

Nghiên cứu chế tạo TiO_2 từ quặng ilmenit bằng phương pháp hydrosunfat

Trần Văn Chính*, Nguyễn Thị Hoài Phương

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

Ngày nhận bài 21/12/2016, ngày chuyển phản biện 23/12/2016, ngày nhận phản biện 9/1/2017, ngày chấp nhận đăng 16/1/2017

Ilmenit là một khoáng vật quan trọng có giá trị kinh tế, nó được sử dụng để chế tạo kim loại titan, bột màu titan dioxit và vật liệu xúc tác quang. Bài báo trình bày phương pháp mới điều chế pigmen TiO_2 từ quặng ilmenit. Phương pháp này bao gồm các giai đoạn: nung quặng ilmenit với kali hydrosunfat; hòa tan sản phẩm nung bằng dung dịch H_2SO_4 ; thủy phân dung dịch và nung sản phẩm. Nghiên cứu về sự ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng, kích thước hạt, tỷ lệ khối lượng $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$, nồng độ axit sunfuric cho thấy, điều kiện tối ưu của phản ứng là ở 600°C trong 2 giờ, tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4 = 1:7$, nồng độ axit sunfuric 5-7%.

Từ khóa: ilmenit, pigmen, titan dioxit, vật liệu.

Chỉ số phân loại: 1.4

Study on manufacturing TiO_2 from ilmenite ore by hydrogen sulfate method

Summary

Ilmenite (FeTiO_3) is an economically important mineral, used as the source of making titanium metal, titanium dioxide (TiO_2) pigment, and photocatalysts. In this study, a novel process for producing TiO_2 pigment from ilmenite is presented. This process includes the burning of ilmenite with potassium hydrogen sulfate (KHSO_4), dissolution of the burnt product in acid (H_2SO_4), hydrolysis, and calcination. The significant effects of reaction temperature, particle size, and potassium hydrogen sulfate-to-ilmenite mass ratio were studied. The optimum conditions were found to be 2 hours at 600°C ; using $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$ mass ratio of 1:7; and 5-7% sulfuric acid solution.

Keywords: ilmenite, material, pigment, titanium dioxide.

Classification number: 1.4

Mở đầu

Titan dioxit (TiO_2) là một trong những vật liệu được sử dụng nhiều nhất trong ngành công nghiệp hóa chất, có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Bột màu TiO_2 có khả năng chịu được sự thay đổi khắc nghiệt của khí hậu, không có độc tính, rất bền màu và bền hóa học, có độ phản chiếu cao, nên được sử dụng rộng rãi trong ngành sơn, công nghiệp giấy, nhuộm, in màu, làm xúc tác quang xử lý môi trường, kem chống nắng, vật liệu kháng khuẩn, điện tử... [1-3].

Trong tự nhiên, titan không tồn tại ở dạng kim loại nguyên chất, nó kết hợp với oxy và các nguyên tố khác tạo thành các khoáng vật. Hiện có khoảng hơn 60 loại khoáng có chứa titan với hàm lượng khác nhau. Phổ biến nhất là titan tồn tại trong quặng ilmenit (FeTiO_3), rutil (TiO_2), perovskit (CaTiO_3), spen (CaTiSiO_5)... [4]. Trong đó quặng ilmenit chiếm khoảng 92% lượng tiêu thụ quặng titan trên thế giới. Việt Nam được đánh giá là nước có nguồn tài nguyên sa khoáng titan đáng kể, đứng thứ 6 trên thế giới, được phân bố trải dài suốt dọc bờ biển từ Bắc tới Nam. Quặng ilmenit được dùng chủ yếu để điều chế pigmen TiO_2 .

Hiện nay trên thế giới có hai quy trình chính để sản xuất pigmen TiO_2 thương mại: quy trình sunfat và quy trình clorua. Quy trình sunfat sử dụng axit H_2SO_4 đậm đặc (94-98%) để phân hủy quặng ilmenit ở nhiệt độ $200-220^\circ\text{C}$ [5]. Trong quy trình clorua, quặng ilmenit được trộn với than cốc và sục khí clo đi qua ở nhiệt

*Tác giả liên hệ: Tel: 0989989926; Email: chinhpkq@gmail.com

độ 900-1000°C, thu được sản phẩm trung gian là TiCl_4 [6].

Ngoài hai quy trình thương mại hóa trên, các phương pháp khác nghiên cứu điều chế TiO_2 từ quặng ilmenit sử dụng tác nhân phân hủy quặng như NaOH , KOH , NH_4F [7, 8]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng điều chế TiO_2 từ quặng ilmenit bằng cách sử dụng kali hydrosulfat (KHSO_4) làm tác nhân phân hủy quặng. Kết quả nghiên cứu trong bài báo này nhằm tìm ra một phương pháp mới xử lý quặng và thu hồi TiO_2 với hiệu suất tối ưu.

Thực nghiệm

Hóa chất, thiết bị

- Các hóa chất sử dụng bao gồm: KHSO_4 ; H_2SO_4 98%; quặng ilmenit Bình Định.

- Thiết bị, dụng cụ: lò nung nhiệt độ cao; tủ sấy; thiết bị gia nhiệt, khuấy từ; máy hút chân không; bộ rây phân loại kích thước hạt; dụng cụ thủy tinh.

Quy trình chế tạo TiO_2

Hỗn hợp KHSO_4 và quặng ilmenit được nung trong một thời gian nhất định, phản ứng được mô như sau:



Sản phẩm sau phản ứng được nghiền, sau đó rửa bằng nước để loại bỏ một số tạp chất và hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng:



Lọc dung dịch thu được m_1 (g) chất rắn không tan, thủy phân dung dịch sau lọc ở nhiệt độ khoảng 90-100°C thu được kết tủa axit metatitanic H_2TiO_3 . Lọc kết tủa và nung ở nhiệt độ 400-500°C thu được m_2 (g) sản phẩm TiO_2 . Kết quả được tính như sau:

$$\text{Hiệu suất phân hủy: } H_1 (\%) = \frac{5 - m_1}{5} \cdot 100$$

$$\text{Hiệu suất thu hồi } \text{TiO}_2: H_2 (\%) = \frac{m_2}{2,65} \cdot 100$$

2,65 là khối lượng TiO_2 có trong 5 (g) quặng ilmenit theo lý thuyết.

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất thu hồi và hiệu suất phân hủy quặng như: tỷ lệ khối lượng ilmenit/ KHSO_4 ; thời gian phân hủy quặng; kích thước quặng; nhiệt độ phân hủy; nồng độ H_2SO_4 để tìm ra điều kiện tối ưu cho phương pháp.

Phương pháp nghiên cứu

- Thành phần pha được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị X'Pert Pro tại Viện Hóa học - Vật liệu (Viện KH&CN Quân sự).

- Hình thái học được xác định theo phương pháp hiển vi điện tử quét SEM tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).

- Phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).

Kết quả và thảo luận

Đặc điểm quặng ilmenit

Quặng ilmenit được lấy từ Nhà máy khoáng sản Bình Định (BIMICO). Sau khi trải qua các quá trình tuyển tách, quặng ilmenit có màu đen, thành phần cỡ hạt và thành phần hóa học được trình bày trong bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1: thành phần cỡ hạt của quặng ilmenit

Cỡ hạt d (mm)	% Khối lượng
>0,35	1,7
0,16 - 0,35	49,7
0,08 - 0,16	46,3
< 0,08	2,3

Quặng ilmenit có kích thước hạt tương đối nhỏ mịn, kích thước hạt chủ yếu từ 0,08 đến 0,35 mm (96% khối lượng).

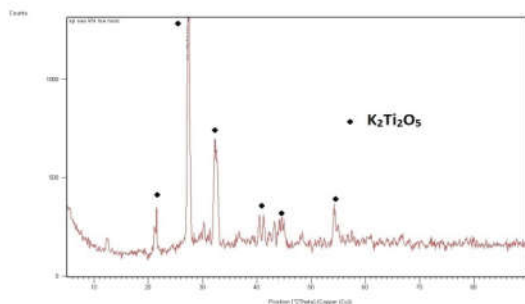
Bảng 2: thành phần hóa học của quặng ilmenit

Oxyt	TiO_2	FeO	Al_2O_3	SiO_2	MnO
% Khối lượng	52,96	39,85	3,23	3,03	0,93

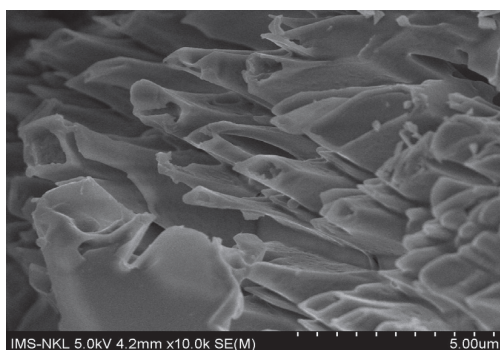
Từ kết quả bảng 2 cho thấy, quặng ilmenit Bình Định có hàm lượng TiO_2 khá cao (52,96%). Tạp chất còn lại trong quặng chủ yếu là oxit sắt (39,85%), ngoài ra còn có các oxit khác như Al_2O_3 (3,23%), SiO_2 (3,03%) và MnO (0,93%).

Nung quặng ilmenit với KHSO_4

Sản phẩm của quá trình nung quặng ilmenit với KHSO_4 ở nhiệt độ 600°C, tỷ lệ ilmenit: KHSO_4 = 1:7 (theo khối lượng) trong 2 giờ sau khi rửa bằng nước cất được phân tích theo phương pháp nhiễu xạ tia X và chụp dưới kính hiển vi điện tử quét SEM. Kết quả được thể hiện ở hình 1 và hình 2.



Hình 1: giản đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm nung hỗn hợp ilmenit/ KHSO_4



Hình 2: ảnh SEM của sản phẩm nung hỗn hợp ilmenit/ KHSO_4

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X thấy rằng, sản phẩm chính của quá trình nung quặng ilmenit với KHSO_4 chính là $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (hình 1). $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ có cấu trúc hình que xếp sát nhau (hình 2).

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất phân hủy quặng ilmenit và hiệu suất thu hồi TiO_2

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ: thực nghiệm được tiến hành theo quy trình chế tạo trong điều kiện như sau: lấy 3 mẫu quặng ilmenit có kích thước 0,08-0,16 mm, mỗi mẫu 5 g trộn đều với KHSO_4 theo tỷ lệ khối lượng 1:7; thời gian phân hủy 2 giờ; nhiệt độ phân hủy lần lượt là 400; 500; 600 và 700°C. Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy quặng và hiệu suất thu hồi TiO_2 được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: sự ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ, °C	400	500	600	700
H_1 , %	10	31,6	85,5	86,2
H_2 , %	-	23,5	71,1	72,5

Từ bảng 3 thấy rằng, phân hủy quặng ở nhiệt độ 600°C và 700°C cho hiệu suất phân hủy và hiệu suất thu hồi TiO_2 là cao nhất. Ở nhiệt độ 700°C thì hiệu suất phân hủy và hiệu suất thu hồi tăng không đáng kể so

với ở 600°C, do đó lựa chọn nhiệt độ tối ưu của phản ứng phân hủy quặng là 600°C.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng phân hủy quặng: thực nghiệm được tiến hành như sau: hỗn hợp quặng ilmenit và KHSO_4 được trộn theo tỷ lệ 1:7; nhiệt độ phản ứng 600°C; kích thước quặng 0,08-0,16 mm; thời gian phân hủy quặng lần lượt là 1 giờ, 2 giờ và 3 giờ. Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy và hiệu suất thu hồi được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4: sự ảnh hưởng của thời gian

Thời gian, giờ	1	2	3
H_1 , %	75	85,5	84,7
H_2 , %	39,2	71,1	70,8

Như vậy, thời gian phản ứng diễn ra trong 2 đến 3 giờ cho hiệu suất phân hủy quặng và hiệu suất thu hồi là khá cao. Với mục đích kinh tế, chỉ thực hiện phản ứng trong 2 giờ là đủ.

Ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$: nhiệt độ phản ứng phân hủy là 600°C trong 2 giờ; kích thước quặng 0,08-0,16 mm; tỷ lệ quặng ilmenit: KHSO_4 thay đổi lần lượt là 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8 (theo khối lượng). Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của tỷ lệ quặng ilmenit: KHSO_4 đến hiệu suất phân hủy và hiệu suất thu hồi được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5: sự ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$

$\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
H_1 , %	42	48	58	75,4	85,5	85,7
H_2 , %	23,2	23,8	43,8	63,5	71,1	70,5

Khi tiến hành điều chế TiO_2 trong cùng một điều kiện về nhiệt độ, thời gian, kích thước quặng ilmenit, chỉ thay đổi tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$ thì hiệu suất phân hủy quặng và hiệu suất thu hồi tăng lên theo sự tăng tỷ lệ khối lượng $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$. Theo bảng 4, hiệu suất phân hủy và hiệu suất thu hồi cao nhất ứng với tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$ là 1:7 và 1:8. Khi tăng tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4$ thì hiệu suất phân hủy quặng và hiệu suất thu hồi gần như không đổi, do đó lựa chọn tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4 = 1:7$ là đủ để phản ứng xảy ra với hiệu suất cao nhất.

Ảnh hưởng kích thước hạt quặng ilmenit: chuẩn bị hai mẫu quặng ilmenit có kích thước hạt lần lượt là 0,08-0,16 mm và 0,16-0,35 mm; mỗi mẫu có khối lượng là 5 g. Tiến hành điều chế TiO_2 theo quy trình

chế tạo: nhiệt độ phân hủy là 600°C trong 2 giờ; tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4 = 1:7$; nồng độ H_2SO_4 5% ta có kết quả như bảng 6.

Bảng 6: sự ảnh hưởng của kích thước hạt quặng ilmenit

Kích thước hạt quặng d, mm	H ₁ , %	H ₂ , %
$0,08 \leq d < 0,16$	85,5	71,1
$0,16 \leq d < 0,35$	83,5	61,2

Từ kết quả thu được thấy rằng, kích thước tinh quặng càng nhỏ thì hiệu suất phân hủy càng lớn và hiệu suất thu hồi càng cao. Quặng thô hơn có thể làm giảm bề mặt tiếp xúc giữa các chất tham gia phản ứng, do đó làm giảm tốc độ phản ứng phân giải quặng.

Ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 đến hiệu suất thu hồi TiO_2 : chuẩn bị 3 mẫu quặng ilmenit, mỗi mẫu có khối lượng 5 g; kích thước quặng 0,08-0,16 mm; tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4 = 1:7$; nhiệt độ nung 600°C trong 2 giờ. Sản phẩm sau nung được nghiền và hòa tan bởi dung dịch H_2SO_4 có nồng độ lần lượt là 3; 5 và 7%. Kết quả sự ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 đến hiệu suất thu hồi TiO_2 được thể hiện trong bảng 7.

Bảng 7: sự ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4

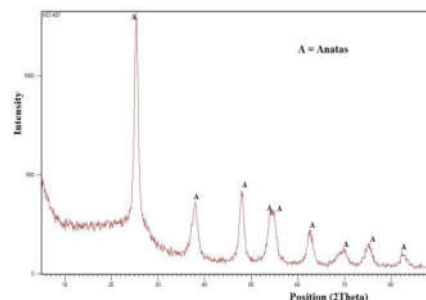
Nồng độ H_2SO_4 , %	3	5	7
H ₁ , %	78	85,5	86,7
H ₂ , %	61,5	71,1	72,5

$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ không tan trong nước, nhưng tan trong dung dịch H_2SO_4 . Độ tan của $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ phụ thuộc vào nồng độ của H_2SO_4 và ảnh hưởng tới hiệu suất thu hồi TiO_2 . Hiệu suất thu hồi cao, nghĩa là độ tan của $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ tăng. Theo bảng 7, khi nồng độ axit tăng thì độ tan của $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ tăng và thấy rằng với nồng độ H_2SO_4 từ 5-7% thì hiệu suất thu hồi TiO_2 là cao nhất.

Đặc trưng của vật liệu TiO_2 điều chế bằng phương pháp hydrosunfat

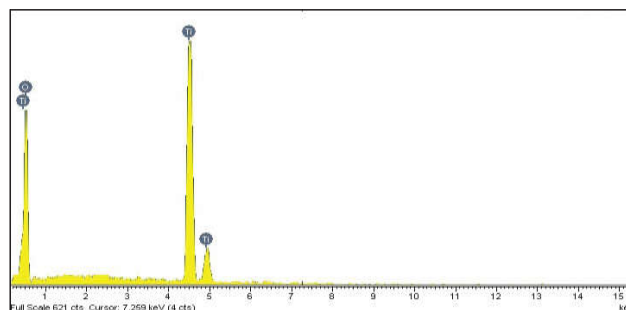
Vật liệu TiO_2 sau điều chế được nung ở 500°C trong 3 giờ, sau đó xác định thành phần cấu trúc pha theo phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả đặc trưng được trình bày ở hình 3.

Giản đồ XRD cho thấy chỉ xuất hiện thành phần pha anatase duy nhất và cường độ pic khá mạnh tại các vị trí 2θ lần lượt là 25,3°; 37,8°; 48,5°; 53,9° như công trình [1]. Điều này chứng tỏ, vật liệu TiO_2 đã được điều chế thành công từ quặng ilmenit.



Hình 3: giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu TiO_2

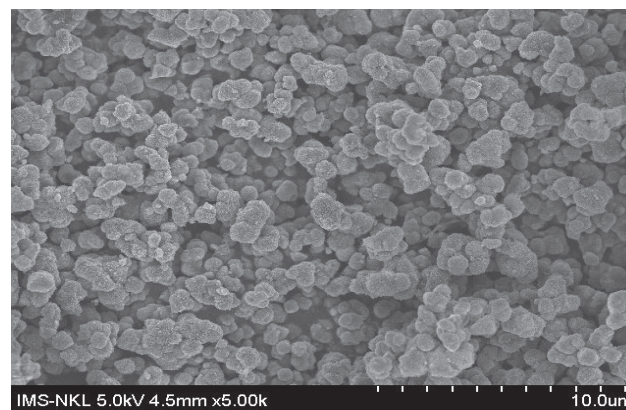
Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của vật liệu TiO_2 đã được chụp để xác định thành phần các nguyên tố trong vật liệu và được trình bày ở hình 4.



Hình 4: phổ EDX của vật liệu TiO_2 được chế tạo

Từ giản đồ EDX ta thấy chỉ xuất hiện đỉnh của hai nguyên tố Ti (chiếm 58,85% về khối lượng) và O (chiếm 41,15%), không thấy xuất hiện các tạp chất, chứng tỏ mức độ tinh khiết của vật liệu TiO_2 được chế tạo.

Từ kết quả chụp ảnh SEM (hình 5) cho thấy, vật liệu TiO_2 được điều chế từ quặng ilmenit có hình thái cấu trúc rõ ràng, các hạt có dạng hình cầu khá đồng đều, kích thước từ 0,5-1 μm .



Hình 5: ảnh SEM của vật liệu TiO_2

Kết luận

Đã chế tạo thành công vật liệu TiO_2 từ quặng ilmenit bằng phương pháp hidrosunfat. Điều kiện tối ưu của phương pháp là phân hủy quặng ở 600°C trong 2 giờ, tỷ lệ $\text{FeTiO}_3:\text{KHSO}_4 = 1:7$, nồng độ axit H_2SO_4 5-7%. Vật liệu TiO_2 thu được có pha anatase, có dạng hình cầu kích thước từ 0,5-1 μm . Ưu điểm của phương pháp sử dụng KHSO_4 là đã chuyển quặng titan sang dạng trung gian $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dễ tan trong dung dịch axit loãng, do đó giải quyết được vấn đề môi trường và ăn mòn thiết bị như trong quy trình sunfat. TiO_2 chế tạo được có độ tinh khiết khá cao, kích thước hạt nhỏ đồng đều, do đó mở ra tiềm năng ứng dụng làm vật liệu xúc tác quang, cũng như lĩnh vực sản xuất sơn, chất dẻo và xử lý môi trường.

Tài liệu tham khảo

- [1] Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan (2013), "A new method for production of titanium dioxide pigment", *Hydrometallurgy*, **131**, pp.107-113.
- [2] Behzad Rezaei, Hamid Mosaddeghi (2006), "Applications of titanium dioxide nanocoating", *Nanotechnology in environments Conference*, p.6.
- [3] Hongbo Shi, Ruth Magaye, Vincent Castranova and Jinshun Zhao (2013), *Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data*, Particle and Fibre Toxicology.
- [4] Tony Christie, Bob Brathwaite, *Mineral Commodity Report 16 - Titanium*, Institute of Geological & Nuclear Sciences Ltd.
- [5] Manuel Jesús Gázquez, Juan Pedro Bolívar, Rafael García-Tenorio, Federico Vaca (2014), "A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment", *Materials Sciences and Applications*, **5**, pp.441-458.
- [6] Juergen H. Braun, Andrejs Baidins and Robert E. Marganski (1992), "TiO₂ pigment technology: A review", *Progress in Organic Coatings*, **20**, pp.105-138.
- [7] Yumin Liu, Jinglong Chu, Qijie Tong, Yi Zang (2006), "Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure", *International journal of mineral processing*, **81**, pp.79-84.
- [8] А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко (2009), "Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита", *Технология неограниченных веществ*, **№9**, pp.13-19.