

NGHIÊN CỨU NÂNG CAO HÀM LƯỢNG TiO_2 TRONG TINH QUẶNG ILMENIT SA KHOÁNG BÌNH THUẬN SAU HOÀN NGUYÊN BẰNG DUNG DỊCH NH_4Cl

KS. PHÙNG TIẾN THUẬT, ThS. TRẦN TRUNG TỚI
ThS. VŨ THỊ CHINH - Trường Đại học Mỏ-Địa chất

Quặng titan là nguyên liệu gốc quan trọng để luyện Titan kim loại, chế tạo dioxit titan và các chế phẩm khác. Khoáng vật quặng titan chính là ilmenit ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) và rutin (TiO_2), trong đó ilmenit chiếm khoảng 90%. Sản lượng tinh quặng hàng năm của thế giới khoảng 7 đến 8 triệu tấn trong đó những nước khai thác lớn là Úc khoảng 1,5 triệu tấn, Nam Phi 1,2 triệu tấn, Canada 1 triệu tấn, Việt Nam khoảng 1 triệu tấn (năm 2011) [5].

Việt Nam ta là nước có nguồn tài nguyên khoáng sản titan phong phú với trữ lượng lớn so với thế giới, tồn tại chủ yếu dưới dạng ilmenit sa khoáng biển, tuy nhiên việc sử dụng hợp lý nguồn tài nguyên này đang là vấn đề được nhiều nhà khoa học quan tâm. Hiệp hội Titan Việt Nam thừa nhận ngành công nghệ chế biến titan mới chỉ dừng lại ở các công đoạn như hoàn nguyên ilmenit,

nghiên mịn hoặc siêu mịn zircon, chế biến xỉ titan với công nghệ, thiết bị đơn giản, chủ yếu sử dụng công nghệ Trung Quốc lạc hậu, hiệu quả thấp, gây lãng phí tài nguyên và ảnh hưởng tới môi trường [5].

Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu nâng cao hàm lượng TiO_2 trong tinh quặng ilmenit, làm tăng hiệu quả kinh tế đối với nguồn tài nguyên quý giá này. Đối tượng nghiên cứu là quặng ilmenit sa khoáng vùng Bình Thuận, một trong những vùng có trữ lượng quặng titan lớn nhất nước ta.

2. Mẫu nghiên cứu và thiết bị thí nghiệm

Mẫu nghiên cứu được sử dụng là tinh quặng ilmenit sa khoáng vùng Bình Thuận. Tinh quặng thu được từ quặng sa khoáng thông qua các quá trình tuyển máng xoắn, bàn đãi, tuyển từ. Thành phần vật chất của mẫu thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần vật chất mẫu tinh quặng ilmenit sa khoáng Bình Thuận

Hàm lượng %											
Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	P_2O_5	TiO_2	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3	ZrO_2	SO_3
0,95	30,40	11,52	1,50	0,04	52,18	0,20	0,36	2,77	0,11	0,33	0,36

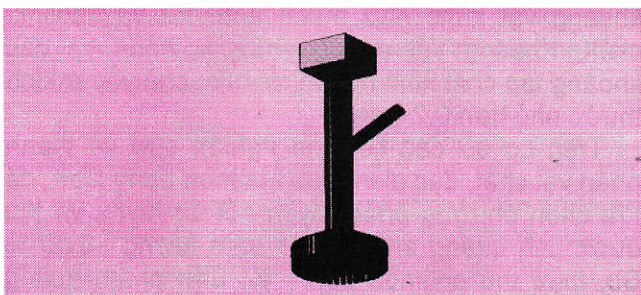
Bản chất của quá trình tách sắt ra khỏi ilmenit là dựa vào khả năng hòa tan sắt trong dung dịch NH_4Cl có sức không khí [2]. Tuy nhiên sắt trong tinh quặng tồn tại ở dạng oxit, do đó nguyên liệu trước khi đưa vào hòa tách cần được thiêu hoàn nguyên để chuyển sắt trong tinh quặng từ dạng oxit về dạng kim loại [5].

Ở nhiệt độ cao, trong điều kiện hiếm khí, cacbon cháy tạo ra khí CO [3], khí CO sau đó hoàn nguyên sắt oxit trong ilmenit theo phản ứng sau:



Mẫu sau thiêu hoàn nguyên được đem phân tích X-Ray để kiểm tra chất lượng. Kết quả phân tích cho thấy phần lớn sắt được hoàn nguyên về

dạng kim loại, vẫn còn một lượng nhỏ sắt còn tồn tại ở dạng oxit ($\text{FeTi}_3\text{O}_{10}$ và FeTiO_3). TiO_2 trong quặng ban đầu là 52,18 % được nâng lên 57,58 %.



H.1. Cánh khuấy tự hút khí

Để sục khí trong quá trình hòa tách, nhóm nghiên cứu đã chế tạo cánh khuấy tự hút khí. Thiết bị này cho phép khí được phân tán đều và hòa tan tốt trong dung dịch.

Ngoài thiết bị khuấy trên còn sử dụng bình ổn nhiệt (ổn định nhiệt trong quá trình hòa tách), lò thiêu hoàn nguyên và các thiết bị phụ trợ khác.

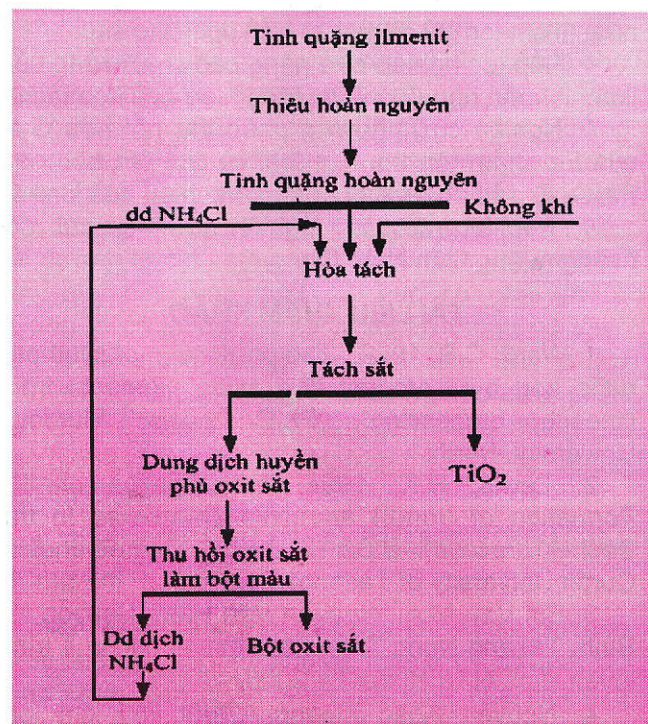
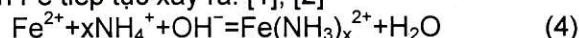
3. Nghiên cứu quá trình hòa tách

Quá trình thí nghiệm được tiến hành theo sơ đồ H.2. Sản phẩm ilmenit sau quá trình hoàn nguyên sẽ được hòa tách trong dung dịch NH_4Cl có sục không khí. Trên bề mặt hạt ilmenit hoàn nguyên sẽ hình thành những cặp pin tế vi và ở đó xảy ra phản ứng như sau: [1]



Lúc này NH_4Cl có vai trò như là chất xúc tác cho quá trình ăn mòn với các chức năng sau:

Ion Cl^- ngăn cản sự tạo thành màng oxit sắt thụ động bao bọc chung quanh các hạt ilmenit hoàn nguyên. Ion NH_4^+ tác dụng với ion Fe^{2+} tạo thành ion phức bền vững $(\text{Fe}(\text{NH}_3)_x)^{2+}$ vận chuyển sắt từ hạt ilmenit đi vào dung dịch, nhờ đó quá trình hòa tan Fe tiếp tục xảy ra. [1], [2]



H.2. Sơ đồ thí nghiệm hòa tách

Các ion phức chứa sắt được tạo thành từ phản ứng (4) sau đó vào dung dịch, nơi có độ pH thấp. Tại đây chúng trở nên không bền và bị phân hủy.

Một phần NH_3 sinh ra theo chiều nghịch của phản ứng (4) tác dụng với ion H^+ tạo thành ion amoni NH_4^+ còn ion Fe^{2+} sẽ tạo thành oxit sắt (II) theo phản ứng (2.5) hoặc tiếp tục bị ôxi hóa thành oxit sắt (III).



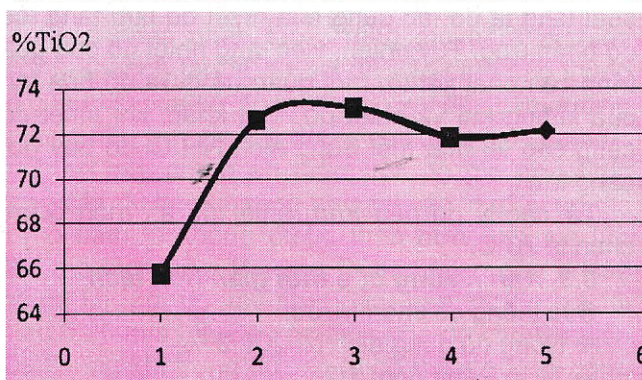
Thiết bị sử dụng trong quá trình hòa tách gồm: máy khuấy tự hút khí, bình ổn nhiệt, các thiết bị phụ trợ khác. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ NH_4Cl , nhiệt độ hòa tách và thời gian hòa tách.

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ NH_4Cl

Các thông số chọn trước: nhiệt độ 70°C , tỷ lệ Rắn/Lỏng 1/7, thời gian hòa tách 8h, khối lượng ilmenit hoàn nguyên 30 g. Nồng độ dung dịch NH_4Cl sử dụng trong quá trình ăn mòn sắt được khảo sát ở 4 mức sau [%]: 1, 2, 3, 4, 5. Kết quả thí nghiệm xin xem Bảng 2 và đồ thị Hình H.3.

Bảng 2. Kết quả thí nghiệm với các nồng độ NH_4Cl

Nồng độ NH_4Cl [%]	1	2	3	4	5
Hàm lượng TiO_2 [%]	64,74	72,61	73,18	71,85	72,15



H.3. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NH_4Cl tới hiệu quả thu hồi TiO_2

Từ kết quả thu được nhận thấy rằng việc tăng nồng độ NH_4Cl tức là tăng nồng độ của ion NH_4^+ đồng nghĩa với tăng khả năng vận chuyển sắt ra khỏi hạt ilmenit để vào dung dịch. Tuy nhiên việc tăng nồng độ NH_4Cl không hoàn toàn đồng nghĩa với hiệu quả tách sắt tăng. Kết quả thí nghiệm cho thấy nồng độ NH_4Cl nên lấy từ 2 % đến 3 %.

3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tách

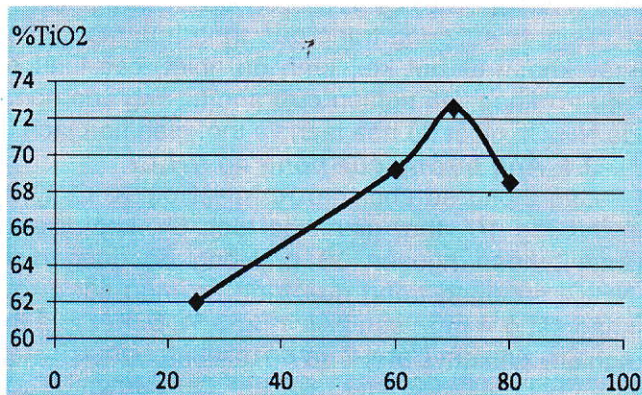
Các thông số chọn trước:

- ❖ Nồng độ dung dịch NH_4Cl : 3 %;
- ❖ Tỷ lệ Rắn/Lỏng: 1/7;
- ❖ Thời gian: 8 h;
- ❖ Khối lượng ilmenit hoàn nguyên: 30 g.

Ảnh hưởng của nhiệt độ áp dụng cho quá trình ăn mòn sắt trong ilmenit được khảo sát ở 4 mức sau $^\circ\text{C}$: 25, 60, 70, 80.

Bảng 3. Kết quả thí nghiệm ở các nhiệt độ hòa tách khác nhau

Nhiệt độ [°C]	25	60	70	80
Thành phần TiO_2 [%]	62,02	69,26	72,61	68,58



H.4. Kết quả thử nghiệm ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tách

Ở nhiệt độ thường, sắt đã được tách khỏi ilmenit nhưng không đáng kể. Hiệu suất khử sắt tăng mạnh khi tăng nhiệt độ lên 60°C, 70°C. Hiệu suất tăng là do tác dụng của nhiệt độ làm tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, việc tăng nhiệt độ của quá trình cần phải xét tới mối quan hệ giữa độ hòa tan của không khí và nhiệt độ. Mặt khác, khi nhiệt độ càng cao thì mất mát dung dịch NH_4Cl do bay hơi càng lớn.

Từ các lý do nêu trên, nhiệt độ ăn mòn được chọn là 70°C.

3.3. Ảnh hưởng của thời gian hòa tách

Các thông số chọn trước:

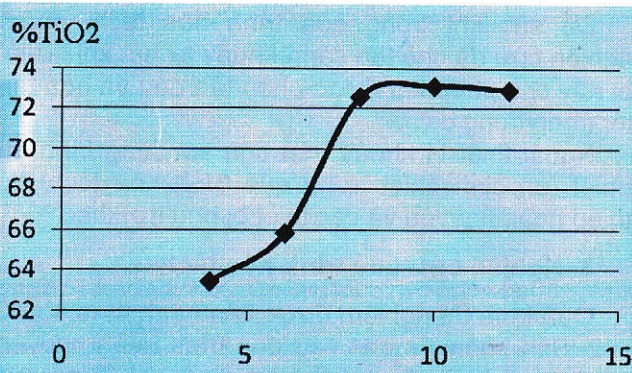
- ❖ Nồng độ dung dịch NH_4Cl : 3 %;
- ❖ Tỷ lệ Rắn/Lỏng: 1/7;
- ❖ Nhiệt độ: 70 °C;
- ❖ Khối lượng ilmenit hoàn nguyên: 30 g.

Xác định thời gian ăn mòn áp dụng cho quá trình ăn mòn sắt trong ilmenit được khảo sát ở 4 mức sau [h]: 4, 6, 8, 10, 12.

Bảng 4. Kết quả thí nghiệm với thời gian hòa tách khác nhau

Nhiệt độ [°C]	4	6	8	10	12
Thành phần TiO_2 [%]	63.45	65.83	73.01	73.25	73.15

Khi thời gian ăn mòn tăng thì hiệu suất khử sắt của quá trình tăng. Tuy nhiên đến một giới hạn nhất định, phản ứng hòa tan sắt gần như không xảy ra nữa, hay nói đúng hơn là phản ứng đạt trạng thái cân bằng. Do đó, để tiết kiệm chi phí, thời gian hòa tách phù hợp được chọn là 8 h.



H.5. Kết quả thử nghiệm ảnh hưởng của thời gian hòa tách

4. Kết luận và kiến nghị

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy:

❖ Sử dụng dung dịch NH_4Cl ăn mòn Fe trong tinh quặng ilmenit sau hoàn nguyên có thể nâng cao hàm lượng TiO_2 , đem lại giá trị sử dụng cũng như giá trị xuất khẩu cao.

❖ Xác định được điều kiện ăn mòn Fe ở nồng độ NH_4Cl là 2-3 %, nhiệt độ hòa tách 65-70 °C, thời gian hòa tách: 8-10 h, quá trình hòa tách có sự không khí cung cấp O_2 cho phản ứng.

Mặc dù nghiên cứu đã đạt được một số kết quả nhất định, tuy nhiên để nâng cao hàm lượng TiO_2 hơn nữa, nhóm tác giả có một số kiến nghị như sau:

- ❖ Tiếp tục nghiên cứu nâng cao chất lượng của ilmenit hoàn nguyên nhằm tăng hiệu quả hòa tách.
- ❖ Nghiên cứu phương pháp thu hồi hợp chất của Fe nhằm tận thu kim loại và chế tạo bột màu Fe_2O_3 từ sản phẩm này nhằm tăng hiệu quả kinh tế.
- ❖ Tiếp tục mở rộng nghiên cứu trên các đối tượng quặng titan khác. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ward, C.B, 1990, "The production of synthetic rutile and by - product iron oxide pigments from ilmenite processing", Ph.D thesis, Murdoch University, Perth.
2. Lewis, R.K, 1994, "Investigation of the Formation of Iron(II) ammonia complexes in the Becher process", B.Sc (Honours) Degree thesis, Curtin University of Technology, Perth.
3. Bùi Văn Mưu, Nguyễn Văn Hiền, Nguyễn Kế Bính, Trương Ngọc Thận - "Lý thuyết các quá trình luyện kim", NXB KH&KT - 2006.
4. Nguyễn Khắc Xương - "Vật liệu kim loại màu", NXB Khoa học và Kỹ thuật - 2003.
5. Tuyển tập báo cáo Hội thảo khoa học "Tư vấn phát triển công nghiệp titan Việt Nam", tháng 3 năm 2011.

(Xem tiếp trang 54)

- ❖ Phụ gia trợ trong sản xuất xi măng portland;
- ❖ Nguyên liệu làm bột mài;
- ❖ Nguyên liệu để lọc nước sinh hoạt;
- ❖ Nguyên liệu để kiểm nghiệm mác xi măng;
- ❖ Nguyên liệu rải đường sắt;
- ❖ Cát làm khuôn đúc.

Ngoài ra cát còn được sử dụng trong một số lĩnh vực khác như làm phụ gia trộn lẫn với đất sét, sử dụng tạo cảnh quan như tạo ra các ngọn đồi và núi nhỏ, chẳng hạn trong xây dựng các sân golf.

Căn cứ theo đặc điểm chất lượng các vùng miền, đối với cát tại khu vực phía Bắc thuộc các hệ thống sông lớn như sông Hồng, sông Đà, sông Lô có thành phần về độ hạt, độ mài tròn đạt yêu cầu sử dụng trong xây, trát, đặc biệt cát sông Lô có cả thành phần cát vàng có chất lượng cao, đáp ứng yêu cầu trong sản xuất bê tông. Đối với cát sông ở khu vực miền Trung và miền Nam, đặc biệt là ở vùng Đồng bằng sông Cửu Long, do ở phía hạ nguồn, cát thường ở dạng hạt mịn, lẫn nhiều bùn, sét và các tạp chất khác nên hầu như chỉ thích hợp sử dụng trong san lấp mặt bằng hoặc rải đường.

6. Kết luận

Tiềm năng cát sông ở Việt Nam tương đối phong phú, tuy chưa có số liệu thống kê chính thức cũng như chưa có đánh giá cụ thể về sự biến động trữ lượng cát nhưng qua các số liệu từ các cơ quan quản lý nhà nước ở Trung ương và địa phương cho thấy, tổng tài nguyên, trữ lượng cát sông ở nước ta hiện nay khoảng 2,1 tỷ m³, đủ đáp ứng nhu cầu sử dụng trong các lĩnh vực xây dựng và công nghiệp và một phần có thể xuất khẩu để tăng thu ngân sách.

Cát sông ở Việt Nam có chất lượng tốt, tuy nhiên chất lượng cát phụ thuộc vào điều kiện hình thái sông ở các vùng, miền khác nhau nhất là về thành phần độ hạt, độ mài tròn do về điều kiện thành tạo được tích tụ, bồi lắng và vận chuyển từ vùng cao xuống vùng thấp. Đây là đặc điểm quan trọng để các cơ quan nhà nước cũng như các nhà đầu tư tìm hiểu và định hướng trong việc quản lý, khai thác cát sông. Vấn đề đặt ra với cơ quan nhà nước quản lý trong lĩnh vực này là xác định được tiềm năng cát sông, đặc điểm chất lượng, phân bố, cân đối nhu cầu khai thác, sử dụng hiện tại và trong tương lai hoặc trong từng thời kỳ để đề ra chính sách hợp lý, hiệu quả, góp phần mang lại giá trị kinh tế-xã hội cho đất nước và phát triển bền vững. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Công ty TNHH Nhà nước một thành viên Khảo sát và Xây dựng (2008), "Dự án sự nghiệp

kinh tế điều tra khảo sát đánh giá tình hình cát trầm tích dưới hạ lưu các con sông có đập thủy điện và thủy lợi khu vực miền Bắc và miền Nam";

2. Bộ Xây dựng (2010), Đề tài điều tra về tình hình lập quy hoạch, khai thác, tiêu thụ cát xây dựng Việt Nam.

3. Thủ tướng Chính phủ (2008), Quy hoạch thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng khoáng sản làm vật liệu xây dựng ở Việt Nam đến năm 2020.

4. Thủ tướng Chính phủ (2008), Quy hoạch tổng thể phát triển vật liệu xây dựng Việt Nam đến năm 2020.

5. Báo cáo hoạt động khoáng sản của Sở Tài nguyên và Môi trường, Sở Xây dựng các tỉnh, thành phố trực thuộc Trung ương.

6. Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam (2005), báo cáo thuyết minh Tài nguyên khoáng sản các tỉnh, thành phố trực thuộc Trung ương.

Người biên tập: Hồ Sĩ Giao

SUMMARY

The paper introduces the some problems on sand resources in the river bottom in Vietnam and fields using the sand in construction and industry.

NGHIÊN CỨU NÂNG CAO...

(Tiếp theo trang 46)

Người biên tập: Trần Văn Trạch

SUMMARY

This paper is to present results of the study into increasing of TiO₂ content of Binh Thuận ilmenite concentrate by using NH₄Cl solution. This method relies on the iron corrosion ability of the NH₄Cl solution for separating iron from TiO₂. The study sample was leached in NH₄Cl solution. The solvent extraction regimes were studied were temperature, time and concentration of NH₄Cl solution. Results of the study show that NH₄Cl solution can be well used to extract iron from the ilmenite concentrate and thus can increase TiO₂ content.