

Nghiên cứu chế tạo Ti kim loại từ xỉ titan thứ cấp của sa khoáng Bình Định bằng phương pháp nhiệt magie

Phùng Khắc Nam Hồ*, Nguyễn Thị Hoài Phương, Nguyễn Văn Bằng,
Ngô Minh Tiến, Trần Văn Chinh, Ninh Đức Hà, Lê Đức Dương

Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

*Email: homyhu@gmail.com

Nhận bài: 25/10/2022; Hoàn thiện: 02/11/2022; Chấp nhận đăng: 14/12/2022; Xuất bản: 20/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.VITTEP.2022.23-29>

TÓM TẮT

Titan và các hợp kim của nó được sử dụng trong hàng không, hàng hải, y tế, hóa học và các lĩnh vực khác vì các đặc tính ưu việt của chúng, chẳng hạn như mật độ thấp, chống ăn mòn tốt, độ bền và tính tương thích sinh học cao. Bài báo trình bày nghiên cứu khả năng chế tạo titan kim loại từ xỉ titan thứ cấp bằng phương pháp nhiệt magie. Sản phẩm quá trình được phân tích, đánh giá bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kính hiển vi điện tử (SEM). Kết quả nghiên cứu cho thấy, phương pháp nhiệt magie có khả năng chế tạo Ti kim loại trực tiếp từ xỉ titan thứ cấp với hiệu suất thu hồi cao. Sản phẩm thu được là titan xốp có độ tinh khiết cao, hàm lượng titan lên đến 94,68% (không lẫn các tạp chất bất lợi), đáp ứng yêu cầu cho sản xuất hợp kim titan chất lượng cao.

Từ khóa: Xi titan thứ cấp; Titan; Nhiệt magie; SEM; EDX; XRD.

1. MỞ ĐẦU

Trong công nghiệp khai khoáng titan, Bình Định là một trong những tỉnh có trữ lượng titan lớn ở miền Trung với tổng trữ lượng 2,5 triệu tấn sa khoáng titan. Riêng Công ty cổ phần Khoáng sản Bình Định (BIMICO) đang khai thác vùng mỏ với trữ lượng 334.597 tấn. Trong quá trình sản xuất titan 92%, Công ty cổ phần khoáng sản Bình Định đã thải ra rất nhiều xỉ titan thứ cấp có hàm lượng TiO_2 đến 85% (thành phần thấp không thể xuất khẩu được). Do đó, việc tận thu được rất nhiều sản phẩm phụ xỉ titan có giá trị rẻ để sử dụng làm nguyên liệu chế tạo các sản phẩm có giá trị kinh tế cao hơn là rất cần thiết.

Titan xốp được sản xuất thương mại bằng quy trình Kroll. Quy trình này gồm 3 bước chính [1]: 1) Sản xuất $TiCl_4$ bằng cách sử dụng Cl_2 và C clorua hóa nguyên liệu TiO_2 ; 2) Hoàn nguyên $TiCl_4$ bằng nhiệt Mg, quá trình này thường cho Ti xốp và $MgCl_2$ nóng chảy và một lượng nhiệt lớn phát sinh; 3) Điện phân muối nóng chảy $MgCl_2$ để thu hồi Mg và khí Cl_2 . Quá trình khử nhiệt magie được tiến hành ở nhiệt độ 800 - 900 °C trong môi trường khí argon [2]. Ngoài titan, sản phẩm phụ kèm theo là $MgCl_2$. Sản phẩm phụ này được lọc để nhận được titan xốp với mức tạp chất clorua 1500 ppm hoặc nhỏ hơn [3]. Nhìn chung quy trình Kroll tạo ra titan chất lượng cao, tuy nhiên giá thành sản phẩm cao do quy trình gồm nhiều bước, tốn nhiều thời gian, và đây là quy trình từng mẻ nhiệt độ cao. Hơn nữa, quy trình Kroll phức tạp, sự ô nhiễm sắt từ thành lò phản ứng là không tránh khỏi và sinh ra chất thải clo trong quá trình clo hóa gây ô nhiễm môi trường [1].

Trong những năm qua, nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới đã nỗ lực tìm kiếm các phương pháp để chế tạo titan với chi phí thấp. Một trong những hướng nghiên cứu đó là nghiên cứu sự khử nhiệt magie đối với titan dioxit bằng cách bổ sung $MgCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, NaCl, $Ca(OH)_2$ trong môi trường khí argon, hydro, hoặc nitơ để thu được titan, hydro titan hoặc titan nitride [4 - 9]. Tuy nhiên, quá trình khử magie được thực hiện trong cả hai loại lò hồ và kín, không chuyển động với hỗn hợp TiO_2 và Mg đều tạo ra các sản phẩm không đồng nhất [10]. Vì magie có điểm sôi thấp hơn so với canxi, nên nó được sử dụng làm chất khử để có thể tiết kiệm năng lượng

trong quá trình khử so với canxi [11]. Bên cạnh đó thì giá thành Mg cũng thấp hơn so với Ca. Ngoài ra, Mg có hoạt tính hóa học thấp hơn Ca nên yêu cầu về biện pháp an toàn lao động, bảo quản, sử dụng ít nghiêm ngặt hơn. Với những ưu việt đó thì Mg là một tác nhân khử được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm, sử dụng trong khử hoàn nguyên titan.

Bài báo này trình bày nghiên cứu chế tạo titan kim loại từ xỉ titan thứ cấp của sa khoáng Bình Định bằng phương pháp nhiệt magie. Nguyên liệu phối trộn ban đầu là xỉ titan thứ cấp (sản phẩm phụ quá trình luyện xỉ từ quặng titan Bình Định), Mg (là chất khử) và $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (đóng vai trò là chất trợ chảy). Kết quả nghiên cứu cho thấy, bằng phương pháp nhiệt magie có thể thu hồi được Ti kim loại trực tiếp từ xỉ titan thứ cấp qua một bước nhiệt phân, thời gian phản ứng ngắn, đáp ứng yêu cầu cho sản xuất hợp kim titan chất lượng cao (hàm lượng titan cao, không lẫn các tạp chất bất lợi).

2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

2.1.1. Hóa chất

Magiê kim loại (Mg, 99%, dạng hạt $\phi = 6$ mm, hãng sản xuất: Xilong, Trung Quốc; Magiê clorua $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (dạng bột, hàm lượng $\geq 98\%$, hãng sản xuất: Xilong, Trung Quốc; Xi titan thứ cấp (Công ty CP Khoáng sản Bình Định, kích thước hạt chủ yếu từ 0,08-0,35 mm chiếm 96% khối lượng).

2.1.2. Thiết bị và dụng cụ

Cân phân tích PA 213 OHAUS; lò nung KJ-T1200R, bộ rây kích thước hạt, bát sứ, cối chày sứ, chén nung, ống đồng, cốc thủy tinh, pipet.



Hình 1. Hệ Lò ống quay KJ-T1200R.

2.2. Chế tạo titan kim loại từ xỉ titan thứ cấp bằng phương pháp nhiệt magie

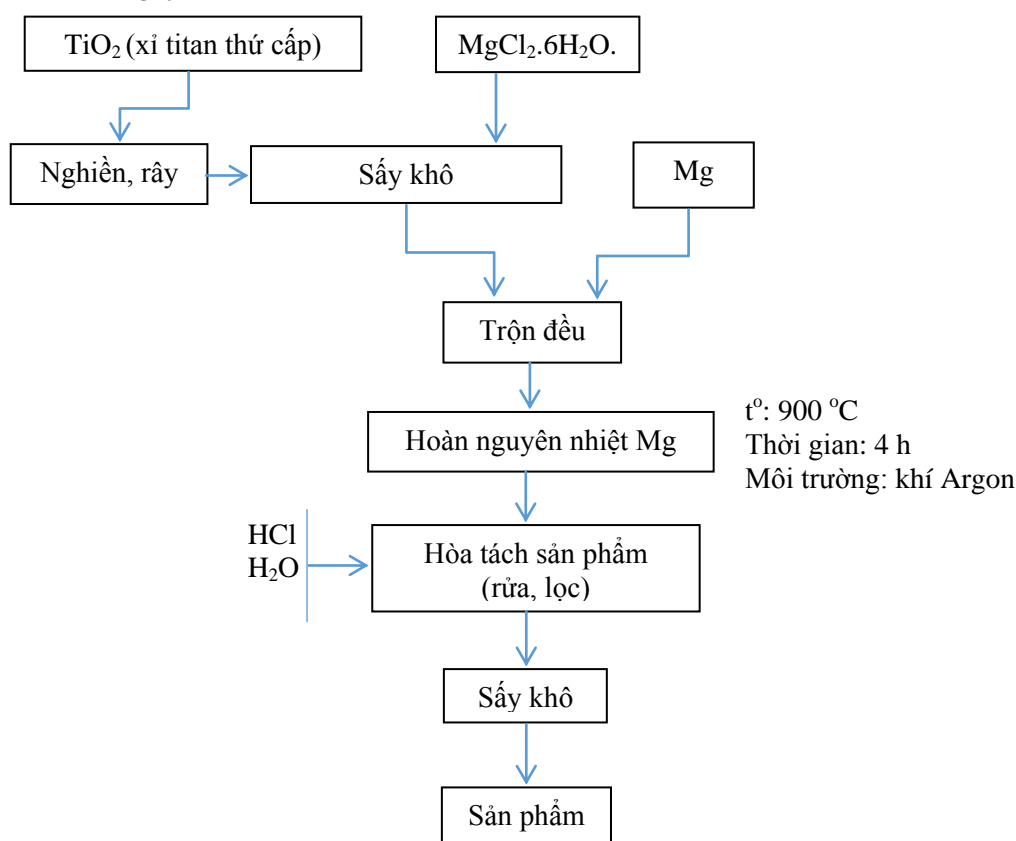
Hoàn nguyên titan từ xỉ titan thứ cấp bằng phương pháp nhiệt magie được tiến hành theo sơ đồ thể hiện trong hình 2.

Xi titan thứ cấp được nghiền bằng máy nghiền bi, sau đó được rây để thu được bột xỉ titan thứ cấp kích thước $< 0,08$ mm. Bột xỉ titan thứ cấp và muối magie clorua được sấy ở 100 °C trong vòng 2 giờ. Cân khối lượng nguyên liệu hoàn nguyên theo tỷ lệ phối liệu: 30 g xỉ titan thứ cấp; 20,543 g magie; 30,955 g muối magie clorua. Nguyên liệu được trộn đều cho vào chén nung, và cho vào lò nung KJ-T1200R.

Chu trình gia nhiệt được tiến hành như sau: Tiến hành gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 300 °C, giữ nhiệt 300 °C trong 20 phút để tạo sự đồng đều nhiệt trong lớp bột và loại bỏ hơi nước. Tiếp tục gia nhiệt đến 500 °C và giữ nhiệt 500 °C trong 20 phút để tạo sự đồng đều nhiệt trong toàn bộ hỗn hợp. Sau đó tiếp tục gia nhiệt đến 900 °C và giữ nhiệt 900 °C trong 4 giờ. Sau đó, mẫu được để nguội tự nhiên cùng lò về nhiệt độ phòng. Tốc độ nâng nhiệt trong toàn bộ quá trình là 10

°C/phút. Trước khi nung hoàn nguyên xả khí argon với lưu lượng 1 L/phút, trong 15 phút, sau đó ngừng xả khí argon và hút chân không liên tục cho tới khi nhiệt độ đạt 500 °C. Tiếp theo tắt bơm hút, xả khí argon cho đến khi đạt áp suất khí quyển, khóa van hai đầu.

Mẫu sau hoàn nguyên được ngâm rửa bằng nước cất và axit HCl 5% tới dư, sau đó lọc rửa lại bằng nước cất đến khi pH về trung tính. Sản phẩm sau lọc rửa được sấy khô ở 100 °C thu được sản phẩm hoàn nguyên.



Hình 2. Sơ đồ quy trình chế tạo titan kim loại từ xỉ titan thứ cấp bằng phương pháp nhiệt magie.

2.3. Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

Hình thái học được xác định theo phương pháp hiển vi điện tử quét SEM, thành phần hóa học được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Hitachi S-4800. Thành phần pha vật liệu được xác định bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert sử dụng nguồn tia X CuK α với $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA, bước quét 0,1 °/s, góc quét từ 5° - 90°. Phân bố cỡ hạt được xác định bằng phương pháp tán xạ laser thực hiện trên thiết bị đo phân bố cỡ hạt bằng tán xạ laser LA-950V2. Diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp, kích thước lỗ xốp của vật liệu được xác định bằng phương pháp BET trên thiết bị TriStar II Plus. Sử dụng phương pháp xác định khối lượng riêng theo tiêu chuẩn ASTM D1895A để xác định khối lượng riêng đồ khối của vật liệu.

Hiệu suất hoàn nguyên titan được tính theo công thức:

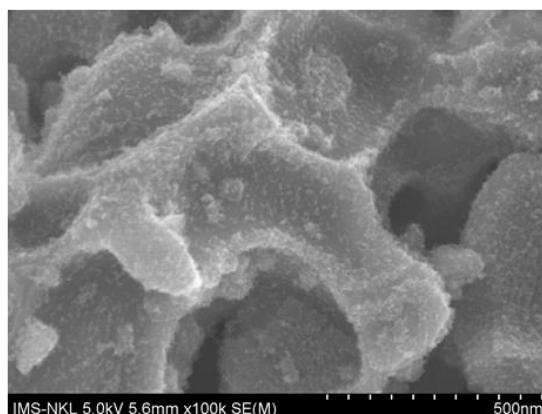
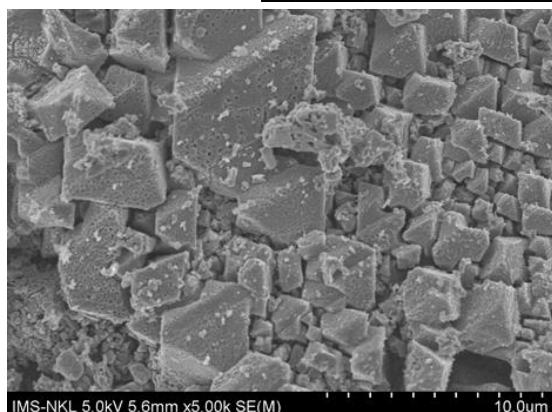
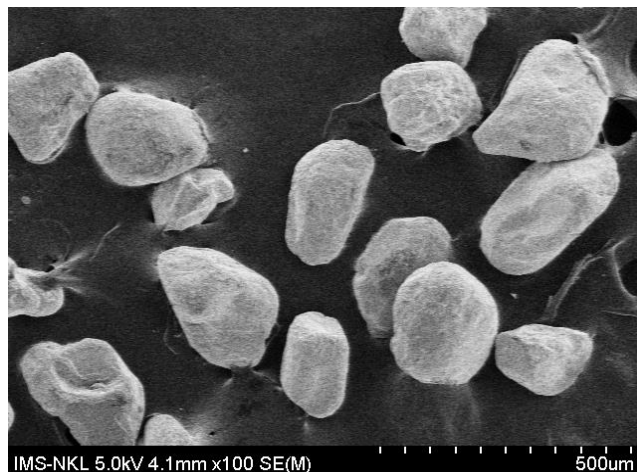
$$H = \frac{m_s}{m_t} \cdot 100\% \quad (1)$$

Trong đó, m_t là khối lượng titan trong nguyên liệu hoàn nguyên, m_s là khối lượng titan trong sản phẩm hoàn nguyên.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái học của titan xốp

Hình thái của xỉ titan thứ cấp và sản phẩm sau khử nhiệt magie được quan sát bằng phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) ở các độ phóng đại khác nhau. Hình ảnh được thể hiện ở hình 3 dưới đây.



Hình 3. Ảnh SEM của xỉ titan thứ cấp (trên) và sản phẩm sau khử nhiệt magie (dưới).

Theo hình 3 (trên), xỉ titan có đường kính hạt nằm trong khoảng (100- 300) μm . Sau khi khử nhiệt magie thu được Ti kim loại có hình bát diện không đều với kích thước hạt từ 1 - 10 μm như trong hình 3 (dưới). Bề mặt của các hạt Ti tạo được tương đối xốp. Kết quả này có thể là do xỉ titan được trộn đều với bột Mg, khi phản ứng ở nhiệt độ cao, hơi Mg sẽ khử xỉ titan, dẫn đến sự hình thành titan kim loại có cấu trúc xốp.

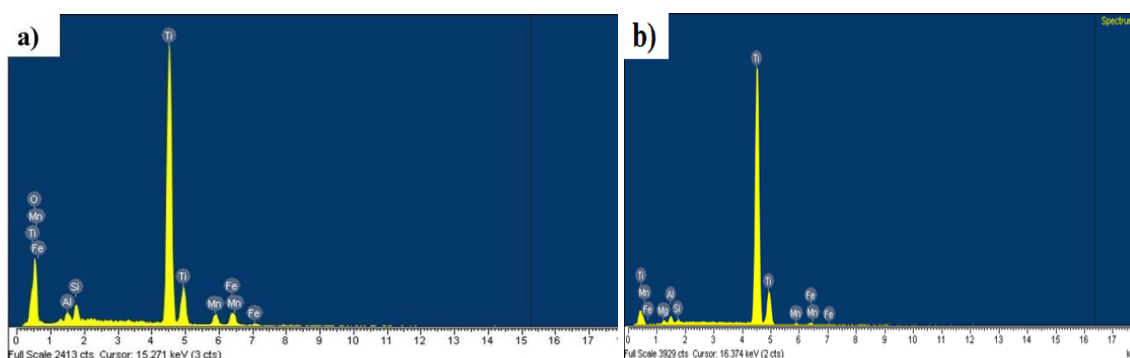
3.2. Thành phần hóa học của titan xốp

Thành phần các nguyên tố trong xỉ titan thứ cấp và sản phẩm sau khử nhiệt magie được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), kết quả thể hiện ở bảng 1 và hình 4.

Bảng 1 và hình 4a chỉ ra rằng xỉ titan có hàm lượng Ti tương đối cao (35,3%), sau đó là Fe (2,83%) và lượng nhỏ Al, Si, Mn. Theo bảng 1 và hình 4b, xỉ titan thứ cấp được xử lý bằng phương pháp nhiệt magie, sau khi lọc rửa sản phẩm thu được có hàm lượng Ti rất cao 94,68%, còn lại là các tạp chất (Mg, Fe, Si, Al, Mn) với hàm lượng rất nhỏ. Đây cũng là các nguyên tố hợp kim hóa được sử dụng trong quá trình nấu luyện hợp kim titan có tác dụng tăng cơ tính và tính bền ăn mòn cho vật liệu. Chính vì thế, trong quá trình chế tạo titan xốp không cần loại bỏ các nguyên tố này. Theo công thức (1) hiệu suất hoàn nguyên titan đạt 79,8%.

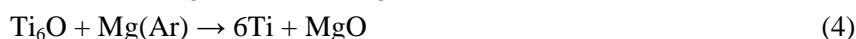
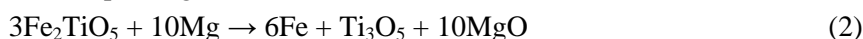
Bảng 1. Thành phần % theo khối lượng trong xỉ titan thứ cấp và sản phẩm sau khử nhiệt magie.

TT	Nguyên tố	Xỉ titan thứ cấp	Sản phẩm sau hoàn nguyên
1	Mg	-	1,10
2	Al	1,11	1,65
3	Si	1,58	0,64
4	Ti	35,30	94,68
5	Mn	1,97	0,92
6	Fe	2,83	1,01
7	O	57,22	-
	Tổng	100,00	100,00

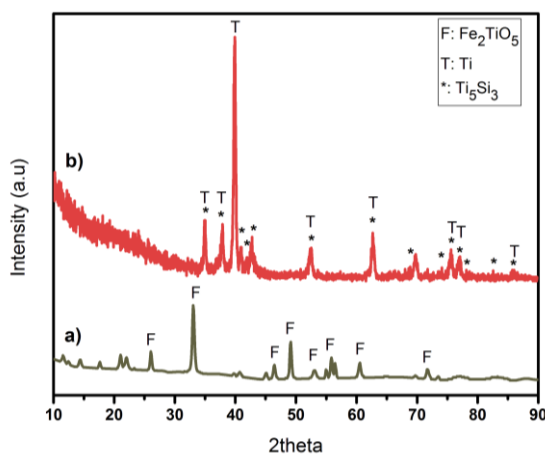


Hình 4. Phổ EDX của xỉ titan thứ cấp (a) và sản phẩm sau khử nhiệt magie (b).

Khác với phương trình phản ứng ở quy trình Kroll [1] đã nêu trên, trong phương pháp khử nhiệt magie, Mg có thể khử được Ti có hóa trị cao về Ti kim loại. Theo [12], Mg có thể khử $FeTiO_3 \rightarrow Fe_2TiO_4 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow Ti$. Căn cứ kết quả thu được từ nghiên cứu, phản ứng hóa học có thể được diễn ra theo các phương trình sau:



3.3. Cấu trúc của titan xốp



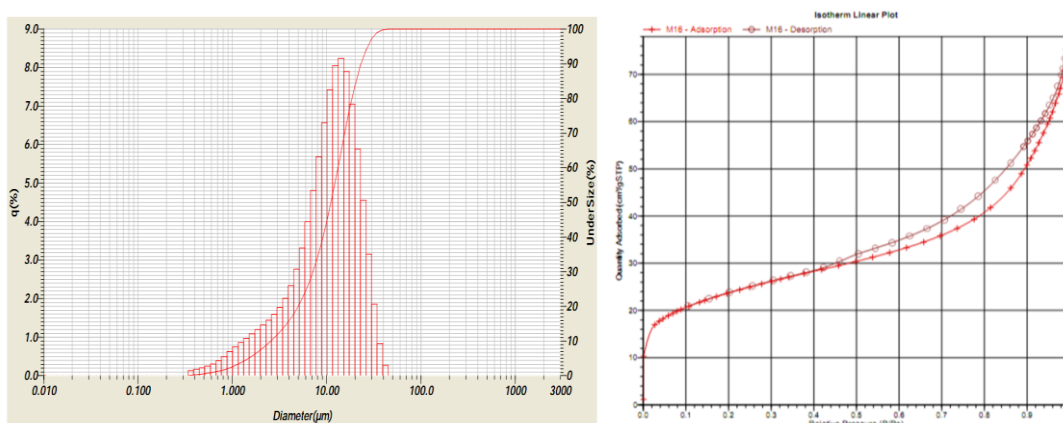
Hình 5. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của xỉ titan thứ cấp (a) và sản phẩm sau khử nhiệt magie (b).

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của xi titan thứ cấp (a) và sản phẩm sau khử nhiệt magie (b) thể hiện ở hình 5 cho thấy trên giản đồ có xuất hiện các peak đặc trưng của pha Fe_2TiO_5 (pseudobrookite). Sau khi được xử lý bằng phương pháp khử nhiệt magie và lọc rửa, xi titan đã chuyển thành pha Ti kim loại, thể hiện rõ ràng trên phổ XRD sản phẩm sau khử nhiệt magie, ngoài ra lẫn ít tạp chất như Ti_5Si_3 (hình 5b). Các peak trên phổ XRD của sản phẩm sau khử nhiệt magie tương ứng với pha Ti và pha Ti_5Si_3 . Như vậy, bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đã chứng minh được sản phẩm thu được có chứa titan kim loại với độ tinh thể khá rõ ràng.

3.4. Tính chất vật lý của titan xốp

Một số đặc trưng vật lý của các mẫu nguyên liệu và sản phẩm của quá trình khử nhiệt magie đã được đánh giá đo đạc. Kết quả đánh giá khối lượng riêng của mẫu xi titan thứ cấp và sản phẩm titan xốp được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM D1895A (phương pháp đo khối) lần lượt là 2,35 và 1,30 g/cm^3 cho thấy khối lượng riêng của titan kim loại giảm gần một nửa so với xi titan thứ cấp.

Kích thước hạt và diện tích bề mặt (độ xốp) của titan kim loại cũng được đánh giá và kết quả được ghi lại ở hình 6 (trái) cho thấy kích thước của hạt titan xốp phân bố không đồng đều, lệch về phía kích thước nhỏ với kích thước hạt trung bình là 11,1 μm . Kết quả này tương đối trùng với kết quả đánh giá kích thước hạt thông qua chụp ảnh SEM. Diện tích bề mặt theo BET của titan xốp có giá trị là 82,179 m^2/g , thể tích lỗ xốp và đường kính mao quản trung bình tính theo phương pháp BJH lần lượt là 0,1 cm^3/g và 6,826 nm cho thấy vật liệu thu được khá xốp với thể tích và đường kính lỗ xốp thuộc phân loại vật liệu có kích thước mao quản nhỏ.



Hình 6. Phân bố cỡ hạt (trái) và đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 (phải) của titan xốp.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo được Ti kim loại từ xi titan thứ cấp của sa khoáng Bình Định bằng phương pháp khử nhiệt magie. Đặc trưng của vật liệu thu được sau khử nhiệt magie được đánh giá bằng các phương pháp: SEM, EDX, XRD. Sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao, có hàm lượng titan lên đến 94,68%, các nguyên tố khác tồn tại trong thành phần đều là các nguyên tố hợp kim hóa có lợi cho sản phẩm ứng dụng như Mg, Fe, Si, Al, Mn với hàm lượng nhỏ, không lẫn tạp chất bất lợi. Hiệu suất thu hồi cao 79,8%, đảm bảo cho quá trình nấu luyện hợp kim tiếp theo. Hạt titan tương đối xốp, có hình bát diện không đều, kích thước hạt phân bố không đồng đều, lệch về phía kích thước nhỏ, kích thước hạt trung bình là 11,1 μm , khối lượng riêng đạt $1,300 \pm 0,013 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được sự hỗ trợ từ đề tài cấp Viện Hóa học-Vật liệu do phòng Vật liệu Vô cơ đảm bảo kinh phí.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Haiyan Zheng, Hiromasa Ito and Toru H. Okabe., "Production of Titanium Powder by the

- Calciothermic Reduction of Titanium Concentrates or Ore Using the Preform Reduction Process*", Materials Transactions, **Vol.** 48, No 8, pp. 2244 – 2251, (2007).
- [2]. Ernesta platacis, imants Kaldre, Ervīns Blumbergs, Linards Goldšteins & Vera Serga, "Titanium production by magnesium thermal reduction in the electroslag process", Scientific Reports 9, Article number: 17566 (2019).
- [3]. Ротач В.Я. "Теория автоматического управления: учебник для вузов". М.: Изд-во МЭИ, 400 с, (2005).
- [4]. Zhang Y, Fang ZZ, Xia Y et al. "Hydrogen assisted magnesiothermic reduction of TiO₂". Chem Eng J 308, p. 299 – 310, (2017).
- [5]. Nersisyan HH, Won HI, Won CW et al. "Direct magnesiothermic reduction of titanium dioxide to titanium powder through combustion synthesis". Chem Eng J 235, p. 67 - 74, (2014).
- [6]. Kan X, Ding J, Zhu H et al. "Low temperature synthesis of nanoscale titanium nitride via molten-salt-mediated magnesiothermic reduction". Powder Technol 315, p. 81 - 86, (2017).
- [7]. Nersisyan HH, Won HI, Won CW et al. "Combustion synthesis of porous titanium microspheres". Mater Chem Phys 141, p. 283 - 288, (2013).
- [8]. Wei Lv, Xuwei Lv, Junyi Xiang, Kai Hu, Shiqing Zhao, Jie Dang, Kexi Han, Bing Song. "Effect of preoxidation on the reduction of ilmenite concentrate powder by hydrogen". International journal of hydrogen energy 44, p. 4031 - 4040, (2019).
- [9]. Rafael Bolivar, Bernd Friedrich. "Magnesiothermic Reduction from Titanium Dioxide to Produce Titanium Powder". Journal of Sustainable Metallurgy, 5, p. 219 - 229, (2019).
- [10]. Oosterhof C, Reitz J, Bolivar RBF. "Potentiale alternativer Herstellungskonzepte für Titanmetall und Titanlegierungen". In: 44. Metallurgische Seminar des Fachausschusses für Metallurgische, p. 131 - 162, (2010).
- [11]. Bolívar R, Friedrich B. "Synthesis of titanium via magnesiothermic reduction of TiO₂ (pigment)". Proc Eur Metall Conf EMC 2009, p. 1235 - 1254, (2009).
- [12]. Vladislav Ria, Hayk Nersisyan,a,b, Suk Cheol Kwona, Jong Hyeon Leea, Hoyoung Suhc, Jin-Gyu Kim. "A thermochemical and experimental study for the conversion of ilmenite sand into fine powders of titanium compounds". Materials Chemistry and Physics 221, p. 1 - 10, (2019).

ABSTRACT

Study on fabrication of metallic Titanium from secondary Titanium slag of Binh Dinh titanium minerals using magnesiothermic reduction method

Titanium and its alloys are used in aviation, marine, medical, chemical and other fields because of their superior properties, such as low density, good corrosion resistance, high strength and biocompatibility. This paper presented a study on the possibility of producing metal titanium from secondary titanium slag by magnesiothermic reduction. The prepared products were characterized using X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and electron microscopy (SEM). The research results show that the magnesiothermic reduction method is capable of producing Ti metal directly from the secondary titanium slag with high recovery efficient. The resulting product is high-purity porous titanium, with a titanium content of up to 94,68% (without unfavourable impurities). The properties of Ti meet the requirements for the production of high-quality titanium alloys.

Keywords: Secondary titanium slag; Titanium; Magnesiothermic; SEM; EDX; XRD.