

PHÁT HIỆN DẠNG TỒN TẠI CỦA MANGAN TRONG QUẶNG ILMENIT TỈNH BÌNH THUẬN VÀ ĐỊNH HƯỚNG XỬ LÝ

NGUYỄN THỊ HỒNG GÁM, ĐÀO DUY ANH,
 ĐỖ THỊ NHƯ QUỲNH - Viện Khoa học và Công nghệ Mô-Luyện kim
 HOÀNG MINH THẢO - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
 ĐỖ HỒNG QUÂN - Công ty Cổ phần Khoáng sản Bắc Kạn
 Email: gamcic@vimluki.vn

1. Sự có mặt của man gan (Mn) trong quặng chứa titan và một số nghiên cứu loại bỏ chúng

Titan chiếm 0,6 % trọng lượng lớp vỏ trái đất, không tồn tại độc lập mà luôn liên kết với các nguyên tố khác trong tự nhiên. Titan có mặt trong hầu hết các đá macma và trong trầm tích, trong số 801 loại đá macma được phân tích bởi Cơ quan Khảo sát Địa chất Hoa Kỳ (USGS), có 784 mẫu chứa titan [4]. Titan tồn tại chủ yếu trong các khoáng vật anatas, brukit, ilmenit, perovskit, rutil và titanit (sphen), trong đó khoáng vật chứa titan quan trọng nhất là ilmenit (FeTiO_3) và rutil (TiO_2).

Ngoài 2 khoáng chứa titan phổ biến và có ý nghĩa kinh tế quan trọng là ilmenit và rutil (hoặc dạng tinh thể khác là anatas và brukit) với công thức hóa học tương ứng là FeTiO_3 và TiO_2 , còn có một số khoáng vật chứa titan khác ít phổ biến và có giá trị kinh tế thấp hơn như pseudobrukite (Fe_2TiO_5), perovskit (CaTiO_3), geikielit ($(\text{Mg}, \text{Fe})\text{TiO}_3$), pyrophanit (MnTiO_3), và titanit hay sphen (CaTiSiO_5) [3].

Pyrophanit hay các khoáng ilmenit chứa Mn đã được tìm thấy ở nhiều nơi trên thế giới, như: trong magma ở Oslo, Na Uy với MnO chiếm tới 30 % thành phần khoáng (Neumann, 1974); trong granit ở Leinster, Ireland (Elsdon, 1975); trong carbonatit thuộc phức hệ Jacupiranga ở Brazil với MnO chiếm 15÷20 % trong ilmenit (Gaspar & Wyllie, 1983); ở mỏ Sterling Hill, New Jersey, Hoa Kỳ, tỷ lệ công thức khoáng chứa titan là $(\text{Mn}_{0,938}\text{Fe}_{0,055}\text{Zn}_{0,030})\text{Ti}_{0,980}\text{O}_3$ (Craig et al., 1985); trong syenit vùng Beemerville, Sussex, New Jersey, Hoa Kỳ với MnO chiếm tới 16,64 % (Benoit & Sclar, 1991); vùng Pan-African, Nigeria với MnO chiếm 1,0÷5,2 % (Mucke & Woakes, 1986); Mn xuất hiện trong quặng titan-granit vùng Phúc Châu (Fuzhou), Phúc Kiến (Fujian),

Trung Quốc (Suwa et al, 1987); trong đá biến chất ở Kuhmo, Phần Lan (Liipo et al, 1994); khoáng chứa titan ở mỏ Sullivan, British Columbia có hàm lượng MnO chiếm tới 16,7 % (Jiang et al., 1996); Mn đi cùng rutil trong đá granitoid vùng South Mountain Batholith, Nova Scotia, Canada, trong đó MnO chiếm từ 3÷15 % ở phần trung tâm khối magma và 5÷23 % ở phần rìa khối (Pelrine et al., 2002; Clarke & Carruzzo, 2007); trong đá magma xâm nhập Tono, vùng Kitakami, Nhật Bản, Mn chiếm tới 35 % (Sasaki et al., 2003); trong đá biến chất vùng Sierra de Comechingones, Córdoba, Argentina (Zaccarini et al, 2004); trong đá phức hệ đá kiềm vùng Pilansberg, Nam Phi, khoáng chứa titan có công thức $(\text{Mn}_{0,82-0,34}\text{Fe}_{0,13-0,06}\text{Zn}_{0,50-0,20})\text{TiO}_3$ (Mitchell & Liferovich, 2004); trong đá porphyr vùng Ural, Nga với Mn chiếm 10÷20 % (Pribavkin et al, 2014); Ngoài ra, Mn còn được phát hiện trong các đai mạch pegmatit Garnet Codera, vùng trung tâm Alps, Italia (Capitani, 2017).

Akbar Mehdilo và cộng sự trong nghiên cứu về thành phần hóa học và khoáng vật học của ilmenit ảnh hưởng đến tính chất vật lý và bề mặt khoáng vật đã nghiên cứu đối với 3 mẫu quặng ilmenit: mẫu 1 (mẫu do đại lý khoáng sản A và F Krantz cấp), mẫu 2 (khoáng sàng Qara-aghaj, Iran) và mẫu 3 (khoáng sàng Kahnuij, Iran). Phương pháp phân tích bức xạ Microprobe đã được sử dụng để nghiên cứu sự thay thế các nguyên tố Mg, Mn và Ca trong cấu trúc tinh thể của ilmenit. Sự thay thế đồng hình đã được quan sát thấy bên trong tất cả ba mẫu ilmenit bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích bức xạ và nhiễu xạ tia X. Các phương pháp này cho thấy hàm lượng trung bình trong cấu trúc TiO_2 ở hai mẫu 2 và 3 là 51,13 % và 52,02 %, tương ứng gần với hàm

lượng lý thuyết của TiO_2 trong ilmenit. Hàm lượng FeO trong cấu trúc của ilmenit thay đổi từ 42,13÷4,75 % (trung bình 43,81 %) trong mẫu 2 và từ 41,93÷45,50 % (trung bình 43,5 %) trong mẫu 3. Rõ ràng là trong mẫu, hàm lượng FeO thấp hơn hàm lượng TiO_2 lý thuyết. Điều này là do sự thay thế Mg và Mn cho Fe^{2+} trong cấu trúc ilmenit. Hàm lượng MgO và MnO trong mẫu 2 thay đổi từ 0,86÷1,42 % và 0,7÷1,61 % và trong mẫu 3 là 0,3÷2 % MgO, 0,83÷2,23 % MnO [2].

Một số nghiên cứu khử tạp chất MnO trong quặng chứa titan đã được công bố:

➤ Nghiên cứu khử MnO và các tạp chất trong quặng tinh ilmenit làm nguyên liệu để sản xuất rutil nhân tạo bằng công nghệ Becher đã được thực hiện. Quá trình khử MnO bằng cách phối trộn thêm FeSO_4 hoặc S cùng hỗn hợp quặng tinh và than trong quá trình thiêu hoàn nguyên quặng tinh [5];

➤ Liu và cộng sự [6] đã tiến hành nghiên cứu khử tạp chất Ca, Mg, Mn, Si, Al trong xỉ titan chứa 72,42 % TiO_2 bằng cách nghiền xỉ xuống cấp hạt - 0,074 mm, trộn với H_3PO_4 , vê viên, sấy khô ở 110 °C trong 24 h, thiêu ở 1000 °C trong 2 h, thiêu phẩm được hòa tách lần 1 trong 2 h với H_2SO_4 25 %, hòa tách lần 2 trong 2 h với H_2SO_4 40 %, lọc rửa và nung sản phẩm ở 900 °C trong 30 phút. Xỉ titan nhận được đạt 91,57 % TiO_2 ;

➤ Xỉ titan được nghiền đến cấp hạt 0,074 mm sau đó hòa tách bằng HCl 6M trong thời gian 1 h ở nhiệt độ phòng với tỷ lệ lỏng/rắn là 20/1 cũng đã được các tác giả thuộc Trường Đại học Inha (Hàn Quốc) nghiên cứu xử lý tạp chất trong xỉ [7];

➤ Theo patent 5830420 [8], nguyên liệu đầu vào là xỉ titan được luyện trong lò điện hồ quang từ nguồn quặng tinh ilmenit được khai thác tại hồ Allard, phía Bắc sông St-Lawrence, Quebec, Canada. Xỉ được oxi hóa ở trạng thái rắn trong không khí ở 1000 °C, trong 45 phút và sau đó được hoàn nguyên ở 800 °C trong 1 h với hỗn hợp khí 85 % CO và 15 % H_2 theo thể tích. Xỉ sau khi được xử lý cho ra làm nguội và hòa tách trong 2 bước ở 145

°C với dung dịch axit HCl 20 %, lượng dư axit là 20 % so với lượng yêu cầu để loại bỏ các thành phần có khả năng tan vào axit. Trong bước hòa tách thứ nhất, xỉ được hòa tách với 53 % lượng thể tích của lượng dung dịch HCl trong 3,5 h. Xỉ sau khi đã được xử lý ở bước thứ nhất tiếp tục được hòa tách trong 47 % lượng thể tích dung dịch còn lại trong thời gian 2,5 h. Kết quả hàm lượng MnO trong sản phẩm xỉ titan giảm xuống chỉ còn 0,6 %. Công ty Richards Bay TM luyện xỉ titan trong lò điện hồ quang từ quặng tinh ilmenit còn chứa nhiều tạp chất nên xỉ titan được tiếp tục được xử lý bằng cách nghiền và phân cấp hạt ở 75÷850 μm , thiêu oxi hóa ở trạng thái rắn trong môi trường không khí ở 1000 °C trong 1 h, sau đó được hoàn nguyên ở 800 °C bằng hỗn hợp 85 % khí CO và 15 % khí H_2 theo thể tích trong 1 h. Xỉ sau khi được xử lý đưa sang hòa tách ở 140 °C với dung dịch axit sulfuric 30 % H_2SO_4 , lượng dư axit là 20 % so với lượng yêu cầu. Xỉ titan thành phẩm có hàm lượng tạp chất MnO đạt 0,43 %. Cũng với loại mẫu xỉ trên, sau khi được thiêu oxi hóa và thiêu hoàn nguyên tương tự, xỉ sau khi được xử lý cho hòa tách ở 140 °C với dung dịch axit HCl 20 %, lượng dư axit là 20 %, sản phẩm hòa tách sau đó có hàm lượng MnO đạt 0,18 %.

Trong Đề tài cấp Nhà nước “Nghiên cứu công nghệ khai thác và tuyển hợp lý nhằm phát triển bền vững tài nguyên sa khoáng titan-zircon trong tầng cát đỏ khu vực Bình Thuận, Việt Nam” do ThS. Nguyễn Thị Hồng Gấm làm Chủ nhiệm đã xác định hàm lượng MnO trong quặng tinh ilmenit khá cao và không thể loại bỏ bằng các phương pháp tuyển vật lý thông thường [1].

2. Xác định dạng tồn tại của mangan trong ilmenit tỉnh Bình Thuận

Phân tích thành phần hóa học của mẫu quặng tinh ilmenit thực hiện tại Trung tâm Phân tích Hóa lý thuộc VIMLUKI bằng phương pháp phân tích hóa truyền thống. Kết quả phân tích hàm lượng một số nguyên tố chính của quặng tinh ilmenit được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học mẫu quặng tinh ilmenit.

Thành phần	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	MnO	Cr_2O_3	CaO	Al_2O_3	MgO	U	Th
Hàm lượng, %	50,4	19,15	19,69	2,41	3,65	0,07	0,22	0,78	0,22	18,8 ppm	70,2 ppm

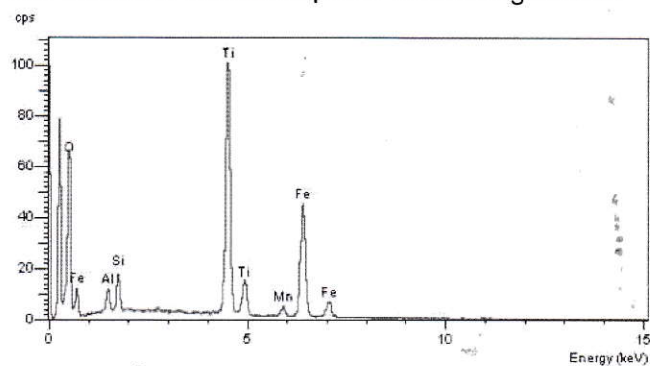
Trong kết quả phân tích hóa cho thấy hàm lượng MnO khá cao, do vậy, các nghiên cứu về thành phần vật chất, hóa tính thể cần được thực hiện chi tiết hơn để xác định dạng tồn tại của nguyên tố Mn, từ đó đánh giá khả năng tách tạp chất và chất lượng của quặng tinh.

Nghiên cứu đã sử dụng phương pháp phân tích

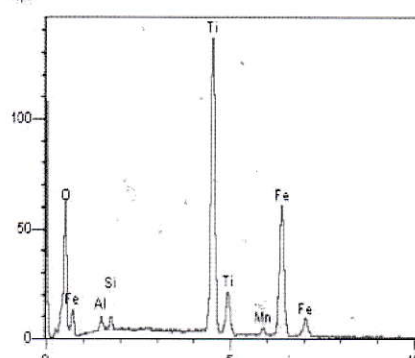
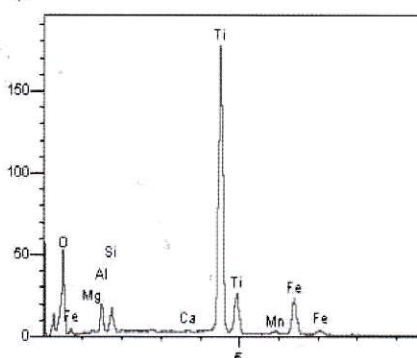
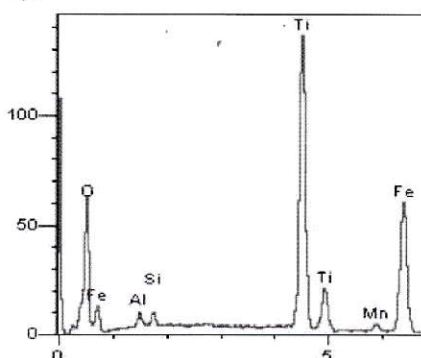
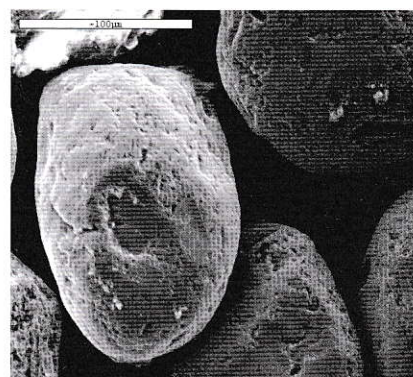
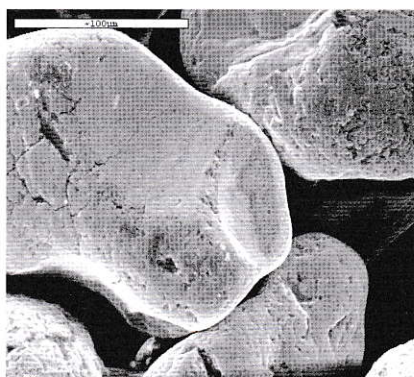
kính hiển vi điện tử quét (SEM) để kiểm tra và xác định sự có mặt của nguyên tố Mn trong khoáng vật này. Kết quả cho thấy, đối với mẫu khoáng vật ilmenit, phân tích thành phần hóa học bằng năng lượng tán xạ tia X liên kết với SEM cho thấy, đỉnh tán xạ đặc trưng cho Mn xuất hiện (hình H.1, H.2). Hình H.1 thể hiện phổ tán xạ tia X trong phân tích

SEM của một tập hợp khoáng vật ilmenit (bao gồm nhiều hạt trong hình), còn hình H.2 thể hiện phổ tán xạ tia X trong phân tích SEM đối với một số hạt khoáng ilmenit riêng lẻ. Thành phần Mn xuất hiện trong hầu hết các hạt khoáng ilmenit được phân tích. Tuy nhiên, đỉnh tán xạ này có cường độ không lớn. Đỉnh tán xạ đặc trưng cho Ti và Fe vẫn là các nguyên tố chủ đạo trong thành phần khoáng này. Ngoài ra, Si và Al cũng xuất hiện với hàm lượng nhỏ. Như vậy, bằng phương pháp phân tích kính hiển vi điện tử quét (SEM) tích hợp với hệ thống phân tích nguyên tố bằng năng lượng tán xạ tia X đã phát hiện sự tồn tại của nguyên tố Mn trong quặng

tinh ilmenit và liên kết chặt chẽ với khoáng ilmenit.



H.1. Kết quả phân tích SEM của các hạt ilmenit



H.2. Thành phần hóa học từng hạt ilmenit

Để làm sáng tỏ thêm thành phần khoáng, dạng tồn tại của Mn trong ilmenit, nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp phân tích Nhiễu xạ tia Roentgen, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) kết nối với hệ thống phân tích nguyên tố bằng năng lượng tán xạ tia X.

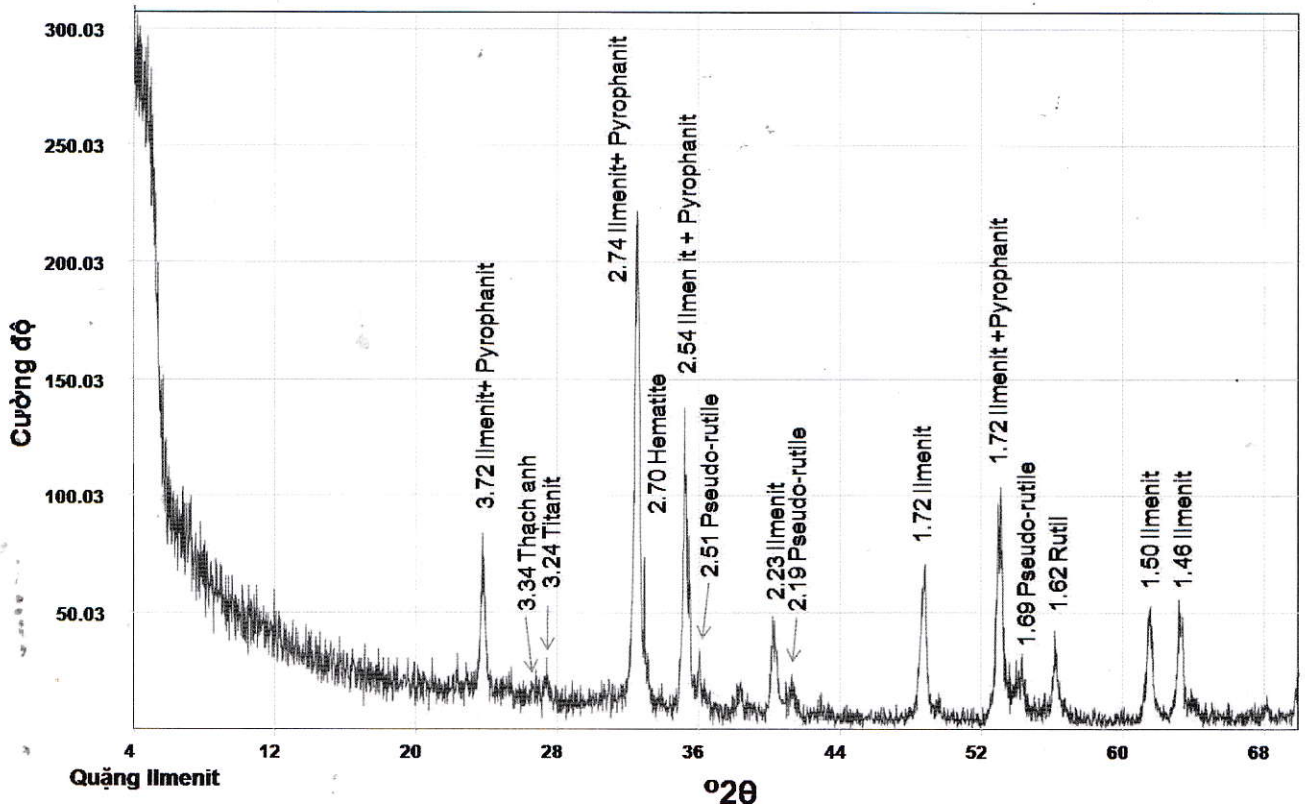
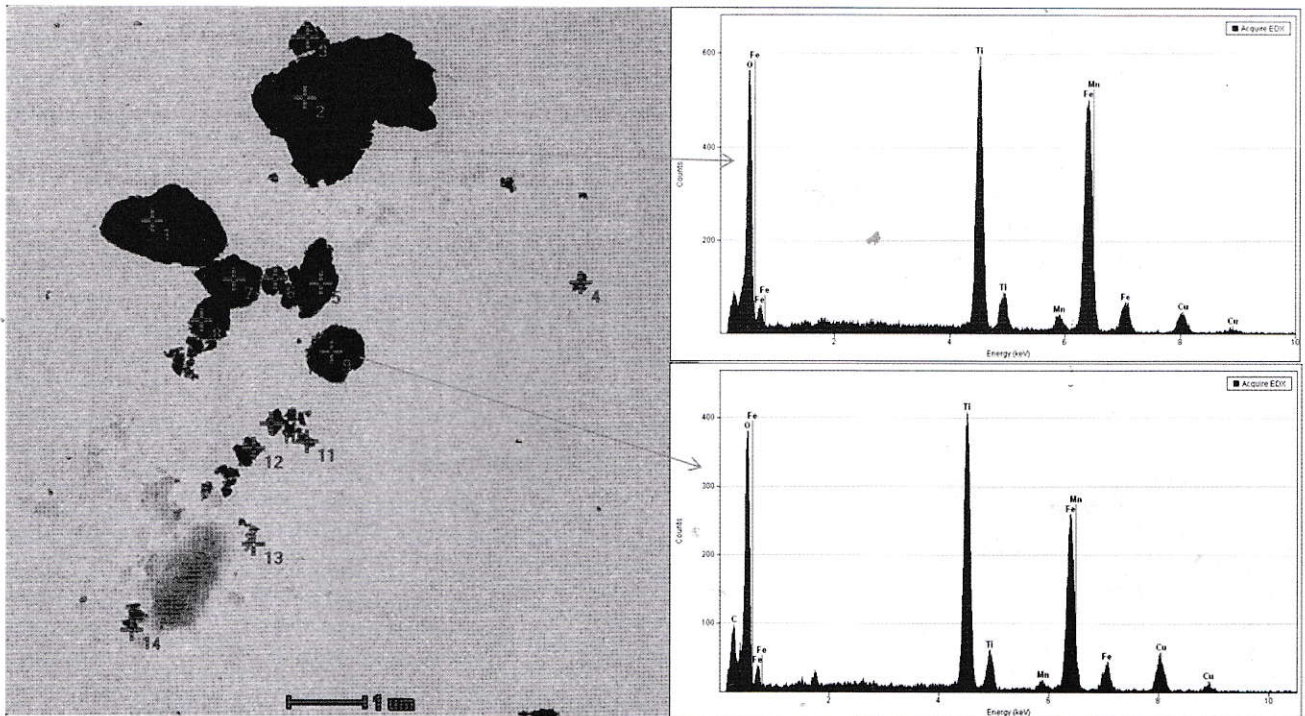
Kết quả phân tích khoáng vật ilmenit trong nghiên cứu XRD dựa vào sự khác biệt giữa các thông số tinh thể khoáng vật cho thấy xuất hiện khoáng vật pyrophanit $(\text{Fe,Mn})\text{TiO}_3$ cùng với ilmenit. Khoáng vật ilmenit được đặc trưng bằng các đỉnh nhiễu xạ 2,74 Å, 1,72 Å, 2,54 Å, 1,86 Å, 1,50 Å, và 1,47 Å; pyrophanit đặc trưng bằng các đỉnh nhiễu xạ 2,76 Å, 2,55 Å, 1,74 Å, 1,88 Å, 1,52 Å, và 1,48 Å. Các đỉnh nhiễu xạ này khá gần nhau nên để xác định thủ công khá khó khăn. Trên hình H.3 là giản đồ nhiễu xạ XRD của

mẫu quặng ilmenit. Kết quả biểu diễn một số đỉnh nhiễu xạ được xác định bằng phần mềm Winfit và Sybilla. Định lượng các khoáng vật (Bảng 2) cho thấy mẫu chiếm chủ yếu là ilmenit với 63 % và một phần nhỏ hơn pyrophanit (13 %).

Như vậy, về mặt cấu trúc nhóm khoáng vật ilmenit được xác định gồm 2 biến thể là ilmenit (công thức lý thuyết lý tưởng là FeTiO_3) và pyrophanit (công thức lý thuyết lý tưởng là $(\text{Fe,Mn})\text{TiO}_3$). Tuy nhiên, như đã trình bày ở phần trên, tần suất các hạt khoáng ilmenit khi phân tích bằng SEM kết hợp năng lượng tán xạ tia X cho thấy, đa phần các hạt khoáng đều chứa Mn. Vì vậy, nghiên cứu sử dụng phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) Tecna G²

20 kết hợp với hệ thống phân tích nguyên tố bằng năng lượng tán xạ tia X (EDX) EDAX để xác định thành phần hóa học các hạt khoáng ilmenit này. Phân tích TEM đâm xuyên các hạt

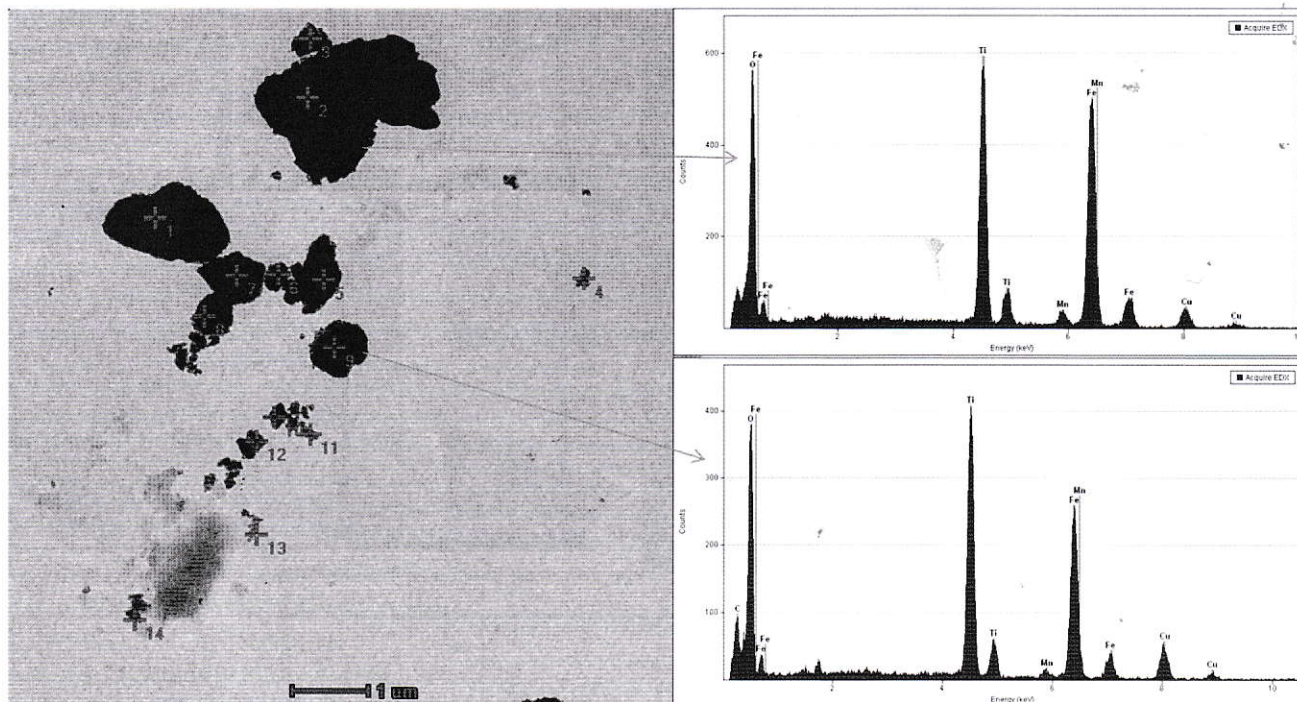
khoáng, vì vậy kết quả phân tích thành phần hóa học các hạt khoáng sẽ chính xác hơn so với kết quả phân tích SEM (quét trên bề mặt các hạt khoáng, khả năng đâm xuyên kém hơn nhiều).



H.3. Hình ảnh kết quả phân tích ilmenit trên máy Nhiễu xạ tia Roentgen Siemens D5005

Bảng 2. Kết quả phân tích thành phần khoáng vật trong quặng tinh ilmenit bằng máy XRD Siemens D5005 kết hợp phần mềm Sybilla

Khoáng vật	Công thức	Hàm lượng	Khoáng vật	Công thức	Hàm lượng
Ilmenit	FeTiO_3	63 %	Hematit	Fe_2O_3	1,1 %
Pyrophanit	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TiO}_3$	13 %	Thạch anh	SiO_2	1,2 %
Pseudorutil	$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	18,4 %	Rutil	TiO_2	2,6 %
Titanit	CaTiSiO_5	0,7 %	-	-	-



H.4. Hình ảnh các hạt ilmenit và pyrophanit và phổ nguyên tố dưới kính hiển vi điện tử truyền qua

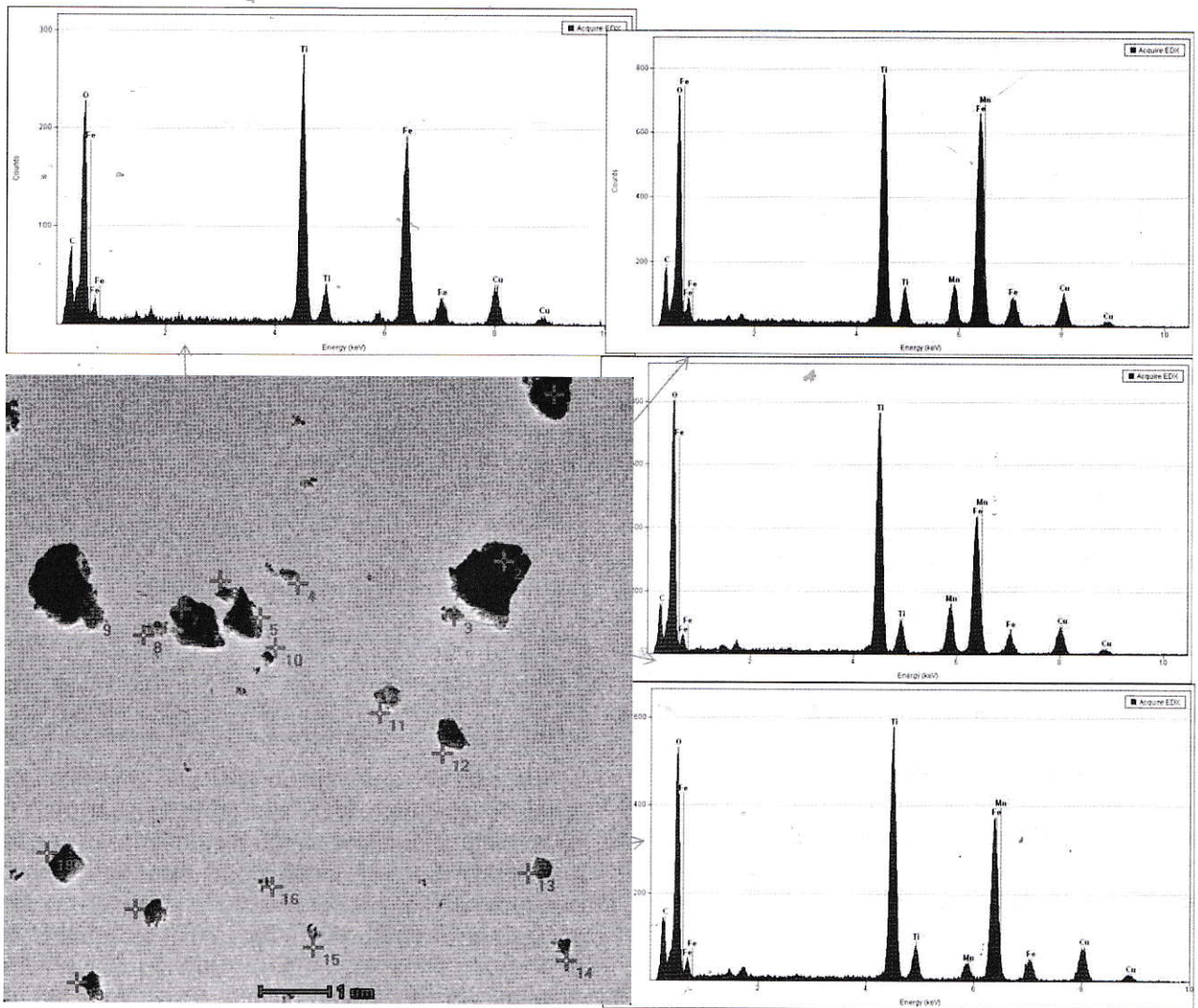
Trên các hình H.4 và H.5 là hình ảnh các hạt ilmenit và pyrophanit dưới kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cùng giản đồ phổ EDX biểu diễn các nguyên tố có mặt trong thành phần một số hạt khoáng điển hình (ngoại trừ đỉnh Cu do lưới đồng chứa mẫu). Kết quả cho thấy rõ ràng, các hạt nhóm ilmenit gồm 2 loại. Loại thứ nhất là các hạt hầu như chỉ chứa Fe và Ti, thành phần Mn không đáng kể hoặc khá thấp - có thể xếp các hạt này vào loạt tương ứng với khoáng ilmenit trong kết quả phân tích XRD (hình H.3, H.4 - hạt 6 và hạt 13). Loại thứ hai là các hạt chứa thành phần Mn đáng kể - có thể xếp các hạt này vào loạt tương ứng với khoáng pyrophanit trong kết quả phân tích XRD - hoặc có thể coi là biến loại ilmenit chứa Mn (hình H.4 - hạt 2 và 3).

Như vậy, Mn không tồn tại ở dạng khoáng vật độc lập mà nó tồn tại trong cấu trúc của khoáng vật pyrophanit có công thức $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TiO}_3$ hay chiếm một hàm lượng nhỏ thay thế cho Fe trong cấu trúc của khoáng vật ilmenit. Khoáng vật này có tính chất vật lý tương tự như ilmenit và có xu hướng đi vào

quặng tinh ilmenit làm giảm chất lượng quặng tinh này. Để nâng cao giá trị quặng tinh ilmenit cần thiết phải nghiên cứu các quá trình công nghệ chế biến sâu để tách tạp chất này.

3. Định hướng tách tạp chất mangan

Đối với mẫu quặng tinh ilmenit tỉnh Bình Thuận, đã có một số nghiên cứu tách tạp chất trong quặng tinh ilmenit bằng phương pháp tuyển vật lý thông thường cũng như xử lý bề mặt đều không làm giảm đáng kể hàm lượng MnO. Đã tiến hành nghiên cứu thăm dò tách tạp chất mangan trong thiêu phẩm của quá trình hoàn nguyên ilmenit-một công đoạn của quá trình luyện xỉ titan. Tuy nhiên bằng phương pháp hòa tách thiêu phẩm trong dung dịch axit H_2SO_4 đã không cho kết quả khả quan. Một hướng nghiên cứu nữa là khử tạp chất từ sản phẩm xỉ titan. Đã tiến hành nghiên cứu tài liệu, nghiên cứu thực nghiệm để xác định các điều kiện và thông số công nghệ tách MnO ra khỏi sản phẩm xỉ titan. Sản phẩm xỉ titan được tạo ra trong quá trình nghiên cứu có thành phần như ở Bảng 3.



H.5. Hình ảnh các hạt ilmenit và pyrophanit và phổ nguyên tố dưới kính hiển vi điện tử truyền qua

Bảng 3. Thành phần hóa học sản phẩm xỉ titan từ quặng ilmenit tỉnh Bình Thuận

Hàm lượng các nguyên tố (%)					
TiO ₂	ΣFe	MnO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
83,28	8,8	1,63	0,39	0,50	2,82

Xỉ titan thu được có chất lượng khá thấp, hàm lượng tạp chất trong xỉ titan vẫn còn khoảng 8,8 %ΣFe và 1,63 %MnO. Tạp chất Mn trong xỉ titan sẽ gây ảnh hưởng không tốt đến các chỉ tiêu công nghệ sản xuất pigment và titan xốp, bởi nó làm thụ động quá trình clorua hóa titan [6], khi đi vào sản phẩm TiCl₄ sẽ rất khó khăn cho làm sạch, khiến chất lượng sản phẩm không cao, giá trị giảm. Do đó, cần phải có phương án để loại bỏ tạp chất này.

Quá trình nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H₂SO₄ trong dung dịch hòa tách thay đổi từ 15 % đến 35 %, nhiệt độ quá trình hòa tách thay đổi từ 50 °C đến 90 °C, thời gian hòa tách thay đổi từ 60 phút

đến 180 phút, tỷ lệ L/R thay đổi từ 1 đến 5.

a. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch

Điều kiện thí nghiệm: thời gian quá trình hòa tách bằng 120 phút; nồng độ H₂SO₄ trong dung dịch hòa tách bằng 15÷35 %; tỷ lệ L/R=4; nhiệt độ quá trình hòa tách T=80 °C; tốc độ khuấy bằng 200 vòng/ phút.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nồng độ H₂SO₄ tới mức độ khử MnO

ND, %	TiO ₂ (%)		MnO, (%)	
	Hàm lượng	Hiệu suất thu hồi	Hàm lượng	Hiệu suất tách (%)
15	85,47	100	1,95	0
20	88,50	100	1,70	12,50
25	89,75	99,57	1,04	36,20
30	91,50	99,23	0,70	59,20
35	90,90	98,16	0,65	61,30

Ghi chú: ND - Nồng độ H₂SO₄ trong dung dịch, %

Kết quả nghiên cứu cho thấy, nồng độ H_2SO_4 có trong dung dịch hòa tách ảnh hưởng rất lớn tới quá trình khử tạp chất, đặc biệt là khả năng khử MnO có trong xỉ titan.

Khi tăng nồng độ axit trong dung dịch hòa tách thì mức độ tách tạp chất cũng tăng theo. Khi hòa tách xỉ với nồng độ axit trong dung dịch là 15 %, các tạp chất như sắt oxyt, nhôm oxyt,... trong cặn không tan giảm nhanh (sắt oxyt, nhôm oxyt,... có khả năng hòa tan vào dung dịch H_2SO_4 loãng trong khi MnO tan khó hơn). Vì vậy, hàm lượng MnO trong sản phẩm của quá trình hòa tách tăng lên và đạt giá trị 1,95 % so với ban đầu là 1,63 %.

Tạp chất MnO trong pha rắn bắt đầu giảm khi nồng độ axit trong dung dịch hòa tách 20 %, mức độ khử lớn nhất khi nồng độ axit trong dung dịch hòa tách là 35 % với hàm lượng MnO trong sản phẩm sau khi hòa tách đạt 0,65 %. So với nồng độ axit trong dung dịch hòa tách là 30 % thì hàm lượng MnO trong pha rắn giảm không đáng kể nhưng hiệu suất thu hồi TiO_2 lại giảm khá nhanh là do TiO_2 đã hòa tan vào trong dung dịch. Từ các kết quả nghiên cứu, chọn nồng độ axit H_2SO_4 trong dung dịch hòa tách là 30 %.

b. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hòa tách

Điều kiện thí nghiệm: thời gian quá trình hòa tách bằng 60÷180 phút; nồng độ H_2SO_4 trong dung dịch hòa tách bằng 30 %; tỷ lệ L/R=4; nhiệt độ quá trình hòa tách $T=80^\circ C$; tốc độ khuấy bằng 200 vòng/phút.

Bảng 7. Ảnh hưởng thời gian hòa tách tới quá trình khử MnO

t, phút	TiO_2 (%)		MnO, (%)	
	Hàm lượng	Hiệu suất thu hồi	Hàm lượng	Hiệu suất tách (%)
60	86,47	99,80	1,52	20,79
90	89,50	99,70	1,07	45,32
120	91,50	99,57	0,70	59,20
150	91,57	99,10	0,68	60,15
180	91,89	98,00	0,64	62,13

Ghi chú: t - Thời gian quá trình hòa tách, phút

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tăng thời gian quá trình hòa tách thì hiệu suất tách tạp chất trong cặn không tan trong dung dịch H_2SO_4 tăng. Với thời gian hòa tách là 60 phút, các tạp chất có trong xỉ titan như sắt oxyt, nhôm oxyt,... đã xảy ra phản ứng hòa tan vào dung dịch trước so với MnO, vì vậy hàm lượng MnO giảm xuống 1,52 %. Tiếp tục tăng thời gian hòa tách, phản ứng hòa tan MnO vào dung dịch diễn ra sau thời gian hòa tách 90 phút, lúc này hàm lượng MnO trong pha rắn giảm, và giảm khá mạnh khi tăng thời gian hòa tách lên đến 120

phút. Khi thời gian hòa tách kéo dài hơn 120 phút, hầu hết các tạp chất trong xỉ đã tan vào trong dung dịch hòa tách nên hàm lượng các tạp chất còn lại trong sản phẩm giảm không đáng kể, do đó chọn thời gian hòa tách là 120 phút.

c. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tách

Điều kiện thí nghiệm: thời gian quá trình hòa tách bằng 120 phút; nồng độ H_2SO_4 trong dung dịch hòa tách bằng 30 %; tỷ lệ L/R=4; nhiệt độ quá trình hòa tách thay đổi từ $t=50\div90^\circ C$; tốc độ khuấy bằng 200 vòng/phút.

Bảng 9. Ảnh hưởng nhiệt độ hòa tách tới quá trình khử MnO

T, độ C	TiO_2 (%)		MnO, (%)	
	Hàm lượng	Hiệu suất thu hồi	Hàm lượng	Hiệu suất tách (%)
50	89,47	99,90	1,05	21,45
60	89,70	99,86	0,93	39,78
70	90,90	99,65	0,78	50,34
80	91,50	99,57	0,70	59,20
90	91,65	98,08	0,67	60,43

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tăng nhiệt độ quá trình hòa tách thì hiệu suất tách tạp chất trong xỉ tăng khá rõ rệt, điều này là do các pha tinh thể chính trong xỉ titan tồn tại dưới dạng khoáng pseudobrukite, đây là dung dịch rắn của titan có dạng công thức $FeTi_2O_5$, $MgTi_2O_5$, $MnTi_2O_5$, tạp chất này ít tan trong dung dịch H_2SO_4 nguội [7]. Khi nhiệt độ hòa tách là $50^\circ C$, chỉ có một phần MnO tan vào dung dịch. Nhiệt độ hòa tách tăng dần đến $80^\circ C$, các tạp chất gần như đã đi vào dung dịch, lúc này hàm lượng MnO có trong xỉ chỉ còn 1,13 %. Khi nhiệt độ hòa tách tăng lên $90^\circ C$, hàm lượng MnO giảm gần như không đáng kể, trong khi hiệu suất thu hồi TiO_2 có xu hướng giảm do xảy ra quá trình hòa tan TiO_2 vào dung dịch. Từ các kết quả nghiên cứu, chọn nhiệt độ quá trình hòa tách là $80^\circ C$.

d. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ L/R

Tổng hợp chế độ công nghệ hòa tách như sau: thời gian quá trình hòa tách bằng 120 phút; nhiệt độ quá trình hòa tách bằng $80^\circ C$; tỷ lệ L/R=1÷5; tốc độ khuấy bằng 200 vg/phút; nồng độ H_2SO_4 trong dung dịch bằng 30 %.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, tăng tỷ lệ L/R thì hiệu suất tách tạp chất tăng. Do tỉ trọng của xỉ titan khá lớn, nên khi nồng độ chất rắn trong dung dịch cao đã làm giảm khả năng tiếp xúc giữa xỉ và dung môi axit, đồng thời khiến quá trình hòa tách diễn ra khó khăn hơn. Từ kết quả nghiên cứu, chọn tỷ lệ L/R là 4 cho quá trình hòa tách xỉ bằng dung dịch H_2SO_4 .

Bảng 11. Ảnh hưởng tỷ lệ L/R tới quá trình khử MnO

Tỷ lệ L/R	TiO ₂ (%)		MnO (%)	
	Hàm lượng	Hiệu suất thu hồi	Hàm lượng	Hiệu suất tách (%)
1	87,47	99,89	1,48	8,52
2	89,68	99,79	1,04	28,32
3	90,90	99,65	0,84	46,24
4	91,50	99,57	0,7	59,2
5	91,73	98,40	0,69	59,8

Tổng hợp chế độ công nghệ hòa tách như sau: thời gian quá trình hòa tách bằng 120 phút; nhiệt độ quá trình hòa tách bằng 80 °C; tỷ lệ L/R=4; tốc độ khuấy bằng 200 vg/phút; nồng độ H₂SO₄ trong dung dịch bằng 30 %. Với chế độ công nghệ như trên, đề tài đã thu được sản phẩm xỉ titan có thành phần được trình bày trong Bảng 13.

Bảng 13. Thành phần xỉ titan thành phẩm sau quá trình hòa tách

Hàm lượng các nguyên tố (%)								
TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	S
91,5	1,62	1,72	0,70	0,41	0,72	1,42	0,03	0,21

4. Kết luận

Trong thành phần vật chất của quặng cát đỏ chứa Ti Bình Thuận có thành phần tạp chất Mn dưới dạng khoáng vật pyrophanit. Khoáng vật này có tính chất vật lý tương tự như ilmenit và có xu hướng đi vào quặng tinh ilmenit làm giảm chất lượng quặng tinh này. Để nâng cao giá trị quặng tinh ilmenit đã tiến hành nghiên cứu khả năng loại bỏ tạp chất Mn.

Một số nghiên cứu định hướng đã xác định, không thể loại bỏ tạp chất bằng một số phương pháp tuyển vật lý thông thường hoặc xử lý hóa bề mặt hạt khoáng. Nghiên cứu thực nghiệm quá trình hòa tách quặng ilmenit sau khi đã nung hoàn nguyên cũng không cho kết quả khả quan. Bằng thực nghiệm đã chỉ ra rằng, để loại bỏ được tạp chất mangan có hiệu quả cần đi từ sản phẩm của quá trình luyện xỉ titan. Để nâng cao chất lượng của xỉ titan nhận được, đã tiến hành nghiên cứu quá trình hòa tách trong môi trường dung dịch H₂SO₄. Chế độ công nghệ như sau: nồng độ H₂SO₄ 30 %, thời gian hòa tách 2 h, nhiệt độ hòa tách 80 °C, tỷ lệ L/R: 4. Kết quả nhận được xỉ titan thành phẩm có hàm lượng 91,50 % TiO₂, 1,63 % ΣFe; 0,70 % MnO; đáp ứng tiêu chuẩn NCS-HC19814 của Công ty Brammer Standard, Mỹ. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Hồng Gấm. Nghiên cứu công nghệ khai thác và tuyển hợp lý nhằm phát triển bền

vững tài nguyên sa khoáng titan-zircon trong tầng cát đỏ khu vực Bình Thuận, Việt Nam. 2016

2. Akbar Mehdilo, Mehdi Irannajad, Bahram Rezai. Chemical and mineralogical composition of Ilmenite: Effects on physical and surface properties. Minerals Engineering 70 (2015) 64-76

3. Woodruff, L.G., Bedinger, G.M., and Piatak, N.M., 2017, Titanium, chap. T of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. T1-T23, <https://doi.org/10.3133/pp1802T>.

4. U.S. Geological Survey

5. Joseph Gambogi and S. J. Gerdemann, Titanium metal: Extraction to application, DOE/ARC, 1999.

6. Liu and et, Preparation of Ti-rich material from titanium slag by activation roasting followed by acid leaching, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23 (2013) 1174-1178.

7. Sneha Samal, The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of titania slag obtained from plasma melt separation of metalized ilmenite, Volume 89, Issue 10, Pages 2190-2193, 2011.

8. Francois Cardarelli, Materials Handbook: A concise desktop reference, Second edition, 2007.

Ngày nhận bài: 26/04/2019

Ngày gửi phản biện: 19/07/2019

Ngày nhận phản biện: 24/11/2019

Ngày chấp nhận đăng bài: 10/12/2019

Từ khóa: quặng titan; tầng cát đỏ Bình Thuận; khoáng vật pyrophanit; khử tạp chất mangan

Trách nhiệm pháp lý của các tác giả bài báo: các tác giả hoàn toàn chịu trách nhiệm về các số liệu, nội dung công bố trong bài báo theo Luật Báo chí Việt Nam

SUMMARY

The article introduces the existing forms of manganese in titanium ore in the world and some studies of manganese removal. By modern analytical methods, the the paper's author has clarified the existing form of Mn in the form of pyrophanite mineral. The article also provides some research results orienting MnO reduction method to obtain quality titanium-containing products for the next processing requirements.