

Nghiên cứu tổng hợp TiO_2 từ tinh quặng Ilmenit bằng phương pháp kiềm nóng chảy

Synthesis of TiO_2 from Ilmenite ore using the molten salt method

LÊ THỊ VÂN ANH^{1,2*}, TRẦN VŨ ĐIỂM NGỌC², NGUYỄN THỊ THẢO²

¹ Viện Khoa học và Công nghệ Mô - Luyện kim, 79 An Trạch, Đống Đa, Hà Nội

² Viện Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, số 01 Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: vananh300398@gmail.com

Ngày nhận bài: 2/2/2023, Ngày duyệt đăng: 16/3/2023

TÓM TẮT

Đã nghiên cứu tổng hợp TiO_2 từ tinh quặng ilmenit (chứa 80,48 % TiO_2 ; 9,65 % SiO_2 ; 4,84 % ZrO_2 ; 1,36 % Fe_2O_3, \dots) bằng phương pháp kiềm nóng chảy. Tinh quặng Ilmenit được khảo sát trong quá trình thiêu kiềm với các chế độ: tỉ lệ $NaOH/ilmenit$ (0,9 - 1,2), nhiệt độ (500 - 650 °C) trong 60 phút. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất thiêu đạt kết quả cao nhất là 95 % khi tỉ lệ $NaOH/ilmenit$ là 1,1/1,0 ở nhiệt độ 550 °C trong 60 phút. Thiêu phẩm sau đó được hòa tách trong nước tạo thành H_2TiO_3 và một số tạp chất hòa tan vào nước được loại bỏ các chất tan. Hợp chất rắn tiếp tục được hòa tách trong axit HCl và khảo sát ở các chế độ như: nồng độ axit (10 - 25 %), nhiệt độ (25 - 80 °C), thời gian (45 - 90 phút). Hòa tách trong axit HCl có nồng độ 20 % ở nhiệt độ 60 °C trong thời gian 60 phút đạt hiệu suất tối đa là 97 %. Kết thúc quá trình, dung dịch hòa tách được thủy phân ở 100 °C thu được kết tủa $TiO(OH)_2$, kết tủa được nung ở 900 °C trong 120 phút, sản phẩm đạt 92 % TiO_2 .

Từ khoá: tinh quặng ilmenit, titan đioxit, kiềm nóng chảy.

ABSTRACT

In this study, the titanium dioxide was synthesized from ilmenite ore concentrate (containing 80,48 % TiO_2 ; 9,65 % SiO_2 ; 4,84 % ZrO_2 ; 1,36 % Fe_2O_3, \dots) using the molten alkali method. The alkali roasting process was investigated under various conditions: $NaOH/ilmenite$ mass ratio (0.9 - 1.2), reaction temperature from 500 to 650 °C for 60 minutes. These experimental results showed that the highest roasting efficiency was 95 % when $NaOH/ilmenite$ ratio was 1,1/1,0 at a temperature of 550 °C for 60 minutes. The roasted product was then leached in water to form H_2TiO_3 solid and remove soluble impurities. The solid was further leached in HCl acid under different conditions: acid concentration (10 - 25 %), temperature (25 - 80 °C), time (45 - 90 minutes). The highest leaching efficiency of 97 % was achieved under the condition of 20 % acid concentration at a temperature of 60 °C for 60 minutes. At the end of the process, the leached solution was hydrolyzed at 100 °C, resulting in a precipitate that was calcined at 900 °C for 120 minutes, producing a product with 92 % TiO_2 .

Keywords: ilmenite, titan dioxide, molten alkali method.

1. MỞ ĐẦU

Sắc tố titan đioxit (TiO_2) không độc, bền màu, bền nhiệt, bền hóa học và có độ phản chiếu cao. Sắc tố TiO_2 là sản phẩm rất quan

trọng trong công nghiệp như: sơn phủ, giấy, nhựa, ... Theo thống kê, trên 95 % lượng quặng chứa titan dùng cho sản xuất TiO_2 , sản xuất titan kim loại và các hợp chất khác [1,2]. Việt

Nam có trữ lượng lớn quặng titan (khoảng 650 triệu tấn khoáng vật titan có ích), chủ yếu là dưới dạng ilmenit sa khoáng ven biển. Hiện nay, tình hình chế biến quặng titan ở nước ta mới chỉ dừng lại ở khâu làm giàu quặng và có một số cơ sở luyện xỉ titan với hàm lượng TiO_2 khoảng trên 80 %. Hàng năm, nước ta vẫn đang phải nhập khẩu tới hàng ngàn tấn sắc tố TiO_2 [3]. Cho đến nay, sắc tố TiO_2 được sản xuất quy mô công nghiệp bằng hai phương pháp sunfat hoặc clorua [1,3]. Quy trình công nghệ và thiết bị chế tạo pigment bằng hai phương pháp này khá phức tạp, không phù hợp với nguyên liệu chứa hàm lượng titan thấp (nghèo titan) như tinh quặng Ti và xỉ titan. Hơn một thập kỷ gần đây, ngoài hai phương pháp nêu trên, các nhà luyện kim thế giới đã và đang nghiên cứu một số phương pháp mới, trong đó có phương pháp kiềm nóng chảy [4-13]. Phương pháp kiềm nóng chảy được nghiên cứu rộng rãi với nguyên liệu chủ yếu là xỉ titan với hàm lượng $\text{TiO}_2 \approx 80\%$. Tuy nhiên gần đây, một số nhà nghiên cứu trên thế giới đã nghiên cứu quá trình này bằng cách sử dụng trực tiếp tinh quặng Ilmenit với hàm lượng $\text{TiO}_2 < 60\text{ wt.}\%$ để tổng hợp TiO_2 [11,13]. Xuất phát từ thực tế trên, bài viết này đề cập đến hướng nghiên cứu tổng hợp TiO_2 từ tinh quặng ilmenit (chứa 80,48 % TiO_2 ; 9,65 % SiO_2 ; 4,84 % ZrO_2 ; 1,36 % Fe_2O_3 ,...) bằng phương pháp kiềm nóng chảy sẽ thu được titan dioxit chất lượng cao từ nguyên liệu là tinh quặng ilmenit.

2. THỰC NGHIỆM

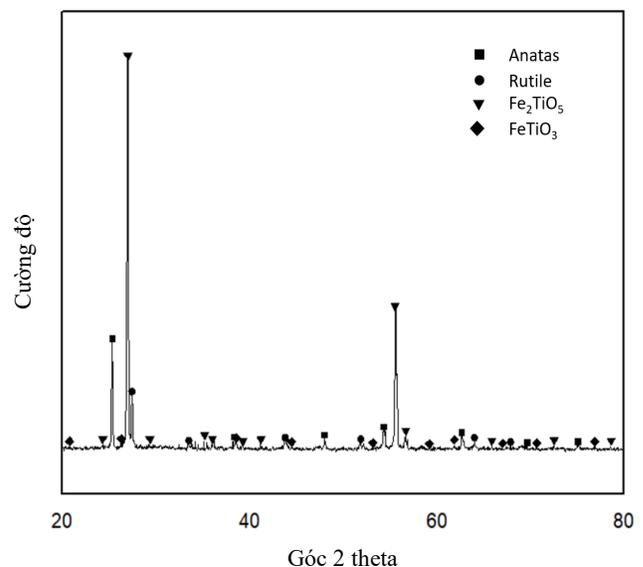
2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu được sử dụng để nghiên cứu là tinh quặng ilmenit (hình 1), kết quả phân tích

nhieu xạ Ronghen (hình 2) cho thấy thành phần khoáng vật của tinh quặng là Fe_2TiO_5 , FeTiO_3 , rutin và anatas. Thành phần hóa học của tinh quặng ilmenit được đánh giá qua kết quả phân tích huỳnh quang tia X (XRF) (bảng 1), hàm lượng 80,48 % TiO_2 ; 9,65 % SiO_2 ; 4,84 % ZrO_2 và một số hợp chất khác, trong đó có 1,36 % Fe_2O_3 , phần lớn sắt đã được loại bỏ sau khi tuyển từ quặng ilmenit.



Hình 1. Tinh quặng ilmenit



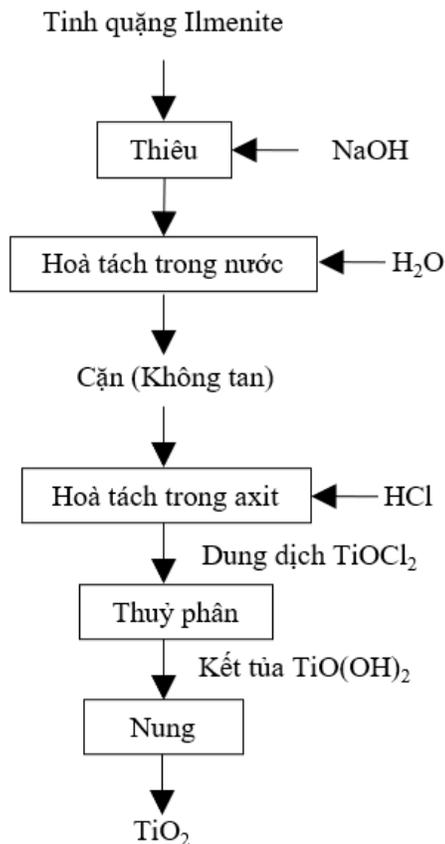
Hình 2. Biểu đồ nhiễu xạ Ronghen của tinh quặng ilmenit

Bảng 1. Thành phần hóa học tinh quặng ilmenit

Thành phần	TiO ₂	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	Khác
Hàm lượng (wt.%)	80,48	9,65	4,84	2,44	1,78	1,36	1,89

2.2. Quy trình thực nghiệm

Quy trình thực nghiệm được cho trên như hình 3.



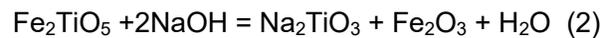
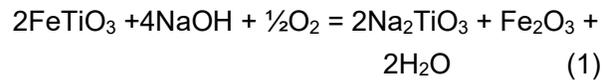
Hình 3. Sơ đồ thực nghiệm

Quá trình thiêu được thực hiện như sau:

Tinh quặng ilmenit trộn đều với NaOH theo tính toán. Phối liệu được cho vào cốc niken và nung trong lò buồng để thực hiện quá trình phân hủy tinh quặng ilmenit.

Mục đích của quá trình thiêu tinh quặng ilmenit trong NaOH là chuyển TiO₂ thành Na₂TiO₃ theo

phản ứng 1-3 và một số ôxit tạp về dạng các muối tan [6].



Hiệu suất thiêu tinh quặng ilmenit là đại lượng đánh giá lượng titan phân hủy từ tinh quặng ban đầu và được tính bằng công thức:

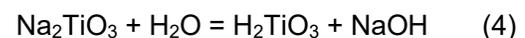
$$\eta (\%) = (\text{Hàm lượng titan sau khi thiêu } (\text{Na}_2\text{TiO}_3) / \text{Hàm lượng titan trong tinh quặng Ilmenit}) \times 100 \%$$

Quá trình thiêu phân hủy được nghiên cứu khảo sát các yếu tố nhiệt độ, tỷ lệ khối lượng NaOH/ilmenit như sau:

- Tỷ lệ khối lượng NaOH/ilmenit: 0,9; 1,0; 1,1; 1,2.
- Thời gian (phút): 60 phút
- Nhiệt độ (°C): 500; 550; 600; 650.

Sản phẩm sau thiêu được hòa tách trong nước ở 60 °C, tỷ lệ L/R (thể tích, ml/khối lượng, g): 10/1 trong 15 phút.

Na₂TiO₃ được hòa tách trong dung môi nước tạo thành H₂TiO₃ (rắn) theo phản ứng 4, một số tạp chất (Mn, Al, Si, ...) hòa tan vào nước được loại bỏ sau quá trình lọc, rửa [5,10]:



Sản phẩm rắn tiếp tục được hòa tách trong dung dịch axit HCl theo phản ứng 5:



Các thông số khảo sát trong quá trình này là nhiệt độ, thời gian và nồng độ axit. Các chế độ được lựa chọn là:

- Nhiệt độ (°C): 25; 40; 60; 80.
- Tỷ lệ L/R: 10/1.
- Nồng độ axit HCl (%): 10; 15; 20; 25.
- Thời gian (phút): 45; 60; 75; 90.

Hiệu suất hoà tách được tính bằng công thức sau:

$$\eta (\%) = (\text{Lượng titan tan vào dung dịch} / \text{Lượng titan trước khi hoà tách}) \times 100 \%$$

Dung dịch sau hòa tách đem thủy phân ở 100 °C thu được kết tủa $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Sau đó, kết tủa $\text{TiO}(\text{OH})_2$ được nung ở 900 °C trong 2 giờ thu được sản phẩm TiO_2 .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

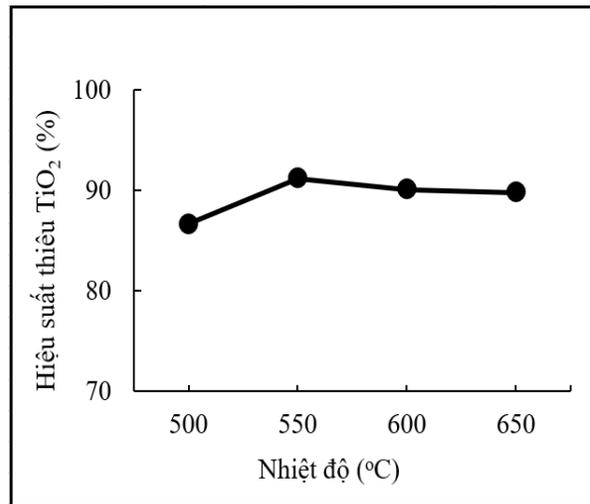
3.1. Quá trình thiêu tinh quặng ilmenit trong NaOH

Để lựa chọn chế độ thiêu phù hợp, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình như: tỷ lệ khối lượng NaOH/ilmenit, nhiệt độ thiêu đã được khảo sát.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất thiêu ilmenit trong NaOH đã được trình bày ở bảng 2 và hình 4. Qua đó, nhận thấy khi nhiệt độ thiêu tăng từ 500 lên 550 °C thì hiệu suất thiêu TiO_2 cũng tăng (từ 87 lên 91 %) do sự chảy loãng của NaOH. Tuy nhiên, trên 550 °C thì hiệu suất thiêu TiO_2 thay đổi không đáng kể, có xu hướng giảm nhẹ khi tăng nhiệt độ đến 600 °C (90 %). Điều này có thể là do khi thiêu ở nhiệt độ quá cao thì sản phẩm sẽ bị đóng rắn làm cho khả năng phản ứng bị giảm, gây khó khăn cho quá trình hòa tách tiếp theo [4,10,12].

Bảng 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất thiêu TiO_2

STT	Nhiệt độ (°C)	η (%)
1	500	87
2	550	91
3	600	90
4	650	90

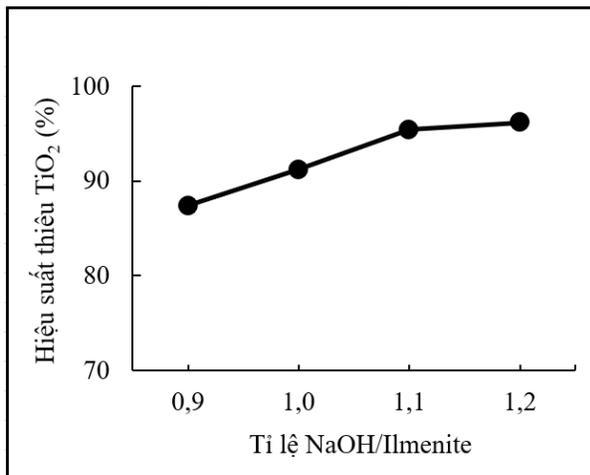


Hình 4 Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu đến hiệu suất thiêu TiO_2

Ảnh hưởng của tỷ lệ NaOH/ilmenit theo khối lượng đến hiệu suất thiêu đã được trình bày ở bảng 3 và hình 5. Kết quả thực nghiệm cho thấy, tăng tỷ lệ NaOH/ilmenit từ 0,9 đến 1,1 thì hiệu suất thiêu TiO_2 tăng nhanh từ 87 lên 95 % và tăng không đáng kể ở tỷ lệ 1,2. Tăng lượng kiềm sẽ làm tăng khả năng phản ứng, tuy nhiên tăng chi phí tiêu hao nguyên liệu và xử lý môi trường [12]. Như vậy, tỷ lệ khối lượng NaOH/ilmenit 1,1/1,0 được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ NaOH/ilmenit đến hiệu suất thiêu TiO_2

STT	NaOH/ilmenit	η (%)
1	0,9	87
2	1,0	91
3	1,1	95
4	1,2	96



Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ NaOH/ilmenit đến hiệu suất thiêu TiO_2

Như vậy, chế độ phân hủy được lựa chọn cho quá trình hoà tách là:

- Nhiệt độ: 550 °C
- Thời gian: 60 phút
- Tỷ lệ NaOH/ilmenit: 1.1/1.0

3.2. Quá trình hoà tách trong axit HCl

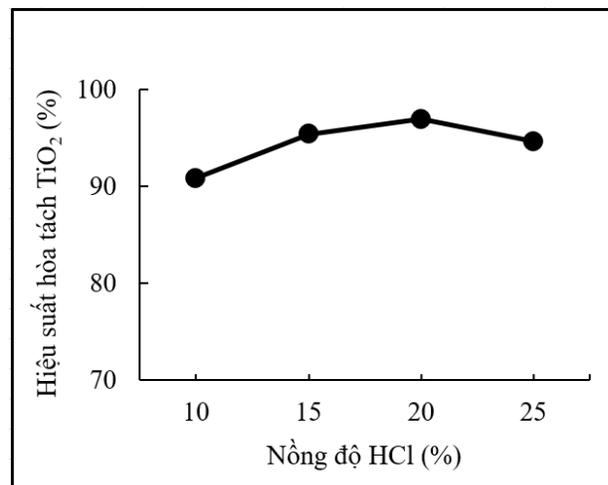
Quá trình hoà tách được khảo sát bởi ảnh hưởng của các yếu tố: nồng độ HCl, thời gian, nhiệt độ.

Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl đến hiệu suất hoà tách TiO_2 đã được trình bày ở bảng 4 và hình 6. Kết quả cho thấy, hiệu suất hoà tách TiO_2 tăng từ 91 lên 97 % khi tăng nồng độ axit

HCl từ 10 lên 20 %. Trong quá trình thực nghiệm, khi tăng nồng độ HCl đã xảy ra quá trình thủy phân nên làm giảm hàm lượng TiO_2 trong dung dịch do các tạp chất khác dễ bị hòa tan vào dung dịch gây khó khăn cho quá trình thủy phân. Mặt khác, nồng độ axit cao dẫn đến nguy cơ ăn mòn thiết bị, giảm tuổi thọ của thiết bị. Vì vậy, nồng độ axit HCl 20 % được chọn cho quá trình nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến hiệu suất hòa tách TiO_2

STT	$C_{M\ HCl}$ (%)	η (%)
1	10	91
2	15	95
3	20	97
4	25	95



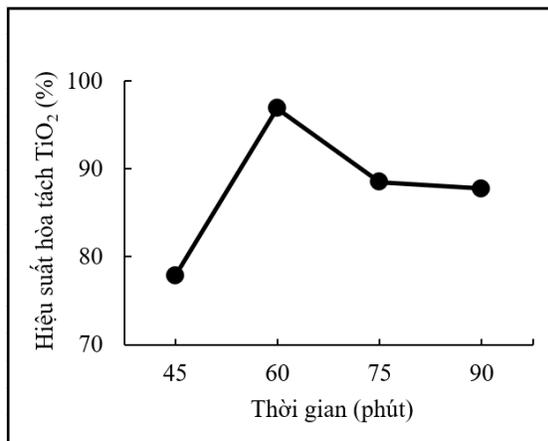
Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl đến hiệu suất hòa tách TiO_2

Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hoà tách TiO_2 đã được trình bày ở bảng 5 và hình 7. Kết quả cho thấy hiệu suất TiO_2 tăng nhanh khi thời gian từ 45 đến 60 phút. Nhưng nếu kéo dài thời gian hoà tách (trên 60 phút) thì hiệu suất hoà tách giảm, hàm lượng titan trong dung dịch hoà

tách thấp có thể xảy ra hiện tượng thủy phân TiO₂, kết tủa titan đi vào cặn gây ra hiệu suất lại giảm. Nhờ vậy thời gian hòa tách 60 phút được chọn.

Bảng 5. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách TiO₂

STT	Thời gian (phút)	η (%)
1	45	78
2	60	97
3	75	89
4	90	88



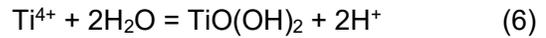
Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian hòa tách đến hiệu suất hòa tách TiO₂

Như vậy, chế độ hoà tách phù hợp là:

- Nhiệt độ: 60 °C
- Thời gian: 60 phút
- Nồng độ axit HCl: 20 %
- Tỷ lệ L/R: 10/1

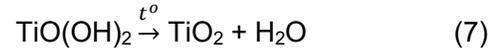
3.3. Quá trình thủy phân

Sản phẩm của quá trình hòa tách là TiOCl₂ được thủy phân ở nhiệt độ 100 °C tạo kết tủa TiO(OH)₂. Sản phẩm được nung tạo TiO₂.



3.4. Nung tạo TiO₂

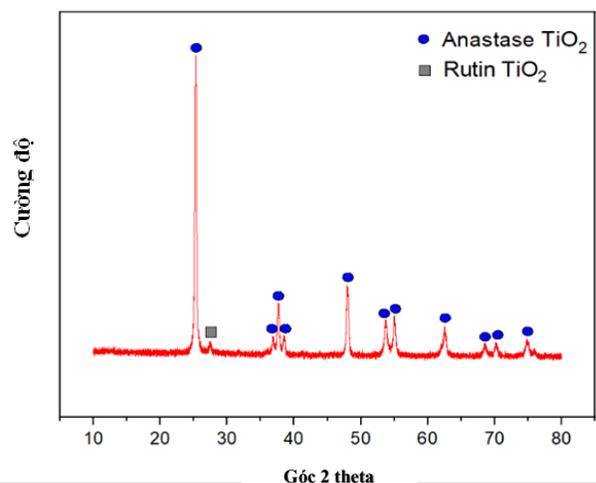
Kết tủa TiO(OH)₂ được nung ở nhiệt độ 900 °C trong 2 giờ theo phản ứng:



Sản phẩm của quá trình nung TiO₂ được phân tích thành phần hóa học bằng thiết bị phân tích huỳnh quang Rơnghen cho thấy sản phẩm thu được chứa 92% TiO₂ (bảng 6). Thành phần pha xác định bởi nhiễu xạ Rơnghen cho thấy sản phẩm TiO₂ có cấu trúc dạng anatase và rutile (hình 8).

Bảng 6. Thành phần hóa học sản phẩm TiO₂

Thành phần	Hàm lượng (%)
TiO ₂	92,38
ZrO ₂	4,21
SiO ₂	2,72
K ₂ O	0,30
Fe ₂ O ₃	0,10
Nb ₂ O ₃	0,29



Hình 8. Giải đồ nhiễu xạ Rơnghen sản phẩm TiO₂

4. KẾT LUẬN

Titan đioxit được tổng hợp từ quặng ilmenit bằng phương pháp kiềm nóng chảy NaOH. Tinh quặng được thiêu với NaOH ở nhiệt độ 550 °C trong thời gian 60 phút và tỷ lệ NaOH/ilmenit 1,1/1,0; hiệu suất thu hồi 95 %. Chế độ hòa tách axit HCl 20 % ở nhiệt độ 60 °C, thời gian 60 phút đạt hiệu suất hòa tách cao nhất. Sản phẩm TiO₂ sau khi nung có độ sạch 92 %. Kết quả nghiên cứu cho thấy tinh quặng Ilmenit ở Việt Nam có thể sử dụng để điều chế TiO₂ có độ tinh khiết cao và sẽ được tiếp tục nghiên cứu để xác định các thông số tối ưu nhất trong thời gian tới.

TÀI LIỆU TRÍCH DẪN

1. W. Zhang, Z. Zhu, C.Y. Cheng; *A literature review of titanium metallurgical processes, Hydrometallurgy*, 2011, R177–188.
2. M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. G. Tenorio, F.Vaca; *A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment, Materials Sciences and Applications*, 2014, P.441-458.
3. Trương N. Thận, Dương N. Bình, Nguyễn T. Thảo, Trần V.D. Ngọc; *Cơ sở lựa chọn phương pháp chế tạo sắc tố TiO₂, Kỹ yếu Hội nghị luyện kim và công nghệ vật liệu tiến tiến – sự phát triển bền vững của nền công nghiệp*, Hà Nội, 2016, tr.172-177.
4. Yan-fang Han, Ti-chang Sun, Tao Qi, Li-na Wang, and Jing-kui Qu; *Preparation of titanium dioxide from titania-rich slag by molten NaOH method, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, P. 205–211.
5. Scott Middlemas, Z.Zak Fang, Peng Fan, *A new method for production of titanium dioxide pigment, Hydrometallurgy*, 2013, P. 131-132.
6. Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi; Jianchong Wang, Lina Wang; *A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching, Journal of Hazardous Materials*, 2013, P. 244-245.
7. Yongjie Zhang, Tao Qi, Yi Zhang, *A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag, Hydrometallurgy*, 2009, P. 96.
8. T.A. Lasheen, *Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite, Hydrometallurgy*, 2008, P. 124-128.
9. J.E. Mulyono, S. Soepriyanto; *Synthesis and Characterization of TiO₂ from Ilmenite by Caustic Fusion Process for Photocatalytic Application, AIP Conference Proceedings* **1805**, p. 030010..
10. Nguyen T. Thao, Duong N. Binh, Tran V. D. Ngọc; *A study on hydrolysis processing for TiO₂ pigment using molten NaOH method, Tạp chí Khoa học và công nghệ kim loại*, 90, 2020, P.7-11.
11. Arao J. Manhique, Walter W. Focke, Carvalho Madivate, *Titania recovery from low-grade titaniferrous minerals, Hydrometallurgy*, 109, 2011, p 230–236.

12. W. Dong, Chu J. long, Li Jie, Qi Tao, Wang Weijing; *Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method*, *Powder Technology*, 232, 2012, p.99–105.
13. S. Sanchez-Segado, A. Lahiri, A. Jha; *Alkali roasting of bomar ilmenite: rare earths recovery and physico-chemical changes*, *Open Chem.*, 2015, 13: p. 270–278.