

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

TRẦN DUY HẢI

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CLO HÓA ĐỂ SẢN XUẤT $TiCl_4$
TỪ NGUYÊN LIỆU XỈ TITAN VIỆT NAM

Ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số ngành: 62520301

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. HỒ CHÍ MINH - NĂM 2023

Công trình được hoàn thành tại **Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn 1: GS. TS. Phan Đình Tuấn

Người hướng dẫn 2: PGS. TS. Lê Minh Viễn

Phản biện độc lập:

Phản biện độc lập:

Phản biện:

Phản biện:

Phản biện:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án họp tại

.....
.....

vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia Tp.HCM
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp.HCM

DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

Tạp chí quốc tế

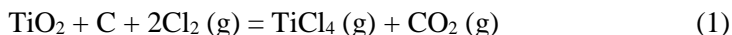
1. Tran Duy Hai, Tran Anh Khoa, Le Minh Vien and Phan Dinh Tuan, “Modeling of titania slag carbochlorination,” *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 59, no. 6, pp. 781-789, 2021.
2. Tran Duy Hai, Tran Anh Khoa, Minh-Vien Le, Mai Thanh Phong and Phan Dinh Tuan, “Modeling for simple batch distillation of vanadium Oxychloride-Titanium tetrachloride ($\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4$) mixture,” *International Journal of Heat and Technology*, vol. 39, no. 6, pp. 1805-1811, 2021.
3. Ly Cam Hung, Tran Duy Hai, Tran Anh Khoa, Le Minh Vien and Phan Dinh Tuan, “Purification of titanium tetrachloride from titania slag chlorination,” *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 57, no. 5, pp. 620-627, 2019.
4. Trần Duy Hải, Lê Minh Viễn và Phan Đình Tuấn, “Chế tạo viên nguyên liệu cho phản ứng cacbon-clo hóa xỉ titan,” Kỹ yếu hội thảo khoa học “Đổi mới phương pháp giảng dạy và tư liệu dạy và học, định hướng nghiên cứu khoa học và đào tạo trong lĩnh vực công nghệ và quản lý môi trường thích ứng hội nhập và kỹ thuật số” do Tạp chí Khoa học và Công nghệ xuất bản, đã được chấp nhận đăng.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN CÔNG NGHỆ CLO HÓA NGUYÊN LIỆU TITAN

1.1 Giới thiệu

Titan là kim loại có tỉ số giữa độ cứng và tỉ trọng lớn nhất trong số các kim loại mà con người biết đến hiện nay. Titan còn sở hữu những thuộc tính đặc biệt khác như trơ về hóa học, dẫn điện và nhiệt kém, trơ về đặc tính sinh học nên phần lớn (hơn 95%) titan được thương mại hóa dưới dạng TiO_2 , ứng dụng cho sơn, chất phủ bề mặt, chất chống ăn mòn, chất tạo màu. Trong phần ứng dụng còn lại, titan được dùng để sản xuất hợp kim, phục vụ những lĩnh vực đặc biệt như hàng không, quân sự, y học, bán dẫn.

Sulfat hóa và cacbon-clo hóa là hai công nghệ chế biến nguyên liệu titan chính được áp dụng trên quy mô công nghiệp hiện nay. Trong đó, phương pháp cacbon-clo hóa nhằm chuyển TiO_2 trong nguyên liệu titan thành $TiCl_4$ tỏ ra ưu việt hơn do sản phẩm $TiCl_4$ có thể được tinh chế đến độ tinh sạch rất cao và được dùng làm nguyên liệu sản xuất titan kim loại. Xi titan – phụ phẩm của quá trình luyện sắt từ ilmenite – là nguồn nguyên liệu chủ yếu để sản xuất các sản phẩm titan ở Việt Nam và trên thế giới. Phản ứng cacbon-clo hóa TiO_2 trong nguyên liệu titan được thể hiện bởi phương trình (1).



Phản ứng dị thể (1) chỉ xảy ra khi có sự tiếp xúc đồng thời giữa hạt nguyên liệu titan, hạt cacbon và khí clo. Sự phức tạp về tính chất của nguyên liệu titan (gồm các tạp chất, cấu trúc và trạng thái tồn tại của TiO_2) làm cho phản ứng (1) diễn ra theo các cơ chế rất khác nhau. Khi hạt nguyên liệu titan và cacbon được nén thành viên, khí clo phải khuếch tán vào trong viên nguyên liệu để đến được các vị trí phản ứng; và khi đó, phản ứng (1) còn phụ thuộc vào cấu trúc của viên nguyên liệu. Do vậy, phản ứng cacbon-clo hóa (1) cần được nghiên cứu cho mỗi trường hợp khác nhau.

1.2 Tính cấp thiết

Về mặt khoa học

Tính chất nguồn nguyên liệu titan làm thay đổi đáng kể thông số công nghệ cacbon-clo hóa, và cần được định lượng từ thực nghiệm. Quá trình sản xuất TiO_2 với độ tinh sạch cao hay sản xuất titan kim loại từ nguyên liệu titan nói chung, xỉ titan nói riêng chỉ thực hiện được khi chuyển TiO_2 trong nguyên liệu thành chất trung gian $TiCl_4$ và tinh chế $TiCl_4$ thu được. Hiện nay, quá trình cacbon-clo hóa áp dụng cho xỉ titan Việt Nam chưa được nghiên cứu hoàn thiện nên chưa thu được thông số công nghệ đầy đủ, đặc biệt khi nghiên cứu trên quy mô pilot. Theo đó, cơ chế của phản ứng cacbon-clo hóa xỉ titan Việt Nam cũng chưa được xác định.

Về định hướng phát triển

Trữ lượng ilmenite ở Việt Nam vào khoảng 1.6 triệu tấn, đứng hàng thứ 15 trên thế giới. Trong năm 2021, Việt Nam xuất khẩu khoảng 244 ngàn tấn quặng titan và tinh quặng titan, đứng hàng thứ 10 trên thế giới về trữ lượng xuất khẩu titan. Việt Nam xuất khẩu sản phẩm titan chủ yếu dạng xỉ titan cấp độ 1 (hàm lượng TiO_2 khoảng 91% khối lượng), làm cho giá trị nguồn tài nguyên titan của Việt Nam đã và đang ở mức thấp. Theo quan điểm chế biến sâu quặng titan được đề ra trong Quyết định 1546/QĐ-TTg ngày 03/9/2013 về việc “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” và Nghị quyết 10-NQ/TW ngày 10/02/2022 của Bộ Chính trị “về định hướng chiến lược địa chất, khoáng sản và công nghiệp khai khoáng đến năm 2030, tầm nhìn đến năm 2045”, cho thấy công nghệ clo hóa cần được nghiên cứu nhằm làm chủ công nghệ, mở rộng quy mô chế biến nguyên liệu titan, định hướng sản xuất titan kim loại. Tuy nhiên, vấn đề áp dụng công nghệ hiện đại vào lĩnh vực chế biến titan ở Việt Nam gặp phải khó khăn do một số hạn chế về chuyên gia công nghệ từ các nước phát triển.

1.3 Mục tiêu nghiên cứu

Đề tài đặt ra hai mục tiêu nghiên cứu chính: (1) Xác định được thông số công nghệ cacbon-clo hóa để chuyển hóa tối đa TiO_2 trong xỉ titan Việt Nam thành $TiCl_4$; và (2) tinh chế $TiCl_4$ thu được để đạt yêu cầu dùng làm nguyên liệu sản xuất bột màu TiO_2 và titan kim loại.

1.4 Nội dung nghiên cứu

- 1) Đánh giá tính chất của nguyên liệu.
- 2) Khảo sát được ảnh hưởng của thành phần, kích thước viên nguyên liệu đến hiệu suất phản ứng cacbon-clo hóa.
- 3) Khảo sát được ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất riêng phần Cl_2 đến động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu.
- 4) Xây dựng được phương trình toán thể hiện mối quan hệ giữa độ chuyển hóa của TiO_2 trong viên nguyên liệu theo thời gian phản ứng.
- 5) Mô hình hóa được thiết bị chưng cất $TiCl_4$ quy mô pilot.
- 6) Vận hành được thiết bị cacbon-clo hóa quy mô pilot.
- 7) Nghiên cứu tinh chế $TiCl_4$ theo phương pháp chưng cất và chưng cất kết hợp tiền xử lý hóa học
- 8) Tiến hành tinh chế được $TiCl_4$ thô trên thiết bị chưng cất quy mô pilot..

1.5 Những đóng góp từ nghiên cứu

Đóng góp về mặt khoa học

- 1) Nghiên cứu đã đưa ra được điều kiện chuẩn bị viên nguyên liệu, giá trị nhiệt độ và áp suất riêng phần của Cl_2 trong quá trình cacbon-clo hóa để chuyển hóa tối đa TiO_2 trong xỉ titan Việt Nam thành $TiCl_4$.
- 2) Đã xây dựng được mô hình toán mô tả động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu dạng trụ và được kiểm chứng với kết quả thí nghiệm. Từ đó, sự phân bố nồng độ Cl_2 trong viên nguyên liệu theo thời gian phản ứng đã được

mô phỏng. Phương trình động học phản ứng cacbon-clo hóa TiO_2 trong viên nguyên liệu dưới sự ảnh hưởng của quá trình khuếch tán của Cl_2 vào viên nguyên liệu và quá trình phản ứng đã được thiết lập.

3) Nghiên cứu đã xác định được quy trình và thông số công nghệ tinh chế TiCl_4 .

4) Đã mô hình hóa và mô phỏng được trạng thái hoạt động của thiết bị chưng cất. Theo đó, ảnh hưởng của các thông số hoạt động khác nhau (công suất gia nhiệt nồi chưng, nồng độ ban đầu, lưu lượng khí giải nhiệt và áp suất làm việc) đến hiệu quả làm việc của thiết bị này đã được khảo sát.

Đóng góp về mặt ứng dụng thực tiễn

Nghiên cứu này không chỉ đáp ứng được định hướng của cơ quan nhà nước về chế biến khoáng sản mà còn phù hợp với nhu cầu ứng dụng cho các cơ sở chế biến quặng titan ở Việt Nam hiện nay. Các kết thí nghiệm đã được áp dụng để vận hành hệ thống quy mô pilot, sản xuất và tinh chế TiCl_4 từ nguyên liệu xỉ titan Việt Nam. Đây là kết quả bước đầu khẳng định khả năng đưa công nghệ cacbon-clo hóa vào sản xuất TiCl_4 công nghiệp trong tương lai gần, góp phần nâng cao giá trị nguồn tài nguyên titan Việt Nam.

1.6 Cấu trúc luận án

Luận án này có 4 chương, dài 125 trang (tính từ chương 1, đã gồm 15 trang phụ lục), 156 tài liệu tham khảo. Trong đó, Chương 1 trình bày về những vấn đề cơ bản của phản ứng cacbon-clo hóa nguyên liệu titan; Chương 2 trình bày về vật liệu, phương pháp nghiên cứu và quy trình thực nghiệm; Chương 3 thể hiện cụ thể các bước xây dựng các mô tả động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu và mô hình toán mô tả hoạt động của thiết bị chưng cất TiCl_4 quy mô pilot; Chương 4 trình bày các kết quả, bàn luận.

CHƯƠNG 2 VẬT LIỆU, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ KỸ THUẬT THỰC HIỆN

2.1 Nguyên vật liệu và chuẩn bị viên nguyên liệu

Nguyên liệu xi titan dạng bột với các đặc tính hóa lý được thể hiện trong Bảng 3.1. Bột than cốc được sử dụng có đường kính hạt < 100 μm , hàm lượng tro < 10%. Khí Cl_2 (> 99,6% thể tích) và khí N_2 (> 99,9% thể tích) được sử dụng để phối trộn, tạo dòng Cl_2 đầu vào. Các chất diethyl malonate (dEM) (> 99%, thể lỏng), acetylacetone (acac) (> 99%, thể lỏng) và bột đồng (> 99,5% khối lượng, thể rắn) được sử dụng đạt chuẩn hóa chất phòng thí nghiệm. Dung dịch lỏng HCl (hóa chất phân tích, ~37% khối lượng) được sử dụng để tạo pha mẫu, phân tích thành phần trong sản phẩm.

Quy trình chuẩn bị viên nguyên liệu gồm 4 bước:

Bước 1: Nghiền xi titan và than cốc bằng máy nghiền búa. Sản phẩm sau khi nghiền được phân riêng bằng rây có đường kính lỗ 0,1 mm (mesh 70). Phần hạt qua rây được dùng để tạo viên nguyên liệu.

Bước 2: Phối trộn. Nguyên liệu xi titan, than cốc và tinh bột mì được phối trộn theo những lượng mong đợi khác nhau; trong đó, tổng khối lượng 1 mẻ nguyên liệu được chuẩn bị là 50 kg và lượng bột mì cho mỗi mẻ là 5,2 kg. Trước hết, hỗn hợp các nguyên liệu được trộn khô trong 30 phút; sau đó, 6,5 lít nước được phun đều vào hỗn hợp để tinh bột mì được trương nở, kết khối các thành phần lại với nhau.

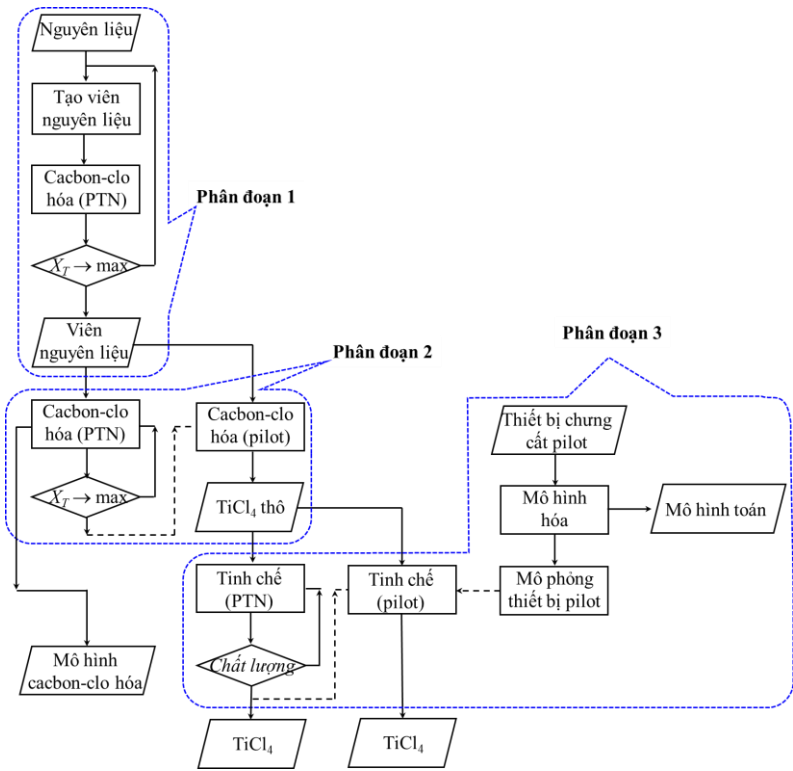
Bước 3: Tạo viên. Hỗn hợp nguyên liệu ẩm được tạo viên bằng máy ép trục vít. Đĩa đùn với kích thước lỗ 18 mm và 10 mm được sử dụng để tạo viên nguyên liệu với các đường kính tương ứng. Nguyên liệu sau khi đùn bị đứt thành các đoạn có độ dài ngẫu nhiên và được phơi khô. Tiếp theo, quá trình sấy được thực hiện ở 120 °C trong 12 giờ để loại bỏ ẩm bằng tủ sấy điện trở. Trong thí nghiệm phản ứng cacbon-clo hóa với thiết bị PTN, các viên nguyên liệu được cắt để đồng nhất về chiều dài 50 mm. Tuy nhiên, vận hành trên thiết bị cacbon-clo hóa quy

mô pilot, tất cả các viên nguyên liệu đều được sử dụng. Nguyên liệu sau khi sấy có thể lưu trong bao nylon cách ẩm.

Bước 4: Xử lý nhiệt. Trong giai đoạn này, các viên nguyên liệu được gia nhiệt đến 400 °C và giữ trong 6 giờ trong môi trường N₂. Ở nhiệt độ 400 °C, một lượng lớn tinh bột và hầu như hoàn toàn ẩm (liên kết hóa học hoặc vật lý) đều được chuyển hóa thành dạng hơi và thoát ra khỏi viên nguyên liệu. Các viên nguyên liệu sau xử lý nhiệt được bảo quản trong bao nylon.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

Để thực hiện được mục tiêu nghiên cứu, quy trình nghiên cứu gồm 3 phân đoạn được thể hiện trên hình 2.1, gồm: Nghiên cứu chế tạo viên nguyên liệu, nghiên cứu động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu và nghiên cứu tinh chế TiCl₄.



Hình 2.1 Quy trình nghiên cứu

- Phân đoạn 1: Nghiên cứu tạo viên nguyên liệu

Các bước tạo viên nguyên liệu đã được thể hiện như trên. Viên nguyên liệu với các tỉ lệ khối lượng than cốc : xỉ titan khác nhau (1:2, 1:2,5 , 1:3, 1:3,5) đã được cacbon-clo hóa nhằm xác định tỉ lệ than cốc : xỉ titan cho độ chuyển hóa của TiO_2 đạt cao nhất. Với tỉ lệ thích hợp này, viên nguyên liệu có đường kính 10 mm và 18 mm đã được chuẩn bị, và sau đó cũng được cacbon-clo hóa; và xác định được đường kính của viên nguyên liệu cho độ chuyển hóa của TiO_2 lớn hơn. Kết thúc phân đoạn 1, thành phần và đường kính viên nguyên liệu ứng với độ chuyển hóa TiO_2 lớn nhất sẽ được xác định; và các viên nguyên liệu ở điều kiện này sẽ được sử dụng cho giai đoạn 2.

- Phân đoạn 2: Nghiên cứu động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu

Ảnh hưởng của nhiệt độ (750, 850, 950 và 1050 °C) và áp suất riêng phần của Cl_2 (0,1, 0,2, 0,5 và 0,8 at) lên quá trình cacbon-clo hóa viên nguyên liệu đã được khảo sát. Mỗi thí nghiệm được tiến hành với một viên nguyên liệu. Giá trị nhiệt độ phản ứng và áp suất riêng phần của Cl_2 cho độ chuyển hóa của TiO_2 trong viên nguyên liệu cao nhất sẽ được xác định, và các giá trị này được áp dụng để vận hành thiết bị phản ứng cacbon-clo hóa quy mô pilot, tạo sản phẩm $TiCl_4$ thô. Bên cạnh đó, mô hình động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu cũng được xây dựng và hồi quy với kết quả thí nghiệm nhằm xác định các đặc tính nhiệt động của phản ứng.

- Phân đoạn 3: Nghiên cứu tinh chế $TiCl_4$

Sản phẩm $TiCl_4$ thô thu được từ quá trình cacbon-clo hóa trên thiết bị quy mô pilot được sử dụng để nghiên cứu tinh chế trong phòng thí nghiệm, nhằm thu được $TiCl_4$ đạt tiêu chí làm nguyên liệu sản xuất bột màu TiO_2 và titan kim loại. Quy trình và thông số công nghệ xác định được từ thí nghiệm đã được áp dụng để vận hành thiết bị chưng cất quy mô pilot. Mặt khác, thiết bị chưng cất quy mô pilot cũng được mô hình hóa toán học nhằm khảo sát ảnh hưởng của một số thông số vận hành đến khả năng phân riêng hệ $VOCl_3$ - $TiCl_4$.

2.3 Phương pháp phân tích

Thông số được phân tích	Phương pháp	Thiết bị và đặc tính
Độ ẩm		Theo ISO 589 : 2003, sấy 5 g mẫu ở 105 °C trong 2 giờ.
Độ tro		Theo ISO 01171:1997, nung 5 g mẫu ở 815 °C trong 2 giờ.
Hàm lượng chất bốc	Phân tích khối lượng	Theo ISO 562:2010, xử lý mẫu ở 850 °C trong 7 phút.
Lượng cacbon cố định		Theo ISO 17246:2010, %C = 100 – (%ẩm – %tro – %chất bốc).
Cấu trúc mao quản	Hấp phụ N ₂	Máy BET SURFER, phân tích diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước mao quản.
Phân hủy nhiệt	Nhiệt trọng lượng (TGA)	Máy SETARAM, khí N ₂ , tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.
Cấu trúc tinh thể	Nhiều xạ tia X (XRD)	Máy D2 PHASER, bức xạ CuK α 1,5406Å.
Cấu trúc hình thể	Kính hiển vi điện tử quét	Máy Prisma E SEM.
Thành phần nguyên tố	Kính hiển vi điện tử quét kết hợp tán xạ tia X (SEM-EDX)	Máy Prisma E SEM, quét toàn bộ ảnh (mapping) 100×100 μ m.
Phân bố kích thước hạt	Laser	Máy HORIBA LA-960, theo ISO 13320:2009, bước sóng 650 nm, dùng khí Ar.
Cấu trúc xốp	Đầy thủy ngân	Máy AutoPore IV 9500 V1.09, áp suất chân không: 0,99 psia, áp suất dương 60.000 psia.
Hàm lượng kim loại trong mẫu lỏng	ICP-AES	Máy ARCOS, Đức, thực hiện theo ISO 22036:2008.

CHƯƠNG 3 XÂY DỰNG CÁC MÔ TẢ TOÁN HỌC

3.1 Mô hình hóa phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu

Các giả định về tính chất hóa lý

- 1) Các oxit kim loại trong xỉ titan tham gia phản ứng cacbon-clo hóa một cách độc lập, nghĩa là xỉ titan được giả định không tồn tại dung dịch rắn.
- 2) Các oxit trong xỉ titan chia thành 3 nhóm gồm (i) TiO₂, (ii) nhóm oxit có tốc độ phản ứng clo hóa nhanh hơn tốc độ phản ứng cacbon-clo hóa TiO₂ (dạng chung X_pO_q), và (iii) nhóm oxit có tốc độ phản ứng clo hóa chậm hơn tốc độ phản ứng cacbon-clo hóa TiO₂ (dạng chung Y_vO_w). X_pO_q điển hình cho ZrO₂, Fe₂O₃, ... và Y_vO_w điển hình cho Al₂O₃, SiO₂, ...;
- 3) Viên nguyên liệu có độ xốp ban đầu ε_0 , độ xốp vùng phản ứng tăng lên do các hạt rắn trong viên nguyên liệu (hạt xỉ và hạt than cốc) đã phản ứng;

- 4) Phản ứng diễn ra trên bề mặt ngoài của các hạt nguyên liệu, được khống chế bởi tốc độ phản ứng. Sản phẩm ở dạng hơi/khí bị kéo khỏi bề mặt phản ứng khi được tạo thành, và không tạo lớp tro trên các hạt nguyên liệu;
- 5) Hơi/khí tuân theo định luật khí lý tưởng;
- 6) Viên nguyên liệu đồng nhất về nhiệt độ và phản ứng đẳng nhiệt;
- 7) Bỏ qua trở lực khuếch tán qua lớp phim khí bao quanh viên nguyên liệu;
- 8) Phản ứng diễn ra trên bề mặt xung quanh viên nguyên liệu, bỏ qua phần phản ứng ở 2 hai đầu. Kích thước viên nguyên liệu không đổi.
- 9) Phản ứng đạt trạng thái ổn định. Với giả định này, các chất trung gian có lượng không thay đổi, tức là tốc độ sinh ra bằng với tốc độ mất đi.

Giả định về cơ chế phản ứng cacbon-clo viên nguyên liệu

- 1) Cl_2 từ lưu chất khuếch tán vào cấu trúc xốp của vùng phản ứng trong viên nguyên liệu để đến các vị trí tham gia phản ứng;
- 2) Cl_2 hấp phụ lên bề mặt hạt than cốc và tạo thành dạng liên kết hấp dẫn $\text{C}\cdots\text{Cl}$. Ở trạng thái này, hoạt tính của clo được tăng cường;
- 3) Cl_2 phản ứng với các oxit kim loại tạo thành hợp chất oxyclorua tương ứng, nằm trên bề mặt hạt xỉ titan;
- 4) Hợp chất oxyclorua phản ứng với $\text{C}\cdots\text{Cl}$ ở vị trí kế cận để hình thành các muối clorua tương ứng ở dạng hơi và oxy trong oxyclorua thay thế cho Cl trong $\text{C}\cdots\text{Cl}$ để tạo thành CO_2 ;
- 5) Các sản phẩm hơi/khí khuếch tán ra khỏi lỗ xốp và đi vào lưu chất.

Như vậy, viên nguyên liệu được chia thành 3 vùng: vùng đã phản ứng, vùng đang phản ứng và vùng chưa phản ứng. Ba vùng này phân lập dựa trên độ xốp hoặc sự hiện diện của Cl_2 :

- $\varepsilon = \varepsilon_f \approx 1$: vùng đã phản ứng, $C_{\text{Cl}_2} \approx C_{f,\text{Cl}_2}$
- $\varepsilon_0 < \varepsilon < \varepsilon_f$: vùng đang phản ứng, $0 < C_{\text{Cl}_2} < C_{f,\text{Cl}_2}$

- $\varepsilon = \varepsilon_0$: vùng chưa phản ứng, $C_{Cl_2} = 0$

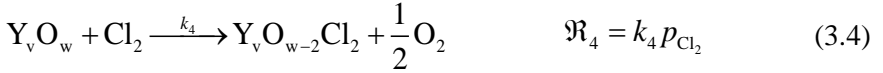
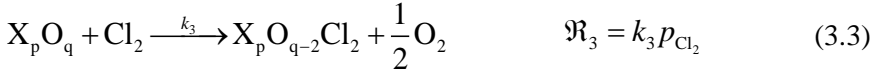
Xây dựng mô hình toán

Theo cơ chế được đề xuất, các phản ứng hóa học và phương trình tốc độ phản ứng cụ thể như sau:

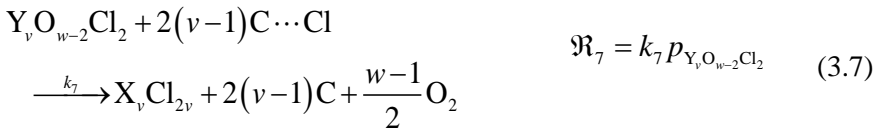
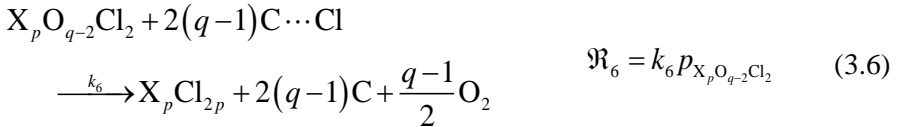
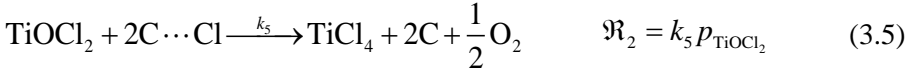
- Quá trình hấp phụ Cl_2 lên bề mặt hạt C:



- Phản ứng clo hóa sơ cấp tạo thành hợp chất oxyclorua



- Phản ứng clo hóa thứ cấp tạo thành muối clorua



- Oxi hóa cacbon



Tốc độ phản ứng của Cl_2 :

$$\mathfrak{R}_9 = k_9 p_{Cl_2} = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) p_{Cl_2} \quad (3.9)$$

Phân bố Cl_2 trong viên nguyên liệu theo thời gian phản ứng xác định theo định luật Fick II.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_a \partial \varepsilon}{\partial R} + \varepsilon D_a \left(\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R} \right) \quad (3.10)$$

Độ xốp vùng phản ứng tăng lên do các hạt rắn đã tham gia phản ứng:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 + \frac{x_{X,0} \delta V_X + x_{T,0} \delta V_T + x_{Y,0} \delta V_Y + x_{C,0} \delta V_C}{\Delta V_i} \quad (3.11)$$

Vùng phản ứng co dần về trục của viên nguyên liệu nên độ xốp và độ chuyển hóa của TiO_2 trong viên nguyên liệu cũng biến thiên theo phương bán kính. Do đó, cấu trúc hình học của viên nguyên liệu được chia thành các phân lớp với bề dày ΔR , tương ứng với khối lượng Δm của phân lớp đó. Độ chuyển hóa của TiO_2 xét trên toàn viên nguyên liệu được tính theo độ chuyển hóa của TiO_2 trong mỗi phân lớp như phương trình (3.12).

$$X_T = \frac{\Delta m_T}{m_{T,0}} = \frac{\rho_T}{m_{T,0}} \sum_{i=1}^{N_i} (\delta V_T)_i \quad (3.12)$$

Giá trị độ chuyển hóa của TiO_2 tính theo (3.12) đã được hồi quy với độ chuyển hóa TiO_2 xác định được từ thực nghiệm theo phương pháp bình phương nhỏ nhất để xác định các thông số nhiệt động của phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu.

3.2 Mô hình hóa toán học mô tả hoạt động của thiết bị chưng cất quy mô pilot

Mô hình toán mô tả hoạt động của thiết bị chưng cất quy mô pilot được xây dựng nhằm áp dụng để phân riêng hệ $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4$ do VOCl_3 là tạp chất ảnh hưởng đáng kể nhất đến chất lượng của TiCl_4 .

Các giả định

- 1) Trạng thái nhiệt động của pha hơi tuân theo định luật khí lý tưởng;
- 2) Hỗn hợp lỏng và hơi được xem là các hệ lý tưởng;

3) Trạng thái cân bằng lỏng – hơi diễn ra trong toàn bộ không gian trong cột ngưng tụ hoàn lưu. Do đó, lượng nhiệt trao đổi trong cột ngưng tụ hoàn lưu do quá trình ngưng tụ tỏa nhiệt. Hơi ra khỏi cột ngưng tụ hoàn lưu ở trạng thái bão hòa;

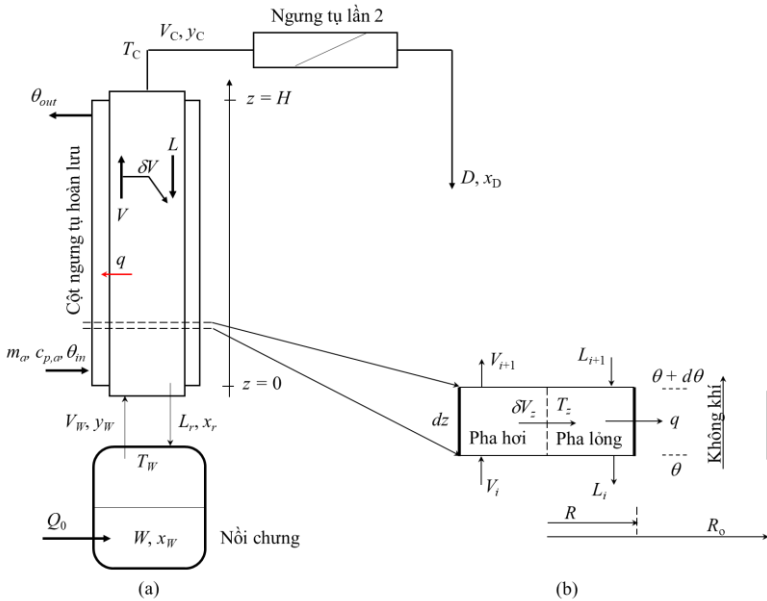
4) Thực nghiệm cho thấy cột ngưng tụ hoàn lưu có nhiệt độ ở đáy cao hơn ở đỉnh khoảng 3 – 5 °C. Điển hình, sự chênh lệch này được chọn bằng 3 °C trong quá trình mô phỏng thiết bị chưng cất.

5) Thiết bị ngưng tụ lần 2 hoạt động lý tưởng;

6) Bỏ qua tổn thất nhiệt của nồi chưng.

Thiết lập mô hình toán

Mô hình thiết bị chưng cất quy mô pilot được thể hiện trên hình 3.1, gồm nồi chưng gia nhiệt bằng điện trở, cột ngưng tụ hoàn lưu được giải nhiệt bằng không khí và thiết bị ngưng tụ lần 2 được giải nhiệt bằng nước.



Hình 3.1 Mô hình a) thiết bị chưng cất quy mô pilot và b) phân lớp cột ngưng tụ hoàn lưu

Cân bằng năng lượng cho phân lớp của cột ngưng tụ hoàn lưu, ta được:

$$m_a c_{p,a} d\theta = 2\pi hR (T_z - \theta) dz \quad (3.13)$$

Tổng lượng nhiệt đã trao đổi trên toàn cột ngưng tụ hoàn lưu:

$$Q = m_a c_{p,a} (T_C - \theta_{in}) (1 - e^{-\beta H}), \quad m_a = G_V \rho_a \quad (3.14)$$

Lượng nhiệt mà không khí nhận được tính theo (3.14) bằng tổng lượng nhiệt sinh ra do sự ngưng tụ của phần hơi δV_Σ (mol/s) bên trong ống ngưng tụ hoàn lưu. Do đó:

$$\delta V_\Sigma = \frac{Q}{\lambda} = \frac{m_a c_{p,a}}{\lambda} (T_C - \theta_{in}) (1 - e^{-\beta H}) \quad (3.15)$$

Cân bằng tổng mol cho pha lỏng ở đáy nồi chưng, ta có:

$$\frac{dW}{dt} = -V_w + L_r \quad (3.16)$$

Nồng độ của VOCl_3 trong nồi chưng biến thiên theo thời gian được xác định theo phương trình (3.17).

$$\frac{dx_{1,w}}{dt} = \frac{Q_0}{W (h_w^{vap} - h_{2,w}^{liq})} (x_{1,w} - y_{1,w}) \quad (3.17)$$

Trong đó, mối quan hệ giữa phần mol trong pha hơi (y) và phần mol trong pha lỏng (x) được xác định theo phương trình Antoine – một hàm theo áp suất tổng.

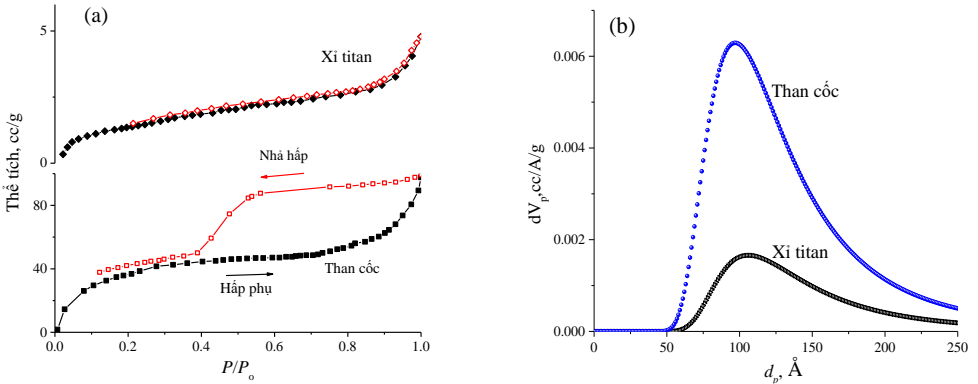
Hệ phương trình (3.16) và (3.17) được giải với những trường hợp khác nhau của công suất gia nhiệt nồi chưng (Q_0), lưu lượng không khí giải nhiệt (G_V), nồng độ VOCl_3 ban đầu ($x_{1,w0}$) và áp suất làm việc (p).

Nhiệt độ sôi của VOCl_3 thấp hơn so với TiCl_4 nên quá trình phân riêng hệ $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4$ đạt được khi nồng độ VOCl_3 trong pha lỏng ở đáy nồi chưng bằng 0, tức là $x_{1,w} = 0$.

CHƯƠNG 4 KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

4.1 Nghiên cứu chế tạo viên nguyên liệu

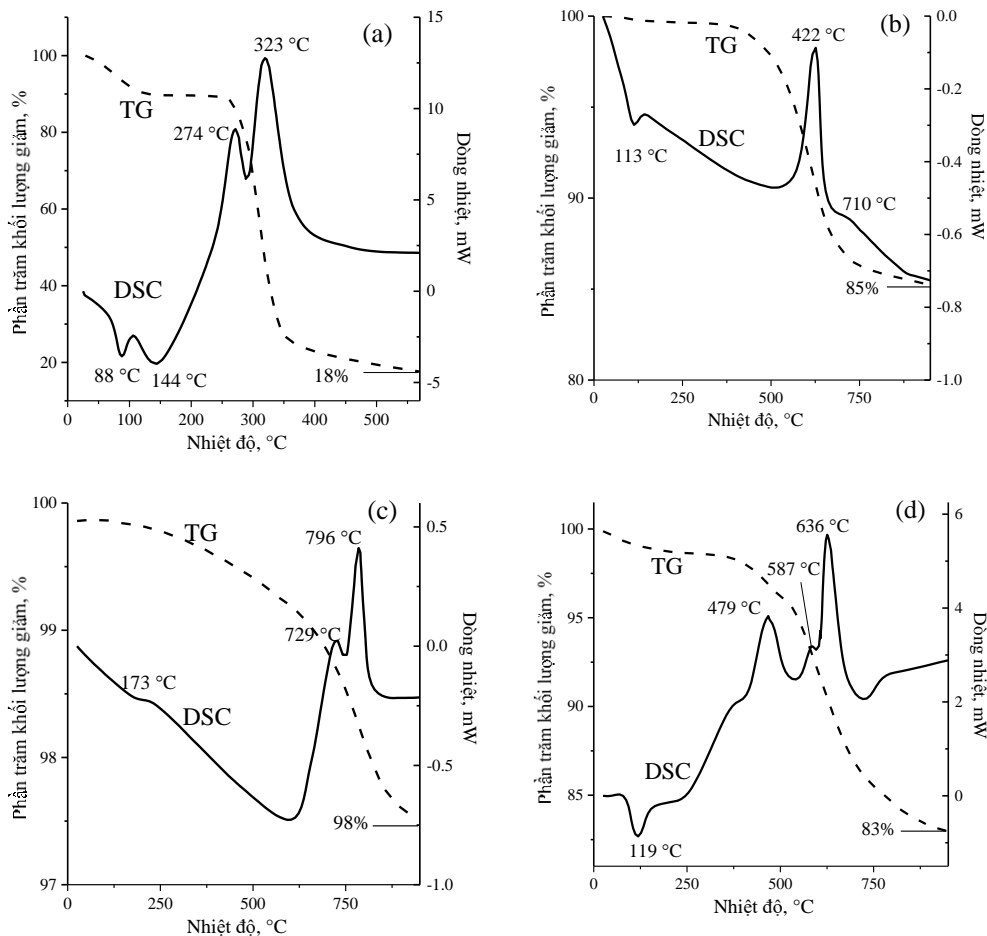
4.1.1 Đặc tính các thành phần nguyên liệu



Hình 4.1 Kết quả đo BET về (a) hấp phụ - nhả hấp N₂ và (b) phân bố kích thước mao quản

Đường cong hấp phụ – nhả hấp đẳng nhiệt N₂ lên xi titan và than cốc thuộc loại II và IV, tương ứng. Theo đó, than cốc thuộc nhóm vật liệu chứa cấu trúc xốp meso, và xi titan được xếp vào loại vật liệu không xốp. Kích thước mao quản của hai nguyên liệu này vào khoảng 11 nm, gây khó khăn cho pha khí/hơi khuếch tán trong mao quản, đặc biệt với chất có cấu trúc cồng kềnh như TiCl₄, COCl₂, cũng như các muối clorua khác. Mặt khác ở nhiệt độ cao (trên 800 °C), trở lực khuếch tán khí vào mao quản tăng đáng kể do động năng của phân tử khí/hơi vượt qua hố thế năng của mao quản. Kết quả này góp phần chứng minh quá trình phản ứng cacbon-clo hóa xi titan chủ yếu diễn ra trên bề mặt ngoài của hạt xi, tương tự như được nhận định trong một số công bố trước đây.

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (trong N₂) cho các thành phần nguyên liệu và viên nguyên liệu được thể hiện trên hình 4.2. Nước tự do mất đi ở khoảng nhiệt độ ~80 – 120 °C. Tinh bột mì phân hủy mạnh ở nhiệt độ ~280 – 400 °C (hình 4.2(a)) thành các chất khí (CO, CO₂, C_xH_y) và than. Sau quá trình phân hủy nhiệt, phần rắn còn lại từ tinh bột mì ~18 % so với khối lượng ban đầu (hình 4.2(a)).

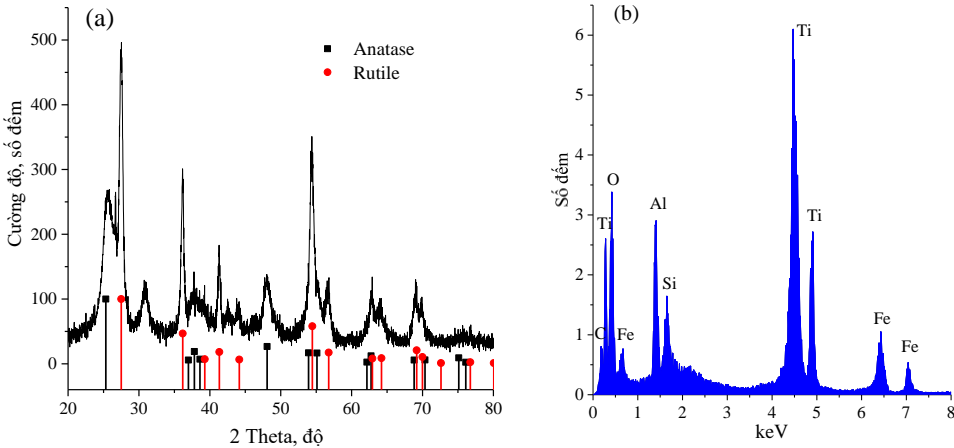


Hình 4.2 Đường cong nhiệt trọng lượng (TG) và nhiệt quét vi sai (DSC) của (a) tinh bột mì, (b) than cốc, (c) xỉ titan và (d) vật liệu trong viên nguyên liệu

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng cho than cốc (Hình 4.3(b)) cho thấy than cốc giảm khối lượng mạnh ở 622 °C do sự hình thành chất bốc. Tuy nhiên, hàm lượng các chất đã bị phân hủy trong quá trình gia nhiệt than cốc không lớn và khối lượng phần rắn còn lại sau quá trình phân tích nhiệt ở 950 °C vào khoảng 85% so với khối lượng ban đầu. Phần sụt giảm khối lượng này của than cốc (~15%) xem như được bù đắp bởi lượng than sinh ra từ sự phân hủy nhiệt tinh bột mì.

Xi titan chỉ mất đi khoảng 2,5% khối lượng sau khi được gia nhiệt đến 950 °C trong N₂ (hình 4.3(c)). Sự giảm khối lượng này được cho là do mất đi nước ở dạng liên kết hóa học và thành phần chất bốc trong xi titan. Đỉnh ở 729 °C và 796 °C xuất hiện trên kết quả DSC (hình 4.3(c)) do hai nguyên nhân: (i) sự chuyển pha không thuận nghịch TiO₂ anatase thành TiO₂ rutile và (ii) phản ứng pha rắn. Nhiệt độ chuyển pha TiO₂ anatase thành TiO₂ rutile trong xi titan thay đổi trong khoảng rộng và phụ thuộc vào tính chất xi titan từ 600 °C và có thể lên đến đến 850 °C. Mặt khác, xi titan tồn tại các oxit như Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, ..., dẫn đến khả năng xảy ra phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao và tạo thành khoáng. Như đã biết, hợp chất Al₂O₃.SiO₂ hình thành khi nhiệt độ > 450 °C và FeO.SiO₂, FeO.Al₂O₃ hình thành với nhiệt độ > 570 °C. Các phản ứng pha rắn này đều tỏa nhiệt. Khi có mặt cacbon, quá trình chuyển pha TiO₂ anatase sang TiO₂ rutile hay các phản ứng pha rắn này được xúc tiến diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn do tính khử của cacbon. Do đó, các đỉnh trên kết quả phân tích DSC của viên nguyên liệu (hình 4.3(d)) chỉ xuất hiện ở nhiệt độ thấp (dưới 650 °C). Đỉnh ở 479 °C (hình 4.3(d)) được cho là do sự phân hủy nhiệt của cacbon gây ra. Vật liệu trong viên nguyên liệu còn lại khoảng 83% khối lượng sau khi được gia nhiệt đến 950 °C (hình 4.3(d)).

4.1.2 Tính chất viên nguyên liệu



Hình 4.3 Phổ (a) XRD và (b) EDX của vật liệu trong viên nguyên liệu

Các mặt tinh thể (101), (004), (200) đặc trưng của TiO₂ anatase tại 2θ bằng 25,9°, 37,8°, 48,3° đã được quan sát thấy trên kết quả phân tích XRD (hình 4.3(a)). Các đỉnh đặc trưng của TiO₂ (rutile) xuất hiện một cách rõ ràng ở $2\theta = 27,5^\circ, 36,2^\circ, 54,3^\circ$ ứng với mặt tinh thể (110), (101), (211).

Sự tồn tại của các nguyên tố Ti, C, O, Al, Fe, Si trong viên nguyên liệu được xác định từ kết quả EDX (hình 4.3(b)) và thành phần các nguyên tố này được thể hiện trong bảng 4.1. Các nguyên tố này có nguồn gốc từ nguyên liệu được sử dụng.

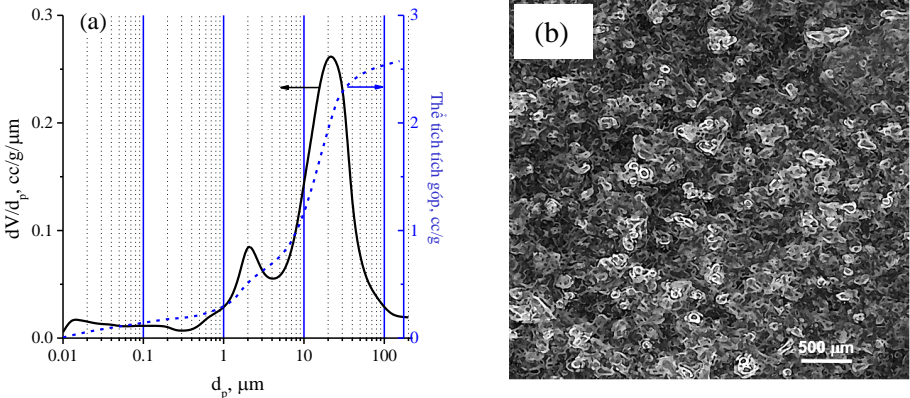
Bảng 4.1 Thành phần hóa học trong viên nguyên liệu

Nguyên tố	C	Ti	O	Fe	Al	Si
% khối lượng	35,24	44,17	15,15	3,67	0,33	1,44
% nguyên tử	50,2	15,6	32,1	1,02	0,21	0,87

Tính đồng đều giữa các viên nguyên liệu được đánh giá theo ASTM D5680-14. Kết quả phân tích, tính toán cho thấy rằng độ ẩm, chất bốc, và hàm lượng tro của các viên nguyên liệu tại các vị trí lấy mẫu có tính đồng nhất cao với RSD < 10%. Tuy độ ẩm có RSD = 9,8% nhưng giá trị trung bình nhỏ (0,85%). Như được mong đợi, hàm lượng TiO₂ trong các mẫu ở các vị trí có sự đồng nhất rất tốt do độ lệch chuẩn tương đối thấp (RSD = 0,08%). Trong khi đó, hàm lượng một số tạp chất oxit có sự đồng nhất không tốt do giá trị RSD lớn, cụ thể cho ZrO₂ (RSD = 12,53%), V₂O₅ (RSD = 629,02%), Fe₂O₃ (RSD = 24,59%). Tuy nhiên, hàm lượng các tạp chất ZrO₂, Al₂O₃, V₂O₅, Fe₂O₃ ở các vị trí lấy mẫu đều ở mức dưới 1% khối lượng và không tạo dung dịch rắn với TiO₂; do đó, mặc dù hàm lượng của các tạp chất oxit này có sự đồng nhất không tốt, chúng vẫn được xem như ảnh hưởng không đáng kể đến động học của phản ứng cacbon-clo hóa TiO₂ trong các viên nguyên liệu.

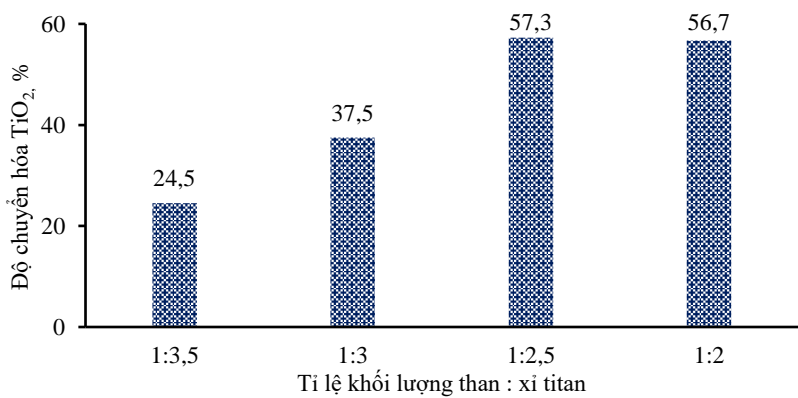
Phần lớn lỗ xốp trong viên nguyên liệu có đường kính khoảng 20 μm (hình 4.4(a)). Lỗ xốp có đường kính nhỏ hơn 1 μm hay lớn hơn 100 μm chiếm một lượng nhỏ. Tổng thể tích lỗ xốp là 2,6 cm^3/g và độ xốp bằng 0,41 cũng thu được từ phép đo. Vật chất trong viên nguyên liệu với cấu trúc xốp như được

thể hiện trên hình 4.4(b), bao gồm một mạng lưới cấu trúc không gian với rất nhiều khe rãnh, tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán khí Cl_2 vào cấu trúc xốp này.



Hình 4.4 Đặc tính (a) phân bố kích thước lỗ xốp và (b) hình SEM của vật liệu trong viên nguyên liệu

4.1.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng than cốc : xỉ titan và đường kính viên nguyên liệu đến độ chuyển hóa TiO_2



Hình 4.5 Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng than cốc : xỉ titan đến độ chuyển hóa TiO_2 trong viên nguyên liệu

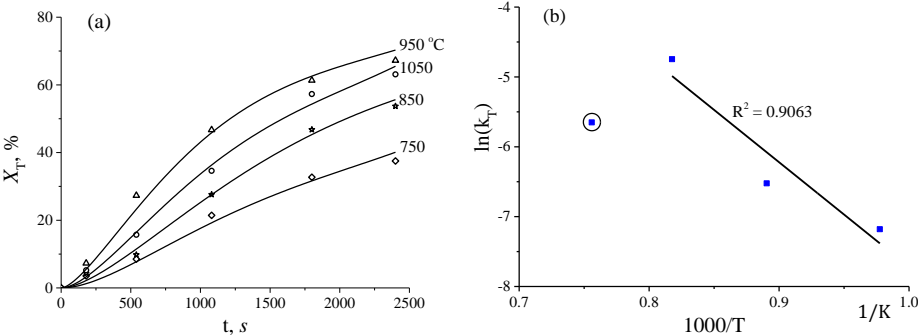
(nhiệt độ phản ứng: 850°C ; dòng khí: Cl_2 ($150\text{ cm}^3/\text{ph}$) + N_2 ($350\text{ cm}^3/\text{ph}$); viên C- TiO_2 có đường kính 18mm, dài 50 mm; thời gian phản ứng: 30 phút)

Độ chuyển hóa của TiO_2 trong viên nguyên liệu với tỉ lệ khối lượng (than cốc : xỉ titan) = (1 : 2,5) và (1 : 2) tương tự nhau và đạt khoảng 57%. Do vậy, tỉ lệ khối

lượng (than cốc : xi titan) = (1 : 2,5) được xem là tỉ lệ thích hợp để chế tạo viên nguyên liệu, phục vụ cho các nghiên cứu tiếp theo. Viên nguyên liệu đường kính 10 mm và 18 mm được tiến hành cacbon-clo hóa ở 850 °C trong 60 phút, thu được độ chuyển hóa của TiO_2 trong các viên nguyên liệu này lần lượt bằng $X_T = 73,4\%$ và $71,3\%$. Kết quả này cho thấy với thời gian phản ứng 60 phút, quá trình cacbon-clo hóa cho hai viên nguyên liệu này đã kết thúc. Tuy nhiên, độ xốp của khối viên nguyên liệu với đường kính 18 mm lớn hơn khối viên nguyên liệu 10 mm, tạo điều kiện thuận lợi cho việc ứng dụng nguyên liệu với đường kính 18 mm vào thiết bị phản ứng quy mô pilot. Do đó, phần nghiên cứu tiếp theo sẽ được tiến hành với viên nguyên liệu có đường kính 18 mm.

4.2 Nghiên cứu động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu

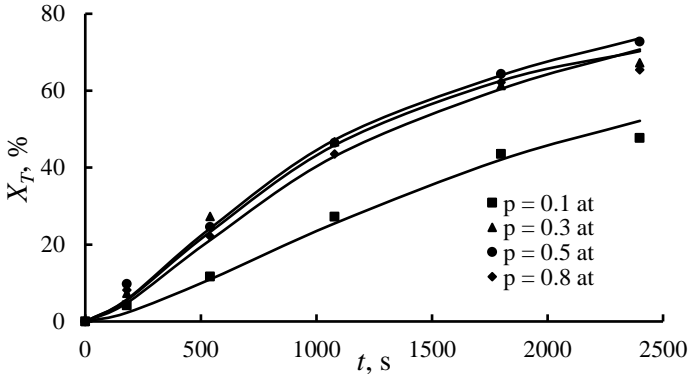
4.2.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng



Hình 4.6 Ảnh hưởng của nhiệt độ lên (a) độ chuyển hóa TiO_2 theo thời gian phản ứng và (b) mối quan hệ $\ln k_T$ với $1000/T$ ($p_{Cl_2} = 0,3$ at)

Mối quan hệ giữa $\ln(k_T)$ với $1000/T$ đã được hồi quy tuyến tính, và thu được năng lượng hoạt hóa của phản ứng là $124,5$ kJ/mol ($R^2 = 0,9063$) theo phương trình Arrhenius trong khoảng nhiệt độ 750 – 950 °C. Tốc độ phản ứng ở 1050 °C thấp hơn ở 950 °C có thể là do khả năng khuếch tán kém của Cl_2 vào sâu trong cấu trúc viên nguyên liệu ở nhiệt độ quá cao hoặc do sự hình thành cơ chế phản ứng phức tạp.

4.2.2 Ảnh hưởng của áp suất riêng phần của khí Cl_2



Hình 4.7 Ảnh hưởng của áp suất riêng phần Cl_2 đến độ chuyển hóa của TiO_2 (nhiệt độ phản ứng $\theta = 950$ °C)

Khi p_{Cl_2} bằng 0,3, 0,5 và 0,8 at, độ chuyển hóa của TiO_2 tương tự nhau và cao hơn độ chuyển hóa của TiO_2 khi p_{Cl_2} bằng 0,1 at. Khí Cl_2 không thể khuếch tán sâu vào viên nguyên liệu ở $p_{Cl_2} = 0,1$. Việc sử dụng Cl_2 ở $p_{Cl_2} = 0,5$ at và 0,8 at đã không cải thiện đáng kể tốc độ phản ứng của TiO_2 so với $p_{Cl_2} = 0,3$ at, nhưng lại làm tăng lượng dư thừa Cl_2 trong dòng sản phẩm (được quan sát từ thực nghiệm). Lượng Cl_2 dư này tác động mạnh đến môi trường và gây khó khăn, tốn kém cho việc thu gom, xử lý. Do vậy, $p_{Cl_2} = 0,3$ at được xác định là điều kiện áp suất riêng phần Cl_2 thích hợp để thực hiện quá trình cacbon-clo hóa viên nguyên liệu.

4.2.3 Thiết lập mô hình độ chuyển hóa TiO_2

Kết quả thí nghiệm phản ứng cacbon-clo hóa đã được hồi quy với các mô hình phản ứng hạt cầu co rút, cho hệ số tương quan $R^2 < 0,95$. Điều này chứng tỏ các mô hình hạt cầu co rút (SCM) không thích hợp để mô tả kết quả thực nghiệm. Tuy nhiên, mô hình SCM theo cơ chế phản ứng hóa học khống chế tốc độ cho các $R^2 > 0,95$, chứng tỏ rằng mô hình SCM cho từng trường hợp khống chế tốc độ phản ứng không phù hợp để mô tả các kết quả thực nghiệm. Nhận định này cho thấy rằng tốc độ phản ứng cacbon-clo xi titan trong viên nguyên liệu bị khống chế bởi nhiều hơn một giai đoạn. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của sự khuếch

tán Cl_2 vào cấu trúc xốp, áp suất riêng phần của Cl_2 , tạp chất trong nguyên liệu, và nhiệt độ phản ứng đến động học phản ứng cacbon-clo hóa TiO_2 trong viên nguyên liệu cũng không thể bỏ qua như đã được bàn luận ở trên.

Phản ứng cacbon-clo hóa chịu ảnh hưởng đồng thời của sự khuếch tán Cl_2 vào viên nguyên liệu và quá trình phản ứng hóa học, dẫn đến phương trình (4.1) đã được đề xuất.

$$t = t_0 + \left[\frac{k_{Ash} g_{Ash}(X_T) + k_R g_R(X_T)}{k \cdot k' \cdot p_{\text{Cl}_2}^\beta} \right]^{1/\gamma} \quad (4.1)$$

Hồi quy mô hình này với kết quả thực nghiệm theo nhiệt độ phản ứng ($\theta = 750 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$) và áp suất riêng phần của Cl_2 được chia thành hai khoảng giá trị: 0,1 – 0,3 at và 0,3 – 0,8 at tương ứng với $\beta \neq 0$ và $\beta = 0$. Dựa trên hệ số tương quan R^2 thu được, mô hình động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu:

- Với p_{Cl_2} từ 0,1 at đến 0,3 at:

$$\frac{18,6 g_{Ash}(X_T) + 12,6 g_R(X_T)}{t - 60} = 1481 p_{\text{Cl}_2}^{0,6} \exp\left(-\frac{124\,544}{R_g T}\right) \quad (4.2)$$

- Với p_{Cl_2} từ 0,3 at đến 0,8 at:

$$\frac{87,5 g_{Ash}(X_T) + 48 g_R(X_T)}{(t - 18)^{1,24}} = 544 \exp\left(-\frac{124\,544}{R_g T}\right) \quad (4.3)$$

Trong đó: $g_{Ash}(X_T) = 1 - 3(1 - X_T)^{2/3} + 2(1 - X_T)$ và $g_R(X_T) = 1 - (1 - X_T)^{1/3}$ tương ứng là các hàm $g(X_T)$ đặc trưng cho khuếch tán và phản ứng không chế tốc độ.

4.2.4 Cacbon-clo hóa các viên nguyên liệu trên quy mô pilot

Thiết bị cacbon-clo hóa quy mô pilot đã được vận hành ở $950 \text{ }^\circ\text{C}$, áp suất riêng phần Cl_2 bằng 0,3 at như được xác định từ thí nghiệm. Với nhập liệu đầu vào 120 kg nguyên liệu, TiCl_4 thô thu được là 97,2 kg với hàm lượng các tạp chất như trong bảng 4.2. Hơn nữa, TiCl_4 thô bị vẩn đục do tồn tại các hạt rắn lơ lửng. Với tính chất này, TiCl_4 cần được nghiên cứu tinh chế.

Bảng 4.2 Thành phần các nguyên tố trong TiCl₄ thô

Nguyên tố	V	Zr	Al	Fe	Si
Hàm lượng, ppm	187	115	135	14	324

4.3 Nghiên cứu tinh chế TiCl₄

4.3.1 Khảo sát ảnh hưởng của thông số vận hành tháp chưng

Các thông số vận hành của thiết bị chưng cất quy mô pilot được khảo sát qua mô phỏng. Kết quả cho thấy VOCl₃ không thể tách khỏi TiCl₄ khi thay đổi công suất nồi chưng, lưu lượng không khí giải nhiệt thiết bị ngưng tụ hoàn lưu và nồng độ VOCl₃ ban đầu. Tuy nhiên, khi thiết bị chưng cất làm việc ở áp suất chân không, VOCl₃ hoàn toàn có thể tách khỏi TiCl₄. Độ chân không càng lớn, hiệu quả thu hồi TiCl₄ càng cao.

4.3.2 Nghiên cứu áp dụng phương pháp chưng cất để tinh chế TiCl₄

Phần nghiên cứu này được tiến hành trong phòng thí nghiệm. TiCl₄ thô đã được chưng cất lần thứ nhất theo 3 hướng khác nhau: chưng cất đơn giản (tạo sản phẩm r-TiCl₄), chưng cất có thổi N₂ vào pha lỏng trong bình chưng (tạo sản phẩm rN-TiCl₄), và chưng cất có bổ sung bột đồng trong bình chưng (tạo sản phẩm rCu-TiCl₄). Kết quả sau quá trình chưng cất lần thứ nhất như sau:

Bảng 4.3 Thành phần sản phẩm TiCl₄ sau lần chưng cất thứ nhất

Tạp chất	Hàm lượng một số nguyên tố tạp chất chính, ppm			
	TiCl ₄ thô	r-TiCl ₄	rN-TiCl ₄	rCu-TiCl ₄
Vanadi (V)	187	130	34	8
Zirconi (Zr)	115	21	8	5
Nhôm (Al)	135	24	12	11
Sắt (Fe)	14	7	3	-
Silic (Si)	324	21	13	6
Tỉ lệ thu hồi TiCl ₄ [*] , %		91	89	93

Trong 3 cách chưng cất được thí nghiệm, chưng cất có bổ sung bột Cu vào bình chưng cho hàm lượng các tạp chất thấp nhất. Tuy nhiên, các hạt rắn lơ lửng trong TiCl₄ thô đã cô đọng cùng với bột đồng còn dư, làm cho việc thu hồi và

làm sạch bột Cu dư gặp rất nhiều khó khăn. Mặt khác, theo phương thức chung đơn giản, mặc dù các tạp chất có nồng độ cao nhưng phần rắn lơ lửng đã được loại bỏ. Do đó, quá trình tinh chế $TiCl_4$ thô đã được nghiên cứu thử nghiệm qua 2 lần. Theo đó, sản phẩm r- $TiCl_4$ từ quá trình chung đơn giản được sử dụng để chung cất lần 2 có kết hợp tiền xử lý hóa học.

Các tác nhân tiền xử lý trong lần chung cất thứ 2 được thử nghiệm gồm diethyl malonate (dEM), acetylacetone (acac) và bột Cu. Sản phẩm r- $TiCl_4$ thu được từ quá trình chung cất đơn giản lần 1 sẽ được tiền xử với tác chất trước khi tiến hành chung cất thu hồi $TiCl_4$ lần thứ hai. Thành phần các tạp chất trong sản phẩm $TiCl_4$ thu được sau lần chung cất thứ hai với các tác nhân xử lý khác nhau được thể hiện trong bảng 4.4.

Bảng 4.4 Hàm lượng một số nguyên tố trong $TiCl_4$ sau khi chung cất lần 2 có kết hợp tiền xử lý hóa học

Tạp chất	Hàm lượng một số nguyên tố tạp chất, ppm			Chỉ tiêu chất lượng, ppm
	pCu- $TiCl_4$	pdEM- $TiCl_4$	pacac- $TiCl_4$	
V	1,8	1,5	2,1	16
Zr	7	< 2	< 2	-
Al	15	5	3	51
Fe	3	< 1	< 1	10
Si	13	16	5	40

Các sản phẩm $TiCl_4$ thu được sau lần chung cất thứ 2 đã đáp ứng được tiêu chí dùng làm nguyên liệu sản xuất bột màu TiO_2 và titan kim loại.

4.3.3 Tinh chế $TiCl_4$ trên quy mô pilot

Quy trình tinh chế $TiCl_4$ thô qua 2 bước được xác định từ thí nghiệm đã được áp dụng để vận hành thiết bị chung cất quy mô pilot. 80 kg $TiCl_4$ thô đã được chung cất lần 1 và toàn bộ sản phẩm thu được sẽ được tiến hành chung cất lần 2 có kết hợp với tiền xử lý bằng bột Cu. Kết thúc quá trình chung cất lần 2, sản phẩm $TiCl_4$ thu được có khối lượng 67,6 kg, tương ứng hiệu suất tinh chế $TiCl_4$ bằng 84,4%. Thành phần các tạp chất trong sản phẩm được thể hiện trong bảng 4.5.

Bảng 4.5 Thành phần một số nguyên tố trong $TiCl_4$ sau khi được tinh chế trên thiết bị chưng cất quy mô pilot

Nguyên tố	V	Zr	Al	Fe	Si
Hàm lượng, ppm	12	8	6	2	26

KẾT LUẬN

Công nghệ cacbon-clo hóa nhằm chuyển TiO_2 trong xỉ titan Việt Nam thành $TiCl_4$, và tinh chế $TiCl_4$ thô đã được nghiên cứu và áp dụng để vận hành thử nghiệm trên thiết bị quy mô pilot. Các kết luận quan trọng được rút ra như sau:

1) Nguyên liệu xỉ titan, than cốc và tinh bột mì đã được phối trộn để tạo thành viên nguyên liệu xấp, phục vụ cho phản ứng cacbon-clo hóa. Độ chuyển hóa của TiO_2 trong viên nguyên liệu đạt cao nhất khi tỉ lệ khối lượng than cốc : xỉ titan : tinh bột mì bằng 1 : 2,5 : 0,4, và ít bị ảnh hưởng bởi đường kính viên nguyên liệu.

2) Ảnh hưởng của nhiệt độ (750 – 1050 °C) và áp suất riêng phần đầu vào của Cl_2 (0,1 – 0,8 at) lên tốc độ phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu đã được xác định từ thực nghiệm. Mô hình động học cho phản ứng này đã được xây dựng. Sự khuếch tán Cl_2 và phản ứng hóa học đóng vai trò quyết định đến tốc độ phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu. Mô hình động học phản ứng cacbon-clo hóa viên nguyên liệu cho độ tương thích tốt với dữ liệu thực nghiệm, cụ thể:

- Với áp suất Cl_2 đầu vào từ 0,1 at đến 0,3 at:

$$\frac{18,6g_{Ash}(X_T) + 12,6g_R(X_T)}{t - 60} = 1481p_{Cl_2}^{0,6} \exp\left(-\frac{124\,544}{R_g T}\right)$$

- Với p_{Cl_2} từ 0,3 at đến 0,8 at:

$$\frac{87,5g_{Ash}(X_T) + 48g_R(X_T)}{(t - 18)^{1,24}} = 544 \exp\left(-\frac{124\,544}{R_g T}\right)$$

với $g_{Ash}(X_T) = 1 - 3(1 - X_T)^{2/3} + 2(1 - X_T)$ và $g_R(X_T) = 1 - (1 - X_T)^{1/3}$

Độ chuyển hóa của TiO_2 trong viên nguyên liệu thành TiCl_4 đạt cao nhất khi phản ứng cacbon-clo hóa được thực hiện ở $950\text{ }^\circ\text{C}$, áp suất riêng phần của Cl_2 đầu vào bằng $0,3\text{ at}$. Và điều kiện này được áp dụng để vận hành thiết bị cacbon-clo hóa quy mô pilot, thu được TiCl_4 thô với hiệu suất $55,6\%$.

3) Trạng thái hoạt động của thiết bị chưng cất quy mô pilot đã được mô hình hóa. Kết quả mô phỏng cho thấy rằng TiCl_4 có thể thu được khi tinh chế TiCl_4 thô bằng phương pháp chưng cất ở áp suất chân không. Mô hình thu được như sau:

$$\begin{cases} \frac{dW}{dt} = -V_w + L_r \\ \frac{dx_{1,w}}{dt} = \frac{Q_0}{W(h_w^{vap} - h_{2,w}^{liq})} (x_{1,w} - y_{1,w}) \end{cases}$$

Kỹ thuật chưng cất ở áp suất khí quyển để tinh chế TiCl_4 thô đã được nghiên cứu, cải tiến. Kết quả thí nghiệm cho thấy rằng quá trình tinh chế TiCl_4 thô cần được thực hiện qua 2 bước: (1) chưng cất đơn giản lần 1; và (2) chưng cất lần 2 có kết hợp tiền xử lý hóa học. Áp dụng quy trình tinh chế này cho thiết bị chưng cất quy pilot, sản phẩm TiCl_4 thu được đáp ứng được yêu cầu chất lượng để dùng làm nguyên liệu sản xuất bột màu TiO_2 thương mại.

Trong quá trình nghiên cứu, mặc dù đã thực hiện được các thí nghiệm theo kế hoạch đã đề ra nhưng thiết bị làm việc không thật sự ổn định. Thiết bị có nhiều lần bị rò rỉ do việc làm kín khó khăn khi sự tiếp xúc giữa các bộ phận là tiếp xúc rắn – rắn, không có chất làm kín hiệu quả. Do đó trong các nghiên cứu tiếp tục để hoàn thiện công nghệ, cần lưu ý về cấu trúc thiết bị để thiết bị làm việc ổn định, đặc biệt ở quy mô sản xuất.