

## تولید دی اکسید تیتانیم با ساختار بلوری آناتاز با روش سولفات به عنوان عامل اپک کننده لعاب

حسن احمدی مقدم<sup>۱</sup>، سید حمید جزایری<sup>۲\*</sup>، ریحانه یاغچی سقاخانه<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶/۱۳۱۱۴

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۴۶/۱۳۱۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۱۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۵/۱۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۶/۲۸

### چکیده

در این تحقیق برای اولین بار در ایران از کنسانتره ایلمینیت تهیه شده از معدن کهنوج، دی اکسید تیتانیم با ساختار بلوری آناتاز به عنوان عامل اپک کننده لعاب با روش سولفات تولید شد. ماده اولیه مورد استفاده حاوی ۴۷٫۹٪ وزنی دی اکسید تیتانیم بوده است. از طریق آزمایش‌های انجام گرفته شامل مراحل آسیاب و خشک کردن، هضم، انحلال و احیا، تبلور، هیدرولیز، خالص سازی محصول هیدرولیز و کلسیناسیون، دی اکسید تیتانیم تولید شد. در این آزمایش‌ها برای به دست آوردن ساختار بلوری آناتاز دمای کلسیناسیون  $50 \pm 650^\circ\text{C}$  مناسب تشخیص داده شد. مشخصات نمونه‌های به دست آمده حاصل از ۳ بار انجام آزمایش‌ها، با روش‌های پراش اشعه X و فلورسانس اشعه X مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج این روش‌ها، سه محصول حاصل از ۳ بار انجام آزمایش‌ها، با روش‌های پراش اشعه X و فلورسانس اشعه X خلوص ۹۷٫۹۵، ۹۶٫۰۳ و ۹۶٫۳۹٪ وزنی بودند. محصولات نهایی حاصل از ایلمینیت معدن کهنوج با روش سولفات، به سبب خلوص بالا و درصد پایین ناخالصی‌های نامطلوب، برای مصرف به عنوان عامل ایجاد رنگ و اپک کننده لعاب مناسب می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: دی اکسید تیتانیم، فرآیند سولفات، کنسانتره ایلمینیت، آناتاز، کلسیناسیون.

## The Production of Titanium Dioxide in Anatase Crystallographic Structure, as an Opacifier for Glazes by the Sulphate Method

H. Ahmadi Moghaddam<sup>1</sup>, S. H. Jazayeri<sup>2\*</sup>, R. Y. Saghakhaneh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Colorants, Paint and Coatings, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Chemical Engineering Department, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846/13114, Tehran, Iran

### Abstract

In this research for the first time in Iran, the anatase crystallographic structure of titanium dioxide was produced from the ilmenite concentrate from the Kahnooj mine by the sulphate method. The raw material contained 47.9 w% of titanium dioxide. By several experiments including grinding and drying, digestion, dissolution and reduction, crystallization, hydrolysis, purification of the hydrolyzate and calcination stages, titanium dioxide was produced. In these experiments, the calcination temperature of  $650 \pm 5^\circ\text{C}$  was found suitable for producing anatase crystallographic structure. The samples obtained from performing the experiments for three times were analysed by XRD and XRF. According to the results, three products have anatase crystallographic structure of  $\text{TiO}_2$  and the purity of 97.95, 96.03 and 96.39 w%. Regarding the high purity of them and low percentages of undesirable impurities, the final products obtained from the ilmenite concentrate from the Kahnooj mine by the sulphate method, could be applicable as a coloring agent and opacifier for glazes. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008),95-101. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

**Keyword:** Titanium dioxide, Sulphate process, Ilmenite concentrate, Anatase, Calcination.

## ۱- مقدمه

دیگر آن در شیشه و لعابها دارد و در مقایسه با مصرف آن در صنایع شیمیایی نیاز به دانه‌بندی ریز یا اصلاح ندارد. اما درصد خلوص و نوع ناخالصی‌ها دارای اهمیت می‌باشند. در این تحقیق برای اولین بار در ایران با استفاده از روش سولفات محصول دی‌اکسید تیتانیم با ساختار بلوری آاناتاز تهیه شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

جهت انجام آزمایش‌ها، از اسید سولفوریک با غلظت ۹۶٪ و چگالی ۱,۸۴ g/mL و همچنین پودر روی Art8774 (شرکت مرک) استفاده شد. ماده اولیه مورد استفاده برای تولید دی‌اکسید تیتانیم، کنسانتره ایلمینیت (سیاه رنگ) با فرمول  $FeTiO_3$  و با اندازه ذره  $500 \mu m$  است که از کانسار تیتانیم کهنوج تهیه شد و حاوی ۴۷,۹٪ وزنی دی‌اکسید تیتانیم می‌باشد.

دستگاه‌های آسیاب جار میل، هم‌زن مغناطیسی، هیتر، آون خلأ مدل EV018 (شرکت پارس فراسو)، آون مدل BMS55 (شرکت فن‌آزمایشگر)، کوره مدل Atash-1500 (شرکت اکسایتون)، پراش اشعه X (XRD) مدل JDX-8030 (شرکت جیئول ژاپن) و فلورسانس اشعه X (XRF) مدل Xunique-2 (شرکت فیلیپس آلمان) مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۲- روش کار

در این آزمایش‌ها برای آسیاب کردن مواد از آسیاب جار میل با حجم ۶,۸ L حاوی ۴ kg گلوله از جنس آلومینا استفاده گردید. برای حرارت دادن و هم‌زدن از هم‌زن مغناطیسی و هیتر استفاده شد. برای تغلیظ محلول، آون خلأ و برای خشک کردن مواد، آون مورد استفاده قرار گرفت. برای کلسینه کردن نمونه‌ها، کوره استفاده شد که حداکثر دمای آن  $1500^\circ C$  می‌باشد. جهت تعیین ساختار بلوری نمونه‌ها از دستگاه پراش اشعه X در طول موج اشعه X،  $1,54^\circ A$  و برای تعیین ترکیب درصد نمونه‌ها، دستگاه فلورسانس اشعه X مورد استفاده قرار گرفت. دقت این دستگاه ۱ ppm بود. برای بررسی تکرارپذیری آزمایش‌ها سه نمونه تهیه شده است.

روش آزمایش، فرآیند سولفات می‌باشد که در شکل ۱ ارائه شده است. در مرحله آسیاب و خشک کردن، ماده اولیه (کنسانتره ایلمینیت) از اندازه ذره  $500 \mu m$  تا اندازه ذره کوچکتر از  $45 \mu m$  توسط آسیاب جارمیل آسیاب گردید. برای این منظور ۲kg کنسانتره ایلمینیت همراه با ۱۲۰۰ ml آب، توسط ۴ kg گلوله از جنس آلومینا در آسیاب جارمیل در مدت ۱۶ h با دور ۱۰۰ rpm آسیاب شد. سپس نمونه آسیاب شده در دمای بالاتر از  $140^\circ C$  و بیش از ۲ h در آون خشک گردید.

دی‌اکسید تیتانیم ( $TiO_2$ ) یک عامل معدنی رنگی و اپک‌کننده در ساخت شیشه‌های رنگی، لعاب‌ها و سرامیک‌ها به کار می‌رود [۱،۲] و یکی از ۲۰ ترکیب شیمیایی غیرآلی مهم می‌باشد که دارای اهمیت صنعتی هستند [۳]. دی‌اکسید تیتانیم یکی از مهم‌ترین اکسیدهای فلزی است [۴]. با وجود آنکه این ماده بیش از ۲۰۰ سال پیش کشف شد و ۸۵ سال است که به طور تجاری فرآوری می‌شود، هنوز در مورد این ماده تحقیقات ادامه دارد [۵].

بلور دی‌اکسید تیتانیم دارای سه شکل روتیل، آاناتاز و بروکیت می‌باشد [۶]. روتیل ساختار پایدار دی‌اکسید تیتانیم می‌باشد در حالی که آاناتاز و بروکیت نیمه پایدار هستند. آاناتاز در اثر حرارت دادن به صورت برگشت‌ناپذیر به روتیل تبدیل می‌شود [۳]. دی‌اکسید تیتانیم از مواد اولیه طبیعی نظیر سنگ‌های ایلمینیت، ماسه‌های ایلمینیت، لکوکسین، مواد معدنی غنی شده مانند ایلمینیت غنی شده، سرباره تیتانیم و روتیل مصنوعی به دست می‌آید [۷]. ایلمینیت منبع اصلی ترکیبات تیتانیم است [۸]. رنگدانه‌های تیتانیم با دو فناوری شامل فناوری سولفات و فناوری کلرید تولید می‌شوند [۷]. دی‌اکسید تیتانیم یا تیتان یکی از پر مصرف‌ترین مواد در دنیاست. تیتان عمدتاً به عنوان رنگدانه [۵] در صنایع رنگ، پلاستیک، لاستیک، کاغذ، سرامیک، مواد آرایشی و نساجی به کار می‌رود. گذشته از این به عنوان یک پرکننده پلیمر در پلی‌وینیل کلرید، پلی‌ولفین‌ها، پلی‌استیرن و ... استفاده می‌شود [۹]. اخیراً دی‌اکسید تیتانیم به عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب آلاینده‌های آلی تحت تابش فرابنفش، پایه‌های کاتالیستی [۴]، ماده‌ای برای تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته، حسگر گاز و ماده باتری یون لیتیم به کار می‌رود [۴،۱۰،۱۱].

دی‌اکسید تیتانیم لعاب را اپک می‌سازد. دلیل این امر تشکیل مقدار زیادی بلورهای کوچک در لعاب است که بر اثر شکست نور، آن را اپک نشان می‌دهد [۲]. در لعاب‌های پرسلانی و در لعاب‌هایی با دمای پخت کمتر از  $1000^\circ C$ ، اکسید تیتانیم در فرم بلوری آاناتاز به عنوان عامل اپک‌کننده برتر انتخاب می‌شود. به دلیل آنکه محدوده جذب روتیل بسیار نزدیک به ناحیه مرئی است، با رشد دانه‌های روتیل، محدوده جذب وارد ناحیه مرئی می‌گردد که منجر به شکل‌گیری رنگ کرم می‌شود. نوع آاناتاز در این کاربرد به این لحاظ برتری دارد که محدوده جذب آن در ناحیه مرئی فراتر از روتیل است و بر خلاف روتیل بلورهایی به آن حد رشد نمی‌کنند که محدوده جذبشان وارد ناحیه مرئی شود. مصرف آاناتاز محدود به  $850^\circ C$  یا پایین‌تر است، زیرا در بالاتر از این دما بلورهایی به روتیل تبدیل می‌گردد [۱].

یکی از اهداف اصلی این تحقیق بررسی و امکان دستیابی به دی‌اکسید تیتانیم نوع آاناتاز می‌باشد که کاربرد ویژه نسبت به انواع

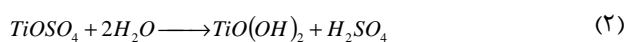
1- X-ray diffraction  
2- X-ray fluorescence

افزایش داد. پس از رسیدن دما به دمای بیشینه، بسته به میزان پیشرفت واکنش هضم، مخلوط واکنش به مدت ۱ تا ۱۲ ساعت در دمای محیط نگه داشته شد تا ترکیبات حاوی تیتانیم تا حد ممکن حل شوند و به عبارتی واکنش کامل گردد.

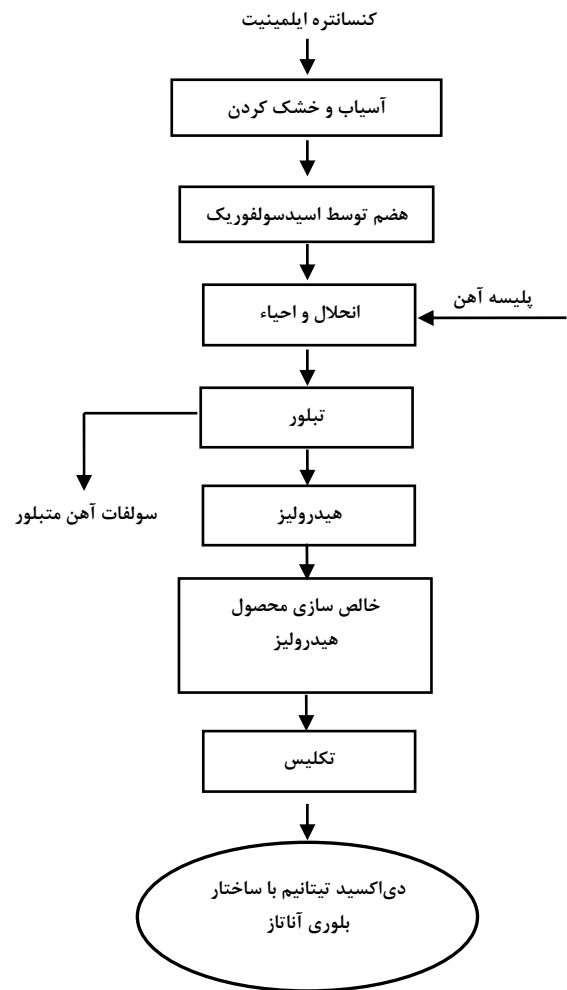
در مرحله انحلال و احیاء کیک حاصل از هضم در آب سرد حل شد و یک محلول سیاه رنگ حاصل گردید. از آنجایی که آهن سه ظرفیتی با ترکیبات تیتانیم هیدرولیز می‌شود و به هیدرات اکسید تیتانیم می‌چسبد [۱۲]، برای احیاء آهن سه ظرفیتی، مقدار لازم پلیسه آهن محاسبه و در حین انحلال به محلول اضافه گردید تا تمام آهن III (فریک،  $Fe^{3+}$ ) توسط پلیسه آهن  $(Fe^0)$  احیاء شده و به آهن II (فرو،  $Fe^{2+}$ ) تبدیل شود. دما در حد پایینی نگه داشته شد ( $< 75^{\circ}C$ ) تا از هیدرولیز زودرس جلوگیری شود [۱۲]. محلول حاصل توسط کاغذ صافی، صاف شد.

در مرحله تبلور بیشتر آهن موجود در محلول از طریق تبلور به صورت بلورهای  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  از محلول خارج می‌شود [۱۴]. در این آزمایش با استفاده از آون خلأ (در  $70^{\circ}C$  و خلأ  $10^5 \times 0.862 Pa$ ) محلول تغلیظ شد. سپس با قرار دادن محلول در یخچال (در  $4-6^{\circ}C$  به مدت ۱۲-۲۴ h) روند تشکیل بلور کامل گردید. پس از آن بلورها توسط کاغذ صافی از محلول جدا شد.

در مرحله هیدرولیز به محلول غلیظ حاصل از مرحله تبلور آب اضافه گردید. سپس در حالی که محلول هم زده می‌شد، توسط هیتر حرارت داده شد. در  $80-100^{\circ}C$  واکنش هیدرولیز (معادله ۲) آغاز گردید. سپس محلول در درجه حرارتی در بازه دمایی مذکور نگه داشته شد و فرصت کافی برای تشکیل هیدرات اکسید تیتانیم به محلول داده شد. زمان لازم برای تکمیل هیدرولیز محلول (رنگ محلول از مشکی به سفید تغییر می‌کند) ۱۰-۴ h بود.

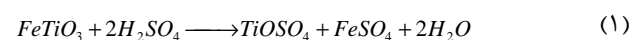


در مرحله خالص‌سازی محصول هیدرولیز پس از آنکه سوسپانسیون هیدرات اکسید تیتانیم حاصل از هیدرولیز ته‌نشین شد، فاز مایع دور ریخته شد و رسوب سفید به دست آمده (هیدرات اکسید تیتانیم) با آب شستشو داده شد. یون‌های فلزات سنگین جذب شده بر هیدرات اکسید تیتانیم آنقدر زیاد هستند که استفاده مستقیم از آن در تولید رنگدانه سفید میسر نیست. بیشتر ناخالصی‌ها را می‌توان توسط احیاء (رنگبری<sup>۳</sup>) جدا کرد [۱۲]. از رسوب به دست آمده، توسط اسید سولفوریک رقیق (۵٪) دوغابی تهیه شد. به اندازه ۲-۵٪ وزنی رسوب هیدرات اکسید تیتانیم، پودر روی (به عنوان عامل احیاء کننده) به این دوغاب اضافه شد. سپس دوغاب به مدت ۱ h -۱، ۵، در



شکل ۱: تولید دی‌اکسید تیتانیم با ساختار آناتاز از فرآیند سولفات.

در مرحله هضم<sup>۱</sup> با استفاده از اسید سولفوریک ۹۶٪ از ۱۰۰ g نمونه آسیاب شده سوسپانسیون تهیه شد. نسبت اسید سولفوریک به ماده اولیه به نحوی انتخاب می‌شود که نسبت وزنی اسید سولفوریک آزاد به دی‌اکسید تیتانیم در سوسپانسیون تولید شده توسط هیدرولیز (عدد اسیدی) بین ۱،۸ تا ۲،۲ باشد [۱۲]. در این آزمایش عدد اسیدی ۲ در نظر گرفته شد و پایه محاسبات بر این فرض نهاده شد که میزان تبدیل ماده اولیه (کنسانتره ایلمینیت آسیاب شده) به دی‌اکسید تیتانیم ۱۰۰٪ باشد. با این فرض حجم اسید سولفوریک مورد نیاز در این مرحله حدود ۱۱۱ ml به دست آمد. سپس سوسپانسیون سیاه رنگ آماده شده حرارت داده شد. شروع واکنش گرمازا (معادله ۱) [۱۳] از دمای  $80-50^{\circ}C$  مشاهده گردید.



پس از آن واکنش گرمای تشکیل سولفات دما را به  $170-110^{\circ}C$

- 1- Digestion
- 2- Copperas
- 3- Bleaching

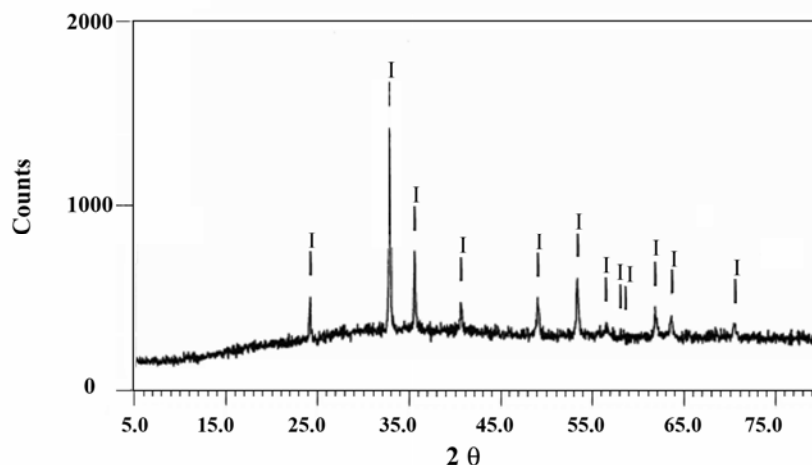
جدول ۱: نتیجه آزمایش XRF برای کنسانتره ایلمینیت کهنوج.

| ماده             | درصد وزنی (%) |
|------------------|---------------|
| دی اکسید تیتانیم | ۴۷,۹          |
| اکسید آهن        | ۴۱,۳          |
| اکسید سیلیس      | ۳,۴           |
| اکسید کلسیم      | ۲,۱۸          |
| اکسید منیزیم     | ۱,۹۹          |
| اکسید آلومینیم   | ۱,۲۷          |
| اکسید منگنز      | ۰,۹۵          |
| اکسید وانادیم    | ۰,۳۴          |
| اکسید سدیم       | ۰,۲۸          |
| سایر             | <۰,۱          |

جدول ۲: نتیجه آزمایش XRF برای ۳ نمونه به دست آمده از آزمایش‌ها.

| ماده                 | آزمایش ۱<br>(درصد وزنی) | آزمایش ۲<br>(درصد وزنی) | آزمایش ۳<br>(درصد وزنی) |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| دی اکسید تیتانیم     | ۹۷,۹۵                   | ۹۶,۰۳                   | ۹۶,۳۹                   |
| اکسید آهن            | <۰,۱                    | ۰,۲۳                    | ۰,۱۷                    |
| پنتا اکسید فسفر      | <۰,۱                    | ۰,۲۵                    | ۰,۲۱                    |
| پنتا اکسید وانادیم   | ۰,۲۸                    | ۰,۳۰                    | ۰,۳۲                    |
| نمک‌های<br>سولفوردار | ۱,۰۲                    | ۳,۰۱                    | ۲,۶۹                    |
| سایر                 | <۰,۱                    | <۰,۱                    | <۰,۱                    |

1- Swanson & Tatge



شکل ۲: نتیجه آزمایش XRD برای ماده اولیه حاوی دی اکسید تیتانیم، I: ایلمینیت با فرمول FeTiO<sub>3</sub>.

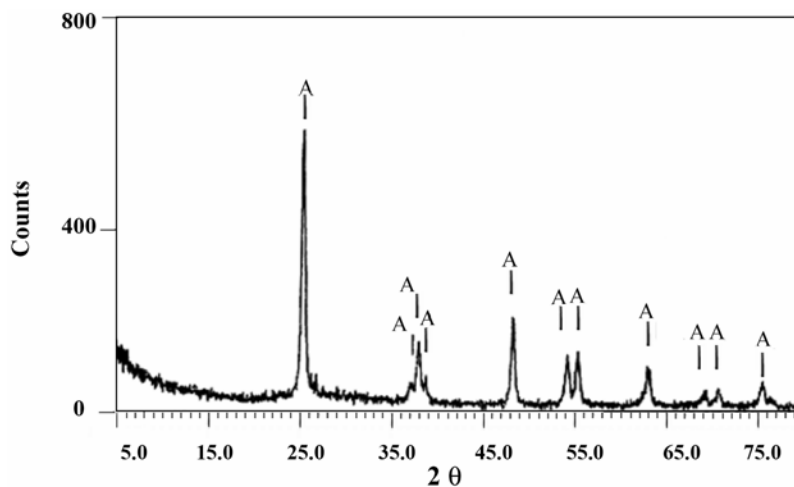
در این حین دوغاب به طور دائم هم‌زده شد. رسوب حاصل مجدداً با آب شستشو داده شد و پس از ته‌نشینی سوسپانسیون هیدرات اکسید تیتانیم در آب، فاز مایع دور ریخته شد. به این ترتیب عمده ناخالصی‌های رنگی باقیمانده برطرف گردید.

در مرحله کلسیناسیون نمونه در کوره در  $650 \pm 5^\circ\text{C}$  و به مدت ۱ h کلسینه شد. در این مرحله هیدرات اکسید تیتانیم به دست آمده از مرحله هیدرولیز با از دست دادن مولکول آب به دی اکسید تیتانیم تبدیل می‌گردد و اسید سولفوریک که به صورت شیمیایی در سطح جذب شده است، طی عمل کلسیناسیون خارج می‌شود [۱۲].

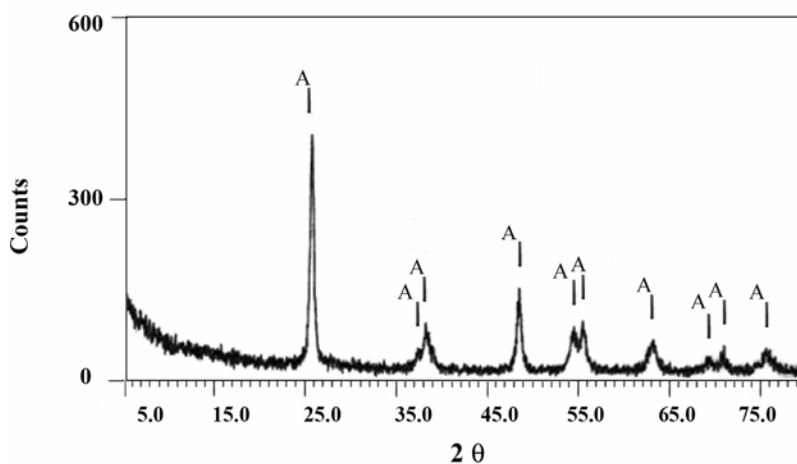
### ۳- نتایج و بحث

نتیجه آزمایش XRD در شکل ۲ نشان می‌دهد که ماده اولیه، ایلمینیت با فرمول FeTiO<sub>3</sub> می‌باشد. همچنین نتیجه آزمایش XRF برای کنسانتره ایلمینیت کهنوج در جدول ۱ ارائه شده است. براساس نتیجه این آزمایش، کنسانتره ایلمینیت تهیه شده از کانسار تیتانیم کهنوج، حاوی ۴۷,۹٪ وزنی دی اکسید تیتانیم می‌باشد.

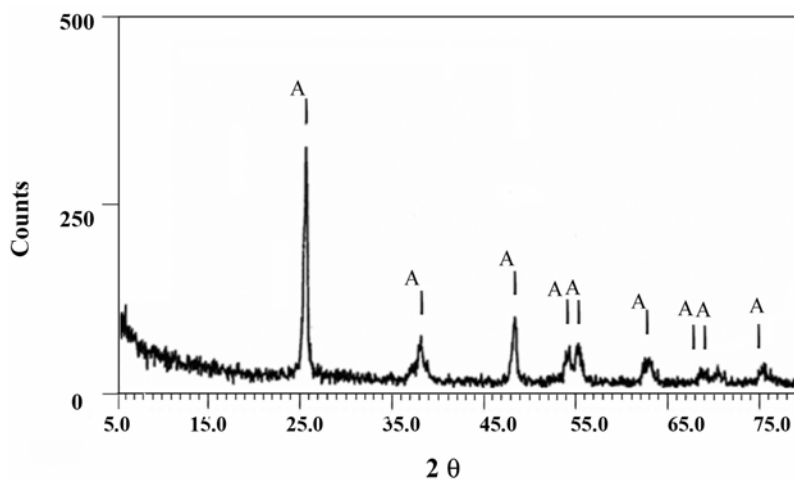
پس از انجام آزمایش، درصد خلوص نمونه‌های به دست آمده از طریق آزمایش XRF و ساختار بلوری آنها از طریق آزمایش XRD مشخص گردید. نتیجه آزمایش XRF و همچنین نتیجه آزمایش XRD برای نمونه‌های به دست آمده به ترتیب در جدول ۲ و شکل‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است. الگوهای به دست آمده از آزمایش XRD طبق استاندارد اسوانسون و تاتگ<sup>۱</sup>، نشان‌دهنده این است که نمونه‌های آزمایشی تهیه شده، دی اکسید تیتانیم با ساختار بلوری آاناتاز می‌باشد. همچنین بر طبق نتایج آزمایش XRF که در جدول ۲ ارائه شده است، درصد خلوص سه محصول دی اکسید تیتانیم به ترتیب ۹۶,۰۳، ۹۷,۹۵ و ۹۶,۳۹٪ می‌باشد.



شکل ۳: نتیجه آزمایش XRD برای نمونه اول به دست آمده از آزمایش‌ها، A: آناتاز.



شکل ۴: نتیجه آزمایش XRD برای نمونه دوم به دست آمده از آزمایش‌ها، A: آناتاز.



شکل ۵: نتیجه آزمایش XRD برای نمونه سوم به دست آمده از آزمایش‌ها، A: آناتاز.

حاصل می‌شود. همچنین مقدار قابل قبول اکسید آهن، ۰.۰۲٪ وزنی می‌باشد [۱۵]. اگر نمونه‌های آزمایشی به دست آمده به اندازه ۶-۷٪ در لعاب استفاده شوند، محتوای اکسید آهن در لعاب کمتر از ۰.۰۲٪ وزنی خواهد بود. بنابراین، اثر نامطلوب اکسید آهن بر رنگ لعاب وجود نخواهد داشت. مطابق جدول ۱، درصد دی‌اکسید تیتانیم در کنسانتره ایلمینیت مورد استفاده (ماده اولیه)، ۴۷.۹٪ وزنی و عمده‌ترین ناخالصی موجود در این ماده اولیه، اکسید آهن بود (درصد اکسید آهن در کنسانتره ایلمینیت مورد استفاده ۴۱.۳٪ وزنی بوده است). بنا بر نتایج به دست آمده از آزمایش XRF (جدول ۲) در این تحقیق با روش سولفات محصولات آاناتاز با درصد خلوص بالا و محتوای آهن بسیار کم به دست آمد.

اثر اکسید وانادیم به تنهایی بر رنگ لعاب در جدول ۳ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد، با اضافه نمودن ۰.۶٪ از این اکسید به لعاب، رنگ زرد حاصل می‌شود.

اکسید وانادیم ( $V_2O_5$ ) در لعاب‌های اپک به طور مختلف مؤثر است. در جدول ۴، اثر این اکسید بر لعاب پایه اپک شده توسط دی‌اکسید تیتانیم در حضور ۳٪ کربنات منگنز، ارائه شده است. مقدار اکسید وانادیم اضافه شده ۱۵-۴٪ است [۲].

با توجه به اطلاعات ارائه شده و درصد اکسید وانادیم مورد استفاده در موارد مذکور انتظار می‌رود که درصدهای بسیار کم اکسید وانادیم در لعاب‌های اپک شده توسط دی‌اکسید تیتانیم، اثر رنگی قابل ملاحظه‌ای نداشته باشد. لذا با در نظر گرفتن مقدار مصرف اکسید تیتانیم (۶-۷٪) در لعاب به منظور اپک کردن آن و با توجه به درصد بسیار کم اکسید وانادیم در نمونه‌های آزمایشی تهیه شده (کمتر از ۰.۳۲٪)، مقدار اکسید وانادیم در لعاب حاصل به حدی کم خواهد بود که اثر مشخصی بر رنگ لعاب نخواهد داشت.

بر اساس آزمایش‌هایی که انجام شد، انتخاب عدد اسیدی ۲ (در محدوده ۲.۲-۱.۸) سبب راندمان بالا در مرحله هیدرولیز گردید [۱۲] به نحوی که در زمان داده شده، ۴-۱۰ h، واکنش هیدرولیز تکمیل شد. همچنین با توجه به اینکه دمای شروع واکنش هیدرولیز در محدوده ۸۰-۱۰۰ °C به دست آمد، با نگه داشتن محلول در دمای انتخابی ۷۵ °C در مرحله انحلال و احیاء از عدم وقوع هیدرولیز زودرس در این مرحله اطمینان حاصل شد. از آنجایی که عمده آهن موجود در مرحله تبلور از محلول خارج می‌شود [۱۴] و با توجه به درصد پایین ناخالصی آهن در نمونه‌های آزمایشی تهیه شده بر اساس نتایج حاصله از روش XRF، می‌توان نتیجه گرفت که دمای انتخابی ۴-۶ °C و زمان داده شده ۱۲-۲۴ h در مرحله تبلور مناسب بوده است.

همچنین نتایج آزمایش‌ها در مرحله خالص‌سازی محصول هیدرولیز نشان داد که استفاده از اسید سولفوریک ۵٪ و ۲-۱.۵٪ وزنی رسوب هیدرات اکسید تیتانیم، پودر روی (به عنوان عامل احیاء کننده) سبب برطرف شدن اکثر ناخالصی‌های رنگی باقیمانده و به دست آمدن رسوبی سفید گردید. با توجه به اینکه در دماهای بالاتر از ۷۰ °C، آاناتاز به سرعت به روتیل تبدیل می‌گردد [۱۲] و بنابر الگوهای به دست آمده از آزمایش XRD،  $650 \pm 50$  °C در زمان ۱ h در مرحله کلسیناسیون، برای به دست آوردن دی‌اکسید تیتانیم با ساختار آاناتاز مناسب بوده است.

از آنجایی که نمونه‌های آزمایشی برای کاربرد به عنوان عامل اپک‌کننده در لعاب تهیه شدند، در ادامه به منظور اطمینان از کارایی مناسب این محصولات، اثر ناخالصی‌های نامطلوب بر لعاب‌های سفید اپک شده توسط دی‌اکسید تیتانیم بررسی شده است.

در لعاب‌های سفید اپک، به هنگام پخت لعاب بلور اسفین، یک تیتانوسیلیکات کلسیم،  $CaTiSiO_5$ ، تشکیل می‌گردد. اپک‌سازی خوب با تشکیل بلورهای اسفین، با محتوای  $TiO_2$  تقریباً ۶-۷٪ در لعاب

جدول ۳: تأثیر اکسید وانادیم بر رنگ لعاب [۱۵].

| اکسید فلزی         | ٪ اضافه شده به لعاب | رنگ در لعاب سربی | رنگ در لعاب بدون سرب |
|--------------------|---------------------|------------------|----------------------|
| پنتا اکسید وانادیم | ۶٪                  | زرد              | زرد                  |

جدول ۴: اثر اکسید وانادیم بر لعاب پایه اپک شده توسط دی‌اکسید تیتانیم [۲].

| لعاب پایه                               | لعاب بدون سرب         | لعاب سرب بوراتی       | لعاب سربی             |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| لعاب پایه مات شده توسط دی‌اکسید تیتانیم | + ۳ درصد کربنات منگنز | + ۳ درصد کربنات منگنز | + ۳ درصد کربنات منگنز |
| قهوه‌ای خاکستری                         | قهوه‌ای مایل به بنفش  | قهوه‌ای زرد           | قهوه‌ای زرد           |

جدول ۵: مقایسه نمونه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها با یک نمونه خارجی.

| نام محصول   | ساختار بلوری | درصد خلوص (%) |
|-------------|--------------|---------------|
| Kronos 1070 | آاناتاز      | ۹۵            |
| نمونه اول   | آاناتاز      | ۹۷/۹۵         |
| نمونه دوم   | آاناتاز      | ۹۶/۰۳         |
| نمونه سوم   | آاناتاز      | ۹۶/۳۹         |

#### ۴- نتیجه‌گیری

برای تهیه دی‌اکسید تیتانیم آاناتاز از کنسانتره ایلمینیت معدن کهنوج، روش سولفات قابل استفاده و مناسب می‌باشد. می‌توان دی‌اکسید تیتانیم آاناتاز با خلوص بالا (بیش از ۹۶٪ وزنی) تهیه نمود. دی‌اکسید تیتانیم آاناتاز حاصله به عنوان عامل اپک کننده و رنگی در انواع لعاب‌ها، از نظر درصد ناخالصی‌های نامطلوب، قابل رقابت با دیگر محصولات تجاری وارداتی خواهد بود.

اکسید فسفر در لعاب شبکه‌ساز است ولی در عوض روان کننده قوی می‌باشد و مقدار کم آن در لعاب گرانروی را کاهش می‌دهد [۲]. با توجه به درصد بسیار کم اکسید فسفر در نمونه‌های تیتان آزمايشی تهیه شده (کمتر از ۰.۲۵٪)، تأثیر نامطلوبی بر اپک‌سازی لعاب نخواهد داشت. به منظور ارزیابی خلوص محصولات آاناتاز به دست آمده از آزمایش‌ها، این نمونه‌ها با یک نمونه خارجی مقایسه شدند. مشخصات محصول خارجی به شرح زیر می‌باشد:

Kronos 1070: دی‌اکسید تیتانیم تولید شرکت کرونوس کانادا  
نتایج این مقایسه در جدول ۵ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، درصد خلوص نمونه‌های آاناتاز به دست آمده نسبت به نمونه خارجی بالاتر می‌باشد.

#### ۵- مراجع

- R. Eppler, D. R. Eppler, *Glazes and Glass Coatings*. The American Ceramic Society. (2000), 141-142.
- M. Abasiyan, *Glaze industry and relevant colors*. (In Persian), Gootenburg Publishing. (2000), 42-49, 143-144.
- S. Riyas, V. A. Yasir, P. N. Mohan Das, Crystal structure transformation of  $TiO_2$  in presence of  $Fe_2O_3$  and NiO in air atmosphere. *Bull. Master. Sci.* 25(2002), 267-273.
- H. Y. Zhu, Y. Lan, X. P. Gao, S. P. Ringer, Z. F. Zheng, D. Y. Song, J. C. Zhao, Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 127(2005), 6730-6736.
- H. Nur, Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B.* 133(2006), 49-54.
- T. Nambara, K. Yoshida, L. Miao, S. Tanemura, N. Tanaka, Preparation of strain-included rutile titanium oxide thin films and influence of the strain upon optical properties. *Thin Solid Films.* 515(2007), 3096-3101.
- G. Wypych, *Handbook of fillers*. Chem. Tec. Publishing, Toronto. (1999), 154-163.
- N. J. Welham, Mechanically induced reduction of ilmenite ( $FeTiO_3$ ) and rutile ( $TiO_2$ ) by magnesium. *J. Alloys Compd.* 274(1998), 260-265.
- T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, A. Dec, Modified titanium white-characteristics and application. *Physiochem. Prob. Miner. Process.* 35(2001), 195-205.
- A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk,  $TiO_2$  Photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochimica. Acta.* 45(2000), 4683-4690.
- T. Paulmier, J. M. Bell, P. M. Fredricks, Development of a novel cathodic plasma/electrolytic deposition technique, part 1: Production of titanium dioxide coatings. *Surf. Coat. Technol.* 201(2007), 8761-8770.
- G. Buxbaum, G. Pfaff, *Industrial inorganic pigments*. Wiley-vch. Third completely revised and extended edition. (2005), 59-63.
- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley. 4<sup>th</sup> Edition. 24(1992), 192, 244.
- Huntsman Tioxide, *Manufacture and general properties of titanium dioxide pigments*. Tioxide group. (1999), 6.
- J. R. Taylor, A. C. Bull, *Ceramics Glaze Technology*. Institute of Ceramics. (1986), 115-116.