NGHIÊN CỨU CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ PHÂN HỦY TINH QUẶNG ZIRCON BÌNH ĐỊNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP KIỀM ĐỂ ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT $ZrOCl_2.8H_2O$ SẠCH

Đặng Đình Khôi
Trường Đại học Tôn Đức Thắng

TÓM TẮT

Việt Nam là một trong những quốc gia có trữ lượng quặng Zircon khá lớn, chỉ tính 5 mỏ ở khu vực miền Trung đã có khoảng 1.5 triệu tấn. Tuy nhiên, hiện tại chúng ta chủ yếu chỉ tuyển quặng và xuất khẩu ở dạng tinh quặng Zircon nên giá trị kinh tế thu được rất thấp đồng thời gây lãng phí nguồn tài nguyên của đất nước [7].

Trong đề tài này, chúng tôi nghiên cứu qui trình công nghệ phân hủy tinh quặng Zircon đạt hiệu suất cao và điều chế hợp chất trung gian $ZrOCl_2.8H_2O$. Kết quả đạt được:

- Quy hoạch thí nghiệm trực giao bậc hai xác định chế độ tối ưu phân hủy tinh quặng Zircon Bình Định bằng phương pháp kiềm. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy tin h quặng Zircon phụ thuộc vào bốn yếu tố: nhiệt độ phân hủy (T), tỷ lệ NaOH/tinh quặng (R), thời gian nung (t) và kích thước quặng (d). Chế độ phân hủy cho hiệu suất tối ưu 95.6% là: T= 650^oC; t = 45 phút; R = 1.68; d = 89.9µm.
- Điều chế thành công hợp chất trung gian $ZrOCl_2.8H_2O$.

1. GIỚI THIỆU

Zirconium (Zr) phân bố trong thiên nhiên với trữ lượng ước tính khoảng 0.028% khối lượng vỏ trái đất, xấp xỉ với Carbon. Xét về mặt trữ lượng, Zr đứng hàng thứ 11 trong số các nguyên tố hóa học, cao hơn các kim loại thông thường như Cu, Zn, Ni và Pb.

Zr và các hợp chất của nó có những ứng dụng rất quan trọng trong các ngành công nghiệp Silicate và công nghiệp luyện kim.

Trong thiên nhiên Zr có trong thành phần của nhiều loại khoáng vật khác nhau dưới dạng khoáng Zircon (Zirconium dioxide-ZrO_2). Khoáng Zircon có trong sa khoáng biển ở nước ta và nhiều nước trên thế giới. Zircon rất bền nên hỏa luyện được xem là phương pháp duy nhất dùng để phân hủy khoáng này.

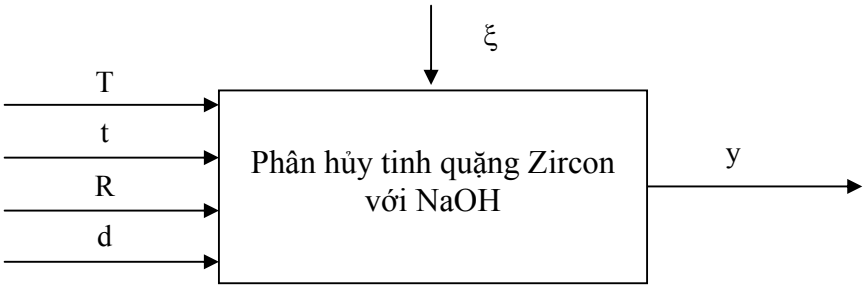
Chúng tôi chọn phương pháp phân hủy tinh quặng Zircon Bình Định (hàm lượng ZrO_2 59.75%, phân tích tại Trung Tâm Phân Tích Thí Nghiệm – Liên Đoàn Bản Đồ Địa Chất Miền Nam) bằng phương pháp kiềm vì nhiệt độ phân hủy thấp, hiệu suất thu hồi cao, điều kiện công nghệ không quá khắt khe và trang thiết bị tương đối đơn giản.

Sau khi phân hủy Zircon, chúng tôi tiến hành điều chế Zirconyl Clorua. Đây là hợp chất trung gian được dùng để điều chế các sản phẩm khác của Zirconium.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Xác định chế độ phân hủy tối ưu [3,4,8,9]

Phản ứng phân hủy $ZrSiO_4$ với NaOH là phản ứng dị thể rắn – lỏng xảy ra phức tạp ở nhiệt độ cao, do vậy việc nghiên cứu mô tả cơ chế và động học của phản ứng phân hủy theo các phương pháp truyền thống của kỹ thuật phản ứng gặp nhiều khó khăn và không hiệu quả. Trên cơ sở giản đồ nhiệt động học của hệ $ZrO_2 – SiO_2 – Na_2O$ và các tài liệu công bố, hiệu suất của quá trình phân hủy tinh quặng Zircon với NaOH phụ thuộc vào 4 thông số: nhiệt độ phân hủy, tỷ lệ xút/quặng, thời gian phản ứng và kích thước hạt Zircon. Các thông số này đồng thời ảnh hưởng đến hiệu suất phân hủy và có tác động qua lại lẫn nhau trong quá trình phản ứng. Áp dụng mô hình trong quy hoạch thí nghiệm, quá trình phân hủy Zircon với NaOH được mô tả như sau:



Mô hình nghiên cứu phân hủy tinh quặng Zircon với NaOH

Trong đó: y là hiệu suất phân hủy, %; T là nhiệt độ phân hủy, ^oC; t là thời gian phân hủy, phút; R là tỷ lệ khối lượng NaOH/Zircon; d là kích thước hạt Zircon, mm; ξ là tác động ngẫu nhiên.

Hiệu suất phân hủy là một hàm phụ thuộc vào T, t, R, ξ:

$$\tilde{y} = F(T, t, R, d) + \xi \quad (2.1)$$

Giả thiết rằng biến ngẫu nhiên ξ tuân theo quy luật phân bố chuẩn $\xi \sim N(0, \sigma)$ và ký hiệu:

$$\tilde{y} = Ey = F(T, t, R, d) \quad (2.2)$$

Bài toán đặt ra là xác định các thông số nhiệt độ, thời gian, tỷ lệ khối lượng NaoH/Zircon, kích thước hạt để hiệu suất phân hủy đạt cực đại.

Áp dụng quy hoạch thí nghiệm trực giao để giải bài toán này. Nguyên liệu sử dụng là tinh quặng Zircon Bình Định. Từ các kết quả thí nghiệm thăm dò mức độ ảnh hưởng của các thông số T, t, R, d chúng tôi chọn được vùng các thông số để nghiên cứu như sau:

$$600^oC \le T \le 700^oC; \quad 30 \text{ phút} \le t \le 60 \text{ phút}$$
$$1{,}0 \le R \le 1{,}6; \quad 78\ \mu m \le d \le 101\ \mu m \quad (2.3)$$

Tổ chức thí nghiệm để xác định được hàm số:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 \quad (2.4)$$

trong đó b_{ij} là các hệ số cần tìm, là biểu diễn gần đúng tốt nhất của (2.2)

Xây dựng ma trận thí nghiệm như sau:

Loại 1: Gồm 16 thí nghiệm tại 2 mức cao và thấp trong vùng điều kiện phân hủy.

Loại 2: Một thí nghiệm ở tâm $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = 0$.

Loại 3: Gồm 8 thí nghiệm tại các vị trí cách gốc tọa độ 1 khoảng $\alpha = \pm\sqrt{2}$

Từ các kết quả thí nghiệm và áp dụng công thức tính toán các hệ số trong quy hoạch trực giao bậc 2, các hệ số của phương trình hồi quy được tính như sau:

$_0$ =	0.84052	b_{12} =	-0.0372	b_{34} =	0.00719
b_1 =	0.020963	b_{13} =	-0.0166	b_{11} =	-0.0502
b_2 =	0.02554	b_{14} =	0.02719	b_{22} =	-0.0519
b_3 =	0.06113	b_{23} =	-0.0097	b_{33} =	0.12533
b_4 =	-0.00991	b_{24} =	0.02656	b_{44} =	-0.0494

Làm 5 thí nghiệm ở tâm, tức là tại điểm $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = 0$ thu được 5 giá trị của $y_o^{/}, t = \overline{1,5}$ tương ứng là 0.9, 0.87; 0.965; 0.975; 0.975.

Chuyển về các biến thực, chúng tôi tìm được:

$$\tilde{y} = -7.4283285 + 0.0295586T + 0.053t - 8.7731R - 0.0668628d - 0.0000496Tt - 0.0000201T^2 - 0.0002307t^2 + 3.13325R^2 - 0.0003753d^2 \quad (2.5)$$

Phương trình (2.5) là phương trình hồi quy thực nghiệm của quá trình phân hủy quặng Zircon với NaOH. Tiến hành tìm cực đại của hàm (2.5) trong vùng điều kiện (2.3) bằng công cụ Matlab, chúng tôi tính được chế độ phân hủy cho hiệu suất cực đại 95.6% là:

$$T= 650^oC;\ t = 45 \text{ phút};\ R = 1.68;\ d = 89.9\mu m.$$

2.2. Điều chế sản phẩm $ZrOCl_2.8H_2O$ từ tinh quặng Zircon: [3,4]

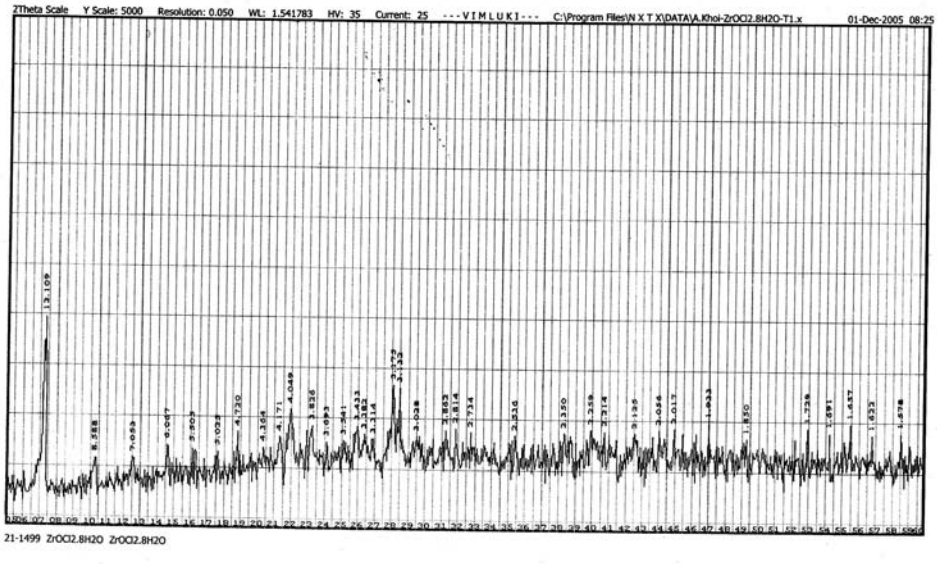
Tiến hành phân hủy tinh quặng Zircon Bình Định theo chế độ phân hủy tối ưu ở trên. Sản phẩm sau khi phân hủy đem hòa tách bằng nước cất để thu hồi kết tủa dạng $ZrO.xH_2O$ và lọc trên phễu lọc Buchner. Phần kết tủa rắn này sẽ được rửa bằng dung dịch NaOH 5% đun nóng và nước nóng. Hòa tan bã và giấy lọc vào dung dịch HCl 3N đun nóng, lọc bỏ giấy lọc và bã rắn không tan. Dung dịch thu được đem đi kết tinh thu được tinh thể $ZrOCl_2.8H_2O$.

Quá trình kết tinh có thể tiến hành theo phương pháp cô đặc hay muối kết. Kết quả thí nghiệm cho thấy phương pháp muối kết là tốt hơn vì không lẫn $ZrOCl_2.4H_2O$ và có hàm lượng $ZrOCl_2.8H_2O$ cao hơn.

Tinh thể $ZrOCl_2.8H_2O$ được rửa bằng acetone. Chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm tái kết tinh $ZrOCl_2.8H_2O$ nhằm thu được sản phẩm có độ tinh khiết cao hơn.

2.3. Kết quả phân tích:

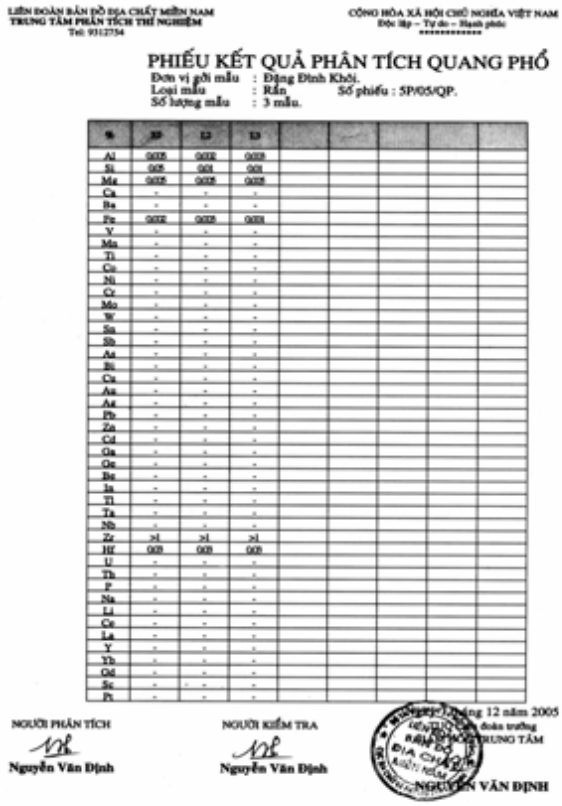
Sản phẩm thu được sau khi kết tinh đem phân tích X-ray tại phân viện Mỏ - Luyện kim. Kết quả thí nghiệm cho thấy sản phẩm điều chế có các giá trị d (A^o) trùng với các giá trị phổ chuẩn của $ZrOCl_2.8H_2O$.



Kết quả phân tích X-ray

Sản phẩm sau khi tinh chế bằng phương pháp tái kết tinh được đem đi phân tích quang phổ bán định lượng tai Trung Tâm Phân Phân Tích Thí Nghiệm của Liên Đoàn Địa Chất Miền Nam để xác định hàm lượng tạp chất. Hàm lượng ZrO_2 được xác định bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp với EDTA. Các kết quả thí nghiệm cho thấy việc tiến hành tái kết tinh là không cần thiết vì hàm lượng ZrO_2 tăng không đáng kể trong khi hàm lượng các tạp chất vẫn trong giới hạn cho phép.

Sản phẩm sau khi tinh chế bằng phương pháp tái kết tinh lần 1, 2 và 3 được đem phân tích theo phương pháp quang phổ bán định lượng để xác định hàm lượng tạp chất còn hàm lượng ZrO_2 được xác định bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp với EDTA. Kết quả cho thấy việc tiến hành tái kết tinh là không cần thiết vì hàm lượng ZrO_2 tăng không đáng kể trong khi hàm lượng tạp chất giảm không đáng kể.



LIÊN ĐOÀN BẢN ĐỒ ĐỊA CHẤT MIỀN NAM
TRUNG TÂM PHÂN TÍCH THÍ NGHIỆM
Tel: 9312754

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập – Tự do – Hạnh phúc

PHIẾU KẾT QUẢ PHÂN TÍCH QUANG PHỔ

Đơn vị gởi mẫu : Đặng Đình Khôi.
Loại mẫu : Rắn Số phiếu : 5P/05/QP.
Số lượng mẫu : 3 mẫu.

%	1P	2P	3P					
Al	0,03	0,02	0,03					
Si	0,05	0,01	0,01					
Mg	0,03	0,03	0,03					
Ca	-	-	-					
Ba	-	-	-					
Fe	0,03	0,03	0,03					
V	-	-	-					
Mn	-	-	-					
Ti	-	-	-					
Cu	-	-	-					
Ni	-	-	-					
Cr	-	-	-					
Mo	-	-	-					
W	-	-	-					
Sn	-	-	-					
Sb	-	-	-					
As	-	-	-					
Bi	-	-	-					
Ca	-	-	-					
Ag	-	-	-					
Au	-	-	-					
Pb	-	-	-					
Zn	-	-	-					
Cd	-	-	-					
Ga	-	-	-					
Ge	-	-	-					
Be	-	-	-					
In	-	-	-					
Tl	-	-	-					
Ta	-	-	-					
Nb	-	-	-					
Zr	>1	>1	>1					
Hf	0,03	0,03	0,03					
U	-	-	-					
Th	-	-	-					
P	-	-	-					
Na	-	-	-					
Li	-	-	-					
Ce	-	-	-					
La	-	-	-					
Y	-	-	-					
Yb	-	-	-					
Gd	-	-	-					
Sc	-	-	-					
Pt	-	-	-					

Ngày 12 tháng 12 năm 2005

NGƯỜI PHÂN TÍCH
Nguyễn Văn Định

NGƯỜI KIỂM TRA
Nguyễn Văn Định

Thủ trưởng đơn vị
TRUNG TÂM
NGUYỄN VĂN ĐỊNH

Kết quả phân tích quang phổ

3. KẾT LUẬN

Sự ảnh hưởng đồng thời của nhiệt độ, thời gian, tỷ lệ NaOH/Zircon và kích thước quặng đến hiệu suất của quá trình phân hủy tinh quặng Zircon Bình Định được mô tả trong phương trình (2.5). Sự tồn tại các hệ số bậc hai chéo trong phương trình hồi quy thực nghiệm chứng tỏ các yếu tố đó có ảnh hưởng qua lại với nhau trong quá trình phân hủy và cơ chế của phản ứng thay đổi trong qúa trình phản ứng.

Khảo sát phương trình hồi quy (2.5) thấy rằng kích thước hạt có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất phân hủy, giảm thời gian nên tiết kiệm được năng lượng và chi phí tuy nhiên phải tốn năng lượng để nghiền. Do vậy cần phải so sánh đánh giá xem sử dụng quặng không nghiền hay nghiền min5se4 tiết kiệm năng lượng hơn. Khoáng Zircon mặc dù có độ rắn cao (7 – 8 Mohs) nhưng dòn, dễ nghiền nên tuy phải đầu tư thêm công đoạn nghiền nhưng bù lại có thể hạ thấp nhiệt độ nung mà hiệu suất thu hồi vẫn cao. Tuy nhiên, để có đánh gái đầy đủ và chính xác vấn đề này cần phải có số liệu ở quy mô bán sản xuất.

Các kết quả phân tích cho thấy hợp chất điều chế được ở giai đoạn sau chính lá $ZrOCl_2.8H_2O$, có độ sạch đạt yêu cầu.

4. TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] МЕТАЛЛУГРГИЯ ЦИРКОНИЯ И ИГАФНИА
Под реакией, канд.техн. наук Л.Г.НЕХАМКИНА
МОСКВА “МЕТАЛЛУРГЯ”, 1979.

[2] СПРАВОЧНИК КОЖЕВНИКА (Сырье и материалы)
Под общей редакцией докт. Техн. Наук, проф. К. М. Зурабяна
Москва “Легкая и пищевая промышленность”, 1984.

[3] Nouveau Traiteù de Chimie Mineùrale, Publieù sous la Direction de Paul Pascal, Membre de L′institut.
Tome IX : Titane, Zirconium, Hafnium, Thorium
Par: Ph.Albert, A. Chreùtien, J. Flahaut, W. Freundlich, J – P. Laugeron, P. Lehr
Masson et C^{ie}, eùditeurs; 120, Boulevard saint – Germain, Paris (6^{e}), 1963.
[4] CHIMIE des EÙLEÙMENTS A
Group IV a: Titane – Zirconium – Hafnium
ANDREÙ CHREÙTIEN; Professuer aø la Faculteù des Sciences de Paris
Edition Scientifiques Claude Fermant; 1, Place Jussieu, PARIS – 5^{e}
[5] Zirconium, G. L. Miller, 2nd ed, Scienlife Publication, Bulterworths, London, 1957.
[6] The Metallurgy of Zirconium
Edited by:
Benjamin Lustman; Westinghouse Electric Corporation, Atomic Power Division, Pittsburgh, Pennsylvania and Frank Kerze, JR.; Reactor Development Division, Atomic Energy Commission, Washington, D.C.
First Edition; New York-Toronto-London, McGraw-Hill Book Company, Inc. 1955
[7] KS. Trần Văn Trị (chủ biên), Tài nguyên khoáng sản Việt Nam, Hà Nội, 2000.
[8] Hoàng Văn Sính – Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam; Nguyễn Bin, Nguyễn Hữu Tùng – Bộ môn Quá trình, thiết bị công nghệ hóa học và thực phẩm – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội; Nghiên cứu chế độ phân hủy $ZrSiO_4$ bằng NaOH dùng quy hoạch trực giao cấp hai; Tạp chí Hóa học và Ứng số 6 – 2002.
[9] X. L. Akhnadarova, V. V. Kaparốp; Người dịch: Nguyễn Cảnh – Nguyễn Đình Soa, Tối ưu hóa thực nghiệm trong Hóa học và Kỹ thuật hóa học, Trường Bách khoa Tp. HCM, 1994.