

PHƯƠNG PHÁP BECHER - HƯỚNG NGHIÊN CỨU TRIỂN VỌNG TRONG CHẾ BIẾN SÂU QUẶNG TITAN SA KHOÁNG

ThS. Phùng Tiến Thuật
Trường Đại học Mở - Địa chất

Có nhiều phương pháp khử sắt trong quặng tinh ilmenite để nâng cao hàm lượng TiO_2 trong sản xuất rutin nhân tạo như phương pháp Benelite, Austpac, hay Becher... Với phương pháp Benelite và Austpac phải dùng đến axit đặc và nhiệt độ do đó vấn đề ăn mòn thiết bị, tiêu hao năng lượng hoặc ô nhiễm môi trường khiến cho các phương pháp này chưa được triển khai ứng dụng tại Việt Nam. Phương pháp Becher dựa trên khả năng ăn mòn sắt trong dung dịch NH_4Cl không độc hại để tách sắt ra khỏi ilmenite nên được coi là thân thiện với môi trường. Báo cáo này giới thiệu về phương pháp Becher và một số kết quả thí nghiệm trên đối tượng là quặng tinh ilmenite Bình Thuận. Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy, phương pháp này có thể tách sắt ra khỏi ilmenite từ đó nâng cao được hàm lượng TiO_2 lên tới trên 85%, ngoài ra còn thu được bột oxit sắt đỏ, mịn có khả năng làm bột màu.

1. Giới thiệu

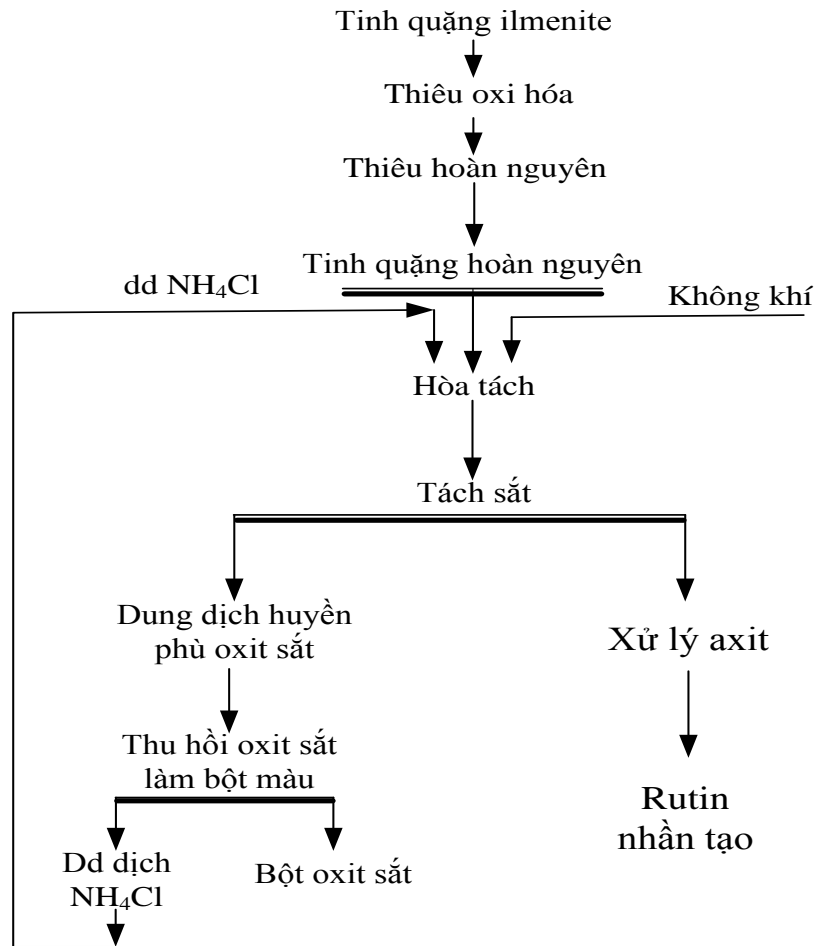
Việt Nam ta có trữ lượng quặng titan thuộc loại lớn trên thế giới, lại chủ yếu là sa khoáng biển dễ chế biến, đây là một lợi thế cho sự phát triển kinh tế vùng và quốc gia. Tuy nhiên, thực tế thì các công nghệ chế biến titan ở Việt Nam mới chỉ dừng lại ở khâu thu hồi tinh quặng là chính. Việc xuất khẩu nguyên liệu thô sẽ gây lãng phí tài nguyên, không giải quyết được công ăn việc làm cho nhiều lao động đang thất nghiệp hiện nay. Gần đây, một số nhà máy chế biến sâu đã được xây dựng như luyện xỉ titan tuy nhiên hiệu quả kinh tế mang lại chưa cao do quá trình nấu luyện ở nhiệt độ cao gây tiêu tốn điện năng rất lớn. [4]

Trên thế giới có một số phương pháp sản xuất rutin nhân tạo như phương pháp Benelite hay Austpac. Tuy nhiên yêu cầu đối với thiết bị phức tạp, thiết bị hòa tách đòi hỏi chịu nhiệt và chịu axit do đó chi phí cao và ô nhiễm môi trường. [2], [4]

Trong báo cáo trình bày về phương pháp Becher, và một vài kết quả thí nghiệm trên đối tượng là tinh quặng ilmenite sa khoáng Bình Thuận. Phương pháp này đã được ứng dụng ở một số nước trên thế giới như Úc, Ấn Độ, Trung Quốc. Nó không chỉ cho phép thu được rutin nhân tạo có hàm lượng TiO_2 cao mà còn thu được sản phẩm phụ là bột oxit sắt đỏ siêu mịn có khả năng làm bột màu, trong khi đó quá trình hòa tách chỉ dùng nước và không khí với sự có mặt của NH_4Cl làm xúc tác do đó thân thiện với môi trường, thiết bị đơn giản, ăn mòn thiết bị ít.

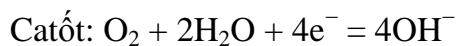
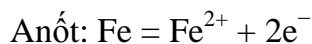
2. Tổng quan về công nghệ Becher [1]

Sơ đồ công nghệ theo phương pháp Becher được thể hiện trên Hình 1

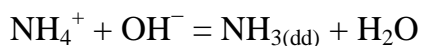


Hình 1. Sơ đồ công nghệ theo phương pháp Becher

Phương pháp này dựa trên khả năng ăn mòn điện hóa sắt kim loại trong dung dịch NH_4Cl . Sự chênh lệch về thế điện cực của oxi và sắt gây ra các phản ứng điện hóa như sau:



Tuy nhiên nhờ có ion NH_4^+ và Cl^- mà hydroxit sắt không được hình thành trên bề mặt của hạt ilmenite. Ion NH_4^+ phân ly từ NH_4Cl tác dụng với ion hydroxyl theo phản ứng:



Sau đó, NH_3 từ phản ứng trên tác dụng với các ion sắt tạo thành ion phức chứa sắt. Ion phức $\text{Fe}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ sẽ vận chuyển Fe^{2+} từ bề mặt hạt ilmenite ra ngoài môi trường dung dịch sau đó lại bị phân hủy để hình thành các hạt oxit hoặc hydroxit sắt có kích thước siêu mịn.

Kết quả của quá trình không chỉ tách được sắt ra khỏi hạt ilmenite để hình thành rutin nhân tạo mà còn tạo ra sản phẩm phụ là oxit sắt có kích thước siêu mịn có khả năng sử dụng làm nguyên liệu sản xuất bột màu.

Phương pháp Becher được ứng dụng chủ yếu tại nhiều công ty khai thác và chế biến ilmenite ở Western Australia, và hiện nay đang được ưu tiên phát triển tại một số nước như Ấn Độ, Trung Quốc... do có những ưu điểm sau: [1]

- Chi phí đầu tư và vận hành thấp (so với chi phí đầu tư chung của ngành công nghiệp titan)
- Không dùng nhiều năng lượng (nhất là điện) như phương pháp luyện xỉ.
- Môi trường hòa tách là dung dịch NH_4Cl do đó ít ăn mòn thiết bị, thân thiện với môi trường.
- Chất lượng rutin nhân tạo tốt, cỡ hạt đồng đều, như một số báo cáo thì sản phẩm rutin nhân tạo có thể đạt trên 90% TiO_2 .

Tuy nhiên từ những công trình đã công bố cho đến nay (không kể những bí mật công nghệ do các hãng không công bố), thấy rằng phương pháp Becher còn một số nhược điểm sau đây:

- Thời gian phản ứng kéo dài do đó năng suất riêng sẽ thấp.
- Yêu cầu cao về nguyên liệu đầu vào. Sử dụng nguyên liệu đầu vào là quặng tinh ilmenit (>52% TiO_2).

3. Một số kết quả thí nghiệm với phương pháp Becher

Để kiểm chứng về khả năng của phương pháp Becher, tác giả tiến hành thử nghiệm trên đối tượng là quặng tinh ilmenite sa khoáng vùng Bình Thuận.

Trong thành phần của quặng tinh ilmenite Bình Thuận, sắt tồn tại trong ilmenite ở cả hai dạng oxit FeO và Fe_2O_3 , trong đó Fe_2O_3 chiếm tới 72.52% tổng lượng oxit sắt. Điều này là một thuận lợi bởi Fe_2O_3 dễ hoàn nguyên hơn so với FeO . [3]

Bảng 1. Thành phần hóa học mẫu đầu

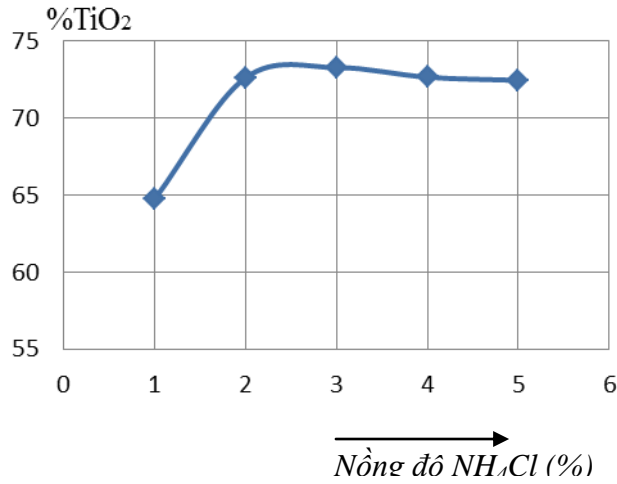
Hàm lượng %											
Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	P_2O_5	TiO_2	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3	ZrO_2	SO_3
0,95	30,40	11,52	1,50	0,04	52,18	0,20	0,36	2,77	0,11	0,33	0,36

Mẫu đầu được chuẩn bị trước bằng quá trình thiêu hoàn nguyên ở nhiệt độ 1150°C trong thời gian 3h, với chất hoàn nguyên sử dụng là cacbon rắn. Sau đó đem đi hòa tách trong dung dịch NH_4Cl . Các chế độ hòa tách được nghiên cứu là nồng độ dung dịch NH_4Cl , nhiệt độ hòa tách và thời gian hòa tách. Sản phẩm rutin nhân tạo thu được đem phân tích hàm lượng TiO_2 để đánh giá hiệu quả hòa tách. Kết quả thể hiện trong Bảng 2 và các hình 2a; 2b; 2c.

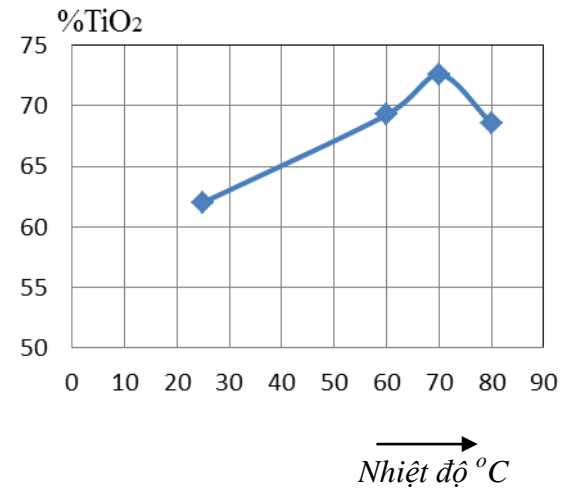
Bảng 2. Kết quả thí nghiệm ở một số chế độ công nghệ hòa tách

Nồng độ NH_4Cl (%)	% TiO_2	Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	% TiO_2	Thời gian (h)	% TiO_2
1	64,74	25	62,02	4	63,45

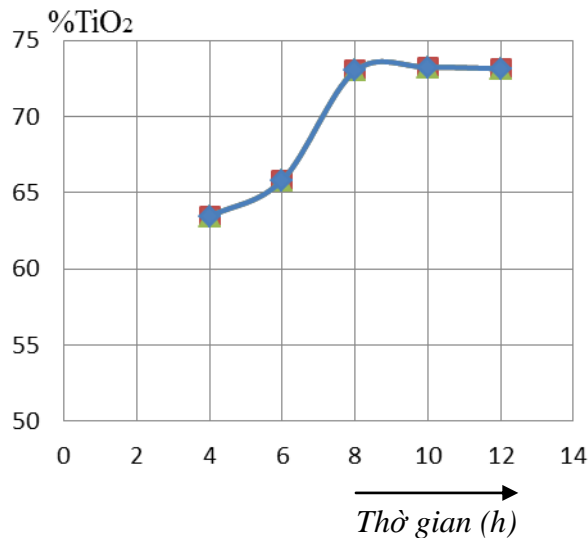
2	72,61	40	65,23	6	65,83
3	73,25	60	69,26	8	73,01
4	71,85	70	72,61	10	73,25
5	72,15	80	68,58	12	73,15



Hình 2a. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NH_4Cl



Hình 2b. Ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tách



Hình 2c. Ảnh hưởng của thời gian hòa tách



Hình 3. Sản phẩm phụ sau hòa tách (bột oxit sắt)

a. Nồng độ dung dịch NH_4Cl

NH_4Cl ảnh hưởng tới khả năng tạo phức với sắt và sự hình thành oxit sắt sau khi tách khỏi ilmenite. Nồng độ dung dịch NH_4Cl được khảo sát ở các mức: 1; 2; 3; 4, 5%. Kết quả cho thấy nồng độ NH_4Cl là 3% vừa cho phép thu hồi được rutin nhân

tạo có hàm lượng TiO_2 cao vừa thu được lượng bột oxit sắt lớn hơn cả.

b. Nhiệt độ hòa tách

Nhiệt độ hòa tách tăng sẽ tăng tốc độ của phản ứng hòa tách, tuy nhiên lại làm giảm khả năng hòa tan khí oxy (tác nhân của phản ứng hòa tách) trong dung dịch, yếu tố này lại có tác dụng ngược lại với tốc độ phản ứng.

Nhiệt độ hòa tách được khảo sát ở các mức: 25, 40, 60, 70, 80°C. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ thường (~25°C) hiệu quả hòa tách không đáng kể. Hiệu quả hòa tách tăng khi nhiệt độ tăng và đạt tối ưu ở 70°C. Ở nhiệt độ cao hơn 70°C hiệu quả hòa tách lại giảm.

c. Thời gian hòa tách

Thời gian hòa tách phụ thuộc vào tốc độ của phản ứng. Tốc độ của phản ứng càng nhanh thì thời gian hòa tách càng ngắn. Trong thí nghiệm này, thời gian hòa tách được thăm dò từ 4h đến 14h.

Kết quả thử nghiệm cho thấy phần lớn sắt đã được tách ra khỏi hạt ilmenite và kết tủa dưới dạng oxit với kích thước hạt mịn ($-42\mu\text{m}$) có màu đỏ, đây là sản phẩm phụ có thể sử dụng để sản xuất bột màu. Còn một lượng nhỏ sắt chưa được tách khỏi ilmenite, nguyên nhân là do quá trình hoàn nguyên chưa triệt để, sắt còn tồn tại ở dạng oxit sẽ không được tách khỏi ilmenite hoặc do một phần sắt bị oxit hóa trở lại trên bề mặt hạt ilmenite trong quá trình hòa tách. Lượng sắt này có thể được xử lý bằng axit.

Bảng 3. kết quả sau ngâm axit 12h

Mẫu	1	2	3
(%) TiO_2 (trước)	73,25	73,18	73,01
(%) TiO_2 (sau)	83,38	83,03	81,95

Sau quá trình ngâm axit khử sắt dư, hàm lượng TiO_2 được nâng lên trên 83%

4. Kết luận

Theo các nghiên cứu cho thấy phương pháp Becher thể hiện là phương pháp có triển vọng trong tương lai đối với tinh quặng titan Việt Nam. Với phương pháp này, không chỉ sản xuất được rutin nhân tạo có hàm lượng TiO_2 cao mà còn thu được sản phẩm phụ là bột oxit sắt đỏ có kích thước siêu mịn.

Quá trình hòa tách được thực hiện trong dung dịch NH_4Cl ít ăn mòn, không độc hại. Do đó đây là phương pháp thân thiện với môi trường, phù hợp với xu hướng công nghệ hiện tại và tương lai.

Trong phương pháp có sử dụng axit, tuy nhiên đây chỉ là khâu phụ trợ để khử sắt dư. Nếu tối ưu được quá trình hòa tách sẽ giảm lượng sắt dư, khi đó axit không còn là vấn đề lớn.

Các kết quả thử nghiệm sơ bộ trên đối tượng thực tế cũng cho ra sản phẩm rutin nhân tạo có hàm lượng TiO_2 trên 83% và bột oxit sắt siêu mịn có màu đỏ tươi.

Tuy nhiên để áp dụng phương pháp này cũng cần phải có những nghiên cứu sâu hơn về quá trình hoàn nguyên sắt trong ilmenite, phương án tách và sử dụng bột oxit sắt cũng như các chế độ công nghệ và các đối tượng khác nhau./.

Tài liệu tham khảo

1. 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
2. Ward, C.B, 1990, *The production of synthetic rutile and by product iron oxide pigments from ilmenite processing*, Ph.D thesis, Murdoch University, Perth.
3. Bùi Văn Mưu, Nguyễn Văn Hiền, Nguyễn Kế Bình, Trương Ngọc Thận. Lý thuyết các quá trình luyện kim, NXB KH&KT - 2006.
4. Phùng Việt Ngu, *Tổng quan về công nghiệp titan thế giới và Việt Nam, hướng phát triển công nghiệp titan Việt Nam*, Báo hội thảo khoa học “*Tư vấn phát triển công nghiệp titan Việt Nam*”, tháng 3 năm 2011.

Becher method – the perspective approach in deep processing of titanium placer ores

There are several methods used to extract iron from ilmenite concentrated to increase TiO₂ content such as Benelite, Austpac and Becher methods... The major disadvantages of the two first methods are strong corrosion of equipment, high energy consumption and severe impacts on the environment due to the use of highly concentrated acids so that they have not been implemented in Vietnam yet. The Becher method relies on the iron corrosion capability of the less-toxic NH₄Cl solution for separating iron from ilmenite, therefore it is considered to be friendlier to the environment. This paper presents the results of study on Becher method and its application to ilmenite concentrates of Binh Thuan. Results of the study show that Becher method can be well used to extract iron from ilmenite concentrates to increase the TiO₂ content to over 85%.

Keyword: *ilmenite processing, Becher method, increase TiO₂ content*