



# Otrzymywanie koncentratów tytanu z popiołów lotnych

Henryk ŚWINDER<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Główny Instytut Górnictwa, Katowice

<http://doi.org/10.29227/IM-2023-02-58>

Submission date: 01-11-2023 | Review date: 23-11-2023

## Abstrakt

Celem pracy było zwrócenie uwagi na możliwość wykorzystania popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego jako źródła koncentratów tytanu. Zrealizowane prace badawcze miały na celu określenie warunków obróbki wstępnej popiołów lotnych w procesie alkalicznej aktywacji termicznej za pomocą węgla sodu i ich wpływu na wydzielania związków tytanu w procesach hydrometalurgicznej obróbki. Proces przeprowadzono dla mieszanek popiołu i węgla sodu w stosunku wagowym 1 do 1,1. Otrzymane mieszaniny ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 973K, 1023K i 1083K. Po ostudzeniu i rozdrobieniu ługowano otrzymaną pozostałość poreakcyjną za pomocą kwasu chlorowodorowego i azotowego (V). Wyniki analizy chemicznej i skaningowej analizy mikroskopowej wraz z analizą EDS i analizą rentgenowską wykorzystano do określenia właściwości chemicznych i fizycznych badanych substratów i produktów obróbki popiołu lotnego. Przeprowadzono analizę możliwości wydzielenia koncentratów tytanu z popiołów lotnych powstających w procesie spalania w kotłach pyłowych z wybranych krajowych elektrowni. Stwierdzono zależność stężenia tytanu w otrzymanym koncentracie od temperatury prowadzenia procesu aktywacji oraz od rodzaju kwasu w procesie obróbki hydrometalurgicznej. Zawartość tytanu w otrzymanych koncentraty wynosiła od 39,3% do 60,8%, co odpowiada zawartości tego pierwiastka w eksploatowanych obecnie rudach tytanu.

**Słowa kluczowe:** popioły lotne, tytan, hydrometalurgia

## Wprowadzenie

Gospodarka krajów unijnych odnotowuje coraz większy deficyt surowców mineralnych. Wymusza to podjęcie niezbędnych rozwiązań w zakresie zapewnienia ciągłości dostaw tych surowców, a tym samym poszukiwania nowych ich źródeł lub technologii odzysku surowców z odpadów. W 2020 roku tytan został zaliczony do grupy krytycznych surowców (Communication from the Commission to the European Parliament 2020). Kryteriami zaliczenia do tej grupy jest znaczenie gospodarcze i ryzyko związane z dostawami. Wykaz UE z 2020 r. zawiera 30 surowców w porównaniu z 27 w 2017 r. Boksyt, lit, tytan i stront dodano do wykazu po raz pierwszy.

Tytan i stopy tytanu są wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu, np. przemyśle lotniczym (silniki odrzutowe), wojskowym, procesach metalurgicznych itp. Cechą wyróżniającą go od innych metali jest jego odporność na korozję oraz najwyższy stosunek wytrzymałości mechanicznej do masy [Encyclopedia Britannica Concise: Titanium. 2007].

Tytan zawsze występuje w rudach innych pierwiastków. Jest dziewiąty pod względem występowania na Ziemi (0,63%), siódmy spośród metali [Barksdale, Jels: The Encyclopedia of the Chemical Elements. Skokie, Illinois: Reinhold Book Corporation, 1968, s. 732–738]

Tytan otrzymywany jest minerałów zawierających ten pierwiastek, głównie ilmenitu ( $\text{FeTiO}_3$ ) i rutyłu ( $\text{TiO}_2$ ). Metaliczny tytan otrzymywany jest przez przerób rud w procesie Krolla [Handbook of Extractive Metallurgy, Fathi Habashi (red.), Weinham: Wiley-VCH, 1997,]. W ostatnich latach gwałtownie wzrosło zapotrzebowanie na związki chemiczne i czysty tytan. Głównymi producentami tytanu są: Australia, RPA i Kanada. Całkowite zasoby tytanu na Ziemi szacuje się na ponad 600 milionów ton [John Emsley: Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. Oxford: Oxford Uni-

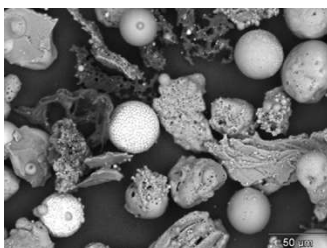
versity Press, 2001, s. 451–455]. Ze względu na ograniczoną bazę złóż naturalnych podejmowane są działania zmierzające do pozyskania alternatywnych źródeł tego surowca [Charewicz, 1990]. Mogą nimi być np. popioły lotne ze spalania węgla kamiennego, zawierające szereg cennych metali, w tym również tytan.

Wykorzystanie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego może być alternatywnym sposobem na ograniczenie wykorzystania zasobów naturalnych oraz ochrony środowiska, wynikającego ze zmniejszenia negatywnych skutków unieszkodliwiania popiołów poprzez ich składowanie. Elektrownie oparte na węglu są jednym z największych źródeł energii elektrycznej, dostarczając około 39% całkowitej energii elektrycznej wytwarzanej na świecie [US EIA 2014]. Według danych GUS [Rocznik Statystyczny, 2019], energetyka polska wytworzyła prawie 24 mln ton odpadów, z czego 19,5% stanowiły popioły lotne. Zarówno skład mineralny jak i chemiczny odpadów energetycznych zależy od wielu czynników, jak charakter spalania, rodzaj kotła i temperatura procesu spalania. Wpływają one zarówno na zawartość poszczególnych pierwiastków w popiołach, jak i na ich zawartość w poszczególnych fazach mineralnych (krystalicznych lub amorficznych) popiołów. Głównymi składnikami popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego są:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ , z mniejszymi ilościami pierwiastków śladowych [Blissett i in. 2014; Seredin i in. 2013; Mayfield i in. 2013]. Skład mineralno-chemiczny ma decydujący wpływ na wybór metody obróbki popiołu, celem odzysku zawartych w nim związków tytanu. W trakcie alkalicznej obróbki popiołu lotnego trudno rozpuszczalny ditlenek tytanu przechodzi w rozpuszczalny tytanian sodu ( $\text{M}_2\text{TiO}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ , itd.), który jest dobrze rozpuszczalny w kwasie chlorowodorowym i azotowym(V) [Żelazny S., Świnder i in.

Tab. 1. Skład chemiczny badanego popiołu lotnego, % mas

Tab. 1. Chemical composition of fly ash tested, % by weight

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
1.32	2.37	28.14	51.62	0.63	0.28	3.35	3.02	1.21	0.07	6.34	2.13



Rys. 1. Analiza SEM popiołu lotnego; morfologia ziaren :15 keV, 450x

Fig. 1. SEM analysis of fly ash; ziren morphology :15 keV, 450x

Tab. 2. Skład mineralogiczny popiołu lotnego oznaczonego metodą XRD

Tab. 2. Mineralogical composition of fly ash determined by XRD method

Faza	Udział, % mas.
Kwarc	5,2
Mulit	19,1
Anhydryt	0,2
Wapień	0,2
Hematyt	0,3
Magnetyt	0,2
Maghemit	1,6
Peryklaz	0,5
Amorficzna	72,7

2017(a); Żelazny S., Świnder H., i in.2017 (b); Żelazny S., Świnder H., i in.. 2020].

### Materiały i metody

Badaniom poddano popiół lotny pochodzący z jednej z polskich elektrowni spalających węgiel kamienny w kotłach pyłowych. Dla pobranej próbki popiołu lotnego przeprowadzono analizę składu ziarnowego przy pomocy analizatora optycznego, analizę morfologiczną z zastosowaniem SEM-EDS oraz badania składu chemicznego.

Zawartość głównych składników (SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>) określono metodą spektrofotometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali. Kalibrację wykonano w oparciu o materiały referencyjne. Oznaczanie zawartości tytanu wykonano techniką spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). W badaniach zastosowano kwadrupolowy spektrometr mas (NexIon300s, Perkin-Elmer), wyposażony w automatyczny podajnik próbek S10 (Perkin-Elmer), pompę perystaltyczną, cykloniczną komorę mgielną, rozpylacz typu MiraMist, kwarcowy palnik, platynowe stożki, układ optyki jonowej, analizator kwadrupolowy oraz detektor działający w systemie dwutrybowym. Wszystkie odczynniki zastosowane w badaniach charakteryzowały się czystością cz.d.a. lub sp.cz. Roztwory przygotowywano z użyciem wody dejonizowanej o wysokiej czystości (Direct-Q3 UV, Millipore), o przewodności elektrycznej właściwej <0,06 μS/cm. Stosowano węglan sodu cz.d.a., oraz kwas chlorowodorowy 35% cz.d.a., wodę amoniakalną 25% i dihydrat kwasu szczawowego firmy Avantor Performance Materials Poland S.A.

W pierwszym etapie przeprowadzono aktywację popiołu lotnego. W tym celu mieszaninę popiołu i węgla sodu,

w stosunku wagowym 1:1,1 ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 1173K. Po ostudzeniu otrzymany spiek rozdrobiono do ziaren o średnicy poniżej 1 mm, a następnie dodano kwas chlorowodorowy w takiej ilości, aby stosunek wagowy kwasu do spieku wynosił 5 do 1.

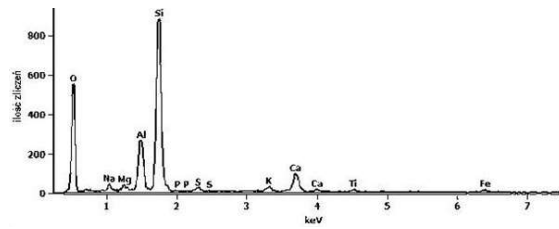
W przesączu oznaczono zawartość wybranych metali. Do oznaczenia zawartości składu pierwiastkowego, w tym tytanu zastosowano metodę ICP-MS ze wzbudzeniem plazmowym. Próbkę analityczną przygotowano do analizy, bazując na procedurze własnej opartej o zmodyfikowaną metodę opisaną w pracy [Świnder i in., 2017]. Po odsączeniu wytrąconej krzemionki, do pozostałego roztworu dodawano 35% roztwór wody amoniakalnej do uzyskania pH=2, a następnie dodano kwas szczawowy. Po odsączeniu, wytrącony osad wyprażono w temperaturze 923K przez 1 godzinę. Otrzymany osad został poddany badaniom, celem określenia zawartości tytanu (jako TiO<sub>2</sub>).

Analizę morfologiczną przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM firmy HITACH SU-3500 N, współpracującego ze spektroskopem promieniowania X z dyspersją energii EDS UltraDry firmy Thermo Scientific NORAN System 7. Skład fazowy określano przy pomocy rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (PANalytical Emprean).

### Wyniki badań i ich omówienie

Skład chemiczny badanego popiołu lotnego przedstawiono w tabeli 1. Dominującą rolę odgrywała w nim krzemionka (SiO<sub>2</sub>), stanowiąca ponad 50% mas. badanego popiołu.

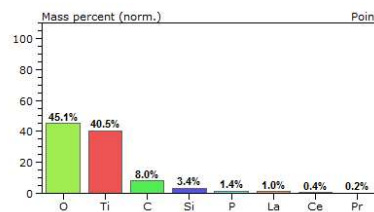
W badanym popiele lotnym dominują frakcje drobnoziarniste. Charakterystyka popiołu badanego, ze względu na kształt ziaren wykazała, że ziarna koliste stanowią 40% objętości badanej próbki (rys. 1.)



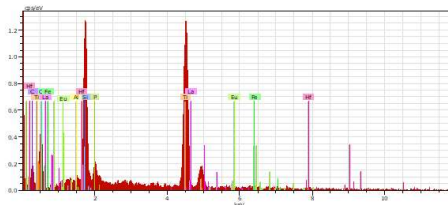
Rys. 2. Analiza SEM-EDS próbki popiołu lotnego; przykładowe jakościowe widmo rentgenowskie  
 Fig. 2. SEM-EDS analysis of fly ash sample; example qualitative X-ray spectrum



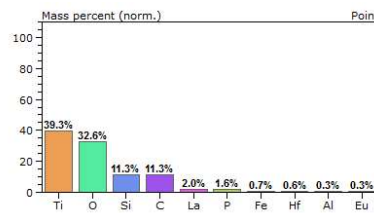
Rys. 3. T=973K, kwas chlorowodorowy  
 Fig. 3. T=973K, hydrochloric acid



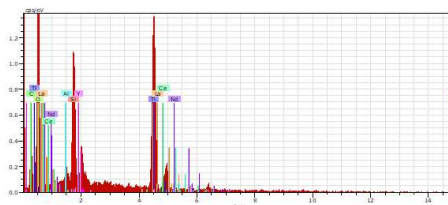
Rys. 4. T=973K, kwas chlorowodorowy  
 Fig. 4. T=973K, hydrochloric acid



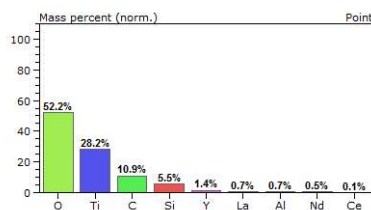
Rys. 5. T=973K, kwas azotowy(V)  
 Fig. 5. T=973K, nitric acid(V)



Rys. 6. T=973K, kwas azotowy(V)  
 Fig. 6. T=973K, nitric acid(V)

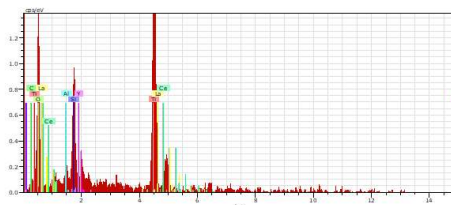


Rys 7. T=1023K, kwas chlorowodorowy  
 Fig. 7. T=1023K, hydrochloric acid



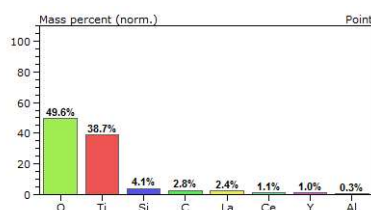
Rys. 8. T=1023K, kwas chlorowodorowy

Fig. 8. T=1023K, hydrochloric acid



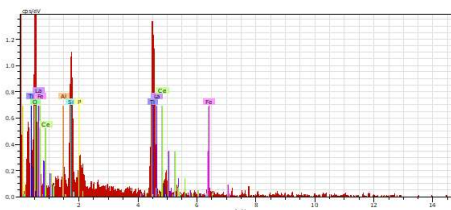
Rys. 9. T=1023K, kwas azotowy(V)

Fig. 9. T=1023K, nitric acid(V)



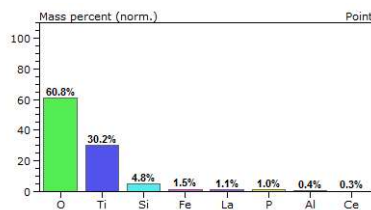
Rys. 10. T=1023K, kwas azotowy(V)

Fig. 10. T=1023K, nitric acid(V)



Rys. 11. T=1083K, kwas chlorowodorowy

Fig. 11. T=1083K, hydrochloric acid



Rys. 12. T=1083K, kwas chlorowodorowy

Fig. 12. T=1083K, hydrochloric acid

Analizę chemiczną przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (rys.2).

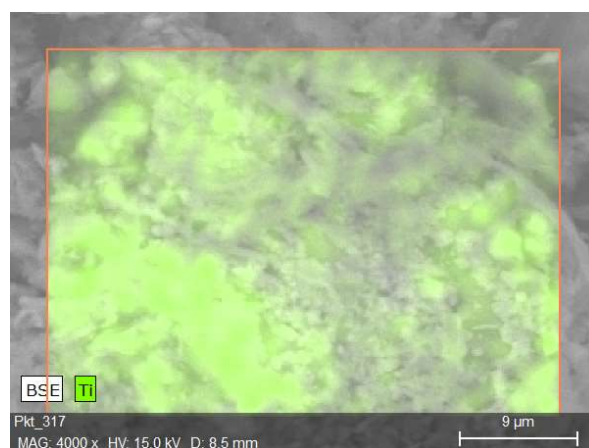
Skład mineralny badanego popiołu przedstawiono w tabeli 2.

Zawartość tytanu w produktach otrzymanych po wypraniu osadów wytrąconych po procesie termicznej aktywacji węglanem sodu i ługowaniu kwasem chlorowodorowym oraz azotowym (V) przedstawiono na rysunkach 3–12.

Na rysunku 13 przedstawiono przykładowy obraz SEM otrzymanego koncentratu tytanu.

## Wnioski

Wzrost temperatury aktywacji popiołu lotnym węglanem sodu spowodował wzrost stopnia odzysku tytanu od 39,3% dla temperatury 973K do 60,8% dla temperatury 1083K. Przeliczona zawartość tytanu w otrzymanym produkcie, w przeliczeniu na  $TiO_2$ , wynosiła 82,3%. Zastąpienie kwasu chlorowodorowego kwasem azotowym(V), w procesie ługowania produktu otrzymanego w procesie termicznej aktywacji popiołu węglanem sodu, spowodowało zmniejszenie zawartości



Rys. 13. Obraz SEM (mapping) powierzchni otrzymanego koncentratu tytanu  
 Fig. 13. SEM image (mapping) of the surface of the obtained titanium concentrate

tytanu odpowiednio z 45,1% do 39,3% dla temperatury 973K oraz z 52,2% do 49,6% dla temperatury 1023K.

Efektem realizacji przeprowadzonych prac było zgłoszenie w dniu 09.11.2021r. do Urzędu Patentowego RP wynalazku pt. „Sposób odzysku tytanu z popiołów lotnych” (P.437767).

#### Podziękowanie

Praca ta była sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego RP (Działalność statutowa Głównego Instytutu Górniczego, zadanie nr 11182010-335).

#### Literatura – References

1. Barksdale J.: The Encyclopedia of the Chemical Elements. Skokie, Illinois: Reinhold Book Corporation, s. 732–738, 1968.
2. Blisset R.S., Smalley N., Rowson N.A. Fuel, 119, 1, s. 236, 2014.
3. Charewicz W. (pod redakcją), Pierwiastki ziem rzadkich. Surowce, technologie, zastosowania, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1990.
4. Emsley J. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. Oxford: Oxford University Press, s. 451–455, 2001.
5. Encyclopedia Britannica Concise: Titanium. 2007.
6. Fathi H. (red.) Handbook of Extractive Metallurgy, Weinham: Wiley-VCH, 1997.
7. Mayfield D.B. Lewis A.S. Environmental Review of Coal Ash as a Resource for Rare Earth and Strategic Elements, World of Coal Ash (WOCA) Conference - April 22-25, in Lexington, KY, 2013.
8. Seredin V.V. Rare earth elements in germanium-bearing coal seams of the Spetsugli deposit. Geological Ore Deposits 47, s. 265-284, 2013.
9. Żelazny S., Świnder H., Białecka B., Jarosiński A. Odzysk pierwiastków ziem rzadkich z popiołów lotnych. Cz. I Ługowanie. Przemysł Chemiczny, 96/11, s. 2279-2283, 2017, DOI 10.15199/62.2017.11.13.
10. Żelazny S., Świnder H., Białecka B., Jarosiński A. Odzysk pierwiastków ziem rzadkich z popiołów lotnych. Cz. II Wytrącanie z roztworu. Przemysł Chemiczny, 96/11, s. 2284-2290, 2017, DOI 10.15199/62.2017.11.14.
11. Żelazny S., Świnder H., Jarosiński A., Białecka B. The recovery of rare-earth metals from fly ash using alkali pre-treatment with sodium hydroxide Mineral resources management 2020. Volume 36 Issue 3 Pages 5–30, DOI: 10.24425/gsm.2020.133930.

### *Obtaining titanium concentrates from fly ash*

*The purpose of the study was to highlight the possibility of using fly ash from coal combustion as a source of titanium concentrates. The research work carried out was aimed at determining the conditions for pretreatment of fly ash by alkaline thermal activation with sodium carbonate and their effect on the release of titanium compounds in the hydrometallurgical process. The process was carried out for mixtures of ash and sodium carbonate in a weight ratio of 1 to 1.1. The resulting mixtures were heated for 1 hour at temperatures of 973K, 1023K and 1083K. After cooling and grinding, the resulting reaction residue was washed with hydrochloric acid and nitric acid (V). The results of chemical analysis and scanning microscopic analysis, together with EDS and X-ray analysis, were used to determine the chemical and physical properties of the tested substrates and fly ash treatment products. An analysis of the possibility of separating titanium concentrates from fly ash generated during the combustion process in pulverized fuel boilers of selected domestic power plants was carried out. The dependence of titanium concentration in the obtained concentrate on the temperature of the activation process and on the type of acid in the hydrometallurgical treatment process was found. The content of titanium in the obtained concentrates ranged from 39.3% to 60.8%, which corresponds to the content of this element in currently exploited titanium ores.*

**Keywords:** fly ash, titanium, hydrometallurgy