

# Chương 5

## KỸ THUẬT SẢN XUẤT $TiO_2$ TỪ ILMENIT

Một số pigment trắng quan trọng bao gồm  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ , lithopone (hỗn hợp của  $ZnS$  và  $BaSO_4$ ) và chì trắng ( $PbCO_3$ ). Các tính chất quang học của pigment trắng là kết quả của sự hấp thụ ánh sáng kém và khuếch tán ánh sáng mạnh, chủ yếu là khuếch tán không chọn lọc của các hạt pigment này. Trong chương này sẽ đề cập đến kỹ thuật sản xuất  $TiO_2$  từ quặng Ilmenit.

### 5.1 NGUYÊN LIỆU, TÌNH HÌNH SẢN XUẤT VÀ ỨNG DỤNG

#### 5.1.1 Titanium dioxide $TiO_2$

Titanium dioxide,  $M = 79.9$  xuất hiện trong tự nhiên ở ba dạng thù hình rutile, anatase, brookite. Rutile và anatase được sản xuất với khối lượng lớn và được dùng làm pigment, chất xúc tác và dùng để sản xuất ceramic và vật liệu điện tử.

$TiO_2$  có tầm quan trọng cao trong sản xuất pigment trắng do nó có khả năng tán xạ tốt hơn hẳn các loại pigment trắng khác. Hơn nữa,  $TiO_2$  có độ bền hóa học cao và ít có độc tính.  $TiO_2$  là pigment vô cơ quan trọng nhất nếu tính theo sản lượng, sản lượng  $TiO_2$  trong năm 1995 là  $3,2 \times 10^6$  tấn. Sản lượng  $TiO_2$  trên thế giới được tóm tắt trong bảng 5.1.

Bảng 5.1 Sản lượng  $TiO_2$  trên thế giới

| Năm  | Phương pháp sulfat<br>$10^3$ tấn/năm, (%) | Phương pháp clorua<br>$10^3$ tấn/năm, (%) | Tổng cộng<br>$10^3$ tấn/năm |
|------|---|---|-----------------------------|
| 1965 | 1254                                      | 90.3                                      | 1389                        |
| 1970 | 1499                                      | 77.4                                      | 1936                        |
| 1977 | 1873                                      | 72.3                                      | 2589                        |
| 1988 | 1781                                      | 60.2                                      | 2959                        |
| 1995 | 1481                                      | 46.0                                      | 3220                        |
| 2000 | 1540                                      | 40.0                                      | 3850                        |

### 5.1.2 Tính chất TiO<sub>2</sub>

**Tính chất vật lý:** Trong ba dạng thù hình của TiO<sub>2</sub>, rutile là dạng bền vững nhất về mặt nhiệt động. Tuy nhiên, các mạng tinh thể của các dạng thù hình khác cũng có năng lượng mạng tương đương nên chúng đều bền trong một khoảng thời gian dài. Ở nhiệt độ trên 700°C, dạng anatase sẽ chuyển rất nhanh thành dạng rutile. Khô có thể sản xuất được dạng brookite, do đó brookite không được dùng để sản xuất TiO<sub>2</sub> pigment công nghiệp.

Trong cả ba dạng thù hình của TiO<sub>2</sub>, 1 nguyên tử titan trong mạng liên kết với 6 nguyên tử oxy tạo thành hình có 8 cạnh và mỗi nguyên tử oxy được bao quanh bởi 3 nguyên tử Ti theo hình tam giác. Ba dạng thù hình khác nhau do các cách liên kết tạo thành hình 8 cạnh khác nhau ở góc và cạnh. Bảng 5.2 cung cấp hằng số tinh thể mạng và khối lượng riêng.

**Bảng 5.2 Các dữ kiện của các dạng thù hình của TiO<sub>2</sub>**

| Phase    | Ký hiệu mạng | Hệ tinh thể | Hàng số mạng (nm) |        |        | Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|--------------|-------------|-------------------|--------|--------|---------------------------------------|
|          |              |             | a                 | b      | c      |                                       |
| Rutile   | [131-80-2]   | Tứ phương   | 0.4594            |        | 0.2958 | 4.21                                  |
| Anatase  | [1317-70-0]  | Tứ phương   | 0.3785            |        | 0.9514 | 4.06                                  |
| Brookite | [12188-41-9] | Hình thoi   | 0.9184            | 0.5447 | 0.5145 | 4.13                                  |

Rutile và anatase kết tinh có hình tứ diện, brookite kết tinh có dạng khối hình thoi. Điểm nóng chảy của TiO<sub>2</sub> là 1800°C. Trên 1000°C, áp suất riêng phần của oxy tăng lên nhiều lần do TiO<sub>2</sub> phân hủy ở nhiệt độ cao tạo thành oxy và các oxide có số oxy hóa thấp hơn của Ti. Đi kèm với quá trình phân hủy này là sự thay đổi về màu sắc và độ dẫn điện. Trên 400°C, TiO<sub>2</sub> có màu vàng do sự giãn nở vì nhiệt của mạng, đây là quá trình thuận nghịch. Rutile là dạng thù hình cứng nhất của TiO<sub>2</sub> (độ cứng Mohs là 6.5-7.0) và có khối lượng riêng cao nhất, cấu trúc phân tử chặt chẽ nhất. Anatase có độ cứng nhỏ hơn (độ cứng Mohs = 5.5).

TiO<sub>2</sub> là chất bán dẫn rất nhạy với ánh sáng và hấp thụ sóng điện từ trong vùng gần với vùng tử ngoại. Năng lượng chênh lệch giữa dãy hóa trị và dãy dẫn điện ở trạng thái rắn là 3.05eV cho rutile và 3.29eV cho anatase tương ứng với dải hấp thụ < 415nm cho rutile và < 385nm cho anatase.

Electron khi hấp thụ năng lượng ánh sáng sẽ bị kích thích di từ dãy hóa trị lên dãy dẫn điện. Electron này và lỗ electron có thể di chuyển tự do trên bề mặt chất rắn và tham gia phản ứng oxy hóa khử.

**Tính chất hóa học:** TiO<sub>2</sub> có tính luồng tính gồm tính acid và bazơ yếu. Do đó các muối kim loại kiềm của titanate và titanic acid không bền trong nước, sẽ tham gia phản ứng thủy phân tạo thành các titan oxit hydroxid.

$TiO_2$  bền về mặt hóa học, không phản ứng với hầu hết các tác chất vô cơ và hữu cơ. Nó bị hòa tan trong acid sunfuaric đậm đặc, HF và hòa tan nóng chảy trong các vật liệu có tính bazơ hoặc acid.

Ở nhiệt độ cao,  $TiO_2$  phản ứng với các chất khử như CO, hydro, amoniac để tạo các titan oxide có hóa trị thấp hơn, tuy nhiên sẽ không bị khử hoàn toàn tới titan kim loại.  $TiO_2$  phản ứng với clo có mặt carbon làm chất xúc tác ở nhiệt độ  $> 500^\circ C$  để tạo  $TiCl_4$ .

*Tính chất bề mặt của  $TiO_2$  pigment:* Diện tích bề mặt riêng của  $TiO_2$  pigment vào khoảng  $0,5-300 m^2/g$  tùy theo mục đích sử dụng. Bề mặt của  $TiO_2$  bão hòa do các liên kết với nước tạo thành các ion hydroxyl. Tùy theo kiểu liên kết của các nhóm hydroxyl này trên nguyên tử titan, các nhóm này có thể có tính acid hay bazơ, do đó bề mặt của  $TiO_2$  luôn phân cực. Những nhóm hydroxyl trên bề mặt  $TiO_2$  này quyết định khả năng phân tán, khả năng chịu đựng thời tiết của pigment.

Sự hiện diện của nhóm hydroxyl làm tăng khả năng xảy ra các phản ứng quang hóa. *Ví dụ*, phản ứng phân hủy nước thành hydro và oxy, phản ứng tạo amoniac, hydrazine từ nitơ.

### 5.1.3 Ứng dụng của pigment $TiO_2$

Ngày nay pigment  $TiO_2$  được dùng rất rộng rãi và đã thay thế hầu như tất cả các loại pigment trắng khác. Các số liệu về tiêu thụ trong năm 1996 được tóm tắt trong bảng 5.3, trong đó pigment dùng trong ngành nhựa tăng lên nhiều nhất (tăng 5,5% so với năm 1995), theo sau là ứng dụng trong ngành giấy (tăng 3%). Lượng tiêu thụ pigment  $TiO_2$  tăng mạnh nhất ở châu Á.

Bảng 5.3 Lượng tiêu thụ pigment  $TiO_2$  trong năm 1996

| Ứng dụng | Tổng lượng tiêu thụ trên thế giới |     |
|----------|-----------------------------------|-----|
|          | [ $10^3$ tấn]                     | [%] |
| Sơn phủ  | 1988                              | 59  |
| Giấy     | 424                               | 13  |
| Plastic  | 686                               | 20  |
| Khác     | 286                               | 8   |
| Tổng     | 3384                              | 100 |

*Sơn và chất phủ:* Phần lớn  $TiO_2$  dùng để sản xuất sơn và chất phủ. Pigment làm tăng khả năng bảo vệ của vật liệu làm chất phủ. Với những tiến bộ trong sản xuất  $TiO_2$  pigment, người ta có thể tạo các lớp phủ có bề

dày chỉ vài micromet. Có thể điều chế sơn từ các sản phẩm pigment có trên thị trường bằng quá trình trộn (Ví dụ: dùng máy trộn dĩa). Pigment được xử lý với các chất hữu cơ trước khi phun thành tia ở dạng dòng có kích thước hạt cỡ micro sẽ có độ bóng tốt. Pigment này được dùng trong tráng men, các sản phẩm này không bị đóng cục khi lưu trữ và chúng có tính bền với ánh sáng và khả năng chịu đựng thời tiết tốt.

**Mực in:** Ngành in đòi hỏi lớp phủ có độ dày  $< 10\text{mm}$ , do đó hạt pigment phải rất mịn. Để đạt lớp phủ có độ dày nhỏ, người ta dùng pigment  $\text{TiO}_2$  có khả năng làm sáng lớn hơn lithopone 7 lần. Vì  $\text{TiO}_2$  có độ màu trung hòa,  $\text{TiO}_2$  rất thích hợp để làm giảm độ màu các pigment màu.

**Nhựa:**  $\text{TiO}_2$  dùng trong các sản phẩm như đồ chơi, đồ dùng, xe, đóng gói. Hơn nữa, do pigment hấp thụ các bức xạ có bước sóng  $< 415\text{nm}$ , nên nó có tác dụng bảo vệ sản phẩm.

**Sợi:**  $\text{TiO}_2$  pigment làm cho sợi tổng hợp có vẻ mờ... Thường anatase pigment có ứng dụng trong ngành sợi do chúng có độ mài mòn chỉ bằng 1/4 rutile pigment. Tuy nhiên, anatase pigment có độ bền với ánh sáng kém khi dùng trong các sợi tổng hợp amide; để khắc phục nhược điểm này, người ta xử lý anatase pigment với muối mangan phosphat hoặc vanadi phosphate.

**Giấy:** Tại châu Âu, người ta thường dùng kaolin, phấn, đá tan (*talc*) làm chất làm sáng và tăng độ đặc của giấy. Pigment  $\text{TiO}_2$  rất thích hợp để sản xuất giấy siêu trắng nhưng có độ đặc và rất mỏng (Ví dụ: dùng trong bao thư, giấy in mỏng). Ngoài ra, có thể thêm  $\text{TiO}_2$  vào thành phần sản xuất giấy hoặc phủ  $\text{TiO}_2$  bên ngoài để sản xuất giấy có chất lượng siêu tốt (giấy dùng trong mỹ thuật). Các loại giấy ép laminate thường được phủ bằng một lớp rutile pigment có độ bền sáng rất tốt, sau đó được thấm bằng nhựa melamine-urea. Loại giấy này dùng trong trang trí.

**Các lĩnh vực ứng dụng khác của  $\text{TiO}_2$  pigment:**  $\text{TiO}_2$  pigment có thể dùng trong ngành men màu và gốm sứ, sản xuất xi măng trắng và tạo màu cho cao su và một số loại nhựa khác.

$\text{TiO}_2$  pigment cũng được dùng làm chất hấp thu tia tử ngoại trong các sản phẩm kem chống nắng, xà phòng, mỹ phẩm, kem đánh răng.  $\text{TiO}_2$  không độc, thích hợp cho da và cơ, có khả năng phân tán tốt trong dung dịch hữu cơ và vô cơ.

Để sản xuất pigment dẫn điện, người ta cho hỗn hợp oxit của indium và thiếc, hoặc antimon và thiếc vào  $\text{TiO}_2$  pigment ở giai đoạn sau xử lý. Pigment này dùng để sản xuất các loại giấy nhạy với ánh sáng dùng trong kỹ thuật chụp ảnh điện tử và sản xuất nhựa có tính dẫn điện yếu.

## 5.2 CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH TITAN TỪ QUẶNG ILMENIT

### 5.2.1 Các dạng thù hình của $TiO_2$ và nguyên liệu thô

**Rutile:** Rutile chủ yếu được tạo thành từ quá trình kết tinh của magma có hàm lượng titan cao, hàm lượng sắt thấp, hoặc từ dạng tích tụ của các lớp trầm tích có chứa titan, hoặc từ đá magma. Rutile từ đá thường không có giá trị sử dụng. Do đó chỉ có các loại cát có chứa rutile kèm theo zircon và/hoặc ilmenite và các khoáng sản nặng khác mới được xem là mỏ dự trữ. Trữ lượng rutile của thế giới là  $28 \times 10^6$  tấn. Các nước sản xuất rutile chủ yếu là Úc, Nam Phi, Sierra Leone. Hiện nay lượng rutile thiên nhiên không đáp ứng đủ nhu cầu và dần được thay thế bằng rutile tổng hợp. Sản lượng rutile của thế giới là  $0,5 \times 10^6$  tấn.

**Anatase:** Anatase cũng là một dạng thù hình của  $TiO_2$ . Quặng anatase lớn nhất tồn tại ở dạng vô định hình có than ở Brazin. Có thể xử lý quặng để làm tăng hàm lượng  $TiO_2$  lên đến 80%, hàm lượng này có thể đạt đến 90% nếu xử lý quặng bằng HCl. Lượng  $TiO_2$  có trong các quặng này là  $100 \times 10^6$  tấn.

Để sản xuất  $TiO_2$  có thể sử dụng những nguyên liệu có trong tự nhiên như ilmenite, leucoxene, rutile và các nguyên liệu tổng hợp như xi titan và rutile tổng hợp. Bảng 5.4 tóm tắt các nguồn nguyên liệu thô. Tổng sản lượng titan thô trên thế giới (không kể Liên Xô cũ và Trung Quốc) là 3,69 triệu tấn trong năm 1994. Úc là nước sản xuất nhiều nhất, kế đến là Nam Mỹ, Canada và Na Uy.

Titan là nguyên tố có nhiều thứ 9 trên vỏ trái đất và luôn tồn tại ở dạng hợp chất của oxy. Những quặng titan quan trọng được liệt kê ở bảng dưới đây. Trong số các quặng titan, chỉ có quặng ilmenite, leucoxene và rutile là có giá trị kinh tế.

Trữ lượng titan thế giới tồn tại nhiều nhất ở dạng anatase và titanomagnetite. Tuy nhiên, hiện nay các quặng này không có giá trị kinh tế. Khoảng 95% sản lượng ilmenite và rutile trên thế giới dùng để sản xuất  $TiO_2$  pigment, phần còn lại dùng trong sản xuất titan kim loại và sản xuất các cực hàn.

**Bảng 5.4 Khai thác các nguồn nguyên liệu thô có chứa titan (1994)**

| Sản phẩm        | Nước          | Năng suất (tấn/năm) |
|-----------------|---------------|---------------------|
| Ilmenite        | Úc            | 1 770 000           |
|                 | Canada        | 1 850 000           |
|                 | Ấn Độ         | 280 000             |
|                 | Na Uy         | 700 000             |
|                 | Nam Phi       | 1 500 000           |
|                 | Mỹ            | 320 000             |
|                 | Các nước khác | 450 000             |
|                 | Tổng cộng     | 7 120 000           |
| Rutile          | Úc            | 216 000             |
|                 | Sierra Leone  | 144 000             |
|                 | Nam Phi       | 90 000              |
|                 | Liên Xô cũ    | 30 000              |
|                 | Các nước khác | 70 000              |
|                 | Tổng cộng     | 550 000             |
| Rutile tổng hợp | Úc            | 417 000             |
|                 | Ấn Độ         | 43 000              |
|                 | Nhật          | 10 000              |
|                 | Malaysia      | 15 000              |
|                 | Mỹ            | 140 000             |
|                 | Tổng cộng     | 625 000             |
| Xi titan        | Canada        | 764 000             |
|                 | Na Uy         | 170 000             |
|                 | Nam Phi       | 773 000             |
|                 | Các nước khác | 1 707 000           |

**Bảng 5.5 Khoáng titan**

| Khoáng            | Công thức  | Hàm lượng TiO <sub>2</sub> (% khối lượng) |
|-------------------|--|---|
| Rutile            | TiO <sub>2</sub>                                 | 92-98                                     |
| Anatase           | TiO <sub>2</sub>                                 | 90-95                                     |
| Brookite          | TiO <sub>2</sub>                                 | 90-100                                    |
| Ilmenite          | FeTiO <sub>3</sub>                               | 35-60                                     |
| Leucoxene         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ti O <sub>2</sub> | 60-90                                     |
| Perovskite        | CaTiO <sub>3</sub>                               | 40-60                                     |
| Sphene (titaniit) | CaTiSiO <sub>5</sub>                             | 30-42                                     |
| Titanomagnetit    | Fe(Ti)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>             | 2-20                                      |

*Ilmenite và leucoxene:* Ilmenite thường tìm thấy ở các quặng lớn hoặc các quặng thứ cấp (quặng cát) chứa khoáng nặng. Trong các quặng lớn, ilmenite thường lẫn các tạp chất (quặng Tellnes ở Naøy và lake Allard ở Canada). Do đó, sản phẩm từ các quặng lớn này thường có lượng sắt cao tồn tại ở dạng hematite hoặc magnetite, làm giảm hàm lượng  $TiO_2$  trong sản phẩm. Do đó, người ta không sử dụng trực tiếp các ilmenite này mà cần phải xử lý chúng để làm giảm lượng sắt. Có hai cách thường dùng: chuyển sắt thành sắt sulfate hepta hydrat ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), hoặc tách sắt từ các quặng ilmenite bằng phương pháp luyện kim.

Bảng 5.6 Thành phần rutile ở một số nơi

| Thành phần rutile | Hàm lượng (% khối lượng) |             |                  |
|-------------------|--------------------------|-------------|------------------|
|                   | Đông Australia           | Siera Leone | Cộng hòa Nam Phi |
| $TiO_2$           | 96,00                    | 95,70       | 95,40            |
| $Fe_2O_3$         | 0,70                     | 0,90        | 0,70             |
| $Cr_2O_3$         | 0,27                     | 0,23        | 0,10             |
| $MnO$             | 0,02                     | không       | không            |
| $Nb_2O_5$         | 0,45                     | 0,21        | 0,32             |
| $V_2O_5$          | 0,50                     | 1,00        | 0,65             |
| $ZrO_2$           | 0,50                     | 0,67        | 0,46             |
| $Al_2O_3$         | 0,15                     | 0,20        | 0,65             |
| $CaO$             | 0,02                     | không       | 0,05             |
| $P_2O_5$          | 0,02                     | 0,04        | 0,02             |
| $SiO_2$           | 1,00                     | 0,70        | 1,75             |

Việc tăng hàm lượng ilmenite trong cát cũng rất quan trọng trong sản xuất  $TiO_2$ . Do ảnh hưởng của sóng, dòng chảy và gió, ilmenite và các khoáng nặng khác như rutile, zircon, monazite và các silicate khác tụ lại trên bãi biển. Quá trình tụ lại này tạo ra những lớp khoáng vật. Sau đó ilmenite sẽ dần bị xói mòn theo thời gian do tác động của nước biển, không khí. Sắt sẽ tách ra khỏi ilmenite, do đó tăng hàm lượng  $TiO_2$  trong phần nguyên liệu còn lại.  $TiO_2$  tồn tại ở dạng tinh thể có cấu trúc mạng bền vững với lượng  $TiO_2$  chiếm 65%. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tách sắt ra khỏi mạng này, một hỗn hợp gồm anatase, rutile và các hạt khác có thể sẽ được tạo thành. Leucoxene là một hỗn hợp trong đó lượng  $TiO_2$  có thể lên đến 90%. Leucoxene có trong các quặng ilmenite bị xói mòn và trong một số mỏ được khai thác và xử lý riêng biệt. Tuy nhiên lượng leucoxene sản xuất được nhỏ hơn rất nhiều so với lượng ilmenite.

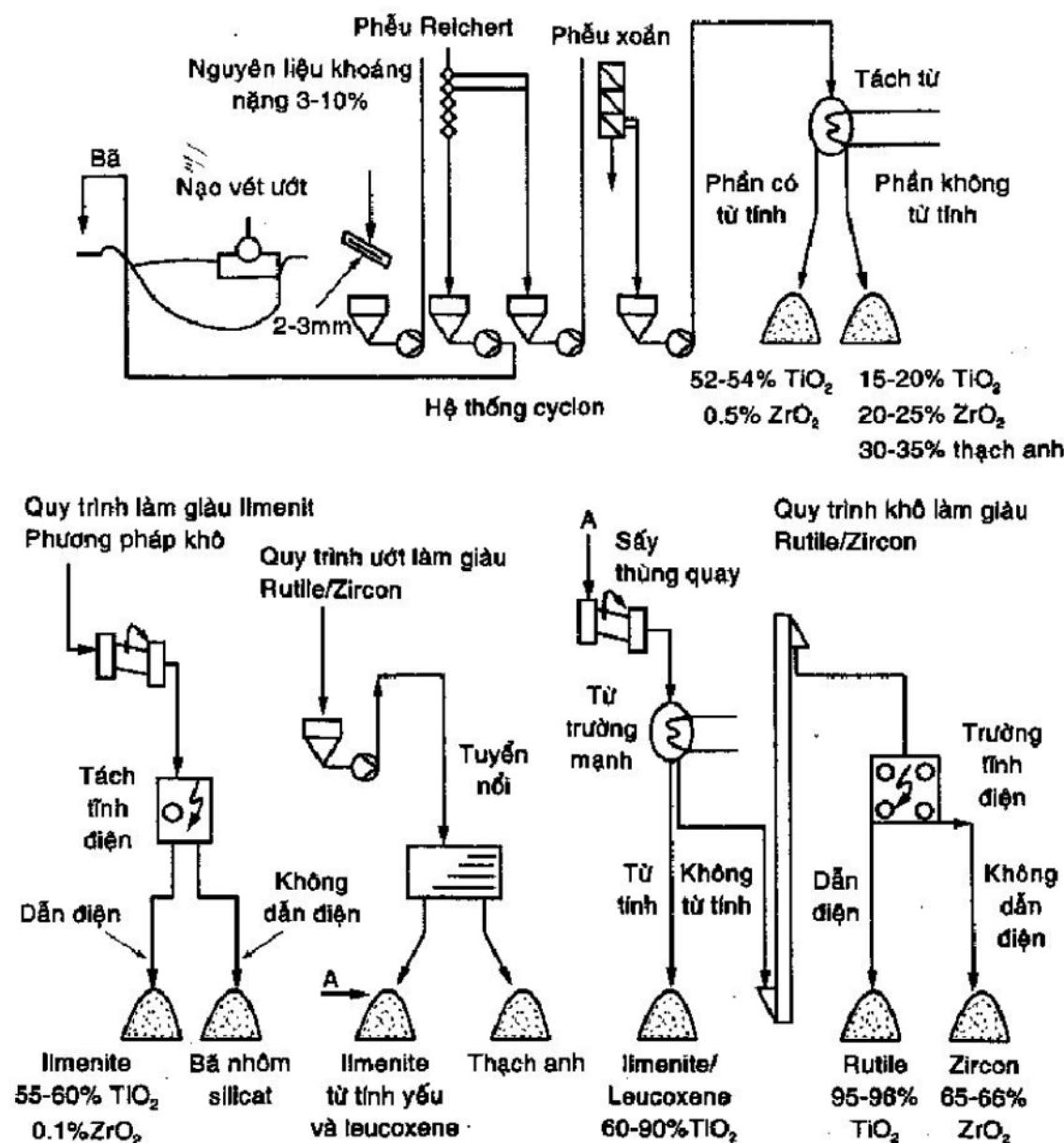
Ilmenite từ cát sau quá trình tụ lại và tách sắt có hàm lượng  $TiO_2$  cao hơn ilmenite lấy từ các quặng lớn. Các tạp chất có trong ilmenite lấy từ cát là: Mg, Mn, V (có trong ilmenite), Al, Ca, Cr, Si (có trong các khoáng nặng khác). Hai phần ba trữ lượng ilmenite (chi tính các mỏ có thể khai thác được) nằm ở Trung Quốc, Na Uy (dạng quặng lớn) và ở Liên Xô cũ (dạng quặng lớn và cát). Với đà sản xuất hiện nay, các nước này có thể đáp ứng được nhu cầu của thế giới trong 150 năm nữa. Các nước có sản lượng ilmenite lớn hiện nay là Úc (cát), Canada (quặng lớn), Nam Phi (cát), Mỹ (cát, Florida), Ấn Độ (cát, Quilon), Liên Xô cũ (cát, quặng lớn) Sri Lanka (cát) và Brazil. Sản lượng ilmenite trên thế giới vào năm 1994 là  $1,2 \times 10^6$  tấn.

### 5.2.2 Chuẩn bị quặng

Hầu hết các quá trình sản xuất titan trên thế giới đều bắt đầu từ cát. Sơ đồ dưới đây sẽ trình bày một quá trình chuẩn bị quặng trong sản xuất titan thông dụng. Ilmenite thường tồn tại cùng với rutile và zircon, do đó các quá trình thu hồi các khoáng này đi kèm với quá trình sản xuất ilmenite.

Các điều kiện địa chất và nước cho phép thu cát thô (chứa khoáng 3-10% khoáng nặng) bằng cách nạo vét ướt. Sau khi đi qua rây, cát thô sẽ đi qua một hệ thống gồm nhiều phễu Reichert và/hoặc phễu xoắn để lấy được sản phẩm có chứa 90-98% khoáng nặng.

Các dụng cụ này tách khoáng nặng khỏi khoáng nhẹ do sự khác biệt về khối lượng riêng (khoáng nặng:  $4,2-4,8 g/cm^3$ , khoáng nhẹ  $< 3 g/cm^3$ ). Sau đó các khoáng có tính chất từ ilmenite sẽ được tách khỏi các khoáng không có từ tính (rutile, zircon và silicate) bằng từ trường với điều kiện khô hoặc ướt. Nếu quặng không ảnh hưởng thời tiết, cần phải loại bỏ magnetite trước tiên. Các tạp chất không dẫn điện như granite, silicate, phosphate sẽ được tách khỏi ilmenite (dẫn điện tốt) bằng quá trình tách tĩnh điện. Phân không có từ tính (leucoxene, rutile, zircon) sẽ được tiếp tục xử lý bằng quá trình thủy cơ học (bàn rung hay phễu xoắn) để loại bỏ các khoáng có khối lượng riêng nhỏ (chủ yếu là hạt quartz). Phần ilmenite có từ tính yếu và leucoxene sẽ được thu hồi khi đi qua từ trường mạnh. Rutile dẫn điện sẽ được tách khỏi zircon (không dẫn điện) bằng trường tĩnh điện. Các hạt thạch anh còn lại sẽ được tách bằng quạt gió.



Hình 5.1 Quy trình xử lý làm giàu quặng ilmenit

### 5.2.3 Nguyên liệu thô tổng hợp

Do yêu cầu về nguyên liệu thô với hàm lượng  $TiO_2$  cao ngày càng tăng, người ta đã điều chế nguyên liệu thô chứa  $TiO_2$ . Tuy nhiên, trong mọi quá trình sản xuất  $TiO_2$ , sắt đều sẽ được tách ra khỏi ilmenite và titanomagnetite.

**Xi titan:** Trong quá trình luyện kim, để tách sắt khỏi ilmenite, người ta dùng anthracite hoặc than đá khử sắt thành sắt kim loại ở nhiệt độ 1200-1600°C trong lò nung điện và phần xi thu được chứa khoảng 70-85%  $TiO_2$  (tùy theo quặng). Xi này có thể tác dụng trực tiếp với acid sulfuic do có nồng độ  $Ti^{3+}$  cao và lượng carbon thấp. Phương pháp sản xuất này được áp dụng ở Canada, Nam Phi, Na Uy. Lượng xi titan đạt  $1,4 \times 10^6$  tấn vào năm 1994.

**Rutile tổng hợp:** Khác với ilmenite, chỉ có một số ít quặng rutile có thể khai thác có hiệu quả, do đó giá rutile tự nhiên cao. Thay vào đó, người ta đã phát triển các qui trình tách sắt từ ilmenite. Yêu cầu của các quá trình tách sắt này là phải giữ kích thước hạt không thay đổi do kích thước này phù hợp cho quá trình clo hóa bằng phương pháp tảng sôi ở bước tiếp theo. Các quá trình tách sắt đều dùng phương pháp khử  $\text{Fe}^{3+}$  bằng carbon hoặc hydro. Trong một số trường hợp, có thể oxy hóa ilmenite trước. Tùy theo môi trường khử, có thể tạo thành  $\text{Fe}^{2+}$  trong mạng ilmenite đã hoạt hóa hoặc khử đến sắt kim loại.

Ilmenite chứa  $\text{Fe}^{2+}$  hoạt hóa tác dụng với  $\text{HCl}$  hoặc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng (thường với áp suất cao) để tạo rutile tổng hợp với hàm lượng  $\text{TiO}_2$  khoảng 85-96%. Dung dịch còn lại chứa muối sắt (II) sẽ được cô đặc lại và nhiệt phân để tạo thành sắt oxid và acid, acid này có thể được tái sử dụng trong quá trình phân hủy quặng.

Có nhiều cách tách sắt kim loại ra khỏi hỗn hợp. Các phương pháp phổ biến nhất gồm:

- 1- Giảm kích thước hạt, sau đó xử lý bằng quá trình vật lý như tách bằng từ trường hoặc tuyển nổi.
- 2- Hòa tan sắt kim loại trong dung dịch  $\text{FeCl}_3$  để tạo muối sắt II. Sau đó oxy hóa muối này để tạo sắt oxide hydroxide và muối sắt III.
- 3- Hòa tan trong acid.
- 4- Oxy hóa sắt kim loại bằng không khí trong dung dịch chất điện ly. Tùy theo dung dịch chất điện ly khác nhau, có thể tạo thành các loại sắt oxid, sắt oxid hydroxid khác nhau. Các dung dịch điện ly thường dùng là:  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3-\text{H}_2\text{CO}_3$ .
- 5- Oxy hóa sắt bằng  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  lấy từ quá trình phân hủy quặng, sau đó sẽ kết tinh muối  $\text{FeSO}_4$ .
- 6- Clo hóa để tạo thành  $\text{FeCl}_3$ .
- 7- Tác dụng với CO tạo thành sắt carbonyl, sau đó sẽ phân hủy tạo thành sắt nguyên chất.

Một phương pháp khác làm tăng hàm lượng  $\text{TiO}_2$  trong ilmenite là phản ứng clo hóa bán phần sắt, với sự hiện diện của carbon. Phương pháp này đã được ứng dụng nhiều trong thực tế. Các công ty sản xuất rutile tổng hợp lớn trên thế giới nằm ở Úc, Mỹ, Ấn Độ, Malaysia. Sản lượng rutile tổng hợp năm 1994 là  $0,6 \times 10^6$  tấn.

