A – GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Zirconi (Zr) là nguyên tố có giá trị ứng dụng cao, các hợp chất của zirconi được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như vật liệu gốm kỹ thuật, vật liệu chịu nhiệt, điện hóa, cảm biến, xúc tác và các ngành công nghệ tiên tiến.

Nguồn nguyên liệu chủ yếu để sản xuất các hợp chất zirconi là zircon ($ZrSiO_4$), một khoáng vật có mặt trong các sa khoáng ven biển và thường được thu hồi cùng các khoáng vật nặng khác. Việt Nam có nguồn tài nguyên zircon phân bố tại nhiều khu vực ven biển, đặc biệt ở các tỉnh miền Trung. Một trong những khó khăn lớn của quá trình chế biến sâu zircon xuất phát từ chính cấu trúc bền vững của $ZrSiO_4$. Liên kết chặt chẽ giữa Zr và Si trong mạng tinh thể làm zircon có độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao, khó bị phân giải trong các điều kiện phản ứng thông thường. Vì vậy, phá vỡ cấu trúc $ZrSiO_4$ để chuyển zirconi sang dạng có khả năng hòa tách và tinh chế là công đoạn then chốt quyết định hiệu quả của toàn bộ quá trình chế biến zircon. Trong bối cảnh đó, phương pháp muối cận nóng chảy (Sub-molten salt – SMS) sử dụng dung dịch kiềm có nồng độ cao là một hướng tiếp cận đáng quan tâm.

Bên cạnh mục tiêu tổng hợp ZrO_2 có độ tinh khiết cao, việc mở rộng khả năng sử dụng các hợp chất chứa zirconi như $ZrOCl_2$ (ZOC) thu được từ quá trình chế biến tinh quặng để tổng hợp các vật liệu có giá trị gia tăng cũng có ý nghĩa thực tiễn. Trong luận án này, ZOC được sử dụng làm tiền chất zirconi để tổng hợp vật liệu xúc tác Mg–Zr. Vật liệu sau tổng hợp được đặc trưng và bước đầu đánh giá hoạt tính trong phản ứng ethanolysis, qua đó khảo sát khả năng sử dụng sản phẩm trung gian từ quá trình chế biến zircon cho một hướng ứng dụng xúc tác và sản xuất nhiên liệu sinh học.

2. Mục tiêu nghiên cứu

+ Nghiên cứu quá trình phân giải tinh quặng zircon Việt Nam bằng KOH theo phương pháp muối cận nóng chảy (SMS), xác định ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến hiệu quả phân giải zircon.

+ Nghiên cứu quá trình hòa tách, phân tách và tinh chế sản phẩm sau phân giải; xác lập các điều kiện tổng hợp zirconi oxyclorua (ZOC) và điều chế ZrO_2 có độ tinh khiết cao.

+ Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác Mg–Zr sử dụng ZOC thu được từ quá trình chế biến tinh quặng zircon làm tiền chất zirconi; bước đầu đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu.

3. Những đóng góp mới của luận án

- Đã làm rõ đặc trưng thành phần hóa học, thành phần khoáng vật và cấu trúc pha của một số tinh quặng zircon Việt Nam, tạo cơ sở cho việc lựa chọn và tối ưu hóa quy trình chế biến sâu phù hợp với nguồn nguyên liệu trong nước. Xác lập được các điều kiện thích hợp của quá trình phân giải tinh quặng zircon bằng KOH theo phương pháp muối cận nóng chảy, với hiệu suất phân giải $ZrSiO_4$ đạt 99,08%.

- Đã xây dựng được chuỗi công nghệ chế biến sâu tinh quặng zircon bằng KOH-SMS, kết hợp hòa tách, thu hồi và tinh chế ZOC là hợp chất zirconi trung gian để điều chế ZrO_2 có độ tinh khiết đạt 99,57%. Đây là kết quả có giá trị về mặt khoa học và công nghệ đối với hướng chế biến sâu zircon Việt Nam.

- Đã bước đầu sử dụng tiền chất zirconi thu được từ tinh quặng zircon Việt Nam để tổng hợp vật liệu xúc tác Mg-Zr và đánh giá khả năng ứng dụng trong chuyển hóa nguyên liệu lipid có hàm lượng axit béo tự do cao thành biodiesel. Kết quả thu được cho thấy khả năng tạo ra sản phẩm biodiesel với hàm lượng etyl este đạt trên 94% trong điều kiện khảo sát. Bước đầu chứng minh khả năng liên kết giữa công nghệ chế biến sâu zircon với việc phát triển các sản phẩm zirconi có giá trị gia tăng, mở ra hướng tiếp cận từ nguồn tài nguyên khoáng sản trong nước đến các vật liệu chức năng trên cơ sở ZrO_2.

4. Cấu trúc của luận án

Luận án dài 114 trang (không kể phụ lục và tài liệu tham khảo) được chia thành các phần như sau: mở đầu 2 trang, chương 1 tổng quan 38 trang, chương 2 thực nghiệm 19 trang, chương 3 kết quả và thảo luận 54 trang, kết luận 2 trang, tính mới của luận án 1 trang. Có 33 bảng, 44 hình vẽ và đồ thị, 112 tài liệu tham khảo.

B – NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Phần này tác giả đã tổng quan về quặng zircon và tinh quặng zircon Việt Nam; phương pháp chế biến tinh quặng zircon trong đó tìm hiểu kỹ về phương pháp cận nóng chảy để chế biến tinh quặng zircon; phương pháp chế tạo vật liệu ZrO_2 và ứng dụng vật liệu zirconi trong chế tạo xúc tác Mg-Zr.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Thực nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Quốc gia về công nghệ Lọc – Hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.

2.1. Chế biến tinh quặng zircon

2.1.1. Phân giải tinh quặng zircon bằng tác nhân kiềm theo phương pháp cận nóng chảy

Thực nghiệm phân giải tinh quặng bằng phương pháp cận nóng chảy trong môi trường kiềm được thực hiện trong thiết bị phản ứng autoclave được chế tạo bằng thép không gỉ, có điều khiển gia nhiệt, khuấy và có làm mát bằng ruột gà.

2.1.2. Hòa tách tinh quặng sau phân giải, tạo sản phẩm trung gian ZOC

a. Công đoạn xử lý sản phẩm phân giải SMS

Sau khi kết thúc phản ứng SMS, làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ 80 – 90^oC, bổ sung một lượng nước khử ion vừa đủ, kết hợp với khuấy để hòa tan hoàn toàn KOH dư và K_2SiO_3. Lọc hỗn hợp bằng dụng cụ lọc hút

chân không. Bánh lọc được rửa thêm một lần bằng nước deion. Dịch lọc được thu hồi để cô đặc, kết tinh thu K_2SiO_3 và tái sử dụng KOH.

b. Công đoạn thu K_2SiO_3 và xử lý KOH để tái sử dụng

Dịch lọc thu được sau khi xử lý sản phẩm phân giải SMS chứa chủ yếu K_2SiO_3 hòa tan và KOH dư. Dịch này được cô đặc đến trạng thái bão hòa. Sau đó, dung dịch được làm nguội chậm về nhiệt độ phòng để tạo điều kiện kết tinh $K_2SiO_3.xH_2O$. Phần dịch còn lại chứa KOH có thể tái sử dụng cho các chu trình phản ứng tiếp theo.

c. Công đoạn hòa tách bằng HCl

Phần bánh lọc thu được sau công đoạn xử lý sản phẩm phân giải cận nóng chảy (chứa sản phẩm chính là hợp chất của Zr) được hòa tách bằng dung dịch HCl ở các nồng độ khác nhau. Sau đó, tiến hành lọc hút chân không để tách phần chất rắn không tan (tạp chất) khỏi dung dịch, sản phẩm phân giải của tinh quặng zircon hòa tan hoàn toàn trong HCl tạo dung dịch.

d. Công đoạn tách tạp chất silic còn lại

Dịch lọc thu được từ bước hòa tách bằng HCl được bổ sung chất trợ keo tụ (PEG) để loại bỏ SiO_2 dưới dạng keo tụ. Sau quá trình lắng và lọc hút chân không, phần cặn chứa SiO_2 được tách ra, thu được dịch lọc chứa HCl dư và muối $ZrOCl_2$.

e. Công đoạn thu hồi $ZrOCl_2$ tinh thể

Dung dịch hòa tách thu được từ bước trước được cô đặc bằng hệ cô quay chân không (dung tích 1L). Sau khi cô đặc, dung dịch được làm nguội để tiến hành kết tinh, thu tinh thể $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Tinh thể được sấy ở 70°C trong 12–15 giờ, thu sản phẩm $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

2.1.3. Tinh chế ZrOCl2

Do độ tinh khiết của ZOC kết tinh lần 1 chưa cao, cần tinh chế nâng cao độ sạch của sản phẩm trung gian này nhằm thu được sản phẩm ZrO_2 chất lượng cao.

2.1.4. Chuyển hóa ZOC thành ZOH và xử lý nhiệt ZOH tạo sản phẩm ZrO_2

Công đoạn chuyển hóa tinh thể ZOC thành sản phẩm trung gian ZOH

- Bước 1: Hòa tan tinh thể ZOC (kết tinh lần 2) trong nước cất với tỷ lệ lỏng/rắn xác định, khuấy trộn trong khoảng 15 phút với tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng;
- Bước 2: Giảm tốc độ khuấy trộn xuống còn 50 vòng/phút. Nhỏ từ từ một lượng xác định dung dịch NH_4OH 10% vào dung dịch thu được ở bước 1. Kết thúc phản ứng khi lượng kết tủa sinh ra ở trạng thái cân bằng;
- Bước 3: Lọc, phân tách sản phẩm lỏng – rắn.

Công đoạn xử lý nhiệt ZOH tạo sản phẩm ZrO_2

- Bước 4: Phân tán phần chất rắn thu được ở bước 3 vào trong nước thành huyền phù có nồng độ xác định, sấy phun để thu được ZOH dạng bột. Nung sản phẩm trung gian ZOH ở nhiệt độ và các điều kiện nung xác định;
- Bước 5: Sau khi nung, để nguội sản phẩm tới nhiệt độ phòng rồi tiến hành nghiền mịn sản phẩm.

2.2. Tổng hợp xúc tác và đánh giá sơ bộ hoạt tính xúc tác Mg-Zr từ tiền chất zirconi thu được từ tinh quặng zircon Việt Nam

2.2.1. Tổng hợp xúc tác

- $MgCl_2.6H_2O$ và $ZrOCl_2.8H_2O$ được sấy trong 12 giờ ở 70°C để loại bỏ độ ẩm bề mặt.
- Hòa tan $MgCl_2.6H_2O$ và $ZrOCl_2.8H_2O$ tương ứng với tỷ lệ mol Mg:Zr = 1:1 trong nước khử ion và phối trộn dưới điều kiện khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng. Bổ sung từ từ dung dịch NH_4OH 1 M vào hỗn hợp đến pH ≈ 10 để tạo kết tủa hỗn hợp Mg–Zr. Huyền phù sau kết tủa được già hóa trong 12 giờ, sau đó lọc và rửa nhiều lần bằng nước khử ion. Quá trình rửa được thực hiện đến khi không còn phát hiện ion Cl^- trong nước rửa bằng phép thử với dung dịch $AgNO_3$. Kết tủa sau rửa được sấy ở 110°C qua đêm để thu tiền chất Mg–Zr.
- Tiền chất sau sấy được nung trong môi trường không khí ở các nhiệt

độ 500, 600, 800 và 1000°C. Các mẫu sau nung được bảo quản trong bình hút ẩm trước khi tiến hành các phép phân tích đặc trưng và đánh giá hoạt tính xúc tác.

2.2.2. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Hoạt tính của xúc tác được đánh giá sơ bộ thông qua phản ứng ethanolysis dầu dừa tinh luyện. Phản ứng được tiến hành trong thiết bị phản ứng gián đoạn bằng thép không gỉ, sử dụng etanol làm tác nhân phản ứng, tỷ lệ mol etanol/nguyên liệu là 40:1, hàm lượng xúc tác bằng 10% khối lượng nguyên liệu, tốc độ khuấy 600 vòng/phút và thời gian phản ứng 2 giờ.

Sản phẩm sau phản ứng được tách xúc tác, xử lý và xác định hàm lượng etyl este của axit béo (FAEE) bằng phương pháp sắc ký khí GC-MS (thiết bị Agilent 7890B-5977A, thông số cột: HP-5 MS 30m × 0,25mm × 0,25µm).

2.3. Các phương pháp hóa lý đặc trưng xúc tác và phân tích sản phẩm

Các mẫu nguyên liệu, sản phẩm, xúc tác được đặc trưng tính chất hóa lý bằng các phương pháp hiện đại như XRD, TGA, GC-MS, XRF và phân tích hóa học.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thu thập, đặc tính kỹ thuật của một số mẫu tinh quặng zircon trên thị trường tại Việt Nam

Thông tin về các mẫu tinh quặng zircon được thu thập trên thị trường Việt Nam được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Thông tin, đặc tính kỹ thuật của các mẫu tinh quặng zircon thương phẩm tại Việt Nam

TT	Tên mẫu	Thông tin công bố
1	TVU-Zr-000	Xuất xứ: Tinh quặng zircon loại 1, sản phẩm của Công ty TNHH MTV Nhà máy Xỉ Titan Hưng Thịnh khai thác tại cụm mỏ Bình Thuận; Thành phần hóa học: tổng $ZrO_2 + HfO_2 \geq 65\%$; SiO_2: $\leq 32\%$; $TiO_2 \leq 0,2\%$; $Al_2O_3 \leq 0,50\%$; $Fe_2O_3 \leq$

TT	Tên mẫu	Thông tin công bố
		0,15%; $P_2O_5 \leq 0,15\%$; U+Th ≤ 0,01 Kích thước hạt: Trung bình 125 µm.
2	Zr-HTN-BT	Xuất xứ: Tinh quặng zircon khai thác tại cụm mỏ Hàm Thuận Nam - Bình Thuận; Đặc tính kỹ thuật: Không có thông tin cập nhật (Do dự án khai thác titan đã bị dừng vì vụ sạt lở năm 2022 nên sản phẩm tinh quặng zircon đi kèm cũng không tiếp tục được khai thác và thương mại).
3	Zr-BĐ	Xuất xứ: Tinh quặng zircon khai thác tại các cụm mỏ ở Bình Định; Thành phần hóa học: $ZrO_2 \geq 65\%$, $Fe_2O_3 \leq 0,1\%$; $TiO_2 \leq 0,3\%$. Kích thước hạt: ≤ 45 µm.

Bảng 3.2. Thành phần khoáng vật các mẫu tinh quặng zircon thương mại

TT	Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật, %			
		$ZrSiO_4$	K_2ZrSiO_4	$K_2Zr_2O_5$	SiO_2
1	TVU-Zr-000	93 - 95	-	-	2 - 4
2	Zr-HTN-BT	94 - 96	-	≤ 1	1 - 3
3	Zr-BĐ	92 - 94	-	-	3 - 5

Kết quả phân tích trên Bảng 3.2 cho thấy, các mẫu tinh quặng thương mại đều có hàm lượng zircon khá cao (> 92%), lượng tạp chất ít. Tuy nhiên, nếu các mẫu TVU-Zr-000 và Zr-BĐ tạp chất gần như chỉ là SiO_2 với hàm lượng lần lượt từ 2 – 4% và từ 3 – 5% thì trong mẫu Zr-HTN-BT còn chứa một lượng nhất định $K_2Zr_2O_5$.

Bảng 3.3. Thành phần hóa học của các mẫu tinh quặng zircon (theo XRF)

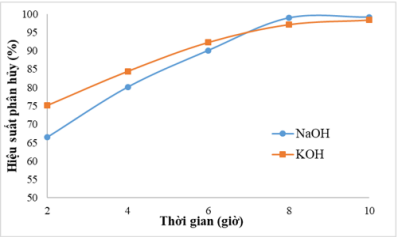
TT	Tên chỉ tiêu	Thành phần, %		
		TVU-Zr-000	Zr-HTN-BT	Zr-BĐ
1	MKN (LOI)	0,23	0,55	0,31
2	ZrO_2	73,60	66,9	66,1
3	SiO_2	19,50	24,2	25,1
4	HfO_2	3,82	5,41	4,82

TT	Tên chỉ tiêu	Thành phần, %		
		TVU-Zr-000	**Zr-HTN-BT**	**Zr-BĐ**
5	Al_2O_3	0,87	1,04	0,324
6	Na_2O	0,75	0,402	0,340
7	Y_2O_3	0,26	0,218	0,212
8	SO_3	0,0975	0,179	0,215
9	TiO_2	0,19	0,417	1,84
10	CaO	0,15	0,161	0,0819
11	Fe_2O_3	0,15	0,102	0,151
12	WO_3	0,11	0,0672	0,174
13	U_3O_8	0,0792	0,0926	0,108
14	Nb_2O_5	0,0581	0,0637	0,0679
15	P_2O_5	0,0424	0,21	0,13
16	ThO_2	0,0268	0,0370	-
17	Cr_2O_3	0,0132	-	-
18	MnO	0,0112	0,0130	0,0089
19	MgO	-	-	0,0332
20	Bi_2O_3	-	-	0,0255
21	V_2O_5	-	-	0,0182
22	K_2O	-	0,0471	0,0347

3.2. Phân giải tinh quặng bằng SMS

3.2.1. Lựa chọn tác nhân cho quá trình SMS phân giải tinh quặng zircon Bình Thuận

So sánh hiệu suất phân hủy tinh quặng của từng tác nhân kiềm NaOH, KOH. Kết quả thu được trình bày trong Hình 3.1.



Hình 3.1. Phản ứng SMS trên 2 tác nhân KOH và NaOH

Kết quả cho thấy, quá trình SMS (trong cùng điều kiện) với 2 tác nhân phản ứng đều đạt hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon rất cao. Mặc dù hiệu suất phân hủy tinh quặng sau 8 giờ đối với tác nhân KOH thấp hơn một chút so với tác nhân NaOH nhưng hiệu quả phân hủy quặng ở thời điểm đầu của KOH nhanh hơn NaOH. Sử dụng tác nhân KOH ở nhiệt độ cao giúp phản ứng phân hủy quặng zircon diễn ra nhanh hơn so với tác nhân NaOH. Bên cạnh đó, khi sử dụng tác nhân phản ứng KOH, các chất thải và sản phẩm phụ phản ứng (K_2SiO_3) sẽ được tận dụng làm phân bón, từ đó giảm chi phí xử lý chất thải, tăng thêm sản phẩm phụ hữu ích cho quá trình. KOH được lựa chọn làm tác nhân kiềm cho quá trình phân giải tinh quặng zircon theo phương pháp SMS.

3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số công nghệ tới quá trình phân giải tinh quặng zircon bằng phương pháp cận nóng chảy (SMS)

3.2.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ đầu của tác nhân KOH tới quá trình phân giải tinh quặng bằng phương pháp SMS

Để tạo được môi trường phản ứng cận nóng chảy, nồng độ KOH phải rất cao. Do đó, luận án khảo sát nồng độ bắt đầu từ 50% (kl). Kết quả thu được trong Bảng 3.4 như sau:

Bảng 3.4. Ảnh hưởng nồng độ KOH đến hiệu suất phân hủy

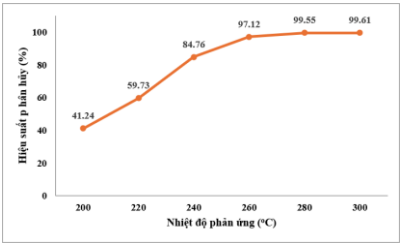
TT	Nồng độ đầu của KOH, %kl	Hiệu suất phân hủy tinh quặng, %
1	50	69,38
2	60	78,51
3	70	89,72

TT	Nồng độ đầu của KOH, %kl	Hiệu suất phân hủy tinh quặng, %
4	80	97,12
5	85	97,15

Nồng độ KOH 80% (kl) được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm đảm bảo hiệu suất cao đồng thời duy trì tính kinh tế của quá trình.

3.2.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới quá trình phân giải tinh quặng

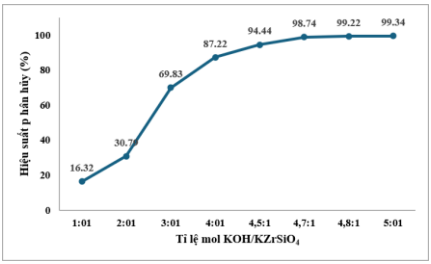
Ảnh hưởng của nhiệt độ được nghiên cứu trong khoảng 200-300°C. Kết quả thu được trong Hình 3.2, 280°C là nhiệt độ thích hợp cho quá trình phân giải tinh quặng với KOH 80% (kl) trong điều kiện thời gian 8 giờ.



Hình 3.2. Hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon ở các nhiệt độ khác nhau

3.2.2.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa KOH và $ZrSiO_4$ trong tinh quặng

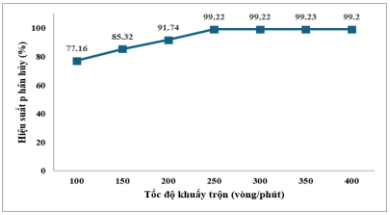
Kết quả nghiên cứu (Hình 3.3) cho thấy, hiệu suất phân hủy trên 99%, tỷ lệ mol KOH/$ZrSiO_4$: 4,8/1 được xem là lựa chọn phù hợp cho quá trình phân giải zircon bằng phương pháp SMS.



Hình 3.3. Ảnh hưởng tỉ lệ số mol KOH/$ZrSiO_4$ tới hiệu suất phân hủy tinh quặng

3.2.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

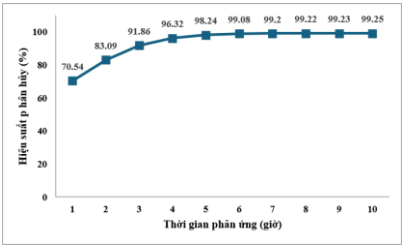
Tốc độ khuấy 250 vòng/phút được xem là phù hợp và được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo (Hình 3.4).



Hình 3.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất phân hủy tinh quặng

3.2.2.5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Kết quả thu được như Hình 3.5. Thời gian phản ứng 6 giờ là phù hợp, vừa đảm bảo hiệu suất phân hủy cao (99,08%), vừa tránh kéo dài thời gian gây lãng phí năng lượng và giảm hiệu quả kinh tế của quá trình.

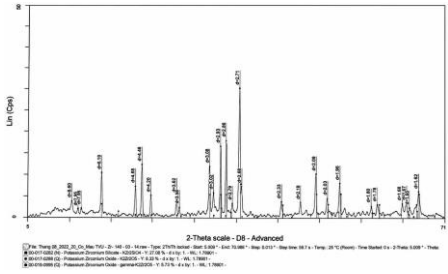


Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy tinh quặng

3.3. Kết quả nghiên cứu hòa tách sản phẩm sau phân giải tạo sản phẩm trung gian $ZrOCl_2$

3.3.1. Hòa tách sản phẩm sau phân giải SMS bằng HCl

Sau quá trình phân giải zircon bằng phương pháp cận nóng chảy với tác nhân KOH, pha rắn thu được sau rửa nước (dạng bùn sệt) được xử lý bằng dung dịch HCl nhằm chuyển hóa Zr vào dung dịch dưới dạng $ZrOCl_2$.



Hình 3.6. Giản đồ XRD sản phẩm sau phân giải tinh quặng bằng SMS

Giản đồ XRD của sản phẩm sau phân giải tinh quặng bằng SMS với KOH (Hình 3.6) cho thấy thành phần sản phẩm tồn tại K_2ZrSiO_4 đặc trưng bởi peak 17, 36 và 38° (tương ứng d =6,17; 2,86 và 2,71), $K_2Zr_2O_5$ tại peak 37 và 54° (tương ứng với d = 2,93 và 1,96). Kết quả không phát hiện pha $ZrSiO_4$ cho thấy hiệu quả phân giải tốt, tinh quặng dư không còn hoặc rất ít.

3.3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ HCl

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ HCl tới quá trình hòa tách sản phẩm

TT	Nồng độ dung dịch HCl, % kl	$H_{hòa\ tách\ 1}$, %
1	36,5	63,61
2	30	78,73
3	25	99,55
4	20	99,55
5	15	99,56
6	10	99,56
7	5	83,62

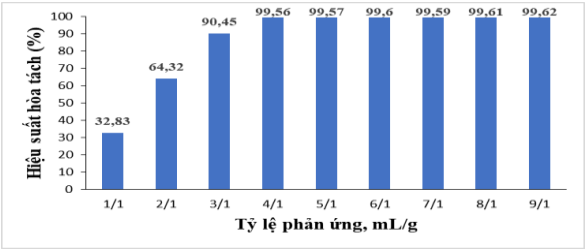
3.3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Bảng 3.6. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu suất của quá trình hòa tách với HCl 10%

STT	Nhiệt độ, ^{o}C	Hiệu suất hòa tách, H_1 %
1	25	99,56
2	30	99,53
3	35	99,50
4	40	99,44
5	45	99,41
6	50	99,43
7	55	98,46
8	60	98,31

Nhiệt độ thường (25°C) đã đủ để phản ứng triệt để, đồng thời thuận lợi hơn về mặt công nghệ.

3.3.1.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ HCl/nguyên liệu

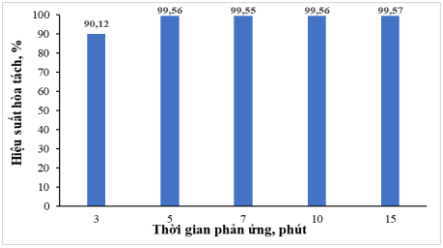


Hình 3.7. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất phản ứng đến hiệu suất hòa tách

Dựa vào kết quả nghiên cứu thể hiện ở Hình 3.7, tỷ lệ 4/1 mL/g được lựa chọn

3.3.1.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Kết quả nghiên cứu thể hiện trên Hình 3.8 cho thấy thời gian phản ứng 5 phút là phù hợp.



Hình 3.8. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách bằng HCl 10%

3.3.1.5. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Với các kết quả nghiên cứu ở Bảng 3.7, tốc độ khuấy 250 vòng/phút được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới hiệu suất hòa tách (thời gian phản ứng 5 phút)

T	Tốc độ khuấy (vòng/phút)	Hiệu suất hòa tách (%)
1	50	57,82
2	100	73,21
3	150	89,65
4	200	93,47
5	250	97,85
6	300	98,20

3.3.2. Tách hợp chất chứa silic khỏi sản phẩm bằng phương pháp keo tụ

Sau quá trình hòa tách bằng HCl, dung dịch trung gian thu được chứa chủ yếu ion Zr cùng với một lượng nhỏ silic hòa tan còn sót lại. Vì vậy, cần thiết phải thực hiện quá trình gel hóa – keo tụ để tách loại silic trước khi tinh chế $ZrOCl_2$. Phương pháp tinh chế được lựa chọn là phương pháp xử lý với axit HCl kết hợp công nghệ gel hóa – keo tụ để tách loại silic.

3.3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl

Dung dịch hòa tách sau tách rắn/lỏng được tiến hành gel hóa trong môi trường axit, có bổ sung chất trợ keo tụ PEG 25% (kl). Các điều kiện nghiên cứu như sau: Nồng độ HCl: 10–25% (kl); Tỷ lệ $V_{dd\ HCl}/m_{nguyên\ liệu}$ = 4/1 mL/g; Nhiệt độ: 100°C; Thời gian: 30 phút.

Sau khi gel hóa và để nguội về nhiệt độ thường, gel được tách khỏi dung dịch bằng lọc hút chân không.

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ axit tới quá trình tách Si

STT	Nồng độ HCl, % kl	Hiệu suất tách Si, %	Nhận xét
1	10	81,15	Huyền phù, khó lọc
2	15	87,21	Huyền phù, khó lọc
3	20	98,83	Lắng lâu, lọc khó
4	25	99,26	Lắng nhanh, dễ lọc

Kết quả thực nghiệm trong Bảng 3.8 cho thấy nồng độ HCl 25% (kl), silic được loại bỏ gần như hoàn toàn và gel dễ lắng, thuận lợi cho tách lọc.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ gel hóa

Bảng 3.9. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới quá trình gel hóa

STT	Nhiệt độ, °C	Hiệu suất tách Si, %
1	80	80,62
2	90	86,24
3	100	99,26
4	110	99,28

Kết quả thực nghiệm trong Bảng 3.9 cho thấy nhiệt độ 100°C phù hợp cho quá trình chế biến.

3.3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian gel hóa

Kết quả trong Bảng 3.10 cho thấy sau 30 phút quá trình gel hóa đã đạt gần như hoàn toàn, kéo dài thêm không cải thiện đáng kể.

Bảng 3.10. Ảnh hưởng của thời gian tới quá trình gel hóa

STT	Thời gian, phút	Hiệu suất tách Si, %
1	15	83,64
2	20	88,29
3	30	99,26
4	40	99,31

3.3.2.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ axit/khối lượng nguyên liệu

Kết quả thực nghiệm được trình bày trong Bảng 3.11. Hiệu suất đạt trên 99% ngay từ tỷ lệ 2/1.

Bảng 3.11. Ảnh hưởng của tỷ lệ HCl 25%/$m_{nguyên\ liệu}$ tới hiệu suất hòa tách

STT	Tỷ lệ HCl 25%/$m_{nguyên\ liệu}$ (mL/g)	Hiệu suất hòa tách, %
1	1:1	82,51
2	1:2	99,55
3	1:3	99,55
4	1:4	99,26

3.3.3. Quá trình cô đặc, kết tinh $ZrOCl_2$

Dung dịch sau khi tách loại gel PEG–Si chủ yếu chứa sản phẩm trung gian $ZrOCl_2$ (ZOC) ở dạng hòa tan, cùng với một lượng nhỏ tạp chất sắt. Để thu hồi tinh thể ZOC tinh khiết, dung dịch được cô đặc, già hóa và kết tinh. Đây là một trong những khâu quan trọng nhằm chế biến tinh quặng zircon thành sản phẩm ZrO_2 chất lượng cao.

3.3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ ZrO_2 (quy đổi) trong dung dịch đến hiệu quả kết tinh

Kết quả được trình bày trong Bảng 3.12 cho thấy cần cô đặc đến thể tích còn trong khoảng 16% so với thể tích ban đầu.

Bảng 3.12. Ảnh hưởng của mức độ cô đặc đến nồng độ ZrO_2 (quy đổi) và hiệu suất kết tinh ZOC

TT	Thể tích dịch sau cô đặc, % thể tích	Nồng độ ZrO_2 (quy đổi), g/mL	Hiệu suất kết tinh, %

TT	Thể tích dịch sau cô đặc, % thể tích	Nồng độ ZrO_2 (quy đổi), g/mL	Hiệu suất kết tinh, %
1	90	0,116	0,0
2	70	0,149	0,0
3	25	0,416	26,6
4	20	0,520	30,4
5	18	0,578	34,9
6	16	0,646	62,8
7	14	0,743	63,0
8	10	1,040	63,1

3.3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian già hóa

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian già hóa đến hiệu suất kết tinh thu hồi ZOC ở Bảng 3.13 cho thấy thời gian già hóa 60 phút là phù hợp.

Bảng 3.13. Sự phụ thuộc của hiệu suất kết tinh lần 1 vào thời gian già hóa

Thời gian già hóa (phút)	Hiệu suất kết tinh lần 1 (%) — (cộng dồn)
0 (ngay sau làm nguội)	0,0
10	18,1
20	34,6
30	46,0
45	60,0
60	62,8
90	63,0

3.3.3.3. Làm sạch tinh thể ZOC thu được từ quá trình cô đặc – kết tinh

Bảng 3.14. Thành phần hóa học chính của ZOC trước và sau rửa HCl

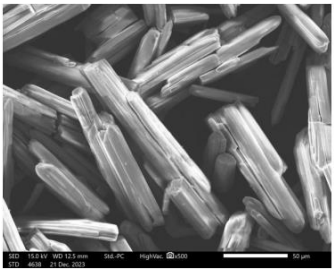
STT	Thành phần hóa học	Hàm lượng, % khối lượng	
		Trước rửa HCl	Sau rửa HCl
1	ZrO_2	37,372	37,496
2	HfO_2	0,783	0,796
3	Nd_2O_3	0,078	0,069
4	Cs_2O	0,138	0,121
5	As_2O_3	0,132	0,112
6	ZnO	0,004	0,004
7	Fe_2O_3	0,023	0,021
8	Cr_2O_3	0,010	0,008
9	Cl	17,702	17,502

STT	Thành phần hóa học	Hàm lượng, % khối lượng	
		Trước rửa HCl	Sau rửa HCl
10	SiO_2	0,042	0,032
11	Al_2O_3	0,022	0,016

Bảng 3.15. Thành phần hóa học của ZrO_2 (sản phẩm nung ZOC)

STT	Thành phần hóa học	Hàm lượng (% khối lượng)	
		Trước rửa HCl	Sau rửa HCl
1	ZrO_2	97,027	97,036
2	HfO_2	1,502	1,533
3	SiO_2	0,1767	0,1754
4	Fe_2O_3	0,0396	0,038
5	SO_3	0,4851	0,4837
6	CaO	0,0725	0,0719
7	NiO	0,0285	0,0275
8	Y_2O_3	0,541	0,53
9	Nd_2O_3	0,2356	0,2335
10	Bi_2O_3	0,7874	0,7832
11	PbO	0,1337	0,1318
12	Al_2O_3	0,0972	0,0968

Số liệu ở cả hai bảng cho thấy sự khác biệt giữa mẫu trước và sau rửa HCl là không đáng kể. Như vậy tinh thể ZOC tạo thành đã kết tinh ở mức độ khá tinh khiết.



Hình 3.9. Hình ảnh SEM mẫu $ZrOCl_2.8H_2O$

Kết quả hình ảnh SEM của mẫu $ZrOCl_2.8H_2O$ (Hình 3.9) thu được cho thấy hình dạng tinh thể rõ nét có dạng hình kim. Tinh thể đồng nhất về hình dạng và kích thước, cho thấy quá trình kết tinh được kiểm soát tốt. Mẫu ZOC tổng hợp được có thành phần hàm lượng (ZrO_2 + HfO_2) đạt 38,155% cho thấy sự tương đồng với tài liệu tham khảo khi ZOC có hàm lượng (ZrO_2 + HfO_2) đạt 38,39%, cho thấy quá trình tổng hợp ZOC

được thực hiện với các thông số phù hợp. Số lượng thành phần tạp chất giảm đi đáng kể so với nguyên liệu tinh quặng ban đầu (từ 17 còn 10 thành phần tạp chất) cho thấy ZOC được làm sạch hiệu quả.

3.4. Tinh chế $ZrOCl_2$

3.4.1. Chuyển hóa ZOC thành kết tủa ZBS

Phản ứng tạo kết tủa ZBS được thực hiện bằng cách bổ sung $(NH_4)_2SO_4$ theo phương trình phản ứng:

$$5ZrOCl_2.8H_2O + 2(NH_4)_2SO_4 \rightarrow Zr_5O_8(SO_4)_2.15H_2O + 4NH_4Cl + 6HCl + 22H_2O$$

3.4.1.1. Ảnh hưởng của môi trường phản ứng tới hiệu quả quá trình kết tủa ZBS

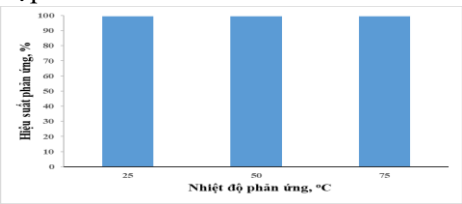
Kết quả được trình bày trong Bảng 3.16 pH = 7 được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo

Bảng 3.16. Ảnh hưởng của điều kiện pH tới hiệu suất kết tủa ZBS

STT	pH	Hiệu suất, %
1	3	-
2	4	32,47
3	5	63,59
4	6	97,14
5	7	99,35
6	8	99,37

3.4.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả tạo thành ZBS

Kết quả được trình bày trong Hình 3.10 cho thấy 25°C là nhiệt độ phù hợp.



Hình 3.10. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu suất kết tủa ZBS

3.4.1.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZBS

Bảng 3.17 cho thấy phản ứng diễn ra khá nhanh, thời gian phản ứng 15 phút được coi là thích hợp nhất để đạt hiệu suất gần như hoàn toàn.

Bảng 3.17. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất kết tủa ZBS

TT	Thời gian, phút	Hiệu suất, %
1	5	48,82
2	10	67,39
3	15	99,35
4	20	99,36
5	25	99,35
6	30	99,35

3.4.2. Quá trình chuyển ZBS thành ZOH

Quá trình chuyển dạng kết tủa ZBS thành $ZrO(OH)_2$ sử dụng tác nhân NH_4OH theo phương trình phản ứng sau:

$$Zr_5O_8(SO_4)_2.15H_2O + 4NH_4OH \rightarrow 5ZrO(OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 12H_2O$$

3.4.2.1. Ảnh hưởng của môi trường phản ứng tới hiệu quả chuyển dạng kết tủa ZOH

Bảng 3.18. Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả chuyển dạng tạo kết tủa ZOH

TT	pH dung dịch	Hiệu suất chuyển dạng, %
1	7,5	30,89
2	8	41,93
3	8,5	67,19
4	9	79,33
5	9,5	97,78
6	10	99,25
7	10,5	99,26
8	11	99,26

Kết quả Bảng 3.18 cho thấy pH = 10 là phù hợp để quá trình chuyển hóa ZBS thành ZOH xảy ra hoàn toàn.

3.4.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng chuyển dạng

Bảng 3.19. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả chuyển dạng ZBS thành ZOH

TT	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)
1	25	76,74
2	40	86,42
3	50	91,36

TT	Nhiệt độ (ºC)	Hiệu suất (%)
4	60	98,44
5	70	99,25
6	80	99,26

Kết quả tại Bảng 3.19 cho thấy hiệu suất phản ứng ở 70°C đạt cực đại 99,25% và gần như không thay đổi khi tăng thêm lên 80°C. Vì vậy, nhiệt độ 70°C được xác định là điều kiện phù hợp.

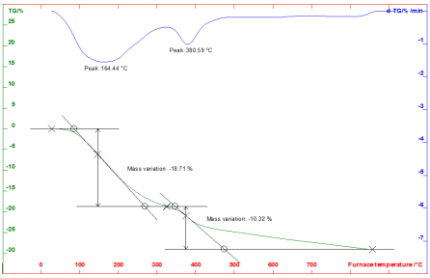
3.4.2.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Bảng 3.20. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả chuyển dạng ZBS thành ZOH

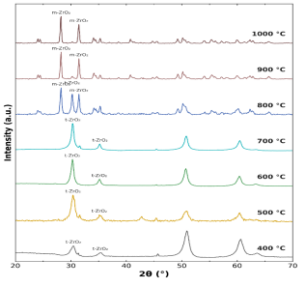
TT	Thời gian, phút	Hiệu suất, %
1	15	46,69
2	30	85,68
3	45	99,25
4	60	99,26
5	70	99,27

Thời gian phản ứng thích hợp được lựa chọn là 45 phút.

Sau khi thu được ZOH, quá trình tinh chế tiếp tục được thực hiện bằng cách chuyển ZOH thành ZOC, cô đặc, kết tinh lần 2 để thu được ZOC tinh khiết. ZOC tinh khiết sau đó được chuyển thành ZOH tinh khiết. Dựa trên giản đồ TGA (Hình 3.11) để xử lý nhiệt ZOH tạo sản phẩm ZrO_2 tinh khiết.



Hình 3.11. Giản đồ TG-DTA của mẫu sản phẩm trung gian ZOH



Hình 3.12. Giản đồ XRD của ZrO2 tại nhiệt độ nung khác nhau

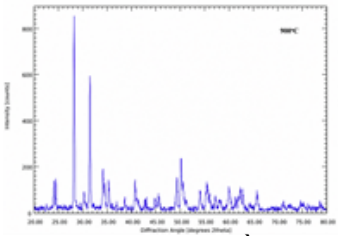
Dựa trên giản đồ XRD (Hình 3.12), quá trình xử lý nhiệt ở 900°C trong 70 phút được lựa chọn làm điều kiện nung để thu được sản phẩm ZrO_2 monoclinic bền nhiệt.

3.5. Kết quả ZrO_2 tổng hợp từ tinh quặng Việt Nam

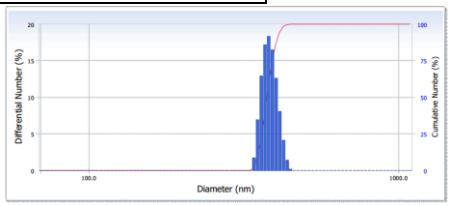
Sản phẩm ZrO_2 được phân tích, đánh giá bằng nhiều phương pháp hóa lý. Thành phần hóa học được tổng hợp và trình bày trong Bảng 3.21, giản đồ XRD của sản phẩm thu được (Hình 3.13) xuất hiện nhiều đỉnh nhiễu xạ sắc nét, nhiễu nền thấp cho thấy sản phẩm có độ kết tinh cao. Hai đỉnh nổi bật tại $2\theta \approx 28{,}2°$ và $31{,}5°$ cùng các đỉnh phụ, phù hợp với sự hiện diện của pha monoclinic (m-ZrO_2).

Bảng 3.21. Thành phần hóa học của mẫu sản phẩm ZrO_2

STT	Thành phần	Hàm lượng	Đơn vị
1	ZrO_2	99,270	%
2	HfO_2	0,301	%
3	SiO_2	542	ppm
4	SO_3	284	
5	CaO	316	
6	Fe_2O_3	99	
7	NiO	47	
8	Y_2O_3	115	
9	Nd_2O_3	334	
10	Bi_2O_3	88	
11	PbO	119	
12	Al_2O_3	279	



Hình 3.13. Giản đồ XRD của sản phẩm ZrO_2 thu được

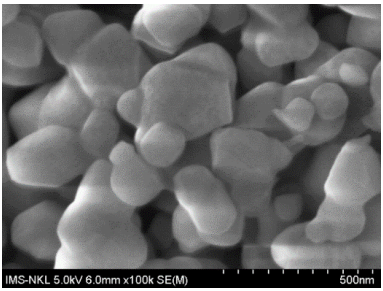


Hình 3.14. Biểu đồ phân bố kích thước hạt theo số lượng của mẫu ZrO_2

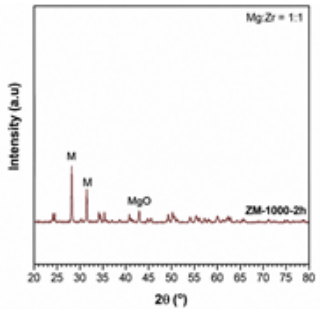
Phân tích phân bố kích thước hạt bằng phương pháp tán xạ laser (Hình 3.14) cho thấy phần lớn hạt nằm trong khoảng 0,34 – 0,45 µm, kích thước trung bình 0,38 µm.

3.6. Đánh giá sơ bộ xúc tác tổng hợp từ tinh quặng zircon Việt Nam

Nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là $MgCl_2.6H_2O$ tinh khiết và $ZrOCl_2.8H_2O$ thu được từ quá trình tinh chế tinh quặng zircon. Giản đồ XRD của xúc tác ZM-1000-2h được thể hiện trên Hình 3.16, chỉ ra sự xuất hiện pic đặc trưng cho ZrO_2 đơn tà (M) và MgO tồn tại trong cấu trúc perovskit của xúc tác, chứng tỏ perovskit Mg-Zr đã được tổng hợp thành công. Hình ảnh SEM của mẫu xúc tác ZM-1000-2h (Hình 3.15) cho thấy các hạt đặc có dạng hình cầu hoặc khối đa diện bo tròn, có mặt phẳng (~200–500 nm). Các hạt tập hợp thành cụm và có dấu hiệu kết dính tại một số vị trí tiếp xúc, cho cấu trúc gốm hóa của vật liệu xúc tác.

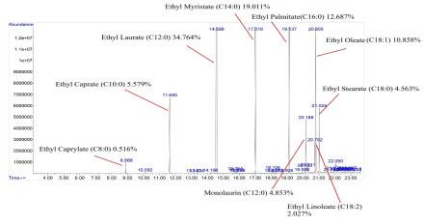


Hình 3.15.Kết quả SEM của xúc tác ZM-1000-2h



Hình 3.16. Giản đồ XRD hỗn hợp Mg-Zr ở nhiệt độ nung 1.000°C

Nhằm bước đầu đánh giá khả năng ứng dụng của xúc tác tổng hợp biodiesel, hoạt tính xúc tác của ZM-1000-2h đã được xác định trong phản ứng etanol hóa dầu dừa tinh luyện (chỉ số axit < 0,1 mg $KOH \cdot g^{-1}$). Kết quả phân tích GC–MS được thể hiện trên Hình 3.17 và tóm tắt trong Bảng 3.22.



Hình 3.17. Sắc đồ kết quả phân tích GC-MS của sản phẩm sau phản ứng etanol hóa dầu dừa tinh luyện

Bảng 3.22. Phân bố sản phẩm theo GC-MS phản ứng etanol hóa dầu dừa

Cấu tử	Diện tích pic (%)
Etyl caprylat (C8:0)	0,516
Etyl caprat (C10:0)	5,579
Etyl laurat (C12:0)	34,764
Etyl myristat (C14:0)	19,011
Etyl palmitat (C16:0)	12,687
Glycerol monolaurat	4,853
Glycerol myristat	-
Etyl oleat (C18:1)	10,858
Etyl stearat (C18:0)	4,563
Etyl linoleat (C18:2)	2,027
Tổng diện tích pic của các este (%)	**94,85**
Tổng diện tích pic không phải là các este (%)	**5,15**

Từ Bảng 3.22 cho thấy sự hình thành este etyl chuỗi trung bình (C_{12}–C_{16}), đặc trưng của dầu dừa. ZM-1000-2h thể hiện tổng độ chọn lọc este cao (94,85%) và dư lượng không phải este rất thấp (5,15%), phản ánh cấu trúc gốm hóa của ZM-1000-2h. Để so sánh, một thí nghiệm đối chứng trong điều kiện phản ứng như nhau mà không có chất xúc tác cho hiệu suất chuyển hóa dưới 5%, khẳng định xúc tác ZM-1000-2h có hoạt tính cao.

KẾT LUẬN

1. Luận án đã nghiên cứu toàn diện và đánh giá một cách có hệ thống thành phần hóa học, thành phần khoáng vật và cấu trúc pha một số tinh quặng zircon Bình Thuận. Kết quả cho thấy, thành phần khoáng vật chứa Zr trong tinh quặng zircon chủ yếu là khoáng $ZrSiO_4$ (trên 90% khối lượng), đồng thời tinh quặng còn chứa một số kim loại chuyển tiếp và kim loại đất hiếm nặng có giá trị như Hafni (Hf), Ytri (Y), Niobi (Nb). Đây là dữ liệu nền tảng giúp đề ra phương pháp chế biến sâu nhằm thu được tối

đa Zr với chi phí thấp nhất, tận dụng hiệu quả tối đa nguồn tài nguyên zircon Việt Nam.

2. Đã xác lập được các điều kiện thích hợp để phân giải tinh quặng zircon bằng phương pháp muối cận nóng chảy (SMS) sử dụng KOH, độ nhớt của hỗn hợp thấp hơn, quá trình phân giải sẽ diễn ra nhanh hơn, giảm thời gian phản ứng so với NaOH: nồng độ KOH 80%, nhiệt độ 280 °C, tỷ lệ mol KOH/$ZrSiO_4$ = 4,8/1, thời gian 6 giờ và tốc độ khuấy 250 vòng/phút. Trong các điều kiện này, hiệu suất phân giải $ZrSiO_4$ đạt 99,08%.

3. Đã nghiên cứu quá trình hòa tách và thu hồi zirconi từ sản phẩm sau phân giải SMS. Điều kiện thích hợp sử dụng HCl 10% cho phép hòa tách và thu hồi Zr hiệu quả; hiệu suất hòa tách và thu hồi Zr đạt trên 98%.

4. Đã xây dựng được quy trình tinh chế tiền chất zirconi thông qua các công đoạn kết tủa chọn lọc, chuyển hóa và thủy phân. Hiệu suất thu hồi Zr tại công đoạn tạo ZBS đạt trên 99,3%; sau các bước tinh chế, sản phẩm ZrO_2 thu được có độ tinh khiết đạt 99,57%.

5. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, đã thiết lập được chuỗi công nghệ chế biến sâu tinh quặng zircon Việt Nam từ phân giải bằng KOH-SMS, hòa tách, thu hồi và tinh chế các hợp chất zirconi trung gian đến điều chế ZrO_2. Chuỗi công nghệ đạt hiệu suất phân giải cao và thu được sản phẩm ZrO_2 có độ tinh khiết cao, qua đó cung cấp cơ sở khoa học và thực nghiệm cho hướng chế biến sâu tinh quặng zircon Việt Nam.

6. Đã bước đầu sử dụng $ZrOCl_2$ thu được từ quá trình chế biến tinh quặng zircon Việt Nam làm tiền chất để tổng hợp vật liệu xúc tác Mg–Zr. Kết quả đánh giá sơ bộ cho thấy vật liệu MgO–ZrO_2 có khả năng xúc tác quá trình chuyển hóa nguyên liệu lipid có hàm lượng axit béo tự do cao thành biodiesel; hàm lượng các etyl este của axit béo trong sản phẩm đạt trên 94%.