

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP TITAN DIOXIT TỪ XỈ TITAN CHẤT LƯỢNG THẤP BẰNG KIỀM SODA NÓNG CHẢY

Synthesis of Titanium Dioxide from Low-grade of Titanium Slag Using Molten Sodium Carbonate Method

Lê Thị Vân Anh^{1,2*}, Trần Vũ Diễm Ngọc², Nguyễn Chu Bảo Long¹

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

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

*Email: vananh300398@gmail.com; Điện thoại: 0978.262.502

TÓM TẮT

Báo cáo trình bày nghiên cứu tổng hợp titan dioxide từ xỉ titan chất lượng thấp (chứa 66 kl.% TiO_2) bằng kiềm Na_2CO_3 nóng chảy. Theo quy trình, xỉ titan được thiêu với sự có mặt của Na_2CO_3 ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau để thu được Na_2TiO_3 , sản phẩm sau thiêu được đưa đi hòa tách lần lượt bằng nước và axit HCl (nồng độ 20 g/l), sau đó thủy phân sản phẩm sau hòa tách để thu được kết tủa H_2TiO_3 , kết tủa được nung ở $850^\circ C$ để thu được TiO_2 . Kết quả nghiên cứu cho thấy, thiêu xỉ titan ở $950^\circ C$ và thời gian thiêu 1 giờ đạt hiệu suất cao nhất là 96%. Với chế độ hòa tách ở $60^\circ C$, thời gian hòa tách 60 phút và nung ở $850^\circ C$ thu được TiO_2 có độ sạch là 98%, cao nhất trong khoảng nghiên cứu.

Từ khóa: xỉ; titan dioxide; pigment; kiềm nóng chảy.

ABSTRACT

The report presents a study on the synthesis of titanium dioxide from low-grade titanium slag (containing 66 wt.% TiO_2) using the molten Na_2CO_3 method. According to the process, the titanium slag is roasted with Na_2CO_3 at various temperatures and times to obtain Na_2TiO_3 , the resulting product is then sequentially leached with water and 20 g/l HCl acid, the hydrolysis of the leached product yields a precipitate of H_2TiO_3 , which is then calcined at $850^\circ C$ to obtain TiO_2 . The research findings indicate that the highest efficiency is achieved at 96% when the titanium slag is roasted at $950^\circ C$ for 1 hour. Under a leaching condition of $60^\circ C$ for 60 minutes, and calcination at $850^\circ C$, the obtained TiO_2 has a purity of 98%, the highest in the study range.

Keywords: slags; titanium dioxide; pigment; molten salt method.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sắc tố titan dioxide (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 , dùng để 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 ilmenite 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, 4]. Cho đến nay, sắc tố TiO_2 được sản xuất quy mô công

nghiệp bằng hai phương pháp sunfat hoặc clorua [1, 4]. 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 [5-10]. Xuất phát từ thực tế trên, bài viết này đề cập đến hướng nghiên cứu tổng hợp TiO_2 từ xỉ titan chất lượng thấp (chứa 66% TiO_2) bằng kiềm soda Na_2CO_3 nóng chảy sẽ thu được TiO_2 chất lượng cao.

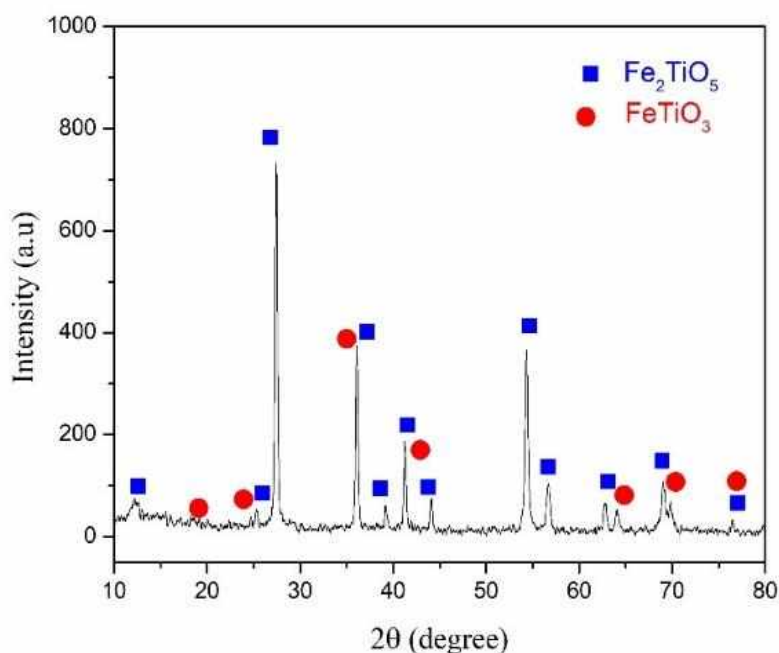
2. QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM

2.1. Thành phần hóa học mẫu nghiên cứu

Nguyên liệu được sử dụng để nghiên cứu là xỉ titan, kết quả phân tích nhiễu xạ Rơn-ghen (hình 1) cho thấy thành phần khoáng vật chính của titan trong xỉ ở dạng hợp chất Fe_2TiO_5 và FeTiO_3 . Thành phần hóa học của xỉ titan được trình bày ở bảng 1 với hàm lượng TiO_2 trong xỉ chứa 66%, như vậy nguyên liệu sử dụng cho nghiên cứu là xỉ titan chất lượng thấp.

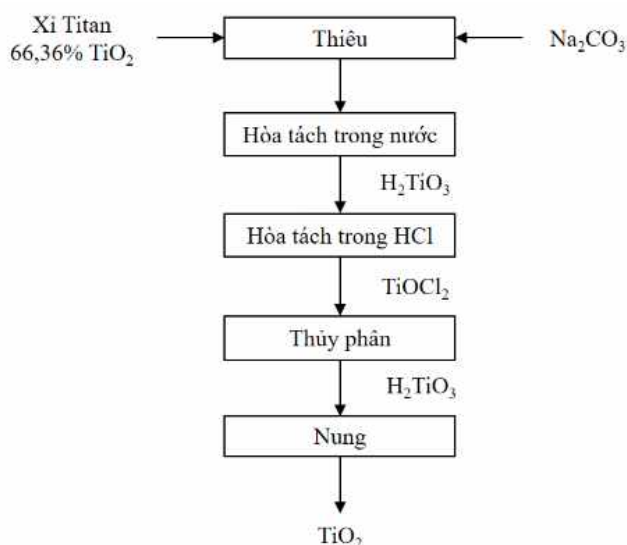
Bảng 1: Thành phần hóa học xỉ titan

Thành phần	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MnO	SiO_2	MgO	SO_3	Al_2O_3	Khác
Hàm lượng (kl. %)	66,36	3,95	1,54	2,90	7,41	13,86	0,37	2,65	0,96



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ Rơnghen (XRD) xỉ titan

2.2. Quy trình thực nghiệm



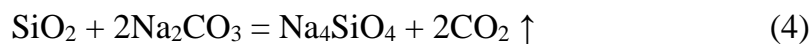
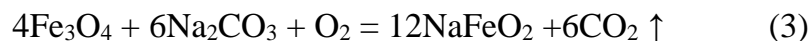
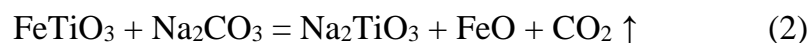
Hình 2: Quy trình thực nghiệm tổng hợp TiO_2 từ xỉ titan bằng Na_2CO_3

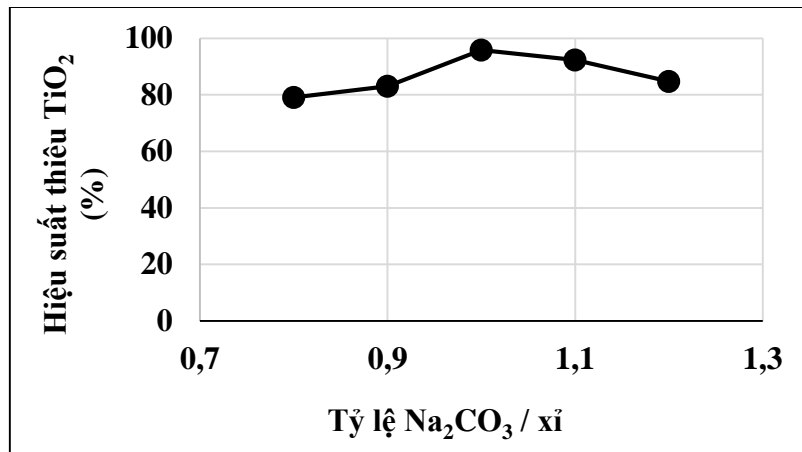
Quy trình tổng hợp TiO_2 từ xỉ titan bằng Na_2CO_3 theo các bước như hình 2. Nguyên liệu lựa chọn nghiên cứu là xỉ titan, được thiêu trong kiềm Na_2CO_3 bằng lò điện trở ở nhiệt độ (900-975) °C, tỷ lệ Na_2CO_3 /xỉ theo khối lượng từ 0,8 ÷ 1,2 và thời gian thiêu thay đổi từ 30 đến 75 phút. Sản phẩm của quá trình thiêu được hòa tách trong nước ở nhiệt độ 50 °C tạo ra hợp chất H_2TiO_3 . Hợp chất rắn H_2TiO_3 tiếp tục được hòa tách trong dung dịch HCl nồng độ (10- 25) g/l, thời gian (45-90) phút. Thủy phân dung dịch sau hòa tách thu được H_2TiO_3 . Sản phẩm TiO_2 nhận được sau khi nung kết tủa H_2TiO_3 ở 850 °C trong thời gian 1h, sử dụng thiết bị kiểm tra phân tích huỳnh quang tia X và phân tích nhiễu xạ Ron-ghen.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Quá trình thiêu xỉ titan trong Na_2CO_3

Nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình thiêu xỉ nghèo titan trong kiềm Na_2CO_3 để đánh giá hiệu suất thiêu TiO_2 từ xỉ chiếm bao nhiêu %. Trong quá trình thiêu xỉ trong Na_2CO_3 , ngoài hai phản ứng chính của $FeTiO_3$, Fe_2TiO_5 , còn một số phản ứng của tạp chất phản ứng với Na_2CO_3 theo các phản ứng sau:

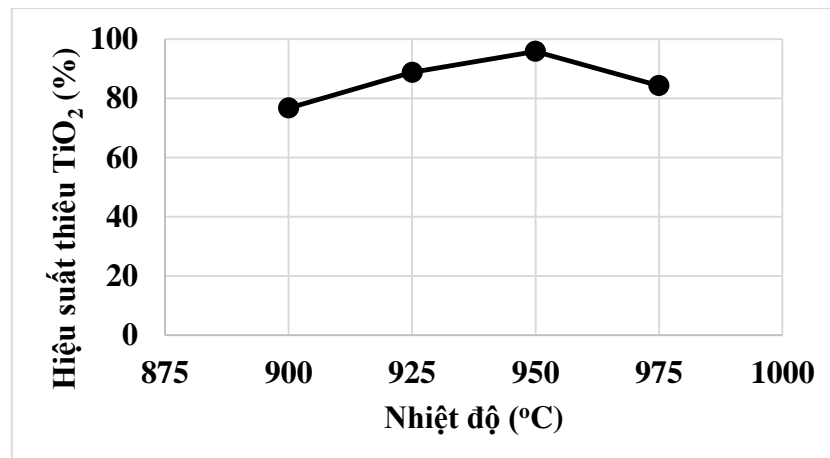




Hình 3: Ảnh hưởng của tỷ lệ Na_2CO_3 /xi đến hiệu suất thiêu TiO_2

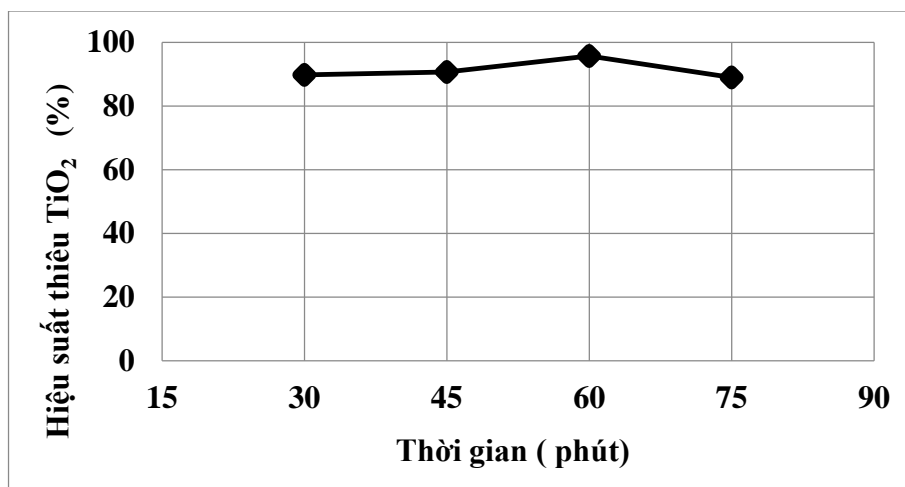
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ Na_2CO_3 /xi được trình bày trong hình 3, từ kết quả hình 3 cho thấy khi tăng tỷ lệ Na_2CO_3 /xi từ 0,8 đến 1,0 thì hiệu suất thiêu TiO_2 từ xi tăng, với tỷ lệ 1:1 đạt 96%, sau đó hiệu suất giảm khi tăng tỷ lệ lên 1,2. Lý do hiệu suất thiêu TiO_2 giảm là do titan tiếp tục phản ứng tạo hợp chất với các kim loại khác như $\text{Na}_2\text{TiSiO}_3$ [9,10]. Do đó để hiệu suất tách TiO_2 cao, lựa chọn tỷ lệ Na_2CO_3 /xi là 1/1.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu xi titan trong Na_2CO_3 được trình bày trong hình 4. Kết quả thí nghiệm cho thấy, khi tăng nhiệt độ thiêu thì lượng TiO_2 phản ứng với Na_2CO_3 càng tăng, nhưng khi tiếp tục tăng nhiệt độ thì lượng TiO_2 tách từ xi lại giảm xuống. Ở nhiệt độ 900-975 °C trong quá trình Na_2CO_3 chảy lỏng các phân tử ion O^{2-} sẽ được phân ly ra và kết hợp với oxy trong không khí tạo ra Na_2TiO_3 . Tuy nhiên, nếu tăng nhiệt độ nung quá cao thì sản phẩm nung bị đóng rắn làm cho khả năng phản ứng bị giảm [9,10], ở 975 °C hiệu suất tách TiO_2 chỉ còn 84%. Do đó để hiệu suất tách TiO_2 cao, lựa chọn nhiệt độ thiêu 950 °C.



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

Ảnh hưởng của thời gian thiêu xi trong Na_2CO_3 được biểu diễn trong hình 5, kết quả cho thấy khi thời gian thiêu từ 30-75 phút, hiệu suất thiêu TiO_2 tăng do quá trình phản ứng xảy ra mạnh, và đạt hiệu suất thiêu TiO_2 cao nhất là 96%. Do đó để hiệu suất thiêu TiO_2 cao, lựa chọn thời gian thiêu là 60 phút.



Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian thiêu đến hiệu suất thiêu TiO₂ từ xỉ

3.2. Quá trình hòa tách, thủy phân và nung.

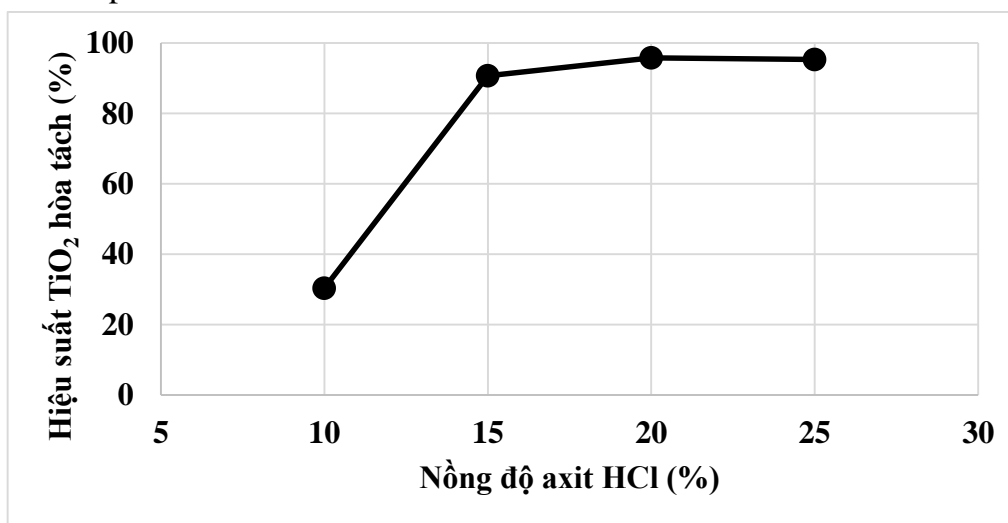
Na₂TiO₃ thu được sau quá trình thiêu tiếp tục hòa tách trong dung môi nước tạo thành H₂TiO₃ (rắn) theo phản ứng sau:



Một số tạp chất (Mn, Al, Si, ...) hòa tan vào nước được loại bỏ sau quá trình lắng tách. Sản phẩm rắn H₂TiO₃ tiếp tục được hòa tách trong dung dịch axit HCl theo phản ứng sau:

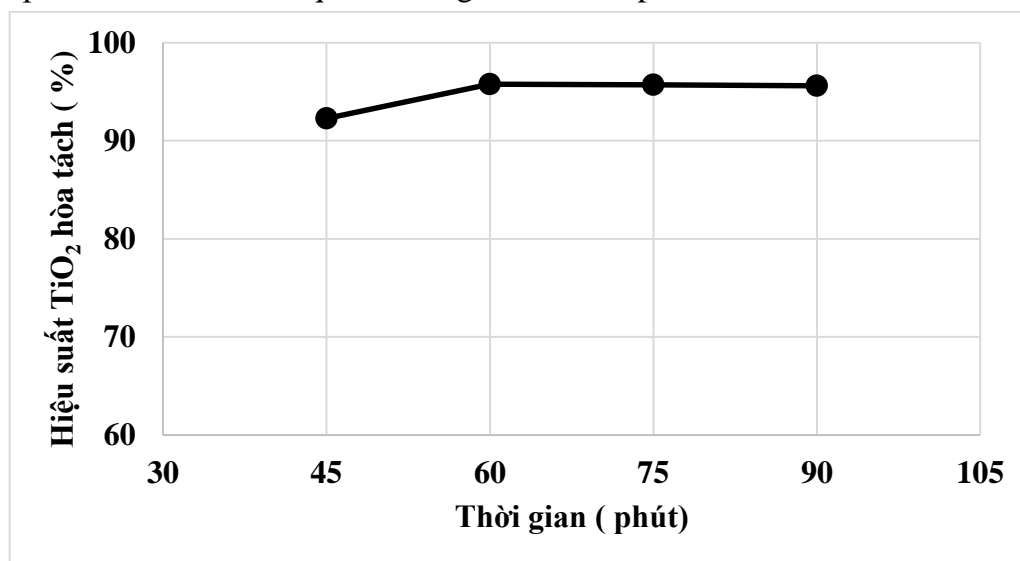


Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình hòa tách trong axit HCl được thể hiện trong hình 6 cho rằng, hiệu suất hòa tách TiO₂ tăng từ 30% lên 96% khi tăng nồng độ axit HCl từ 10% lên 20%. Trong quá trình thực nghiệm, khi nồng độ HCl 15% thì có thể xảy ra quá trình thủy phân nên làm giảm hàm lượng TiO₂ trong dung dịch. Khi sử dụng nồng độ axit cao, các tạp chất khác dễ bị hòa tan vào dung dịch gây khó khăn cho quá trình thủy phân. Nồng độ axit HCl 20% được chọn cho quá trình nghiên cứu tiếp theo.



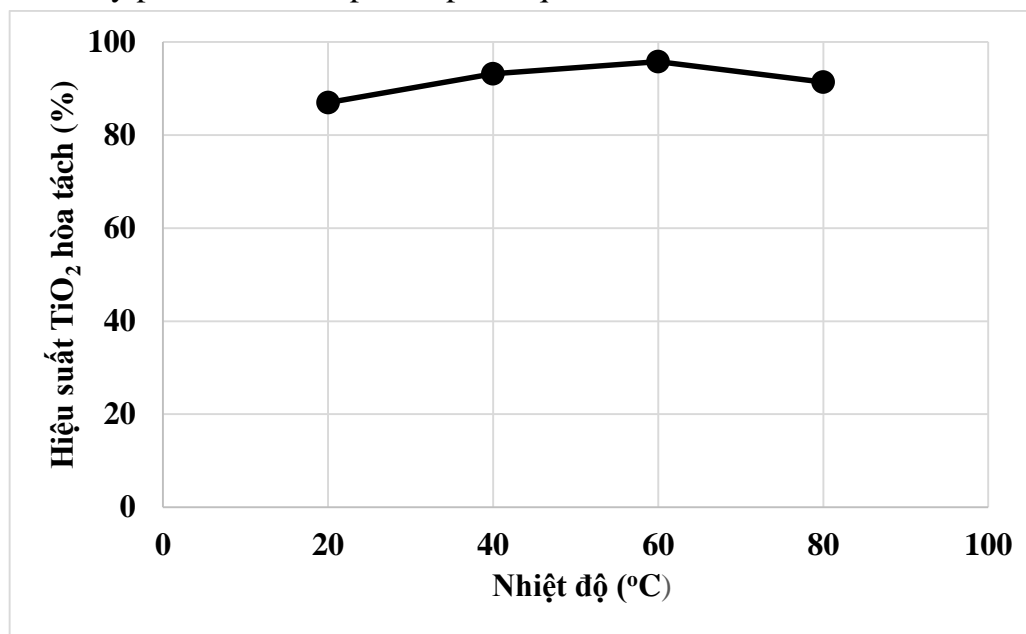
Hình 6: Ảnh hưởng của nồng độ axit đến hiệu suất hòa tách TiO₂

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hòa tách trong HCl được thể hiện ở hình 7 cho thấy, hiệu suất hòa tách TiO_2 tăng khi thời gian hòa tách từ 45 đến 60 phút, TiO_2 thay đổi không đáng kể khi kéo dài thời gian hòa tách. Như vậy thời gian hòa tách 60 phút được chọn cho quá trình nghiên cứu tiếp theo.



Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách TiO_2

Nhiệt độ hòa tách được khảo sát như sau: 20, 40, 60, 80 °C. Kết quả khảo sát được biểu diễn trên hình 8, cho thấy hiệu suất hòa tách TiO_2 tăng từ 87% lên 96% khi tăng nhiệt độ từ 20 °C đến 60 °C. Trên 60 °C hiệu suất hòa tách giảm có thể do một phần TiO_2 đã bị thủy phân. Nhiệt độ phù hợp cho quá trình hòa tách là 60 °C.

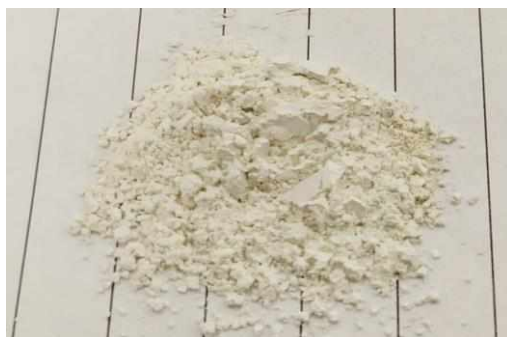
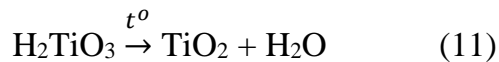


Hình 8: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hòa tách TiO_2

Sau quá trình hòa tách axit HCl, dung dịch thu được $TiOCl_2$ được thủy phân ở nhiệt độ 95 °C tạo kết tủa H_2TiO_3 theo phương trình phản ứng sau:



Kết tủa H_2TiO_3 được nung ở nhiệt độ $850\text{ }^\circ\text{C}$ trong 1 giờ theo phản ứng:

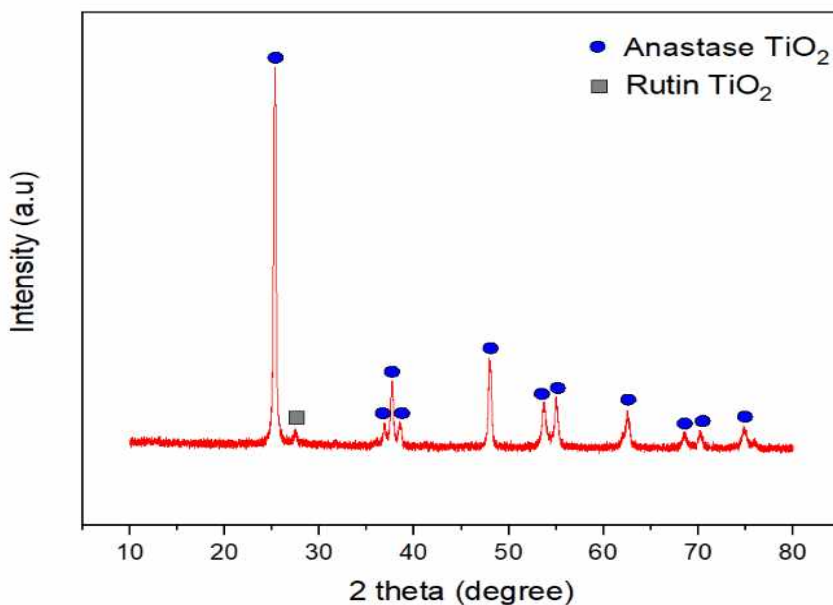


Hình 9: Sản phẩm TiO_2 thu được sau khi nung

Bảng 2: Thành phần hóa học của sản phẩm TiO_2

Thành phần	Hàm lượng (%)
TiO_2	98,09
Fe_2O_3	0,19
SiO_2	1,36
ZrO_2	0,36

Sản phẩm TiO_2 thu được sau quá trình nung được xác định thành phần hóa học bằng thiết bị phân tích huỳnh quang tia X (bảng 2), kết quả cho thấy sản phẩm TiO_2 thu được có độ sạch đạt 98% TiO_2 . Kết quả phân tích thành phần pha bằng nhiễu xạ Ronghen (hình 10) cho thấy sản phẩm TiO_2 thu có cấu trúc dạng rutin và anatas.



Hình 10: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen (XRD) sản phẩm TiO_2

3. KẾT LUẬN

Titan dioxide được thu hồi từ xỉ titan chất lượng thấp bằng phương pháp kiềm nóng chảy sử dụng soda. Sau khi thiêu xỉ với Na_2CO_3 ở nhiệt độ 950 °C trong thời gian 60 phút, khoảng 96% titan trong xỉ được chuyển hóa. 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 TiO_2 sau khi nung có độ sạch 98%.

TÀI LIỆU TRÍCH DẪN

1. W. Zhang, Z. Zhu, C.Y. Cheng, “A literature review of titanium metallurgical processes”, *Hydrometallurgy*, 108 (2011) 177–188.
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*, 5 (2014) 441-458.
3. Thủ tướng Chính phủ, “Phê duyệt quy hoạch phân vùng thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng quặng titan giai đoạn đến năm 2020, có xét tới năm 2030”, *Quyết định*, Số 1546/QĐ-TTg, ngày 3/9/2013.
4. T. N. Thận, D. N. Bình, N. T. Thảo và T. V. D. Ngọc (2016), “Cơ sở lựa chọn phương pháp chế tạo sắc tố TiO_2 ”, *Hội nghị luyện kim và công nghệ vật liệu tiên tiến – sự phát triển bền vững của nền công nghiệp*, Hà Nội, ISBN 978-604-95-0019-0, pp.172-177.
5. 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* 19 (2012) 205–211.
6. Scott Middlemas, Z.Zak Fang, Peng Fan, A new method for production of titanium dioxide pigment, *Hydrometallurgy* 131-132 (2013).
7. 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* 244-245 (2013).
8. Yongjie Zhang, Tao Qi, Yi Zhang, A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag, *Hydrometallurgy* 96 (2009).
9. T.A. Lasheen, Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite, *Hydrometallurgy* 93 (2008) 124-128.
10. El-Sayed A. Manaa, Titania Preparation from Soda Roasted Slag using Sulfuric Acid Solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20 (2016) 673-679.

Nguồn: Tuyển tập báo cáo “Hội nghị Khoa học Công nghệ Tuyển khoáng toàn quốc lần thứ VI”.