دانشکده مهندسی شیمی

فرآوری اکسید تیتانیم داخلی به عنوان ماده اولیه صنایع رنگ

دانشجو:

ریحانه یاغچی سقاخانه

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی گرایش صنایع شیمیائی معدنی

اساتید راهنما:

دکتر سید حمید جزایری

دکتر حسن احمدی مقدم

اسفند ماه ۱۳۸۶

بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به:

پدر و مادر عزیز و دلسوزم که وجودشان گرما بخش زندگانی من است

و تقدیم به بهار زندگیم، خواهر مهربانم

تشکر و قدردانی:

با سپاس فراوان از اساتید ارجمندم، جناب آقای دکتر جزایری و جناب آقای دکتـر احمـدی مقـدم که در تمامی مراحل این پروژه مرا صمیمانه یاری نمودند.

چکیده

مصرف دی اکسید تیتانیم (TiO_2) به عنوان یک رنگدانه حاصل از ضریب شکست بسیار بالای آن، پایداری، قابلیت پخش شوندگی، قدرت رنگ دهی، طبیعت پایدار از لحاظ شیمیائی و سمی نبودن آن می باشد.

دو روش اصلی برای تولید رنگدانه دی اکسید تیتانیم وجود دارد: فرآیند کلراید و فرآیند سولفات. هدف اصلی در این تحقیق تولید دی اکسید تیتانیم با استفاده از یک ماده معدنی حاوی دی اکسید تیتانیم موجود در ایران بوده است. در این پروژه کنسانتره ایلمنیت تهیه شده از معدن کهنوج که حاوی ۴۷/۹٪ دی اکسید تیتانیم می باشد، به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. با توجه به ماده اولیه مورد استفاده و بطور کلی مواد اولیه حاوی دی اکسید تیتانیم موجود در ایران، فرآیند سولفات انتخاب گردید.

از طریق آزمایش های انجام گرفته، دی اکسید تیتانیم با دو ساختار بلوری آناتاز و روتیل از طریق فرآیند سولفات تولید شد. نیز تلاش بر این امر بود که محصولاتی با خلوص بالا بدست آید و نهایتاً این هدف حاصل گردید. به طوریکه سه محصول روتیل بدست آمده حاصل از ۳ بار انجام آزمایش ها، دارای خلوص ۹۸/۶۰، ۹۸/۸۹ و۹۸/۸۲٪ می باشند. همچنین سه محصول آناتاز بدست آمده حاصل از ۳ بار انجام آزمایش ها، دارای خلوص ۹۷/۹۵، ۹۶/۰۳ و۹۶/۳٪ می باشند.

واژه های کلیدی:

دی اکسید تیتانیم (TiO_2)، فرآیند سولفات، آناتاز، روتیل

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل۱ مقدمه ۱

۱-۱. مقدمه ۲

فصل۲ مروری بر منابع مطالعاتی ۴

۲-۱. مقدمه ۵

۲-۲. تاریخچه تیتانیم ۵

۲-۳. تیتانیم ۷

۲-۴. ترکیبات تیتانیم ۱۰

۲-۴-۱. ترکیبات دوتایی– هالوژنورها ۱۰

۲-۴-۲. تیتانات ها ۱۱

۲-۴-۳. کمپلکس های تیتانیم IV ۱۲

۲-۴-۴. الکو کسیدها ۱۳

۲-۴-۵. β-دی کتونات ها ۱۴

۲-۴-۶. ترکیبات دیگر تیتانیمIV ۱۴

۲-۵. دی اکسید تیتانیم ۱۵

۲-۵-۱. مشخصات عمومی ۱۵

۲-۵-۲. خواص فیزیکی ۱۷

۲-۵-۳. خواص شیمیایی ۲۰

۲-۶. مصرف دی اکسید تیتانیم به عنوان رنگدانه ۲۱

۲-۶-۱. کاربردهای رنگدانه ای دی اکسید تیتانیم ۲۲

۲-۶-۱-۱. رنگ ها و پوشش ها ۲۲

۲-۶-۱-۲. جوهر های چاپ ۲۳

۲-۶-۱-۳. پلاستیک ها ۲۳

۲-۶-۱-۴. الیاف ۲۴

۲-۶-۱-۵. کاغذ ۲۴

۲-۶-۱-۶. لعاب ۲۴

۲-۶-۱-۷. کاربردهای دیگر ۲۵

۲-۷. موارد مصرف دی اکسید تیتانیم به جز رنگدانه ۲۵

۲-۷-۱. کاربردهای غیر رنگدانه ای دی اکسید تیتانیم ۲۶

۲-۷-۱-۱. الکتروسرامیک ها ۲۶

۲-۷-۱-۲. کاتالیزورها ۲۶

۲-۷-۱-۳. رنگدانه های اکسید فلزی مخلوط ۲۷

۲-۷-۱-۴. جذب UV ۲۷
۲-۷-۱-۵. پوشش های ضد میکروب ۲۸
۲-۷-۱-۶. حسگرهای اکسیژن ۲۸
۲-۷-۱-۷. برای تولید سایر ترکیبات شیمیائی تیتانیم ۲۸
۲-۷-۱-۸. در پوشش الکترودهای جوشکاری ۲۹
۲-۷-۱-۹. در ساخت جواهرات مصنوعی ۲۹
۲-۸. خواص رنگدانه دی اکسید تیتانیم ۲۹
۲-۸-۱. قدرت پراکنش ۲۹
۲-۸-۲. فام (یا رنگ) ۳۱
۲-۸-۳. پخش شدن ۳۲
۲-۸-۴. پایداری و دوام (مقاومت در برابر نور و هوازدگی) ۳۲
۲-۸-۵. براقیت ۳۴
۲-۸-۶. وزن مخصوص ۳۵
۲-۹. سمیت ۳۵
۲-۱۰. مقایسه رنگدانه دی اکسید تیتانیم با سایر رنگدانه های سفید ۳۶
۲-۱۱. مواد اولیه محتوی دی اکسید تیتانیم و منابع تأمین آن ۳۸
۲-۱۱-۱. مواد اولیه مورد نیاز ۳۸
۲-۱۱-۲. مواد اولیه طبیعی ۳۸
۲-۱۱-۲-۲. کانه روتیل ۳۹
۲-۱۱-۲-۳. ایلمنیت و لکوکسین ۴۱
۲-۱۱-۲-۴. آناتاز ۴۳
۲-۱۱-۲-۵. آماده سازی سنگ معدن ۴۳
۲-۱۱-۳. مواد اولیه مصنوعی ۴۵
۲-۱۱-۳-۱. سرباره تیتانیم ۴۵
۲-۱۱-۳-۲. روتیل مصنوعی ۴۶
۲-۱۲. کانسارهای تیتانیم در ایران ۴۷
۲-۱۲-۱. کانسار کهنوج ۴۷
۲-۱۲-۲. کانسار قره‌آغاج ۴۸
۲-۱۲-۳. ماسه های ساحلی و سایر منابع ۴۸
۲-۱۳. معرفی فرآیندهای تولید دی اکسید تیتانیم ۵۰
۲-۱۳-۱. فرآیند فلوراید ۵۱
۲-۱۳-۲. فرآیند کلراید ۵۳
۲-۱۳-۳. فرآیند سولفات ۵۴
۲-۱۳-۳-۱. آسیاب کردن ۵۵
۲-۱۳-۳-۲. هضم ۵۶
۲-۱۳-۳-۳. هضم مجدد: انحلال و احیاء ۵۷

۲-۱۳-۳-۴. صاف کردن ۵۸
۲-۱۳-۳-۵. تبلور ۵۸
۲-۱۳-۳-۶. هیدرولیز ۵۹
۲-۱۳-۳-۷. خالص سازی محصول هیدرولیز ۶۰
۲-۱۳-۳-۸. دوپ کردن هیدرات ۶۱
۲-۱۳-۳-۹. کلسیناسیون ۶۱
۲-۱۳-۳-۱۰. آسیاب کردن ۶۲
۲-۱۴. مقایسه فرآیندها و انتخاب فرآیند مناسب برای مواد اولیه حاوی تیتانیم در ایران ۶۳

فصل۳ تولید دی اکسید تیتانیم ۶۵
۳-۱. مقدمه ۶۶
۳-۲. تجهیزات مورد استفاده در آزمایش ها ۶۶
۳-۳. روش پراش پرتو X (XRD) ۶۷
۳-۴. روش فلورسانس پرتو X (XRF) ۶۹
۳-۵. مواد مورد استفاده در آزمایش ها ۷۰
۳-۶. آزمایش ها و محاسبات انجام گرفته برای تولید رنگدانه روتیل به عنوان ماده اولیه صنایع رنگ ۷۲
۳-۶-۱. آسیاب و خشک کردن ۷۲
۳-۶-۲. هضم ۷۲
۳-۶-۳. انحلال و احیاء ۷۶
۳-۶-۴. صاف کردن ۷۷
۳-۶-۵. تبلور ۷۷
۳-۶-۶. هیدرولیز ۷۸
۳-۶-۷. خالص سازی محصول هیدرولیز ۷۸
۳-۶-۸. خشک کردن ۷۹
۳-۶-۹. کلسیناسیون ۸۰
۳-۷. آزمایش ها و محاسبات انجام گرفته برای تولید آناتاز ۸۱
۳-۸. نتایج بدست آمده از آزمایش ها ۸۱
۳-۹. تحلیل نتایج بدست آمده از آزمایش ها ۸۶
۳-۱۰. مقایسه نمونه های روتیل بدست آمده با دو نمونه خارجی ۸۷
۳-۱۱. مقایسه نمونه های آناتاز بدست آمده با دو نمونه خارجی ۸۸

فصل۴ نتیجه گیری و پیشنهادات ۸۹
۴-۱. مقدمه ۹۰
۴-۲. نتیجه گیری ۹۰
۴-۳. پیشنهادات ۹۱

پیوست الف ۹۲

مراجع ۱۰۰

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

شکل۲-۱. ساختمان $TiOSO_4.H_2O$ بصورت زنجیره هایی از $(TiO)_n^{2n+}$ ۱۳

شکل۲-۲. ساختار بلوری (a) روتیل، (b) آناتاز ۱۸

شکل۲-۳. ساختار بلوری a) روتیل، b) آناتاز، c) بروکیت ۱۸

شکل۲-۴. طیف بازتاب آناتاز و روتیل ۳۱

شکل۲-۵. : فرآوری ماسه های معدنی سنگین ۴۴

شکل۲-۶. تولید دی اکسید تیتانیم از طریق فرآیند سولفات ۵۵

شکل۳-۱. نتیجه آزمایش*XRD* برای ماده اولیه حاوی دی اکسید تیتانیم ۷۱

شکل۳-۲. آزمایش *XRD* برای نمونه اول آزمایش های بند (۳-۶) ۸۲

شکل۳-۳. آزمایش *XRD* برای نمونه دوم آزمایش های بند (۳-۶) ۸۲

شکل۳-۴. آزمایش *XRD* برای نمونه سوم آزمایش های بند (۳-۶) ۸۳

شکل۳-۵. آزمایش *XRD* برای نمونه اول آزمایش های بند (۳-۷) ۸۳

شکل۳-۶. آزمایش *XRD* برای نمونه دوم آزمایش های بند (۳-۷) ۸۴

شکل۳-۷. آزمایش *XRD* برای نمونه سوم آزمایش های بند (۳-۷) ۸۴

شکل۳-۸. مقایسه درصد خلوص نمونه های روتیل بدست آمده با دو نمونه خارجی ۸۷

شکل۳-۹. مقایسه درصد خلوص نمونه های آناتاز بدست آمده با دو نمونه خارجی ۸۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول۲-۱. ایزوتوپهای تیتانیم	۸
جدول۲-۲. خواص فیزیکی تیتانیم	۹
جدول۲-۳. فرم های بلوری مختلف دی اکسید تیتانیم	۱۶
جدول۲-۴. خواص فیزیکی آناتاز و روتیل	۱۷
جدول۲-۵. مقایسه خواص رنگدانه های سفید	۳۷
جدول۲-۶. کانی های تیتانیم	۳۹
جدول۲-۷. ترکیب ذخائر روتیل	۴۰
جدول۲-۸. ترکیب ذخایر ایلمنیت (wt%)	۴۱
جدول۲-۹. مشخصات و تخمین ذخیره آنومالی های سواحل دریای خزر	۵۰
جدول۳-۱. نتیجه آزمایش *XRF* برای کنسانتره ایلمنیت کهنوج	۷۱
جدول۳-۲. نتیجه آزمایش *XRF* برای محصولات بدست آمده از آزمایش های بند (۳-۶)	۸۵
جدول۳-۳. نتیجه آزمایش *XRF* برای محصولات بدست آمده از آزمایش های بند (۳-۷)	۸۵
جدول۳-۴. مقایسه نمونه های بدست آمده از آزمایش های بند (۳-۶) با دو نمونه خارجی	۸۷
جدول۳-۵. مقایسه نمونه های بدست آمده از آزمایش های بند (۳-۷) با دو نمونه خارجی	۸۸
جدول الف-۱. نتیجه آزمایش *XRF* برای کنسانتره ایلمنیت کهنوج	۹۳
جدول الف-۲. آزمایش *XRF* برای نمونه اول روتیل	۹۴
جدول الف-۳. آزمایش *XRF* برای نمونه دوم روتیل	۹۵
جدول الف-۴. آزمایش *XRF* برای نمونه سوم روتیل	۹۶

جدول الف-۵. آزمایش XRF برای نمونه اول آناتاز ۹۷

جدول الف-۶. آزمایش XRF برای نمونه دوم آناتاز ۹۸

جدول الف-۷. آزمایش XRF برای نمونه سوم آناتاز ۹۹

فهرست علائم اختصاری

جرم..... m (gr)

جرم مولکولی..... M (gr)

غلظت..... c $(\%)$

دانسیته..... d (gr/ml)

حجم..... V (ml)

فصل۱

مقدمه

۱-۱. مقدمه

ذخایر معدنی غنی و متنوع ایران، امکان بهره گیری از استعدادهای اقتصادی نهفته کشور را به وجود آورده است. شناخت ذخایر معدنی کشور، تلاش برای سرمایه گذاری و به بهره برداری رساندن آنها و تولید محصولات معدنی با ارزش افزوده بیشتر، نه تنها به رشد تولید ناخالص داخلی، ایجاد اشتغال و... کمک می کند، بلکه امکان حضور قوی و شایسته در بازارهای جهانی را فراهم می سازد.

متأسفانه در سالهای اخیر با وجود اکتشاف معادن جدید، توجه جدی به امر جلب سرمایه گذاری و به بهره برداری رساندن بسیاری از ذخایر با ارزش معدنی نشده است. ضرورت دارد که در برنامه های توسعه اقتصادی، این بخش مورد توجه قرار گیرد.

یکی از ذخایر با ارزش کشور، ذخایر تیتان است که هنوز در مراحل شناسائی و بهره گیری قرار دارد. از این میان معادن تیتانیم کهنوج بزرگترین معادن تیتانیم در ایران می باشند. وجود ذخایر قابل توجه تیتانیم در منطقه کهنوج به عنوان ماده اولیه تولید رنگدانه دی اکسید تیتانیم و نیز نیاز کشور به این ماده، احداث کارخانه تولید رنگدانه دی اکسید تیتانیم را در دستور کار بخش های اجرائی کشور قرار داده است. با توجه به اهمیت حیاتی عنصر تیتانیم و ترکیبات آن در صنایع مختلف، بهره برداری از این منابع خدادادی علاوه بر تأمین مواد اولیه صنایع و جلوگیری از واردات این مواد از کشورهای دیگر، موجبات رونق اقتصادی منطقه محروم کهنوج و به طبع کشور را فراهم می کند.

در حال حاضر دی اکسید تیتانیم مورد نیاز صنایع ایران کاملاً از طریق واردات تأمین می شود که به طور عمده در صنایع رنگ، پلاستیک، الکترود، سرامیک و... به مصرف می رسد. صنعت تولید رنگدانه دی اکسید تیتانیم به مقدار زیاد در جوامع صنعتی تمرکز یافته و تولید آن در انحصار چند شرکت عمده بین المللی می باشد.

در فصل دوم مروری کلی بر منابع مطالعاتی صورت گرفته است. در این فصل ابتدا تیتانیم و ترکیبات آن معرفی شده است. از آنجائی که دی اکسید تیتانیم یکی از ترکیبات بسیار مهم تیتانیم بوده و موضوع اصلی این تحقیق نیز می باشد، به طور جداگانه به معرفی این ماده، کاربردهای رنگدانه ای و غیر رنگدانه ای آن، بررسی خواص رنگدانه ای آن و مقایسه این رنگدانه با سایر رنگدانه های

سفید پرداخته شده است. پس از آن مواد اولیه محتوی دی اکسید تیتانیم و منابع تأمین آن در ایـران و جهان معرفی شده است. سپس فرآیندهای تولید دی اکسید تیتانیم شرح داده شده، با هـم مقایـسه شده اند و در انتها فرآیند مناسب برای مواد اولیه موجود در ایران انتخاب گردیده است.

فصل سوم به شرح آزمایش های انجام گرفتـه بـرای تولیـد رنگدانـه دی اکـسید تیتـانیم از روش سولفات و مقایسه خلوص محصولات بدست آمده با نمونه های خارجی اختصاص دارد.

فصل آخر شامل نتیجه گیری از این پروژه و ارائه پیشنهاداتی جهت ادامه این تحقیق می باشد.

فصل۲

مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱. مقدمه

دی اکسید تیتانیم فرم پایدار تیتانیم می باشد و یکی از پر مصرف ترین مواد در دنیاست. رنگدانه دی اکسید تیتانیم با دو روش تجاری تولید می شود: فرآیند سولفات و فرآیند کلراید. TiO_2 یکی از مهم ترین اکسیدهای فلزی است. با وجود آنکه این ماده بیش از ۲۰۰ سال پیش کشف شده و ۸۵ سال است که به طور تجاری فرآوری می شود، هنوز در مورد این ماده تحقیق صورت می گیرد. در این فصل ابتدا تیتانیم و ترکیبات آن معرفی می شود. از آنجائی که دی اکسید تیتانیم موضوع اصلی این تحقیق می باشد، به طور جداگانه به بیان خواص فیزیکی و شیمیائی، کاربردها و خواص رنگدانه ای آن پرداخته و سپس این رنگدانه سفید را با سایر رنگدانه های سفید مقایسه خواهیم کرد. پس از آن به معرفی مواد اولیه حاوی تیتانیم و کانسارهای تیتانیم در ایران خواهیم پرداخت. در انتها فرآیندهای تولید دی اکسید تیتانیم شرح داده می شود و فرآیند مناسب برای مواد اولیه حاوی تیتانیم در ایران انتخاب می گردد.

۲-۲. تاریخچه تیتانیم

تیتانیم در سال ۱۷۹۱ توسط یک کشیش و شیمیدان آماتور انگلیسی به نام ویلیام گریگور[۱] کشف شد. او آنرا در یک نوع ماسه سیاه مغناطیسی (هم اکنون به نام ایلمنیت ($FeOTiO_2$) شناخته شده‌است) که برای تجزیه، از دره مناکچان[۲] در کرنوال[۳] برایش فرستاده شده بود، شناسایی کرد. چهار

[1] .William Gregor
[2] .Menacchan
[3] .Cornwall

سال بعد، در سال ۱۷۹۵، کلاپروت[۱] شیمیدان معروف آلمانی این عنصر را در سنگ معدن روتیل[۲]، که یکی از فرمهای دی اکسید تیتانیم می‌باشد، مجدداً شناسایی کرد. وی این عنصر را تیتانیم نام نهاد که از نام تیتان [تیتانها[۳] در علم اساطیر یونان به معنای پسران زمین است] مشتق شده است [۱].

نمونه ناخالصی از عنصر تیتانیم اولین بار در سال ۱۸۲۵ توسط برزلیوس[۴] از طریق احیاء K_2TiF_6 با استفاده از سدیم بدست آمد. او آنرا به صورت پودری سیاه بدست آورد [۲].

در اوایل دهه ۱۹۱۰-۱۹۰۰، یک فرآیند خالص سازی سولفاته برای تولید تجاری دی اکسید تیتانیم (TiO_2) با خلوص بالا به منظور استفاده به عنوان رنگدانه، توسعه یافت و رنگدانه تیتانیم هم در ایالات متحده و هم در اروپا تولید شد. در طول این مدت تیتانیم نیز برای تولید آلیاژها مورد استفاده قرار می‌گرفت [۳].

در سال ۱۹۱۰در شرکت جنرال الکتریک[۵]، فلز تیتانیم با درجه خلوص ۹۹/۵٪ از احیاء تتراکلرید تیتانیم ($TiCl_4$) با سدیم در یک محفظه فولادی خالی بدست آمد (فرآیند هانتر[۶]). از آنجایی که فلز نقطه ذوب بالای لازم برای رشته های لامپ روشنائی را نداشت، کار با این روش متوقف شد. با این وجود، این واکنش اساس سه واحد تجاری احیاء سدیم که در فاصله بین دهه ۱۹۶۰-۱۹۵۰ تا ۱۹۹۲ فعالیت می کردند را تشکیل داد [۳].

در سال ۱۹۲۵، ون آرکل[۷] و دوبوئر[۸] فرم بسیار خالصی از فلز تیتانیم را از طریق تجزیه تیتانیم تترایداید (TiI_4) بدست آوردند [۱]. در این روش تیتانیم تترایداید را که قبلاً خالص شده است تبخیر کرده و بر روی یک مفتول داغ در خلأ تجزیه می‌کنند [۴].

در اوایل دهه ۱۹۴۰-۱۹۳۰ فرآیندی موسوم به احیاء منیزیم (توسط کرول[۹] در لوگزامبورگ [۵]) ارائه شد [۳]، که در آن تتراکلرید تیتانیم بوسیله منیزیم در محیطی از یک گاز بی اثر احیا می‌شود. تیتانیم حاصل «اسفنج تیتانیم» نامیده می‌شود. زیرا دارای ظاهری متخلخل و اسفنجی می‌باشد [۵].

---

[4] .Klaproth
[5] .Rutile
[6] .Titans
[7] .J.J. Berzelius
[5] .General Electric
[6] .Hunter
[7] .Van Arkel
[8] .De Boer
[9] .Kroll

براساس این فرآیند، اداره معدنهای ایالات متحده[1] (*BOM*) در سال ۱۹۴۰ برنامه‌ای را برای توسعه تولید تجاری آغاز کرد. چند سال بعد *BOM* کار تولید تیتانیم را شروع کرد و نمونه‌هایی را برای جامعه صنعتی فراهم آورد. در سال ۱۹۴۸، *BOM* تولید خود را به ظرفیت *Kg* ۱۰۴به صورت ناپیوسته[2]، رساند. در همان سال شرکت دوپنت[3]، تیتانیم را در مقیاس تجاری تولید کرد و صنعت فلزات تیتانیم مدرن آغاز شد [۳].

فرآیند معروف کرول اساساً تغییری نیافت و امروزه فرآیند عمده برای تولید تیتانیم می‌باشد [۵].

۲-۳. تیتانیم

تیتانیم نهمین عنصر فراوان در پوسته زمین است و در این ترتیب پس از اکسیژن، سیلیکون، آلومینیوم، آهن، منیزیم، کلسیم، سدیم و پتاسیم قراردارد [۱]. تیتانیم حدود ۰/۶٪ وزنی پوسته زمین را تشکیل می‌دهد و بنابراین چهارمین فلز ساختمانی فراوان بعد از آلومینیوم، آهن و منیزیم می‌باشد [۵]. تخمین زده شد که پوسته زمین حاوی بیش از یک تریلیون تن تیتانیم می‌باشد [۶].

تیتانیم عنصری فلزی از گروه *IVB* است (در گروه چهار و تناوب چهار جدول تناوبی مندلیف قراردارد) و دارای عدد اتمی ۲۲ (*Z=22*) و وزن اتمی ۴۷/۹ می‌باشد [۳].

تیتانیم به طور طبیعی دارای پنج ایزوتوپ با اعداد جرمی ۴۶ تا ۵۰ است. درصد فراوانی این ایزوتوپها، جرم اتمی آنها و نیمه عمر (برای ایزوتوپهای رادیو اکتیو) در جدول (۲-۱) آورده شده است [۱].

[1] .U.S Bureau of Mines
[2] .Batch
[3] .E.I. du Pont de Nemours & Co , Inc