



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**

CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(51)⁷ **C01G 41/02**

(11) 

1-0019874

(13) **B**

(21) 1-2016-02492

(22) 06.07.2016

(45) 25.10.2018 367

(43) 25.08.2016 341

(73) 1. TRUNG TÂM PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ CAO - VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM (VN)

Số 18 đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

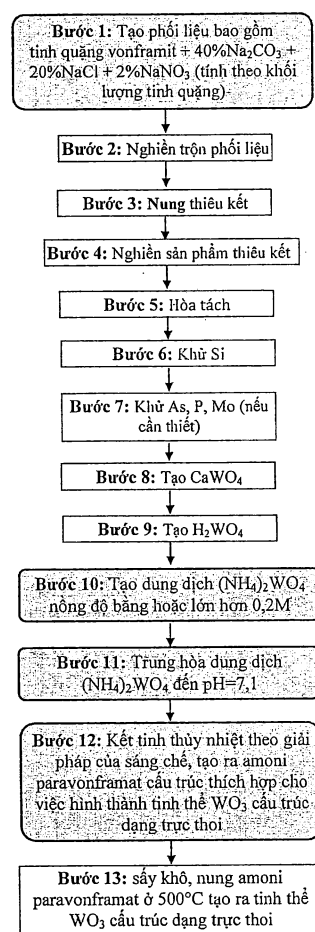
2. VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU - VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM (VN)

Số 18 đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Đoàn Đình Phương (VN), Đỗ Thị Nhung (VN), Trương Ngọc Thận (VN), Nguyễn Văn Thao (VN), Trần Bá Hùng (VN)

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BỘT VONFRAM OXIT (WO_3) CÓ CỖ HẠT NANOMET VÀ CẤU TRÚC DẠNG TRỤC THOI TỪ TINH QUẶNG VONFRAMIT**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất bột vonfram oxit (WO_3) có cỡ hạt nanomet và cấu trúc dạng trục thoi từ tinh quặng vonframit bao gồm 13 bước nối tiếp nhau: (i) chuẩn bị phối liệu bao gồm tinh quặng vonframit + NaCO_3 + NaCl + NaNO_3 , (ii) nghiền để làm đồng đều phối liệu, (iii) nung thiêu kết phối liệu ở nhiệt độ 850°C để tạo ra sản phẩm thiêu kết, (iv) nghiền sản phẩm thiêu kết, (v) hòa tách sản phẩm thiêu kết, (vi) khử silic khỏi dung dịch, (vii) khử tạp chất khác, (viii) kết tủa CaWO_4 , (ix) tạo axit vonframic, (x) tạo dung dịch amoni vonframat, (xi) trung hòa dung dịch amoni vonframat để đạt giá trị độ pH = 7,1, (xii) kết tinh thủy nhiệt để tạo ra amoni paravonframat, và (xiii) nung amoni paravonframat ở nhiệt độ 500°C để tạo ra bột WO_3 có cỡ hạt nanomet. Trong đó, WO_3 thu được có các tính chất phù hợp để ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác quang. Cụ thể, cỡ hạt bột WO_3 thu được nhỏ hơn 50 nanomet, cấu trúc tinh thể dạng trục thoi, diện tích bề mặt riêng BET lớn hơn $9 \text{ m}^2/\text{g}$.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất bột vonfram oxit (WO_3) có cỡ hạt nanomet và cấu trúc dạng trực thoi từ tinh quặng vonframit. Trong đó, WO_3 thu được có các tính chất phù hợp để ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác quang. Cụ thể, cỡ hạt bột WO_3 thu được nhỏ hơn 50 nanomet, có cấu trúc tinh thể dạng trực thoi (orthorhombic), có độ xốp và diện tích bề mặt riêng lớn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, xúc tác quang (photocatalysis) dùng để xử lý ô nhiễm là vấn đề rất được quan tâm nghiên cứu và đã từng bước được đưa vào ứng dụng. Khái niệm xúc tác quang dùng để nói đến những phản ứng hóa học xảy ra dưới tác động đồng thời của ánh sáng và chất xúc tác. Hay nói cách khác, ánh sáng chính là nhân tố kích hoạt chất xúc tác, giúp cho phản ứng xảy ra.

Đã biết, hiện tượng xúc tác quang dựa trên cơ chế khi có sự kích thích của ánh sáng, trong chất xúc tác quang sẽ tạo ra cặp điện tử - lỗ trống và có sự trao đổi electron giữa các chất bị hấp phụ, thông qua trung gian là chất xúc tác quang. Bằng cách như vậy, chất xúc tác quang làm tăng tốc độ phản ứng quang hóa, cụ thể là tạo ra một loạt quá trình giống như phản ứng oxy hoá - khử. Cơ chế này được hiểu rõ hơn qua sự mô tả trên Hình 1. Trong đó, chất ô nhiễm là các chất hữu cơ dưới tác động của ánh sáng và chất xúc tác quang sẽ biến đổi từ chất có hại thành những chất vô hại đối với sức khỏe con người và động vật.

Cũng đã biết, chất xúc tác quang phải là chất bán dẫn. Không giống như chất dẫn điện, cấu trúc chất bán dẫn bao gồm vùng dẫn (CB - Conduction Band) và vùng hóa trị (VB - Valence Band). Năng lượng khác biệt giữa hai mức này được gọi là năng lượng vùng cấm (E_g). Nếu không có sự kích thích, điện tử lấp đầy vùng hóa trị, còn vùng dẫn trống. Khi chất bán dẫn được kích thích bởi các photon (từ ánh sáng) với năng lượng bằng hoặc cao hơn mức năng lượng vùng cấm, các điện tử nhận được năng lượng từ các photon sẽ chuyển dời từ vùng VB

lên CB tạo ra cặp điện tử - lỗ trống. Như vậy, một chất có năng lượng vùng cấm càng nhỏ thì khả năng tạo ra cặp điện tử - lỗ trống khi có sự kích thích của ánh sáng càng lớn, hay nói cách khác là khả năng xúc tác quang càng tốt.

Đã biết, có rất nhiều chất bán dẫn khác nhau được sử dụng làm chất xúc tác quang như: TiO_2 , WO_3 , ZnO , ZnS , CdS , v.v.. Những chất này khi được chiếu sáng với năng lượng photon ($h\nu$) thích hợp, bằng hoặc lớn hơn năng lượng vùng cấm E_g ($h\nu \geq E_g$) của chất bán dẫn, thì sẽ tạo ra các cặp electron (e^-) và lỗ trống (h^+). Cụ thể, electron sẽ di chuyển từ vùng hóa trị VB lên vùng dẫn CB và để lại một lỗ trống ở vùng hóa trị. Khi đó, electron này đóng vai trò chất khử, electron trên vùng dẫn sẽ khử oxy hấp thụ thành gốc tự do peroxit, sau đó xảy ra phản ứng tạo thành gốc tự do, còn lỗ trống (h^+) trên vùng hóa trị mang điện tích dương sẽ tác dụng với phân tử nước hoặc anion OH^- tạo ra gốc tự do có tính oxy hóa rất mạnh, do đó sẽ oxy hóa nhiều hợp chất hữu cơ, lỗ trống hoạt động như một chất oxy hóa. Cơ chế này được làm rõ hơn trên hình 1.

Cũng đã biết, hiệu suất xúc tác quang của một chất phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: hiệu ứng tái tổ hợp electron – lỗ trống, hình thái (morphology) và cấu trúc tinh thể (lattice) của chất xúc tác, mật độ chất xúc tác, nhiệt độ và độ pH của môi trường, v.v.. Trong đó, hình thái, cấu trúc tinh thể và diện tích bề mặt riêng (BET) của chất xúc tác đóng vai trò rất quan trọng. Do phản ứng hóa học chỉ xảy ra trên bề mặt chất xúc tác, nên các biện pháp cải tiến bề mặt chất xúc tác sẽ có ảnh hưởng lớn đến phản ứng quang hóa. Với mật độ các chất tham gia phản ứng trên bề mặt không đổi, nếu diện tích bề mặt riêng lớn sẽ dẫn đến tốc độ phản ứng giữa các electron và lỗ trống với các chất nhanh hơn bởi số lượng các chất bao quanh cặp electron – lỗ trống nhiều hơn. Vì vậy, diện tích bề mặt riêng của một chất càng lớn thì hoạt độ xúc tác quang càng cao.

Đã biết, WO_3 là chất bán dẫn với năng lượng vùng cấm E_g nhỏ ($\sim 2,6$ eV) rất thích hợp làm chất xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Trong đó, bước sóng ánh sáng có hiệu suất cao nhất là 480 nm. Đặc biệt, bột WO_3 có cỡ hạt siêu mịn nhỏ hơn 100 nanomet có khả năng ứng dụng rất lớn để khử các chất hữu cơ trong nước thải công nghệ dệt – nhuộm.

Cũng đã biết, hiệu suất xúc tác quang của WO_3 phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể và diện tích bề mặt riêng (BET) của WO_3 . Trong đó, cấu trúc tinh thể dạng sáu cạnh (hexagonal) cho hiệu suất xúc tác quang thấp hơn so với cấu trúc tinh thể dạng monoclinic.

Cũng đã biết, bột WO_3 có cỡ hạt nanomet được chế tạo chủ yếu bằng hai phương pháp là: sol-gel và kết tinh thủy nhiệt (hydrothermal crystallization). Tuy nhiên, cả hai phương pháp này đều có nhược điểm riêng. Trong đó, phương pháp sol-gel tuy cho chất lượng WO_3 phù hợp để làm chất xúc tác quang, nhưng giá thành sản phẩm đắt, khó sản xuất với khối lượng lớn. Nhược điểm của phương pháp chế tạo WO_3 bằng kỹ thuật kết tinh thủy nhiệt là tạo ra bột WO_3 có cấu trúc tinh thể dạng sáu cạnh, diện tích bề mặt riêng thấp, do đó hiệu suất xúc tác quang không đảm bảo.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để khắc phục các nhược điểm nêu trên, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất bột vonfram oxit WO_3 có cỡ hạt nanomet và cấu trúc dạng trực thoi từ tinh quặng vonframit, với giá thành thấp, WO_3 có các tính chất phù hợp để làm chất xúc tác quang.

Mục đích của sáng chế là phát triển phương pháp sản xuất vonfram oxit WO_3 cỡ hạt nanomet từ tinh quặng vonframit. Trong đó, WO_3 thu được có các tính chất phù hợp để ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác quang. Cụ thể, cỡ hạt bột WO_3 thu được nhỏ hơn 50 nanomet, có cấu trúc tinh thể dạng trực thoi (orthorhombic), có diện tích bề mặt riêng đạt từ $9 \text{ m}^2/\text{g}$ trở lên.

Nhằm đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất bột WO_3 có cỡ hạt nanomet từ tinh quặng vonframit theo các bước công nghệ nối tiếp nhau, cụ thể bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị phối liệu gồm tinh quặng vonframit và Na_2CO_3 với lượng bằng 40% khối lượng tinh quặng, khác biệt ở chỗ đưa thêm vào phối liệu hai loại muối là NaCl với lượng bằng 20% khối lượng tinh quặng và NaNO_3 với lượng bằng 2% khối lượng tinh quặng;

- (ii) nghiền để làm đồng đều phối liệu trong máy nghiền bi tang trống;
- (iii) nung thiêu kết phối liệu đã nghiền trong lò điện trở ở nhiệt độ 850°C trong thời gian 2 giờ trong môi trường không khí;
- (iv) nghiền sản phẩm thiêu kết trong máy nghiền bi tang trống để đạt cỡ hạt nhỏ hơn 0,5 mm;
- (v) hoà tách sản phẩm thiêu kết đã được nghiền xuống cỡ hạt nhỏ hơn 0,5 mm trong nước, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 85°C, loại bỏ cặn, thu hồi dung dịch;
- (vi) khử silic dung dịch sau hoà tách bằng cách nhỏ axit HCl 10% vào dung dịch đã đun nóng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C cho đến khi dung dịch đạt giá trị độ pH từ 8,5 đến 8,7, để lắng tự nhiên, loại bỏ keo tụ và thu hồi dung dịch;
- (vii) khử tạp chất phospho, arsen, molypden khỏi dung dịch nếu tổng hàm lượng các chất này trong dung dịch lớn hơn 0,1%;
- (viii) kết tủa CaWO_4 bằng cách rót từ từ dung dịch thu hồi được sau bước (vii) và đã được đun nóng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C vào dung dịch CaCl_2 nồng độ 5,5M, sau khi để lắng tự nhiên, thu hồi được CaWO_4 dạng bột nhão kết tủa;
- (ix) tạo axit vonfram H_2WO_4 bằng cách rót bột nhão CaWO_4 thu hồi được từ bước (viii) vào dung dịch axit HCl 39% đã được đun nóng tới 70°C, thu hồi sản phẩm H_2WO_4 ở dạng màu vàng nhạt bằng cách gạn lọc;
- (x) amon hóa axit H_2WO_4 để tạo ra dung dịch amoni vonframat bằng cách rót axit H_2WO_4 đã hòa tan vào trong nước dưới dạng huyền phù và được đun nóng đến 80°C vào dung dịch NH_4OH 25%, khác biệt ở chỗ khối lượng H_2WO_4 đưa vào dung dịch NH_4OH phải được tính toán sao cho nồng độ dung dịch amoni vonframat $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ thu được phải đạt bằng hoặc lớn hơn 0,2M;
- (xi) trung hòa dung dịch amoni vonframat có nồng độ bằng hoặc lớn hơn 0,2M, bằng axit HCl, khác biệt ở chỗ dung dịch amoni vonframat này phải đạt độ pH = 7,1 sau trung hòa;

(xii) kết tinh thủy nhiệt dung dịch amoni vonframat đã trung hoà đến độ pH = 7,1 để tạo ra tinh thể amoni paravonframat $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, khác biệt ở chỗ, bằng cách đun nóng dung dịch amoni vonframat để đạt nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 70°C, giữ dung dịch ở nhiệt độ này trong thời gian 30 phút để NH_3 tách ra khỏi dung dịch, sau đó để nguội dung dịch này đến nhiệt độ môi trường, giữ dung dịch này ở nhiệt độ môi trường trong khoảng thời gian từ 8 đến 12 giờ để tinh thể amoni paravonframat kết tinh trực tiếp từ dung dịch và lắng xuống đáy, thu hồi tinh thể amoni paravonframat bằng phương pháp lọc; và

(xiii) sấy khô tinh thể amoni paravonframat $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ và nung trong lò điện trở hoặc lò vi sóng ở nhiệt độ 500°C, trong thời gian từ 1 đến 3 giờ để tạo ra bột WO_3 có cỡ hạt nanomet.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Hình 1 là hình vẽ dạng sơ đồ nguyên lý xúc tác quang để xử lý ô nhiễm chất hữu cơ trong nước hoặc không khí;

Hình 2 là sơ đồ các bước công nghệ sản xuất bột WO_3 có cỡ hạt nanomet từ tinh quặng vonframit theo giải pháp của sáng chế;

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy bột WO_3 có cỡ hạt nanomet kết tinh thủy nhiệt theo phương pháp cô đặc liên tục (theo giải pháp kỹ thuật đã biết) có cấu trúc lục giác (hexagonal);

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy bột WO_3 có cỡ hạt nanomet sản xuất theo giải pháp của sáng chế có cấu trúc dạng trực thoi (orthorhombic);

Hình 5 là ảnh chụp hạt WO_3 cỡ hạt khoảng 45 nm (độ phóng đại 1 triệu lần) trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy bột WO_3 sản xuất theo phương pháp của sáng chế xộp, có rất nhiều lỗ rỗng với cỡ hạt khoảng 400Å. Điều này chứng tỏ WO_3 sản xuất theo phương pháp này có diện tích bề mặt riêng rất lớn; và

Hình 6 là đồ thị thể hiện khả năng hấp thụ chất Rhodamine B (phẩm màu) trong nước khi đưa WO_3 sản xuất theo phương pháp của sáng chế vào làm chất

xúc tác quang và chiếu ánh sáng trong vùng nhìn thấy, thời gian chiếu sáng là 120 phút. Thử nghiệm được lặp lại 3 lần chứng tỏ WO_3 sản xuất theo phương pháp của sáng chế có khả năng xúc tác quang tốt và ổn định.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất bột WO_3 có cỡ hạt nanomet từ tinh quặng vonframit được mô tả chi tiết dưới đây:

Bước (i) là bước chuẩn bị phối liệu, trong đó nguyên liệu được dùng để sản xuất bột WO_3 có cỡ hạt nanomet gồm các thành phần sau:

Tinh quặng vonframit với hàm lượng khoáng $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}$ bằng hoặc lớn hơn 70% khối lượng tinh quặng. Nếu hàm lượng khoáng $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}$ nhỏ hơn 70% khối lượng thì sẽ tốn nhiều hóa chất để khử, loại bỏ các tạp chất, quá trình sản xuất sẽ không hiệu quả. Tương tự, nên chọn loại tinh quặng có hàm lượng arsen (As) và phospho (P) nhỏ hơn 0,1% khối lượng tinh quặng để giảm bớt chi phí hóa chất khử hai loại tạp chất này. Tốt hơn là, cỡ hạt của tinh quặng từ 1 đến 1,5 mm.

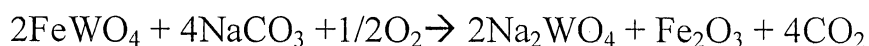
Các loại muối công nghiệp gồm: Na_2CO_3 , NaCl và NaNO_3 có độ sạch lớn hơn 99%, nếu các muối có độ sạch nhỏ hơn 99% thì lượng tạp chất đi vào hỗn hợp sẽ lớn, lại cần phải có bước loại bỏ các tạp chất này. Cỡ hạt của các loại muối này nên nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3 mm.

Cân phối liệu với tỷ lệ như sau: tinh quặng vonframit (khối lượng thích hợp với từng mẻ liệu), muối Na_2CO_3 (40% so với tinh quặng), muối NaCl (20% so với tinh quặng), muối NaNO_3 (2% so với tinh quặng).

Bước (ii) được thực hiện bằng cách: nghiền khô hỗn hợp tinh quặng và các muối sau khi cân phối liệu trong máy nghiền bi tang trống trong 2 giờ, với tỷ lệ khối lượng bi: hỗn hợp nghiền là 2:1, tang nghiền và bi nghiền làm bằng thép chịu mài mòn. Tốt hơn là, hỗn hợp phối liệu sau khi nghiền có cỡ hạt nhỏ hơn 0,5 mm, thì các muối được phân tán đều hơn với tinh quặng vonframit.

Bước (iii) là bước nung thiêu kết phối liệu được thực hiện bằng cách: cho hỗn hợp phối liệu sau khi nghiền đồng đều vào khay bằng thép hoặc khay gốm,

sau đó nung trong lò điện trở ở nhiệt độ 850°C trong môi trường không khí. Thời gian thiêu kết 2 giờ, sau đó sản phẩm thiêu kết được làm nguội cùng lò đến nhiệt độ môi trường thì lấy ra để đưa sang bước (iv). Bản chất của quá trình thiêu kết là đưa khoáng vonframit về dạng Na_2WO_4 để hòa tan trong nước theo phản ứng dưới đây:



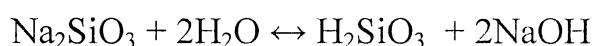
Việc đưa thêm hai loại muối là NaCl (20% so với tinh quặng) và NaNO_3 (2% so với tinh quặng) là nhằm cung cấp oxy cho quá trình nêu trên và làm giảm nhiệt độ thiêu kết, tạo cho quá trình thiêu kết sản phẩm ở dạng lỏng, tạo điều kiện để các phản ứng trên diễn ra triệt để hơn. Thực tế, nếu không cho thêm NaCl và NaNO_3 thì phải thiêu kết ở nhiệt độ gần 1000°C, dẫn đến việc sản phẩm thiêu kết thu được rắn, dai, khó nghiền, khó hòa tách, hiệu suất chuyển hóa khoáng vonframit về Na_2WO_4 không triệt để.

Bước (iv) nghiền sản phẩm thiêu kết được thực hiện như sau: nghiền sản phẩm thiêu kết thu được ở bước (iii) trong máy nghiền bi tang trống với thùng nghiền và bi nghiền làm bằng thép hợp kim, tỷ lệ khối lượng bi : bột là 1:1, môi trường nghiền khô. Tốt hơn là, thời gian nghiền sản phẩm thiêu kết khoảng 60 phút, sao cho cỡ hạt sản phẩm thiêu kết sau nghiền nhỏ hơn 0,5 mm để tạo thuận lợi cho quá trình hòa tách, nếu cỡ hạt lớn hơn 0,5 mm thì quá trình hòa tách sẽ diễn ra lâu hơn dẫn đến tốn năng lượng.

Bước (v) là bước hòa tách sản phẩm thiêu kết được thực hiện như sau: hòa tách bột sản phẩm thiêu kết trong nước nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 85°C, tốt hơn là với tỷ lệ khối lượng bột : nước là 1:6. Quá trình hòa tách được thực hiện trong thùng có cánh khuấy với vận tốc quay khoảng 100 vòng/phút. Thùng khuấy, cánh khuấy được chế tạo từ thép không gỉ inox 316L hoặc bình thủy tinh, được gia nhiệt từ đáy thùng hoặc gia nhiệt trực tiếp trong dung dịch. Nước sử dụng hoàn toàn có thể dùng nước sinh hoạt mà không cần dùng nước cất do sau quá trình hòa tách sản phẩm còn phải qua rất nhiều bước làm sạch. Vì quá trình hòa tách ở nhiệt độ khoảng 80°C, cộng với tác động của

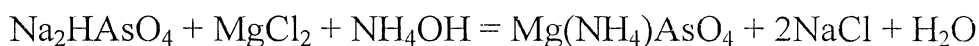
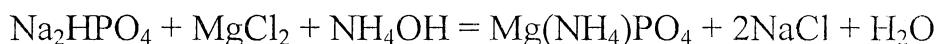
quá trình khuấy, nên lượng nước bay hơi là tương đối nhiều, để đảm bảo tỷ lệ rắn : lỏng không thay đổi cần bổ sung nước trong quá trình hòa tách. Tổng thời gian hòa tách từ khi đạt nhiệt độ nằm trong từ khoảng 80°C đến 85°C là khoảng 90 phút. Dung dịch sau hòa tách chủ yếu chứa Na_2WO_4 và một số muối hòa tan khác như natri silicat, natri sulfat, v.v.. Để lọc bỏ gần như hoàn toàn các tạp chất không hòa tan, dung dịch được để lắng trong khoảng thời gian từ 10 đến 12 giờ trước khi lọc bằng giấy lọc. Phần cặn được loại ra vẫn chứa khoảng 1,5-2% WO_3 và sắt, mangan oxit và hydroxit cùng với một số khoáng không phân hủy khác.

Bước (vi) khử silic được thực hiện như sau: dung dịch Na_2WO_4 thu được từ bước (v) được cho vào thùng inox 316L hoặc bình thủy tinh, được đun nóng trực tiếp đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C, sau đó nhỏ từ từ dung dịch axit HCl 10% vào dung dịch Na_2WO_4 , trong quá trình nhỏ axit HCl cần khuấy đều bằng thiết bị khuấy để tránh hình thành axit vonframíc cục bộ cho tới khi độ pH của dung dịch nằm trong khoảng từ 8,5 đến 8,7 thì kết thúc quá trình nhỏ axit. Bản chất của bước này là dung dịch ở độ kiềm, xảy ra phản ứng thủy phân Na_2SiO_3 tạo thành kết tủa H_2SiO_3 theo phương trình:

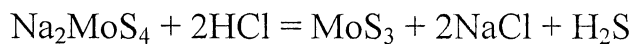
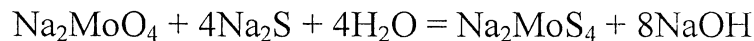


Mục đích bước này là nhằm hình thành axit H_2SiO_3 , axit này sẽ kết tủa và keo tụ lại. Sau khi để lắng tự nhiên ở nhiệt độ trong phòng từ 4 đến 5 giờ, thì dung dịch chứa H_2WO_4 đã loại silic được thu hồi bằng cách lọc bỏ phần keo tụ bằng giấy lọc.

Sau bước khử silic, dung dịch H_2WO_4 đã loại silic có thể trải qua bước (vii) để loại bỏ tạp chất phospho, arsen, molybden bằng các phương pháp đã biết, nếu tổng hàm lượng những chất này trong dung dịch lớn hơn 0,1%. Nguyên lý của phương pháp khử As và P là tạo ra các muối phosphat, amoni magie và axetat amoni magie ít hòa tan trong dung dịch theo phản ứng:



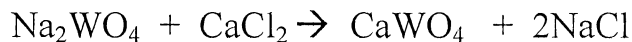
Nguyên lý của phương pháp khử Mo là tạo ra hợp chất Mo không hòa tan trong môi trường nước dưới tác dụng của Na_2S và HCl theo các phản ứng sau:



Tuy nhiên, tốt hơn là sàng chế lựa chọn tinh quặng vonframit đầu vào chứa tổng hàm lượng các tạp chất phospho, arsen, molybden nhỏ hơn 0,1%, nên không cần tiến hành thực hiện bước (vii).

Bước (viii) kết tủa CaWO_4 được thực hiện bằng cách: dùng muối CaCl_2 ở dạng tinh thể, hòa tan vào nước để đạt nồng độ 5,5M. Lượng CaCl_2 sử dụng được tính theo lượng tinh quặng vonframit ban đầu với tỷ lệ khối lượng quặng : CaCl_2 là 5 : 3. Dung dịch chứa natri vonframat được đun nóng trực tiếp tới nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C và được rót từ từ vào dung dịch chứa muối CaCl_2 nồng độ 5,5M nói trên. Khi đó CaWO_4 được tạo thành sẽ kết tủa có màu trắng và lắng xuống đáy thùng. Trong dung dịch sẽ còn các ion natri và một số tạp chất. Để làm sạch CaWO_4 khỏi các chất rất như CaCO_3 , CaSO_4 , v.v., CaWO_4 kết tủa sau đó được rửa với nước cất ở 100°C 3 lần, mỗi lần rửa để lắng tự nhiên 24 giờ. Khi đó các chất dễ hòa tan như CaCO_3 , CaSO_4 sẽ tan vào nước và CaWO_4 được làm sạch khỏi các tạp chất.

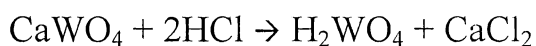
Bản chất của quá trình này là làm sạch Na_2WO_4 qua khâu trung gian tạo ra canxi vonframat CaWO_4 theo phản ứng:



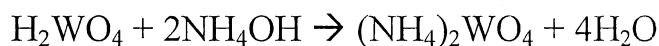
Canxi vonframat ít hòa tan trong nước, nên rất dễ lắng lọc, dễ rửa và quan trọng nhất là các kim loại tạp chất không cùng kết tủa trong quá trình này.

Bước (ix) tạo axit vonframic H_2WO_4 dạng tinh thể được thực hiện như sau: CaWO_4 ở dạng bột nhão thu được từ bước (viii) nói trên được đưa đi phân hóa bằng axit HCl có nồng độ 39%, đã được đun nóng tới 70°C. Bột nhão CaWO_4 được rót vào dung dịch axit một cách từ từ, kèm theo khuấy đều để phản ứng được xảy ra hoàn toàn. Sau phân hóa, dung dịch thu được sẽ chứa các hạt axit H_2WO_4 có màu vàng, dễ lắng, được thu hồi bằng phương pháp lọc. Tuy

nhiên, H_2WO_4 cũng sẽ được rửa 3 lần bằng nước cất ở nhiệt độ 100°C , mỗi lần rửa để lắng 24 giờ nhằm tiếp tục loại bỏ tạp chất. Trong quá trình rửa nếu dung dịch H_2WO_4 khó lắng lọc có thể nhỏ thêm HCl . Axit vonframíc H_2WO_4 được thu hồi từ CaWO_4 nhờ tác dụng của HCl theo phản ứng:



Bước (x) là bước amon hóa H_2WO_4 để tạo ra dung dịch amoni vonframát được thực hiện theo cách: axit vonframíc thu được từ bước (ix) được hòa tan vào nước dưới dạng huyền phù và được đun nóng tới 80°C . Sau đó rót huyền phù này vào bình có chứa dung dịch NH_4OH 25%. Sau khi để lắng trong thời gian 24 giờ, dung dịch được tách khỏi cặn bằng cách lọc. Trong bước tạo huyền phù, khối lượng H_2WO_4 được tính toán sao cho, khi đưa vào dung dịch NH_4OH 25% thì tạo ra dung dịch amoni vonframát $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ có nồng độ bằng hoặc lớn hơn 0,2M. Mục đích của bước này là nhằm khử các vi tạp khác có trong H_2WO_4 , đặc biệt là Ca. Axit vonframíc H_2WO_4 phản ứng với NH_4OH theo phương trình dưới đây tạo ra dung dịch amoni vonframát, các vi tạp chất còn lại nằm dưới dạng chất kết tủa như $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, v.v..



Trong bước này, khối lượng H_2WO_4 , tỷ lệ khối lượng H_2WO_4 : nước và tỷ lệ dung dịch NH_4OH 25% phải được tính toán sao cho tạo ra dung dịch amoni vonframát $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ có nồng độ bằng hoặc lớn hơn 0,2M. Nồng độ này là để đảm bảo khi kết tinh thủy nhiệt, sẽ tạo ra các hạt amoni paravonframát $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ siêu mịn có cỡ hạt nhỏ hơn 50 nm. Nếu dung dịch amoni vonframát có nồng độ nhỏ hơn 0,2M thì cỡ hạt amoni paravonframát sẽ lớn, diện tích bề mặt riêng nhỏ, hiệu suất xúc tác quang sẽ thấp. Bảng 1 dưới đây thể hiện sự phụ thuộc của cỡ hạt WO_3 thu được vào nồng độ dung dịch amoni vonframát, cỡ hạt được tác giả sáng chế đo bằng máy đo cỡ hạt Zetasizer Nano.

Bảng 1: Sự phụ thuộc nồng độ dung dịch tới cỡ hạt WO_3

Nồng độ dung dịch amoni vonframmat (M)	0,21	0,2	0,1	0,05	0,025	0,0125
Cỡ hạt WO_3 thu được ở các điều kiện tối ưu (nm)	41,6	42,1	60	104	124	154

Từ kết quả nêu trong Bảng 1 thấy rằng, khi nồng độ dung dịch amoni vonframmat càng lớn, thì cỡ hạt WO_3 thu được càng giảm. Điều này là do quá trình tạo mầm khi kết tinh tinh thể amoni paravonframmat, nồng độ càng cao thì khả năng tạo mầm càng dễ, sẽ có rất nhiều mầm xuất hiện cùng một lúc, nên cỡ hạt giảm.

Bước (xi) là bước trung hòa dung dịch amoni vonframmat $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ được thực hiện bằng dung dịch HCl 10%. HCl được nhỏ một cách rất từ từ vào dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, trong quá trình nhỏ có kết hợp khuấy đều để tránh axit hóa cục bộ dẫn đến tạo thành mêtavonframmat. Quá trình trung hòa được kết thúc khi độ pH của dung dịch đạt giá trị bằng 7,1. Bản chất của quá trình này là dung dịch amoni paravonframmat thường có độ pH cao khoảng từ 10 đến 11, khi để kết tinh thủy nhiệt xảy ra ở độ pH thấp hơn hoặc cao hơn 7,1 thì cỡ hạt WO_3 sẽ lớn hơn cỡ hạt được kết tinh ở giá trị 7,1. Bảng 2 thể hiện nghiên cứu của tác giả sáng chế về ảnh hưởng của độ pH đến cỡ hạt WO_3 với nồng độ dung dịch bằng hoặc lớn hơn 0,2M.

Bảng 2: Ảnh hưởng của độ pH tới cỡ hạt WO_3 thu được

Độ pH của dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	6,3	6,5	6,7	6,9	7,1	7,3	7,5	8	8,5	10
Cỡ hạt WO_3 thu được (nm)	91,5	79	70	56	41,6	62,1	64	67	72,5	97,5

Đã biết rằng, cỡ hạt, cấu trúc tinh thể của hạt WO_3 thu được sau khi nung phụ thuộc vào cỡ hạt, cấu trúc ban đầu của hạt tinh thể amoni paravonframmat. Việc hình thành tinh thể amoni paravonframmat thông qua hai giai đoạn:

- Hình thành mầm kết tinh – trung tâm kết tinh, và
- Phát triển và lớn lên của mầm kết tinh.

Ở độ pH bằng 7,1, sản phẩm WO_3 thu được sau khi nung amoni paravonframat có cỡ hạt là 41,6nm. Điều này chứng tỏ rằng, quá trình kết tinh xảy ra nhanh, nhờ đó thu được amoni paravonframat có cỡ hạt mịn nhất.

Tiếp theo, bước (xii) là bước kết tinh thủy nhiệt tạo tinh thể amoni paravonframat từ dung dịch amoni vonframat đã được trung hoà đến độ pH = 7,1 được thực hiện bằng cách đun nóng dung dịch để đạt nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 70°C, giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 30 phút để NH_3 tách ra khỏi dung dịch, sau đó để nguội dung dịch đến nhiệt độ thường. Tiếp theo, giữ dung dịch này ở nhiệt độ môi trường trong khoảng thời gian từ 8 đến 12 giờ để tinh thể amoni paravonframat kết tinh trực tiếp từ dung dịch và lắng xuống đáy, thu hồi tinh thể amoni paravonframat bằng phương pháp lọc.

Như đã nói ở phần trên, cấu trúc tinh thể của hạt WO_3 thu được sau khi nung phụ thuộc vào cấu trúc ban đầu của hạt tinh thể amoni paravonframat. Nếu amoni paravonframat kết tinh theo phương pháp đã biết là đun nóng và cô dung dịch đến cạn, thì tuy có xảy ra nhanh được quá trình kết tinh, nhưng cấu trúc tinh thể của hạt WO_3 thu được sau khi nung amoni paravonframat là cấu trúc lục giác (hexagonal). Cấu trúc này không thích hợp để làm chất xúc tác quang do hiệu suất xúc tác thấp. Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của bột WO_3 thu được sau khi nung amoni paravonframat kết tinh thủy nhiệt bằng phương pháp cô liên tục. Từ hình này thấy rằng tinh thể WO_3 có cấu trúc dạng lục giác.

Giải pháp của sáng chế là nung và giữ dung dịch 30 phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 70°C là để nhằm tách phần lớn NH_3 ra khỏi dung dịch và tăng số lượng mầm kết tinh, nhằm rút ngắn thời gian kết tinh, giảm cỡ hạt kết tinh, nhưng WO_3 thu được sau khi nung sẽ không có dạng lục giác. Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của bột WO_3 thu được sau khi nung amoni paravonframat kết tinh thủy nhiệt bằng phương pháp của sáng chế. Từ hình này thấy rằng, tinh thể WO_3 có cấu trúc dạng trực thoi (orthorhombic). Sự ưu việt ở giải pháp kết tinh thủy nhiệt do sáng chế đề xuất thể hiện ở chỗ: nếu không tiến hành bước giữ dung dịch ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 70°C trong thời gian 30 phút, thì thời gian kết tinh có thể kéo dài đến 72 giờ.

Bước cuối cùng (xiii) là bước sấy khô tinh thể amoni paravonframat và nung để tạo ra bột WO_3 có cỡ hạt nanomet ở nhiệt độ 500°C , được thực hiện cụ thể như sau: tinh thể amoni paravonframat được sấy khô, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 90°C trong lò sấy thông thường trong khoảng thời gian đủ để khô, thường là từ 4 đến 5 giờ, sau đó được đưa vào lò điện trở hoặc lò vi sóng, và được nung đến nhiệt độ 500°C , giữ ở nhiệt độ này trong thời gian từ 1 đến 3 giờ. Sau đó, để nguội cùng lò đến nhiệt độ môi trường thì lấy ra, kiểm tra tính chất vật liệu và đóng gói thành dạng thành phẩm. Nhiệt độ nung này đảm bảo cho hạt WO_3 tạo ra không bị kết đám, không làm tăng kích thước hạt, làm giảm hiệu ứng xúc tác quang. Sự phụ thuộc của cỡ hạt vào nhiệt độ nung được tác giả sáng chế khảo sát bằng thực nghiệm và được thể hiện trong Bảng 3. Cũng cùng với sự tăng nhiệt độ, hình dạng của các hạt WO_3 có xu hướng cầu hóa do sự giảm ứng suất bề mặt.

Bảng 3: Sự phụ thuộc của cỡ hạt WO_3 vào nhiệt độ nung

Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)	500	600	700	800	900
Cỡ hạt WO_3 thu được (nm)	41,6	45	50,7	60	92,5

Để nghiên cứu ảnh hưởng của cỡ hạt đến diện tích bề mặt riêng, tác giả sáng chế đã đo diện tích bề mặt riêng BET trên máy đo chuyên dụng và thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4: Sự phụ thuộc của diện tích bề mặt riêng BET vào cỡ hạt

Cỡ hạt bột WO_3 (nm)	41,6	60	79	110	195
Diện tích bề mặt riêng BET (m^2/g)	9,17	5,11	6,55	5,63	1,58
Cỡ hạt lỗ vi xốp ($\text{\AA}$)	407,1	506,8	434,1	487,1	999,0

Để lý giải tại sao với cỡ hạt 41,6 nm mà bột WO_3 sản xuất được theo phương pháp của sáng chế có diện tích bề mặt lớn, nhóm các tác giả sáng chế đã chụp ảnh hạt WO_3 trên kính hiển vi điện tử truyền qua (độ phóng đại 1 triệu

lần). Hình 5 cho thấy, bột WO_3 sản xuất được theo phương pháp của sáng chế có rất nhiều lỗ rỗng với cỡ hạt khoảng 400Å. Điều này chứng tỏ WO_3 sản xuất được theo phương pháp của sáng chế có rất nhiều lỗ vi xốp, vì vậy có diện tích bề mặt riêng lớn, phù hợp cho mục đích xúc tác quang.

Để chứng minh khả năng xúc tác quang của WO_3 sản xuất được theo phương pháp của sáng chế, các tác giả sáng chế đã làm thử nghiệm đưa 1 mg WO_3 vào 1 ml dung dịch Rhodamine B 10^{-5}M , chiếu sáng với bước sóng phát là 405 nm, sau 120 phút thì hiệu suất xúc tác làm mất màu của RhB là 90%. Thử nghiệm được lặp lại 3 lần chứng tỏ WO_3 sản xuất được theo phương pháp của sáng chế có khả năng xúc tác quang tốt và ổn định (hình 6).

Như vậy, theo giải pháp của sáng chế, đã sản xuất được bột WO_3 có các tính chất sau: cỡ hạt bột WO_3 khoảng 41-42 nm, cấu trúc tinh thể của WO_3 là dạng trực thoi, và diện tích bề mặt riêng BET lớn hơn $9 \text{ m}^2/\text{g}$,

Bột WO_3 với các tính chất như trên có tính chất xúc tác quang tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Đây chính là mục đích đã đạt được của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phương pháp sản xuất bột vonfram oxit WO_3 có cỡ hạt nanomet và cấu trúc dạng trực thoi từ tinh quặng vonframit theo sáng chế được minh họa bằng ví dụ dưới đây.

Nguyên liệu ban đầu được dùng để sản xuất bột WO_3 có cỡ hạt nanomet bao gồm:

- 150 gam tinh quặng vonframit với thành phần khoáng được nêu trong Bảng 5.

Bảng 5: Thành phần khoáng của tinh quặng Vonframit

Tên khoáng	Vonframit (Fe,Mn) WO_4	Hematit Fe_2O_3	Thạch anh SiO_2	Illit: K, Al, Fe, Si, H_2O	Clorit: Mg,Al, Si, O	Σ tạp chất: As, P, Mo
Tỷ lệ	70%	18%	4%	4%	4%	< 0.1%

- 60 gam muối Na_2CO_3 có độ sạch > 99%

- 30 gam muối NaCl có độ sạch $> 99\%$
- 3 gam muối NaNO_3 có độ sạch $> 99\%$

Hỗn hợp tinh quặng và các muối nêu trên (243 gam) được đưa vào máy nghiền bi tang trống, được nghiền khô trong 2 giờ, với tỷ lệ khối lượng bi : hỗn hợp nghiền là 2:1, tang nghiền và bi nghiền làm bằng thép chịu mài mòn. Hỗn hợp phối liệu sau khi nghiền phải có cỡ hạt trung bình nhỏ hơn 0,5 mm, các muối được phân tán đều với tinh quặng vonframit.

Tiếp theo, 243 gam hỗn hợp liệu sau khi nghiền đồng đều được cho vào khay bằng thép không gỉ và được nung trong lò điện trở ở nhiệt độ 850°C trong môi trường không khí. Thời gian thiêu kết 2 giờ, sau đó sản phẩm thiêu kết được làm nguội cùng lò đến nhiệt độ môi trường thì lấy ra. Sản phẩm thiêu kết là muối Na_2WO_4 đi kèm với các tạp chất khác được đưa vào máy nghiền bi tang trống với tang nghiền và bi nghiền được làm bằng thép hợp kim, tỷ lệ khối lượng bi : bột là 1:1, môi trường nghiền khô. Thời gian nghiền sản phẩm thiêu kết là 60 phút.

Tiếp theo, bột sản phẩm thiêu kết sau khi nghiền được cho vào cốc thủy tinh với 1,2 lít nước sạch, đun nóng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 85°C , được khuấy liên tục bằng cánh khuấy cơ học trong thời gian 90 phút. Trong quá trình hòa tách, nước luôn luôn được bổ sung để giữ ở mức 1,2 lít dung dịch, đồng thời nhiệt độ nước được duy trì ở nhiệt độ 82°C .

Dung dịch sau hòa tách được để lắng trong cốc thủy tinh trong thời gian khoảng 11 giờ, sau đó được lọc bằng giấy lọc, loại bỏ phần cặn bỏ, lấy lại phần dung dịch đem đi thực hiện bước khử silic.

Dung dịch chứa Na_2WO_4 thu được từ bước hòa tách được cho vào cốc thủy tinh, đun nóng trực tiếp đến nhiệt độ 85°C bằng bếp điện, sau đó nhỏ rất từ từ dung dịch axit HCl 10% vào cho đến khi độ pH của dung dịch đạt nằm trong khoảng từ 8,5 đến 8,7. Trong quá trình nhỏ axit HCl vẫn duy trì khuấy bằng cơ học. Độ pH của dung dịch được đo liên tục bằng máy đo độ pH với độ phân giải là 0,1. Sau đó, dung dịch được để lắng tự nhiên ở nhiệt độ trong phòng trong thời gian khoảng 4,5 giờ. Tiếp theo, loại bỏ phần keo tụ trong dung dịch bằng

phương pháp lọc qua giấy lọc. Dung dịch thu được chứa natri vonframát đã được loại bỏ silic.

Tiếp theo, lấy 90 gam muối CaCl_2 ở dạng tinh thể, hòa tan vào 150 ml nước cất để đạt nồng độ 5,5M. Dung dịch chứa natri vonframát được đun nóng trực tiếp tới nhiệt độ khoảng 85°C và được rót từ từ vào 150 ml dung dịch muối CaCl_2 nói trên. Khi đó CaWO_4 được tạo thành sẽ kết tủa có màu trắng và lắng xuống. Tiếp theo CaWO_4 được rửa trong 1 lít nước cất ở nhiệt độ 100°C trong 3 lần. Mỗi lần rửa cách nhau 24 giờ đủ để CaWO_4 lắng xuống nhằm đảm bảo hiệu suất thu hồi WO_3 cao nhất.

Chuẩn bị 225ml HCl có nồng độ 39%, cho vào cốc thủy tinh và đun nóng tới nhiệt độ 70°C . Tiếp theo, bột nhão CaWO_4 được rót một cách từ từ vào dung dịch axit HCl có nồng độ 39%, kèm theo khuấy đều để phản ứng được xảy ra hoàn toàn. Kết thúc quá trình này, dung dịch thu được sẽ chứa các hạt axit H_2WO_4 có màu vàng, dễ lắng. Lượng H_2WO_4 cũng sẽ được rửa 3 lần bằng nước cất ở nhiệt độ 100°C để tiếp tục loại bỏ các tạp chất. Mỗi lần rửa bằng 1 lít nước cất và thời gian để H_2WO_4 lắng hoàn toàn là 24 giờ, đến lần rửa thứ 3 sẽ thấy H_2WO_4 khó lắng hơn và còn một phần lơ lửng trong dung dịch, để đảm bảo lượng axit vonframíc lắng hết có thể nhỏ thêm 5-10ml HCl 39% vào dung dịch.

Tiếp theo, axit vonframíc thu được từ bước trên được đun nóng tới nhiệt độ 80°C . Sau đó rót huyền phù này vào bình có chứa 225ml dung dịch NH_4OH 25% cũng được đun nóng tới 60°C . Sau khi để lắng trong 24 giờ, dung dịch được tách ra khỏi cặn bằng cách lọc. Sản phẩm thu được từ bước này là dung dịch amoni vonframát $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$.

Tiếp theo, dung dịch amoni vonframát $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ được trung hòa bằng cách nhỏ rất từ từ dung dịch HCl 10% vào dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, trong quá trình nhỏ có kết hợp khuấy đều và đo độ pH liên tục bằng máy đo độ pH. Quá trình trung hòa sẽ được dừng lại ngay khi độ pH của dung dịch đạt giá trị bằng 7,1. Tiếp theo, dung dịch amoni vonframát đã được trung hoà đến độ pH = 7,1 được đun nóng để đạt nhiệt độ khoảng 67°C , giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 30 phút để NH_3 tách ra khỏi amoni vonframát để tạo thành các mầm tinh thể

amoni paravonframat. Sau đó, để nguội đến nhiệt độ môi trường, tiếp theo giữ dung dịch này ở nhiệt độ môi trường trong khoảng thời gian từ 8 đến 12 giờ để tinh thể amoni paravonframat kết tinh trực tiếp từ dung dịch và lắng xuống đáy, thu hồi tinh thể amoni paravonframat bằng cách gạn bỏ phần dung dịch, giữ lại phần kết tủa, phần kết tủa được rửa qua nước cất để làm tăng độ sạch.

Cuối cùng, tinh thể amoni paravonframat được sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ khoảng 80°C trong thời gian khoảng 4,5 giờ thì thấy bột khô rời ra. Sau đó, bột này được cho vào khay inox, đưa vào lò điện trở để nung đến nhiệt độ 500°C , giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 1 giờ, để nguội cùng lò và lấy ra đưa đi kiểm tra tính chất và đóng gói. Kiểm tra các tính chất của bột WO_3 thu được cho thấy: cỡ hạt bột WO_3 trung bình là 41,6 nm, cấu trúc tinh thể của WO_3 ở dạng trực thoi và diện tích bề mặt riêng BET bằng $9,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Thử nghiệm hiệu quả của bột WO_3 thu được bằng cách sử dụng 1 mg bột WO_3 vừa thu được nêu trên để xử lý dung dịch Rhodamine B 10^{-5}M , đã làm mất 90% màu của 1 ml dung dịch Rhodamine B 10^{-5}M sau 120 phút chiếu sáng với bước sóng phát là 405 nm. Sau đó, thu hồi lại 1 mg bột WO_3 này, sấy khô và lặp lại thử nghiệm thêm 2 lần nữa. Kết quả cho thấy, bột WO_3 vẫn làm mất 90% màu của 1 ml dung dịch Rhodamine B 10^{-5}M . Điều này chứng tỏ bột WO_3 sản xuất được theo phương pháp của sáng chế có tính chất xúc tác quang tốt và ổn định do bột này có cấu trúc tinh thể dạng trực thoi, có diện tích bề mặt riêng cao, do đó có hiệu suất xúc tác quang rất cao. Bột WO_3 có cỡ hạt siêu mịn cỡ nanomet thu được có khả năng ứng dụng rất lớn để khử các chất hữu cơ trong nước thải công nghệ dệt - nhuộm và khử các chất ô nhiễm là các chất hữu cơ dưới tác động của ánh sáng và chất xúc tác quang sẽ biến đổi từ chất có hại thành những chất vô hại đối với sức khỏe con người và động vật.

Ngoài ra, bột WO_3 có cỡ hạt siêu mịn (cỡ hạt nanomet) được sản xuất theo sáng chế có giá thành rẻ và dễ sản xuất với khối lượng lớn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất bột vonfram oxit (WO_3) có cỡ hạt nanomet và cấu trúc dạng trực thoi từ tinh quặng vonframit bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị phối liệu gồm tinh quặng vonframit và Na_2CO_3 với lượng bằng 40% khối lượng tinh quặng, khác biệt ở chỗ đưa thêm vào phối liệu hai loại muối là NaCl với lượng bằng 20% khối lượng tinh quặng và NaNO_3 với lượng bằng 2% khối lượng tinh quặng;

(ii) nghiền để làm đồng đều phối liệu trong máy nghiền bi tang trống;

(iii) nung thiêu kết phối liệu đã nghiền trong lò điện trở ở nhiệt độ 850°C trong thời gian 2 giờ trong môi trường không khí để tạo ra sản phẩm thiêu kết;

(iv) nghiền sản phẩm thiêu kết trong máy nghiền bi tang trống để đạt cỡ hạt nhỏ hơn 0,5 mm;

(v) hoà tách sản phẩm thiêu kết đã được nghiền xuống cỡ hạt nhỏ hơn 0,5 mm trong nước, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 85°C , loại bỏ cặn, thu hồi dung dịch;

(vi) khử silic dung dịch sau hoà tách bằng cách nhỏ axit HCl 10% vào dung dịch đã đun nóng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C cho đến khi dung dịch đạt giá trị độ pH từ 8,5 đến 8,7, để lắng tự nhiên, loại bỏ keo tụ và thu hồi dung dịch;

(vii) khử tạp chất phospho, arsen, molybden ra khỏi dung dịch nếu tổng hàm lượng các chất này trong dung dịch lớn hơn 0,1%;

(viii) kết tủa CaWO_4 bằng cách rót từ từ dung dịch thu hồi được sau bước (vii) và đã được đun nóng đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80 đến 90°C vào dung dịch CaCl_2 nồng độ 5,5M, sau khi để lắng tự nhiên, thu hồi được kết tủa là CaWO_4 ;

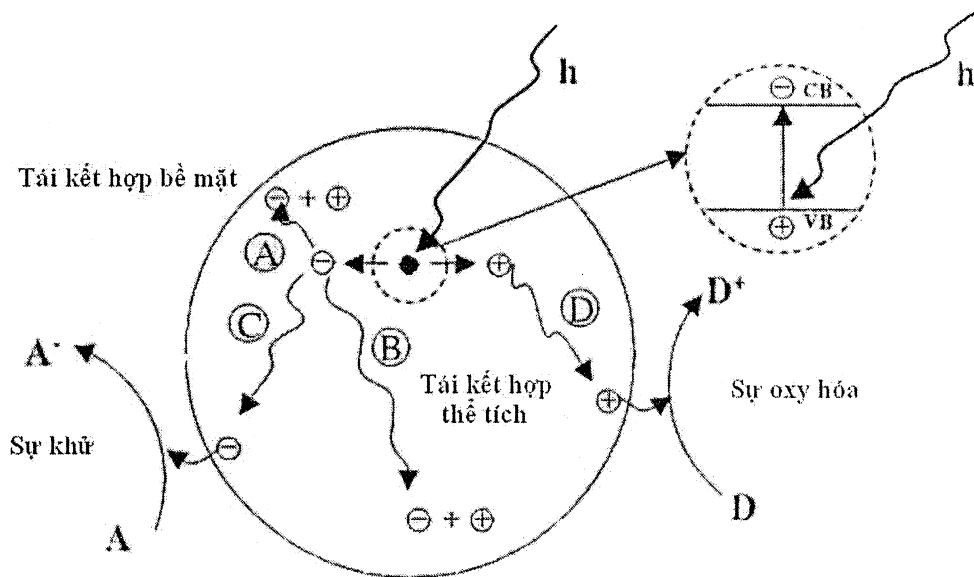
(ix) tạo axit vonframic (H_2WO_4) bằng cách rót bột nhão CaWO_4 thu hồi được từ bước (viii) vào dung dịch axit HCl 39% đã được đun nóng tới 70°C , thu hồi sản phẩm H_2WO_4 ở dạng màu vàng nhạt bằng cách gạn lọc;

(x) amon hóa axit H_2WO_4 để tạo ra dung dịch amoni vonframat bằng cách rót axit H_2WO_4 đã hòa tan vào trong nước dưới dạng huyền phù và được đun nóng đến 80°C vào dung dịch NH_4OH 25%, khác biệt ở chỗ khối lượng H_2WO_4 đưa vào dung dịch NH_4OH phải được tính toán sao cho nồng độ dung dịch amoni vonframat $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ thu được phải đạt bằng hoặc lớn hơn 0,2M;

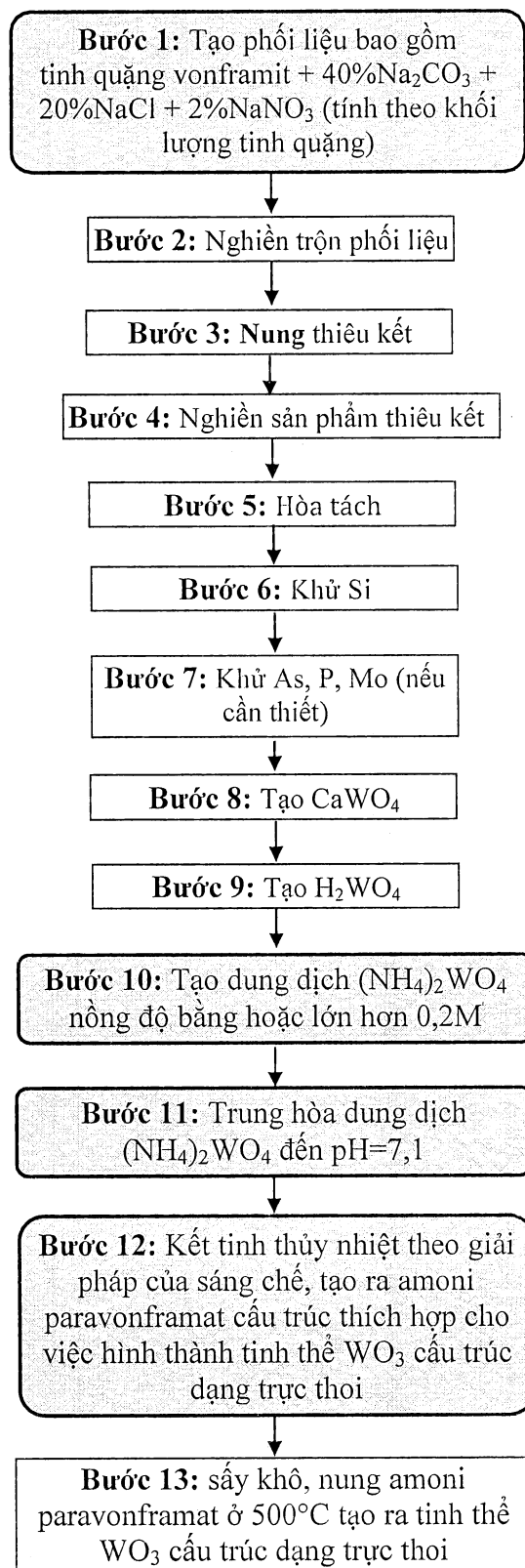
(xi) trung hòa dung dịch amoni vonframat có nồng độ bằng hoặc lớn hơn 0,2M bằng axit HCl , khác biệt ở chỗ dung dịch amoni vonframat này phải đạt độ $\text{pH}=7,1$ sau trung hòa;

(xii) kết tinh thủy nhiệt dung dịch amoni vonframat đã trung hoà đến độ $\text{pH}=7,1$ để tạo ra tinh thể amoni paravonframat $5(\text{NH}_4)_2\text{O}.12\text{WO}_3.11\text{H}_2\text{O}$, khác biệt ở chỗ, bằng cách đun nóng dung dịch amoni vonframat để đạt nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65 đến 70°C , giữ dung dịch ở nhiệt độ này trong thời gian 30 phút để NH_3 tách ra khỏi dung dịch, sau đó để nguội dung dịch này đến nhiệt độ môi trường, giữ dung dịch này ở nhiệt độ môi trường trong khoảng thời gian từ 8 đến 12 giờ để tinh thể amoni paravonframat kết tinh trực tiếp từ dung dịch và lắng xuống đáy, thu hồi tinh thể amoni paravonframat bằng phương pháp lọc; và

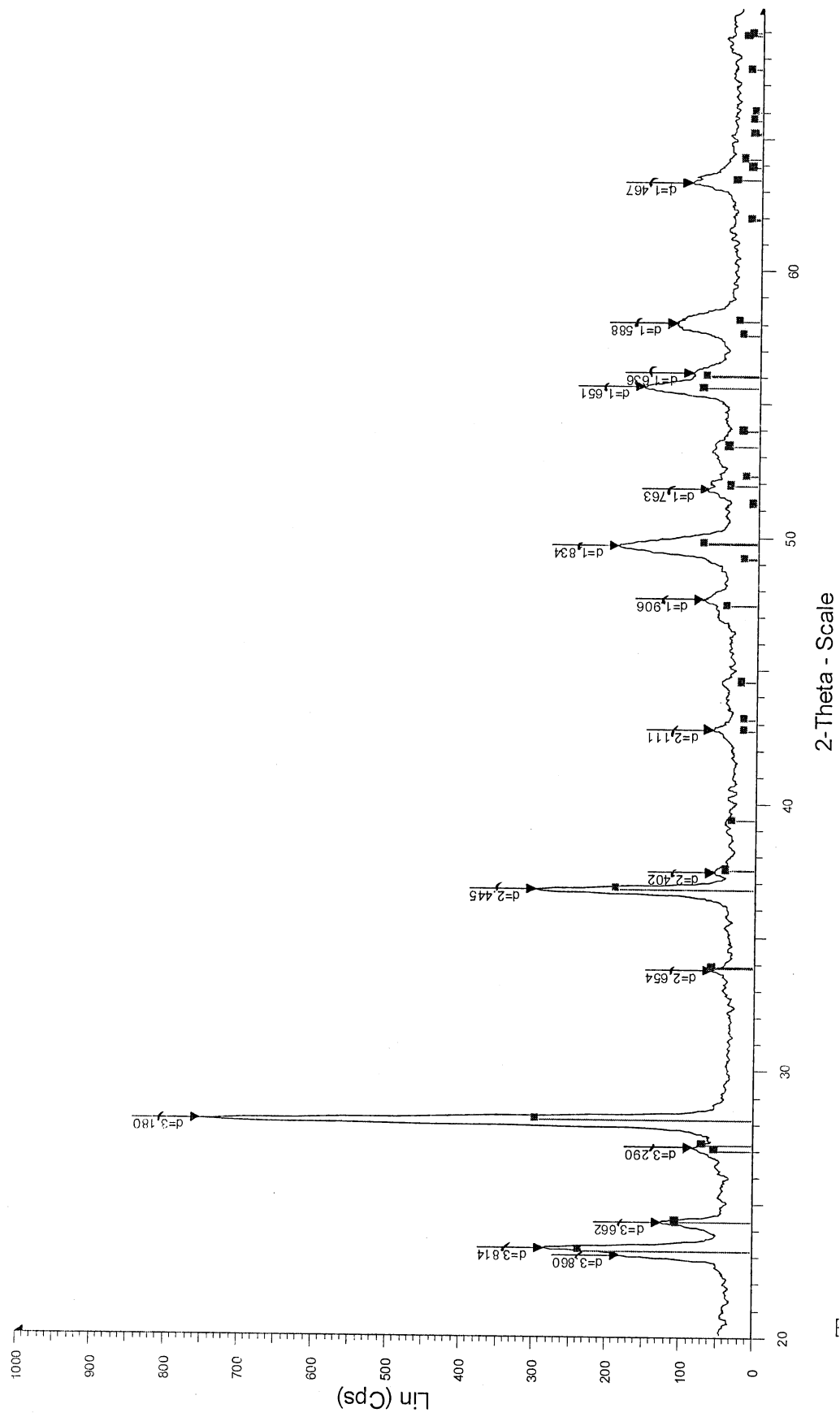
(xiii) sấy khô tinh thể amoni paravonframat $(5(\text{NH}_4)_2\text{O}.12\text{WO}_3.11\text{H}_2\text{O})$ và nung trong lò điện trở hoặc lò vi sóng ở nhiệt độ 500°C , trong thời gian từ 1 đến 3 giờ để tạo ra bột WO_3 có cỡ hạt nanomet và cấu trúc dạng trực thoi.



Hình 1

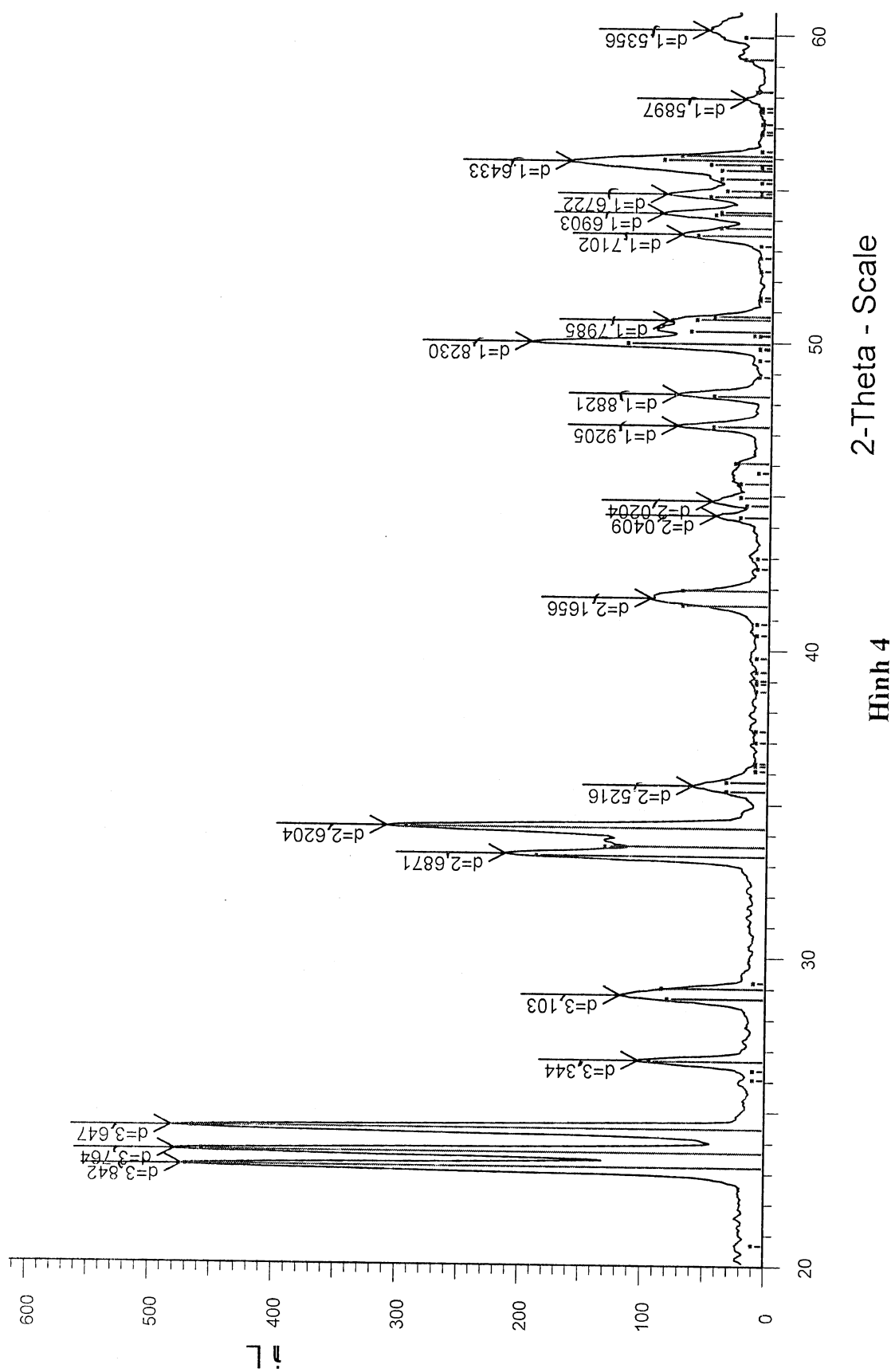


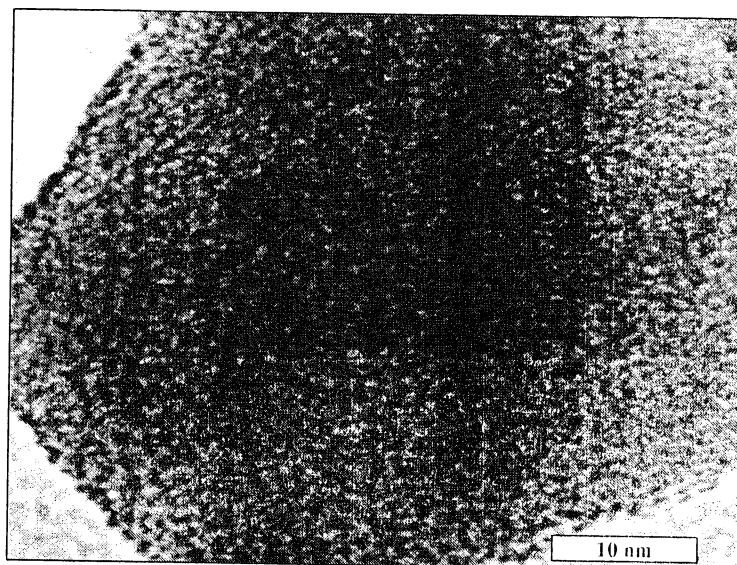
Hình 2



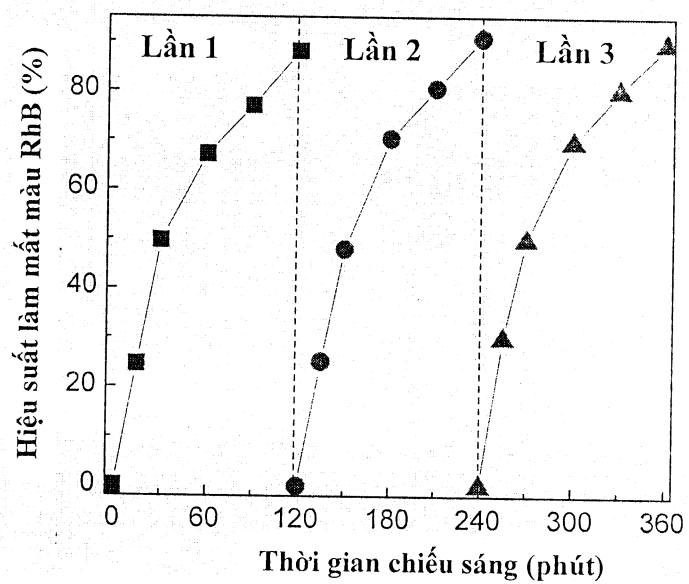
2-Theta - Scale

Hình 3





Hình 5



Hình 6