





دانشگاه تهران
دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

مطالعه انواع فرایندهای تولید فروتیتانیوم و پارامترهای موثر بر آنها

گزارش پروژه بهینه سازی و تولید فروتیتانیوم از سرباره حاصل از ذوب کنسانتره تیتانیوم

نام دانشجو:

محمد مهدی پیروی

استاد راهنما:

دکتر شهرام رایگان

دکتر مهدی پورعبدلی

آبان ۱۴۰۱

چکیده

در گزارش حاضر فروتیتانیوم، مواد اولیه تولید آن، کاربردها و انواع روش‌های تولید آن مورد مطالعه قرار گرفت و پارامترهای موثر در تولید فروتیتانیوم بررسی شد. فروتیتانیوم نوعی فروآلیاژ بوده که عمدتاً متشکل از آهن و تیتانیوم است. حداقل درصد وزنی تیتانیوم در فروتیتانیوم ۲۰٪ و حداکثر درصد وزنی آن ۷۵٪ است. عمده‌ترین روش صنعتی تولید فروتیتانیوم از کنسانتره روش احیای آلومینوترمی است. عوامل موثر بر فرآیند احیای آلومینوترمی که مورد اشاره قرار گرفته‌اند عبارتند از: مقدار عامل احیاکننده، گدازآور (کمک ذوب)، عامل گرم‌زایی، اندازه ذرات احیاکننده و اثر پیش‌گرم کردن. همچنین ویژگی‌های سرباره و آلیاژ مطالعه شد و نشان داده شد که برخی از ذرات آلیاژ با محتوای مختلف به طور پراکنده در بین سرباره توزیع می‌شوند و سرباره از سه فاز مختلف تشکیل شده است. مصرف آلومینوم در فرآیند آلومینوترمی بررسی شد. مصرف آلومینوم در تولید فروتیتانیوم از طریق احیای آلومینوترمی معمولاً در فرآیندهای صنعتی بسیار بالاتر از نیاز استوکیومتری است. تجزیه و تحلیل ترموشیمیایی فرآیند نیز انجام شد.

کلمات کلیدی: آلیاژ فروتیتانیوم، آلومینوترمی، سرباره تیتانیا، سنگ معدن ایلمنیت، احیا.

۱- مقدمه.....	۶
۲- فرآیندهای تولید فروتیتانیم.....	۱۵
۱-۲- فرآیند احیای کربوترمی.....	۱۶
۲-۲- فرآیند احیای آلومینوترمی.....	۱۶
۳-۲- فرآیند FFC.....	۲۱
۳- مروری بر مطالعات انجام شده.....	۲۳
۱-۳- مطالعه موردی اول.....	۲۳
۲-۳- مطالعه موردی دوم.....	۲۶
۳-۲-۳- احیای آلومینوترمی و ویژگی‌های فاز سرباره / آلیاژ.....	۳۰
۳-۳- مطالعه موردی سوم.....	۳۵
۴-۳- مطالعه موردی چهارم.....	۳۶
۳-۴-۱- تولید صنعتی فروتیتانیوم.....	۳۷
۳-۴-۲- بهینه سازی مصرف آلومینیوم.....	۴۱
۳-۵- حذف سیلیس از سرباره تیتانیا.....	۴۳
۴- عوامل موثر بر فرآیند احیای آلومینوترمی.....	۴۵
۴-۱- اثر مقدار عامل احیا کننده (آلومینیوم).....	۴۵
۴-۲- اثر افزودن گدازآور (CAO).....	۴۷
۴-۳- اثر عامل گرمزایی.....	۴۹
۴-۴- اثر اندازه ذرات احیا کننده.....	۵۰
۴-۵- اثر پیش گرم کردن بار.....	۵۱
۵- روش تحقیق.....	۵۲
۵-۱- فرآیند حذف سیلیس از سرباره تیتانیا.....	۵۳
۵-۱-۱- مواد اولیه.....	۵۳
۵-۱-۲- روش انجام آزمایش.....	۵۵

- ۵-۲- فرآیند احیای آلومینوترمی سرباره تیتانیا ۵۶
- ۵-۲-۱- مواد اولیه ۵۶
- ۵-۲-۲- ابزار و تجهیزات مورد استفاده برای انجام آزمایش ۵۶
- ۵-۲-۳- روش انجام آزمایش ۵۶
- ۶- نتایج و بحث ۵۸
- ۶-۱- نتایج حذف سیلیس از سرباره تیتانیا با لیچینگ در محلول سدیم هیدروکسید ۵۸
- ۷- نتیجه‌گیری ۵۹
- منابع و مراجع: ۶۱

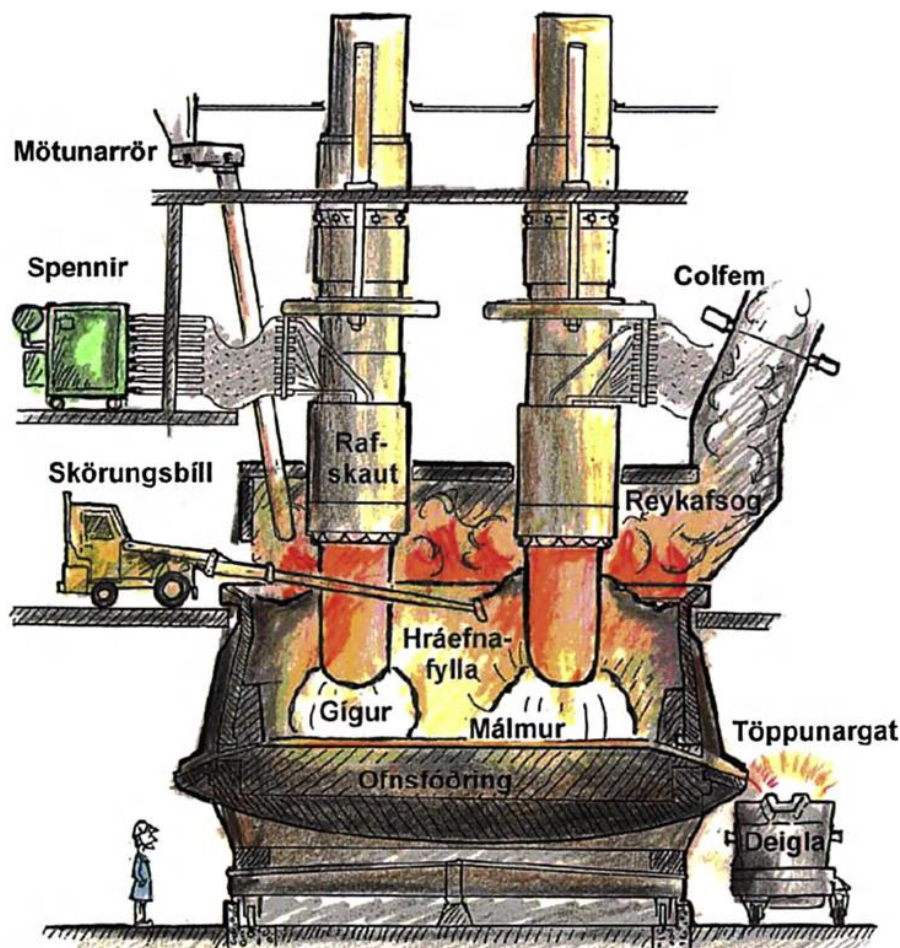
مقدمه

فروآلیاژها آلیاژهای حاوی عناصری هستند که در آهن مذاب کم و بیش محلول می‌باشند. افزودن این آلیاژها به آهن مذاب باعث بهبود خواص چدن و فولاد می‌شود [۱]. تولید فروآلیاژها بخش مهمی از زنجیره تولید بین معدن و متالورژی فولاد و آلیاژها است. وظیفه اصلی صنعت فروآلیاژها بازیابی اولیه (احیا) فلزات مورد نیاز از مواد معدنی طبیعی است. از آنجا که سنگ معدن شامل مواد معدنی غیر فلزی (گانگ) است، باید با یک یا چند روش متوالی (جداسازی گرانشی، مغناطیسی، الکتریکی و شناورسازی، یا در برخی موارد با روش‌های شیمیایی) برای تولید کنسانتره‌های معدنی مفید غنی شوند که مقدار فلز در مقایسه با سنگ معدن در آن بسیار بیشتر است. این امر امکان تولید آلیاژهای درجه بالاتر با مقدار بیشتر عناصر اصلی و مقدار کمتری از عناصر ناخالصی (معمولاً فسفر، گوگرد و فلزات غیرآهنی) را می‌دهد و مصرف انرژی و هزینه‌های تولید را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد.

دلایل متعددی برای استفاده از آلیاژهای آهن برای افزودن عناصر لازم وجود دارد. ممکن است بدست آوردن عنصر آلیاژی به شکل خالص دشوار باشد و اگر هدف آن افزودن مجدد آن به مذاب فولاد باشد، پالایش آن (از آهن) منطقی به نظر نمی‌رسد. مثلاً ممکن است در دمای فولادسازی به صورت چگال پایدار نباشد. عنصر آلیاژی به تنهایی ممکن است تمایل زیادی به ترکیب با اکسیژن یا نیتروژن داشته باشد، که منجر به اکسیداسیون زودرس آن قبل از استفاده می‌شود. در نهایت، هزینه ۱ kg عنصر آلیاژی در شکل فروآلیاژ آن، چندین برابر هزینه شکل خالص آن است.

فروآلیاژها معمولاً در دو گروه طبقه‌بندی می‌شوند: فروآلیاژهای عمده (تولید شده در مقادیر زیاد) و فروآلیاژهای جزئی (تولید شده در مقادیر کمتر، اما از اهمیت بالایی برخوردارند). فروآلیاژهای عمده منحصر در فولادسازی و ریخته‌گری فولاد یا چدن استفاده می‌شود، در حالی که استفاده از فروآلیاژهای جزئی (ویژه) بسیار متنوع‌تر است. حدود ۸۵٪ تا ۹۰٪ از کل فروآلیاژها در فولادسازی استفاده می‌شود؛ فروآلیاژهای باقی مانده برای آلیاژهای غیرآهنی (به عنوان مثال، آن‌هایی که بر پایه نیکل یا تیتانیوم هستند) و صنایع شیمیایی استفاده می‌شود.

امروزه تقریباً تمام فروآلیاژها در کوره‌های قوسی غوطه‌ای (شکل ۱-۱) تولید می‌شوند، جایی که مواد اولیه (سنگ معدن)، مواد احیاکننده (کک، فروآلیاژهای مبتنی بر سیلیسیم، آلومینیوم)، افزودنی‌های آهن (سنگ آهن یا ضایعات فولاد) و کمک ذوب (آهک، منیزیم، دولومیت، سنگ آهک، فلئوئوریت و غیره) بارگیری شده و ذوب می‌شوند و به دنبال آن تخلیه سرباره و فلز انجام می‌گردد [۲].



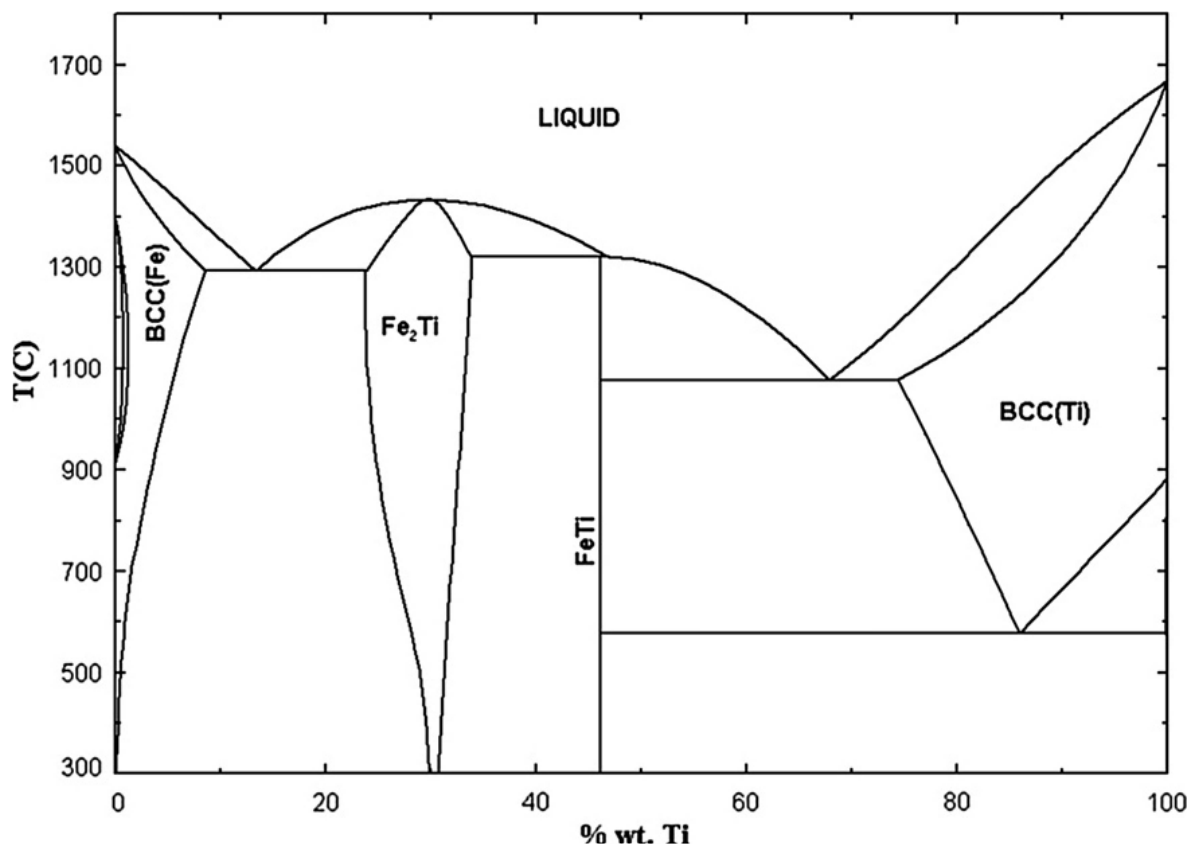
شکل ۱-۱ برداشت کلی هنری از فرایند مدرن کوره قوسی غوطه‌ای [۲].

تیتانیوم خالص فلزی به رنگ سفید نقره‌ای است و در حالت خالص داکتیل بوده و به آسانی شکل داده می‌شود. شعاع اتمی آن 0.145 nm برای عدد همسایگی ۶ در شبکه بلوری است. دو ساختار بلوری از تیتانیوم شناخته شده است، تیتانیوم α که تا دمای 882°C پایدار و دارای شبکه هگزاگونال فشرده با پارامترهای شبکه $a = 2.951 \text{ \AA}$ و $c = 2.951 \text{ \AA}$ است. بالای 882°C تیتانیوم α تبدیل به تیتانیوم β می‌شود که دارای شبکه مکعبی مرکزدار (bcc) است. پارامتر شبکه تیتانیوم β (در دمای 900°C) $a = 3.3065 \text{ \AA}$ است [۳]. تیتانیوم به خاطر مقاومت به خوردگی عالی (تقریباً به مقاومت پلاتین) و نسبت

استحکام به وزن بالا معروف است. نقطه ذوب نسبتاً بالا (1668°C) این فلز را به عنوان یک فلز دیرگداز مطرح کرده است. تیتانیوم یک تثبیت کننده کاربید قوی است که برای جلوگیری از خوردگی مرزدانه‌ای در فولاد زنگ نزن آستنیتی استفاده می‌شود. علاوه بر این، ویژگی‌های سخت شدن فولاد کروم ساده را بهبود می‌بخشد. خاصیت اکسیژن‌زدایی تیتانیوم از Al و Zr کمتر بوده ولی از Si و Mn بسیار بیشتر است، مزیت دیگر تیتانیوم نسبت به سایر اکسیژن‌زداها مثل زیرکونیم و آلومینیوم این است که محصولات احیای تیتانیوم دارای نقاط ذوب پایین هستند و به آسانی وارد سرباره می‌شوند. تیتانیوم بوسیله پیوند با نیتروژن به شکل ترکیبات غیر قابل حل، اثرات نیتروژن بر روی فولاد را خنثی می‌کند. افزودن تیتانیوم هم‌چنین موجب کاهش جدایش در بخش بالایی شمش در ریخته‌گری شده و بازده فرآیند ریخته‌گری را افزایش می‌دهد. تیتانیوم به عنوان عنصر آلیاژی مستقل بکار برده نمی‌شود، اما به طور گسترده در ترکیب با سایر عناصر بکار گرفته می‌شود [۳،۴].

فروتیتانیوم نوعی فروآلیاژ (از نوع جزئی) است که عمدتاً متشکل از آهن و تیتانیوم است. این آلیاژ حاوی حداقل درصد وزنی تیتانیوم ۲۰٪ و حداکثر درصد وزنی تیتانیوم ۷۵٪ است [۶]. آلیاژهای FeTi به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف استفاده می‌شوند که شامل فولاد، خودرو، هواضا و بیومکانیک است [۷]. فروتیتانیوم در مقایسه با تیتانیوم خالص از قابلیت حلالیت بهتر (نقطه ذوب پایین و چگالی بالاتر) و قیمت پایین تر برخوردار است [۸]. از آنجا که فروتیتانیوم نسبت به گوگرد، کربن، اکسیژن و نیتروژن واکنش زیادی نشان می‌دهد، معمولاً از آن برای حذف ناخالصی‌های موجود در فولاد مذاب استفاده می‌شود [۹]. تمایل تیتانیوم به اکسیژن به طور قابل ملاحظه‌ای از کربن بیشتر است، بنابراین فولاد باید قبل از افزودن فروتیتانیوم به طور موثر اکسیژن زدایی گردد. فروتیتانیوم فقط در حالت‌های خاص برای اکسیژن زدایی بکار برده می‌شود. هم‌چنین فروتیتانیوم برای حذف نیتروژن و برای پیوند با سولفور بکار برده می‌شود. علاوه بر این، فروتیتانیوم می‌تواند به عنوان ماده افزودنی حاوی عنصر آلیاژی Ti به منظور تهیه فولاد با استحکام بالاتر، مقاوم در برابر خوردگی، مقاوم در برابر حرارت و سایر ویژگی‌های برجسته عمل کند. در تولید فولادهای آستنیتی نیکل-کروم زنگ نزن، فروتیتانیوم به منظور حذف مقادیر کم کربن موجود (پایدار سازی کربن) افزوده می‌شود [۴،۹،۱۰]. فروتیتانیوم، ماده معروف ذخیره کننده هیدروژن و اکسیدکننده است [۱۱]. طبق نمودار فازی دوتایی Fe-Ti (شکل ۱-۲)، حلالیت متقابل دو فلز در یکدیگر در دمای بالاتر از 600°C نسبتاً زیاد است و می‌توانند دو ترکیب بین فلزی، Fe_2Ti و FeTi را تشکیل دهند. آن‌ها هم‌چنین می‌توانند سه مخلوط یوتکتیک ایجاد کنند. یکی بین فریت و Fe_2Ti ، دوم بین Fe_2Ti و FeTi و سوم بین FeTi و Ti [۱۲]. آلیاژ Fe-Ti حاوی ۷۰٪ تیتانیوم و ۳۰٪ آهن در نقطه یوتکتیک سیستم، با نقطه ذوب 1085°C تشکیل گردیده، بنابراین به عنوان Fe-Ti یوتکتیک شناخته می‌شود. این دما بسیار کمتر از دمای

فولادسازی است و تیتانیوم فلزی با ذوب شدن آلیاژ Fe-Ti می‌تواند با سرعت بیشتری از طریق ذوب و انحلال به فولاد وارد شود. بنابراین Fe-Ti یوتکتیک به عنوان گزینه مورد استفاده در ساخت فولاد مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳]. ترکیب فروتیتانیوم طبق استاندارد GOST در جدول ۱-۱ و طبق استاندارد ASTM در جدول ۲-۱ نشان داده شده است. همچنین ترکیب شیمیایی تکمیلی فروتیتانیوم طبق استاندارد ASTM در جدول ۳-۱ آورده شده است [۱۴]. فروتیتانیوم بسته به ترکیب آن، ممکن است دارای $Mn > 0.08\%$ ، $Cr > 0.02\%$ تا 0.15% Zr و 0.05% تا 0.03% Sn باشد. سازندگان مختلف آلیاژها ترکیبات دیگر را در نیز صورت تقاضا تولید می‌کنند [۲].



شکل ۲-۱ نمودار حالت تعادل سیستم Ti-Fe [۲].

جدول ۱-۱: ترکیب فروتیتانیوم طبق استاندارد GOST ۱۷۶۱-۹۱، wt% [۱۴]

Cu	Mo	V	S	P	C	Si	Al	Ti	آلیاژ
ماکزیمم									
۰/۲	۰/۶	۰/۶	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۲	۰/۵	۵	۶۸-۷۵	FeTi70Si05
۰/۳	۲	۱/۸	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۳	۰/۸	۴	۶۸-۷۵	FeTi70Si08
۰/۳	۲/۵	۲/۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۳	۰/۵	۵	۶۵-۷۵	FeTi70Si05V
۰/۴	۲/۵	۳	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۴	۱	۵	۶۸-۷۵	FeTi70Si1
۲	۰/۲	۰/۴	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۲	۵	۸	۲۸-۴۰	FeTi35Si5
۲	۰/۵	۰/۸	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۲	۷	۹	۲۸-۴۰	FeTi35Si7
۳	۱	۱	۰/۰۷	۰/۰۷	۰/۲	۸	۱۴	۲۸-۴۰	FeTi35Si8
۰/۴	۰/۴	۰/۸	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۱۲	۴	۸	۲۸-۳۷	FeTi30
			۰/۰۳	۰/۰۸	۱	۵-۳۰	۵-۲۵	۲۰-۳۰	FeTi20

جدول ۲-۱: ترکیب شیمیایی آلیاژهای تجاری فروتیتانیوم طبق استاندارد ASTM [۱۴]

ترکیب wt%

آلومینیوم ماکزیمم	کربن ماکزیمم	سیلیسیم ماکزیمم	تیتانیوم	درجه
۰/۵	۰/۱۵	۰/۲۵	۶۵/۰-۷۵/۰	A
۵/۰	۰/۲۰	۰/۲۵	۶۵/۰-۷۵/۰	B
۸/۰	۰/۱۵	۵/۰	۳۵/۰-۴۵/۰	C
۸/۰	۵/۰	۵/۰	۱۵/۰-۲۵/۰	D

جدول ۳-۱: ترکیب شیمیایی تکمیلی فروتیتانیوم طبق استاندارد ASTM [۱۴]

ترکیب wt%																	درجه
N	B	Zr	Zn	Sn	Bi	As	Pb	V	Co	Cu	Mo	Ni	Cr	S	P	Mn	
۰/۱۵	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۰۵۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۵	۰/۲۰	۰/۱۵	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۱/۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۰/۵۰	A
۰/۲۰	۰/۰۲۰	۰/۵۰	۰/۰۲۰	۰/۰۵۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۰۳۰	۱/۵	۰/۰۵۰	۰/۲۰	۰/۲۵	۰/۰۵۰	۱/۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۱/۵	B
۰/۲۰	۰/۰۲۰	۰/۵۰	۰/۰۲۰	۰/۰۵۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۰۳۰	۱/۵	۰/۰۵۰	۰/۲۰	۰/۲۵	۰/۰۵۰	۱/۰	۰/۰۵۰	۰/۱۰	۱/۵	C
۰/۲۰	۰/۰۲۰	۰/۵۰	۰/۰۲۰	۰/۰۵۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۰۵۰	۱/۵	۰/۰۵۰	۰/۲۰	۰/۲۵	۰/۰۵۰	۱/۰	۰/۰۵۰	۰/۱۰	۱/۵	D

فروتیتانیوم عمدتاً یک محصول وارداتی بوده و بهترین تولید کننده این محصول کشور اتریش است. اما روسیه، هند، ایالات متحده آمریکا، کانادا، آلمان و چین از مهمترین منابع تامین هستند. بازار جهانی فروتیتانیوم ۲۳۷/۷ میلیون دلار در سال ۲۰۲۰ ارزش گذاری شده است و انتظار می‌رود تا پایان سال ۲۰۲۶ به ۳۲۹ میلیون دلار برسد. دو درجه اصلی فروتیتانیوم وجود دارد که اولین آن‌ها تقریباً ۳۵٪ تیتانیوم و درجه دوم تقریباً ۷۰٪ تیتانیوم دارد. درجه ۳۵٪ از طریق واکنش احیای آلومینوترمی تولید می‌شود. در حال حاضر، فروتیتانیوم ۷۰٪ (تولید شده با ذوب قراضه آهن و تیتانیوم در کوره القایی) ۶۸،۵۷٪ از مصرف جهانی را در سال ۲۰۱۸ تشکیل می‌دهد. از نظر قیمت، فروتیتانیوم ۷۰٪ دارای قیمت فروش بسیار بالاتر از انواع دیگر است. در سال ۲۰۱۷، متوسط قیمت یک تن فروتیتانیوم ۷۰٪ حدود ۴۳۸۱ دلار آمریکا بود. بازیگران اصلی بازار شرکت‌های Global Titanium، AMG Superalloys UK، Arconic، Metalliage، VSMPO، Bansal Brothers، ZTMC، Cronimet، Mottram، Kluchevskiy Ferroalloy Plant، AVISMA، OSAKA Titanium، Heng Jinzhou Guangda Ferroalloy، Guotai Industrial و غیره هستند [۱۵]. در جدول ۴-۱ قیمت روز فروتیتانیوم تولید شده در شرکت Jinzhou Guangda Ferroalloy واقع در استان لیائونینگ چین آورده شده است.

جدول ۴-۱: قیمت معامله فروتیتانیوم Jinzhou Guangda Ferroalloy در ۹ آگوست ۲۰۲۱ [۱۶]

محصول	قیمت	مشخصات	واحد
فروتیتانیوم پایین	۲۳۰۰-۲۳۵۰	۳۰٪	U.S. dollars /Ton
فروتیتانیوم متوسط	۲۳۱۰-۲۳۵۰	۴۰٪	U.S. dollars /Ton
فروتیتانیوم بالا	۵۵۲۰-۵۶۹۰	۷۰A	U.S. dollars /Ton
فروتیتانیوم بالا	۵۰۹۰-۵۲۶۰	۷۰B	U.S. dollars /Ton

مواد اولیه تولید Fe-Ti عبارتند از ایلمنیت (FeO.TiO_2)، روتیل (TiO_2) لوکوکسن ($\text{TiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$)، پروسکیت (CaO.TiO_2)، وانادیوم-تیتانیوم مگنتیت (VTM)، کنسانتره‌های سرباره حاوی تیتانیا بالای تولید شده از ایلمنیت (تولید شده توسط فرایند ESCM) و قراضه تیتانیوم [۸،۱۷]. به دلیل در دسترس بودن روزافزون قراضه تیتانیوم، از این ماده نیز به میزان فزاینده‌ای برای تولید Fe-Ti استفاده می‌شود [۱۷]. مهم‌ترین و متداول‌ترین ماده معدنی تیتانیوم، ایلمنیت (FeTiO_3) است که ماده معدنی طبیعی، فراوان و از نظر اقتصادی مهم است. ایلمنیت محلول‌های جامدی با ژکلیت (MgO.TiO_2) و هماتیت (Fe_2O_3) تشکیل می‌دهد. سنگ‌های ایلمنیت، تیتانومگنتیت و تیتانیوم-زیرکونیوم از اهمیت بالایی در صنعت فروتیتانیوم برخوردارند [۱۴]. آن‌ها معمولاً تحت غنی سازی گرانشی (جداسازی) و روش‌های مغناطیسی و

شناور قرار می‌گیرند. ترکیب شیمیایی کنسانتره‌های تیتانیوم مورد استفاده برای ذوب فروتیتانیوم در جدول ۵-۱ آمده است [۲].

جدول ۵-۱: ترکیب شیمیایی کنسانتره‌های رایج تیتانیوم، %wt [۲]

S	V ₂ O ₅	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe _{tot}	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	کنسانتره سنگ معدن
۰/۰۴-۰/۰۵	۰/۱-۰/۳	۰/۵-۱	۰/۶-۱/۶	۱/۵-۳	۱-۳	~۳۳/۵	~۲۶/۵	۵۲-۶۳	ایلمنیت
									ایلمنیت از
۰/۴	۰/۲۲	۰/۶۸	۲/۵۲	۲/۵۵	۲/۱۶	۳۶/۵	-	۴۴/۳	تیتانومگنتیت
-	۰/۲	۰/۷۷	۰/۶	۶/۱۲	۲/۶	۲۰/۴	-	۵۹/۸	آهن-تیتانات

کنسانتره‌های ایلمنیت به طور معمول ۹۶٪ تا ۹۸٪ ایلمنیت دارند (معادل ۵۰٪ تا ۶۵٪ TiO₂) و حداکثر حاوی ۲۰٪ تا ۲۵٪ S هستند. این برای ساخت فروتیتانیوم استاندارد بسیار زیاد است، بنابراین کنسانتره‌ها در کوره دوار با دمای ۶۰۰°C تا ۸۰۰°C تشویه (roast) می‌شوند. فرآیند تشویه کردن همچنین منجر به اکسیداسیون FeO و تشکیل Fe₂O₃ می‌شود. این باعث از بین رفتن ساختار ایلمنیت و بهبود حصول تیتانیوم می‌شود [۲]. در بعضی موارد، از مواد حاوی مقدار اندک اکسید تیتانیوم نیز استفاده می‌شود (به عنوان مثال، لجن قرمز حاوی >۲۰٪ TiO₂) [۱۸].

در ایران معدن کهنوج واقع در ۲۵ کیلومتری جنوب شهرستان کهنوج از توابع استان کرمان با متوسط عیار تیتانیوم حدود ۳/۷ درصد و در مساحتی حدود ۳/۲ کیلومتر مربع با عمق کانسارهای بالغ بر ۱۰ متر و ذخیره‌ی قطعی ۴۴ میلیون تن یکی از بزرگترین معادن تیتانیوم و دارای بیشترین ذخایر تیتانیوم در خاورمیانه است. کانی اصلی این معدن ایلمنیت، مگنتیت و ایادیوم است. معدن تیتانیوم کهنوج در سال ۱۳۵۴ شناسایی و مطالعه آن تا سال ۱۳۶۷ ادامه داشت و در حال حاضر گزارش تست‌های تکنولوژی واحد کنسانتره آن ارائه شده است. این ثروت بی‌نظیر می‌تواند در معادلات عرضه و تقاضای جهانی تیتانیوم نقش تعیین کننده ایفا کند. جدول ۶-۱ آنالیز شیمیایی کنسانتره‌های ایلمنیت ایران و سایر کشورها را نشان می‌دهد [۱۹].

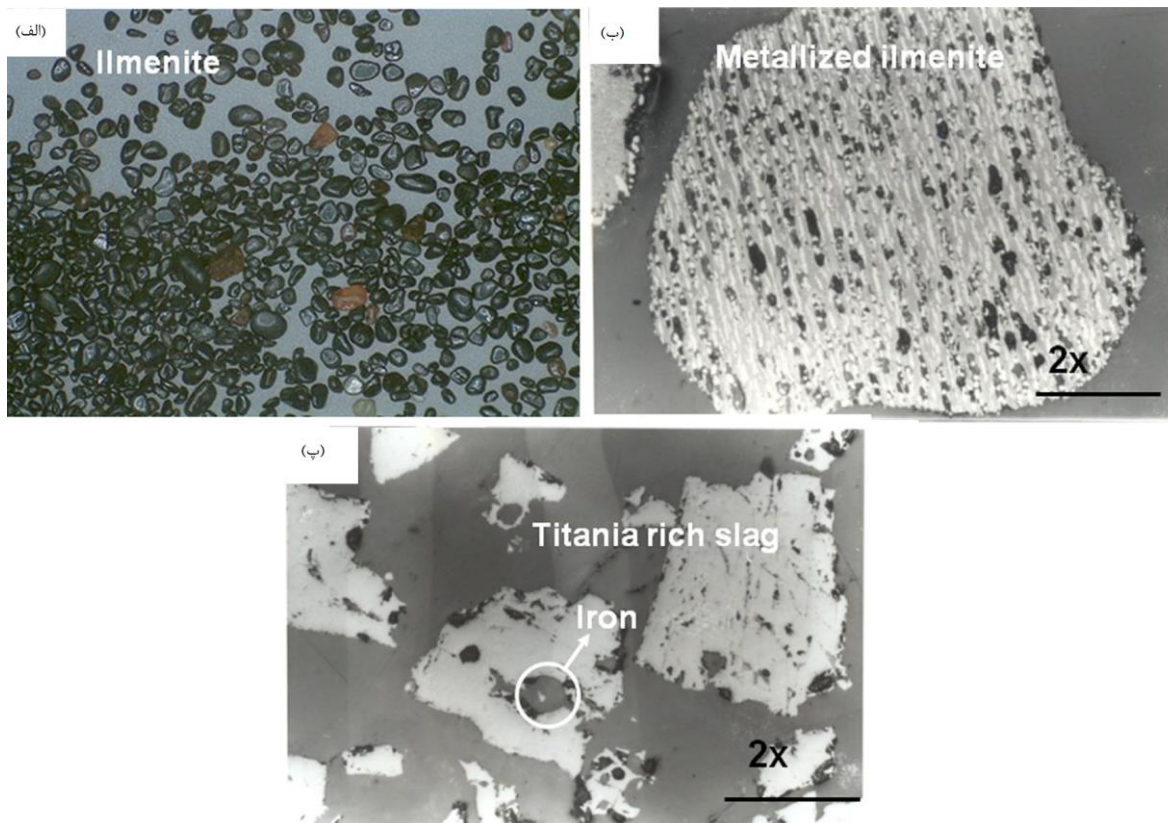
جدول ۱-۶: آنالیز شیمیایی کنسانتره‌های ایلمنیت ایران و سایر کشورها [۱۹]

کرب	نروژ	امریکا	روسیه	مالزی	استرالیا	هندوستان	ایران	ترکیب
۳۴/۳	۴۳/۵	۴۴/۶	۴۸/۸	۵۱/۹	۵۲/۹	۵۹/۹	۴۷/۴	TiO ₂
۲۷/۵	۳۲/۶	۳۶/۷	۴۵/۹	۳۸/۸	۳۰/۸	۹/۳	۳۴/۲	FeO
۲۵/۲	۱۳/۸	۸/۲	-	۵/۳	۱۱/۹	۲۵/۲	۱۰/۶	Fe ₂ O ₃
3/4	۴/۰	۴/۰	۳/۳	۰/۴	-	۰/۷	۲	SiO ₂
۳/۵	۱/۳	۳/۲	۰/۵	۱/۵	۰/۲۵	۱/۶	۱/۳	Al ₂ O ₃
۰/۰۱۵	۰/۰۳	۰/۰۴	-	۰/۰۲	-	۰/۱۸	۰/۱۵	P ₂ O ₅
۳/۱	۳/۹	۲/۶	۱/۳	۰/۰۸	۰/۵۴	۰/۹۵	۱	MgO
۰/۹	۰/۶	۰/۸	۱/۱	۰/۱	-	۰/۱	۱	CaO
-	۰/۰۱	۰/۰۱	-	۰/۲۲	-	۰/۱۷	-	Nb ₂ O ₅
۰/۱۶	۰/۴	۰/۳۲	-	۰/۸	۱/۷۷	۰/۴۸	۱/۷	MnO
۰/۱	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	-	۰/۰۱۵	۰/۱۴	۰/۱۳	۰/۰۳	Cr ₂ O ₃
۰/۲	۰/۲۳	۰/۱۲	-	۰/۰۳	۰/۱۶	۰/۲۵	۰/۳	V ₂ O ₅
۰/۳	-	-	-	-	-	-	-	S
۰/۳۵	-	-	-	-	-	-	-	Na ₂ O+K ₂ O

سرباره تیتانیا بالا نیز به عنوان ماده اولیه برای تولید TiO₂ و FeTi استفاده می‌شود. سرباره تیتانیا بالا با ذوب ایلمنیت (FeO.TiO₂) به دست می‌آید. ترکیب سرباره حاصل از ذوب بستگی به ترکیب ماده معدنی مورد استفاده برای تهیه سرباره، یعنی ایلمنیت دارد [۲۰]. افزایش درجه تیتانیوم در ایلمنیت با احیای کربوترمی برای حذف اکسید آهن انجام می‌شود. می‌توان آن را با احیای حالت جامد در حدود ۱۲۰۰ °C، جایی که روتیل مصنوعی تولید می‌شود، یا در حالت کاملاً مذاب بالای ۱۶۰۰ °C که سرباره تیتانیا بالا با آهن خام به عنوان یک محصول جانبی تولید می‌شود انجام داد [۲۱]. در مذاب ایلمنیت، اکسید آهن با یک احیاکننده کربنی مناسب به آهن فلزی احیا و منجر به تولید سرباره تیتانیای بالا حاوی حدود ۹۵٪- TiO₂ می‌شود. احیاکننده استفاده شده یک ماده کربنی مانند آنتراسیت، کک نفتی، کک متالورژی و غیره است [۲۲]. فرآیند ذوب ایلمنیت یک مورد غیرمعمول است که سرباره محصول اصلی است و محصول جانبی آن یک ماده اولیه ارزشمند برای به دست آوردن آهن خام و سایر اجزای فلزی است [۲۱]. پورعبدلی و همکاران [۲۳] کنسانتره ایلمنیت را در فرآیند (ESCM) ذوب کرده و سرباره غنی از TiO₂ و آهن خام تولید کردند. همچنین وانگ و همکاران [۲۴] با استفاده از ماسه آهن دار (Iron-sand) که نوعی سنگ معدن تیتانومگنتیت است؛ توسط فرآیندهای احیای مستقیم (DR، کوره دوار) و جداسازی مذاب (MS، کوره الکتریکی) کنسانتره آهن و سرباره غنی از TiO₂ تولید کردند. آویشک^۱ و همکاران [۲۰] نیز سرباره تیتانیا بالا را با استفاده از یک بوته مولیبدن در داخل کوره القایی سنتز کردند. از سرباره تهیه شده عمدتاً در

^۱ Avishek Kumar Gupta

تولید TiO_2 با حل شدن در اسید هیدروسولفوریک یا کلر دهی استفاده می‌شود [۲۵]. فناوری تولید فروتیتانیوم مبتنی بر سرپاره به دلیل تولید ضایعات کم، هزینه شیمیایی پایین و محتوای بالای تیتانیوم، جذاب است و برای جایگزینی فناوری معمول تولید مناسب است [۲۶]. در شکل ۳-۱ (الف) تصویر ایلمنیت و در ۳-۱ (ب) و ۳-۱ (پ) تصویر ایلمنیت و سرپاره غنی از تیتانیا در میکروسکوپ نوری قابل مشاهده است.



شکل ۳-۱ (الف) تصویر ایلمنیت (ب) تصویر میکروسکوپ نوری ایلمنیت (پ) سرپاره غنی از تیتانیا [۲۷].

فرآیندهای تولید فروتیتانیم

در حال حاضر، عمده‌ترین روش‌ها برای تولید صنعتی فروتیتانیم (FeTi)، فرآیندهای احیای متالوترمی و ذوب مجدد است [۲۸،۲۹]. فروتیتانیم به طور سنتی با احیای کربوترمی، سیلیکوترمی و آلومینوترمی سنگ معدن و کنسانتره اکسید یا ذوب ضایعات آهن و تیتانیوم در دمای بالا تولید می‌شود [۱۱،۱۷]. روش دیگر استفاده از فرآیند الکترولیز FFC در نمک مذاب (عمدتاً از نمک مذاب CaCl_2 به عنوان الکترولیت استفاده شده است) می‌باشد [۶،۱۷]. جدول ۱-۲ نتایج تحقیقات اخیر در زمینه تولید آلیاژهای فروتیتانیم شامل مواد اولیه، روش‌ها و محتویات فروتیتانیم را نشان می‌دهد [۳۰].

جدول ۱-۲: نتایج تولید فروتیتانیم در تحقیقات مختلف [۳۰]

مرجع	اجزا، محتویات و روش‌ها	موارد
[۱۷]	FeTiO_3 : TiO_2 , TiO_2 (خلوص ۹۹٪)، FeTiO_3 (خلوص ۹۹/۹٪)، FeTiO_3 : TiO_2 = ۲/۷۸:۱ یا ۰/۵۸:۱	ایلمنیت روش‌های استخراج احیای مستقیم الکتروشیمیایی. پیش الکترولیز برای از بین بردن رطوبت به مدت ۸-۱۰ ساعت و الکترولیز به مدت ۲۵-۳۰ ساعت. محتویات فروتیتانیم ۴۵-۷۰، Ti: ۴۵-۷۰، Fe: ۲۶-۵۱، Ca: ۰/۱۳-۰/۲۴، O: ۰/۱۹-۰/۴۶، C: ۰/۰۳-۰/۳۴ (درصد وزنی wt٪)
[۳۱]	خالص FeTiO_3	ایلمنیت روش‌های استخراج احیای کلسیوترمی با کمک الکترولیز در ۹۷۳ K و ۴،۴ V به مدت ۲۴ ساعت. محتویات فروتیتانیم FeTi، Fe_2Ti
[۳۲]	خالص FeTiO_3	ایلمنیت روش‌های استخراج احیای کلسیوترمی با کمک الکترولیز در ۹۷۳ K و ۳،۲ V به مدت ۱۵ ساعت. محتویات فروتیتانیم FeTi
[۸]		سرباره تیتانیا ۶۳، TiO_2 : ۱۷، FeO: ۱۰، SiO_2 : ۲/۵، Al_2O_3 : ۱/۲، MgO: ۳/۵، CaO: ۰/۴، V_2O_5 : ۰/۴، Cr_2O_3 : ۰/۲، P_2O_5 : (درصد وزنی wt٪) ۰/۰۷، S: ۰/۰۷، P: ۰/۰۸، C: ۰/۸۵، Mn: ۲، Si: ۱۱/۵، Al: ۶، Fe: ۲۲/۲، Ti: ۵۴/۵ روش‌های استخراج احیای آلومینوترمی در کوره ESCM. محتویات فروتیتانیم ۵۴/۵، Ti: ۲۲/۲، Fe: ۶، Al: ۱۱/۵، Si: ۲، Mn: ۰/۸۵، C: ۰/۰۷، P: ۰/۰۸، S: ۰/۰۷ (درصد وزنی wt٪)

[۱۰]	سنگ معدن حاوی تیتانیوم	CuO: ۰/۲, MnO: ۰/۴, Cr ₂ O ₃ : ۱/۵, MgO: ۰/۹, Al ₂ O ₃ : ۴/۳, SiO ₂ : ۲/۷, FeO: ۲۷, TiO ₂ : ۶۳ (درصد وزنی /wt)
۱	روش‌های استخراج و سنگ آهن در راکتور ریخته می‌شود.	احیای آلومینوترمی دو مرحله‌ای در مقیاس آزمایشی: ایلمنیت، آهک و آنتراسیت ذوب می‌شوند. سرباره TiO ₂ تولید شده با Al
۱	محتویات فروتیتانیوم	Cr: ۰/۹۵, Mn: ۰/۶۴, Si: ۲/۵۷, Al: ۱۳/۸, Ti: ۴۸/۳ (درصد وزنی /wt)
۲	روش‌های استخراج و سنگ آهن در راکتور ریخته می‌شود.	احیای دو مرحله‌ای آلومینوترمی در مقیاس صنعتی: ایلمنیت، آهک و آنتراسیت ذوب می‌شوند. سرباره TiO ₂ تولید شده با Al
	محتویات فروتیتانیوم ۲	Cu: ۱/۶, V: ۰/۱۳, Mn: ۰/۲۴, Si: ۴/۹, Al: ۴/۶, Fe: ۵۷/۲, Ti: ۳۱/۰ (درصد وزنی /wt)
[۳۳]	ایلمنیت روش‌های استخراج محتویات فروتیتانیوم	CuO: ۰/۳۵, MnO: ۰/۷۱, Cr ₂ O ₃ : ۱/۷۲, Al ₂ O ₃ : ۴/۰۸, SiO ₂ : ۲/۲۵, MgO: ۱/۲۴, TiO ₂ : ۶۲/۸۵ (درصد وزنی /wt)
		افزودن آلومینیوم پس از ذوب کامل ایلمنیت.
		Mn: ۱/۰, Cr: ۱/۰, Si: ۱/۴, Al: ۴/۵, Ti: ۳۰/۵ (کیلوگرم kg)
		Mn: ۰/۷۶, Cr: ۰/۸۶, Si: ۲/۴, Al: ۱۳/۳, Ti: ۴۸/۵ (کیلوگرم kg)
		Mn: ۰/۶۴, Cr: ۰/۹۵, Si: ۲/۶, Al: ۱۳/۳, Ti: ۴۸/۵ (کیلوگرم kg)

۱-۲- فرآیند احیای کربوترمی

در احیای کربوترمی، از کربن به شکل کک، زغال سنگ یا زغال چوب به عنوان عامل احیا کننده استفاده می‌شود. احیای تیتانیوم از ایلمنیت توسط کربن ابتدا با احیای اکسیدهای آهن و سپس با احیای تیتانیوم که بخشی در مذاب حل می‌شود و بخشی به کاربید (TiC) تبدیل می‌گردد، حاصل می‌شود. فرآیند احیای کربوترمی در کوره قوس الکتریکی در دمای بسیار بالای بیش از ۱۲۰۰°C، نه تنها منجر به مصرف زیاد انرژی بلکه منجر به تشکیل آلیاژ Fe-Ti-C با مقدار کربن زیاد می‌شود (۳۵٪ تا ۴۰٪ Ti؛ ۵٪ تا ۸٪ C؛ ۱٪ تا ۳٪ Si) [۱۱، ۲]. با این حال، از آنجا که از کاربردهای اصلی Fe-Ti ترکیب با کربن موجود در فولاد است، وجود کربن در Fe-Ti نامطلوب است. بنابراین، این روش تولید اکنون به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیندهای کربوترمی برای تولید Fe-Ti تا حد زیادی توسط فرآیندهای متالوترمی، عمدتاً آلومینوترمی جایگزین شده است [۱۷].

۲-۲- فرآیند احیای آلومینوترمی

روش آلومینوترمی متداول‌ترین روش برای پردازش فروتیتانیوم است. سنگ معدن ایلمنیت و آلومینیوم فلزی با پوسته نورد و فعال‌سازهایی مانند نیترات سدیم مخلوط می‌شوند و در پاتیلی که در آن واکنش‌های گرمازا روی می‌دهد شارژ می‌شوند و باعث تولید فروتیتانیوم و سرباره مذاب می‌شود. فلز در پایین پاتیل ته‌نشین می‌شود و سرباره در بالای فلز مذاب، باقی می‌ماند. به مذاب‌ها اجازه داده می‌شود تا در دمای اتاق خنک شوند. پس از آن، سرباره و فلز جامد از هم جدا می‌شوند [۳۴]. احیای اکسید تیتانیوم توسط آلومینیوم از ایلمنیت و روتیل از طریق تشکیل مونوکسید میانی TiO (TiO_x) حاصل می‌شود، که به

عنوان اکسید پایه، قادر به تشکیل آلومینات تیتانیوم است. تشکیل این ترکیب اکتیویته TiO را کاهش می‌دهد و بازیابی تیتانیوم را دشوارتر می‌کند. برای جلوگیری از فرآیند اتصال TiO با آلومینا، آهک به این بار تزریق می‌شود؛ CaO جایگزین TiO می‌شود و $CaO \cdot Al_2O_3$ تشکیل می‌دهد [۲]. با این حال، تعادل باید حفظ شود، زیرا CaO بیش از حد در بار مطلوب نیست. تشکیل پروسکیت $CaO \cdot TiO_2$ ، اکتیویته دی اکسید تیتانیوم را کاهش می‌دهد. آهک همچنین تأثیر زیادی در ویسکوزیته و سیالیت سرباره دارد. مقدار مطلوب آن در شارژ حدود ۲۰٪ وزن آلومینیوم است [۱۴]. افزودن آلومینیوم بالاتر از حد استوکیومتری منجر به کاهش بازیابی می‌شود [۳۴].

روش آلومینوترمی هم با استفاده از یک کوره معمولی و هم با استفاده از کوره الکتریکی انجام شده و با پیش گرم شدن بار و استفاده از مخلوط‌های گرمازا بسیار بهبود یافته و به کار گرفته می‌شود [۳۵]. سرباره فروتیتانیوم در کوره الکتریکی برای بازیابی بقیه تیتانیوم و تولید سرباره با آلومینای بالا (۶۸٪ تا ۷۸٪ Al_2O_3 ، ۱۴٪ تا ۱۷٪ CaO) پس‌پردازش می‌شود که به عنوان افزودنی سیمان با آلومینای بالا استفاده می‌شود [۸].

برای احیای اکسید تیتانیوم توسط آلومینیوم، پارامتر اصلی بحرانی، آزاد سازی حرارت گرمزایی ویژه در فرآیند به ازای ۱ kg یا مول از محصولات ذوب (فلز و سرباره) است. با فرض برخی از تلفات حرارتی (۱۱٪~)، این گرمای آزاد شده دمای مورد نیاز مذاب بر اساس رابطه ۲-۱ را پس از پایان فرآیند تأمین می‌کند:

$$\Delta H_{req} = \frac{T_{process} + C}{K \cdot 0.89} \quad (1-2)$$

در این رابطه برای ذوب فروتیتانیوم، $K = 32/6$ و $C = 170$ است [۱۴]. برای ایجاد شرایط لازم برای فرآیند ذوب، دما باید حداقل 2260 K باشد، بنابراین معادله منجر به تأمین حرارت گرمزایی مورد نیاز $83/6 \text{ kJ/mol}$ می‌شود. کل تأمین حرارت از واکنش‌های احیای اکسیدهای آهن و تیتانیوم توسط آلومینیوم حاصل می‌شود و اعتقاد بر این است که بهترین شرایط با نسبت $Fe_2O_3:TiO_2$ در کنسانتره‌های ایلمنیت نزدیک به یک مطابقت دارد.

متداول‌ترین فناوری این فرآیند به شرح زیر است. بوته چدنی روی یک سکوی متحرک نصب می‌شود، که با آجر دیرگداز روکش شده است. دیواره‌های بوته با مخلوطی از منیزیت (۹۵٪)، خاک نسوز (۳/۴٪) و سیلیکات سدیم («شیشه مایع») به عنوان چسب با ضخامت $10-15$ mm پوشش داده می‌شود. این بوته به فضای محفظه ذوب، مجهز به قیف‌های تغذیه کننده و هودهای تهویه، منتقل می‌گردد.

ترکیب بار ذوب فروتیتانیوم در جدول ۲-۲ نشان داده شده است. حدود ۲۰۰kg بار درون کوره بارگیری می‌شود و مخلوط اشتعال در بالای آن قرار می‌گیرد (تراشه‌ها یا براده‌های نیترات سدیم و منیزیم). این مخلوط با جرقه منیزیم مشتعل شده و روند گرمزایی شروع می‌شود. با پیشرفت ذوب، بخش‌های کوچکی از شارژ به طور مرتب به داخل بوته اضافه می‌شوند. یک بار ذوب معمولی شامل ذوب ۴ تا ۴/۵ تن کنسانتره ایلمنیت در ۱۵ تا ۲۰ دقیقه است که منجر به شمش می‌شود که طول آن ۳ تا ۴/۵ متر است [۱۴].

برای تولید ۱ تن فروتیتانیوم، حدود ۹۴۰ kg کنسانتره ایلمنیت، ۴۰۰ kg پودر آلومینیوم، ۱۰۰ kg آهک، ۲۴ kg فروسیلیسیم FeSi75 و ۱۳۰ kg سنگ آهن مورد نیاز است. همچنین ممکن است ۱۰-۹ قراضه تیتانیوم نیز اضافه شود. ترکیب فاز آلیاژ به مقدار تیتانیوم و ناخالصی‌های موجود در فروتیتانیوم بستگی دارد. در ریزساختارهای یوتکتیکی و بین فلزی آلیاژ FeTi، FeTi و Fe₂Ti معمولاً وجود دارند. فازهای اضافی موجود در فروتیتانیوم عبارت‌اند از نیتريد (TiN)، آلومینید (AlTi) و سولفید (TiS). اجزای اکسید عمدتاً از کربنوم (α -Al₂O₃)، آلومینا با مخلوطی از TiO₂ و Cr₂O₃، مولایت (3Al₂O₃·2SiO₂)، ژهلنیت (2CaO·Al₂O₃·SiO₂)، اسفن (تیتانیت) (CaTi(SiO₄)(O,OH,F)) و ایلمنیت (FeO·TiO₂).

جدول ۲-۲: ترکیب بار برای ذوب فروتیتانیوم (kg در ۱۰۰kg کنسانتره ایلمنیت) [۲]

مخلوط احیاکننده	بار اصلی	مخلوط احتراق	کنسانتره ایلمنیت
	۱۰۰		کنسانتره ایلمنیت
۱۰۰	۱۵-۳۰	۱۰۰	سنگ آهن
۳۵-۴۰	۴۵-۶۰	۳۰-۴۰	پودر آلومینیوم
	<۶	۱۲-۲۰	FeSi
۱۰-۲۵	۸-۱۲	۱۵-۲۵	آهک
	<۲		NaCl

این فرایند می‌تواند با اشتعال بالا یا پایین (جرقه زنی) انجام شود. در حالت اول، تمام بار در کوره بارگیری می‌شود و از بالا اشتعال شروع می‌شود، بنابراین جبهه ذوب و فاز مایع پایین می‌رود. حجم نهایی محصولات مایع در بوته فقط ۳۰٪ تا ۳۵٪ از کل حجم بوته است، بنابراین بهره‌وری این روش زیاد نیست. علاوه بر این، کنترل نرخ مذاب پس از شروع فرآیند امکان پذیر نیست. مزیت این روش در سادگی اجرای آن است. به طور کلی اشتعال (جرقه زنی) پایین کارآمدتر است، زیرا ممکن است بعداً بار اضافی بارگیری شود و از حجم بوته کاملاً استفاده گردد.

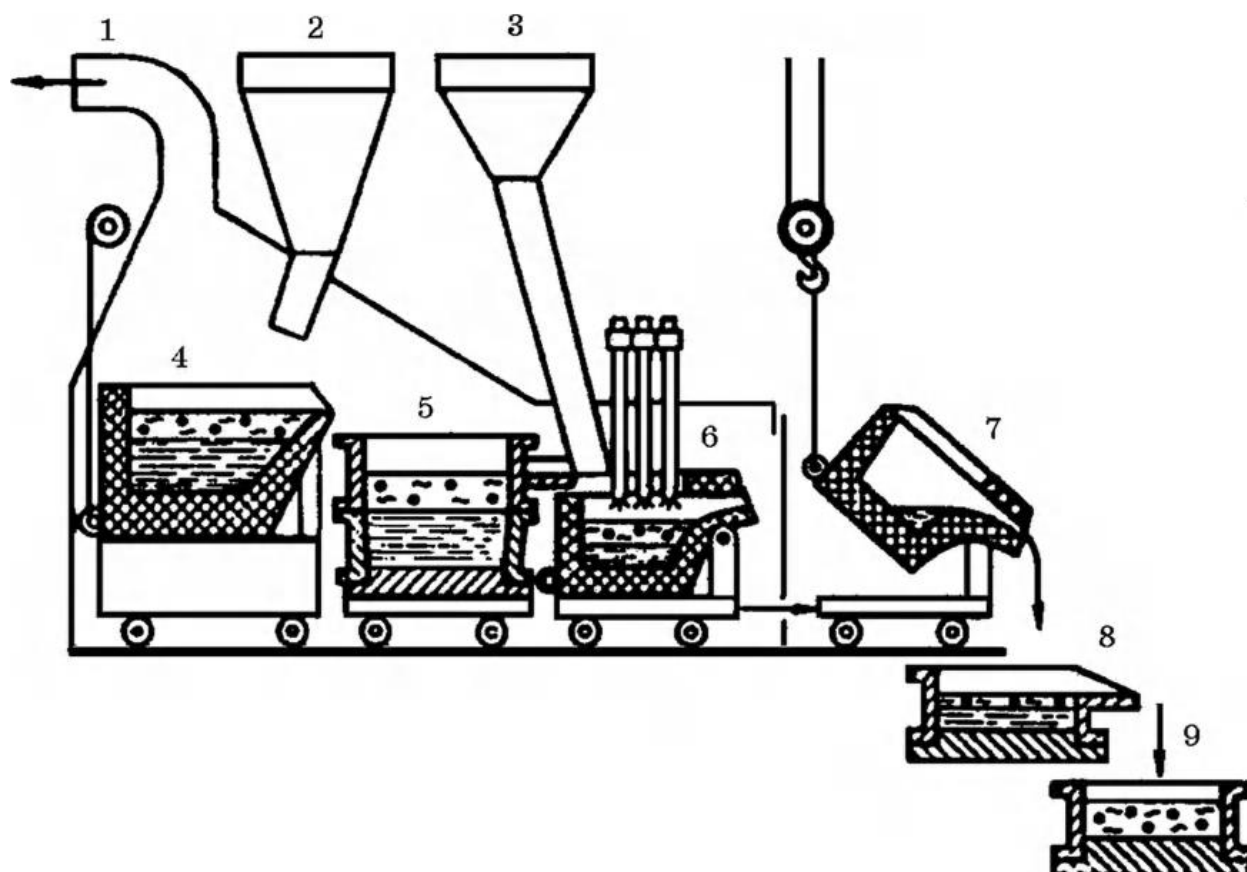
علاوه بر ایلمنیت، پروسکیت ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$) نیز ماده اولیه با ارزشی برای ذوب فروتیتانیوم است. این ماده ممکن است تا $\sim 25\%$ از کنسانتره ایلمنیت موجود در بار را جایگزین کند، بنابراین نیاز به افزودن آهک اضافی به بار را از بین می‌برد. با این وجود، حرارت واکنش‌های احیایی گرمازا در این مورد کافی نیست، بنابراین پروسکیت باید تا 600°C تا 700°C گرم شود و دمای مخلوط به $\sim 300^\circ\text{C}$ برسد. درجه بازیابی تیتانیوم در فرآیند تقریباً 75% تا 80% است. شکل ۱-۲ طرح‌واره نمودار پیشرفت کار ذوب فروتیتانیوم با احیای مجدد سرباره مذاب را نشان می‌دهد.

اگرچه احیا توسط آلومینیوم به دلیل گرمای واکنش بالا امکان پذیر است، اما صرف آلومینیوم اضافی فقط برای احیای اکسید (برای تأمین گرمای لازم) مقرون به صرفه نیست. بنابراین، یک روش جایگزین، حرارت دادن مذاب در یک کوره الکتریکی برای افزودن انرژی مورد نیاز برای به پایان رساندن واکنش‌ها و اطمینان از آماده سازی فلز و سرباره است [۲].

در فرآیند آلومینوترمی، از کلرات سدیم (NaClO_3)، کلرات پتاسیم (KClO_3)، نیترات سدیم (NaNO_3) یا نیترات پتاسیم (KNO_3) به عنوان عامل گرمازا؛ و از اکسید کلسیم (CaO) یا فلوئوراسپار (CaF_2) به عنوان ماده تشکیل دهنده سرباره برای تولید آلیاژ FeTi از کنسانتره FeTiO_3 استفاده می‌شود [۳۶]. در این فرآیند، به دلیل واکنش شیمیایی بین بارها، حرارت زیادی ایجاد می‌شود که برای تولید آلیاژ FeTi با احیای ترکیبات اکسیدی موجود در ایلمنیت استفاده می‌شود. بهره‌وری تولید به طور قابل توجهی با نسبت مخلوط شدن بارها بدست می‌آید. در حال حاضر، چند مطالعه برای تعیین شرایط مطلوب تولید انجام شده است. چومارف^۱ و همکاران [۳۶] بهره‌وری تولید آلیاژ FeTi را با توجه به اجزای ایلمنیت (FeTiO_3) ارزیابی کردند. میسرا^۲ و همکاران [۳۴] میزان بازیابی Ti و مصرف ماده احیا کننده Al را با توجه به حجم سرباره مورد استفاده ارزیابی کردند. به دام افتادن فلز در سرباره مهمترین عامل در مصرف زیاد آلومینیوم است. هرچه حجم سرباره تولید شده بیشتر باشد، گیر افتادن فلز در سرباره بیشتر می‌شود. اکسیداسیون آلومینیوم توسط اکسیژن اتمسفر باعث افزایش حجم سرباره تولید شده می‌شود.

¹ Chumarev

² Misra



شکل ۱-۲ طرح تولید فروتیتانیوم از سرباره‌ی مذاب: ۱- دودکش جهت خارج کردن گاز؛ ۲- منبع تغذیه بار برای ذوب فروتیتانیوم؛ ۳- منبع تغذیه برای بازیابی تیتانیوم از سرباره؛ ۴- بوته برای ذوب فروتیتانیوم؛ ۵- قالب برای فلز و سرباره؛ ۶- کوره برقی برای احیای سرباره؛ ۷- بوته متحرک؛ ۸- سرباره گیر؛ ۹- قالب [۲].

همچنین با استفاده از سرباره تیتانیای جدا شده از احیای مذاب ایلمنیت به عنوان ماده اولیه، پورعبدلی و همکاران [۸] پارامترهای ATR را بهینه کردند و در نهایت فروتیتانیوم را با ۴۰-۵۰ درصد وزنی Ti (wt) به دست آوردند. وانگ^۱ و همکاران [۳۰]، از سرباره حاوی تیتانیوم بدست آمده از وانادیوم-تیتانیوم مگنتیت (VTM) به عنوان منبع اولیه تیتانیوم برای تهیه آلیاژ فروتیتانیوم بر اساس احیای آلومینوترمی استفاده کردند.

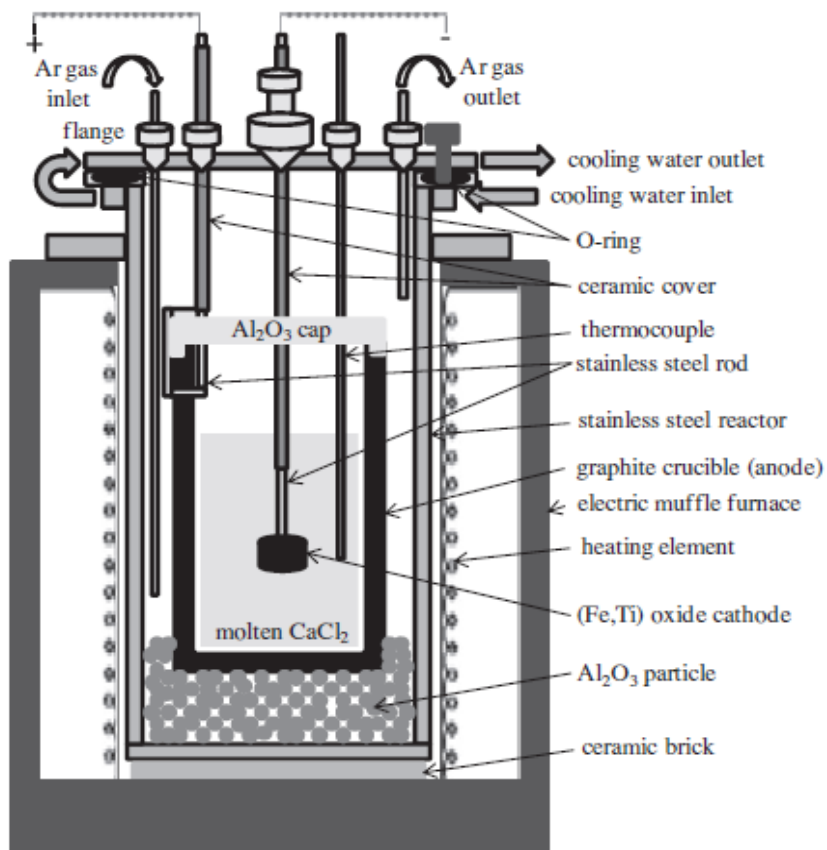
روش احیای آلومینوترمی روش ساده‌ای است، اما دارای معایبی است، از جمله مقدار زیاد اکسیژن در محصولات و جداسازی سخت ناخالصی‌ها مانند Si و Al از فروتیتانیوم [۳۷]. فرآیند ذوب مجدد توسط ذوب مجدد ضایعات تیتانیوم یا تیتانیوم اسفنجی و آهن فلزی در کوره القایی یا کوره‌های دیگر با درجه حرارت بالا انجام می‌شود. با این وجود هزینه بالای تولید و مصرف زیاد انرژی استفاده از این روش‌ها را محدود می‌کند [۳۲]. در این گزارش به فرآیند آلومینوترمی به دلیل کاربرد صنعتی بیشتر این فرآیند، به طور ویژه پرداخته شده است.

^۱ Zhenyang Wang

۲-۳- فرآیند FFC

در دهه گذشته، تحقیقات فشرده منجر به ایجاد مسیر مستقیم جدیدی برای استخراج فلزات و آلیاژها از اکسیدهای آن‌ها با استفاده از الکترولیز نمک مذاب شده است. ماهیت این روش حذف اکسیژن از اکسیدهای جامد است. در سال ۲۰۰۰، یک روش جدید احیای الکتریکی برای تولید تیتانیوم معروف به فرآیند کمبریج^۱ FFC ظهور کرده است. در این فرآیند، اکسیژن از گندله‌های اکسید فلز جامد در الکترولیت CaCl_2 مذاب طی یک فرآیند الکتروشیمیایی حذف می‌شود و یک فلز یا آلیاژ در کاتد تشکیل می‌شود [۶]. محققان گزارش کرده‌اند که آلیاژهای فروتیتانیوم را می‌توان با استفاده از فرآیند FFC با استفاده از ایلمنیت و یا کنسانتره تیتانیوم به عنوان کاتد، گرافیت به عنوان آند و نمک مذاب CaCl_2 به عنوان الکترولیت در دمای بالاتر از 900°C تولید کرد [۶،۱۲،۱۷]. دمای عملیاتی بسیار بالا، خوردگی تجهیزات آزمایشگاهی را افزایش می‌دهد و منجر به مصرف انرژی اجتناب ناپذیر می‌شود. بنابراین، در فرض تصفیه فلز خالص، یافتن روشی موثر برای کاهش دمای کار ضروری است. بهینه سازی فرآیند FFC می‌تواند تولید فروتیتانیوم را تا حدی ساده کند اما برخی از کاستی‌ها هنوز وجود دارد. تقریباً در تمام کارهایی که تاکنون گزارش شده است از نمک مذاب خالص CaCl_2 به عنوان الکترولیت استفاده شده است که منجر به افزایش دمای الکترولیز می‌شود. علاوه بر این، زمان طولانی الکترولیز هنوز یک نقص اجتناب ناپذیر است. مزایای اصلی فرآیند احیای الکتریکی نسبت به سایر فرآیندهای متالورژی استخراجی متداول، مراحل پردازش کمتر، نیاز کم به نیروی کار، توانایی احیای مستقیم ترکیب اکسیدهای مختلف فلزی برای تشکیل آلیاژها و سازگاری با محیط زیست است [۳۲]. با این حال، فناوری FFC به دلیل بازده پایین‌تر در صنعت، صنعتی نشده است. در شکل ۲-۲ نمودار طرح‌واره فرآیند FFC قابل مشاهده است.

^۱ Fray-Farthing-Chen



شکل ۲-۲ نمودار طرح‌واره راکتور سلول الکترولیتی برای تولید فروتیتانیوم [۶].

مروری بر مطالعات انجام شده

۱-۳- مطالعه موردی اول

پورعبدلی و همکاران [۸]، فروتیتانیوم را با احیای آلومینوترمی سرباره تیتانیای تولید شده با احیای مذاب ایلمنیت معدن کهنوج در استان کرمان ایران در مقیاس آزمایشی، تولید کردند. ترکیب شیمیایی سرباره تیتانیا و پودر آلومینیوم مورد استفاده در این مطالعه، به ترتیب در جداول ۱-۳ و ۲-۳ نشان داده شده است. در تمام آزمایشات، از CaO درجه تجاری به عنوان عامل گداز آور (کمک ذوب) استفاده شد.

جدول ۱-۳: ترکیب شیمیایی سرباره تیتانیا [۸]

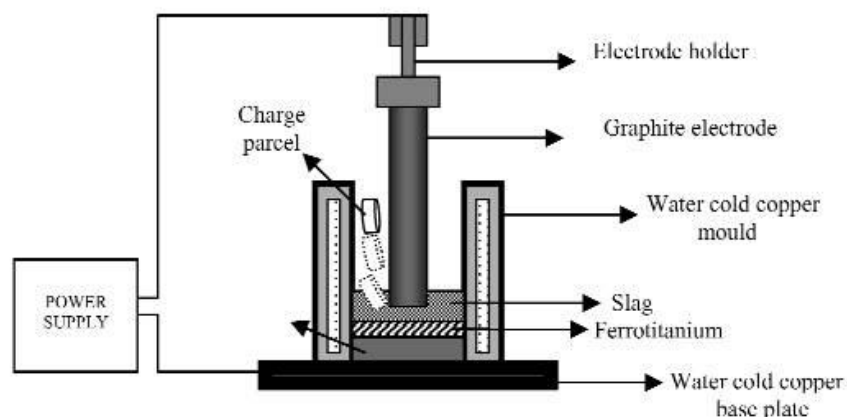
جزء سازنده	درصد وزنی wt%
TiO ₂	۶۳
FeO	۱۷
Al ₂ O ₃	۲/۵
MgO	۱/۲
MnO	۲/۳
SiO ₂	۱۰
CaO	۳/۵
V ₂ O ₅	۰/۴
Cr ₂ O ₃	۰/۰۴
P ₂ O ₅	۰/۲

جدول ۲-۳: ترکیب شیمیایی پودر آلومینیوم [۸]

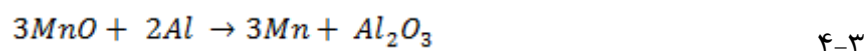
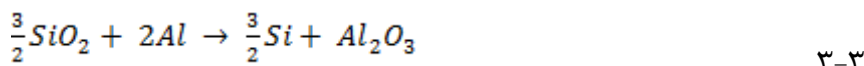
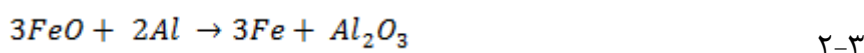
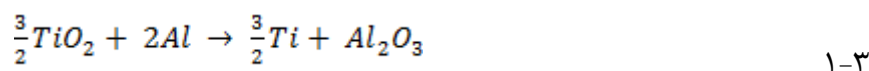
جزء سازنده	درصد وزنی wt%
Al	۹۸/۵
Si	۰/۵۹
Mn	۰/۳۸

فرآیند آلومینوترمی در یک کوره ESCM جریان متناوب (AC) (ظرفیت ۲۰۰ kVA) مجهز به قالب مس خنک شده با آب (قطر داخلی ۱۵۰ mm) و الکترود گرافیت (قطر ۴۰ mm) انجام شد. طرحواره کوره ESCM مورد استفاده در این کار و همچنین نمودار جریان فرآیند به ترتیب در شکل‌های ۱-۳ و ۲-۳ آورده شده است.

در هر آزمایش، ۱/۵ kg سرباره تیتانیا برای تهیه بار با مقدار صحیح پودر Al مخلوط شد. طبق واکنش‌های ۱-۳ تا ۴-۳ و تجزیه و تحلیل شیمیایی سرباره تیتانیا و پودر Al؛ استوکیومتری مورد نیاز Al محاسبه شد. مشخص گردید که ۵۸۸ گرم پودر Al برای کاهش ۱/۵ kg سرباره تیتانیا مورد نیاز است. گدازآور مورد نیاز (CaO) در تمام آزمایش‌ها بر اساس نسبت وزن CaO / Al_2O_3 محاسبه شد. فرض بر این بود که ۹۰٪ Al اضافه شده در طی فرآیند آلومینوترمی برای تشکیل Al_2O_3 اکسید می‌شود و سپس نسبت وزن CaO به Al_2O_3 در ۱:۱ انتخاب شد. این ترکیب محلول جامد یوتکتیک با نقطه ذوب کم را تشکیل می‌دهد. بار ورودی به ۲۱ بسته تقسیم شد که هر یک از آن‌ها حاوی ۱۰۰ g ماده شارژ شده با فویل آلومینیوم بود (وزن فویل‌ها به عنوان بخشی از احیاکننده‌ها محاسبه شد).



شکل ۱-۳ طرحواره کوره ESCM مورد استفاده در پژوهش پورعبدلی و همکاران [۸].



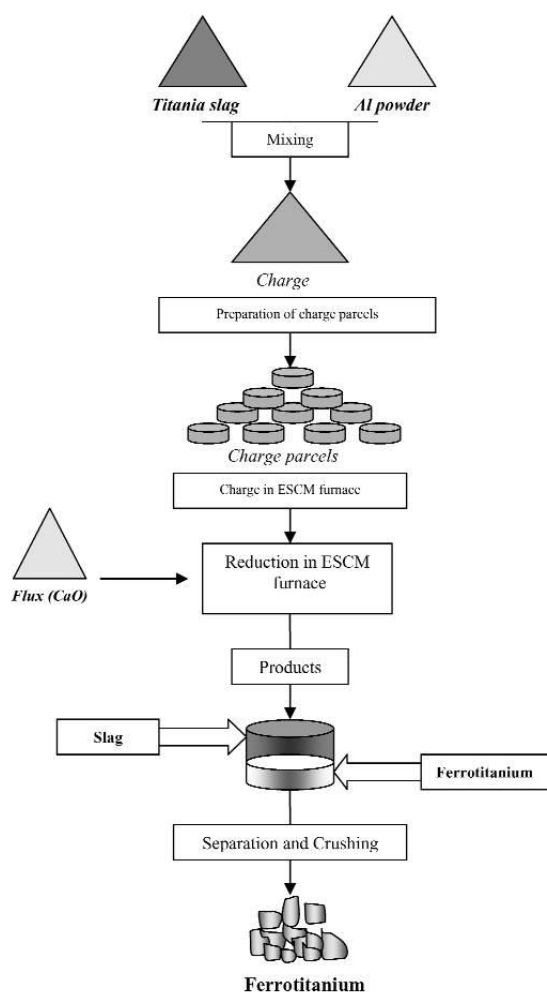
در مرحله اول، هنگامی که قوس بین الکترود گرافیت و شمش فولادی در پایین قالب مس خنک شده با آب زده شد، به تدریج گداز آور (CaO) در قالب ریخته شد. هنگامی که گداز آور ذوب شد، بسته‌های

بار طی ۷ دقیقه به تدریج در قالب ریخته شدند. زمان نگهداری برای تکمیل فرآیند و جداسازی آلیاژ و سرباره ۴ دقیقه بود. آلیاژ و سرباره تولید شده پس از انجماد از کوره تخلیه شد. ولتاژ و جریان فرآیند به ترتیب ۲۰-۲۴ V و ۲۵۰۰-۲۸۰۰ A بود. بهره دهی فروتیتانیوم و بازیابی تیتانیوم به ترتیب با به کمک روابط ۳-۵ و ۳-۶ قابل محاسبه است.

$$\text{بهره دهی فروتیتانیوم} = \frac{a}{A} 100 \quad ۵-۳$$

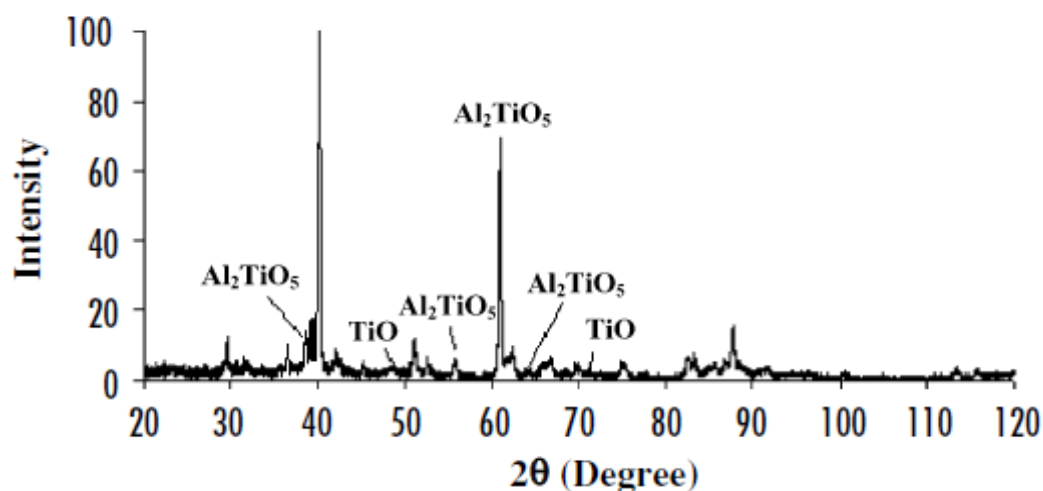
$$\text{بازیابی تیتانیوم} = \frac{t}{T} 100 \quad ۶-۳$$

که a و A به ترتیب وزن $\text{Fe} + \text{Ti} + \text{Si} + \text{Mn}$ در آلیاژ تولید شده و در سرباره تیتانیا، t و T به ترتیب وزن تیتانیوم در آلیاژ تولید شده و در سرباره تیتانیا هستند. نمونه‌ها برای عناصر و فازهای مختلف با استفاده از روش‌های شیمیایی مرطوب و پراش اشعه X ($\text{Cu K}\alpha 1$) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.



شکل ۳-۲ نمودار جریان فرآیند آماده سازی فروتیتانیوم در پژوهش پورعبدلی و همکاران [۸].

شکل ۳-۳ الگوی XRD نمونه سرباره از فروتیتانیوم را نشان می‌دهد. مشاهده شده است که فازهای زیر اکسید تیتانیوم (TiO) و تیالیت (Al_2TiO_5) به طور معمول در سرباره وجود دارند. بنابراین، به ترتیب به دلیل تشکیل زیر اکسیدهای تیتانیوم و یک فاز تیتانات مانند TiO و Al_2TiO_5 (تیالیت) در سرباره، بازیابی تیتانیوم کاهش می‌یابد.



شکل ۳-۳ الگوی XRD سرباره در پژوهش پورعبدلی و همکاران [۸].

۳-۲- مطالعه موردی دوم

همان‌طور که پیش‌تر هم اشاره شد؛ در پژوهش دیگری، وانگ و همکاران [۳۰] از سرباره حاوی تیتانیوم بدست آمده از وانادیوم-تیتانیوم مگنتیت (VTM) به عنوان منبع اولیه تیتانیوم برای تهیه آلیاژ فروتیتانیوم بر اساس احیای آلومینوترمی استفاده کردند. محتوای ترکیب آهن احیای مستقیم (DRI) و سرباره تیتانیا در جدول ۳-۳ نمایش داده شده است. پس از فرآیندهای غنی‌سازی مواد معدنی، احیای گازی و جداسازی مذاب، اکسید تیتانیوم در سرباره تیتانیا به $\sim 43\%$ درصد وزنی افزایش یافت و ارزش بالقوه را برای استخراج بیشتر منابع تیتانیوم فراهم کرد.

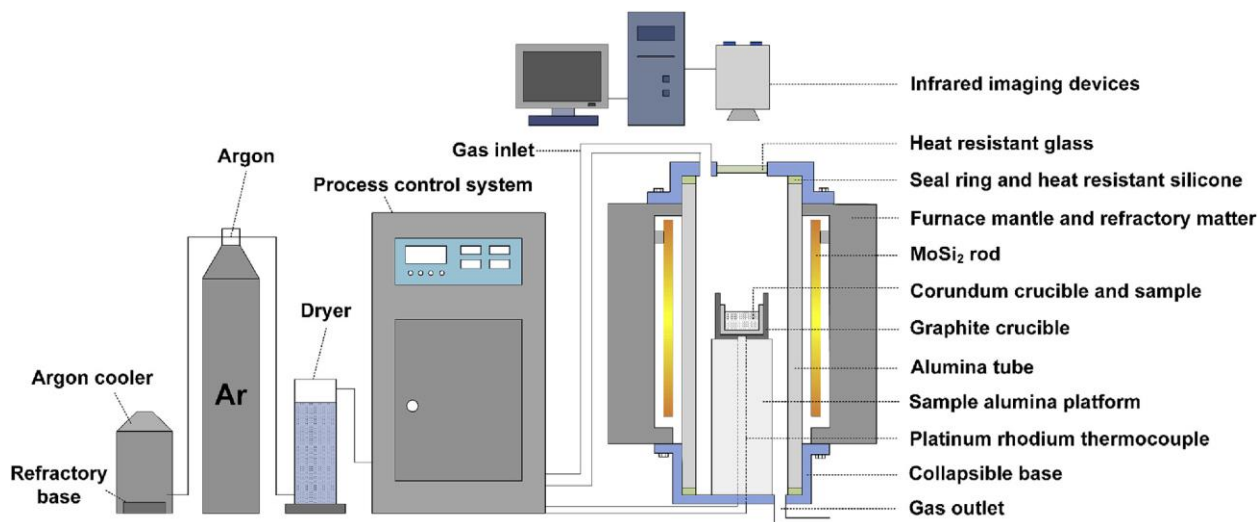
جدول ۳-۳: محتوای ترکیبات سرباره DRI و تیتانیا پس از احیای مستقیم گاز و فرآیندهای جداسازی مذاب، wt% [۳۰]

Bal	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	TiO ₂	FeO	TFe	ترکیبات
۰/۰۳	-	۰/۷۰	۳/۹۳	۴/۳۵	۴/۸۰	۱۳/۲۶	۸/۳۱	۶۴/۶۳	DRI (احیای گازی)
۰/۱۳	۶/۳۵	۲/۵۴	۱۴/۳۱	۱۵/۸۳	۱۵/۷۳	۴۲/۳۰	۲/۷۵	۲/۱۴	سرباره تیتانیا (جداسازی EAF)

مواد اولیه احیای آلومینوترمی منابع تیتانیوم (سرباره تیتانیا جدا شده از مذاب)، احیا کننده (آلومینیوم فلزی، $Al < 99.5\%$ ، $Si > 2\%$ ، $Zn > 0.4\%$ ، $Cu > 0.4\%$)، عامل گداز آور (اکسید کلسیم $< 99.9\%$) و تسریع کننده گرمازا (هماتیت $< 99.9\%$) بودند. CaO و Fe_2O_3 ابتدا در دمای $1000^\circ C$ در اتمسفر آرگون به مدت ۲ ساعت تکلیس شدند تا از تفکیک هیدرات‌ها و کربنات‌ها و دقت داده‌ها در هنگام احیای آلومینوترمی اطمینان حاصل شود. بسته به نسبت بهینه مشخص شده از محاسبه نظری (جدول ۳-۴)، مواد تشکیل دهنده توزین و به مدت ۱ ساعت در آسیاب گلوله‌ای مخلوط شدند. سپس نمونه‌ها (اندازه ذرات: $Al \sim 0.6-1.0\text{ mm}$ ؛ بقیه $\sim 0.15\text{ mm}$) در بوته آلومینا قرار گرفتند و بوته گرافیت به عنوان محافظ در بیرون پوشانده شد. برای اندازه گیری دمای نمونه از ترموکوپل زیر بوته گرافیت استفاده شد. بعد از اینکه درجه حرارت در منطقه نمونه کوره به مقادیر از پیش تعیین شده رسید و به مدت ۲ ساعت در حالت ثابت باقی ماند، بوته‌های حاوی نمونه روی سکوی آلومینا قرار گرفتند و بلافاصله از پایین به داخل کوره رانده شدند. با گرم شدن نمونه، واکنش آلومینوترمی به طور ناگهانی در دمای خاصی اتفاق افتاد. از آنجا که حرارت زیاد در مدت زمانی کوتاه آزاد شد، دما به سرعت در حال افزایش بود و باعث ایجاد شرایط دینامیکی مناسبی برای احیای متالوترمی شد. وقتی واکنش به پایان رسید، نمونه در دمای مطلوب به مدت ۲ ساعت نگهداری شد تا زمان و شرایط کافی جداسازی فازهای آلیاژ و سرباره فراهم شود. سپس بوته‌های دارای نمونه بلافاصله به داخل ظرف خنک کننده منتقل و در آرگون کوئنچ شدند. (آرگون خلوص 99.5%) به عنوان گاز محافظ در کل آزمایش عمل می‌کند). تغییر نمونه توسط دستگاه‌های تصویربرداری مادون قرمز شناسایی و ثبت شد. نمودار طرح واره دستگاه در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. پس از آسیاب و پرداخت نمونه، مورفولوژی و ترکیبات آلیاژ و سرباره توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، FEI Quanta 250) مجهز به طیف سنج پراکندگی انرژی (EDS، EDAX) مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۳-۴: طرح بهینه سازی ترمودینامیکی احیای آلومینوترمی سرباره تیتانیا [۳۰]

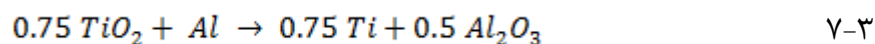
Al	Fe ₂ O ₃	CaO	سرباره تیتانیا	ترکیبات
۵-۲۰	۵	۶۰	۱۰۰	محاسبه
				ترمودینامیکی /g
۱۲	۵	۶۰	۱۰۰	طرح بهینه شده /g
۷	۳	۳۴	۵۶	درصد /%



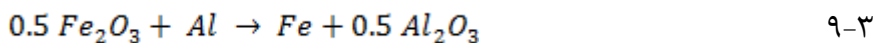
شکل ۳-۴ طرحواره دستگاه برای احیای آلومینوترمی سرباره تیتانیا در پژوهش وانگ و همکاران [۳۰].

داده های ترمودینامیکی نرم افزار Factsage برای فرآیند احیای آلومینوترمی قابل اعتماد است. با توجه به تغییر انرژی آزاد گیبس در واکنش شیمیایی حاصل از محاسبه Factsage که در شکل ۳-۵ (الف) نشان داده شده است، اجزای سازنده TiO_2 و SiO_2 در سرباره تیتانیا و ماده افزودنی Fe_2O_3 قادر به واکنش خود به خودی با Al فلزی در دمای آزمایش هستند. از نظر اولویت واکنش ترمودینامیکی، احیای آلومینوترمی Fe_2O_3 به راحتی و ترجیحی رخ می دهد، در حالی که SiO_2 به TiO_2 بسته است. در همین حال، شکل ۳-۵ (ب) تغییرات آنتالپی واکنش را نشان می دهد که هر سه واکنش گرمازا هستند، به ویژه واکنش آلومینوترمی Fe_2O_3 با $\sim 370 - 350 \text{ kJ mol}^{-1}$.

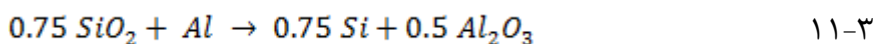
واکنش های و معادلات ۳-۷ تا ۳-۱۲ واکنش های آلومینوترمی و تغییرات انرژی آزاد گیبس مربوطه را نشان می دهد. از آنجا که فازهای سرباره و آلیاژ در حالت مایع واکنش نشان می دهند، اکتیویته هر یک از اجزا را می توان با استفاده از معادله ۳-۱۳ به دست آورد که در این جا i به معنای جزء مانند Si, Fe, Al, Ti, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 است. a_i و γ_i به ترتیب نشانگر مول، اکتیویته و ضریب اکتیویته جزء i هستند. براساس اصل حداقل انرژی آزاد، ترکیب تعادلی مخلوط های پیچیده را می توان با به حداقل رساندن کل انرژی آزاد سیستم، همان طور که در معادله ۳-۱۴ توضیح داده شده است، تعیین کرد. معادله ۳-۱۵ شرایط قیدی است که قوانین بقای عناصر را تضمین می کند، که در آن e به معنی عنصر در سیستم واکنش است، z و k تعداد کل اجزا و عناصر است. m_{ie} نشان دهنده عدد اتمی عنصر e در جزء i است. بنابراین، می توان از آن برای کشف حالت تعادل ترمودینامیکی واکنش های آلومینوترمی، مانند مقدار هر ترکیب، وزن فازهای آلیاژ و سرباره و دمای آدیاباتیک سیستم استفاده کرد.



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Ti}^{0.75} \cdot a_{Al_2O_3}^{0.5}}{a_{Al} \cdot a_{TiO_2}^{0.75}} \quad 8-3$$



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Fe} \cdot a_{Al_2O_3}^{0.5}}{a_{Al} \cdot a_{Fe_2O_3}^{0.5}} \quad 10-3$$



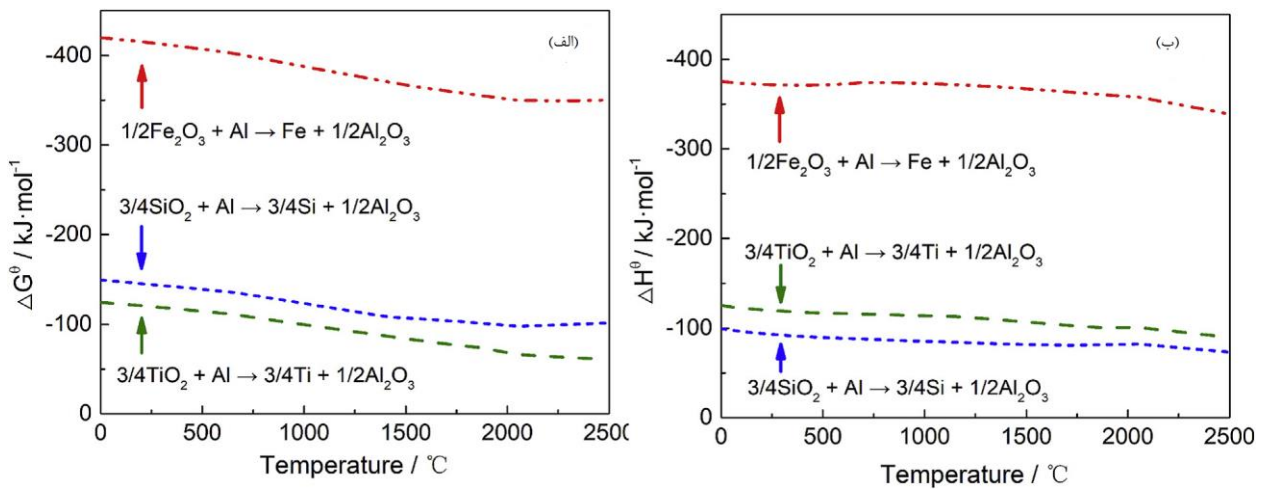
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Si}^{0.75} \cdot a_{Al_2O_3}^{0.5}}{a_{Al} \cdot a_{SiO_2}^{0.75}} \quad 12-3$$

$$a_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot \gamma_i \quad 13-3$$

$$\min. G = \sum n_r \cdot \Delta G_r \quad 14-3$$

$$s. t. \sum_{i=1}^j \sum_{g=1}^k m_{ig} \cdot n_i = C \quad 15-3$$

شکل ۳-۶ طرح محاسباتی نسبت مواد را نشان می‌دهد. Al از ۱ گرم در ۵ گرم به ۲۰ گرم در شرایط ثابت ۱۰۰ گرم سرپاره تیتانیا تغییر می‌یابد. با توجه به سیالیت مطلوب سرپاره و حرارت فیزیکی کافی، CaO و Fe₂O₃ به عنوان حداقل افزودنی تأیید می‌شوند. از شکل ۳-۶ (الف) و (ب)، می‌توان دریافت که افزایش Al علاوه بر این منجر به افزایش Ti، Si، Al در فاز آلیاژ و کاهش TiO₂ و SiO₂ در فاز سرپاره می‌شود، افزایش Al احیا کننده باعث احیای اکسیدهای سیلیسیم و تیتانیوم می‌شود. با این حال، هنگامی که نسبت وزنی Al / titania بیش از ۱۲ درصد باشد، روند رشد مقدار Ti در آلیاژ شروع به کند شدن می‌کند و مقدار Al همچنان افزایش می‌یابد و این امر باعث می‌شود که ترکیب آلیاژ از محدوده بهینه دور شود. علاوه بر این، بر اساس دمای آدیاباتیک و نسبت وزنی سرپاره به آلیاژ در پایان واکنش در شکل ۳-۶ (پ)، هنگامی که Al / titania ~ ۱۲ درصد باشد، نسبت وزنی سرپاره به آلیاژ ~ ۹/۸ است. در این حال، دمای آدیاباتیک می‌تواند به ~ ۲۵۰۰ °C برسد که برای تقویت جداسازی سرپاره و آلیاژ مفید است. بنابراین، با توجه به درجه آلیاژ، نسبت وزنی سرپاره به آلیاژ و آزادسازی حرارت، نسبت وزنی Al / titania ~ ۱۲ درصد برای انجام آزمایش‌ها انتخاب شد، همان‌طور که در جدول ۳-۴ نشان داده شده است. بر اساس طرح بهینه شده (Al / titania ~ ۱۲ درصد)، ترکیب آلیاژ و فازهای سرپاره در تعادل ترمودینامیکی بدست می‌آید، همان‌طور که در جدول ۳-۵ نشان داده شده است. بعلاوه، با توجه به ترکیبات ذکر شده در جدول ۳-۵، ترکیب آلیاژ و سرپاره در (۱۰۰ °C - ۲۴۰۰ °C) توسط Factsage محاسبه شد، همان‌طور که در شکل ۳-۶ (ت) دیده می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که سرپاره و آلیاژ در حالت مذاب کامل در دمای ۱۹۰۰ °C و بالاتر باقی می‌مانند، که برای جداسازی کافی فازهای سرپاره و آلیاژ مفید است.



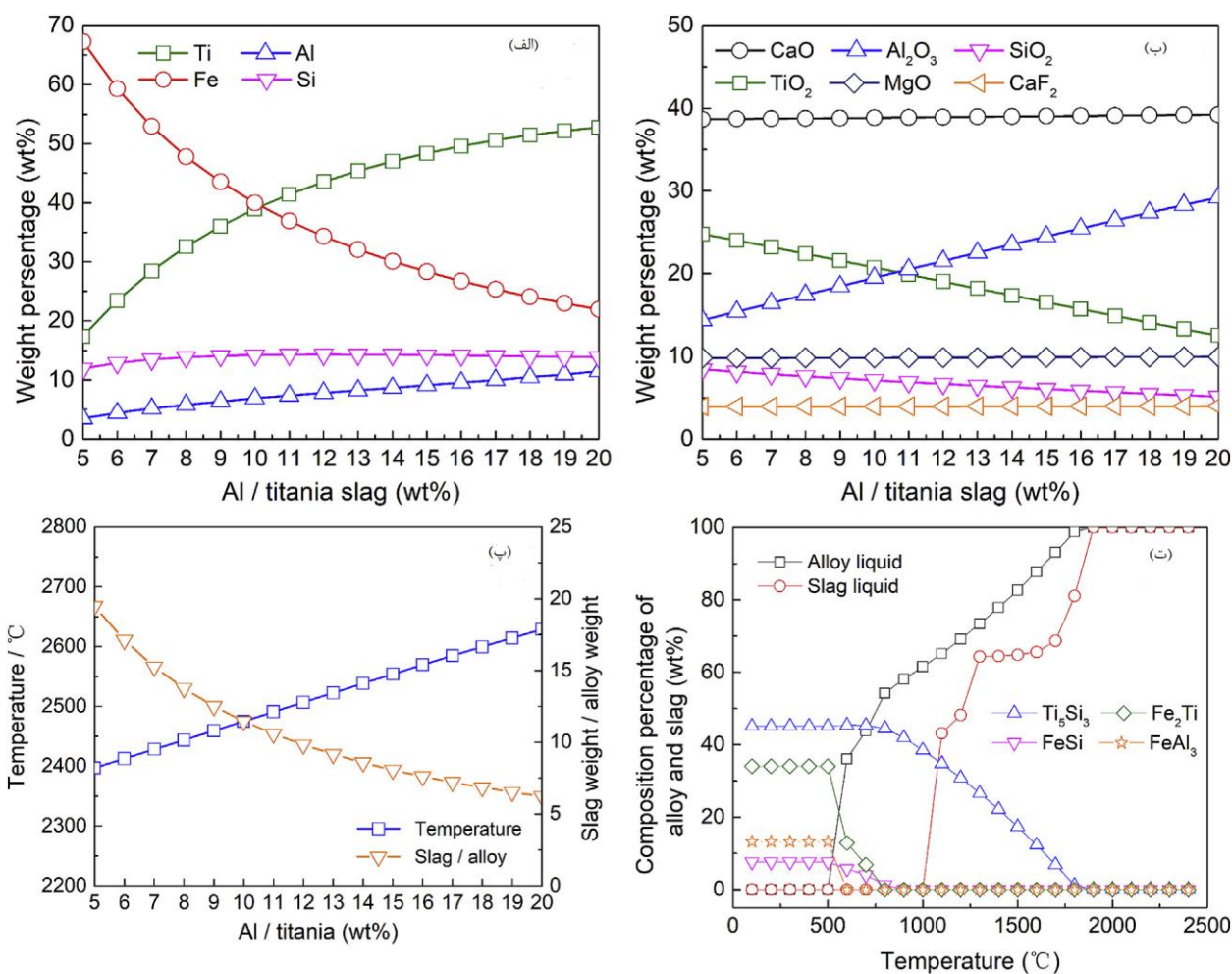
شکل ۳-۵ تغییر انرژی آزاد گیبس (الف) و تغییر آنتالپی (ب) از واکنش‌های اصلی در پژوهش وانگ و همکاران [۳۰].

جدول ۳-۵: ترکیب فازهای آلیاژ و سرباره در تعادل ترمودینامیکی بر اساس طرح بهینه شده / درصد وزنی wt% [۳۰]

CaF ₂	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	سرباره
۴/۰	۶/۷	۹/۹	۲۱/۵	۳۸/۹	۱۹/۱	
دما °C	آلیاژ/سرباره	Si	Al	Fe	Ti	آلیاژ
۲۵۰۷	۰/۱۰	۱۴/۳	۷/۸	۳۴/۳	۴۳/۶	

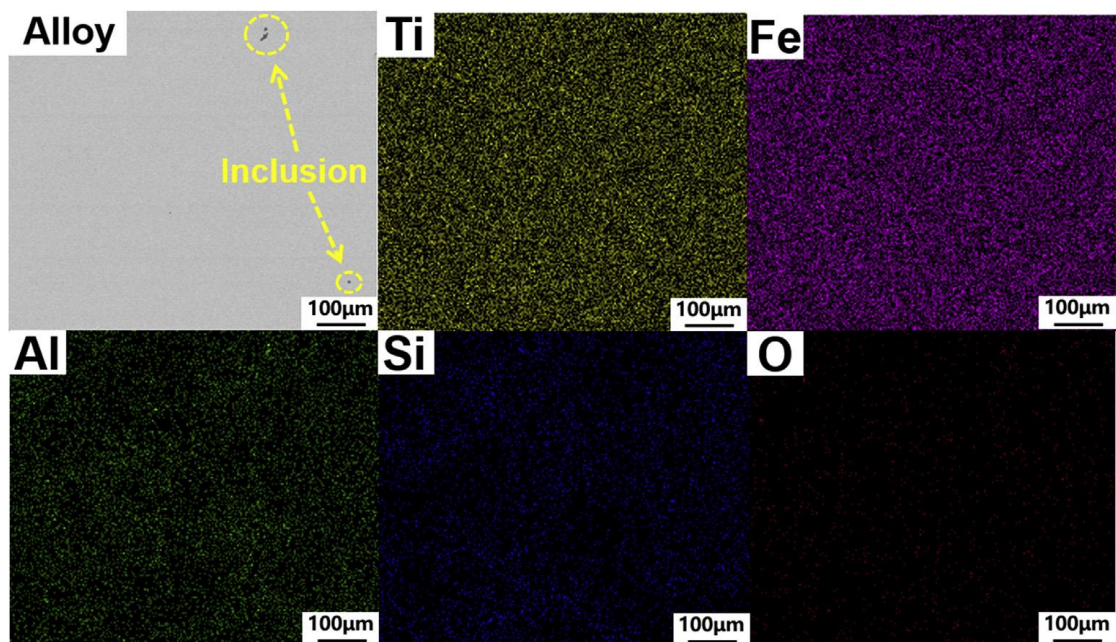
۳-۲-۱- احیای آلومینوترمی و ویژگی‌های فاز سرباره / آلیاژ

در فرآیند احیای آلومینوترمی به دلیل گرمای زیادی که در مدت زمان کوتاهی آزاد می‌شود، واکنش سریع و شدید است. این گرما می‌تواند طی ۱۰ ثانیه مواد را به حداکثر دمای واکنش برساند. این حالت می‌تواند ۴ دقیقه طول بکشد و کل نوسانات دما به مدت ۷ دقیقه پایدار است. حرارت گرمایی برای جداسازی سرباره و آلیاژ کافی است. پس از جداسازی فیزیکی آلیاژ از سرباره، نتیجه توزین آلیاژ نشان می‌دهد که بازده محصول حدود ۱۲/۷٪ (نسبت وزنی آلیاژ به سرباره اولیه تیتانیا برابر است با ۱۲/۷ گرم در ۱۰۰ گرم)، ۳/۳٪ کمتر از مقدار نظری است.



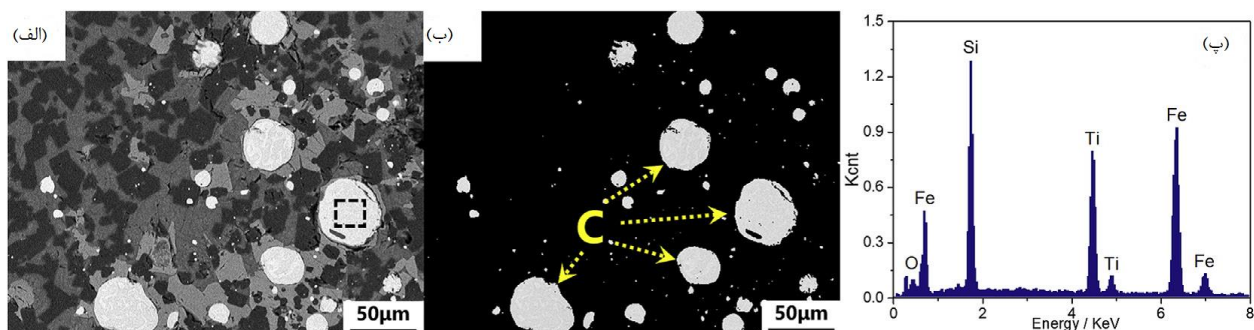
شکل ۳-۶ ترکیب و محتوای سرباره و فازهای آلیاژ همراه با نسبت Al / titania در شرایط تعادل ترمودینامیکی تغییر می‌کند. (الف) محتوای آلیاژ، (ب) محتوای سرباره، (پ) نسبت سرباره به وزن آلیاژ و دمای سیستم در صورت فرض شرایط آدیاباتیک، (ت) ترکیبات آلیاژ و سرباره در دماهای مختلف [۳۰].

شکل ۳-۷ تصویر SEM و نقشه EDS از نمونه آلیاژ به دست آمده از احیای آلومینوترمی پس از کوئنچ در آرگون را نشان می‌دهد. می‌توان فهمید که سطح آلیاژ در مقیاس میکرو صاف و توزیع عناصر یکنواخت است. همچنین مقدار آخال‌ها بسیار کم و حدود ۳ عدد در ۰/۵۲ میلیمتر مربع است. علاوه بر این، متوسط مقادیر عناصر اصلی در فاز آلیاژ توسط پلاسمای مزدوج القایی (ICP) تشخیص داده شد. لازم به ذکر است که، محتوای آلیاژ نتایج تجربی با نتایج محاسبه نظری نشان داده شده در جدول ۳-۵ متفاوت است. کاهش مقادیر Ti و Si به ترتیب از ۴۳/۶ و ۱۴/۳ به ۳۰/۵ و ۳/۲ (برحسب درصد وزنی wt%) منجر به افزایش مقدار نسبی آهن در آلیاژ شده است. مقدار Al (۸/۴ درصد وزنی) اساساً با نتایج محاسبه نظری سازگار است.



شکل ۳-۷ تصویر SEM و اسکن نقشه EDS از فاز آلیاژ [۳۰].

همان‌طور که در شکل ۳-۸ (الف) نشان داده شده، سرباره احیای آلومینوترمی نیز پولیش شده و با SEM و EDS بررسی شد. به وضوح دیده می‌شود که مقدار مشخصی ذرات آلیاژ از فاز آلیاژ اصلی جدا شده و در ماتریس سرباره مخلوط شده‌اند. از روش‌های پردازش تصویر برای استخراج فازهای آلیاژ روشن از فازهای امتزاج‌پذیر سرباره و آلیاژ استفاده شد. نتایج در شکل ۳-۸ (ب) نشان داده شده است. در این شکل به راحتی می‌توان فازهای آلیاژی را به شکل تقریباً کروی با اندازه‌های مختلف در حدود $1-50\ \mu\text{m}$ مشاهده کرد. مقدار متوسط عناصر در ذرات مختلف که به روش EDS تعیین گردیده است، همان‌طور که در شکل ۳-۸ (پ) و جدول ۳-۶ نشان داده شده است. مقدار Si در آلیاژ مخلوط ۲۰/۸۵ درصد وزنی است که بسیار بالاتر از آلیاژ اصلی است. با این حال، مقدار Ti و Al روند مخالف را نشان می‌دهد، تقریباً ۷ درصد وزنی کمتر از آلیاژ اصلی هستند.



شکل ۳-۸ (الف) نتایج آشکارساز SEM فازهای سرباره با مقدار مشخصی از ذرات آلیاژ مخلوط، (ب) استخراج گرافیکی فازهای آلیاژ از (الف) از طریق روش‌های پردازش تصویر، (پ) نتایج EDS از ترکیبات متوسط چهار ذره اصلی آلیاژ در (ب) [۳۰].

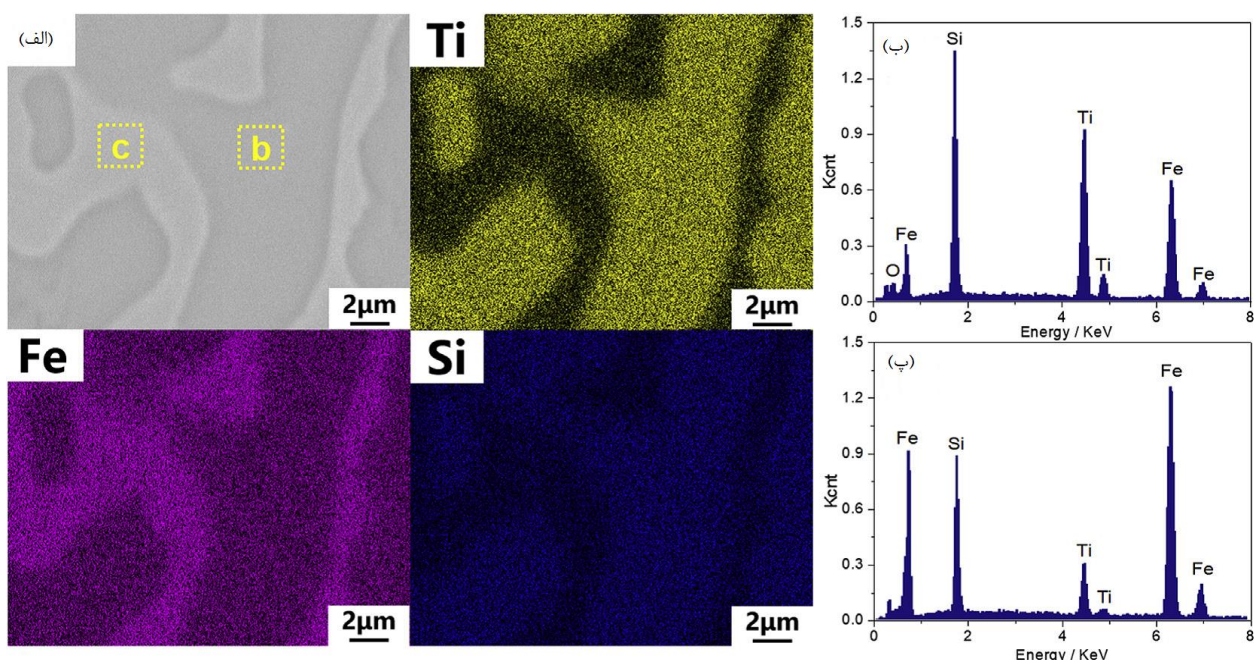
جدول ۳-۶: مقدار عناصر ذرات آلیاژ مخلوط توسط EDS تعیین شده است [wt% ۳۰]

عناصر	Ti	Fe	Si	Al	O
متوسط مقدار در آلیاژ	۲۳/۶۵	۵۳/۳۶	۲۰/۸۵	۰/۵۵	۱/۵۹
فاز آلیاژ غنی از Ti-Si	۳۲/۲۳	۴۳/۷۰	۲۲/۱۹	۰/۳۹	۱/۴۹
فاز آلیاژ غنی از Fe-Si	۸/۰۸	۷۴/۳۷	۱۵/۷۴	۰/۴۴	۱/۳۷

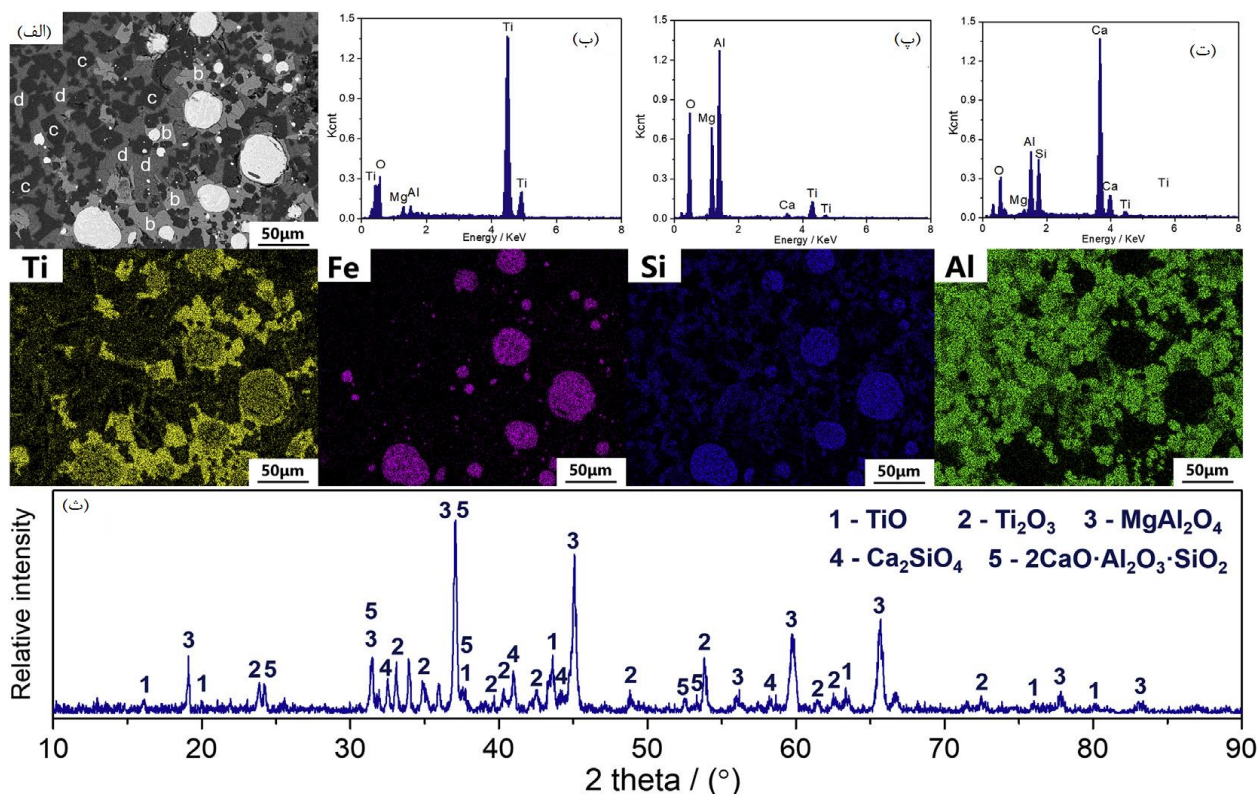
در شکل ۳-۹ تصویر بزرگنمایی شده مربع علامت گذاری شده در شکل ۳-۸ الف نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که آلیاژ مخلوط از دو فاز با محتویات مختلف تشکیل شده است. بر اساس نتایج اسکن نقشه EDS در شکل ۳-۹ و تعیین عناصر در جدول ۳-۶، فاز B نوعی فاز غنی از Ti-Si است و فاز C عمدتاً شامل Fe-Si است. با این حال، هر دو فاز اختلاف زیادی با فاز آلیاژ اصلی در محتوای ترکیب دارند. این گونه استنباط می‌شود که واکنش آلومینوترمی به شدت پیش رفته و در نتیجه از مخلوط جزئی آلیاژ مذاب در فاز سرباره، ذرات آلیاژ تشکیل شده است. در همین حال، به دلیل مقدار زیاد SiO₂ در سرباره و مناطق تماس بزرگ واکنشی بین سرباره و ذرات آلیاژ، SiO₂ موجود در سرباره به راحتی توسط Ti و Al در ذرات آلیاژ احیا می‌شود، که این امر منجر به مقدار زیاد Si و مقدار کم Al در ذرات آلیاژ مخلوط در سرباره می‌شود. بعلاوه، بر اساس نتایج ترمودینامیکی نشان داده شده در شکل ۳-۶ (ت)، Ti₅Si₃ ابتدا در ۱۸۰۰ °C از فاز آلیاژ مذاب در طی فرآیند خنک سازی تشکیل می‌شود. سپس Fe₂Ti و Fe₂Si با سرد شدن تا ۸۰۰ °C شروع به جدا شدن می‌کنند. بنابراین، اختلاف زیاد دمای تولید و مقدار خاص عناصر اولیه باعث تولید دو فاز آلیاژ مختلف در شکل ۳-۹ (الف) می‌شود.

شکل ۳-۱۰ (الف) تصویر SEM سرباره را پس از احیای آلومینوترمی بیان می‌کند. این شکل نشان می‌دهد که سرباره به طور عمده از سه فاز تشکیل شده است، که با برچسب‌های b، c و d نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۳-۱۰ (ب)، (پ) و (ت) نشان داده شده‌اند. علاوه بر این، فازهای b، c و d سرباره نیز توسط پراش اشعه X (XRD) در شکل ۳-۱۰ (ث) نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که فاز b، فاز غنی از اکسیدهای Ti، با مقدار Ti بیش از ۴۰ درصد وزنی است. با توجه به نقشه توزیع Ti در شکل ۳-۱۰ (Ti)، می‌توان فهمید که فاز b بیشتر در اطراف ذرات آلیاژ پراکنده شده است. با توجه به اینکه فاز b عمدتاً از اکسیدهای (TiO/Ti₂O₃) تشکیل شده است، پیشنهاد می‌شود که فاز b محصولات واکنش

احیای SiO_2 توسط Ti هستند که با نتایج شکل‌های ۳-۸ و ۳-۹ نیز مطابقت خوبی دارد. اجزای اصلی فاز c، اکسید منیزیم و اکسید آلومینیوم است. MgO عمدتاً از سرباره تیتانیای اولیه است. Al_2O_3 اما علاوه بر منبع سرباره اولیه، از محصول احیای آلومینوترمی حاصل می‌شود. ترکیب Al_2O_3 با MgO برای تشکیل فاز اسپینل (MgAl_2O_4) با نقطه ذوب زیاد بسیار آسان است. بنابراین، همان‌طور که در شکل ۳-۱۰ (الف) و نقشه توزیع (Al) نشان داده شده است، فاز c رسوب کرده و به طور پراکنده در بین فاز سرباره توزیع می‌شود. عناصر Ca و Si در سرباره بیشتر در فاز d متمرکز می‌شوند. براساس نتایج XRD، Ca_2SiO_4 ترکیب اصلی است. علاوه بر این، Al_2O_3 اضافی و SiO_2 نیز توسط CaO به صورت $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ در فاز d تثبیت می‌شوند. جلوگیری از ترکیب Al_2O_3 با TiO و تولید TiAl_2O_4 مفید است، زیرا موجب ادامه احیای آلومینوترمی و افزایش درجه آلیاژ می‌شود.



شکل ۳-۹ (الف) بزرگ شدن بخشی از نقطه‌چین مربع شکل در شکل ۳-۸ (الف)، (ب) و (پ) نتایج آزمون EDS مناطق مربوطه در (الف) است، که نمایانگر دو فاز مختلف آلیاژ است. (Ti)، (Fe) و (Si) اسکن نقشه EDS از عناصر نسبی موجود در (الف) هستند [۳۰].



شکل ۱۰-۳ (الف) تصویر SEM از سرباره پس از واکنش احیای آلومینوترمی که با سه فاز مختلف به عنوان b, c و d برچسب گذاری شده است، (ب)، (پ) و (ت) نتایج EDS با توجه به فازهای سرباره مربوطه است، (Ti)، (Fe)، (Si) و (Al) نتایج اسکن نقشه عناصر اصلی است، (ث) الگوی XRD سرباره [۳۰].

۳-۳- مطالعه موردی سوم

چوی جی هیوک^۱ و همکاران [۳۸] نیز فرآیند آلومینوترمی را برای تولید آلیاژ FeTi از کنسانتره FeTiO₃ مورد بررسی قرار دادند. گرمای واکنش به دلیل واکنش شیمیایی در بار ایجاد می‌شود و حداکثر دمای سیستم در راکتور به گرمای واکنش با توجه به نسبت اختلاط مواد در بار بستگی دارد. در این تحقیق اهمیت یک عامل گرمزایی (NaClO₃) برای افزایش دمای واکنش تایید شد. همچنین، تأثیر تغییرات در مقدار ماده احیاکننده (Al) و عامل تشکیل سرباره (CaO) بر ترکیب آلیاژ FeTi و فازهای سرباره تحت شرایط تعادلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که در فصل چهارم به این نتایج پرداخته شده است.

جدول ۳-۷: آنالیز شیمیایی کنسانتره FeTiO₃ در پژوهش چوی جی هیوک و همکاران [۳۸]

Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	FeTiO ₃
۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۲۱	۰/۵۶	۰/۹۵	۱/۰۳	۲/۱۴	۴/۴۹	۸۷/۳۱

^۱ Choi, Ji-Hyuk

از کنسانتره FeTiO_3 برای تولید آلیاژ FeTi استفاده شد که اندازه ذرات آن به طور متوسط $59\mu\text{m}$ بود. جدول ۳-۷ آنالیز شیمیایی کنسانتره FeTiO_3 مورد استفاده است. پودر NaClO_3 با خلوص ۹۸ درصد وزنی یا بیشتر، به عنوان عامل گرمزایی مورد استفاده قرار گرفت و تا ۳ میلی متر یا کمتر خرد شد. پودر CaO با خلوص ۹۶ درصد وزنی یا بیشتر به عنوان عامل تشکیل سرباره (کمک ذوب) استفاده گردید. پودر فلزی Al با خلوص ۹۵ درصد وزنی، به عنوان عامل احیاکننده و منبع گرما عمل می‌کند. آزمایش با مخلوط کردن کنسانتره FeTiO_3 با مقادیر لازم Al ، CaO و NaClO_3 ، ریختن آن‌ها در راکتور آلومینوترمی و سپس اشتعالشان با نوار منیزیم انجام شد. در همین حال، در آزمایش‌های اولیه نشان داده شد که آلیاژ FeTi در شرایط معمول بدون افزودن NaClO_3 در کوره القایی، قابل تولید نیست. زیرا بیشتر ماده احیاکننده، پودر Al ، با واکنش با اکسیژن هوا در هنگام گرم شدن مصرف می‌شود. آلیاژ FeTi تولید شده دارای $30/2-30/8$ درصد وزنی Ti ، $1/1-1/3$ درصد وزنی Si ، $9/5-11/2$ درصد وزنی Al ، $56/9-0/58$ درصد وزنی Fe ، $0/66-0/35$ درصد وزنی اکسیژن و $0/01-0/02$ درصد وزنی نیتروژن بود.

۳-۴- مطالعه موردی چهارم

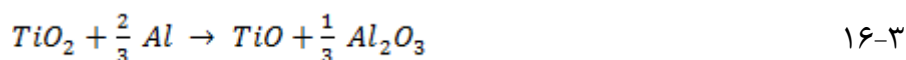
تحقیقات متعددی برای درک تأثیر پارامترهای مختلف بر کارایی فرآیند انجام شده است که پیش‌تر به برخی از آنان اشاره شد. میسرا و همکاران [۳۴] سنگ معدن ایلمنیت و آلومینیوم فلزی را با پوسته نورد و فعال‌سازهایی مانند نیترات سدیم مخلوط کردند و در پاتیلی که واکنش‌های گرمزا روی می‌دهد شارژ و فروتیتانیوم و سرباره مذاب تولید کردند. فلز در پایین پاتیل ته‌نشین شد و سرباره در بالای فلز مذاب باقی ماند. به مواد مذاب اجازه داده شد تا در دمای اتاق خنک شوند. پس از آن، سرباره و فلز جامد از هم جدا شدند. آکرکار^۱ [۳۹] خاطرنشان کرد که برای جداسازی خوب سرباره و فلز، گرمای ویژه آزاد شده از طریق واکنش‌های شیمیایی باید $2720-3140$ kJ در هر کیلوگرم از مواد واکنش‌دهنده باشد. مخلوط مواد بار با چنان سرعتی شارژ می‌شود که مذاب توسط یک لایه نازک از بار پوشانده شود. اگر سرعت شارژ خیلی کم باشد، سطح مذاب در معرض جو قرار می‌گیرد که منجر به اتلاف گرمای گسترده می‌شود. نرخ شارژ بیش از حد زیاد می‌تواند منجر به عملکرد ضعیف ناشی از کاهش سرعت واکنش شود. بهاتناگار^۲ و نیجهوان^۳ [۴۰] نشان دادند که با انجام واکنش در کوره و زدن قوس پس از پایان واکنش، بازیابی بهتری از فلزات به دست

^۱ Akerkar

^۲ Bhatnagar

^۳ Nijhawan

می‌آید به طوری که تمام حباب‌های فلزی در پایین جمع می‌شوند. داوابنده^۱ و جونجا^۲ در مورد احیای TiO₂ (واکنش ۳-۱ یا ۳-۷) از طریق مراحل زیر بحث کردند:



افزودن آهک (CaO) باعث افزایش احیا می‌شود، زیرا علاوه بر این که از میل ترکیبی بیشتری نسبت به Al برای اکسیژن برخوردار است؛ با Al₂O₃ ترکیب می‌شود و باعث احیای TiO می‌شود (کاهش اکتیویته Al₂O₃ در سرباره، واکنش‌های ۳-۱ تا ۳-۴ به سمت راست پیش می‌روند). همچنین وقتی مقدار آلومینیوم اضافه شده از نظر استوکیومتری برای تشکیل TiAl₃ کافی بود، پس از احیای TiO₂، حداکثر بازیابی آلیاژ وجود داشت و افزودن آلومینیوم بالاتر از حد استوکیومتری منجر به کاهش بازیابی می‌شود که این امر می‌تواند به دلیل از دست دادن تیتانیوم در سرباره به دلیل چگالی کمتر آلیاژ تشکیل شده با آلومینیوم اضافی باشد.

۳-۴-۱- تولید صنعتی فروتیتانیوم

مقادیر مواد اولیه مختلف شارژ شده در جدول ۳-۸ آورده شده است. آنالیز شیمیایی مواد اولیه و توزیع اندازه هر ماده اولیه مورد استفاده در تولید فروتیتانیوم به ترتیب در جداول ۲ و ۳ در مرجع [۳۴] آورده شده است. مقدار کل آلومینیوم مورد نیاز برای کاهش تمام آهن موجود در تیتانیوم و آهن موجود در بار بعلاوه آلومینیوم موجود در آلیاژ به طور متوسط حدود ۵۵۰ Kg است. در مقابل این، ۸۰۰ Kg فروتیتانیوم بدست می‌آید. بر اساس مقدار فروتیتانیوم تولید شده و آنالیز شیمیایی آن، تخمین زده می‌شود که حدود ۵۰٪ از آلومینیوم شارژ شده در واکنش‌های احیایی و تشکیل آلیاژ FeTiAl استفاده می‌شود. آنالیزهای فروتیتانیوم و سه نمونه سرباره جمع شده از بالا، مرکز و پایین کیک سرباره تولید شده در جدول ۳-۹ آورده شده است.

جدول ۳-۸: مقادیر مختلف مواد اولیه شارژ شده / kg [۳۴]

سنگ معدن ایلمنیت	۱۷۵۰
پوسته نورد	۱۶۰
پودر آلومینیوم	۸۰۰

^۱ Davabande

^۲ Juneja

۳۰	نیترات سدیم
۲۰۰	آهک

جدول ۳-۹: آنالیز شیمیایی نمونه‌های فلز و سرباره [۳۴]

سرباره		فلز موجود	فلز موجود
ترکیب موجود	بالا	مرکز	پایین
Al_2O_3	۶۶/۱۷	۶۹/۲۶	۵۲/۲۴
CaO	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۳
Ti	۱۵/۵۵	۱۶/۵۹	۲۶/۰۷
Fe	۸/۵۲	۷/۷۷	۱۹/۶۹
SiO_2	۱/۱۹	۱/۲۳	۲/۳

سنگ معدن ایلمنیت در حدود 573 K پیش گرم می‌شود و سپس در مخلوط کن مکانیکی با سایر مواد اولیه مخلوط می‌شود. این مخلوط به مخزن نصب شده روی سکویی به ارتفاع حدود ۱۰ متر منتقل می‌شود. یک ناودانی تخلیه متصل به پایین مخزن به تخلیه مواد اولیه به درون بوته راکتور کمک می‌کند. جریان مواد از طریق ناودانی با استفاده از دریچه‌ای که به صورت دستی کار می‌کند تنظیم می‌شود. این واکنش از طریق «آغازگر پایین» که متشکل از عامل جرقه «مخلوط ترمیت»، ۵۰ درصد وزنی Al ، ۲۵ درصد وزنی $NaNO_3$ و ۲۵ درصد وزنی پوسته نورد است. در پایین بوته قبل از شروع شارژ کردن آغاز می‌شود. به محض اینکه مخلوط ترمیت جرقه زد، شارژ مواد اولیه به داخل بوته شروع می‌شود. شارژ مواد اولیه در حدود ۱۵ دقیقه انجام می‌شود.

کاهش راندمان استفاده از آلومینیوم می‌تواند به دلیل یک یا چند عامل زیر باشد:

۱- از دست دادن آلومینیوم موجود در یک ماده فرار (آلومینیوم فلزی در یک اکسید فرار) قبل از احیای سنگ معدن

۲- اکسیداسیون آلومینیوم توسط اکسیژن اتمسفر و نه توسط سنگ معدن

۳- به دام افتادن فلز در سرباره، که منجر به بازیابی کم پس از احیا می‌شود.

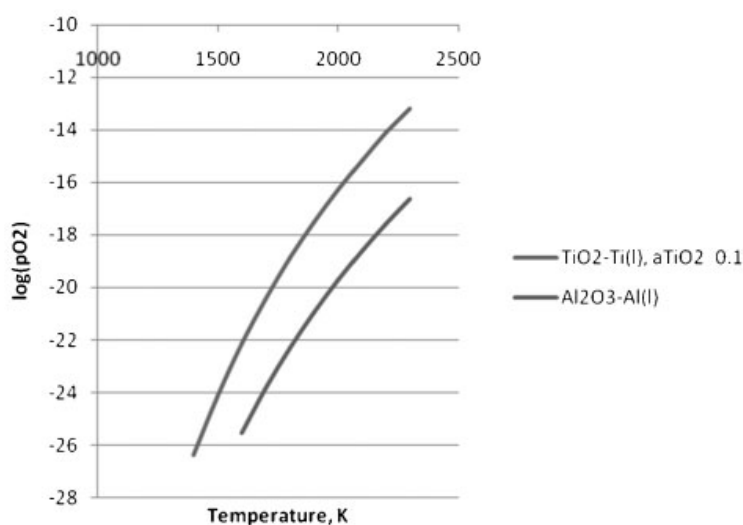
علاوه بر عواملی که در بالا ذکر شد، آلومینیوم در آلیاژ فروتیتانیوم نیز حل می‌شود. این قسمت از فلز در احیای سنگ معدن استفاده نمی‌شود. ترکیب تعادلی فروتیتانیوم و سرباره برای نسبت‌های مختلف بار ورودی مورد استفاده در صنعت پیش‌بینی شده است. برای پیش‌بینی ترکیبات تعادلی از یک بسته نرم

افزایی که بر اساس «به حداقل رساندن انرژی آزاد» کار می‌کند استفاده شد. فرض بر این بود که واکنش های احیا در 2273 K یعنی دمای آدیباتیک تخمین زده شده برای سیستم سرباره-آلیاژ (با فرض عدم اتلاف حرارت به محیط اطراف) انجام می‌شود. ترکیب سرباره پیش‌بینی شده حاوی حدود $85-80\%$ درصد Al_2O_3 ، $11/5-10/5\%$ درصد CaO و $2-1/5\%$ درصد SiO_2 است. سطح واقعی Al_2O_3 در سرباره به دلیل به دام افتادن فلز در سرباره کمتر از مقدار پیش‌بینی شده بود. بررسی گرد و غبار خارج شده از بالای پاتیل نشان داد که مقدار قابل توجهی آهک به عنوان گرد و غبار از بین می‌رود. این امر می‌تواند منجر به پایین آمدن آهک در سرباره در مقایسه با مقادیر پیش‌بینی شده شود. درصد تیتانیوم در آلیاژ به طور قابل توجهی کمتر از مقدار تعادلی گردید. دلیل این امر به دام افتادن تیتانیوم در سرباره است. درصد آهن در آلیاژ کمی بیشتر از مقدار تعادلی بود. مقدار بالاتر آهن در آلیاژ بازتاب دهنده بازیابی کمتر تیتانیوم است. درصد آلومینیوم در آلیاژ بسیار بالاتر از مقدار تعادل بود. فرض بر این است که در 2273 K بین فلز و سرباره تعادل حاصل می‌شود. با این حال، با کاهش دما با عبور فلز از لایه سرباره مذاب، دمای واقعی واکنش می‌تواند متفاوت باشد. وقتی واکنش در سطح سرباره مذاب کامل نباشد، شرایط از تعادل خارج می‌شود و سینتیک انتقال جرم به فصل مشترک فلز مذاب / سرباره بر میزان احیا تأثیر می‌گذارد. انحراف از حالت تعادلی و کاهش دمای واکنش به حضور سطح بالاتری از آلومینیوم در آلیاژ می‌انجامد. شکل $3-11$ پتانسیل اکسیژن تعادلی را برای سیستم $\text{TiO}_2(\text{l})-\text{Ti}(\text{l})$ در $\alpha_{\text{TiO}_2} = 0/1$ نشان می‌دهد. پتانسیل تعادلی اکسیژن برای سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})-\text{Al}(\text{l})$ نیز در شکل آورده شده است. مورد دوم بسیار کمتر از مورد قبلی است. بدیهی است که آلومینیوم اکسید تیتانیوم محلول در سرباره را حتی در سطح اکتیویته قابل توجهی پایین احیا می‌کند. بنابراین، منطقی است که تصور شود سیستم نزدیک به حالت تعادلی است. مقدار پایین تیتانیوم در آلیاژ به دلیل گیر افتادن فلز در فاز سرباره در هنگام نزول ذرات فلز مذاب از طریق فاز سرباره است. نسبت تیتانیوم به آهن در فاز سرباره حدود $0/75$ ، نسبت تیتانیوم به آهن در فاز آلیاژ $(\text{Ti}/\text{Fe})_{\text{آلیاژ}}$ حدود $0/52$ و نسبت تیتانیوم به آهن در سرباره $(\text{Ti}/\text{Fe})_{\text{سرباره}}$ $2/75$ بود. محبوس شدن تیتانیوم در سرباره منجر به کاهش بازیابی در فاز آلیاژ می‌شود. مسافتی که قطره فلزی از طریق فاز سرباره طی می‌کند، این چنین محاسبه می‌شود:

$$X = 2r^2g(\rho - \rho_s)t/9\eta \quad 18-3$$

که در آن X فاصله طی شده در زمان t ، شعاع ذره، g شتاب ناشی از گرانش، ρ چگالی قطره فلز، ρ_s چگالی سرباره و η ویسکوزیته سرباره است. مسافت طی شده توسط یک قطره فلزی متناسب با $\rho - \rho_s$ خواهد بود. با فرض اینکه قطرات آهن و تیتانیوم به طور مستقل از طریق محیط سرباره حرکت می‌کنند، می‌توان تخمین زد که نسبت تیتانیوم به آهن در هر نقطه از فاز سرباره $3/07$ باشد. این مقدار بسیار نزدیک به مقدار مشاهده شده در عملیات تولید واقعی یعنی $2/75$ است. با توجه به توافق خوبی که بین میزان تئوری

سرباره (Ti/Fe) با مقدار واقعی آن وجود دارد می‌توان ادعا کرد که احیای اکسید تیتانیوم به تیتانیوم فلزی در طی فرآیند کامل است و در مقایسه با آهن بخش نسبتاً بزرگتری از این فلز در سرباره محبوس می‌شود. از این رو، نسبت آلیاژ (Ti/Fe) کمتر از بار است. به عنوان یک نتیجه گیری، بدیهی است که آلومینیوم در احیای اکسیدها مصرف می‌شود و آلومینیوم اضافی موجود در بار توسط اکسیژن اتمسفر اکسید می‌گردد. این امر منجر به افزایش حجم سرباره شده که به نوبه خود، بیشتر فلز را به دام می‌اندازد. با این حال، ممکن است بخشی از آلومینیوم شارژ شده نیز به دلیل دمای بالای کار، به عنوان اکسیدهای فرار از بین برود که به ساز و کار آن در مرجع [۳۴] پرداخته شده است.



شکل ۳-۱۱ نمودار پتانسیل اکسیژن تعادلی برای سیستم های TiO₂-Ti و Al₂O₃-Al [۳۴].

هنگامی که آلومینیوم یا توسط سنگ معدن یا توسط اکسیژن اتمسفر اکسید شود، اکسید آلومینیوم تولید شده توسط اکسیداسیون در سرباره وجود خواهد داشت. نسبت استفاده R_{Al} به این صورت تعریف می‌شود:

$$R_{Al} = \frac{\text{(جرم Al مورد نیاز برای احیای Fe و Ti تولید شده در بار مذاب)}}{\text{(جرم Al موجود به عنوان Al}_2\text{O}_3 \text{ در سرباره همان بار مذاب)}}$$

هنگامی که تمام آلومینیوم شارژ شده در فرآیند فقط در واکنش‌های احیا استفاده شود، R_{Al} نزدیک به یک خواهد بود. با این حال، این نسبت در فرآیند قابل تحقق نیست، زیرا مقدار واقعی آلومینیوم شارژ شده در فرآیند، حدود ۱/۴۵ برابر آلومینیوم مورد نیاز در فرآیند احیا است. وقتی کل آلومینیوم بار در سرباره به عنوان Al₂O₃ وجود داشته باشد مقدار R_{Al} = ۰/۶۹ خواهد بود و تمام تیتانیوم و آهن موجود در سنگ معدن احیا می‌شود. وقتی بخشی از آلومینیوم در یک ماده فرار از بین برود، R_{Al} بیشتر از ۰/۶۹ خواهد بود.

بعضی مواقع هم R_{AI} کمتر از ۰/۶۹ است. این نشان می‌دهد که بازیابی تیتانیوم و آهن کمتر از مقدار متوسط است.

تجزیه و تحلیل داده‌های تولید نشان داد که حدود ۵۰٪ تیتانیوم شارژ شده به عنوان اکسید در فروتیتانیوم مذاب بازیابی می‌گردد. بقیه تیتانیوم در سرباره یا به عنوان اکسید یا به عنوان فلز محبوس شده از بین می‌رود. آنالیز شیمیایی نشان می‌دهد که حدود ۵۰٪ تیتانیوم موجود در سرباره به شکل فلزی است. مشاهده شده است که هر چه جرم سرباره بیشتر باشد؛ بازیابی تیتانیوم کمتر است. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که تیتانیوم بیشتری با افزایش جرم سرباره در سرباره گیر می‌افتد، زیرا این فلز باید مسافت بیشتری را طی کند تا به لایه فلز مذاب در پایین پاتیل برسد. نکته دیگر این که مشخص شده است مقدار سرباره تولید شده با افزایش زمان صرف شده برای تکمیل بارریزی کاهش می‌یابد.

برخی از نمونه‌های سرباره جمع‌آوری شده از سه محل (جدول ۳-۹) زیر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. شکل ۳-۱۲ تصویری از سرباره جمع شده از بالای کیک را نشان می‌دهد. مکان‌های مختلف متمایز روی ذره سرباره با استفاده از میکروآنالیز پروب الکترونی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. توزیع عناصر، درصد جرمی، در مکان‌های مختلف در زیر شکل آورده شده است. نقطه ۱ که نشان دهنده یک قطره آلیاژ محبوس شده در سرباره فاقد اکسیژن می‌باشد. شکل ۳-۱۳ تصویری از وسط کیک سرباره است. نقطه ۱ باز هم نشان دهنده یک قطره آلیاژ محبوس در سرباره است. مناطق دیگر سرباره دارای مقادیر کم تیتانیوم و آهن هستند. شکل ۳-۱۴ تصویری از یک ذره سرباره است که از ته کیک سرباره جمع شده است. مشخص شد که سیلیسیم همیشه با قطرات فلزی همراه است و در بقیه سرباره‌ها وجود ندارد. تحلیل SEM نشان داد که قطرات فلزی در هنگام عبور فلز از بین سرباره مذاب، در سرباره به دام می‌افتند.

۳-۴-۲- بهینه سازی مصرف آلومینیوم

حجم سرباره با افزایش نسبت آلومینیوم شارژ شده افزایش می‌یابد، زیرا این فلز توسط هوا اکسید می‌شود و Al_2O_3 موجود در سرباره را تشکیل می‌دهد. بنابراین، برای کاهش حجم سرباره، آزمایش‌ها با مقادیر آلومینیوم کمتری نسبت به حالت معمول انجام پذیرفت یعنی به جای شارژ 800 kg آلومینیوم برای 1750 kg پودر ایلمنیت، در طول دوره آزمایشی، برای هر 1750 kg سنگ ایلمنیت 750 kg آلومینیوم شارژ شد. در نتیجه متوسط مصرف آلومینیوم در طول دوره آزمایشی به 2613 kg t^{-1} تیتانیوم تولید شده کاهش یافت، در حالی که در طول عملکرد عادی، مقدار آلومینیوم مصرفی 2766 kg t^{-1} تیتانیوم تولید شده بود. تولید متوسط آلیاژ در طول دوره آزمایشی در هر بار مذاب 888 kg فروآلیاژ تولید شد که از مقدار معمول تولید در هر بار ورودی یعنی 865 kg بیشتر بود.

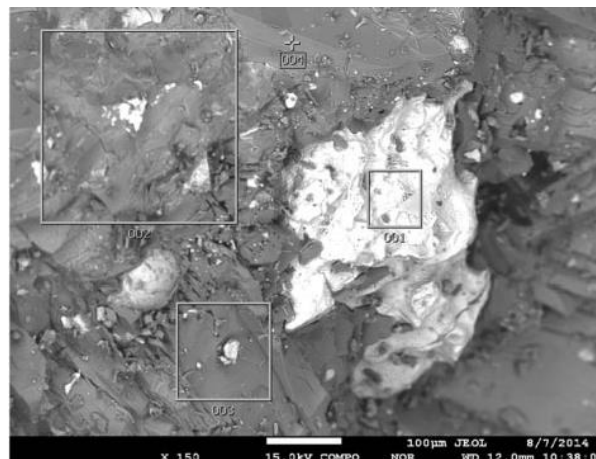
شکل ۳-۱۲ تصویر ذره سرباره از بالای کیک سرباره [۳۴].
(تجزیه و تحلیل:

نقطه ۱: Al ۱۶/۷۳، Ti ۵۸/۳۹، Fe ۲۰/۰۹، O ۰/۰؛

نقطه ۲: Al ۲۸/۲۷، Ti ۵/۹۵، Fe ۴/۷۴، O ۳۶/۵۵؛

نقطه ۳: Al ۳۴/۸۸، Ti ۶/۰۳، Fe ۰/۰، O ۳۷/۹۹؛

نقطه ۴: Al ۳۷/۵۵، Ti ۴/۰۱، Fe ۰/۰، O ۳۸/۸۱.



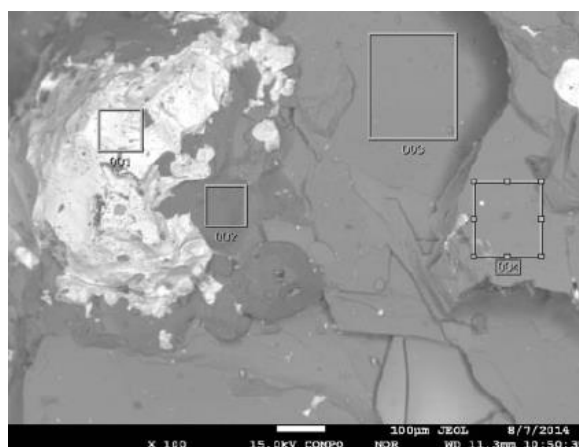
شکل ۳-۱۳ تصویر ذره سرباره از مرکز کیک سرباره [۳۴].
(تجزیه و تحلیل:

نقطه ۱: Al ۹/۶۸، Ti ۷۳/۰۸، Fe ۱۶/۱۲، O ۰/۰؛

نقطه ۲: Al ۴۸/۶۷، Ti ۰/۰، Fe ۰/۰، O ۵۱/۳۳؛

نقطه ۳: Al ۴۱/۱۳، Ti ۲/۰۱، Fe ۰/۰، O ۴۰/۴۷؛

نقطه ۴: Al ۳۷/۵۱، Ti ۲/۷۴، Fe ۰/۰، O ۳۸/۲۹.



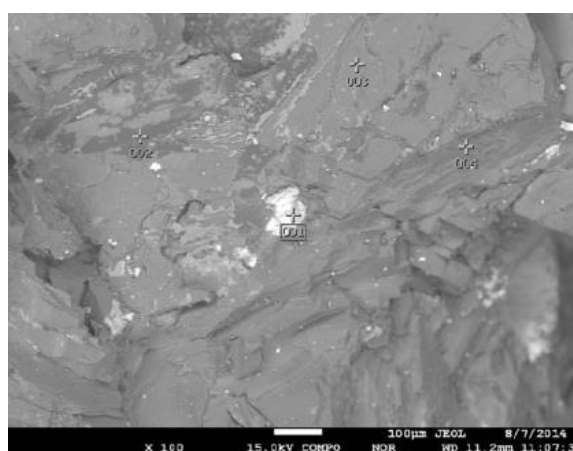
شکل ۳-۱۴ تصویر ذره سرباره از ته کیک سرباره [۳۴].
(تجزیه و تحلیل:

نقطه ۱: Al ۱۲/۶۱، Ti ۴۸/۵۷، Fe ۳۴/۵۸، O ۰/۰؛

نقطه ۲: Al ۲۳/۲۶، Ti ۲/۷۳، Fe ۰/۰، O ۲۴/۲۲؛

نقطه ۳: Al ۳۷/۱۵، Ti ۲/۰۲، Fe ۰/۰، O ۳۶/۰۹؛

نقطه ۴: Al ۳۵/۵۲، Ti ۱/۴۴، Fe ۰/۰، O ۳۵/۲۴.

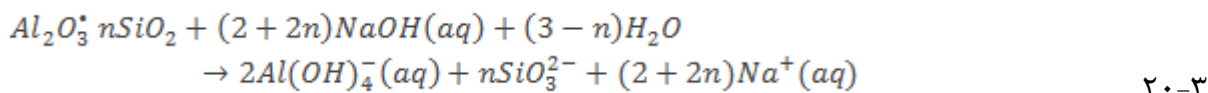
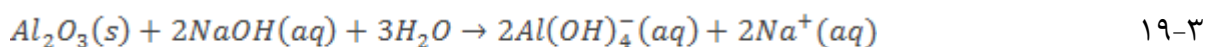
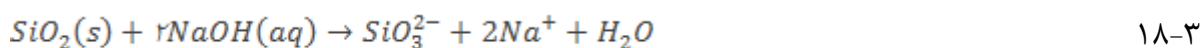


۳-۵- حذف سیلیس از سرباره تیتانیا

لیو^۱ و همکاران [۴۱] و چن^۲ و همکاران [۴۲]، با هدف کاهش محتوای سیلیس به حداکثر مقدار مجاز برای تولید دی اکسید تیتانیم با خلوص بالا، یک فرآیند مبتنی بر هیدرومیتالورژی برای سیلیس زدایی با لچینگ قلیایی سرباره تیتانیا تحت فشار اتمسفر را مورد مطالعه قرار دادند.

نتایج پژوهش لیو و همکاران [۴۱] نشان می‌دهد که وقتی غلظت جرمی NaOH، ۳۰٪، نسبت جرمی محلول لچینگ به سرباره ۱:۳، دمای لچینگ ۱۲۰°C و زمان آن حدود ۱۲۰ دقیقه باشد، محتوای سیلیس در جامد به ۰/۴۵٪ کاهش می‌یابد. به طور همزمان، محتوای آلومینیوم به ۱/۶۲٪ کاهش می‌یابد، بدون اینکه بر محتوای تیتانیم تأثیر بگذارد [۴۱]. نتایج پژوهش چن و همکاران [۴۲]، نشان می‌دهد که آنوسویت، پیروکسن و آهن فلزی اجزای اصلی سرباره تیتانیم و انادیوم هستند. آنوسویت به شکل دانه‌ای و صفحه‌ای و پیروکسن در کریستال‌های آنوسویت توزیع می‌شود. آهن فلزی کروی شکل است و عمدتاً در آنوسویت است. سیلیس عمدتاً در پیروکسن و تیتانیوم و وانادیوم عمدتاً در آنوسویت هستند. در شرایط بهینه، ۸۸/۲٪ سیلیس، ۶۶/۳٪ آلومینیوم، ۲۷/۳٪ منگنز و تنها ۱/۲٪ وانادیوم لیچ شد [۴۲].

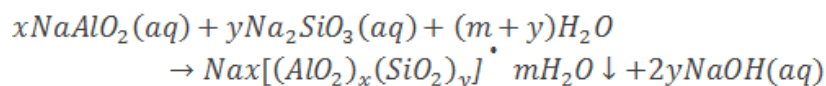
مازوکیتی^۳ و همکاران [۴۳] انحلال سیلیس و آلومینا را در محلول هیدروکسید سدیم را مطالعه کردند. محتوای سیلیس ایلمنیت در ۱ ساعت در دمایی زیر ۲۰۰°C به ۰/۲۵٪ کاهش یافت. فرآیند انحلال سیلیس و آلومینا بر اساس واکنش‌های زیر انجام می‌شود [۴۴]:



^۱ Liu

^۲ Chen

^۳ G. Mazzocchitti



۲۱-۳

ابتدا سیلیس و آلومینا حل شده و سپس سیلیکات سدیم محلول با آلومینات سدیم محلول واکنش داده و مجموعه‌ای از رسوبات را تشکیل می‌دهد. رسوبات به عنوان ساختار زئولیت مشخص شدند. تولید فروتیتانیوم بسیار کم کربن و کم سیلیس (درجه B) به استفاده از آلومینیم خالص به عنوان عامل احیاکننده متکی است. علی‌رغم فرآیند آلومینوترمی مورد استفاده برای تولید فروتیتانیم و با توجه به ترکیب کنسانتره ایلمنیت، تولید فروتیتانیم کم سیلیس نیازمند آن است که محتوای سیلیس در کنسانتره به کمتر از ۱٪wt کاهش یابد. کنسانتره‌های ایلمنیت به طور معمول حاوی ۲ تا ۳/۵ درصد سیلیس هستند، بدیهی است که قبل از استفاده از کنسانتره‌ها به یک پیش تصفیه نیاز است تا میزان سیلیس به میزان قابل توجهی کاهش یابد [۴۳].

عوامل موثر بر فرآیند احیای آلومینوترمی

در فرآیند احیای آلومینوترمی عوامل مختلفی موثر هستند که می‌توان به مقدار عامل احیا کننده، اثر مواد گذار آور (کمک ذوب و عامل تشکیل سرباره)، اثر عامل گرمایی و اندازه ذرات اشاره کرد. اثر هر یک از این پارامترها بر فرآیند احیای آلومینوترمی در زیر بررسی می‌شود.

۱-۴ اثر مقدار عامل احیا کننده (آلومینیوم)

بازیابی تیتانیوم و ترکیب آلیاژ تا حد زیادی به مقدار آلومینیوم موجود در بار بستگی دارد. این امر از اصل لوشاتلیه و ثابت تعادل واکنش دی‌اکسید تیتانیوم با Al (واکنش ۱-۳) پیروی می‌کند.

$$K = \frac{a_{Ti}^{1.5} \cdot a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_{TiO_2}^{1.5}} \quad ۱-۴$$

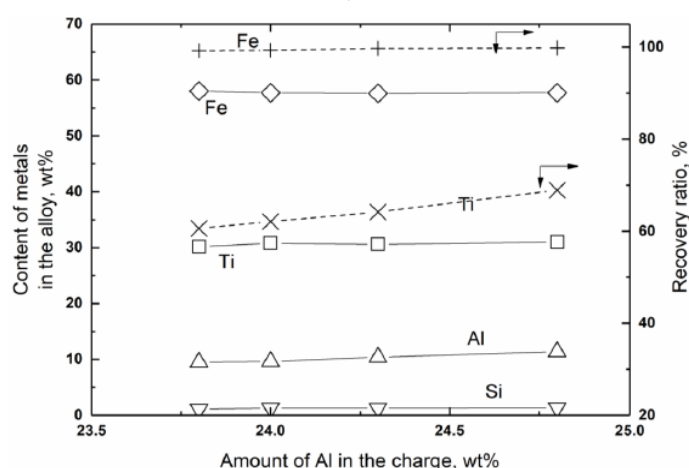
افزایش غلظت Al در آلیاژ تعادل را به طرف تولید تیتانیوم پیش می‌برد یعنی بازیابی تیتانیوم را در آلیاژ افزایش می‌دهد. بنابراین با افزایش مقدار Al در بار، مقدار تیتانیوم وارد شده به آلیاژ افزایش می‌یابد اگر چه این افزایش بازیابی با کاهش نسبت Ti / Al در فروتیتانیوم همراه است.

نتایج پژوهش پورعبدلی و همکاران [۸] نشان داد که اگر Al در بار مذاب از ۸۰٪ به ۱۱۰٪ مقدار استوکیومتری افزایش یابد بازیابی فروتیتانیوم از ۶۰ درصد وزنی به ۶۶ درصد وزنی افزایش می‌یابد زیرا افزایش Al منجر به بهبود روند احیای FeO، MnO، SiO₂ و TiO₂ می‌شود. مشاهده شده است که با افزایش بیش از این مقدار Al در بار، بازیابی تیتانیوم کاهش می‌یابد. حداکثر بازیابی Ti وقتی بدست می‌آید که Al،

۸۰٪ مقدار استوکیومتری باشد. که با نتیجه بدست آمده از پژوهش سوکولوف^۱ و همکاران [۴۵] سازگار است.

در فرآیند آلومینوترمی، بخشی از TiO_2 به TiO و Ti_2O_3 احیا می‌شود. این اکسیدها پایدار هستند و احیای آن‌ها دشوار است. TiO با Al_2O_3 در سرباره واکنش می‌دهد و در واکنش احیا داخل نمی‌شود. به نظر می‌رسد که با افزایش Al در بار، این مشکل شدیدتر می‌شود. افزایش Al در بار باعث افزایش Al_2O_3 در سرباره می‌شود. Al_2O_3 تولید شده با اکسیدهای تیتانیوم واکنش می‌دهد و بنابراین، کاهش در بازیابی Ti اتفاق می‌افتد. وقتی مقدار Al در بار افزایش می‌یابد، Al باقیمانده در فروتیتانیوم افزایش و مقدار Ti کاهش می‌یابد. مقادیر زیاد Al در این بار باعث افزایش مقدار Fe ، Si و Mn در محصول تولید شده می‌شود که این امر درصد Ti و نسبت Ti / Al را در فروتیتانیوم کاهش می‌دهد.

اثر مقدار Al بر تولید آلیاژ $FeTi$ توسط چوی جی هیوک و همکاران [۳۸] نیز مورد بررسی قرار گرفت. مقدار Al افزوده شده از ۲۳/۸ درصد وزنی (یک اکی والان) به ۲۴/۸ درصد وزنی (یک اکی والان) + ۰/۶٪ مقدار بار کل تغییر یافت. دلیل این امر آن است که درجه Ti در فاز آلیاژ $FeTi$ در حدود ۳۰٪ در مجاورت یک اکی والان Al بالاترین بود. شکل ۴-۱ نتایج تغییرات مقدار Al را در فرآیند تولید آلیاژ $FeTi$ از کنسانتره $FeTiO_3$ نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد که با افزایش مقدار Al افزوده شده، نسبت بازیابی Ti از ۶۰/۶٪ به ۶۸/۹٪ افزایش می‌یابد. همچنین درجه Ti در آلیاژ $FeTi$ پس از افزودن ۲۴ درصد وزنی Al ، اندکی کاهش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که مقدار Al در آلیاژ $FeTi$ با افزایش مقدار Al اضافه شده افزایش می‌یابد، که با نتایج بدست آمده از پژوهش پورعبدلی و همکاران [۸] و وانگ و همکاران [۳۰] مطابقت دارد. به این مورد در بخش ۳-۴، مطالعه موردی چهارم، نیز پرداخته شده بود.



شکل ۴-۱ اثر مقدار Al افزوده شده بر بازیابی Ti و Fe در فاز آلیاژ $FeTi$ [۳۸].

¹ Sokolov

۴-۲- اثر افزودن گداز آور (CaO)

کمک ذوب‌ها برای برآورده کردن یک یا چند اثر زیر بکار گرفته می‌شوند:

۱- کاهش نقطه ذوب سرباره

۲- افزایش سیالیت سرباره بوسیله ضعیف کردن پیوندهای بین یونی

۳- کاهش اکتیویته اجزای تشکیل دهنده سرباره که موجب پیشرفت واکنش می‌گردد. معمولاً از آهک به

عنوان کمک ذوب در طی احیای آلومینوترمی استفاده می‌شود [۴۶].

تشکیل سرباره با نقطه ذوب پایین خصوصاً در فرآیند آلومینوترمی مهم است زیرا آنتالپی

واکنش‌های احیا باید انرژی لازم برای ذوب سرباره و همچنین سیالیت کافی جهت جدایش سرباره و فلز را

فراهم کنند. هنگام ذوب و احیای مواد حاوی تیتانیوم، مقدار آهک مورد نیاز باید طوری انتخاب گردد که

نسبت آهک به آلومینا برابر یک شود که در این صورت نسبت سرباره به آلیاژ بیشتر از پنج خواهد بود. بعضی

از ناخالصی‌ها مانند کربن و سیلیسیم نیز که تمایل ورود به فروتیتانیم دارند از طریق آهک وارد آلیاژ

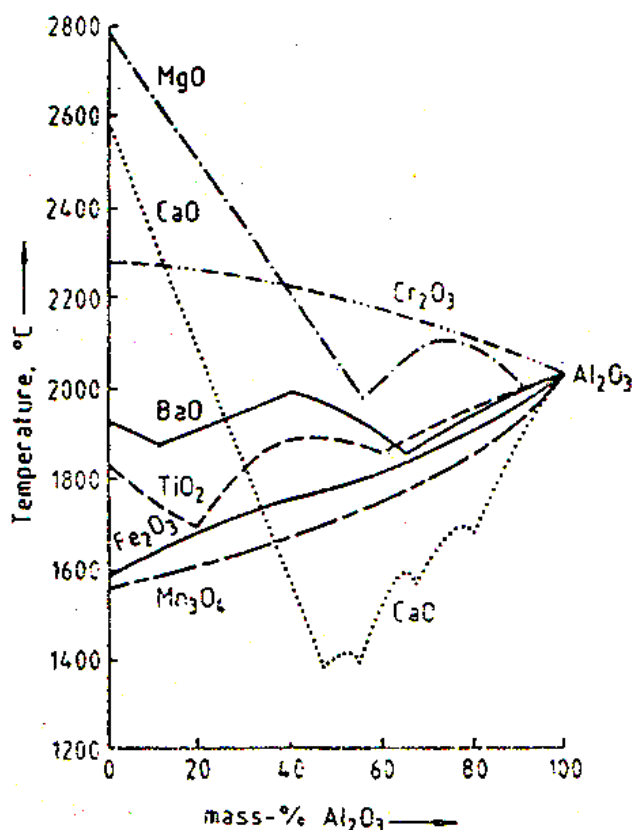
می‌شوند. شکل ۴-۲ اثر افزودن اکسیدهای مختلف را بر نقطه ذوب سرباره نشان می‌دهد. با توجه به این

شکل مشخص است که بهترین کمک ذوب CaO است که موجب کاهش قابل توجه نقطه ذوب Al_2O_3

می‌گردد. بعضی از محققین از مخلوط CaO و CaF_2 به عنوان کمک ذوب استفاده کرده‌اند و نسبت آن‌ها را

طوری در نظر گرفته‌اند که ترکیب سه تایی $(CaO-CaF_2-Al_2O_3)$ حاصل از فرآیند آلومینوترمی کمترین

نقطه ذوب را داشته باشد [۴۷].



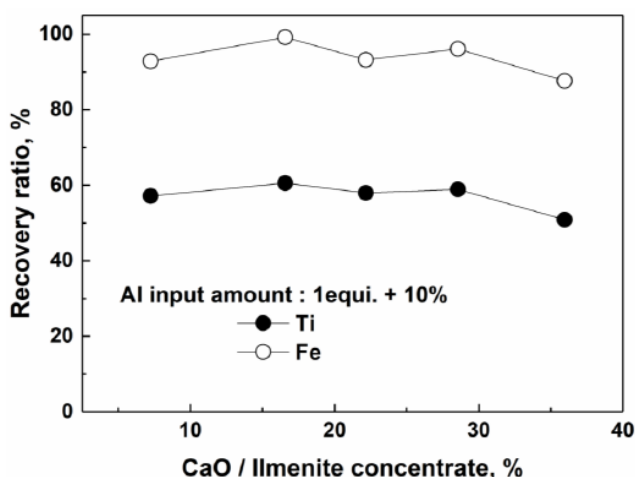
شکل ۲-۴ منحنی‌های نقطه ذوب سرباره‌های دوتایی حاوی آلومینا [۱].

نتایج پژوهش پورعبدلی و همکاران [۸] نشان داد که بهره‌دهی فروتیتانیوم با افزایش نسبت وزن $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ در سرباره افزایش می‌یابد. واکنش بین CaO و Al_2O_3 منجر به کاهش اکتیویته Al_2O_3 در سرباره می‌شود. بر این اساس، واکنش‌های ۱-۳ تا ۳-۴ به سمت راست پیش می‌روند. علاوه بر این، CaO با رقت سرباره، باعث افزایش جدایش قطرات فلزی و در نتیجه افزایش بهره‌دهی آلیاژ می‌شود. افزایش مقدار CaO در سرباره تا ۵۰ wt% باعث می‌شود تا نقطه ذوب سرباره و سپس ویسکوزیته سرباره کاهش یابد. بنابراین آلیاژ و سرباره تولید شده نسبت به قبل راحت‌تر جدا می‌شوند. این پدیده‌ها منجر به بهبود بهره‌دهی آلیاژ می‌شود. هنگامی که نسبت وزن $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ در سرباره به بیش از یک افزایش یافت، کاهش بهره‌دهی آلیاژ مشاهده شد. افزودن CaO در سرباره بیش از ۵۰ درصد وزنی باعث افزایش نقطه ذوب سرباره و ویسکوزیته و در نتیجه جداسازی سخت آلیاژ و سرباره می‌شود.

با افزایش نسبت وزن $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ، مقدار Al فروتیتانیوم کاهش می‌یابد. به منظور پیشبرد روند احیا، آهک به بار اضافه شد. در این حالت چون CaO اکسید قوی‌تری نسبت به TiO است، پیوند اکسیدهای تیتانیوم را با Al_2O_3 ضعیف کرده و شرایط احیا را تا حدودی بهبود می‌بخشد. همچنین، یک واکنش بین CaO و Al_2O_3 باعث کاهش اکتیویته Al_2O_3 در سرباره شد. بنابراین، واکنش‌های احیایی به

ترتیب به سمت راست پیش رفته و بر این اساس، به ترتیب مقدار Ti در فروتیتانیوم افزایش یافته و مقدار Al کاهش می‌یابد. پس با افزودن CaO در سرباره، نسبت Ti / Al بهبود می‌یابد. دیده می‌شود که نسبت مناسب Ti / Al در $(CaO / Al_2O_3) = 1/5$ بدست می‌آید.

در پژوهش چوی جی هیوک و همکاران [۳۸]، CaO به عنوان عامل تشکیل سرباره انتخاب شد زیرا از میل ترکیبی بیشتری نسبت به Al برای اکسیژن برخوردار است و یک اکسید کمپلکس با دمای نسبتاً پایین تشکیل می‌دهد. نسبت بازیابی Ti و Fe را در فاز آلیاژ FeTi با توجه به مقدار CaO مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳-۴ نسبت بازیابی Ti و Fe را در فاز آلیاژ FeTi با توجه به مقدار CaO اضافه شده در طی فرآیند احیای آلومینوترمی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، نسبت بازیابی Ti و Fe با اضافه نمودن از ۷/۲ درصد وزنی به ۲۸/۶ درصد وزنی CaO نسبتاً ثابت بود و سپس، این نسبت در ۳۵/۹ درصد وزنی کاهش یافت. مقدار مناسب CaO برای افزودن تقریباً ۱۶/۶ درصد وزنی مقدار کنسانتره FeTiO₃ بدست آمد.

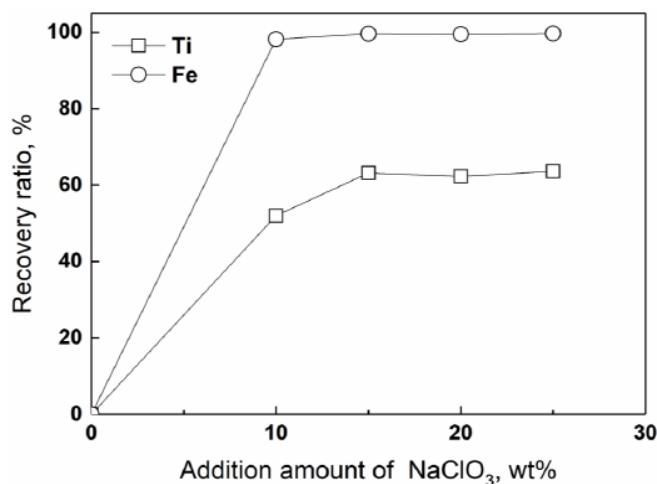


شکل ۳-۴ نسبت بازیابی Ti و Fe با توجه به مقدار CaO اضافه شده [۳۸].

۳-۴- اثر عامل گرمزایی

چوی جی هیوک و همکاران [۳۸] همچنین با تغییر مقدار NaClO₃ در مقایسه با وزن TiO₂ موجود در کنسانتره FeTiO₃ از ۰ تا ۲۵ درصد وزنی، اثر مقدار NaClO₃ در بازیابی Ti و Fe در فاز آلیاژ FeTi مورد بررسی قرار دادند. شکل ۴-۴ نتایج حاصل از افزودن عامل گرمزا در بازیابی Ti و Fe در فاز آلیاژ FeTi را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که از واکنش بین FeTiO₃ و Al به تنهایی نمی‌توان آلیاژ FeTi را

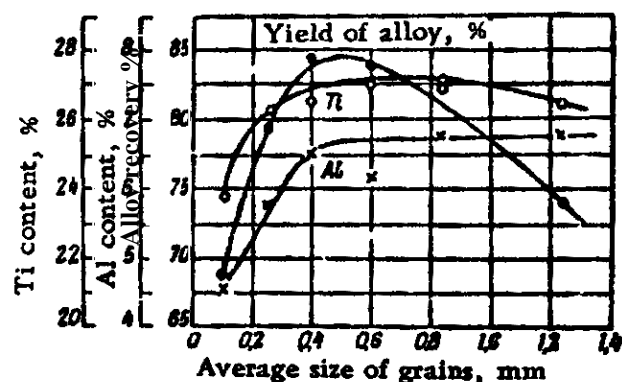
تولید نمود و برای این فرآیند به عامل گرمازا نیاز است. همچنین، بازیابی Ti و Fe با افزایش مقدار NaClO_3 افزایش می‌یابد. به طور خاص، هنگامی که NaClO_3 با خلوص ۱۵ درصد وزنی یا بیشتر اضافه شد، نسبت بازیابی Ti (مطابق رابطه ۳-۶)، بیش از ۶۲٪ بود، که نشان می‌دهد نسبت احیا تغییر چشم‌گیری نمی‌کند؛ با این حال، تقریباً تمام آهن احیا شد.



شکل ۴-۴ نسبت بازیابی Ti و Fe با توجه به مقدار NaClO_3 [۳۸].

۴-۴- اثر اندازه ذرات احیا کننده

اندازه ذرات Al اثر قابل ملاحظه‌ای بر فرآیند تولید فروتیتانیم دارد. تأثیر کاهش اندازه ذرات Al بر بازیابی تیتانیوم و ترکیب آلیاژ در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. طبق این شکل بهترین نتیجه ذوب وقتی بدست می‌آید که میانگین اندازه ذرات Al تقریباً معادل ۰/۴-۰/۶ mm باشد. همچنین جدایش بین آلومینیوم و سنگ معدن در طول مدت شارژ منجر به اکسیداسیون بیشتر آلومینیوم توسط اکسیژن جوی و افزایش حجم سرباره تولید شده می‌شود. می‌توان با شارژ ذرات آلومینیوم در اندازه کوچکتر، مصرف آلومینیوم را کاهش داد. برای بهینه‌سازی اندازه ذرات برای بهینه‌سازی مصرف آلومینیوم، برنامه ریزی شده است که آزمایش‌هایی در صنعت با اندازه ذرات مختلف آلومینیوم انجام شود [۳۴].



شکل ۴-۵ تأثیر اندازه ذرات عامل احیا کننده (آلومینیم) بر نتایج تهیه فروتیتانیم [۱۹].

۴-۵- اثر پیش گرم کردن بار

پیش گرم کردن مخلوط بار اهمیت زیادی دارد. پیش گرم کردن بار امکان کاهش مقدار کانه آهن اضافه شده یا حذف کامل آن را فراهم می کند که در این صورت محتوای تیتانیوم در آلیاژ افزایش، مصرف Al کاهش و نسبت سرباره به آلیاژ کاهش می یابد. درجه حرارت مطلوب برای پیش گرم کردن بار 210°C - ۱۹۰ است. پیش گرم کردن اضافی موجب اکسیداسیون مونواکسید آهن شده و موجب افزایش Al مصرفی خواهد شد [۴۸].

پیش گرم کردن شارژ قبل از ذوب، موثرترین و ارزان ترین روش برای افزایش ظرفیت گرمایی بار است. در این حالت به اکسید کردن مقدار قابل ملاحظه ای Al نیاز نیست، چون گرما توسط سوخت یا عوامل گرمازا (مانند NaClO_3) فراهم می گردد.

روش تحقیق

در این فصل به بررسی ویژگی‌های مواد اولیه، تجهیزات مورد استفاده و چگونگی انجام آزمایش‌ها برای حذف سیلیس از سرباره تیتانیا و احیای آلومینوترمی سرباره تیتانیا جهت تولید فروتیتانیم پرداخته می‌شود. در زیر مواد اولیه، تجهیزات و روش های بکار برده شده در انجام آزمایش‌ها توضیح داده می‌شود.

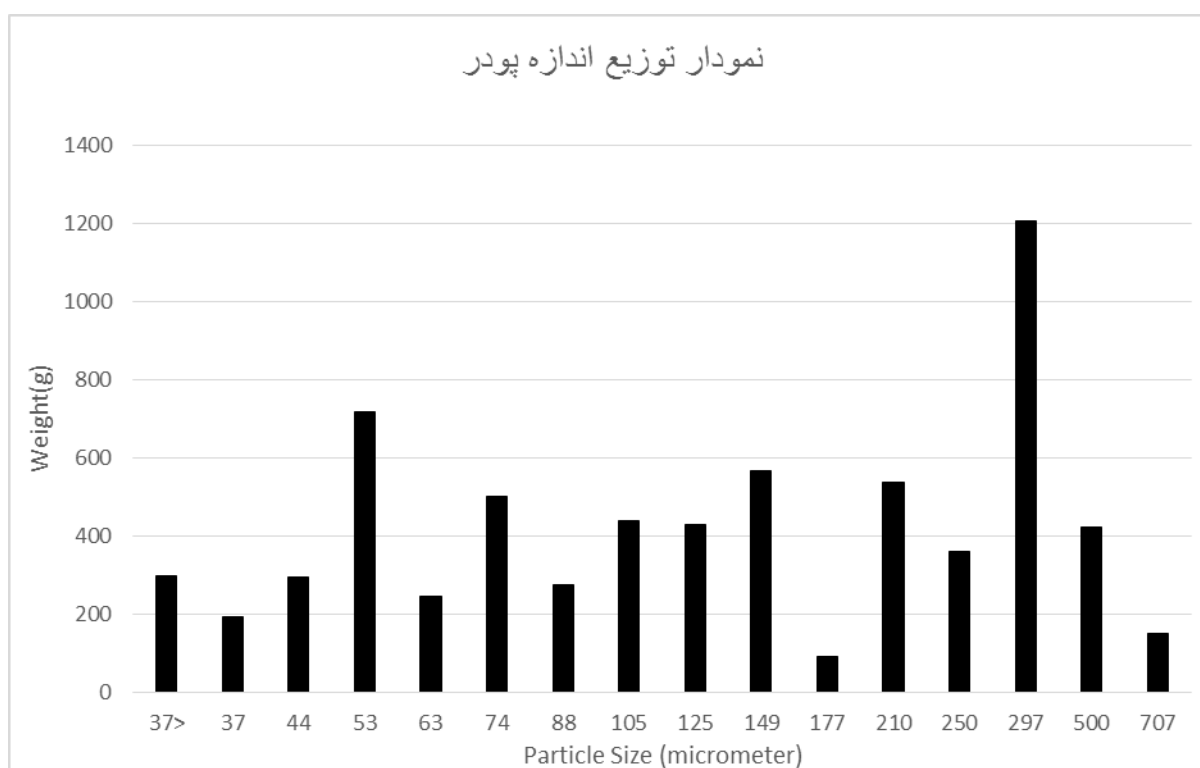
۱-۵- فرآیند حذف سیلیس از سرباره تیتانیا

۱-۱-۵- مواد اولیه

مواد اولیه به کار برده شده در این مرحله سرباره تیتانیای معدن کهنوج و سدیم هیدروکسید مرک^۱ با خلوص $\geq 97\%$ بود. نتایج مربوط به سرباره تیتانیا در ادامه آورده شده است.

۱-۱-۱-۵- نتایج توزیع اندازه ذرات سرباره تیتانیا پس از خردایش

نتایج توزیع اندازه ذرات سرباره تحویل داده شده پس از خردایش با دستگاه سنگ شکن و سپس ۱۰ دقیقه خردایش با آسیاب میله‌ای و ۳۰ دقیقه خردایش با آسیاب گلوله‌ای نمودار شکل ۱-۵ است.



شکل ۱-۵: نمودار توزیع اندازه ذرات سرباره پس از خردایش.

۱-۱-۱-۲- نتایج طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس سرباره تیتانیا

نتایج طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس^۲ (XRF) نمونه سرباره تیتانیای معدن کهنوج در جدول ۵-۱ آورده شده است.

^۱ Merck

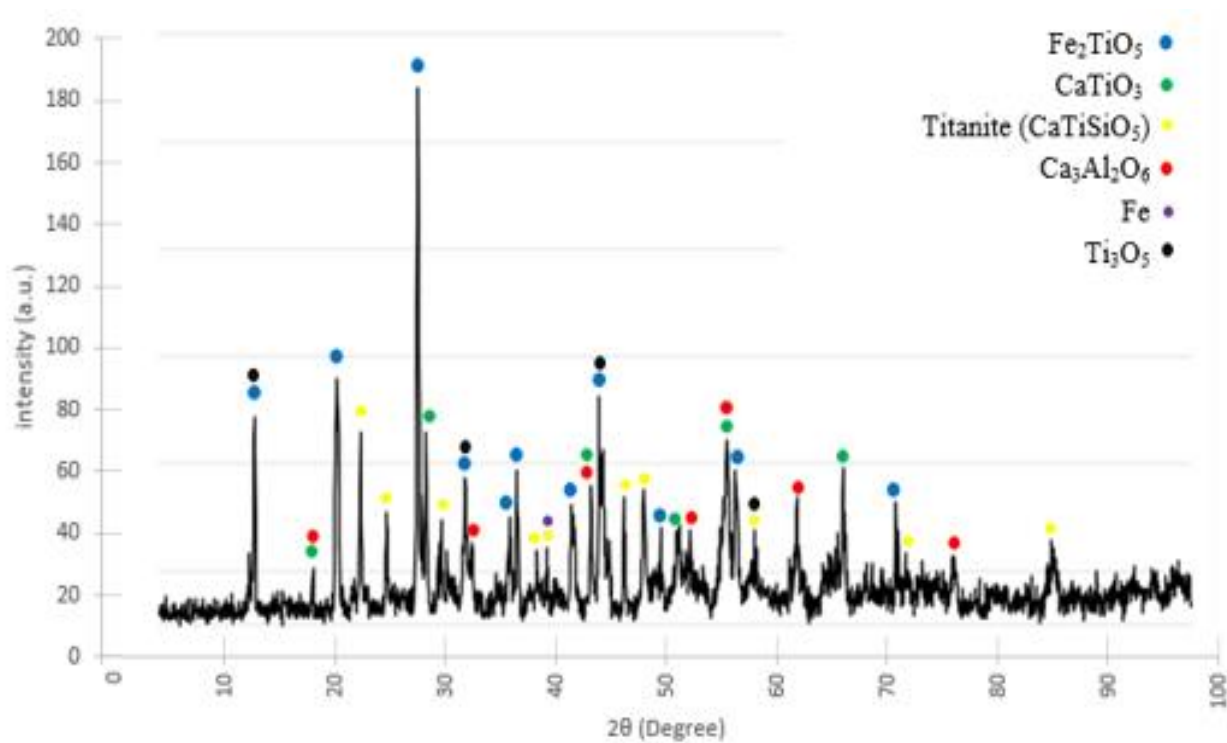
^۲ X-ray fluorescence

جدول ۱-۵ نتایج XRF سرباره تیتانیا

ترکیب	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
درصد وزنی %wt	۸/۴۳۷	۲/۵۲۷	۵/۳۷۴	۹/۵۴۷	۲/۴۷۷	۰/۲۷۱	۰/۰۶۳	>/۵۰	۰/۴۷۴	۰/۱۳۹

۳-۱-۱-۵ نتایج طیف سنجی پراش پرتو ایکس سرباره تیتانیا

نتایج طیف سنجی پراش پرتوی ایکس^۱ (XRD) در شکل ۲-۵ آورده شده است.



شکل ۲-۵: نتایج آنالیز XRD سرباره تیتانیا.

^۱ X-Ray diffraction

۵-۱-۲- روش انجام آزمایش

برای طراحی آزمایش‌های لیچینگ از نرم افزار مینیتب^۱ استفاده شد. روش طراحی آزمایش‌ها بر اساس روش طراحی مکعب مرکزی^۲ (CCD) بود. برای انجام آزمایش‌ها از استیرر مدل Alfa D500 استفاده شد. در ابتدا سدیم هیدروکسید لازم برای هر آزمایش در آب دیونیزه در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری حل شد و محلول سدیم هیدروکسید بر روی استیرر با دور ۱۰ قرار داده شد. برای جلوگیری از تغییر غلظت محلول و به حداقل رساندن تبخیر محلول از یک مبرد با جریان آب سرد استفاده شد. زمانی که دمای محلول به دمای ثابت ۹۰ °C رسید پودر سرباره تیتانیا اضافه شد. هر آزمایش مقدار ۲۰ گرم از پودر سرباره تیتانیا مورد لیچینگ قرار گرفت. متغیرهای بررسی شده در آزمایش‌ها عبارت‌اند از: غلظت محلول لیچینگ، نسبت مایع (سرباره تیتانیا) به جامد L/S و زمان لیچینگ. آزمایش‌های انجام شده در جدول ۵-۲ آورده شده است.

جدول ۵-۲ آزمایش‌های لیچینگ طراحی شده با روش CCD

No.	غلظت NaOH	زمان لیچینگ	نسبت مایع به جامد L/S
1	30.00	80.505	3.000
2	46.33	105.000	3.000
3	30.00	105.000	4.633
4	30.00	105.000	1.367
5	13.67	105.000	3.000
6	30.00	105.000	3.000
7	30.00	129.495	3.000
8	30.00	105.000	3.000
9	40.00	120.000	2.000
10	40.00	90.000	4.000
11	30.00	105.000	3.000
12	20.00	90.000	2.000
13	30.00	105.000	3.000
14	20.00	120.000	4.000
15	20.00	90.000	4.000
16	30.00	105.000	3.000
17	40.00	120.000	4.000
18	40.00	90.000	2.000

^۱ Minitab

^۲ Central Composite Design

19	20.00	120.000	2.000
20	30.00	105.000	3.000

۵-۲- فرآیند احیای آلومینوترمی سرباره تیتانیا

۵-۲-۱- مواد اولیه

۵-۲-۲- ابزار و تجهیزات مورد استفاده برای انجام آزمایش

۵-۲-۳- روش انجام آزمایش

برای طراحی آزمایش‌های احیای آلومینوترمی سرباره تیتانیا مجدداً از نرم افزار مینیتب استفاده شد. روش طراحی آزمایش‌ها بر اساس روش CCD بود.

جدول ۵-۳ آزمایش‌های احیای آلومینوترمی طراحی شده با روش CCD

No.	استوکیومتری	نسبت	نسبت مقدار کمک	دمای
-----	-------------	------	----------------	------

	مقدار ماده احیا کننده (Al) به پودر سرباره تیتانیا %	ذوب (CaO + Al ₂ O ₃ به CaF ₂)	پیش گرم °C
1	110.000	0.5000	220.000
2	110.000	1.5000	220.000
3	80.000	0.5000	180.000
4	80.000	1.5000	180.000
5	80.000	1.5000	220.000
6	120.227	1.0000	200.000
7	69.773	1.0000	200.000
8	110.000	1.5000	180.000
9	95.000	1.0000	200.000
10	80.000	0.5000	220.000
11	95.000	1.0000	200.000
12	95.000	1.0000	200.000
13	95.000	1.0000	200.000
14	95.000	1.0000	200.000
15	95.000	0.1591	200.000
16	95.000	1.0000	200.000
17	95.000	1.8409	200.000
18	95.000	1.0000	233.636
19	110.000	0.5000	180.000
20	95.000	1.0000	166.364

نتایج و بحث

۱-۶- نتایج حذف سیلیس از سرباره تیتانیا با لیچینگ در محلول سدیم هیدروکسید

محتویات سیلیس و آلومینا در پودر سرباره تیتانیای باقیمانده پس از لیچینگ توسط XRF آنالیز شد. نرخ لیچینگ سیلیس و آلومینا با فرمول زیر محاسبه شد:

$$x=(1-mr/ms)\times 100\%$$

که در آن X میزان لیچینگ سیلیس، آلومینا است. mr جرم آن‌ها در پودر لیچ شده باقیمانده و ms جرم آن‌ها در سرباره تیتانیا است.

این بخش به همراه بخش ۶-۲ که مربوط به نتایج آزمایش‌های مربوط به احیای آلومینوترمی است به زودی تکمیل می‌گردد.

نتیجه گیری

آلیاژهای FeTi به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مانند صنایع فولاد، خودرو، هوا فضا و بیومکانیک استفاده می‌شوند. در جدول ۱-۱ ترکیبات مشهور آن ذکر شده‌اند. مواد اولیه تولید Fe-Ti عبارتند از ایلمنیت ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$)، روتیل (TiO_2)، لوکوکسن ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)، پروسکیت ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$)، و انادیم-تیتانیوم مگنتیت (VTM)، تیتانومگنتیت و سرباره‌های حاوی مقادیر بالای اکسید تیتانیوم که عمدتاً به کمک کوره قوس الکتریکی تولید می‌شوند. از قراضه تیتانیوم و آلومینیوم نیز برای تولید فروتیتانیوم استفاده می‌شود. در حال حاضر، عمده ترین روشها برای تولید صنعتی فروتیتانیوم (FeTi)، فرآیندهای احیای متالوترمی و ذوب مجدد هستند. فروتیتانیوم به طور سنتی با احیای کربوترمی، سیلیکوترمی و آلومینوترمی سنگ معدن و کنسانتره اکسید یا ذوب ضایعات آهن و تیتانیوم در دمای بالا تولید می‌شود. روش دیگر استفاده از فرآیند الکترولیز FFC در نمک مذاب می‌باشد.

روش آلومینوترمی متداول‌ترین روش برای تولید فروتیتانیوم از کنسانتره است. سنگ معدن ایلمنیت یا تیتانومگنتیت و آلومینیوم فلزی با پوسته نورد و فعال‌سازهایی مانند نیترات سدیم مخلوط می‌شوند و در پاتیلی که در آن واکنش‌های گرمازا روی می‌دهد شارژ می‌شوند و باعث تولید فروتیتانیوم و سرباره مذاب می‌شوند. فلز در پایین پاتیل ته‌نشین می‌شود و سرباره در بالای فلز مایع، باقی می‌ماند. به مواد واکنش‌دهنده اجازه داده می‌شود تا در دمای اتاق خنک شوند. پس از آن، سرباره و فلز جامد از هم جدا می‌شوند. افزایش Al در بار منجر به افزایش بهره‌دهی فروتیتانیوم و کاهش در بازیابی Ti و نسبت Ti / Al می‌شود. همچنین بهره‌دهی فروتیتانیوم وقتی حداکثر می‌شود که نسبت CaO اضافه شده به Al_2O_3 تولید شده ۱:۱ باشد و هنگامی که نسبت وزن CaO / Al_2O_3 از ۰/۵ به ۱ افزایش یابد، نسبت Ti/Al افزایش می‌یابد. تشکیل زیراکسیدهای تیتانیوم و تیانات‌ها مانند TiO و Al_2TiO_5 در سرباره باعث کاهش بازیابی تیتانیوم می‌شود. بازیابی Ti و Fe با افزایش مقدار NaClO_3 (عامل گرمازایی) افزایش می‌یابد. CaO و Fe_2O_3 اضافی برای اطمینان از سیالیت کافی سرباره و گرمای فیزیکی اضافه می‌شوند. اولویت ترمودینامیکی احیا توسط Al، $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3$ است. افزایش نسبت Al / titania منجر به افزایش مقدار Ti، Al و Si در آلیاژ و کاهش نسبت وزنی سرباره به آلیاژ می‌شود. با توجه به مشاهده مادون قرمز درجا، مرحله گرمازایی شدید نزدیک به ۷ دقیقه به طول می‌انجامد. با این حال، واکنش شدید باعث می‌شود مقدار مشخصی از ذرات آلیاژ به داخل فاز سرباره پاشیده شوند و ذرات آلیاژ به طور پراکنده در بین سرباره توزیع می‌شوند. در سرباره سه نوع فاز وجود دارد. فازهای غنی از اکسیدهای Ti که به طور عمده ذرات آلیاژ را احاطه می‌کنند. مقدار

زیادی از Al_2O_3 محصول با MgO فاز دوم را تشکیل می‌دهند. علاوه بر این، CaO به طور موثری Al_2O_3 و SiO_2 را تثبیت می‌کند، که برای پیشرفت روند واکنش احیای آلومینوترمی و افزایش درجه آلیاژ مفید است. به دام افتادن فلز در سرباره مهمترین عامل موثر در مصرف زیاد آلومینیوم است. هرچه حجم سرباره تولید شده بیشتر باشد، گیر افتادن فلز در سرباره بیشتر می‌شود. اکسیداسیون آلومینیوم توسط اکسیژن اتمسفر باعث افزایش حجم سرباره تولید شده می‌شود. انجام شدن آزمایش‌ها با نسبت کمتری از آلومینیوم در مواد شارژ، در مقایسه با روش معمول منجر به کاهش مصرف آلومینیوم به میزان 100 kg t^{-1} تیتانیوم تولید شده می‌شود. این عمل همچنین منجر به افزایش مقدار فلز تولید شده در هر بار مذاب می‌شود. همچنین می‌توان با شارژ ذرات آلومینیوم در اندازه کوچکتر، مصرف آلومینیوم را کاهش داد.

- 1- F. Habashi, *Handbook of extractive metallurgy, vol.1*. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- 2- M. Gasik, *Handbook of ferroalloys*. Amsterdam [u.a.]: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2013.
- 3- F. Edneral, *Electrometallurgy of steel and Ferroalloys Vol. 2*. Moscow: Mir publishers, 1979, pp. 188-194.
- 4- B. Elvers, S. Hawkins and W. Russey, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: VCH, 1995.
- 5- H. Ray, H. Sridhar and K. Abraham, *Extraction of nonferrous metals*. New Delhi, India: Affiliated East – West Press, 1996, pp. 445-484.
- 6- M. Panigrahi, A. Iizuka, E. Shibata and T. Nakamura, "Electrolytic reduction of mixed (Fe, Ti) oxide using molten calcium chloride electrolyte", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 550, pp. 545-552, 2013.
- 7- S. Azizov, A. Kachin, V. Loryan, I. Borovinskaya and A. Mnatsakanyan, "Aluminothermic SHS of ferrotitanium from ilmenite: Influence of Al and KClO₄ content of green composition", *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 23, no. 3, pp. 161-164, 2014.
- 8- M. Pourabdoli, S. Raygan, H. Abdizadeh and K. Hanaei, "A New Process for the Production of Ferrotitanium from Titania Slag", *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 46, no. 1, pp. 17-23, 2007.
- 9- L. Corathers, J. Gambogi, P. Kuck, J. Papp, D. Polyak and K. Shedd, *Minerals Yearbook 2008: Ferroalloys*. Virginia: United States Geological Survey, 2010.
- 10- V. Sokolov, V. Babyuk, Y. Zhydkov and Y. Skok, "Aluminothermic studies of a liquid partial reduced ilmenite", *Minerals Engineering*, vol. 21, no. 2, pp. 143-149, 2008.
- 11- N.J. Whlham, *Miner. Eng.* 9 (1996) 1189.
- 12- M. Panigrahi, R. Paramguru, R. Gupta, E. Shibata, and T. Nakamura, "An Overview of Production of Titanium and an Attempt to Titanium Production with Ferro-Titanium", *High Temperature Materials and Processes*, vol. 29, no. 5-6, pp. 495-514, 2010.
- 13- *Scribd.com*, 2021.
- 14- M. Gasik, N. Lyakishev and M. Gasik, *Physical Chemistry and Technology of Ferroalloys*. Dnipropetrovsk: Sistemnye Tehnologii, 2009.
- 15- 360researchreports.com/global-ferrotitanium-market, 2021.
- 16- *Ferroalloy.net.com*, 2021.
- 17- M. Panigrahi, E. Shibata, A. Iizuka and T. Nakamura, "Production of Fe–Ti alloy from mixed ilmenite and titanium dioxide by direct electrochemical reduction in molten calcium chloride", *Electrochimica Acta*, vol. 93, pp. 143-151, 2013.
- 18- D. Puri, V. Tewari and S. Prakash, "Some observations on the role of charge particle size in aluminothermic processing of red mud", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 57, pp. 195–199, 2004.
- 19- A.N. Zelikman, O.E. Kerin, and G.V. Samsonov, *Metallurgy of Rare Metals*, Israel Program for Scientific Translation Ltd., Jerusalem, 1966, pp. 155-212.

- 20- A. Gupta, M. Aula, J. Pihlasalo, P. Mäkelä, M. Huttula and T. Fabritius, "Preparation of Synthetic Titania Slag Relevant to the Industrial Smelting Process Using an Induction Furnace", *Applied Sciences*, vol. 11, no. 3, p. 1153, 2021.
- 21- W. Zhang, Z. Zhu and C. Cheng, "A literature review of titanium metallurgical processes", *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 3-4, pp. 177-188, 2011.
- 22- G. Chen, Z. Song, J. Chen, J. Peng and C. Srinivasakannan, "Evaluation of the reducing product of carbonthermal reduction of ilmenite ores", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, pp. 610-614, 2013.
- 23- M. Pourabdoli, S. Raygan, H. Abdizadeh and K. Hanaei, "Production of high titania slag by Electro-Slag Crucible Melting (ESCM) process", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 78, no. 3, pp. 175-181, 2006.
- 24- Z. Wang, J. Zhang, K. Jiao and Z. Liu, "Effects of Pre-Reduction Degree of Ironsand on Slag Properties in Melting Separation Process", *steel research international*, vol. 89, no. 3, p. 1700363, 2017.
- 25- M. Dondi, G. Cruciani, E. Balboni, G. Guarini and C. Zanelli, "Titania slag as a ceramic pigment", *Dyes and Pigments*, vol. 77, no. 3, pp. 608-613, 2008.
- 26- K. Sahu, T. Alex, D. Mishra and A. Agrawal, "An overview on the production of pigment grade titania from titania-rich slag", *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, vol. 24, no. 1, pp. 74-79, 2006.
- 27- S. Samal, "Synthesis and Characterization of Titanium Slag from Ilmenite by Thermal Plasma Processing", *JOM*, vol. 68, no. 9, pp. 2349-2358, 2016.
- 28- J. Zhou, *Ferroalloy Production Technology*. Beijing: Science Press, 1990.
- 29- K. Sun, *Physical Chemistry Titanium Extraction Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- 30- Z. Wang et al., "Production of ferrotitanium alloy from titania slag based on aluminothermic reduction", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 810, p. 151969, 2019.
- 31- Z. Zhou et al., "Preparation of Ferrotitanium from Ilmenite by Electrolysis-Assisted Calciothermic Reduction in CaCl₂-NaCl Molten Salt", *JOM*, vol. 68, no. 2, pp. 532-539, 2015.
- 32- L. Xiong et al., "Effect of CaO addition on preparation of ferrotitanium from ilmenite by electrochemical reduction in CaCl₂NaCl molten salt", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 676, pp. 383-389, 2016.
- 33- V. Sokolov, V. Babyuk, Y. Zhydkov and Y. Skok, "Aluminothermic studies of a liquid partial reduced ilmenite", *Minerals Engineering*, vol. 21, no. 2, pp. 143-149, 2008.
- 34- S. Misra, A. Kamble, S. Yadav and S. Ranganathan, "Influence of charge segregation on specific aluminium consumption in production of ferro-titanium", *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 54, no. 1, pp. 101-109, 2014.
- 35- H. Kotzé, D. Bessinger and J. Beukes, "Ilmenite smelting at Tigor SA", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 106, no. 3, pp. 165-170, 2006.
- 36- V. Chumarev, A. Dubrovskii, I. Pazdnikov, Y. Shurygin and N. Sel'menskikh, "Technological possibilities of manufacturing high-grade ferrotitanium from crude ore", *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2008, no. 6, pp. 459-463, 2008.
- 37- B. Wang, X. Lan, X. Zhao and X. Wu, "Progress in research of direct reduction of titanium dioxide to titanium", *Rare Met*, vol. 30, pp. 671-677, 2006.
- 38- J. Choi, H. Chang, T. Ryu, C. Nam and B. Kim, "Investigating the Aluminothermic Process for Producing Ferrotitanium Alloy from Ilmenite Concentrate", *Metals*, vol. 10, no. 11, p. 1493, 2020.

- 39- D. Akerkar, "Physico chemical aspects of alumino-thermic reduction in the production of low carbon ferro-alloys", 1994.
- 40- P. Bhatnagar and B. Nijhawan, "Production of carbon free ferro-alloys by alumino-thermic reactions", *National Metallurgical Laboratory*, vol. 111, no. 62, 1962.
- 41- J. H. Liu, J. L. Chu, T. Y. Xue, Y. F. Han, and T. Qi, "Kinetics on the Desiliconization during alkaline leaching of titanium slag," *Advanced Materials Research*, vol. 233-235, pp. 1322–1327, 2011.
- 42- D.-sheng CHEN, L.-sheng ZHAO, T. QI, G.-ping HU, H.-xin ZHAO, J. LI, and L.-na WANG, "Desilication from titanium–vanadium slag by alkaline leaching," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 10, pp. 3076–3082, 2013.
- 43- G. Mazzocchitti, I. Giannopoulou, and D. Panias, "Silicon and aluminum removal from ilmenite concentrates by alkaline leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 96, no. 4, pp. 327–332, 2009.
- 44- C. Panagiotopoulou, E. Kontori, T. Perraki, and G. Kakali, "Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in Alkaline Media," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 9, pp. 2967–2973, 2006.
- 45- V. M. Sokolov, Y. N. Voitenkov, V. G. Lisenko and V. D. Babyuk, "Study of the possibility of ferrotitanium production from ilmenite concentrate in ESR furnace", in *Proceedings of the 9th world Conference on Titanium, Russia, Saint Petersburg, 1999*.
- 46- R. Behara, A. Mohanty and S. Misra, "Effect of energizers and fluxes on the production of ferrotitanium from beach sand imenite", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 34, no. 6, pp. 421-426, 1981.
- 47- R. Behara and A. Mohanty, "Alumino – silicothermic reduction of beach sand ilmenite", *Transaction of the Indian Institute of Metals*, vol. 34, no. 3, pp. 215-219, 1984.
- 48- *Annual book of ASTM standards 2016*. West Conshohocken: ASTM International, 2016.