LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án "Nghiên cứu, điều chế ZrO_2 và $ZrOCl_2$ tinh khiết từ tinh quặng zircon Việt Nam và định hướng ứng dụng cho vật liệu xúc tác" là công trình nghiên cứu khoa học của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của GS.TS Vũ Thị Thu Hà.

Các kết quả nghiên cứu của luận án chưa được sử dụng để bảo vệ và nhận học vị ở bất kỳ cơ sở đào tạo nào khác. Tôi xin chịu trách nhiệm về tính trung thực và tính chính xác của các nội dung trình bày trong luận án.

LỜI CẢM ƠN

Luận án này được hoàn thành trong quá trình học tập, nghiên cứu với sự hướng dẫn, hỗ trợ và động viên quý báu của các thầy cô giáo, các nhà khoa học, đồng nghiệp, bạn bè và gia đình.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TS Vũ Thị Thu Hà – người hướng dẫn khoa học, đã tận tình định hướng, hướng dẫn và dành nhiều thời gian trao đổi, góp ý về chuyên môn trong suốt quá trình tôi thực hiện luận án. Những ý kiến khoa học và sự hỗ trợ đó là nền tảng quan trọng giúp tôi từng bước hoàn thiện nội dung nghiên cứu và luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm Trọng điểm công nghệ lọc hóa dầu đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất, trang thiết bị và môi trường nghiên cứu để tôi thực hiện các nội dung nghiên cứu của luận án. Các nghiên cứu này được triển khai trong khuôn khổ nhiệm vụ khoa học và công nghệ "Nghiên cứu chế tạo zirconium dioxide từ nguồn tinh quặng zircon vùng Bình Thuận đạt chất lượng sử dụng trong ngành công nghiệp gốm sứ cao cấp", thuộc "Chương trình KH&CN trọng điểm cấp quốc gia phục vụ đổi mới, hiện đại hóa công nghệ khai thác và chế biến khoáng sản đến năm 2025". Tôi xin trân trọng cảm ơn GS.TS. Vũ Thị Thu Hà và TS. Đỗ Mạnh Hùng, các đồng chủ nhiệm nhiệm vụ, cùng các đồng nghiệp đã hỗ trợ, phối hợp trong quá trình thực hiện các nội dung nghiên cứu và thực nghiệm. Sự hỗ trợ về chuyên môn, trang thiết bị và điều kiện nghiên cứu đã góp phần quan trọng vào việc hoàn thành các kết quả trình bày trong luận án.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn bạn bè và đồng nghiệp đã luôn chia sẻ, trao đổi chuyên môn, động viên và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Cuối cùng, tôi xin dành tình cảm và lòng biết ơn sâu sắc nhất tới gia đình, người thân, những người đã luôn ở bên, chia sẻ, động viên và tạo điều kiện để tôi có thể kiên trì theo đuổi quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

MỤC LỤC

MỤC LỤC iii
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT vi
DANH MỤC HÌNH VẼ viii
DANH MỤC BẢNG x
MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN 3
1.1. Quặng zircon và tinh quặng zircon Việt Nam 3
1.1.1. Quặng zircon 3
1.1.2. Tinh quặng zircon Bình Thuận 6
1.2. Tổng quan về ZrO_2 và vật liệu nano ZrO_2 7
1.3. Chế biến tinh quặng zircon và tổng hợp vật liệu ZrO_2 9
1.3.1. Tổng hợp ZrO_2 từ tinh quặng zircon 9
1.3.2. Tổng hợp ZrO_2 từ tinh quặng zircon bằng phương pháp muối cận nóng chảy (SMS) 13
1.3.3. Xử lý và tinh chế sản phẩm sau phân giải tinh quặng zircon 19
1.3.4. Tổng hợp nano ZrO_2 từ tiền chất của zirconi 23
1.4. Ứng dụng của vật liệu trên cơ sở ZrO_2 29
1.4.1. Một số ứng dụng của ZrO_2 29
1.4.2. Xúc tác trên cơ sở nano ZrO_2 trong sản xuất biodiesel 32
1.5. Nhận xét và định hướng 37
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM 39
2.1. Hóa chất, nguyên vật liệu, dụng cụ và thiết bị 39
2.1.1. Hóa chất 39
2.1.2. Dụng cụ, thiết bị 39
2.2. Thu thập và lựa chọn mẫu tinh quặng 39
2.3. Quy trình thực nghiệm chế biến tinh quặng zircon thành sản phẩm ZrO_2 40
2.3.1. Quy trình phân giải tinh quặng zircon bằng tác nhân kiềm theo phương pháp SMS 41

2.3.2. Quy trình hòa tách tinh quặng sau phân giải, tạo sản phẩm trung gian ZOC 43
2.3.3. Tinh chế $ZrOCl_2$ 47
2.3.4. Chuyển hóa ZOC thành ZOH và xử lý nhiệt ZOH tạo sản phẩm ZrO_2 50
2.4. 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 52
2.4.1. Tổng hợp xúc tác 52
2.4.2. Đánh giá sơ bộ hoạt tính xúc tác 53
2.5. Phân tích, đặc trưng tính chất của vật liệu 53
2.5.1. Nhiễu xạ tia X (XRD) 53
2.5.2. Phân tích nhiệt (TG-DTA) 54
2.5.3. Huỳnh quang tia X (X-ray fluorescence - XRF) 55
2.5.4. Sắc ký khí khối phổ (GC-MS) 55
2.5.5. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) 56
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 58
3.1. Thu thập, đặc tính kỹ thuật của một số mẫu tinh quặng zircon trên thị trường tại Việt Nam 58
3.2. Phân giải tinh quặng bằng SMS 62
3.2.1. Lựa chọn tác nhân cho quá trình SMS phân giải tinh quặng zircon Bình Thuận 62
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) 66
3.3. Nghiên cứu quy trình hòa tách sản phẩm sau phân giải tạo sản phẩm trung gian $ZrOCl_2$ 71
3.3.1. Nghiên cứu quy trình hòa tách sản phẩm sau phân giải SMS bằng HCl 71
3.3.2. Nghiên cứu tách hợp chất chứa silic khỏi sản phẩm bằng phương pháp keo tụ 77
3.3.3. Quá trình cô đặc, kết tinh $ZrOCl_2$ 80
3.3.4. Làm sạch tinh thể ZOC thu được từ quá trình cô đặc – kết tinh 82

3.3.5. Tổng kết kết quả nghiên cứu hòa tách sản phẩm sau khi phân giải tinh quặng zircon bằng SMS 84
3.4. Tinh chế $ZrOCl_2$ 85
3.4.1. Chuyển hóa ZOC thành kết tủa ZBS 86
3.4.2. Quá trình chuyển ZBS thành ZOH 89
3.4.3. Hòa tan ZOH thành ZOC và cô đặc, kết tinh thu hồi tinh thể ZOC lần 2 92
3.5. Tái thủy phân tinh thể $ZrOCl_2.8H_2O$ thành sản phẩm $ZrO(OH)_2$ 96
3.5.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch 96
3.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZOH 97
3.5.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng 98
3.6. Công đoạn xử lý nhiệt ZOH thành sản phẩm ZrO_2 99
3.6.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới đặc tính ZrO_2 tạo thành 101
3.6.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý đến chất lượng sản phẩm ZrO_2 tạo thành 103
3.6.3. Kết quả ZrO_2 tổng hợp từ tinh quặng Việt Nam 104
3.7. Đánh giá sơ bộ xúc tác tổng hợp từ tinh quặng zircon Việt Nam 107
KẾT LUẬN 112
CÁC ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN 114
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN 115
TÀI LIỆU THAM KHẢO 116
PHỤ LỤC 128

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
API	Atmospheric pressure ionization	Ion hóa ở áp suất khí quyển
APPI	Atmospheric pressure photoionization	Quang ion hóa ở áp suất khí quyển
BET	Brunauer–Emmett–Teller	Phương pháp Brunauer–Emmett–Teller xác định diện tích bề mặt riêng
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide	Cetyltrimetylamoni bromua
DSC	Differential scanning calorimetry	Phân tích nhiệt lượng quét vi sai
DTA	Differential Thermal Analysis	Phân tích nhiệt vi sai
ESI	Electrospray ionization	Ion hóa phun điện
FAEE	Fatty Acid Ethyl Esters	Etyl este của axit béo
FAME	Fatty acid methyl esters	Metyl este của axit béo
GC-MS	Gas Chromatography–Mass Spectrometry	Sắc ký khí ghép khối phổ
ICP	Inductively coupled plasma	Plasma cảm ứng cao tần
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy	Phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng cao tần
KH&CN	-	Khoa học và Công nghệ
MKN	-	Mất khi nung
PEG	Polyethylene glycol	Polietylen glicol
SEM	Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét
SMS	Sub-Molten Salt	Muối cận nóng chảy
TG	Thermogravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
USGS	U.S. Geological Survey	Cơ quan Khảo sát Địa chất Hoa Kỳ
UV	Ultraviolet	Tử ngoại

Ký hiệu	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X
XRF	X-ray Fluorescence	Huỳnh quang tia X
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
ZBS	Zirconium basic sulfate	Zirconi sunfat bazơ
ZOC	Zirconium Oxychloride	Zirconi oxyclorua
ZOH	Zirconium Oxyhydroxide	Zirconi oxyhydroxit

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Phân bố các khu mỏ khoáng sản titan, zircon *(Nguồn: Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim)* 5
Hình 1.2. Các dạng tinh thể của ZrO_2: (a) m-ZrO_2, (b) t-ZrO_2, (c) c-ZrO_2 7
Hình 1.3. Sơ đồ chuyển pha của ZrO_2 theo nhiệt độ [16] 8
Hình 1.4. Mối quan hệ giữa nhiệt độ sôi và nồng độ KOH [35] 13
Hình 1.5. Hệ thống phản ứng phân hủy mẫu bằng SMS [37] 15
Hình 1.6. Sơ đồ công nghệ SMS chế biến quặng zircon của Sun H và cộng sự [41] 17
Hình 1.7. Sơ đồ quá trình phân giải tinh quặng và tinh chế sản phẩm sau phân giải [12] 22
Hình 1.8. Mô tả quá trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp sol-gel [52] 24
Hình 1.9. Sơ đồ hệ thống phản ứng dòng chảy siêu tới hạn [62] 27
Hình 1.10. Sơ đồ tổng hợp ZrO_2 dạng thanh trong nghiên cứu của Wang và cộng sự [66] 28
Hình 1.11. Phản ứng giữa indol và cyclohexa-2-enol trong nước sử dụng xúc tác $Zr(DS)_4$ [80] 30
Hình 2.1. Sơ đồ quy trình chế biến tinh quặng zircon thành sản phẩm ZrO_2 41
Hình 2.2. Mô hình nguyên lý hệ thiết bị phản ứng 41
Hình 2.3. Sơ đồ khối giai đoạn hòa tách sản phẩm phân giải tinh quặng, tạo sản phẩm trung gian ZOC 43
Hình 2.4. Quy trình tinh chế sản phẩm trung gian ZOC 47
Hình 2.5. Quy trình thực nghiệm chuyển hóa ZOC thành ZOH và xử lý nhiệt ZOH tạo sản phẩm ZrO_2 50
Hình 2.6. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp xúc tác $MgZrO_3$ 52
Hình 2.7. Sơ đồ tia tới và tia phản xạ trên mạng tinh thể [105] 53
Hình 2.8. Nguyên lý hoạt động thiết bị phân tích nhiệt trọng vi sai [106] 54
Hình 2.9. Nguyên lý hoạt động của thiết bị XRF 55
Hình 2.10. Cấu tạo thiết bị sắc ký khí khối phổ GC-MS 56
Hình 2.11. Sơ đồ khối của kính hiển vi điện tử quét - SEM 57
Hình 3.1. Phản ứng SMS trên 2 tác nhân KOH và NaOH so sánh hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon theo thời gian 64
Hình 3.2. Mối quan hệ giữa điểm sôi và nồng độ của dung dịch MeOH (Me: K, Na) ở áp suất khí quyển [104] 65
Hình 3.3. Độ nhớt của các dung dịch KOH và NaOH ở 298K (a) và hệ số khuếch tán oxy trong dung dịch NaOH và KOH ở 298K (b) [111] 65
Hình 3.4. Hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon ở các nhiệt độ khác nhau 67

Hình 3.5. Ảnh hưởng của tỉ lệ số mol KOH/$ZrSiO_4$ tới hiệu suất phân hủy tinh quặng. 68
Hình 3.6. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất phân hủy tinh quặng 69
Hình 3.7. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy tinh quặng..... 70
Hình 3.8. Giản đồ XRD sản phẩm sau phân giải tinh quặng bằng SMS 72
Hình 3.9. Sản phẩm tinh quặng sau phân giải SMS được hòa tách trong dung dịch HCl 36,5% (a) và HCl 10% (b) 73
Hình 3.10. Giản đồ XRD phần sản phẩm rắn sau khi hòa tách với HCl 10% 74
Hình 3.11. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất phản ứng đến hiệu suất hòa tách..... 76
Hình 3.12. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách bằng HCl 10% 76
Hình 3.13. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu suất kết tủa ZBS 88
Hình 3.14. Hình ảnh SEM mẫu $ZrOCl_2.8H_2O$ 94
Hình 3.15. Giản đồ TG-DTA của mẫu sản phẩm trung gian ZOH..... 100
Hình 3.16. Giản đồ XRD của ZrO2 tại nhiệt độ nung khác nhau..... 102
Hình 3.17. Giản đồ XRD của sản phẩm ZrO_2..... 105
Hình 3.18. Quy trình công nghệ quy mô phòng thí nghiệm chế biến tinh quặng zircon Việt Nam thành sản phẩm $ZrOCl_2$ và ZrO_2 106
Hình 3.19. Biểu đồ phân bố kích thước hạt theo số lượng của mẫu ZrO_2 107
Hình 3.20. Kết quả SEM của xúc tác ZM-1000-2h 108
Hình 3.21. Giản đồ XRD hỗn hợp Mg-Zr ở nhiệt độ nung 1000^oC 108
Hình 3.22. Sắc đồ kết quả phân tích GC-MS của sản phẩm sau phản ứng ethanolysis dầu dừa tinh luyện 111

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Thành phần hóa học tinh quặng zircon loại 1 Bình Thuận 7
Bảng 2.1. Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu thực nghiệm 39
Bảng 3.1. Thông tin, đặc tính kỹ thuật của các mẫu tinh quặng zircon thương phẩm tại Việt Nam 58
Bảng 3.2. Thành phần khoáng vật các mẫu tinh quặng zircon thương mại..... 58
Bảng 3.3. Thành phần hóa học của các mẫu tinh quặng zircon (theo XRF) 59
Bảng 3.4. Thành phần của các mẫu tinh quặng zircon (theo phương pháp phân tích hóa học – chuẩn độ) 60
Bảng 3.5. Phân bố kích thước hạt của các mẫu tinh quặng zircon 61
Bảng 3.6. Thành phần hóa học nguyên liệu tinh quặng zircon Bình Thuận..... 62
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của tác nhân KOH đến hiệu suất phân hủy 66
Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ HCl tới quá trình hòa tách sản phẩm 73
Bảng 3.9. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu suất của quá trình hòa tách với HCl 10% (kl) 75
Bảng 3.10. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới hiệu suất hòa tách (thời gian phản ứng 5 phút) 77
Bảng 3.11. Ảnh hưởng của nồng độ axit tới quá trình tách Si..... 78
Bảng 3.12. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới quá trình gel hóa 78
Bảng 3.13. Ảnh hưởng của thời gian tới quá trình gel hóa..... 79
Bảng 3.14. Ảnh hưởng của tỷ lệ $V_{HCl\ 25\%}$: $m_{nguyên\ liệu}$ tới hiệu suất tách..... 79
Bảng 3.15. Ảnh hưởng của mức độ cô đặc đến nồng độ ZrO_2 (quy đổi) và hiệu suất kết tinh ZOC 80
Bảng 3.16. Sự phụ thuộc của hiệu suất kết tinh lần 1 vào thời gian già hóa 81
Bảng 3.17. Thành phần hóa học chính của ZOC trước và sau rửa HCl 83
Bảng 3.18. Thành phần hóa học của ZrO_2 (sản phẩm nung ZOC) 83
Bảng 3.19. Ảnh hưởng của điều kiện pH tới hiệu suất kết tủa ZBS..... 87
Bảng 3.20. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất kết tủa ZBS..... 88
Bảng 3.21. Ảnh hưởng của pH tới hiệu quả chuyển dạng tạo kết tủa ZOH 90
Bảng 3.22. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả chuyển ZBS thành ZOH..... 90
Bảng 3.23. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả chuyển dạng ZBS thành ZOH..... 91
Bảng 3.24. Thành phần hóa học sản phẩm rắn ZOC sau kết tinh..... 93
Bảng 3.25. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZOH..... 96

Bảng 3.26. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZOH 97
Bảng 3.27. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZOH 98
Bảng 3.28. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới chất lượng sản phẩm ZrO_2 101
Bảng 3.29. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý tới đặc tính sản phẩm ZrO_2 tạo thành 103
Bảng 3.30. Thành phần hóa học của mẫu sản phẩm ZrO_2 105
Bảng 3.31. Phân bố sản phẩm theo GC-MS phản ứng ethanolysis dầu dừa..... 109

MỞ ĐẦU

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. Trong số đó, zirconi oxit (ZrO_2) là một trong những hợp chất quan trọng nhờ độ bền nhiệt, độ bền hóa học, tính chất cơ học và các đặc tính bề mặt đặc trưng. Nhờ các đặc tính trên, ZrO_2 được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực y sinh và nhiều ngành công nghiệp như gốm sứ, vật liệu cảm biến oxi [1], cảm biến NO_x [2] , thiết bị bán dẫn, vật liệu điện cực cho pin nhiên liệu [3], vật liệu lý tưởng trong công nghệ quang học [4],... Bên cạnh ZrO_2, các hợp chất trung gian của zirconi, đặc biệt là zirconi oxyclorua (ZOC), cũng có vai trò quan trọng do được sử dụng làm tiền chất để sản xuất nhiều hợp chất và vật liệu chứa zirconi có giá trị cao.

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. Trong những năm qua, zircon đã được khai thác, tuyển và chế biến thành tinh quặng có hàm lượng ZrO_2 tương đối cao [5]. Tuy nhiên, để nâng cao giá trị sử dụng của nguồn tài nguyên này, vấn đề quan trọng không chỉ dừng lại ở khâu tuyển và thu hồi tinh quặng mà cần phát triển các công nghệ chế biến sâu, chuyển hóa zircon thành các hợp chất zirconi có độ tinh khiết cao và các sản phẩm có giá trị gia tăng.

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. Các phương pháp phân giải truyền thống có khả năng chuyển hóa zircon nhưng thường tiêu tốn năng lượng, yêu cầu điều kiện thiết bị và nguy cơ cao gây ô nhiễm môi trường. Do đó, việc nghiên cứu các phương pháp phân giải zircon ở điều kiện phù hợp hơn, đồng thời tạo thuận lợi cho các bước hòa tách và tinh chế phía sau, có ý nghĩa cả về khoa học và công nghệ.

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. Tuy nhiên, hiệu quả của công nghệ SMS không chỉ được đánh giá thông qua mức độ phân giải zircon mà thành phần pha của sản phẩm sau phân giải, khả năng hòa tách zirconi, phân tách silic, loại bỏ các tạp chất và thu hồi zirconi dưới dạng

sản phẩm có độ tinh khiết cao cũng là những yếu tố quyết định hiệu quả của toàn bộ quy trình. Đặc biệt, đối với hệ KOH-SMS, việc xác lập mối quan hệ giữa điều kiện phân giải và các công đoạn xử lý, tinh chế tiếp theo trên nguồn tinh quặng zircon Việt Nam vẫn là vấn đề cần được nghiên cứu một cách có hệ thống.

Bên cạnh mục tiêu tổng hợp ZrO_2 có độ tinh khiết cao, việc mở rộng khả năng sử dụng 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 trao đổi este với etanol (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.

Từ những vấn đề trên, có thể thấy việc nghiên cứu một cách có hệ thống quá trình phân giải tinh quặng zircon Việt Nam bằng KOH trong môi trường muối cận nóng chảy, kết hợp với các công đoạn hòa tách, phân tách và tinh chế để thu nhận ZOC và ZrO_2 có độ tinh khiết cao có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Nghiên cứu góp phần làm rõ cơ sở công nghệ của quá trình chế biến sâu zircon trong điều kiện nguyên liệu Việt Nam, đồng thời mở rộng khả năng sử dụng sản phẩm zirconi thu được để tổng hợp vật liệu có giá trị gia tăng cao.

Xuất phát từ mục tiêu trên, luận án đã lựa chọn đề tài: "**Nghiên cứu, điều chế ZrO_2 và $ZrOCl_2$ tinh khiết từ tinh quặng zircon Việt Nam và định hướng ứng dụng cho vật liệu xúc tác".** Luận án nằm trong khuôn khổ của nhiệm vụ khoa học công nghệ *"Nghiên cứu chế tạo zirconium dioxide từ nguồn tinh quặng zircon vùng Bình Thuận đạt chất lượng sử dụng trong ngành công nghiệp gốm sứ cao cấp",* thuộc "Chương trình KH&CN trọng điểm cấp quốc gia phục vụ đổi mới, hiện đại hóa công nghệ khai thác và chế biến khoáng sản đến năm 2025".

Luận án bao gồm các nội dung chính sau:

- **Nội dung 1:** 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.
- **Nội dung 2:** 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.
- **Nội dung 3:** 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.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Quặng zircon và tinh quặng zircon Việt Nam

1.1.1. Quặng zircon

Quặng zircon là khoáng vật quan trọng và phổ biến tồn tại gần như ở mọi nơi trên vỏ Trái Đất, có công thức hóa học là $ZrSiO_4$. Nó có nhiều màu sắc khác nhau, bao gồm hồng, đỏ, vàng, nâu, nâu nhạt, đen hoặc không màu. Trong thành phần quặng zircon, đôi khi xuất hiện một lượng nhỏ Fe dưới dạng tạp chất, thay thế một phần Zr, với hàm lượng khoảng 0,05 - 4%. Ngoài ra, khoáng vật này còn chứa Al_2O_3 và một số chất phóng xạ như thori, urani. Đặc biệt, quặng zircon luôn luôn chứa hafni (HfO_2) trong thành phần.

Quặng zircon có thể được dễ dàng tìm thấy trong các lớp đá granit, đá magma felsic. Độ cứng cao, độ bền và tính trơ hóa học giúp zircon có khả năng tồn tại lâu dài trong các mỏ trầm tích, đồng thời zircon là thành phần phổ biến trong hầu hết các loại cát. Zircon cũng đôi khi xuất hiện với hàm lượng vết trong các đá xâm nhập như kimberlit, carbonatit và lamprophyre, gắn với đặc điểm phát sinh magma khác thường của những loại đá này [6].

Xét theo nguồn gốc địa chất và hình thái thân quặng, các nguồn zirconi có thể chia thành hai nhóm chính:

- Mỏ nguyên sinh: Zircon và baddeleyit hình thành như các khoáng vật phụ trong đá magma, đặc biệt liên quan đến một số phức hệ magma kiềm. Tuy nhiên, các tích tụ zircon nguyên sinh đạt giá trị kinh tế tương đối hiếm. Một số mỏ baddeleyit có thể được khai thác như sản phẩm phụ trong quá trình khai thác quặng photphat, magnetit hoặc kim loại khác.

- Mỏ sa khoáng: Đây là nguồn zircon quan trọng nhất về mặt công nghiệp. Do zircon có độ bền hóa học, độ cứng và tỷ trọng tương đối cao, khoáng vật này có khả năng tồn tại qua quá trình phong hóa, vận chuyển và tái trầm tích. Quá trình sóng, dòng chảy, thủy triều và gió tuyển chọn tự nhiên các khoáng vật nặng, tạo nên các thân quặng sa khoáng ven biển hoặc cổ sa khoáng. Zircon thường cộng sinh với ilmenit, rutil, leucoxen và monazit, và thường được thu hồi như sản phẩm đồng hành trong quá trình khai thác – tuyển quặng titan [7].

Các mỏ sa khoáng chứa zircon phân bố tại nhiều khu vực ven biển trên thế giới, đặc biệt dọc các rìa lục địa thụ động ở Australia, Nam Phi, Đông Phi, Nam Á, Đông Nam Á và một số khu vực của Bắc Mỹ. Các thân quặng thường chứa tổ hợp ilmenit–rutil–zircon–monazit, vì vậy sự phân bố nguồn zircon có mối quan

hệ chặt chẽ với nguồn tài nguyên cát khoáng vật nặng chứa titan [8]. Theo số liệu cập nhật nhất của USGS Mineral Commodity Summaries 2026, tổng trữ lượng zirconi thế giới vượt 70 triệu tấn quy đổi theo hàm lượng ZrO_2.

Tại Việt Nam các mỏ sa khoáng biển phân bố khá đều khắp các tỉnh ven biển từ Bắc tới Nam (Hình 1.1). Sa khoáng biển titan-zircon chủ yếu nằm trong các đụn cát và trầm tích ven biển. Dọc theo bờ biển và các đảo, có khoảng 40 mỏ sa khoáng titan đã được phát hiện và đã xác định được 30 khoáng vật có trong sa khoáng biển, chủ yếu là ilmenit, thạch anh, zircon, rutil, anatas, monazit, spinel, sphen,…, trong đó các khoáng vật có giá trị là ilmenit, monazit, zircon, rutil. Tại miền Trung, có những vùng khoáng sản ilmenit, zircon, rutil,…, nằm rải rác ven biển. Những vùng có trữ lượng lớn cỡ hàng chục triệu tấn, có thể kể tới như Hà Tĩnh, Thừa Thiên Huế, Bình Thuận, Bình Định,…đây là những nơi có nguồn tài nguyên khoáng sản phong phú, dồi dào.

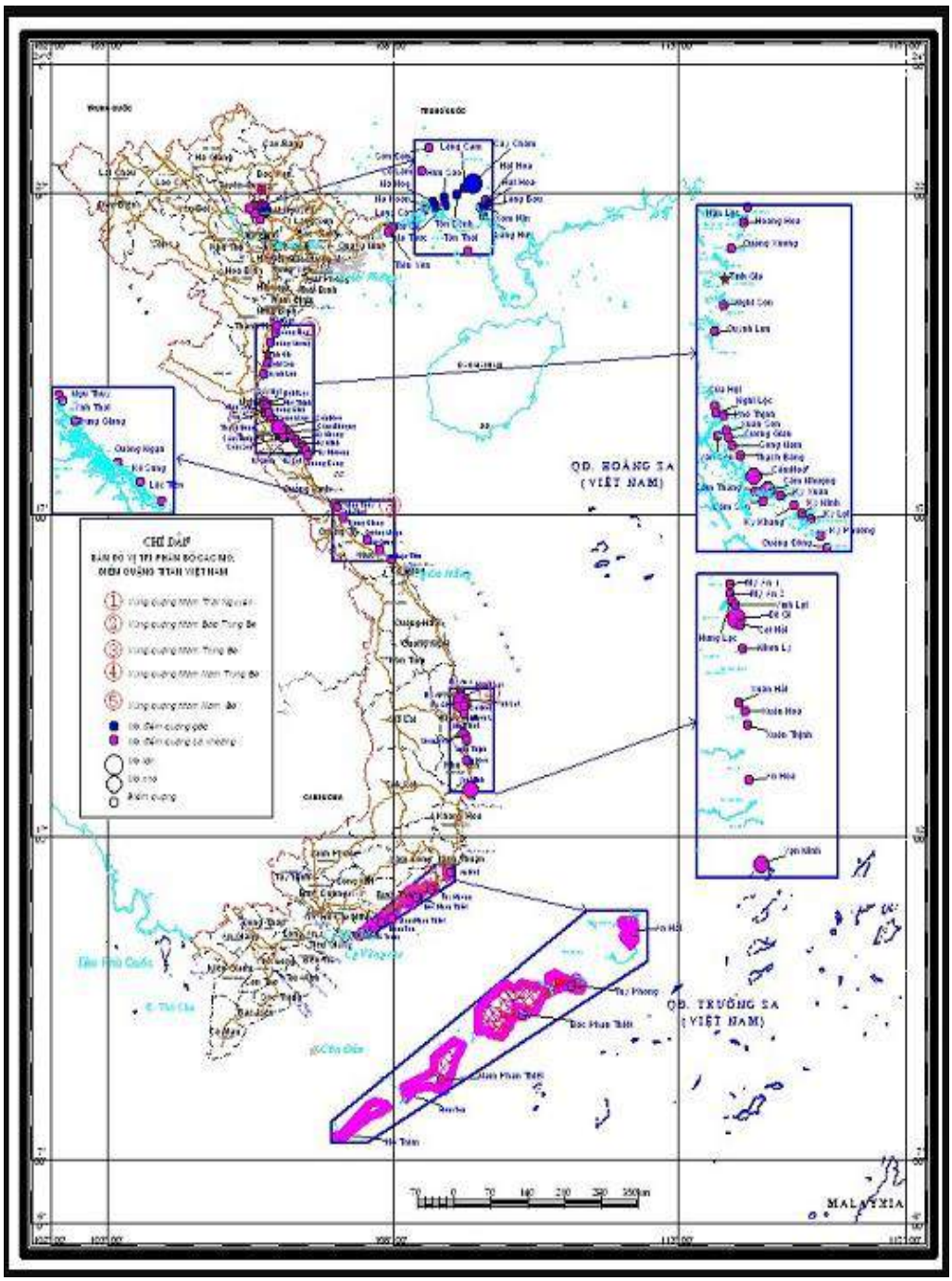
Có 4 nhóm khoáng sàng có giá trị kinh tế cao là Kỳ Anh - Cẩm Xuyên, Thuận An, Cát Khánh và Hàm Tân.

- Nhóm khoáng sàng Kỳ Anh - Cẩm Xuyên, có trữ lượng tổng khoáng vật titan là 1.033.097 tấn, trong đó ilmenit là 859.596 tấn, zircon là 125.275 tấn, nằm dọc theo bờ biển hai huyện Kỳ Anh và Cẩm Xuyên thuộc tỉnh Hà Tĩnh, với 4 khoáng sàng chính trong khu vực này, là Cẩm Nhượng, Kỳ Khang, Kỳ Anh và Kỳ Ninh.

- Nhóm khoáng sàng Thuận An, với tổng trữ lượng khoáng vật titan là 642.680 tấn, trong đó ilmenit là 547.899 tấn, zircon là 135.305 tấn và xenotim là 6.921 tấn, nằm dọc theo bờ biển dài hơn 60 km thuộc huyện Phú Vang - Phú Lộc và Quảng Điền thuộc tỉnh Thừa Thiên - Huế. Nhóm khoáng sàng này có 3 thân quặng chính là Quảng Ngạn, Kẻ Sung và Vĩnh Mỹ.

- Nhóm khoáng sàng Cát Khánh, với trữ lượng tổng khoáng vật titan là 2.410.290 tấn, trong đó ilmenit là 2.360.918 tấn, zircon là 54.534 tấn, rutil là 19.750 tấn, nằm dọc theo bờ biển huyện Phú Mỹ và huyện Phù Cát tỉnh Bình Định. Nhóm này có hai khoáng sàng là Mỹ Thọ và Đề Di.

- Nhóm khoáng sàng Hàm Tân nằm dọc theo bờ biển huyện Hàm Tân thuộc tỉnh Ninh Thuận. Nhóm này gồm hai khoáng sàng là Hàm Tân và Nam Hàm Tân, với trữ lượng tổng khoáng vật titan là 601.304 tấn, trong đó ilmenit là 560.878 tấn, zircon là 118.684 tấn.



Hình 1.1. Phân bố các khu mỏ khoáng sản titan, zircon ***(Nguồn: Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim)***

Khối lượng riêng zircon khá cao, giá trị khối lượng riêng xấp xỉ 4,7 g/cm^3; với các loại khác, giá trị này nằm trong khoảng 3,9 – 4,1 g/cm^3 [9]. Ở dạng bột, zircon là loại bột khoáng màu trắng thô hoặc mịn, trơ về mặt hóa học và ổn định ở nhiệt độ rất cao, không hòa tan trong nước và không bị axit tấn công ngoại trừ axit sunfuric (H_2SO_4), chỉ khi nghiền thành bột mịn. Zircon có hệ số giãn nở thấp và có thể rất ổn định ở nhiệt độ cao. Nó được sử dụng làm vật liệu chịu lửa, một trong những ứng dụng phổ biến nhất của nó là trong sản xuất gốm sứ. Ở dạng bột,

nó được sử dụng làm chất làm mờ, chất làm trắng và chất màu trong men và trên gốm sứ [10].

Zirconi (Zr) và các hợp chất của nó được ứng dụng trong sản xuất gốm sứ siêu bền, chế tạo các nồi nấu kim loại có khả năng chịu sốc nhiệt, vật liệu lót lò, gạch đúc và chất mài mòn trong các ngành công nghiệp thủy tinh và gốm sứ. Zirconi có độ cứng cao có thể làm cả dao và kéo. Ngoài ra, zirconi cũng được sử dụng trong mỹ phẩm, chất chống mồ hôi, bao bì thực phẩm và làm bộ lọc vi sóng [11]. Tuy nhiên, chính độ bền nhiệt và độ bền hóa học cao của zircon cũng gây khó khăn cho quá trình chế biến sâu, do đó việc thu hồi zirconi từ tinh quặng zircon đòi hỏi phải có công đoạn phân giải cấu trúc $ZrSiO_4$ trước các quá trình hòa tách và tinh chế tiếp theo.

1.1.2. Tinh quặng zircon Bình Thuận

Bình Thuận có tổng trữ lượng khoáng sản Titan - Zirconi chiếm gần 92% tổng trữ lượng tại Việt Nam khoảng 656 triệu tấn, trong đó trữ lượng zircon khoảng 78 triệu tấn (theo Quyết định số 1546/QĐ-TTg của Thủ tướng Chính phủ: 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).

Tinh quặng zircon Bình Thuận có các thành phần khoáng chính sau: zircon, rutil, ilmenit, monazit, pseudorutil, anatas, brookit, thành phần khoáng vật phụ (tạp chất) gồm: cát, thạch anh, corundum và một số khoáng khác như: magnetit, hematit, turmalin… Sản phẩm zircon đạt chất lượng (Z1) khi hàm lượng $ZrO_2 \geq 65\%$, hàm lượng $TiO_2 \leq 0{,}15\%$ [11].

Sau khi khai thác, quặng zircon được rửa sạch để loại bỏ các tạp chất như bùn, đất và các hạt mịn. Sau khi trải qua các quá trình sàng lọc, tách từ tính, trọng lực và tách tĩnh điện hoặc qua quy trình xử lý nhiệt trong môi trường kiềm nóng chảy để làm giàu, sẽ thu được ZrO_2 có hàm lượng trong khoáng sau tuyển khoảng từ 61 đến 63% [12].

Thành phần hóa học của tinh quặng zircon Bình Thuận theo công bố của công ty TNHH MTV Nhà máy xỉ Titan Hưng Thịnh được trình bày ở Bảng 1.1.

Tuy nhiên, đến nay, ngành công nghiệp chế biến khoáng zircon tại Việt Nam chủ yếu là tuyển làm giàu zircon đến 64% - 65% ($ZrO_2 + HfO_2$), loại bỏ các tạp chất Fe_2O_3, TiO_2 kết hợp nghiền đến các cấp hạt $D \leq 75$ μm, 45 μm để cung cấp cho các cơ sở gốm sứ trong nước và xuất khẩu, chưa có doanh nghiệp chế biến khoáng sản nào có nhà máy chế biến sâu quặng zircon.

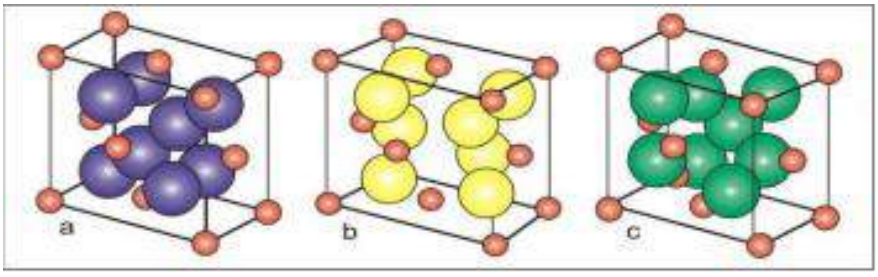
Bảng 1.1. Thành phần hóa học tinh quặng zircon loại 1 Bình Thuận

Thành phần	Hàm lượng	Kích thước
$ZrO_2 + HfO_2$	65% (min)	45 – 75 µm
TiO_2	0,25% (max)	
Fe_2O_3	0,15% (max)	
Al_2O_3	0,5% (max)	
SiO_2	32% (max)	
U + Th	0,1% (max)	

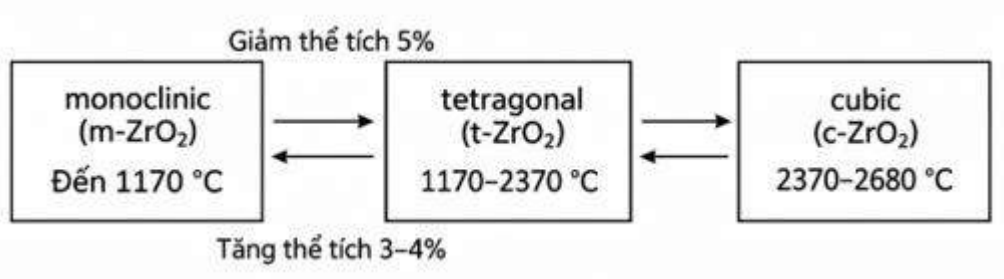
1.2. Tổng quan về ZrO_2 và vật liệu nano ZrO_2

Zirconi oxit (công thức hóa học: ZrO_2), đôi khi được gọi với một cái tên khác là *zirconia* (thường cái tên này bị nhầm lẫn với zircon), là một dạng hợp chất oxit tinh thể màu trắng của zirconi. Dạng tự nhiên nhất của nó, với cấu trúc tinh thể monoclinic là chất khoáng baddeleyit. ZrO_2 có cấu trúc khối ổn định, khối này được tổng hợp tạo ra nhiều màu sắc khác nhau để sử dụng làm đá quý và mô phỏng kim cương nhân tạo [13], [14].

Ở áp suất khí quyển, tinh thể ZrO_2 tồn tại ổn định ở ba pha theo nhiệt độ: monoclinic (m-ZrO_2) ở nhiệt độ nhỏ hơn 1170°C, tetragonal (t-ZrO_2) ở nhiệt độ từ 1170°C đến 2370°C và cubic (c-ZrO_2) ở nhiệt độ 2370°C [5], [15]. Sau khi xử lý và tùy thuộc vào quá trình làm mát, pha tetragonal trở thành monoclinic ở nhiệt độ khoảng 970°C. Do tính đa hình, ZrO_2 tinh khiết không thể được sử dụng ở nhiệt độ cao do sự thay đổi thể tích lớn (3-5%) (Hình 1.2) xảy ra trong quá trình làm lạnh đến pha m-ZrO_2. Sự thay đổi này đủ để vượt quá giới hạn đàn hồi và giới hạn gãy, dẫn đến các vết nứt và khuyết tật trên gốm sứ [16].



Hình 1.2. Các dạng tinh thể của ZrO_2: (a) m-ZrO_2, (b) t-ZrO_2, (c) c-ZrO_2



Hình 1.3. Sơ đồ chuyển pha của ZrO_2 theo nhiệt độ [16]

Ở dạng bột, zirconi oxit có màu trắng rực rỡ, phản chiếu cực tốt và ổn định nhiệt. ZrO_2 có độ tinh khiết cao là vật liệu phổ biến trong lĩnh vực nha khoa, ZrO_2 là loại vật liệu sinh học có màu trắng tự nhiên tốt, độ dẻo dai cao, độ bền tuyệt vời, tính chất hóa học ổn định, chống ăn mòn tốt, là nguồn cung cấp vật liệu gốm hiệu suất cao và đặc biệt là vật liệu cấy ghép tương thích sinh học [17]. Tuy nhiên, độ bền cao của ZrO_2 tinh thể dạng khối là một nhược điểm, gây khó khăn trong quá trình chế tạo, làm tăng chi phí. Do đó, việc sử dụng ZrO_2 dạng bột kích thước micro/nano là một phương án làm tăng tính ứng dụng của vật liệu như để làm đầy, phủ nano [18].

Vật liệu nano ZrO_2 có kích thước hạt trong khoảng từ 5-100nm tùy thuộc vào phương pháp điều chế và điều kiện xử lý nhiệt (thủy nhiệt, sol-gel hay nhiệt phân…), ở kích thước dưới 100nm, nano ZrO_2 ưu tiên pha tetragonal ngay ở nhiệt độ phòng với diện tích bề mặt dao động từ 50-300 m^2/g, cao hơn nhiều so với ZrO_2 thông thường (10-50 m^2/g), độ bền nhiệt ổn định tới 1000^oC.

Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng sự kết hợp của bột nano ZrO_2 có thể tăng cường đáng kể độ bền uốn, độ bền đứt gãy và độ bền liên kết cắt của vật liệu [19], [20]. Trong một hướng đi khác, nano ZrO_2 có thể đóng vai trò là lớp phủ xốp chắc chắn cho các bề mặt rắn để tạo ra bề mặt có cấu trúc nano thông qua phương pháp cải tiến giúp cải thiện khả năng tương thích sinh học [20]. Nano ZrO_2 cũng là một oxit kim loại chuyển tiếp có tính chất quang học thể hiện tính chất bán dẫn với năng lượng band gap cho phép hấp thụ tia UV và xúc tác quang phân hủy chất hữu cơ, đặc biệt là tính phát quang khi ở dạng sol hoặc kích thước hạt nano [21], [22]. Do đó, trong một vài nghiên cứu, nano ZrO_2 được ứng dụng là một trong những thành phần trong hệ xúc tác quang. ZrO_2 còn có tính chất ngăn cản tia UV và được phủ trên các vật liệu nhằm bảo vệ bề mặt của vật liệu [23] hoặc bảo vệ tế bào xương [20].

Zirconi oxit là oxit có tính lưỡng tính, đồng thời có tính axit – bazơ, bao gồm tâm axit - bazơ Brønsted OH- và cặp Lewis axit – bazơ Zr^{4+} - O^{2-}, quyết định hoạt tính xúc tác trong các phản ứng khác nhau [17], [24]. Ngoài ra, ZrO_2 có khả

năng kháng axit và kiềm tốt, nhờ cấu trúc oxit bền vững, phù hợp với nhiều môi trường phản ứng khắc nghiệt.

1.3. Chế biến tinh quặng zircon và tổng hợp vật liệu ZrO_2

1.3.1. Tổng hợp ZrO_2 từ tinh quặng zircon

Hiện nay, phần lớn quặng zircon được chế biến thành zirconi oxit, trong đó chủ yếu được tiêu thụ cho ngành gốm sứ, một phần được sử dụng để sản xuất các hợp chất của zirconi và phần còn lại để chế tạo kim loại.

Có nhiều công nghệ khác nhau để sản xuất zirconi oxit từ quặng zircon trong công nghiệp, như phương pháp clo hóa, phương pháp nung chảy với kali hexafluorosilicat, phương pháp nung thiêu kết với canxi cacbonat, phương pháp nung chảy với kiềm, phương pháp nhiệt phân...[25]

1.3.1.1 Phân hủy nhiệt

Đây là phương pháp cơ bản để chế biến zirconi oxit từ quặng zircon, thông qua quá trình xử lý ở nhiệt độ cao, theo phương trình phản ứng sau:

$$ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2 \quad (1.1)$$

Thông thường, quá trình này diễn ra trong các lò hồ quang điện, tạo thành zirconi oxit rắn lẫn trong dòng silica (SiO_2) vô định hình nóng chảy. Để tránh quá trình tái tổ hợp, sản phẩm phải được làm lạnh nhanh chóng. Quá trình phân tách sản phẩm thường sử dụng H_2SO_4 nhằm tạo muối zirconi sunfat và silica không hòa tan. Ngoài ra, natri hydroxit cũng có thể được sử dụng trong quá trình phân tách sản phẩm. Trong trường hợp này, sản phẩm thu được là dung dịch natri silicat và zirconi oxit. Natri silicat là một sản phẩm phụ hữu ích, có khả năng thương mại hóa. Trong một số quá trình khác, quặng zircon được phân hủy trong các lò hồ quang ở nhiệt độ 2000^oC, tạo thành SiO, chất này tiếp tục bị oxy hóa tạo thành SiO_2 khi ra khỏi thiết bị phản ứng. Công nghệ phân hủy nhiệt được coi là quá trình thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, quy trình tiêu thụ năng lượng lớn, yêu cầu thiết bị phức tạp, giá thành cao [26].

1.3.1.2 Công nghệ nung thiêu kết

Đây được coi là quá trình phổ biến nhất trong việc thu hồi ZrO_2 từ quặng zircon. Trong quá trình này, các chất trợ nung tiêu biểu như NaOH, Na_2CO_3, $CaCO_3$,... được sử dụng để đẩy nhanh tốc độ và nâng cao hiệu quả quá trình phân giải quặng [27]. Các nghiên cứu phân giải tinh quặng zircon bằng phương pháp nung thiêu kết đã được thực hiện từ lâu.

Chieko Yamagata và cộng sự [28] đã nghiên cứu điều chế ZrO_2 và SiO_2 có độ sạch cao bằng quá trình phân hủy quặng zircon trong xút lỏng (NaOH 50%), trong lò nung hở, ở tỷ lệ khối lượng $NaOH/ZrSiO_4$ = 1,5 ở 600°C, trong 2 giờ, với hiệu suất ZrO_2 đạt 87,26%. Sản phẩm thu được từ quá trình nung chảy kiềm thích hợp để điều chế ZrO_2 với độ tinh khiết 98,5%, diện tích bề mặt riêng 72,29 m^2/g (nung tại 550°C để thu được ZrO_2). Silica có thể được thu hồi bằng cách nung tiền chất của silica tại 800°C để thu được SiO_2, với độ tinh khiết 99,51%, diện tích bề mặt riêng 501,32 m^2/g. Tiền chất của silica có thể thu được nhờ phản ứng được xúc tác bằng axit ngay trong quá trình hòa tách natri zirconat (sản phẩm của quá trình phân giải quặng zircon với kiềm) bằng HCl.

Yuhelda và cộng sự [29] đã nghiên cứu quá trình chế biến quặng zircon chất lượng thấp (ZrO_2 28,04%, SiO_2 51,22%) thành zirconi oxit có độ tinh khiết cao theo hai giai đoạn, gồm giai đoạn nâng cấp nguyên liệu và giai đoạn chế biến sâu tạo sản phẩm chất lượng cao. Theo đó, trong giai đoạn đầu quặng zircon được nghiền mịn, sàng, tuyển từ để tách loại bớt tạp chất và các khoáng cộng sinh không mong muốn. Tiếp theo, nguyên liệu được nung chảy trong lò nung, tại nhiệt độ 650°C, trong 1 giờ, sử dụng NaOH làm chất trợ nung. Quặng sau nung có tổng hàm lượng (ZrO_2 + HfO_2) đạt 65,35%, độ thu hồi đạt 73,25%. Các tác giả đã chứng minh việc bổ sung NaOH trong quá trình nung chảy có hiệu quả cao trong việc phá vỡ liên kết giữa ZrO_2 và SiO_2, thông qua nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ XRD, với sự hình thành của các muối natri zirconat và natri silicat. Trong giai đoạn chế biến sâu, quặng sau nung được rửa với nước và H_2SO_4, rồi được kết tinh tạo tinh thể zirconi hydroxit. Tinh thể zirconi hydroxit được nung ở nhiệt độ 900°C, trong 1 giờ, để thu được sản phẩm ZrO_2. Kết quả phân tích cho thấy, ZrO_2 thu được có tổng hàm lượng (ZrO_2 + HfO_2) đạt 97,27%, với hiệu suất thu hồi zirconi đạt 65,13%. Phương pháp nung thiêu kết là quy trình công nghệ tương đối đơn giản, tác nhân phản ứng phổ biến và có khả năng phân hủy hiệu quả cấu trúc bền vững của zircon, tạo các hợp chất zirconi thuận lợi cho quá trình hòa tách và tinh chế tiếp theo. Tuy nhiên, phương pháp còn tồn tại một số hạn chế như tiêu hao năng lượng và tác nhân phản ứng tương đối lớn, nguy cơ ăn mòn thiết bị, hiện tượng kết khối sản phẩm sau nung và phát sinh các dòng thải chứa muối trong quá trình xử lý tiếp theo.

Lê Gia Mô và cộng sự [30] tại Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ – Luyện kim, đã nghiên cứu sản xuất ZrO_2 từ zircon Nghệ Tĩnh bằng phương pháp phân hủy chọn lọc với CaO. Kết quả nghiên cứu cho thấy điều kiện thích hợp trong phạm vi nghiên cứu là tỷ lệ mol CaO/zircon bằng 1/2, phụ gia CaF_2 2% và nung

ở 1400°C trong 2 giờ với nguyên liệu zircon có cỡ hạt khoảng dưới 63 μm. Phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy khi tăng nhiệt độ nung từ 1200 lên 1400°C, pha zircon giảm dần, trong khi các pha ZrO_2 đơn tà và $CaSiO_3$ tăng dần. Sản phẩm sau nung được nghiền và hòa tách tuần tự bằng dung dịch HCl và NaOH. Điều kiện được lựa chọn gồm hai lần hòa tách bằng HCl 5% ở tỷ lệ rắn/lỏng 1/10, sau đó hai lần bằng NaOH 2% ở tỷ lệ rắn/lỏng 1/5, với nhiệt độ hòa tách 40°C. Thí nghiệm tổng hợp thu được sản phẩm chứa 95,15% ZrO_2, trong đó SiO_2 và CaO còn lại lần lượt là 2,5% và 1,6%. Sản phẩm được định hướng sử dụng trong lĩnh vực vật liệu chịu lửa và gốm sứ. Nghiên cứu đã cung cấp cơ sở thực nghiệm cho hướng chế biến zircon Việt Nam thành ZrO_2 bằng tác nhân CaO. Tuy nhiên, quy trình cần công đoạn nung ở nhiệt độ cao và nhiều bước hòa tách, trong khi sản phẩm vẫn chứa lượng đáng kể silic và canxi. Vì vậy, kết quả này đồng thời cho thấy nhu cầu tiếp tục nghiên cứu các phương pháp phân giải ở nhiệt độ thấp hơn, kết hợp với quá trình tách tạp và tinh chế phù hợp để thu các sản phẩm zirconi có độ tinh khiết cao hơn.

1.3.1.3 Công nghệ clo hóa

Chế biến quặng zircon bằng phương pháp clo hóa được áp dụng khá phổ biến trong các cơ sở sản xuất kim loại zirconi tại Mỹ và Pháp, sử dụng thiết bị phản ứng tầng sôi ở nhiệt độ tối ưu là 950°C-1100°C. Phản ứng diễn ra theo phương trình dưới đây:

$$ZrSiO_4 + 4Cl_2 + 4C \rightarrow ZrCl_4 + SiCl_4 + 4CO \qquad (1.2)$$

Sản phẩm tạo thành của quy trình, gồm zirconi tetraclorua, silic tetraclorua và cacbon monoxit, được làm lạnh xuống 200°C. Trong lần làm lạnh đầu tiên, zirconi tetraclorua chứa tạp chất hafni, được thu hồi dưới dạng bột mịn. Trong khi đó, silic tetraclorua được thu hồi từ quá trình làm lạnh bổ sung, sau đó được tinh chế và sử dụng làm nguyên liệu sản xuất silica khói, thủy tinh nung chảy và sợi quang nung chảy [31].

Ưu điểm nổi bật của công nghệ clo hóa là chuyển trực tiếp zircon thành các clorua dễ bay hơi, nhờ đó có thể tận dụng sự khác biệt về tính chất bay hơi/ngưng tụ để tách và tinh chế, thuận lợi để tạo sản phẩm $ZrCl_4$ có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, đây cũng là công nghệ có yêu cầu kỹ thuật cao. Cl_2 độc và có tính ăn mòn mạnh, trong khi $ZrCl_4$ rất nhạy với ẩm và dễ thủy phân tạo HCl. Vì vậy, hệ thống phải vận hành kín, kiểm soát độ ẩm nghiêm ngặt và sử dụng vật liệu thiết bị chịu ăn mòn. Ngoài ra, quá trình còn phải xử lý khí clo dư, $SiCl_4$ và các clorua tạp chất, làm tăng mức độ phức tạp của thiết bị và yêu cầu về an toàn – môi trường [32].

1.3.1.4 Phương pháp cơ học (nghiền quặng zircon với oxit kiềm thổ)

Theo phương pháp này, quặng zircon được nghiền trong khoảng thời gian dài (từ 100 đến 340 giờ) trong thiết bị nghiền bi, cùng các oxit kiềm thổ [33]. Kết quả là, phần silica trong zircon sẽ phản ứng với các oxit kiềm thổ tạo ra các muối silicat và giải phóng zirconi oxit, theo sơ đồ phản ứng sau:

$$MO + ZrSiO_4 \rightarrow MSiO_3 + ZrO_2 \qquad (1.3)$$

Trong đó, M là các kim loại kiềm thổ, như Mg, Ba, Ca... Thông thường, tỷ lệ mol thích hợp cho phản ứng là 1:1. Khi tỷ lệ mol của các kim loại kiềm thổ tăng, các phản ứng dưới đây sẽ diễn ra đồng thời với phản ứng (3).

$$MO + ZrO_2 \rightarrow MZrO_3 \qquad (1.4)$$

$$MO + MSiO_3 \rightarrow M_2SiO_4 \qquad (1.5)$$

Khi MgO được sử dụng, năng lượng tự do của phản ứng (3) và (5) là tương tự nhau, cho thấy sự cạnh tranh phản ứng giữa quặng zircon và muối metasilicat. Một giải pháp khả thi được đưa ra là tăng lượng oxit kim loại MO sử dụng, để tạo thuận lợi cho quá trình giải phóng zirconi oxit. MgO là oxit kiềm thổ thích hợp nhất cho phản ứng này, nhờ độ hòa tan cao cũng như tỷ lệ hydrat hóa và cacbonat hóa thấp [34].

Ưu điểm của phương pháp là phản ứng giữa zircon và oxit kim loại kiềm thổ có thể được thúc đẩy ngay trong quá trình nghiền, làm tăng đáng kể khả năng phản ứng và khả năng hòa tách của zircon. Tuy nhiên, hạn chế chính của phương pháp là thời gian nghiền kéo dài, dẫn đến tiêu hao năng lượng cơ học lớn; đồng thời sản phẩm tạo thành có thể gồm nhiều pha ZrO_2, zirconat và silicat kim loại nên vẫn cần các công đoạn hòa tách, phân tách tiếp theo. Trong một số hệ, quá trình nghiền chủ yếu đóng vai trò hoạt hóa và vẫn cần xử lý nhiệt sau nghiền để đạt mức độ phân hủy zircon cao.

Kèm theo sự phát triển kinh tế, ngành công nghiệp chế biến khoáng sản cũng là tác nhân ảnh hưởng đến sự ô nhiễm môi trường. Các phương pháp tổng hợp vật liệu như thủy luyện hoặc nhiệt luyện đều tiêu tốn năng lượng, khả năng ăn mòn cao, yêu cầu điều kiện cao và nguy cơ cao gây ô nhiễm môi trường. Với mục tiêu nâng cao hiệu quả sử dụng tài nguyên thiên nhiên và giảm thiểu ô nhiễm môi trường, nhóm nghiên cứu thuộc Viện Khoa học Trung Quốc đã phát triển công nghệ muối cận nóng chảy (Sub-Molten Salt - SMS) [35]. Công nghệ này có tiềm năng xử lý nhiều tài nguyên kim loại lưỡng tính như cromit, quặng bô-xít, ilmentit…

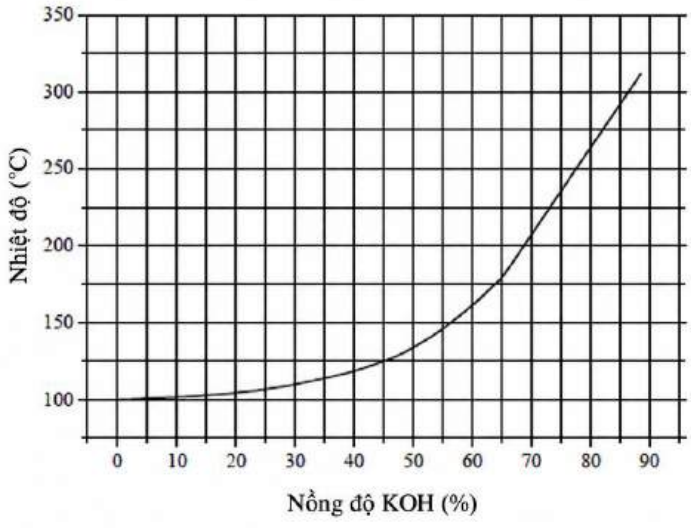
1.3.2. Tổng hợp ZrO_2 từ tinh quặng zircon bằng phương pháp muối cận nóng chảy (SMS)

1.3.2.1 Phương pháp muối cận nóng chảy (SMS)

Môi trường muối cận nóng chảy (Sub-Molten Salt - SMS) là vùng môi trường giữa chất điện ly thông thường và môi trường muối nóng chảy có nồng độ chất tan cao (50-85%), thường là hệ hydroxit kiềm như NaOH, KOH có hàm lượng nước thấp.

Phương pháp SMS có đặc điểm là nhiệt độ cao và áp suất hơi thấp, dẫn đến nhiệt độ sôi cao hơn. Do đó, ở cùng nhiệt độ phản ứng, áp suất hơi trong môi trường này thấp hơn so với trong các dung dịch muối hoặc điện ly thông thường, nói cách khác SMS cho phép nhiệt độ cao hơn dưới áp suất khí quyển.

Ngoài ra, môi trường cận nóng chảy có hoạt độ ion trung bình cao, nồng độ này tăng theo số mol của KOH. Khi hoạt động dưới nhiệt độ cao hơn, độ nhớt của nó trở nên thấp hơn và điều này giúp cải thiện tính lưu động và sự truyền khối của dung dịch (Hình 1.4) [35]. Vì vậy, phương pháp này dễ dàng kiểm soát các quá trình về mặt định lượng và tối ưu hóa hệ thống trong quá trình phản ứng.



Hình 1.4. Mối quan hệ giữa nhiệt độ sôi và nồng độ KOH [35]

Trong quá trình tổng hợp vật liệu, các hạt tiền chất như khoáng quặng, tinh quặng sẽ được hòa tan trong hệ thống dung dịch với sự tương tác khác nhau dưới điều kiện nhiệt độ, áp suất, giá trị pH …Phương pháp SMS thể hiện nhiều ưu điểm với nhiệt độ phản ứng cao nhưng áp suất hơi thấp, tính lưu động cao, khả năng phản ứng cao và dễ dàng kiểm soát. Thực tế, trong môi trường này các hạt quặng bị phân hủy dễ dàng và hiệu quả hơn.

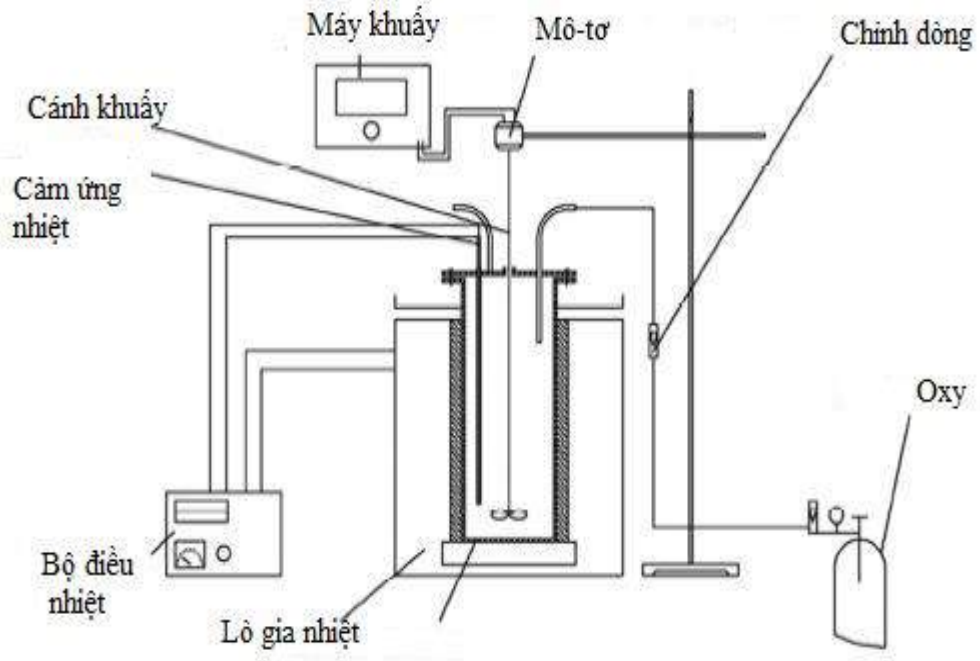
Với hệ số hoạt độ ion trung bình cao và nồng độ anion oxy hòa tan cao cho phép tạo điều kiện hiệu quả việc chuyển anion O^{2-} trong bề mặt chất, tăng cường đáng kể sự bất thường trong cấu trúc của khoáng chất và tăng đáng kể hiệu suất tổng hợp gần 100% [35].

Trong thời gian gần đây phương pháp muối cận nóng chảy đã được ứng dụng trong nhiều nghiên cứu khác nhau.

Q. J. Tong và các đồng sự [36] đã nghiên cứu và tổng hợp TiO_2 từ quặng Titaniferous bằng phương pháp SMS sử dụng chất phụ trợ là KOH. Nhóm tác giả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian phản ứng, nồng độ KOH ban đầu và tỷ lệ khối lượng kiềm/xỉ đến hình thái sản phẩm. Kết quả cho thấy nhiệt độ, thời gian phản ứng và tỷ lệ kiềm/xỉ ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành tinh thể dạng râu, với chiều dài đạt khoảng 20–25 μm và tỷ lệ chiều dài/đường kính khoảng 15–20. Sản phẩm trung gian $K_4Ti_3O_8$ sau phân giải được thủy phân và nung để thu $KTi_8O_{16.5}$ ở pH 10–12 hoặc TiO_2 dạng râu ở pH 1–3. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng của phương pháp KOH-SMS trong chuyển hóa nguyên liệu khoáng chứa titan thành các vật liệu có giá trị.

Na Yang và các đồng sự [37] đã thành công trong việc ứng dụng phương pháp muối cận nóng chảy (SMS) sử dụng KOH trong việc kết tinh và tách K_3VO_4 từ V_2O_5 (Hình 1.5). Trong môi trường KOH nhiệt độ phân hủy xỉ V_2O_5 giảm xuống chỉ còn 220°C đồng thời hiệu suất thu hồi V và Cr lên tới 95% và 80%. Hỗn hợp thu được gồm KOH, K_3VO_4, K_2CrO_4 và K_2SiO_3 được chiết, tách qua các giai đoạn khác nhau còn lại hỗn hợp gồm KOH và K_3VO_4. Các tác giả đã nghiên cứu phương thức kết tinh K_3VO_4 trong môi trường kiềm, các điều kiện tối ưu của quy trình cũng được nghiên cứu. Kết quả, nồng độ KOH ban đầu là 800-850g/L với tỉ lệ khối lượng KOH/V_2O_5 ~ 8-9, tốc độ khuấy 200 vòng/phút, nhiệt độ kết tinh từ 80°C xuống 40°C.

C.H. Du và cộng sự [38] đã nghiên cứu tổng hợp zeolit W từ quặng K-feldspar sử dụng muối cận nóng chảy là KOH. Các bột quặng được trộn lẫn với H_2O và KOH (65-75%) được đặt trong nồi thép không gỉ phủ Teflon, tốc độ quay 24 vòng/ phút, gia nhiệt trong 4-7 giờ ở 180-200°C. Hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ phòng, tạo gel và ủ ở 25°C trong 2,5 giờ. Hỗn hợp được kết tinh ở 150°C trong 24 giờ thu được sản phẩm rắn, đem rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 110°C trong 2 giờ.



Hình 1.5. Hệ thống phản ứng phân hủy mẫu bằng SMS [37]

Sun Cho Li và các cộng sự [39] đã nghiên cứu chiết xuất Ta, Nb và đất hiếm từ quặng Fergusonite bằng phương pháp SMS sử dụng tác nhân KOH. Nhóm nghiên cứu đã tiến hành phân hủy quặng Fergusonite bằng cách cho vào thiết bị phản ứng 150g KOH và nước khử ion bao gồm thiết bị làm mát, bình hồi lưu và thiết bị gia nhiệt. Thiết bị phản ứng được gia nhiệt ở 300°C và khuấy đều 800 vòng/phút, sau đó thêm quặng Fergusonite đã được nghiền nhỏ, tiếp tục quy trình trong 3 giờ. Sản phẩm được nghiền nhỏ và được rửa bằng nước khử ion theo tỉ lệ rắn: lỏng là 1:10 ở 80°C trong 30 phút. Dung dịch rửa được tiếp tục xử lý qua công đoạn chiết xuất bằng HCl để thu hồi Ta-Nb.

Phương pháp muối cận nóng chảy (SMS) đã cho thấy tiềm năng trong quá trình phân giải các khoáng vật có cấu trúc bền vững, việc ứng dụng phương pháp này để sản xuất ZrO_2 từ tinh quặng zircon vẫn đặt ra một số vấn đề cần tiếp tục nghiên cứu và hoàn thiện.

Trước hết, quá trình phân giải zircon trong môi trường SMS có thể hình thành nhiều pha trung gian khác nhau, tùy thuộc vào bản chất tác nhân kiềm và điều kiện phản ứng. Sự hình thành các hợp chất zirconat, silicat và zirconosilicat không chỉ ảnh hưởng đến mức độ phân giải $ZrSiO_4$ mà còn quyết định khả năng phân tách zirconi và silic trong các công đoạn tiếp theo. Vì vậy, việc làm rõ mối quan hệ giữa thành phần môi trường phản ứng, điều kiện công nghệ và thành phần pha sản phẩm có ý nghĩa quan trọng đối với quá trình tối ưu hóa công nghệ.

Bên cạnh đó, việc sử dụng hydroxit kiềm nồng độ cao đặt ra yêu cầu giảm tiêu hao tác nhân phản ứng và nâng cao khả năng thu hồi, tuần hoàn kiềm. Quá trình hòa tách và phân tách Zr–Si sau phân giải cũng cần được kiểm soát nhằm hạn chế sự hình thành silica dạng keo, giảm tổn thất zirconi và nâng cao hiệu quả thu hồi sản phẩm.

Một vấn đề khác là khả năng kiểm soát tạp chất trong toàn bộ chuỗi công nghệ từ phân giải zircon đến tổng hợp ZrO_2. Hiệu suất phân giải cao chưa đồng nghĩa với khả năng thu được ZrO_2 có độ tinh khiết cao, do chất lượng sản phẩm cuối cùng còn phụ thuộc vào hiệu quả phân tách silic, loại bỏ các tạp chất kim loại, phương pháp điều chế tiền chất và điều kiện xử lý nhiệt.

Ngoài ra, các vấn đề liên quan đến khả năng chống ăn mòn của thiết bị, hiệu quả truyền nhiệt và truyền khối, cũng như khả năng mở rộng quy mô cần được đánh giá để xác định tính khả thi của công nghệ trong điều kiện sản xuất thực tế.

Từ những vấn đề trên, hướng nghiên cứu đối với công nghệ SMS trong chế biến zircon cần tập trung vào việc lựa chọn hệ tác nhân kiềm thích hợp, tối ưu hóa điều kiện phân giải, kiểm soát sự hình thành các pha trung gian, hoàn thiện quá trình phân tách và tinh chế zirconi, đồng thời nghiên cứu khả năng thu hồi và tuần hoàn hóa chất. Việc kết hợp các giải pháp này có ý nghĩa quan trọng nhằm phát triển quy trình sản xuất ZrO_2 từ tinh quặng zircon theo hướng nâng cao hiệu quả sử dụng nguyên liệu, giảm tiêu hao hóa chất và năng lượng, đồng thời hạn chế tác động đến môi trường.

1.3.2.2 Phân giải tinh quặng zircon bằng SMS

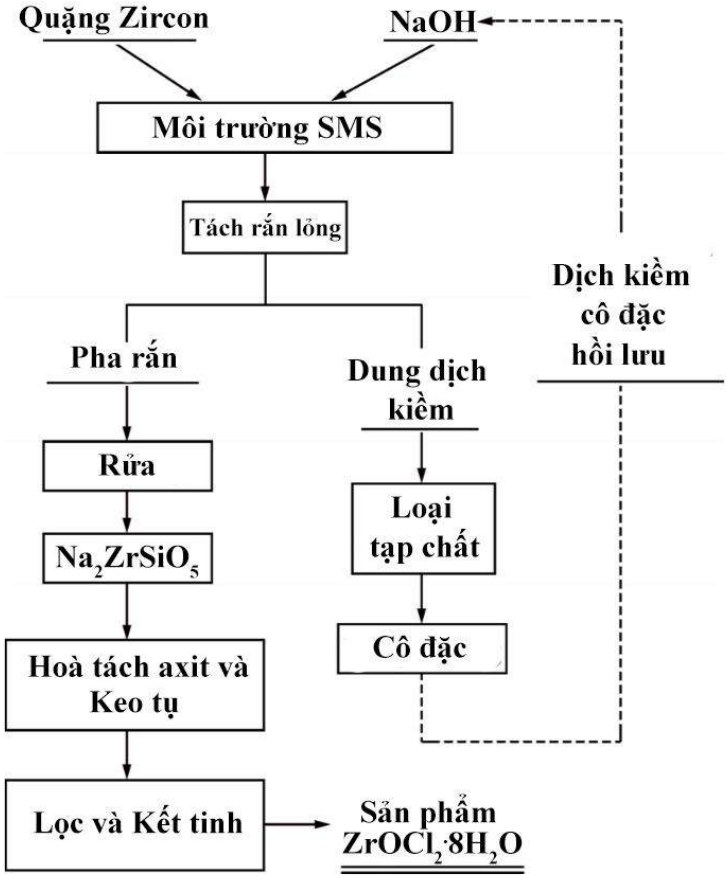
Zircon ($ZrSiO_4$) có cấu trúc tinh thể bền vững, trong đó các đơn vị cấu trúc chứa Zr và Si liên kết chặt chẽ thông qua mạng oxy, do đó quá trình phân giải zircon đòi hỏi phải phá vỡ cấu trúc Zr–O–Si để chuyển zirconi và silic sang các dạng hợp chất có khả năng xử lý ở các công đoạn tiếp theo. So với phương pháp nung phân giải bằng kiềm ở nhiệt độ cao, việc sử dụng môi trường SMS cho phép thực hiện quá trình phân giải trong pha lỏng có nồng độ kiềm cao và ở nhiệt độ thấp hơn, qua đó tăng khả năng tiếp xúc giữa tác nhân kiềm và bề mặt hạt zircon.

A.M. Abdelkader và các đồng sự [40] đã sử dụng hỗn hợp NaOH – KOH với tỉ lệ mol 1:1 thay cho NaOH hoặc Na_2CO_3 để tổng hợp ZrO_2 từ tinh quặng zircon (độ sạch 97%, 66% ZrO_2). Tác giả khảo sát ảnh hưởng của lượng kiềm, nhiệt độ và thời gian phản ứng đến hiệu suất phân giải zircon. Kết quả nghiên cứu cho thấy điều kiện thích hợp để chiết tách được trên 96% zirconi oxit trong cát là

550°C trong 60 phút với lượng dư kiềm là 20%, việc sử dụng hỗn hợp kiềm giúp làm giảm năng lượng tiêu thụ hơn so với sử dụng từng hợp chất kiềm riêng lẻ, thông qua việc giảm nhiệt độ phản ứng và thời gian cần thiết để gia nhiệt chất phản ứng. Tuy nhiên, tác giả cho rằng cần tiếp tục nghiên cứu cơ chế phản ứng và xác định bản chất của pha rắn thu được sau phản ứng phân giải quặng.

Việc ứng dụng SMS để phân giải zircon được nghiên cứu có hệ thống hơn bởi Sun H và cộng sự [41] , các tác giả đã ứng dụng phương pháp muối cận nóng chảy (SMS) để phân hủy tinh quặng zircon ($ZrSiO_4$) bằng NaOH. Các yếu tố ảnh hưởng như nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, hàm lượng NaOH, tốc độ khuấy, tỉ lệ khối lượng NaOH/quặng và hiệu suất thu hồi Zr cũng đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu đã thành công trong việc áp dụng NaOH là tác nhân, sản phẩm tạo thành khi phân hủy zircon là Na_2ZrSiO_5 với điều kiện tối ưu là 80% NaOH, nhiệt độ 260°C, tỉ lệ khối lượng NaOH: tinh quặng là 3:1, hiệu suất phân hủy đạt 99% trong 8 giờ.

Với chu trình NaOH khép kín (hồi lưu NaOH), quá trình phân hủy quặng zircon có thể được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn so với các quá trình nung chảy khác, tăng cường tính an toàn và giảm ô nhiễm môi trường (Hình 1.6).



Hình 1.6. Sơ đồ công nghệ SMS chế biến quặng zircon của Sun H và cộng sự [41]

Quặng zircon được phân hủy hoàn toàn trong môi trường SMS của NaOH, tạo thành Na_2ZrSiO_5. Nghiên cứu động học chỉ ra rằng năng lượng hoạt hóa biểu kiến của phản ứng phân giải quặng là 77,98 kJ/mol. Đặc biệt, các kết quả đặc trưng tính chất của nguyên liệu và sản phẩm sau phân giải cho thấy phản ứng phân giải quặng zircon trong môi trường SMS diễn ra theo phản ứng tạo thành Na_2ZrSiO_5 mà không diễn ra phản ứng hình thành Na_2ZrO_3:

$$ZrSiO_{4(r)} + 2NaOH_{(l)} \rightarrow Na_2ZrSiO_{5(r)} + H_2O_{(l)} \quad (1.6)$$

Quá trình điều chế $ZrOCl_2$ (ZOC) từ Na_2ZrSiO_5 được tiến hành bằng cách rửa nước nóng sản phẩm sau phân giải để loại các hợp chất tan, sau đó hòa tách bằng dung dịch axit HCl dư như sau:

$$Na_2ZrSiO_{5(r)} + 4HCl_{(l)} \rightarrow H_2SiO_{3(r)} + ZrOCl_{2(l)} + 2NaCl_{(l)} + H_2O_{(l)} \quad (1.7)$$

Lọc, tách sản phẩm sau phản ứng và keo tụ dịch lọc để tách loại thành phần Si. Cô đặc dịch lọc và kết tinh cho phép thu hồi tinh thể ZOC.

Tuy nhiên, mức độ phân giải cao chưa phải là tiêu chí duy nhất. Thành phần pha của sản phẩm sau phân giải có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng tách Zr và Si trong các công đoạn tiếp theo. Khi sản phẩm chủ yếu tồn tại dưới dạng Na_2ZrSiO_5, Zr và Si vẫn cùng tồn tại trong một pha rắn, vì vậy cần tiếp tục hòa tách axit, keo tụ và lọc để tách Si trước khi thu hồi hợp chất zirconi. Quá trình này đồng thời có thể gây tiêu hao NaOH và tổn thất zirconi trong công đoạn keo tụ. Như vậy, kiểm soát dạng pha hình thành trong quá trình SMS có ý nghĩa không kém việc nâng cao mức độ phân giải zircon.

Trên cơ sở đó, Sun H và cộng sự [42] tiếp tục nghiên cứu quá trình chuyển hóa trong phân giải zircon bằng SMS sử dụng tác nhân NaOH. Kết quả cho thấy Na_2ZrSiO_5 không nhất thiết là sản phẩm trực tiếp duy nhất của quá trình phân giải zircon, mà có thể được hình thành thông qua phản ứng thứ cấp giữa natri zirconat và natri silicat. Thành phần pha sản phẩm phụ thuộc đáng kể vào nồng độ NaOH và các điều kiện phản ứng. Ở nồng độ NaOH dưới 70%, sản phẩm quan sát được chủ yếu gồm Na_2ZrSiO_5 và zircon chưa phản ứng; trong khi ở nồng độ NaOH cao hơn, sự tồn tại của Na_2ZrO_3 và Na_2SiO_3 được duy trì rõ rệt hơn.

Về cơ chế, các tác giả cho rằng trong môi trường SMS tồn tại các dạng oxy có hoạt tính cao. Các tiểu phân này có khả năng tác động vào các tâm Zr trong mạng tinh thể zircon, thúc đẩy hình thành liên kết Zr–O mới và phá vỡ cấu trúc zircon–silicat ban đầu, từ đó tạo điều kiện cho Zr và Si chuyển sang các pha zirconat và silicat tương ứng [42]. Cách giải thích này cho thấy ưu thế tiềm năng

của SMS không chỉ nằm ở nhiệt độ phân giải thấp hơn mà còn ở khả năng tạo môi trường phản ứng có hoạt tính cao đối với cấu trúc $ZrSiO_4$.

Từ các kết quả trên có thể nhận thấy quá trình phân giải zircon bằng SMS chịu ảnh hưởng đồng thời của nồng độ kiềm, tỷ lệ kiềm/quặng, nhiệt độ, thời gian và điều kiện khuấy trộn. Các thông số này không chỉ quyết định mức độ chuyển hóa $ZrSiO_4$ mà còn chi phối thành phần của sản phẩm sau phản ứng. Việc định hướng tạo zirconat và silicat riêng biệt có lợi hơn so với tạo pha zirconi silicat chứa đồng thời Zr và Si, bởi silicat hòa tan có thể được loại bỏ trong quá trình rửa nước, qua đó giảm số công đoạn hòa tách–keo tụ và tạo thuận lợi cho việc thu hồi zirconi.

Mặc dù vậy, các nghiên cứu phân giải zircon sử dụng trực tiếp phương pháp SMS được công bố đến nay chủ yếu tập trung vào hệ NaOH. Trong khi nghiên cứu của Abdelkader và cộng sự [40] đã chứng minh khả năng sử dụng hỗn hợp KOH–NaOH để phân giải zircon, quá trình này được thực hiện ở chế độ kiềm nóng chảy ở 550°C. Vì vậy, việc nghiên cứu sử dụng KOH làm tác nhân phân giải zircon trong điều kiện muối cận nóng chảy, xác định ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến mức độ phân giải và đặc biệt là thành phần pha sản phẩm, là hướng cần tiếp tục được làm rõ. Đây cũng là cơ sở để nghiên cứu các công đoạn rửa, hòa tách, tách Si và tinh chế zirconi sau quá trình phân giải.

1.3.3. Xử lý và tinh chế sản phẩm sau phân giải tinh quặng zircon

Sau quá trình phân giải zircon trong môi trường muối cận nóng chảy, sản phẩm thu được là hỗn hợp các hợp chất chứa zirconi, silicat kim loại kiềm, kiềm dư, zircon chưa phản ứng và các tạp chất từ tinh quặng. Vì vậy, để thu nhận tiền chất zirconi có độ tinh khiết phù hợp cho tổng hợp ZrO_2, sản phẩm sau phân giải cần tiếp tục trải qua các công đoạn rửa, hòa tách, tách silic và tinh chế. Hiệu quả của các công đoạn này phụ thuộc đáng kể vào thành phần của sản phẩm hình thành trong quá trình phân giải.

1.3.3.1 Rửa sản phẩm sau phân giải bằng nước

Rửa bằng nước thường là công đoạn đầu tiên được thực hiện sau phân giải zircon bằng kiềm. Mục đích nhằm loại lượng kiềm dư và phân tách sơ bộ Zr–Si dựa trên sự khác biệt về tính tan của các hợp chất zirconi và silicat. Đối với hệ NaOH, các pha Na_2SiO_3, Na_4SiO_4 và NaOH dư có khả năng hòa tan trong nước, trong khi natri zirconat bị thủy phân và zirconi chủ yếu được giữ lại trong pha rắn. Ngược lại, Na_2ZrSiO_5 ít tan trong nước nên sự hình thành pha này làm giảm hiệu quả tách Zr–Si bằng phương pháp rửa nước [43].

Liu R và cộng sự đã nghiên cứu quá trình rửa sản phẩm bằng nước để tổng hợp $ZrOCl_2.8H_2O$ từ zircon phân giải bằng NaOH. Kết quả cho thấy phần lớn natri silicat hòa tan được loại trong quá trình rửa; đồng thời natri zirconat xảy ra quá trình thủy phân, loại dần Na^+ và chuyển thành dạng zirconi oxyhydroxit. Các tác giả cũng chỉ ra rằng quá trình rửa nước là công đoạn quan trọng đối với việc tách silic trong toàn bộ dây chuyền sản xuất zirconi oxyclorua [43].

Song và cộng sự nghiên cứu quá trình phân giải zircon hai giai đoạn nhằm tạo chủ yếu Na_2ZrO_3 và Na_2SiO_3, đồng thời hạn chế sự hình thành Na_2ZrSiO_5. Sau phân giải, điều kiện rửa nước thích hợp được xác định ở tỷ lệ lỏng/rắn 5:1, nhiệt độ 50°C, thời gian 0,5 giờ. Qua ba lần rửa, hàm lượng SiO_2 và Na_2O trong sản phẩm sau rửa lần lượt giảm xuống 3,51% và 4,46% [44].

Những kết quả này cho thấy khả năng tách Si ở công đoạn rửa phụ thuộc trực tiếp vào dạng pha được tạo thành trong quá trình phân giải. Nếu Zr và Si được chuyển hóa thành các pha zirconat và silicat riêng biệt, một phần lớn Si có thể được loại ngay bằng nước. Trái lại, khi tạo thành hợp chất zirconi silicat ít tan như Na_2ZrSiO_5, Si tiếp tục đi cùng Zr vào các công đoạn sau, làm tăng yêu cầu đối với quá trình hòa tách và tách Si. Do đó việc kiểm soát sản phẩm sau phân giải được xem là một vấn đề quan trọng trong công nghệ chế biến zircon bằng kiềm.

1.3.3.2 Hòa tách sản phẩm sau phân giải và tách Si

Sau khi loại kiềm và một phần silic bằng rửa nước, phần rắn giàu zirconi được hòa tách bằng axit để chuyển zirconi vào dung dịch. HCl và H_2SO_4 là hai tác nhân được nghiên cứu phổ biến, tương ứng tạo các dung dịch zirconi oxyclorua hoặc zirconi sunfat, trong đó HCl được sử dụng phổ biến trong các quy trình hướng tới sản phẩm là $ZrOCl_2.8H_2O$. Sau khi rửa loại kiềm và phần lớn silicat hòa tan, các hợp chất zirconi trong pha rắn được hòa tách bằng dung dịch HCl. Song và cộng sự mô tả quy trình sản xuất ZOC gồm các công đoạn phân giải kiềm, rửa nước, hòa tách axit, cô đặc và kết tinh. Trong môi trường HCl, các hợp chất zirconi chuyển thành các dạng zirconi hòa tan, trong khi phần Si còn lại chuyển dần thành axit silicic [44].

Trong quá trình này, tách Si là một trong những vấn đề quan trọng của công đoạn tinh chế. Sự tồn tại của Si trong sản phẩm sau phân giải ảnh hưởng đáng kể đến công đoạn hòa tách. Nếu phần lớn Si đã được chuyển thành silicat hòa tan và loại ở bước rửa nước, tải lượng Si đưa vào quá trình hòa tách axit sẽ giảm. Ngược lại, khi Zr và Si cùng tồn tại trong các pha ít tan như Na_2ZrSiO_5, việc tách Si phải tiếp tục được thực hiện trong môi trường axit. Khi đó, sự hình thành và polyme

hóa axit silicic có thể dẫn đến silica gel, gây khó khăn cho quá trình lọc và làm tăng nguy cơ hao hụt zirconi. Do vậy, điều kiện của quá trình tách Si cần được kiểm soát và xem xét liên tục từ công đoạn phân giải, rửa nước đến hòa tách axit.

1.3.3.3 Thu hồi và tinh chế ZOC

Sau quá trình tách Si, dung dịch zirconi vẫn có thể chứa các tạp chất đi cùng nguyên liệu ban đầu như Fe, Ti, Al, Hf và các ion kim loại khác. Tùy theo loại tạp chất và yêu cầu, mục đích sử dụng các phương pháp kết tinh, kết tủa, trao đổi ion hoặc chiết dung môi có thể được sử dụng để nâng cao mức độ tinh khiết.

Poernomo và cộng sự [45] nghiên cứu điều chế ZOC từ nguồn zircon tại Mandor, Landak, Tây Kalimantan. Quy trình gồm tuyển nguyên liệu, phân giải bằng NaOH, rửa nước, hòa tách HCl thu ZOC sơ bộ, kết tủa zirconi sunfat bazơ (ZBS), chuyển thành $ZrO(OH)_2$ rồi hòa tan trở lại để kết tinh ZOC. Sản phẩm ZOC có hàm lượng tổng ($ZrO_2 + HfO_2$) là 38,39%; SiO_2 0,0021%; Fe_2O_3 0,0014% và Na_2O 0,0002%. Tổng hàm lượng ThO_2 và U_3O_8 được báo cáo là 1,2586 ppm. Nghiên cứu thực hiện tinh chế qua ZBS và $ZrO(OH)_2$ trước khi tái tạo ZOC.

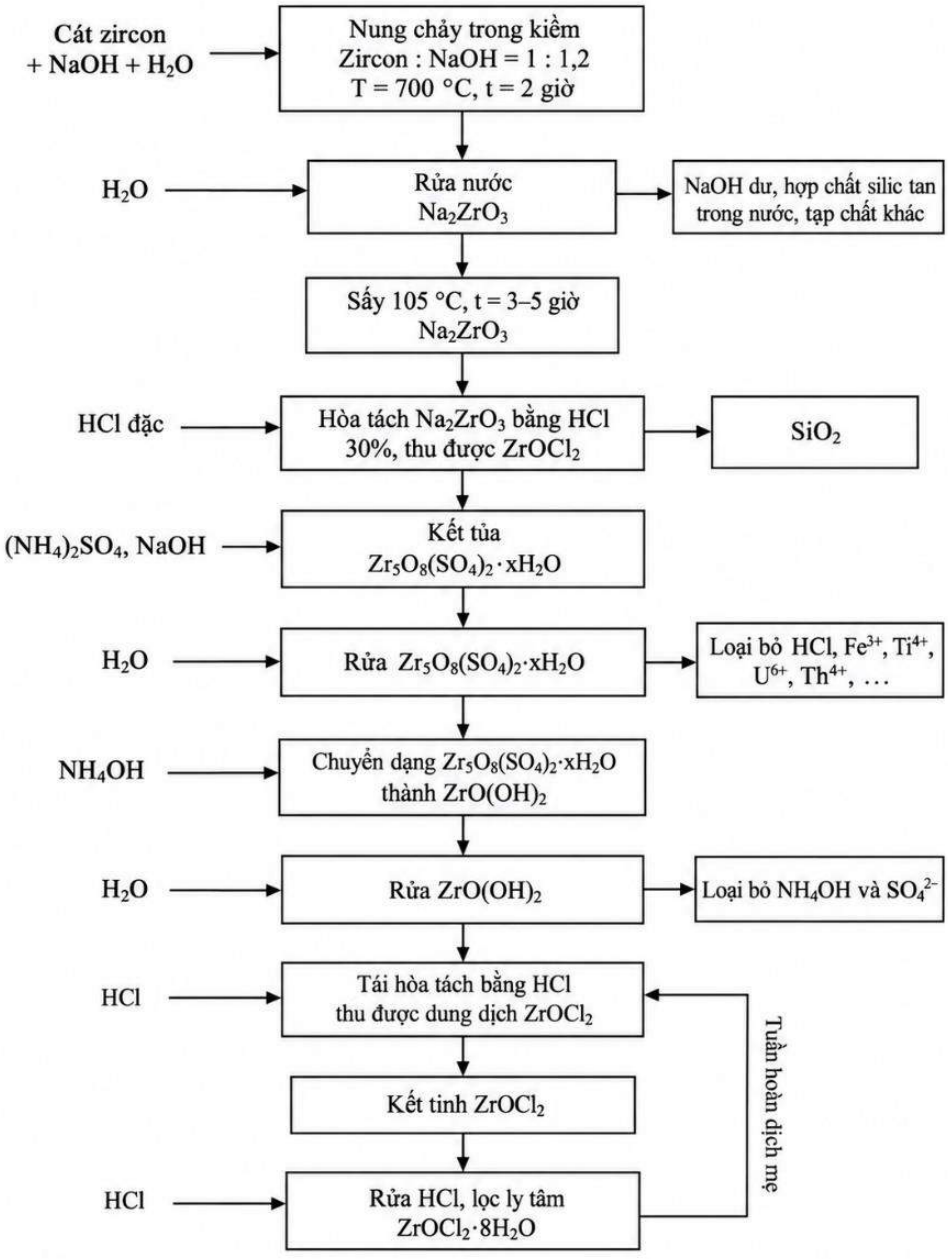
Tác giả Lê Kiều Hưng [46] đã thực nghiệm công trình nghiên cứu thử nghiệm công nghệ sản xuất muối $ZrOCl_2$ quy mô phòng thí nghiệm. Kết quả thực nghiệm cho thấy, từ nguyên liệu quặng zircon chứa trên 60% ZrO_2, thông qua các quá trình nung thiêu kết trong kiềm, rửa bằng nước, hòa tách bằng HCl, thu được sản phẩm $ZrOCl_2$ có độ tinh khiết trên 90%.

Đặng Đình Khôi (2008) nghiên cứu phân giải tinh quặng zircon Bình Định bằng NaOH để điều chế $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [47]. Bằng quy hoạch thực nghiệm trực giao bậc hai, tác giả khảo sát nhiệt độ, thời gian, tỷ lệ kiềm/quặng và kích thước hạt. Chế độ tối ưu tính từ mô hình cho hiệu suất 95,6% tại 650°C trong 45 phút, tỷ lệ khối lượng NaOH/quặng: 1,68 và kích thước hạt 89,9 μm. Sau phân giải, sản phẩm được hòa tách bằng nước; phần rắn được rửa bằng NaOH 5% nóng và nước nóng, hòa tan trong HCl 3N nóng rồi kết tinh ZOC. Phương pháp muối kết tinh cho kết quả tốt hơn cô đặc; tái kết tinh chỉ cải thiện ít chất lượng sản phẩm. Nghiên cứu đã kết nối công đoạn phân giải với thu nhận ZOC từ nguyên liệu trong nước. Tuy nhiên, nhiệt độ 650°C và yêu cầu nghiền quặng đặt ra nhu cầu đánh giá năng lượng cho cả hai công đoạn.

Tác giả Ngô Văn Tuyên và cộng sự đã nghiên cứu sản xuất ZOC chất lượng cao từ tinh quặng zircon Việt Nam. Quy trình bao gồm phân giải zircon bằng NaOH, xử lý sản phẩm phân giải, hòa tách bằng HCl và tinh chế dung dịch trước

khi thu $ZrOCl_2.8H_2O$. Nghiên cứu đồng thời xem xét việc loại các tạp chất Si, Fe, Ti, đất hiếm, U và Th trong sản phẩm ZOC sau tinh chế [12].

Tinh quặng zircon được phân giải trong NaOH ở nhiệt độ 700°C trong 2 giờ, tỉ lệ zircon : NaOH là 1 : 1,2 theo khối lượng. Hiệu suất của quá trình này được xác định là 93%. Quy trình thực hiện của hai tác giả được trình bày ngắn gọn trong sơ đồ Hình 1.7.



Hình 1.7. Sơ đồ quá trình phân giải tinh quặng và tinh chế sản phẩm sau phân giải [12]

Các cơ sở khoa học và các nghiên cứu trên cho thấy quy trình xử lý tiếp theo đối với sản phẩm zircon phân giải bằng KOH-SMS, bao gồm xử lý sản phẩm

sau phân giải, hòa tách zirconi, tách silic và thu hồi tiền chất zirconi, cũng chưa được nghiên cứu đầy đủ. Vì vậy, bên cạnh việc xác định các điều kiện thích hợp cho quá trình phân giải tinh quặng zircon bằng phương pháp SMS tác nhân KOH, luận án tiếp tục nghiên cứu và làm rõ các công đoạn xử lý, tinh chế sản phẩm sau phân giải nhằm xây dựng một quy trình liên tục từ tinh quặng zircon đến tiền chất zirconi phục vụ tổng hợp ZrO_2.

1.3.4. Tổng hợp nano ZrO_2 từ tiền chất của zirconi

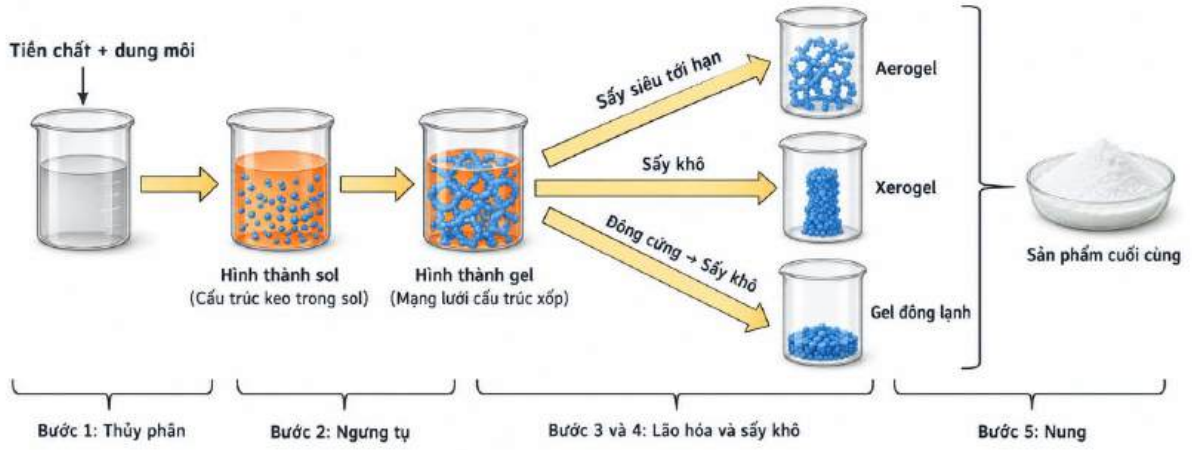
Bột nano ZrO_2 chủ yếu được điều chế bằng phương pháp hóa học chẳng hạn như phương pháp đồng kết tủa [48] tổng hợp thủy nhiệt [49], sol-gel [50]. Phương pháp vật lý khó đáp ứng được yêu cầu về kích thước nano, trong khi phương pháp khí-hóa lại có chi phí quá cao để lặp lại trong thực tế sản xuất [17], trong khi các phương pháp hỗ trợ và tổng hợp sinh học ít độc hại, thân thiện với môi trường, tiết kiệm chi phí nhưng thời gian tổng hợp dài, thường khó kiểm soát kích thước và hình dạng hạt, đồng thời hiệu suất thấp.

1.3.4.1 Phương pháp sol-gel

Phương pháp sol-gel là phương pháp tổng hợp vật liệu nano phổ biến đặc biệt là các hạt nano oxit kim loại, bao gồm hai quá trình đó là tạo ra "sol" là huyền phù có chứa các tiểu phân có đường kính rất nhỏ được phân tán trong chất lỏng và "gel" là một dạng chất rắn - nửa rắn trong đó vẫn còn giữ dung môi trong hệ dưới dạng chất keo hoặc polime [51].

Tiền chất thường sử dụng là các alkoxit kim loại được hòa tan trong nước hoặc rượu, sự chuyển hóa thành gel được thực hiện bằng cách đun nóng và khuấy thông qua quá trình thủy phân. Sau giai đoạn sấy khô, gel tạo thành được nghiền thành bột và nung. Phương pháp sol-gel là phương pháp tiết kiệm chi phí, có nhiệt độ phản ứng thấp nên dễ kiểm soát thành phần, đặc tính của sản phẩm, sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao và đồng đều. Các vật liệu được tổng hợp từ phương pháp sol-gel được ứng dụng nhiều trong công nghiệp quang học, điện tử, năng lượng, gốm sứ, cảm biến, dược phẩm... [52].

Nhìn chung, quá trình sol-gel liên quan đến sự chuyển đổi từ dạng "sol" lỏng dạng keo thành "gel" pha rắn. Nguyên liệu được sử dụng ban đầu để điều chế "sol" thường là muối kim loại vô cơ hoặc các hợp chất hữu cơ kim loại, trải qua một loạt các phản ứng thủy phân và trùng hợp tạo thành huyền phù dạng keo.



Hình 1.8. Mô tả quá trình tổng hợp vật liệu bằng phương pháp sol-gel [52]

Phản ứng hóa học của kỹ thuật sol-gel có thể biểu thị như sau [52]:

- Thủy phân alkoxit:

$$M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OR)_{n-x}(OH)_x + xROH \qquad (1.8)$$

- Polime hóa các nhóm -OH hoặc -OR:

$$M\text{-}OH + M\text{-}OH \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H_2O \qquad (1.9)$$

$$M\text{-}OR + M\text{-}OH \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + ROH \qquad (1.10)$$

Nghiên cứu chỉ ra tỉ lệ số mol khác nhau của dung dịch NH_3 và HNO_3 ảnh hưởng đến độ kết tinh và kích thước hạt zirconi oxit. Kết quả zirconi oxit được tổng hợp khi thêm HNO_3 có kích thước hạt nhỏ nhất.

H.S. Lim và các đồng sự [53] đã tổng hợp thành công hạt nano zirconi oxit bằng kỹ thuật sol-gel bằng cách thêm axit nitric (HNO_3).

Nhiều nghiên cứu khác nhau đã tổng hợp thành công nano zirconi oxit bằng phương pháp sol-gel cũng như đánh giá các yếu tố ảnh hưởng (pH, nhiệt độ, loại anion và tỉ lệ anion) đến cấu trúc, tính chất của zirconi oxit thu được [54], [55].

Phương pháp sol-gel yêu cầu chi phí thấp, sản phẩm tạo hạt tinh khiết và đồng đều, nhiệt độ phản ứng thấp, tuy nhiên cũng đòi hỏi quá trình sấy/nung lâu, dễ bị ảnh hưởng tạp chất từ dung môi nếu không kiểm soát tốt.

1.3.4.2 Phương pháp thủy nhiệt

Phương pháp thủy nhiệt hoạt động dựa trên việc áp dụng các kỹ thuật hóa học ướt để kết tinh vật liệu ở kích thước nano. Quá trình thủy nhiệt được thực hiện trong bình kín, dưới áp suất hơi cao và ở nhiệt độ trong khoảng 100-250°C. Phương pháp này có thể tạo ra chính xác các hạt nano khác nhau như oxit kim

loại, sunfua hoặc hydroxit kim loại ở các pha theo mong muốn, ví dụ α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 [56].

Siti Machmudah cùng các cộng sự [57] đã tổng hợp nano ZrO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt từ $ZrCl_4$ có nồng độ từ 0,1-0,5M ở nhiệt độ 150-200^oC. Kích thước hạt thu được khoảng 200nm và nhỏ hơn khi giảm nồng độ $ZrCl_4$. Nhiệt độ tăng lên làm tăng sự đồng nhất của kích thước các hạt nano ZrO_2 thu được. Điều kiện tối ưu để thu được các hạt ZrO_2 có độ kết tinh ở 180^oC và 12 giờ, các hạt ZrO_2 thu được bởi quá trình thủy nhiệt tồn tại ở dạng m-ZrO_2, t-ZrO_2 và c-ZrO_2.

Mayara S. Santos cùng cộng sự của mình [58] đã nghiên cứu tổng hợp hạt nano ZrO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt bằng cách sử dụng ba dung môi hữu cơ khác nhau (axit oleic, $C_6H_5CH_2OH$ và rượu octylic). Các dung dịch trong điều kiện độ ẩm thấp được chuẩn bị trong bình phản ứng. Sau khi đồng nhất dung dịch, bình được lấy ra và được xử lý nhiệt ở 230^oC trong 48 giờ trong hệ thống lò phản ứng kín. Sau khi được xử lý nhiệt, làm mát và ly tâm huyền phù để thu được bột trắng, sau đó được rửa hai lần bằng axeton. Các chất rắn được phân tán trong toluen và etanol.

Tác giả Duran C, Yu J và các cộng sự [59] đã có nghiên cứu tổng hợp ZrO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt. $ZrOCl_2.8H_2O$ đã được sử dụng là tiền chất trong nghiên cứu này, dung dịch được thủy nhiệt trong khoảng nhiệt độ từ 100^oC đến 200^oC trong bình Teflon kín, dưới áp suất của hơi nước tự sinh, tốc độ gia nhiệt ở mức 1^oC/phút từ 1 đến 24 giờ. Bằng cách sử dụng các phép đo ICP để kiểm tra hiệu suất của phản ứng, XRD/DTA để kiểm tra sự hình thành pha và độ kết tinh và kích thước tinh thể trung bình bằng X-ray, nghiên cứu đã có một số kết quả đáng chú ý.

Nhiệt độ được xác định là yếu tố chi phối hơn cả cho hiệu suất chuyển hóa ion Zr^{4+} thành ZrO_2, theo nghiên cứu [59] hiệu suất đạt 93% sau 2 giờ ở 150^oC. Kết quả phân tích DTA cho thấy rằng quá trình hình thành kết tủa ZrO_2 diễn ra trực tiếp từ dung dịch và hình thành m-ZrO_2 ở mọi điều kiện. Kích thước hạt ZrO_2 thu được từ 2,6nm đến 4nm và tăng dần theo nhiệt độ phản ứng.

Phương pháp thủy nhiệt cho phép kiểm soát chính xác các điều kiện phản ứng, chẳng hạn như nhiệt độ, áp suất, pH có thể ảnh hưởng đến kích thước, hình dạng và tính chất đặc trưng của các hạt nano thu được. Phương pháp thủy nhiệt là một kỹ thuật linh hoạt, phổ biến và có thể sử dụng để tổng hợp các hạt nano với số lượng lớn cho các ứng dụng khác nhau như xúc tác, cảm biến, y tế.

1.3.4.3 Phương pháp đồng kết tủa

Kỹ thuật đồng kết tủa là phương pháp cực kỳ đa năng để chế tạo các hạt oxit kim loại có kích thước nano với các tiền chất là các gốc muối vô cơ của kim loại như $FeCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zr(SO_4)_2$… được hòa tan vào nước, sau đó được phản ứng với dung dịch bazơ như KOH, NaOH, NH_4OH … để tạo các kết tủa. Kết tủa thu được trải qua các quá trình lọc, rửa, sấy, nung để thu được sản phẩm là các oxit có kích thước vài đến vài chục nanomét. Kích thước hạt có thể được kiểm soát thông qua nhiều yếu tố như tỉ lệ các tiền chất, pH, trạng thái oxy hóa…

Phương pháp này có ưu điểm: chế tạo đơn giản, phản ứng xảy ra nhanh, có thể tạo ra hạt nano có độ đồng nhất, độ phân tán khá cao nên được sử dụng khá phổ biến. Tuy nhiên, các hạt nano sau khi hình thành sẽ kết tụ mạnh.

N. C. Horti và các cộng sự [60] đã có nghiên cứu và báo cáo đặc tính về cấu trúc và quang học của các hạt ZrO_2 tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa từ $Zr(SO_4)_2$. Các yếu tố ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến đặc tính về cấu tạo và quang học đã được đánh giá dựa trên các phương pháp hiện đại. Vật liệu được tổng hợp bằng cách hòa tan $Zr(SO_4)_2$ trong nước khử ion và khuấy đều bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, thêm từ từ dung dịch NaOH 0,8M trong quá trình khuấy thu được kết tủa trắng. Kết tủa trắng được lọc và tinh chế bằng cách rửa với nước khử ion và etanol, sau đó được làm khô ở 90^oC trong khí nóng trong một giờ. Sau đó, bột màu trắng được đun nóng trên bể cát ở nhiệt độ 250^oC trong 5-6 giờ để kết tinh và loại bỏ tạp chất. Sau đó lọc bột bằng giấy lọc và nung ở nhiệt độ 600^oC và 800^oC trong 2 giờ bằng lò nung. Các đặc tính của các hạt nano cũng được nghiên cứu, ở nhiệt độ nung 600^oC xuất hiện các t-ZrO_2 tại 800^oC là sự pha trộn giữa hai pha t-ZrO_2, m-ZrO_2 và có hình thành các khuyết tật trên bề mặt.

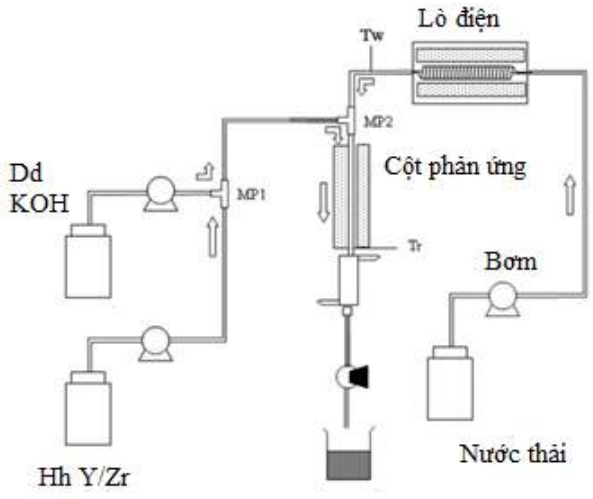
1.3.4.4 Các phương pháp khác

Carolina Tallon và các cộng sự [1] đã tổng hợp thành công hạt nano ZrO_2 bằng cách đông khô sử dụng các dung dịch $ZrOCl_2$. Kết quả thu được các hạt ZrO_2 có kích thước nhỏ hơn 100nm, tạo thành các kết tụ mềm dễ dàng bị phá vỡ, điều này cho phép thu được các hạt t-ZrO_2 kết tinh sau khi xử lý nhiệt ở 400^oC/1 giờ. Ở nhiệt độ cao hơn có sự chuyển đổi giữa dạng t-ZrO_2 và m-ZrO_2 và thu được dạng m-ZrO_2 ở 900^oC. Các yếu tố về pH và ion Cl^- dư cũng được nghiên cứu, kết quả cho thấy điểm đẳng điện của bột ZrO_2 xảy ra ở pH từ 4-6.

Asar S. Keiteb cùng đồng sự [61] đã tổng hợp thành công ZrO_2 có cấu trúc m-ZrO_2 bằng phương pháp xử lý nhiệt sử dụng zirconi axetat ($C_{12}H_{36}O_{24}Zr_3$) làm

tiền chất, polyvinylpyrrolidon (PVP) là chất ổn định và ngăn ngừa sự kết tụ của keo, nước khử ion là dung môi. Các hóa chất được trộn và khuấy đều để tạo thành một dung dịch đồng nhất sau đó được nung trực tiếp để thu được bột nano tinh khiết. Các đặc tính của các hạt nano thu được thông qua việc thay đổi nhiệt độ nung từ 600- 900°C.

Hiromichi Hayashi và cộng sự [62] đã nghiên cứu quá trình tổng hợp nano ZrO_2/Y_2O_3 sử dụng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với các quá trình nước tới hạn và siêu tới hạn, gọi tắt là phương pháp thủy nhiệt siêu tới hạn (Hình 1.9). Các tinh thể được điều chế bởi phản ứng của dung dịch $Zr(NO_3)_4$ hoặc $Zr(CH_3COO)_4$ trong dòng nước siêu tới hạn. Hỗn hợp muối zirconi và ytri được hòa tan trong nước khử ion với tỉ lệ mol Y từ 3-9%.



Hình 1.9. Sơ đồ hệ thống phản ứng dòng chảy siêu tới hạn [62]

V.S. Reddy Channu và cộng sự [63] đã tổng hợp ZrO_2 ở các pha sử dụng phương pháp hồi lưu và lưu biến. c-ZrO_2 được tổng hợp bằng cách trộn đều N-cetyl-N,N,N-trimetylamoni bromua (CTAB), xylen, $ZrOCl_2.8H_2O$ trong 2 giờ, tiếp tục thêm NaOH 5M đến pH bằng 9. Kết tủa trắng của $Zr_xO_y(OH)_z$ được hồi lưu ở 85°C trong 3 giờ, làm lạnh ở nhiệt độ phòng và khuấy mạnh trong 24 giờ. Kết tủa trắng được lọc và rửa bằng nước khử ion và etanol, sau đó sấy ở 100°C trong 18 giờ và nung ở 500°C trong 4 giờ. Hỗn hợp c-ZrO_2 và m-ZrO_2 được tổng hợp từ hỗn hợp $ZrOCl_2$, axit oxalic và hexanol. Mẫu được pha với một lượng nước thích hợp để tạo nên mẫu lưu biến, sau đó phản ứng ở 100°C trong 12 giờ, rửa sạch bằng nước, etanol và nung ở 500°C trong 4 giờ.

Jorge R. Casanova cùng cộng sự [64] đã nghiên cứu tổng hợp các hạt ZrO_2-2,8% Y_2O_3 bằng phương pháp đốt gel sử dụng nhiên liệu hữu cơ như anilin,

glycin, lysin và axit citric trong lò nung nhiệt độ từ 873 - 1173K. Kết quả thu được các hạt có kích thước tinh thể khác nhau từ 110 đến 255 Å.

Trong nghiên cứu của Palanisamy Manivasakan và cộng sự [65] cho rằng quặng zircon ở vùng Tamil Nadu, Ấn Độ có thể được nung chảy ở 600°C bằng cách trộn với NaOH để tạo thủy phân zircon, sau đó được xử lý thêm bằng HCl để tạo thành zirconi oxyclorua trước khi kết tủa. Đây là một quá trình ít tốn kém, do vậy nghiên cứu đã sử dụng HNO_3 để tạo thành zirconi nitrat có thể kết tủa và sử dụng máy nghiền bi để phá vỡ chất keo tụ để tổng hợp các hạt ZrO_2 có kích thước nano. Nghiên cứu đã tổng hợp được m-ZrO_2 có độ tinh khiết 97,6% và c-ZrO_2 có độ tinh khiết 92,5%. Giá trị pH của kết tủa là yếu tố ảnh hưởng chính tới pha và kích thước hạt của sản phẩm.

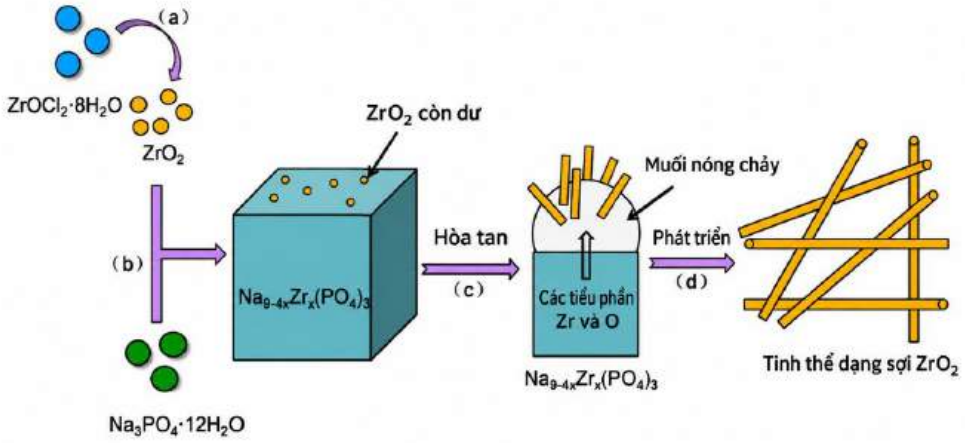
Wang và các đồng sự [66] đã tổng hợp ZrO_2 dạng thanh từ nguyên liệu $ZrOCl_2.8H_2O$ và muối Na_3PO_4 ở khoảng 900°C theo cơ chế phản ứng như sau:

$$ZrOCl_2.8H2O \longrightarrow ZrO_2 + 7H_2O + 2HCl \quad (1.11)$$

$$xZrO_2 + 3Na_3PO_4.12H_2O \longrightarrow Na_{9-4x}Zr_x(PO_4)_3 + 36H_2O \quad (1.12)$$

$$Na_{9-4x}Zr_x(PO_4)_3 \longrightarrow xZrO_2 + 3Na_3PO_4 \quad (1.13)$$

Sản phẩm là các thanh ZrO_2 thu được có đường kính 100 – 250 nm và chiều dài khoảng 4 – 6 µm, chủ yếu ở dạng tinh thể m-ZrO_2.



Hình 1.10. Sơ đồ tổng hợp ZrO_2 dạng thanh trong nghiên cứu của Wang và cộng sự [66]

Các nghiên cứu chế tạo vật liệu nano nói chung và vật liệu nano ZrO_2 nói riêng chủ yếu được tổng hợp từ các tiền chất có sẵn của zirconi như ZOC… trong khi các nghiên cứu một cách có hệ thống về quá trình phân giải tinh quặng, thu hồi chất thải, xử lý tạp chất và tinh chế từ nguồn tinh quặng zircon Việt Nam còn hạn chế.

1.4. Ứng dụng của vật liệu trên cơ sở ZrO_2

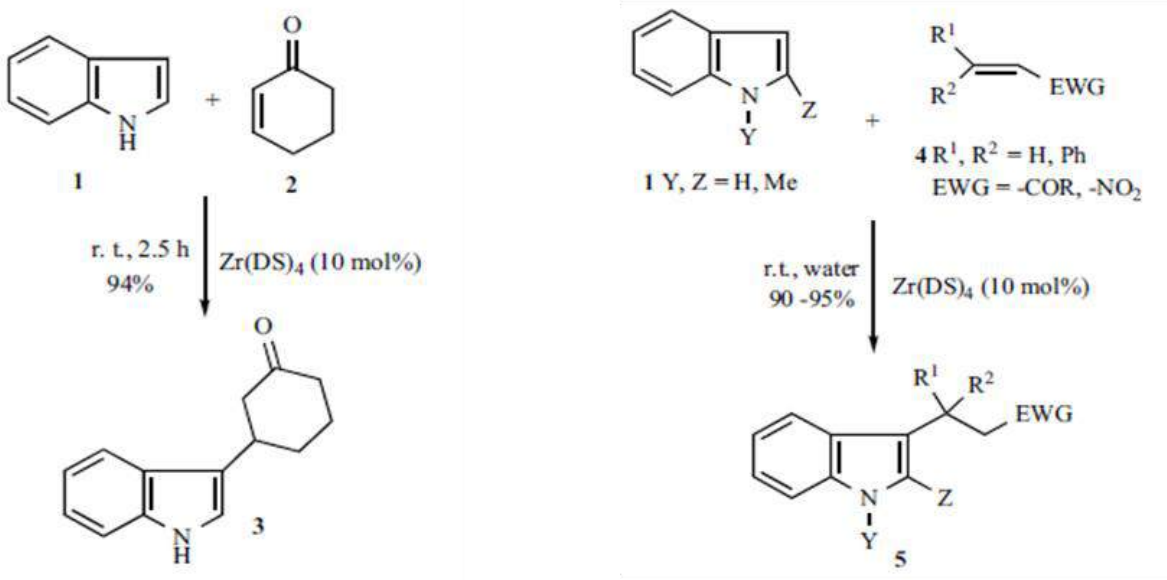
1.4.1. Một số ứng dụng của ZrO_2

Nhờ độ bền nhiệt, độ bền hóa học, tính chất axit–bazơ, khả năng oxy hóa–khử và khả năng điều chỉnh tính chất bề mặt, ZrO_2 được nghiên cứu rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Bên cạnh việc sử dụng trực tiếp, ZrO_2 còn được dùng làm chất mang hoặc thành phần của các hệ vật liệu hỗn hợp nhằm cải thiện hoạt tính, độ chọn lọc và độ ổn định. Ứng dụng của xúc tác trên cơ sở ZrO_2 trong một số lĩnh vực như sau.

1.4.1.1 Trong xúc tác hóa học và tổng hợp hữu cơ

Trong những năm gần đây, ZrO_2 đã thu hút được nhiều sự chú ý khi nó được ứng dụng như một chất xúc tác và hỗ trợ xúc tác đặc biệt là trong công nghệ dầu mỏ do tính chất lưỡng tính, tính oxy hóa-khử của nó [67], [68]. Zirconi oxit được ứng dụng làm xúc tác cho các phản ứng đồng phân hóa các ankan, anken [69], [70], epoxit, khử nước của các nhóm rượu [70], phân hủy nitơ oxit [71], các phản ứng khử chọn lọc citral thành geraniol và nerol [72]. Nó cũng được ứng dụng như một chất xúc tác quang học [73], các phản ứng như hydro hóa olefin, benzen [74], [75], [76], tổng hợp Fischer - Tropsch [77], sản xuất hydro từ metanol [78] và các nghiên cứu khác [79] cho thấy zirconi oxit là chất xúc tác và hỗ trợ xúc tác có độ chọn lọc cao.

Jafarpour và cộng sự [80] đã báo cáo về đặc tính xúc tác tuyệt vời của $Zr(DS)_4$ trong phản ứng liên hợp giữa indol (C_8H_7N) và cyclohexa-2-enol (Hình 1.11). Trong các dung môi được thử nghiệm, nước được cho là hiệu quả nhất cho sự phản ứng của hai chất. Phản ứng diễn ra chậm trong các dung môi hữu cơ như CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_3CN hay etanol. Với nồng độ thử nghiệm 10% mol của $Zr(DS)_4$ đã đem lại hiệu suất phản ứng tới 90-95% trong môi trường nước.



Hình 1.11. Phản ứng giữa indol và cyclohexa-2-enol trong nước sử dụng xúc tác $Zr(DS)_4$ [80]

Trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ, các hợp chất chứa zirconi đóng vai trò như một chất xúc tác cho các phản ứng hữu cơ như phản ứng Michael, phản ứng aldol, phản ứng Strecker, phản ứng đóng vòng, phản ứng khử,… Việc sử dụng các hợp chất của zirconi như $ZrCl_4$, $ZrOCl_2.8H_2O$, $Zr(SO_4)_2.4H_2O$, $Zr(HSO_4)_4$ đã cho phép phản ứng xảy ra dễ dàng hơn và tạo ra sản phẩm với hiệu suất và độ chọn lọc cao hơn [74].

1.4.1.2 Xử lý môi trường

Vật liệu hấp phụ trên cơ sở ZrO_2 cũng đã được quan tâm và nghiên cứu trong việc xử lý môi trường.

Mohammed Rafi Shaik và cộng sự [81] đã nghiên cứu phương pháp tổng hợp vật liệu nano bằng sóng siêu âm, là giải pháp đầy tiềm năng thay thế cho các phương pháp hóa học sử dụng hóa chất độc hại. Bằng cách này các tác giả đã thành công trong việc tổng hợp các hạt nano Au bám trên bề mặt của các hạt nano ZrO_2 và hình thành hệ xúc tác Au-ZrO_2. Đặc tính xúc tác của vật liệu Au-ZrO_2 đã được nghiên cứu để khử 4-nitrophenol thành 4-aminophenol, đây là một chất gây ô nhiễm thường có trong nước thải công nghiệp. Thông thường, 4-nitrophenol được khử bằng $NaBH_4$ dưới sự có mặt của các kim loại khác nhau như Pd, Pt, Ni, Ag hay Au làm chất xúc tác. Do đó, việc sử dụng hệ Au-ZrO_2 làm chất xúc tác đã thành công trong việc khử 4-nitrophenol thành 4-aminophenol và giảm thời gian phản ứng xuống rất ngắn (5-30 phút), hứa hẹn nhiều tiềm năng trong việc thử nghiệm Au-ZrO_2 là chất xúc tác cho các phản ứng hóa học khác.

Banhishikha Debnath và cộng sự [82] đã nghiên cứu khả năng hấp phụ kháng sinh tetracyclin trong nước thải y tế bởi các hạt nano zirconi oxit được tổng hợp bằng công nghệ vi sinh xanh. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ tuyệt vời tetracyclin của các nano zirconi theo mô hình Langmuir với dung lượng hấp phụ 526,32 mg/g, thời gian cân bằng 15 phút ở pH 6,0. Kết quả này cho thấy tính hiệu quả hấp phụ và ứng dụng thực tế của nano zirconi oxit trong xử lý tetracyclin trong nước thải.

1.4.1.3 Ứng dụng trong năng lượng, điện hóa

Ruddzani Sigwadi và cộng sự [83] đã tổng hợp và nghiên cứu đặc tính điện hóa của nano ZrO_2 ứng dụng cho pin nhiên liệu. Các hạt zirconi oxit được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa với kích thước 0,2928 nm và 0,2824 nm. Kích thước tinh thể nhỏ với các mạng tinh thể đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường độ dẫn proton, độ ổn định cơ học và hóa học. Các hạt nano ZrO_2 thu được hiệu suất điện hóa tốt, ổn định, dòng ion tốt trong các thử nghiệm điện hóa và hứa hẹn trong ứng dụng làm pin nhiên liệu.

1.4.1.4 Cảm biến và cảm biến sinh học

Sự tiến bộ trong công nghệ nano mang đến độ nhạy, sự ổn định và tiết kiệm chi phí cho các thiết bị cảm biến sinh học bằng cách sử dụng các hạt nano oxit kim loại. Trong đó không thể không kể đến nano ZrO_2 vì đặc tính lý hóa, độ trơ hóa học cao, không độc hại, dẫn nhiệt thấp và thế đẳng điện cao. Tuy nhiên, có một số hạn chế do các hạt nano dễ bị co cụm, độ dẫn điện thấp và thiếu vắng của các nhóm chức mong muốn làm giảm hiệu suất điện hóa và cảm biến. Pramod K. Gupta và các cộng sự [84] đã thành công chế tạo vật liệu nano ZrO_2 được gắn trên bề mặt chấm lượng tử graphen có diện tích bề mặt riêng lớn, độ dẫn điện và độ trơ hóa học cao, tính tương thích sinh học, không độc hại để làm vật liệu chế tạo cảm biến xác định ochratoxin-A trong cà phê.

1.4.1.5 Chuyển hóa năng lượng và nhiên liệu

Một hướng ứng dụng đáng chú ý của ZrO_2 là trong các quá trình chuyển hóa nguyên liệu thành nhiên liệu và hóa chất.

Ở một nghiên cứu khác, nhóm tác giả đến từ Đại học Công nghệ Freiberg và Viện IKTS, Đức [85] đã hướng tới mục tiêu là phát triển xúc tác dị thể mới để sản xuất nhiên liệu lỏng có nguồn gốc từ CO_2. Trong phản ứng hydro hóa CO_2 thành metanol có thể sản sinh ra H_2O và có thể ức chế các vị trí kim loại hoạt động của chất xúc tác. Do vậy, cần tìm các chất xúc tác có tính chọn lọc cao và bền với nước để tổng hợp metanol trực tiếp từ CO_2. $CuOZnAl_2O_3$ là chất xúc tác thường

được sử dụng để tổng hợp metanol từ hỗn hợp khí. Tuy nhiên, nước sinh ra làm mất đi hoạt tính xúc tác của nó và ZrO_2 là chất xúc tác hứa hẹn cho quá trình tổng hợp metanol vì độ bền nhiệt cao trong điều kiện oxy hóa - khử.

Katja Vasic và cộng sự [86] đã đánh giá tiềm năng của các xúc tác tâm axit trên cơ sở là các oxit kim loại cho phản ứng este hóa của các loại dầu thải, từ đó sản xuất ra dầu diesel sinh học, tiêu biểu là việc ứng dụng các hợp chất của zirconi oxit như $Zr(SO_4)_2.4H_2O$, SO_3H-ZrP… Một nghiên cứu khác tạo nên xúc tác dị thể giữa ZrO_2 và tro lá cây tre cũng đã được sử dụng để tổng hợp dầu diesel sinh học. Hay MgO-ZrO_2 được sử dụng như một chất xúc tác hỗ trợ cho quá trình tổng hợp dầu diesel từ tinh dầu của cây chà là, và nhiều nghiên cứu khác nữa cho thấy đặc tính xúc tác tuyệt vời của các hợp chất zirconi oxit trong tổng hợp dầu diesel sinh học.

1.4.2. Xúc tác trên cơ sở nano ZrO_2 trong sản xuất biodiesel

1.4.2.1 Tổng hợp biodiesel

Biodiesel là một nguồn năng lượng tái tạo, được sản xuất từ dầu thực vật hoặc mỡ động vật thông qua phản ứng trao đổi este (transester). Với nhu cầu giảm thiểu các tác động tiêu cực từ việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch và thay thế bằng các nguồn năng lượng sạch, biodiesel từ dầu thực vật đang trở thành một lựa chọn hấp dẫn do khả năng sinh trưởng nhanh và chứa hàm lượng lipid cao của nguyên liệu. Tuy nhiên, để quá trình sản xuất biodiesel trở nên hiệu quả và bền vững hơn, việc phát triển các xúc tác có hiệu suất cao là một yếu tố quan trọng.

Biodiesel là hỗn hợp các ankyl monoeste thu được từ quá trình chuyển hóa este dầu thực vật và mỡ động vật bao gồm các este axit béo mạch dài, có khả năng thay thế cho nhiên liệu diesel từ dầu mỏ [87]. Biodiesel được sản xuất từ những năm 1800, tại thời điểm đó người ta chuyển hóa dầu thực vật để thu glycerol làm xà phòng và thu được các phụ phẩm là metyl hoặc etyl este [88], [89], [90].

Quá trình chuyển hóa este là phản ứng phức tạp gồm ba bước chuyển đổi liên tiếp: Triglycerit chuyển hóa thành diglycerit, diglycerit chuyển hóa thành monoglycerit và sau đó monoglycerit sẽ chuyển hóa thành các este (biodiesel) và glycerol (phụ phẩm) [91]. Phản ứng chuyển hóa este được khái quát theo phản ứng sau:

$$\text{Triglycerit} + 3R'OH \rightleftharpoons 3RCOOR' + \text{glycerol} \qquad (1.14)$$

Trong đó, R biểu thị gốc hydrocacbon của axit béo; R′ là nhóm metyl hoặc etyl tương ứng với metanol hoặc etanol. Khi sử dụng etanol, quá trình được gọi là

ethanolysis và sản phẩm thu được là các etyl este của axit béo (fatty acid ethyl esters – FAEE).

Đối với nguyên liệu chứa axit béo tự do, biodiesel còn được tạo thành thông qua phản ứng este hóa giữa axit béo và ancol:

$$RCOOH + R'OH \rightleftharpoons RCOOR' + H_2O \qquad (1.15)$$

Khác với phản ứng trao đổi este, phản ứng este hóa tạo nước thay vì glycerol. Trong môi trường kiềm, axit béo tự do có thể phản ứng với bazơ tạo xà phòng, làm tiêu hao tác nhân bazơ và gây khó khăn cho quá trình phân tách sản phẩm. Nước cũng có thể thúc đẩy sự thủy phân triglycerit và este, làm tăng lượng axit béo tự do và các phản ứng phụ. Do đó, hàm lượng axit béo tự do và nước là những thông số cần được xem xét khi lựa chọn xúc tác và điều kiện phản ứng [92].

Đối với nguyên liệu có hàm lượng axit béo tự do cao, một hướng xử lý là este hóa bằng xúc tác axit trước, sau đó thực hiện phản ứng trao đổi este bằng xúc tác bazơ. Cách tiếp cận này cho phép giảm lượng axit béo tự do trước khi chuyển hóa triglycerit, nhưng làm tăng số công đoạn của quá trình. Đây là cơ sở để nghiên cứu các hệ xúc tác có tính chất bề mặt phù hợp với cả hai loại phản ứng, hướng tới đơn giản hóa quy trình tổng hợp biodiesel [93].

1.4.2.2 Xúc tác trong tổng hợp biodiesel trên cơ sở ZrO_2

Trong những năm gần đây, nano ZrO_2 đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi như một xúc tác trong quá trình este hóa để sản xuất biodiesel. ZrO_2 với cấu trúc vật liệu nano, có nhiều ưu điểm như diện tích bề mặt lớn, tính ổn định nhiệt cao và khả năng tái sử dụng hiệu quả, do đó nó là một lựa chọn lý tưởng cho xúc tác trong các quá trình hóa học.

Diện tích bề mặt của ZrO_2 không lớn hơn so với các oxit thường được sử dụng là chất mang xúc tác khác như SiO_2 hoặc Al_2O_3. Trong quá trình tổng hợp ZrO_2 từ hydroxit, diện tích bề mặt của ZrO_2 phụ thuộc vào nhiệt độ nung, nằm trong khoảng 40-100 m^2/g khi nung ở 600^oC. Diện tích bề mặt của ZrO_2 có thể cao hơn bằng cách thêm các chất hỗ trợ, hoặc phân tán trên các bề mặt có diện tích bề mặt lớn, tuy nhiên có thể làm thay đổi tính chất bề mặt của ZrO_2 thu được [94].

Bề mặt của các oxit kim loại sẽ thể hiện các tính chất axit, bazơ, oxy hóa hoặc khử, chúng đều thể hiện tính chất chính mạnh hơn các tính chất còn lại. Đặc tính đặc trưng của ZrO_2 là cả tính axit, tính bazơ đều xuất hiện trên bề mặt mặc

dù độ bền của chúng khá yếu, ngoài ra còn tồn tại cả tính oxy hóa và khử trên bề mặt của ZrO_2. Trong dung dịch có tính axit, bazơ bị trung hòa ngay nhưng cũng có thể tồn tại độc lập trên bề mặt. Do đó, các vị trí tâm axit và bazơ trên bề mặt của ZrO_2 có thể hoạt động độc lập hoặc phối hợp với nhau. Như vậy, ZrO_2 là oxit có cả hai đặc tính axit - bazơ trên bề mặt [94].

Các vật liệu nano ZrO_2 được gia cường bằng các kim loại chuyển tiếp như Cu, Ni, hoặc Fe giúp nâng cao khả năng xúc tác thông qua việc cải thiện tính cơ học và tính dẫn điện của vật liệu. Việc cải tiến cấu trúc và các tính chất của nano ZrO_2 có thể tạo ra các xúc tác đồng nhất, ổn định hơn, từ đó giúp tăng hiệu quả sản xuất biodiesel từ vi tảo [87].

Tác giả Rahman và các cộng sự [95] đã tiến hành tẩm ướt Bi_2O_3 trên bề mặt ZrO_2 sử dụng làm xúc tác nghiên cứu quá trình trao đổi este vi tảo thành biodiesel. Các yếu tố ảnh hưởng khác cũng đã được nghiên cứu như pH, tỉ lệ mol, thời gian, nhiệt độ, diện tích bề mặt, hiệu suất chuyển hóa thành metyl este đạt cao nhất 73,21%.

Nhiều nghiên cứu trên thế giới đã thực hiện tổng hợp xúc tác trên cơ sở zirconi nhằm ứng dụng trong quá trình tổng hợp biodiesel từ các nguồn nguyên liệu khác nhau. Mohammed Rafi Shaik và cộng sự đã tổng hợp hệ xúc tác Ni–ZrO_2 với hàm lượng Ni lần lượt là 10, 25 và 50% khối lượng bằng phương pháp thủy nhiệt và khảo sát hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa dầu ăn thải (waste cooking oil – WCO) thành biodiesel. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 180°C trong 8 giờ, với tỷ lệ mol metanol:dầu là 15:1 và hàm lượng xúc tác sử dụng là 10% khối lượng so với dầu. Trong điều kiện thích hợp, hiệu suất chuyển hóa đạt 90,5%. Xúc tác sau phản ứng được thu hồi và tái sử dụng trong 5 chu kỳ; kết quả cho thấy hoạt tính chỉ suy giảm nhẹ qua các chu kỳ, với hiệu suất chuyển hóa vẫn đạt khoảng 85% ở lần sử dụng thứ năm [96]. Kết quả này cho thấy hệ Ni–ZrO_2 có độ ổn định và khả năng tái sử dụng tương đối tốt. Tuy nhiên, điều kiện phản ứng còn tương đối khắc nghiệt, đặc biệt là nhiệt độ cao (180°C), thời gian phản ứng kéo dài (8 giờ) và lượng xúc tác sử dụng tương đối lớn (10% khối lượng), cho thấy vẫn còn dư địa để cải thiện hoạt tính xúc tác và nâng cao hiệu quả của quá trình tổng hợp biodiesel.

Do vậy, để tăng hoạt tính của xúc tác, ZrO_2 sunfat hóa được tổng hợp và sử dụng trong quá trình trao đổi este dầu đậu nành sản xuất biodiesel. Tác giả Camila [97] nghiên cứu tổng hợp xúc tác ZrO_2 sunfat hóa theo hai phương pháp, phương pháp không dung môi và phương pháp kết tủa. Phương pháp không dung môi trộn và nghiền cơ học hỗn hợp $ZrOCl_2.8H_2O$ và $(NH_4)_2SO_4$ theo tỉ lệ mol 1 : 6, hỗn

hợp được nung ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ. Phương pháp kết tủa sử dụng tác nhân NH_4OH kết tủa $ZrOCl_2.8H_2O$ đến pH = 8,5, sấy khô kết tủa thành dạng bột, ngâm tẩm trong 15 mL H_2SO_4 với mỗi gam bột, sấy hỗn hợp ở 100°C trong 24 giờ, sau đó nung ở 650°C trong 4 giờ. Xúc tác được sử dụng trong quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu đậu nành ở 120°C, thời gian tiến hành 1 giờ, khối lượng xúc tác chiếm 5% so với dầu, hiệu suất chuyển hóa cho phản ứng với xúc tác tổng hợp từ phương pháp kết tủa, phương pháp không dung môi và ZrO_2 thông thường lần lượt đạt 8,5%, 98,6% và 0%. Bên cạnh đó, xúc tác tổng hợp bằng phương pháp không dung môi được sử dụng trong phản ứng este hóa axit oleic và hỗn hợp dầu đậu nành – axit oleic (80% - 20%) cho ra kết quả khả quan khi hiệu suất phản ứng đạt >98%. Tuy nhiên, xúc tác ZrO_2 sunfat hóa cho thấy độ bền hoạt tính thấp khi hiệu suất chuyển hóa giảm nhanh chỉ còn 59% hiệu suất với lần phản ứng thứ 2 liên tiếp. Điều này cho thấy, bên cạnh việc nâng cao hoạt tính ban đầu, việc cải thiện độ bền và khả năng tái sử dụng của xúc tác trên cơ sở ZrO_2 vẫn là vấn đề cần tiếp tục được nghiên cứu.

Bên cạnh xúc tác với tâm kim loại và sunfat, xúc tác sử dụng đa oxit kim loại cũng xuất hiện trong nhiều nghiên cứu của nhiều tác giả, nhóm tác giả trên thế giới sử dụng cho phản ứng tổng hợp biodiesel từ dầu thực vật, những oxit kim loại kiềm thổ được sử dụng thường là SrO, CaO [98] hoặc MgO [99]. Trong các oxit kim loại kiềm thổ, hoạt tính của các oxit kim loại trong phản ứng tổng hợp biodiesel được sắp xếp theo thứ tự như sau MgO < CaO < SrO < BaO, với MgO có hoạt tính thấp nhất [100]. Tuy nhiên, CaO, BaO và SrO được biết là các oxit kim loại có tính bazơ cao và rất nhạy chỉ với một lượng nhỏ nước hay axit béo trong hỗn hợp phản ứng. Điều đó dẫn tới độ bền hoạt tính của chúng trong phản ứng tổng hợp biodiesel với nguyên liệu lẫn nước, axit béo hàm lượng cao giảm rất mạnh qua mỗi lần thu hồi và tái sử dụng. Bên cạnh đó, SrO và BaO được biết tới là có giá thành cao nên hạn chế trong việc áp dụng vào quy mô công nghiệp [98].

Trong khi đó, MgO dù được đánh giá là oxit kim loại có hoạt tính kém hơn so với các oxit khác trong cùng nhóm, nhưng MgO lại sở hữu độ bền hoạt tính lớn hơn. Trong nghiên cứu của Aboulbaba Eladeb [99], MgO được sử dụng trong tổng hợp biodiesel từ dầu ăn thải có hàm lượng axit béo tương đối cao. Trong nghiên cứu, MgO được tổng hợp bằng phương pháp nung $MgCO_3$ hoặc $Mg(OH)_2$ ở 400 – 800°C. Kết quả cho thấy xúc tác MgO cho hiệu suất chuyển hóa ~ 92%. Thu hồi và tái sử dụng xúc tác cho thấy hoạt tính giảm còn 89% cho đến lần tái sử dụng thứ 5.

1.4.2.3 Xúc tác hệ Mg-Zr trong tổng hợp biodiesel

Nhận thấy sử dụng đơn lẻ oxit kim loại kiềm thổ dẫn tới những hạn chế về độ bền xúc tác trong môi trường phản ứng và bảo quản, xúc tác sử dụng đa oxit kim loại được đưa ra với mong muốn kết hợp đặc tính của chúng lại, tạo thành xúc tác có hoạt tính cao hơn và độ bền tốt hơn. Với định hướng như vậy, xúc tác kết hợp các oxit kim loại đã được nghiên cứu rộng rãi trên thế giới, tiêu biểu là xúc tác perovskite, có công thức chung là ABX_3 với A là cation lớn (thường là Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}), B là cation nhỏ (thường là $Ti^{4+,}$ $Fe^{3+,}$ Mn^{3+}, Zr^{4+}), X thường là O^{2-} [101].

Trong nghiên cứu của Ayato Kawashima và cộng sự [102], xúc tác $CaZrO_3$ được tổng hợp bằng phương pháp nghiền trộn cơ học ZrO_2 và $CaCO_3$ trong cối nghiền với tỉ lệ mol 1:2 và nung trong không khí ở 900°C, tốc độ gia nhiệt 2°C/phút, sau đó tiếp tục nung ở 1050°C trong 4 giờ. Phản ứng trao đổi este được tiến hành với 10 g dầu hạt cải và 2,6 g metanol, 1 g xúc tác ở 60°C trong 10 giờ. Hiệu suất của quá trình đạt 88%. Trong cùng nghiên cứu, tác giả cho thấy đặc điểm chung của xúc tác perovskite có diện tích bề mặt riêng tương đối thấp, ví dụ như $CaTiO_3$ có diện tích bề mặt riêng là 4,9 m^2/g, $CaZrO_3$ là 1,8 m^2/g, $BaZrO_3$ là 3,3 m^2/g, $MgZrO_3$ là 7,4 m^2/g.

Potensa và cộng sự đã nghiên cứu các xúc tác zirconat perovskite có thành phần danh định $Sr_{(1-x)}K_xZrO_3$ trong phản ứng trao đổi este dầu đậu tương với etanol [103]. Việc thay thế một phần Sr bằng K làm tăng hoạt tính xúc tác; trong điều kiện thích hợp, hiệu suất trao đổi este đạt khoảng 98% ở nhiệt độ 120°C, thời gian phản ứng 9 giờ với lượng xúc tác bằng 15% khối lượng. Nghiên cứu còn cho thấy khả năng điều chỉnh hoạt tính của zirconat perovskite thông qua biến đổi thành phần cation, đồng thời mở rộng ứng dụng của nhóm vật liệu sang phản ứng ethanolysis.

Sree và cộng sự đã điều chế các xúc tác oxit hỗn hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với các tỷ lệ khối lượng Mg/Zr khác nhau và khảo sát phản ứng trao đổi este của dầu hướng dương, dầu đậu tương, dầu cám gạo và dầu Jatropha với metanol [104]. Vật liệu được đặc trưng bằng BET, XRD, XPS và giải hấp CO_2 theo chương trình nhiệt độ nhằm đánh giá mối liên hệ giữa tính chất hóa lý, tính bazơ và hoạt tính xúc tác. Trong các mẫu khảo sát, xúc tác có tỷ lệ khối lượng Mg:Zr bằng 2:1, mẫu MZ-2 thể hiện hoạt tính nổi bật ở cả nhiệt độ phòng và 65°C. Tại 65°C, mẫu MZ-2 xúc tác chuyển hóa triglycerit trong dầu hướng dương thành metyl este axit béo trong thời gian khoảng 30 phút. Các tác giả giải thích hoạt tính cao thông qua số lượng và độ mạnh của các tâm bazơ, trong đó tương tác giữa

ZrO_2 và MgO góp phần hình thành các tâm bazơ mạnh. Kết quả này cho thấy việc điều chỉnh tỷ lệ Mg/Zr là hướng quan trọng để cải thiện hoạt tính của hệ oxit hỗn hợp, đồng thời cung cấp cơ sở cho việc lựa chọn vật liệu Mg–Zr trong nghiên cứu xúc tác tổng hợp biodiesel.

Từ các kết quả nghiên cứu đã công bố có thể nhận thấy vật liệu perovskite là một trong những hệ xúc tác có tiềm năng ứng dụng trong quá trình tổng hợp biodiesel từ dầu thực vật. Trên cơ sở đó, luận án lựa chọn nghiên cứu tổng hợp vật liệu perovskite $MgZrO_3$ trên cơ sở Zr thu được trong quá trình chế biến quặng zircon Việt Nam, đồng thời bước đầu khảo sát đặc trưng xúc tác và đánh giá hoạt tính của vật liệu trong phản ứng tổng hợp biodiesel từ dầu dừa nhằm mở rộng khả năng ứng dụng của sản phẩm thu được, qua đó góp phần làm rõ tiềm năng sử dụng vật liệu trên cơ sở zirconi trong lĩnh vực xúc tác.

1.5. Nhận xét và định hướng

Từ các kết quả nghiên cứu đã công bố có thể nhận thấy tinh quặng zircon ($ZrSiO_4$) là nguồn nguyên liệu quan trọng để sản xuất zirconi oxit và các hợp chất của zirconi. Tuy nhiên, do $ZrSiO_4$ có cấu trúc tinh thể bền vững và độ bền hóa học cao, việc chuyển hóa trực tiếp zircon thành các hợp chất zirconi có khả năng phản ứng cao gặp nhiều khó khăn. Vì vậy, phân giải zircon là một trong những công đoạn quyết định hiệu quả của toàn bộ quá trình chế biến sâu quặng zircon.

Các công nghệ phân giải zircon đã được nghiên cứu tương đối đa dạng, bao gồm phân hủy nhiệt, clo hóa, nung chảy hoặc thiêu kết với kiềm, xử lý cơ–hóa học và các phương pháp thủy luyện. Trong đó, các phương pháp nung chảy hoặc thiêu kết với NaOH, Na_2CO_3 và các tác nhân kiềm khác có khả năng phá vỡ cấu trúc bền của $ZrSiO_4$ và chuyển Zr, Si sang các dạng zirconat và silicat có khả năng xử lý hóa học thuận lợi hơn. Tuy nhiên, các phương pháp này thường được thực hiện ở nhiệt độ tương đối cao, tiêu hao năng lượng lớn, ảnh hưởng tới môi trường và kéo theo yêu cầu về thiết bị cũng như các công đoạn xử lý sản phẩm sau phản ứng.

Công nghệ muối cận nóng chảy (Sub-Molten Salt – SMS) là một hướng tiếp cận có tiềm năng khắc phục một phần những hạn chế trên. Môi trường SMS sử dụng dung dịch kiềm có nồng độ cao, nằm trong vùng chuyển tiếp giữa dung dịch điện ly thông thường và muối nóng chảy, có nhiệt độ sôi cao và cho phép tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao trong điều kiện áp suất tương đối thấp. Khi nhiệt độ tăng, độ nhớt của môi trường giảm, qua đó cải thiện khả năng lưu động

và truyền khối giữa pha lỏng và pha rắn. Những đặc điểm này tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân giải cấu trúc bền trong môi trường kiềm đậm đặc.

Đối với zircon, các nghiên cứu trước đây đã chứng minh khả năng phân giải $ZrSiO_4$ bằng môi trường SMS. Những kết quả này khẳng định tính khả thi của việc sử dụng môi trường SMS để phá vỡ mạng tinh thể zircon, đồng thời cho thấy điều kiện phản ứng và bản chất tác nhân kiềm có ảnh hưởng đáng kể đến mức độ phân giải và dạng pha sản phẩm hình thành.

Tuy nhiên, các nghiên cứu phân giải tinh quặng zircon trong môi trường SMS chủ yếu tập trung sử dụng tác nhân NaOH trong khi các nghiên cứu có hệ thống về phân giải tinh quặng zircon trong môi trường SMS sử dụng KOH còn hạn chế, đặc biệt đối với tinh quặng Việt Nam. Các nghiên cứu tập trung nhiều vào công đoạn mấu chốt nhất là phản ứng phân giải quặng trong môi trường SMS trong khi công đoạn khác, như thu hồi NaOH (KOH), xử lý làm sạch tạp chất, cô đặc để hồi lưu hay tách và làm sạch phần chất rắn sau phân hủy nhằm thu nhận tiền chất zirconi có độ tinh khiết cao vẫn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ và hệ thống. Sau giai đoạn hòa tách và tách Si, việc lựa chọn dạng tiền chất và điều kiện chuyển hóa tiền chất thành ZrO_2 có ảnh hưởng trực tiếp đến đặc trưng của vật liệu thu được. Vì vậy, để hình thành một quy trình khép kín từ tinh quặng zircon đến ZrO_2, cần nghiên cứu không chỉ giai đoạn phân giải quặng mà cả các quá trình tạo, tinh chế và chuyển hóa các tiền chất zirconi trung gian.

Trên cơ sở đó, luận án lựa chọn đề tài: **"Nghiên cứu, điều chế ZrO_2 và $ZrOCl_2$ tinh khiết từ tinh quặng zircon Việt Nam và định hướng ứng dụng cho vật liệu xúc tác"** nhằm tập trung giải quyết chuỗi vấn đề từ nguyên liệu đến vật liệu và ứng dụng, gồm: phân giải tinh quặng zircon Việt Nam trong môi trường SMS; nghiên cứu quá trình hòa tách, tách Si và thu nhận các tiền chất zirconi; chuyển hóa các tiền chất để tổng hợp ZrO_2 có độ tinh khiết cao; xác định mối quan hệ giữa điều kiện tổng hợp với thành phần pha, kích thước tinh thể, hình thái và đặc trưng của sản phẩm; đồng thời bước đầu đánh giá tính chất xúc tác tổng hợp từ tiền chất thu được từ quá trình. Cách tiếp cận này hướng tới xây dựng cơ sở khoa học cho quá trình chế biến sâu tinh quặng zircon Việt Nam thành vật liệu ZrO_2 có giá trị gia tăng cao, đồng thời làm rõ khả năng ứng dụng của sản phẩm từ quy trình này trong lĩnh vực xúc tác.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, nguyên vật liệu, dụng cụ và thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Nguyên liệu tinh quặng zircon được cung cấp bởi Công ty TNHH Khoáng sản Đầu tư Hưng Thịnh, Bình Thuận, Việt Nam (hàm lượng công bố 64,7% ZrO_2)

Các hóa chất sử dụng cho các thực nghiệm trong phòng thí nghiệm là hóa chất tinh khiết phân tích, được cung cấp bởi các hãng Merck (Đức), Trung Quốc và Việt Nam, có thể sử dụng ngay mà không cần xử lý gì thêm.

Bảng 2.1. Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu thực nghiệm

STT	Tên hóa chất	Ghi chú
1	Tinh quặng zircon Bình Thuận	
2	Kali hydroxit, KOH 85%	Tinh khiết, Merck
3	Natri hydroxit, NaOH	Tinh khiết, Merck
4	Axit clohydric, HCl 37%	Tinh khiết, Merck
5	Amoni sunfat, $(NH_4)_2SO_4$	Tinh khiết, Merck
6	Amoni hydroxit, NH_4OH	Tinh khiết, Merck
7	Nước cất	Nước cất hai lần, hoặc nước khử ion
8	Magie clorua hexahidrat ($MgCl_2.6H_2O \geq$ 99,0%)	Sigma – Aldrich
9	Axit sunfuric, H_2SO_4	Tinh khiết, Merck
10	Tác nhân trợ lắng PEG 3500	Tinh khiết, Merck

2.1.2. Dụng cụ, thiết bị

- Dụng cụ: Cốc thủy tinh 50 mL; 100 mL; 250 mL; 1 L; 5 L; bộ lọc hút chân không vòng nước; giấy lọc; pipet; nhiệt kế; cối nghiền; cối mã não và các dụng cụ/vật tư phòng thí nghiệm khác.

- Thiết bị: Bếp khuấy và gia nhiệt; cân kỹ thuật; cân phân tích; thiết bị cô quay chân không; tủ sấy; lò nung; autoclave phòng thí nghiệm thể tích 1 L; các thiết bị phân tích và một số thiết bị phòng thí nghiệm khác.

2.2. Thu thập và lựa chọn mẫu tinh quặng

Để lựa chọn nguyên liệu cho nghiên cứu phân giải zircon, luận án khảo sát ba mẫu tinh quặng thương phẩm: TVU-Zr-000, sản phẩm zircon loại 1 của Công ty TNHH MTV Nhà máy Xỉ Titan Hưng Thịnh, có nguồn gốc từ cụm mỏ Bình

Thuận; Zr-HTN-BT, có nguồn gốc từ khu vực Hàm Thuận Nam, Bình Thuận; và Zr-BĐ có nguồn gốc từ các cụm mỏ ở Bình Định. Thông tin về thành phần hóa học và kích thước hạt do nhà sản xuất công bố.

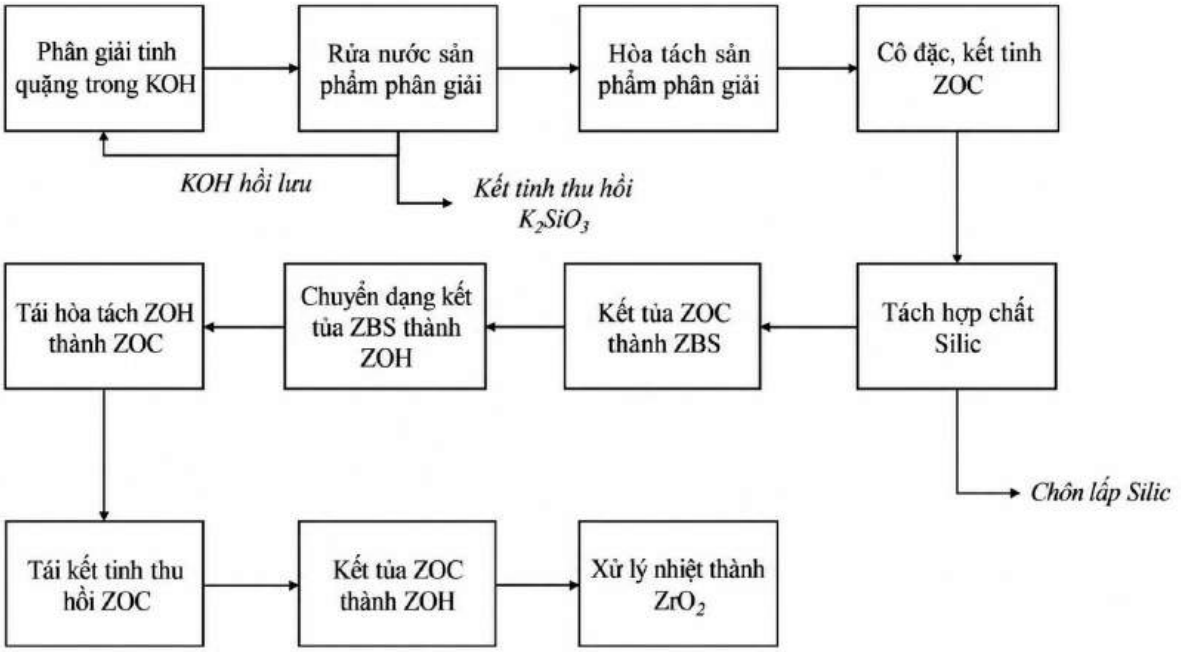
Thành phần pha tinh thể của các mẫu được xác định bằng nhiễu xạ tia X (XRD) để nhận diện zircon ($ZrSiO_4$) và các pha phụ. Phép phân tích huỳnh quang tia X (XRF) bán định lượng được dùng để khảo sát thành phần nguyên tố, với kết quả biểu thị dưới dạng hàm lượng oxit quy đổi. Hàm lượng ZrO_2, SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5 và tổng U + Th được xác định theo phương pháp chuẩn độ. Phân bố kích thước hạt được xác định bằng rây ở các kích thước khác nhau (45, 75, 100, 140, 200 và 315 µm). Kết quả của các phép phân tích này là cơ sở lựa chọn mẫu cho các thí nghiệm phân giải.

Trước khi sử dụng lô tinh quặng Hưng Thịnh cho các thí nghiệm tiếp theo, độ đồng nhất về thành phần hóa học của lô được kiểm tra trên một mẫu gộp và mười mẫu riêng. Mẫu gộp TL.00 được tạo bằng cách lấy một phần tinh quặng từ mỗi bao trong lô rồi trộn đều. Các mẫu riêng, ký hiệu MNL.1 đến MNL.10, được lấy từ mười bao chọn ngẫu nhiên. Hàm lượng ZrO_2, SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 và P_2O_5 của mẫu gộp và các mẫu riêng được xác định theo cùng phương pháp. Độ đồng nhất của lô được đánh giá qua mức dao động của từng chỉ tiêu giữa các mẫu riêng và mức độ phù hợp của kết quả mẫu gộp với các kết quả này.

2.3. Quy trình thực nghiệm chế biến tinh quặng zircon thành sản phẩm ZrO_2

Quy trình thực nghiệm chế biến tinh quặng zircon thành sản phẩm ZrO_2 được trình bày trong Hình 2.1, gồm các giai đoạn thực nghiệm chính sau:

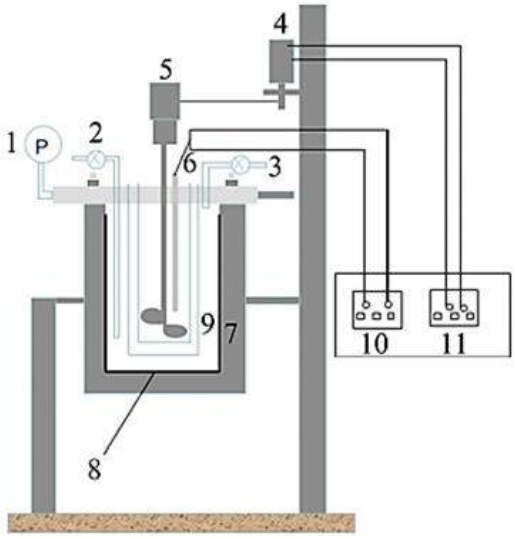
- Giai đoạn 1: Phân giải tinh quặng zircon bằng tác nhân kiềm theo phương pháp SMS;
- Giai đoạn 2: Rửa, hòa tách tinh quặng sau phân giải thành sản phẩm trung gian $ZrOCl_2$ (ZOC);
- Giai đoạn 3: Tinh chế, nâng cao độ sạch của sản phẩm trung gian ZOC;
- Giai đoạn 4: Thủy phân ZOC thành $ZrO(OH)_2$ (ZOH) và xử lý nhiệt ZOH tạo sản phẩm cuối ZrO_2.



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình chế biến tinh quặng zircon thành sản phẩm ZrO_2

2.3.1. Quy trình phân giải tinh quặng zircon bằng tác nhân kiềm theo phương pháp SMS

Thực nghiệm phân giải tinh quặng bằng SMS 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, điều khiển tốc độ khuấy và có làm mát bằng ruột gà. Phần bên trong thiết bị được mạ niken. Ngoài ra, hệ thiết bị còn có đồng hồ đo áp suất, van nạp, van xả đáy, mô tơ điện, nhiệt kế, hệ thống gia nhiệt, bộ điều khiển nhiệt độ, bộ điều khiển tốc độ khuấy. Sơ đồ nguyên lý của một thiết bị điển hình, loại 1 lít (đường kính trong ~ 9 cm, chiều cao ~16 cm) được trình bày trong Hình 2.2.



1 - Đồng hồ đo áp suất
2 - Van lấy mẫu;
3 - Van xả;
4 - Động cơ điện;
5 - Máy khuấy;
6 - Cặp nhiệt điện;
7 - Lò gia nhiệt;
8 - Autoclave;
9 - Ống làm mát;
10 - Bộ điều khiển nhiệt độ;
11 - Bộ điều khiển tốc độ khuấy

Hình 2.2. Mô hình nguyên lý hệ thiết bị phản ứng

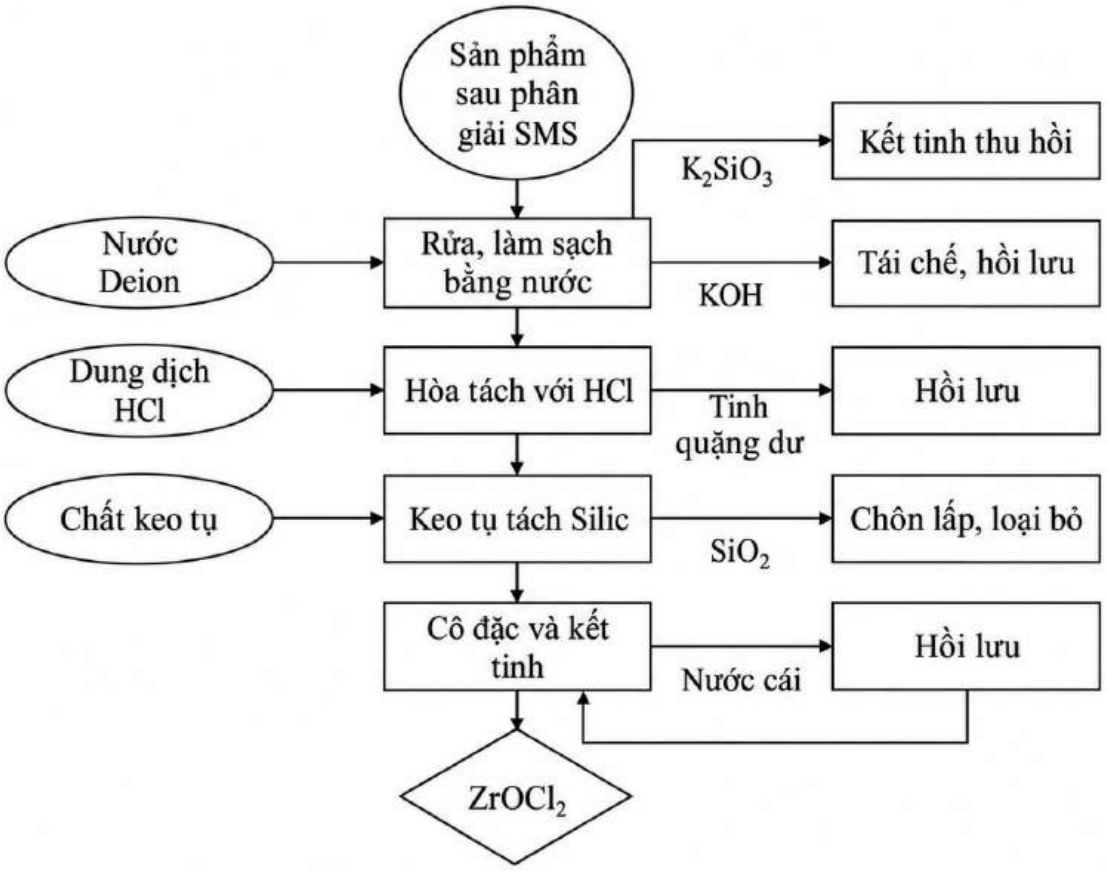
Thực nghiệm được tiến hành như sau:

- Lần lượt cho tinh quặng và KOH theo tỉ lệ khối lượng xác định vào thiết bị phản ứng, tổng khối lượng nguyên liệu 500 g. Bổ sung một lượng vừa đủ nước khử ion vào thiết bị phản ứng để tạo dung dịch KOH có nồng độ đầu vào nhất định.
- Đóng kín hệ thiết bị phản ứng, bật khuấy và gia nhiệt hệ ở các thông số vận hành xác định;
- Kết thúc phản ứng, làm nguội tới nhiệt độ khoảng 80 – 90°C, bổ sung nước khử ion vào hỗn hợp sau phản ứng, lọc rửa sản phẩm sau phân hủy SMS trên hệ thiết bị lọc hút chân không để phân riêng phần dịch lọc lỏng chứa kiềm, phần rắn chứa sản phẩm phân giải và một phần tinh quặng chưa phản ứng;
- Phần rắn được đưa vào dung dịch HCl theo tỉ lệ thể tích với khối lượng sản phẩm phân giải xác định và khuấy đến khi phần rắn không tan thêm.
- Tách phần chất rắn không tan trong dung dịch HCl bằng lọc hút chân không, rửa nước về pH = 7, sấy khô ở 105°C và được xác định khối lượng và thành phần bằng phương pháp XRD;
- Phần chất rắn không tan trong HCl chính là tinh quặng zircon chưa phản ứng. Hiệu suất phản ứng của quá trình phân giải tinh quặng được xác định theo công thức:

$$H_{SMS} = (1 - \frac{M_1}{M_0}).100 \qquad (2.1)$$

Trong đó:

- H_{SMS}: Hiệu suất của quá trình phân hủy tinh quặng zircon bằng SMS, %;
- M_1: Khối lượng tinh quặng sau phản ứng SMS, g;
- M_o: Khối lượng tinh quặng nguyên liệu, g.



Hình 2.3. Sơ đồ khối giai đoạn hòa tách sản phẩm phân giải tinh quặng, tạo sản phẩm trung gian ZOC

2.3.2. Quy trình hòa tách tinh quặng sau phân giải, tạo sản phẩm trung gian ZOC

Sau quá trình phân giải tinh quặng bằng tác nhân KOH theo phương pháp SMS, hỗn hợp sản phẩm được làm sạch, hòa tách bằng dung dịch HCl thu được sản phẩm trung gian $ZrOCl_2$ (ZOC). Ngoài ra, trong giai đoạn này còn tiến hành keo tụ, kết tinh và tách thành phần tạp chất silic khỏi sản phẩm trung gian. Quá trình hòa tách tinh quặng sau phân giải tạo sản phẩm ZOC trung gian được thực hiện với các bước như mô tả trong sơ đồ ở Hình 2.3.

2.3.2.1 Xử lý sản phẩm phân giải SMS

Sau khi kết thúc phản ứng SMS, làm nguội hỗn hợp đến nhiệt độ 80 – 90°C, bổ sung một lượng nước khử ion vừa đủ, có nhiệt độ 80 – 90°C, để có thể dễ dàng tháo hỗn hợp sản phẩm khỏi thiết bị phản ứng. Bổ sung thêm nước khử ion có nhiệt độ 80 – 90°C vào hỗn hợp sản phẩm, theo các tỷ lệ nhất định, 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 khử ion. Dịch lọc được thu hồi để cô đặc, kết tinh thu K_2SiO_3 và tái sử dụng KOH.

2.3.2.2 Thu hồi K_2SiO_3

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 bằng hệ cô quay chân không hoặc bốc hơi tuần hoàn đến khi đạt trạng thái bão hòa. Sau đó, dung dịch được làm nguội chậm về nhiệt độ phòng để tạo điều kiện kết tinh $K_2SiO_3.xH_2O$. Tinh thể K_2SiO_3 được tách bằng lọc hút chân không, rửa nhanh bằng một lượng nhỏ etanol hoặc dung môi hữu cơ có độ bay hơi cao nhằm loại tạp chất kiềm, rồi sấy ở 100–110°C để thu hồi sản phẩm rắn $K_2SiO_3.xH_2O$.

Hiệu suất kết tinh K_2SiO_3 được xác định theo phương pháp bảo toàn nguyên tố Si, theo công thức:

$$H_{K2SiO3} = \frac{Mol[Si]_{kt}}{Mol[Si]_{ban\ đầu}}. 100\ (\%) \qquad (2.2)$$

Trong đó:

- H_{K2SiO3}: Hiệu suất thu hồi K_2SiO_3, %;
- $Mol[Si]_{ban\ đầu}$: lượng mol Si có mặt trong dung dịch trước khi kết tinh, mol;
- $Mol[Si]_{kt}$: lượng mol Si thu được dưới dạng tinh thể $K_2SiO_3.xH_2O$, mol.

Dung dịch mẹ sau tách tinh thể vẫn chứa một phần KOH và K_2SiO_3 chưa kết tinh, sẽ được đưa sang công đoạn tái sử dụng KOH.

2.3.2.3 Xử lý KOH để tái sử dụng

Để kiểm soát thành phần dung dịch, tiến hành lấy mẫu và phân tích: hàm lượng KOH được xác định bằng phương pháp chuẩn độ axit–bazơ, còn hàm lượng Si (dưới dạng K_2SiO_3) được xác định bằng ICP-OES. Trên cơ sở đó, bổ sung thêm KOH rắn để đạt nồng độ yêu cầu cho phản ứng SMS. Dung dịch mẹ sau khi tách tinh thể K_2SiO_3 vẫn chứa một phần KOH và K_2SiO_3 chưa kết tinh; trong đó, KOH được thu hồi và tái sử dụng, còn K_2SiO_3 hòa tan được xem là thành phần tuần hoàn, có mặt trong các chu trình tiếp theo. Việc duy trì một lượng K_2SiO_3 hòa tan trong dung dịch không ảnh hưởng đến cân bằng vật chất chung, vì chúng chỉ chuyển dịch giữa các chu trình mà không bị thất thoát ra ngoài hệ.

Cách làm này cho phép tận dụng tối đa hóa chất, đồng thời giảm thiểu phát sinh nước thải kiềm, nhờ đó nâng cao hiệu quả kinh tế và thân thiện môi trường cho toàn quy trình.

2.3.2.4 Hòa tách sản phẩm bằng HCl

Phần bánh lọc thu được sau công đoạn xử lý sản phẩm phân giải SMS 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 khỏi dung dịch. Về cơ bản, sản phẩm phân giải của tinh quặng zircon hòa tan hoàn toàn trong HCl; phần chất rắn không tan còn lại chủ yếu là tinh quặng zircon chưa phản ứng. Do đó, hiệu suất hòa tách bằng HCl được xem như hiệu suất phân giải, và được tính theo công thức:

$$H_{\text{hòa tách 1}} = (1 - \frac{M_1}{M_2}).100\ (\%) \qquad (2.3)$$

Trong đó:

- $H_{\text{hòa tách 1}}$: Hiệu suất hòa tách sản phẩm phân giải bằng HCl, %;
- M_1: Khối lượng phần chất rắn còn lại sau hòa tách, g;
- M_2: Khối lượng nguyên liệu rắn đưa vào hòa tách, g.

2.3.2.5 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 $ZrOCl_2$.

Hiệu suất keo tụ tách SiO_2 được xác định theo công thức:

$$H_{\text{keo tụ SiO2}} = \frac{m_{kt}}{m_{sr}}.\ 100\ (\%) \qquad (2.4)$$

Trong đó:

- $H_{\text{keo tụ SiO2}}$: Hiệu suất keo tụ, tách SiO_2, %;
- M_{kt}: Khối lượng SiO_2 được tách ra, g;
- M_{sr}: Khối lượng SiO_2 có trong dung dịch trước khi keo tụ (cũng chính là phần SiO_2 còn lại sau khi đã tách K_2SiO_3 ở giai đoạn rửa bằng nước), g.

Cách xác định các đại lượng:

M_{kt}: phần hạt keo tách ra sau lọc được rửa đến pH ~ 7, sấy khô ở 60°C đến khối lượng không đổi (≥ 12 giờ), cân, sau đó nung ở 400°C trong 5 giờ (dưới dòng

không khí 100 mL/phút) để loại hoàn toàn PEG, cân lại và ghi nhận khối lượng SiO_2 thuần.

M_{sr}: được tính từ hàm lượng Si trong phần rắn thu được sau giai đoạn rửa sản phẩm phân giải bằng nước.

2.3.2.6 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 1 L). Sau khi cô đặc, dung dịch được làm nguội để tiến hành kết tinh, thu tinh thể $ZrOCl_2.8H_2O$ bằng phương pháp lọc hút chân không. Tinh thể được sấy ở 70°C trong 12–15 giờ, thu sản phẩm $ZrOCl_2.8H_2O$.

- Nồng độ ZrO_2 quy đổi trong dịch được tính theo lượng tinh quặng zircon đã tham gia phản ứng phân giải SMS với KOH:

Khối lượng ZrO_2 quy đổi = [Khối lượng tinh quặng zircon ban đầu, g] x 65,02% x [Hiệu suất phân giải tinh quặng, %]

Để thuận lợi xác định điểm kết tinh phù hợp, nồng độ ZrO_2 theo quy đổi trong dung dịch sẽ được xác định với công thức:

$$\text{Nồng độ } ZrO_2 \text{ theo quy đổi} = \frac{\text{Khối lượng ZrO2 quy đổi ,g}}{\text{Thể tích dung dịch hòa tách ,mL}}$$

- Mẫu sản phẩm được đặc trưng bằng các phương pháp XRD và XRF để xác định cấu trúc và thành phần. Hiệu suất kết tinh được xác định theo nguyên tắc bảo toàn nguyên tố, lấy zirconi (Zr) làm nguyên tố tham chiếu, theo công thức sau:

$$H_{ZOC1} = \frac{Mol_{[Zr]\text{kết } tinh}}{Mol_{[Zr]\text{ ban đầu}}} \text{ x } 100\% \qquad (2.5)$$

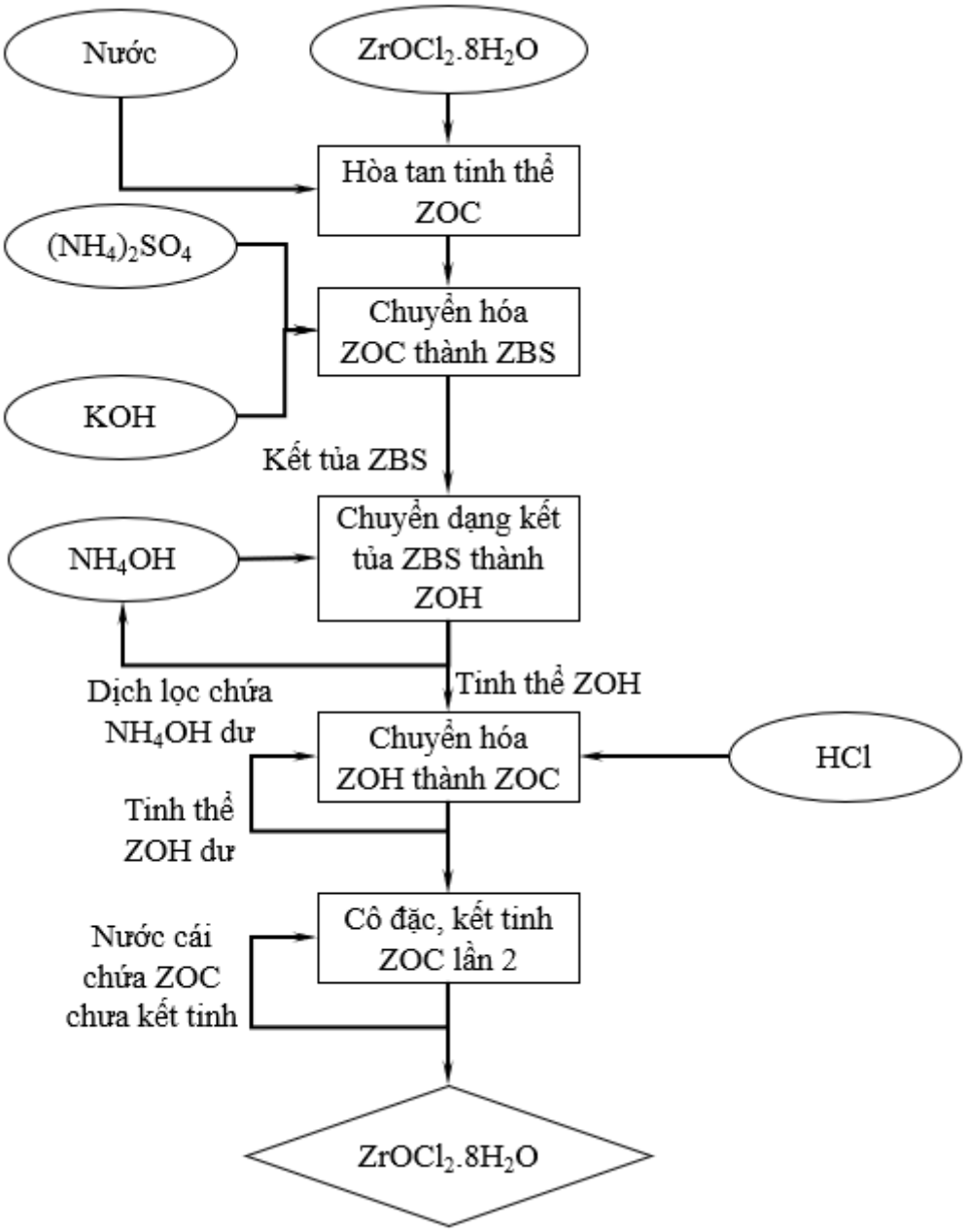
Trong đó:

- H_{ZOC1}: Hiệu suất của quá trình kết tinh, thu hồi ZOC tinh thể lần 1, %;
- $Mol_{[Zr]\text{ ban đầu}}$: lượng mol Zr ban đầu đưa vào hòa tách, tính theo lượng $ZrSiO_4$ trong nguyên liệu ban đầu được phân giải, mol;
- $Mol_{[Zr]\text{ kết tinh}}$: lượng mol Zr trong tinh thể $ZrOCl_2.8H_2O$ thu hồi được, mol.

Lưu ý rằng, dung dịch mẹ sau khi lọc tách tinh thể không bị loại bỏ mà được tái sử dụng cho các lần kết tinh tiếp theo. Vì vậy, tổng hiệu suất thu hồi tinh thể sau nhiều chu kỳ (n lần kết tinh) sẽ tiến tới xấp xỉ 100%, mặc dù hiệu suất thu hồi ở từng chu kỳ có thể khác nhau.

2.3.3. Tinh chế $ZrOCl_2$

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. Quá trình tinh chế ZOC quy mô phòng thí nghiệm được tiến hành theo các công đoạn và bước làm chính như mô tả trong Hình 2.4.



Hình 2.4. Quy trình tinh chế sản phẩm trung gian ZOC

Công đoạn hòa tan tinh thể ZOC trong nước:

- Bước 1: Bổ sung nước vào tinh thể ZOC dạng rắn theo tỉ lệ rắn lỏng xác định, khuấy đều trong khoảng thời gian cần thiết đến khi tan hoàn toàn;
- Bước 2: Lọc dung dịch thu được ở bước 1 trên hệ lọc hút chân không với

giấy lọc kích thước lỗ 0,45 µm tách tạp chất không tan thu hồi dung dịch ZOC.

Công đoạn chuyển hóa ZOC thành kết tủa ZBS ($Zr_5O_8(SO_4)_2.15H_2O$- zirconi sunfat bazơ):

- Bước 3: Bổ sung tác nhân tạo kết tủa $(NH_4)_2SO_4$ dạng rắn theo tỷ lệ xác định vào dung dịch ZOC thu hồi ở bước 2, đồng thời nhỏ từ từ dung dịch KOH 30% vào môi trường phản ứng. Quá trình phản ứng diễn ra ở nhiệt độ xác định, khuấy trộn đồng đều với tốc độ 100 vòng/phút. Kết thúc phản ứng khi lượng kết tủa đạt bão hòa;
- Bước 4: Lọc rửa sản phẩm rắn thu được sau phản ứng nhiều lần bằng nước cất tới khi pH dịch lọc = 7 và hết hoàn toàn ion SO_4^{2-} (kiểm tra bằng $BaCl_2$). Sấy khô sản phẩm rắn ở 80°C trong 12 giờ. Hiệu suất của quá trình kết tủa sẽ được xác định bằng lượng kết tủa thu được thực tế so với lý thuyết, theo công thức sau:

$$H_{ch\ ZBS} = m_{ZBStt}.100/m_{ZBSlt}\ (\%) \qquad (2.6)$$

Trong đó:

- $H_{ch\ ZBS}$: Hiệu suất chuyển hóa từ ZOC sang dạng ZBS kết tủa, %;
- m_{ZBStt}: Khối lượng thực tế ZBS thu được sau phản ứng, g;
- $m_{ZBSlt:}$ Khối lượng ZBS kết tủa thu được theo tính toán lý thuyết, g.

Lượng kết tủa ZBS lý thuyết được xác định theo lượng ZOC tham gia phản ứng. Theo đó, $m_{ZBSlt} = m_{ZOC}\times1045/(322\times5)$ (g), với khối lượng mol phân tử của $ZrOCl_2.8H_2O$ và $Zr_5O_8(SO_4)_2.15H_2O$ lần lượt là 322 g/mol và 1.045 g/mol, 5 là tỷ lệ phản ứng giữa ZOC và ZBS, m_{ZOC} là khối lượng ZOC sử dụng, g.

Công đoạn chuyển dạng kết tủa từ ZBS sang ZOH ($ZrO(OH)_2$):

- Bước 5: Phân tán ZBS trong nước theo tỉ lệ xác định để được hỗn hợp đồng nhất;
- Bước 6: Bổ sung một lượng xác định tác nhân chuyển dạng dung dịch NH_4OH 10% vào huyền phù thu được ở bước 5. Tiến hành khuấy trộn đồng đều với tốc độ 200 vòng/phút trong suốt thời gian phản ứng.
- Bước 7: Thu hồi dịch phản ứng và kết tủa SO_4^{2-} được giải phóng trong quá trình phản ứng bằng $BaCl_2$, thay đổi các thông số phản ứng và thử đến khi lượng SO_4^{2-} trong dung dịch không đổi. Hiệu suất của quá trình phản ứng sẽ được tính theo số mol SO_4^{2-} thực tế và lý thuyết.

$$H_{\text{kết tủa ZBS}} = \left(\frac{Mol_{SO4\ 2-\text{thực tế thu được}}}{Mol_{SO4\ 2-\text{theo lý thuyết}}}\right).100\ (\%) \quad (2.7)$$

Trong đó:

- $H_{\text{kết tủa ZBS}}$: Hiệu suất của quá trình kết tủa ZBS;
- $Mol_{\text{SO4 2- thực tế thu được}}$: Lượng mol SO_4^{2-} thực tế thu được, mol;
- $Mol_{\text{SO4 2- theo lý thuyết}}$: Lượng mol SO_4^{2-} theo tính toán lý thuyết, mol.

Công đoạn chuyển hóa ZOH thành ZOC:

- Bước 8: Hòa tan kết tủa ZOH trong dung dịch HCl có thể tích và nồng độ xác định. Quá trình hòa tan diễn ra với tốc độ khuấy trộn 100 vòng/phút. Kết thúc phản ứng khi lượng kết tủa hòa tan tới bão hòa;
- Bước 9: Lọc tách lỏng rắn, phần chất rắn thu lại được rửa sạch bằng nước cất và sấy ở 105°C, cân xác định khối lượng. Hiệu suất của quá trình hòa tách ZOH thành ZOC được tính theo công thức:

$$H_{\text{hòa tách 2}} = \left(1 - \frac{M_1}{M_2}\right).100\ (\%) \quad (2.8)$$

Trong đó:

- $H_{\text{hòa tách 2}}$: Hiệu suất của quá trình hòa tách ZOH bằng HCl, %;
- M_1: Khối lượng phần chất rắn còn lại sau hòa tách với HCl, g;
- M_2: Khối lượng nguyên liệu rắn sử dụng trong quá trình hòa tách với HCl, g.

Công đoạn kết tinh, thu hồi tinh thể ZOC lần 2:

- Bước 10: Cô đặc dịch lọc thu được tại bước 8 trên thiết bị cô quay chân không tại 80°C, tốc độ quay 200 vòng/phút về thể tích xác định;
- Bước 11: Để nguội dịch cô đặc về nhiệt độ thường và tiến hành già hóa, kết tinh ZOC tinh thể;
- Bước 12: Thu hồi tinh thể ZOC bằng thiết bị lọc hút chân không, tráng nhanh tinh thể bằng HCl 36,5%;
- Bước 13: Sấy khô phần chất rắn thu được tại 80°C trong 12 giờ. Hiệu suất kết tinh ZOC lần 2 được tính theo công thức:

$$H_{\text{kết tinh 2}} = \frac{m_{ZOC\ thu\ hồi\ sau\ kết\ tinh\ lần\ 2}}{m_{ZOC\ hòa\ tan\ trong\ nước}}.100\% \quad (2.9)$$

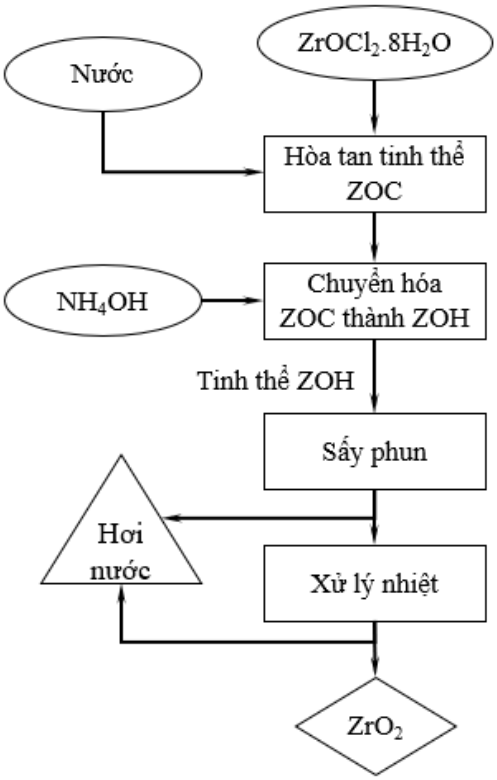
Trong đó:

- $H_{\text{kết tinh 2}}$: Hiệu suất quá trình kết tinh ZOC lần 2, %;
- $m_{\text{ZOC thu hồi sau kết tinh lần 2}}$: Khối lượng ZOC thu hồi sau khi kết tinh, g;

- $m_{ZOC\ hòa\ tan\ trong\ nước}$: Khối lượng ZOC hòa tan trong nước (trong công đoạn hòa tan $ZrOCl_2$ vào nước sau khi kết tinh lần 1), g.

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

Trên nền các thực nghiệm cơ sở và tham khảo tài liệu, nghiên cứu không sử dụng quá trình chuyển hóa trực tiếp ZOC thành ZrO_2 mà thông qua giai đoạn trung gian tạo ZOH nhằm thu được sản phẩm ZrO_2 chất lượng cao và không phát thải khí thải độc hại trong quá trình xử lý nhiệt. Theo đó, thực nghiệm giai đoạn chuyển hóa ZOC thành ZOH và xử lý nhiệt ZOH tạo sản phẩm ZrO_2 gồm các công đoạn và bước thực hiện chính được trình bày trong Hình 2.5.



Hình 2.5. Quy trình thực nghiệm 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. Phần chất rắn được rửa sạch

với nước cất tới pH dịch lọc ~ 7 rồi sấy khô ở 80°C trong 12 giờ. Hiệu suất của quá trình chuyển hóa ZOC thành ZOH được xác định theo công thức:

$$H_{kt\ ZOH} = \frac{m_{ZOHtt}}{m_{ZOHlt}} . 100\ (\%) \qquad (2.10)$$

Trong đó:

- $H_{kt\ ZOH}$: Hiệu suất kết tủa ZOC thành ZOH, %;
- m_{ZOHtt}: Khối lượng kết tủa ZOH tạo thành trong thực nghiệm, g;
- m_{ZOHlt}: Khối lượng kết tủa ZOH tạo thành theo tính toán lý thuyết, g.

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.

Để tính toán hiệu suất thu sản phẩm của quá trình nung, tất cả khối lượng nguyên liệu và sản phẩm được báo cáo trên cơ sở khối lượng quy khô (dry-basis). Trước khi cân, mẫu $ZrO(OH)_2$ được sấy đến khối lượng không đổi (70–80°C, 12 h) và % ẩm mẫu được kiểm tra bằng phương pháp cân trước-sau sấy; giá trị % ẩm trung bình của các mẻ sau sấy để quy khô cần nhỏ hơn 0,5%. Việc chuẩn hoá khối lượng (bằng cách quy khô) đảm bảo so sánh chính xác với tỉ lệ khối lượng lý thuyết $ZrO_2/ZrO(OH)_2$ = 0,87 ($M_{ZrO2} : M_{ZrO(OH)2}$ = 123,224 : 141,240 ≈ 0,87).

Xác định khối lượng sản phẩm để tính toán hiệu suất thu hồi ZrO_2 của toàn quá trình.

$$H_{thu\ hồi\ ZrO2} = \frac{m_{ZrO2\ thu\ được\ cuối\ cùng}}{m_{ZrSiO4\ nguyên\ liệu\ ban\ đầu} \cdot [Hàm\ lượng\ ZrO_2]} .100(\%) \qquad (2.11)$$

Trong đó:

- $H_{thu\ hồi\ ZrO2}$: Hiệu suất ZrO_2 tạo thành, %;
- $M_{ZrO2\ thu\ được\ cuối\ cùng}$: Khối lượng ZrO_2 tạo thành trong thực nghiệm, g;
- $m_{ZrSiO4\ nguyên\ liệu\ ban\ đầu}$: Khối lượng ZrO_2 tạo thành theo tính toán lý thuyết, g;
- Hàm lượng ZrO_2: Hàm lượng ZrO_2 trong $ZrSiO_4$ nguyên liệu ban đầu, %.

Trích sản phẩm để phân tích, đặc trưng các tính chất, chỉ tiêu kỹ thuật.

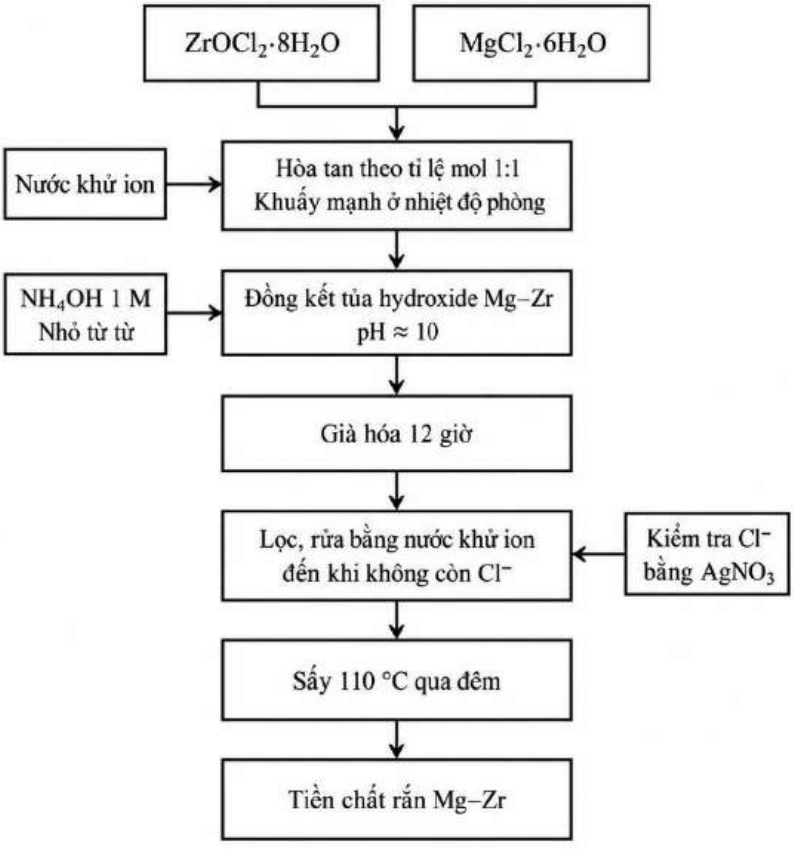
2.4. Tổng hợp xúc tác và đánh giá sơ bộ hoạt tính xúc tác Mg-Zr từ tiền chất zirconi thu được từ tinh quặng zircon Việt Nam

2.4.1. Tổng hợp xúc tác

Để bước đầu đánh giá khả năng ứng dụng của sản phẩm zirconi điều chế từ tinh quặng zircon Việt Nam, $ZrOCl_2.8H_2O$ (ZOC) thu được từ quy trình nghiên cứu của luận án được sử dụng làm tiền chất để tổng hợp vật liệu xúc tác trên cơ sở Mg–Zr. Cụ thể như sau:

- $MgCl_2.6H_2O$ 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.



Hình 2.6. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp xúc tác $MgZrO_3$

- Tiền chất sau sấy được nung trong môi trường không khí ở nhiệt độ 1000°C. 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.

2.4.2. Đánh giá sơ bộ hoạt tính xúc tác

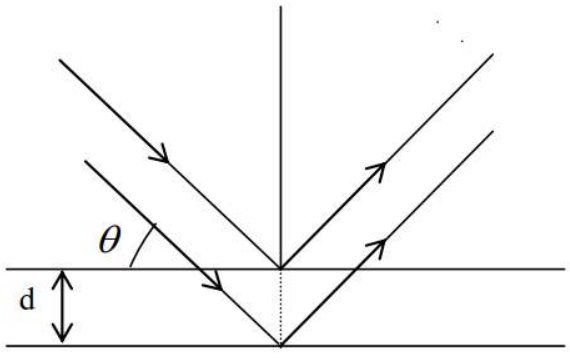
Hoạt tính của xúc tác được đánh giá sơ bộ thông qua phản ứng ethanolysis dầu dừa tinh luyện. Phản ứng được tiến hành trong thiết bị phản ứng gián đoạn bằng thép không gỉ, sử dụng etanol làm tác nhân phản ứng, tỷ lệ mol etanol/nguyên liệu là 40:1, hàm lượng xúc tác bằng 10% khối lượng nguyên liệu, tốc 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 ghép khối phổ GC-MS (thiết bị Agilent 7890B-5977A, thông số cột: HP-5 MS 30m × 0,25mm × 0,25μm).

2.5. Phân tích, đặc trưng tính chất của vật liệu

2.5.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Trong cấu tạo tinh thể, các nguyên tử hay ion được sắp xếp, phân bố trong không gian theo trật tự nhất định tạo nên mạng tinh thể. Khi chiếu chùm tia X tới bề mặt và vào sâu bên trong mạng tinh thể, các nguyên tử hay ion bị kích thích bởi chùm tia X sẽ thành các tâm phát ra các tia phản xạ. Các sóng tán xạ giao thoa với nhau và tạo thành cực đại nhiễu xạ theo những phương xác định khi thỏa mãn điều kiện Bragg [105].



Hình 2.7. Sơ đồ tia tới và tia phản xạ trên mạng tinh thể [105]

Mối quan hệ giữa khoảng cách hai mặt song song, góc giữa mặt phản xạ với chùm tia X và bước sóng được biểu diễn qua phương trình Vulf-Bragg.

$$2d.\sin\theta=n\lambda$$

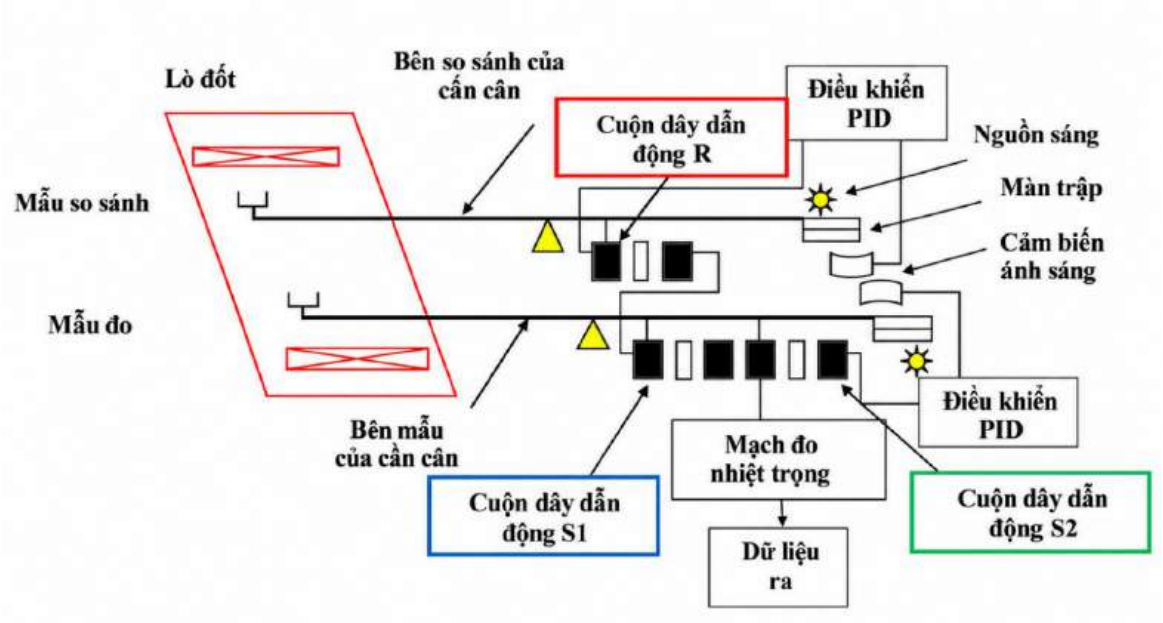
Phương trình Vulf-Bragg là cơ sở nghiên cứu cấu trúc tinh thể. Căn cứ vào cực đại nhiễu xạ trên giản đồ (giá trị 2θ) có thể suy ra d theo công thức. Ứng với mỗi hệ kết tinh cụ thể sẽ cho một bộ các giá trị d phản xạ ở các góc quét xác định. Phương pháp này được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu.

Nhiễu xạ tia X được đo trên thiết bị D8 Advance (Bruker) tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Lọc, Hóa dầu; Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội và Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5.2. Phân tích nhiệt (TG-DTA)

Phương pháp phân tích nhiệt dựa trên việc theo dõi sự thay đổi các tính chất của mẫu trong một chương trình nhiệt độ được kiểm soát. Khi gia nhiệt, mẫu có thể trải qua các biến đổi hóa học hoặc hóa lý, kèm theo sự thay đổi khối lượng và các hiệu ứng thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt. Tất cả các hiệu ứng trên được xác định và ghi trên giản đồ. Kết quả ghi trên giản đồ nhiệt giúp nhận diện và giải thích sự biến đổi của mẫu theo nhiệt độ [106].

Ba dạng phổ biến trong phân tích nhiệt là phân tích nhiệt trọng lượng TGA (theo dõi sự thay đổi khối lượng của mẫu theo thời gian hoặc nhiệt độ), phân tích nhiệt vi sai DTA (ghi nhận sự chênh lệch nhiệt độ giữa mẫu so sánh với mẫu nghiên cứu theo nhiệt độ hoặc thời gian), phân tích nhiệt lượng quét vi sai DSC (ghi nhận sự biến thiên dòng nhiệt của mẫu theo nhiệt độ hoặc thời gian).

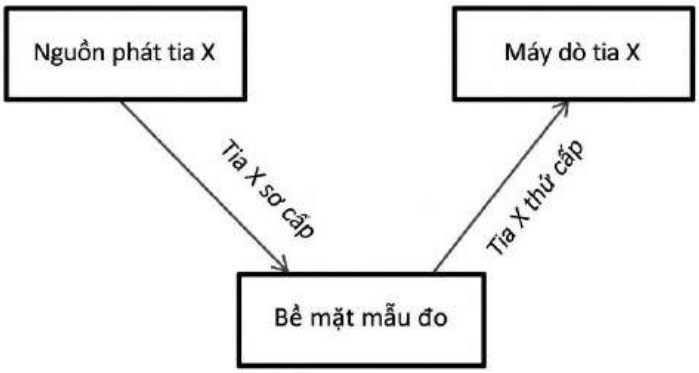


Hình 2.8. Nguyên lý hoạt động thiết bị phân tích nhiệt trọng vi sai [106]

Phân tích nhiệt trọng lượng và nhiệt vi sai TG-DTA được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Lọc, Hóa dầu và Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.5.3. Huỳnh quang tia X (X-ray fluorescence - XRF)

Phương pháp huỳnh quang tia X (X-ray fluorescence – XRF) là phương pháp phân tích nguyên tố dựa trên việc ghi nhận bức xạ tia X đặc trưng phát ra từ mẫu khi được kích thích bằng chùm tia X sơ cấp. Khi tia X có năng lượng đủ lớn chiếu vào mẫu, electron ở các lớp vỏ bên trong của nguyên tử có thể bị bật ra, tạo nên trạng thái không bền. Electron từ lớp năng lượng cao hơn sau đó chuyển xuống lấp đầy vị trí trống và phát ra bức xạ tia X huỳnh quang có năng lượng đặc trưng cho nguyên tố tương ứng [107].



Hình 2.9. Nguyên lý hoạt động của thiết bị XRF

Các bức xạ huỳnh quang phát ra được thu nhận và phân tích để xác định thành phần nguyên tố của mẫu. Vị trí các vạch phổ đặc trưng cho từng nguyên tố được sử dụng cho phân tích định tính, trong khi cường độ của các vạch phổ có liên quan đến hàm lượng của nguyên tố và là cơ sở cho phân tích định lượng.

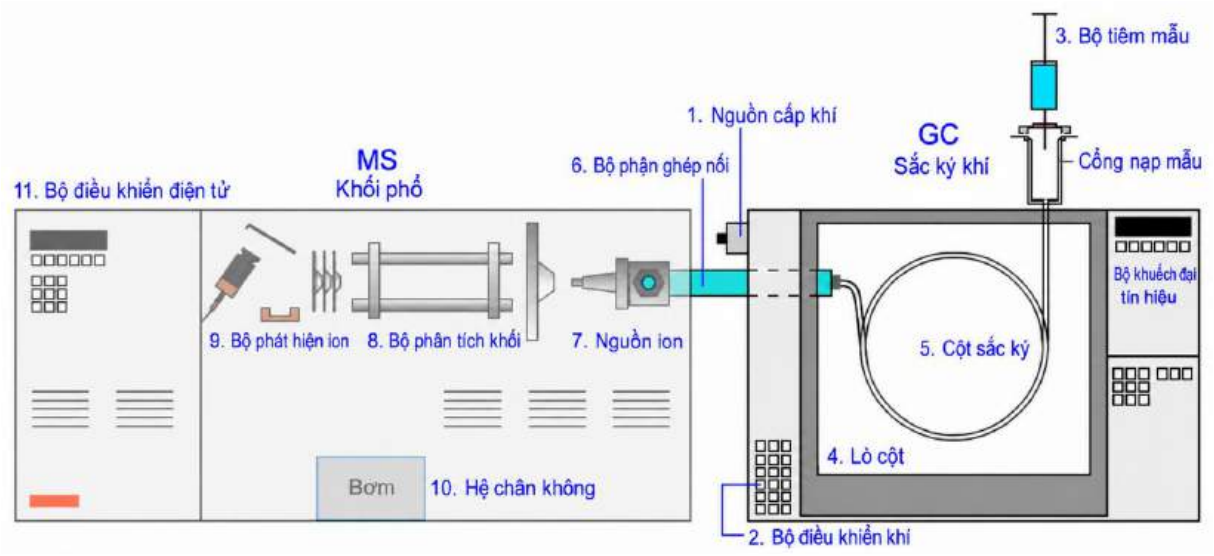
Phương pháp XRF của các mẫu thí nghiệm được thực hiện trên máy Zetium (PANalytical – Hà Lan) tại phòng thí nghiệm vật liệu thuộc Viện Vật liệu xây dựng.

2.5.4. Sắc ký khí khối phổ (GC-MS)

Sắc ký khí ghép khối phổ (GC–MS) là kỹ thuật phân tích kết hợp khả năng phân tách các cấu tử của sắc ký khí với khả năng nhận diện hợp chất của khối phổ. Trong quá trình phân tích, mẫu được hóa hơi và đưa qua cột sắc ký nhờ dòng khí mang; sự khác biệt về tương tác với pha tĩnh khiến các cấu tử được rửa giải tại những thời điểm khác nhau. Sau khi ra khỏi cột, các cấu tử được ion hóa và phân tích theo tỷ số khối lượng trên điện tích (m/z), tạo thành phổ khối tương ứng. Việc kết hợp thông tin thời gian lưu và phổ khối, đối chiếu với chất chuẩn, giúp xác

nhận các thành phần trong mẫu. GC–MS được ứng dụng rộng rãi trong phân tích môi trường, thực phẩm, dược phẩm và pháp y [108].

Các bộ phận chính của hệ thống sắc ký khí ghép khối phổ (GC–MS) gồm hệ cấp khí mang, bộ tiêm mẫu, cột phân tích đặt trong lò điều nhiệt và đầu dò khối phổ. Hệ thống còn được trang bị bộ phận thu nhận tín hiệu cùng thiết bị xuất, in kết quả phân tích.



Hình 2.10. Cấu tạo thiết bị sắc ký khí khối phổ GC-MS

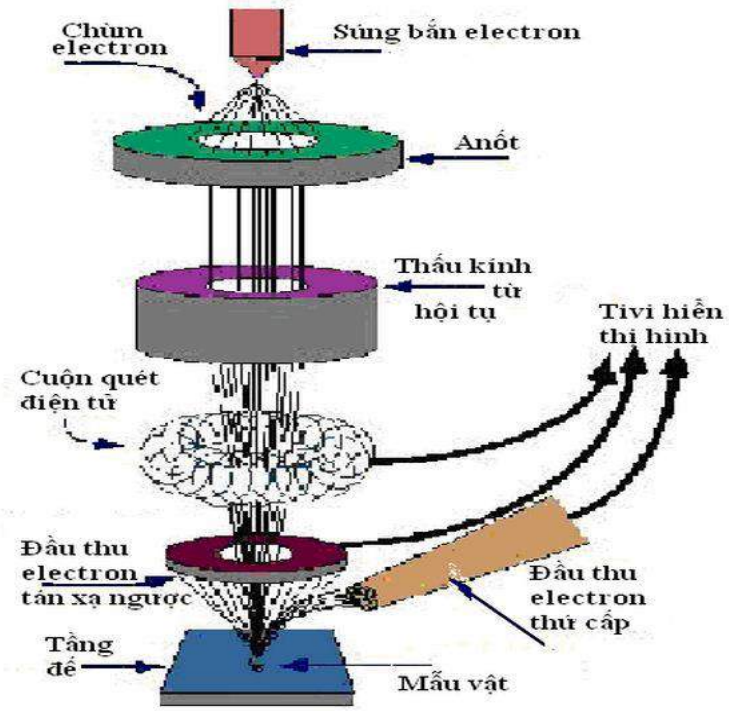
Phân tích GC–MS được thực hiện trên thiết bị (Agilent 7890B-5977A) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.5.5. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscopy – SEM) là một loại kính hiển vi điện tử sử dụng một chùm electron hẹp quét trên bề mặt mẫu, có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao, cho phép quan sát các đặc điểm hình thái của bề mặt vật mẫu.

Về nguyên lý, thiết bị sử dụng chùm electron hội tụ có đường kính nhỏ để quét lần lượt theo từng hàng trên vùng bề mặt mẫu cần khảo sát. Sự tương tác giữa chùm electron và mẫu làm phát sinh các tín hiệu như electron thứ cấp, photon và tia X…Mỗi loại tín hiệu thoát ra từ mẫu mang một thông tin phản ánh đặc điểm của mẫu tại vị trí tia điện tử đập vào mẫu. Ví dụ, khi tia điện tử chiếu vào chỗ lõm trên mẫu thì các điện tử thứ cấp thoát ra ít hơn khi chiếu vào chỗ lồi. Căn cứ vào chùm điện tử thứ cấp thu được, ta có thể biết được chỗ lồi hay lõm trên mẫu nghiên cứu [109].

Ảnh bề mặt mẫu được hình thành bằng cách thu nhận electron thứ cấp phát ra trong quá trình quét bằng detector. Tín hiệu thu được được khuếch đại và chuyển thành mức sáng tại các điểm ảnh tương ứng với vị trí chùm electron trên mẫu. Sự khác biệt về cường độ tín hiệu tạo nên độ tương phản sáng–tối, qua đó thể hiện đặc điểm hình thái và địa hình bề mặt mẫu. [109].



Hình 2.11. Sơ đồ khối của kính hiển vi điện tử quét - SEM

Phép phân tích SEM của các mẫu nghiên cứu được thực hiện bằng máy Jeol SEM JCM – 7000 tại Trung tâm xúc tác Việt – Đức, Đại học Bách Khoa Hà Nội.

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: ≤ 32%; $TiO_2 \leq 0,2\%$; $Al_2O_3 \leq 0,50\%$; $Fe_2O_3 \leq 0,15\%$; $P_2O_5 \leq 0,15\%$; 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	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
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

Theo kết quả phân tích trong Bảng 3.3, trong số 3 mẫu khảo sát, mẫu TVU-Zr-000 có hàm lượng ZrO_2 (73,60%) cao hơn so với hai mẫu còn lại là Zr-HTN-

BT và Zr-BĐ (lần lượt đạt 66,9% và 66,1%). Kết quả phân tích mẫu TVU-Zr-000 cho thấy cao hơn so với hàm lượng theo công bố do phương pháp phân tích bán định lượng bằng XRF. Hàm lượng HfO_2 trong mẫu TVU-Zr-000 đạt 3,82%, so với mẫu Zr-HTN-BT và Zr-BĐ, đạt tương ứng là 5,41% và 4,82%. Trong số 3 mẫu khảo sát, mẫu Zr-BĐ có lẫn nhiều tạp chất hơn cả, thể hiện qua sự có mặt của tổng cộng 19 nguyên tố, trong khi mẫu TVU-Zr-000 và mẫu Zr-HTN-BT chỉ thể hiện sự có mặt của 17 nguyên tố. Sự khác biệt đáng kể giữa thành phần nguyên tố của các mẫu TVU-Zr-000 và mẫu Zr-HTN-BT so với mẫu Zr-BĐ được giải thích là do nguồn gốc của các mẫu này khác nhau và/hoặc quá trình sản xuất tinh quặng của các Công ty cũng ít nhiều có hiệu quả khác nhau, dẫn đến mức tạp chất trong tinh quặng là khác nhau.

Ngoài ra, kết quả phân tích thành phần nguyên tố tương đồng với kết quả phân tích thành phần pha thể hiện qua sự có mặt của K trong kết quả phân tích XRF tương đồng với sự có mặt của pha $K_2Zr_2O_5$ trong kết quả Rơnghen.

Thành phần hóa học, theo một số oxit, gồm ZrO_2, SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5, U + Th, của các mẫu tinh quặng zircon (Theo phương pháp phân tích hóa học), được trình bày trong Bảng 3.4. Theo đó, hàm lượng ZrO_2 của mẫu TVU-Zr-000 đạt xấp xỉ 65%, coi như đạt ngưỡng yêu cầu về hàm lượng ZrO_2 đối với tinh quặng zircon thương mại. Hai mẫu còn lại có hàm lượng ZrO_2 lần lượt là 64,27% và 64,30%. Các thành phần khác của mẫu TVU-Zr-000 về cơ bản là đạt ngưỡng yêu cầu đối với tinh quặng zircon thương mại. Đối với mẫu Zr-HTN-BT và Zr-BĐ, có một vài tạp chất có hàm lượng vượt ngưỡng so với yêu cầu (SiO_2, TiO_2, P_2O_5). Tuy nhiên, độ vượt ngưỡng là không nhiều, có thể khắc phục được khi tinh chỉnh quy trình tinh chế thu tinh quặng.

Bảng 3.4. Thành phần của các mẫu tinh quặng zircon (theo phương pháp phân tích hóa học – chuẩn độ)

Mẫu tinh quặng	Thành phần hóa học, %						
	ZrO_2	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	U + Th
TVU-Zr-000	64,70	32,15	0,20	0,05	0,41	0,13	0,008
Zircon HTN - BT	64,27	32,25	0,25	0,04	0,48	0,18	0,009
Zircon BĐ	64,30	32,28	0,31	0,05	0,22	0,10	0,010

Bảng 3.5. Phân bố kích thước hạt của các mẫu tinh quặng zircon

Kích thước sàng, µm		45	75	100	140	200	315
Thể tích lọt sàng, %	TVU-Zr-000	0,005	12,80	88,92	95,46	99,97	100
	Zr-HTN-BT	100	-	-	-	-	-
	Zr-BĐ	100	-	-	-	-	-

Phân bố kích thước hạt các mẫu tinh quặng zircon được trình bày trong Bảng 3.5 cho thấy các mẫu Zr-HTN-BT và Zr-BĐ đều có kích thước hạt ≤ 45 µm. Trong khi đó, kích thước hạt mẫu TVU-Zr-000 phần lớn nằm trong khoảng từ +75 đến -100 µm (chiếm khoảng 76,12%), khoảng 12,8% lượng hạt kích thước từ +45 đến -75 µm, chỉ một phần nhỏ lượng hạt trong các khoảng kích thước lớn +100 đến -200 µm (11,05%) và +200 đến -315 µm (0,03%). Kích thước trung bình của mẫu TVU-Zr-000 đạt 121 µm, khá tương đồng so với thông tin được cung cấp bởi nhà sản xuất (125 µm).

Các kết quả thu được cho thấy chỉ tiêu chất lượng của các mẫu tinh quặng về cơ bản là tương đồng với các kết quả công bố từ phía nhà sản xuất. Như vậy, các mẫu quặng thu thập được hoàn toàn mang tính đại diện cho tinh quặng zircon được sản xuất tại Việt Nam. Theo đó, mẫu tinh quặng zircon của Công ty TNHH MTV sản xuất Xỉ Titan Hưng Thịnh TVU-Zr-000 được lựa chọn làm đối tượng nguyên liệu đại diện của luận án và được sử dụng cho các nội dung nghiên cứu tiếp theo.

Tinh quặng zircon Bình Thuận sử dụng trong nghiên cứu này có màu tự nhiên, đỏ nhạt/hồng – nâu. Toàn bộ nguyên liệu quặng zircon được cung cấp bởi Công ty TNHH MTV sản xuất Xỉ Titan Hưng Thịnh đã được trộn lẫn tới đồng đều trước khi đóng gói và được sử dụng xuyên suốt trong quá trình nghiên cứu. Đối với nguyên liệu quặng zircon Bình Thuận, đề tài đã tiến hành lấy một phần mẫu từ tất cả các bao chứa nguyên liệu, trộn lẫn và phân tích, xác định thành phần hóa học, so sánh, đánh giá với kết quả phân tích từ các mẫu lấy từ các bao chứa ngẫu nhiên (Bảng 3.6). Kết quả phân tích hóa học theo phương pháp chuẩn độ cho thấy, các thành phần hóa học chính của mẫu trộn lẫn (TL.00) khá tương đồng so với các mẫu lấy ngẫu nhiên (MNL.1 đến MNL.10), đặc biệt là về thành phần ZrO_2 (hàm lượng thay đổi trong khoảng 64,68% đến 65,17%, với biên độ dao động nhỏ). Do vậy, mẫu tinh quặng zircon được cung cấp bởi Công ty Hưng Thịnh đảm bảo tính đồng nhất, phù hợp sử dụng làm nguyên liệu cho các nghiên cứu của đề tài.

Bảng 3.6. Thành phần hóa học nguyên liệu tinh quặng zircon Bình Thuận

Tên mẫu	Thành phần hóa học, %					
	ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Khác
TL.00	65,02	0,18	0,05	32,08	0,11	2,56
MNL.1	64,72	0,20	0,05	32,15	0,13	2,51
MNL.2	65,03	0,18	0,06	33,24	0,11	1,38
MNL.3	64,95	0,19	0,06	32,62	0,13	2,05
MNL.4	64,85	0,19	0,06	32,00	0,12	2,78
MNL.5	64,68	0,19	0,04	32,30	0,12	2,67
MNL.6	64,99	0,18	0,04	31,98	0,10	2,71
MNL.7	64,82	0,18	0,04	32,05	0,13	2,78
MNL.8	64,73	0,19	0,06	32,44	0,12	2,46
MNL.9	65,17	0,18	0,06	32,19	0,11	2,29
MNL.10	64,69	0,19	0,06	33,51	0,12	1,43

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

Ở nồng độ KOH/NaOH >60% và nhiệt độ 250°C - 400°C, hỗn hợp phản ứng không phải là dung dịch nước thông thường, cũng không phải là muối nóng chảy khan. Lượng nước hiện diện rất ít và bị "trói buộc" hoàn toàn vào các lớp vỏ hydrat hóa của ion K^+/Na^+. Nước không còn đóng vai trò dung môi tự do. Việc triệt tiêu nước tự do làm hoạt độ hóa học của anion OH^- tăng vọt (hiệu ứng super-base). Ion OH^- lúc này tồn tại ở trạng thái gần như tinh khiết (bare ion), do đó ion OH^- có năng lượng và khả năng tấn công hóa học mạnh hơn gấp nhiều lần so với ion OH^- trong dung dịch loãng. Một lượng nhỏ nước được giữ lại nhờ nhiệt độ sôi của hệ tăng mạnh giúp hệ thống duy trì được màng chất lỏng bao quanh hạt tinh quặng. Màng này có độ nhớt thấp hơn rất nhiều so với muối KOH/NaOH nóng chảy khan ở 600°C, giúp quá trình khuấy trộn và vận chuyển vật chất diễn ra liên tục [110].

Tinh quặng zircon có cấu trúc tinh thể cực kỳ bền vững, được tạo nên từ sự đan xen của các tứ diện silicat SiO_4 và các khối đa diện zirconi ZrO_8. Bản chất

của việc phá vỡ cấu trúc trong môi trường phản ứng cận nóng chảy này diễn ra ở cấp độ phân tử [42]:

+ Tấn công ái nhân: các anion OH^- hoạt tính cao tấn công trực tiếp vào các liên kết Zr – O – Si trên bề mặt hạt quặng. Nguyên tử silic (Si) có độ âm điện lớn hơn zirconi (Zr) nên dễ bị anion OH^- nhắm tới để hình thành liên kết mới.

+ Sự chèn vào của cation K^+: Ngay khi liên kết Zr – O – Si đứt gãy, cation K^+ chèn vào cấu trúc. Do cation K^+ có bán kính ion lớn, sự xuất hiện của nó tạo ra ứng suất không gian (steric stress) làm phồng rộp và nứt nẻ bề mặt hạt quặng rắn.

+ Tách pha: Cấu trúc ban đầu bị bẻ gãy hoàn toàn tạo thành hai pha sản phẩm mới: kali silicat K_2SiO_3 hòa tan ngay vào màng chất lỏng cận nóng chảy, và kali zirconat K_2ZrO_3 giữ lại ở dạng khung rắn xốp.

Phản ứng diễn ra theo cơ chế dị thể (rắn - lỏng) và tuân theo mô hình lõi co ngót được kiểm soát bởi sự khuếch tán [41] :

+ Bắt đầu phản ứng, KOH phản ứng ở bề mặt hạt quặng tạo ra một lớp màng sản phẩm xốp (chủ yếu là K_2ZrO_3).

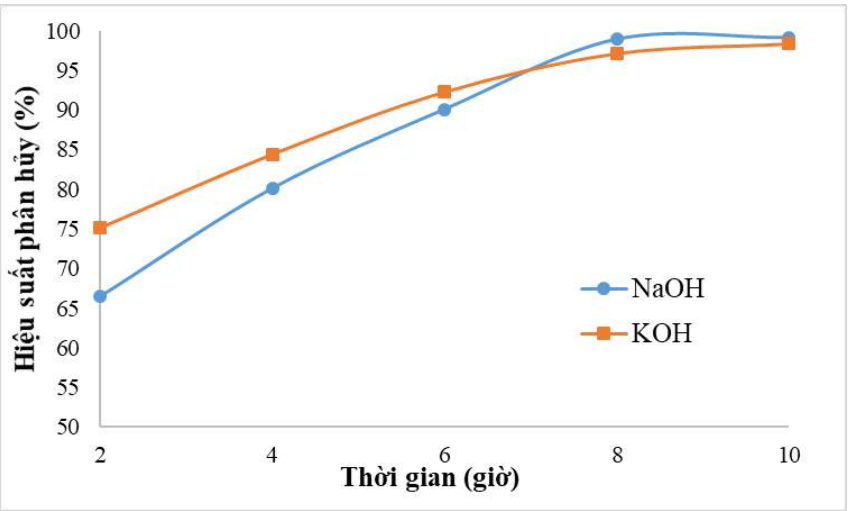
+ Để phản ứng tiếp tục, ion OH^- và K^+ phải khuếch tán xuyên qua lớp sản phẩm xốp vừa tạo ra này để tiếp cận phần lõi zircon chưa phản ứng bên trong.

+ Đồng thời, sản phẩm K_2SiO_3 hòa tan phải khuếch tán ngược trở ra màng chất lỏng bên ngoài.

+ Vì môi trường cận nóng chảy có độ nhớt thấp, trở lực khuếch tán được giảm thiểu tối đa, cho phép bề mặt lõi quặng liên tục bị ăn mòn cho đến khi chuyển hóa hoàn toàn ở nhiệt độ thấp hơn rất nhiều so với công nghệ cũ (công nghệ nóng chảy, nhiệt độ phản ứng 600 – 800^oC).

Về cơ bản, quá trình phân giải tinh quặng bằng phương pháp SMS thường sử dụng tác nhân NaOH hoặc KOH, hiệu suất phân giải tinh quặng giữa NaOH và KOH tại giá trị cực đại không có chênh lệch quá lớn, nhưng thời gian để đạt điểm cực đại với tác nhân KOH cho thấy nhanh hơn nhiều so với NaOH.

So sánh hiệu suất phân hủy tinh quặng của từng tác nhân kiềm theo thời gian trong môi trường SMS ở điều kiện: nồng độ NaOH, KOH ban đầu 80%, nhiệt độ 260^oC, tỉ lệ mol kiềm: $ZrSiO_4$ 13,8:1. Kết quả thu được trình bày trong Hình 3.1.



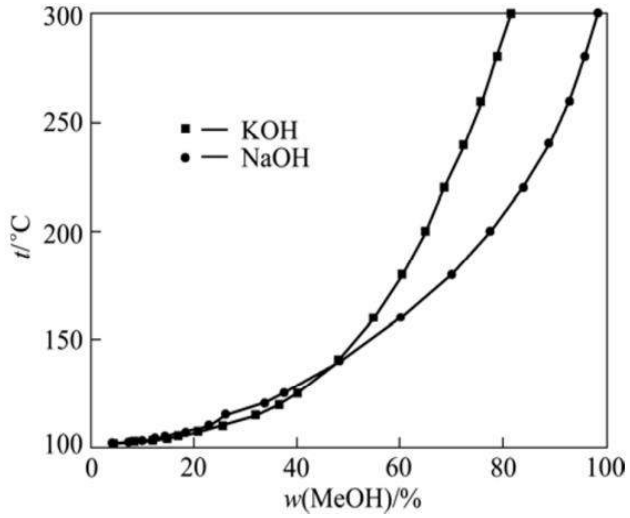
Hình 3.1. Phản ứng SMS trên 2 tác nhân KOH và NaOH so sánh hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon theo thời gian

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. Sau 8 giờ phản ứng, hiệu suất đạt khoảng 98,93% đối với NaOH và 97,12% đối với KOH. 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. Sự khác biệt trên có thể được xem xét dựa trên đặc tính hóa lý của dung dịch kiềm.

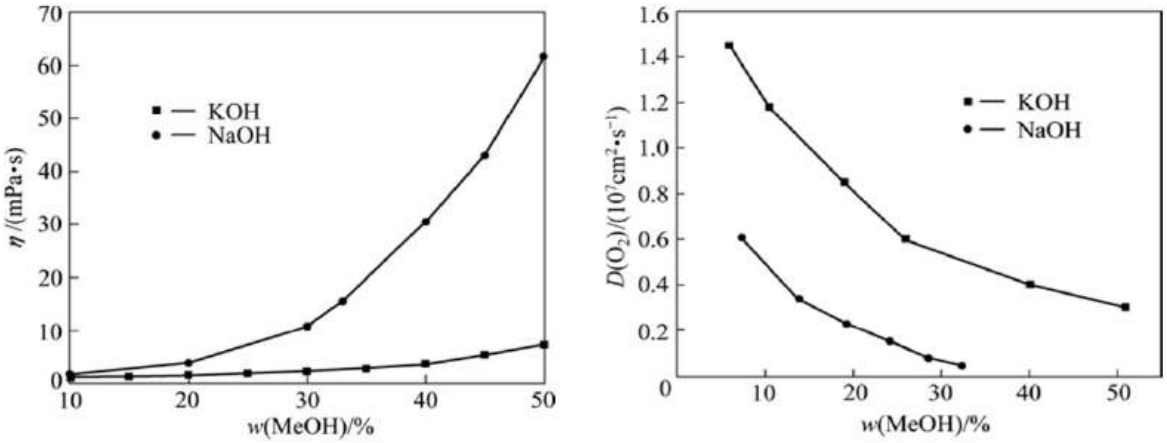
Theo các kết quả công bố [41], [111], nhiệt độ sôi của dung dịch kiềm tăng theo chiều tăng của nồng độ MeOH. Trong khi đó, ở cùng một nồng độ thì nhiệt độ sôi của dung dịch KOH cao hơn đáng kể so với dung dịch NaOH (khi nồng độ MeOH vượt quá 50%) (Hình 3.2). Điều này lý giải cho quá trình phản ứng SMS của NaOH và KOH ở cùng nồng độ nhưng nhiệt độ phản ứng tối ưu của KOH cao hơn NaOH và dẫn tới tốc độ đạt trạng thái bão hòa của quá trình phân giải quặng của KOH lớn hơn NaOH. Do đó, trong trường hợp các điều kiện phản ứng khác không có sự khác biệt đáng kể thì việc sớm đạt mức bão hòa về hiệu suất phân hủy tinh quặng khiến KOH trở thành tác nhân tiềm năng hơn so với NaOH.

Ngoài ra, ở cùng điều kiện nồng độ, độ nhớt của môi trường SMS KOH thấp hơn nhiều so với độ nhớt của môi trường SMS NaOH (Hình 3.3a). Điều này ưu tiên sự khuếch tán oxy và chuyển khối trong môi trường phản ứng, làm tăng khả năng phá vỡ tinh thể $ZrSiO_4$ của quá trình phân giải quặng zircon. Tương

thích với tính chất độ nhớt, hệ số khuếch tán oxy trong môi trường SMS KOH cũng cao hơn hẳn trong môi trường SMS NaOH có cùng nồng độ (Hình 3.3b).



Hình 3.2. Mối quan hệ giữa điểm sôi và nồng độ của dung dịch MeOH (Me: K, Na) ở áp suất khí quyển [104]



(a) (b)

Hình 3.3. Độ nhớt của các dung dịch KOH và NaOH ở 298K (a) và hệ số khuếch tán oxy trong dung dịch NaOH và KOH ở 298K (b) [111]

Do đó, với độ nhớt thấp của môi trường SMS KOH sẽ tối ưu cho quá trình phân hủy tinh quặng zircon hơn so với môi trường NaOH [41], [111].

Sự khác biệt về khả năng phân giải zircon của NaOH và KOH không chỉ liên quan đến các đặc tính vật lý của môi trường kiềm đậm đặc mà còn có thể liên quan đến mức độ tương tác của kiềm với cấu trúc $ZrSiO_4$. Quá trình phân giải zircon bằng hydroxit kiềm diễn ra thông qua sự hydroxyl hóa và tái cấu trúc các đơn vị silicat. OH^- tác động lên mạng $ZrSiO_4$, làm suy yếu và phá vỡ các liên kết trong cấu trúc SiO_4, tạo các nhóm silanol trung gian và làm Zr tách khỏi mạng silicat; khi nhiệt độ tăng, các cấu trúc trung gian tiếp tục tái sắp xếp để hình thành

các pha zirconat và silicat kiềm. Đáng chú ý, mức độ phá vỡ cấu trúc tứ diện SiO_4 trong môi trường KOH lớn hơn so với NaOH, cho thấy KOH có khả năng hoạt hóa cấu trúc zircon mạnh hơn trong điều kiện kiềm nóng chảy.

Bên cạnh đó, khi sử dụng tác nhân phản ứng KOH, các chất thải và sản phẩm phụ phản ứng (như K_2SiO_3) sẽ được định hướng tận dụng làm phân bón, từ đó giảm chi phí xử lý chất thải, tăng thêm sản phẩm phụ hữu ích cho quá trình. Xét về tốc độ phản ứng ban đầu và đặc tính lưu biến thuận lợi của môi trường phản ứng, 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 môi trường cận nóng chảy, cần nồng độ KOH rất cao, do đó luận án khảo sát trong khoảng nồng độ từ 50-85% khối lượng (kl). Ảnh hưởng của nồng độ KOH ban đầu đến hiệu suất phân hủy được nghiên cứu với các nồng độ KOH ban đầu tương ứng là 50%, 60%, 70%, 80% và 85% (khối lượng), trong cùng điều kiện: nhiệt độ 260^oC, thời gian 8 giờ, tỉ lệ mol KOH: $ZrSiO_4$ 13,8:1 và tốc độ khuấy 250 vòng/phút. Kết quả thu được trong Bảng 3.7 như sau:

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của tác nhân KOH đến hiệu suất phân hủy

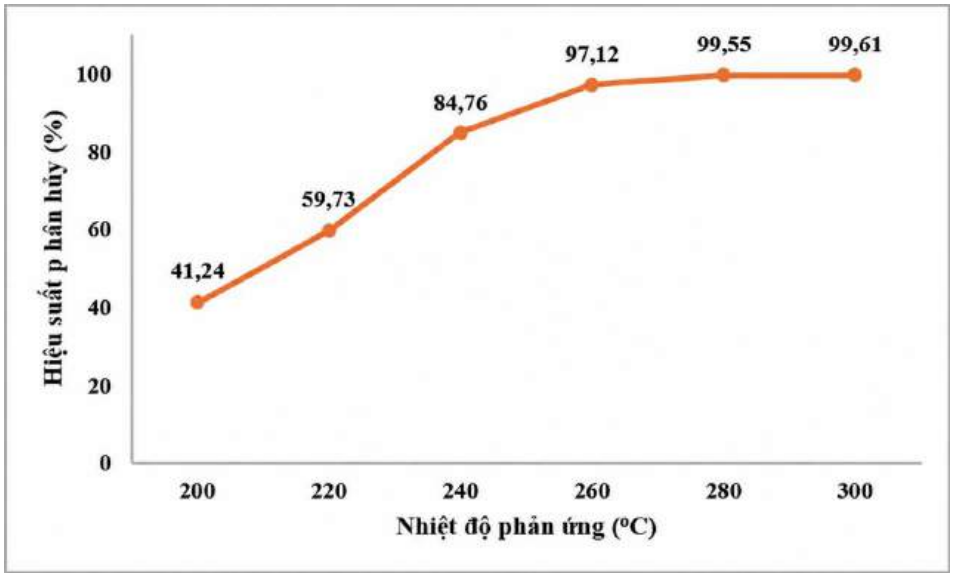
TT	Nồng độ đầu của KOH, % kl	Hiệu suất phân hủy tinh quặng, %
1	50	69,38
2	60	78,51
3	70	89,72
4	80	97,12
5	85	97,15

Kết quả cho thấy hiệu suất phân giải tăng mạnh khi nồng độ KOH tăng từ 50% lên 80% (kl). Khi nồng độ KOH đạt 80%, hiệu suất đạt 97,12% và gần như không tăng thêm khi tiếp tục tăng nồng độ lên 85%. Điều này cho thấy việc nồng độ KOH cao hơn làm tăng hoạt độ ion OH^- trong môi trường phản ứng, thúc đẩy quá trình phá vỡ liên kết Si – O, Zr - Si trong mạng tinh thể $ZrSiO_4$. Do đó, nồng

độ KOH 80% 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 bằng KOH

Ảnh hưởng của nhiệt độ được nghiên cứu trong khoảng 200-300°C, trong cùng điều kiện: nồng độ KOH ban đầu: 80% (kl); tỉ lệ mol KOH: mol $ZrSiO_4$ bằng 13,8 : 1; khuấy 250 vòng/phút; thời gian phản ứng 8 giờ. Kết quả thu được trong Hình 3.4.



Hình 3.4. Hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon ở các nhiệt độ khác nhau

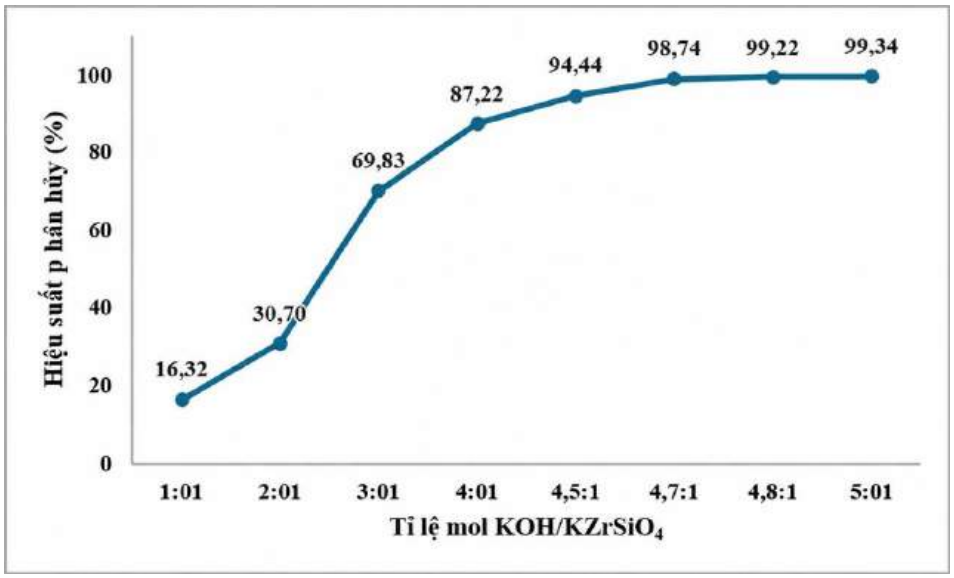
Kết quả nghiên cứu trong Hình 3.4 cho thấy hiệu suất phân giải tăng rõ rệt khi nâng nhiệt độ từ 200°C lên 240°C và hiệu suất tiếp tục tăng đến nhiệt độ 260°C. Trong vùng 260 -280°C, biểu đồ hiệu suất gần như đi ngang. Tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng lên vùng 280-300°C, hiệu suất gần như không tăng. Ở vùng nhiệt độ thấp hơn, năng lượng cho phản ứng là chưa đủ để OH^- tấn công vào toàn bộ các nguyên tử Si trong mạng tinh thể của tinh quặng zircon. Hơn nữa ở vùng nhiệt độ thấp hơn thì độ nhớt của môi trường phản ứng cũng cao hơn nên khả năng khuếch tán sản phẩm silicat ra khỏi bề mặt tinh thể zircon cũng giảm đi. Như vậy, với các kết quả nghiên cứu đã có, luận án lựa chọn 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.

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

Luận án tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của lượng kiềm đến hiệu suất phân hủy nhằm tối ưu hóa lượng KOH sử dụng. Trong các thí nghiệm trước đó, tỷ lệ $KOH/ZrSiO_4$ = 13,8:1 (mol/mol) được sử dụng để đảm bảo phản ứng xảy ra hoàn

toàn. Qua khảo sát sơ bộ việc tăng tỷ lệ lên quá cao (như 13,8:1 trong các khảo sát trước đó) là không cần thiết, vì không cải thiện đáng kể hiệu suất mà còn làm tăng chi phí hóa chất và lượng dung dịch tuần hoàn cần xử lý. Trong nghiên cứu này tỷ lệ mol được báo cáo trong khoảng 1:1 – 5:1 (mol/mol) nhằm xác định lượng kiềm tối thiểu cần thiết để đạt hiệu suất cao, các thông số khác được thiết lập trong điều kiện như sau: Nồng độ KOH ban đầu 80% (kl); nhiệt độ phản ứng 280°C; thời gian phản ứng 8 giờ; tốc độ khuấy trộn 250 vòng/phút.

Kết quả nghiên cứu (Hình 3.5) cho thấy, hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon tăng mạnh khi tỷ lệ mol KOH/$ZrSiO_4$ tăng từ 1:1 đến 4:1, phản ánh vai trò quyết định của lượng kiềm dư trong việc phá vỡ cấu trúc bền vững của khoáng zircon. Ngoài ra, dư OH^- sẽ thuận lợi cho quá trình phá vỡ liên kết Zr – O – Si để tạo dạng $Si(OH)_4$ và dư K^+ sẽ thuận lợi cho quá trình chèn K^+ tạo liên kết Zr – O – K.



Hình 3.5. Ảnh hưởng của tỉ lệ số mol KOH/$ZrSiO_4$ tới hiệu suất phân hủy tinh quặng.

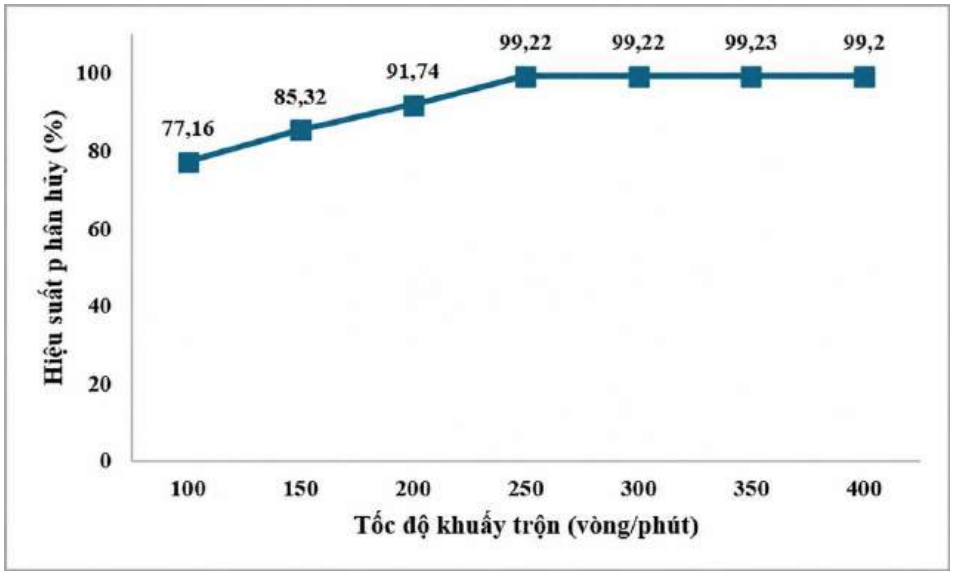
Kết quả này nhất quán với xu hướng quan sát được ở mục ảnh hưởng của nồng độ KOH, cả nồng độ và tỷ lệ mol đều là các yếu tố quyết định mức độ phân hủy, nhưng sau một giới hạn nhất định hiệu suất không còn tăng đáng kể.

Như vậy, với 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.

3.2.2.4 Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon được nghiên cứu trong điều kiện: Nồng độ đầu của KOH: 80%; nhiệt độ phản ứng: 280°C; tỷ lệ mol KOH/$ZrSiO_4$: 4,8/1; thời gian phản ứng: 8 giờ và tốc độ khuấy thay đổi trong khoảng 100-400 vòng/phút.

Kết quả thực nghiệm trong Hình 3.6 cho thấy hiệu suất phân hủy tăng nhanh khi tăng tốc độ khuấy từ 100 đến 250 vòng/phút. Ở 100 vòng/phút, hiệu suất chỉ đạt 77,16%, tăng lên 91,74% ở 200 vòng/phút và đạt 99,22% ở 250 vòng/phút. Điều này chứng tỏ ở các tốc độ thấp, quá trình phản ứng bị khống chế bởi sự khuếch tán và truyền khối: việc khuấy trộn chưa đủ mạnh khiến tiếp xúc giữa hạt quặng và môi trường KOH nóng chảy còn hạn chế, làm giảm mức độ phản ứng. Khi tốc độ khuấy tăng, trở ngại khuếch tán được giảm đáng kể, nhờ đó tốc độ phản ứng được nâng cao và hiệu suất phân hủy tăng mạnh. Do đó, tốc độ khuấy 250 vòng/phút được xem là phù hợp và được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.



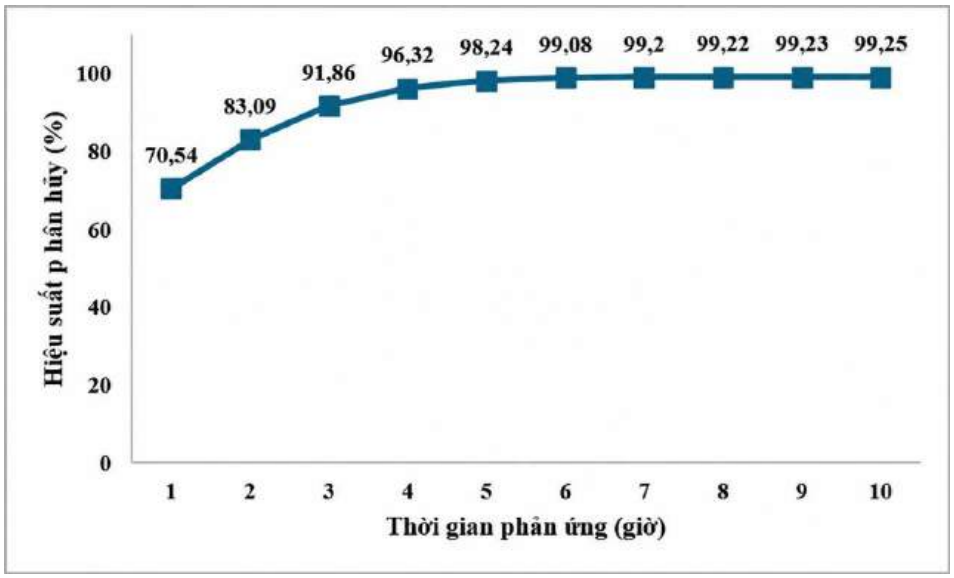
Hình 3.6. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất phân hủy tinh quặng

3.2.2.5 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phân hủy tinh quặng zircon trong điều kiện: Nồng độ đầu KOH: 80% (kl); nhiệt độ phản ứng: 280°C; tỷ lệ mol KOH/$ZrSiO_4$: 4,8/1; thời gian phản ứng thay đổi từ 1–10 giờ; tốc độ khuấy: 250 vòng/phút. Kết quả thu được thể hiện trên Hình 3.7.

Hiệu suất phân hủy tăng nhanh trong giai đoạn đầu: sau 1 giờ chỉ đạt ~70,5%, sau 3 giờ đạt ~91,9% và sau 5 giờ đạt ~98,2%. Quá trình này phản ánh

cơ chế phản ứng ban đầu diễn ra mạnh mẽ trên bề mặt hạt quặng, khi diện tích tiếp xúc với dung dịch KOH còn lớn.



Hình 3.7. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy tinh quặng

Từ 6 giờ trở đi, hiệu suất gần như không đổi (~99,1-99,2%) khi kéo dài thêm thời gian. Nguyên nhân là do bề mặt quặng dần bị bao phủ bởi lớp sản phẩm phản ứng (các muối kali silicat và zirconat), làm giảm khả năng tiếp xúc trực tiếp giữa KOH và $ZrSiO_4$.

Như vậy, 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.

Như vậy, luận án đã đánh giá có hệ thống ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến quá trình phân giải tinh quặng zircon Bình Thuận (Việt Nam) bằng phương pháp Sub-Molten Salt (SMS) sử dụng tác nhân KOH. Kết quả cho thấy các điều kiện tối ưu ở quy mô phòng thí nghiệm gồm:

+ Nồng độ KOH ban đầu 80% (kl);

+ Nhiệt độ phản ứng 280°C;

+ Tỷ lệ mol KOH/$ZrSiO_4$ = 4,8:1;

+ Thời gian phản ứng 6 giờ;

+ Tốc độ khuấy 250 vòng/phút.

Trong các điều kiện phản ứng này hiệu suất phân giải tinh quặng đạt 99,08%. Hiệu suất phân giải tinh quặng zircon đạt 99,08%, cùng mức trên 99% được Sun và cộng sự (2019) công bố đối với hệ NaOH–SMS [41]. Kết quả này cho thấy hệ KOH–SMS có khả năng phân giải gần hoàn toàn tinh quặng zircon ở

nhiệt độ 280°C, qua đó củng cố cơ sở thực nghiệm cho hướng tiếp cận đã đề xuất. So với phương pháp nung thiêu kết bằng NaOH thường thực hiện ở khoảng 600–650°C, nhiệt độ phản ứng thấp hơn cho thấy tiềm năng giảm nhu cầu năng lượng gia nhiệt. Đồng thời, nếu kết hợp hiệu quả với quá trình thu hồi và tuần hoàn kiềm, hệ KOH–SMS có triển vọng giảm tiêu hao hóa chất và lượng chất thải, hướng tới quy trình chế biến zircon thân thiện hơn với môi trường. Những lợi ích này cần được đánh giá định lượng trong các nghiên cứu tiếp theo.

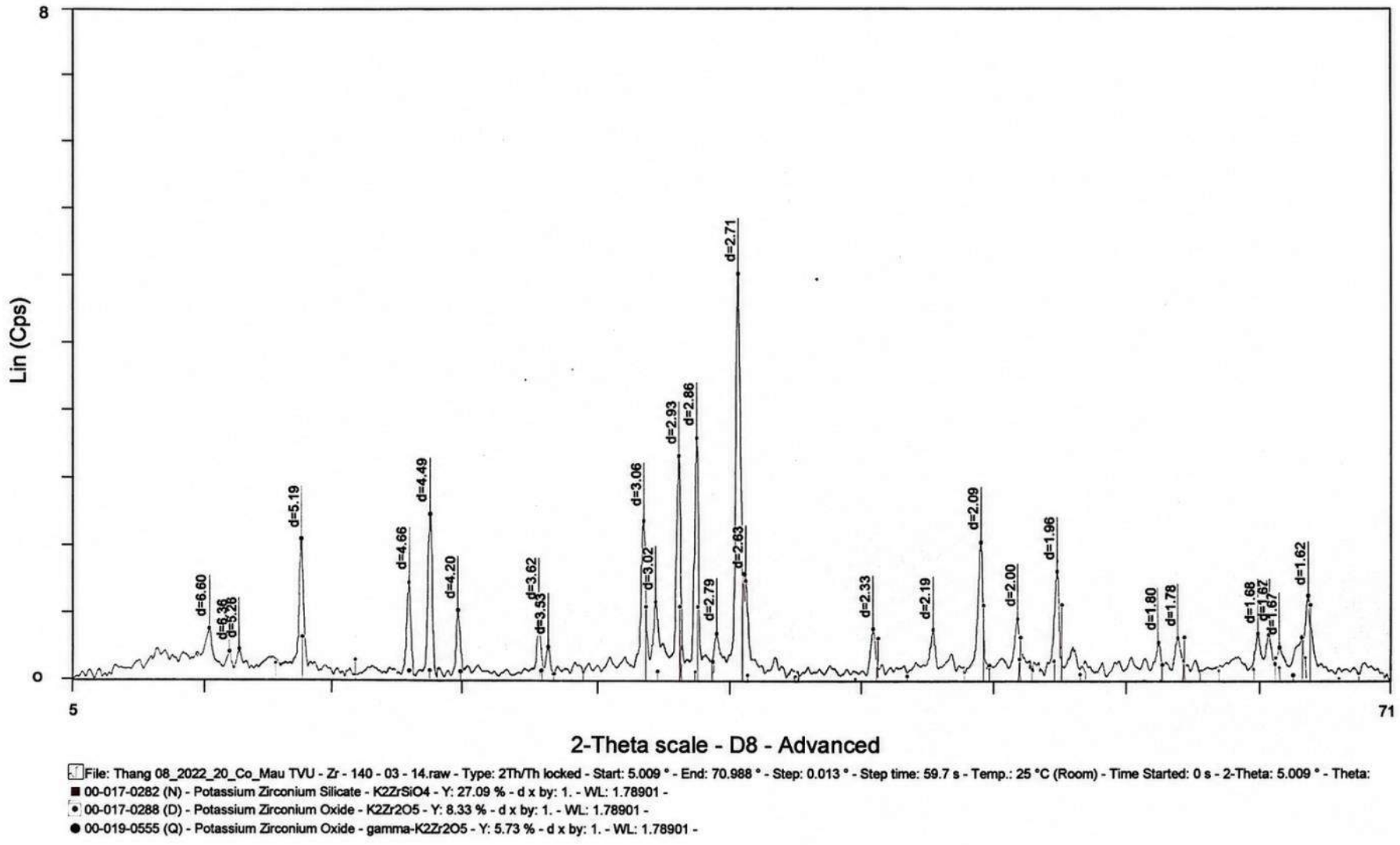
3.3. Nghiên cứu quy trình hòa tách sản phẩm sau phân giải tạo sản phẩm trung gian $ZrOCl_2$

3.3.1. Nghiên cứu quy trình 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) chủ yếu chứa các muối sản phẩm (K_2ZrSiO_4, $K_2Zr_2O_5$) và một phần nhỏ quặng $ZrSiO_4$ chưa phản ứng. Để thu hồi Zr dưới dạng muối tan và tách riêng phần zircon dư, hỗn hợp rắn này được xử lý bằng dung dịch HCl nhằm chuyển hóa Zr vào dung dịch dưới dạng $ZrOCl_2$. Hiệu quả của quá trình hòa tách được đánh giá thông qua hiệu suất chuyển Zr từ pha rắn sang dung dịch.

Giản đồ XRD của sản phẩm sau phân giải tinh quặng bằng SMS với KOH (Hình 3.8) cho thấy thành phần sản phẩm tồn tại K_2ZrSiO_4 đặc trưng bởi đỉnh nhiễu xạ 17, 36 và 38° (tương ứng d = 6,19; 2,86 và 2,71), $K_2Zr_2O_5$ tại đỉnh 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.

Giản đồ XRD cho thấy thành phần rắn sau khi rửa bằng nước khử ion. Công đoạn rửa làm hòa tan và loại bỏ KOH dư cùng các thành phần kali silicat hòa tan, đồng thời có thể gây thủy phân một phần các pha zirconat.



Hình 3.8. Giản đồ XRD sản phẩm sau phân giải tinh quặng bằng SMS

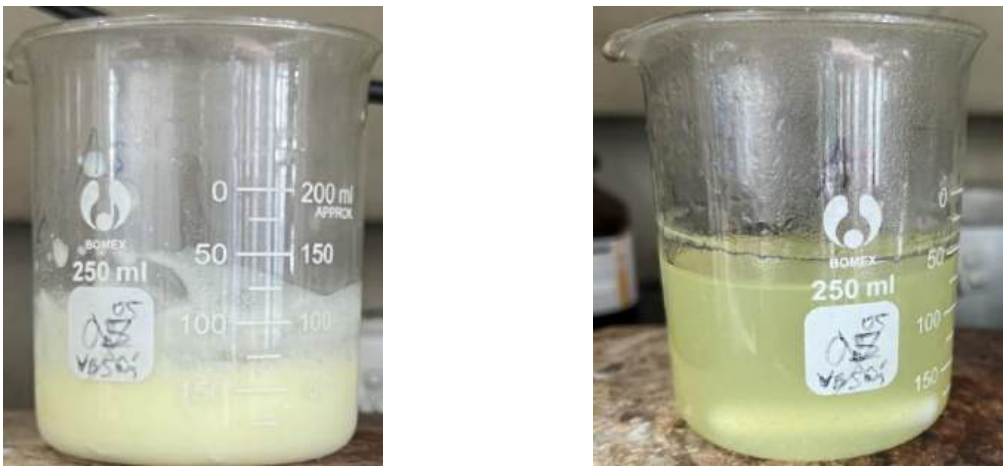
3.3.1.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ HCl

Kết quả khảo sát ở các nồng độ 5–36,5% (Bảng 3.8) cho thấy hiệu suất hòa tách đạt cực đại (≈99,5%) trong khoảng nồng độ 10–25% HCl (kl). Ở nồng độ quá cao (≥ 30%), hiệu suất giảm mạnh (còn 63,6% với HCl 36,5%). Nguyên nhân là trong môi trường axit đặc, quá trình axit hóa các pha silicat trong sản phẩm sau phân giải SMS có thể thúc đẩy sự tạo thành gel SiO_2 keo làm "bao bọc" hạt rắn, làm tăng độ nhớt, cản trở quá trình hòa tan. Ngược lại, ở nồng độ quá loãng (5%), không đủ HCl để phản ứng, hiệu suất chỉ đạt 83,6%. Vì vậy, dung dịch HCl 10% (kl) được lựa chọn là tối ưu.

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của nồng độ HCl tới quá trình hòa tách sản phẩm

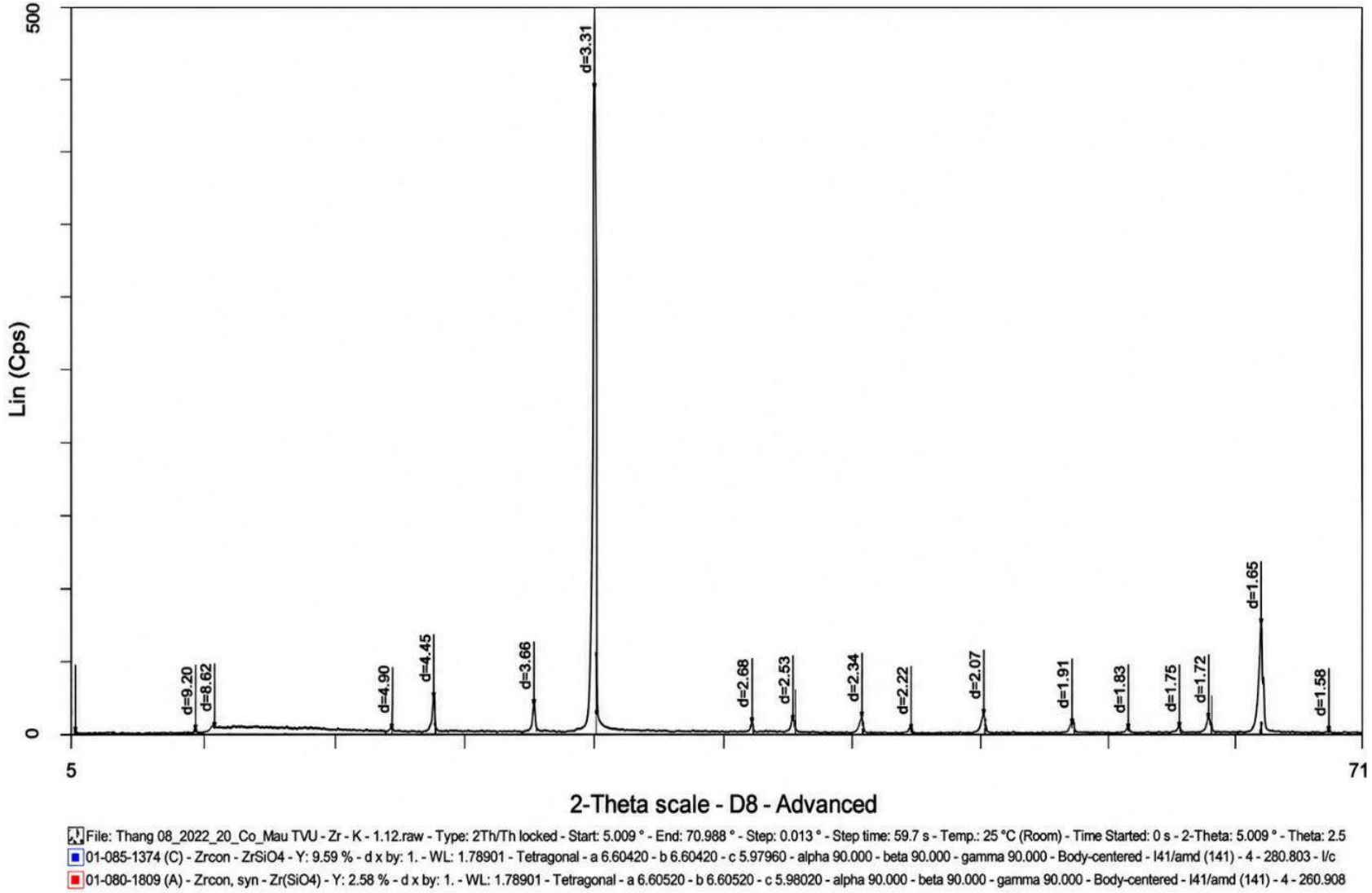
TT	Nồng độ dung dịch HCl, % kl	$H_{hòa\ tách\ 1}$, %
1	36,5	63,61
2	30	78,73
3	25	99,55
4	20	99,55
5	15	99,56
6	10	99,56
7	5	83,62

Quan sát thực nghiệm với HCl 36,5% (kl) sản phẩm khó tan, dung dịch đục, sánh (Hình 3.9a), trong khi với HCl 10% (kl) thu dung dịch vàng trong, ít cặn (Hình 3.9b).



(a) **(b)**

Hình 3.9. Sản phẩm tinh quặng sau phân giải SMS được hòa tách trong dung dịch HCl 36,5% (a) và HCl 10% (b)



Hình 3.10. Giản đồ XRD phần sản phẩm rắn sau khi hòa tách với HCl 10%

Giản đồ XRD cho thấy bã rắn sau hòa tách bằng HCl 10% chỉ bao gồm ($ZrSiO_4$) đặc trưng ở đỉnh nhiễu xạ 2θ khoảng 31,4° và 65° nổi bật tại $d \approx 3{,}31$Å và 1,65 Å cho thấy quá trình hòa tách sản phẩm bằng HCl đạt hiệu quả cao, thu hồi được các thành phần Zr chưa bị phân giải trong quá trình SMS.

3.3.1.2 Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ từ 25–60°C (Bảng 3.9), hiệu suất hòa tách không tăng mà có xu hướng giảm nhẹ (từ 99,6% ở 25°C xuống 98,3% ở 60°C). Điều này được giải thích bởi: (i) HCl dễ bay hơi ở nhiệt độ cao, làm giảm lượng axit thực tế; (ii) nhiệt độ cao thúc đẩy sự tạo thành silica keo khó tan. Vì vậy, nhiệt độ thường (25°C) đã đủ để phản ứng triệt để, đồng thời thuận lợi hơn về mặt công nghệ.

Bảng 3.9. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu suất của quá trình hòa tách với HCl 10% (kl)

STT	Nhiệt độ, °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

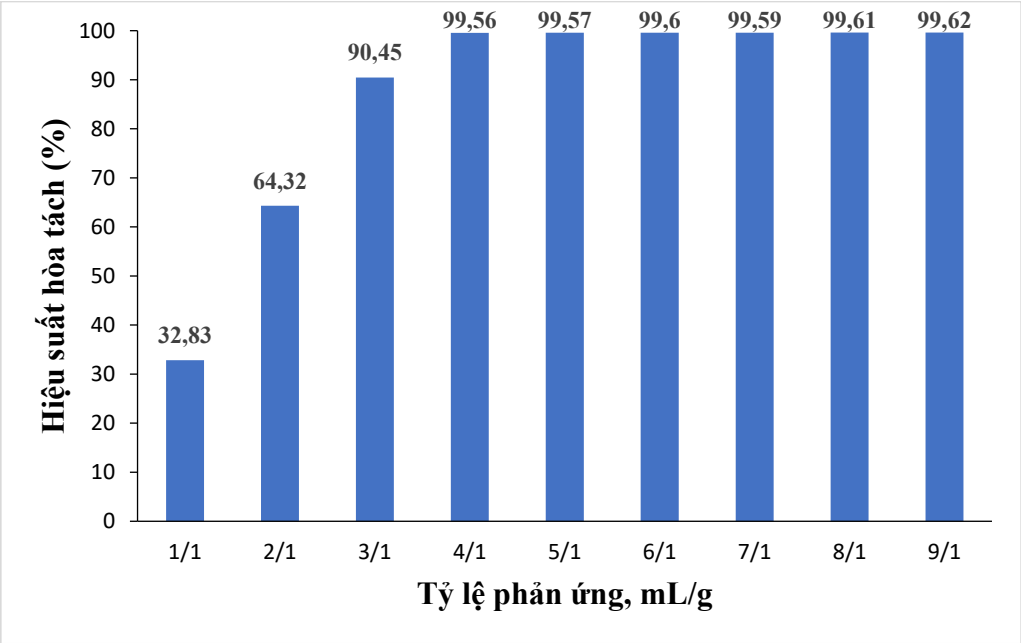
3.3.1.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ HCl/nguyên liệu

Do khó xác định chính xác lượng muối trong hỗn hợp rắn, tỷ lệ phản ứng được tính theo thể tích dung dịch HCl so với khối lượng rắn (mL/g). Kết quả (Hình 3.11) cho thấy hiệu suất tăng theo lượng HCl sử dụng và đạt cực đại (≈99,6%) tại tỷ lệ 4/1 (mL/g). Tăng thêm axit (6–9 mL/g) không cải thiện thêm, phản ứng đã đạt bão hòa.

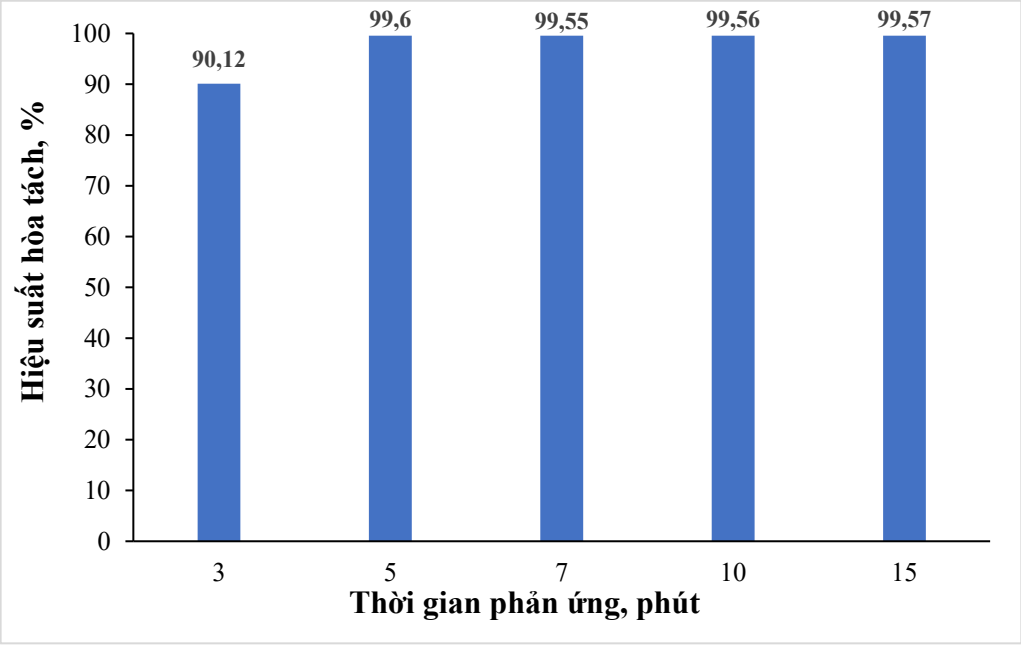
3.3.1.4 Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Với HCl 10% (kl), tỷ lệ 4/1 (mL/g), nhiệt độ 25°C, phản ứng diễn ra rất nhanh: sau 3 phút hiệu suất đã lớn hơn 90%, sau 5 phút đạt 99,6% và hầu như không tăng khi kéo dài thời gian (Hình 3.12). Thời gian kéo dài hơn không mang

lại cải thiện đáng kể. Nguyên nhân là sản phẩm sau phân giải SMS có cấu trúc hoạt hóa, dễ tan trong axit hơn nhiều so với zircon ban đầu.



Hình 3.11. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất phản ứng đến hiệu suất hòa tách



Hình 3.12. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách bằng HCl 10%

3.3.1.5 Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Để đánh giá vai trò của khuấy trộn, thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 5 phút (trước khi phản ứng đạt cân bằng hoàn toàn) với các tốc độ khuấy khác nhau. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.10.

Bảng 3.10. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới hiệu suất hòa tách (thời gian phản ứng 5 phút)

STT	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	99,6
6	300	98,20

Kết quả cho thấy hiệu suất tăng rõ rệt khi nâng tốc độ khuấy từ 50 đến 200 vòng/phút. Từ 250 vòng/phút trở lên, hiệu suất đã đạt xấp xỉ 100%, dung dịch trong và gần như không còn cặn rắn. Vì vậy, tốc độ khuấy 250 vòng/phút được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Từ các kết quả trên, đã xác định được điều kiện hòa tách tối ưu ở quy mô phòng thí nghiệm như sau:

- Tác nhân: HCl 10% (kl);
- Nhiệt độ: 25°C;
- Tỷ lệ $V_{dd\ HCl}/m_{nguyên\ liệu}$ = 4/1 (mL/g);
- Thời gian: 5 phút;
- Tốc độ khuấy: 250 vòng/phút;

Ở các điều kiện này, hiệu suất hòa tách thu hồi Zr trong sản phẩm bùn sau phản ứng phân giải đạt 99,6%.

3.3.2. Nghiên cứu 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. Mặc dù hàm lượng không lớn (do phần lớn Si đã được tách ra ở công đoạn rửa nước dưới dạng K_2SiO_3), nhưng nếu không loại bỏ thì silic sẽ chuyển thành SiO_2 đồng kết tủa với $ZrOCl_2$, làm giảm độ tinh khiết của sản phẩm. 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. Quá trình xử lý với HCl cũng làm Zr chuyển từ dạng kết tủa $ZrO(OH)_2$ thành dạng $ZrOCl_2$ hòa tan.

3.3.2.1 Nghiên cứu 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 3.11. 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 3.11 cho thấy nồng độ HCl càng cao thì hiệu suất gel hóa càng tốt. Ở nồng độ HCl 25% (kl), silic được loại bỏ gần như hoàn toàn và gel dễ lắng, thuận lợi cho tách lọc. Vì vậy, nồng độ HCl 25% (kl) được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.2 Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ gel hóa

Điều kiện khảo sát: HCl 25%, tỷ lệ 4/1 (mL/g), thời gian 30 phút, nhiệt độ 80–110°C.

Bảng 3.12. 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 3.12 cho thấy hiệu suất loại Si tăng nhanh theo nhiệt độ và đạt tối ưu ở 100°C. Đây là nhiệt độ phù hợp vì vừa cho hiệu suất cao, vừa thuận tiện cho triển khai thực tế.

3.3.2.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian gel hóa

Điều kiện khảo sát: HCl 25% (kl), tỷ lệ 4/1 (mL/g), 100°C, thời gian 15–40 phút. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong Bảng 3.13.

Bảng 3.13. 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

Kết quả tại Bảng 3.13 cho thấy sau 30 phút quá trình đã đạt gần như hoàn toàn, kéo dài thêm không cải thiện đáng kể. Vì vậy, thời gian gel hóa 30 phút được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.4 Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ axit/khối lượng nguyên liệu

Để giảm thể tích axit và hạn chế ăn mòn khi áp dụng thực tế, nhóm nghiên cứu khảo sát các tỷ lệ Vdd HCl 25%/$m_{nguyên\ liệu}$ từ 1–4 (mL/g). Kết quả thực nghiệm được trình bày trong Bảng 3.14. Hiệu suất đạt trên 99% ngay từ tỷ lệ 2/1, cho thấy đây là điều kiện tối ưu hơn về mặt kinh tế và kỹ thuật so với tỷ lệ 4/1.

Bảng 3.14. Ảnh hưởng của tỷ lệ $V_{HCl\ 25\%}$: $m_{nguyên\ liệu}$ tới hiệu suất tách

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

Qua loạt thực nghiệm trên nhận thấy quá trình gel hóa – keo tụ loại silic trong dung dịch trung gian ZOC đạt hiệu quả cao với các thông số như sau:

- Hòa tan trong HCl:
    - Tác nhân: HCl 25% (kl);
    - Tỷ lệ dung dịch HCl/nguyên liệu: 2/1 mL/g;
    - Nhiệt độ hòa tách: 25°C;
    - Thời gian phản ứng: 5 phút;
    - Tốc độ khuấy: 250 vòng/phút;

- Điều kiện gel hóa Si: 100°C, 30 phút, PEG 25% (kl), tỷ lệ $V_{dịch}/V_{PEG}$ = 120/1 (mL/mL), khuấy 200 vòng/phút, thời gian keo tụ 30 phút, già hóa 60 phút.

Với bộ thông số này, hiệu suất tách SiO_2 đạt 99,55%, đảm bảo dung dịch $ZrOCl_2$ sau tinh chế có độ tinh khiết cao, thuận lợi cho các bước chế biến tiếp theo.

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.

Quy trình thực hiện gồm các bước: cô đặc dung dịch bằng thiết bị cô quay chân không đến thể tích nhất định, già hóa dịch cô đặc để tạo điều kiện kết tinh, sau đó tiến hành lọc – rửa – sấy để thu hồi tinh thể ZOC.

3.3.3.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ZrO_2 (quy đổi) trong dung dịch đến hiệu quả kết tinh

Quá trình cô đặc được tiến hành trong thiết bị cô quay chân không ở 80°C, tốc độ quay 200 vòng/phút, đến các mức thể tích khác nhau. Dịch sau cô đặc được làm nguội và già hóa ở 25°C trong 60 phút để kết tinh ZOC. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.15.

Bảng 3.15. 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, %
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

TT	Thể tích dịch sau cô đặc, % thể tích	Nồng độ ZrO_2 (quy đổi), g/mL	Hiệu suất kết tinh, %
8	10	1,040	63,1

Kết quả cho thấy chỉ khi nồng độ ZrO_2 đủ cao (dịch cô đặc ≤ 25% thể tích ban đầu) thì ZOC mới bắt đầu kết tinh. Hiệu suất kết tinh tăng nhanh khi tiếp tục cô đặc, đạt 62,8% ở mức 16% thể tích dịch ban đầu (nồng độ ZrO_2 qđ = 0,646 g/mL). Cô đặc sâu hơn hiệu suất kết tinh không cải thiện đáng kể, hiệu suất gần như bão hòa quanh 63%.

3.3.3.2 Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian già hóa

Sau cô đặc ở mức 16% thể tích dịch ban đầu (nồng độ ZrO_2 quy đổi 0,646 g/mL), làm nguội dịch về 25°C (từ nhiệt độ cô đặc 80°C). Già hóa ở 25°C, trong điều kiện để yên, không khuấy trộn, để kết tinh tinh thể ZOC. Kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian già hóa đến hiệu suất kết tinh thu hồi ZOC được trình bày trong Bảng 3.16.

Bảng 3.16. 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

Trong 10–30 phút đầu, hiệu suất tăng nhanh do dung dịch ở trạng thái siêu bão hòa ngay sau khi làm nguội, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hình thành mầm tinh thể (nucleation) và tăng trưởng ban đầu. Từ khoảng 30–60 phút, tốc độ tăng dần chậm lại: hệ chuyển sang giai đoạn phát triển tinh thể và cân bằng hòa tan–kết tinh, khi đó nồng độ chất tan giảm dần, độ siêu bão hòa hạ thấp nên tốc độ kết tinh giảm. Ở 60 phút, hiệu suất đạt 62,8% và gần như ổn định; kéo dài già hóa thêm (đến 90 phút) chỉ tăng chưa tới 1%. Do vậy, 60 phút được chọn là thời gian già hóa tối ưu cho điều kiện khảo sát.

Các kết quả trên có thể lý giải dựa trên các cơ sở sau:

- Vai trò của siêu bão hòa: kết tinh chỉ diễn ra khi độ siêu bão hòa vượt ngưỡng tạo hạt. Với nồng độ ZrO_2 0,646 (g/mL) và nhiệt độ 25°C, hệ đạt

trạng thái siêu bão hòa đủ mạnh để khởi tạo nhiều hạt, tạo ra lượng tinh thể đáng kể trong vòng 60 phút.

- Quá trình tạo mầm và phát triển: giai đoạn ≤30 phút chủ yếu là quá trình tạo mầm tinh thể và phát triển nhanh, sau đó chuyển sang phát triển chậm do siêu bão hòa giảm.
- Hạn chế khuếch tán và hòa tan phụ: khi số hạt nhiều và tinh thể nhỏ, sự khuếch tán ion đến bề mặt tinh thể bị hạn chế, làm tốc độ kết tinh suy giảm và một phần vật liệu khó thu hồi trong một chu kỳ.
- Kích thước tinh thể và khả năng lọc: do không có mầm, quá trình tạo mầm tinh thể xảy ra đồng loạt dẫn đến tinh thể nhỏ, khó lắng và khó lọc; một phần tinh thể mịn còn lơ lửng trong dung dịch mẹ, làm giảm hiệu suất tách rắn thực tế.

3.3.3.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của số lần cô đặc – kết tinh

Mặc dù hiệu suất kết tinh ở lần đầu đã đạt 62,8%, nhưng lượng zirconi còn lại trong dung dịch vẫn khá lớn. Khi tiếp tục tiến hành các chu kỳ cô đặc – kết tinh tiếp theo, hiệu suất thu hồi tổng tăng dần:

- Sau 2 chu kỳ, tổng hiệu suất thu hồi đạt ~85%;
- Sau 3 chu kỳ, đạt ~95%;
- Sau khoảng 4–5 chu kỳ, hiệu suất tiến tới bão hòa > 98%.

Điều này cho thấy quá trình cô đặc – kết tinh có khả năng thu hồi gần như toàn bộ zirconi trong dung dịch. Tuy nhiên, để cân bằng giữa hiệu quả kỹ thuật và chi phí vận hành, trong thực tế sản xuất thường chỉ thực hiện một chu kỳ cô đặc – kết tinh, sau đó gom phần dung dịch chưa kết tinh vào mẻ tiếp theo. Cách làm này vừa đảm bảo hiệu suất thu hồi cao (≥ 62,8% cho mỗi chu kỳ), vừa tránh kéo dài số lần cô đặc – kết tinh không cần thiết.

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

Sau khi thu được tinh thể ZOC trung gian từ dung dịch hòa tách, một số mẫu được tinh chế bằng cách rửa với dung dịch HCl đặc (36,5% kl) nhằm loại bỏ tạp chất kim loại đi kèm. Thành phần hóa học của mẫu trước và sau rửa, cũng như sản phẩm ZrO_2 thu được sau khi nung phân hủy ZOC, được trình bày trong Bảng 3.17 và Bảng 3.18.

Bảng 3.17. 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	17,072	17,502
10	SiO_2	0,042	0,032
11	Al_2O_3	0,022	0,016

Bảng 3.18. 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

STT	Thành phần hóa học	Hàm lượng (% khối lượng)	
		Trước rửa HCl	Sau rửa HCl
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.

- Hàm lượng ZrO_2 sau nung đều đạt khoảng 97%, gần như không thay đổi sau bước rửa axit.

- Các tạp chất chính (Fe, Si, Al, Nd, Bi…) chỉ giảm rất nhẹ (<0,01–0,02% khối lượng, tính theo giá trị tuyệt đối), không ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm cuối.

Nguyên nhân là tinh thể ZOC tạo thành đã kết tinh ở mức độ khá tinh khiết, các tạp chất kim loại đi kèm tồn tại ở mức vết, không nằm ở dạng dễ loại bỏ bằng rửa axit mạnh.

3.3.5. Tổng kết kết quả nghiên cứu hòa tách sản phẩm sau khi phân giải tinh quặng zircon bằng SMS

Từ các kết quả thực nghiệm đã tiến hành, bộ thông số công nghệ quy mô phòng thí nghiệm thích hợp cho quá trình sản xuất $ZrOCl_2$ trung gian từ quặng zircon bằng phương pháp phân giải SMS được xác lập như sau:

(1) Rửa sản phẩm sau phân giải

- Nhiệt độ: 80°C - 90°C
- Tỷ lệ nước rửa/quặng: 2:1 (mL/g)
- Số bậc rửa: 3
- Tốc độ khuấy: 250 vòng/phút
- Thời gian: 20 phút
- Phân tách rắn–lỏng bằng lọc hút chân không.

(2) Hòa tách sản phẩm sau phân giải bằng HCl

- Tác nhân: dung dịch HCl 10% (kl)
- Nhiệt độ: 25°C
- Tỷ lệ dung dịch HCl/quặng: 4:1 (mL/g)
- Thời gian phản ứng: 5 phút
- Tốc độ khuấy: 250 vòng/phút.

(3) Keo tụ, loại bỏ tạp chất silic

- Tác nhân: HCl 25% (kl)
- Nhiệt độ gel hóa: 100°C, thời gian 30 phút
- Tác nhân trợ keo tụ: PEG 25%, tỷ lệ dịch lọc/PEG = 120/1 (mL/mL)
- Nhiệt độ keo tụ: 25°C
- Tốc độ khuấy: 200 vòng/phút
- Thời gian keo tụ: 30 phút, thời gian già hóa: 60 phút
- Tách bằng lọc hút chân không.

(4) Cô đặc, kết tinh thu hồi ZOC tinh thể

- Nhiệt độ cô đặc: 80°C
- Nồng độ ZrO_2 quy đổi: ~0,65 g/mL
- Già hóa, kết tinh ở 25°C trong 60 phút
- Tách tinh thể ZOC bằng lọc hút chân không.

(5) Thu hồi và tận dụng sản phẩm phụ

- Dung dịch K_2SiO_3 sau lọc được cô đặc, kết tinh $K_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ với hiệu suất ~70%, thu khoảng 147 g tinh thể; phần còn lại (~63 g) tồn tại trong dung dịch mẹ.
- Dung dịch mẹ giàu KOH (≈90 g/L) được cô đặc ở 90°C, khi giảm còn 30% thể tích ban đầu thì nồng độ KOH đạt ~50% (kl), có thể dùng trực tiếp cho các mẻ SMS tiếp theo.
- Việc giữ lại một phần K_2SiO_3 hòa tan trong dung dịch tuần hoàn không ảnh hưởng đến cân bằng vật chất, đảm bảo không thất thoát hóa chất ra ngoài hệ.

Quy trình trên cho phép thu hồi hiệu quả ZOC tinh thể (tiền chất ZrO_2 chất lượng cao), đồng thời tận dụng tối đa KOH và sản phẩm phụ K_2SiO_3. Điều này không chỉ nâng cao hiệu quả kinh tế mà còn giảm thiểu phát thải.

3.4. Tinh chế $ZrOCl_2$

Sản phẩm ZrO_2 thu được từ quá trình phân giải và kết tinh ZOC lần thứ nhất có độ tinh khiết đạt khoảng 97%. Tuy nhiên, để đáp ứng yêu cầu chất lượng sản phẩm cuối với độ tinh khiết $ZrO_2 \geq 99,5\%$, tinh thể ZOC trung gian cần được tiếp tục tinh chế nhằm loại bỏ các tạp chất kim loại hiếm, kiềm thổ và tạp chất phi kim dựa trên sự kết tủa có chọn lọc Zr dạng muối sunfat trong khi các tạp chất kim loại khác tạo dạng muối sunfat tan trong nước.

Quy trình tinh chế được xây dựng theo chuỗi công đoạn liên hoàn như sau:

B1. Hòa tan tinh thể ZOC trong nước nhằm tạo dung dịch ZOC đồng nhất, chuẩn bị cho quá trình chuyển hóa.

B2. Chuyển hóa dung dịch ZOC thành muối ZBS ($Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot 15H_2O$) bằng phương pháp kết tủa có chọn lọc, giúp loại bỏ phần lớn ion tạp tan trong dung dịch.

B3. Chuyển dạng kết tủa ZBS thành ZOH ($ZrO(OH)_2$), là tiền chất bền vững, dễ rửa sạch.

B4. Chuyển hóa tinh thể ZOH thành ZOC hòa tan bằng phản ứng với HCl, thu được dung dịch ZOC tinh khiết hơn.

B5. Tái kết tinh dung dịch ZOC để thu hồi tinh thể ZOC (lần 2) có độ sạch cao hơn đáng kể.

Kết quả thực nghiệm chi tiết của từng bước như sau:

3.4.1. Chuyển hóa ZOC thành kết tủa ZBS

Tinh thể ZOC kết tinh lần thứ nhất được hòa tan hoàn toàn trong nước (tỉ lệ lỏng/rắn = 2/1 (mL/g); khuấy 250 vòng/phút; 25°C; 15 phút), tạo dung dịch đồng nhất làm nguyên liệu cho quá trình chuyển hóa. Phản ứng tạo kết tủa ZBS được thực hiện bằng cách bổ sung $(NH_4)_2SO_4$ theo phương trình phản ứng:

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

Phản ứng chuyển dạng từ ZOC thành ZBS được thực hiện trong môi trường trung tính pH = 7.

Hiệu suất của quá trình chuyển hóa ZBS được xác định theo công thức:

$$H_{ch} = \frac{m_{ZBS,tt}}{m_{ZBS,lt}} \times 100\%$$

Trong đó, $m_{ZBS,tt}$ là khối lượng kết tủa ZBS thực tế và $m_{ZBS,lt}$ là khối lượng lý thuyết.

3.4.1.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường phản ứng tới hiệu quả quá trình kết tủa ZBS

Thí nghiệm được tiến hành với tỉ lệ ZOC : $(NH_4)_2SO_4$ = 6:1 (g/g), ở 25°C trong 15 phút. pH được điều chỉnh bằng dung dịch KOH 30%. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.19.

Bảng 3.19. 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

Kết quả cho thấy:

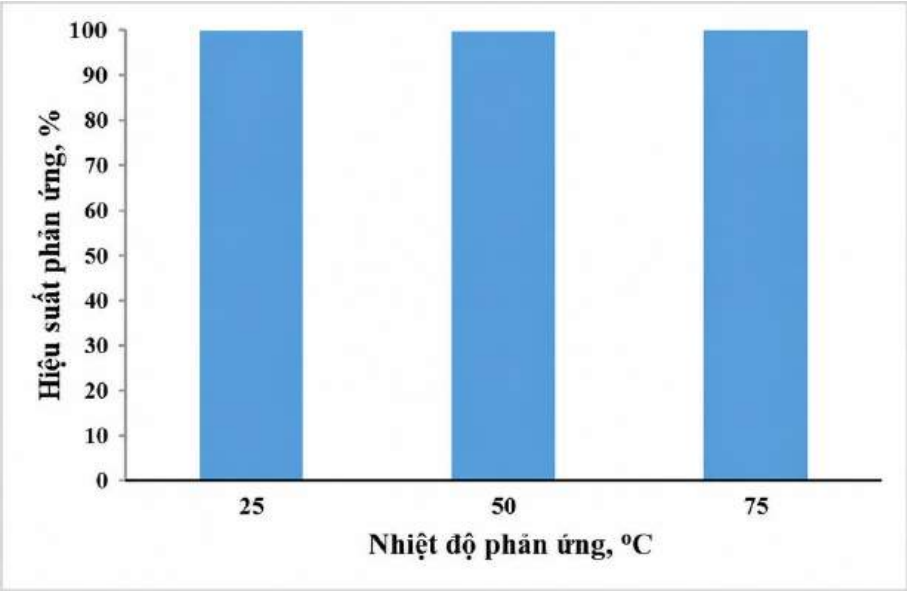
- Ở pH axit (pH ≤ 4), hiệu suất kết tủa thấp do Zr tồn tại chủ yếu dưới dạng ion phức Zr^{4+}/chlorua tan, khó tạo nhân kết tủa ZBS.
- Khi tăng pH (5–6), quá trình thủy phân từng phần xảy ra, thúc đẩy sự hình thành các cụm oxo–hydroxo của Zr, tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng với anion SO_4^{2-}, làm hiệu suất tăng rõ rệt.
- Tại pH trung tính (pH 7), phản ứng đạt hiệu suất gần như hoàn toàn (99,35%), cho thấy đây là điều kiện tối ưu để chuyển hóa ZOC thành ZBS.
- Ở pH kiềm nhẹ (pH 8), hiệu suất không tăng thêm đáng kể, chứng tỏ quá trình kết tủa đã bão hòa, và tăng kiềm hơn có thể làm phát sinh tạp kết tủa không mong muốn ($Zr(OH)_4$).

Vì vậy, pH = 7 được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm đảm bảo hiệu suất cao, độ chọn lọc tốt và hạn chế tạp.

3.4.1.2 Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả tạo thành ZBS

Thí nghiệm được tiến hành ở pH = 7, với tỉ lệ ZOC : $(NH_4)_2SO_4$ = 6:1 (g/g), thời gian phản ứng 15 phút. Kết quả được trình bày trong Hình 3.13.

Kết quả trên Hình 3.13 cho thấy nhiệt độ hầu như không ảnh hưởng đến hiệu quả kết tủa ZBS. Khi tăng nhiệt độ từ 25 đến 75°C, hiệu suất chuyển hóa duy trì ổn định ở mức > 99%. Điều này chứng tỏ quá trình tạo ZBS chủ yếu phụ thuộc vào cân bằng hóa học giữa ion Zr^{4+} và anion SO_4^{2-}, không bị giới hạn bởi động học trong khoảng nhiệt độ khảo sát. Vì vậy, 25°C được lựa chọn là điều kiện tối ưu, vừa đảm bảo hiệu suất cao vừa tránh tiêu hao năng lượng không cần thiết.



Hình 3.13. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu suất kết tủa ZBS

3.4.1.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZBS

Thí nghiệm được tiến hành ở pH = 7, nhiệt độ 25°C, với tỉ lệ ZOC : $(NH_4)_2SO_4$ = 6:1 (g/g).

Kết quả tại Bảng 3.20 cho thấy phản ứng diễn ra khá nhanh: sau 5 phút hiệu suất đã đạt gần 50%, sau 10 phút đạt ~67%, và đến 15 phút đã đạt mức tối đa ~99,35%. Kéo dài thời gian phản ứng đến 30 phút không làm tăng thêm hiệu suất, chứng tỏ phản ứng đã hoàn toàn.

Như vậy, thời gian phản ứng 15 phút được coi là thích hợp nhất để đạt hiệu suất gần như hoàn toàn, đồng thời tiết kiệm thời gian vận hành trong thực tế.

Bảng 3.20. 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

Từ các kết quả nghiên cứu thu được ở trên, xác định được thông số công nghệ tối ưu cho quá trình chuyển hóa ZOC thành ZBS như sau:

- Tỷ lệ phản ứng: ZOC: $(NH_4)_2SO_4$ = 6/1 (g/g);
- pH: 7;
- Nhiệt độ: 25°C;
- Thời gian phản ứng: 15 phút.

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:

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

Do đây là quá trình chuyển dạng kết tủa, cả ZBS và ZOH đều có màu trắng, nên rất khó nhận biết trực tiếp thời điểm phản ứng hoàn tất. Đặc biệt, sự tồn tại đồng thời của ZOH và ZBS dư khiến việc xác định sự kết thúc phản ứng dựa trên quan sát hình thái hoặc màu sắc là không khả thi.

Để khắc phục hạn chế này, nghiên cứu lựa chọn theo dõi sự thay đổi nồng độ ion SO_4^{2-} trong dung dịch như một chỉ thị phản ứng. Trong quá trình thực nghiệm, định kỳ lấy mẫu dịch phản ứng và xác định số mol ion SO_4^{2-} bằng phương pháp chuẩn độ. Khi nồng độ SO_4^{2-} đạt trạng thái không đổi, coi như phản ứng đã đạt cân bằng, tức toàn bộ ZBS đã được chuyển hóa thành ZOH.

3.4.2.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường phản ứng tới hiệu quả chuyển dạng kết tủa ZOH

Trước khi tiến hành chuyển dạng ZBS sang ZOH, tinh thể ZBS được phân tán trong nước để tạo huyền phù, với tỷ lệ rắn/lỏng = 1/2 (g/mL). Thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH môi trường phản ứng được tiến hành trong các điều kiện sau:

- Nồng độ NH_4OH: 10% (kl);
- Nhiệt độ phản ứng: 70°C;
- Thời gian phản ứng: 60 phút;
- Tốc độ khuấy: 200 vòng/phút.

Kết quả Bảng 3.21 cho thấy quá trình chuyển dạng ZBS sang ZOH chỉ diễn ra hiệu quả trong môi trường kiềm. Ở pH < 10, hiệu suất phản ứng còn thấp; khi pH tăng từ 9,5 đến 10, hiệu suất đạt trên 99% và hầu như không thay đổi khi tiếp tục nâng pH lên 10,5–11. Như vậy, phản ứng đạt bão hòa tại pH = 10, cho thấy

điều kiện kiềm mạnh là cần thiết để quá trình chuyển hóa ZBS thành ZOH xảy ra hoàn toàn.

Bảng 3.21. 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

3.4.2.2 Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng chuyển dạng

Thực nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả chuyển dạng ZBS thành ZOH được tiến hành trong các điều kiện sau:

- Nồng độ NH_4OH: 10% (kl);
- pH: 10;
- Khoảng nhiệt độ khảo sát: 25–80°C;
- Thời gian phản ứng: 60 phút;
- Tốc độ khuấy: 200 vòng/phút.

Bảng 3.22. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả chuyển ZBS thành ZOH

TT	Nhiệt độ (^oC)	Hiệu suất (%)
1	25	76,74
2	40	86,42
3	50	91,36
4	60	98,44
5	70	99,25
6	80	99,26

Kết quả tại Bảng 3.22 cho thấy hiệu suất phản ứng tăng rõ rệt khi nhiệt độ tăng từ 25 đến 60°C, đặc biệt đạt gần hoàn toàn (>98%) ở 60°C. Ở 70°C, hiệu suất đạt cực đại 99,25% và gần như không thay đổi khi tăng thêm lên 80°C. Điều này cho thấy quá trình chuyển dạng ZBS thành ZOH cần nhiệt độ đủ cao để thúc

đẩy phản ứng, nhưng việc nâng nhiệt độ vượt quá 70°C là không cần thiết và gây lãng phí năng lượng. Vì vậy, nhiệt độ 70°C được xác định là điều kiện tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4.2.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả chuyển dạng ZBS thành ZOH được tiến hành trong các điều kiện:

- Nồng độ NH_4OH: 10% (kl);
- pH: 10;
- Nhiệt độ phản ứng: 70°C;
- Khoảng thời gian khảo sát: 15–75 phút;
- Tốc độ khuấy: 200 vòng/phút.

Kết quả tại Bảng 3.23 cho thấy phản ứng diễn ra nhanh trong 30 phút đầu, hiệu suất chuyển dạng tăng từ 46,69% (15 phút) lên 85,68% (30 phút). Sau 45 phút, hiệu suất đạt gần như hoàn toàn (99,25%) và duy trì ổn định khi kéo dài thời gian đến 60–75 phút. Như vậy, có thể khẳng định quá trình chuyển dạng ZBS thành ZOH đạt trạng thái cân bằng sau khoảng 45 phút. Do đó, thời gian phản ứng thích hợp được lựa chọn là 45 phút, đảm bảo hiệu suất cao mà không gây lãng phí năng lượng và thời gian vận hành.

Bảng 3.23. 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	75	99,27

Từ các kết quả thực nghiệm, bộ thông số công nghệ tối ưu cho quá trình chuyển dạng ZBS thành ZOH được xác định như sau:

- Nồng độ dung dịch NH_4OH: 10% (kl)
- pH phản ứng: 10
- Nhiệt độ phản ứng: 70°C

- Thời gian phản ứng: 45 phút
- Tốc độ khuấy: 200 vòng/phút

Các điều kiện trên đảm bảo hiệu suất chuyển dạng đạt trên 99%, đồng thời tối ưu về thời gian và năng lượng cho quá trình. Hơn nữa, sử dụng bộ thông số này giúp quá trình chuyển dạng ZBS thành ZOH diễn ra nhanh, ổn định, tiết kiệm NH_4OH và năng lượng gia nhiệt; dễ dàng kiểm soát pH và nhiệt độ, thời gian phản ứng hợp lý giúp giảm hao tổn vật liệu, đồng thời giảm lượng dịch thải, góp phần nâng cao hiệu quả kinh tế và thân thiện với môi trường. Sản phẩm ZOH được chuyển sang quá trình kết tinh tinh thể ZOC lần 2.

3.4.3. Hòa tan ZOH thành ZOC và cô đặc, kết tinh thu hồi tinh thể ZOC lần 2

Sản phẩm trung gian sau chuyển dạng thành ZOH được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình tái hòa tách lần 2, nhằm thu được tinh thể ZOC có độ tinh khiết cao hơn. Quá trình này bao gồm các công đoạn: tái hòa tách ZOH thành ZOC hòa tan, cô đặc dung dịch và kết tinh thu hồi tinh thể ZOC lần 2.

3.4.3.1 Tái hòa tách ZOH thành ZOC

Quá trình tái hòa tách được thực hiện với các thông số sau:

- Tác nhân phản ứng: Dung dịch HCl 36,5% (kl);
- Tỷ lệ ZOH/HCl ($m_{ZOH}/V_{HCl\ 36,5\%}$) = 1/2 (g/mL);
- Tốc độ khuấy: 250 vòng/phút;
- Thời gian phản ứng: 15 phút.

Phản ứng hòa tan được mô tả theo phương trình phản ứng:

$$ZrO(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZrOCl_2 + 2H_2O$$

Sau khi quá trình tái hòa tách ZOH thành ZOC đạt cân bằng, dung dịch hòa tách được lọc tách rắn/lỏng. Hiệu suất tái hòa tách ZOH thành ZOC được xác định thông qua công thức:

$$H_{hòa\ tách\ 2} = (1 - \frac{M_1}{M_2}).100\ (\%)$$

Trong đó:

- $H_{hòa\ tách\ 2}$: Hiệu suất của quá trình hòa tách ZOH bằng HCl, %;
- M_2: Khối lượng nguyên liệu rắn sử dụng trong quá trình hòa tách với HCl, g;
- M_1: Khối lượng phần chất rắn còn lại sau hòa tách với HCl, g.

Hiệu suất hòa tách đạt 99,94%**,** cho thấy quá trình diễn ra gần như hoàn toàn, thuận lợi cho việc cô đặc và kết tinh tiếp theo.

3.4.3.2 Cô đặc và kết tinh ZOC lần 2

Dung dịch ZOC sau hòa tách được cô đặc bằng phương pháp cô quay chân không với các thông số:

- Nhiệt độ cô đặc: 80°C;
- Tốc độ quay: 200 vòng/phút;
- Nồng độ ZrO_2 quy đổi: 0,646 g/mL;
- Thời gian cô đặc: 45 phút.

Sau khi cô đặc, dung dịch được làm nguội và tiến hành kết tinh ở:

- Nhiệt độ kết tinh: 25°C;
- Thời gian kết tinh: 60 phút;

Hiệu suất kết tinh lần 2 đạt 62,6%, tương đương với hiệu suất kết tinh của lần xử lý thứ nhất. Thông tin thành phần hóa học sản phẩm ZOC sau kết tinh lần 2 được trình bày trong Bảng 3.24.

Bảng 3.24. Thành phần hóa học sản phẩm rắn ZOC sau kết tinh

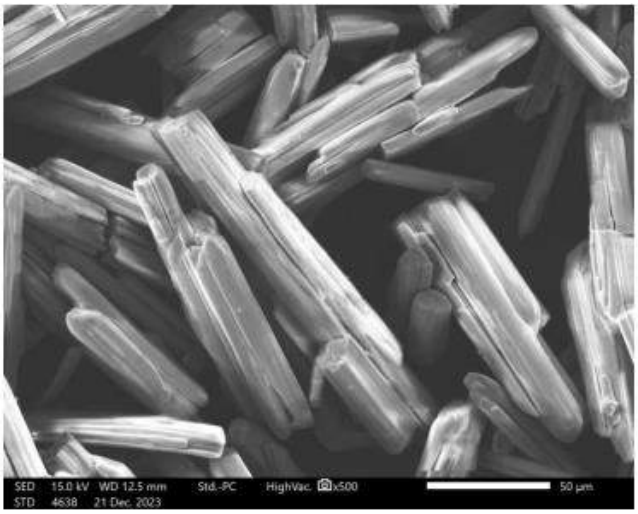
STT	Thành phần hóa học	Hàm lượng, % khối lượng	
		Kết tinh lần 1	Kết tinh lần 2
1	ZrO_2	37,372	38,100
2	HfO_2	0,783	0,0326
3	Nd_2O_3	0,078	0,0032
4	Cs_2O	0,138	0,0057
5	As_2O_3	0,132	0,0055
6	ZnO	0,004	0,0002
7	Fe_2O_3	0,023	0,0010
8	Cr_2O_3	0,010	0,0004
9	SiO_2	0,042	0,0017
10	Al_2O_3	0,022	0,0009
11	Cl^-	17,072	21,991

Kết quả cho thấy:

- Hàm lượng ZrO_2 trong sản phẩm tăng từ 37,37% lên 38,1%, đồng thời hầu

hết các tạp chất giảm mạnh.

- Việc tái hòa tách và kết tinh lần 2 nâng cao hiệu quả tinh chế ZOC, cho sản phẩm trung gian chất lượng cao, chuẩn bị cho bước nung thành ZrO_2.



Hình 3.14. Hình ảnh SEM mẫu $ZrOCl_2.8H_2O$

Kết quả hình ảnh SEM của mẫu $ZrOCl_2.8H_2O$ (Hình 3.14) 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 38,13% cho thấy sự tương đồng với nghiên cứu trước đó của tác giả Poernomo [45] 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.

3.4.3.3 Ảnh hưởng của số lần cô đặc – kết tinh (lần xử lý ZOC thứ hai)

Sau khi tái hòa tách ZOH và kết tinh ZOC lần 2, hiệu suất kết tinh thu được đạt 62,6%, tương đương với kết tinh lần đầu. Lượng zirconi còn lại trong dung dịch vẫn đáng kể, do đó, nếu tiếp tục tiến hành các chu kỳ cô đặc – kết tinh liên tiếp, tổng hiệu suất thu hồi sẽ tăng dần:

- Sau 2 chu kỳ, tổng hiệu suất thu hồi đạt khoảng 84–85%;
- Sau 3 chu kỳ, đạt khoảng 94–95%;
- Sau 4–5 chu kỳ, hiệu suất tiến tới bão hòa, >98%.

Điều này chứng tỏ quá trình cô đặc – kết tinh của lần tinh chế ZOC thứ 2 vẫn giữ được khả năng thu hồi gần như toàn bộ zirconi. Trong thực tế, để cân bằng giữa hiệu quả kỹ thuật và chi phí vận hành, thường chỉ thực hiện một chu kỳ

cô đặc – kết tinh cho mỗi mẻ, phần dung dịch chưa kết tinh được gom cho mẻ tiếp theo. Cách làm này vừa đảm bảo hiệu suất thu hồi cao (≥ 62,6% cho mỗi chu kỳ), vừa tránh kéo dài số lần cô đặc – kết tinh không cần thiết.

Từ các kết quả thực nghiệm nghiên cứu, điều kiện kỹ thuật thích hợp cho giai đoạn tinh chế ZOC tinh thể (kết tinh ZOC lần 2) được xác định như sau:

Công đoạn hòa tan tinh thể ZOC (sau kết tinh lần 1):

- Tỉ lệ lỏng/rắn của nước và ZOC: 2 : 1 (mL/g);
- Tốc độ khuấy trộn: 250 vòng/phút;
- Nhiệt độ: 25°C;
- Thời gian khuấy: 15 phút.

Công đoạn chuyển hóa ZOC thành kết tủa ZBS:

- Tỷ lệ khối lượng ZOC/khối lượng $(NH_4)_2SO_4$ = 6/1 (g/g);
- pH dung dịch: 7;
- Nhiệt độ phản ứng: 25°C;
- Thời gian phản ứng: 15 phút.

Công đoạn chuyển dạng kết tủa ZBS thành ZOH:

- Tỷ lệ lỏng/rắn = 2 : 1 (mL/g);
- pH dung dịch: 10;
- Nhiệt độ phản ứng: 70°C;
- Thời gian phản ứng: 45 phút;
- Tốc độ khuấy: 200 vòng/phút.

Công đoạn thủy phân, tái hòa tách ZOH thành ZOC:

- Tác nhân phản ứng: Dung dịch HCl 36,5%;
- Tỷ lệ phản ứng: m ZOH/V HCl 36,5% = 1/2 (g/mL);
- Tốc độ khuấy: 250 vòng/phút;
- Thời gian: 15 phút;
- Hiệu suất hòa tách đạt ~99,9%.

Công đoạn cô đặc, kết tinh tinh thể ZOC lần 2:

- Nhiệt độ cô đặc: 80°C;

- Tốc độ quay: 200 vòng/phút;
- Thời gian cô đặc: 45 phút;
- Nồng độ ZrO_2 quy đổi: 0,646 (g/mL);
- Thời gian già hóa, kết tinh: 60 phút;
- Nhiệt độ già hóa, kết tinh: 25°C;

Hiệu suất kết tinh ZOC lần 2: 62,6%; lượng ZOC còn lại trong dung dịch có thể tiếp tục thu hồi bằng các chu kỳ cô đặc – kết tinh bổ sung; sau 2–3 chu kỳ, tổng hiệu suất thu hồi ZrO_2 đạt ~85–95%, tiến tới bão hòa >98% sau 4–5 chu kỳ. Để cân bằng chi phí và hiệu quả, thường chỉ thực hiện một chu kỳ kết tinh, phần dung dịch chưa kết tinh được gom cho mẻ tiếp theo.

3.5. Tái thủy phân tinh thể $ZrOCl_2.8H_2O$ thành sản phẩm $ZrO(OH)_2$

Sản phẩm ZOC sau kết tinh lần 2 được chuyển hóa sang dạng $ZrO(OH)_2$ trước khi tiến hành quá trình nhiệt phân. Đây là bước cần thiết trong quy trình sản xuất ZrO_2, nhằm chuẩn bị cho phản ứng nhiệt phân và đảm bảo hình thành sản phẩm ZrO_2 chất lượng cao.

Trước tiên, tinh thể ZOC được phân tán, hòa tan trong nước với tỷ lệ $m_{ZOC}/V_{H2O} = 1/2$ (g/mL). Tiếp đó, tiến hành quá trình phản ứng chuyển hóa ZOC thành $ZrO(OH)_2$ (sau đây gọi tắt là ZOH) với tác nhân NH_4OH 10%. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến hiệu quả chuyển hóa được trình bày dưới đây.

3.5.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch

Thực nghiệm được thực hiện theo các điều kiện:

- Dung dịch ZOC: tỷ lệ $m_{ZOC}/V_{H2O} = 1/2$ (g/mL);
- Tác nhân NH_4OH 10% (kl);
- Nhiệt độ phản ứng: 25°C;
- Thời gian phản ứng: 10 phút;
- Tốc độ khuấy: 250 vòng/phút.

Bảng 3.25. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZOH

TT	pH	Hiệu suất, %
1	7	54,69
2	8	86,31

TT	pH	Hiệu suất, %
3	9	90,27
4	10	99,54
5	11	99,61

Hiệu suất chuyển hóa của phản ứng được xác định theo công thức:

$$H_{kt\ ZOH} = \frac{m_{ZOHtt}}{m_{ZOHlt}} . 100\ (\%)$$

Trong đó:

- $H_{kt\ ZOH}$: Hiệu suất kết tủa ZOC thành ZOH, %;
- m_{ZOHtt}: Khối lượng kết tủa ZOH tạo thành trong thực nghiệm, g;
- m_{ZOHlt}: Khối lượng kết tủa ZOH tạo thành theo tính toán lý thuyết, g.

Kết quả tại Bảng 3.25 cho thấy hiệu suất chuyển hóa tăng theo pH, đạt bão hòa >99% ở pH ≥ 10, do đó pH = 10 được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZOH

Thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả quá trình chuyển hóa ZOC thành ZOH được thực hiện theo các điều kiện sau:

- Dung dịch ZOC: tỷ lệ m_{ZOC}/V_{H2O} = 1/2 (g/mL);
- Tác nhân NH_4OH 10% (kl);
- pH = 10;
- Nhiệt độ phản ứng: khảo sát trong khoảng 25°C – 75°C;
- Thời gian phản ứng: 10 phút;
- Tốc độ khuấy trộn: 250 vòng/phút;

Bảng 3.26. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZOH

TT	Nhiệt độ phản ứng, °C	Hiệu suất, %
1	25	99,54
2	50	99,53
3	75	99,54

Kết quả thực nghiệm trình bày trong Bảng 3.26 cho thấy nhiệt độ không ảnh hưởng đáng kể trong phạm vi khảo sát. Quá trình phản ứng đạt cân bằng ngay ở nhiệt độ môi trường (~25°C). Do đó, nhiệt độ 25°C được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.5.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành $ZrO(OH)_2$ được thực hiện theo các điều kiện:

- Dung dịch ZOC: tỷ lệ m ZOC/V H_2O = 1/2 (g/mL);
- Tác nhân NH_4OH 10% (kl);
- pH = 10;
- Nhiệt độ phản ứng: 25^oC;
- Thời gian phản ứng khảo sát trong khoảng 5 – 20 phút;
- Tốc độ khuấy trộn: 250 vòng/phút;

Kết quả thực nghiệm (Bảng 3.27) cho thấy, hiệu suất chuyển hóa ZOC thành ZOH tỷ lệ thuận với chiều tăng của thời gian phản ứng. Quá trình chuyển hóa diễn ra rất nhanh và đạt tới bão hòa với hiệu suất chuyển hóa đạt 99,54% sau 10 phút. Như vậy, thời gian phản ứng 10 phút là phù hợp, tăng thời gian phản ứng lên, hiệu suất cũng không tăng thêm. Giá trị này được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3.27. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian tới hiệu quả chuyển hóa ZOC thành ZOH

TT	Thời gian phản ứng, phút	Hiệu suất phản ứng, %
1	5	91,87
2	10	99,54
3	15	99,55
4	20	99,55

Từ các kết quả nghiên cứu thu được ở trên, xác định được điều kiện phù hợp cho quá trình thủy phân ZOC thành sản phẩm trung gian ZOH như sau:

- Dung dịch ZOC: tỷ lệ m_{ZOC}/V_{H2O} = 1/2 (g/mL);
- Tác nhân NH_4OH 10% (kl);
- pH = 10;
- Nhiệt độ phản ứng: 25^oC;
- Thời gian phản ứng: 10 phút;
- Tốc độ khuấy trộn: 250 vòng/phút.

3.6. Công đoạn xử lý nhiệt ZOH thành sản phẩm ZrO_2

Quá trình xử lý nhiệt chuyển hóa $ZrO(OH)_2$ thành ZrO_2 là công đoạn cuối cùng trong quy trình chế biến tinh quặng zircon, nhằm tạo ra sản phẩm ZrO_2 chất lượng cao với cấu trúc pha mong muốn.

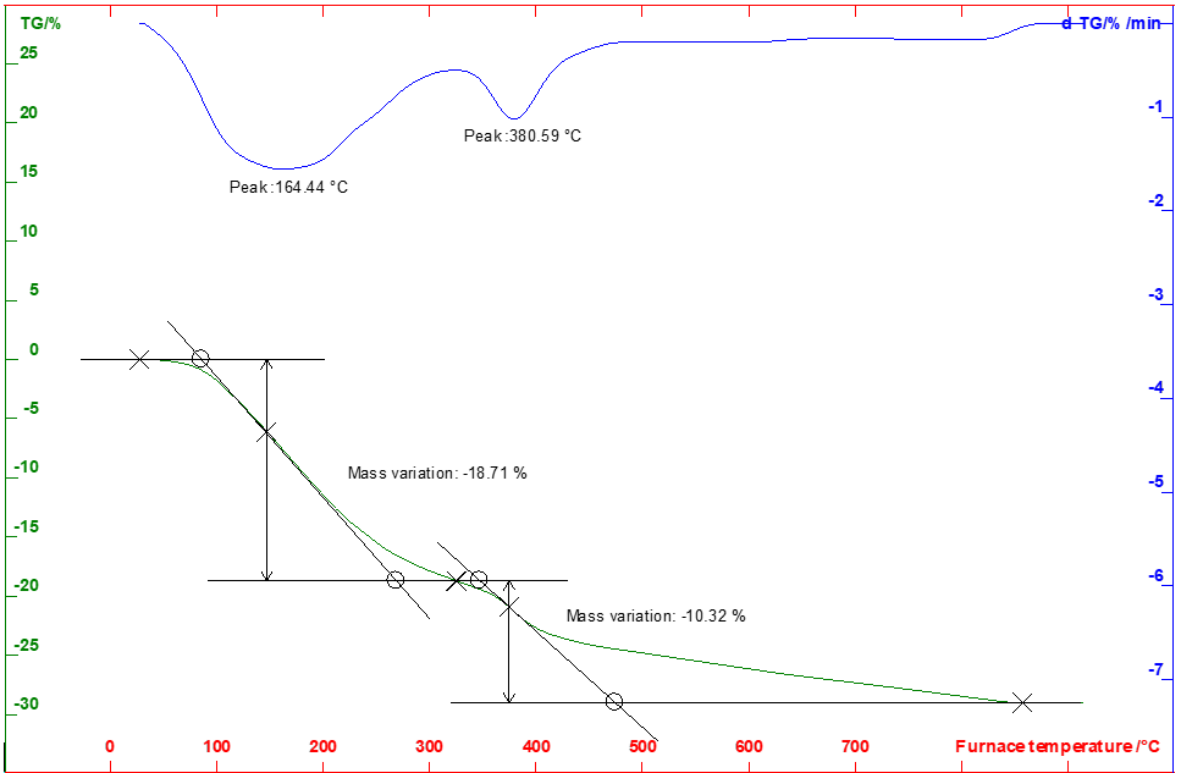
Trước khi sấy và nung, huyền phù $ZrO(OH)_2$ được lọc chân không. Quá trình lọc giúp loại bỏ phần nước thừa và các ion hòa tan còn lại, đảm bảo bột $ZrO(OH)_2$ sau sấy phun không chứa tạp chất hòa tan, từ đó tránh ảnh hưởng đến chất lượng và cấu trúc ZrO_2 sau nung.

Bột $ZrO(OH)_2$ thu được sau khi lọc được phân tán lại trong nước để đồng nhất về kích thước hạt và độ ẩm, sau đó tiến hành sấy phun bằng thiết bị sấy phun phòng thí nghiệm Labplant (Anh). Các thông số công nghệ kế thừa từ quy trình chuẩn của thiết bị gồm:

- Nhiệt độ khí vào: 160–180°C;
- Nhiệt độ khí ra: 80–90°C;
- Áp suất khí nén: 1,5 bar;
- Lưu lượng bơm dung dịch: 5 mL/phút.

Kết quả cho thấy quá trình sấy phun diễn ra ổn định, sản phẩm bột $ZrO(OH)_2$ thu được có dạng hạt mịn, đồng đều, hiệu suất thu hồi đạt ~99,8% so với khối lượng chất khô ban đầu. Độ ẩm dư sau sấy 0,8%. Bột sau sấy có tính chất thuận lợi cho các thí nghiệm nung tiếp theo.

Bột $ZrO(OH)_2$ sau sấy phun được nung ở các mức nhiệt khác nhau để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới quá trình chuyển hóa và cấu trúc pha của ZrO_2. Nhằm sơ bộ xác định nhiệt độ nung cần khảo sát, phương pháp phân tích nhiệt trọng vi sai (TG-DTA) được sử dụng.



Hình 3.15. Giản đồ TG-DTA của mẫu sản phẩm trung gian ZOH

Kết quả TG-DTA (Hình 3.15) cho thấy hai hiệu ứng nhiệt rõ rệt trong quá trình gia nhiệt mẫu $ZrO(OH)_2$:

Hiệu ứng mất nước kết tinh và hấp phụ (~164°C)

- Trên đường TG, có một mức giảm khối lượng khoảng 18,7 %, tương ứng với sự mất nước tự do và nước liên kết lỏng trong bột $ZrO(OH)_2$.
- Trên đồ thị DTA, xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt tại khoảng 164°C, cho thấy hấp thu nhiệt khi nước bay hơi và các liên kết hydro bị phá vỡ. Đây là quá trình loại bỏ ẩm và chuẩn bị cho quá trình chuyển hóa hydroxit.

Chuyển hóa từ $ZrO(OH)_2$ sang ZrO_2 (~380°C)

- Giảm khối lượng tiếp theo khoảng 10,3 % trên TG cho thấy sự phân hủy hydroxit và loại bỏ nước liên kết trong $Zr(OH)_4$, hình thành ZrO_2.
- Trên DTA, đỉnh endotherm xuất hiện tại ~380 °C, phản ánh quá trình phản ứng chuyển hóa hóa học. Đây là nhiệt độ bắt đầu chuyển hóa hoàn toàn $ZrO(OH)_2$ thành ZrO_2.
- Tổng mức giảm khối lượng phù hợp với lý thuyết, chứng tỏ phản ứng xảy ra đúng đẳng lượng hóa học.

Như vậy, quá trình phân hủy $ZrO(OH)_2$ hoàn tất đến khoảng 500°C, sản phẩm chỉ còn ZrO_2 rắn.

Chuyển pha ở trên 500°C

Sau 500°C, khối lượng mẫu ổn định, chứng tỏ toàn bộ $ZrO(OH)_2$ đã phân hủy thành ZrO_2. Tuy nhiên, cấu trúc pha ZrO_2 tiếp tục biến đổi trong khoảng 500–1000°C:

- 500–700°C: sản phẩm chủ yếu là tetragonal (t-ZrO_2), bền ở kích thước nano.
- 800°C: bắt đầu chuyển từ tetragonal sang monoclinic, xuất hiện hỗn hợp hai pha.
- 900°C: quá trình chuyển pha hoàn tất, sản phẩm hầu như toàn bộ monoclinic (m-ZrO_2).

Như vậy, phân tích nhiệt và khảo sát pha đều cho thấy: từ 400°C, $ZrO(OH)_2$ đã chuyển thành ZrO_2; sự khác biệt nằm ở loại pha (tetragonal/monoclinic).

Do đó, các điều kiện nung cần khảo sát nên nằm trong khoảng từ 400°C đến 1.000°C là hợp lý để đảm bảo $ZrO(OH)_2$ chuyển hóa hoàn toàn, đồng thời giữ được sự kiểm soát cấu trúc pha. Kết quả khảo sát định hướng cho việc lựa chọn nhiệt độ nung tối ưu nhằm thu được ZrO_2 pha monoclinic bền, là mục tiêu trong sản xuất công nghiệp. Lựa chọn điều kiện trong quá trình nghiên cứu khảo sát nhiệt độ nung với thời gian lưu nhiệt là 60 phút; tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

3.6.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý tới đặc tính ZrO_2 tạo thành

Từ phân tích trên, để xác định rõ điều kiện tối ưu thu được ZrO_2 pha monoclinic, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý như sau:

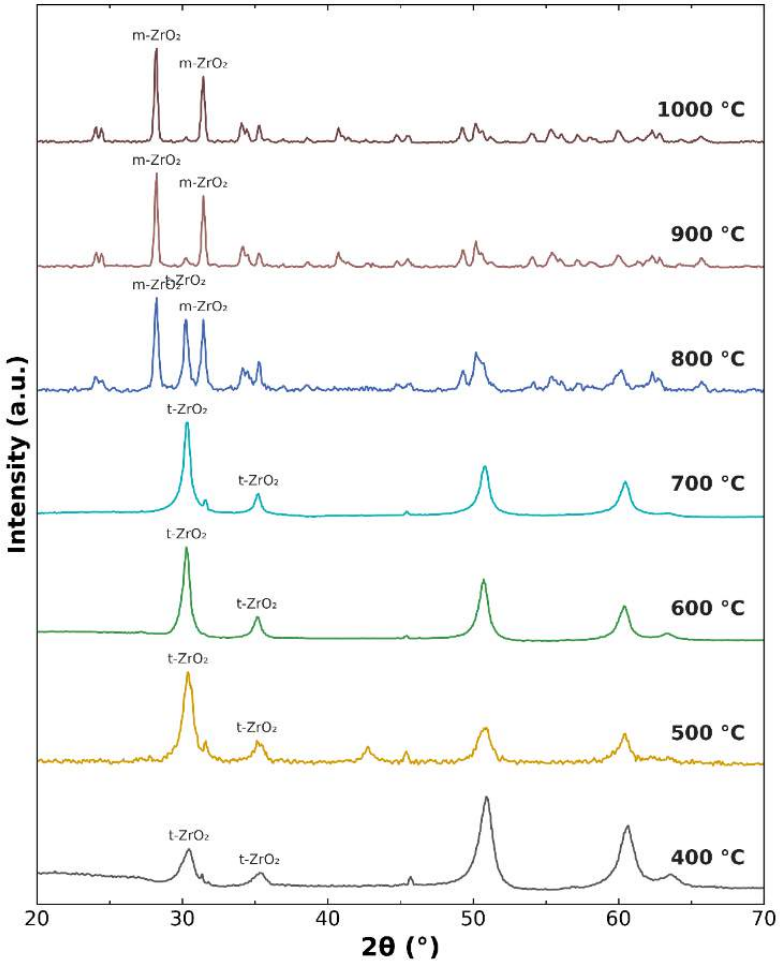
- Nhiệt độ xử lý: 400 - 1000°C
- Thời gian lưu nhiệt: 60 phút
- Tốc độ gia nhiệt: 10°C/phút

Kết quả được trình bày trong Bảng 3.28.

Bảng 3.28. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới chất lượng sản phẩm ZrO_2

TT	Nhiệt độ, °C	Thành phần ZrO_2 trong sản phẩm theo XRF, %	Thành phần pha theo XRD, %	
			Tetragonal	Monoclinic
1	400	80,12	100	0
2	500	99,57	100	0
3	600	99,57	100	0
4	700	99,58	100	0

TT	Nhiệt độ, ^oC	Thành phần ZrO_2 trong sản phẩm theo XRF, %	Thành phần pha theo XRD, %	
			Tetragonal	Monoclinic
5	800	99,57	44,73	55,27
6	900	99,57	1,52	98,48
7	1000	99,57	0,56	99,44



Hình 3.16. Giản đồ XRD của ZrO2 tại nhiệt độ nung khác nhau

Kết quả phân tích thành phần và giản đồ XRD cho thấy:

- Ở nhiệt độ 500°C, $ZrO(OH)_2$ đã hoàn toàn chuyển thành ZrO_2 (XRF > 99%).
- 500–700°C: sản phẩm chủ yếu tồn tại ở pha tetragonal (t-ZrO_2). Đây là dạng metastable, thường hình thành khi nung ở nhiệt độ trung bình. Pha tetragonal có năng lượng bề mặt cao, chỉ bền ở kích thước hạt nano. Vì vậy, ở vùng nhiệt này, XRD cho thấy tỷ lệ tetragonal đạt gần như 100%.
- 800°C: xuất hiện quá trình chuyển pha từ tetragonal sang monoclinic. Kết quả XRD chỉ ra rằng ở nhiệt độ này, sản phẩm là hỗn hợp gồm cả hai pha,

với tỷ lệ tetragonal còn ~45% và monoclinic chiếm ~55%.

- 900–1000°C: quá trình chuyển pha hoàn tất, toàn bộ tetragonal bị chuyển sang pha monoclinic (m-ZrO_2), là dạng bền nhiệt ở nhiệt độ thường. Ở 900°C, gần như toàn bộ sản phẩm đã có cấu trúc monoclinic (~98,5%), và đến 1000°C thì monoclinic chiếm ưu thế tuyệt đối (>99%).

Như vậy, để thu được sản phẩm ZrO_2 pha monoclinic, 900°C/60 phút được lựa chọn làm điều kiện nung thích hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.6.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý đến chất lượng sản phẩm ZrO_2 tạo thành

Thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý đến chất lượng sản phẩm ZrO_2 được thực hiện như sau:

- Nhiệt độ: 900^oC;
- Thời gian giữ nhiệt: 30 - 80 phút;
- Tốc độ gia nhiệt: 10^oC/phút.

Kết quả thực nghiệm thu được tại Bảng 3.29.

Bảng 3.29. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian xử lý tới đặc tính sản phẩm ZrO_2 tạo thành

TT	Thời gian, phút	Thành phần ZrO_2 theo XRF, %	Thành phần cấu trúc pha theo XRD, %	
			Tetragonal	Monoclinic
1	30	95,82	24,38	75,62
2	45	97,67	11,86	88,14
3	60	99,57	1,52	98,48
4	70	99,57	0,46	99,54
5	80	99,58	0,43	99,57

Kết quả cho thấy:

- Ở 30–45 phút, hàm lượng ZrO_2 tăng dần từ 95,82% lên 97,67%. Tuy nhiên, sản phẩm vẫn còn chứa pha tetragonal với tỷ lệ tương đối lớn (24,38% ở 30 phút và 11,86% ở 45 phút). Điều này cho thấy quá trình chuyển hóa chưa hoàn toàn.
- Tại 60 phút, sản phẩm đạt thành phần ZrO_2 gần như tinh khiết (99,57%), trong đó pha monoclinic chiếm 98,48%, chứng tỏ quá trình chuyển hóa

$ZrO(OH)_2$ thành ZrO_2 đã gần như hoàn tất.

- Khi kéo dài thời gian xử lý 70–80 phút, thành phần ZrO_2 giữ ổn định (≈ 99,6%) và cấu trúc pha gần như toàn bộ monoclinic (>99,5%). Điều này cho thấy sự ổn định pha đã đạt được và không còn biến đổi đáng kể khi tăng thêm thời gian giữ nhiệt.

Như vậy, để thu được sản phẩm ZrO_2 có độ tinh khiết cao và cấu trúc pha monoclinic bền vững, thời gian xử lý nhiệt tối ưu là khoảng 70 phút tại 900°C. Thời gian này vừa đảm bảo hiệu suất chuyển hóa, vừa tránh tiêu hao năng lượng không cần thiết khi kéo dài quá lâu.

Kết quả nghiên cứu cho thấy cả nhiệt độ xử lý và thời gian giữ nhiệt đều có ảnh hưởng quyết định đến mức độ chuyển hóa và cấu trúc pha của sản phẩm ZrO_2. Do đó, điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý nhiệt ZOH tạo sản phẩm ZrO_2 như sau:

- Nhiệt độ xử lý: 900°C;
- Thời gian giữ nhiệt: 70 phút;
- Tốc độ gia nhiệt: 10°C/phút.

Thông số trên cho phép thu được sản phẩm ZrO_2 có độ tinh khiết cao (>99,5%) và cấu trúc pha monoclinic bền (Hình 3.17).

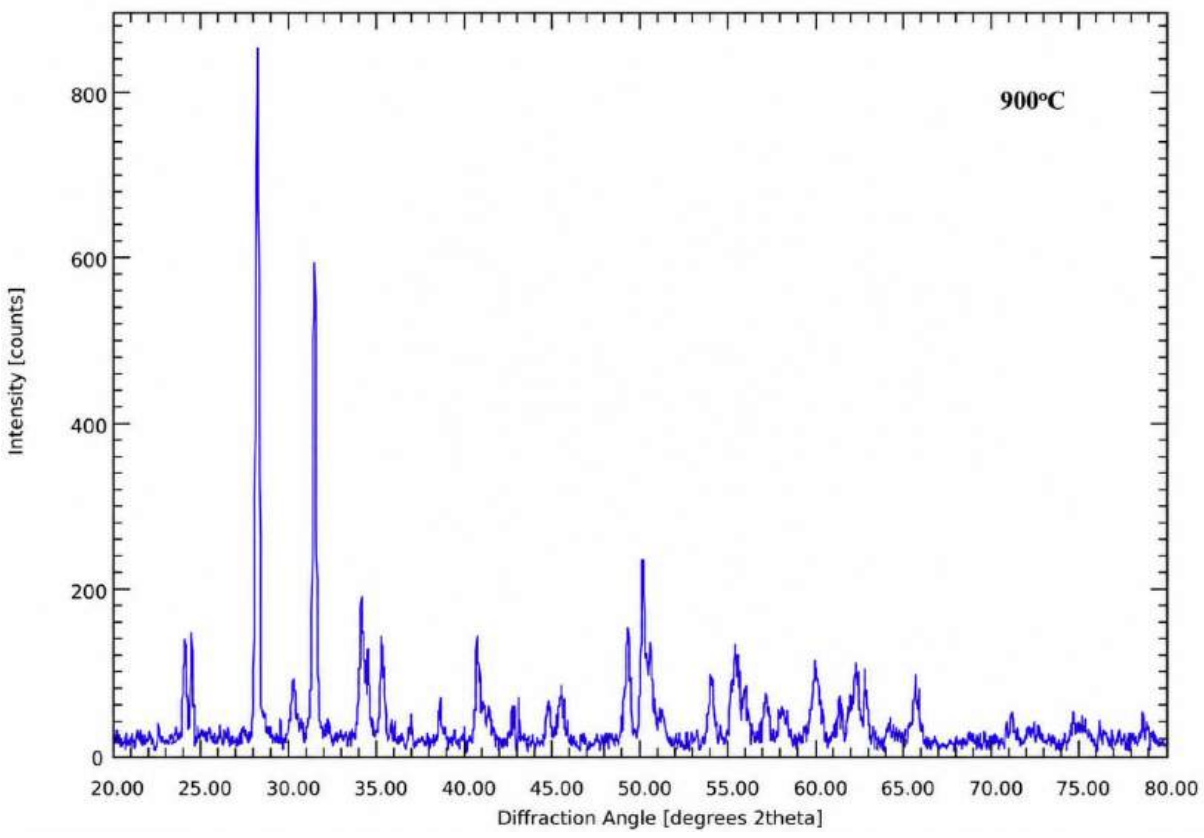
3.6.3. Kết quả ZrO_2 tổng hợp từ tinh quặng Việt Nam

Quy trình công nghệ chế biến tinh quặng zircon thành sản phẩm ZrO_2 quy mô phòng thí nghiệm chi tiết được trình bày trong Hình 3.18.

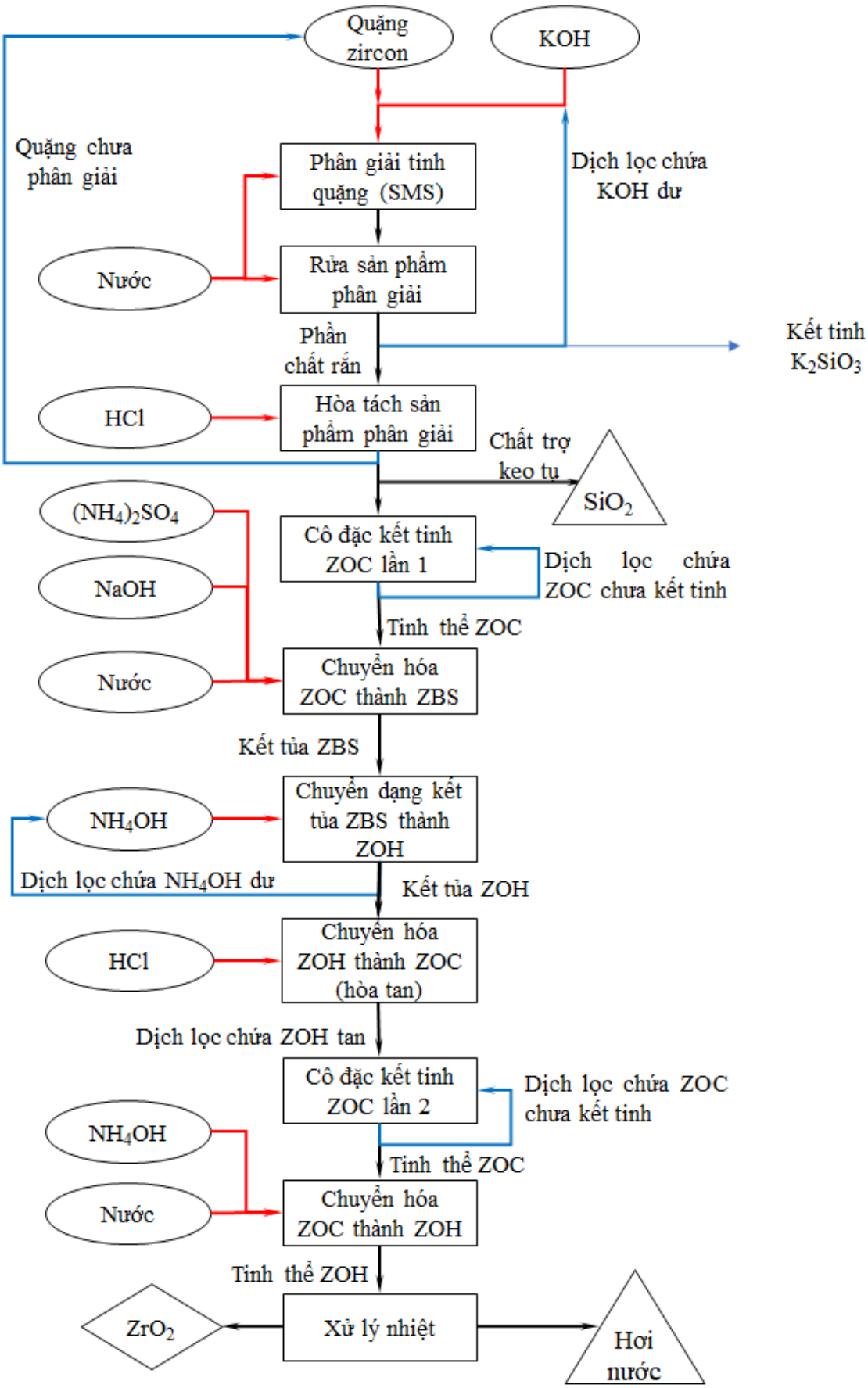
Sản phẩm ZrO_2 được phân tích, đánh giá bằng nhiều phương pháp hóa lý. Thành phần hóa học được tổng hợp và trình bày trong Bảng 3.30. Kết quả cho thấy sản phẩm có độ tinh khiết cao, hàm lượng $ZrO_2 + HfO_2$ đạt 99,57%. Kết quả này phù hợp với giản đồ XRD của sản phẩm thu được (Hình 3.17) xuất hiện nhiều 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 3.30. Thành phần hóa học của mẫu sản phẩm ZrO_2

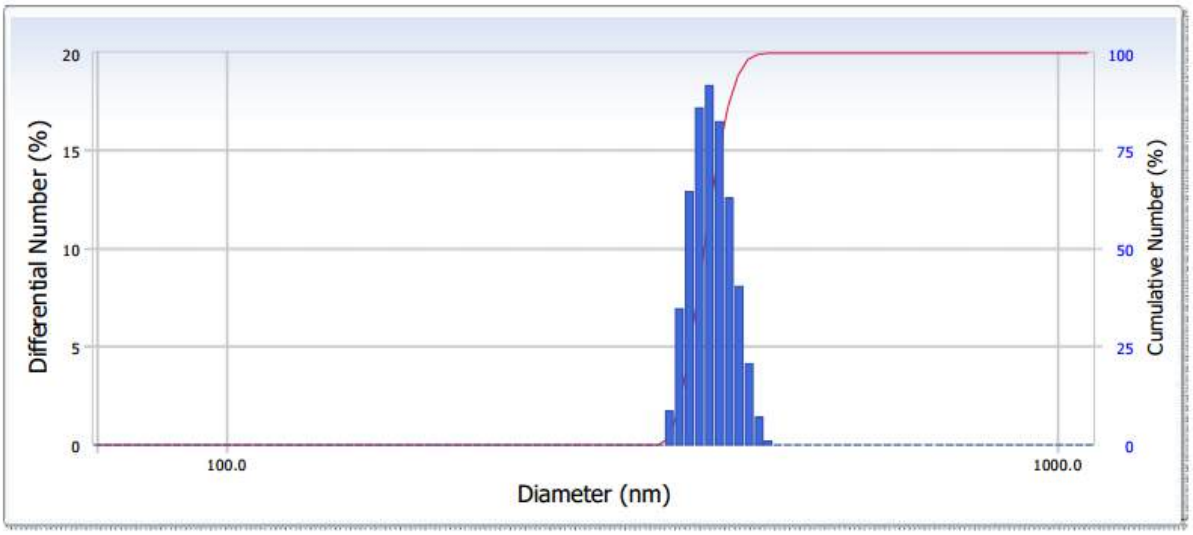
STT	Thành phần	Hàm lượng	Đơn vị
1	ZrO_2	99,270	%
2	HfO_2	0,301	%
3	SiO_2	542	ppm
4	SO_3	284	
5	CaO	316	
6	Fe_2O_3	99	
7	NiO	47	
8	Y_2O_3	115	
9	Nd_2O_3	334	
10	Bi_2O_3	88	
11	PbO	119	
12	Al_2O_3	279	



Hình 3.17. Giản đồ XRD của sản phẩm ZrO_2



Hình 3.18. Quy trình công nghệ quy mô phòng thí nghiệm chế biến tinh quặng zircon Việt Nam thành sản phẩm $ZrOCl_2$ và ZrO_2



Hình 3.19. 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 3.19) cho thấy phần lớn hạt nằm trong khoảng 0,34 – 0,45 µm, kích thước trung bình 0,38 µm.

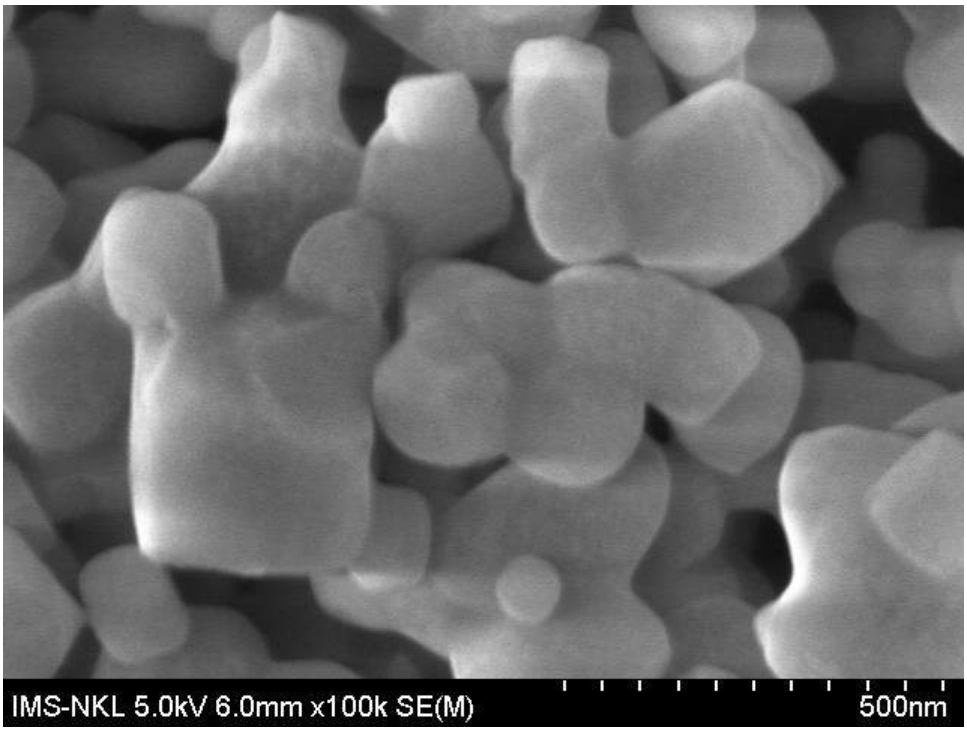
3.7. Đánh giá sơ bộ xúc tác tổng hợp từ tinh quặng zircon Việt Nam

Nhằm bước đầu đánh giá khả năng ứng dụng của sản phẩm zirconi thu được từ quy trình chế biến tinh quặng zircon Việt Nam, $ZrOCl_2.8H_2O$ sau tinh chế được sử dụng làm tiền chất để tổng hợp vật liệu xúc tác perovskite Mg-Zr. Vật liệu được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa từ $MgCl_2.6H_2O$ và $ZrOCl_2.8H_2O$ với tỷ lệ mol Mg/Zr = 1:1, sau đó xử lý nhiệt ở 1000°C trong 2 giờ (ký hiệu mẫu ZM-1000-2h).

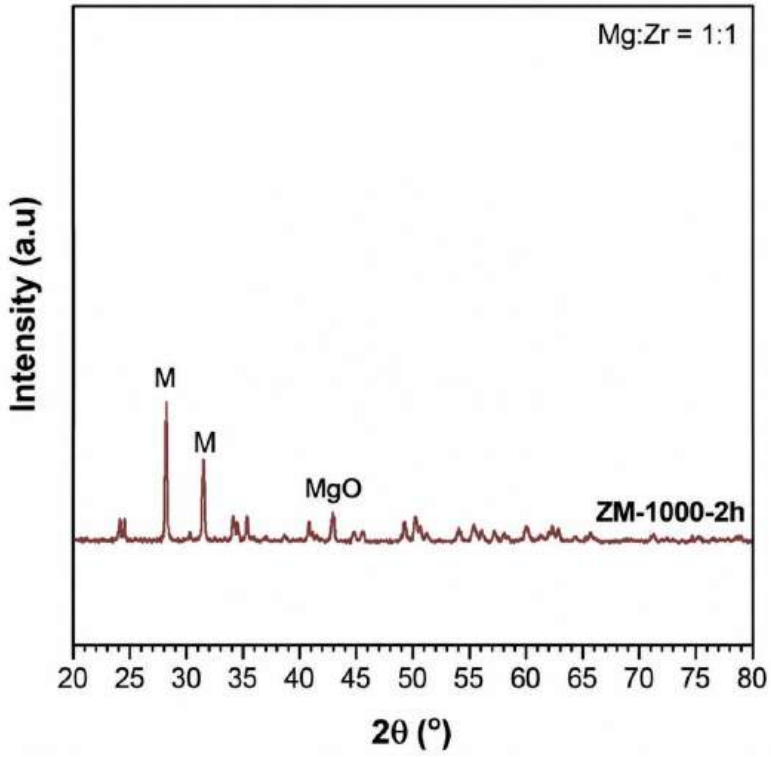
Trong phạm vi nội dung này, mẫu ZM-1000-2h được lựa chọn để khảo sát thành phần pha, hình thái và đánh giá sơ bộ khả năng xúc tác phản ứng ethanolysis dầu dừa tinh luyện.

Hình ảnh SEM của mẫu xúc tác ZM-1000-2h (Hình 3.20) 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.

Giản đồ XRD của xúc tác ZM-1000-2h được thể hiện trên Hình 3.21, chỉ ra sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho m-ZrO_2 (M) và MgO tồn tại trong cấu trúc của xúc tác chứng tỏ ở 1000°C mạng tinh thể perovskite chuyển thành các pha MgO-ZrO_2 riêng biệt.



Hình 3.20. Kết quả SEM của xúc tác ZM-1000-2h



Hình 3.21. Giản đồ XRD hỗn hợp Mg-Zr ở nhiệt độ nung 1000°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 ethanolysis 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 3.22 và tóm tắt trong Bảng 3.31 ghi nhận sự hình thành các etyl este của axit béo (FAEE), bao gồm etyl caprylat, etyl caprat, etyl laurat, etyl myristat, etyl palmitat, etyl oleat, etyl stearat và etyl linoleat. Trong đó, etyl laurat có tỷ lệ diện tích pic lớn nhất, đạt 34,764%, tiếp theo là etyl myristat và etyl palmitat, lần lượt đạt 19,011% và 12,687%. Các cấu tử FAEE còn lại có tỷ lệ diện tích pic thấp hơn.

Kết quả này cho thấy sự hình thành etyl este chuỗi trung bình (C_{12}–C_{16}), đặc trưng của dầu dừa. ZM-1000-2h thể hiện 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. Kết quả này đối chiếu với nghiên cứu của Olutoye và Hameed [112] khi sử dụng xúc tác MgZnO biến tính bằng Al_2O_3 trong phản ứng trao đổi este của dầu dừa với metanol khi đạt độ chọn lọc metyl este của axit béo (FAME) cao nhất là 98% sau 6 giờ phản ứng. Để so sánh, một thí nghiệm đối chứng khác cũng được thực hiện 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.

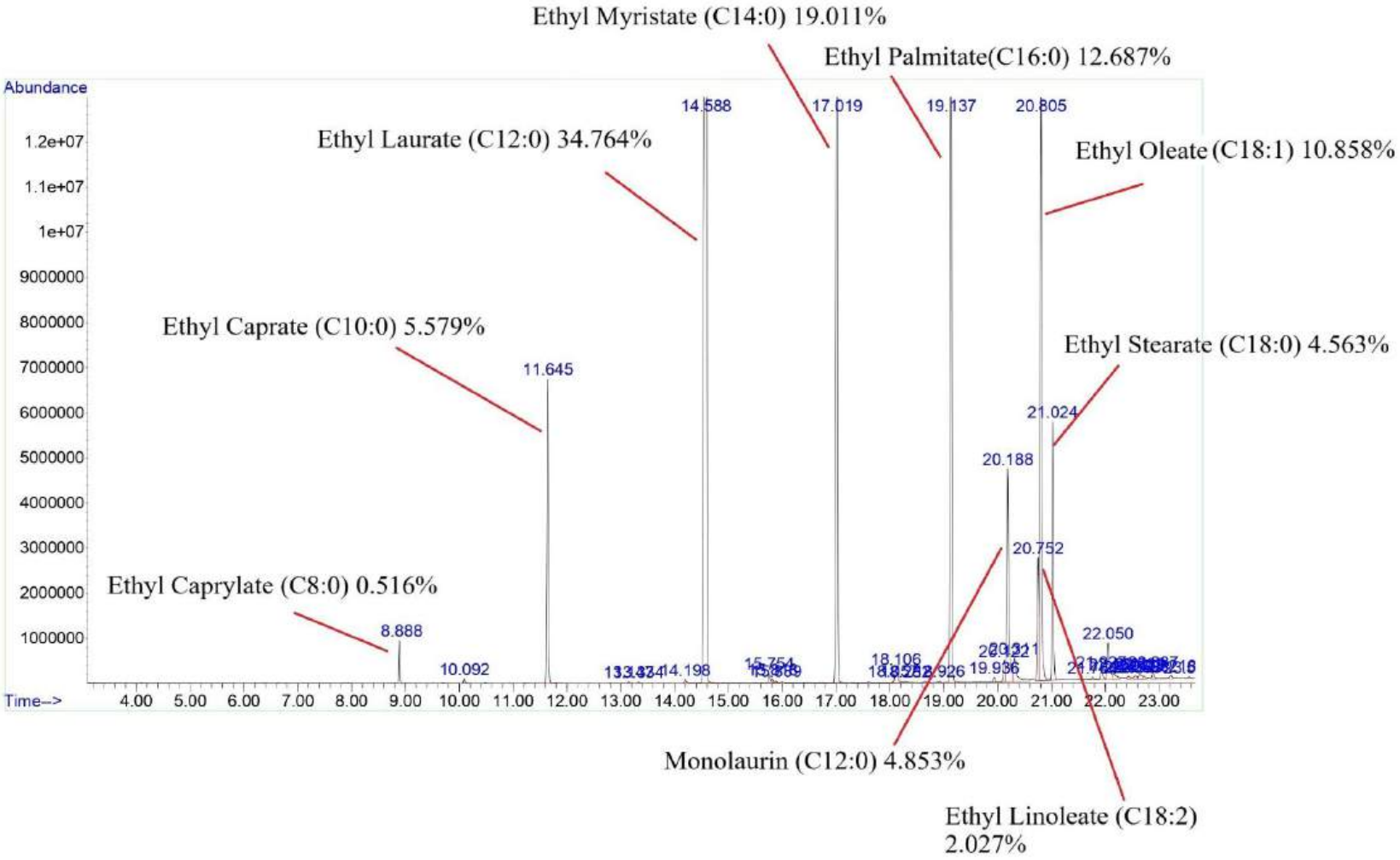
Bảng 3.31. Phân bố sản phẩm theo GC-MS phản ứng ethanolysis dầu dừa

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**

Kết quả khảo sát cho thấy ZOC thu được từ quá trình chế biến tinh quặng zircon Việt Nam có thể được sử dụng làm tiền chất để tổng hợp vật liệu xúc tác perovskite Mg-Zr. Mẫu ZM-1000-2h chứa các pha MgO và m-ZrO_2; thử nghiệm

ethanolysis dầu dừa tinh luyện ghi nhận sự hình thành các FAEE. Đây là kết quả bước đầu cho hướng sử dụng tiền chất zirconi của quy trình nghiên cứu trong chế tạo vật liệu xúc tác.

Kết quả về đặc trưng xúc tác, hiệu suất chuyển hóa định lượng, độ bền hoạt tính, khả năng tái sử dụng hoặc hiệu quả xử lý nguyên liệu có hàm lượng axit béo tự do cao được đề xuất tiếp tục làm rõ trong những nghiên cứu chuyên sâu về vật liệu xúc tác perovskite Mg-Zr ở những công trình sau.



Hình 3.22. Sắc đồ kết quả phân tích GC-MS của sản phẩm sau phản ứng ethanolysis dầu dừa tinh luyện

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% khối lượng ở 25°C, tỷ lệ thể tích dung dịch/khối lượng rắn 4 mL/g, thời gian 5 phút và tốc độ khuấy 250 vòng/phút, cho phép hòa tách và thu hồi Zr hiệu quả đạt hiệu suất hòa tách khoảng 99,6%. Đối với công đoạn tách silic còn lại, quá trình xử lý bằng HCl 25% khối lượng, kết hợp gel hóa ở 100°C trong 30 phút và keo tụ với PEG 3500 cho hiệu suất tách SiO_2 đạt 99,55%. Dung dịch sau xử lý được cô đặc và kết tinh, thu sản phẩm $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ trung gian với hiệu suất kết tinh lần đầu đạt 62,8%.

4. Đã nghiên cứu và làm rõ cơ sở hóa học của quy trình tinh chế $ZrOCl_2.8H_2O$ tinh khiết 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%; quá trình chuyển ZBS thành ZOH đạt 99,25%, sản phẩm ZOC thu được có hàm lượng (ZrO_2 + HfO_2) đạt 38,13%. 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 quy trình quy mô phòng thí nghiệm chế biến sâu tinh quặng zircon Bình Thuận, 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 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 perovskite Mg-Zr. Kết quả đánh giá sơ bộ cho thấy vật liệu 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%.

7. Kết quả nghiên cứu bước đầu chứng minh khả năng liên kết giữa quá trình chế biến sâu tinh quặng zircon Việt Nam với việc tạo ra các sản phẩm zirconi có giá trị gia tăng, trong đó tiền chất zirconi thu được có thể được sử dụng để chế tạo vật liệu chức năng trên cơ sở ZrO_2.

CÁC ĐIỂM 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, làm cơ sở khoa học 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 (SMS), đạt hiệu suất phân giải $ZrSiO_4$ là 99,08%.

- Đã xây dựng được quy trình công nghệ chế biến sâu tinh quặng zircon Việt Nam theo phương pháp KOH-SMS, kết hợp các công đoạn hòa tách, thu hồi và tinh chế để điều chế $ZrOCl_2$ tinh khiết và ZrO_2 có độ tinh khiết đạt 99,57%. Kết quả góp phần hoàn thiện cơ sở khoa học và công nghệ cho quá trình chuyển hóa zircon thành các hợp chất zirconi có độ tinh khiết cao, phục vụ định hướng phát triển các sản phẩm có giá trị gia tăng từ nguồn khoáng sản trong nước.

- Đã bước đầu sử dụng $ZrOCl_2$ điều chế từ tinh quặng zircon Việt Nam để tổng hợp vật liệu xúc tác perovskite 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. Trong điều kiện khảo sát, sản phẩm thu được có hàm lượng etyl este trên 94%. Kết quả bước đầu cho thấy khả năng ứng dụng sản phẩm zirconi từ nguồn khoáng sản trong nước để phát triển vật liệu xúc tác, góp phần kết nối công nghệ chế biến sâu zircon với lĩnh vực nhiên liệu sinh học.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Thu Ha Vu Thi, Ngoc Viet Nguyen, Minh Chau Nguyen, Manh Hung Do, Thanh Trung Nguyen, Trong Ha Hoang, Tien Hoang Nguyen, Thi Bay Nguyen, Diem Hong Dang, "Synthesis, Structural Evolution and Catalytic Performance of Mg-Zr Perovskite and Perovskite-Based Catalysts for Subcritical Ethanolysis of Omega-3-Depleted Microalgal Acid Oil", Viet Nam Journal of Chemistry, (2026): e70169. https://doi.org/10.1002/vjch.70169

2. Vũ Thị Thu Hà, Đỗ Mạnh Hùng, Nguyễn Thành Trung, Đỗ Thị Phẩm, Nguyễn Ngọc Việt, "Nghiên cứu đặc trưng tính chất của tinh quặng zircon Việt Nam làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất ZrO_2", Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, Số 03 (70)/9-2024, tr. 46-49.

3. Nguyễn Ngọc Việt, Đỗ Mạnh Hùng, Nguyễn Thành Trung, Vũ Thị Thu Hà, "Nghiên cứu phân hủy tinh quặng zircon Bình Thuận (Việt Nam) sử dụng tác nhân kiềm theo phương pháp muối cận nóng chảy", Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, số 02 (79)/6-2026, tr. 103-107.

4. Nguyễn Ngọc Việt, Đỗ Mạnh Hùng, Nguyễn Thành Trung, Vũ Thị Thu Hà, "Nghiên cứu quá trình hòa tách sản phẩm sau phân hủy tinh quặng zircon Bình Thuận Việt Nam bằng phương pháp muối cận nóng chảy", Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, số 02 (79)/6-2026, tr. 108-111.

5. Đơn đăng ký sở hữu trí tuệ và được Cục Sở hữu trí tuệ - Bộ Khoa học và Công nghệ cấp Quyết định chấp nhận đơn hợp lệ: Sáng chế "Quy trình sản xuất zirconi oxyclorua (ZOC) từ tinh quặng zircon và thiết bị dùng cho quy trình này", số đơn 2-2025-00305 ngày 28/04/2025, Quyết định chấp nhận đơn hợp lệ số 77786/QĐ-SHTT ngày 16/5/2025.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] C. Tallón, R. Moreno, and M. I. Nieto, "Synthesis of ZrO_2 nanoparticles by freeze drying," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 324–334, 2009, doi: 10.1111/J.1744-7402.2008.02279.X.

[2] S. Halley, K. P. Ramaiyan, L. kun Tsui, and F. Garzon, "A review of zirconia oxygen, NO_x, and mixed potential gas sensors – History and current trends," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 370, p. 132363, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.snb.2022.132363.

[3] S. De Angelis *et al.*, "Microstructure and long-term stability of Ni–YSZ anode supported fuel cells: a review," *Materials Futures*, vol. 1, no. 4, p. 042101, Nov. 2022, doi: 10.1088/2752-5724/AC88E7.

[4] D. Lee, H. Cho, and I. Yoon, "Zirconia nanocomposites and their applications as transparent advanced optical materials with high refractive index," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 44, no. 4, pp. 284–292, Apr. 2023, doi: 10.1002/BKCS.12666.

[5] C. A. M. Volpato, L. G. D. A. Garbelotto, M. Celso, and F. Bondioli, "Application of zirconia in dentistry: Biological, mechanical and optical considerations," *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, Sep. 2011, doi: 10.5772/21630.

[6] D. Zaccaria *et al.*, "Lamprophyre as the Source of Zircon in the Veneto Region, Italy," *Minerals 2021, Vol. 11, Page 1081*, vol. 11, no. 10, p. 1081, Sep. 2021, doi: 10.3390/MIN11101081.

[7] R. R. Towner, "International strategic minerals inventory summary report; zirconium," *Circular*, 1992, doi: 10.3133/CIR930L.

[8] C. Perks and G. Mudd, "Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review," *Ore Geol. Rev.*, vol. 107, pp. 629–646, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.02.025.

[9] S. L. Guo, B. L. Chen, and S. A. Durrani, "Solid-state nuclear track detectors," in *Handbook of Radioactivity Analysis*, Academic Press, 2012, pp. 233–298. doi: 10.1016/B978-0-12-384873-4.00004-9.

[10] L. O. Asuquo, E. N. Bassey, and A. P. Ihom, "Characteristics of Zircon Sand and the Effect on Foundry Casting," *Journal of Mechanics & Industry Research*, vol. 1, no. 1, p. 27, 2013, doi: 10.12966/jmir.05.06.2013.

[11] N. Hữu, D. Khang, N. Khánh Tân, and B. Thuan, "Nghiên cứu khả năng chuyển đổi giá trị hàm lượng ZrO_2, TiO_2 từ kết quả XRD sang kết quả XRF của tinh quặng zircon tại Bình Thuận," *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, vol. 29, 2023.

[12] N. Van Tuyen, V. T. Quang, T. G. Huong, and V. H. Anh, "Preparation of high quality zirconium oxychloride from zircon of Vietnam," Jan. 2025.

[13] S. F. Wang *et al.*, "Transparent ceramics: Processing, materials and applications," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 41, no. 1–2, pp. 20–54, May 2013, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.

[14] R. H. Nielsen and G. Wilfing, "Zirconium and Zirconium Compounds," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. 753. doi: 10.1002/14356007.a28_543.pub2.

[15] J. M. E. Matos *et al.*, "Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO_2 nanopowders at low temperature," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 2–3, pp. 455–459, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.06.024.

[16] S. Saridag, O. Tak, and G. Alniacik, "Basic properties and types of zirconia: An overview," *World Journal of Stomatology*, vol. 2, no. 3, p. 40, 2013, doi: 10.5321/WJS.V2.I3.40.

[17] C. Hu, J. Sun, C. Long, L. Wu, C. Zhou, and X. Zhang, "Synthesis of nano zirconium oxide and its application in dentistry," *Nanotechnol. Rev.*, vol. 8, no. 1, pp. 396–404, Jan. 2019, doi: 10.1515/ntrev-2019-0035.

[18] J. Wang, C. Huang, Q. Wan, Y. Chen, and Y. Chao, "Characterization of fluoridated hydroxyapatite/zirconia nano-composite coating deposited by a modified electrocodeposition technique," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 16–17, pp. 2576–2582, May 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.042.

[19] X. Lu *et al.*, "Improved performance of diatomite-based dental nanocomposite ceramics using layer-by-layer assembly," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 7, pp. 2153–2164, Apr. 2012, doi: 10.2147/IJN.S29851.

[20] M. M. Gad, A. Rahoma, A. M. Al-Thobity, and A. S. ArRejaie, "Influence of incorporation of ZrO_2 nanoparticles on the repair strength of polymethyl methacrylate denture bases," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 11, pp. 5633–5643, Oct. 2016, doi: 10.2147/IJN.S120054.

[21] L. Kumari, G. H. Du, W. Z. Li, R. S. Vennila, S. K. Saxena, and D. Z. Wang, "Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide

nanostructures," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 6, pp. 2401–2408, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.02.007.

[22] A. Emeline, G. V. Kataeva, A. S. Litke, A. V. Rudakova, V. K. Ryabchuk, and N. Serpone, "Spectroscopic and photoluminescence studies of a wide band gap insulating material: Powdered and colloidal ZrO_2 sols," *Langmuir*, vol. 14, no. 18, pp. 5011–5022, Sep. 1998, doi: 10.1021/la9800831.

[23] C. Wan, Y. Lu, Q. Sun, and J. Li, "Hydrothermal synthesis of zirconium dioxide coating on the surface of wood with improved UV resistance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 321, pp. 38–42, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.09.135.

[24] A. Madhi, B. Shirkavand Hadavand, and A. Amoozadeh, "UV-curable urethane acrylate zirconium oxide nanocomposites: Synthesis, study on viscoelastic properties and thermal behavior," *J. Compos. Mater.*, vol. 52, no. 21, pp. 2973–2982, Feb. 2018, doi: 10.1177/0021998318756173.

[25] Zircon Industry Association, *Technical Handbook on Zirconium and Zirconium Compounds*, 4th ed. 2019.

[26] Farnworth E, Jones S. L, and McAlpine I., "The production, properties and uses of zirconium chemicals," *Speciality Inorganic Chemicals, Special Publication, Royal Society of Chemistry*, vol. 40, pp. 248–279, 1980.

[27] Z. N. Kwela, "Alkali-fusion processes for the recovery of zirconia and zirconium chemicals from zircon sand," 2001. [Online]. Available: https://api.semanticscholar.org/CorpusID:128186992

[28] C. Yamagata, J. B. Andrade, V. Ussui, N. B. Lima, and J. O. A. Paschoal, "High purity zirconia and silica powders via wet process: Alkali fusion of zircon sand," *Materials Science Forum*, vol. 591–593, pp. 771–776, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.591-593.771.

[29] Y. Dahlan, D. Amalia, and E. Nugraha, "Processing zirconia through zircon sand smelting with NaOH as a flux," *Indonesian Mining Journal*, vol. 19, pp. 39–49, Sep. 2017, doi: 10.30556/imj.Vol19.No1.2016.364.

[30] Lê Gia Mô, "Nghiên cứu công nghệ sản xuất oxyt zirconi ZrO_2 bằng phương pháp phân huỷ chọn lọc," Báo cáo tổng kết đề tài, Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ – Luyện kim, Bộ Công Thương, Hà Nội., 2007.

[31] A. C. Bidaye, S. Venkatachalam, and C. K. Gupta, “Kinetic studies on the chlorination of zircon,” *High Temperature Materials and Processes*, vol. 21, pp. 1–10, May 2011, doi: 10.1515/htmp.2002.21.1-2.1.

[32] A. M. Abdel-Rehim, “A new technique for extracting zirconium form Egyptian zircon concentrate,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 76, no. 4, pp. 234–243, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.minpro.2005.02.004.

[33] N. J. Welham, “Investigation of mechanochemical reactions between zircon ($ZrSiO_4$) and alkaline earth metal oxides,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 29, no. 3, pp. 603–610, 1998, doi: 10.1007/s11663-998-0095-x.

[34] T. Puclin, W. A. Kaczmarek, and B. W. Ninham, “Mechanochemical processing of $ZrSiO_4$,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 40, no. 2, pp. 73–81, Mar. 1995, doi: 10.1016/0254-0584(94)01471-R.

[35] Y. Zhang and S.-L. Zheng, “Sub-molten salt environmentally benign technology,” *in AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, Nov. 2008.

[36] Q. J. Tong, T. Qi, Y. M. Liu, L. N. Wang, and Y. Zhang, “Preparation of potassium titanate whiskers and titanium dioxide from titaniferous slag using KOH sub-molten salt method,” *The Chinese Journal of Process Engineering*, vol. 7, no. 1, pp. 85–89, 2007.

[37] N. Yang *et al.*, “Crystallization and Separation of Potassium Vanadate in Highly Concentrated Potassium Hydroxide Solution,” *Adv. Mat. Res.*, vol. 396–398, pp. 655–662, 2011.

[38] C. H. Du, B. Zhao, H. F. Guo, J. H. Guo, and J. L. Cao, “Preparation of total potassium W zeolite from potassium feldspar activated by potassium hydroxide,” *Journal of Synthetic Crystals*, vol. 43, no. 1, pp. 153–162, 2014.

[39] S. C. Li, C. S. Kang, S. C. Kim, C. J. Kim, and C. J. Kang, “The extraction of Ta, Nb and rare earths from fergusonite by using KOH sub-molten salt leaching,” *Hydrometallurgy*, vol. 201, p. 105358, May 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105358.

[40] A. M. Abdelkader, A. Daher, and E. El-Kashef, “Novel decomposition method for zircon,” *J. Alloys Compd.*, vol. 460, no. 1–2, pp. 577–580, Jul. 2008, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2007.06.032.

[41] H. qian SUN, J. SONG, S. SUN, J. kui QU, W. LÜ, and T. QI, "Decomposition kinetics of zircon sand in NaOH sub-molten salt solution," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 29, no. 9, pp. 1948–1955, Sep. 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(19)65102-2.

[42] H. Sun, J. Song, and T. Qi, "Separation of Zr and Si in Zirconium Silicate by Sodium Hydroxide Sub-Molten Salt," *Metals 2024, Vol. 14, Page 630*, vol. 14, no. 6, p. 630, May 2024, doi: 10.3390/met14060630.

[43] R. Liu, J. Qu, J. Song, T. Qi, and A. Du, "Analysis of water leaching and transition processes in zirconium oxychloride octahydrate production," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 1431–1438, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.026.

[44] J. Song, J. F. Fan, J. C. Liu, R. Liu, J. K. Qu, and T. Qi, "A two-step zircon decomposition method to produce zirconium oxychloride: alkali fusion and water leaching," *Rare Metals*, vol. 39, no. 4, pp. 448–454, Apr. 2020, doi: 10.1007/S12598-015-0537-Y.

[45] H. Poernomo, Sajima, and N. D. Pusporini, "Synthesis of zirconium oxychloride and zirconia low tenorm by zircon sand from Landak West Kalimantan," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1436, no. 1, Feb. 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1436/1/012106.

[46] Lê Kiều Hưng, "Nghiên cứu quy trình công nghệ sản xuất muối zircon oxyclorua từ tinh quặng zircon Việt Nam," Đại học Bách khoa Hà Nội, 2010.

[47] Đặng Đình Khôi, "Nghiên cứu chế độ công nghệ phân hủy tinh quặng zircon Bình Định bằng phương pháp kiềm để điều chế hợp chất $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ sạch," *Hội nghị khoa học lần thứ nhất, Khoa Khoa học ứng dụng, Trường Đại học Tôn Đức Thắng*, pp. 105–109, 2008.

[48] O. Vasylkiv and Y. Sakka, "Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowder," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 11, pp. 2489–2494, Nov. 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01041.x.

[49] S. Liu *et al.*, "Tetragonal nanosized zirconia: Hydrothermal synthesis and its performance as a promising ceramic reinforcement," *Inorganics 2023, Vol. 11, Page 217*, vol. 11, no. 5, p. 217, May 2023, doi: 10.3390/INORGANICS11050217.

[50] J. Liao, D. Zhou, B. Yang, R. Liu, and Q. Zhang, “Sol-gel preparation and photoluminescence properties of tetragonal ZrO_2:Y_{3+}, Eu_{3+} nanophosphors,” *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 35, no. 2, pp. 274–279, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2012.08.016.

[51] C. Dhand *et al.*, “Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview,” Nov. 26, 2015, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c5ra19388e.

[52] D. Bokov *et al.*, “Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application,” 2021, *Hindawi Limited*. doi: 10.1155/2021/5102014.

[53] H. S. Lim, A. Ahmad, and H. Hamzah, “Synthesis of zirconium oxide nanoparticle by sol-gel technique,” in *AIP Conference Proceedings*, 2013, pp. 812–816. doi: 10.1063/1.4858755.

[54] G. Štefanić, I. I. Štefanić, and S. Musić, “Influence of the synthesis conditions on the properties of hydrous zirconia and the stability of low-temperature t-ZrO_2,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 65, no. 2, pp. 197–207, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00247-9.

[55] F. Heshmatpour and R. B. Aghakhanpour, “Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives,” *Powder Technol.*, vol. 205, no. 1–3, pp. 193–200, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.09.011.

[56] M. S. Dahiya, V. K. Tomer, and S. Duhan, “Metal–ferrite nanocomposites for targeted drug delivery,” *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, pp. 737–760, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-813741-3.00032-7.

[57] S. Machmudah *et al.*, “Synthesis of ZrO_2 nanoparticles by hydrothermal treatment,” in *AIP Conference Proceedings*, 2014, pp. 166–172. doi: 10.1063/1.4866753.

[58] M. S. Santos, J. C. C. Freitas, and C. J. Dalmaschio, “Designed single-phase ZrO_2 nanocrystals obtained by solvothermal syntheses,” *CrystEngComm*, vol. 22, no. 10, pp. 1802–1811, 2020, doi: 10.1039/c9ce01992h.

[59] C. Duran, J. Yu, K. Sato, Y. Hotta, and K. Watari, “Hydrothermal synthesis of nano zro_2 powders,” *Key Eng. Mater.*, vol. 317–318, pp. 195–198, Aug. 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.317-318.195.

[60] N. C. Horti, M. D. Kamatagi, S. K. Nataraj, M. N. Wari, and S. R. Inamdar, "Structural and optical properties of zirconium oxide (ZrO_2) nanoparticles: Effect of calcination temperature," *Nano Express*, vol. 1, no. 1, p. 010022, Apr. 2020, doi: 10.1088/2632-959X/ab8684.

[61] A. S. Keiteb, E. Saion, A. Zakaria, and N. Soltani, "Structural and optical properties of zirconia nanoparticles by thermal treatment synthesis," *J. Nanomater.*, vol. 2016, p. 1913609, 2016, doi: 10.1155/2016/1913609.

[62] H. Hayashi, A. Ueda, A. Suino, K. Hiro, and Y. Hakuta, "Hydrothermal synthesis of yttria stabilized ZrO_2 nanoparticles in subcritical and supercritical water using a flow reaction system," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 11, pp. 2985–2990, 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.08.013.

[63] V. S. Reddy Channu, R. R. Kalluru, M. Schlesinger, M. Mehring, and R. Holze, "Synthesis and characterization of ZrO_2 nanoparticles for optical and electrochemical applications," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 386, no. 1–3, pp. 151–157, 2011, doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.07.016.

[64] J. R. Casanova *et al.*, "Structure of nanoporous zirconia-based powders synthesized by different gel-combustion routes," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, pp. s147–s152, 2007, doi: 10.1107/S0021889806048382.

[65] P. Manivasakan, V. Rajendran, P. Ranjan Rauta, B. Bandhu Sahu, and B. Krushna Panda, "Synthesis of monoclinic and cubic ZrO_2 nanoparticles from zircon," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 5, pp. 1410–1420, May 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04277.x.

[66] T. Wang *et al.*, "Facile molten salt synthesis of zirconia whiskers," *Processing and Application of Ceramics*, vol. 12, no. 3, pp. 257–261, 2018, doi: 10.2298/PAC1803257W.

[67] N. Kumari *et al.*, "Zirconia-based nanomaterials: recent developments in synthesis and applications," 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2na00367h.

[68] N. S. Hassan and A. A. Jalil, "A review on self-modification of zirconium dioxide nanocatalysts with enhanced visible-light-driven photodegradation of organic pollutants," *J. Hazard. Mater.*, vol. 423, p. 126996, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126996.

[69] A. Dhar, A. Dutta, P. Sharma, P. Sarkar, R. L. Vekariya, and S. Roy, "Nano-structured superacidic sulfated zirconium oxide catalyst: Synthesis,

characterization and application in one-pot isomerization of n -alkanes predicting their reaction-kinetics," *Energy and Environment Focus*, vol. 6, no. 1, pp. 88–95, Jul. 2017, doi: 10.1166/eef.2017.1235.

[70] M. S. Abdel Salam, M. A. Betiha, S. A. Shaban, A. M. Elsabagh, R. M. Abd El-Aal, and F. Y. El kady, "Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 24, no. 1, pp. 49–57, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.ejpe.2015.02.005.

[71] S. N. Basahel, M. Mokhtar, T. T. Ali, and K. Narasimharao, "Porous Fe_2O_3-ZrO_2 and NiO-ZrO_2 nanocomposites for catalytic N_2O decomposition," *Catal. Today*, vol. 348, pp. 166–176, May 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.08.034.

[72] Y. Zhu, S. Liu, S. Jaenicke, and G. Chuah, "Zirconia catalysts in meerwein-ponndorf-verley reduction of citral," *Catal. Today*, vol. 97, no. 4 SPEC. ISS., pp. 249–255, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.07.002.

[73] N. C. S. Selvam, A. Manikandan, L. J. Kennedy, and J. J. Vijaya, "Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO_2) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 389, no. 1, pp. 91–98, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.09.014.

[74] Z.-H. Zhang and T.-S. Li, "Applications of Zirconium (IV) Compounds in Organic Synthesis," *Curr. Org. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–30, Jan. 2009, doi: 10.2174/138527209787193783.

[75] L. D'Souza, A. Suchopar, K. Zhu, D. Balyozova, M. Devadas, and R. M. Richards, "Preparation of thermally stable high surface area mesoporous tetragonal ZrO_2 and Pt/ZrO_2: An active hydrogenation catalyst," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 88, no. 1–3, pp. 22–30, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.08.020.

[76] J. Liu *et al.*, "Nano-ZrO_2 as hydrogenation phase in bi-functional catalyst for syngas aromatization," *Fuel*, vol. 263, p. 116803, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116803.

[77] M. Al-Dossary and J. L. G. Fierro, "Effect of high-temperature pre-reduction in Fischer-Tropsch synthesis on Fe/ZrO_2 catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 499, pp. 109–117, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.031.

[78] P. López *et al.*, “Hydrogen production from oxidative steam reforming of methanol: Effect of the Cu and Ni impregnation on ZrO_2 and their molecular simulation studies,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 11, pp. 9018–9027, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.105.

[79] A. Masudi and O. Muraza, “Zirconia-based nanocatalysts in heavy oil upgrading: A mini review,” *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 3, pp. 2840–2854, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03264.

[80] L.-P. Mo and Z.-H. Zhang, “Recent applications of zirconium compounds as catalysts or reagents in organic synthesis,” *Curr. Org. Chem.*, vol. 15, no. 22, pp. 3800–3823, Nov. 2012, doi: 10.2174/138527211797884520.

[81] M. R. Shaik *et al.*, “Facile sonochemical preparation of Au-ZrO_2 nanocatalyst for the catalytic reduction of 4-nitrophenol,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 2, p. 503, Jan. 2020, doi: 10.3390/app10020503.

[82] B. Debnath, M. Majumdar, M. Bhowmik, K. L. Bhowmik, A. Debnath, and D. N. Roy, “The effective adsorption of tetracycline onto zirconia nanoparticles synthesized by novel microbial green technology,” *J. Environ. Manage.*, vol. 261, p. 110235, May 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110235.

[83] R. Sigwadi, T. Mokrani, and M. Dhlamini, “The synthesis, characterization and electrochemical study of zirconia oxide nanoparticles for fuel cell application,” *Physica B Condens. Matter*, vol. 581, p. 411842, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.physb.2019.411842.

[84] P. K. Gupta, D. Chauhan, Z. H. Khan, and P. R. Solanki, “ZrO_2 nanoflowers decorated with graphene quantum dots for electrochemical immunosensing,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 2506–2516, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsanm.9b02598.

[85] E. Borovinskaya, F. Alscher, and C. Breitkopf, “Modified zirconium oxide catalysts for effective conversion of carbon dioxide into useful liquid compounds,” in *Challenges for Petrochemicals and Fuels: Integration of Value Chains and Energy Transition DGMK Conference*, Berlin, Germany, 2018, pp. 197–202.

[86] K. Vasić, G. H. Podrepšek, Ž. Knez, and M. Leitgeb, “Biodiesel production using solid acid catalysts based on metal oxides,” *Catalysts*, vol. 10, no. 2, p. 237, Feb. 2020, doi: 10.3390/catal10020237.

[87] I. Fatimah, I. Yanti, T. E. Suharto, and S. Sagadevan, "ZrO_2-based catalysts for biodiesel production: A review," Sep. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.inoche.2022.109808.

[88] H. Fukuda, A. Kondo, and H. Noda, "Biodiesel fuel production by transesterification of oils," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 92, no. 5, pp. 405–416, Jan. 2001, doi: 10.1016/S1389-1723(01)80288-7.

[89] A. Cadenas and S. Cabezudo, "Biofuels as sustainable technologies: perspectives for less developed countries," *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 58, no. 1–2, pp. 83–103, May 1998, doi: 10.1016/S0040-1625(97)00083-8.

[90] K. Bozbas, "Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 2, pp. 542–552, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.rser.2005.06.001.

[91] T. M. Mata, A. A. Martins, and N. S. Caetano, "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 1, pp. 217–232, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.07.020.

[92] I. Chanakaewsomboon, C. Tongurai, S. Photaworn, S. Kungsanant, and R. Nikhom, "Investigation of saponification mechanisms in biodiesel production: Microscopic visualization of the effects of FFA, water and the amount of alkaline catalyst," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 2, p. 103538, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103538.

[93] B. K. Venkanna and C. Venkataramana Reddy, "Biodiesel production and optimization from Calophyllum inophyllum linn oil (honne oil) – A three stage method," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 21, pp. 5122–5125, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.05.023.

[94] T. Yamaguchi, "catalysis today of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support," 1994.

[95] N. J. A. Rahman, A. Ramli, K. Jumbri, and Y. Uemura, "Tailoring the surface area and the acid-base properties of ZrO2 for biodiesel production from Nannochloropsis sp," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/S41598-019-52771-9.

[96] M. R. Shaik *et al.*, “Nano nickel-zirconia: An effective catalyst for the production of biodiesel from waste cooking oil,” *Crystals (Basel).*, vol. 13, no. 4, Apr. 2023, doi: 10.3390/CRYST13040592.

[97] C. M. Garcia, S. Teixeira, L. L. Marciniuk, and U. Schuchardt, “Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 14, pp. 6608–6613, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.Biortech.2007.09.092.

[98] M. Kouzu, S. ya Yamanaka, J. suke Hidaka, and M. Tsunomori, “Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 94–99, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.Apcata.2008.12.003.

[99] A. Eladeb, “Magnesium Oxide (MgO) as a sustainable catalyst for biodiesel production from waste cooking oil: A comparative study with KOH,” *Engineering, Technology and Applied Science Research*, vol. 14, no. 2, pp. 13751–13756, Apr. 2024, doi: 10.48084/ETASR.7055.

[100] B. Changmai, C. Vanlalveni, A. P. Ingle, R. Bhagat, and L. Rokhum, “Widely used catalysts in biodiesel production: A review,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 68, pp. 41625–41679, Nov. 2020, doi: 10.1039/D0RA07931F.

[101] P. Mahajan *et al.*, “Review of current progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 68, pp. 330–386, May 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.12.003.

[102] A. Kawashima, K. Matsubara, and K. Honda, “Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 9, pp. 3439–3443, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.009.

[103] B. dos Santos Potensa *et al.*, “Effect of cation-exchange on catalytic activity of perovskite zirconates for transforming vegetable oil to ethyl fatty esters,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 345, p. 131214, Nov. 2025, doi: 10.1016/J.Matchemphys.2025.131214.

[104] R. Sree, N. Seshu Babu, P. S. Sai Prasad, and N. Lingaiah, “Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts,” *Fuel Processing Technology*, vol. 90, no. 1, pp. 152–157, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.Fuproc.2008.08.008.

[105] H. Toraya, “Introduction to X-ray analysis using the diffraction method,” *Rigaku Journal*, vol. 32, no. 2, p. 2016.

[106] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. Van Eckeren, and D. J. Burlett, “ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 86, no. 4, pp. 545–553, Apr. 2014, doi: 10.1515/PAC-2012-0609/XML.

[107] R. Jenkins, “X-ray fluorescence spectrometry: Second edition,” *X-Ray Fluorescence Spectrometry: Second Edition*, pp. 1–207, Sep. 2012, doi: 10.1002/9781118521014.

[108] O. D. Sparkman, Z. E. Penton, and F. G. Kitson, “Gas chromatography and mass spectrometry: A practical guide,” *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide, Second Edition*, pp. 1–611, Mar. 2011, doi: 10.1016/C2009-0-17039-3.

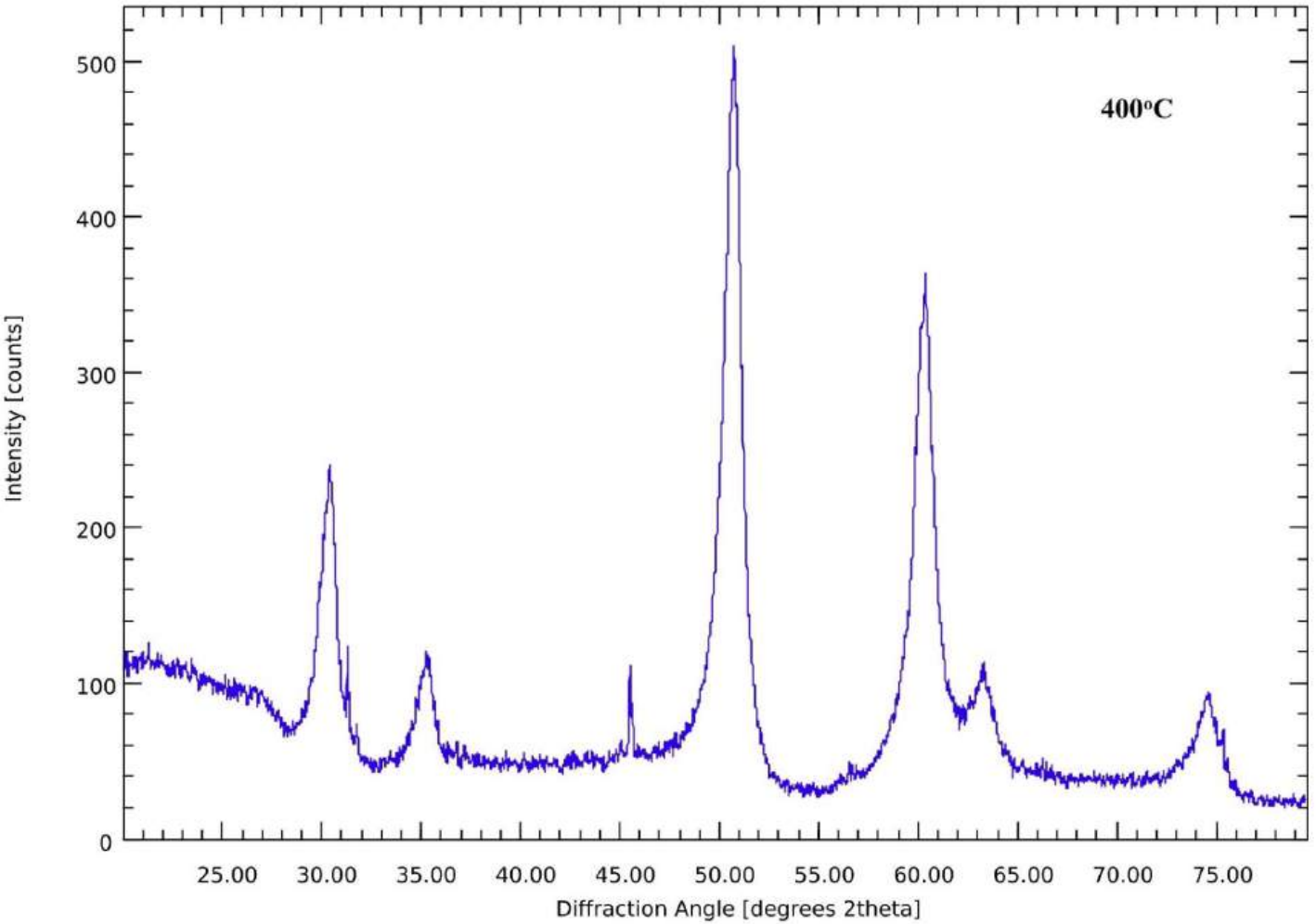
[109] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, “Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis,” *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, pp. 1–550, Jan. 2017, doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9/save-research.

[110] B. V. Palapessy, B. M. R. Reda, F. Failamani, and A. Patah, “From zircon sand to advanced functional materials: Synthesis and characterization of zirconium-based metal organic frameworks,” *Indonesian Journal of Chemical Research*, vol. 13, no. 2, pp. 186–196, Sep. 2025, doi: 10.30598/ijcr.2025.13-ber.

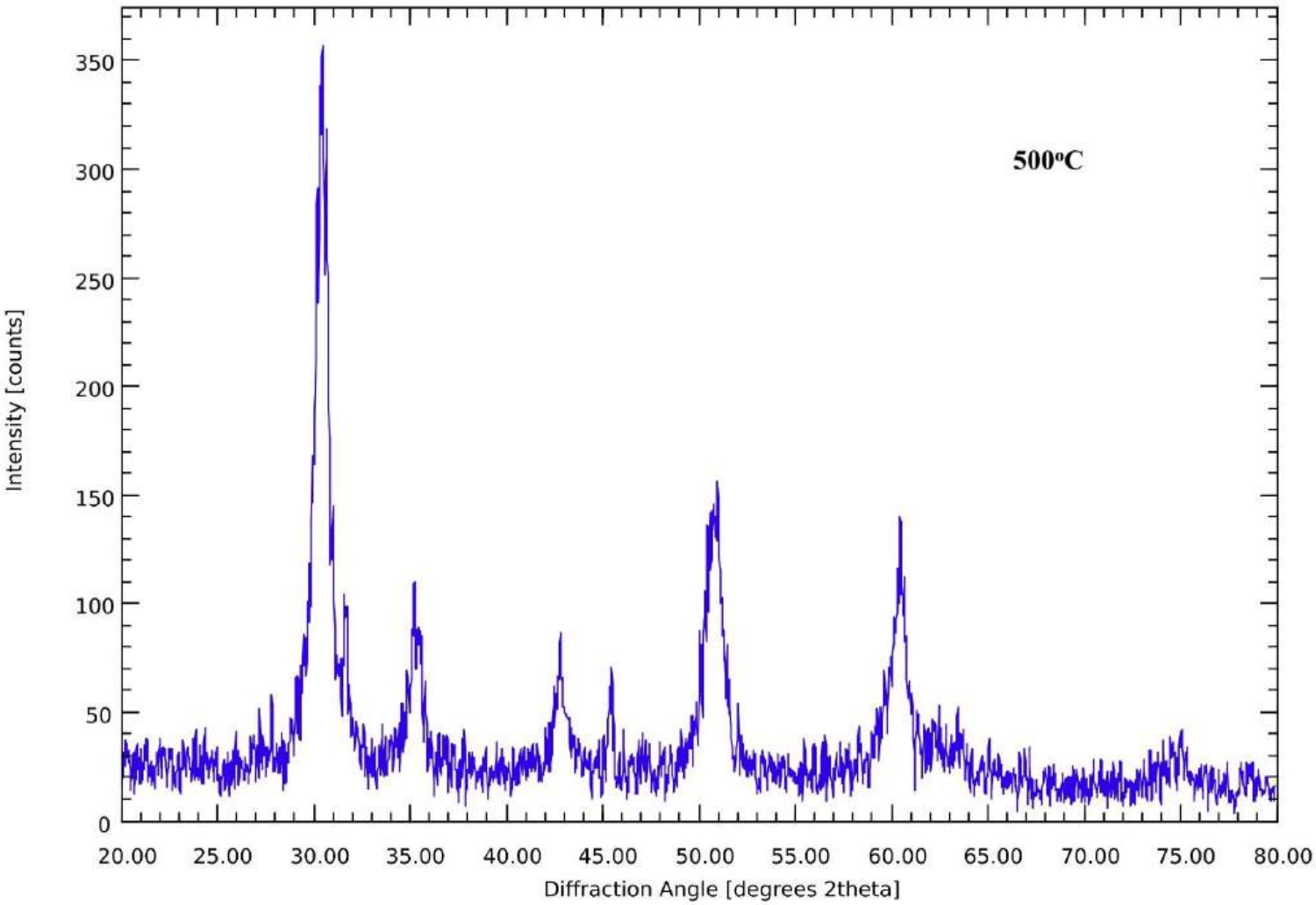
[111] H. Bin Liu, H. Du, D. W. Wang, S. N. Wang, S. L. Zheng, and Y. Zhang, “Kinetics analysis of decomposition of vanadium slag by KOH sub-molten salt method,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 23, no. 5, pp. 1489–1500, May 2013, doi: 10.1016/S1003-6326(13)62621-7.

[112] M. A. Olutoye and B. H. Hameed, “Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al_2O_3 modified MgZnO catalyst,” *Bioresour. Technol.*, vol. 132, pp. 103–108, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.Biortech.2012.12.171.

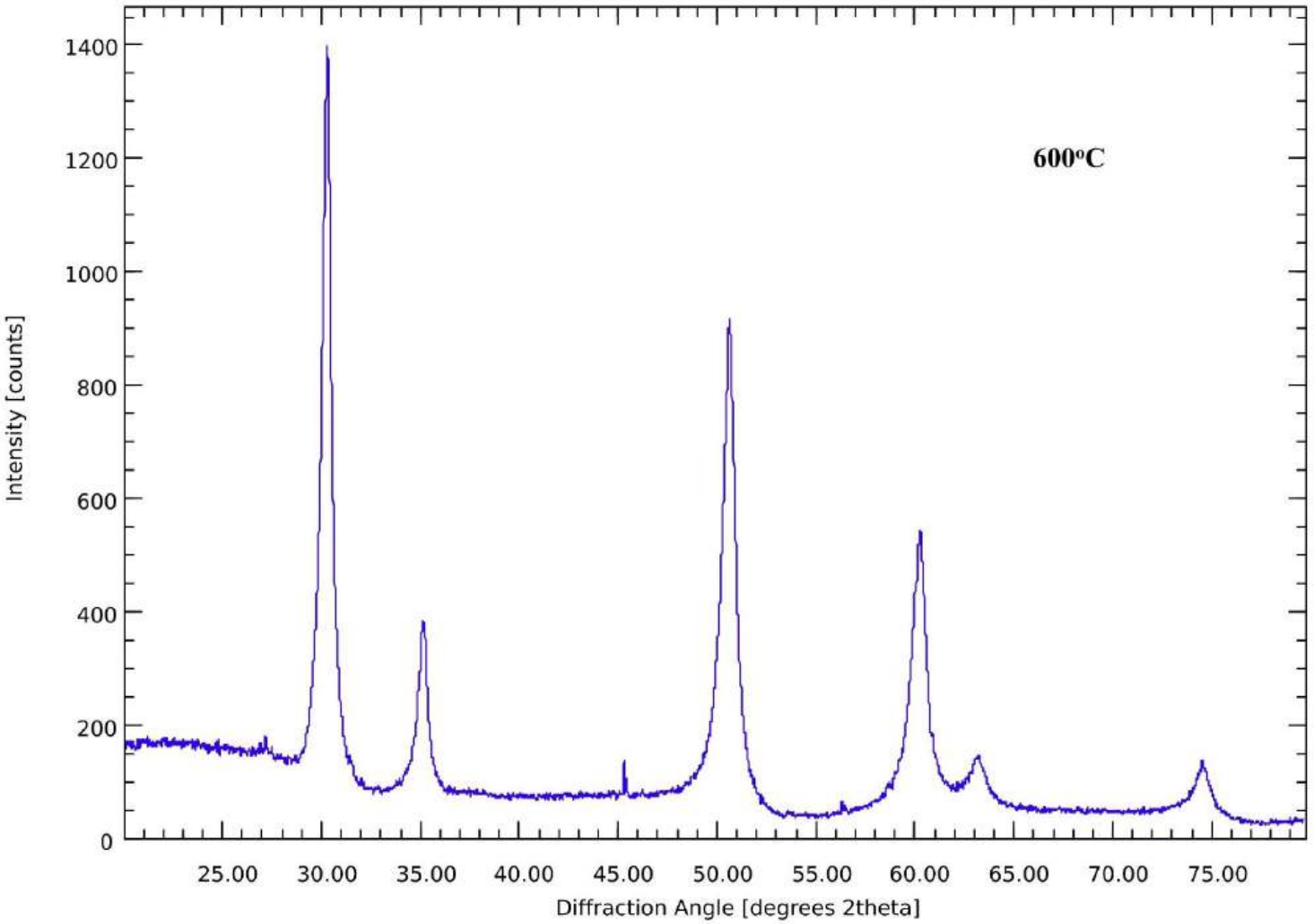
PHỤ LỤC



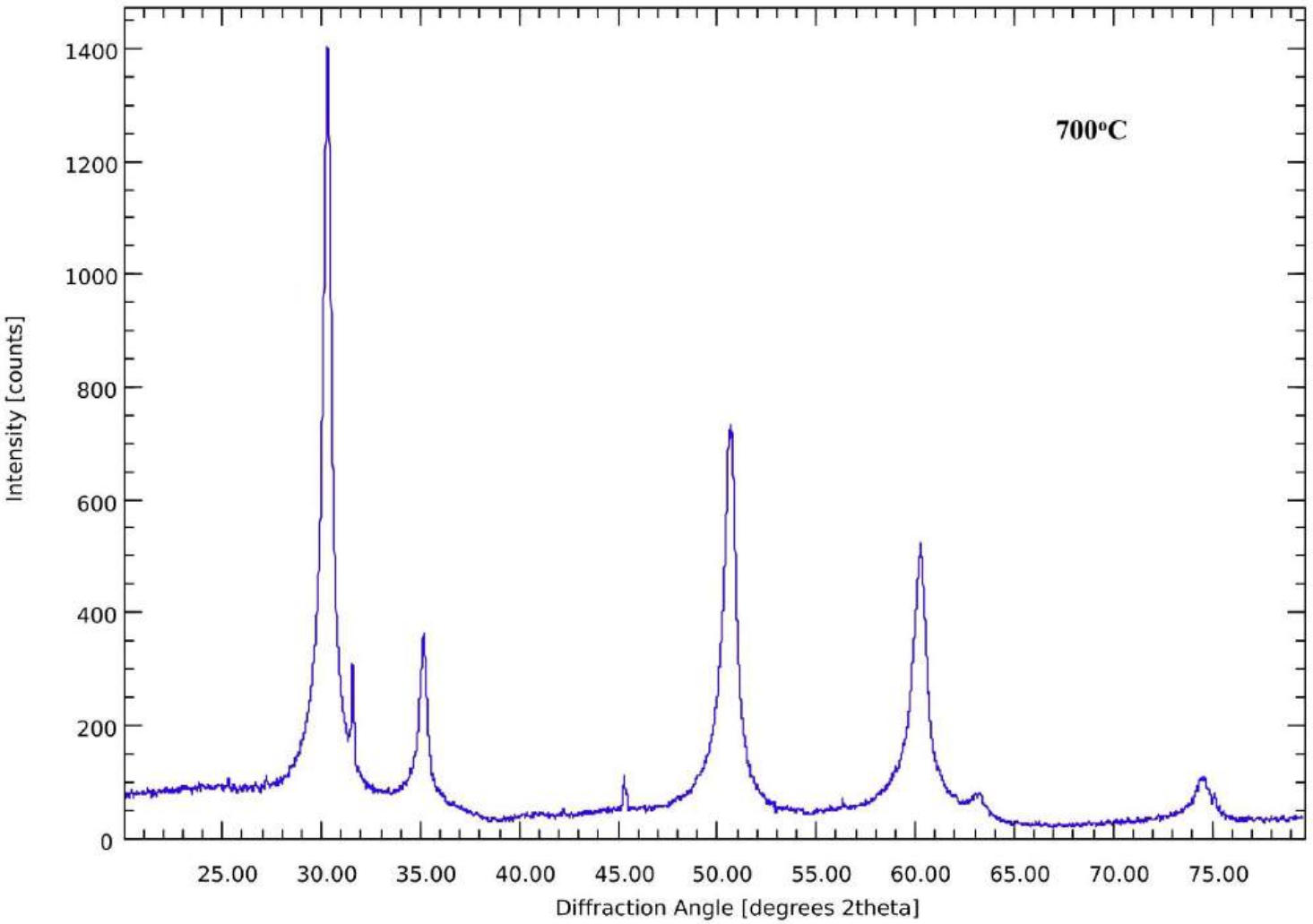
PL 1. Giản đồ XRD của ZrO_2 ở nhiệt độ nung 400°C



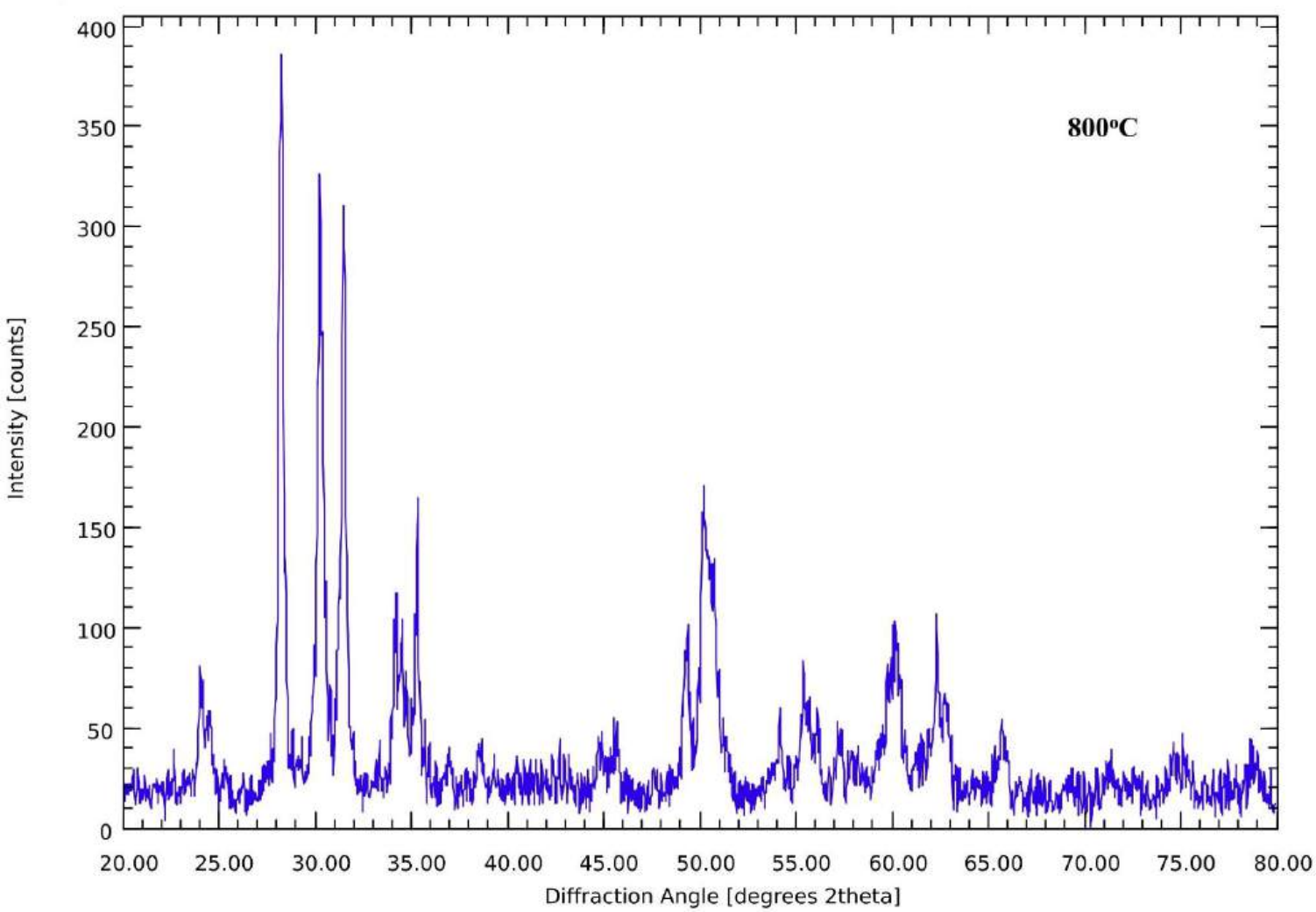
PL 2. Giản đồ XRD của ZrO_2 ở nhiệt độ nung 500°C



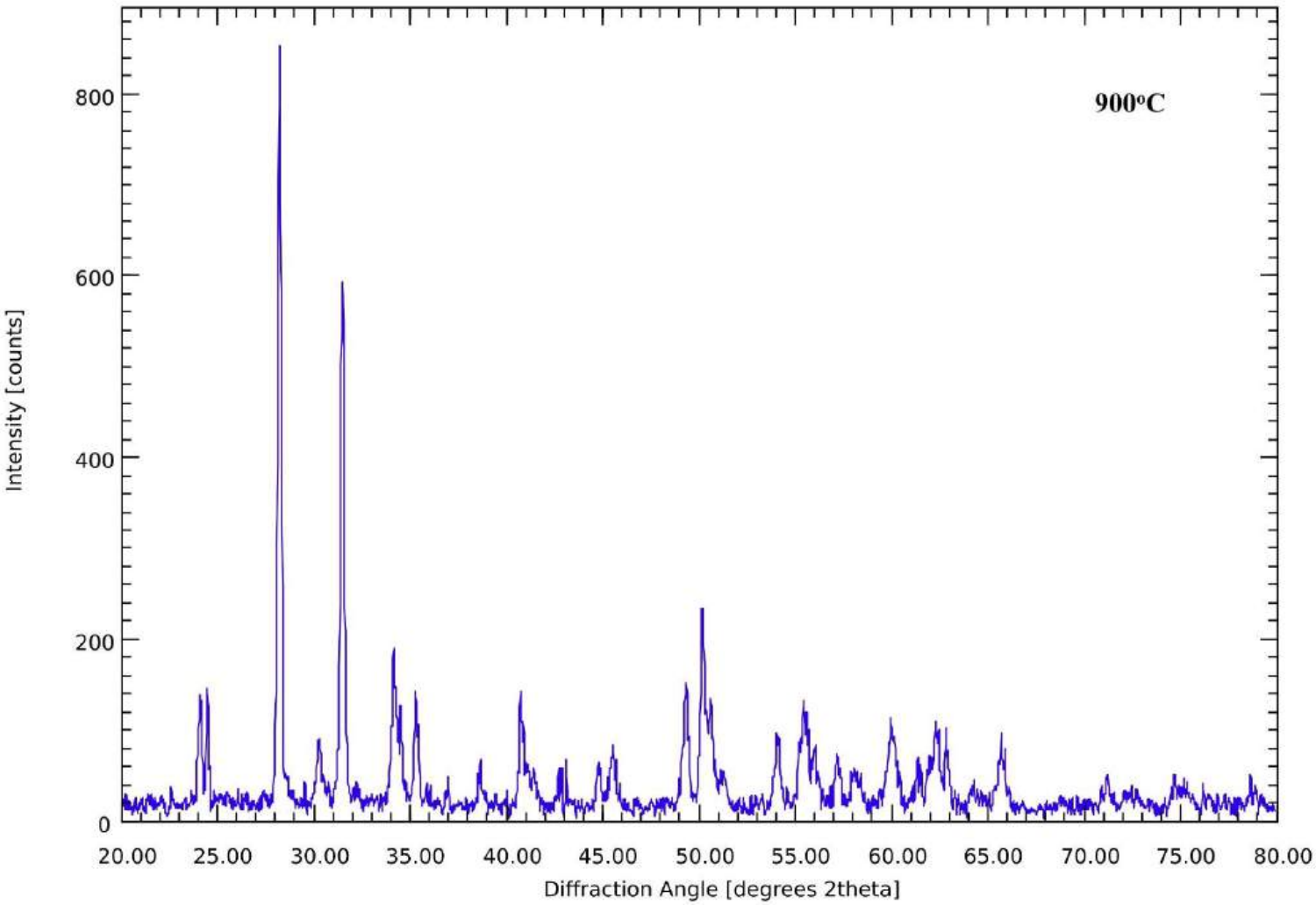
PL 3. Giản đồ XRD của ZrO_2 ở nhiệt độ nung 600°C



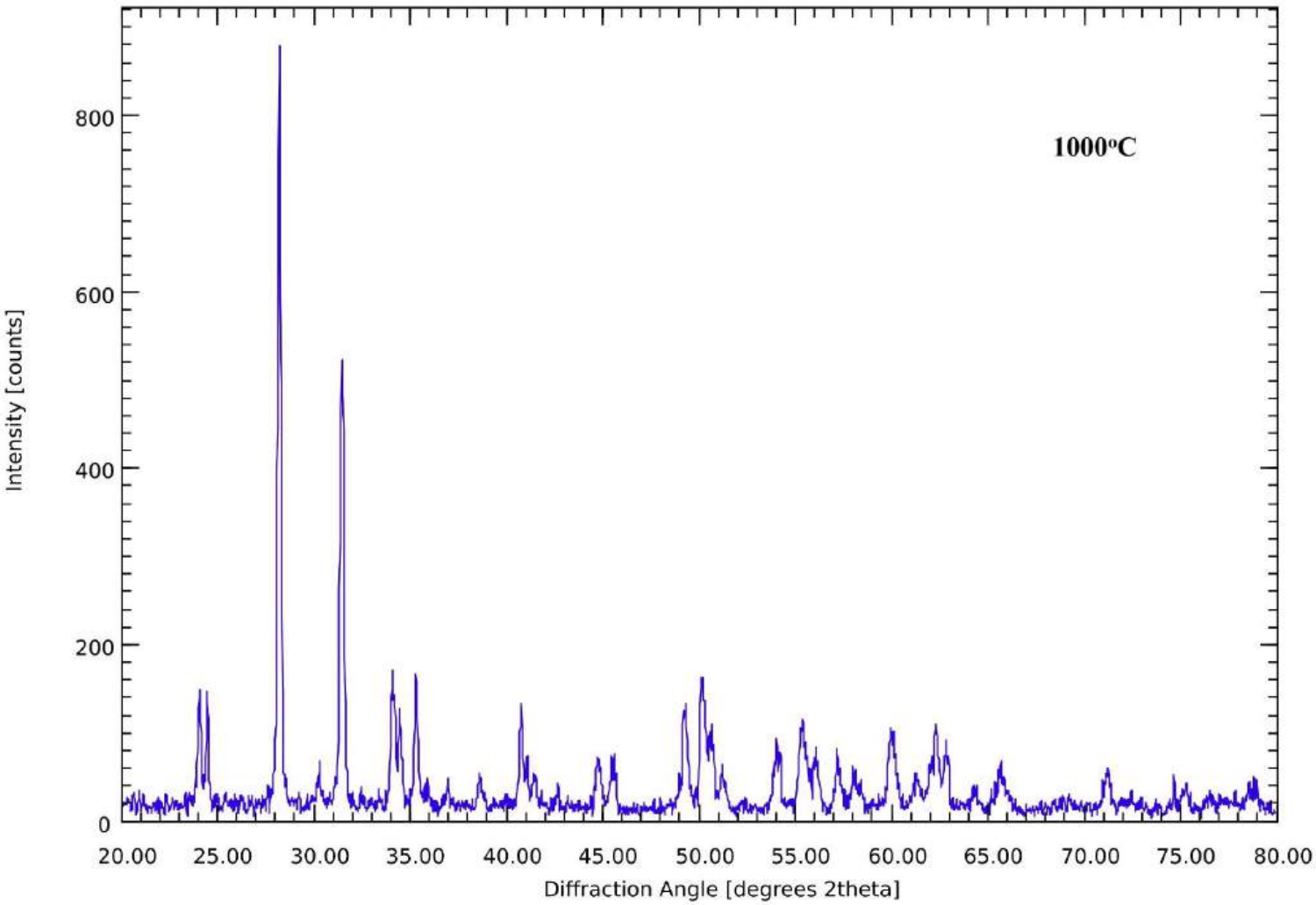
PL 4. Giản đồ XRD của ZrO_2 ở nhiệt độ nung 700°C



PL 5. Giản đồ XRD của ZrO_2 ở nhiệt độ nung 800°C



PL 6. Giản đồ XRD của ZrO_2 ở nhiệt độ nung 900°C



PL 7. Giản đồ XRD của ZrO_2 ở nhiệt độ nung 1000°C