

MỤC LỤC
TABLE OF CONTENTS

	<i>Trang</i>
1 Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của màng trao đổi anion trên cơ sở biến tính poly(vinyl ancol). Study on synthesis and characterization of anion exchange membrane based on modified of poly(vinyl alcohol). <i>Nguyễn Văn Thúc, Nguyễn Thị Diệp, Nguyễn Thị Cẩm Hà</i>	1
2 Khảo sát hình thái và tính chất hóa lý của màng ngăn điện ly vi xốp PVDF-HFP. Survey of morphology and physical chemical properties of PVDF-HFP microporous membrane as polymer electrolyte. <i>Võ Duy Thanh, Nguyễn Thiện Trung, Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phụng</i>	6
3 Nghiên cứu tạo màng zincat trên bề mặt hợp kim nhôm A6061. Study on fabrication of zincate coating on A6061 aluminum alloy. <i>Vũ Minh Thành</i>	11
4 Tổng hợp vật liệu Ta ₃ N ₅ và đánh giá hoạt tính quang xúc tác khử CO ₂ trong vùng ánh sáng khả kiến. Synthesis of Ta ₃ N ₅ photoatalyst for reduction of CO ₂ under visible light. <i>Nguyễn Thị Phương Lê Chi, Mai Hùng Thanh Tùng, Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Trương Thanh Tâm, Trần Thị Thu Phương, Nguyễn Thị Minh Thư, Nguyễn Minh Phương, Nguyễn Văn Nội</i>	17
5 Nghiên cứu quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm lantan. Adsorption of fluoride onto lanthanum - impregnated activated carbon. <i>Phương Thảo, Công Tiến Dũng, Lê Viết Tuấn</i>	22
6 Quá trình đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm hydrotalxit. Study on isotherm and kinetic models of fluoride adsorption by hydrotalcite - impregnated activated carbon. <i>Phương Thảo, Công Tiến Dũng, Ngô Hữu Chính, Phạm Thị Phương Thảo</i>	28
7 Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của 4,4'-điacetylcurcumin và phức chất của nó với Fe(III) và Co(II). Synthesis, structural characterization of 4,4'-diacetylcurcumin and its complexes with Fe(III), Co(II). <i>Phạm Thu Thùy, Phạm Chiến Thắng, Nguyễn Hùng Huy, Nguyễn Việt Hà, Triệu Thị Nguyệt</i>	33
8 Nghiên cứu sự phân bố dạng liên kết của Zn, Cd, Pb và Cu trong trầm tích thuộc lưu vực sông Lô-khu vực Thành phố Tuyên Quang.	38

Removal treatment of Rhodamine B Dye aqueous solution over TiO₂-/hydromagnesite catalysts.

Nguyễn Tố Uyên, Hán Thị Phương Nga, Nguyễn Tiến Thảo

- 19 Phân tích dạng tồn tại của arsen trong mẫu cá biển bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao ghép nối với detector khối phổ kế plasma cao tần cảm ứng (HPLC-ICP-MS). 94

Speciation analysis of arsenic compounds in sea food samples via high performance liquid chromatography in combination with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS).

Nguyễn Mạnh Hà, Trần Quang Thành, Nguyễn Hà Trang, Phạm Tiến Đức, Tạ Thị Thảo, Từ Bình Minh, Lê Văn Chiền, Chu Đình Bình

- 20 Tổng hợp, cấu trúc và từ tính của vật liệu nano NdFeO₃ bằng phương pháp đồng kết tủa. 99

Synthesis, structure and magnetic properties of NdFeO₃ nanomaterial by coprecipitation method.

Phạm Lê Thanh, Nguyễn Anh Tiến

- 21 Tính chất điện hóa của vật liệu Na_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. 105

Electrochemical properties of sol-gel Na_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as electrode material.

Nguyễn Văn Hoàng, Nguyễn Thụy Thúy Linh, Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Lê Mỹ Loan Phụng, Trần Văn Mân

- 22 Nghiên cứu tổng hợp oxit nano ZnAl₂O₄ bằng phương pháp đốt cháy dung dịch. 110

Synthesis ZnAl₂O₄ nanoparticles by the solution combustion method.

Nguyễn Thị Thúy Hằng, Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Tố Loan

- 23 Nghiên cứu diễn biến điện hóa của vật liệu NaHAp/thép không gỉ 316L trong dung dịch mô phỏng dịch cơ thể người. 114

Study on the electrochemical behavior of NaHAp/316L stainless steel materials in solution simulated body fluid.

Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Phạm Thị Năm, Đinh Thị Mai Thanh

- 24 Nghiên cứu chế tạo TiO₂ từ quặng ilmenite bằng phương pháp amoni sunphat. 119

Manufacturing TiO₂ from ilmenite ore by the ammonium sulfate method.

Lê Thị Phương Thảo, Trần Văn Chinh, Nguyễn Thị Hoài Phương

- 25 Hấp phụ amoni trên quặng apatit Lào Cai hoạt hoá bằng axit. 124

Adsorption ammonium by using acid activated Lao Cai apatite ore.

Ngô Thị Mai Việt, Nguyễn Hữu Hiệp

- 26 Hấp phụ xanh metylen, metyl da cam và phenol đỏ trên quặng apatit Lào Cai biến tính bằng sắt từ oxit. 129

Adsorption methylene blue, methyl orange and phenol red on Lao Cai apatite ore modified by magnetic particles.

Ngô Thị Mai Việt, Nguyễn Thị Hoa

- 27 Nghiên cứu quy trình xác định trimethoprim bằng phương pháp von-ampe trên điện cực than gương. 135

Determination of Trimethoprim in drugs by Voltammetry using glassy carbon electrode.

Nguyễn Thị Kim Thường, Nguyễn Thị Diễm

Nghiên cứu chế tạo TiO₂ từ quặng ilmenite bằng phương pháp amoni sunphat

Lê Thị Phương Thảo^{1*}, Trần Văn Chính², Nguyễn Thị Hoài Phương²

¹Đại học Mỏ Địa chất

²Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự

Đến Tòa soạn 01-8-2017; Chấp nhận đăng 20-10-2017

Abstract

TiO₂ was manufactured from ilmenite ore by the ammonium sulphate method. This process is composed of three stages: calcinating the mixture of the ore and ammonium sulfate; hydrolyzing the products of the calcination; and then releasing water to obtain titanium dioxide. The products of the calcination of ore and ammonium sulfate and of the last step were specified by XRD, EDX and SEM techniques. Products obtained at the condition: the mass ratio of ore:ammonium sulphate was 1:7, the calcination held at 400°C in 2 hours were anatase. The withdraw efficiency of the process reached 93,6%. This process has overcome the limitation of the acid method which uses condensed sulfuric acid to decompose ilmenite ore which leads to releasing acid into the environment.

Keywords. Ilmenite, TiO₂, ammonium sulfate, pigment.

1. MỞ ĐẦU

Nhờ có các tính chất như độ che phủ cao, độ thấm dầu tốt, bền môi trường, pigment TiO₂ là một phụ gia màu tiêu biểu trong ngành công nghiệp sản xuất sơn, mực in, phẩm nhuộm, ... và là một thành phần không thể thiếu trong ngành hóa mỹ phẩm [1].

TiO₂ trong công nghiệp được sản xuất từ nguyên liệu chính là quặng ilmenite (FeTiO₃) hoặc quặng rutile (TiO₂) chủ yếu bằng phương pháp sunphat (sulfate process) và phương pháp clorua (chloride process).

Phương pháp phân giải quặng bằng axit sunfuric được ứng dụng từ cách đây trên 80 năm, trong đó quặng ilmenite hoặc xỉ titan có hàm lượng TiO₂ thấp (< 75%) được phân hủy bằng axit H₂SO₄ đậm đặc (98%), là phương pháp thông dụng để sản xuất TiO₂ dạng anatase, tuy nhiên nếu kiểm soát được quá trình kết tinh thì cũng có thể sản xuất được TiO₂ dạng rutile [2,3]. Nhược điểm của phương pháp này là lượng chất thải (axit sunfuric, FeSO₄) lớn, nên việc xử lý chất thải phức tạp và tốn kém [4].

Quy trình clorua được thương mại hóa bởi công ty Du Pont vào đầu những năm 1950 [1]. Công nghệ này khắc phục được vấn đề thải sắt và axit trong quá trình sunphat. Đây là phương pháp đơn giản hơn, thu được TiO₂ tinh khiết cao, ít chất thải hơn (thường 0,2 tấn chất thải/tấn TiO₂), thiết bị công nghệ gọn

nhẹ, năng suất cao. Tuy nhiên, nhược điểm là nguyên liệu đầu vào yêu cầu khắt khe, tốn nhiều năng lượng và thải ra môi trường một lượng lớn khí CO và CO₂ [5].

Ngoài 2 phương pháp truyền thống trên còn có một số phương pháp mới được nghiên cứu, tiêu biểu như phương pháp phân giải quặng bằng các hợp chất của flo, như amoni florua (NH₄F), HF, NH₄HF₂ [6, 7], phân giải quặng xảy ra ở pha rắn nên hạn chế được chất thải lỏng, không cần thiết bị có dung tích lớn và chế độ kiểm soát ăn mòn cao, sản phẩm thu được sẽ có độ tinh khiết cao, hàm lượng tạp chất thấp tuy nhiên vẫn đang vướng vào vấn đề ăn mòn thiết bị cần phải giải quyết [7]. Quặng ilmenite cũng được phân hủy bằng dung dịch KOH (nồng độ khối lượng 80 %) [8] để thu được TiO₂ có độ tinh khiết 98,3 %.

Nhóm tác giả [9] đã sunphat hóa quặng ilmenite bằng amoni sunphat ((NH₄)₂SO₄) và thu được sản phẩm TiO₂ (hàm lượng đạt > 92 %). Quy trình sử dụng các hóa chất thông dụng với khoảng nhiệt độ không cao, không tốn kém về chi phí sản xuất và hạn chế được nhược điểm về lượng axit thải loại ra môi trường của phương pháp sunphat dùng axit sunfuric đặc.

Trong nội dung bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu phân hủy xỉ titan (titanium slag, BIMICO) bằng amoni sunphat để thu TiO₂.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

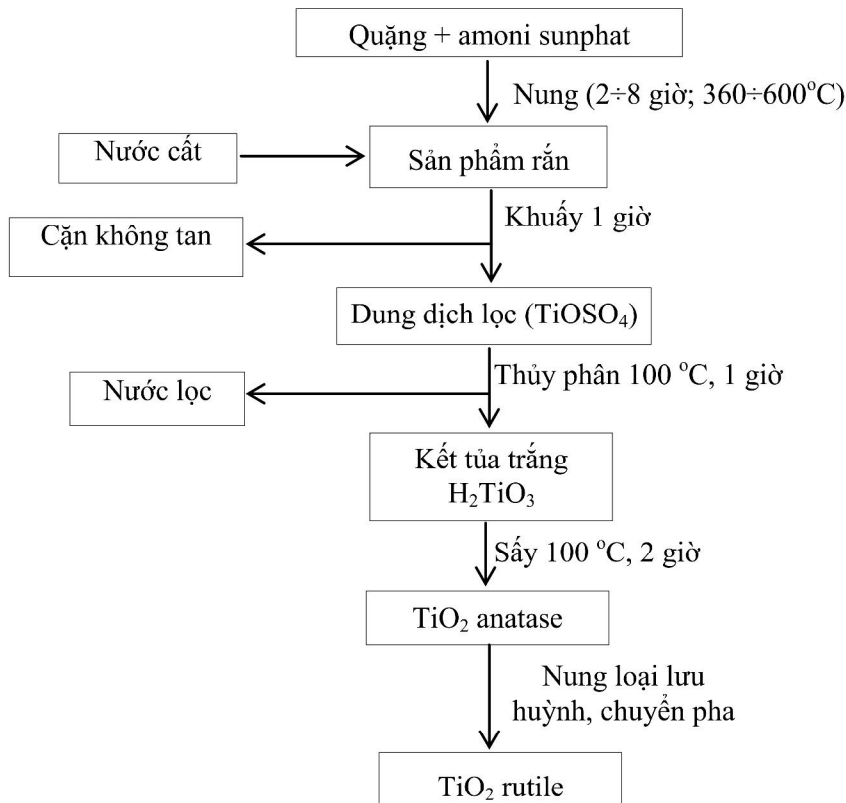
- Các hóa chất sử dụng bao gồm: (NH₄)₂SO₄ (tinh khiết, Trung Quốc); xi titan của quặng ilmenite Bình Định (BIMICO) chứa 85 % TiO₂ (ký hiệu mẫu: MG-02-07/14).

- Thiết bị, dụng cụ: lò nung nhiệt độ cao; tủ sấy; thiết bị khuấy từ-gia nhiệt; máy hút chân không; các

dụng cụ thủy tinh.

2.2. Quy trình chế tạo TiO₂

Quá trình điều chế TiO₂ từ quặng ilmenite bằng phương pháp amoni sunphat gồm 3 giai đoạn cơ bản: nung hỗn hợp quặng và amoni sunphat; thủy phân TiOSO₄; sấy, nung kết tủa TiO₂.nH₂O thu TiO₂. Quy trình cụ thể được thể hiện trên hình 1.



Hình 1: Quy trình chế tạo TiO₂

Hiệu suất thu hồi TiO₂ được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{m_{TiO_2 \text{ thu được}}}{m_{\text{quặng}} \times 85\%} \times 100$$

2.3. Kỹ thuật đánh giá

- Thành phần pha các mẫu 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).

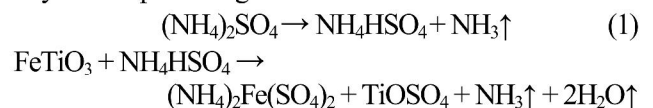
- Hình thái học được xác định thông qua ảnh chụp hiển vi điện tử quét SEM tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam).

- 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).

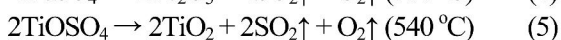
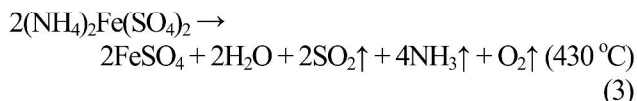
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Quá trình nung quặng ilmenite với (NH₄)₂SO₄

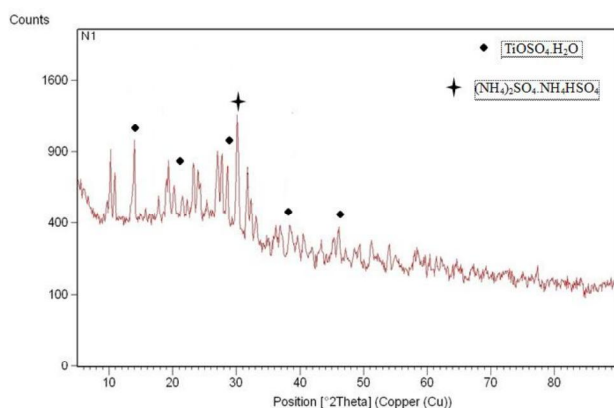
Trong quá trình nung quặng ilmenite với (NH₄)₂SO₄ xảy ra các phản ứng chính là:



Do vậy, hỗn hợp rắn sau quá trình nung quặng này có phần quặng chưa bị phân hủy hết, NH₄HSO₄, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ và TiOSO₄. Tuy nhiên, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ và TiOSO₄ có thể tiếp tục bị phân hủy sâu tạo ra các sản phẩm oxit không tan trong nước theo các phản ứng sau [9]:



Trong giản đồ XRD mẫu sau nung hỗn hợp quặng và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (tỉ lệ khối lượng 1:7) ở 400°C trong 2,5 giờ (hình 2) đã xuất hiện thành phần pha của TiOSO_4 . Điều này chứng tỏ rằng phương pháp phân hủy quặng bằng amoni sunphat đã lôi kéo được titan ở trong quặng ilmenite ra dưới dạng muối titanyl sunphat có khả năng tan trong nước.



Hình 2: Giản đồ XRD của sản phẩm nung hỗn hợp ilmenite/ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tới hiệu suất thu hồi TiO_2

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian nung

Bảng 1 thể hiện kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung hỗn hợp quặng và muối amoni sunphat đến hiệu suất thu hồi TiO_2 trong điều kiện thí nghiệm: tỉ lệ khối lượng quặng: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1:14$, nhiệt độ nung 360°C [9], thời gian 2-8 giờ.

Bảng 1: Ảnh hưởng của thời gian nung quặng đến hiệu suất thu hồi TiO_2 (tỉ lệ khối lượng quặng: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1:14$; nhiệt độ nung 360°C)

Thời gian (h)	2	2,5	5	8
H (%)	32,4	58,2	75,7	81,0

Kết quả trong bảng 1 cho thấy trong khoảng 5 giờ đầu, thời gian nung tăng hiệu suất thu hồi TiO_2 tăng nhanh sau đó hiệu suất thu hồi tăng chậm khi tăng thời gian nung mẫu lên 8 giờ. Trong điều kiện khảo sát, thời gian nung mẫu 5 giờ là đủ để thu hồi được TiO_2 với hiệu suất cao đồng thời tiết kiệm được thời gian nung mẫu ở nhiệt độ cao.

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung hỗn hợp quặng và muối amoni sunphat đến hiệu suất thu hồi TiO_2 được khảo sát trong điều kiện thí nghiệm: tỉ lệ khối lượng quặng: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1:14$, thời gian nung mẫu lựa chọn là 2 giờ [9], nhiệt độ nung khảo sát trong khoảng $360-600^\circ\text{C}$. Kết quả được thể hiện trong bảng 2 cho thấy khi nhiệt độ nung quặng thay đổi thì hiệu suất thu hồi TiO_2 có sự thay đổi đáng kể: ở 360°C hiệu suất thu hồi TiO_2 thấp, chỉ đạt 32,4 %, khi nhiệt độ tăng lên 400°C hiệu suất thu hồi TiO_2 tăng vọt lên 73,7 %; tuy nhiên ở 600°C dường như không thấy tạo kết tủa TiO_2 trong quá trình thủy phân, ở 500°C thì hiệu suất thu hồi chỉ được 18,3 %, mẫu TiO_2 có màu vàng nhạt, độ tinh khiết không cao.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung quặng đến hiệu suất thu hồi TiO_2 (tỉ lệ khối lượng quặng: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1:14$; thời gian nung 2 giờ)

Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	360	400	500	600
H (%)	32,4	73,7	18,3	-

Kết quả nghiên cứu này có thể được giải thích như sau: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ bị phân hủy thành FeSO_4 ở khoảng 430°C , và FeSO_4 sẽ bị phân hủy tiếp thành Fe_2O_3 ở 500°C (phản ứng 3, 4). TiOSO_4 bắt đầu phân hủy ở 540°C [9] (phản ứng 5), do vậy trong điều kiện khảo sát, khi nhiệt độ nung tăng lên cao quá 500°C thì có sự phân hủy của TiOSO_4 thành sản phẩm TiO_2 không tan trong nước nên sau khi thủy phân thì không thu được kết tủa mong muốn. Trong điều kiện khảo sát, 400°C là nhiệt độ cho hiệu suất thu hồi TiO_2 tốt nhất.

3.2.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng quặng: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng quặng: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ đến hiệu suất thu hồi TiO_2 được khảo sát trong điều kiện thí nghiệm nhiệt độ nung 400°C , thời gian nung mẫu 2 giờ, tỉ lệ khối lượng quặng: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ khảo sát trong khoảng 1:7÷1:10. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Với các tỉ lệ khối lượng quặng : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ khảo sát thì hiệu suất thu hồi TiO_2 đều đạt cao hơn 73%, cao nhất đạt 93,6 % với tỉ lệ 1:7. Khi tỉ lệ quặng: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tăng thì hiệu suất thu hồi lại giảm. Hiện tượng này có thể được giải thích là do khi lượng muối amoni sunphat tăng lên nhiều so với lượng quặng, quá trình khử quặng sâu tạo ra các sản phẩm cuối cùng là các oxit không tan trong nước nên hiệu

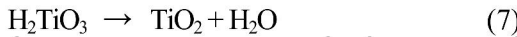
suất thu hồi TiO₂ theo quy trình trên không cao.

Bảng 3: Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng quặng:(NH₄)₂SO₄ đến hiệu suất thu hồi TiO₂ (nhiệt độ nung 400 °C; thời gian nung 2 giờ)

Tỉ lệ khối lượng quặng:(NH ₄) ₂ SO ₄	1:14	1:10	1:8,7	1:7
H, %	73,7	80,0	89,2	93,6

3.3. Đặc trưng của TiO₂ chế tạo từ phương pháp amoni sunphat

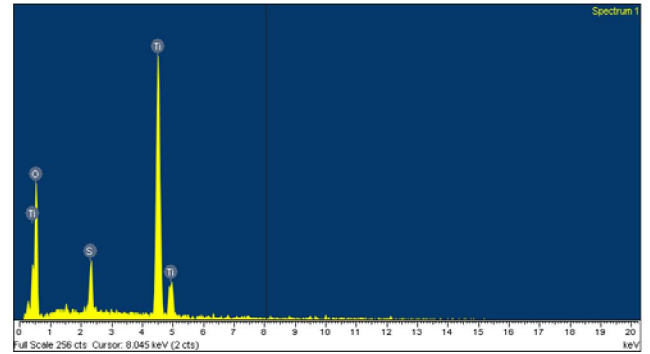
Sau khi thủy phân dung dịch titanyl sunphat TiOSO₄ ta thu được kết tủa là axit metatitanic H₂TiO₃ (phản ứng 6). Sấy H₂TiO₃ ở 100 °C trong 2 giờ (phản ứng 7) thu được TiO₂. Kết quả đo XRD, EDX và chụp SEM TiO₂ thu được được thể hiện trong bảng 4, hình 4, hình 5.



Từ kết quả bảng 4 và hình 3 thấy rằng, trong kết tủa H₂TiO₃ đã loại bỏ hầu hết các tạp chất, ngoại trừ S (3,7 %). Điều này là do trong quá trình thủy phân dung dịch TiOSO₄ thì TiO₂ ngâm nước có thể đã hấp thụ một lượng ion SO₄²⁻, do đó sản phẩm có chứa lưu huỳnh.

Kết quả chụp XRD hình 4 cho thấy TiO₂ thu được ở dạng anatase, tuy nhiên cường độ các pic thấp, chứng tỏ độ tinh thể của vật liệu chưa cao.

Hình ảnh SEM cho thấy vật liệu TiO₂ được điều chế gồm các hạt có dạng hình cầu khá đồng đều.

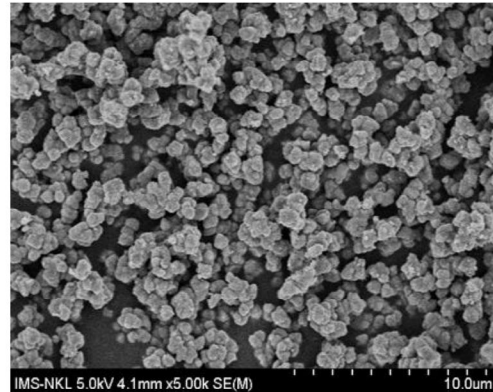
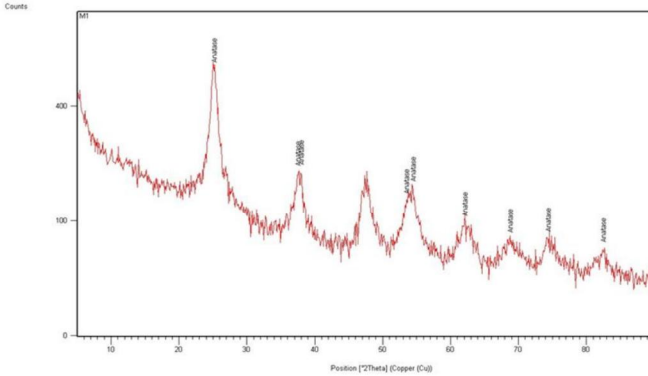


Hình 3: Phổ EDX của TiO₂

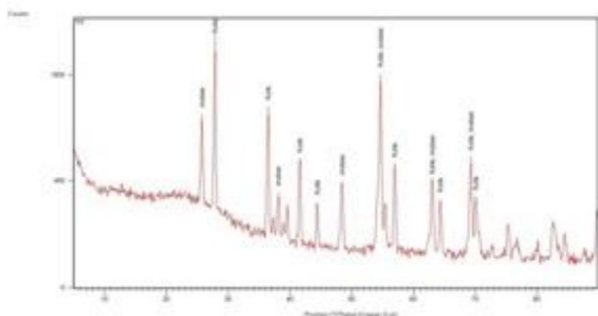
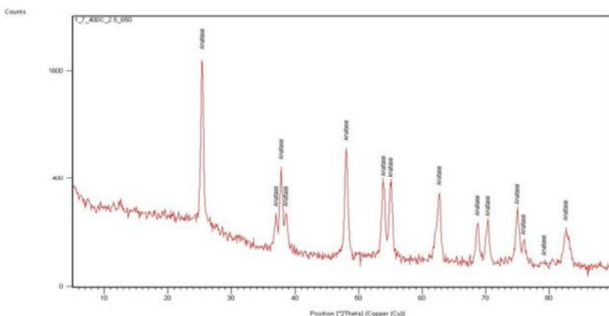
Bảng 4: Thành phần hóa học của TiO₂

Nguyên tố	Ti	O	S
% Khối lượng	48,28	48,02	3,70
% nguyên tử	24,47	72,74	2,97

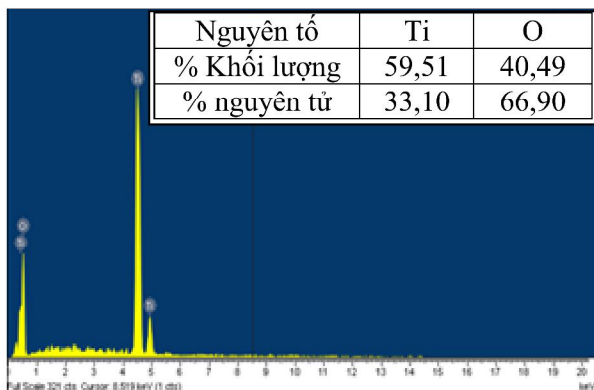
Thành phần của mẫu TiO₂ có thể được mô tả như hỗn hợp TiO₂.xH₂O.ySO₃. Để loại bỏ H₂O và tạp chất lưu huỳnh ra khỏi mẫu, tiến hành nung mẫu ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả chụp XRD và EDX cho thấy mẫu nung ở 650 °C trong 2 giờ đã loại bỏ được tạp chất S và ở 750 °C bắt đầu có sự chuyển pha từ anatase sang rutile (hình 5-6).



Hình 4: Phổ XRD và ảnh SEM của TiO₂ sau khi sấy ở 100 °C



Hình 5: Giảm dần nhiễu xạ tia X của vật liệu TiO₂ sau khi nung ở 650 °C (trái), 750 °C (phải)



Hình 6. Phổ EDX và kết quả phân tích thành phần hóa học của vật liệu TiO_2 sau khi nung ở $650\text{ }^\circ\text{C}$

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công TiO_2 bằng phương pháp khử quặng ilmenite (xỉ titan) bằng muối amoni sunphat. Ở điều kiện tỉ lệ khối lượng quặng: $(NH_4)_2SO_4$ là 1:7, nhiệt độ nung quặng $400\text{ }^\circ\text{C}$, thời gian nung 2 giờ đã đạt hiệu suất thu hồi TiO_2 là 93,6 %. Sản phẩm thu được có màu trắng, ở dạng anatase, được tách loại lưu huỳnh khi nung đến $650\text{ }^\circ\text{C}$ và chuyển pha thành dạng rutile ở $750\text{ }^\circ\text{C}$. Với quy trình này đã khắc phục được hạn chế thải loại axit ra môi trường của phương pháp khử quặng ilmenite bằng axit sunfuric đặc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Juergen H. Braun, Andrejs Baidins and Robert E.

Liên hệ: Lê Thị Phương Thảo

Trường Đại học Mở - Địa chất

Số 8, phố Viên, Phường Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

E-mail: lethaoxdc@gmail.com; Điện thoại: 0989747980.

- Marganski. *TiO₂ pigment technology: a review*, Progress in Organic Coatings, **20**, 105-138 (1992).
2. C. Li, B. Liang, L. Guo. *Dissolution of mechanically activated Panzhihua ilmenites in dilute solutions of sulphuric acid*, Hydrometallurgy, **89**, 1-10 (2007).
3. M. Imahashi, N. Takamatsu. *The Dissolution of Titanium Minerals in Hydrochloric and Sulfuric Acids*, Bull.chem.soc.japan, **49**, 1549-1553 (1976).
4. C. Li et al. *Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching*, Microporous Mesoporous Mater, **115**, 293-300 (2008).
5. Y. J. Zhang, T. Qi and Y. Zhang. *A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag*, Hydrometallurgy, **96**, 52-56 (2009).
6. Teresa K. Pong, John Besida, Thomas A. O'Donnell, and David G. Wood. *A novel Fluoride for Producing TiO₂ from Titaniferous Ore*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **34(1)**, 308-313 (1995).
7. Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. *A new method for production of titanium dioxide pigment*, Hydrometallurgy, **131-132**, 107-113 (2013).
8. Yumin Liu, Tao Qi, Jinglong Chu, Qijie Tong, Yi Zhang. *Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure*, International journal of mineral processing, **81**, 79-84 (2006).
9. Weizao Liu, Xiaomei Wang, Zhenpu Lu, Hairong Yue, Bin Liang, Li Lu, Chun Li. *Preparation of synthetic rutile via selective sulfation of ilmenite with $(NH_4)_2SO_4$ followed by targeted removal of impurities*, Chinese Journal of Chemical Engineering, doi:10.1016/j.cjche.2016.10.007 (2016).