



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030289

(51)^{2016.01} C08K 3/00

(13) B

(21) 1-2019-04155

(22) 30/07/2019

(45) 25/12/2021 405

(43) 27/07/2020 388ASC

(73) Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (VN)

Số 1, Đại Cồ Việt, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

(72) La Thế Vinh (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT BỘT MÀU VÀNG VÔ CƠ CHỊU NHIỆT TỪ QUẶNG ILMENIT, CROMIT VÀ ANTIMONIT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất bột màu vàng vô cơ hệ $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ có cấu trúc rutil từ các loại quặng ilmenit, cromit và antimonit. Bột màu thu được theo sáng chế có khả năng chịu nhiệt và bền nhiệt cao, được sử dụng làm chất tạo màu trong công nghiệp sản xuất gốm sứ, gạch ốp lát, màng phủ chịu nhiệt và chống cháy, nhựa và chất dẻo, v.v.. Quy trình này bao gồm các bước:

(i) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ từ quặng ilmenit;

(ii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ từ quặng cromit;

(iii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ từ quặng antimonit; và

(iv) sản xuất bột màu vàng có cấu trúc rutil chứa oxit hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ bằng cách:

- phối trộn $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2\text{:Cr}_2\text{O}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3$ là (75,0-90,0)% : (12,5-5,0)% : (12,5-5,0)%;

- làm khô hỗn hợp;

- nung hỗn hợp ở 950 đến 1100°C trong thời gian 60-120 phút; và

- nghiền mịn sản phẩm đến kích thước hạt $\leq 5,0$ micromet.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình công nghệ sản xuất bột màu vàng vô cơ chịu nhiệt hệ $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ từ các quặng Ilmenit, Cromit và Antimonit, đặc biệt là các quặng khai thác tại Việt Nam. Chất màu vàng vô cơ chịu nhiệt, cụ thể là hệ chất màu có cấu trúc rutil được tạo thành khi nung hỗn hợp các oxit $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ trong khoảng nhiệt độ từ 950 đến 1100°C. Đây là loại chất màu có khả năng chịu nhiệt và bền nhiệt cao. Chất màu theo sáng chế thích hợp sử dụng trong công nghiệp sản xuất gốm sứ, gạch ốp lát, màng phủ chịu nhiệt và chống cháy, nhựa và chất dẻo v.v..

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các loại chất màu hiện nay được chia thành hai nhóm chính: các chất màu hữu cơ và các chất màu vô cơ. Chất màu hữu cơ có những ưu điểm: màu sắc tươi sáng, tỷ trọng thấp, hiệu quả tạo màu cao, phân tán tốt trong các dung môi hữu cơ. Tuy nhiên loại chất màu này có nhược điểm là kém bền nhiệt và bền cơ, độ bền thời tiết không cao, phân tán kém trong nước và các hợp chất vô cơ. Chất màu vô cơ có ưu điểm: chịu nhiệt và bền nhiệt cao, độ bền thời tiết tốt, phân tán tốt trong nước và các hợp chất vô cơ. Với các đặc điểm như vừa nêu, các chất màu vô cơ đã được sử dụng chủ yếu cho lĩnh vực gốm sứ, vật liệu chịu lửa, màng phủ chịu nhiệt, chống cháy.

Theo dữ liệu khảo sát về sử dụng bột màu cho thấy các chất màu vô cơ (không bao gồm titan dioxit nhưng bao gồm cả cacbon đen) sử dụng cho sản xuất vật liệu xây dựng chiếm 51%, cho chế tạo các lớp phủ chiếm 26%, cho các vật liệu khác chiếm 8%, cho sản xuất giấy chiếm 5% và cho các ứng dụng khác chiếm 10%. Đối với các chất màu hữu cơ, mực in là lĩnh vực ứng dụng chiếm ưu thế (60%), tiếp theo là lớp phủ (18%) và nhựa (11%), trong khi các ứng dụng khác chiếm 11%.

Trong công nghiệp gốm sứ, chất màu đóng vai trò quan trọng, nó quyết định tính thẩm mỹ của sản phẩm, song chi phí màu cho sản xuất gốm sứ là khá lớn, chiếm tới hơn 20% chi phí nguyên liệu. Với sự phát triển khá nhanh trong vực sản xuất gạch men, gốm và các lĩnh vực khác ở nước ta trong khoảng trên 20 năm qua, việc sử dụng các loại bột màu chất lượng cao có ý nghĩa đáng kể trong việc tạo ra các sản phẩm gạch ốp lát, gốm chất lượng cao phục vụ nhu cầu trong nước và xuất khẩu. Theo thống kê của Bộ Xây dựng, hiện nay hàng năm nước ta sản xuất khoảng 200 triệu mét vuông gạch gốm ốp lát, vì vậy nhu cầu về bột màu các loại sẽ vào khoảng 12-15 nghìn tấn/năm (theo tính toán cứ sản xuất 1m² gạch granit cần 0,4kg bột màu, 1m² gạch ceramic cần 0,05kg bột màu). Ở nước ta hiện nay các nhà máy sản xuất gốm sứ, gạch granit, gạch ceramic... đều phải nhập khẩu bột màu với chi phí khoảng 12-15 triệu USD/năm.

Phần lớn các chất màu vô cơ được sản xuất từ các loại quặng hoặc một số hóa chất cơ bản, ngoài ra một số chất màu cũng được sản xuất từ các chất thải có chứa các nguyên tố tạo màu.

Chất màu vàng hệ $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ là một chất màu hỗn hợp các oxit được sản xuất từ các đơn oxit thương phẩm bao gồm: dioxit titan (TiO_2), oxit crom (Cr_2O_3) và oxit antimon (Sb_2O_3) bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Để sản xuất chất màu trên từ các đơn oxit thương phẩm cần phải nghiền hỗn hợp bằng máy nghiền bi với thời gian trên 20 giờ để đạt kích thước hạt dưới 5 micromet sau đó nung ở nhiệt độ trên 1000°C, vì vậy rất tốn kém về năng lượng, làm tăng giá thành sản xuất. Ngoài ra, dạng thù hình của các chất màu này không được khống chế nên các đặc trưng màu không ổn định theo từng mẻ sản xuất và không đạt được như kì vọng.

Do đó, có nhu cầu cao về quy trình sản xuất bột màu vàng vô cơ hệ $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ có quy trình sản xuất đơn giản, tận dụng nguyên liệu sẵn có trong nước và bột màu thu được đáp ứng được nhu cầu của người dùng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đưa ra quy trình sản xuất bột màu vàng vô cơ chịu nhiệt hệ $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ có cấu trúc rutil từ ba loại quặng có chứa Ti, Cr, Sb là Ilmenit, Cromit, Antimonit. Chất màu được đề cập trong sáng chế có khả năng chịu nhiệt và bền nhiệt trên 1000°C , có thể sử dụng làm chất tạo màu trong sản xuất gốm sứ, gạch ốp lát, màng phủ chịu nhiệt và chống cháy, nhựa và chất dẻo v.v..

Tác giả sáng chế thấy rằng, quá trình chế biến quặng Ilmenit, Cromit và Antimonit thành các sản phẩm trung gian $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3.y\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Sb}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ đã cho thấy các dạng oxit ngậm nước tạo thành có kích thước hạt rất nhỏ, thậm chí ở kích thước nano mét. Lợi dụng tính chất này và dựa trên tính toán tỷ lệ phối liệu các thành phần oxit trong chất màu vàng hệ $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ để tạo ra sản phẩm trung gian $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3.y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ thích hợp. Sau đó đem sấy hỗn hợp và nung ở nhiệt độ trong khoảng 950 đến 1100°C để tạo sản phẩm bột màu vàng có chất lượng cao. Ngoài ra, các tác giả sáng chế cũng cải tiến từng công đoạn thực hiện trong quá trình chế biến quặng thành oxit để oxit thu được có đủ độ tinh sạch, dùng làm nguyên liệu sản xuất bột màu. Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất bột màu vàng có cấu trúc rutil chứa oxit hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$, quy trình này bao gồm các bước:

- (i) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$ từ quặng ilmenit;
- (ii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Cr}_2\text{O}_3.y\text{H}_2\text{O}$ từ quặng cromit;
- (iii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Sb}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ từ quặng antimonit; và
- (iv) sản xuất bột màu vàng có cấu trúc rutil chứa oxit hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ bằng cách:
 - phối trộn $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3.y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2\text{:Cr}_2\text{O}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3$ là $(75,0\text{-}90,0)\% : (12,5\text{-}5,0)\% : (12,5\text{-}5,0)\%$;
 - làm khô hỗn hợp;

- nung hỗn hợp ở 950 đến 1100°C trong thời gian 60-120 phút; và
- nghiền mịn sản phẩm đến kích thước hạt $\leq 5,0$ micromet.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong sáng chế này, thuật ngữ chất màu vàng vô cơ chịu nhiệt được dùng để chỉ hệ chất màu là hỗn hợp các oxit TiO_2 - Cr_2O_3 - Sb_2O_3 , nhận được bằng phản ứng pha rắn giữa các sản phẩm trung gian của quá trình chế biến quặng Ilmenit, Cromit, Antimonit là $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ở khoảng nhiệt độ từ 950°C đến 1100°C trong môi trường không khí. Thời gian nung từ 60 đến 120 phút. Hệ chất màu trên có cấu trúc tinh thể dạng rutil.

Quy trình theo sáng chế bao gồm các bước chính:

- (i) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ từ quặng ilmenit;
- (ii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ từ quặng cromit;
- (iii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ từ quặng antimonit; và
- (iv) sản xuất bột màu vàng có cấu trúc rutil chứa oxit hỗn hợp TiO_2 - Cr_2O_3 - Sb_2O_3 bằng cách:

- phối trộn $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ khối lượng TiO_2 : Cr_2O_3 : Sb_2O_3 là (75,0-90,0)% : (12,5-5,0)% : (12,5-5,0)%;
- làm khô hỗn hợp;
- nung hỗn hợp ở 950 đến 1100°C trong thời gian 60-120 phút; và
- nghiền mịn sản phẩm đến kích thước hạt $\leq 5,0$ micromet.

$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ là một chất màu trắng thu được từ quá trình chế biến quặng Ilmenit. Hàm lượng TiO_2 có mặt trong chất màu nằm trong khoảng từ 75% đến 90 tổng khối lượng của chất màu.

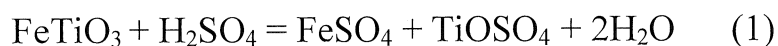
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ là một chất màu xanh lá cây thu được từ quá trình chế biến quặng Cromit. Hàm lượng Cr_2O_3 có mặt trong chất màu nằm trong khoảng từ 12,5% đến 5,0% tổng khối lượng của chất màu.

$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ là một chất màu trắng hoặc vàng thu được từ quá trình chế biến quặng Antimonit. Hàm lượng Sb_2O_3 có mặt trong chất màu nằm trong khoảng từ 12,5% đến 5,0% tổng khối lượng của chất màu.

Tạo ra $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ từ quặng Ilmenit được thực hiện bằng cách:

- nghiền quặng đến kích thước hạt qua sàng 0,074 mm;
- phân hủy quặng bằng H_2SO_4 nồng độ 65-96% ở 190 đến 210°C trong thời gian 8 đến 12 giờ;
- hòa tách hỗn hợp sau phản ứng bằng nước nóng, lọc thu dung dịch;
- dùng bột sắt cho vào dung dịch đồng thời khuấy nhẹ để thực hiện phản ứng chuyển hoàn toàn $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ thành FeSO_4 ;
- lọc bỏ bột sắt dư và một phần muối $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kết tinh;
- làm lạnh dung dịch xuống dưới 0°C để kết tinh tiếp $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sau đó đem lọc để loại bỏ sắt dưới dạng $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- pha loãng dung dịch bằng nước đồng thời đun nóng đến khoảng 95 đến 110°C trong thời gian từ 60 đến 90 phút để thực hiện phản ứng thủy phân tạo ra $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; và
- lọc kết tủa và rửa sạch để thu được $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

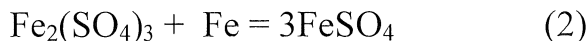
Cụ thể, quặng Ilmenit được nghiền đến kích thước hạt qua sàng 0,074 mm. Cân một lượng quặng theo tính toán rồi cho vào thiết bị phản ứng sau đó cho từ từ lượng axit H_2SO_4 nồng độ 65-96% (lấy dư khoảng 10-20%) theo phản ứng (1)



Tiến hành gia nhiệt hỗn hợp đến khoảng $130^\circ\text{C} \pm 5$ đồng thời khuấy đều trong thời gian 30 - 40 phút. Tiếp tục khuấy trộn đồng thời nâng nhiệt độ hệ phản ứng lên khoảng $200^\circ\text{C} \pm 5$ và duy trì phản ứng trong thời gian 8-12 giờ. Kết thúc phản ứng để nguội hỗn hợp đến nhiệt độ thường.

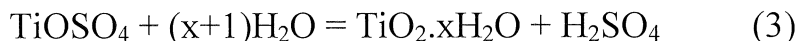
Hỗn hợp sau phản ứng được hòa tách bằng nước để ion ở nhiệt độ 60-75°C. Quá trình hòa tách có khuấy trộn trong thời gian 20-30 phút sau đó đem hỗn hợp đi lọc hút chân không. Dung dịch sau lọc được đem đi tách sắt.

Dùng một lượng nhỏ bột sắt cho vào dung dịch thu được đồng thời khuấy nhẹ trong thời gian 5 – 10 phút. Đem lọc loại bỏ sắt và một phần $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kết tinh từ dung dịch.



Làm lạnh dung dịch xuống dưới 0°C để kết tinh tiếp $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sau đó đem lọc để loại bỏ sắt dưới dạng $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Dung dịch sau khi loại bỏ sắt được pha loãng với nước để ion rồi đun nóng đến khoảng $95-110^\circ\text{C}$ trong thời gian từ 60 đến 90 phút để thực hiện phản ứng thủy phân tạo ra TiO_2 và H_2SO_4



Kết thúc phản ứng đem lọc và rửa sạch thu được $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dùng làm nguyên liệu cho sản xuất bột màu vàng.

Tạo ra $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ từ quặng Cromit

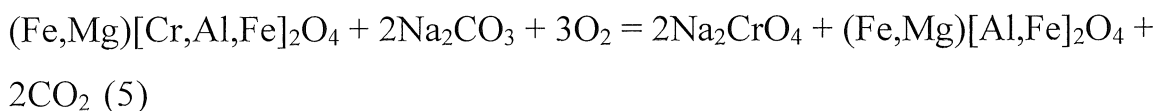
Quặng cromit được sấy khô, nghiền mịn đến kích thước hạt qua sàng $0,074 \text{ mm}$ sau đó được cân và trộn đều với soda theo tỷ lệ mol $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : (2,1 - 2,15)$.

Sáng chế đề xuất bổ sung một lượng nhỏ bột CaO vào hỗn hợp. Lượng CaO được tính toán sao cho phản ứng vừa đủ với SiO_2 có trong quặng để tạo kết tủa CaSiO_3 theo phản ứng (4):



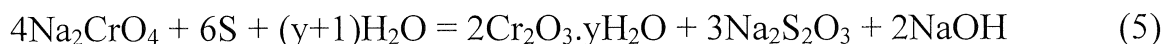
Kết tủa CaSiO_3 dễ dàng tách cùng với bã rắn trong quá trình lọc.

Hỗn hợp được nung ở nhiệt độ trong khoảng $1150-1200^\circ\text{C}$ trong không khí, thời gian nung từ 2-3 giờ. Quá trình phản ứng xảy ra theo phương trình (5):



Muối Na_2CrO_4 dễ tan trong nước vì vậy sau phản ứng hỗn hợp được nghiền mịn và hòa tách bằng nước để ion. Quá trình hòa tách được tiến hành ở nhiệt độ thường trong thiết bị có khuấy trộn với thời gian khoảng 15-20 phút. Sau quá trình khuấy trộn đem lọc thu dung dịch Na_2CrO_4 . Cho dung dịch Na_2CrO_4 phản ứng với lưu huỳnh (S) ở trạng thái rắn trong thiết bị khuấy trộn ở nhiệt độ $105-110^\circ\text{C}$, môi trường $\text{pH} = 10-13$ trong thời gian 1-2 giờ.

Điều chỉnh pH dung dịch bằng dung dịch NaOH 3-5M. Có thể thay dung dịch NaOH bằng dung dịch NH_3 , Na_2CO_3 nồng độ 3-5M. Phản ứng giữa Na_2CrO_4 với S tạo thành $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ theo phương trình (5):



Huyền phù $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ tạo thành được lọc và rửa sạch dùng làm nguyên liệu cho sản xuất bột màu vàng.

Tạo ra $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ từ quặng Antimonit (Antimon Sulfua)

Quặng Antimon Sulfua (Sb_2S_3 hoặc Sb_2S_5) có kích thước hạt trong khoảng 5-10 cm được đem nung trong không khí ở nhiệt độ 600-800°C trong thời gian 3-4 giờ sau đó được nghiền mịn đến kích thước hạt qua sàng 0,074 mm. Quặng sau nghiền mịn được cho phản ứng với dung dịch HCl nồng độ 3-6N trong thiết bị phản ứng có khuấy trộn với tỷ lệ rắn/lỏng = 1/3-1/6 trong thời gian 60-90 phút. Sau phản ứng lọc bỏ bã để thu dung dịch antimon clorua. Để thu được kết tủa $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ từ dung dịch sau hòa tách, sáng chế đề xuất điều chỉnh pH dung dịch về 2-3 bằng một số dung dịch kiềm như: dung dịch NH_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH. Lọc kết tủa $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ rồi rửa sạch dùng làm nguyên liệu để sản xuất bột màu vàng.

Sản xuất bột màu vàng từ các oxit trên

Bột màu vàng theo sáng chế được sản xuất gồm các công đoạn sau:

- sản xuất $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ từ quặng Ilmenit như đã nêu ở trên;
- sản xuất $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ từ quặng Cromit như đã nêu ở trên;
- sản xuất $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ từ quặng Antimonit như đã nêu ở trên;
- trộn đều hỗn hợp theo tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3 = (75,0-90,0)\% : (12,5-5,0)\% : (12,5-5,0)\%$;
- sấy khô hỗn hợp ở 110°C trong thời gian 90-120 phút;
- nung hỗn hợp ở nhiệt độ 950-1100°C trong thời gian 60-120 phút;
- nghiền mịn sản phẩm đến kích thước hạt $\leq 5,0$ micromet;
- tùy ý, rửa sạch sản phẩm;
- sấy khô đến độ ẩm $\leq 0,5\%$; và

- đóng gói sản phẩm.

Bột màu thu được có cấu trúc rutil, màu tươi sáng, bền màu, bền nhiệt, đặc biệt thích hợp dùng làm chất tạo màu vàng cho các ứng dụng đòi hỏi nhiệt độ cao.

Ứng dụng của chất màu vàng

Chất màu vàng vô cơ chịu nhiệt theo sáng chế được sử dụng làm chất tạo màu trong sơn, gốm sứ, gạch ốp lát, ngói lợp, vật liệu chịu lửa và chống cháy, nhựa và chất dẻo... Tùy theo yêu cầu về cường độ màu của sản phẩm, lượng chất màu sử dụng có thể từ vài phần trăm đến vài chục phần trăm.

Chất màu theo sáng chế có chỉ tiêu kỹ thuật như trong bảng 2 dưới đây

Bảng 1. Một số chỉ tiêu của chất màu vàng hệ $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$

STT	Chỉ tiêu đo	Đơn vị	Giá trị
1	Khối lượng riêng	g/cm^3	4,35-4,66
2	Độ hấp phụ dầu	g/100g	13-16
3	Độ bền nhiệt	$^{\circ}\text{C}$	≥ 500
4	Khả năng chịu nhiệt	$^{\circ}\text{C}$	≥ 1000
5	Kích thước hạt d_{50}	μm	≤ 2
6	Độ bền màu	1-8	8
7	Độ bền thời tiết	1-5	5

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ về sản xuất 100kg bột màu vàng từ các loại quặng trên

Với tỷ lệ khối lượng nguyên liệu $\text{TiO}_2\text{:Cr}_2\text{O}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3 = 75,0\% : 12,5\% : 12,5\%$ cần chế biến từ ba loại quặng Ilmenit, Cromit và Antimon như sau:

225 kg quặng Ilmenit có hàm lượng $\text{TiO}_2 = 41,6\%$ được chế biến theo quy trình trên với hiệu suất thu hồi $\text{TiO}_2 = 80\%$ sẽ thu được 75,0 kg TiO_2 tính theo hàm khô oxit.

35,8 kg quặng Cromit có hàm lượng $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 38,8\%$ được chế biến theo quy trình trên với hiệu suất thu hồi $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 90\%$ sẽ thu được 12,5 kg Cr_2O_3 tính theo hàm khô oxit.

29,9 kg quặng Antimonit có hàm lượng $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 46,5\%$ được chế biến theo quy trình trên với hiệu suất thu hồi $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 90\%$ sẽ thu được 12,5 kg Sb_2O_3 tính theo hàm khô oxit.

Sau cùng, hỗn hợp các oxit tạo ra ở trên được đem đi sản xuất bột màu bằng cách phối trộn đều, làm khô hỗn hợp; nung hỗn hợp ở 1100°C trong thời gian 60 phút; và nghiền mịn sản phẩm đến kích thước hạt $\leq 5,0$ micromet để thu được 100kg bột màu vàng oxit hỗn hợp.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đã đề xuất được quy trình sản xuất bột màu vàng oxit hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ có cấu trúc rutil từ ba loại quặng Ilmenit, Cromit, Antimonit có khả năng chịu nhiệt trên 1000°C , thích hợp làm chất tạo màu trong công nghiệp sản xuất gốm sứ, gạch ốp lát, màng phủ chịu nhiệt và chống cháy, nhựa và chất dẻo... Nhờ quy trình sản xuất được rút ngắn công đoạn nghiền nguyên liệu ban đầu nên giảm chi phí về năng lượng, các loại quặng được chế biến đơn giản, sử dụng các hóa chất công nghiệp thông thường, các thiết bị phản ứng, lò nung, máy nghiền đều có thể thiết kế và chế tạo trong nước nên bột màu nhận được theo sáng chế có giá thành rẻ, đáp ứng được yêu cầu thực tế cho sản xuất, góp phần nâng cao hiệu quả sử dụng tài nguyên của đất nước.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất bột màu vàng có cấu trúc rutil chứa oxit hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$, quy trình này bao gồm các bước:

- (i) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$ từ quặng ilmenit;
- (ii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Cr}_2\text{O}_3.y\text{H}_2\text{O}$ từ quặng cromit;
- (iii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Sb}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ từ quặng antimonit; và
- (iv) sản xuất bột màu vàng có cấu trúc rutil chứa oxit hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ bằng cách:

- phối trộn $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3.y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ khối lượng $\text{TiO}_2\text{:Cr}_2\text{O}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3$ là $(75,0\text{-}90,0)\% : (12,5\text{-}5,0)\% : (12,5\text{-}5,0)\%$;
 - làm khô hỗn hợp;
 - nung hỗn hợp ở 950 đến 1100°C trong thời gian $60\text{-}120$ phút; và
 - nghiền mịn sản phẩm đến kích thước hạt $\leq 5,0$ micromet;
- trong đó x, y, z là số dương lớn hơn 0 .

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (i) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$ từ quặng ilmenit bằng cách:

- nghiền quặng đến kích thước hạt qua sàng $0,074$ mm;
- phân hủy quặng bằng H_2SO_4 nồng độ $65\text{-}96\%$ ở 190 đến 210°C trong thời gian 8 đến 12 giờ;
- hòa tách hỗn hợp sau phản ứng bằng nước nóng, lọc thu dung dịch;
- dùng bột sắt cho vào dung dịch đồng thời khuấy nhẹ để thực hiện phản ứng chuyển hoàn toàn $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ thành FeSO_4 ;
- lọc bỏ bột sắt dư và một phần muối $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ kết tinh;
- làm lạnh dung dịch xuống dưới 0°C để kết tinh tiếp $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ sau đó đem lọc để loại bỏ sắt dưới dạng $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$;
- pha loãng dung dịch bằng nước đồng thời đun nóng đến khoảng 95 đến 110°C trong thời gian từ 60 đến 90 phút để thực hiện phản ứng thủy phân tạo ra $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$; và
- lọc kết tủa và rửa sạch để thu được $\text{TiO}_2.x\text{H}_2\text{O}$.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước (ii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ từ quặng cromit bằng cách:

- nghiền quặng đến kích thước hạt qua sàng 0,074 mm;
- trộn quặng đã nghiền với soda theo tỷ lệ mol $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : (2,1 - 2,15)$;
- bổ sung một lượng đương lượng bột CaO vào hỗn hợp sao cho phản ứng vừa đủ với SiO_2 có trong quặng để tạo kết tủa CaSiO_3 ;
- nung hỗn hợp ở 1150 đến 1200°C trong thời gian 2 đến 3 giờ;
- nghiền mịn hỗn hợp sau phản ứng rồi hòa tách bằng nước trong thời gian 15-20 phút;
- lọc thu dung dịch Na_2CrO_4 rồi cho phản ứng với bột S ở 105 đến 110°C trong thời gian 1 đến 2 giờ đồng thời điều chỉnh pH bằng 10 đến 13 bằng một trong các dung dịch được chọn từ nhóm bao gồm NaOH 3-5M, Na_2CO_3 3-5M, NH_3 3-5M; và
- lọc kết tủa và rửa sạch để thu được $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước (iii) tạo ra kết tủa kết tủa $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ từ quặng antimonit bằng cách:

- nung quặng antimonit trong không khí ở 600 đến 800°C trong thời gian 3 đến 4 giờ;
 - nghiền mịn quặng sau nung đến kích thước hạt qua sàng 0,074 mm;
 - hòa tách quặng sau nghiền bằng dung dịch HCl nồng độ 3-6N trong thiết bị phản ứng có khuấy trộn với tỷ lệ rắn/lỏng = 1/3-1/6 trong thời gian 60 đến 90 phút;
 - lọc thu dung dịch antimon clorua;
- điều chỉnh pH dung dịch về 2-3 bằng dung dịch kiềm được chọn từ nhóm bao gồm dung dịch NH_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH; và
- lọc kết tủa và rửa sạch để thu được $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước (iv) việc làm khô hỗn hợp được thực hiện ở 110°C , trong thời gian 90 đến 120 phút.