

**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM  
BỘ CÔNG THƯƠNG  
VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ MỎ - LUYỆN KIM**



**BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI  
NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT  
OXYT ZIRCONI  $ZrO_2$  BẰNG PHƯƠNG PHÁP  
PHÂN HUỶ CHỌN LỌC**

**6856**

15/5/2008

**THÀNH PHỐ HÀ NỘI - 2007**

**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM**  
**BỘ CÔNG THƯƠNG**  
**VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ MỎ - LUYỆN KIM**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI**  
**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT OXYT ZIRCONI**  
**ZrO<sub>2</sub> BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN HỦY CHỌN LỌC**

*Chủ nhiệm đề tài: TS. Lê Gia Mô*

*Ngày tháng 12 năm 2007*  
**THỦ TRƯỞNG CƠ QUAN CHỦ QUẢN**

*Ngày tháng 12 năm 2007*  
**THỦ TRƯỞNG CƠ QUAN CHỦ TRÌ**

## NHỮNG NGƯỜI THỰC HIỆN

TT	Họ và tên	Chức vụ	Cơ quan
1	Lê Gia Mô	TS	Viện KH&CH Mô-Luyện kim
2	Nguyễn Văn Chính	KS	Viện KH&CH Mô-Luyện kim
3	Hoàng Duy Nê	KTV	Viện KH&CH Mô-Luyện kim

## MỤC LỤC

Số hiệu	Danh mục	Tr
	<b>Mở đầu</b>	<b>5</b>
<b>Chương 1</b>	<b>Tổng quan</b>	<b>6</b>
1.1	Tình hình nghiên cứu và sản xuất ở trong và ngoài nước	6
1.1.1	Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài.	6
1.1.2	Tình hình nghiên cứu trong nước.	6
1.2	Công nghệ sản xuất oxyt zircon.	6
1.2.1	Phân huỷ silicat zircon với hợp chất của natri.	7
1.2.2	Thiêu với flosilicat kali.	8
1.2.3	Clorua hoá trực tiếp.	8
1.2.4	Hoàn nguyên tinh quặng bằng than rồi sau đó clorua hoá cacbon zircon.	8
1.2.5	Phân huỷ trong lò plazma.	8
1.2.6	Phương pháp công nghệ phân huỷ chọn lọc với $\text{CaO}$ .	8
<b>Chương 2</b>	<b>Phương pháp nghiên cứu và công tác chuẩn bị.</b>	<b>11</b>
2.1	Phương pháp nghiên cứu.	11
2.1.1	Mục đích của đề tài.	11
2.1.2	Phương pháp nghiên cứu công nghệ sản xuất oxyt zircon.	11
2.2	Thiết bị và vật tư nghiên cứu.	11
2.2.1	Thiết bị nghiên cứu	11
2.2.2	Nguyên liệu và hoá chất.	12
2.2.3	Công tác phân tích.	12
2.2.4	Sơ đồ công nghệ nghiên cứu	12
<b>Chương 3</b>	<b>Nội dung nghiên cứu.</b>	<b>13</b>
3.1	Trình tự thí nghiệm.	13
3.2	Nghiên cứu quá trình thiêu.	13
3.2.1	Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất quá trình nung.	13
3.2.2	Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất quá trình nung.	15
3.2.3	Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu tới hiệu suất quá trình nung.	16
3.2.4	Ảnh hưởng của phụ gia $\text{CaF}_2$ đến hiệu suất quá trình nung.	20
3.2.5	Ảnh hưởng của cỡ hạt đến hiệu suất quá trình nung.	21
3.3.	Nghiên cứu quá trình hoà tách.	22
3.3.1	Ảnh hưởng của axit clohidric đến hiệu suất quá trình hoà tách.	22

3.3.1.1	Ảnh hưởng của nồng độ HCl và số lần hoà tách.	22
3.3.1.2	Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L.	23
3.3.2	Ảnh hưởng của tỷ lệ natri hydroxýt đến hiệu suất quá trình hoà tách.	25
3.3.2.1	Ảnh hưởng của nồng độ NaOH và số lần hoà tách.	25
3.3.2.2	Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L.	26
3.4	Thí nghiệm tổng hợp	27
3.5	Qui trình công nghệ phân huỷ chọn lọc với CaO.	28
	Kết luận.	29
	Tài liệu tham khảo	30
	Phụ lục	31

## MỤC LỤC BẢNG VÀ HÌNH

<b>Bảng 1</b>	Thành phần hoá học zircon Nghệ Tĩnh.	<b>12</b>
<b>Bảng 2</b>	Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu tới hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>14</b>
<b>Bảng 3</b>	Ảnh hưởng của thời gian thiêu tới hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>15</b>
<b>Bảng 4</b>	Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>16</b>
<b>Bảng 5</b>	Ảnh hưởng của phụ gia $CaF_2$ đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>20</b>
<b>Bảng 6</b>	Ảnh hưởng của cỡ hạt đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>21</b>
<b>Bảng 7</b>	Ảnh hưởng của nồng độ HCl và số lần hoà tách đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>23</b>
<b>Bảng 8</b>	Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>24</b>
<b>Bảng 9</b>	Ảnh hưởng của nồng độ NaOH và số lần hoà tách đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>25</b>
<b>Bảng 10</b>	Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>26</b>
<b>Bảng 11</b>	Kết quả thí nghiệm tổng hợp.	<b>27</b>
<b>Bảng 12</b>	Định mức tiêu hao cho 1000Kg sản phẩm.	<b>28</b>
<b>Hình 1</b>	Sơ đồ công nghệ nguyên lý phân huỷ chọn lọc với CaO.	<b>9</b>
<b>Hình 2</b>	Sơ đồ nguyên lý công nghệ phân huỷ zircon với kiềm.	<b>10</b>
<b>Hình 3</b>	Sơ đồ công nghệ nghiên cứu.	<b>12</b>
<b>Hình 4</b>	Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>14</b>
<b>Hình 5</b>	Ảnh hưởng của thời gian thiêu đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>15</b>
<b>Hình 6</b>	Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>17</b>
<b>Hình 7</b>	XRD của sản phẩm trước và sau hoà tách với HCl 5% và NaOH 2%.	<b>18</b>
<b>Hình 8</b>	XRD của sản phẩm với tỷ lệ CaO khác nhau.	<b>19</b>
<b>Hình 9</b>	XRD của sản phẩm ở nhiệt độ khác nhau.	<b>19</b>
<b>Hình 10</b>	Ảnh hưởng của phụ gia $CaF_2$ đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>20</b>
<b>Hình 11</b>	Ảnh hưởng của cỡ hạt phối liệu đến khả năng tách $SiO_2$ .	<b>21</b>
<b>Hình 12</b>	Ảnh hưởng của nồng độ HCl và số lần đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>23</b>
<b>Hình 13</b>	Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>24</b>
<b>Hình 15</b>	Ảnh hưởng của nồng độ NaOH và số lần đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>26</b>
<b>Hình 15</b>	Ảnh hưởng của của tỷ lệ R/L đến hiệu suất tách $SiO_2$ .	<b>27</b>
<b>Hình 16</b>	Sơ đồ công nghệ phân huỷ chọn lọc zircon với CaO.	<b>29</b>

## MỞ ĐẦU

Hàng năm trên thế giới sử dụng khoảng  $40.000 \div 50.000$  tấn oxyt zircon trong nhiều lĩnh vực với chất lượng khác nhau: Gạch chịu lửa, sành sứ, cách điện, hạt nhân... Do nguồn oxyt zircon tự nhiên lại rất hạn chế (Dạng khoáng Badelit có ở Braxin...) nên phần lớn  $ZrO_2$  được sản xuất từ silicat zircon tồn tại với trữ lượng lớn.

Ở nước ta có trữ lượng khoáng zircon đáng kể nằm trong sa khoáng ven biển từ Quảng Ninh đến Bình Thuận, nhưng tập trung chủ yếu ở ven biển miền trung. Trữ lượng tinh quặng zircon trong sa khoáng ven biển Việt Nam ước tính khoảng 1060 nghìn tấn. Sa khoáng zircon hiện đang được khai thác và hàng năm xuất khẩu hàng nghìn tấn silicat zircon ở dạng nguyên liệu thô nên giá trị sản phẩm thấp. Việc nghiên cứu sản xuất  $ZrO_2$  từ silicat zircon đã được thực hiện ở một vài nơi trong nước: P70 cũ - nay thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ- Luyện kim, Viện xạ hiếm để thu được oxyt zircon có chất lượng khá cao  $97 \div 98\%$  bằng công nghệ phân huỷ với kiềm ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ) kết hợp hoà tách với axit  $HCl$  đặc. Công nghệ này có ưu điểm là nhận được oxyt zircon chất lượng khá cao, nhưng qui trình phức tạp, tiêu tốn lượng hoá chất kiềm, axit lớn, gây ô nhiễm môi trường (Nung với kiềm ở nhiệt độ cao, làm việc với dung dịch axit  $HCl$  đặc...) nên việc triển khai sản xuất ở quy mô lớn gặp nhiều khó khăn.

Hiện nay do công nghiệp phát triển, một số cơ sở công nghiệp vật liệu gốm sứ trong nước lại đang phải nhập khẩu khoảng hàng năm vài nghìn tấn zirconit/năm để chế tạo men frit và men sòng trong khi nguồn silicat zircon của nước ta sẵn có. Để sử dụng tài nguyên khoáng sản có hiệu quả và tạo sự chủ động cho các ngành sản xuất sứ, gạch chịu lửa... thì việc sản xuất oxyt zircon để phục vụ cho nhu cầu trong nước là rất cần thiết. Tuy nhiên việc chọn công nghệ sản xuất nào là phù hợp với điều kiện của Việt Nam thì cần phải nghiên cứu tỉ mỉ và cụ thể. Do vậy năm 2007 Bộ Công Nghiệp nay là Bộ Công Thương đã giao cho Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim thực hiện đề tài: ***“Nghiên cứu công nghệ sản xuất oxyt zircon  $ZrO_2$  bằng phương pháp phân huỷ chọn lọc”***.

## CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

### 1.1. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VÀ SẢN XUẤT TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC.

#### 1.1.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài.

Ở nước ngoài đã tiến hành nghiên cứu, sản xuất  $ZrO_2$  ở qui mô công nghiệp. Sản lượng hàng năm ước tính  $45.000 \div 50.000T$  [1; 2; 3; 4] với chất lượng khác nhau: Từ 75% ÷ 99,5% cho các ngành công nghiệp sành sứ, vật liệu chịu lửa cho đến điện tử, hạt nhân.

Công nghệ truyền thống áp dụng là phân huỷ zircon với kiềm ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ),  $CaO$  kết hợp hoà tách với axit clohidric  $HCl$ , axit sunfuric  $H_2SO_4$ . Gần đây ở một số nước công nghiệp như Nhật Bản, Ấn Độ nghiên cứu công nghệ phân huỷ chọn lọc zircon với  $CaO$ ,  $CaO/MgO$  và đã thu được oxyt zircon có độ sạch trên 90% thậm trí đến 98% [4, 5].

#### 1.1.2. Tình hình nghiên cứu trong nước.

Đã triển khai nghiên cứu công nghệ sản xuất oxyt zircon tại một số nơi như: P.70 (Viện KH&CN Mỏ-Luyện kim), Viện Xạ hiếm [6, 7] đã thu được sản phẩm oxyt zircon  $ZrO_2$  có độ sạch 97 ÷ 98%. Tuy nhiên do các nghiên cứu này áp dụng công nghệ phân huỷ zircon với kiềm ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ) nên gặp những khó khăn khi sản xuất lớn như: Thiết bị phức tạp (Phân huỷ, hoà tách ở nhiệt độ cao, nồng độ axit clohidric  $HCl$  cao), chi phí hoá chất cao, gây ô nhiễm môi trường dẫn đến giá thành sản phẩm cao. Việc nghiên cứu tìm kiếm công nghệ đơn giản, ít gây ô nhiễm môi trường, dễ triển khai sản xuất là mục tiêu đề tài đặt ra:

***- Nghiên cứu chọn được công nghệ sản xuất oxyt zircon kỹ thuật có chất lượng vừa phải, đơn giản, thân thiện với môi trường.***

***- Xây dựng qui trình công nghệ sản xuất oxyt zircon  $ZrO_2$  bằng phương pháp phân huỷ chọn lọc.***

### 1.2. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT OXYT ZIRCONI.

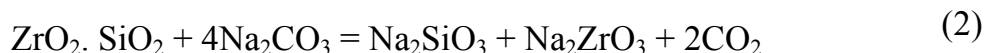
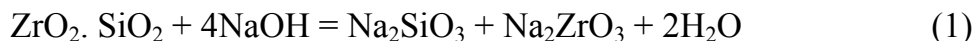
Oxyt zircon ( $ZrO_2$ ) với chất lượng khác nhau đều được sản xuất từ silicat zircon –  $ZrO_2.SiO_2$  (zircon). Bản chất của công nghệ là tổ hợp các quá trình hoá



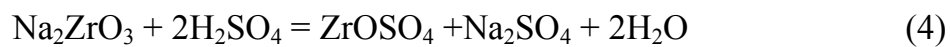
học để tách dioxyt silic  $\text{SiO}_2$  khỏi silicat zircon. Do có nhiệt độ nóng chảy cao, trở về mặt hoá học nên oxyt zircon không bị phân huỷ bởi dung dịch axit hay kiềm. Tồn tại một số công nghệ sản xuất  $\text{ZrO}_2$  chính sau:

### 1.2.1. Phân huỷ silicat zircon với hợp chất của natri.

Từ lâu người ta thiêu tinh quặng với  $\text{NaOH}$  để nhận được zirconat natri, tuy nhiên ngày nay người ta không sử dụng phương pháp này vì khi thiêu  $\text{NaOH}$  bốc hơi rất độc. Để thay thế người ta dùng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Phương pháp này không làm ô nhiễm môi trường và dễ tổ chức sản xuất lớn. Sản phẩm sau khi thiêu được đem hoà tách bằng nước để tách  $\text{NaOH}$  dư và một phần silicat natri. Sau đó có thể đem hoà tách bằng  $\text{HCl}$  hay  $\text{H}_2\text{SO}_4$  theo yêu cầu của chất lượng sản phẩm. Nếu đem hoà tách bằng  $\text{HCl}$  thì tiếp theo người ta sẽ kết tinh oxyclozua zircon để tách Fe, Ti và các tạp chất khác.



Các zirconat natri được tách ra bằng hoà tan trong dung dịch axit clohydric  $\text{HCl}$ , axit sunfuric  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Phương pháp công nghệ phân huỷ zircon với  $\text{NaOH}$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) có ưu điểm thu được  $\text{ZrO}_2$  có chất lượng cao, đáp ứng cho các ngành kỹ thuật khác nhau. Tuy nhiên phương pháp này còn tồn tại một số nhược điểm:

- Tiêu tốn một lượng kiềm ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) hay axit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , khá lớn.
- Nấu chảy zircon với kiềm không những gây ăn mòn cho vật liệu chứa mà còn gây ô nhiễm môi trường do hơi kiềm bốc ra dưới nhiệt độ cao.
- Quá trình hoà tách trong môi trường axit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc và nhiệt độ cao là trở ngại cho thao tác cũng như vật liệu chế tạo các thiết bị hoà tách.

Sơ đồ nguyên lý công nghệ phân huỷ zircon với kiềm ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) như hình 2(Trang 10).

### 1.2.2. Thiêu với flosilicat kali.

Người ta thiêu ở nhiệt độ khoảng  $650 \div 700^\circ\text{C}$  có thêm phối liệu  $\text{KCl}$ . Sản phẩm sau khi thiêu được hoà tách bằng  $\text{HCl}$  1% ở  $85^\circ\text{C}$ . Dung dịch được giữ ở  $85^\circ\text{C}$  và để lắng. Phần dung dịch trong được lấy ra làm lạnh để kết tinh  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Qua các tài liệu tham khảo người ta đã tách được trên 80% zircon ra khỏi dung dịch bằng cách kết tinh  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Phương pháp này thường được ứng dụng để sản xuất kim loại zircon dùng trong công nghiệp nguyên tử. Do độ tan khác nhau của  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  và  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  người ta có thể tách sơ bộ Hf ra khỏi Zr.

### 1.2.3. Clorua hoá trực tiếp:

Trên thực tế người ta đã clorua hoá trực tiếp tinh quặng zircon đã được trộn với than và đã cho kết quả tốt. Quá trình clorua hoá được thực hiện ở  $900 \div 1000^\circ\text{C}$ . Quá trình đòi hỏi phải cấp nhiệt tốt. Có hai phương án cung cấp nhiệt: Một là cấp nhiệt từ bên ngoài, hai là phối liệu than nhiều hơn dự tính ban đầu. Trong công nghiệp người ta chọn phương án hai là phối liệu than đến  $25 \div 30\%$ .

### 1.2.4. Hoàn nguyên tinh quặng bằng than rồi sau đó clorua hoá cacbon zircon:

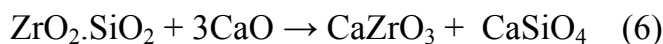
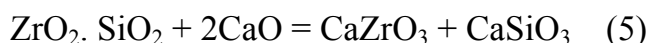
Để khắc phục các nhược điểm của phương pháp clorua hoá trực tiếp người ta đã thiêu hoàn nguyên tinh quặng zircon bằng than ở nhiệt độ  $1900^\circ\text{C} \div 2000^\circ\text{C}$  tạo cacbua zircon. Từ đó ta nhận được sản phẩm giàu zircon cho quá trình clorua hoá.

### 1.2.5. Phân huỷ trong lò plasma:

Gần đây ở một số nước như Mỹ, Nhật đã phát triển một số phương pháp công nghệ tiên tiến để sản xuất oxyt zircon như: Nấu chảy zircon trong lò plasma. Các công nghệ này đều đòi hỏi thiết bị tiên tiến, hiện đại, khó có thể tiếp cận được.

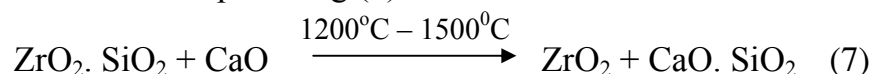
### 1.2.6. Phương pháp công nghệ phân huỷ chọn lọc với $\text{CaO}$

Khi cho đủ lượng vôi ( $\text{CaO}$ ) để chuyển hoá cả  $\text{ZrO}_2$  và  $\text{SiO}_2$  sẽ xảy ra phản ứng (5)&(6):

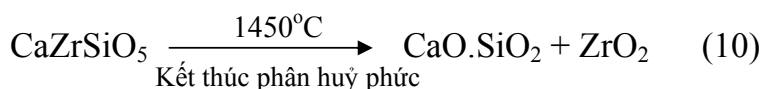
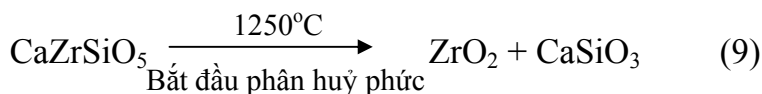
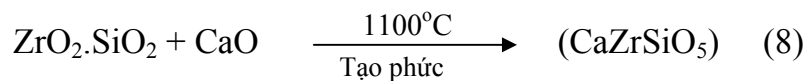


Sau đó  $\text{SiO}_2$  được tách ra bằng hoà tách sản phẩm thiêu (Sản phẩm phân huỷ) trong axit  $\text{HCl}$  đặc hay 55%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tương tự như lưu trình hình 2.

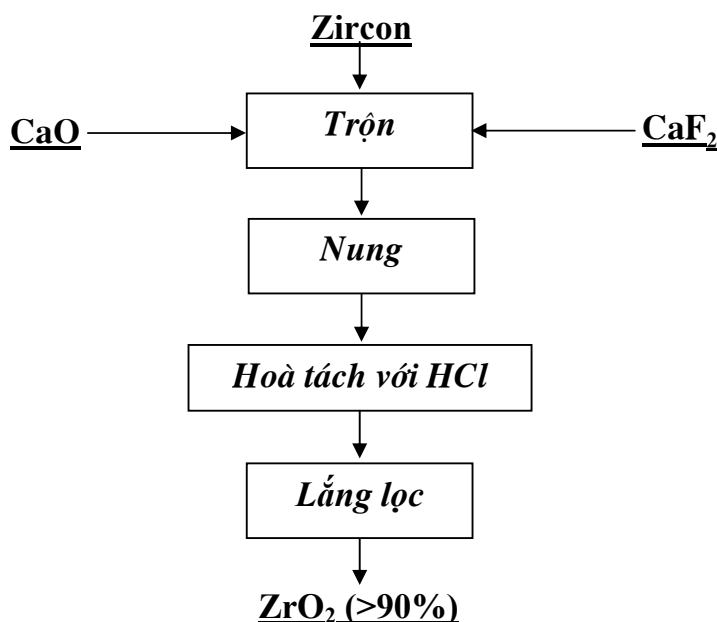
Đây là phương pháp có thể cạnh tranh với công nghệ phân huỷ với kiềm ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), nhưng về mặt kinh tế vẫn không hấp dẫn do phải tốn một lượng lớn axit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Về mặt lý thuyết cũng như thực tế có thể lựa chọn được một tỷ lệ vôi và nhiệt độ thích hợp để tách  $\text{SiO}_2$  khỏi zircon dạng metasilicat canxi như phản ứng (7)



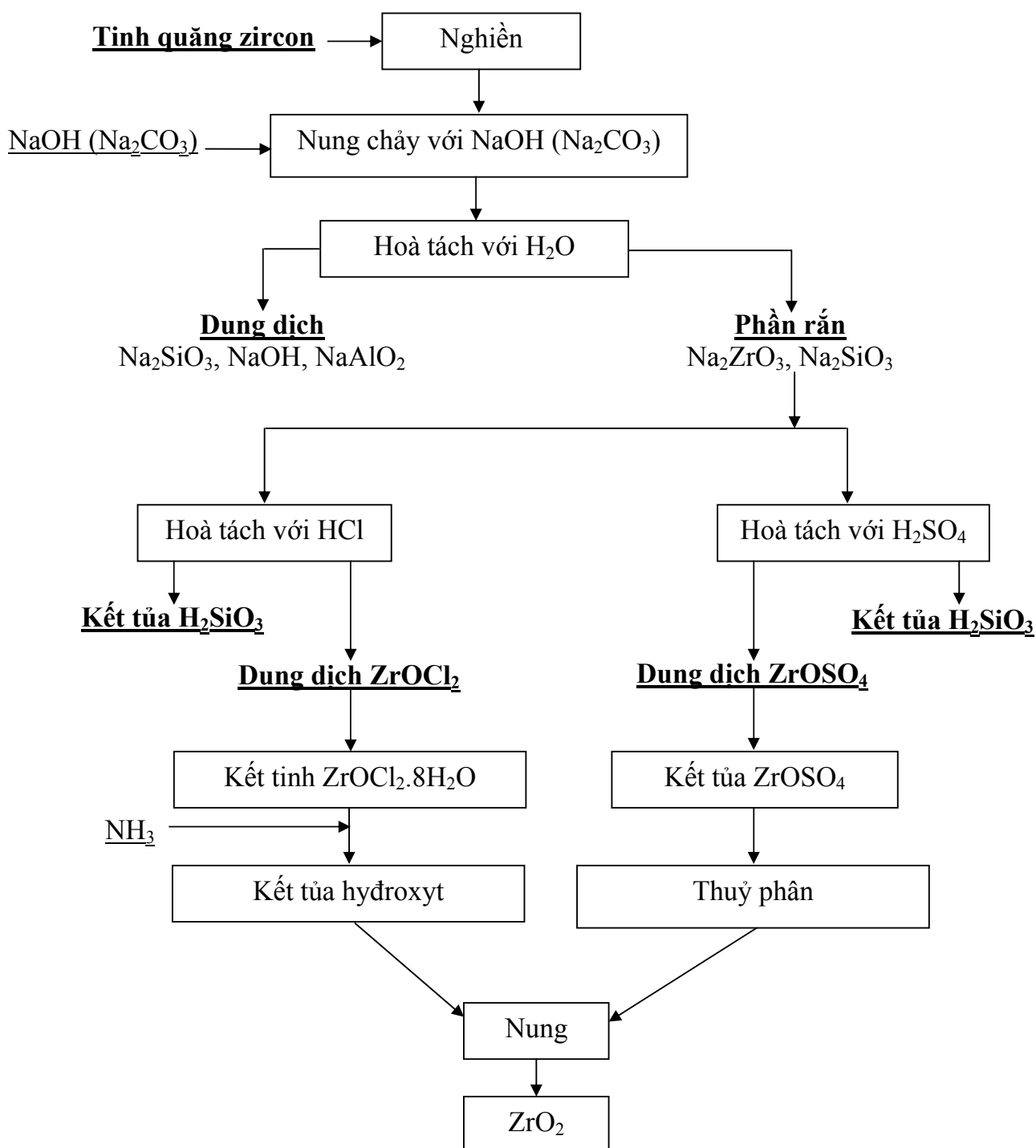
Thực chất phản ứng (7) xảy ra theo các giai đoạn [5]:



Theo hướng công nghệ này trong những năm gần đây đã có nhiều tác giả ở Nhật, Ấn Độ, Ai Cập đã nghiên cứu [4, 5] và cũng là mục tiêu nghiên cứu của đề tài.



**Hình 1: Sơ đồ nguyên lý công nghệ phân huỷ chọn lọc với  $\text{CaO}$ .**



Hình 2: Sơ đồ nguyên lý công nghệ phân huỷ zircon với kiềm.

## **CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ CÔNG TÁC CHUẨN BỊ**

### **2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.**

#### **2.1.1. Mục đích của đề tài.**

- Xác định các thông số công nghệ tối ưu của phương pháp phân huỷ chọn lọc để sản xuất oxýt zirconi.
- Xây dựng sơ đồ công nghệ phân huỷ chọn lọc.
- Xác định sơ bộ một số chỉ tiêu kinh tế, kỹ thuật của phương pháp.

#### **2.1.2. Phương pháp nghiên cứu công nghệ sản xuất oxýt zirconi.**

- Dựa vào thông tin từ các tài liệu tham khảo nước ngoài [1, 2, 3, 4, 5], cũng như đặc tính kỹ thuật của silicat zirconi Việt Nam sau đó tiến hành thí nghiệm nghiên cứu thực nghiệm trong phòng thí nghiệm qua đó để chọn các thông số công nghệ tối ưu.
- Sử dụng phương pháp đối chiếu, loại trừ, đánh giá kết quả nghiên cứu qua kết quả phân tích hoá, pha ....

### **2.2. THIẾT BỊ, VẬT TƯ NGHIÊN CỨU**

#### **2.2.1. Thiết bị nghiên cứu.**

- Hệ thống lò nung Muffle Linn, lò VESTAR (Anh) có hệ thống tự động khống chế nhiệt độ, nhiệt độ tối đa  $1450^{\circ}C$ , lò nung điện trở  $1600^{\circ}C$ .
- Bể hoà tách chịu nhiệt kèm máy khuấy dung tích 2l, 5l có hệ thống gia nhiệt tự động, nhiệt độ tối đa  $300^{\circ}C$ .
- Máy nghiền rung 2 lít.
- Máy nghiền bi sứ 3l.
- Dụng cụ thuỷ tinh: cốc 2l, 3l, ống đong...
- Tủ sấy 30 lít, nhiệt độ từ  $0 \div 300^{\circ}C$ .

### 2.2.2. Nguyên vật liệu và hoá chất

\* **Silicat Zircon:** Là loại silicat zircon Nghệ Tĩnh, có cỡ hạt trung bình 0,125mm được nghiền đến cỡ hạt 0,060mm, tuyển sâu đạt chất lượng như bảng 1.

**Bảng 1. Thành phần hoá học zircon Nghệ Tĩnh.**

Các cấu tử	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Hàm lượng (%)	66,0	0,2	0,2	33,0	0,09

\* **Vôi ( $\text{CaO}$ ):** Chọn loại vôi sạch 98,0%  $\text{CaO}$ , nung ở  $900^\circ\text{C}$  đến trọng lượng không đổi. Cỡ hạt  $\sim 0,060\text{mm}$ .

\*  **$\text{NaOH}$ :** Có độ sạch công nghiệp 98,0%.

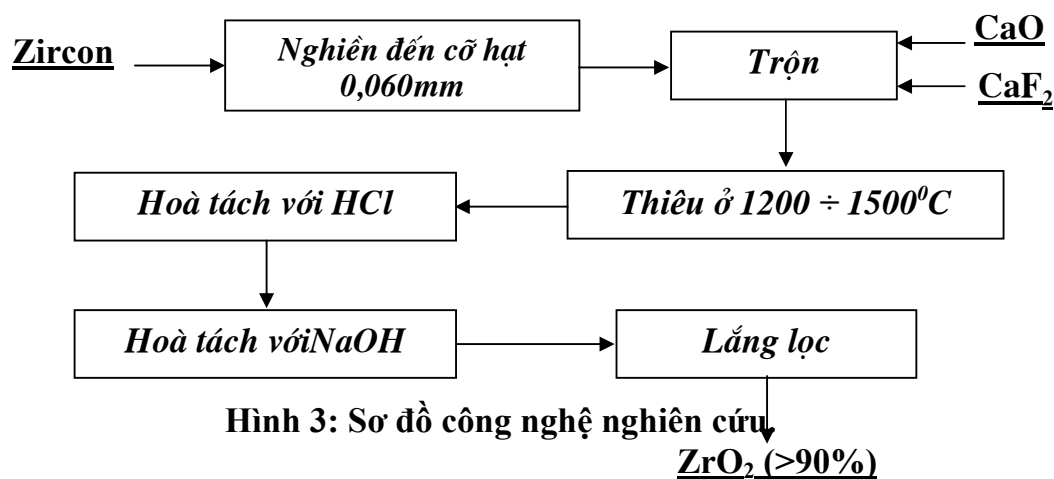
\*  **$\text{HCl}$ :**  $\text{HCl}$  công nghiệp, nồng độ  $29 \div 33\%$   $\text{HCl}$

\*  **$\text{CaF}_2$ :**  $\text{CaF}_2$  có độ sạch công nghiệp, 96%, cỡ hạt  $< 0,060\text{mm}$ .

### 2.2.3. Công tác phân tích

Phân tích hoá học đối với đối tượng nghiên cứu, các sản phẩm oxyt zircon tại Trung tâm phân tích của Viện KH&CN Mỏ-Luyện kim. Các nguyên tố cần phân tích:  $\text{Zr}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$  ...

### 2.2.4. Sơ đồ công nghệ nghiên cứu.



**Hình 3: Sơ đồ công nghệ nghiên cứu**  
 **$\text{ZrO}_2 (>90\%)$**

### CHƯƠNG 3: NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

#### 3.1. TRÌNH TỰ THÍ NGHIỆM.

Hỗn hợp silicat zircon và CaO theo tỷ lệ X từ 1 đến 2 (X là tỷ lệ mol CaO/zircon) trộn đều và thiêu trong lò Vestar (Anh). X là lượng CaO lý thuyết cần để phân huỷ zircon theo phản ứng (7).

Liệu được thiêu ở các nhiệt độ khác nhau từ  $900^\circ\text{C}$  đến  $1400^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian đến 4 giờ. Sản phẩm sau khi thiêu được lấy ra khỏi lò, nghiền nhỏ và tách  $\text{CaSiO}_3$  ( $\text{CaSiO}_4$ ) bằng cách hoà tan với dung dịch axit clohidric loãng (HCl 5%) và natri hydroxyt loãng (NaOH 2%). Phần cặn rắn còn lại được rửa nhiều lần bằng nước, sấy khô và phân tích hàm lượng đioxyt silic ( $\text{SiO}_2$ ) còn lại và các tạp chất khác. Từ trọng lượng phần rắn sau khi rửa và sấy khô, có thể tính được khối lượng sản phẩm oxyt zircon cũng như hiệu suất tách đioxyt silic  $\text{SiO}_2$  ra khỏi zircon.

Các thí nghiệm được tiến hành theo hướng nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số: Tỷ lệ vôi (CaO), chất phụ gia  $\text{CaF}_2$  trong liệu, nhiệt độ và thời gian thiêu, cỡ hạt zircon ban đầu, chế độ hoà tách axit và kiểm đến hiệu suất thu hồi và chất lượng sản phẩm oxyt zircon thu được.

#### 3.2. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH THIÊU.

##### 3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất quá trình thiêu.

Các thí nghiệm phân huỷ zircon với CaO ở tỷ lệ  $X = 1,2$  được tiến hành trong khoảng nhiệt độ khác nhau.

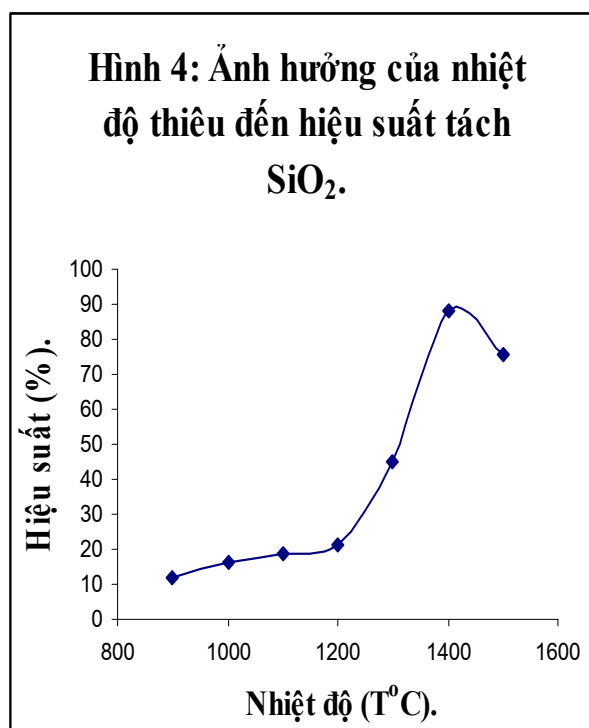
##### Điều kiện thí nghiệm:

Thành phần liệu	: 1 mol zircon cỡ hạt 0,063mm. : 1,2 mol CaO
Nhiệt độ	: Thay đổi từ $900^\circ\text{C}$ ÷ $1500^\circ\text{C}$
Thời gian	: 1 giờ.

Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 2 và hình 4.

**Bảng 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

T T	Khối lượng mẫu quặng zircon (g)	Nhiệt độ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Khối lượng $\text{SiO}_2$ tách ra	Hiệu suất (%)
1	100	900	4,0	12,1
2	100	1000	5,4	16,3
3	100	1100	6,1	18,5
4	100	1200	6,9	21,0
5	100	1300	14,9	45,0
6	100	1400	29,1	88,3
7	100	1500	24,9	75,6



Qua các kết quả thí nghiệm có nhận xét: Hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$  tăng theo nhiệt độ đến  $1400^{\circ}\text{C}$ . Khoảng 21%  $\text{SiO}_2$  được tách ra sau khi phân hủy (Thiêu) ở  $1200^{\circ}\text{C}$ . Ở  $1300^{\circ}\text{C}$  tách được trên 45%  $\text{SiO}_2$ . Ở nhiệt độ  $1400^{\circ}\text{C}$  có sự tăng đột biến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ , đạt 88,3%. Theo [5], ngược lại ở  $1500^{\circ}\text{C}$  tách được 75,6%  $\text{SiO}_2$ . Như vậy điều kiện nhiệt độ tối ưu cho phân hủy chọn lọc là  $1400^{\circ}\text{C}$ .



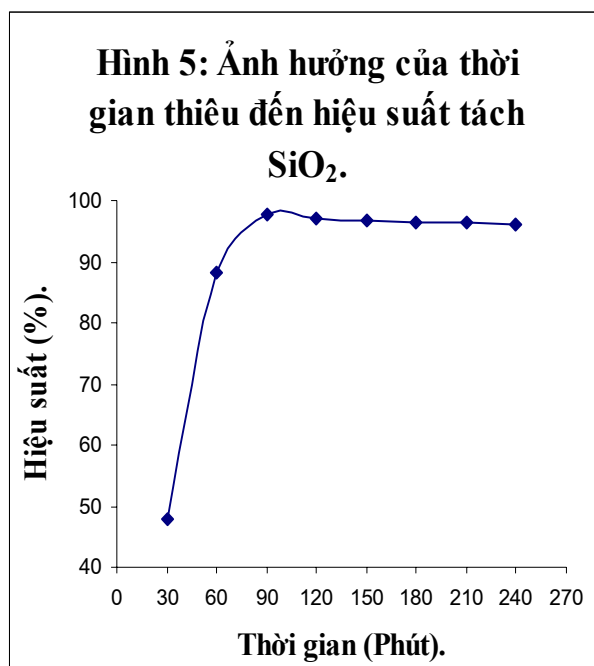
**3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất quá trình thiêu.**Điều kiện thí nghiệm:

Thành phần liệu : 1 mol zircon cỡ hạt 0,063mm.  
 : 1,2 mol CaO.  
 Nhiệt độ : 1400°C.  
 Thời gian : Thay đổi từ 1 ÷ 4giờ

Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 3 và hình 5.

**Bảng 3: Ảnh hưởng của thời gian thiêu đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

T T	Khối lượng mẫu quặng zircon (g)	Thời gian (Phút)	Khối lượng $\text{SiO}_2$ tách ra (g)	Hiệu suất (%)
1	100	30	15,8	48,0
2	100	60	29,1	88,3
3	100	90	28,9	87,6
4	100	120	32,0	97,0
5	100	150	31,9	96,82
6	100	180	31,8	96,5
7	100	210	31,7	96,31
8	100	240	31,6	96,0



Qua các kết quả thí nghiệm có nhận xét: Hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$  tăng theo thời gian đến 2 giờ. Khoảng 32%  $\text{SiO}_2$  được tách ra sau khi phân hủy (Thiêu) ở  $1200^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Sau đó tăng nhẹ đến 4 giờ đạt 37%. Ở  $1300^\circ\text{C}$  tách được trên 73%  $\text{SiO}_2$  sau 4 giờ thiêu. Ở nhiệt độ  $1400^\circ\text{C}$  có sự tăng đột biến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ , sau 1 giờ tách được 88,3%, sau 2 giờ đạt  $\sim 97\%$ , ngược lại ở  $1500^\circ\text{C}$  sau 1 giờ tách được 75,6%  $\text{SiO}_2$  và sau đó không thay đổi lớn. Vậy điều kiện thời gian tối ưu cho phân hủy chọn lọc là 2 giờ.

### 3.2.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu đến hiệu suất quá trình thiêu.

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của lượng vôi ( $\text{CaO}$ ) X từ  $1 \div 2$  lần đến hiệu suất thu hồi và hàm lượng  $\text{SiO}_2$  còn lại trong oxyt zircon.

#### Điều kiện thí nghiệm:

Zircon (0,063mm)	: 1 mol.
$\text{CaF}_2$	: 2% trọng lượng liệu.
$\text{CaO}$	: $1 \div 2$ mol.
Nhiệt độ	: $1400^\circ\text{C}$ .
Thời gian	: 2 giờ.

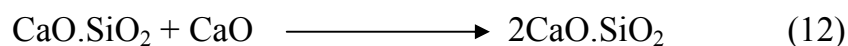
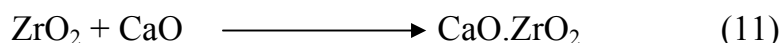
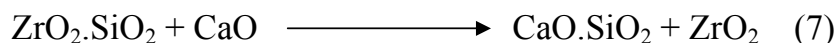
Kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 4 và hình 6.

**Bảng 4: Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

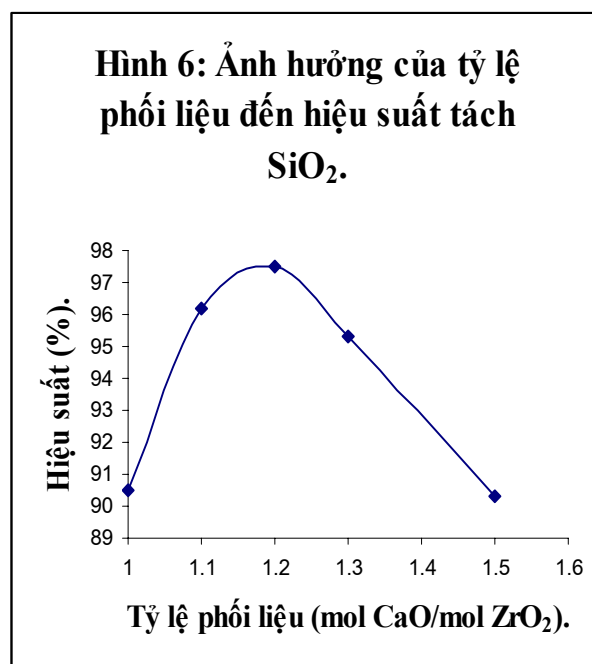
T T	Khối lượng mẫu quặng zircon (g)	Tỷ lệ mol $\text{CaO/ZrO}_2$	Khối lượng $\text{SiO}_2$ tách ra (g)	Hiệu suất (%)
1	100	1	29,8	90,5
2	100	1,1	31,7	96,2
3	100	1,2	32,0	97,0
4	100	1,3	31,4	95,3
5	100	1,5	29,9	90,8

Qua kết quả thí nghiệm cho thấy: Ảnh hưởng của vôi ( $\text{CaO}$ ) khá lý thú đó là thấp hơn hoặc nhiều hơn tỷ lệ  $X = 1,2$  đều không cho chất lượng oxyt zircon

tốt. Ở tỷ lệ  $X = 1,2$  cho thực thu 99,5% (Theo khối lượng) và chất lượng oxyt zircon tốt (Hàm lượng  $\text{SiO}_2$  còn lại 2,5%). Giảm hàm lượng  $\text{CaO}$  ( $X < 1,2$ ) dẫn đến tăng hàm lượng  $\text{SiO}_2$  trong sản phẩm do không đủ lượng  $\text{CaO}$  để thực hiện phản ứng (7) trong khi tăng cao vượt quá  $X = 1,2$  lại gây ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất thu hồi cũng như chất lượng sản phẩm. Trong trường hợp này có thể xảy ra một loạt các phản ứng phụ khác như [5]:



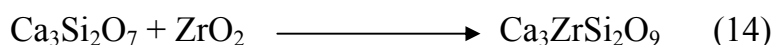
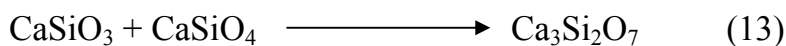
$\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$  từ phản ứng (11) có thể tan trong axit clohidric loãng khi hoà tách, làm giảm thực thu sản phẩm oxyt zircon. Mặt khác do rất dễ xảy ra phản ứng (12) nên lượng vôi cho phản ứng (7) lại thiếu hụt gây ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm (Hàm lượng  $\text{SiO}_2$  cao).



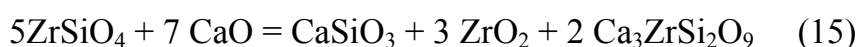
Các mẫu XRD sản phẩm thiêu ở  $1200^\circ\text{C} \div 1400^\circ\text{C}$  đã chứng minh cho kết quả trên. Nó chỉ ra rằng pha zircon là chủ đạo ở  $1200^\circ\text{C}$ , các pha khác như  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaZrO}_3$  xuất hiện với cường độ yếu. Ở nhiệt độ  $1300^\circ\text{C} \div 1400^\circ\text{C}$  pha zircon giảm dần và biến mất ở  $1400^\circ\text{C}$ , trong khi đó pha m- $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$  tăng mạnh ở

1400°C. Điều đó chứng tỏ hiệu suất phân huỷ (Tách  $\text{SiO}_2$ ) ở nhiệt độ này xảy ra theo chiều tạo ra meta silicat canxi và m-oxyt zircon dẫn đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$  cũng tăng cao và đạt đỉnh ở 1400°C. Mẫu XRD sản phẩm sau hoà tách với axit clohidric loãng (HCl 5%) và natri hydroxyt loãng (NaOH 2%) xuất hiện chủ yếu pha m- $\text{ZrO}_2$  (Hình 7, 8, 9).

Theo [1] khi phân huỷ ở 1500°C xảy ra phản ứng:

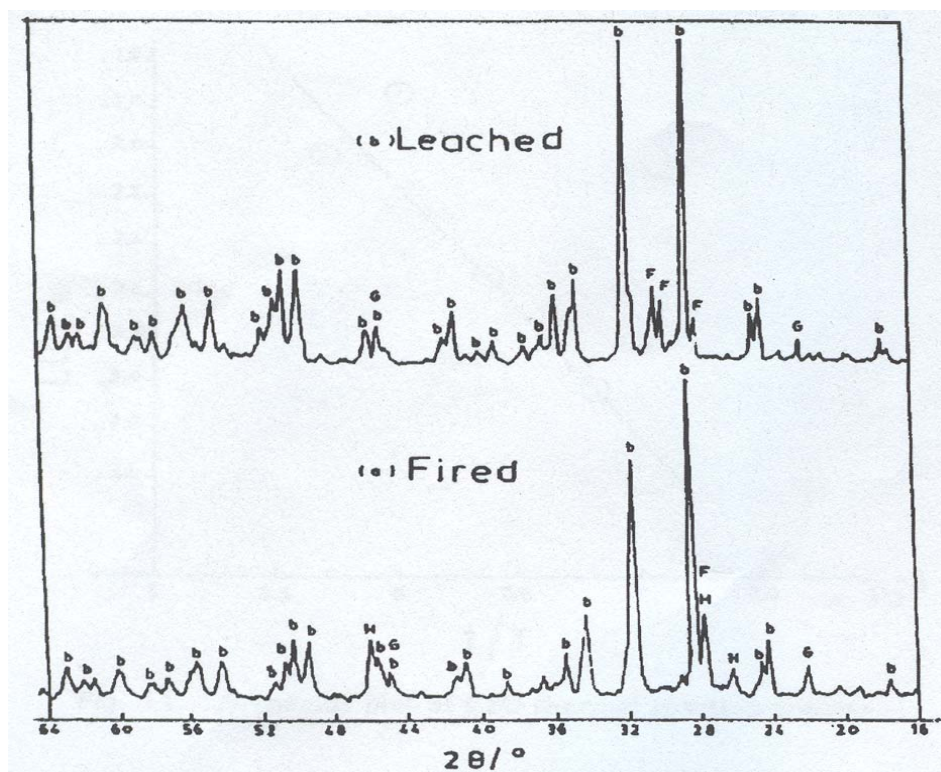


Hay phản ứng tổng hợp:

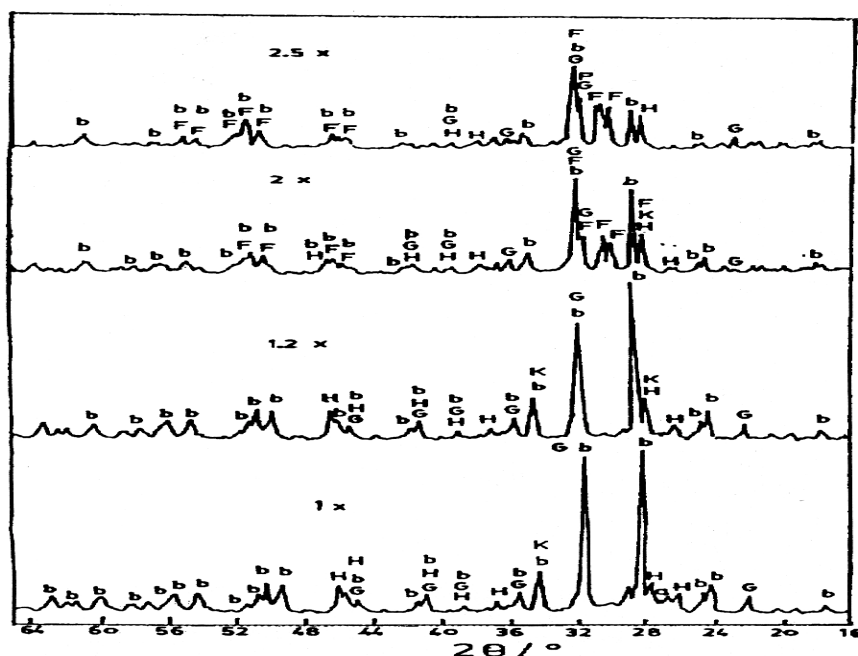


Hợp chất  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$  rất khó tan trong axit clohidric loãng, nó đã làm giảm hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .

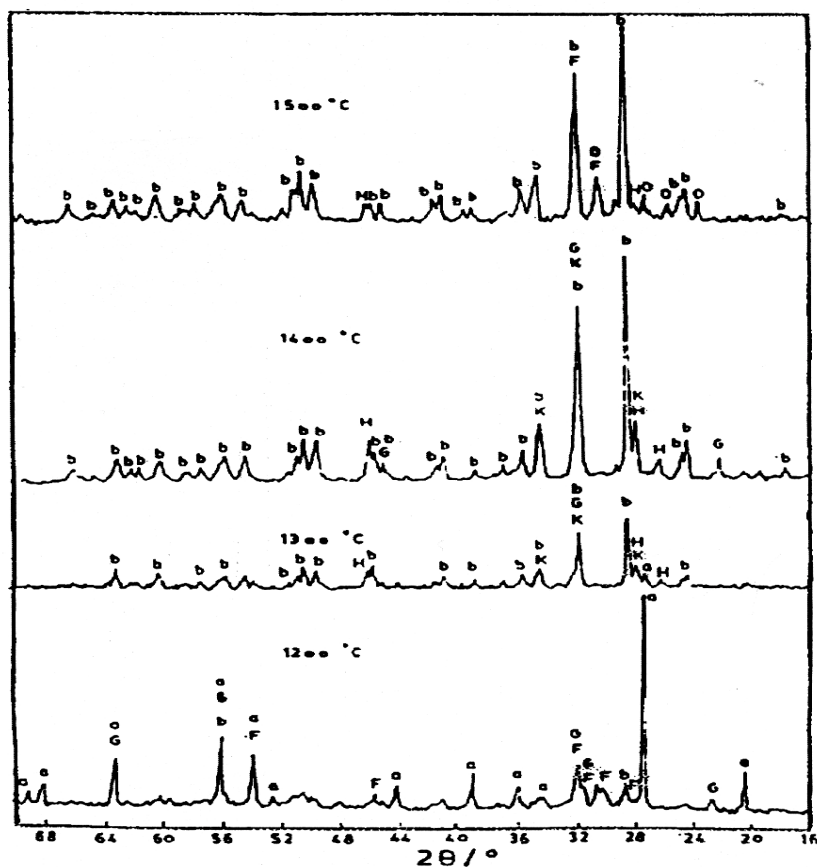
Từ các kết quả thí nghiệm cho thấy tỷ lệ phối liệu là 1,2 cho kết quả tốt nhất.



**Hình 7: XRD của sản phẩm trước và sau hoà tách với axit clohidric HCl 5% và natri hydroxyt NaOH 2%.  
(b – Pha m  $\text{ZrO}_2$ )**



Hình 8: XRD của sản phẩm với tỷ lệ vôi ( $CaO$ ) khác nhau.  
(b-Pha  $m ZrO_2$  h-Pha  $CaSiO_3$ )



Hình 9: XRD của sản phẩm ở nhiệt độ khác nhau.  
(b-Pha  $m ZrO_2$  f- Pha  $Ca_3ZrSi_2O_9$ )

**3.2.4. Ảnh hưởng của phụ gia  $\text{CaF}_2$  đến hiệu suất quá trình thiêu.**Điều kiện phân huỷ:

Thành phần liệu:

- Zircon cỡ hạt: 0,063mm : 1mol.
- CaO : 1,2mol.
- $\text{CaF}_2$  : Thay đổi từ 0% đến 2%.

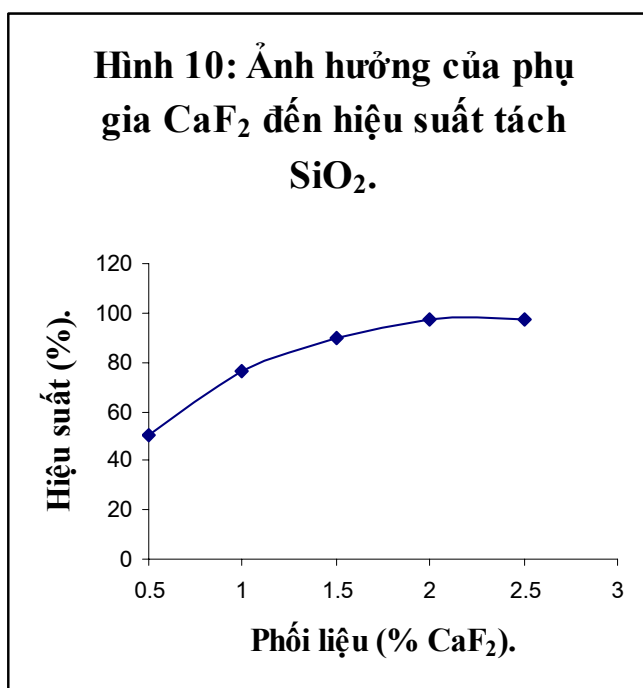
Nhiệt độ phân huỷ : 1400°C.

Thời gian phân huỷ : 2 giờ.

Các kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 5 và hình 10:

**Bảng 5: Ảnh hưởng của phụ gia  $\text{CaF}_2$  đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

T T	Khối lượng mẫu quặng zircon (g)	Phụ gia (%)	Khối lượng $\text{SiO}_2$ tách ra (g)	Hiệu suất (%)
1	100	0,5	16,5	50,0
2	100	1,0	25,5	76,2
3	100	1,5	29,6	89,6
4	100	2,0	32,0	97,0
5	100	2,5	32,0	97,0



Ảnh hưởng của chất phụ gia  $\text{CaF}_2$  cũng rất rõ rệt. Nó không những làm giảm nhiệt độ cần thiết để thiêu (Phân hủy), mà còn giúp cho  $\text{CaSiO}_3$  tan nhanh và triệt để hơn trong axit clohidric. Liều chứa 2%  $\text{CaF}_2$  là thích hợp cho quá trình phân hủy. Ở  $1400^\circ\text{C}$ , thời gian nung 2 giờ hàm lượng  $\text{SiO}_2$  còn lại trong sản phẩm là 2,5% trong khi ở điều kiện tương tự khi không có  $\text{CaF}_2$  trong phối liệu thì hàm lượng  $\text{SiO}_2$  lên đến 27,0%. Qua nghiên cứu tỷ lệ phụ gia là 2% cho hiệu quả tốt nhất.

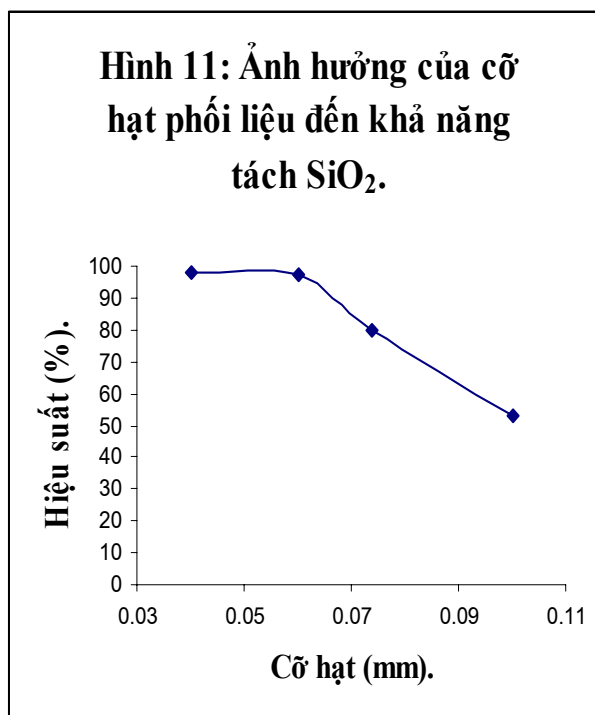
### 3.2.5. Ảnh hưởng của cỡ hạt đến hiệu suất quá trình thiêu.

Cỡ hạt ban đầu của zircon có ảnh hưởng trực tiếp đến hàm lượng  $\text{SiO}_2$  còn lại trong sản phẩm. Các thí nghiệm được tiến hành với các mẫu quặng qua sàng có kích cỡ khác nhau.

Các kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 6 và hình 11:

**Bảng 6: Ảnh hưởng của cỡ hạt phối liệu đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

T T	Khối lượng mẫu quặng zircon (g)	Cỡ hạt (mm)	Khối lượng $\text{SiO}_2$ tách ra (g)	Hiệu suất (%)
1	100	0,100	17,5	53,0
2	100	0,074	26,4	80,0
3	100	0,060	32,0	97,0
4	100	0,040	32,0	97,0



Trong khi ở cỡ hạt + 100 $\mu\text{m}$  hàm lượng  $\text{SiO}_2$  còn lại trong sản phẩm lên đến 47,0% thì ở cỡ hạt - 63 $\mu\text{m}$  chỉ còn 2,5%.

Hàm lượng  $\text{SiO}_2$  còn lại trong sản phẩm có thể hạ thấp xuống 3,5% ở cỡ hạt ban đầu + 100 $\mu\text{m}$  nếu tăng chất phụ gia lên 8,0% và đóng bánh liệu trước khi nung.

Từ các kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình thiêu quặng cho thấy muốn đạt hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$  cần phải tiến hành ở các điều kiện sau:

- **Cỡ hạt phối liệu:** 0,060mm.
- **Nhiệt độ nung:** 1400°C.
- **Thời gian nung:** 120 phút.
- **Tỷ lệ phối liệu:**  $X = 1,2$ .
- **Tỷ lệ phụ gia  $\text{CaF}_2$ :** 2%.

### 3.3. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HOÀ TÁCH.

Qua tài liệu tham khảo, nhóm nghiên cứu không khảo sát ảnh hưởng của thời gian, nhiệt độ đến hiệu suất quá trình hoà tách mà sử dụng các kết quả tham khảo. Quá trình hoà tách được tiến hành ở nhiệt độ là 40°C, thời gian là 120 phút.

#### 3.3.1. Ảnh hưởng của axit clohidric đến hiệu suất quá trình hoà tách

##### 3.3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ HCl và số lần hoà tách

Tốc độ phân huỷ và hoà tách  $\text{CaSiO}_3$  ( $\text{CaSiO}_4$ ) trong axit clohidric HCl chậm nên đã tiến hành một loạt các thí nghiệm hoà tách axit. Các thí nghiệm được tiến hành bằng dung dịch axit clohidric HCl có nồng độ thay đổi từ 1% đến 6% và số lần hoà tách từ 1 đến 3 lần với tỷ lệ  $R/L = 1/2$ .

##### Điều kiện thí nghiệm:

Thành phần liệu:

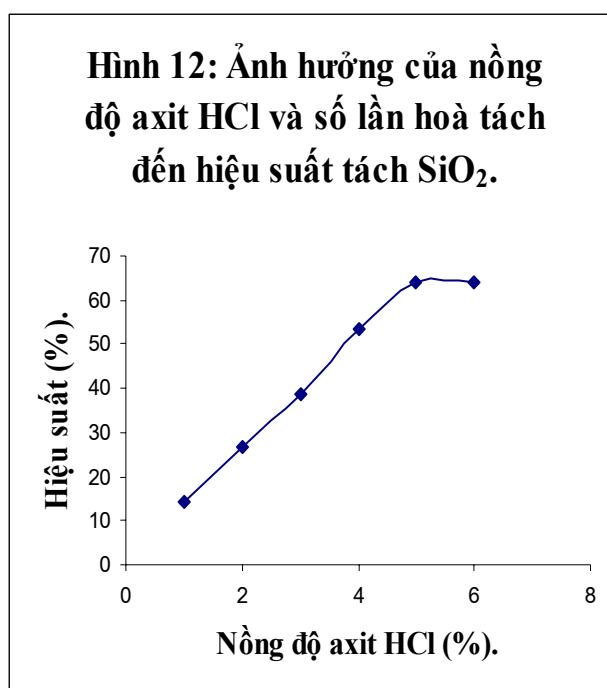
- Zircon cỡ hạt - 63 $\mu\text{m}$ .	: 1mol.
- CaO	: 1,2mol.
- $\text{CaF}_2$	: 2%.
Nhiệt độ thiêu	: 1400°C
Thời gian thiêu	: 2 giờ.

Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 7 và hình 12.



**Bảng 7: Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl và số lần hoà tách đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

T T	Khối lượng mẫu quặng $\text{ZrO}_2$ (g)	Nồng độ axit (%)	Hiệu suất tách $\text{SiO}_2$		
			Lần 1	Lần 2	Lần 3
1	100	1	13,15	1,03	0,10
2	100	2	24,91	1,59	0,19
3	100	3	32,78	2,08	0,26
4	100	4	50,34	3,21	0,30
5	100	5	59,50	4,51	0,30
6	100	6	59,54	4,6	0,32

**Hình 12: Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl và số lần hoà tách đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

Qua quá trình nghiên cứu nêu hoà tách bằng axit HCl có nồng độ lớn thì tốn nhiều chi phí đồng thời phá huỷ thiết bị cũng như gây hại sức khoẻ người làm việc. Việc tiến hành thí nghiệm đã cho thấy quá trình tiến hành hoà tách bằng axit clohidric HCl 5% và hoà tách 2 lần cho hiệu suất tốt nhất.

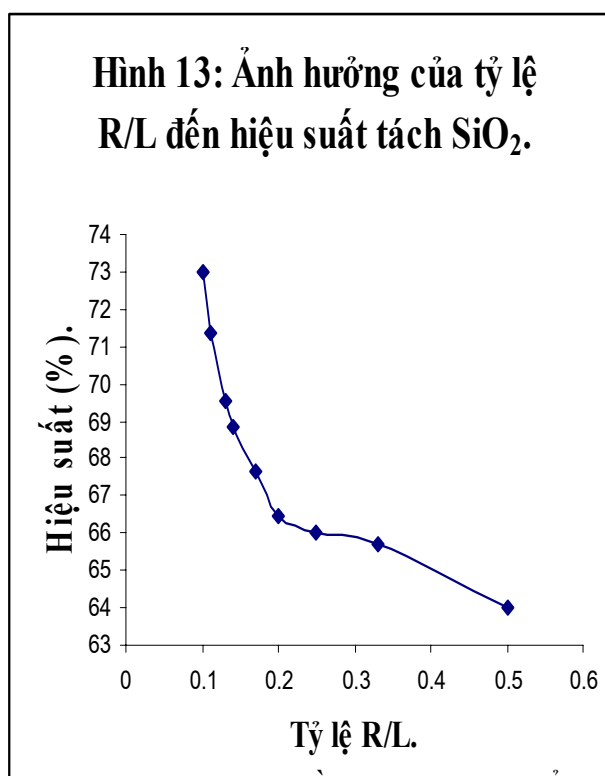
### 3.3.1.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L.

Các thí nghiệm được tiến hành bằng cách sử dụng mẫu như điều kiện 3.3.1.1. Quá trình như hoà tách hai lần bằng axit HCl 5%. Quá trình nghiên cứu tỷ lệ R/L thay đổi từ 1/2 đến 1/10.

Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 8 và hình 13.

**Bảng 8: Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

T T	Khối lượng mẫu quặng zircon (g)	Tỷ lệ R/L	Khối lượng $\text{SiO}_2$ tách ra (g)	Hiệu suất (%)
1	100	1/2	21,1	64.01
2	100	1/3	21,7	65.72
3	100	1/4	21,8	66,04
4	100	1/5	21,9	66,43
5	100	1/6	22,3	67,64
6	100	1/7	22,7	68,86
7	100	1/8	22,9	69,52
8	100	1/9	23,5	71,33
9	100	1/10	24,0	72,99



Lượng axit HCl đưa vào hoà tách nhằm hoà tan sản phẩm nung mà còn đảm bảo độ pH cho  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  nằm trong dung dịch. Qua thí nghiệm cho thấy khi tỷ lệ R/L = 1/10 cho kết quả tốt dễ lọc phù hợp với sản xuất lớn.

Qua nghiên cứu để tách được 73,0%  $\text{SiO}_2$  cần phải tiến hành hoà tách:

- **Nồng độ axit:** Dung dịch HCl 5%, hoà tách 2 lần.
- **Tỷ lệ hoà tách:** R/L = 1/10.

### 3.3.2. Ảnh hưởng của natri hydroxyt đến hiệu suất quá trình hoà tách.

Quá trình hoà tách đã chỉ ra rằng có khoảng 73,0% lượng  $\text{SiO}_2$  được loại bỏ bằng cách hoà tách với dung dịch axit clohidric HCl 5% (Bảng 5). Để loại bỏ triệt để đioxyt silic  $\text{SiO}_2$  nên cần thiết phải đưa vào dây chuyền công nghệ hoà tách với kiềm.

### 3.3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH và số lần hoà tách.

Sử dụng các mẫu thí nghiệm của quá trình hoà tách hai lần bằng axit clohidric HCl 5% để nghiên cứu với tỷ lệ R/L = 1/10. Tiến hành hoà tách bằng dung dịch kiềm có nồng độ thay đổi từ 1% đến 2,5%, số lần hoà tách thay đổi từ 1 đến 3 lần với tỷ lệ R/L = 1/2.

#### Điều kiện thí nghiệm:

Thành phần liệu:

- Zircon cỡ hạt - 63 $\mu\text{m}$ . : 1mol.

- CaO : 1,2mol.

-  $\text{CaF}_2$  : 2%.

Nhiệt độ thiêu : 1400°C.

Thời gian thiêu : 2 giờ.

Hoà tách: đã 2 lần với dung dịch axit : Dung dịch axit clohidric HCl 5%.

Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 9 và hình 14.

**Bảng 9: Ảnh hưởng của nồng độ kiềm NaOH và số lần hoà tách đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

T T	Khối lượng mẫu quặng zircon (g)	Nồng độ kiềm (%)	Hiệu suất tách $\text{SiO}_2$		
			Lần 1	Lần 2	Lần 3
1	100	1,0	74,29	0,69	0,15
2	100	1,5	78,21	0,80	0,16
3	100	2,0	83,0	0,82	0,17
4	100	2,5	83,05	0,81	0,17

Quá trình hoà tách bằng kiềm nhằm loại bỏ sâu hơn lượng  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  còn lại sau khi hoà tách với axit HCl. Từ các kết quả nghiên cứu ở bảng 8 cho thấy ở nồng độ dung dịch NaOH 2%, hoà tách 2 lần cho hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$  cao nhất.

### 3.3.2.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L.

Các thí nghiệm được tiến hành bằng cách sử dụng mẫu của quá trình hoà tách 2 lần bằng kiềm NaOH 2% với tỷ lệ R/L = 1/2. Quá trình nghiên cứu tỷ lệ R/L thay đổi từ 1/2 đến 1/6. Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 10 và hình 15.

**Bảng 10: Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

T T	Khối lượng mẫu quặng zircon (g)	Tỷ lệ R/L	Khối lượng $\text{SiO}_2$ tách ra (g)	Hiệu suất (%)
1	100	1/2	7,5	83,82
2	100	1/3	7,9	88,12
3	100	1/4	8,3	92,43
4	100	1/5	8,7	97,01
5	100	1/6	8,7	97,08

Các kết quả thí nghiệm cho thấy khi hoà tách hai lần bằng kiềm NaOH 2% ở tỷ lệ R/L = 1/5 cho hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$  là tốt nhất.

Qua nghiên cứu để tách sâu  $\text{SiO}_2$  cần phải tiến hành hoà tách:

- **Nồng độ kiềm:** Dung dịch NaOH 2%, hoà tách 2 lần.
- **Tỷ lệ hoà tách:** R/L = 1/5.

**Hình 15: Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L đến hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$ .**

Qua nghiên cứu để tách được khoảng 97,0%  $\text{SiO}_2$  cần phải tiến hành hoà tách:

- **Nồng độ axit:** Dung dịch HCl 5%, hoà tách 2 lần.
- **Tỷ lệ hoà tách axit:**  $R/L = 1/10$ .
- **Nồng độ kiềm:** Dung dịch NaOH 2%, hoà tách 2 lần.
- **Tỷ lệ hoà tách:**  $R/L = 1/5$ .

### 3.4. THÍ NGHIỆM TỔNG HỢP.

Thí nghiệm tổng hợp được thực hiện với mẫu 500g. Các kết quả thí nghiệm thu được cho kết quả khả quan. Ở điều kiện nhiệt độ  $1400^\circ\text{C}$ , thời gian nung 2 giờ, hoà tách sản phẩm nung 2 lần với dung dịch HCl 5% với tỷ lệ  $R/L = 1/10$ , hoà tách 2 lần với dung dịch NaOH 2% với tỷ lệ  $R/L = 1/5$  thu được oxyt zircon có chất lượng như ở bảng 11:

**Bảng 11: Kết quả thí nghiệm tổng hợp.**

Thành phần Liệu (g)	Tiêu hao HCl cho 1000g $\text{ZrO}_2$ (g)	Tiêu hao NaOH cho 1000g $\text{ZrO}_2$ (g)	Chất lượng $\text{ZrO}_2$ thu được (%)	Khối lượng sản phẩm (g)
Zircon: 366,0 CaO : 134,0 CaF <sub>2</sub> : 10,0	1171	200	$\text{SiO}_2$ : 2,5 CaO : 1,6 $\text{TiO}_2$ : 0,18 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,10 Na: 0,08 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,09 $\text{ZrO}_2$ : 95,15	250,9

Với qui trình công nghệ như trên đã thu được sản phẩm có chất lượng đạt yêu cầu với mức thực thu gần 99,5% và hiệu suất tách  $\text{SiO}_2$  đạt 97,0%.

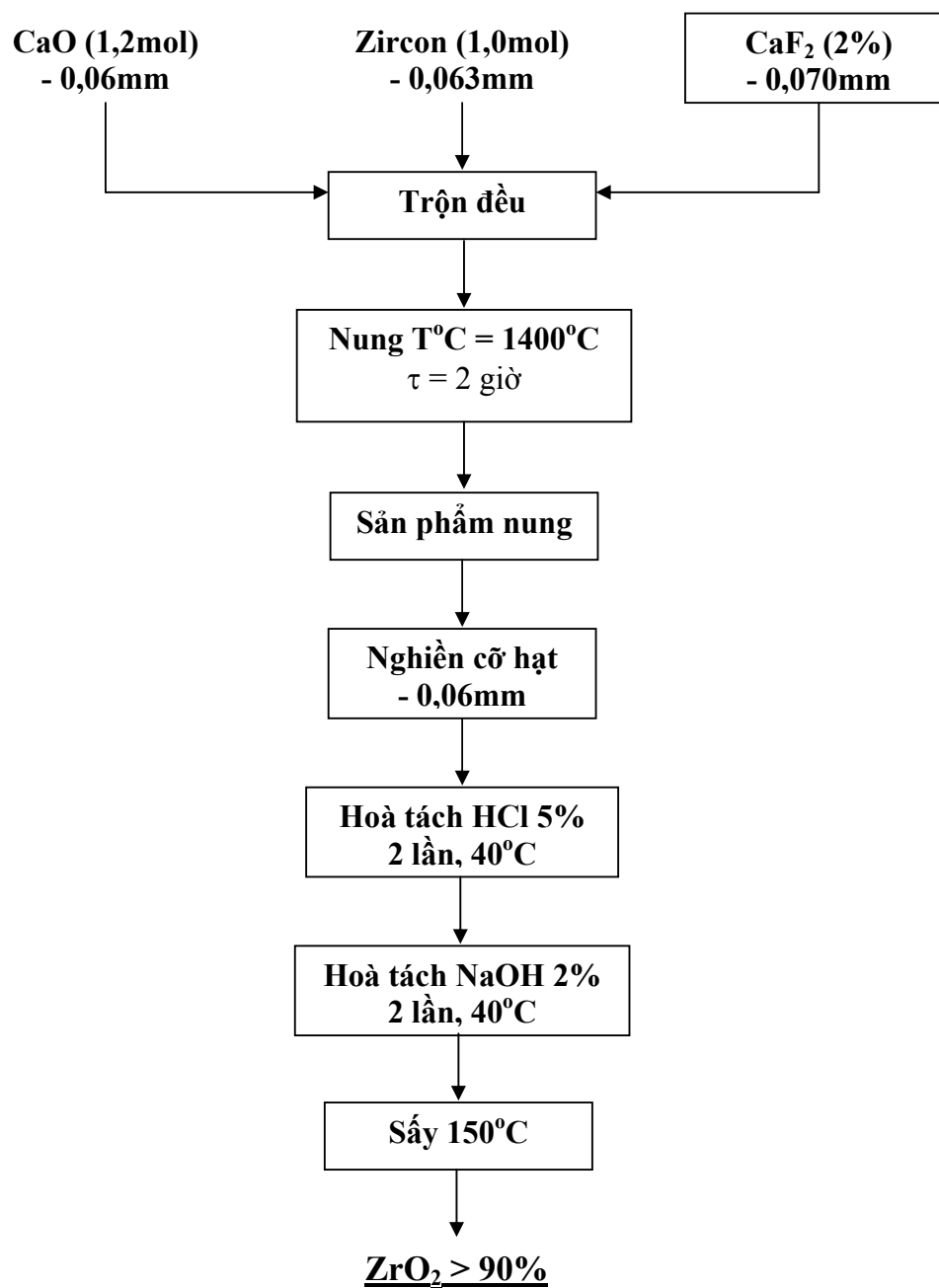
Qui trình sản xuất oxýt zircon có chất lượng trên 90,0%  $\text{ZrO}_2$  đã được xác lập với tiêu hao cho 1000Kg sản phẩm có thể áp dụng vào sản xuất lớn tại Trung tâm thực nghiệm Mỏ-Luyện kim Tam Hiệp thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim với sản lượng 100T/năm phục vụ cho công nghiệp sản xuất gạch chịu lửa, sứ chịu nhiệt...

**Bảng 12: Định mức tiêu hao cho 1000Kg sản phẩm.**

<b>Tinh quặng zircon</b>	<b>Axit HCl</b>	<b>Kiềm NaOH</b>
1500 Kg	1171Kg HCl (3400Kg HCl 34%)	200Kg NaOH

### 3.5. QUI TRÌNH CÔNG NGHỆ PHÂN HUỖ CHỌN LỌC ZIRCON VỚI $\text{CaO}$ .

Từ các kết quả thí nghiệm đã được trình bày ở trên đã cho phép đưa ra qui trình công nghệ xử lý quặng zircon để thu oxýt zircon trên 90,0% như hình 16.



**Hình 16: Sơ đồ công nghệ phân huỷ chọn lọc zircon với vôi.**

## KẾT LUẬN

### Kết luận

1. Đã tiến hành nghiên cứu khả năng thiêu để tách  $\text{SiO}_2$  từ zircon để nhận oxýt zircon có độ sạch trên 90,0% bằng phương pháp công nghệ phân huỷ chọn lọc zircon với vôi cần tiến hành ở các điều kiện sau:

- Thành phần liệu: Zircon : 1mol.  
Vôi : 1,2mol.  
 $\text{CaF}_2$  : 2%.
- Nhiệt độ phân huỷ:  $1400^\circ\text{C}$ .
- Thời gian phân huỷ: 2 giờ.

2. Đã tiến hành nghiên cứu khả năng hoà tách để tách  $\text{SiO}_2$  ra khỏi sản phẩm thiêu đạt hiệu suất 96,0% cần tiến hành ở các điều kiện sau: Hoà tách bốn lần

- 2 lần với dung dịch  $\text{HCl}$  5,0%,  $R/L = 1/10$ , nhiệt độ hoà tách  $40^\circ\text{C}$ .
- 2 lần với dung dịch  $\text{NaOH}$  2,0%,  $R/L = 1/5$ , nhiệt độ hoà tách  $40^\circ\text{C}$ .

3. Qui trình công nghệ phân huỷ chọn lọc đưa ra đơn giản, dễ thực hiện ở trên qui mô lớn. Oxýt zircon thu được ở các điều kiện trên có thành phần hoá học như sau:  $\text{ZrO}_2$  - 95,15%,  $\text{CaO}$  - 1,6%,  $\text{Na}$  - 0,08%,  $\text{TiO}_2$  - 0,18%,  $\text{Fe}$  - 0,1%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,09% có thể dùng được cho các ngành vật liệu chịu lửa, sành sứ...

### Kiến nghị:

Qua nghiên cứu, để đưa ra sản xuất ở qui mô lớn cần phải nghiên cứu thêm ở qui mô sản xuất bán công nghiệp cỡ  $1 \div 2$  tấn/tháng để hoàn thiện được các thông số kỹ thuật tối ưu để có cơ sở lập luận chứng kinh tế kỹ thuật cho sản xuất lớn.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Металлургия на редкйе металй, Софйя 1966.
2. J.M.Juneja, T.S. Krishnan and C.M Paul.  
Preparation of commercial grade zirconium oxide (Zirconia) by lime sintering of zircon.  
Transactions of indian institute of metals – October 1993.
3. Yoshiyasu Nizuno, High purity zirconia, Japan 6-1995.
4. Kamilia A. E.L. Barawy  
Production of Zirconia by Thermal reaction with Calcium Oxide. Journal of the ceramic Society of Japan, 107, 1999.
5. Industry minerals, 5-2004.
6. Nguyễn Văn Tập- Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu sản xuất oxýt zirconi. P70-Thái Nguyên. 1987.
7. Dự án sản xuất oxýt zirconi. Viện Xạ Hiếm. 2004.