

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHUYỂN ĐỔI GIÁ TRỊ HÀM LƯỢNG ZrO_2 , TiO_2 TỪ KẾT QUẢ XRD SANG KẾT QUẢ XRF CỦA TÍNH QUẶNG ZIRCON TẠI BÌNH THUẬN

Đến tòa soạn 22-02-2023

Nguyễn Hữu Duy Khang^{*1}, Nguyễn Khánh Tân²

1. Khoa Sư phạm Khoa Học Tự Nhiên, Đại học Sài Gòn, Thành phố Hồ Chí Minh

2. Bộ môn Hóa hữu cơ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: duykhangk12@gmail.com

SUMMARY

STUDY OF ABILITY TO CONVERT THE VALUE OF ZrO_2 AND TiO_2 CONTENT FROM XRD RESULT TO XRF RESULT IN ZIRCON ORE AT BINH THUAN

Binh Thuan province has a coastline of more than 192 kms, where located very large reserves of red sand, containing about 557.5 million tons of Titanium - Zircon minerals, accounting for over 92% of the total production of Titanium - Zircon minerals of the country (557.5/664 million tons). Research and application concerning the use of XRD machine to convert the value of ZrO_2 and TiO_2 content from XRD result to XRF result are described. This is an alternative method when XRF instrument is in malfunction. The conversion factor of ZrO_2 and TiO_2 values from XRD result to XRF result is calculated as $\alpha = 0.6878$ and $\beta = 0.104701$.

Keywords: XRF results, XRD results, conversion factor, zircon minerals

1. MỞ ĐẦU

Bình Thuận có tổng trữ lượng khoáng sản Titanium - Zirconium chiếm gần 92% tổng trữ lượng tại Việt Nam (khoảng 557,5 triệu tấn). [1]. Zirconium được sử dụng trong gốm sứ siêu bền. Để chế tạo các nồi nấu kim loại chịu được sốc nhiệt, lớp lót lò, gạch đúc, chất mài mòn trong các ngành công nghiệp thủy tinh và gốm sứ. Zirconium cứng đến mức có thể làm cả kéo và dao. Zirconium cũng được sử dụng trong mỹ phẩm, chất chống mồ hôi, bao bì thực phẩm và làm bộ lọc vi sóng [2].

Tính quặng zirconium Bình Thuận có các thành phần khoáng chính sau: zircon, rutile, ilmenite, monazite, pseudorutile, anataz,

brookite, thành phần khoáng vật phụ (tạp chất) gồm: cát, thạch anh, corundum và một số khoáng khác như: magnetite, hematite, turmalin... Các khoáng vật chính của tính quặng zircon có khả năng chuyển đổi thành hàm lượng ZrO_2 , TiO_2 . Đây là hai chỉ tiêu quan trọng đánh giá chất lượng sản phẩm zircon. Sản phẩm zircon đạt chất lượng (Z1) khi hàm lượng $ZrO_2 \geq 65\%$, hàm lượng $TiO_2 \leq 0,15\%$. Các sản phẩm zircon trung gian gồm Z2, Z3, Z4. Chúng tôi tiến hành nghiên cứu khả năng chuyển đổi hàm lượng ZrO_2 , TiO_2 trong tất cả các sản phẩm zircon từ kết quả XRD (thể hiện hàm lượng các khoáng vật) sang kết quả XRF (thể hiện hàm lượng các oxit kim loại) nhằm

mục đích tận dụng máy XRD để đánh giá chất lượng sản phẩm, sẵn sàng thay thế khi máy XRF gặp sự cố hư hỏng. Máy XRD chỉ thể hiện hàm lượng các khoáng vật, do đó để chuyển hàm lượng các khoáng vật này sang giá trị oxit kim loại của máy XRF là một bài toán cần nghiên cứu thực hiện. Vì vậy giải pháp kỹ thuật này được nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và thiết bị

- Nguyên liệu: Quặng Zirconium nguồn gốc từ Bình Thuận, Việt Nam. Chất trợ dính H_3BO_3 của Merck (Đức).

- Thiết bị: Máy nghiền đĩa rung RS 200 – hãng Retsch (Đức), máy ép mẫu thủy lực AtlasTM Autotouch 40T - hãng Specac (Anh). Máy XRF Epsilon 4 (Hà Lan) được trang bị ống phóng tia X với anode bạc, công suất 10W, 50 Kv [3]. Máy XRD Aeris-PANalytical (Hà Lan) [4].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Sau khi lựa chọn ngẫu nhiên được 100 mẫu sản phẩm zircon đã có sẵn kết quả XRF được sản xuất từ nhiều lô khác nhau (sản xuất lần 1, lần 2, lần 3) với các mã sản phẩm Z1, Z2, Z3, Z4, Z5. Chúng tôi tiến hành phân tích XRD các sản phẩm này.

Sử dụng máy XRD để xác định hàm lượng các khoáng vật trong sản phẩm zircon, lập bảng thống kê kết quả phân tích XRD của 100 mẫu zircon này. Sử dụng kết quả XRF có sẵn của 100 mẫu trên, điền vào bảng giá trị hàm lượng ZrO_2 và TiO_2 từ kết quả XRF và so sánh với hàm lượng ZrO_2 và TiO_2 tính toán từ kết quả XRD, đánh giá mối tương quan của hai kết quả bằng hệ số K và phương trình tuyến tính $y=ax+b$.

Xây dựng quy trình kiểm soát chất lượng sản phẩm zircon bằng máy XRD khi máy XRF gặp

sự cố hư hỏng. Kiểm tra lại kết quả xác định được bằng phương pháp XRD khi so sánh với kết quả XRF. Áp dụng quy trình để kiểm tra chất lượng sản phẩm zircon tại các đơn vị sản xuất.

2.3. Các bước nghiên cứu

Bước 1. Lựa chọn 100 mẫu sản phẩm zircon đã có sẵn kết quả XRF và được sản xuất từ nhiều lô khác nhau (sản xuất lần 1, lần 2, lần 3).

Bước 2. Phân tích XRD của 100 mẫu sản phẩm zircon trên bằng máy XRD Aeris PANalytical.

Bước 3. Thống kê kết quả XRD và XRF trên cùng một bảng excel. So sánh giá trị ZrO_2 , TiO_2 của XRD và XRF, tìm mối liên hệ tương quan giữa hai kết quả bằng hệ số K và phương trình $y=ax+b$.

Bước 4. Xây dựng quy trình tính toán chuyển đổi giá trị ZrO_2 , TiO_2 từ phương pháp XRD sang XRF và đánh giá.

Bước 5. Ứng dụng vào thực tế kiểm tra chất lượng sản phẩm zircon tại đơn vị sản xuất và đối chứng.

2.4. Tiến hành phân tích XRD 100 mẫu sản phẩm Zircon sand

Tiến hành phân tích XRD trên 100 mẫu sản phẩm zircon đã lựa chọn ngẫu nhiên (đã có kết quả XRF) với quy trình như sau: Lấy 100 gam mẫu zircon cho cối nghiền RS200. Nghiền theo chương trình (thời gian nghiền 3,5 phút, tốc độ 1200 vòng/phút, kích thước hạt $D_{v95} = 120 \pm 10 \mu m$). Mẫu nghiền được đổ ra hết, trộn đều, chia làm nhiều phần nhỏ. Cân chính xác 11,2 gam mẫu, thêm 2,45 gam chất kết dính axit boric H_3BO_3 cho vào chén sứ 50mL trộn đều. Thực hiện ép viên với chương trình lực nén 30 tấn, thời gian giữ 1 phút đã được thiết lập sẵn trong máy ép. Thực hiện phân tích mẫu trên máy XRD-Aeris PANalytical.

Bảng 1. Kết quả XRF và XRD của 100 mẫu zircon sand tại Bình Thuận

STT	Sample name	Lô SX	XRD results						XRF results		Conversion factor		Conversion results		Comment
			Zircon	Ilmenite TiO ₂ -FeO	Rutile TiO ₂	Anatase TiO ₂	Brookite TiO ₂	ΣTiO ₂ XRD	HfZrO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Zr(HfO ₂) (Symbol a)	TiO ₂ (Symbol B)	Zr(HfO ₂) (a=0,6878)	TiO ₂ (B=0,104701)	
1	218 KH Z1		96,25	0,6	0,51	0,13	0,32	1,276	66,066	0,058	0,6864	0,045470	66,20	0,134	OK
2	291 TH Z1	L6 30	96,27	1,05	0,4	0	0,29	1,242	65,988	0,044	0,6854	0,035420	66,21	0,130	OK
3	760 TH Z1	L6 33	96,16	0,86	0,47	0,1	0,33	1,352	65,620	0,084	0,6824	0,062116	66,14	0,142	OK
4	761 TH Z1	L6 33	95,81	0,75	0,45	0,09	0,32	1,254	65,874	0,143	0,6875	0,113994	65,90	0,131	OK
5	771 TH Z1	L6 33	95,58	0,88	0,73	0,06	0,35	1,603	65,891	0,103	0,6894	0,064261	65,74	0,168	GLASS SCOPE
6	772 TH Z1	L6 33	95,43	0,89	0,43	0,12	0,15	1,168	65,753	0,154	0,6890	0,131839	65,64	0,122	NOT PASS
7	784 TH Z1	L6 33	95,81	0,87	0,42	0,04	0,24	1,158	65,702	0,100	0,6858	0,086388	65,90	0,121	OK
8	856 TH Z1	B2ZL122	92,04	1,22	0,2	0,04	0,39	1,272	61,139	0,075	0,6643	0,058979	63,31	0,133	OK
9	857 TH Z1	B2ZL122	91,41	1,01	0,47	0,11	0,32	1,431	59,437	0,090	0,6502	0,062884	62,87	0,150	OK
10	858 TH Z1	B2ZL122	90,35	0,94	0,46	0,07	0,45	1,474	60,084	0,098	0,6650	0,066468	62,14	0,154	OK
11	859 TH B2Z	B2ZL122	70,06	0,86	1,36	0,57	0,57	2,952	42,462	1,416	0,6061	0,479624	48,19	0,309	OK
12	860 TH Z1	B2ZL122	88,73	0,97	0,57	0,13	0,39	1,600	60,278	0,169	0,6793	0,105614	61,03	0,168	OK
13	861 TH Z2	B2ZL122	68,78	0,54	0,76	0	1,54	2,584	47,858	0,233	0,6948	0,090170	47,31	0,271	OK
14	862 TH Z3	B2ZL122	44,86	0	0,65	0,14	0,38	1,170	30,916	0,357	0,6892	0,305128	30,85	0,123	OK
15	863 TH Z4	B2ZL122	69,35	1,57	3,08	1,38	1,04	6,326	44,749	4,105	0,6453	0,648937	47,70	0,662	OK
16	864 TH Z5H	B2ZL122	75,05	1,06	0,93	2,24	1,08	13,507	54,284	9,077	0,7233	0,671997	51,62	1,414	OK
17	865 TH B1Z	B2ZL122	85,57	1,3	2,76	0,9	0,65	4,994	60,406	3,385	0,7059	0,677851	58,86	0,523	OK
18	900 TH Z1	L6 34	94,81	0,96	0,12	0,27	0,04	0,935	65,832	0,016	0,6944	0,017114	65,21	0,098	OK
19	901 TH Z1	L6 34	94,66	1,06	0,27	0,11	0,31	1,253	65,716	0,060	0,6942	0,047866	65,11	0,131	OK
20	909 TH Z1	L6 34	95,23	0,87	0,67	0,06	0,3	1,488	66,245	0,193	0,6956	0,129742	65,50	0,156	GLASS SCOPE
21	910 TH Z1	L6 34	96,12	0,97	0,61	0,12	0,26	1,500	65,957	0,109	0,6862	0,072659	66,11	0,157	GLASS SCOPE
22	917 TH Z1	L6 34	95,42	0,92	0,3	0	0,51	1,372	66,054	0,135	0,6922	0,098409	65,63	0,144	OK
23	920 TH Z1	L6 34	95,54	0,83	0,53	0,21	0,07	1,247	65,584	0,081	0,6865	0,064980	65,71	0,131	OK
24	927 TH Z1	L6 34	95,8	0,89	0,55	0,06	0,25	1,328	65,721	0,122	0,6860	0,091861	65,89	0,139	OK
25	928 TH Z1T	T20	96,3	1,01	0,33	0,13	0,28	1,271	65,337	0,085	0,6785	0,066866	66,24	0,133	OK
26	934 TH Z1	L6 34	95,59	0,85	0,51	0	0,48	1,437	65,847	0,160	0,6888	0,111339	65,75	0,150	GLASS SCOPE
27	950 TH Z1	L6 34	94,94	0,96	0,66	0	0,41	1,575	65,535	0,165	0,6903	0,104768	65,30	0,165	GLASS SCOPE
28	960 TH Z1	L6 34	95,39	0,94	0,54	0,02	0,42	1,474	65,501	0,221	0,6867	0,149893	65,61	0,154	GLASS SCOPE
29	973 TH Z2	L6 34	89,94	1,01	1,06	0,33	0,37	2,291	59,546	1,014	0,6621	0,442563	61,86	0,240	OK
30	974 TH Z3	L6 34	58,79	0,9	1,65	0,14	0,79	3,053	40,281	2,944	0,6852	0,964188	40,44	0,320	OK
31	977 TH Z1	Z1 L6 34	94,22	1,08	0,53	0,13	0,29	1,518	65,130	0,049	0,6913	0,032279	64,80	0,159	NOT PASS
32	979 TH Z2	Z1 L6 34	89,53	0,74	0,66	0	0,48	1,529	59,448	0,373	0,6640	0,243919	61,58	0,160	OK
33	981 TH Z4	Z1 L6 34	84,21	1,26	1,97	0,59	0,69	3,913	55,311	2,779	0,6568	0,710254	57,92	0,410	OK
34	985 TH Z1T	T20	95,91	0,83	0,57	0	0,42	1,427	65,613	0,128	0,6841	0,089728	65,97	0,149	OK
35	986 TH Z1	Z4 L6 34	95,43	0,9	0,53	0,07	0,34	1,413	65,863	0,112	0,6902	0,079244	65,64	0,148	OK
36	990 TH Z2	Z4 L6 34	88,72	1,19	1,16	0,13	0,48	2,396	59,850	0,894	0,6746	0,373142	61,02	0,251	OK
37	994 TH Z1	Z3 L6 34	92,85	0,98	0,68	0,13	0,45	1,775	63,171	0,163	0,6804	0,091809	63,86	0,186	OK
38	1002 TH Z1	Z4Z2Z3Z4L634	94,29	1,45	0,33	0,25	0,23	1,573	65,095	0,201	0,6904	0,127813	64,85	0,165	OK
39	1004 TH Z1	Z2Z3Z4Z4L634	93,84	1,15	0,4	0,11	0,23	1,345	63,957	0,144	0,6912	0,107077	64,54	0,141	OK
40	1008 TH Z1	B1ZL629-33	93,89	1,26	0,43	0,07	0,41	1,573	64,987	0,211	0,6826	0,134165	64,58	0,165	OK
41	1009 TH Z1	B1ZL629-33	94,36	1,18	0,54	0,16	0,34	1,661	65,636	0,149	0,6956	0,089726	64,90	0,174	OK
42	1121 TH Z1	L6 35	95,98	0,74	0,39	0,07	0,31	1,159	65,487	0,192	0,6823	0,165632	66,02	0,121	NOT PASS
43	1123 TH Z2	L6 35	89,73	0,99	1,1	0,12	0,38	2,121	60,876	1,099	0,6784	0,518229	61,72	0,222	OK
44	1131 TH Z2	Z2 L6 35	85,98	0,68	0,45	0	0,32	1,128	57,185	0,227	0,6651	0,201305	59,14	0,118	OK
45	1132 TH Z3	Z2 L6 35	74,87	1,17	3,5	0,99	0,66	5,765	28,775	0,846	0,3843	0,146739	51,50	0,604	OK
46	1133 TH Z4	Z2 L6 35	79,87	1,3	3,31	0,76	0,91	5,664	51,772	3,958	0,6482	0,698833	54,93	0,593	OK
47	1134 TH Z1	Z2 L6 35	94,55	0,89	0,5	0,13	0,38	1,478	66,092	0,130	0,6990	0,087951	65,03	0,155	GLASS SCOPE
48	1135 TH Z1T	T20	95,65	0,74	0,58	0,03	0,37	1,369	66,199	0,120	0,6921	0,087643	65,79	0,143	OK
49	1136 TH Z1	Z4 L6 35	94,77	1,08	0,61	0,19	0,21	1,578	65,812	0,225	0,6944	0,142584	65,18	0,165	GLASS SCOPE
50	1137 TH Z1	Z4 L6 35	95,14	0,92	0,65	0	0,35	1,484	66,243	0,157	0,6963	0,105805	65,44	0,155	GLASS SCOPE
51	1143 TH Z2	Z4 L6 35	89,81	1,12	1,66	0,35	0,83	3,429	59,780	1,764	0,6656	0,514428	61,77	0,359	OK
52	1144 TH Z3	Z4 L6 35	62,43	0,76	3,16	1,21	0,74	5,510	41,259	5,330	0,6609	0,967382	42,94	0,577	OK
53	1145 TH Z4	Z4 L6 35	62,05	0,42	9,53	1,5	1,13	12,381	42,651	10,639	0,6874	0,859308	42,68	1,296	OK
54	1148 TH Z2	Z3 L6 35	15,47	5,2	1,05	0	0,79	4,713	35,838	1,182	2,3166	0,250806	10,64	0,493	OK
55	1149 TH Z3	Z3 L6 35	45,18	0,45	1	0,32	0,5	2,057	25,373	1,124	0,5616	0,546514	31,07	0,215	OK
56	1150 TH Z4	Z3 L6 35	5,45	4,03	17,85	0,28	1,09	21,340	34,659	8,947	6,3594	0,419269	3,75	2,234	OK
57	1153 TH Z2	Z2Z3Z4Z4L635	75,41	0,73	0,71	0,24	0,35	1,684	45,565	0,423	0,6042	0,251197	51,87	0,176	OK
58	1154 TH Z3	Z2Z3Z4Z4L635	63,29	0,45	0,82	0,15	0,44	1,647	34,242	0,576	0,5410	0,349796	43,53	0,172	OK
59	1155 TH Z4	Z2Z3Z4Z4L635	63,01	1,44	2,79	0	1,17	4,717	48,201	5,937	0,7650	1,258544	43,34	0,494	OK
60	1056 TH Z1	L6 35	95,12	1,1	0,22	0,07	0,39	1,259	66,060	0,130	0,6945	0,103295	65,42	0,132	OK
61	1057 TH Z1	L6 35	92	0,93	0,12	0	0,59	1,199	66,235	0,186	0,7199	0,155113	63,28	0,126	OK
62	1108 TH Z1	L6 35	95,68	0,82	0,7	0,16	0,14	1,431	66,307	0,150	0,6930	0,104802	65,81	0,150	OK
63	1109 TH Z1	L6 35	95,82	0,82	0,39	0,2	0,25	1,271	65,984	0,107	0,6886	0,084168	65,90	0,133	OK
64	1080 TH Z1	L6 35	96,14	0,73	0,57	0,23	0,04	1,224	65,975	0,137	0,6862	0,111934	66,13	0,128	OK
65	1166 TH Z2	Z2Z3Z4Z4L635	78,29	0,86	0,69	0,13	0,37	1,642	49,147	0,508	0,6278	0,309320	53,85	0,172	OK
66	1167 TH Z3	Z2Z3Z4Z4L635	42,64	0,16	0,78	0,38	0,33	1,574	22,701	0,779	0,5324	0,494870	29,33	0,165	OK
67	1168 TH Z4	Z2Z3Z4Z4L635	62,01	0,86	10,56	2,47	1,06	14,542	42,602	10,115	0,6870	0,695557	42,65	1,523	OK
68	1169 TH Z5H	L6 35	10,72	2,41	34,44	0,34	0	36,408	36,423	25,879	3,3977	0,717913	7,37	3,774	OK
69	1186 TH Z1	L6 36	95,12	1,18	0	0,05	0,3	0,971	66,159	0,030	0,6955	0,030908	65,42	0,102	OK
70	1188 TH Z1	L6 36	95,43	0,72	0,5	0,04	0,34	1,259	65,786	0,105	0,6894	0,083421	65,64	0,132	OK
71	1189 TH Z1	L6 36	95,23	0,75	0,58	0	0,46	1,434	65,743	0,072	0,6904	0,050193	65,50	0,150	GLASS SCOPE
72	1191 TH Z1	L6 36	96,65	0,92	0,39	0,04	0,24	1,154	65,665	0,062	0,6794	0,053732	66,48	0,121	OK
73	1192 TH Z1	L6 36	95,17	0,83	0,55	0	0,31	1,297	65,975	0,204	0,6932	0,157343	65,46	0,136	NOT PASS
74	1194 TH Z1	L6 36	95,27	0,95	0,26	0	0,46	1,220	66,492	0,145	0,6				

Chú thích: OK: Cả hai kết quả chuyển đổi và XRF đều thu được kết quả đạt chất lượng Z1 hoặc không đạt chất lượng Z1;

NOT PASS: Kết quả chuyển đổi cho chất lượng Z1 ($ZrO_2 \geq 65\%$, $TiO_2 \leq 0,15\%$), nhưng kết quả XRF gốc cho kết quả không đạt chất lượng Z1 ($TiO_2 > 0,15\%$). Điều này không tuân theo quy luật;

GLASS SCOPE: Kết quả chuyển đổi không đạt chất lượng Z1, nhưng kết quả XRF gốc cho thấy sản phẩm đạt chất lượng Z1 ($ZrO_2 \geq 65\%$, $TiO_2 \leq 0,15\%$). Do đó, cần bổ sung thêm phương pháp soi kính trong những trường hợp này.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. So sánh giá trị ZrO_2 , TiO_2 của hai phương pháp XRD và XRF và đánh giá mối tương quan

Tính hàm lượng ZrO_2 , TiO_2 trong mỗi sản phẩm zircon từ kết quả hàm lượng khoáng vật XRD. Cách tính như sau:

$$ZrO_2 \text{ XRD} = (\%Zircon \times 123) / 183$$

$$\sum TiO_2 \text{ XRD} = [(\%Ilmenite \times 79,88) / (79,88+72)] + [(\%Pseudorutil \times 3 \times 79,88) / (3 \times 79,88+160)] + [\%Rutile + \%Anatase + \%Brookite]$$

(trong đó 123 là khối lượng phân tử ZrO_2 , 183 là khối lượng phân tử $ZrSiO_4$ của khoáng vật zircon; 79,88 là khối lượng phân tử TiO_2 ; 72 là khối lượng phân tử FeO ; 160 là khối lượng phân tử của Fe_2O_3).

Công thức tính $\sum TiO_2$ XRD thu gọn: $\sum TiO_2 \text{ XRD} = (0,5259 \times \%Ilmenite) + (\%Rutile + \%Anatase + \%Brookite)$

Vì hàm lượng TiO_2 trong Ilmenite chiếm 52,59% (theo tính toán và đặc điểm Ilmenite Bình Thuận), $\%Pseudorutil = 0$ (99 mẫu /100 mẫu nghiên cứu đều cho giá trị $\%Pseudorutil=0$). Sau đó thống kê hàm lượng $Zr(Hf)O_2$, TiO_2 từ kết quả XRF của từng mẫu zircon sand tương ứng. Lấy giá trị $Zr(Hf)O_2$ chia cho giá trị hàm lượng zircon ta được giá trị α , và lấy giá trị

TiO_2 XRF chia cho giá trị Total TiO_2 XRD, ta được hệ số chuyển đổi β của từng sản phẩm zircon sand.

Lấy trung bình hệ số chuyển đổi của 34 mẫu zircon sand Z1 (tính cả B1Z, loại đi hệ số chuyển đổi trong các trường hợp của mẫu Z2, Z3, Z4, Z5H, B2Z) (từ trên xuống dưới trong bảng 1), tính ra được hệ số chuyển đổi hàm lượng $Zr(Hf)O_2$ và TiO_2 như sau: $\alpha = 0,6878$ và $\beta = 0,104701$. Đây là hai hệ số chuyển đổi giúp chúng ta thu được độ đúng của việc chuyển đổi XRD sang XRF cao nhất, và kết quả đáng tin cậy.

3.2. Xây dựng quy trình chuyển đổi giá trị ZrO_2 , TiO_2 từ XRD sang XRF

Quy trình chuyển đổi như sau:

Bước 1. Phân tích sản phẩm zircon sand bằng máy XRD.

Bước 2. Trích xuất kết quả XRD và nhập vào bảng Excel như bên dưới. Dùng công cụ Excel trích xuất giá trị TiO_2 chuyển đổi và giá trị ZrO_2 chuyển đổi. Thí dụ: Bảng 2 dưới đây.

No.	Sample code	Lot	Analysis by XRD							Content of Hf(Zr)O ₂ convert	Content of TiO ₂ convert
			Zircon	Ilmenite TiO ₂ -FeO	Pseudorutile 3TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	Rutile TiO ₂	Anatase TiO ₂	Brookite TiO ₂	$\sum TiO_2$ XRD		
1	218 KH Z1		96,25	0,6	0	0,51	0,13	0,32	1,276	66,2007	0,134
2	291 TH Z1	Lô 30	96,27	1,05	0	0,4	0	0,29	1,242	66,2145	0,130

trong đó:

a/ Giá trị $\sum TiO_2 \text{ XRD} = [\%Ilmenite \times 0,5259] + [\%Rutile + \%Anatase + \%Brookite]$.

b/ Hàm lượng $Zr(Hf)O_2$ chuyển đổi = $0,6878 \times \%Zircon \text{ XRD}$ (trong đó 0,6878 là hệ số chuyển đổi quy ước từ mẫu zircon sand Z1 từ

hàm lượng Zircon (XRD) = 94,5% sang $\%ZrO_2 = 65\%$);

c/ Hàm lượng TiO_2 chuyển đổi = $0,104701 \times \sum TiO_2 \text{ XRD} \%$.

Đánh giá mối tương quan giữa giá trị TiO_2 XRF và $\sum TiO_2 \text{ XRD}$ bằng cách xây dựng phương trình $y=ax+b$, thu được các phương

trình tuyến tính như sau: Với phương trình tuyến tính của TiO_2 XRF và $\sum \text{TiO}_2$ XRD: $y=0,7008x - 0,7323$; y là giá trị TiO_2 XRF, x là giá trị $\sum \text{TiO}_2$ XRD, $R^2 = 0,9351$ chứng tỏ 93,51% số mẫu có độ tương quan tuyến tính, 6,49% số mẫu không tuân theo quy luật tương quan. Độ đúng trong trường hợp này bằng 3,51%. Như vậy để tăng độ đúng đến mức an toàn, cần thực hiện bổ sung phương pháp soi kính trong trường hợp hai giá trị TiO_2 XRF và $\sum \text{TiO}_2$ XRD nằm ngoài mối quan hệ tuyến tính.

Qua việc đánh giá mối tương quan giữa hai giá trị TiO_2 XRF và $\sum \text{TiO}_2$ XRD, chúng tôi lựa chọn $\alpha = 0,6878$ và $\beta = 0,104701$ làm hệ số chuyển đổi giá trị Zircon XRD và $\sum \text{TiO}_2$ XRD sang giá trị Zr(Hf)O_2 và TiO_2 XRF, và xây dựng quy trình chuyển đổi như sau (lý do không chọn phương trình tuyến tính vì các kết quả thu được có độ sai lệch lớn và nhiều mẫu không tuân theo quy luật).

Bước 3. Đánh giá kết quả chuyển đổi

Trường hợp 1. Nếu mẫu zircon sand có hàm lượng XRD: Zircon $\geq 94,5\%$ và $\sum \text{TiO}_2$ XRD $\leq 1,433\%$ (tức $\text{ZrO}_2 \geq 65\%$, TiO_2 chuyển đổi $\leq 0,15\%$) chứng tỏ sản phẩm zircon sand đạt chất lượng Z1 với kết quả: Hàm lượng $\text{Zr(Hf)O}_2 = 0,6878 \times \% \text{ Zircon XRD}$; Và Hàm lượng $\text{TiO}_2 = 0,104701 \times \sum \text{TiO}_2 \text{ XRD} \%$;

Trường hợp 2. Nếu mẫu zircon sand có hàm lượng XRD: Zircon $\geq 94,5\%$ và $\sum \text{TiO}_2$ XRD $> 1,433\%$ (tức $\text{ZrO}_2 \geq 65\%$, TiO_2 chuyển đổi $> 0,15\%$) cần thực hiện thêm phương pháp soi kính (phân tích trọng sa). Nếu soi kính đạt hàm lượng TiO_2 thì sản phẩm đạt chất lượng Z1 với kết quả là Hàm lượng $\text{Zr(Hf)O}_2 = 0,6878 \times \% \text{ Zircon XRD}$; Hàm lượng $\text{TiO}_2 = \text{giá trị } \text{TiO}_2 \text{ soi kính}$.

Nếu soi kính không đạt hàm lượng TiO_2 thì sản phẩm không đạt chất lượng Z1 với kết quả như sau: Hàm lượng $\text{Zr(Hf)O}_2 = 0,6878 \times \% \text{ Zircon XRD}$; Hàm lượng $\text{TiO}_2 = 0,104701 \times \sum \text{TiO}_2 \text{ XRD} \%$. Tiến hành đếm số lượng hạt Rutil và Leucoxen có trong 30 mẫu. Giá trị TiO_2 được tính như sau: $\text{TiO}_2 (\%) = (\text{Số hạt Rutil} \times 1 + \text{Số hạt Leucoxen} \times 0,5) \times 100 / 10500$.

Trường hợp 3. Nếu mẫu zircon sand có hàm lượng XRD: Zircon $< 94,5\%$ (tức $\text{ZrO}_2 < 65\%$) thì sản phẩm không đạt chất lượng Z1.

3.3. Đánh giá kết quả sau quá trình chuyển đổi các giá trị từ XRD sang XRF

Lập bảng excel thống kê kết quả đánh giá 100 mẫu sản phẩm zircon sand sau khi tính toán chuyển đổi từ XRD sang XRF và so sánh với kết quả XRF. Từ kết quả 100 mẫu Zircon sand sau khi đánh giá qua bảng excel này, kết luận cụ thể cho từng trường hợp được rút ra như sau:

Trường hợp 1. Ứng với mẫu zircon sand có hàm lượng XRD: Zircon $\geq 94,5\%$ và $\sum \text{TiO}_2$ XRD $\leq 1,433\%$ (tương ứng sản phẩm đạt chất lượng Z1 tức $\text{ZrO}_2 \geq 65\%$, TiO_2 chuyển đổi $\leq 0,15\%$): Có tất cả 42 mẫu trong trường hợp này, trong đó 36 mẫu zircon sand đạt hàm lượng Z1 (khi so sánh với kết quả XRF), 6 mẫu không tuân theo quy luật chuyển đổi tức không đạt hàm lượng Z1. Độ đúng của phương pháp trường hợp này là $36/42 = 85,7\%$.

Tính riêng các sản phẩm Z1 sản xuất lần 1: có tất cả 39 mẫu Z1 (kể cả mẫu trộn) trong đó có 33 mẫu đạt hàm lượng Z1, 6 mẫu không tuân theo quy luật. Độ đúng của phương pháp là $33/39 = 84,6\%$. Độ lệch giữa giá trị TiO_2 chuyển đổi và TiO_2 XRF trong trường hợp này là: 0,038% phù hợp với mức sai số cho phép (mức sai số cho phép trong nghiên cứu chuyển đổi XRD sang XRF cho giá trị TiO_2 là $\pm 0,04\%$, cho giá trị ZrO_2 là $\pm 0,50\%$). Như vậy quy luật chuyển đổi các giá trị thu được từ XRD sang XRF đối với các sản phẩm Z1 sản xuất lần 1 có độ đúng rất cao (84,6%). Đây được xem như phạm vi áp dụng cho phương pháp tính toán chuyển đổi này.

Trường hợp 2: Ứng với mẫu zircon sand có hàm lượng XRD: Zircon $\geq 94,5\%$, $\sum \text{TiO}_2$ XRD $> 1,433\%$ (tương ứng với sản phẩm Z1 chưa đạt hàm lượng TiO_2 : $\text{ZrO}_2 \geq 65\%$, $\text{TiO}_2 > 0,15\%$): Có tất cả 13 mẫu trong trường hợp này và 13 mẫu này cần thực hiện bổ sung phương pháp soi kính để đánh giá chất lượng. Trong đó có 5 mẫu tuân theo quy luật. Độ đúng của phương pháp là $5/13=38,5\%$. Độ lệch giá trị ZrO_2 và TiO_2 chuyển đổi so với kết quả thu

được từ XRF trong trường hợp này lần lượt là: 0,461% và 0,036% nằm trong mức sai số cho phép, nhưng độ đúng không cao (<40%) cho nên nằm ngoài phạm vi áp dụng của phương pháp chuyển đổi. *Như vậy quy luật chuyển đổi giá trị ZrO_2 , TiO_2 từ kết quả XRD sang kết quả XRF đối với các sản phẩm zircon sand có hàm lượng XRD: Zircon $\geq 94,5\%$, $\sum TiO_2$ XRD $> 1,433\%$ có độ đúng không cao (38,5% nằm ngoài phạm vi áp dụng của phương pháp tính toán chuyển đổi này. Và cần thực hiện bổ sung phương pháp soi kính để đánh giá hàm lượng đối với các mẫu ngoài phạm vi áp dụng).*

Trường hợp 3. *Ứng với mẫu zircon sand có hàm lượng Zircon $< 94,5\%$ từ XRD (tương ứng các sản phẩm có hàm lượng $ZrO_2 < 65\%$): Có tất cả 44 mẫu trong trường hợp này, và các mẫu này đều thuộc sản phẩm Z2-Z5. Độ lệch giữa giá trị ZrO_2 chuyển đổi so với giá trị ZrO_2 XRF là 4,4% nằm ngoài mức sai số cho phép. Độ lệch giữa giá trị TiO_2 chuyển đổi và TiO_2 XRF là: 2,04% nằm ngoài mức sai số cho phép. *Như vậy quy luật chuyển đổi giá trị ZrO_2 , TiO_2 từ kết quả XRD sang XRF đối với các sản phẩm zircon sand có hàm lượng Zircon $< 94,5\%$ (XRD) có độ lệch giá trị TiO_2 và ZrO_2 nằm ngoài mức sai số cho phép. Những mẫu zircon sand có hàm lượng Zircon $< 94,5\%$ vì thế, nằm ngoài phạm vi áp dụng của phương pháp chuyển đổi XRD sang XRF.**

4. KẾT LUẬN

Phương pháp sử dụng hệ số chuyển đổi giá trị ZrO_2 , TiO_2 từ XRD sang XRF là phương pháp sử dụng thay thế khi máy XRF gặp sự cố hư hỏng.

Với sản phẩm zircon sand có hàm lượng từ XRD: Zircon $\geq 94,5\%$, $\sum TiO_2$ XRD $> 1,433\%$, độ đúng của phương pháp tính toán là 38,5%. Cần thêm phương pháp soi kính để đánh giá chất lượng sản phẩm đối với những mẫu này.

Với sản phẩm zircon sand có hàm lượng XRD: Zircon $< 94,5\%$, mẫu nằm ngoài phạm vi áp dụng của phương pháp tính toán chuyển đổi.

Với sản phẩm zircon sand có hàm lượng từ XRD: Zircon $\geq 94,5\%$, $\sum TiO_2$ XRD $\leq 1,433\%$, độ đúng của phương pháp tính toán chuyển đổi

là 85,7%. Hệ số chuyển đổi giá trị ZrO_2 và TiO_2 từ kết quả XRD sang kết quả XRF là $\alpha=0,6878$ và $\beta=0,104701$.

Công thức tính: $\% \sum TiO_2$ XRD = [% Ilmenite x 0,5259] + [% Rutile+% Anatase+% Brookite].

Hàm lượng Zr(Hf)O₂ chuyển đổi = 0,6878 x % Zircon XRD.

Hàm lượng TiO₂ chuyển đổi = 0,104701 x % $\sum TiO_2$ XRD.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Feasibility study report, 2018. Song Binh supercomputer zircon mill project (Capacity 35,000 tons/year).
- [2] [https://www.eurolab.net/vi/testler/element-analizleri/element-analizleri-zirkonyum-\(zr\)](https://www.eurolab.net/vi/testler/element-analizleri/element-analizleri-zirkonyum-(zr))
- [3] XRF - Epsilon 4 (2018). PANalytical catalog machine.
- [4] XRD Catalog Machine (2020)- Aeris. Overview.
- [5] Regulation 07QyD, (2021). Laboratory (2021). NM.SB. Unifying the production method and coding quality standards for products of Song Binh Super Components Zircon Mill.
- [6] TCCS 06: 2019, (2019). Placer titanium ore. X-ray diffraction (XRD) analysis.
- [7] Kaushik Sanyal, Buddhadev Kanrar, (2020). Direct non-destructive total reflection X-ray fluorescence elemental determinations in zirconium alloy samples. *Journal of Synchrotron Radiation*, **27**, 1253-1261.
- [8] John Sieber, (2021). Quantitative analysis of zirconium alloys using borate fusion and wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Wiley Analytical Science*, **50(3)**, 210-223.
- [9] W.O.Siyanbola, (2005). Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of samples of the Nigerian Zircons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **239(4)**, 426-432.