



NGHIÊN CỨU KHỬ TẠP CHẤT TRONG QUẶNG SẮT BẰNG PHƯƠNG PHÁP NUNG CLORUA HÓA

Trần Văn Được

Trường Đại học Mở - Địa chất

Email: tranvanduoc@humg.edu.vn

TÓM TẮT

Hàm lượng tạp chất trong quặng sắt cao ảnh hưởng lớn tới quá trình luyện gang thép. Để khử bỏ tạp chất đáp ứng yêu cầu nguyên liệu luyện gang lò cao, bài báo trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của chi phí thuốc khử CaCl_2 đến hiệu suất khử tạp chất (S, Pb, Zn, Cu, As) trong quặng sắt bằng phương pháp nung clorua hóa. Kết quả nghiên cứu cho thấy nung ở nhiệt độ 1250°C , trong môi trường oxi hóa với chi phí thuốc khử tối ưu là 9%, đạt được hiệu suất khử S, Pb, Zn, Cu và As lần lượt là 56,42%, 99,68%, 69,78%, 38,46% và 23,91%, viên quặng kết tinh tốt, cấu trúc khoáng vật đặc xít, độ bền cao đạt 2054,5 N/viên.

Từ khóa: quặng vè viên, nung clorua hóa, quặng sắt

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, trữ lượng quặng sắt ngày càng cạn kiệt, chất lượng quặng ngày một nghèo và thành phần quặng phức tạp. Để sử dụng hiệu quả nguồn quặng sắt làm nguyên liệu cho lò cao cần phải qua quá trình tuyển, nung thiêu loại bỏ các tạp chất có hại đáp ứng yêu cầu nguyên liệu cho ngành công nghiệp gang thép.

Trong những năm gần đây đã có nhiều công trình nghiên cứu về xử lý nguồn quặng sắt có thành phần phức tạp làm nguyên liệu cho lò cao [1-5]. Tuy nhiên vấn đề khử lưu huỳnh và các kim loại màu (Cu, As, Zn, Pb) trong quặng sắt bằng phương pháp vè viên ít được đề cập, đặc biệt nghiên cứu sử dụng CaCl_2 làm thuốc khử các kim loại màu trong quá trình vè viên lại càng ít. Do vậy, nghiên cứu khử lưu huỳnh và các kim loại màu bằng phương pháp vè viên sẽ làm sáng tỏ và cung cấp thêm cơ sở dữ liệu thực tế để giải quyết nguồn

quặng sắt có thành phần phức tạp của nước ta hiện nay như quặng sắt Thạch Khê có hàm lượng kẽm vào khoảng 0,07% Zn; quặng tinh sắt manhetit của Nhà máy tuyển đồng Sin Quyền, Lào Cai có hàm lượng lưu huỳnh vào khoảng 2,0 – 5,6% [7, 8].

2. PHƯƠNG PHÁP VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1 Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu được sử dụng cho thí nghiệm là quặng sắt hematit. Quặng hematit có thành phần hóa học như trong Bảng 1. Quặng đầu có hàm lượng tạp chất cao, cỡ hạt thô, 78% cấp -0,074 mm, nếu trực tiếp đưa đi vè viên thì độ bền nén và độ bền rơi của viên quặng sống sẽ giảm và chi phí bentonit tăng, làm giảm chất lượng quặng vè viên. Do vậy, quặng đầu được đưa đi nghiền để có độ mịn nghiền phù hợp với yêu cầu công nghệ vè viên [6].

Bảng 1. Thành phần hóa học quặng sắt

T.Fe	SiO_2	CaO	MgO	As	Pb	TiO_2	Zn	Cu	Na_2O	K_2O	S	P
60,18	2,12	2,63	0,34	0,324	1,709	0,209	1,80	0,01	0,174	0,068	1,48	0,046

2.2 Phương pháp thí nghiệm

Mẫu thí nghiệm được đưa đi nghiền bằng máy nghiền bi (thông số kỹ thuật máy nghiền bi xem Bảng 3), sản phẩm sau nghiền được phối trộn với

một lượng thuốc khử CaCl_2 theo tỷ lệ nhất định (tỷ lệ phối trộn CaCl_2 xem Bảng 4). Vật liệu sau khi được trộn đều sẽ tiến hành vè viên tạo hạt (thông số kỹ thuật máy vè viên xem Bảng 2), viên quặng sống



đạt tiêu chuẩn ($8 \text{ mm} \leq d \leq 16 \text{ mm}$) cho vào lò sấy khô ($t^\circ \approx 150^\circ\text{C}$, thời gian sấy 1 h) và nung trong lò giồng nhằm xác định ảnh hưởng của chi phí thuốc khử CaCl_2 tới hiệu suất khử tạp chất, độ bền nén,

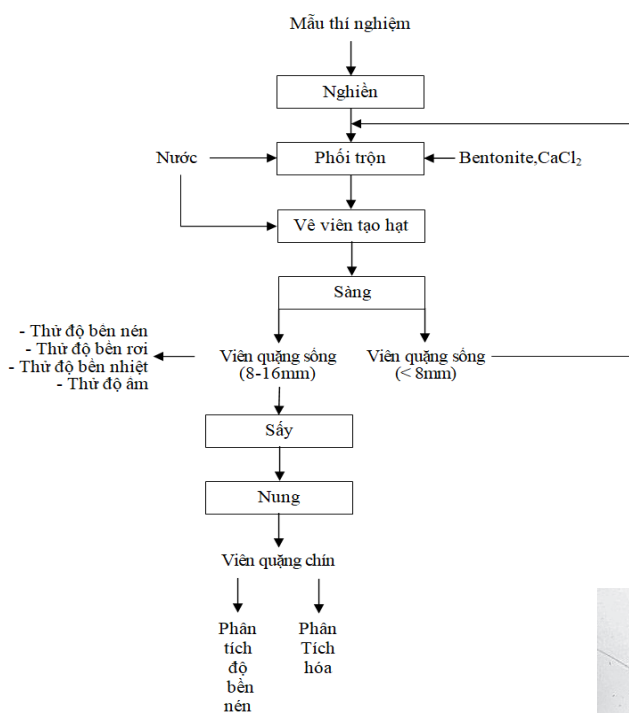
thành phần và cấu trúc khoáng vật của quặng vôi viên. Sơ đồ thí nghiệm như Hình 1, cấu tạo lò nung thể hiện ở Hình 2, chế độ nung thể hiện trong Bảng 4, Hình 3 là hình ảnh máy nghiền bi thí nghiệm.

Bảng 2. Thông số kỹ thuật máy vôi viên

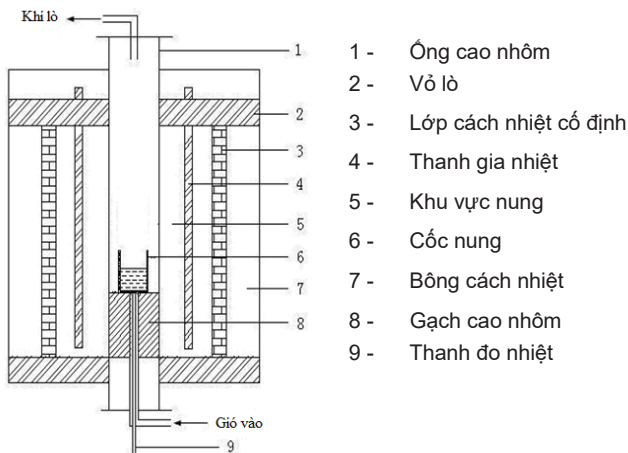
Đường kính đĩa (mm)	Độ cao thành đĩa (mm)	Tốc độ quay (r/min)	Góc nghiêng (độ)
1000	200	40	45

Bảng 3. Thông số kỹ thuật máy nghiền bi

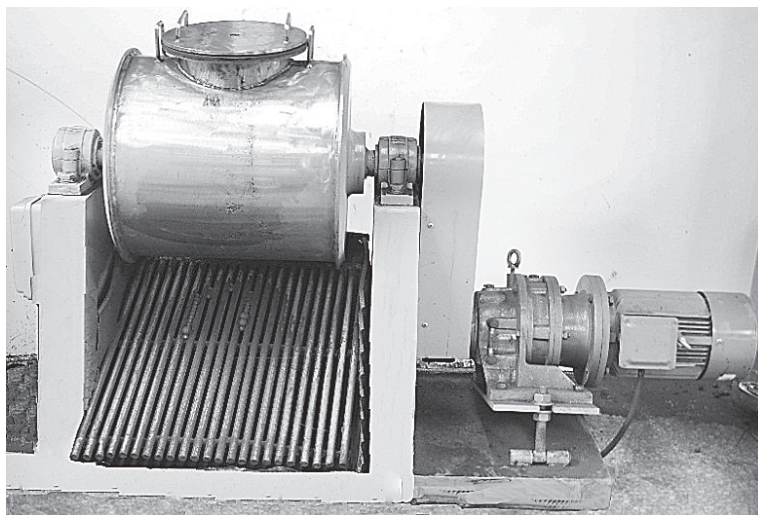
Kích thước	Dung tích	Tốc độ quay	Tỉ lệ bi và vật liệu nghiền
$\Phi 400 \text{ mm} \times 435 \text{ mm}$	50 l	50 r/min	44,08 kg : 3 kg



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm nung vôi viên quặng sắt



Hình 2. Cấu tạo lò giồng



Hình 3. Máy nghiền bi thí nghiệm



Bảng 4. Chế độ nung với điều kiện chi phí thuốc khử khác nhau

TT	Thời gian nâng nhiệt (phút)	Nhiệt độ nung (°C)	Thời gian nung (phút)	Thời gian làm nguội (phút)	Chi phí thuốc khử (%CaCl ₂)
1	45	1250	15	15	0
2					3
3					5
4					7
5					9
6					12

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thí nghiệm nghiền

Mẫu quặng được nghiền bằng máy nghiền bi (tỉ lệ bi và vật liệu nghiền xem Bảng 3). Từ Bảng 5 cho thấy: Thời gian nghiền tăng thì độ mịn nghiền

cũng tăng. Để giảm chi phí nghiền, lựa chọn thời gian nghiền tối ưu là 3 phút, độ mịn nghiền đạt 95,1% cấp -0,074 mm, đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu vê viên. Bảng 6 trình bày kết quả thí nghiệm vê viên.

Bảng 5. Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến độ mịn nghiền

Thời gian nghiền (phút)	0	3	6	9
Cấp hạt -0,074 mm (%)	78,6	95,1	96,8	99,06

Bảng 6. Kết quả thí nghiệm vê viên

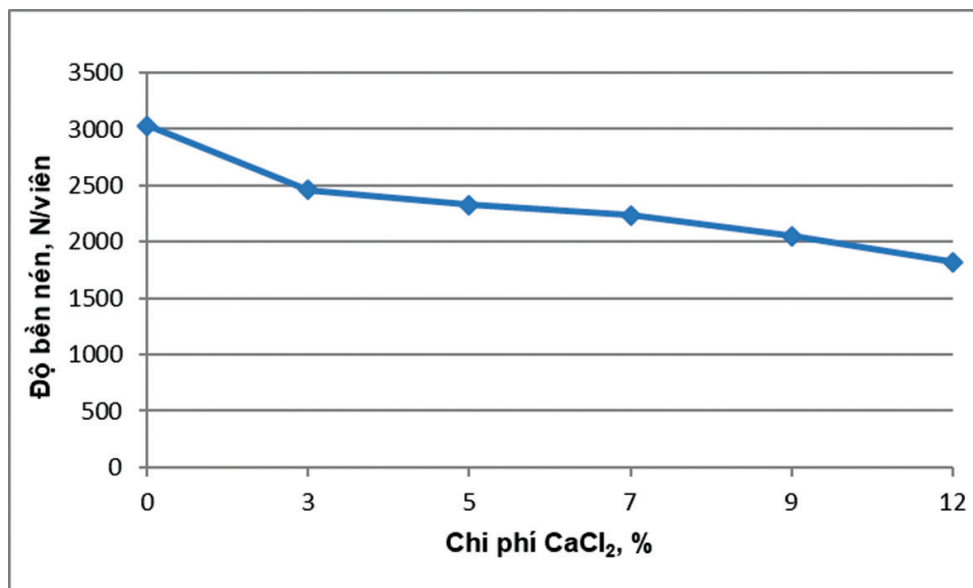
Chỉ tiêu	Viên quặng sống thí nghiệm	Tiêu chuẩn viên quặng sống [6]
Cấp hạt -0,074 mm (%)	95,1	≥ 85
Chi phí bentonit (%)	1,0	≤ 2
Độ bền rơi (lần/0,5 m)	3,9	≥ 3
Độ bền nén (N/viên)	13,29	≥ 10
Độ bền nhiệt (°C)	700	≥ 375
Độ ẩm (%)	14,28	8~10

Sản phẩm viên quặng sống có kích thước 8-16 mm cho vào lò sấy khô ở nhiệt độ 150°C trong khoảng thời gian 1 h để khử nước. Viên quặng sống sau khi sấy khô được đưa vào lò giéng để

nung ở các điều kiện chi phí thuốc khử khác nhau nhằm xác định cấu trúc thành phần khoáng vật của viên quặng chín và tìm ra chi phí thuốc khử tối ưu. Chế độ nung được thể hiện trong Bảng 4.



3.2. Ảnh hưởng của chi phí CaCl_2 đến độ bền viên quặng chín



Hình 4. Ảnh hưởng của chi phí CaCl_2 đến độ bền viên quặng chín

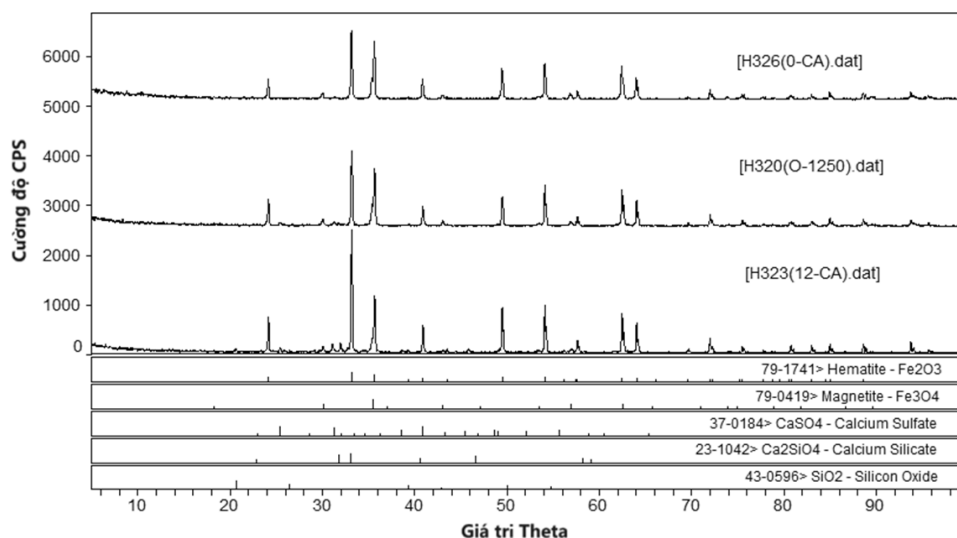
Từ Hình 4 nhận thấy: Với nhiệt độ nung 1250°C , chi phí thuốc khử CaCl_2 tăng thì độ bền nén viên quặng giảm. Khi chi phí thuốc khử CaCl_2 là 0% thì độ bền nén viên quặng đạt 3033,5 N/viên, chi phí thuốc khử CaCl_2 tăng lên 12% thì độ bền nén viên quặng đạt 1824 N/viên. Điều đó cho thấy, trong quá trình nung hợp chất clorua bay hơi nhiều, khiến độ rỗ trong viên quặng lớn, dẫn đến độ bền nén viên quặng giảm.

Phối trộn CaCl_2 trong quá trình nung, thì CaCl_2 sẽ phản ứng với hợp chất sunfua hoặc hợp chất oxit,

tạo ra hợp chất canxi có nhiệt độ nóng chảy thấp, hợp chất này dễ biến thành pha lỏng. Do vậy, hàm lượng CaCl_2 tăng thì hợp chất canxi tăng, pha lỏng cũng tăng, làm cho độ bền nén viên quặng giảm.

3.3. Ảnh hưởng của chi phí CaCl_2 đến thành phần khoáng vật

Từ Hình 5 nhận thấy: Với điều kiện nung 1250°C , khi không có thuốc khử CaCl_2 , khoáng vật chính trong quặng vôi viên là Fe_2O_3 , Fe_3O_4 và SiO_2 . Khi không có CaCl_2 , hàm lượng khoáng vật Fe_3O_4 cao, có thể là do S có trong quặng, ái lực



Hình 5. Ảnh hưởng của chi phí CaCl_2 đến thành phần khoáng vật



của lưu huỳnh với oxy lớn hơn ái lực của sắt với oxy, nên sẽ ưu tiên oxy hóa lưu huỳnh trước, do đó hạn chế oxy hóa Fe_3O_4 . Đồng thời sự thoát ra của khí SO_2 không những ngăn cản oxy khuếch tán vào quặng vôi, mà còn cản trở các hạt quặng kết dính với nhau.

Khi chi phí thuốc khử CaCl_2 là 5%, khoáng vật chính trong quặng vôi viên là Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CaSO_4 và Ca_2SiO_4 . Trong quặng vôi viên xuất hiện khoáng vật mới, SiO_2 gần như không còn, có thể là do trong quá trình nung xảy ra phản ứng giữa các hợp chất CaCl_2 với SO_2 và SiO_2 tạo ra CaSO_4 và Ca_2SiO_4 [xem phản ứng (4)], hợp chất mới được sinh ra, thường rất ổn định ở nhiệt độ nung, tồn tại trong quặng vôi viên.

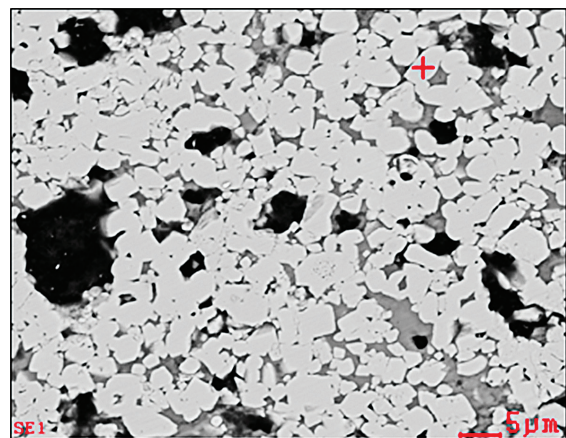
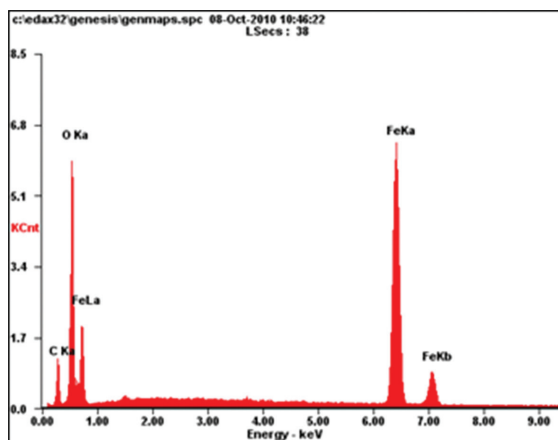
Khi chi phí thuốc khử CaCl_2 là 12%, khoáng vật chính trong quặng vôi viên vẫn là Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CaSO_4 và Ca_2SiO_4 . Nhưng hàm lượng CaSO_4 và

Ca_2SiO_4 tăng lên, nguyên nhân là do chi phí thuốc khử CaCl_2 tăng lên.

3.4. Ảnh hưởng của CaCl_2 đến cấu trúc khoáng vật

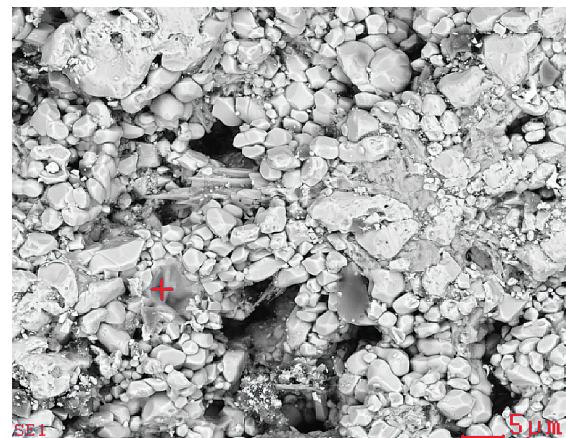
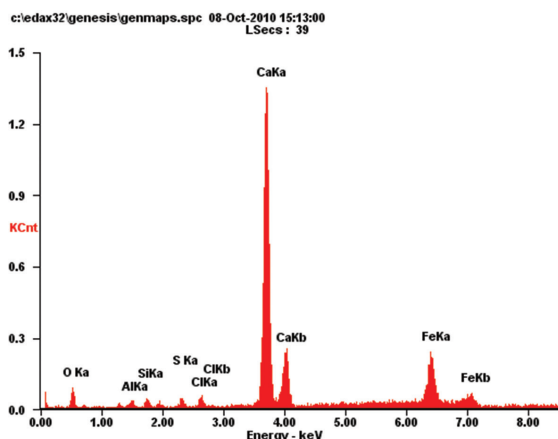
Ở nhiệt độ nung 1250°C , chi phí thuốc khử CaCl_2 là 5%, độ bền nén của viên quặng đạt 2330,6N/viên. Quan sát cấu trúc của viên quặng cho thấy: Fe_2O_3 trong quặng vôi viên, kết tinh tốt, các hạt liên kết với nhau (xem Hình 6), oxy hóa gần như hoàn toàn, liên kết ở trong và ngoài quặng vôi viên cơ bản như nhau, cấu trúc đặc xít, cỡ hạt đồng đều, độ rỗ ít, độ bền cao.

Khi chi phí thuốc khử CaCl_2 là 12%, độ hạt Fe_2O_3 không đồng đều, tồn tại ở dạng lưới, độ rỗ nhiều, khoảng cách giữa các hạt lớn, pha xỉ và pha sắt phân tách không rõ ràng (xem Hình 7), khoáng vật canxi olivin nhiều, có một số vị trí dựa vào pha lỏng để kết rắn, dẫn đến độ bền nén viên quặng giảm.



Hình 6. Cấu trúc khoáng vật khi chi phí thuốc khử CaCl_2 là 5%

Đất đá - Màu nâu; Fe_2O_3 - màu trắng, dạng hạt; lỗ khí - màu đen

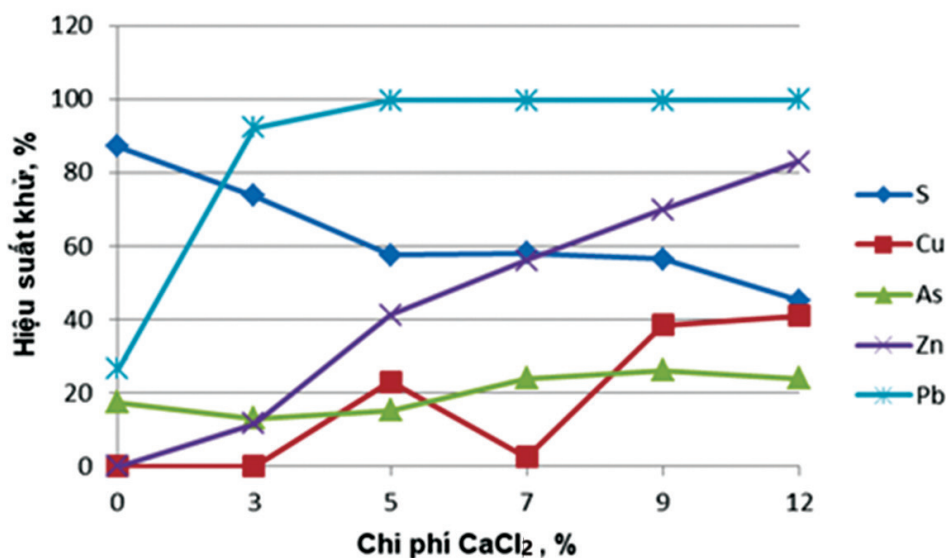


Hình 7. Cấu trúc khoáng vật khi chi phí thuốc khử CaCl_2 là 12%

Đất đá - Màu nâu; Fe_2O_3 - màu trắng, dạng hạt; lỗ khí - màu đen



3.5. Ảnh hưởng của chi phí CaCl_2 đến hiệu suất khử tạp chất



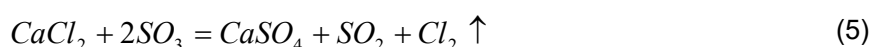
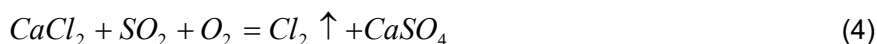
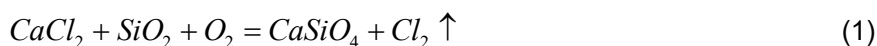
Hình 8. Ảnh hưởng của chi phí CaCl_2 đến hiệu suất khử tạp chất

Từ Hình 8 nhận thấy: Với nhiệt độ nung 1250°C , nung trong môi trường oxy hóa, chi phí thuốc khử tăng thì hiệu suất khử Pb, Zn, Cu và As tăng, nguyên nhân do nung ở nhiệt độ cao và trong môi trường oxy hóa thì CaCl_2 phân giải mãnh liệt (xem phản ứng (1)), bởi vậy chi phí thuốc khử tăng thì nồng độ Cl_2 tăng, thúc đẩy phản ứng (2), (3). Khi không có thuốc khử CaCl_2 , hiệu suất khử Pb, Zn, Cu và As lần lượt là 26,47%, 0%, 0%, 13,04%, chi phí thuốc khử tăng lên 12% CaCl_2 thì hiệu suất khử Pb, Zn, Cu và As đạt 99,75%, 82,97%, 41,03%, 26,09%.

Chi phí thuốc khử tăng, hiệu suất khử S giảm

do khi nhiệt độ tăng cao thì CaCl_2 xảy ra phản ứng với SO_2 tạo thành hợp chất bền vững CaSO_4 (xem phản ứng (4) và (5)), bởi vậy S rất khó phân ly khi nung trong môi trường clorua hóa. Khi không có thuốc khử CaCl_2 thì hiệu suất khử S đạt 87,15%, chi phí thuốc khử tăng lên 12% CaCl_2 thì hiệu suất khử S giảm xuống còn 45,25%.

Để giảm chi phí thuốc khử và tăng hiệu quả quá trình nung, chọn chi phí thuốc khử tối ưu là 9% CaCl_2 , khi đó hiệu suất khử S, Pb, Zn, Cu và As lần lượt là 56,42%, 99,68%, 69,78%, 38,46% và 23,91%.



4. KẾT LUẬN

➤ Mẫu quặng sắt thí nghiệm có thành phần phức tạp, hàm lượng S, Cu, As, Zn, Pb trong quặng cao, không đáp ứng được yêu cầu nguyên liệu luyện gang thép. Do vậy việc giảm hàm lượng

lưu huỳnh và các kim loại màu trước khi đưa vào nấu luyện là cần thiết;

➤ Quá trình nung trong môi trường clorua hóa làm tăng hiệu suất khử Cu, As, Zn và Pb, do làm giảm nhiệt độ bay hơi của các nguyên tố. Nung



trong môi trường clorua hóa làm giảm hiệu suất khử S, do trong quá trình nung tạo ra sản phẩm CaSO_4 bền vững khó phân ly;

➢ Quá trình nung ở nhiệt độ 1250°C , chi phí thuốc khử 9% CaCl_2 , nung trong môi trường oxy hóa cho hiệu suất khử S, Pb, Zn, Cu và As lần lượt

là 56,42%, 99,68%, 69,78%, 38,46% và 23,91%;

➢ Quặng về viên thu được có hàm lượng lưu huỳnh và các kim loại màu thấp, cấu trúc khoáng vật đặc xít, độ bền nén viên quặng đạt 2054,5 N/viên, đáp ứng yêu cầu nguyên liệu cho nhà máy luyện gang thép □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bai Guohua, Zhou Xiao qing (2009). 硫酸渣配加磁铁矿制备氧化球团试验研究. 钢铁, 44(7): 7-9
2. Chen Dong, Zhu Deqing (2015) 等人。硫铁矿渣的预还原球团的影响. 中南大学简报, 22:4154-4161.
3. Cao Mingming (2013). 等人硫酸渣含碳球团高温焙烧试验研究. 烧结球团, 38.No1
4. Chen Wenda, Zhai Dacheng, Li Hang (2011). Study on Balling Properties of Pyrite Cinder. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), Vol.36 No.1 Feb.
5. Nurcan Tugrul, Emek Moroydor Derun, Mehmet Piskin (2007). Utilization of pyrite ash wastes by pelletization process[J]. Powder Technology, (176): 72 ~ 76
6. Zhang Yimei (2002). 球团理论与工艺. 北京工业出版社, 55-69, 230
7. [Http://www.vusta.vn/vi/news/Thong-tin-Su-kien-Thanh-tuu-KH-CN/Van-de-kem-trong-quang-sat-mo-Thach-Khe-16251.html](http://www.vusta.vn/vi/news/Thong-tin-Su-kien-Thanh-tuu-KH-CN/Van-de-kem-trong-quang-sat-mo-Thach-Khe-16251.html)
8. Công ty Cổ phần Gang thép Lào Cai (2010), Hồ sơ mời thầu gói EPC nhà máy sản xuất gang thép.

RESEARCH ON REDUCTION IMPURITIES IN THE IRON ORE BY CHLORIDIFICATION ROASTING

Tran Van Duoc
Hanoi University of Mining and Geology

ABSTRACT

High impurity levels significantly impact iron ore smelting. In order to reduce impurities to meet the requirements for raw materials in blast furnace iron production, this study investigates the efficiency of impurity reduction using chloridification roasting. Several laboratory experiments were conducted to analyze the effects of reducing agent dosage on impurity reduction from iron ores. The study determined an optimal roasting temperature of approximately 1250°C , with oxygen as the roasting medium. The recommended reducing agent dosage was approximately 9%. Specifically, the reduction efficiencies for sulfur (S), lead (Pb), zinc (Zn), copper (Cu), and arsenic (As) were found to be 56.42%, 99.68%, 69.78%, 38.46%, and 23.91%, respectively. Additionally, the ore pellets exhibited good crystallization, a dense mineral structure, and a compressive strength of 2054.5 N per ore pellet.

KEYWORDS: pelletisation, chlorination roasting, iron ore

Ngày nhận bài: 30/4/2024;

Ngày gửi phản biện 02/5/2024;

Ngày nhận phản biện: 28/5/2024;

Ngày chấp nhận đăng: 03/6/2024.

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.