

ĐIỀU CHẾ TiO_2 TỪ QUẶNG ILMENIT BÌNH ĐỊNH BẰNG TÁC NHÂN PHÂN GIẢI QUẶNG KOH NHẪM ỨNG DỤNG XÚC TÁC PHÂN HỦY CÁC CHẤT HỮU CƠ Ô NHIỄM

Nguyễn Thị Diệu Cẩm*, Nguyễn Thị Bích

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, TP Quy Nhơn, Bình Định

*Email: nguyenthidieucam@qnu.edu.vn

Đến Tòa soạn 31/07/2016: Chấp nhận đăng: 5/12/2016

TÓM TẮT

Titan đioxit được điều chế từ quặng ilmenit Bình Định bằng phương pháp kiềm hóa với tác nhân phân hủy quặng là dung dịch KOH. Vật liệu titan đioxit được điều chế trong điều kiện: nồng độ KOH phân hủy quặng 80 %, nồng độ H_2SO_4 dùng để phản ứng với chất rắn thu được ở dạng bột nhão là 4 M, tỉ lệ giữa khối lượng quặng ilmenit và thể tích axit H_2SO_4 là 1 : 9 và nhiệt độ nung kết tủa $\text{TiO}(\text{OH})_2$ là 600 °C. Vật liệu TiO_2 thu được tồn tại cả hai pha anatase và rutil nhưng pha anatase chiếm ưu thế hơn với cường độ pic mạnh và sắc nét, kích thước hạt trung bình khoảng 25 nm và diện tích bề mặt riêng là 47,8 m^2/g . Kết quả khảo sát sự phân hủy xanh metylen trên xúc tác TiO_2 cho thấy, hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 được điều chế từ quặng ilmenit Bình Định với nguồn sáng kích thích bức xạ UV là khá tốt.

Từ khóa: Ilmenit, kali hidroxit, điều chế, titan đioxit, quang xúc tác.

1. MỞ ĐẦU

Từ lâu quặng ilmenit được biết đến như nguồn nguyên liệu tự nhiên dùng để điều chế titan đioxit. TiO_2 điều chế từ quặng ilmenit chủ yếu dùng cho mục đích công nghiệp như làm chất màu, chất độn trong sản xuất gốm, một phần dùng trong công nghệ chất bán dẫn và gần đây được sử dụng làm chất xúc tác quang trong lĩnh vực xử lý môi trường [1, 2]. Quy trình tổng hợp TiO_2 từ quặng ilmenit đã được xây dựng dựa trên quá trình phân hủy quặng bằng các axit mạnh như H_2SO_4 và HCl ở nhiệt độ cao [3 - 7]. Phương pháp sunfat là một trong những phương pháp đầu tiên được áp dụng để điều chế TiO_2 từ quặng ilmenit, dù vậy, đây là phương pháp khá phức tạp, tạo ra nhiều sản phẩm phụ không mong muốn, tiêu hao nhiều năng lượng và tiêu thụ một lượng lớn axit sunfuric trong quá trình điều chế. Phương pháp dùng axit clohydric để phân hủy quặng ilmenit có nhiều ưu điểm hơn axit sunfuric nhưng phương pháp này vẫn còn nhiều hạn chế như tiêu tốn nhiều năng lượng cho quá trình điều chế và ảnh hưởng của các sản phẩm phụ đến môi trường. Để thay thế những phương pháp trên, một vài hướng nghiên cứu mới đã được phát triển trong đó có sử dụng phản ứng kiềm hóa thay cho phản ứng axit hóa để điều chế TiO_2 từ quặng ilmenit. Athapon và cộng sự đã thành công trong việc điều chế sợi TiO_2 từ ilmenit bằng phương pháp kiềm hóa sử dụng NaOH. Sợi TiO_2 điều chế được có chiều dài từ 2 - 7 mm và có

đường kính khoảng 20-90 nm. Diện tích bề mặt của sợi TiO₂ vào khoảng 50 m²/g [8]. Liu và cộng sự cũng đã điều chế TiO₂ từ quặng ilmenit sử dụng KOH làm tác nhân kiềm hóa để phân hủy quặng ở áp suất thường, hiệu suất tách loại TiO₂ khỏi quặng khoảng 80 – 85 % [9]. Phương pháp kiềm hóa được đánh giá cao hơn so với phương pháp axit truyền thống vì nó được tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn, có thể sử dụng dung dịch đậm đặc của KOH hoặc NaOH để phân hủy quặng ilmenit. Tuy nhiên phản ứng phân hủy quặng ilmenit bằng dung dịch NaOH thường được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn (220 °C) so với KOH (140 -160 °C) dẫn đến tiêu tốn nhiều năng lượng [10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành điều chế vật liệu TiO₂ từ quặng ilmenit Bình Định bằng tác nhân kiềm hóa KOH nhằm góp phần vào quá trình nghiên cứu ứng dụng có hiệu quả nguồn nguyên liệu ilmenit sẵn có và dồi dào của nước ta.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và phương pháp đặc trưng vật liệu

Quặng ilmenit (Mỹ Thạnh, Phù Mỹ, Bình Định) [11]; HCl, H₂SO₄, H₂C₂O₄, KOH, glixerin (Trung Quốc).

Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6500F). Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (3101PC Shimadzu). Thành phần các nguyên tố có mặt trong mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (Hitachi S-4700 High Resolution). Diện tích bề mặt và phân bố mao quản được đo bởi kỹ thuật hấp phụ và giải hấp phụ N₂ ở 77 K (Micromeritics Tristar 300) và phương pháp phân tích nhiệt (Shimadzu DTA – 50 H). Nồng độ xanh metylen được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 664 nm (UV 1800, Shimadzu).

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp vật liệu TiO₂

Cân 5 g quặng ilmenit đã được nghiền đến kích thước hạt trung bình $d \leq 0,075$ mm và dung dịch KOH 80 % vào bình teflon, đun và khuấy cách thủy trong dung dịch glixerin trong 4 giờ tại nhiệt độ 140 °C. Sau đó, mẫu được để nguội, lọc trên máy lọc hút chân không thu được chất rắn ở dạng bột nhão và rửa bằng nước cất đến pH bằng 7. Tiếp tục cho phần chất rắn vào bình teflon để phản ứng với axit H₂SO₄ 6 M trong 2,5 giờ. Tách lấy kết tủa rửa bằng axit HCl 10 %, sau đó rửa lại bằng nước cất đến pH bằng 7. Đem kết tủa sấy ở 70 °C trong 5 giờ, sau đó nung kết tủa ở nhiệt độ 200 °C trong 3 giờ và nâng nhiệt độ lên 600 °C trong 4 giờ.

2.2.2. Thí nghiệm khảo sát hoạt tính quang xúc tác

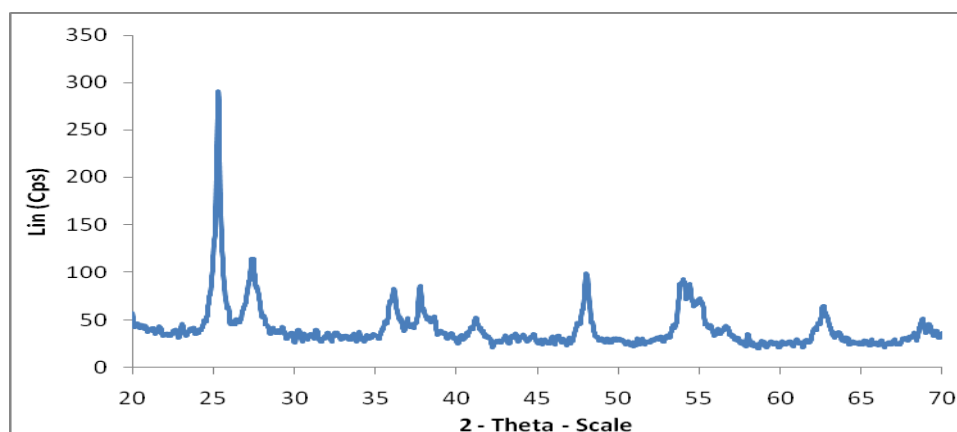
Lấy 0,1 g TiO₂ và 200 mL dung dịch xanh metylen 10 mg/L vào cốc thủy tinh 500 mL. Dùng giấy bạc bọc kín cốc, khuấy đều cốc trên máy khuấy từ trong 2 giờ, sau đó chiếu xạ bằng đèn UV. Sau thời gian nhất định, đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng/phút trong 15 phút), nồng độ xanh metylen còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu TiO₂ điều chế từ quặng ilmenit

3.1.1. Đặc trưng vật liệu TiO₂

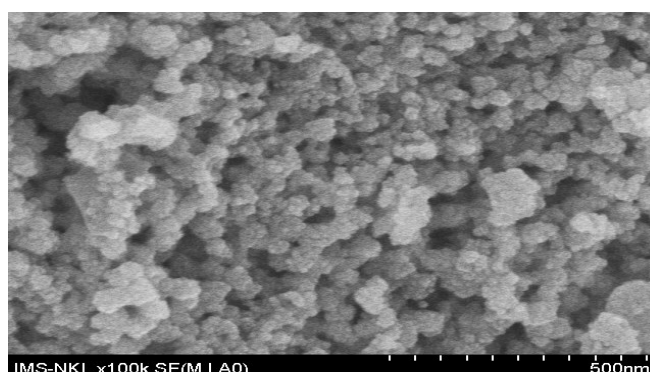
Vật liệu TiO₂ điều chế được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu TiO₂.

Từ giảm đồ nhiễu xạ Ronghen ở Hình 1 cho thấy, xuất hiện các pic tại các vị trí 2θ lần lượt là $25,35^\circ$; $37,80^\circ$; $48,10^\circ$; $53,85^\circ$; $55,13^\circ$ và $62,70^\circ$ ứng với TiO₂ có cấu trúc tinh thể anatas, các pic tại vị trí $27,60^\circ$; $36,20^\circ$ và $54,32^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể dạng rutil (theo thẻ chuẩn JCPDS: 84-1286 và 88-1175) nhưng có cường độ yếu. Điều này chứng tỏ vật liệu TiO₂ được tổng hợp từ quặng ilmenit Bình Định đã hình thành cả hai pha anatas và rutil khi xử lý mẫu ở 600°C nhưng pha anatas chiếm ưu thế hơn được thể hiện rõ nhất ở vị trí $25,35^\circ$ với cường độ pic mạnh và sắc nét. Điều này cho thấy khả năng sử dụng phương pháp kiểm hóa để điều chế TiO₂ từ quặng ilmenit.

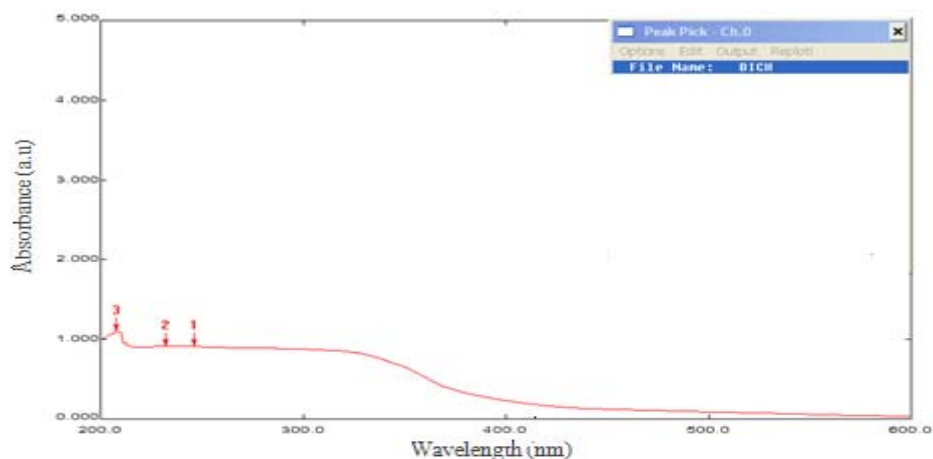
Hình thái bề mặt của sản phẩm được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét. Kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu TiO₂.

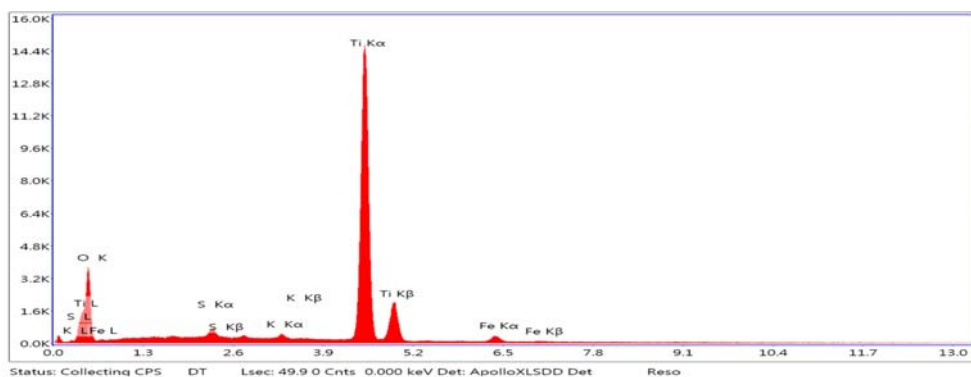
Từ ảnh SEM (Hình 2) của mẫu vật liệu TiO₂ cho thấy, các hạt TiO₂ có hình dạng khá đồng đều và kích thước hạt trung bình khoảng 25 nm.

Để đặc trưng cho khả năng hấp thụ bức xạ của TiO₂, vật liệu TiO₂ được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (Hình 3).



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-VIS của vật liệu TiO₂.

Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis mẫu rắn của vật liệu TiO₂ ở Hình 3 cho thấy, vật liệu TiO₂ có khả năng hấp thụ mạnh bức xạ có bước sóng nằm trong vùng tử ngoại, đặc biệt có sự mở rộng nhẹ bề hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến. Điều này cho thấy vật liệu TiO₂ điều chế được thể hiện hoạt tính quang xúc tác chủ yếu trong vùng tử ngoại. Sở dĩ có sự mở rộng nhẹ bề hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến có thể do trong quá trình điều chế TiO₂ các nguyên tố tạp chất (Fe, S) đóng vai trò như các tác nhân biến tính. Để làm rõ nhận định này, vật liệu TiO₂ được đặc trưng bằng phổ EDS. Kết quả được trình bày ở Hình 4.

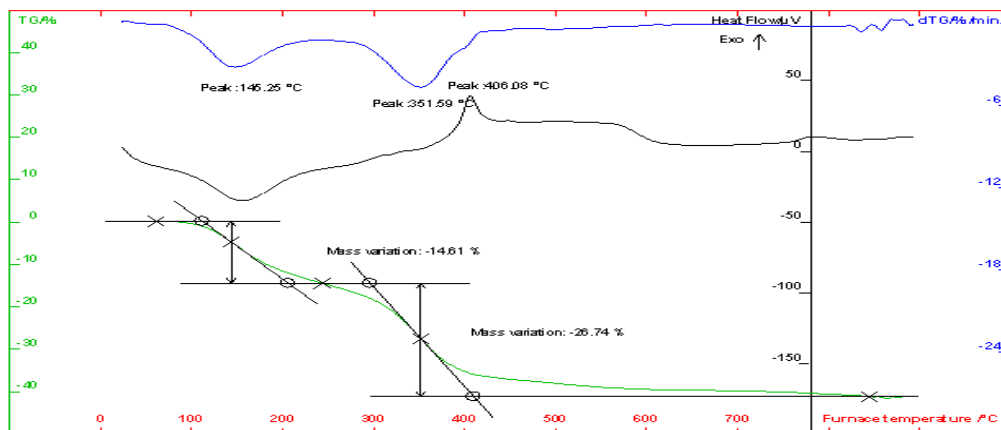


Hình 4. Phổ EDS của TiO₂.

Từ phổ EDS ở Hình 4 chỉ ra rằng, mẫu TiO₂ bên cạnh các nguyên tố là titan, oxi còn có một số các nguyên tố khác như lưu huỳnh, kali và sắt. Kết quả này cho thấy, việc ứng dụng TiO₂ điều chế từ quặng ilmenit bằng phương pháp kiềm hóa có lẫn các nguyên tố trên để làm chất quang xúc tác xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ sẽ có nhiều thuận lợi, do các nguyên tố này có thể đóng vai trò như tác nhân biến tính (sẵn có trong quặng ilmenit), sự có mặt của nguyên tố như

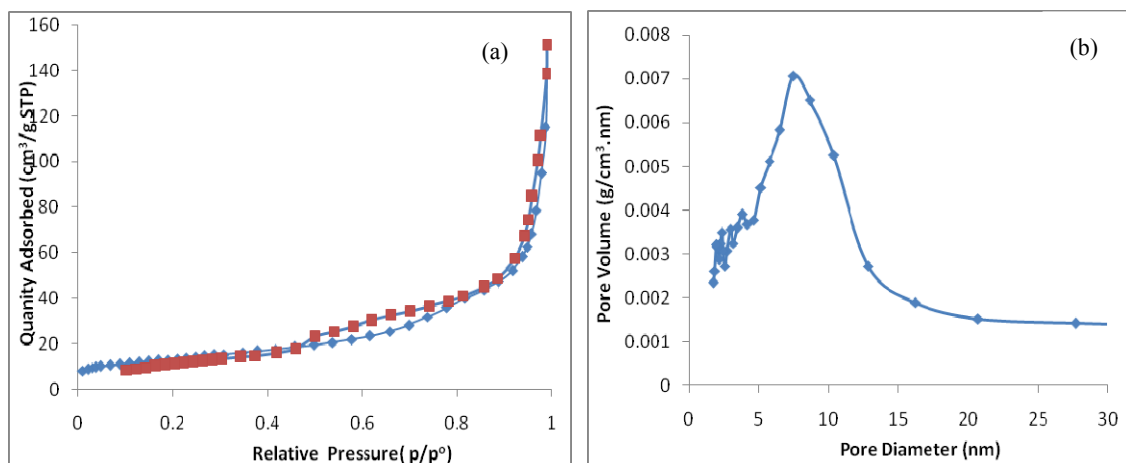
lưu huỳnh và sắt có thể dẫn đến sự giảm năng lượng vùng cấm hoặc/và hạn chế sự tái kết hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh của vật liệu TiO₂ [12, 13]. Những dự đoán này cũng khá phù hợp với kết quả nhận được từ phổ hấp thụ UV-Vis của TiO₂ (Hình 3) là có sự mở rộng bề hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả này cũng cho thấy, để điều chế TiO₂ tinh khiết bằng phương pháp kiềm hóa nhằm ứng dụng vào các lĩnh vực khác, cần có những nghiên cứu tách loại các tạp chất một cách triệt để hơn.

Kết quả đặc trưng vật liệu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng ở Hình 5 cho thấy, quá trình mất trọng lượng có thể chia làm 2 giai đoạn: (i) từ nhiệt độ phòng đến 145,25 °C, và (ii) từ 145,25 °C – 251,50 °C. Giai đoạn thứ nhất, khoảng 14 %, có thể do sự mất nước hấp phụ vật lí, giai đoạn thứ hai chiếm một tỉ lệ mất trọng lượng khoảng 26 %, được xác nhận là do xảy ra quá trình mất H₂O trong cấu trúc của TiO(OH)₂ để chuyển thành TiO₂.



Hình 5. Giảm đồ phân tích nhiệt của TiO₂.

Tính chất xốp và cấu trúc mao quản của vật liệu TiO₂ được nghiên cứu bằng phép đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ ở 77 K. Kết quả được trình bày ở Hình 6.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ ở 77 K (a) và đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu TiO₂ (b).

Kết quả ở Hình 6a cho thấy, hình dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N₂ ở 77 K của mẫu TiO₂ thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC, ngưng tụ mao quản xảy ra rõ ràng ở áp suất tương đối 0,47 và đường đẳng nhiệt có một vòng trễ kiểu H3, chứng tỏ vật liệu TiO₂ có cấu trúc mao quản trung bình. Với vòng trễ trải dài từ áp suất tương đối 0,47 đến 0,98, theo Be Boer vật liệu này có thể có mao quản hình khe hoặc dạng chai. Diện tích bề mặt riêng, S_{BET} cũng được tính từ phép đo là 47,8 m²/g.

Đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu TiO₂ (Hình 6b) trải dài với nhiều pic trong khoảng 2 nm đến 20 nm. Điều này cho thấy vật liệu thu được có nhiều loại mao quản có kích thước khác nhau. Pic cực đại ứng với đường kính mao quản khoảng 7,5 nm. Bên cạnh đó còn có một số pic ứng với đường kính mao quản trong vùng 2 nm đến 4 nm, do đó vật liệu TiO₂ chủ yếu gồm các mao quản trung bình, điều này khá phù hợp với nhận định thu được từ đường hấp phụ - giải hấp phụ nitơ ở Hình 6a.

3.1.2. Hiệu suất tách TiO₂ từ quặng ilmenit

Để đánh giá hiệu suất tách TiO₂ từ quặng ilmenit, quá trình phân giải quặng được tiến hành với các nồng độ KOH khác nhau (các thông số khác như trình bày ở mục 2.2.1) lần lượt là 60 %, 70 %, 80 % và 82 %. Kết quả hiệu suất tách TiO₂ được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng nồng độ KOH đến hiệu suất tách TiO₂.

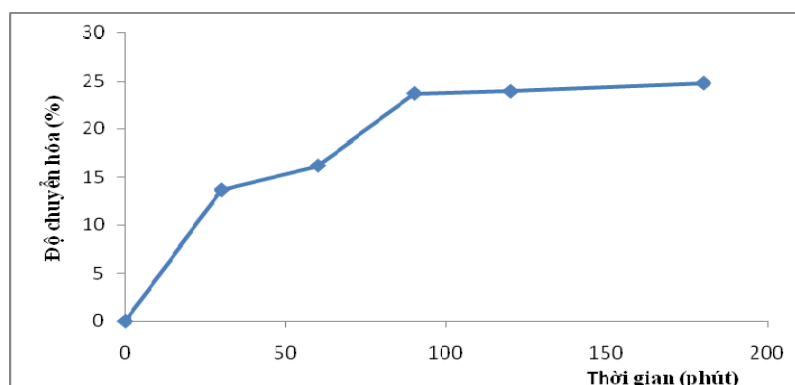
Thông số	Nồng độ KOH (%)			
	60	70	80	82
Khối lượng quặng ilmenit (g)	5	5	5	5
Khối lượng TiO ₂ tính toán (g)	2,64	2,64	2,64	2,64
Khối lượng TiO ₂ thực nghiệm (g)	1,83	2,04	2,38	2,42
Hiệu suất (%)	69,42	77,16	90,08	91,63

Kết quả ở Bảng 1 cho thấy, khi tăng nồng độ KOH phân giải quặng thì hiệu suất tách TiO₂ tăng, tuy nhiên khi nồng độ KOH lớn hơn 80 % thì việc khuấy trộn hỗn hợp phản ứng trở nên rất khó khăn. Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng nồng độ dung dịch KOH để tách titan dioxit ra khỏi quặng ilmenit là 80 % và hiệu suất tách đạt được là 90,08 %.

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO₂

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu TiO₂ tổng hợp được, thí nghiệm phân hủy xanh metylen trên TiO₂ được tiến hành. Kết quả độ chuyển hóa xanh metylen TiO₂ sau các thời gian phân hủy khác nhau được trình bày ở Hình 7.

Kết quả ở Hình 7 cho thấy, tại thời điểm 30 phút độ chuyển hóa xanh metylen đạt 13,65 %, tiếp tục xử lý đến 60 và 90 phút thì độ chuyển hóa tăng lên lần lượt là 16,20 % và 23,66 % và sau đó độ chuyển hóa gần như không thay đổi nhiều so với 90 phút. Từ những kết quả trên cho thấy rằng hoạt tính quang xúc tác của TiO₂ được tổng hợp từ quặng ilmenit Bình Định khi sử dụng nguồn kích thích bức xạ UV là khá tốt.



Hình 7. Độ chuyển hóa của dung dịch xanh metylen theo thời gian trên vật liệu TiO₂.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu titan dioxit từ quặng ilmenit Bình Định bằng phương pháp kiềm hóa, vật liệu thu được có kích thước hạt trung bình khoảng 25 nm, diện tích bề mặt riêng là 47,8 m²/g. Khi xử lý mẫu ở nhiệt độ 600 °C, vật liệu TiO₂ tồn tại cả hai pha anatas và rutil nhưng pha anatas chiếm ưu thế hơn với cường độ pic mạnh và sắc nét. Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy, vật liệu TiO₂ có khả năng hấp thụ bức xạ có bước sóng nằm trong vùng tử ngoại, đặc biệt có sự mở rộng nhẹ bề hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến do sự có mặt của các nguyên tố tạp chất trong quá trình điều chế. Kết quả khảo sát sự phân hủy xanh metylen trên xúc tác TiO₂ cho thấy, hoạt tính xúc tác của TiO₂ được tổng hợp từ quặng ilmenit Bình Định khá tốt. Điều này mở ra triển vọng ứng dụng phương pháp kiềm hóa để điều chế chất xúc tác quang dùng cho phản ứng phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm từ quặng ilmenit.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Abdel-Aal E.A., Mahmoud M.H.H., Sanad M.M.S., Criscuoli A., Figoli A. and Drioli E. - Membrane contactor as a novel technique for separation of iron ions from ilmenite leachant, *International Journal of Mineral Processing* **96** (2010) 62–69.
2. Zhang W., Zhu Z., Cheng C.Y. - A literature review of titanium metallurgical processes, *Hydrometallurgy* **108** (2011) 177–188.
3. Xiong X., Wang Z., Wu F., Li X. and Guo H. - Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis, *Advanced Powder Technology* **24** (2013) 60–67.
4. Li C., Liang B., Song H., Xu J. Q. and Wang X. Q. - Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching, *Microporous Mesoporous Mater* **115** (2008) 293–300.
5. Chernet T. - Applied mineralogical studies on australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behaviour in the sulphate process, *Mineral Engineering* **12** (1999) 485-495.
6. Sasikumar C., Rao D.S., Srikanth S., Mukhopadhyay N.K. and Mehrotra S.P.- Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H₂SO₄, *Hydrometallurgy* **88** (2008) 154–169.

7. Van Dyk J. P., Vegter N. M. and Pistorius P. C, Kinetics of ilmenite dissolution in hydrochloric acid, *Hydrometallurgy* **65** (2002) 31–36.
8. Athapon S., Wirunmongkol T., Pavasupree S. and Pecharapaa W. - Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral, *Ceramics International* **39** (2013) 2497–2502.
9. Liu Y., Qi T., Chu J., Tong Q. and Zhang Y. - Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure, *Int. J. Miner. Process.* **8** (2006) 79–84.
10. Zhang Y., Qi T., Zhang Y. - A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag, *Hydrometallurgy* **96** (2009) 52–56.
11. Nguyễn Tấn Lâm, Trần Duy Đâm, Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Nguyễn Văn Nội. - Nghiên cứu điều chế K₂TiF₆ từ ilmenite bằng tác nhân phân giải quặng axit flohidric, *Tạp chí Hóa học* **53** (4E1) (2015) 47–50.
12. Nguyen Tan Lam, Ho Thi Nhat Linh, Nguyen Thi Phuong Le Chi, Nguyen Thi Dieu Cam, Mai Hung Thanh Tung, Nguyen Van Noi, *Journal of Science and Technology* **54** (2A) (2016) 164-170.
13. Singh A.P., Kumari S., Shrivastav R., Dass S. and Satsangi V.R. -Iron doped nanostructured TiO₂ for photoelectrochemical generation of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* **33** (2008) 5363–5368.

ABSTRACT

PREPARATION OF TITANIUM DIOXIDE BY DECOMPOSITION OF BINH DINH ILMENITE ORE IN KOH SOLUTION FOR DEGRADATION OF TOXIC ORGANIC COMPOUNDS

Nguyen Thi Dieu Cam*, Nguyen Thi Bich

Department of Chemistry, Quy Nhon University, 170 An Duong Vuong, Quy Nhon City, Binh Dinh Province

*Email: nguyenthidieucam@qnu.edu.vn

In the present study, titanium dioxide was prepared by decomposing Binh Dinh ilmenite ore using potassium hydroxide solution. The obtained mixture paste then reacted with sulfuric acid. The titanium dioxide photocatalyst was prepared under the conditions of 80 % KOH solution, 6 M sulfuric acid solution, the mole ratio between ilmenite mass and sulfuric acid volume was 1 : 9 and calcination temperature of TiO(OH)₂ was 600 °C. The obtained results indicated that the simultaneous existence of both anatase and rutile phases of pattern of TiO₂, the average particles size of approximately 25 nm and surface area of 47.8 m²/g. The results of photocatalysis experiment indicated that the TiO₂ exhibited quiet high photocatalytic activity for degradation of methylene blue under ultraviolet radiation.

Keywords: Ilmenite, potassium hydroxide, preparation, titanium dioxide, photocatalyst.