

# NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY TINH QUẶNG ILMENIT BẰNG NH<sub>4</sub>F.HF

NGUYỄN ĐÌNH VIỆT, NGUYỄN VĂN TÙNG, LƯU XUÂN ĐÌNH

*Viện Công nghệ xạ hiếm - Số 48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội*

*Email: [dinhviet0701@gmail.com](mailto:dinhviet0701@gmail.com)*

**Tóm tắt:** Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu các thông số công nghệ quá trình phân hủy tinh quặng ilmenit với NH<sub>4</sub>F.HF. Các kết quả thu được cho thấy, quá trình phân hủy của tinh quặng ilmenit với NH<sub>4</sub>F.HF diễn ra qua nhiều giai đoạn khác nhau. Quá trình phản ứng giữa tinh quặng ilmenit và NH<sub>4</sub>F.HF diễn ra ở khoảng nhiệt độ từ 150°C đến 180°C, tiếp theo là quá trình thăng hoa TiF<sub>4</sub> ở nhiệt độ khoảng 500°C đến 600°C và chất rắn còn lại chủ yếu FeF<sub>2</sub>. Tỷ lệ tối ưu cho quá trình phân hủy tinh quặng ilmenite với NH<sub>4</sub>F.HF là 1/2,5 theo khối lượng, nhiệt độ phân hủy là 180°C/2h và nhiệt độ thăng hoa TiF<sub>4</sub> là 600°C/2h hoặc 550°C/3h.

**Từ khóa:** *Ilmenit, phân hủy, NH<sub>4</sub>F.HF ...*

## I. MỞ ĐẦU

Titan dioxit (TiO<sub>2</sub>) là một trong những vật liệu cơ bản được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác nhau [1,2]. Ngày nay, khi khoa học và công nghệ có những bước phát triển vượt bậc, người ta đã tìm thấy những tính năng đặc biệt và công dụng quý hiếm của TiO<sub>2</sub> khi nó được điều chế với kích thước nanomet.

Trên thế giới có hai phương pháp chính để tổng hợp TiO<sub>2</sub> từ ilmenit đó là phương pháp sunphuric và phương pháp clo hóa [3-5]. Trong đó, phương pháp sunphuric có chi phí sản xuất cao hơn phương pháp clo hóa khoảng 15 - 200 USD/tấn. Nhược điểm của cả 2 phương pháp là chất thải của quá trình lớn, do vậy tiêu tốn chi phí hóa chất rất lớn để xử lí. Do vậy, việc nghiên cứu và phát triển công nghệ mới để tổng hợp TiO<sub>2</sub> từ ilmenit vẫn rất cần thiết.

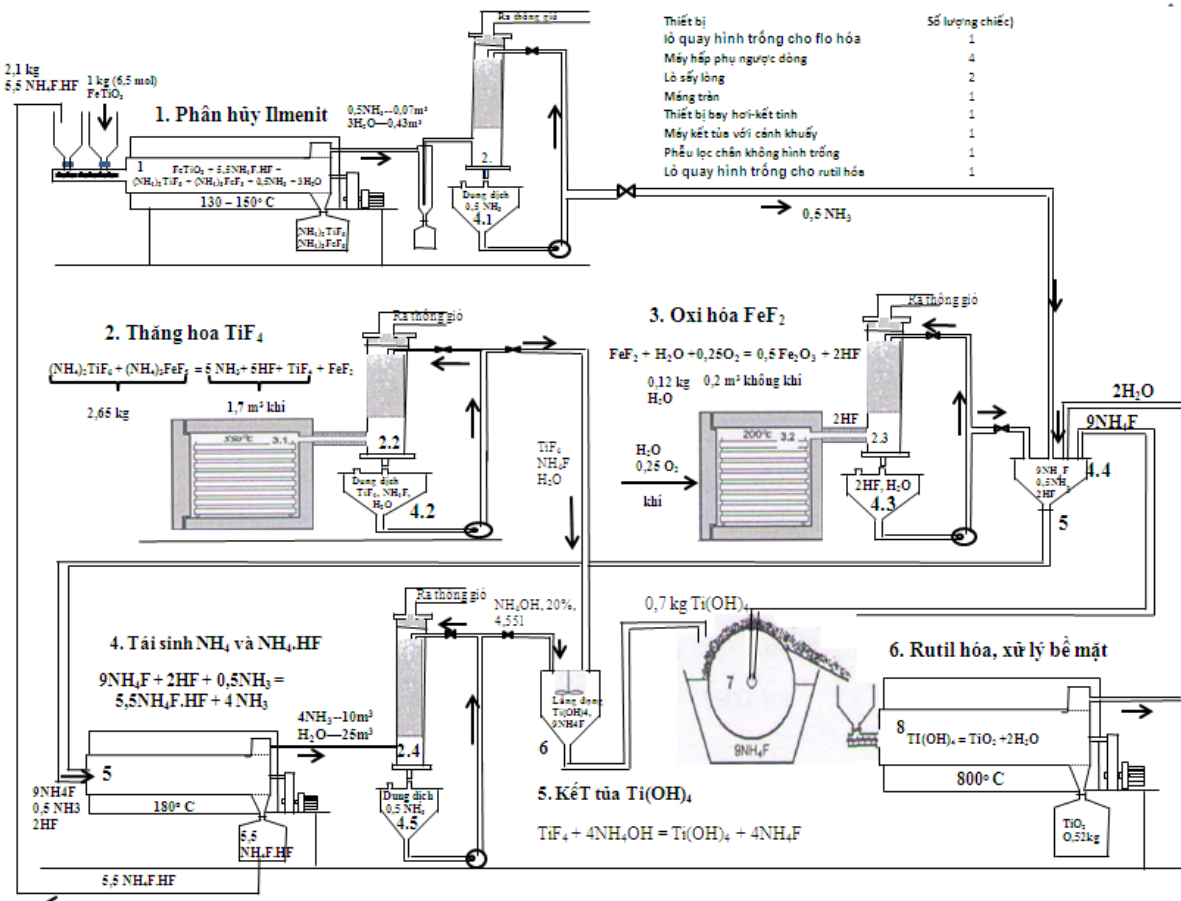
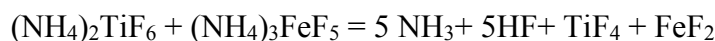
Hiện nay, công nghệ florua là công nghệ theo chu trình khép kín chế biến tài nguyên khoáng sản đa kim loại đang được nghiên cứu phát triển mạnh mẽ. Công nghệ florua cho phép tăng số lượng sản phẩm và chế biến sâu các thành phần giá trị từ các quặng đa kim loại. Công nghệ florua có ưu điểm nổi bật hơn các công nghệ chế biến khoáng sản bằng phương pháp thủy luyện trong các loại axit hoặc dung chất khác ở khả năng tuần hoàn khép kín và không thải. Muối florua kim loại có khả năng thăng hoa tại nhiệt độ thấp hoặc dễ dàng tách bằng phương pháp kết tủa và các đặc điểm hóa lý khác, vì thế có khả năng thu được sản phẩm có độ sạch cao. Ngoài ra, lợi nhuận của công nghệ florua còn tăng thêm nhờ việc chuyển nguyên liệu muối florua amoni thay thế HF và F<sup>-</sup> là nguyên liệu đắt tiền và có tính ăn mòn cao [6-14]. Cho đến nay, công nghệ florua hóa để tinh chế các quặng hiếm chứa Ti và Zr đã và đang được nghiên cứu

và triển khai ở qui mô pilot và quy mô công nghiệp. Công nghệ florua hóa quặng ilmenit được thực hiện như sau:

- ✓ Đầu tiên là phân hủy quặng ilmenit với amoni hydro florua tại 130°C đến 150°C theo phương trình sau:



- ✓ Quá trình thăng hoa  $\text{TiF}_4$  ở 600°C theo phương trình sau:



Hình 1: Quy trình điều chế  $\text{TiO}_2$  từ quặng ilmenit.

Tại Việt Nam đã có nghiên cứu bước đầu chế tạo thành công bột  $\text{TiO}_2$  kích thước nanomet (từ ilmenit Hà Tĩnh) theo phương pháp florua để sử dụng trong một số lĩnh vực [15]. Đề tài đã nghiên cứu quá trình phân hủy quặng ilmenit bằng amoni florua trong thiết bị phân hủy quặng và xác định được các thông số tối ưu cho quá trình phân hủy như: kích thước hạt quặng từ 0,074 – 0,15 mm; tỷ lệ quặng ilmenit/ $\text{NH}_4\text{F}$  là 2,5 theo khối lượng; nhiệt độ phân hủy là 180°C và thời gian phản ứng 2 giờ với quá trình cấp không khí liên tục trong lò nung; hiệu suất phân hủy đạt 94%. Mục tiêu nghiên cứu của đề tài này nhằm mục đích sản xuất bột oxit titan có chất lượng cao nên để chế tạo florua titan đã lựa chọn con đường hòa tách để tách florua titan ra khỏi hợp chất của

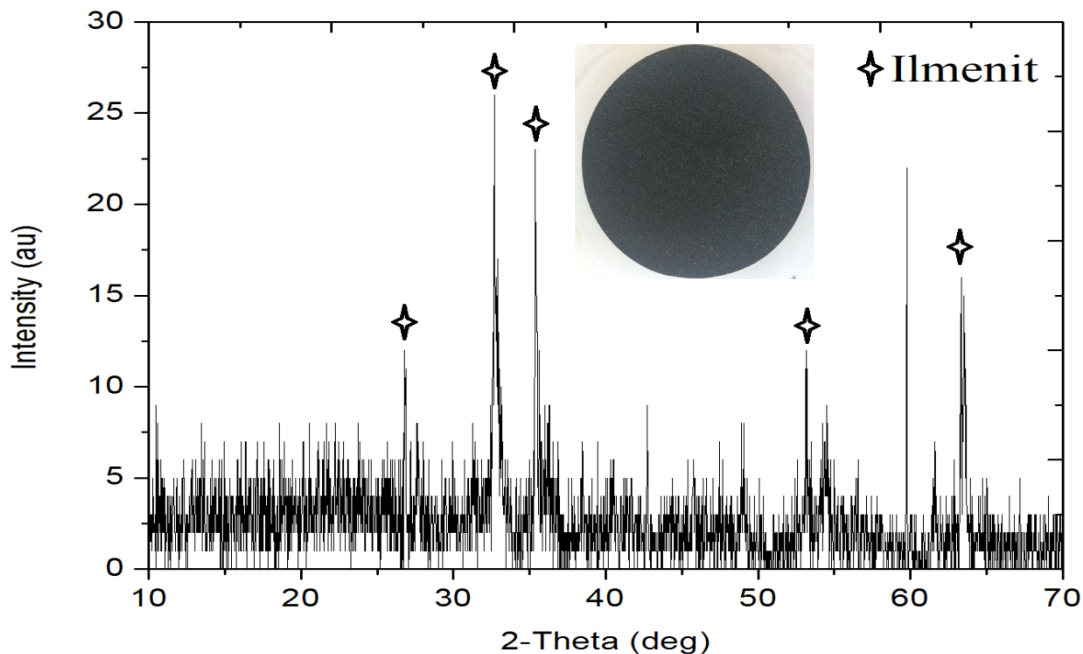
sắt. Do vậy, sản phẩm thu được sau quá trình thủy phân tách loại tạp chất là nano  $\text{TiO}_2$  có độ sạch 99%. Tuy nhiên, giải pháp này có nhược điểm là tạo ra lượng nước thải lớn, phát sinh thêm quá trình cô đặc thu hồi sắt và chi phí tuần hoàn lại amoni florua cao do phát sinh thêm công đoạn cô đặc. Để giảm chi phí và mở rộng thêm dòng sản phẩm oxit titan có chất lượng đạt yêu cầu cho ứng dụng làm bột màu và nguyên liệu sản xuất titan kim loại, cần nghiên cứu công nghệ thăng hoa tách florua titan – là phương pháp khô, giảm lượng nước thải và giảm chi phí cô đặc tuần hoàn lại amoni florua. Các nghiên cứu trên thế giới đã chỉ ra rằng phương pháp florua hóa chế biến khoáng ilmenit có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp axit sunfuric và phương pháp clorua hóa như thiết bị đơn giản hơn, độ tinh khiết của sản phẩm cao hơn (97% so với 85%), thu hồi 95%  $\text{NH}_4\text{F}$ , chất thải của quá trình là sản phẩm phụ như bột màu sắt được tái sử dụng.

## II. NỘI DUNG

### II.1. Đối tượng và phương pháp

#### II.1.1. Đối tượng

Tinh quặng Ilmenit Bình Thuận được sử dụng làm đối tượng nghiên cứu. Một số đặc trưng của tinh quặng ilmenit được thể hiện trong hình 2 và bảng 1.



Hình 2. Kết quả nhiễu xạ Ronghen và hình thái mẫu tinh quặng ilmenit Bình Thuận.

Bảng 1: Thành phần tinh quặng ilmenit

Thành phần	$\text{TiO}_2$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{MnO}$
%	54	20	16	0,1	0,09	0,1

Kết quả nhiễu xạ Ronghen cho thấy các đỉnh đặc trưng của tinh quặng ilmenit ở các góc  $32^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $60^\circ$ . Ngoài ra còn một số khoáng tạp chất khác.

Thành phần tinh quặng ilmenit cho thấy hàm lượng  $\text{TiO}_2$  của mẫu tinh quặng khá cao, khoảng 54%, tạp chất chủ yếu là Mn, Cr ...

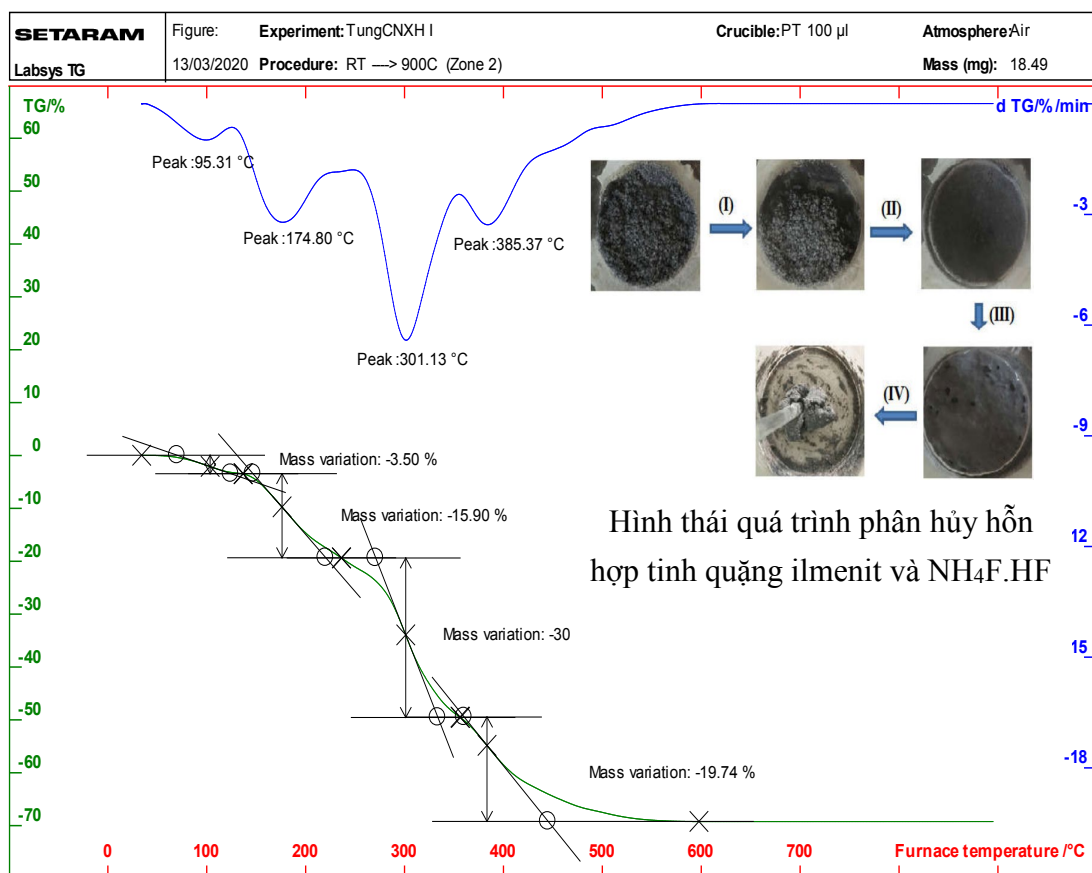
### II.1.2. Phương pháp

Xác định quá trình phân hủy nhiệt của hỗn hợp phản ứng bằng phương pháp phân tích nhiệt TG; xác định cấu trúc, phân bố kích thước hạt và hình dạng bề mặt quặng sau nung và sản phẩm bằng các thiết bị hiện đại XRD, SEM, XRF ...

Các yếu tố được nghiên cứu đánh giá bao gồm: hình thái và quá trình phân hủy nhiệt của hỗn hợp tinh quặng ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$ ; ảnh hưởng của các yếu tố tỷ lệ, nhiệt độ, thời gian phản ứng đến quá trình phân hủy của hỗn hợp tinh quặng ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$ ; ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ, thời gian phản ứng đến quá trình thăng hoa của  $\text{TiF}_4$ .

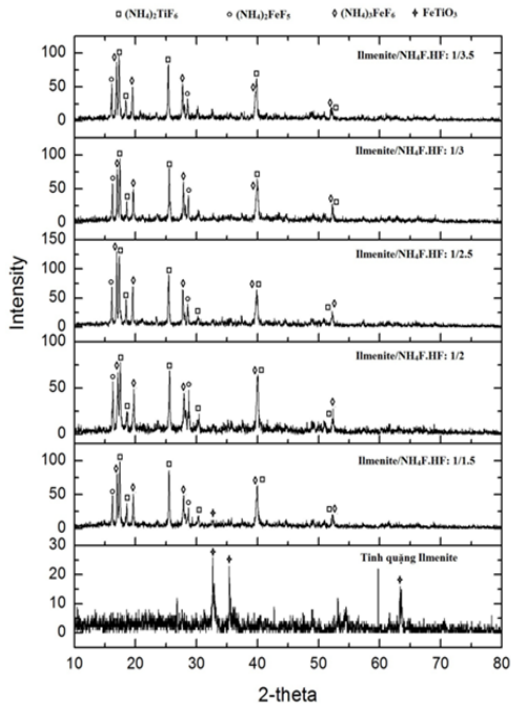
### II.2. Kết quả

Các kết quả nghiên cứu thu được như sau:

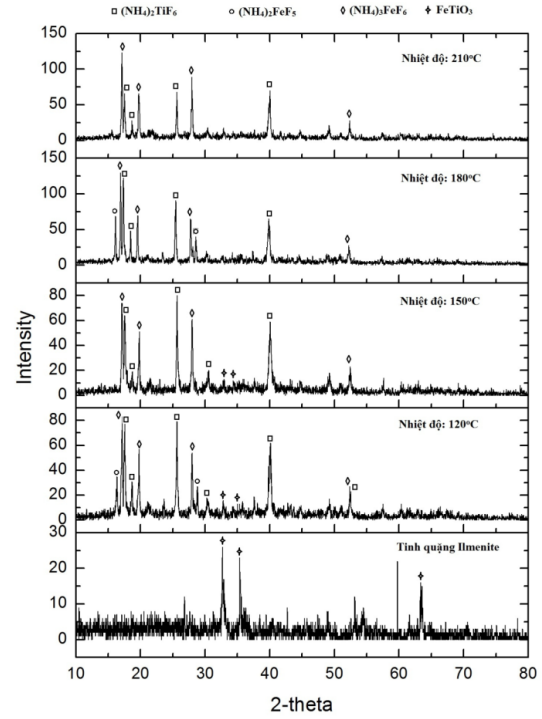


Hình thái quá trình phân hủy hỗn hợp tinh quặng ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$

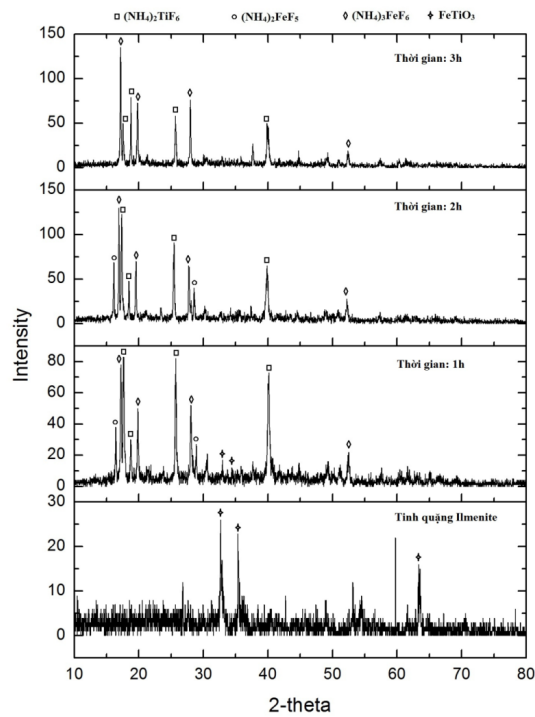
Hình 3: Kết quả phân tích nhiệt của hỗn hợp tinh quặng Ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$ .



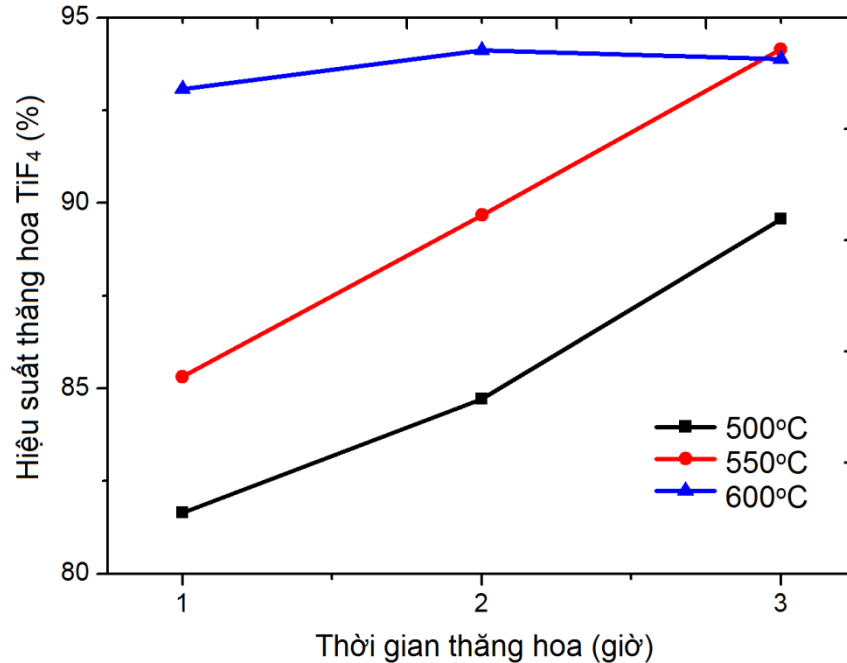
Hình 4. Kết quả nhiễu xạ XRD của sản phẩm phản ứng của hỗn hợp tinh quặng Ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  ở các tỷ lệ khối lượng khác nhau.



Hình 5: Kết quả nhiễu xạ XRD của sản phẩm phản ứng của hỗn hợp tinh quặng Ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau.



Hình 6: Kết quả nhiễu xạ XRD của sản phẩm phản ứng của hỗn hợp tinh quặng Ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  ở thời gian phản ứng khác nhau.



Hình 7: Hiệu suất thăng hoa của  $TiF_4$  ở các điều kiện khác nhau.

### II.3. Bàn luận

Quá trình phân hủy nhiệt của hỗn hợp tinh quặng ilmenit và  $NH_4F.HF$  thu được (hình 3) cho thấy quá trình phản ứng diễn ra theo nhiều giai đoạn: Giai đoạn phân hủy tinh quặng ilmenit diễn ra ở nhiệt độ  $< 200^\circ C$  với độ giảm khối lượng 15,90%. Giai đoạn thăng hoa  $TiF_4$  ở khoảng  $600^\circ C$  với độ giảm khối lượng 49,90%. Kết quả thu được tương đương với các kết quả nghiên cứu trước đó [15].

Hình thái quá trình phân hủy ảnh hưởng lớn đến việc tính toán và thiết kế hệ thống thiết bị khi thực hiện triển khai ở quy mô lớn. Do vậy, sự thay đổi của vật chất trong quá trình phân hủy tinh quặng ilmenit bằng  $NH_4F.HF$  đã được đánh giá và kết quả được thể hiện trong hình 3. Trong đó, khoảng nhiệt độ quan sát sự biến đổi hình thái hỗn hợp phản ứng tương ứng với giai đoạn phân hủy tinh quặng ilmenit diễn ra ở nhiệt độ  $< 200^\circ C$ . Quá trình quan sát cho thấy, ban đầu hỗn hợp nóng chảy (I và II hình 3) và sau một thời gian, hỗn hợp bắt đầu đóng rắn (III và IV hình 3) lại và bám dính rất chắc vào thiết bị phản ứng. Điều này có thể gây khó khăn trong việc tính toán thí nghiệm thực tế ở quy mô lớn hơn.

Hình 4 thể hiện kết quả nhiễu xạ XRD của sản phẩm thu được sau quá trình phản ứng ở các tỷ lệ phản ứng khác nhau. Có thể thấy rằng, ilmenit hầu như bị phân hủy bởi  $NH_4F.HF$ . Kết quả thu được cho thấy, tỷ lệ phản ứng tinh quặng ilmenit/ $NH_4F.HF$  theo khối lượng tương ứng 1/2.5 là phù hợp cho quá trình phản ứng, đảm bảo ilmenite bị phân hủy hoàn toàn. Sản phẩm

hình thành chủ yếu là  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  và  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$ , hầu như không còn  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  dư trong sản phẩm.

Hình 5 thể hiện kết quả nhiễu xạ XRD của sản phẩm thu được sau quá trình phản ứng ở các điều kiện nhiệt độ phân hủy khác nhau. Có thể thấy rằng, ở nhiệt độ thấp ( $< 150^\circ\text{C}$ ), tinh quặng ilmenite vẫn chưa bị phân hủy hết. Nhiệt độ phản ứng lớn hơn  $180^\circ\text{C}$  là phù hợp cho quá trình phản ứng và tương ứng với kết quả phân tích nhiệt (hiệu ứng nhiệt xảy ra ở  $174,8^\circ\text{C}$ ). Sản phẩm hình thành chủ yếu là  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  và  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$ , hầu như không còn  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  dư trong sản phẩm.

Hình 6 thể hiện kết quả nhiễu xạ XRD của sản phẩm thu được sau quá trình phản ứng với thời gian phản ứng khác nhau. Với thời gian phản ứng 1 giờ, sản phẩm thu được vẫn còn pha tinh thể ilmenite, như vậy ilmenite chưa bị phân hủy hoàn toàn. Thời gian phản ứng 2 giờ là phù hợp cho quá trình phản ứng.

Từ các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố tỷ lệ, nhiệt độ và thời gian phản ứng của quá trình phân hủy hỗn hợp ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  thu được cho thấy các điều kiện tối ưu cho quá trình phân hủy như sau:

- ✓ Tỷ lệ phản ứng tinh quặng Ilmenit/ $\text{NH}_4\text{F.HF}$  theo khối lượng: 1/2.5
- ✓ Nhiệt độ:  $180^\circ\text{C}$
- ✓ Thời gian: 2 giờ

Với các điều kiện như trên, sản phẩm hình thành chủ yếu là  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  và  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$ , không còn  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  dư trong sản phẩm.

Quá trình thăng hoa  $\text{TiF}_4$  được thực hiện ở các điều kiện nhiệt độ và thời gian khác nhau cụ thể như sau:

- ✓ Nhiệt độ phản ứng:  $500, 550$  và  $600^\circ\text{C}$
- ✓ Thời gian phản ứng: 1, 2 và 3 giờ.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến quá trình thăng hoa (hình 7) cho thấy, ở nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$ , hiệu suất thăng hoa của  $\text{TiF}_4$  tương đối thấp ( $< 90\%$ ). Với nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  và  $600^\circ\text{C}$ , hiệu suất thăng hoa của  $\text{TiF}_4$  có thể đạt đến  $94\%$  với thời gian phản ứng là 3 giờ và 2 giờ tương ứng. Thành phần bã chủ yếu còn lại là Fe.

Mục tiêu cần nghiên cứu tiếp theo là quá trình thu hồi thủy phân của  $\text{TiF}_4$  để thu được sản phẩm  $\text{TiO}_2$  và đánh giá chất lượng sản phẩm thu được. Cuối cùng, quá trình hoàn nguyên florua và thu hồi sắt cũng cần được tiếp tục nghiên cứu.

### III. KẾT LUẬN

Quá trình phân hủy hỗn hợp tinh quặng ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  diễn ra qua nhiều giai đoạn phản ứng và hình thái khác nhau. Tỷ lệ phản ứng ilmenit và  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  theo khối lượng phù hợp là 1/2.5. Nhiệt độ của phản ứng phân hủy khoảng  $180^\circ\text{C}$  với thời gian phản ứng 2h, sản phẩm thu được chủ yếu là  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  và  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$ , không còn  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  dư trong sản phẩm. Quá trình thăng hoa  $\text{TiF}_4$  có thể đạt hiệu suất đến 94% với điều kiện nhiệt độ và thời gian phản ứng lần lượt là  $550^\circ\text{C}/3\text{h}$  hoặc  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Kothari NC, (1974) Recent developments in processing ilmenite for titanium. *Int J Min Proc* 1: 287-305.
- [2] Gambogi J (2009) Titanium, 2007 Minerals Yearbook. *US Geological Survey, U.S. Government Printing Office, Washington DC*, 195-220
- [3] Gázquez MJ, Bolívar JP, Garcia-Tenorio R, Vaca F (2014) A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. *Mater Sci Appl* 5: 441-458
- [4] Cong X, Zhangfu Y, and Xiaoqiang W(2006) Preparation of  $\text{TiCl}_4$  with the titanium slag containing magnesia and calcia in a combined fluidized bed. *Chinese J Chem Eng* 14: 281-288
- [5] Cong X, Zhangfu Y, and Xiaoqiang W, Fan J, Li J, Wang Z (2006) Production  $\text{TiCl}_4$  using combined fluidized bed by titanium slag containing high-level CaO and MgO. *Studies Surf Sci Catal* 159: 493-496
- [6] S.S. Svendsen, "Manufacture of titanium compounds", *Pat. US No. 2042434*, June 1931.
- [7] S.S. Svendsen, "Treatment of titanium-bearing materials", *Pat. US No. 2042435*, September 1934.
- [8] Gordienko Pavel S. và Sinkov Gennadi V., Process for the production of titanium dioxide, *Patent WO/2005/090235*
- [9] William K. Tolley, Beckay J. Nelson, Separation of rutile from ilmenite, *Patent US4174274A*
- [10] Robert A. Hard, Martin A. Prieto, Process for making titanium oxide from titanium ore, *Patent US4359449A*
- [11] Thomas Aloysius O'donnell, David George Wood, Teresa Kit Hing Pong, Extraction and purification of titanium products from titanium bearing minerals, *Patent CA2006257C*



[12] Nagasubramanian Krishnamurthy, Liu Kang-Jen , Recovery of  $TiO_2$  from ilmenite-type ore using an organophosphoric acid extractant for impurity iron removal, *Patent* US4168297

[13] Kawasaki Steel Corporation, Metal stripping system and an operation process therefor, *Patent* US4830836

[14] W. McKINLEY., FLOUR SHIFTER AND SPICE BIN, *Patent* US 443400

[15] Lê Bá Thuận và cộng sự, BCTK. Nghiên cứu công nghệ điều chế vật liệu nano  $TiO_2$  và nano  $CaCO_3$  từ nguồn nguyên liệu khoáng sản Việt Nam sử dụng trong sản xuất sơn, chất dẻo và xử lý môi trường. 2013

## **STUDY ON DECOMPOSITION OF ILMENITE CONCENTRATE BY $NH_4F.HF$**

NGUYEN DINH VIET, NGUYEN VAN TUNG, LUU XUAN DINH  
*Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, 48 – Lang Ha, Dong Da, Hanoi*  
*Email: [dinhviet0701@gmail.com](mailto:dinhviet0701@gmail.com)*

**Abstract:** This report presents the results of study on technology parameters of decomposition Ilmenite concentrate process with  $NH_4F.HF$ . The obtained results show that the decomposition process of Ilmenite concentrate with  $NH_4F.HF$  takes place in many different stages. The reaction temperature of mixture Ilmenite concentrates and  $NH_4F.HF$  from  $150^\circ C$  to  $180^\circ C$ , the sublimation temperatures of  $TiF_4$  about  $500^\circ C$  to  $600^\circ C$  and the remaining solids are mainly  $FeF_2$ . The optimal ratio for the decomposition of Ilmenite concentrate with  $NH_4F.HF$  is 1/2.5 by mass, the decomposition temperature is  $180^\circ C/2h$  and the sublimation temperature of  $TiF_4$  is  $600^\circ C/2h$  or  $550^\circ C/3h$ .

**Keywords:** *Ilmenite, decomposition,  $NH_4F.HF$  ...*