

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده مهندسی مواد

## اثر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی ایلمنیت

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد

محسن نظری

استاد راهنما  
دکتر علی سعیدی



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته متالورژی استخراجی آقای محسن نظری  
تحت عنوان:

### اثر فعال سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی ایلمنیت

در تاریخ ۸۷/۹/۲۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب قرار گرفت.

دکتر علی سعیدی

۱- استاد راهنمای پایان نامه:

دکتر محمد حسن عباسی

۲- استاد مشاور پایان نامه:

دکتر نادر ستوده

۳- استاد داور ۱:

دکتر مسعود پنجه پور

۴- استاد داور ۲:

دکتر مرتضی شمعیان

۵- مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده:

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی  
اصفهان است.

**پیشنهادات:**

- ۱- بررسی سینتیک فرآیند در شرایط غیر همدمای و مقایسه نتایج آزمایشات غیر همدمای با نتایج آزمایشات همدمای به دست آمده از این پژوهش
- ۲- استفاده از روشهای هیدرومتالورژیکی برای جدا کردن آهن از کاربید تیتانیم و بررسی دقیق تر خواص مکانیکی و ترکیب شیمیایی کاربید تیتانیم
- ۳- فشرده سازی محصول احیا و تولید کامپوزیت Fe-TiC و بررسی خواص این کامپوزیت
- ۴- استفاده از پودر آهن در مرحله آسیاکاری و بررسی اثر آن در فرآیندهای آسیاکاری و احیا
- ۵- افزودن درصد کمی از پودرهای آلومینیوم و یا مس به مخلوط اولیه و بررسی اثر آن در آسیاکاری و احیا

تقدیم به

مادرم، که سبزناهی قلبش آشیانه شبهای طوفانی‌ام بود و بیلاق  
شب‌نم‌خیز دیدگانش آوردگاه آغازینم.

پدرم، که اندیشه بزرگ او مسیر زندگانیم را به سمت علم و دانش  
سوق داد.

و برادر و خواهرانم، که عشق و محبت از وجودشان به تجلی  
است.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
شش	فهرست
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
۵	فصل دوم: شناخت ایلمنیت و روشهای تولید روتیل از آن
۵	۱-۲- مینرال‌های تیتانیم و اهمیت ایلمنیت در بین آنها
۷	۲-۲- ساختار فیزیکی و کریستالوگرافی ایلمنیت
۸	۳-۲- کاربردهای ایلمنیت
۸	۴-۲- منابع تولید ایلمنیت
۹	۵-۲- روشهای مورد استفاده برای تولید روتیل مصنوعی از ایلمنیت
۱۰	۱-۵-۲- احیای ایلمنیت
۱۰	۱-۵-۲- الف- ذوب احیایی ایلمنیت (روش ESR)
۱۱	۱-۵-۲- ب- احیا در حالت جامدبا استفاده از اتمسفر گازی
۱۳	۲-۵-۲- مقایسه احیا در حالت جامد و احیا در حالت مذاب
۱۳	۶-۲- روشهای صنعتی جدا سازی آهن فلزی پس از احیا
۱۴	۱-۶-۲- فرو شویی با اسید سولفوریک
۱۴	۲-۶-۲- کلراسیون انتخابی
۱۶	فصل سوم: احیا کربوترمی ایلمنیت
۱۶	۱-۳- مقدمه
۱۸	۲-۳- واکنش‌های شیمیایی در احیای کربوترمی ایلمنیت
۱۸	۳-۳- جنبه‌های ترمودینامیکی احیای کربوترمی ایلمنیت
۲۰	۴-۳- تغییرات ترکیب شیمیایی در طول احیا کربوترمی ایلمنیت
۲۲	۵-۳- جنبه‌های سینتیکی در احیای کربوترمی ایلمنیت
۲۳	۱-۵-۳- اثر عناصر و ترکیبات مختلف در احیا
۲۵	۲-۵-۳- روشهای بهبود سرعت فرآیند احیای کربوترمی ایلمنیت
۲۵	۲-۵-۳- الف- استفاده از کاتالیست در احیا کربوترمی ایلمنیت
۲۶	۲-۵-۳- ب- اثر هوازدگی پیش از احیا در سینتیک احیای کربوترمی ایلمنیت
۲۷	۳-۵-۳- مکانیزم‌های سینتیکی حاکم بر فرآیند احیای کربوترمی ایلمنیت
۲۹	فصل چهارم: استفاده از فعال سازی مکانیکی در احیای ایلمنیت
۲۹	۱-۴- معرفی آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی

۲۹	۴-۱-۱- مقدمه
۳۰	۴-۱-۲- کاربردهای فعال‌سازی مکانیکی
۳۱	۴-۱-۳- عوامل مؤثر بر فعال‌سازی مکانیکی
۳۶	۴-۲- اثر فعال‌سازی مکانیکی در فرآیندهای احیای ایلمنیت
۳۶	۴-۲-۱- احیای مکانوشیمیایی ایلمنیت
۳۸	۴-۲-۲- اثر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای ایلمنیت توسط اتمسفر گازی
۳۹	۴-۲-۳- اثر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی ایلمنیت
۴۰	۴-۲-۳- الف- تغییرات فیزیکی و شیمیایی در کربن و ایلمنیت بر اثر آسیاکاری
۴۱	۴-۲-۳- ب- اثر پارامترهای آسیاکاری
۴۴	۴-۳- تولید کاربرد و/یا نیتريد در احیا کربوترمی ایلمنیت
۴۶	۴-۳-۱- تولید کامپوزیت‌های TiN/TiC-Fe از احیای کربوترمی ایلمنیت
۴۶	۴-۳-۱- الف- ترکیب شیمیایی کامپوزیت‌های حاصل از احیای کربوترمی ایلمنیت
۴۹	۴-۳-۱- ب- میکروساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های حاصل از احیای کربوترمی ایلمنیت
۵۲	<b>فصل پنجم: مواد و روش تحقیق</b>
۵۲	۵-۱- مواد اولیه
۵۳	۵-۲- مراحل انجام پژوهش
۵۳	۵-۲-۱- آسیاکاری مخلوط ایلمنیت- گرافیت
۵۴	۵-۲-۲- آزمایش احیا در شرایط غیرهمدم
۵۵	۵-۲-۳- آزمایش احیا در شرایط همدم
۵۷	۵-۳- آزمایش XRD
۵۷	۵-۴- بررسی ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۸	<b>فصل ششم: نتایج و بحث</b>
۵۸	۶-۱- آسیاکاری مخلوط پودری ایلمنیت- گرافیت
۶۰	۶-۲- بررسی ترمودینامیکی فرآیند احیای کربوترمی ایلمنیت
۶۱	۶-۳- احیای کربوترمی مخلوط ایلمنیت- گرافیت در شرایط غیرهمدم
۶۱	۶-۳-۱- احیای نمونه فعال‌سازی نشده
۶۲	۶-۳-۲- احیای نمونه‌های فعال‌سازی شده
۶۴	۶-۳-۲- الف- مرحله اول احیا

۶۵	۲-۳-۶-ب- مراحل دوم و سوم احیا
۶۸	۲-۳-۶-ج- بررسی مسیر احیای روتیل
۷۴	۲-۳-۶-د- بررسی اثر زمان فعال‌سازی مکانیکی در احیای کربوترمی ایلمنیت
۷۶	۲-۳-۶-ه- ارزیابی ترکیب شیمیایی کاربید تیتانیم حاصل از احیای کربوترمی ایلمنیت
۷۸	۲-۳-۶-و- بررسی میکروساختار نمونه‌های حاصل از احیای کربوترمی ایلمنیت
۸۰	۳-۳-۶-ارزیابی پارامترهای سینتیکی توسط آزمایش‌های هم‌دما
۸۴	۳-۳-۶-الف- تعیین پارامترهای سینتیکی حاکم بر فرآیند احیای کربوترمی ایلمنیت
۹۰	۳-۳-۶-ب- مکانیزم‌های سینتیکی حاکم بر فرآیند احیای کربوترمی ایلمنیت
۹۱	۴-۶-جمع بندی
۹۴	پیشنهادات
۹۵	مراجع

## چکیده

در این تحقیق اثر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی ایلمنیت به وسیله آنالیز حرارتی غیرهمدمای مورد ارزیابی قرار گرفت. فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودری کنسانتره ایلمنیت و گرافیت در زمان‌های ۱۰ تا ۵۰ ساعت تحت اتمسفر آرگون و در یک آسیاب پر انرژی از نوع گلوله‌ای سیاره‌ای در سرعت ۳۰۰rpm انجام شد. در نمونه ایلمنیت-گرافیت آسیاکاری نشده حرارت دهی به صورت غیر همدمای تا دمای ۱۲۰۰°C با سرعت ۱۰°C/min منجر به انجام هیچ واکنشی نشد. اما براساس نمودارهای TG حرارت دهی در شرایط مشابه در نمونه‌های فعال‌سازی شده منجر به انجام احیای طی سه مرحله و در سه گستره دمایی متفاوت شد. افزایش زمان آسیاکاری از ۱۰ به ۵۰ ساعت منجر به کاهش دمای احیا در این سه مرحله شد. به منظور بررسی محصول احیا در هر مرحله آزمایش احیا در شرایط همدمای بر روی مخلوط ایلمنیت-گرافیت فعال‌سازی شده به مدت ۱۰ ساعت در دماهای میانی مربوط به هر مرحله انجام شد. سپس توسط آزمایش XRD فازهای تشکیل شده حین احیا در هر مرحله تعیین شد. بر اساس این آزمایشات مشخص شد که در مرحله اول و در دماهای بالاتر از ۸۳۰°C آهن و روتیل تولید می‌شود. در مرحله دوم و در دماهای بالاتر از ۹۲۰°C احیای روتیل به اکسیدهای میانی تیتانیم رخ می‌دهد. احیا در این مرحله با تشکیل اکسیدهای  $Ti_3O_5$  و  $Ti_2O_3$  پیش می‌رود. در مرحله سوم و در دماهای بالاتر از ۱۱۵۰°C اکسیدهای تیتانیم تبدیل به کاربید تیتانیم می‌شوند. البته با تعیین پارامتر شبکه‌ای کاربید تیتانیم در نمونه‌های احیا شده در دمای ۱۳۰۰°C مشخص شد که درصد مولی کربن موجود در کاربید تیتانیم کمتر از حد استوکیومتری است. بررسی مورفولوژی و میکروساختار نمونه احیا شده در دمای ۱۳۰۰°C توسط میکروسکوپ SEM نشان داد که ذرات کاربید تیتانیم در این نمونه به صورت ذرات گلیولی در زمینه آهنی به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند. پارامترهای سینتیکی و همچنین مکانیزم‌های سینتیکی حاکم بر فرآیند در هر مرحله توسط آزمایشات همدمای مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس این آزمایشات انرژی اکتیواسیون احیا در نمونه فعال‌سازی شده به مدت ۱۰ ساعت در مرحله اول، دوم و سوم به ترتیب ۲۷۸/۸، ۱۹۳/۳، ۵۳۰/۸ kJ/mole تعیین شد. همچنین مشخص شد که در مرحله اول واکنش شیمیایی احیای ایلمنیت به آهن و روتیل در فصل مشترک ایلمنیت و کربن (و یا منواکسید کربن)، کنترل کننده سرعت احیا است. همچنین در مرحله دوم نفوذ منواکسید کربن از لایه آهن به منظور احیای روتیل و در مرحله سوم واکنش شیمیایی درجه اول کنترل کننده سرعت احیا هستند.

## فصل اول

### مقدمه

ایلمنیت ( $\text{FeTiO}_3$ ) فراوان‌ترین کانه طبیعی تیتانیم است که در حال حاضر استخراج روتیل ( $\text{TiO}_2$ ) از آن اقتصادی می‌باشد. مینرال ایلمنیت در طبیعت به صورت توده سنگ معدن و یا رسوبات ماسه‌ای یافت می‌شود. به طور معمول رسوبات ماسه‌ای نسبت به سنگ معدن ایلمنیت از روتیل غنی‌تراند. ترکیب شیمیایی مینرال ایلمنیت معمولاً به صورت ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) در نظر گرفته می‌شود و درصد روتیل در آن ۳۵ تا ۶۰ درصد است. علت عدم وجود درصد معین روتیل در تمام مینرال‌های ایلمنیت این است که همواره در ساختار ایلمنیت ترکیباتی نظیر  $\text{MgO}$ ،  $\text{MnO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  وجود دارند.

مهمترین کاربردهای کنسانتره‌های ایلمنیت، استفاده از آن به عنوان ماده اولیه در تولید رنگ دانه روتیل است. از رنگ‌دانه سفید روتیل به طور وسیعی برای ایجاد رنگ در صنایع کاغذ، چرم، لاستیک و پلاستیک استفاده می‌شود. از روتیل همچنین برای تولید پوشش‌های الکتروود جوشکاری استفاده می‌شود.

مهم‌ترین مرحله در تولید رنگ دانه روتیل و یا پوشش الکتروودهای روتیلی از کنسانتره ایلمنیت، حذف آهن موجود در مینرال ایلمنیت است. روش‌های مختلفی برای حذف آهن از کنسانتره ایلمنیت و غنی‌سازی آن از تیتانیم وجود دارد. بهترین روش برای دستیابی به روتیل با خلوص بالا، احیای حرارتی کنسانتره ایلمنیت به منظور تبدیل اکسیدهای آهن به آهن فلزی و سپس جدا کردن آهن از روتیل توسط روش‌هایی نظیر لیچینگ سولفاتی و یا کلراسیون انتخابی است.

روش‌های پایرومتالورژیکی مختلفی برای احیای ایلمنیت پیشنهاد شده است، که می‌توان آنها را به دو دسته اصلی ذوب احیایی و احیا در حالت جامد تقسیم بندی نمود. در روش‌های ذوب احیایی مخلوطی از کنسانتره ایلمنیت و یک عامل احیا کننده مانند کک به همراه یک کمک ذوب در کوره‌های قوس الکتریک و یا کوره‌های دوار در دماهای حدود  $1600^{\circ}\text{C}$  احیا می‌شوند. محصول این عملیات سرباره غنی از تیتانیم به همراه آهن مذاب است. فرایندهای احیا در حالت جامد را می‌توان توسط عوامل احیا کننده گازی مانند هیدروژن و مونواکسید کربن و یا عوامل احیا کننده جامد نظیر کربن انجام داد.

دو مزیت عمده روش‌های احیای حالت جامد نسبت به روش‌های ذوب احیایی این است که اولاً توسط این روش‌ها امکان تولید روتیل با خلوص بالاتری فراهم می‌شود و ثانیاً از نظر مصرف انرژی استفاده از روش‌های احیای حالت جامد مقرون به صرفه است. چراکه نسبت به روش‌های ذوب احیایی واکنش‌های احیا در دماهای کمتری انجام می‌شوند. در میان روش‌های احیای ایلمنیت در حالت جامد، احیای کربوترمی به خصوص برای کانه‌های غنی از روتیل روش مناسب‌تری است. چراکه توسط این روش می‌توان احیای ایلمنیت را تا مرحله تولید کاربید تیتانیم پیش برد [۱]. از خواص مهم کاربید تیتانیم می‌توان به سختی بالا و پایداری شیمیایی عالی در محیط‌های خورنده اشاره کرد. کاملاً واضح است که تولید کاربید تیتانیم از ایلمنیت به عنوان یک ماده معدنی ارزش افزوده زیادی را ایجاد می‌کند. البته می‌توان محصول احیای کربوترمی ایلمنیت را مستقیماً به عنوان یک کامپوزیت Fe-TiC مورد استفاده قرار داد [۲ و ۳]. این کامپوزیت‌ها نیز خواص مهندسی بسیار مناسبی دارند و تولید آنها از کنسانتره ایلمنیت بسیار حائز اهمیت است.

مهم‌ترین مانع و مشکل در فرایندهای احیای ایلمنیت در حالت جامد سینتیک بسیار پایین فرایند است. به طور خاص در فرایند صنعتی احیای کربوترمی ایلمنیت (تحت عنوان فرایند بچر) برای انجام فرایند احیای ایلمنیت به منظور تولید آهن و روتیل حرارت دهی به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  انجام می‌شود [۴]. از روش‌های مختلفی نظیر استفاده از کاتالیست‌های کلرید آهن [۵]، اکسیداسیون اولیه (قبل از عملیات احیا) [۶] و یا فعال‌سازی مکانیکی [۷ و ۸ و ۹] برای بهبود شرایط سینتیکی حاکم بر فرایند احیای کربوترمی ایلمنیت استفاده می‌شود. در این بین استفاده از فعال‌سازی مکانیکی بیشتر از سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته است، چراکه توسط این روش علاوه بر بهبود سرعت فرایند احیا در مرحله تولید آهن و روتیل، می‌توان عملیات احیا را تا مرحله تولید کاربید تیتانیم نیز با سرعت قابل قبولی (البته با تامین شرایط ترمودینامیکی لازم) ادامه داد.

به طور کلی فرایندهایی که در آنها از فعال‌سازی مکانیکی برای احیای ایلمنیت استفاده شده است، را می‌توان به دو گروه عمده تقسیم بندی کرد: گروه اول فرایندهایی هستند که در آنها از عوامل احیا کننده قوی فلزی نظیر آلومینیوم، سیلیسیم و منیزیم برای احیا استفاده شده است [۱۰ و ۱۱ و ۱۲]. در این فرایندها واکنش احیا به صورت مکانوشیمیایی درون آسیاب رخ می‌دهد و محصول آنها ترکیباتی نظیر سیلیسید و یا آلومیناید تیتانیم است. گروه دوم مربوط به فرایندهایی نظیر احیای کربوترمی ایلمنیت می‌شود که در آنها فعال‌سازی مکانیکی منجر به تغییر ترکیب شیمیایی خاصی در نمونه نمی‌شود، و اثر آن فقط تأثیر در سینتیک و ترمودینامیک عملیات احیای حرارتی بعدی است [۸].

اگرچه تا کنون پژوهش‌های زیادی در مورد اثر فعال‌سازی مکانیکی بر احیای کربوترمی ایلمنیت انجام شده است، اما در بسیاری از آنها از آسیاب‌های کم انرژی و زمان‌های آسیاکاری بالا استفاده شده است [۱ و ۷ و ۸]. از طرفی اطلاعات موجود در مراجع نشان می‌دهد که فعال‌سازی مکانیکی با استفاده از آسیاب‌های پرانرژی در احیای کربوترمی سایر اکسیدها اثرات بسیار شاخصی داشته است. لذا هدف از انجام این پروژه بررسی اثر فعال‌سازی مکانیکی در آسیاب‌های پر انرژی بر احیای کربوترمی ایلمنیت در شرایط همدمما و غیر همدمما بوده است. هدف دیگری که در انجام این پروژه مورد نظر بوده است، ارزیابی مکانیزم و پارامترهای سینتیکی حاکم بر فرآیند احیای نمونه‌های فعال‌سازی شده می‌باشد. با توجه به پیچیدگی‌های سینتیکی احیای کربوترمی ایلمنیت، از آزمایشات همدمما برای به دست آوردن اطلاعات سینتیکی استفاده شده است. آزمایشات همدمما بر اساس اطلاعات به دست آمده از آزمایشات غیر همدمما طراحی شده‌اند.

## فصل دوم

### شناخت ایلمنیت و روش‌های تولید روتیل از آن

#### ۲-۱- مینرال‌های تیتانیم و اهمیت ایلمنیت در بین آنها

تیتانیم از نظر فراوانی نهمین عنصر در پوسته زمین است و همیشه به صورت ترکیبی با اکسیژن یافت می‌شود. مهم‌ترین کانه‌های تیتانیم در جدول ۲-۱ ارائه شده است. در بین مینرال‌های طبیعی تیتانیم، فقط استخراج  $TiO_2$  از ایلمنیت و روتیل از لحاظ اقتصادی حائز اهمیت است. اگر چه روتیل نسبت به ایلمنیت از  $TiO_2$  غنی‌تر است، اما با توجه به کاهش منابع روتیل طبیعی در جهان، اهمیت ایلمنیت به عنوان ماده اولیه تولید روتیل مصنوعی افزایش یافته است. همانطور که در جدول ۲-۱ مشاهده می‌شود، درصد  $TiO_2$  در ایلمنیت دارای گستره نسبتاً زیاد، حدود ۳۵ تا ۶۰ درصد است. علت این امر حضور سایر عناصر و یا مینرال‌ها در بین دانه‌های ایلمنیت و همچنین اکسیداسیون آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی در اثر هوازدگی می‌باشد [۱۳ و ۱۴].

ایلمنیت در طبیعت به سه شکل توده‌های اولیه سنگ معدن، رسوبات ثانویه آبرفتی (ماسه‌ها) و کانه‌های فرعی پراکنده شده در سنگ معدن اصلی یافت می‌شود. سنگ معدن ایلمنیت اساساً متشکل از مینرال ایلمنیت به عنوان جزء با ارزش

و سیلیس به عنوان گانگ می‌باشد. معمولاً مینرال‌های دیگری نظیر هماتیت و یا مگنتیت نیز در سنگ معدن ایلمنیت وجود دارند.

در ایلمنیت ماسه‌ای حرکت موج‌ها و باد منجر به تغلیظ ایلمنیت و سایر مینرال‌های سنگین نظیر روتیل، مونازیت و سایر سیلیکات‌ها در شن‌های ساحلی می‌شود. این فرایند تغلیظ منجر به ایجاد لایه‌های متناوب از مینرال‌ها می‌شود. در طول زمان آهن از مینرال ایلمنیت خارج می‌شود و ساختار باقیمانده از  $TiO_2$  غنی می‌شود. شبکه ایلمنیت با حدود ۶۵ درصد  $TiO_2$  پایدار است، اما جدا شدن بیشتر آهن منجر به تشکیل ذرات میکروسکوپی شامل مخلوطی از مینرال‌های آناتاز،

جدول ۱-۲- مینرال‌های تیتانیم [۱]

مینرال	فرمول شیمیایی	درصد $TiO_2$
روتیل	$TiO_2$	۹۲-۹۸
آناتاز	$TiO_2$	۹۰-۹۵
بروکیت	$TiO_2$	۹۰-۱۰۰
ایلمنیت	$FeTiO_3$	۳۵-۶۰
لیوگگسن	$Fe_2O_3TiO_2$	۶۰-۹۰
پروسکیت	$CaTiO_3$	۴۰-۶۰
اسفن (تیتانیت)	$CaTiSiO_5$	۳۰-۴۲
تیتانومگنتیت	$Fe(Ti)Fe_2O_4$	۲-۲۰

روتیل و فازهای آمورف می‌شود. به این ترتیب در اکثر موارد رسوبات ماسه‌ای شامل روتیل و ایلمنیت به صورت توأم هستند و می‌توانند نیاز به تیتانیم در جهان را برای دهه‌ها پاسخ دهند [۱۴].

کنسانتره‌های به دست آمده از ماسه‌های ایلمنیت نسبت به کنسانتره‌های حاصل از سنگ معدن غنی تراند و حاوی درصد گانگ کمتری می‌باشند. عملیات تولید کنسانتره از منابع ماسه‌ای آسان تر است، لذا تولید کنندگان کنسانتره ایلمنیت رسوبات ماسه‌ای را به سنگ‌های حاوی مینرال ایلمنیت ترجیح می‌دهند. روش‌های جدایش ثقلی، مغناطیسی و الکترواستاتیکی برای تولید کنسانتره طبیعی از منابع طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳].

خواص فیزیکی عمومی مینرال ایلمنیت به صورت زیر است: ایلمنیت دارای ظاهری سیاه رنگ است و غیر قابل انحلال در آب می‌باشد. دانسیته بالک آن ۲۴۰۰ تا ۲۷۰۰  $kg/m^3$  و نقطه ذوب آن  $1050^\circ C$  می‌باشد. PH آن خنثی است و از لحاظ شیمیایی پایدار می‌باشد [۱۵].

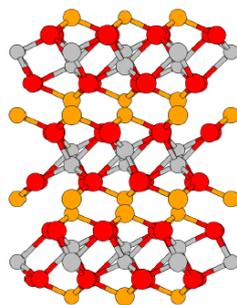
## ۲-۲- ساختار فیزیکی و کریستالوگرافی ایلمنیت

از نظر کریستالوگرافی ایلمنیت می تواند به صورت کریستال های درخشان با سطوح پخ دار پیچیده تشکیل شود (شکل ۲-۱). ایلمنیت به صورت کریستال های هگزاگونال شبه بشقابی با ظاهر رمبوهدرال در لبه ها کاملاً مشابه با هماتیت ها قابل مشاهده است [۱۵ و ۱۶].



شکل ۲-۱- شکل ظاهری کریستال ایلمنیت [۴]

ایلمنیت، هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) و کوراندم ( $Al_2O_3$ ) همگی دارای ساختارهای مشابهی هستند و متعلق به یک گروه کم و بیش شناخته شده به عنوان "گروه هماتیت" با فرمول کلی  $A_2O_3$  هستند. ساختار ترکیبات این گروه شامل لایه های متناوب کاتیون ها و اکسیژن است. کاتیون ها مکان هایی را در بین لایه های اکسیژن اشغال می کنند. لایه های اکسیژن مانند لایه های هگزاگونال به صورت فشرده ایجاد شده اند، به طوری که هر کاتیون با سه اکسیژن در لایه بالایی و سه اکسیژن در لایه پایینی پیوند برقرار می کند. تمام مکان ها برای کاتیون ها قابل دسترسی نیستند و فقط دو سوم مکانها توسط کاتیون ها اشغال می شوند. اگر تمام مکان ها توسط کاتیون ها پر شوند، فرمول شیمیایی ترکیبات گروه هماتیت به جای  $AO$ ،  $A_2O_3$  خواهد بود. در ایلمنیت گروهی از لایه های متناوب کاتیون ها توسط تیتانیم و گروهی دیگر توسط آهن اشغال می شوند و ترتیب  $Ti/O/Fe/O/Ti/O/Fe$  را ایجاد می کنند. شکل ۲-۲ ساختار کریستالی ایلمنیت را به صورت شماتیک نشان می دهد. این امر به صورت مؤثری تقارن ساختار ایلمنیت را نسبت به سایر اعضای گروه هماتیت کاهش می دهد. به علت حضور بیش از یک نوع کاتیون در ساختار ایلمنیت می توان آن را یک زیر گروه هماتیت با فرمول کلی  $ATiO_3$  در نظر گرفت. A می تواند آهن، روی، منیزیم و/یا منگنز باشد. [۱۶]



شکل ۲-۲- شکل شماتیک ساختار ایلمنیت

### ۲-۳- کاربردهای ایلمنیت

از ایلمنیت به طور وسیعی برای تولید رنگ دانه سفید  $TiO_2$  استفاده می‌شود. این رنگ دانه دارای درخشش بالا، پایداری بالا و خواص نوری خوب است. رنگ دانه  $TiO_2$  برای ایجاد رنگ در لاستیک و پلاستیک، منسوجات، جوهر، وسایل آرایش، چرم، سرامیک و کاغذ نیز به کار می‌رود. آمریکای شمالی و اروپا مهم‌ترین مصرف‌کنندگان رنگ دانه روتیل هستند و حدود ۵۰ درصد مصرف جهانی رنگ دانه روتیل را به خود اختصاص داده‌اند. تقاضای چین برای مصرف این ماده به شدت در حال افزایش است. این در حالی است که مصرف جهانی رنگ دانه روتیل در سال بین ۵ تا ۸ درصد افزایش می‌یابد، به طوری که در سال ۲۰۰۴ تقاضای جهانی رنگ دانه روتیل ۳۳۵۰۰۰ تن بوده است [۱۷].

سایر کاربردهای روتیل مصنوعی شامل پوشش‌های الکتروود، به منظور حذف اکسیژن و هیدروژن از فلز جوش و همچنین تولید تیتانیم فلزی در فرایند کروم می‌باشد. تیتانیم به عنوان یک فلز قوی با خواصی شبیه آلومینیوم شناخته شده است. تیتانیم دارای وزن کم و استحکام بالا (نسبت استحکام به وزن بالا) است. استحکام تیتانیم تقریباً برابر استحکام فولاد و دو برابر استحکام آلومینیوم است. مقاومت به خوردگی مناسب و حفظ استحکام در دماهای بالا از دیگر خصوصیات مهم تیتانیم است. آلیاژهای تیتانیم دارای کاربردهای زیادی در ساخت هواپیما، وسایل فضایی و همچنین کاشتنی‌های جراحی هستند.

تیتانیم و ترکیبات آن همچنین در وسایل الکتریکی، تولید شیشه، در جواهر آلات و وسایل تزئینی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از اکسیدهای تیتانیم با ظرفیت مخلوط (اکسیدهای دارای فرمول کلی  $Ti_nO_{2n-1}$  که دارای مخلوطی از تیتانیم سه ظرفیتی و چهار ظرفیتی است) در کاربردهایی نظیر کاتالیست، پوشش‌های سازگار با محیط‌های زنده، سطوح مقاوم به سایش و سرامیک‌های هادی جریان الکتریسته توسعه یافته است [۱].

### ۲-۴- منابع تولید ایلمنیت

میزان مصرف ایلمنیت و سایر سنگ معدن‌های تیتانیم برای تولید رنگ دانه فلز تیتانیم و پوشش‌های الکتروود جوشکاری حدود ۷ میلیون تن در سال است. حدود نیمی از ایلمنیت مصرفی از منابع ماسه‌ای و بقیه از سنگ معدن ایلمنیت که به طور عمده از کانادا و نروژ استخراج می‌شود تأمین می‌شود.

دو سوم ایلمنیت که به صورت اقتصادی قابل بهره‌برداری است در چین و نروژ (هر دو به صورت سنگ معدن) و روسیه (به صورت سنگ معدن و ماسه) وجود دارد. استرالیا با تولید ۱/۱ میلیون تن ایلمنیت در طی سال‌های ۲۰۰۵-۲۰۰۶ بزرگترین تولیدکننده این ماده معدنی بوده است. آفریقای جنوبی، کانادا، چین و نروژ رده‌های بعدی تولید ایلمنیت را به خود اختصاص داده‌اند [۱۷].

در ایران معدن ایلمنیت کهنوج مهم‌ترین معدن تیتانیم می‌باشد که هنوز در مراحل مطالعاتی است و هیچ تولیدی از آن صورت نمی‌گیرد. سطح کل کانسار حدود  $2/3$  کیلومتر مربع و ذخیره آن بالغ بر ۴۳ میلیون تن با عیار  $7/3\%$  دی‌اکسید تیتانیم ( $3/5\%$  ایلمنیت) برآورد شده است. نتایج حاصل از مطالعات نشان داد که یکی از مهم‌ترین ذخایر ایلمنیت منطقه به لحاظ عیار و ذخیره قطعی و سهولت بهره‌برداری، کانسار آبرفتی در گز می‌باشد که در ۲۵ کیلومتری جنوب شهرستان کهنوج واقع گردیده است. ذخیره قطعی ایلمنیت این کانسار برابر  $2/435$  میلیون تن و همچنین ذخایر جنبی همراه آن شامل ۲ میلیون تن مگنیتیت و  $10075$  تن پنتا اکسید وانادیم می‌باشد. در جدول ۲-۲ مشخصات کمی و کیفی کانسار آبرفتی و سنگ مادر در گز آمده است [۱۸].

جدول ۲-۲- مشخصات کمی و کیفی هر دو کانسار آبرفتی و سنگ مادر در گز [۱۸]

مقدار ذخیره به تن		درصد عیار		نوع کانسار
FeTiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeTiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	
۲۴۳۵۰۰۰	۱۶۸۰۰۰۰	۵/۲	۳/۶	آبرفت در گز
۲۰۴۷۶۰۰۰	۱۲۴۹۰۰۰۰	۸/۷	۵/۲۹	سنگ مادر در گز

## ۲-۵- روش‌های مورد استفاده برای تولید روتیل مصنوعی از ایلمنیت

روش‌های مختلفی برای کاهش درصد آهن موجود در کنسانتره ایلمنیت و در نتیجه غنی سازی آن از تیتانیم مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های صنعتی غالباً شامل ترکیبی از فرایندهای مختلف نظیر احیای حرارتی، کلراسیون و حل سازی انتخابی هستند. محصول این فرایندها غالباً روتیل (TiO<sub>2</sub>) به همراه آهن است.

اگر چه ایلمنیت اغلب به صورت ترکیب FeO.TiO<sub>2</sub> بیان می‌شود، در ساختار مینرال ایلمنیت ترکیباتی نظیر Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، MgO، MnO و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نیز می‌توانند حضور داشته باشند. بنابراین یونهای آهن موجود در مینرال ایلمنیت به صورت عمده Fe<sup>2+</sup> به همراه درصد کمی Fe<sup>3+</sup> می‌باشند [۱۹]. در فرایندهای احیا یونهای Fe<sup>3+</sup> توسط عوامل احیا کننده نظیر کربن به آهن فلزی و یا Fe<sup>2+</sup> تبدیل می‌شوند. یونهای Fe<sup>2+</sup> نیز در صورت فراهم بودن شرایط ترمودینامیکی مناسب به آهن فلزی احیا می‌شوند. یونهای Fe<sup>2+</sup> تولید شده در اثر احیا توسط فرایند لیچینگ در اسید هیدرو کلریک یا اسید سولفوریک رقیق جدا می‌شوند. محصول این مرحله روتیل مصنوعی با خلوص ۹۶-۸۵ درصد است. آهن فلزی حاصل از احیا نیز می‌تواند به روش‌های مختلفی از روتیل جدا شود. برخی از این روش‌ها عبارتند از:

- کاهش اندازه ذرات و جدایش فیزیکی توسط روش‌هایی مانند فلو تاسیون و جدایش مغناطیسی
- حل کردن در محلول کلرید آهن (III)، نمک آهن (II) حاصله توسط هوا اکسید می‌شود تا نمکهای آهن (III) و هیدروکسید آهن تولید شود.

- حل کردن در اسید [۱۳]

در ادامه روش‌های عمده برای تولید و فرآوری روتیل مصنوعی از کنسانتره ایلمنیت مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

#### ۲-۵-۱- احیای ایلمنیت

احیای کنسانتره ایلمنیت یک مرحله مهم در صنعت تیتانیم است که هدف از آن حذف اکسیدهای آهن همراه با بخشی از اکسیدهای ناخالصی برای تولید روتیل مصنوعی است. انجام فرایند احیا در عملیات تولید رنگدانه  $TiO_2$  باعث کاهش مصرف واکنش دهنده‌ها و همچنین کاهش تولید مواد باطله می‌شود. امروزه در صنعت از احیا در حالت جامد و در دمای حدود  $1200^\circ C$  برای دستیابی به روتیل مصنوعی و ذوب احیایی در دمای بالای  $1600^\circ C$  جهت دستیابی به سرباره‌ای با درصد تیتانیم بالا و فلز آهن استفاده می‌شود. فرایندهای احیای حالت جامد از کربن و یا اتمسفر گازی به عنوان عامل احیا کننده استفاده می‌کنند.

#### ۲-۵-۱- الف- ذوب احیایی ایلمنیت (روش ESR)

ذوب احیایی ایلمنیت یک فرایند کربوترمی است، که معمولاً در کوره قوس الکتریک یا کوره دوار انجام می‌گیرد و در آن اکسیدهای آهن موجود در ایلمنیت توسط کربن (کک نفتی، کک متالورژیکی، زغال چوب) در دمای  $1600^\circ C$  احیا شده و زمان داده می‌شود تا عمل سرباره سازی جهت جدایش آهن و تولید سرباره غنی از  $TiO_2$  انجام گیرد. در این فرایند جدایش شیمیایی آهن و تیتانیم بر اساس اختلاف در پایداری اکسیدهای آنها و جدایش فیزیکی آهن و سرباره تیتانیم بر اساس اختلاف در چگالی آنها رخ می‌دهد. سرباره غنی شده در حدود ۷۰-۸۵ درصد  $TiO_2$  دارد [۲۰ و ۱۳].

امروزه غنی‌سازی کنسانتره ایلمنیت به روش سرباره سازی معمولاً به روش سولر انجام می‌شود. در این روش کنسانتره ایلمنیت با مقدار معینی کک نفتی و کمک ذوب که معمولاً آهک می‌باشد مخلوط شده و در کوره قوس الکتریک در دمای  $1600-1750^\circ C$  احیا می‌شود. با انجام احیا کنسانتره ایلمنیت به سرباره غنی از تیتانیم و چدن مذاب تبدیل می‌شود [۲۰]. در سرباره مقادیر اندکی از  $TiO_2$  به  $Ti_2O_3$  تبدیل می‌شود. سرباره در واقع تیتانات‌های آهن، منیزیم و کلسیم به همراه سیلیکات‌های آلومینیوم و کلسیم است. میزان اکسید تیتانیم در سرباره بین ۷۲ تا ۹۸ درصد متغیر است [۱۳].

تحقیقات زیادی بر روی بهینه سازی تکنولوژیکی ذوب احیایی ایلمنیت به منظور کاهش مصرف انرژی و غنی‌تر کردن سرباره تیتانیم انجام شده است که به برخی از آنها اشاره می‌شود:

اخیراً فرایندی به نام ESCM<sup>۱</sup> بر اساس اصول ESR توسعه یافته است این فرایند برای ذوب مواد در بوته نسوز و با استفاده از سرباره مخصوص به کار برده می‌شود. در این روش به علت عدم استفاده از بوته آبگرد مصرف انرژی به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از روش ESR بوده و تقریباً قابل مقایسه با مصرف انرژی در کوره‌های القایی است. به دلیل هدایت الکتریکی بالای سرباره‌های تیتانیم این سرباره‌ها به راحتی جریان الکتریکی را از خود عبور می‌دهند و بنابراین ذوب سرباره‌ها در کوره‌های قوس الکتریک موجب نوسان شدید جریان و افت ولتاژ در هنگام ذوب می‌گردد، که موجب ناپایداری شرایط ذوب شده و کنترل فرایند را دچار مشکل می‌کند. در کوره ESCM به دلیل استفاده از سرباره مخصوص جهت ذوب شارژ، هدایت الکتریکی سرباره‌های تیتانیم کاهش یافته و در اثر مقاومت سرباره در مقابل عبور جریان، بیشتر توان الکتریکی صرف گرمایش و ذوب سرباره می‌گردد و مشکلات مذکور رفع می‌گردد [۲۰].

از کوره‌های بستر سیال نیز برای تولید سرباره‌های غنی از تیتانیم استفاده شده است. در این فرایند احیای کنسانتره پودر شده ایلمنیت با گاز طبیعی انجام می‌شود. کنترل فرایند در کوره‌های بسترسیال آسان تر از کوره‌های دوار است. فولادهای کم کربن و یا فولادهای میکروآلیاژی عاری از گوگرد به عنوان محصولات فرعی در کوره بسترسیال قابل تولید هستند [۲۱].

در فرایند دیگری که توسط Manrique و همکارانش [۲۲] پیشنهاد شده است، از پلاسما برای تجزیه حرارتی ایلمنیت و سنتز ایلمنیت استفاده می‌شود. دی‌اکسید تیتانیم و آهن در محیط پلاسما به علت قابلیت تبخیر شدیدتر آهن از هم جدا می‌شوند. توسط این فرایند می‌توان دی‌اکسید تیتانیم با خلوص بالا را در یک مرحله از کنسانتره ایلمنیت تولید کرد. محیط پلاسما توسط گازهای آرگون و هلیوم تولید می‌شود، اما اگر از اتمسفر آرگون-نیتروژن استفاده شود آهن مذاب و نیتريد تیتانیم تولید خواهد شد [۲۲].

## ۲-۵-۱-ب- احیا در حالت جامد با استفاده از اتمسفر گازی

علاوه بر کربن از هیدروژن، متان و منواکسید کربن نیز برای احیای ایلمنیت استفاده شده است. از هیدروژن غالباً برای احیای کانی‌های فقیر ایلمنیت استفاده می‌شود. احیای ایلمنیت توسط هیدروژن شامل دو مرحله اصلی است: در مرحله اول کاهش وزن ۱۰/۵ درصد با توجه به واکنش زیر رخ می‌دهد:



در مرحله دوم احیای  $\text{TiO}_2$  به فازهای  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ، که شامل تیتانیم سه و چهار ظرفیتی است، رخ می‌دهد. درصد تیتانیم سه ظرفیتی با کاهش  $n$  افزایش می‌یابد [۲۳].