

TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT



KỶ YẾU
HỘI NGHỊ KHOA HỌC
GẮN KẾT KHOA HỌC CƠ BẢN
VỚI KHOA HỌC TRÁI ĐẤT LẦN THỨ HAI
CBES2-2018



20-4-2018

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	i
Đơn vị tổ chức	ii
Đơn vị tài trợ	iv
Chương trình hội nghị	v
Mục lục	1
Hóa học & Môi trường	
Nghiên cứu khả năng xử lý Zn²⁺ trong nước của nanocomposit hydroxyapatit/chitosan	9
Phạm Tiến Dũng, Lê Thị Phương Thảo, Nguyễn Viết Hùng, Lê Thị Duyên, Đinh Thị Mai Thanh	
Các hợp chất triterpene và lignane phân lập từ lá loài <i>Vitex limonifolia</i>	17
Nguyễn Thị Kim Thoa, Nguyễn Thị Thu Hiền, Ninh Khắc Bản, Nguyễn Xuân Nhiệm, Đỗ Thị Trang	
Chế tạo vật liệu nano TiO₂ biến tính phủ lên chất mang tro trấu và khảo sát hiệu quả xử lý các hợp chất của nitơ trong nước thải sinh hoạt trong điều kiện ánh sáng tự nhiên và bóng tối của vật liệu	23
Nguyễn Hoàng Nam, Đặng Thị Ngọc Thủy, Nguyễn Viết Hùng, Nguyễn Đình Độ, Nguyễn Mạnh Hà, Nguyễn Thu Hà, Bùi Thị Lệ Thủy	
Khảo sát khả năng phân hủy quặng ilmenite Bình Định bằng axit sunfuric đặc và kali hidrosunphat	35
Lê Thị Phương Thảo, Trần Văn Chinh, Nguyễn Thu Hà	
Nghiên cứu sản xuất ethanol bằng sự kết hợp giữa công nghệ hoá học và sinh học từ vỏ quả cà phê - Robusta ở tỉnh Lâm Đồng Việt Nam	42
Nguyễn Viết Hùng, Công Tiến Dũng, Hoàng Thị Chung, Nguyễn Mạnh Hà	
Research and development of phytochemical biopesticides from cassia species growing in Vietnam	49
Le Dang Quang	
Ảnh hưởng của chất rắn lơ lửng đến khả năng tái sử dụng nước thải từ quá trình mài đá trong sản xuất đá nhân tạo	50
Công Tiến Dũng, Đồng Quang Thúc, Phương Thảo	



Kỷ yếu Hội nghị
Gắn kết khoa học cơ bản với khoa học trái đất
lần thứ hai



Khảo sát khả năng phân hủy quặng ilmenite Bình Định bằng axit sunfuric đặc và kalihidrosunphat

Lê Thị Phương Thảo^{1,*}, Trần Văn Chinh², Nguyễn Thu Hà¹

¹ Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất;

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

* Email: lethiphuongthao@humg.edu.vn

TÓM TẮT

Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình phân hủy quặng ilmenite Bình Định chứa 52% TiO_2 bằng axit sunfuric đặc và kali hidrosunphat đã được khảo sát: nhiệt độ phân hủy, thời gian phân hủy, tỉ lệ quặng và chất phân hủy. Kết quả cho thấy khi sử dụng axit sunfuric đặc để phân hủy quặng, quá trình có thể thực hiện ở nhiệt độ thấp (khoảng 200°C) với hiệu suất cao nhất 69,25% (nung 8 giờ), thấp hơn so với khi sử dụng kali hidrosunphat (khoảng 85%, nung 600°C, 2 giờ).

Từ khóa: Ilmenite; TiO_2 ; Kali hidrosunphat; Sunphat.

1. Giới thiệu

Quặng ilmenite ($FeTiO_3$) là một khoáng vật quan trọng có giá trị kinh tế, được sử dụng để chế tạo titan kim loại và titan dioxit - TiO_2 . TiO_2 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], đồng thời được ứng dụng làm xúc tác xử lý môi trường, vật liệu kháng khuẩn hay ứng dụng trong ngành điện tử [2].

TiO_2 trong công nghiệp được sản xuất chủ yếu bằng phương pháp sunphat (sulfate process) và phương pháp clorua (chloride process). Quy trình sunphat sử dụng axit H_2SO_4 đậm đặc (94-98%) để phân hủy quặng ilmenite ở nhiệt độ 200-220°C [3-5]. Trong quy trình clorua, quặng ilmenite được trộn với than cốc và sục khí clo đi qua ở nhiệt độ 900-1000°C, thu được sản phẩm trung gian là $TiCl_4$ [4]. Ngoài hai quy trình thương mại hóa trên, các phương pháp khác có thể sử dụng để điều chế TiO_2 từ quặng ilmenite sử dụng tác nhân phân hủy quặng như florua: HF, NH_4F [6,7] và KOH [8].

Trong các quy trình điều chế TiO_2 từ quặng ilmenite, giai đoạn phân hủy quặng bằng các tác nhân khác nhau có vai trò quan trọng quyết định tới hiệu suất thu hồi TiO_2 của cả quá trình điều chế. Bài báo này trình bày kết quả khảo sát hiệu suất phân hủy quặng ilmenite Bình Định

chứa 52% TiO₂ bằng phương pháp sunphat sử dụng axit sunfuric đặc và kali hydrosunphat (KHSO₄), nhằm tìm ra một phương pháp mới xử lý quặng và thu hồi TiO₂ với hiệu suất tối ưu.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, thiết bị

- Các hóa chất sử dụng bao gồm: KHSO₄; H₂SO₄ 98%; quặng ilmenite 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.

2.2. Chế tạo TiO₂ từ quặng ilmenite

Sử dụng axit sunfuric đặc để phân hủy quặng

Trong phương pháp này, ilmenite hoặc xỉ titan được phân hủy bằng axit H₂SO₄ đậm đặc (98%). Quá trình này gồm 3 giai đoạn cơ bản: phân hủy quặng bằng axit sunfuric ở nhiệt độ 170 - 220°C (phản ứng: $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$); thủy phân dung dịch sau nung quặng (đã được tách loại FeSO₄) thu được axit metatitanic (H₂TiO₃ hoặc TiO₂.nH₂O); nung tách loại nước của axit metatitanic để thu titan dioxit.

Sử dụng kali hydrosunphat rắn để phân hủy quặng

Quy trình này cũng gồm 3 giai đoạn cơ bản giống như khi sử dụng axit sunfuric để phân hủy quặng, sau khi nung hỗn hợp KHSO₄ và quặng ilmenite thu được sản phẩm dễ hòa tan là K₂Ti₂O₅ (phản ứng: $\text{FeTiO}_3 + 2\text{KHSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), hòa tan sản phẩm này trong dung dịch H₂SO₄ loãng thu được TiOSO₄ (phản ứng: $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{TiOSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$). Các giai đoạn tiếp theo tương tự phương pháp sử dụng axit sunfuric đặc.

Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình phân hủy quặng được khảo sát: tỷ lệ khối lượng ilmenite/KHSO₄/axit sunfuric đặc; thời gian phân hủy quặng; nhiệt độ phân hủy. Hiệu quả của quá trình phân hủy quặng được đánh giá qua hiệu suất phân hủy:

$$H_{ph} (\%) = \frac{5 - m_1}{5} \cdot 100$$

5 là khối lượng quặng ilmenite khảo sát (g).

m₁ (g) là khối lượng quặng không tan sau giai đoạn phân hủy quặng.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Thành phần pha của các sản phẩm 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 của các sản phẩm 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 các sản phẩm 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. Đặc điểm quặng ilmenite

Quặng ilmenite được lấy từ Nhà máy khoáng sản Bình Định (BIMICO). Sau khi trải qua các quá trình tuyển tách, quặng ilmenite có màu đen (hình 1), đường kính hạt và thành phần hóa học được trình bày lần lượt ở bảng 1 và 2.

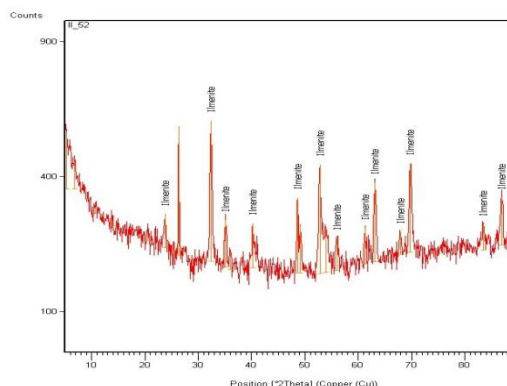
Bảng 1. Đường kính hạt của quặng ilmenite

STT	Cỡ hạt d (mm)	% Khối lượng
1	0,35 <	1,7
2	0,16 – 0,35	49,7
3	0,08 – 0,16	46,3
4	< 0,08	2,3

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



Hình 1. Quặng ilmenite Bình Định



Hình 2. Giản đồ XRD của quặng ilmenite

Thành phần pha của quặng ilmenite được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả phân tích được thể hiện ở hình 2 cho thấy: thành phần pha chủ yếu của quặng là các tinh thể ilmenite với các pic đặc trưng rõ rệt.

3.2. Phân hủy quặng ilmenite bằng axit sunfuric đặc

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất phân hủy quặng ilmenite Bình Định bằng axit sunfuric đặc được nêu trong các bảng 2-4.

Kết quả bảng 2 cho thấy hiệu suất phân hủy, H_{ph} , tăng mạnh khi tăng nhiệt độ từ 150°C lên 200°C, tăng 24,2%; tiếp tục tăng nhiệt độ lên 220°C H_{ph} vẫn tăng nhưng không đáng kể, tăng 2,81%; tăng nhiệt độ lên 230°C thì H_{ph} có xu hướng giảm, giảm 2,01%. Xu hướng tăng hiệu suất phân hủy khi nhiệt độ tăng là thuận theo các định luật về động lực học. H_{ph} tăng chậm lại và có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ lên 230°C có thể giải thích như sau: phản ứng thực

hiện trong thiết bị kín và trong pha lỏng của axit, khi tăng nhiệt độ, axit chuyển sang pha khí làm giảm hiệu quả tiếp xúc pha của phản ứng dẫn tới giảm hiệu suất phân hủy.

Bảng 2. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy quặng bằng H₂SO₄ đặc theo nhiệt độ (Thời gian phân hủy 6 giờ, tỷ lệ m_{quặng}/V_{axit} = 5:15 g/mL)

Nhiệt độ, °C	150	180	200	210	220	230
H _{ph} , %	30,01	47,02	54,21	56,01	57,02	55,01

Từ kết quả trên có thể kết luận khoảng nhiệt độ hiệu quả cho phản ứng phân hủy quặng bằng H₂SO₄ đặc là 200-220°C.

Bảng 3. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy quặng bằng H₂SO₄ đặc theo thời gian (Nhiệt độ phân hủy 200°C, tỷ lệ m_{quặng}/V_{axit} = 5:15 g/mL)

Thời gian, giờ	2	4	6	8
H _{ph} , %	44,19	52,65	54,21	75,00

Kết quả bảng 3 cho thấy, H_{ph} tăng theo chiều tăng của thời gian phản ứng. Tuy nhiên, nếu kéo dài thời gian phản ứng sẽ tốn nhiều năng lượng cung cấp cho phản ứng hơn trong khi hiệu suất phân hủy không thay đổi nhiều. Do vậy, khoảng thời gian phản ứng được lựa chọn là 4-8 giờ.

Bảng 4. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy quặng bằng H₂SO₄ đặc theo tỷ lệ m_{quặng}/V_{axit} (g/mL) (Thời gian phân hủy 6 giờ, nhiệt độ phân hủy 200°C)

Tỷ lệ m _{quặng} /V _{axit} , g/mL	5:15	5:20	5:25	5:30	2,5:7,5
H _{ph} , %	53,68	55,88	54,21	49,99	58,07

Với khoảng 5 g quặng, khi tăng lượng axit sử dụng từ 15 mL lên 20 mL hiệu suất có tăng lên nhưng không nhiều, tăng 2,2%. Tiếp tục tăng lên 25 và 30 mL thì hiệu suất phân hủy không tăng nữa mà lại giảm nhẹ, giảm 5,89%. Mặt khác, với cùng tỉ lệ số mol nhưng ở tỉ lệ 5:15 và 2,5:7,5 lại thu được kết quả khác nhau về hiệu suất phân hủy (ở tỉ lệ 2,5:7,5 H_{ph} cao hơn 4,39%). Sự khác nhau này có thể giải thích do thể tích thiết bị phản ứng nhỏ, quá trình phản ứng không có khuấy trộn nên ở tỉ lệ 2,5:7,5 khả năng tiếp xúc của quặng và axit tốt hơn tỉ lệ 5:15 dẫn tới H_{ph} cao hơn.

Giữa các tỉ lệ m_{quặng}/V_{axit} khác nhau, H_{ph} cũng không chênh lệch nhiều nên để tiết kiệm hóa chất và đạt được hiệu quả phân hủy, có thể thực hiện ở tỉ lệ 5 g/15 mL hoặc 5g/20mL và tăng cường sự tiếp xúc pha bằng cách khuấy trộn hoặc tăng tạo độ dao động để đạt được hiệu quả phân hủy tốt nhất.

Khi phân hủy quặng ilmenite bằng axit sunfuric đặc theo các điều kiện đã khảo sát ở trên, thu được TiO₂ với hiệu suất thu hồi cao nhất đạt 69,25% ở điều kiện: nhiệt độ nung 200°C, thời gian nung 6 giờ, tỉ lệ m_{quặng}/V_{axit} 5 g/20 mL, sản phẩm thu được ở dạng anatase.

Kết quả nghiên cứu trên cho thấy, quá trình phân hủy quặng ilmenite chứa 52% TiO₂ bằng axit sunfuric đặc tuy thực hiện ở nhiệt độ thấp nhưng đạt hiệu suất chưa cao.

3.3. Phân hủy quặng ilmenite bằng kali hidrosunphat

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất phân hủy quặng ilmenite Bình Định bằng kali hidrosunphat được nêu trong các bảng 5-7.

Kết quả (bảng 5) cho thấy phân hủy quặng ở nhiệt độ 600°C và 700°C cho hiệu suất phân hủy cao nhất. Ở nhiệt độ 700°C thì hiệu suất phân hủy 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.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung đến hiệu suất phân hủy quặng (bảng 6) cho thấy, thời gian phản ứng diễn ra trong 2 giờ đến 3 giờ cho hiệu suất phân hủy quặng khá cao. Với mục đích giảm chi phí, chỉ thực hiện phản ứng trong 2 giờ là đủ.

Bảng 5. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy quặng bằng $KHSO_4$ theo nhiệt độ (tỷ lệ khối lượng quặng: $KHSO_4 = 1:7$; thời gian phân hủy 2 giờ)

Nhiệt độ, °C	400	500	600	700
H_{ph} , %	10	31,6	85,5	86,2

Bảng 6. Sự thay đổi hiệu suất phân hủy quặng bằng $KHSO_4$ theo thời gian (tỷ lệ khối lượng $m_{quặng}:m_{KHSO_4} = 1:7$; nhiệt độ phân hủy 600°C)

Thời gian, giờ	1	2	3
H_{ph} , %	75	85,5	84,7

Bảng 7. Khảo sát sự thay đổi hiệu suất phân hủy quặng bằng $KHSO_4$ theo tỷ lệ khối lượng $m_{quặng}:m_{KHSO_4}$ (thời gian phân hủy 2 giờ; nhiệt độ phân hủy 600°C)

$m_{quặng}:m_{KHSO_4}$	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
H_{ph} , %	42	48	58	75,4	85,5	85,7

Khi tiến hành điều chế TiO_2 trong cùng một điều kiện về nhiệt độ, thời gian, kích thước hạt của quặng ilmenite, chỉ thay đổi tỷ lệ khối lượng quặng và $KHSO_4$ thì hiệu suất phân hủy quặng tăng lên theo sự tăng tỷ lệ khối lượng quặng: $KHSO_4$. Theo bảng 7, hiệu suất phân hủy cao nhất ứng với tỷ lệ $m_{quặng}:m_{KHSO_4}$ là 1:7 và 1:8. Khi tăng tỷ lệ $m_{quặng}:m_{KHSO_4}$ thì hiệu suất phân hủy quặng gần như không đổi, do đó lựa chọn tỷ lệ $m_{quặng}:m_{KHSO_4} = 1:7$ là đủ để phản ứng xảy ra với hiệu suất cao nhất.

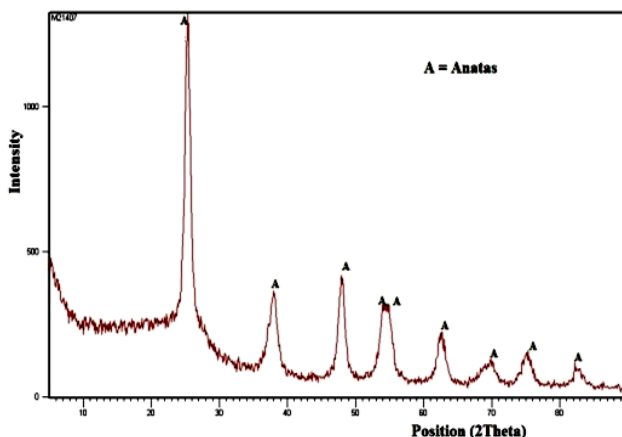
Kết quả thu được chỉ ra rằng, quá trình phân hủy quặng ilmenite chứa 52% TiO_2 bằng kali hidrosunphat tuy thực hiện ở nhiệt độ cao hơn so với khi sử dụng axit sunfuric đặc nhưng thời gian ngắn hơn và hiệu suất phân hủy cao hơn hẳn. Do vậy, kali hidrosunphat có thể được coi là một tác nhân phân hủy quặng ilmenite mới với hiệu suất phân hủy cao, đồng thời cũng tránh được việc thải loại axit dư ra môi trường khi sử dụng axit sunfuric đặc để phân hủy quặng.

3.4. Đặc trưng của vật liệu TiO_2 điều chế bằng phương pháp hydrosunphat

Vật liệu TiO_2 điều chế ở điều kiện: phân hủy quặng bằng kali hidrosunphat trong thời gian 2 giờ ở nhiệt độ 600°C, tỉ lệ khối lượng (g) quặng:kali hidrosunphat = 1:7 (hiệu suất thu hồi

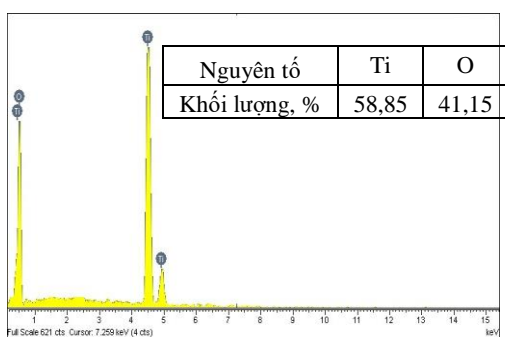
TiO₂ đạt 71%), TiO₂ thu được được nung ở 500°C trong 3 giờ, sau đó xác định thành phần cấu trúc pha theo phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả đặc trưng được trình bày ở hình 3.

Giải 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° [7]. Điều này chứng tỏ, vật liệu TiO₂ đã được điều chế thành công từ quặng ilmenite.

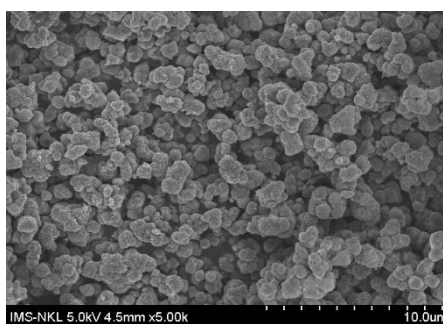


Hình 3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu TiO₂

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của vật liệu TiO₂ xác định thành phần các nguyên tố trong vật liệu được trình bày trong hình 4.



Hình 4. Phổ EDX của vật liệu TiO₂



Hình 5. Ảnh SEM của vật liệu TiO₂

Giải đồ EDX cho 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 độ tinh khiết cao của vật liệu TiO₂ chế tạo được.

Từ kết quả chụp ảnh SEM (hình 5) cho thấy, vật liệu TiO₂ được điều chế từ quặng ilmenite có hình thái cấu trúc rõ ràng, các hạt có dạng hình cầu khá đồng đều, kích thước từ 0,5-1 μm.

4. Kết luận

Quặng ilmenite Bình Định đã được phân hủy bằng axit sunfuric đặc và kali hidrosunphat để điều chế TiO₂. Kết quả khảo sát cho thấy, các yếu tố nhiệt độ nung, thời gian nung, tỉ lệ khối lượng quặng và axit/muối có ảnh hưởng tới hiệu suất phân hủy quặng, cụ thể:

- Axit sunfuric đặc phân hủy quặng tốt nhất, và ở điều kiện: 200-220°C, 4 - 6 giờ, tỉ lệ $m_{\text{quặng}} : V_{\text{axit}} = 5 \text{ g} : 15 \text{ mL} / 20 \text{ mL}$, hiệu suất phân hủy cao nhất đạt khoảng 52%, cho hiệu quả về kinh tế cao nhất.

- Kali hidrosunphat phân hủy quặng tốt nhất ở điều kiện: 600°C, 2 giờ, tỉ lệ khối lượng $m_{\text{quặng}} : m_{\text{muối}} = 1 : 7$, hiệu suất phân hủy cao nhất đạt khoảng 85%.

TiO₂ điều chế được đều ở dạng anatase có thể được ứng dụng làm pigment hoặc làm chất xúc tác quang xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài cấp cơ sở Trường Đại học Mở - Địa chất năm 2017, mã số T17-09.

Tài liệu tham khảo

1. Juergen H. Braun, Andrejs Baidins and Robert E. Marganski, 1992. TiO₂ pigment technology: a review. *Progress in Organic Coatings* 20, 105-138.
2. Behzad Rezaei, Hamid Mosaddeghi, 2006. Applications of titanium dioxide nanocoating. *Nanotechnology in environments Conference*, 6.
3. C. Li, B. Liang, L. Guo, 2007. Dissolution of mechanically activated Panzhihua ilmenites in dilute solutions of sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 89, 1-10.
4. M. Imahashi, N. Takamatsu, 1976. The Dissolution of Titanium Minerals in Hydrochloric and Sulfuric Acids. *Bull.chem.soc.japan* 49, 1549-1553.
5. C. Li *et al.*, 2008. Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching. *Microporous Mesoporous Mater* 115, 293-300.
6. Teresa K. Pong, John Besida, Thomas A. O'Donnell, and David G. Wood, 1995. A novel Fluoride for Producing TiO₂ from Titaniferous Ore. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34(1), 308-313.
7. Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan, 2013. A new method for production of titanium dioxide pigment, *Hydrometallurgy* 131-132, 107-113.
8. Yumin Liu, Tao Qi, Jinglong Chu, Qijie Tong, Yi Zhang, 2006. Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure. *International journal of mineral processing* 81, 79-84.