تولید روتیل مصنوعی با استفاده از روش ترکیبی تشویه پیشرفته و جداسازی مغناطیسی

وحیده شجاعی[1*]، محمد رنجبر[1]، مهین شفیعی[2]

۱- کرمان، دانشگاه شهید باهنر، بخش مهندسی معدن

۲- کرمان، دانشگاه شهید باهنر، بخش مهندسی شیمی

پیام‌نگار: **yekta169@yahoo.com**

چکیده

روتیل مصنوعی، ماده اولیه برای تهیه فلز و رنگدانه تیتانیوم، می‌باشد. روش‌های متعددی برای تولید روتیل مصنوعی پایه‌ریزی شده است که متداول‌ترین آنها روش بنلیت، بچر و ERMS می‌باشد. روش ERMS درحال حاضر به دلیل عیار بالای دی‌اکسیدتیتانیوم محصول تولیدی (بیش از ۹۶٪) و پیوسته بودن عملیات، توانمندترین روش در تولید روتیل مصنوعی است. از آنجا که کانسار تیتانیوم کهنوج با ذخیره ۴۳ میلیون تن ایلمنیت می‌تواند نیاز کشور را به ماده مهم دی‌اکسیدتیتانیوم (روتیل مصنوعی) تأمین نماید. این روش، به عنوان گزینه مناسبی برای تولید روتیل مصنوعی از کانسار ایلمنیت این مجتمع ارزیابی می‌شود. در این مقاله، سعی بر این است که توانمندی‌های روش نوین ERMS که در حال حاضر مرحله نیمه صنعتی را با موفقیت پشت سر نهاده است، معرفی و با روش‌های متداول مقایسه شود.

کلمات کلیدی: روتیل مصنوعی، ایلمنیت، تشویه، جداسازی مغناطیسی، ERMS

مقدمه

تیتانیوم، به دلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی و زنگ‌زدگی به عنوان یک فلز مهم در سطح جهانی مطرح است. این عنصر در صنعت به دو صورت فلز و دی‌اکسیدتیتانیوم استفاده می‌شود. مقاومت بالای دی‌اکسیدتیتانیوم در مقابل بسیاری از عوامل شیمیایی، بستری مناسب برای کاربرد گسترده آن در صنعت را فراهم ساخته است. منبع مهم تولید دی‌اکسیدتیتانیوم کانی ایلمنیت می‌باشد که با جدانمودن آهن و ناخالصی‌های آن به روش لیچینگ می‌تواند به دی‌اکسید تیتانیوم (روتیل مصنوعی) تبدیل شود. تجربیات به عمل آمده نشان می‌دهد که قبل از عمل لیچینگ بهتر است ابتدا اکسیداسیون و به دنبال آن احیاء صورت گرفته و سپس عملیات لیچینگ انجام گیرد. این عمل باعث واکنش‌پذیری بیشتر ایلمنیت در هنگام انحلال می‌شود. بر این اساس، فرایندهای مختلفی برای جداکردن آهن از ایلمنیت و تهیه روتیل مصنوعی حاصل شده است که عبارتند از:

کر- مک‌گی[1]، بنلیت[2]، بچر[3]، ایشیهارا[4]، مارسو[5]، کلمبیا ساوترن[6]، لاپرته[7] و ERMS[۳،۴].

مطالعات انجام شده در مورد ذخایر تیتانیوم در ایران نشان می‌دهد که ناحیه کهنوج از بهترین مناطق دارای ذخیره ایلمنیت می‌باشد. عیار این کانسار ۵/۳٪ و ذخیره آن ۴۳ میلیون تن ایلمنیت بوده و در حال حاضر کنسانتره ایلمنیت با عیار حدود ۴۶/۵ درصد در حال تولید است [۱،۲]. با این وجود، تا به امروز روشی برای تولید دی‌اکسیدتیتانیوم از این کنسانتره تجربه نشده است. از میان فرایندهای موجود برای تولید دی‌اکسیدتیتانیوم، فرایندهای تجاری که بیشترین استفاده را در دنیا داشته‌اند منحصر به دو روش بنلیت و بچر می‌شوندکه سال‌هاست مورد استفاده قرار گرفته و شناخته شده می‌باشند؛ اما اخیراً روشی به نام ERMS ابداع شده که به دلیل مزایای بسیار، مورد توجه قرار گرفته است. این روش که مراحل آزمایشگاهی و نیمه صنعتی را با بررسی بر روی بیش از ۷۵ نوع ایلمنیت از سراسر دنیا با موفقیت پشت سر نهاده، در حال صنعتی شدن است [۶،۸]. از آنجا که این روش در مقایسه با دو روش بنلیت و بچر مزایای بسیاری دارد و با توجه به نیاز مجتمع تیتانیوم کهنوج به انتخاب روشی برای تولید روتیل مصنوعی، در این مقاله به معرفی این روش به عنوان گزینه‌ای مناسب برای تولید روتیل مصنوعی پرداخته و با سایر روش‌های موجود مقایسه می‌گردد.

فرایند ERMS

فرایند ترکیبی تشویه پیشرفته و جداسازی مغناطیسی یا ERMS[8] در سال ۱۹۹۷ توسط شرکت استپک[9] ابداع شد و به دلیل تولید محتوای بسیار بالای دی‌اکسیدتیتانیوم (بیش از ۹۶٪) و پیوسته بودن عملیات (تاکنون هیچ روش تولید روتیل مصنوعی قابلیت اجرا به صورت پیوسته را نداشته است)، توانمندترین روش در تولید روتیل مصنوعی شناخته شده است، شکل (۱) مراحل اصلی این فرایند را در تولید روتیل مصنوعی نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل نشان داده شده فرایند ERMS شامل مراحل اصلی جداسازی مغناطیسی ۱، تشویه، جداسازی مغناطیسی ۲، لیچینگ، فیلتراسیون، شستشو و تکلیس می‌باشد [۵].

جداسازی مغناطیسی ۱: کنسانتره ایلمنیت ابتدا طی یک مرحله جدایش مغناطیسی قرار می‌گیرد که البته انجام این مرحله تأثیر بسزایی در نتیجه نهایی نداشته و تنها می‌تواند کاهش حجم تجهیزات مورد نیاز را به دنبال داشته باشد.

تشویه: مرحله تشویه به صورتی انجام می‌شود که محصول در ناحیه حداکثر خودپذیری مغناطیسی (ناحیه هاشورخورده در شکل ۲) باشد. با کنترل پتانسیل اکسیژن و سایر پارامترهای انتخاب شده، خودپذیری مغناطیسی ایلمنیت می‌تواند تا ۵۰ برابر افزایش یابد در حالی که خودپذیری مغناطیسی سیلیکات و سایر کانی‌های رنگ بر، مانند گارنت بدون تغییر باقی می‌ماند. کنترل پتانسیل اکسیژن به نحوی است که برای ایلمنیتی که در آن نسبت مولی Fe_2O_3/FeO زیاد است، شرایط واکنش احیا و برای ایلمنیت با میزان کم Fe_2O_3/FeO، شرایط واکنش، اکسایش باشد تا محصول در ناحیه حداکثر مغناطیسی قرار گیرد. بزرث[10] و همکارانش، ایشیکاوا[11]، کارنو[12] و پتی[13] نیز عنوان کردند که افزایش خاصیت مغناطیسی زمانی که نسبت Fe_2O_3/FeO در دامنه بین ۱ و ۱/۵۷ باشد، حاصل می‌شود (بخشی از ناحیه هاشورخورده در شکل ۲) [۷].

مزیت این روش در مقایسه با روش‌های دیگر، انجام عملیات تشویه (اکسیداسیون/احیاء) در یک مرحله است به طوری که خودپذیری مغناطیسی افزایش می‌یابد در حالی که روش‌های دیگر طی چند مرحله این کار را انجام می‌دهند [۷].

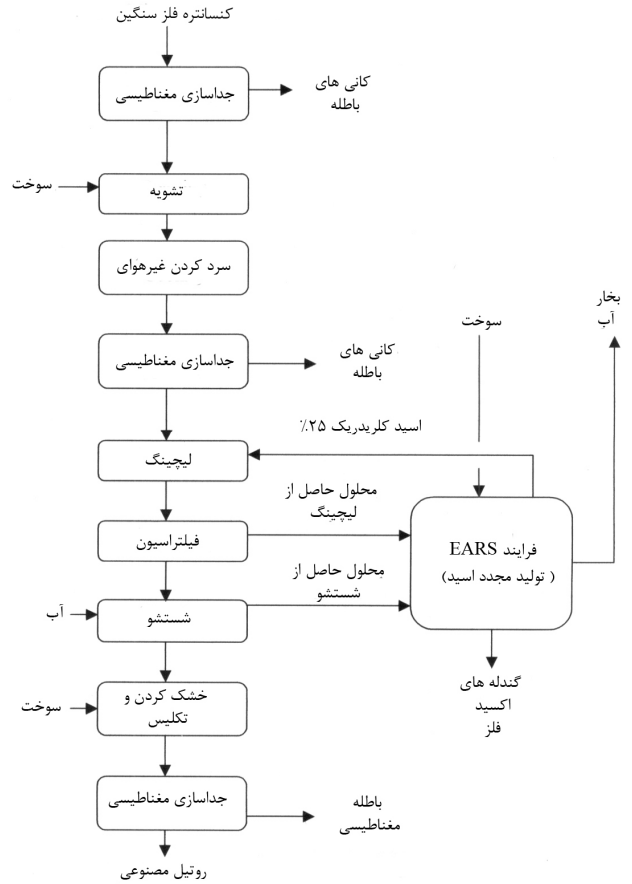
در مرحله تشویه محدودیتی برای نوع سوخت و دستگاه مورد استفاده وجود ندارد. دما معمولاً بین $750-850^{o}C$ و متوسط زمان واکنش بین ۳۰ دقیقه تا ۲ ساعت است [۶].

با کنترل نحوه سرد کردن می‌توان خودپذیری مغناطیسی را افزایش داد، آزمایشات انجام شده نشان می‌دهد که نحوه سرد کردن نمونه‌ها به صورت آنیل[14] (سردکردن آهسته) نسبت به حالت کوانچ[15] (سردکردن سریع) باعث افزایش خودپذیری مغناطیسی می‌شود. انواع مختلف ایلمنیت برای کارایی بهتر، نیاز به شرایط خاص دارند و بنابراین در ابتدا لازم است که مقدار بهینه پارامترها با مدلهای آماری

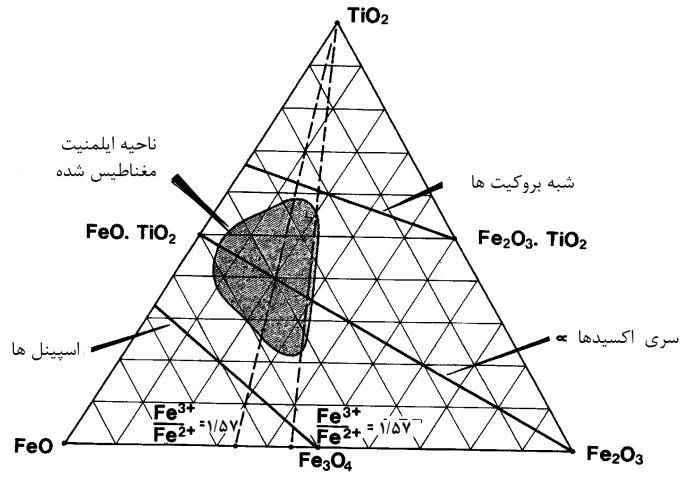
1- Kerr-McGee
2- Benelite
3- Becher
4- Ishihara
5- Murso
6- Columbia Southern
7- Laporte
8- Enhanced Roasting and Magnetic Separation
9- Austpac
10- Bozorth
11- Ishikawa
12- Carnow
13- Petty
14- Anneal
15- Quench

تعیین شوند [۵،۷].

جداسازی مغناطیسی ۲: خواص مغناطیسی ایلمنیت احیاء شده افزایش یافته، از این رو اکثر گانگ باقی‌مانده و ذرات ریز زغال به آسانی و با استفاده از جداکننده مغناطیسی قابل جداسازی هستند. هر نوع کانی گانگ که بعد از این مرحله هنوز در ماده باقی‌مانده است (مانند کرومیت وگارنت) به مرحله لیچینگ می‌رود و در مرحله نهایی جداسازی مغناطیسی در انتهای سیستم، جدا می‌شود [۵].



شکل ۱ـ مراحل اصلی فرایند ERMS [۷]



شکل ۲ـ دیاگرام فازی ایلمنیت [۸]

لیچینگ: برای مرحله لیچینگ اسید کلریدریک نسبت به اسید سولفوریک ترجیح داده می‌شود؛ زیرا محلول پسماند لیچینگ به راحتی قابل بازیابی است و به صورت محصول جانبی ناخواسته باقی نمی‌ماند، بازیابی اسید نیز طی فرایند EARS که توسط استپک ابداع شده است، انجام می‌شود. واکنش‌های اصلی در فرایند لیچینگ به صورت زیر خلاصه می‌شود [۵،۶].

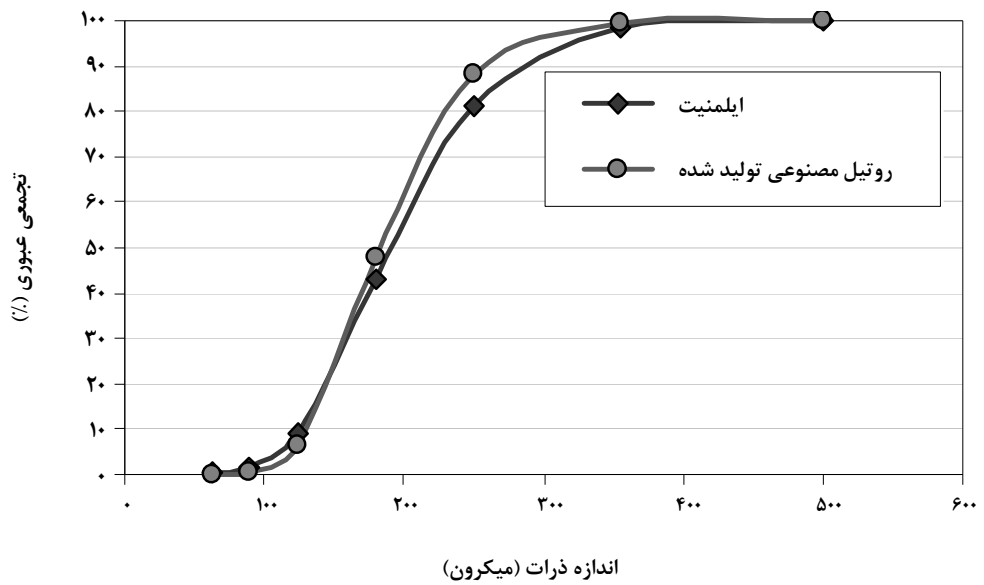
$$FeO.TiO_2 + 2HCl \rightarrow TiO_2 + FeCl_2 + H_2O$$

$$Fe_2O_3.TiO_2 + 6HCl \rightarrow TiO_2 + 2FeCl_3 + 3H_2O$$

کانی‌های گانگ که شامل کلسیم، منیزیم، منگنز، آلومینیوم و... می‌باشند نیز به طور مشابه حل می‌شوند. در روش ERMS، لیچینگ در دمای تقریباً ۱۰۵°C (کمی پایین‌تر از دمای جوش محلول لیچینگ تحت فشار اتمسفر) و در راکتورهای بسترسیال که توسط بخار گرم می‌شوند، انجام می‌شود. در این نوع راکتور، همزدن به صورتی که جریان آرام در راکتور حاکم باشد، انجام می‌شود. در این حالت، تشکیل نرمه بر اثر سایش نیز به حداقل رسانده می‌شود. این امر بسیار مهم است؛ زیرا لازم است روتیل مصنوعی نهایی مورد استفاده در فرایند کلریناسیون حداقل ذرات نرمه در محدوده کمتر از ۹۰ μ را دارا باشد.

بنابراین در عملیات لیچینگ باید حداقل خردایش ذرات را داشته باشیم. شکل (۳) توزیع دانه‌بندی ایلمنیت استفاده شده در این تحقیق و محصول فرایند ERMS را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود طی فرایند لیچینگ حداقل خردایش ذرات اتفاق افتاده است. جدول (۱) آنالیز شیمیایی محصول لیچینگ اسیدی (روتیل مصنوعی) و خوراک را نشان می‌دهد. مشخص است لیچینگ اسیدی اکثر مواد رادیواکتیو و سایر عناصر رنگ‌بر را از ایلمنیت جدا می‌کند. این مواد در فرایند بازیابی مجدد اسید، وارد گندله‌های اکسید آهن می‌شوند[۵،۶].

فیلتراسیون، شستشو و تکلیس: پس از لیچینگ، روتیل مصنوعی با فیلتراسیون جدا شده و پس از شستشو (به منظور حذف اسید باقی‌مانده)، خشک می‌شود. محصول به دست آمده در دمای حدود ۸۰۰°C تحت تکلیس قرار می‌گیرد. دمای تکلیس بستگی به نوع مصرف نهایی روتیل دارد که برای استفاده از این ماده به عنوان خوراک کلریناتور و یا کاربرد به صورت خردشده برای تهیه پیگمنت رنگی متفاوت می‌باشد؛ زیرا رنگ تا حدی بستگی به دمای تکلیس دارد. پس از مرحله تکلیس، دوباره جداکننده مغناطیسی شدت بالا برای جداکردن گانگ‌های مغناطیسی باقی‌مانده (مانند گارنت و کرومیت) استفاده می‌شود[۵،۶].



شکل ۳ـ دانه‌بندی نوعی ایلمنیت و روتیل مصنوعی تولید شده توسط روش ERMS [۵]

جدول ۱ـ آنالیز شیمیایی یک نوع ایلمنیت و روتیل مصنوعی تولید شده [۵]

جزء مورد نظر	ایلمنیت (٪ وزنی)	روتیل مصنوعی (٪ وزنی)
TiO_2	۵۰/۴	۹۷/۳
FeO	۳۴/۱	۰
Fe_2O_3	۱۲/۱	۱/۰۸
Al_2O_3	۰/۵۵	۰/۱۳
SiO_2	۰/۷۶	۰/۷۹
MgO	۰/۶۷	۰/۰۲
MnO	۰/۶۱	۰/۰۱
P_2O_5	۰/۰۱	۰/۰۲
CaO	۰/۰۴	۰/۰۱
Nb_2O_5	۰/۱۱	۰/۲۳
V_2O_5	۰/۲۸	۰/۰۲
ZrO_2	۰/۰۴	۰/۰۱
Cr_2O_3	۰/۰۹	۰/۰۲
Th(ppm)	۴۰	۶
U(ppm)	<۵	<۵
Other	۰/۲۳	۰/۳۸

فرایند EARS: فرایند بازیابی مجدد اسید یا EARS[1] نیز که توسط شرکت استپک ابداع شده، روشی مقرون به صرفه برای تولید مجدد اسید هیدروکلریدریک از محلول پسماند لیچینگ می‌باشد. در این فرایند از محلول پسماند لیچینگ و محلول حاصل از مرحله شستشو، استفاده می‌شود. محصول این فرایند غیر از اسید هیدروکلریدریک (۲۵٪ وزنی) که برای لیچینگ استفاده می‌شود، بخار آب و گندله‌های اکسید آهن می‌باشد. از این رو، مشکل باطله‌های نرم اکسید آهن که در سایر فرایندها وجود دارد در این فرایند ملاحظه نمی‌شود. از گندله‌های اکسید آهن می‌توان به عنوان خوراک کارخانه سینتر در فرآوری فولاد یا در لندفیل استفاده نمود. بدلیل تولید و استفاده مجدد از اسید و همچنین تولید اکسیدهای آهن به صورت گندله (قابل استفاده در صنایع دیگر)، می‌توان نتیجه گرفت که این روش تقریباً هیچ باطله‌ای تولید نمی‌کند که مزیت بسیار خوبی می‌باشد [۵،۶].

مقایسه فرایند ERMS با فرایندهای موجود

همانگونه که عنوان شد فرایندهای بنلیت و بچر فرایندهای مطرح در دنیا در زمینه تولید روتیل مصنوعی می‌باشند. مقایسه این فرایندها با فرایند ERMS از لحاظ شرایط عملیاتی در جدول (۲) آمده است. مشاهده می‌شود که از لحاظ خوراک، روش ERMS هیچ محدودیتی نداشته و نسبت به سایر روش‌ها قادر به جداسازی اکثر ناخالصی‌ها نیز می‌باشد. از لحاظ شرایط عملیاتی نیز در این روش از هر نوع سوختی (جامد/مایع/گاز) می‌توان استفاده نمود. اکسید آهن به صورت گندله تولید شده و نگرانی‌ای نسبت به دفع آن وجود ندارد، همچنین به دلیل تولید مجدد اسید توسط روش EARS، هزینه‌های مربوط به اسید کاهش می‌یابد.

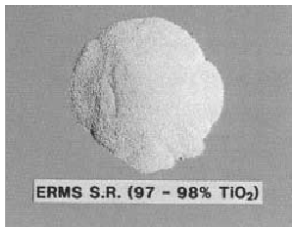
1- Enhanced Acid Regeneration System

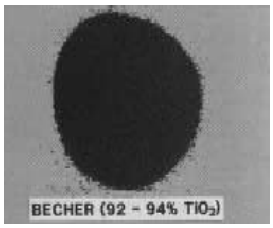
در شکل (۴) روتیل مصنوعی تولید شده از فرایندهای بنلیت، بچر و ERMS مورد مقایسه قرار گرفته است، همانگونه که مشاهده می‌شود؛ روش ERMS محتوای TiO_2 بالاتری نسبت به روش‌های مذکور تولید می‌کند و از آنجا که ناخالصی‌ها به میزان قابل توجهی از بین رفته‌اند، رنگ محصول به دست آمده تفاوت چشمگیری با دو فرایند دیگر دارد.

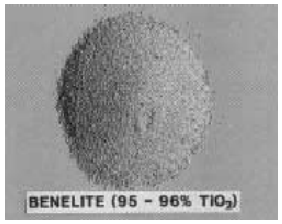
از آنجا که هزینه‌های سرمایه‌ای و درآمد نیز یکی از جنبه های مهم در انتخاب یک روش می‌باشد در جدول (۳) نتایج مقایسه اقتصادی فرایند ERMS با فرایندهای دیگر ارائه شده است. مشاهده می‌شود هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی این روش نسبت به روش‌های موجود بسیار کمتر و از طرفی سود حاصله بیشتر می‌باشد.

جدول ۲ـ مقایسه فرایندهای تولید روتیل مصنوعی [۸]

فرایند	خوراک مورد استفاده	جداسازی ناخالصی‌ها	محدودیت‌ها
ERMS	دامنه وسیع	Mn,Mg,Ca,U+Th,V,Cr	-
بچر	محتوای TiO_2 بالا	مقداری Mn	کمبود زغال مطلوب تولید باطله اکسید آهن
بنلیت	دامنه وسیع	Mg,Ca,U+Th	هزینه اسید تولید باطله اکسید آهن







شکل ۴ـ مقایسه محتوای TiO_2 در سه روش مطرح تولید روتیل مصنوعی [۸]

جدول ۳ـ مقایسه فرایندهای مختلف از نقطه نظر سرمایه و درآمد [۸]

فرایند	هزینه سرمایه‌ای*	هزینه عملیاتی	درآمد	سود
ERMS	۴۵۰	۱۳۰	۴۳۰	۳۰۰
بچر	۵۵۰	۱۵۰	۴۰۰	۲۵۰
بنلیت	۷۵۰	۲۶۰	۴۱۰	۱۵۰

* بر حسب دلار آمریکا به ازای هر تن

به طور خلاصه می‌توان مزایای فرایند ERMS را به این صورت برشمرد:

- توانایی فرآوری انواع مختلف ایلمنیت (ایلمنیت‌های دیرگداز، کنسانتره حاوی کرومیت و سایرکانسارهایی که به سختی فرآوری می‌شوند.)
- فلوشیت ساده، مقرون به صرفه و ریسک تکنیکی پایین
- کاملاً پیوسته بودن
- توانایی استفاده از سوخت‌های جامد، مایع وگازی
- انجام لیچینگ در فشار اتمسفر و راکتورهای بستر سیال
- کوتاه بودن زمان واکنش، (در نتیجه کوچک شدن اندازه تجهیزات بر واحد ظرفیت)
- محصول با کیفیت بسیار بالا (بیش از ۹۶٪ TiO_2)
- شکست کم در ذرات محصول
- اکسیدآهن قابل فروش و به شکل قابل حمل گندله
- هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی پایین
- قابل قبول بودن از لحاظ زیست محیطی بدلیل عدم تولید باطله [۵، ۶، ۷].

نتیجه

مقایسه فرایند ERMS با سایر فرایندهای تجاری موجود برای تولید روتیل مصنوعی نشان می‌دهد که این فرایند مزایای بسیاری از جمله هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی پایین و عیار بالای TiO_2 تولید شده را دارد. با توجه به اینکه در مجتمع تیتانیوم کهنوج تا کنون روشی برای تولید دی‌اکسیدتیتانیوم تجربه نشده است و با توجه به نیاز این مجتمع برای انتخاب روشی مناسب به منظور تولید دی‌اکسیدتیتانیوم، پیشنهاد می‌شود که امکان استفاده از این روش نیز در کنار زمینه‌های موجود مورد بررسی قرار گیرد؛ چرا که در صورت مناسب بودن این روش، علاوه بر بالا بودن عیار دی‌اکسیدتیتانیوم تولیدی، هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی نیز تا حد زیادی کاهش می‌یابد.

مراجع

[۱] وزارت صنایع و معادن، طرح تیتانیوم کهنوج، کتابچه راهنما، ۱۳۸۱.

[2] www.ngdir.ir

[3] Mahmoud, M.H.H. et al, "Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile", Hydrometallurgy, No 73, PP. 99-109, 2004.

[4] Zietsman, J. H., Titanium, University of Pretoria Ltd, Chapter 1,2004.

[5] Walpole, E.A., Winter, J.D., "The Austpac ERMS and EARS Process for the Manufacture of High-Grade Synthetic Rutile by the Hydrochloric Acid Leaching of Ilmenite", Austpac Resources N.L.,October 2002.

[6] Walpole, E.A., "Synthetic Rutile Production from Murray Basin Ilmenite by the Austpac ERMS Process", Austpac Resources N.L., Murray Basin Mineral Sands Conference, April 1999.

[7] Walpole, E.A., "Improved Process for Separating Ilmenite", Australian patent 649441, Almeth Pty Ltd and Austpac Technology Pty Ltd, September 1994.

[8] Turbott, M., "ERMS Synthetic Rutile:Ultra High-Grade Feedstock for the TiO_2 Industry", Austpac Resources N.L., Sydney Mining Club, June, 2002.