

KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ HOÀN NGUYÊN ILMENIT LÀM NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT QUE HÀN ĐIỆN

NGUYỄN NGỌC TRƯỜNG, NGUYỄN VĂN HUẤN
ĐOÀN MINH CHẤN, HOÀNG MINH PHƯỢNG

I. MỞ ĐẦU

Những năm gần đây cùng với hàng loạt nguyên liệu khoáng chất khác như : quặng sắt, crôm, chì, kẽm, mangan... quặng titan đã nổi lên như một "hiện tượng" trong lĩnh vực điều tra, khai thác, chế biến và xuất khẩu thiếu quy hoạch gây thất thoát tài nguyên, ô nhiễm môi trường sinh thái ở nhiều khu vực nước ta.

Năm 2006, Thủ tướng Chính phủ đã ra Chỉ thị 10/CT-CP với nội dung cơ bản đến năm 2008 nhà nước cấm hoàn toàn các tổ chức, cá nhân xuất khẩu thô nguyên liệu khoáng trong đó có quặng titan sa khoáng và quặng gốc.

Nghiên cứu công nghệ chế biến và sử dụng đáp ứng yêu cầu của nền kinh tế năng động đặt ra cho các nhà khoa học và các tổ chức khoa học công nghệ nhiều hướng nghiên cứu chế biến làm giàu và sử dụng quặng titan có tiềm năng to lớn của nước ta.

Hoàn nguyên ilmenit là công nghệ chế biến đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu sản xuất que hàn điện được các nhà máy sản xuất que hàn trong nước nhập khẩu từ nhiều quốc gia như Hàn Quốc, Trung Quốc.

Nghiên cứu ứng dụng công nghệ hoàn nguyên quặng ilmenit sa khoáng biển của Việt Nam làm nguyên liệu sản xuất que hàn điện thay thế hàng nhập ngoại đã được nhóm cán bộ của trường Đại học Khoa học Tự nhiên do Pgs Ts Nguyễn Ngọc Trường làm chủ nhiệm phối hợp với các nhà công nghệ của công ty Silicat Việt An - Hải Phòng thực hiện thành công năm 2006 - 2007.

Dây chuyền sản xuất ilmenit hoàn nguyên xây dựng tại Cty Silicat Việt An hoạt động với công suất 100 tấn/tháng, đến nay đã cung cấp cho các cơ sở sản xuất que hàn điện hàng nghìn tấn sản phẩm.

II. SƠ LƯỢC VỀ KHOÁNG SẢN TITAN

1. Các khoáng vật của titan trong tự nhiên

Nguyên tố kim loại titan được phát hiện năm 1797, nhưng tinh thể kim loại titan tinh khiết từ tinh quặng thiên nhiên chỉ thành công vào năm 1875.

Nguyên tố kim loại titan nằm ở ô số 22 bảng tuần hoàn Mendeleev, với các thông số đặc trưng : ký hiệu Ti, số thứ tự 22, cấu hình điện tử $1S^22S^22P^63S^23P^63d^24S^2$, nguyên tử lượng 47,90. Thế ion hoá 6,82, điện âm 1,5, nhiệt độ nóng chảy 1.668 °C, nhiệt độ sôi 3.260 °C.

Đến nay người ta đã phát hiện hơn 80 khoáng vật trong tự nhiên [1, 3] có titan tham gia thành phần hoá học của chúng ở dạng nguyên tố chính và nguyên tố thay thế đồng hình. Trong vỏ Trái Đất trị số Clac của titan là 0,57% khối lượng, chúng tập trung chủ yếu ở 20 khoáng vật nêu trong *bảng 1*.

Các khoáng vật nêu trên tìm thấy trong các thành tạo địa chất nội sinh liên quan với hoạt động magma mafic - siêu mafic kiềm, magma kiềm và pegmatit kiềm, các trầm tích lục địa và sa khoáng ven biển tuổi từ Paleozoi - Mezozoi đến Đệ Tứ.

2. Sơ lược về khoáng sản titan ở Việt Nam

Theo tài liệu của Cục địa chất và Khoáng sản Việt Nam [5] trên địa phận nước ta đã phát hiện trên 66 tụ khoáng và điểm khoáng với hai kiểu nguồn gốc thành tạo magma và sa khoáng. Các mỏ sa khoáng ilmenit chủ yếu là sa khoáng biển và phân bố ở đới ven bờ của nước ta (*hình 1*).

Quặng titan gốc hiện nay chỉ phát hiện được ở khu vực Thái Nguyên, Tuyên Quang liên quan chủ yếu đến các thành tạo magma phân lớp lerzolit - websterit - gabronorit và monsonitoid khối Núi Chúa.

Bảng 1. Các khoáng vật tự nhiên chứa titan

TT	Tên khoáng vật	Công thức hoá học
1	Rutin	TiO ₂
2	Amatas	TiO ₂
3	Brukit	TiO ₂
4	Ilmenit	FeTiO ₃
5	Ilmenorutin	(Ti,Fe,Nb)O ₂
6	Arizonit	Fe ₂ O ₃ ,TiO ₂
7	Pseudobrukít	Fe ₂ O ₃ ,TiO ₂
8	Peropskít	CaTiO ₃
9	Pirophanit	MuTiO ₃
10	Senait	(Fe,Mu,P ⁶)TiO ₃
11	Uligit	Ca(Zn,Ti) ₂ O ₅
12	Titanomanhetit	Fe ₃ O ₄ FeTiO ₃
13	Leicosen	FeTiO ₃
14	Loparit	(Na,Ce,Sr,Ca)(NbTiO ₂)
15	Ziakelir	(Ca,Fe)Zn,Ti,Th) ₂ O ₅
16	Canlopskin	(Fe, Ce) ₂ O ₃ 4(Ti, Si)O ₅
17	Sphen	CaTiSiO ₄
18	Leucosphenit	NaBaTiO ₂ (Si ₂ O ₅) ₅
19	Lorenzenit	Na ₂ TiO ₂ Si ₂ O ₇
20	Lamprophilit	Na ₃ TiO ₃ (Si ₂ O ₇)O ₂ F

Thành phần hoá học quặng titan gốc và sa khoáng có sự khác biệt rất rõ ràng, thể hiện tính đa nguồn cung cấp (bảng 2).

Thành phần khoáng vật quặng titan được chúng tôi tiến hành phân tích bằng các phương pháp truyền thống (trọng sa, quang học tinh thể) và phương pháp hiện đại (nhiều xạ Röntgen, Microsond). Kết quả phân tích được tổng hợp ở bảng 3.

Tổng trữ lượng quặng titan gốc, sa khoáng ven biển và thềm lục địa dự báo sẽ lên tới trên 50 - 60 triệu tấn. Với lượng tài nguyên này Việt Nam được xếp vào số 3 - 4 quốc gia có trữ lượng quặng titan lớn trên thế giới.

ứng dụng của kim loại titan và các hợp chất titan có thể tìm thấy trong địa chỉ nhiều ngành công nghiệp mũi nhọn, công nghiệp then chốt như : vật liệu mới - vật liệu nano, chế tạo tàu vũ trụ, chế tạo máy bay, chế tạo máy móc, thiết bị dụng cụ trong y tế, dược phẩm, mỹ phẩm cao cấp...

III. CÔNG NGHỆ HOÀN NGUYÊN ILMENIT

1. Các phương pháp chế biến quặng titan

Từ nguyên liệu khoáng thiên nhiên (bảng 1) để có được sản phẩm công nghiệp phù hợp với ứng dụng của các ngành kỹ thuật khác nhau, các nước



Hình 1. Sơ đồ các điểm mỏ đá và đang khai thác tại dải duyên hải Việt Nam

tiền tiến đã sử dụng các nhóm phương pháp chế biến sau :

- ① Phương pháp hồ quang luyện xỉ titan.
- ② Phương pháp hoàn nguyên ilmenit.
- ③ Sản xuất dioxit titan bằng phương pháp hoá học :
 - Phương pháp oxy hoá với xúc tác NH₄Cl ;
 - Phương pháp hoà tan ilmenit bằng acid mạnh (H₂SO₄ hoặc HCl...) ở nhiệt độ và áp suất cao ;
 - Các phương pháp khác.

2. Mô tả phương pháp hoàn nguyên ilmenit

a) Mục đích của phương pháp hoàn nguyên

Ilmenit là một trong những khoáng vật oxid có độ bền vững rất cao cả về cơ lý và hoá học. Trong

Bảng 2. Tổng hợp thành phần hoá học tinh quặng titan của Việt Nam

Khu vực mỏ	Hàm lượng các oxid (%)										
	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	S
Cây Châm - Núi Chúa	40,0-46,7	30,0-37,8	3,1-5,0	0,4-0,9	2,9-3,5	-	0,03	2,3	0,08	6,3	3-8
Thanh Hóa	45-57	35,1	9,4	0,1	5,63	0,85	0,12	1,50	0,008	0,27	
Hà Tĩnh	50-54	20,1	8,9	0,1	1,78	1,08	0,01	1,45	0,002	0,09	-
Thừa Thiên - Huế	50,37	28,7	11,6	-	-	-	0,21	-	-	0,17	
Bình Định	50-52	25,0	15,0	0-12	1-5	0,22	0,04	1,12	0,002	-	-
Bình Thuận	53,17	21,8	19,2	-	-	-	0,04	-	-	0,27	-

Bảng 3. Thành phần khoáng vật quặng titan ở Việt Nam

Khu vực mỏ và loại quặng	Khoáng vật chủ yếu	Khoáng vật phụ có ích
Núi Chúa - Thái Nguyên (quặng gốc)	Ilmenit, Rutin, Anatar	Magnetit, Hematit, Pyrit, Pyrotin, Chancopyrit, Pentlandit, Nikelin, Cobantin, Ziacon
Sa khoáng ven biển (từ Móng Cái đến Bà Rịa - Vũng Tàu)	Ilmenit, Rutin, Anataz, Leicosen	Ziacon, Monasit, Xenotim, Conrindon, Cassiterit, Vàng tự sinh, Cromit, Magnetit, Hemati

tạo ra sản phẩm công nghiệp trung gian, làm nguyên liệu đầu vào cho các cơ sở sản xuất công nghiệp như sản xuất que hàn điện, pigmen (TiO₂), oxid sắt và hợp kim của Ti.

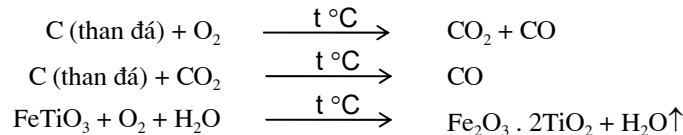
b) Bản chất của phương pháp hoàn nguyên ilmenit

Dùng nhiệt độ cao để tác động lên ilmenit nguyên thủy trong môi trường khử nhờ có khí CO, làm cho cấu trúc tinh thể của ilmenit bị phá huỷ. ở trạng thái rắn bị kích thích các phản ứng hoá học phân rã đã xảy ra, hình thành các pha mới giả hình theo ilmenit.

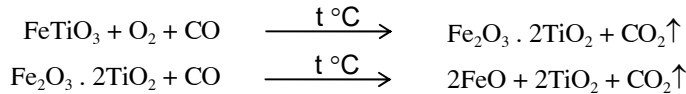
công nghiệp, quặng ilmenit không được sử dụng trực tiếp dưới dạng nguyên liệu khoáng nguyên thủy. Vì vậy, phương pháp hoàn nguyên quặng ilmenit nhằm

Theo sự tăng lên của nhiệt độ nung nóng trong môi trường hoàn nguyên lần lượt xảy ra các phản ứng giữa các pha như sau :

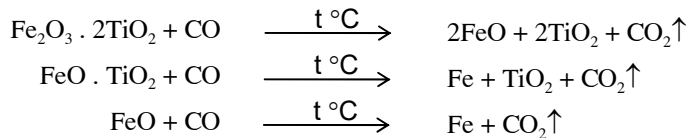
Ở nhiệt độ > 600 °C



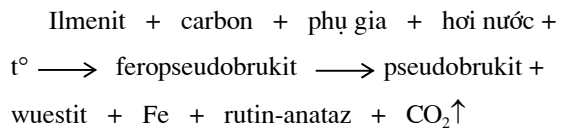
Ở nhiệt độ > 800 °C



Ở nhiệt độ > 1000 °C



Như vậy quá trình hoàn nguyên ilmenit nguyên thủy đã dẫn đến sự phân huỷ "dung dịch cứng" tức là hình thành các pha khoáng mới trên bề mặt cũng như trong hạt theo sơ đồ sau :





3. Quy trình hoàn nguyên ilmenit

Quy trình hoàn nguyên dựa trên nguyên lý dùng nhiệt độ, các chất xúc tác (phụ gia) và môi trường oxy hoá khử để điều khiển các phản ứng hóa học theo từng nấc nhiệt độ và môi trường thích hợp.

a) Thiết bị chủ yếu của công nghệ

① Lò nung là thiết bị quan trọng nhất trong dây chuyền hoàn nguyên ilmenit. ở các nước công nghiệp có nhiều loại lò nung khác nhau dùng trong công nghệ xử lý quặng ilmenit như lò hộp, lò quay, lò hầm (lò tuynen)... ở Trung Quốc hiện nay đang sử dụng phổ biến là lò tuynen. Loại lò này có ưu điểm vốn đầu tư ít, dễ vận hành, cho năng suất cao, dùng cho nhiều loại nhiên liệu.

② Lò hầm (tuynen) đốt bằng than antraxit Quảng Ninh để tiến hành hoàn nguyên ilmenit. Lò tuynen có các thông số :

- Chiều dài : 28 m
- Chiều rộng : 2,4 m
- Chiều cao : 2,5 m
- ống khói cao : 15 m
- Đường kính ống khói : 45 cm
- Nhiệt độ nung từ 20 °C đến 1.200 °C

③ Thiết bị phụ trợ

- Xe goòng chuyển động nhờ hệ thống thuỷ lực.
- Hệ thống cấp gió với buồng thu hồi nhiệt.
- Thiết bị đo nhiệt : hoả kế, cặp nhiệt điện động.

④ Các thiết bị khác

- Máy nghiền tinh quặng.
- Máy ép bao nung.
- Máy tuyển từ.
- Thiết bị kiểm tra chất lượng sản phẩm.

b) Quy trình sản xuất ilmenit hoàn nguyên tại Công ty Silicat Việt An Hải Phòng

Quy trình công nghệ sản xuất ilmenit hoàn nguyên được tiến hành theo 7 bước (hình 2) :

- ① Chuẩn bị nguyên liệu : kiểm tra chất lượng quặng, nghiền quặng ;
- ② Sản xuất bao nung (phương pháp ép thuỷ lực) ;
- ③ Phối liệu : cân trộn quặng ilmenit, than và phụ gia ;
- ④ Nung hoàn nguyên theo chế độ đã được tính trước (từ 20 đến 24 giờ) (hình 3) ;

⑤ Tuyển làm giàu sản phẩm sau nung nhằm loại trừ thạch anh, than còn dư, ilmenit chưa hoàn nguyên...

⑥ Kiểm tra chất lượng sản phẩm : kiểm tra nhanh và kiểm tra bằng phương pháp X-Ray.

⑦ Đóng gói sản phẩm: bao 2 lớp trọng lượng 30 kg.

c) Đánh giá chất lượng ilmenit hoàn nguyên

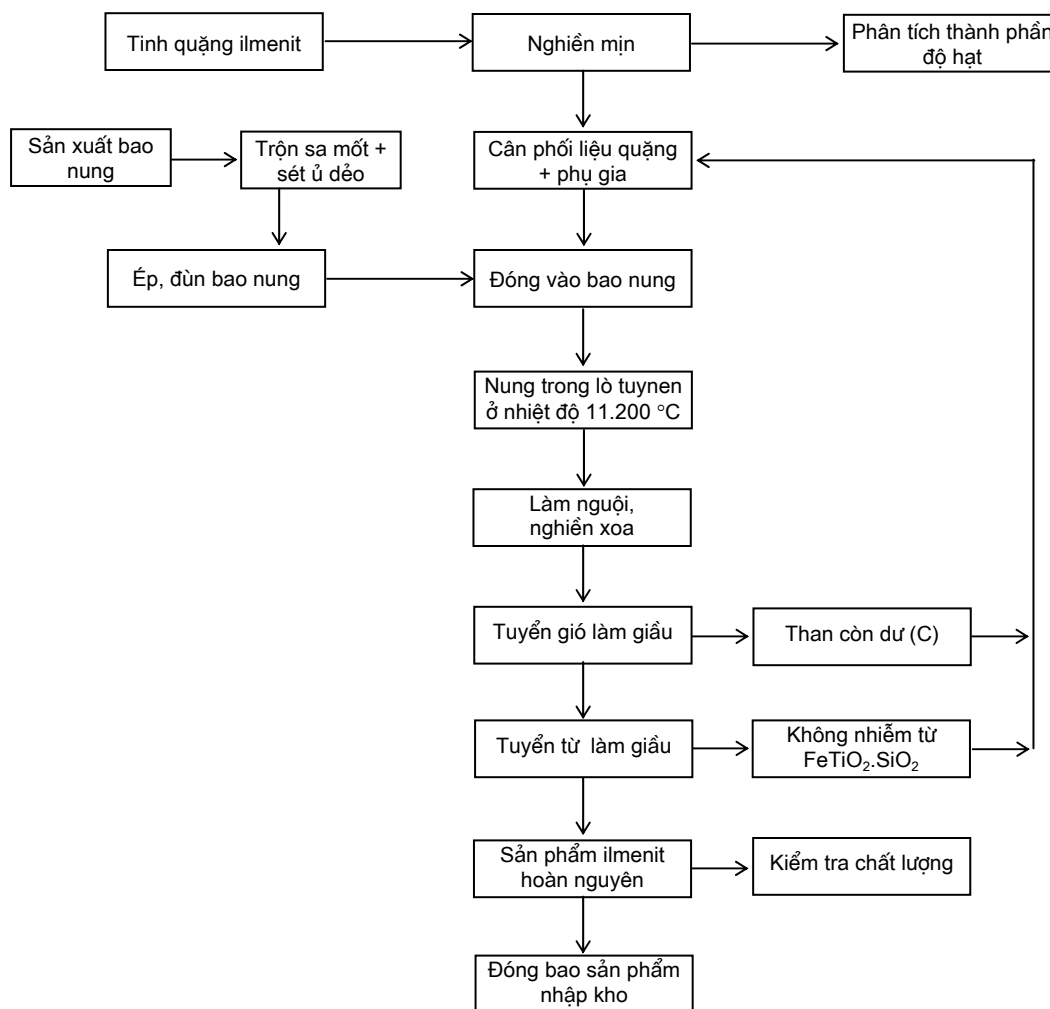
Chúng tôi lấy mẫu và tiến hành phân tích nhiễu xạ Röntgen để xác định thành phần khoáng hình thành trong quá trình hoàn nguyên và phân tích hoá học một số chỉ tiêu cơ bản : ΣTiO_2 , FeO, Fe, C, P và S của các mẫu thí nghiệm tương ứng. Kết quả phân tích Röntgen nêu ở bảng 4.

Bảng 4. Kết quả phân tích thành phần pha khoáng vật mẫu ilmenit hoàn nguyên*

Tên pha khoáng vật	Hàm lượng khoáng vật (%)		
	Thí nghiệm I	Thí nghiệm II	Thí nghiệm III
Thạch anh	6,1	5,2	6,01
Ilmenit	15,8	15,8	14,33
Pseudobrukrit	23,6	26,4	21,53
Rutin	14,9	27,20	19,39
Weustit	-	1,80	2,64
Sắt kim loại (Fe)	33,5	22,0	34,27
Hematit	0,4	1,2	1,6
Zircon	0,8	0,65	-

* Phương pháp Röntgen, Phòng X - Ray, khoa Vật lý ĐHKHTN

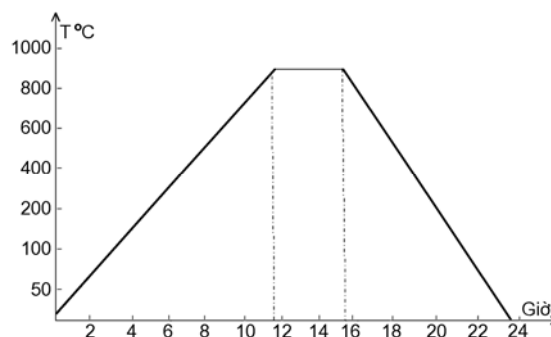
Bảng 5 trình bày kết quả phân tích một số hợp phần cơ bản của ilmenit hoàn nguyên của dự án và ilmenit hoàn nguyên của Công ty Maoming và Ubridge Group.Co - Trung Quốc. Những giá trị của các hợp phần cơ bản như FeO, C, P và S đều nằm trong khoảng cho phép. Có thể khẳng định chất lượng hoàn nguyên ilmenit của dự án không kém chất lượng hàng nhập ngoại, đáp ứng yêu cầu dùng làm nguyên liệu sản xuất que hàn và xuất khẩu cũng như các mục đích khác. Công ty Silicat Việt An Hải Phòng hiện đang áp dụng công nghệ hoàn nguyên ilmenit bằng lò tuynen, hàng tháng sản xuất hơn 100 tấn ilmenit hoàn nguyên cho các nhà máy sản xuất que hàn điện ở Hải Phòng, Hà Nội, Việt Trì, Đà Nẵng và Tp Hồ Chí Minh.



Hình 2. Sơ đồ công nghệ hoàn nguyên Ilmenit sa khoáng ven biển Việt Nam

Bảng 5. Kết quả phân tích thành phần hoá học sản phẩm Ilmenit hoàn nguyên*

Thành phần oxid	Hàm lượng (%)				
	Mẫu** MBĐ	Mẫu MHT	Mẫu MTH	Cty Mao-ning	Ubridge Group Co.
TiO ₂	43,52	55,0	38,42	54,0	52,0
FeO	7,0	3,15	6,1	6,0	7,0
Fe	27,5	24,85	23,45	-	-
SiO ₂	1,29	1,08	0,90	-	-
Al ₂ O ₃	0,35	0,98	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0,04	0,09	0,32	-	-
C	0,05	0,2	0,2	0,2	0,2
P	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04
S	-	-	-	0,03	0,035



Hình 3. Biểu đồ nung ilmenit trong lò tuynen

← chú giải Bảng 5

* Phân tích tại Trung tâm Kiểm định Vật liệu (Viện Khoa học Vật liệu - Bộ Xây dựng), ** MBĐ - mỏ Bình Định, MH - mỏ Hà Tĩnh, MTH - mỏ Thanh Hóa.

KẾT LUẬN

Công nghệ hoàn nguyên ilmenit bằng lò hầm (tuynen) làm thay đổi cấu trúc nguyên thủy của ilmenit, tạo thành các pha khoáng mới, làm giàu quặng và có thể sử dụng làm que hàn thay thế hàng nhập ngoại và để xuất khẩu.

Công trình nghiên cứu được hoàn thành với sự hỗ trợ tài chính của chương trình nghiên cứu cơ bản, đề tài mã số 704706. Tập thể tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU DẪN

[1] V.I. BECHECHIN, 1965 : Khoáng vật học (Nga văn). Biên dịch Nguyễn Văn Chiển. Nxb Đại học.

[2] R.G. BERCHER, A.B. CANNING, 1965 : A new Process for Upgrading Ilmenit Mineral Sands. V. 21.

[3] J.D. DANA, 2001 : Manual of Mineralogy. Twenty First Edition.

[4] RUANG - QING ZHANG, O. OSTROLSKI, 2000 : Effect of Preoxidation and Sintering on properties of Ilmenit concentratess. Int J.Miner. Process 64.

[5] TRẦN VĂN TRI (chủ biên), 2000 : Tài nguyên Khoáng sản Việt Nam. Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam xuất bản, 214 trang.

SUMMARY

Possibility to apply the technology to revert ilmenite as material for welding rod production

Titaniferous iron is considering as an important material for technologists ; specially aeroplane manufacture, spacecraft, nano material...

Ti-bearing minerals are abundant in nature. The most common ones are of oxide mineral group such as: rutie, anatase, brookite, ilmenite, titanomagnetite...

In Vietnam, over hundreds of magmatic and placer Ti mines are found in coastal zone and most of them has exploited and their production has exported about several ten thousand tons.

The reverts ilmenites from coastal zone placer deposits has carried out in tunnel furnace. Temperature heated from 200 to 1200 °C in reduced condition. The reverted ilmenite has similar quality as the one imported from China.

Ngày nhận bài : 10-6-2008

*Trường Đại học Tự nhiên,
Cty TNHH Silicat Việt An - Hải Phòng,
Viện Công nghệ - Bộ Công thương*