



118129



دانشگاه شهید باهنر کرمان
دانشکده فنی و مهندسی - بخش معدن

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی

تهیه تیتانیای نانو با استفاده از سنگ معدن تیتانیوم (ایلمنیت)

اساتید راهنما:

دکتر محمد رنجبر

دکتر محمد پازوکی

استاد مشاور:

مهندس آذرمیدخت حسین نیا

مؤلف:

بهزاد نعمتی اخگر

استاذ اطلاعات مرکز علمی و پژوهشی
شمس تبرک

۱۳۸۸ / ۴ / ۱۶

آذر ۸۷

۱۱۵۱۲۶



دانشگاه شهید باهنر کرمان

به نام خدا

این پایان نامه

به عنوان یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد

نه

بخش مهندسی معدن دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان
تسلیم شده است و هیچگونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور
شناخته نمی شود.

نام و نام خانوادگی:

دانشجو: بهزاد نعمتی اخگر

امضاء:

استادان راهنما:

دکتر محمد رنجبر

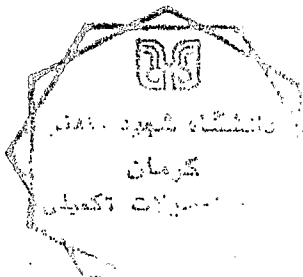
دکتر محمد پازوکی

دوره ۱: دکتر حسن حاجی امین شیرازی

دوره ۲: دکتر عباس سام

۱۳۸۸/۹/۱۸

۱۳۸۸ / ۲ / ۱۶



حق چاپ محفوظ و مخصوص دانشگاه است.

(ج)

بنام خدا

خدایا، خدایا به هر که دل بستم تو دلم را شکستی، عشق هر کس را به دل گرفتم تو او را از من گرفتی، هر کجا خواستم دل مضطرب و دردمندم را آرامش دهم تو یکباره همه را برهم زدی، در میدان طوفان های وحشت زای حوادث رهایم نمودی تا هیچ آرزوی در دل نپرورم و به هیچ چیزی امید نداشته باشم خدایا، تو اینچنین کردی تا به غیر از تو محبوبی نگیرم و به جز تو آرزویی نداشته باشم و جز تو به چیزی یا کسی امید نبندم و جز در سایه توکل به تو آرامش و امنیت احساس نکنم، خدایا تو را بر همه این نعمت ها شکر می کنم.

شهید دکتر مصطفی چمران

در بازار مصر، یوسف از چاه در آمده را زنی سالخورده مشتری گشت با ثمن کلافی نخ از دست رنج ناچیز خویش تا آموزگار این نکته گردد که در بزم محبت گدا و شاه مقابل نشیند. نوشته حاضر تحفه ای است تقدیم به شهیدان دفاع از دین و میهن مان.

تقدیم به عارف دانشمند، مجاهد زاهد و شاهد واصل شهید دکتر مصطفی چمران

تقدیم به سردار شهید ناصر فولادی دانشجوی متالورژی استخراجی دانشگاه صنعتی شریف

تقدیم به پدرم؛
گرمی دستانش، روشنی چشمانم
هر چه دارم از اوست

تقدیم به مادرم؛
زیباترین سرود هستی
که وصفش نمی توان

تقدیم به برادر و خواهر مهربان و عزیزم

«و تمامی کسانی که با بزورگواری در این راه مشوقم بوده اند و خواهند بود
و تمامی کسانی که دوستم دارند»

تشکر و قدردانی

سرآغاز ثنای یگانه بی همتا است که بر چشم دل هویدا است. بی شک بنده ی سر تا پا خطا ندارد در پیشگاه اش سلاحی جز دعا و بکاء. ستایش عالمیان چیزی بر عظمت اش نیفزاید و اوست بخشنده ی که می بخشد، بی منت و چشم داشتی. باشد که به حق پاکان برگزیده اش چنان کند که رحمت اش را سزد، نه آنچنان که بنده گناهکارش سزد.

علم بالاترین کمال است و نتوان شکر معلم را آنچنان که باید بر آورد. لازم می دانم از حمایت های بی دریغ اساتید راهنمای بزرگوار و گرانقدرم جناب آقای دکتر محمد رنجبر و جناب آقای دکتر محمد پازوکی و نیز استاد مشاور ارجمندم سرکار خانم مهندس آذر میدخت حسین نیا که با راهنمایی ها و پیشنهادات خود راهگشای اینجانب بوده اند، صمیمانه تشکر و قدردانی کنم.

بر خود لازم میدانم که از همکاری و مساعدت های کارکنان پژوهشگاه مواد و انرژی بخصوص آزمایشگاه محیط زیست و سرکار خانم بنی فاطمی و نیز سرکار خانم کریمیان و آقای مهندس کاظم زاد تشکر به عمل آورم. همچنین از دانشجویان عزیز پژوهشگاه مواد و انرژی بخصوص مهندس خلیل الرحمن دهبواری، مهندس ایمان مباشریور، مهندس سید سلمان رضوی، مهندس میثم احمدی فرو مهندس علی بیگ محمدی، مهندس ضیایی، مهندس حسینقلی و مهندس علی منافی که یاریگرم بودند، تشکر و قدردانی می نمایم. در پایان سپاسگذاری می کنم از خانواده محترم اسدزاده و عمه مهربانم که مرا به گرمی پذیرفتند و عموی عزیزم دکتر احمد نعمتی اخگر که مایه دلگرمی ام بودند.

چکیده

در این تحقیق نانو ذرات روتیل مصنوعی با استفاده از لیچینگ کاهشی کنسانتره ایلمنیت فعال سازی شده توسط اسید هیدروکلریک به دست آمد. کنسانتره ایلمنیت در شرایطی که هیچ گونه تغییر فازی در آن رخ ندهد در یک آسیا سیاره ای تحت فعال سازی مکانیکی قرار گرفت. مشخصات پودر آسیا شده با استفاده از آزمایش های XRD و BET تعیین شد. با استفاده از روش تاگوچی شرایط بهینه آزمایش بر اساس مقدار عیار تیتانیم و بر پایه مطالعه چهار پارامتر زمان آسیا کنی، نسبت جرمی کنسانتره به اسید، نسبت جرمی کنسانتره به پودر آهن اضافه شده و دمای لیچینگ به این شرح تعیین گردید؛ زمان آسیا ۴۰ دقیقه، نسبت جرمی اسید به کنسانتره ۹/۵۵:۱، دمای ۱۱۰ °C و نسبت جرمی کنسانتره به پودر آهن اضافه شده ۰/۰۷۵:۱. نتایج آزمایش XRF مشخص کرد که حداکثر عیار TiO_2 در پودرهای بدست آمده ۹۱٪ می باشد و مقدار ناخالصی Fe_2O_3 در آن کمتر از ۱/۵٪ است. آزمایش XRD نشان داد روتیل فاز غالب نمونه را تشکیل می دهد. تصاویر TEM بدست آمده نشان داد ذرات میله ای شکل بوده و ابعاد آن کمتر از ۱۰۰ nm می باشد.

فهرست مطالب

۱- کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- نانوذرات	۲
۳-۱- تیتانیم	۳
۱-۳-۱- تاریخچه	۳
۲-۳-۱- دی اکسید تیتانیم و کاربردهای آن	۴
۳-۳-۱- منابع اولیه تیتانیم	۵
۴-۳-۱- کانی های تیتانیم	۷
۵-۳-۱- کانه آرایبی ایلمنیت	۸
۴-۱- فرآیندهای مکانیکی	۱۱
۵-۱- لیچینگ کاهشی	۱۴
۱-۵-۱- مکانیزم استخراج	۱۶
۶-۱- اثر فتوکاتالیستی	۱۸
۲- مروری بر تحقیقات گذشته	۲۰
۱-۲- مقدمه	۲۰
۲-۲- روش هایی با فعال سازی مکانیکی	۲۰
۱-۲-۲- لیچینگ اسیدی	۲۱
۲-۲-۲- لیچینگ بازی	۲۴
۳-۲- روش های بدون فعال سازی مکانیکی	۲۵
۱-۳-۲- لیچینگ اسیدی	۲۵
۲-۳-۲- لیچینگ بازی	۲۸
۴-۲- نتیجه گیری	۲۸
۳- مواد، روش و مراحل تحقیق	۳۰
۱-۳- مقدمه	۳۰
۲-۳- فاز اول؛ استفاده از سانتریفیوژ در لیچینگ کاهشی کنسانتره ایلمنیت کهنوج	۳۱
۱-۲-۳- مواد اولیه	۳۱

- ۳۲..... شرح عملیات لیچینگ ۲-۲-۳
- ۳۳..... شرایط عملیاتی مرحله جداسازی ثقلی ۳-۲-۳
- ۳۳..... بررسی های ساختاری ۴-۲-۳
- ۳۳..... تعیین اندازه بلور ها ۵-۲-۳
- ۳۴..... تعیین اندازه ذرات موجود در محلول حاصل از لیچینگ ۶-۲-۳
- ۳۴..... مطالعات میکروسکوپی ۷-۲-۳
- ۳۴..... تعیین ترکیب شیمیایی ۸-۲-۳
- ۳۵..... اندازه گیری مقدار آهن استخراج شده و رسم منحنی استخراج آهن ۹-۲-۳
- ۳-۳ فاز دوم؛ سنتز روتیل مصنوعی نانو ساختار با استفاده از روش لیچینگ کاهشی کنسانتره ایلمنیت فعال شده و بهینه سازی این روش ۳۵.....
- ۳۶..... طراحی آزمایش و بهینه سازی ۱-۳-۳
- ۳۷..... مشخصات آسیا ۲-۳-۳
- ۳۹..... فعال سازی مکانیکی ۳-۳-۳
- ۳۹..... اندازه گیری سطح ویژه پودر بدست آمده از مرحله فعال سازی ۴-۳-۳
- ۳۹..... تعیین مقدار کرنش شبکه ای ۵-۳-۳
- ۴۰..... ارزیابی ویژگیهای فتوکاتالیستی نانو ذرات تولید شده ۶-۳-۳
- ۴- نتایج و تحلیل یافته ها ۴۱.....
- ۴۱..... مقدمه ۱-۴
- ۴۲..... فاز اول؛ استفاده از سانتریفیوژ در لیچینگ کاهشی کنسانتره ایلمنیت کهنوج ۲-۴
- ۴۲..... نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) ۱-۲-۴
- ۴۳..... اندازه بلور ها ۲-۲-۴
- ۴۴..... نتایج آزمایش فلورسانس اشعه ایکس (XRF) ۳-۲-۴
- ۴۴..... تعیین میانگین اندازه ذرات معلق در محلول حاصل از لیچینگ ۴-۲-۴
- ۴۵..... منحنی استخراج آهن ۵-۲-۴
- ۴۶..... مطالعات میکروسکوپی ۶-۲-۴
- ۳-۴ فاز دوم؛ سنتز روتیل مصنوعی نانو ساختار با استفاده از روش لیچینگ کاهشی کنسانتره ایلمنیت فعال شده و بهینه سازی این روش ۴۸.....
- ۴۸..... طراحی آزمایش و بهینه سازی ۱-۳-۴

- ۴۹..... (S/N) ۲-۳-۴- تعیین شرایط بهینه با استفاده از نسبت هشدار به اغتشاش
- ۵۱..... ۳-۳-۴- تعیین مشخصات پودر بدست آمده از مرحله فعال سازی
- ۵۳..... ۴-۳-۴- نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD)
- ۵۴..... ۵-۳-۴- مطالعات میکروسکوپی
- ۵۶..... ۶-۳-۴- ارزیابی ویژگیهای فتوکاتالیستی نانوذرات تولید شده
- ۵۷..... ۵- جمع بندی نتایج

مراجع

۱- فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه

دانش و فن ساخت مواد، ابزار، ساختارها و سیستمها در مقیاس نانومتر، نانوتکنولوژی نامیده می‌شود. زمینه‌های مختلف این تکنولوژی نوین را می‌توان بر اساس نوع محصول تولیدی یا بر اساس نوع کاربرد محصولات تولیدی طبقه‌بندی نمود. نانوتکنولوژی بر اساس نوع کاربرد به ۶ دسته اصلی (ابزار؛ مواد؛ دستگاه‌ها؛ الکترونیک و تکنولوژی اطلاعات؛ علوم زیستی؛ انرژی و فرآیندها) تقسیم‌بندی می‌شود [۱]. یکی از مهمترین و زیربنایی‌ترین جنبه‌های نانوتکنولوژی، حیطة نانومواد می‌باشد، زیرا توسعه جنبه‌ها و زمینه‌های مختلف نانوتکنولوژی ارتباطی مستقیم با میزان پیشرفت و توسعه نانومواد دارد. نانو مواد، به عنوان شاخه جدیدی در علم مواد، به دلیل دارا بودن قابلیت برای کاربرد در زمینه‌های مختلفی از جمله الکترونیک، اپتیک، کاتالیزورها و حافظه‌های مغناطیسی، توجهات بسیاری را به خود معطوف داشته‌اند. خواص منحصر به فرد و کارآیی بالای این دسته از مواد، ناشی از اندازه ذرات، ساختار سطحی و برهم‌کنش‌های موجود میان اجزای تشکیل‌دهنده آنهاست [۲]. نانومواد کریستالهایی تک‌فازی یا چند فازی هستند که در آنها اندازه کریستالها حداقل در یکی از ابعاد در محدوده ۱۰۰ - ۱ nm قرار می‌گیرد. با توجه به ابعاد، نانومواد را می‌توان به ۴ دسته اصلی تقسیم‌بندی کرد [۳]:

- نانوذرات (ساختارهای صفر بعدی) نظیر نانویودرها
- ساختارهای رشته‌ای (تک‌بعدی) نظیر نانومیلها و نانوتیوبها
- ساختارهای لایه‌ای (دو بعدی) نظیر لایه‌های نازک
- مواد نانو ساختاری سه بعدی نظیر نانو کامپوزیت‌ها و مواد نانو کریستالی

دسته مهمی از نانومواد، مواد نانو کریستالی می‌باشند که در آنها متوسط اندازه دانه‌ها در مقیاس نانومتر است و به دلیل همین ویژگی، این مواد خواصی متفاوت با مواد پلی کریستال با دانه‌های میکرومتری را از خود به نمایش می‌گذارند. یکی از مشخصات مهم این مواد آن است که در آنها تعداد زیادی از فصول مشترک و مرز دانه‌ها وجود دارند که آرایش اتمها در روی آنها، با آرایش اتمها در داخل شبکه کریستالی متفاوت است. مواد نانو کریستالی دارای خواص مکانیکی بسیار جالب توجه نظیر استحکام، سختی، تافنس شکست و مقاومت سایش بسیار بالا هستند [۴].

۱-۲- نانوذرات

یکی از زمینه‌های مهم روبه‌رشد در حیطه نانومواد، تحقیق و توسعه روشهای تولید و سنتز نانوذرات و در نهایت صنعتی کردن آن است. در نانوذرات و به طور کلی در مواد نانو ساختار، ریز بودن اندازه ذرات تا حد مقیاس نانومتر، موجب ایجاد خواص منحصر به فرد اعم از خواص الکترونیکی، الکتریکی، اپتیکی، مغناطیسی، شیمیایی و مکانیکی می‌گردد، به طوری که این مواد را به عنوان گزینه‌های جدیدی برای استفاده در کاربردهای نو و پیشرفته مطرح می‌نماید [۴]. در یک تعریف کلی، عنوان نانوذره یا نانوپودر به ذرات یا پودرهایی اطلاق می‌شود که در تمام ابعاد در حیطه نانومتر قرار بگیرند. در علم نانو تکنولوژی و زیرمجموعه آن نانومواد، حیطه نانومتري به گستره nm ۱۰۰-۱ گفته می‌شود و به این ترتیب نانوذرات، ذرات یا پودرهایی هستند که تمام ابعاد آنها در فاصله nm ۱۰۰-۱ قرار داشته باشد. برای هر نوع نانوپودر تولید شده مشخصاتی نظیر اندازه، اندازه متوسط، نحوه توزیع اندازه ذرات، ترکیب شیمیایی، ساختار، شکل، مورفولوژی، نوع فازها، میزان کریستالیتی و میزان آگلومراسیون بسیار تعیین کننده بوده است. این مشخصات به صورت مستقیم بر روی خواص نانوذرات تولیدی اثرگذار بوده و می‌باید به صورت دقیق کنترل شوند. کنترل مشخصات فوق از طریق کنترل دقیق پارامترهای فرآیند تولید امکان پذیر است.

در صنعت تیتانیا عموماً از حل کانی ایلمنیت در اسید سولفوریک و به دنبال آن آبکافت حرارتی یونهای Ti^{+4} در یک محلول بسیار اسیدی و نهایتاً دهیدراسیون اکسیدهای آبی تیتانیم بدست آمده، تهیه می‌گردد. ذرات به دست آمده غالباً از نظر شکل منظم نبوده و محدوده وسیعی از توزیع ذرات را در بر خواهند داشت. روشهای بسیاری برای تولید نانوپودر دی اکسید تیتانیم وجود دارد که عبارتند از: (۱) رسوب دهی شیمیایی فاز بخار (CVD)، (۲) سل - ژل، (۳) آبکافت، (۴) روشهای حرارتی آبی، (۴) روشهای میکرومولسیون و غیره [۱۴-۵]

در هر یک از این روشها عمدتاً از مواد آغازین متعددی استفاده می‌شود. به عنوان مثال در روشهای هیدروترمال عمدتاً از تتراکلرید تیتانیم، دی اکسید تیتانیم آمورف یا $TiOCl_2$ استفاده می‌شود. در روش های سل - ژل و آبکافت استفاده از آلکوکسیدهای تیتانیم مرسوم است و در روشهای فاز بخار هم آلکوکسید تیتانیم و هم کلرید تیتانیم به عنوان ماده اولیه به کار می‌رود [۱۸-۱۵]. معمولاً دی اکسید تیتانیم از طریق حرارت دهی ژل آمورفی که از آبکافت یون اکسید تیتانیم یا آلکوکسیدهای آن حاصل شده، تهیه می‌شود. انواع مختلف اکسید تیتانیم مانند دی اکسید تیتانیم اورتورمیک، آناز و روتیل می‌تواند از تجزیه حرارتی $H_2Ti_4O_6.nH_2O$ تهیه می‌شوند [۱۹]. تحقیقات صورت گرفته بیانگر این مطلب است که ریز ساختار مواد آغازین تیتانیا که از

آبکافت الکوکسیدهای تیتانیا تهیه می شوند تا حد زیادی رفتار بلوری شدن و خصوصیات پوشش ذرات اکسید حاصله را تحت تاثیر قرار می دهند.

۱-۳- تیتانیم

۱-۳-۱- تاریخچه

با توجه به اینکه تیتانیم نهمین عنصر از نظر فراوانی بر روی پوسته زمین است، اما مساله عجیب عدم توانایی در شناخت و استفاده از آن تا قبل از سالهای ۱۷۹۱ می باشد و اینکه پتانسیل رنگی آن تا اوایل قرن بیستم ناشناخته مانده بود. اما برغم این شروع کند، تولید تجاری رنگدانه ها، دوره ای از رشد بسیار سریع در خلال سالهای بین ۱۹۷۰-۱۹۶۰ تجربه کرد. بطوریکه دی اکسید تیتانیم به سرعت جایگزین رنگدانه های سفید قدیمی که بسیار سمی و با کارآیی نوری کمتر بودند، شد. عنصر تیتانیم برای اولین بار در سال ۱۷۹۱ توسط گریگور^۱، که یک کشیش روستایی و یک مینرالوژیست آماتور بود در کرن وال^۲ انگلستان کشف شد. وی وجود حدودا ۵۹ درصد از یک فلز ناشناخته را در یک نوع سنگ محلی مشخص کرد و این ماده را به نام مناسین^۳ و مینرال مزبور را مناسانیت^۴ نامگذاری کرد. چندی بعد، مارتین کلاپورت، دانشمند آلمانی، دی اکسید تیتانیم را از یک مینرال قرمز رنگ بنام شورل^۵ بدست آورد. وی بی اطلاع از یافته های گریگور، ماده را تیتان زمین^۶ نامید که نام یکی از اولین پسران زمین در اساطیر یونانی به نام تیتان بود. یافته های هر دو نفر مورد تایید قرار گرفت و چون ذخایر مهم ماسه سنگهای سیاهی که این ماده از آن بدست آمد، در کوههای ایلمنیت روسیه یافت شدند، نام ایلمنیت بر روی این کانی اطلاق شد.

کاربرد تجاری این ماده بطور آهسته توسعه یافت، تا اینکه در اوایل قرن بیستم، قابلیت های دی اکسید تیتانیم مشخص شد. در سال ۱۹۱۶ اولین کارخانه رنگدانه های تیتانیمی در نزدیکی آبشار نیاگارا تاسیس شد. در همین سالها در نروژ و نیز در اتریش کارخانه ای به نام تیتان تولید تیتانیا را آغاز کرد. این رنگدانه شامل ترکیبات سولفات باریم/کلسیم- تیتانیا بودند. رنگدانه های

¹ R.W.Gregor

² Corn wall

³ Menaccine

⁴ Menaccanite

⁵ Schorl

⁶ Titan earth

کامپوزیتی به علت غیر اقتصادی بودن رنگدانه های پیشین به آنها ترجیح داده شدند. اما این رنگدانه ها کارکرد ضعیفی بواسطه عدم خروج کامل یونهای Fe^{+3} و سایر ناخالصیهای یونی و کنترل نامناسب اندازه ذرات رنگدانه داشتند. فرآیند استفاده شده در این دوره ها، واکنش بین ایلمنیت با اسید سولفوریک بود که یک شکل ابتدایی از فرآیند سولفاتی امروزی بود. بهر حال در این دوره همانطور که گفته شد تنها رنگدانه های کامپوزیتی تیتانیا تولید شدند که شامل ۲۵ درصد تیتانیا و ۷۵ درصد سولفات باریم بودند.

۱-۳-۲- دی اکسید تیتانیم و کاربردهای آن

اکسید تیتانیم خالص سفید رنگ و بلورین است. این اکسید همانند دیگر اکسیدهای گروه چهارم جدول تناوبی پایدار، غیر فرار و جزء ترکیبات دیرگداز به شمار می رود. اکسید تیتانیم از لحاظ شیمیایی خنثی است اما خاصیت اسیدی آن بیش از خواص بازی آن گزارش شده است. اکسید تیتانیم به سه شکل کریستالی روتیل، آناتاز و بروکیت متبلور می شود. جدول (۱-۱) برخی از خصوصیات فیزیکی ساختار روتیل و آناتاز که دارای کاربردهای فراوانی می باشند را نشان می دهد [۲۰].

تنها تفاوت کریستال روتیل نسبت به آناتاز، تراکم بیشتر آن بوده و همین مسئله موجب افزایش ضریب انعکاس نوری، چگالی و پایداری آن نسبت به آناتاز شده است. روتیل در دما $1825^{\circ}C$ ذوب می شود. در صورتیکه آناتاز دارای دمای ذوب مشخصی نبوده و قبل از ذوب به شکلی غیر قابل برگشت به روتیل تبدیل می شود. مهمترین کاربرد روتیل در صنعت رنگسازی به عنوان رنگدانه می باشد [۲۱].

دی اکسید تیتانیم مهمترین و کاربردی ترین ترکیب تیتانیم است. بطوریکه در چند دهه اخیر ۹۵٪ از کانی های تیتانیم دار به دی اکسید تیتانیم خالص و تنها ۵٪ به فلز تیتانیم تبدیل شده است.

جدول (۱-۱) - مقایسه خصوصیات فیزیکی ساختار روتیل و آناتاز [۲۰]

خواص فیزیکی	روتیل	آناتاز
ساختار کریستالی	تتراگونال	تتراگونال
چگالی	۴/۲۳	۳/۹
ضریب انکسار	۲/۷۵	۲/۵
سختی در مقیاس موس	۷-۲/۵	۵-۵/۶

دلایل کاربرد دی اکسید تیتانیم به عنوان رنگدانه عبارتند از؛ خستگی بودن دی اکسید تیتانیم از لحاظ شیمیایی، بالا بودن ضریب انکسار دی اکسید تیتانیم، کاملاً سفید رنگ دیده شدن آن و جذب نکردن سایر رنگ های مرئی. میزان تولید دی اکسید تیتانیم در سال ۱۹۹۲ حدود ۳/۷ میلیون تن بوده که به شرح زیر مصرف شده است [۲۲].

۵۰٪	- صنایع رنگ حدود
۲۰-۲۲٪	- صنایع کاغذ سازی
۱۱-۱۲٪	- صنایع پلاستیک سازی
۹-۱۲٪	- صنایع لاستیک سازی
۸-۱۰٪	- سایر صنایع

۱-۳-۳- منابع اولیه تیتانیم

مواد اولیه تولید تیتان شامل محصولات طبیعی مانند ایلمنیت، لکوکسین، روتیل و برخی مواد بسیار مهم مصنوعی مانند سرباره تیتانیومی و روتیل مصنوعی است. تیتان موجود در مواد اولیه تیتان-فروس تولید شده، به استثناء مواد تولید شده و مصرف شده در شوروی سابق و چین، در سال ۱۹۹۴ به ۳/۶۹ میلیون تن رسید. استرالیا و پس از آن آفریقای جنوبی و نروژ از جمله بزرگترین تولید کنندگان بودند.

مواد اولیه طبیعی تیتانیم

تیتانیم نهمین عنصر فراوان در پوسته زمین است و همواره به همراه اکسیژن تشکیل می شود مهم ترین کانی های تیتانیم در جدول (۱-۲) آورده شده اند. از میان کانی های طبیعی تیتانیم فقط ایلمنیت، لکوکسین و روتیل اهمیت اقتصادی دارند. لکوکسین محصول هوازدگی ایلمنیت است. **ایلمنیت:** ایلمنیت اولین بار در کوهستان ایلمن واقع در جنوب کوه های اورال روسیه یافت شد. ایلمنیت فراوان ترین کانی تیتانیم با ترکیب اکسید های مرکب (اسپینل) و با فرمول شیمیایی $FeTiO_3$ یا $FeO.TiO_2$ می باشد که معمولاً ناخالصی های آلومنیوم، منیزیم، آهن سه ظرفیتی و... در آن وجود دارد. معمولاً ایلمنیت همراه با مقداری مگنتیت در سنگ های آذرین و رسوبی دیده می شود. ایلمنیت از نظر خاصیت مغناطیسی جزء مواد پارامغناطیس بوده و از لحاظ الکتریکی نیمه هادی است. ایلمنیت در سیستم هگزاگونال و رده رمبوهدرال متبلور می شود. فرم بلوری ایلمنیت

نیز بسیار متنوع است. سنگ معدن ایلمنیت در مقابل هوازدگی بسیار مقاوم است، با این وجود توسط فرآیند های متفاوت به مقدار جزئی دگرسان می شود.

۱. تشکیل مگنتیت دوکی که اکثرا به همراه روتیل است.
۲. ایلمنیت غنی از آخال های هماتیت به تجمع های نامنظم روتیل و هماتیت تبدیل می شود. فرآیند های مذکور در دمای های بسیار بالا اتفاق می افتد و بر حسب دمای تشکیل محصولات ظاهرا درشت تر از کانی های اولیه هستند. در برخی از شکاف ها علاوه بر روتیل به جای آن آاناتاز تشکیل شده است.
۳. در برخی از سنگ های آذرین ایلمنیت به طور حاشیه ای و گاهی کاملاً به لوکوکسن تبدیل شده است.
۴. در برخی از سنگ های غنی از یون Ca ممکن است اسفن از دگرسانی ایلمنیت به وجود آید.
۵. محصول دگرسانی ایلمنیت در ماسه های ساحلی مناطق استوایی معمولاً لوکوکسن است. اغلب در چنین شرایطی روتیل و یا سایر کانی های تیتانیم دار تشکیل نخواهند شد [۲۳].

روتیل: نام روتیل از لغت لاتین روتیلیوس به معنی قرمز زرد رنگ گرفته شده است که تنها شکل پایدار دی اکسید تیتانیم در دمای بالا و دمای پایین است. در ترکیب شیمیایی روتیل ۶۰٪ تیتانیم و ۴۰٪ اکسیژن وجود دارد. معمولاً مقادیر جزئی از عناصر تانتالیم، وانادیم، قلع و آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی وجود دارد. روتیل غنی از آهن لیکوین نامیده می شود [۲۴]. هنگامی که آهن دو ظرفیتی جایگزین تیتانیم چهار ظرفیتی شود برای جبران اختلاف بار الکتریکی عناصر نیویم و تانتالیم پنج ظرفیتی داخل شبکه می شوند. در این صورت ترکیب شیمیایی با فرمول $Fe_x(Nb,Ta)_{2x}Ti_{(1-3x)}O_2$ نمایش داده می شود. روتیل در سیستم تراگونال متبلور شده و در رده تراگونال بی پیرامیدال قرار می گیرد. شکل بلوری روتیل بسیار مشخص است و با اشکال منشوری، ستونی یا سوزنی و گاهی اوقات با شکلی نامنظم یافت می شود. روتیل یک نیمه هادی است که ضریب هدایت الکتریکی آن با افزایش دما بیشتر می شود و خاصیت مغناطیسی بسیار ناچیزی دارد [۲۳].

منابع اولیه مصنوعی تیتانیم

افزایش تقاضا برای مواد اولیه دارای تیتان منجر به تهیه تیتان مصنوعی شده است. در همه فرآیندهای تولید، آهن از ایلمنیت یا تیتانومگنتیت جدا می‌شود.

سرباره تیتانیومی: فرآیند متالورژیکی جدایش آهن از ایلمنیت بر اساس تشکیل سرباره است، که در آن آهن توسط آنتراسیت یا کک در یک کوره قوس الکتریکی و در ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰°C احیاء و سپس جدا می‌شود. آهن خام بدون تیتانیم نیز همراه با سرباره‌های حاوی ۷۰ تا ۸۵٪ تیتان (بسته به سنگ معدن مورد استفاده) تولید می‌شود. این سرباره‌ها را می‌توان با اسید سولفوریک حل کرد، زیرا حاوی Ti^{+3} زیاد و کربن کم هستند.

روتیل مصنوعی: در مقایسه با ایلمنیت، فقط تعداد کمی از ذخایر روتیل را می‌توان به صورت اقتصادی استخراج کرد. بنابراین قیمت روتیل زیاد است و محققین را به تلاش برای تولید روتیل مصنوعی وای دارد.

۱-۳-۴- کانی‌های تیتانیم

کانی‌های تیتانیم در سراسر جهان پراکنده می‌باشند. در واقع این فلز از لحاظ فراوانی پس از آلومینیوم، آهن و منیزیم چهارمین فلز صنعتی پوسه زمین بوده و به طور متوسط مقدار تیتانیم به شکل اکسید آن در پوسه زمین ۱/۰۷٪ می‌باشد. فلز تیتانیم تقریباً در اکثر سنگ‌های آذرین و رسوبی یافت می‌شود. کانی‌های مهم تیتانیم عبارتند از ایلمنیت $FeTiO_3$ ، روتیل، آاناتاز و بروکیت TiO_2 ، پرووسکیت $(Ca,Fe)TiO_3$ ، اسکولورلمیت $Ca(Ti,Fe)SiO_5$ ، کیل هاوئیت $CaY(Ti,Al,Fe)SiO_5$ ، تیتانومگنتیت $Fe_3O_4(Ti)$ ، ورامسائیت (لورنزیت) $Na_2(TiO_2)_2 Si_2O_7$ ، آریزونیت $(Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2)$. جدول (۱-۲) مهمترین کانی‌های تیتانیم همراه با برخی از خصوصیات آنها را نشان می‌دهد [۲۵].

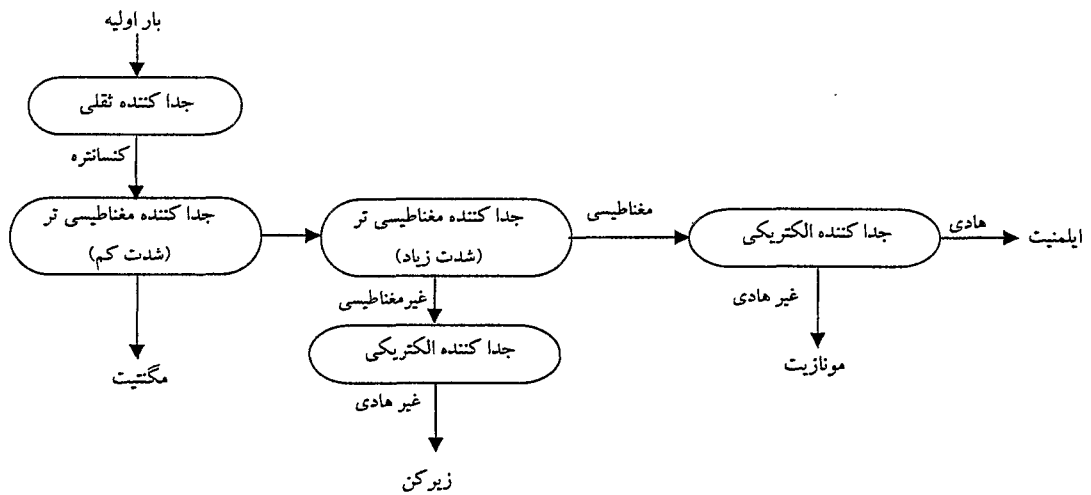
از میان این کانی‌ها تنها کانی‌های ایلمنیت و روتیل عملاً جهت استخراج فلز تیتانیم مورد استفاده قرار می‌گیرند. ایلمنیت خالص دارای ۳۱/۶٪ تیتانیم، ۳۶/۹٪ آهن و مابقی اکسیژن خالص می‌باشد. روتیل که سنگ معدن مرغوب تری برای تولید دی‌اکسید تیتانیم به عنوان رنگدانه و تیتانیم فلزی است دارای ۶۰٪ تیتانیم و ۴۰٪ اکسیژن می‌باشد [۲۵]. روتیل TiO_2 ، از ابتدا به عنوان مهمترین کانی برای تهیه رنگدانه و فلز مطرح بوده است، ولی با کم شدن ذخایر جهانی این کانی و بالطبع افزایش قیمت آن توجه به سمت کانی‌های تیتانیم دار دیگر یعنی ایلمنیت معطوف شده است. فراوانی ایلمنیت به مراتب بیشتر از روتیل بوده و از طرفی قیمت آن نیز بسیار کمتر است.

جدول (۱-۲) - معرفی برخی از کانی های تیتانیم [۲۵]

کانی	چگالی (g/cm ³)	سختی (موس)
ایلمنیت	۴/۷۵	۵/۵
روتیل	۴/۳۷	۶/۲۵
آاناتاز	۳/۹	۵/۷۵
بروکیت	۴/۱۳	۵/۷۵
لیوکوکسین	۴	-
آریزونیت	۴/۱۲	-

۱-۳-۵- کانه آرایبی ایلمنیت

به طور خلاصه با توجه به شرایط تشکیل ایلمنیت در اغلب کانسار های اولیه ایلمنیت، عمده ترین کانی همراه مگنتیت است و بر حسب شرایط، کانی های مختلف سیلیکاته از جمله زیرکن و به مقدار کم کانی های سولفوری نیز ممکن است وجود داشته باشد. در اغلب واحدهای آرایش کانسنگ ایلمنیت توسط روشهای ثقلی (جیگ، ماریچ ها و یا میزهای لرزان) کانسنگ سنگین از دیگر ترکیبات (عمدتا سیلیس) جدا می شود و سپس با به کار گیری ترکیبی از جدا کننده های مغناطیسی و الکترو استاتیکی و فلوتاسیون، کانی های مختلف را از هم جدا می کنند. به منظور جداسازی کانی های مختلف از یکدیگر ابتدا با استفاده از جدا کننده های مغناطیسی (شدت کم) مگنتیت از ایلمنیت و روتیل جدا می شود. برای جداسازی روتیل از ایلمنیت از جدا کننده های مختلف با شدت زیاد استفاده می شود. جدا کننده های الکترو استاتیکی کانه هایی را که دارای ضریب هدایت الکتریکی پایینی هستند (زیرکن) را از ایلمنت و روتیل جدا می کند. شکل (۱-۱) مراحل کار را نشان می دهد [۲۶].



شکل (۱-۱) - جریان مواد در کانه آرای ایلمنیت [۲۶]

برای استفاده از ایلمنیت بایستی حتی الامکان آهن ایلمنیت جدا شده و اکسیدی با خلوص مناسب به دست آید. یکی از روش های متداول برای تهیه روتیل مصنوعی که در اولین کوشش ها مورد توجه قرار گرفت احیا اکسید آهن به صورت فلز و جدا کردن آن به طریق شیمیایی و فیزیکی می باشد [۲۷-۲۸]. یکی از فرآیندهای که بر این اساس به وجود آمده است فرآیندی است در آن یک مرحله اکسیداسیون به منظور تبدیل تمامی آهن موجود در کانی به Fe_2O_3 و سپس احیا تقریباً تمامی اکسید آهن موجود به صورت فلزی در نظر گرفته شده است. عملیات احیا در درون کوره های دوار به وسیله زغال انجام می گیرد. در مرحله بعد در جریان یک فرآیند اکسیداسیون تسریع شده اکسید آهن از اکسید تیتانیم جدا می شود. نحوه کار بدین شکل است که محصول حاوی آهن فلزی درون آب متلاطم (با دمش هوا) و در حضور یک کاتالیست، NH_4Cl که اکسیداسیون آهن را تسریع می کند شستشو داده شده و بدین ترتیب آهن از اکسید تیتانیم جدا می شود.

روشی که در حال حاضر برای تهیه دی اکسید تیتانیم از ایلمنیت بسیار متداول می باشد عبارت است از احیا آهن به صورت فرو و سپس حل کردن آن در اسید [۲۹-۳۰]. ظرفیت تولید تیتانیم از طریق احیا آهن محتوی آن تا آهن فلزی ۵۲۰۰ تن و ظرفیت تولید تیتانیم از طریق احیا جزئی آهن ۲۴۰۷۰۰ تن [۳۱] می باشد. در فرآیند بنلیت^۱ که فرآیندی از این نوع می باشد ایلمنیت قبلاً آماده

^۱ Benelite

شده در درون کوره ای دوار احیا ناقص می شود تا اکسید فریک به اکسید فرو تبدیل شود. پس از سرد شدن، ایلمنیت در محلول ۲۰-۱۸٪ اسید هیدروکلریک حل می شود. فرآیند دیگری از این نوع فرآیند مورشو^۱ است، که در آن برای آماده نمودن ایلمنیت از یک مرحله اکسیداسیون استفاده می شود [۲۹]. روش دیگری که جهت جدا کردن آهن مورد استفاده قرار گرفته است کلریناسیون مستقیم ایلمنیت در حضور ماده ای کربن دار، اعم از جامد یا گاز، و در دمای حدود C ۹۰۰° [۳۲] می باشد. با این کار تمامی اکسید های فلزی مطابق واکنش (۱-۱) به کلرید تبدیل می شوند.



اشکال عمده این روش تولید مقادیر بسیار زیاد FeCl₃ می باشد که ذخیره سازی آن با توجه به اینکه در آب محلول است مخاطراتی را در رابطه با آلودگی محیط زیست در بر دارد و با توجه به مسائل اکولوژی بایستی در این رابطه حتما کلروآهن به اکسید تبدیل شود [۳۳]. کلریناسیون مستقیم ایلمنیت عمدتاً به جهت دستیابی به تراکلرید تیتانیم انجام می شود و استفاده از این روش جهت تهیه دی اکسید تیتانیم در یک مورد ذکر شده است. این نکته بایستی تذکر داده شود که ابتدا تمامی آهن به صورت کلرید خارج می شود و در مرحله بعد کلرینه شدن اکسید تیتانیم اتفاق می افتد. برای خارج کردن آهن از ذوب ایلمنیت نیز استفاده می شود [۳۴]. بعنوان مثال در روش پیرومتالورژی سورل ایلمنیت همراه با ذغال با نسبت تقریباً یک به هفت در درون کوره قوس شارژ می شود. ماده شارژ در دمای C ۱۶۵۰ ذوب می شود. میزان کربن به اندازه ای است که احیا آهن ناقص باشد تا مقداری اکسید آهن درون سرباره باقی بماند چرا که در غیر این صورت ویسکوزیته سرباره بسیار بالا خواهد بود. بخش عمده آهن پس از احیا ذوب شده و در قسمت پایین کوره جمع می شود. در عین حال تیتانیم به صورت اکسید در درون سرباره تغلیظ می شود. در این حالت سرباره حاوی ۷۲-۷۰٪ دی اکسید تیتانیم خواهد بود.

این محصول جهت تهیه دی اکسید تیتانیم از طریق روش سولفات مناسب می باشد، ولی می توان با روشهایی عیار دی اکسید تیتانیم را باز هم افزایش داد به نحوی که محصول بدست آمده برای کلرینه شدن کاملاً مناسب باشد [۳۵].

روشهای متفاوت دیگری نیز برای جدا کردن آهن و سایر عناصر به کار گرفته شده است [۳۶]، ولی تاکنون هیچکدام اهمیت روشهای ذکر شده را نیافته اند. کلریناسیون مستقیم ایلمنیت نیز

¹ Murso