

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BACH KHOA HA NOI

BAO CAO TONG KET

DE TAI TRONG DIEM NHA NUOC

Số: 24 02 03 03

24 02 03 020

NGHIEN CUU CONG NGHE CHE TAO RUTIN NHAN TAO TU TINH
QUANG INMENIT KHOANG SANG TINH TUC? SON DUONG, SAN SON
BANG HOAN NGUYEN VA HOA TACH CHON LOC

CO QUAN CHU TRI : TRƯỜNG ĐẠI HỌC BACH KHOA HA NOI

NGUOI CHU TRI : PHÙNG VIỆT NGŨ GS1 PTS

- 1985 -

TRUNG TÂM THÔNG TIN . TU
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QU

546
KHO LƯU TRỮ
CÔNG TRÌNH NGHIÊN

Lời nói đầu	Trang
Phần I Tổng luận	
Chương một : ý nghĩa của vấn đề nghiên cứu	3
Chương hai : Các phương pháp chế tạo rutin nhân tạo từ tinh quặng immênit	8
§ 2 - 1 Sản xuất rutin nhân tạo bằng phương pháp clorua hóa chọn lọc .	8
§ 2-2 Sản xuất rutin nhân tạo bằng hoàn nguyên chọn lọc rồi tuyển từ hay hòa tách .	10
§ 2-3 Sản xuất rutin nhân tạo bằng hòa tách chọn lọc trực tiếp tinh quặng immênit trong axit	20
§ 2-4 Tái sinh dung môi hòa tách và sử dụng tổng hợp các nguyên tố trong tinh quặng .	24
Chương ba : Nhiệm vụ , nội dung và phương pháp nghiên cứu .	
§ 3-1 Mục tiêu và nhiệm vụ	26
§ 3-2 Nội dung nghiên cứu	26
§ 3-3 Phương pháp nghiên cứu	29
Phần II Kết quả nghiên cứu	
Chương bốn : Nghiên cứu đặc điểm của tinh quặng immênit Tinh tức, Sơn dương và Sầm sơn	
§ 4-1 Nghiên cứu dạng tồn tại của các khoáng vật tạo quặng immênit Tinh tức, Sơn dương và Sầm sơn .	31

§4-2	Tính chất vật lý của tinh quặng immênit.	36
§4-3	Nhận xét .	37
Chương năm : Nghiên cứu oxy hóa tinh quặng immênit .		
§5-1	Đặt vấn đề	39
§5-2	Phân tích nhiệt động học các phản ứng oxy hóa immênit .	41
§5-3	Cơ chế của quá trình oxy hóa immênit .	45
§5-4	Đặc trưng động học của quá trình oxy hóa .	56
§5-5	Ôn định hóa quá trình oxy hóa immênit .	80
§5-6	Nhận xét và kết luận	87
Chương sáu : Nghiên cứu hoàn nguyên tinh quặng immênit đã oxy hóa trước		
§6-1	Đặt vấn đề	88
§6-2	Nhiệt động học các phản ứng hoàn nguyên immênit đã oxy hóa.	90
§6-3	Nghiên cứu thiếu hoàn nguyên sắt trong tinh quặng immênit bằng các bon rắn .	96
§6-4	Nghiên cứu hoàn nguyên chọn lọc tinh quặng immênit đã thiếu oxy hóa trước bằng khí CO và CO ₂ hỗn hợp .	110
Chương bảy : Nghiên cứu hòa tách tinh quặng immênit đã thiếu oxy hóa và hoàn nguyên trước .		

§7-1	Yêu cầu và phương pháp nghiên cứu .	137
§7-2	Hòa tách tinh quặng immênit đã oxy hóa hoàn nguyên thành sắt kim loại .	139
§7-3	Nghiên cứu hòa tách sắt trong immênit đã hoàn nguyên cục bộ	155
§7-4	Nhận xét và kết luận .	181

Chương tám : Hòa tách trực tiếp tinh quặng
immênit bằng axit clohydric.

§8-1	Mục đích, yêu cầu và phương pháp nghiên cứu .	183
§8-2	Phân tích nhiệt động học quá trình hòa tách trực tiếp tinh quặng immênit .	184
§8-3	Hòa tách trực tiếp tinh quặng immênit bằng axit clohydric ở nhiệt độ thấp và áp suất thường	189
§8-4	Hòa tách trực tiếp tinh quặng immênit ở nhiệt độ và áp suất cao .	200
§8-5	Nhận xét chung	214

Chương chín : Nghiên cứu chế tạo rutin
nhân tạo từ tinh quặng khoáng
sàng Săm sơn, và Sơn dương .

§9-1	Chọn và xây dựng mô hình	215
§9-2	Tính các hệ số theo công thức đã biết .	219
§9-3	Kiểm định kết quả	221
§9-4	Kiểm định các hệ số	221

§9-5	Kiểm định sơ phù hợp của y	222
§9-6	Sử lý tinh quặng Sơn dương	223
§9-7	Sản phẩm hòa tách	224
§9-8	Nhận xét	224
Chương mười: Thử nghiệm hòa tách trực tiếp tinh quặng imnénit trong thiết bị quy mô sản xuất .		
§10-1	Mục đích yêu cầu	225
§10-2	Phương pháp thử nghiệm	225
§10-3	Kết quả thử nghiệm	227
§10-4	Nhận xét	229
Chương mười một . Tái sinh dung môi hòa tách và thu hồi sản phẩm phụ .		
§11-1	Đối tượng nghiên cứu	231
§11-2	Phương pháp nghiên cứu	232
§11-3	Kết quả	233
§11-4	Nhận xét	235
Phần III luận chứng kinh tế kỹ thuật .		
Chương mười hai : Luận chứng kinh tế kỹ thuật 236		
Phần IV Kết luận và phương hướng nghiên cứu trong thời gian tới .		
Chương mười ba : Kết luận và phương hướng nghiên cứu trong thời gian tới .		
§13-1	Kết luận	244
§13-2	Những vấn đề tồn tại	248
§13-3	Phương hướng nghiên cứu trong thời gian tới	250
	Tài liệu nghiên cứu	252

Thực hiện đề tài " Nghiên cứu công nghệ chế tạo rutin nhân tạo từ tinh quặng imménit Tinh tuc, Sơn dương và Sơn sơn bằng phương pháp hòa nguyên và hòa tách chọn lọc " một trong các đề tài thuộc vấn đề titan trong chương trình nghiên cứu trọng điểm của nhà nước , đề tài và Bộ môn Luyện kim Trường Đại học Bách Khoa Hà nội đã nỗ lực phấn đấu , khắc phục nhiều khó khăn và đã hoàn thành các nội dung nghiên cứu nêu ra trong kế hoạch từ 1978 đến 1985 .

Các thí nghiệm nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm đã được thực hiện ở các phòng thí nghiệm luyện kim, phòng thí nghiệm sàng nghệ các chất vô cơ Trường Đại học Bách khoa Hà nội , thí nghiệm trong thiết bị quy mô sản xuất tiên hành ở nhà máy hóa chất Đức giang . Các phân tích hóa học , phân tích cấu trúc bằng tia x, bằng nhiệt vi ph phân , phân tích khoáng vật học và thạch học do nhóm phân tích Bộ môn Luyện kim Bộ môn phân tích Trường Đại học Bách khoa, viện luyện kim màu, viện hóa công nghiệp, viện địa chất khoáng sản Trường Đại học Mỏ Địa chất , viện vật lý ứng dụng giúp đỡ thực hiện . Các thí nghiệm sử dụng rutin nhân tạo làm thuốc bọc que hàn điện, sản xuất bột màu titan Oxit, làm sơn do nhà máy que hàn điện Hà sơn bình , viện hóa công nghiệp , Bộ môn công nghệ các chất vô cơ , phòng thí nghiệm chuyên đề silic Đại học Bách k khoa thực hiện .

Để hoàn thành kế hoạch nghiên cứu , ngoài các đồng chí Nguyễn Kim Thiết, Nguyễn hoa Toàn, Dương văn Ngà, Trần thu Hương , Lê mai Phương, Trần thị Sáu là thành viên của đề tài cố đồng đạo cán bộ phân tích ,

cán bộ giảng dạy và thí nghiệm bộ môn luyện kim , các kỹ sư luyện kim như Nguyễn Văn Nghĩa , Nguyễn Văn Văn Hiếu , Trịnh Bá Khoa , Nguyễn Ngọc Bình , Nghiêm Xuân Bông , Phạm Anh Thảo , Trương Tất Hiệu , Lê Huy Đình tham gia thực hiện từng vấn đề của đề tài .

Đề tài đã tiến hành nghiên cứu bản chất và đặc điểm của các tinh quặng immênit , quá trình thiếu ôxy hóa , quá trình thiếu hoàn nguyên bằng than rắn và bằng khí , quá trình hòa tách tinh quặng đã hoàn nguyên , quá trình hòa tách trực tiếp tinh quặng không qua xử lý trước , quá trình tái sinh dung môi và thu hồi sản phẩm phụ , thử nghiệm hòa tách trong thiết bị lớn trong sản xuất . Qua nghiên cứu đã xác định được dây chuyền công nghệ chế tạo rutin nhân tạo từ tinh quặng immênit các khoáng sàng Tĩnh Túc , Sơn Dương và Sầm Sơn xác định được các thông số công nghệ của quá trình .

Từ các tinh quặng immênit có hàm lượng sắt từ 30 - 35 % , titan ôxyt từ 46,5 - 50,5 % đã chế tạo được rutin nhân tạo có hàm lượng TiO_2 từ 84-92 % sắt từ 1 % đến 5 % . Rutin nhân tạo trên có thể sử dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau , đáp ứng được nhu cầu về nguyên liệu làm thuốc bọc que hàn điện , làm sơn phủ , chế tạo titan ôxyt trắng làm bột màu

Từ kết quả nghiên cứu thu được đã lập luận chứng minh về kỹ thuật xây dựng một cơ sở sản xuất thử rutin nhân tạo có công suất 200 tấn / năm .

Báo cáo tổng kết này trình bày các kết quả nghiên cứu trong quy mô phòng thí nghiệm , trong thí nghiệm ở thiết bị quy mô sản xuất , luận chứng minh về kỹ thuật của một cơ sở sản xuất thử rutin 200tấn/n những vấn đề còn tồn tại và hướng nghiên cứu trong những năm tới .

PHAN I

TONG LUAN

Y NGHIA CUA DE TAI NGHIEN CUU

Sự phát triển của nền kinh tế quốc dân đòi hỏi không ngừng mở rộng và phát triển ngành sản xuất các vật liệu kim loại và các hợp chất của chúng, trong đó có titan.

Do có cơ, lý, hóa tính đặc biệt và nguồn nguyên liệu dồi dào nên việc sản xuất titan và các chế phẩm của nó phát triển như vũ bão nhất là từ sau chiến tranh thế giới lần thứ hai. Chỉ khoảng 40 năm lại đây sản lượng titan và bột màu titan ôxyt tăng hàng trăm lần. Hiện nay sản lượng titan trên thế giới đã tới mấy vạn tấn, sản lượng bột màu tới dăm triệu tấn một năm, nhịp độ phát triển của nó ngày càng cao.

Ngành hàng không hiện đại, quốc phòng hiện đại, ngành công nghiệp hóa chất gắn liền với sự phát triển sản xuất kim loại titan. Hầu hết các ngành công nghiệp nhẹ gắn liền với sự phát triển sản xuất titan ôxyt.

Dưới đây nêu sơ lược cơ cấu sử dụng titan ôxyt:

Công nghiệp sơn dầu	40-60 %
Công nghiệp giấy	10-20 %
Sản xuất nhựa tổng hợp	7-10 %
Men sứ và hóa	6-7 %
Công nghiệp cao su	5-7 %
Công nghiệp da và sợi nhân tạo	5-6 %
Công nghiệp dệt và que hàn	5-6 %
Điện môi và các ngành khác	5-7 %

Như mọi người đều biết, cho đến nay người ta không thể luyện trực tiếp quặng hoặc tinh quặng titan ra titan kim loại, việc luyện titan kim loại chủ yếu dựa vào việc hoàn nguyên $TiCl_4$ bằng magiê nóng chảy

(27,30 , 42 , 61) . Còn $TiCl_4$ được sản xuất bằng clorua hóa các nguyên liệu chứa titan .

Nguyên liệu tốt nhất để clorua hóa là tinh quặng rutim , loại quặng này chứa tới 92 % TiO_2 . $TiCl_4$ chế tạo từ rutim thiên nhiên khá tinh khiết việc tinh chế ít tốn kém và không khó khăn . Nhưng trữ lượng rutim trên thế giới có hạn , chỉ có vài nước có quặng này và mỗi năm chỉ khai thác được 40-50 vạn tấn (Uế , Ấn Độ) . Không thể clorua hóa trực tiếp imménit vì tiêu hao clo rất lớn , chưa có biện pháp hợp lý để sử lý các sản phẩm phụ . Vì vậy sản xuất $TiCl_4$, cùng với rutim người ta đã dùng xỉ titan luyện từ tinh quặng imménit . Tuy nhiên ngay cả xỉ sắt giàu titan cũng chỉ là nguyên liệu tối cho quá trình clorua hóa vì tính ra cứ sản xuất một tấn $TiCl_4$ phải mất thêm 20-30 % clo , sản xuất ra 0,3 - 0,45 t các clorua không có giá trị , $TiCl_4$ sản xuất ra chứa nhiều tạp chất việc tách chia rất phức tạp và tốn kém đó là chưa kể đến những khó khăn trong công nghệ clorua hóa , và lại sản xuất xỉ titan rất tốn điện (4 000 - 5 000 kwh/tấn xỉ titan) . Do đó việc tìm kiếm các phương pháp mới hợp lý để loại trừ sắt trong tinh quặng imménit ra hoàn nguyên là vấn đề rất có ý nghĩa và cấp bách hiện nay .

Bột màu ôxyt titan được sản xuất chủ yếu bằng phân hủy bằng axit sunfuaric tinh quặng imménit sau đó đem thủy phân tách titan hydrôxyt ra (51 ,67 88) . Phương pháp sản xuất này tồn tại nhiều nhược điểm rất cơ bản là rất tốn axit (5 tấn axit cho 1 tấn titan ôxyt) , việc thu hồi và sử dụng sản phẩm phụ khó khăn , dây chuyền phức tạp và tốn kém .

Trong những năm gần đây phương pháp sản xuất bột màu TiO_2 bằng clorua hóa phát triển mạnh mẽ

Phương pháp này sản xuất ra loại TiO_2 bột màu có chất lượng cao hơn , giá thành hạ hơn so với phương