

Vlastimil ŘEPKA*

MOŽNOSTI ÚPRAVY TITANOVÝCH RUD

POSSIBILITIES OF TITANIUM ORE DRESSING

Abstrakt

Titan má v dnešní technice široké využití pro své vynikající vlastnosti. Je lehký, pevný, korozivzdorný i v mořské vodě a odolný proti kyselinám. Nevýhodou je jeho vysoká reaktivnost s kyslíkem, dusíkem a vodíkem při hutním zpracování. Tyto prvky i při malém obsahu zvyšují jeho tvrdost a křehkost a snižují jeho tvářitelnost. Aby se zabránilo negativnímu působení těchto plynů, je nutno vyrábět titan nákladným způsobem [1]. Prakticky všechny minerály titanu lze získávat z matečné horniny nebo náplavů gravitačními úpravnickými postupy. V případě ilmenitu jako hlavní titanové rudy lze s úspěchem použít i magnetickou separaci.

Abstract

The use of titanium in the present technology is very versatile because of its superb properties. Titanium is light, durable, stainless (even in seawater) and acid resistant. The disadvantage is a high reactivity with oxygen, nitrogen and hydrogen during metallurgical treatment. These elements even in small concentrations increase titanium hardness and fragility and decrease its formability. It is inevitable to produce titanium using costly manners to protect it from the negative influence of these gases. Almost all the minerals can be obtained from the bedrocks or alluvia using gravitational treatment procedures. In the event of ilmenite as the main titanium ore even the magnetic separation could be successfully used.

Key words: titanium, ore dressing, gravity separation, magnetic separation.

Vlastnosti a výskyt titanu

Titan – Ti je šedý až stříbřitě bílý, lehký a tvrdý kov. Je dobrým vodičem tepla i elektřiny. Vyznačuje se mimořádnou chemickou stálostí - je zcela netečný k působení vody a atmosférických plynů a odolává působení většiny běžných minerálních kyselin i roztoků alkalických hydroxidů. Zvolna se rozpouští v horké HCl, naopak kyselina dusičná jeho povrch pasivuje. Pro jeho rozpouštění je nejučinnější kyselina fluorovodíková HF nebo její směs s jinými minerálními kyselinami. Za zvýšených teplot však titan přímo reaguje s většinou nekovů, například s vodíkem, kyslíkem, dusíkem, uhlíkem, borem, křemíkem, sírou a halogeny. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství Ti^{+3} a Ti^{+4} . Sloučeniny čtyřmocného titanu jsou neomezeně stálé, sloučeniny Ti^{+3} jsou silnými redukčními činidly a působením vzdušného O_2 rychle přecházejí na Ti^{+4} . Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře. Obsah se odhaduje na 5,7 – 6,3 g.kg⁻³. V mořské vodě je díky chemické stálosti přítomen pouze v koncentraci 0,001 mg.dm⁻³ [2].

Na měsíčním povrchu se titan rovněž vyskytuje. Horniny, které získala mise Apollo 17 obsahují přibližně 1,6 % TiO_2 . Pouze čtyři nerosty (plagioklasy, pyroxeny, olivín a ilmenit) tvoří 98% krystalického materiálu, z něhož je složena měsíční kůra. Obecně vzato je Měsíc na minerály ve srovnání se Zemí poměrně chudý. Pouze dva z měsíčních minerálů nebyly dříve známy: armarcolit $(Fe,Mg)Ti_2O_5$ a tranquillitit $Fe_8(Zr,Y)_2Ti_3Si_3O_{24}$. Složitý oxid železa a titanu Ilmenit - $FeTiO_3$, který se v pozemských horninách nachází (převážně v bazaltech) většinou ve velmi malých množstvích do dvou procent. Na Měsíci jsou však známy čediče s obsahem ilmenitů až 18% [3].

Titan má pro své vlastnosti široké využití. Používá se hlavně ve slitinách s jinými kovy nebo samostatně. Je mimořádně odolný proti korozi, a to i v mořské vodě a odolává při běžné teplotě i kyselinám. Pro svoji vysokou tvrdost (6 v Mohsově stupnici), tepelnou odolnost a nízkou hustotu je využíván hlavně v kosmických technologiích na tepelné štíty kosmických lodí a raketoplánů nebo v leteckém průmyslu. Pro svou

* Ing., Ph.D., VŠB-TU Ostrava, HGF, oddělení úpravnictví, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, e-mail: vlastimil.repka@vsb.cz

stálost a atraktivní vzhled je používán na šperky a pláště náramkových hodinek. Pro svou lehkost je používán na rámy závodních jízdních kol. V chemickém průmyslu se využívá na vystýlky chemických reaktorů, které pracují při vysokých teplotách a tlacích. Využívá se také na zařízení pro odsolování mořské vody.

Sloučeniny titanu

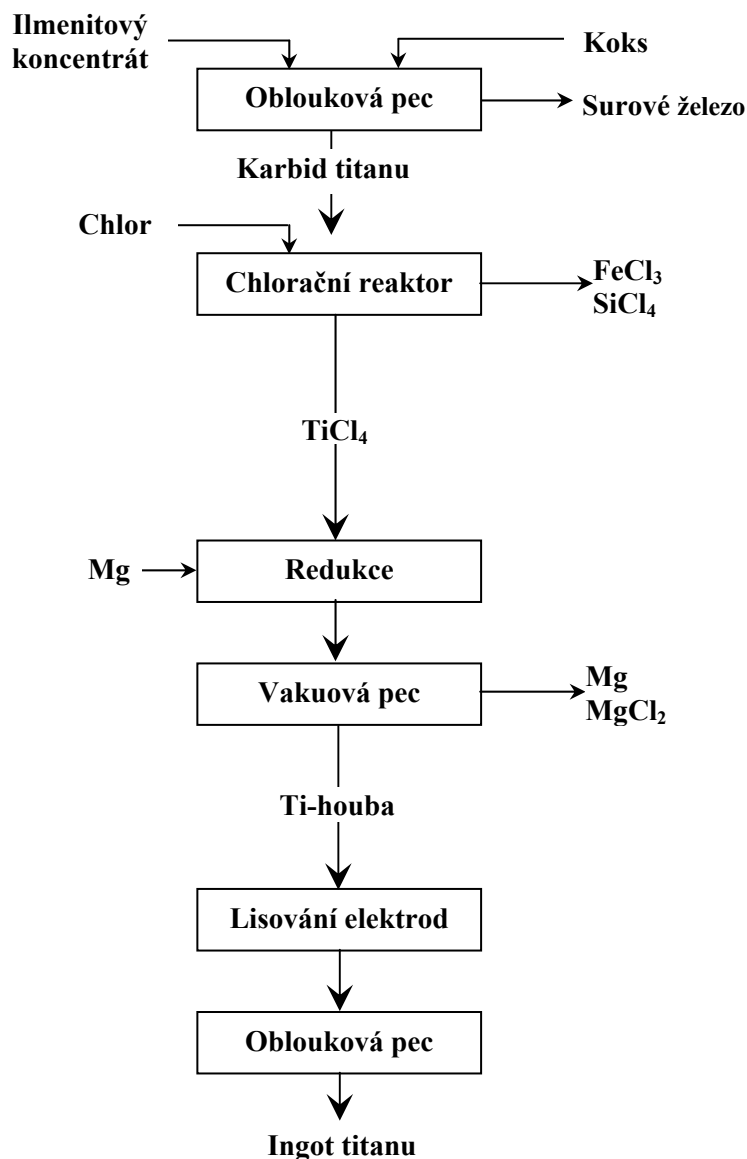
Nejvýznamnější sloučeninou je oxid titaničitý TiO_2 (minerály - rutil, anatas a brookit), který je využíván jako titanová běloba s vysokou kryvostí a bělostí. Hlavním výrobcem a exportérem u nás je Precheza, a.s. Převoz, kde se titanová běloba vyrábí z ilmenitu sulfátovým způsobem.

Značné použití mají ferotitanové slitiny, které jsou pro svou pevnost a tvrdost používány na pancíře tanků.

Nitrid titanu TiN_2 patří mezi nejtvrďší známé látky a je tvrdší než korund (Mohs 9). Využívá se pro nitridování titanových nástrojů.

Chlorid titaničitý TiCl_4 je bezbarvá kapalina a je mezistupněm k výrobě kovového titanu. Při styku se vzdušnou vlhkostí vytváří bílé dýmy. Toho se využívá v pyrotechnice nebo na filmové efekty.

Chlorid titanitý TiCl_3 se používá jako katalyzátor při polymeraci nenasycených uhlovodíků.



Obr. 1: Schéma výroby titanu podle Krolla

Fig. 1 Scheme of production titanium based on Kroll

Výroba titanu

Nevýhodou je poměrně drahá a složitá výroba z důvodu afinity titanu k většině nekovů za zvýšené teploty. Nemohou proto být použity klasické pyrometalurgické postupy. Převážná většina kovového titanu se vyrábí tzv. Krollovým postupem, viz schéma na obrázku 1, kde se nejprve z ilmenitových nebo rutilových koncentrátů chlorací vyrobí v chloračním reaktoru chlorid titaničitý TiCl_4 . Tento uniká v párách a jímá se v kondenzátorech jako nažloutlá kapalina. Ta se ještě před vlastní redukcí chemicky čistí od doprovodných kovů a znovu destiluje. Čistý chlorid titaničitý se redukuje hořčíkem pod ochrannou atmosférou argonu nebo helia. Je možné použít pro redukcí i sodík. Vzniklá titanová houba se slisuje na samoodtavovací elektrody, které se přetavují v elektrické peci do měděné kokily chlazené vodou [1].

Suroviny pro výrobu titanu

Hlavní surovinou pro výrobu titanu je ilmenitová ruda. Vyskytuje se často společně s magnetitem, například ve Skandinávii, a může s ním tvořit srůsty titanomagnetitu (USA). Minerál ilmenit FeTiO_3 má teoretický obsah Ti 31,56 %, hustotu $4,72 \text{ g.cm}^{-3}$ a je slabě magnetický. Hlavními producenty jsou USA, Norsko, Kanada, Rusko a Indie.

Další důležitý nerost je rutil TiO_2 , který má teoretický obsah Ti 59,94 %, je nemagnetický a jeho hustota je $4,25 \text{ g.cm}^{-3}$. Krystaluje ve čtverečné soustavě jako další modifikace TiO_2 anatas, který má hustotu $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$. Další modifikace brookit krystaluje v kosočtverečné soustavě, je rovněž nemagnetický a jeho hustota je $4,11 \text{ g.cm}^{-3}$. Hlavní ložiska rutilu jsou v Austrálii, Malajsii.

Méně významná ruda je tvořena titanitem CaTiSiO_5 , je to nejhudší titanová ruda s obsahem maximálně teoreticky 24,49 %, neboť tento minerál bývá často znečištěn železem a lanthanoidy. Průměrná hustota je $3,48 \text{ g.cm}^{-3}$. Hlavními producenty jsou Rusko, Kanada a USA [4].

Ložiska titanových rud vznikají především při magmatogenních a exogenních procesech.

Magmatogenní ložiska jsou vázána převážně na gabroidní horniny (gabra, anortozity, pyroxenity a peridotity) nebo na alkalické syenity a jejich pegmatity.

Exogenní ložiska vznikala jednak chemickým a jednak mechanickým zvětráváním. Největší ekonomický význam pro světovou těžbu mají magmatická ložiska. Hlavní producenti USA, Norsko a Rusko získávají titan jako vedlejší produkt při těžbě a zpracování titano-magnetitových ložisek. Z exogenních ložisek mají největší význam rýžoviště na pobřeží Austrálie, Indie, USA, Nového Zélandu, Kamerunu a Brazílie. Kategorie využitelných ložisek jsou popsány v tabulce 1 [5].

V České republice nejsou významná těžitelná ložiska titanových rud. Potřeba je kryta dovozem. V současné době je na našem pracovišti prováděn výzkum s podporou Grantové agentury ČR na možnosti získávání oxidů titanu z minerálních surovin a odpadů po jejich těžbě a úpravě. Tyto suroviny se nacházejí v podloží našich podkrušnohorských pánví.

Tabulka 1: Kategorie ložisek titanových rud.

Table 1: Classification of titanium ore deposits.

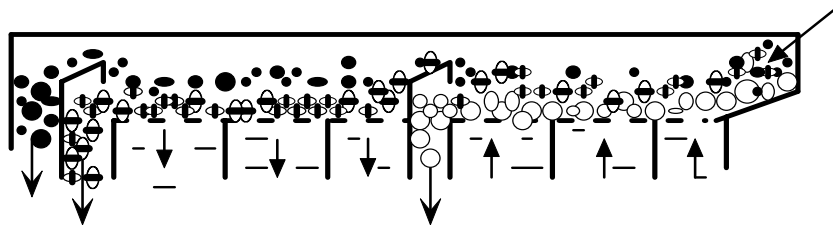
Kategorie rud a rýžovišť	Ilmenit v primárních ložiscích [%]	Rutil v primárních ložiscích [%]	Ilmenit na rýžovištích [kg.t^{-1}]
I bohaté	40 - 50	5	50 - 100
II středně bohaté	20 - 30	3 - 5	20 - 50
III chudé	10 - 20	1,5 - 3	10 - 20

Úprava

Vzhledem k vlastnostem minerálů tvořících titanové rudy je několik možností jejich úpravy. Výhodou je jejich odolnost proti abrazi. Proto se také koncentrují na rýžovištích, kde se dají snadno těžít povrchovým způsobem a jsou předurčeny pro gravitační způsoby úpravy.

Pro hrubozrnnější surovinu s většími zrny čistého minerálu z exogenních ložisek můžeme využít sazečky, pracující se střídavým vzestupným a sestupným pohybem vody v zařízení. Schématické znázornění

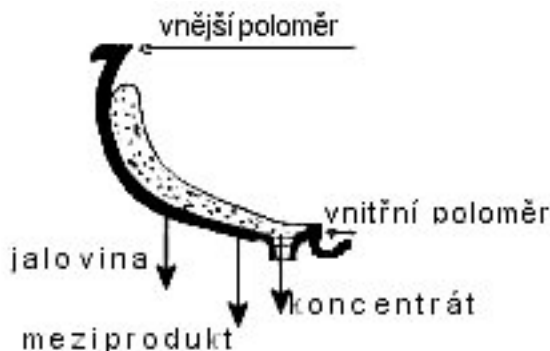
práce sazečky, využívající různých hustot užitkových a hlušinových minerálů a tudíž i různých pádových rychlostí ve střídavě vzestupném a sestupném vodním proudu, je na obrázku 2. Minerály s vyšší hustotou se kumulují v prvním poli sazečky a jsou vynášeny štěrbinou mezi prvním a druhým polem, která je otevírána podle výšky vrstvy materiálu. Materiál s menší hustotou – prorostlina a hlušiny - je vodorovným proudem vody unášen do dalšího pole a opět je vynášena těžší prorostlina štěrbinou a lehčí hlušina odchází přepadem. Sazečky mohou být použity pro celou škálu zrnitosti od hrubých částic po kalové, jsou však mezi nimi konstrukční rozdíly a pro jemnější zrna jsou jiné metody úpravy efektivnější.



Obr. 2: Řez sazečkou

Figure 2: Cross-section by the jig

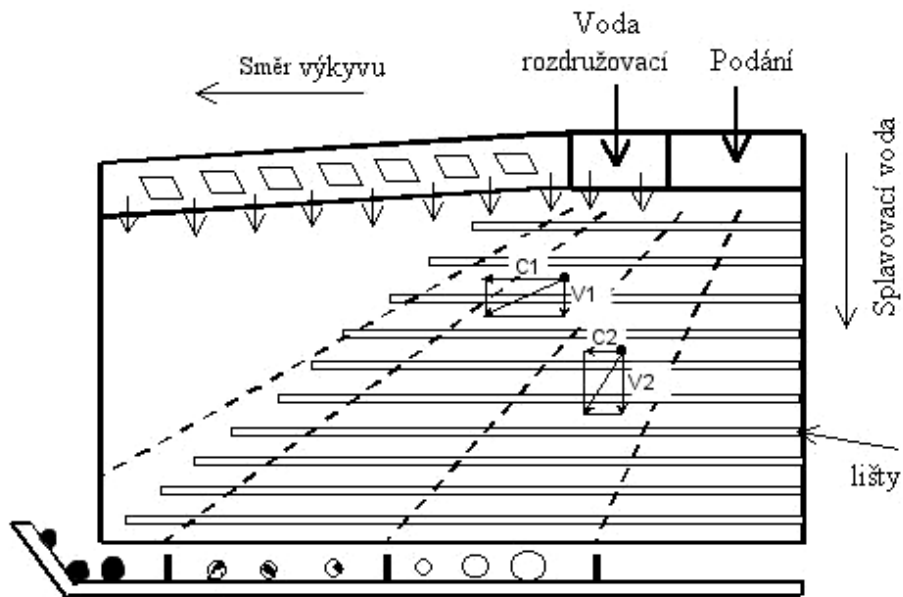
Pro jemnější zrna je možno využít několik gravitačních postupů, a to například rozdužování na šroubovicích. Jsou to vlastně žlaby oblého tvaru stočené do šroubovice. Spirály mohou být jednoduché až trojchodé. Na rozdužovačích je třeba 5-6 závitů s výškou chodu 300-500 mm. Průměr je 0,5 - 1 m a celková výška 1800 - 4000 mm. Stavějí se v bateriích po 4-6 rozdužovačích. Šroubovice jsou z ocelového otěruvzdorného plechu, betonu nebo nověji z polypropylénu, dřívě litinové nebo ze starých pneumatik. Používají se na rozdužování neflotovatelných oxidických rud, hlavně cíno-wolframových, zirkonových a rutilových náplavů a železných rud. Rozdužovaná surovina je přiváděna s 6 - 8 násobným objemem vody na začátek žlabu. Lehčí zrna se pohybují ve žlabu rychleji, a proto na ně působí i větší odstředivá síla, která je vynáší od středu šroubovice k jejímu vnějšímu okraji, jak je vidět z obrázku 3. Ve šroubovici se tedy nevytvářejí vrstvy, ale pásma. Těžký koncentrát je vypouštěn otvory ve žlabu blíže k ose. Kromě vynášecích otvorů jsou ve žlabech ještě stavitelné nože na usměrnění toku materiálu do výpustného otvoru a trubičky, které přivádějí přídavnou vodu. Výhodou je snadná obsluha, není třeba rotačních součástí, při otěruvzdorných materiálech i malé opotřebení. V případě, že je příznivé zrnitostní složení, je i účinnost dostatečná a staví se jich i několik set.



Obr. 3 Řez žlabem šroubovicového separátoru

Figure 3: Cross-section of spiral stream

Další úpravnické zařízení pro úpravu jemných surovin je vibrační splav. Jeho schématické znázornění je na obrázku 4. Uplatňuje se pro špatně flotovatelné rudy. Rozdužování se děje v proudu vody na mírně nakloněné desce, která vykonává nerovnoměrný pohyb kmitavý v podélném směru. Deska je většinou obdélníková nebo kosodélníková, popřípadě z tvaru obdélníku vychází. Dříve se vyráběly ze dřeva, kovu, cementu a pokrývaly se linoleem nebo gumou. Dnes jsou desky převážně plastové. Na desce jsou upevněny lišty nebo mohou být v desce žlábký. Kalové splavy mají hrubé pogumované pásy jako u pásových dopravníků.



I. Těžký produkt II. meziprodukt III. lehký podíl IV. kalná voda

Obr. 4: Rozdělení produktů na splavu

Figure 4: Distribution of table products

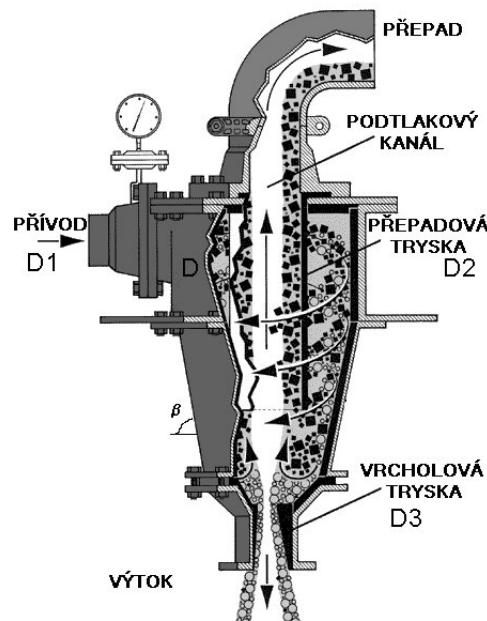
Další gravitační zařízení jsou kuželové separátory nebo také Reichertovy kužele, obrázek 5, pracující rovněž na principu různých pádových rychlostí zrn v tenké vrstvě vody na nakloněné rovině.



Obr. 5: Kuželový separátor

Figure 5: Cone separator

Hydrocyklony jsou univerzální zařízení využívající odstředivé síly, které plní v úpravnictví celou řadu funkcí. Mohou pracovat jako rozdružovací, třídící, zahušťovací nebo odvodňovací zařízení. Závisí to na poměrech mezi jednotlivými tryskami, jak je vyobrazeno na obrázku 6, na průměru válcové části D a vrcholovém úhlu kuželové části. Důležitý je také tlak pod jakým je suspenze do hydrocyklonu přiváděna. Tryska D1 je vstup materiálu, D2 přepadová tryska, kterou odchází jemný nebo lehčí materiál, případně voda při odvodňování. D3 je výtoková tryska, kterou odchází těžší, zahuštěný nebo hrubší materiál, podle toho, jakou funkci hydrocyklon plní. V případě vysokotlakých hydrocyklonů, kdy je odstředivá síla několikanásobně vyšší než gravitační, je možno hydrocyklony umisťovat do různých poloh i výtokovou tryskou šikmo nebo nahoru. Pro zvýšení výkonu je možno zařadit na jeden přívod více cyklonů, tzv. multicyklony.

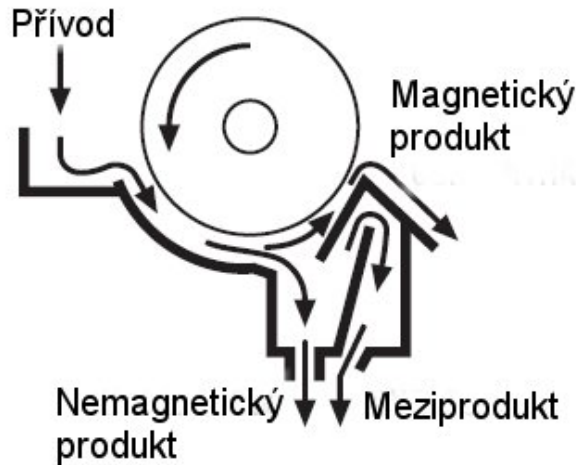


Obr. 6: Hydrocyklon

Figure 6: Hydrocyclone

Magnetické rozdružování je založeno na rozdílných magnetických vlastnostech mezi složkou užitečnou a odpadní. Mohou se využívat separátory souproude – stejný směr otáčení bubny jako tok materiálu, viz. obrázek 7, i protiproude s opačným směrem otáčení. Pro jemné materiály, zvláště s jílovými složkami, se používají mokré separátory. Suché separátory je možno využít například pro rozdělení gravitačního koncentráту kasiteritu a wolframitu. Tyto minerály mají přibližně stejnou hustotu, ale kasiterit je nemagnetický, kdežto wolframit, stejně jako ilmenit, slabě paramagnetický.

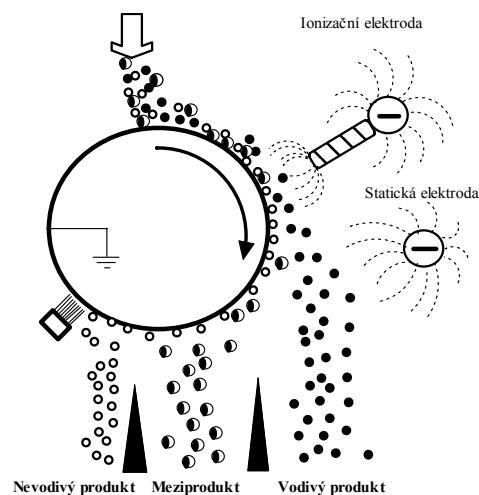
V případě slabě paramagnetického ilmenitu je možno využít vysokointenzitní a nízkointenzitní magnetické separátory, pracující ve vodním prostředí pro přečištění gravitačního koncentráту nebo pro primární úpravu suroviny [6].



Obr. 7: Magnetický separátor souproudý mokrý

Figure 7: Concurrent wet magnetic separator

Pro titanové rudy je možno využít elektrostatické separátory, buď se statickou nebo dynamickou, viz obrázek 8, elektrizací. Ionizační elektroda je připojena ke zdroji stejnosměrného proudu o vysokém napětí. Ta přiváděný materiál bombarduje ionty a vzorek přejímá negativní náboj. Dobře vodivý materiál ztrácí při styku s uzemněnou válcovou elektrodou, ke které lépe přilnou nevodivé materiály, které jsou odstraňovány pomocí kartáčku. Vodivé materiály jsou vychylovány statickou elektrodou [7].



Obr. 8: Elektrostatický separátor

Figure 8: High-tension separator

Flotaci lze využít pro velmi jemně mleté rudy. Jako sběrače by v tomto případě připadaly v úvahu mastné kyseliny a jejich soli. Obvykle se ovšem flotace využívá pro snáze flotovatelné materiály, než jsou oxidy.

Závěr

Z předchozího stručného přehledu je možno vidět, že pro úpravu titanových rud je v současné době známa celá řada postupů, které umožňují jejich obohacení na základě rozdílu fyzikálních vlastností užitkové a jalové složky rud.

Poděkování

Autor děkuje Grantové agentuře ČR za podporu projektem 105/06/0507.

Literatura

- [1] Kadlec, F., Bartoš, J., Havrлік, A., Horák, J., Müller, Z., Pendlík, M., Pelzl, R.: Výroba neželezných kovů. Praha *SNTL*, 1971, 396 s.
- [2] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan>, 2006.
- [3] <http://moon.astronomy.cz>, 2006.
- [4] Slavík, F., Novák, J., Kokta, J.: Mineralogie. Praha, *Academia* 1974, 488s.
- [5] Zorkovský, V. a kol.: Ložiská nerostných surovin a ich vyhľadávanie. Bratislava, *Alfa* 1972, 456s.
- [6] Řepka, V.: Úprava nerostných surovin. Ostrava, *Sylaby pro samostudium na neúpravnických oborech VŠB-HGF Ostrava* 2004, 76 s.
- [7] Táborský, Z., Tomas, J.: Příprava vzorků pro mineralogické studium. Praha *ÚÚG* 1987, 72s.

Summary

Properties and occurrence of titanium

Titanium – Ti is a silver grey shiny metal, the seventh most widespread metal in the Earth's crust. Its concentration is estimated to 5.7 – 6.3 g.kg⁻³. Because of its high hardness (6 in Mohs scale), thermal endurance and low density it is exploited mainly in space technologies for the heat shields of spacecrafts and space shuttles or in aviation. For its stability and pleasing appearance, it is used for jewellery and coats of wristwatches. For its lightness, it is used for the frames of racing bikes. In chemical industry it is used for linings of chemical reactors operating at high temperatures and pressures. Titanium is used for seawater desalination systems as well.

Raw materials for the production of titanium

The main raw material for the production of titanium is the ilmenite ore. It occurs often together with magnetite, e.g. in Scandinavia, and they can form together titanomagnetite intergrowth (USA). The ilmenite ore FeTiO₃ contains theoretically 31.56 % of Ti, ilmenite is weakly magnetic with the density of 4.72 g.cm⁻³. The main producers are USA, Germany, Norway, Canada, Russia and India.

Another important mineral is rutile TiO₂ that contains theoretically 59.94 % of Ti, nonmagnetic, with the density of 4.25 g.cm⁻³. Rutile crystallizes in tetragonal system as another modification of TiO₂ anatase with the density of 3.9 g.cm⁻³. Another modification is brookite that crystallizes in tetragonal system, also nonmagnetic, with the density of 4.11 g.cm⁻³. The main deposits of rutile are in Australia and Malaysia.

The less important ore consists of titanite CaTiSiO₅ which is the poorest ore of titanium with the maximum theoretical content of 24.49 % since this mineral is often contaminated by iron and lanthanides. The average density is 3.48 g.cm⁻³. The main producers are Russia, Canada and USA.

Treatment

Considering the properties of minerals forming titanium ores there are several possibilities of their treatment. Their advantage is resistance against abrasion. That is why they are concentrated on placers where they can be drawn using surface mode and they are predetermined for gravitational treatment procedures.

For the coarser grained raw material with greater grains of pure mineral from exogenous deposits, the jig operating with alternate up and down motions of water in the appliance can be used.

For the finer grains, it is possible to use several gravitational procedures, namely separation on helices, vibratory percussion tables, cones and hydrocyclones. In the case of weakly magnetic ilmenite high and low-intensity magnetic separators operating in water environment can be used for the refining of gravitational concentrate or for the primary treatment of the raw material. For the flotation of titanium minerals, fatty acids and their salts can be used.

Conclusion

It can be seen from the brief survey that there are many procedures for the titanium ores treatment known nowadays which enables their enrichment on the basis of the differences between physical properties of utilitarian and barren ore components.

Recenzenti: prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc., VŠB-TU Ostrava,
prof. Ing. Edita Virčíková, Hutnícka fakulta TU Košice.