

NGHIÊN CỨU LÀM SẠCH TẠP CHẤT KIM LOẠI NẶNG ĐỘC HẠI TRONG BỘT KHOÁNG SERICIT SƠN BÌNH

TS. NGUYỄN VĂN HẠNH, KS. NGUYỄN VĂN TRỌNG,
TS. ĐÀO DUY ANH - Viện Khoa học Vật liệu

1. Giới thiệu chung

Sericit là khoáng vật thuộc nhóm alumino silicat dạng vi tinh thể, thuộc họ mica. Công thức hoá học chung: $K_{0.5-1}(Al,Fe,Mg)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, thành phần hoá học của khoáng vật sạch: $SiO_2=43.13\sim49.04\%$, $Al_2O_3=27.93\sim37.44\%$, $K_2O+Na_2O=9\sim11\%$, $H_2O=4.13\sim6.12\%$. Sericit có ánh lụa, ánh kim, các khối sericit sạch có màu xám sáng, phớt hồng, trắng, cỡ hạt phân bố từ mịn đến rất mịn. Tỉ trọng 2,6~2,7 g/cm^3 . Độ cứng: 2~3 (theo Mohr). Tính đàn hồi cao, bề mặt trơn bóng, chống mài mòn tốt. Chịu nhiệt cao, dẫn nhiệt kém, cách điện, cách âm tốt, không thấm nước. Sericit khó bị phá huỷ trong dung dịch kiềm và axít. Có khả năng chống các tia tử ngoại (ultraviolet-UV). Với nhiều đặc tính quý báu trên, sericit được chế biến để làm nguyên liệu trong nhiều lĩnh vực như: công nghiệp cao su, xây dựng,

nhựa, polyme, sơn, phẩm màu, gốm sứ, luyện kim, giấy, sản xuất dầu mỡ bôi trơn, dược và hóa mỹ phẩm [5, 8].

Do có các đặc tính mềm, mượt, không bị mất độ bóng khi hút ẩm và các tính năng chống các tia UV, giữ ẩm, kết dính, độ trong, ánh lấp lánh, độ mịn cho bề mặt da, không độc nên sericit được sử dụng làm phụ gia hoặc các chất phủ, chất độn, chất nền cho các loại son, phấn mắt, phấn màu khô và ướt, các loại kem và xà phòng dưỡng da [6]. Ngoài các chỉ tiêu chính đối với chất lượng bột sericit như SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , pH... vi lượng các kim loại nặng như Pb, Hg, As và Cd cũng được qui định rất nghiêm ngặt. Tiêu chuẩn chất lượng một số loại bột khoáng sericit thương phẩm trên thị trường hiện nay được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1. Tiêu chuẩn một số sản phẩm sericit thương phẩm trên thị trường thế giới

Chỉ tiêu	Đơn vị	Tên sản phẩm bột sericit theo tiêu chuẩn MPSI-code 200 và tiêu chuẩn C.A.S					
		221	279	281	285	287	288
Hàm lượng SiO_2	%	45.5	45.5	57	57	-	-
Al_2O_3	%	36.7	36.7	35	35	-	-
Fe_2O_3	%	1.0	1.0	-	-	-	-
pH		6-8	6-8	6.3	6.3	6.0-7.5	6.0-7.5
Độ ẩm	%	-	-	1.5	1.5	0.1	0.1
Hàm lượng As	ppm	-	-	3	3	3	3
Hàm lượng Pb	ppm	-	-	5	5	10	10
Hàm lượng Hg	ppm	-	-	0.5	0.5	1	1

Hàm lượng các nguyên tố độc hại trong bột sericit được khống chế chặt chẽ là do những ảnh hưởng xấu của chúng tới sức khỏe con người như sau: Pb gây rối loạn quá trình tổng hợp máu dẫn đến làm thiếu máu, tăng huyết áp, phá hủy thận, gây sẩy thai, tổn hại hệ thần kinh, não, ngăn cản sự hình thành và phá hủy tế bào, làm suy giảm trí tuệ, rối loạn kiểm soát hành vi và làm tăng tính bạo lực ở trẻ em. Hg làm tổn thương chức năng của não, hệ thần kinh và hệ gen, gây hiện tượng dị

ứng, bỏng da, đau đầu, sẩy thai ở phụ nữ... As là nguyên tố có độc tính cao, làm giảm khả năng sản sinh tế bào máu, gây tổn thương hệ tuần hoàn, hô hấp, làm biến đổi, phá hủy da, nguy cơ dẫn tới ung thư các bộ phận này rất cao. Vì vậy chúng cần phải loại bỏ tối đa ra khỏi sản phẩm sericit để sử dụng cho hóa mỹ phẩm và dược vì các sản phẩm này được đưa trực tiếp vào cơ thể con người thông qua hệ tiêu hóa hay tiếp xúc qua da và các vùng hở như mắt, mũi [7].

2. Thành phần vật chất bột khoáng sericit Sơn Bình sau tuyển cơ học

Mẫu quặng sericit nguyên khai được lấy tại mỏ sericit Sơn Bình, Hà Tĩnh. Kết quả nghiên cứu thành phần vật chất quặng đầu và các thí nghiệm tuyển khoáng được thực hiện tại Phòng thí nghiệm nghiên cứu Vật liệu khoáng thuộc Viện Khoa học Vật liệu (IMS), Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), và Phòng thí nghiệm hóa thuộc Viện các Khoa học về

Trái đất (IMG), Trường Đại học Tổng hợp Freiburg, CHLB Đức. Công nghệ tuyển gồm 2 công đoạn: Công đoạn 1 bao gồm các khâu: nghiên chọn lọc để giải phóng khoáng sericit ra khỏi các liên kết quặng; phân cấp thủy lực để tách sericit cỡ hạt mịn; phần khoáng sericit cỡ hạt nhỏ được tuyển nổi chọn riêng để loại bỏ các khoáng tạp và thạch anh. Sau công đoạn này, bột khoáng sericit đạt tiêu chuẩn chất lượng nguyên liệu cho sản xuất sơn, vật liệu polyme... (Bảng 2) [3].

Bảng 2. Kết quả phân tích thành phần hóa học bột sericit sau công đoạn tuyển cơ học

Thành phần hóa học	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	K ₂ O
Hàm lượng, %	48.99	35.97	0.18	0.15	0.07	8.34
Thành phần hóa học	Na ₂ O	TiO ₂	Sb	As	Pb	Cd
Hàm lượng, %	1.14	0.38	13.1*	38.3*	50.3*	<2*

Ghi chú: * - Tính theo ppm (đơn vị phần triệu)

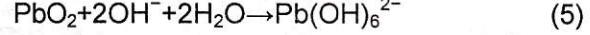
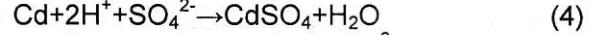
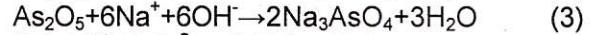
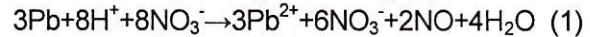
Số liệu trong Bảng 2 cho thấy, bột sericit sau tuyển cơ học còn chứa các nguyên tố kim loại độc hại Pb, Cd, và As với hàm lượng khá cao so với tiêu chuẩn nguyên liệu cho công nghiệp dược phẩm và hóa mỹ phẩm (sericit Sơn Bình có hàm lượng Hg rất thấp), do vậy cần phải xử lý tiếp để loại bỏ các thành phần này. Để loại bỏ các tạp chất gây màu là các khoáng chứa sắt và các tạp chất kim loại độc hại Pb, As và Cd đã tiến hành xử lý bằng phương pháp hóa tuyển.

rẽ như apatit, khoáng chứa sắt và một số khoáng khác mà thành phần của chúng không rõ ràng để xác định chính xác tên khoáng vật- có thể là dạng dung dịch rắn. do vậy có thể loại bỏ chúng ra khỏi bột khoáng.

Ngoài ra, kết quả phân tích cũng cho thấy các khoáng chứa kim loại nặng có kích thước rất mịn (một vài micromet), do đó để tách được các kim loại nặng này ra khỏi sericit thì phương pháp thích hợp nhất là xử lý hòa tách chúng bằng các loại hóa chất thích hợp như axít hay bazơ. Với những hóa chất này, sericit không bị hòa tan trong do đặc tính của khoáng vật trong nhóm alumino silicat.

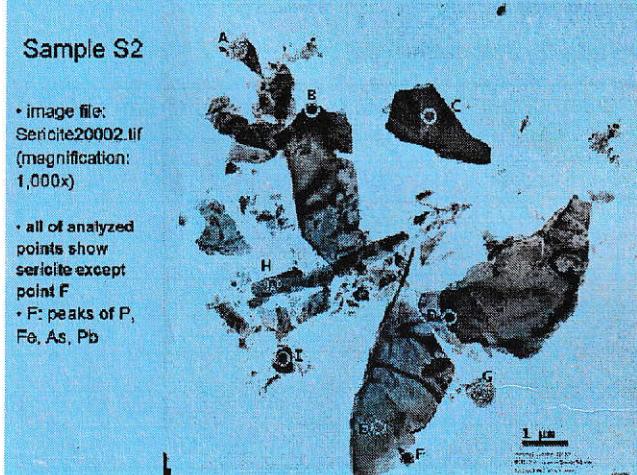
3. Thiết bị và trình tự thí nghiệm

Các phản ứng của Pb, As và Cd với axít và bazơ diễn ra theo các phương trình sau [1,2]:



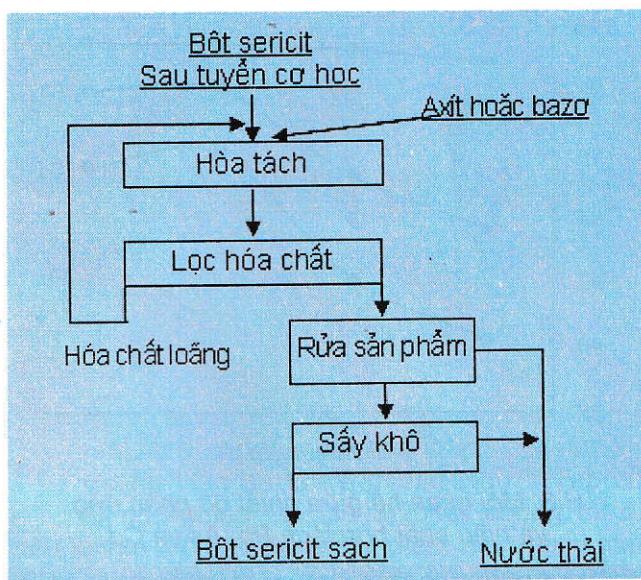
Sơ đồ nguyên lý hòa tách các nguyên tố kim loại nặng ra khỏi bột khoáng sericit được trình bày trong H.2 và hệ thống thiết bị được giới thiệu trong H.3. Theo sơ đồ công nghệ và hệ thống thiết bị, quặng tinh sericit sau tuyển cơ học được cấp vào bình phản ứng (3) theo tỉ lệ đã định với dung dịch hòa tách trong bình.

Quá trình hòa tách được hỗ trợ bởi các thiết bị gia nhiệt (1), ổn định nhiệt (2) và máy khuấy (4). Khi quá trình hòa tách kết thúc, bùn khoáng được lọc tách hóa chất, rửa trung hòa hóa chất rồi sấy thu hồi sản phẩm bột sericit đã loại bỏ các nguyên tố kim loại độc hại. Dung dịch khâu lọc hóa chất có thể được quay vòng, bổ sung thêm hóa chất để sử dụng lại ở khâu hòa tách.

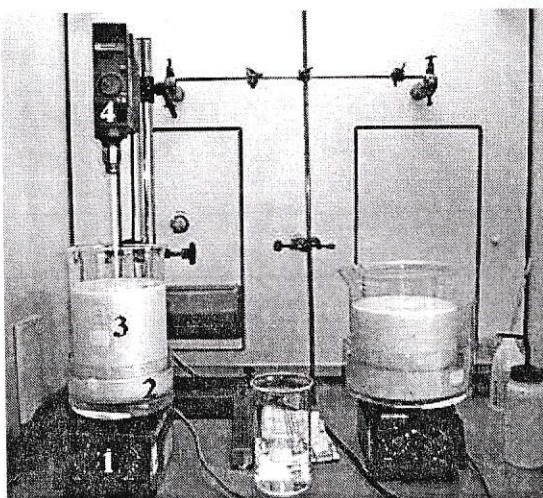


H.1. Ảnh phân tích mẫu sericit vùng Hà Tĩnh trên TEM.

Hình H.1 trình bày một trong những ảnh phân tích mẫu bột sericit trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) có kết nối xử lý dữ liệu trên hệ đo tán xạ (EDX). Kết quả phân tích cho thấy, các kim loại độc hại không nằm trong cấu trúc của sericit. Tại điểm phân tích F đã phát hiện phổ của các nguyên tố: P, As, Pb và Fe. Việc xác định khoáng vật dựa trên thành phần các nguyên tố. Từ kết quả phân tích cho thấy các nguyên tố này nằm trong các khoáng riêng



H.2. Sơ đồ nguyên lý tuyển tách Pb, As và Cd ra khỏi bột khoáng sericit



H.3. Hệ thống thiết bị cho thí nghiệm hòa tách Pb, As và Cd

Hóa chất sử dụng cho quá trình thí nghiệm là axít sulphuric, axít nitric và NaOH khô do CHLB Đức và Trung Quốc sản xuất. Sản phẩm bột sericit sau thí nghiệm được phân tích hóa xác định hàm lượng các nguyên tố kim loại nặng bằng phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử (AAS) và phương pháp cảm ứng Plasma (ICP) tại Viện Môi trường-VAST, Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Địa chất-Bộ Tài Nguyên và Môi trường và IMG. Hiệu quả của quá trình tuyển tách được xác định theo tỉ lệ kim loại nặng bị hòa tách ra khỏi bột khoáng sericit theo công thức sau:

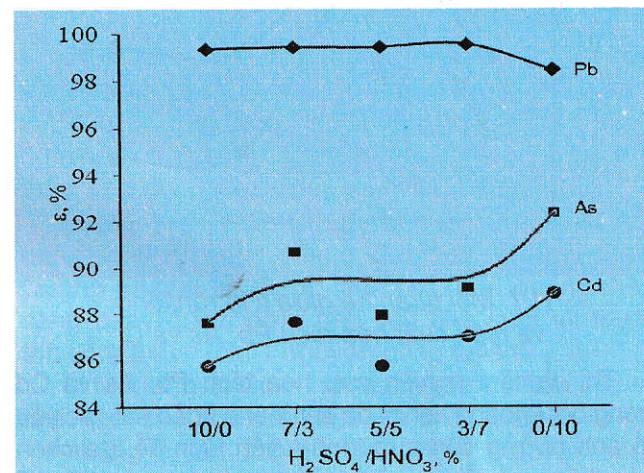
$$\varepsilon = 100 - [(\gamma \times \beta) / \alpha]. \quad (6)$$

Trong đó: ε - Tỉ lệ kim loại nặng bị hòa tách ra khỏi bột khoáng sericit (%); γ - Tỉ lệ thu hoạch bột sericit sau khi hòa tách (%); β - Hàm lượng kim loại nặng còn lại trong bột khoáng sericit (ppm); α - Hàm lượng kim loại

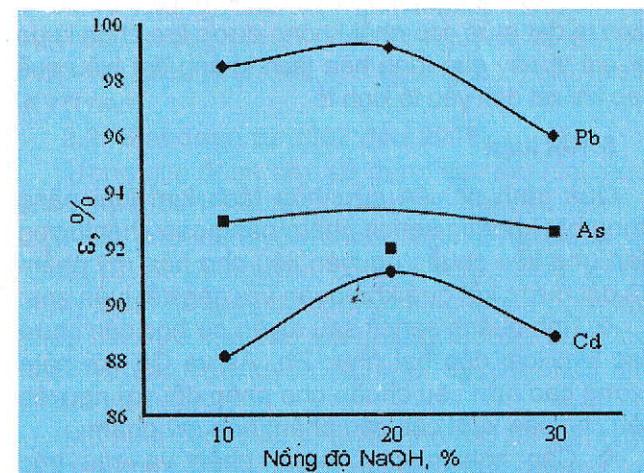
nặng có trong bột sericit trước thí nghiệm hòa tách (ppm).

4. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

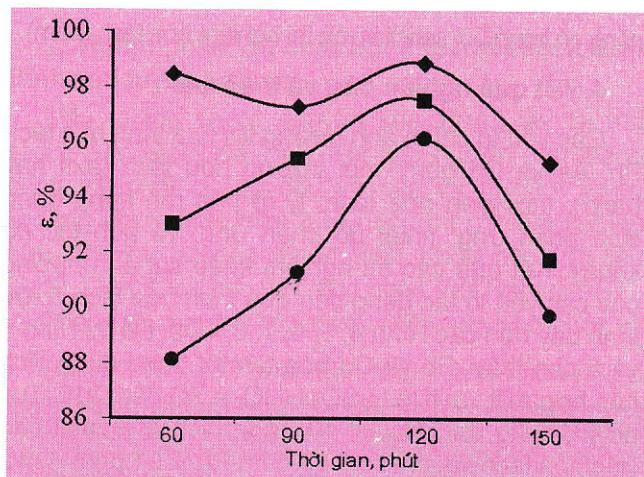
Các yếu tố chính ảnh hưởng tới quá trình hòa tách Pb, As và Cd gồm: môi trường hòa tách (axít hay bazơ); thời gian hòa tách; tỷ lệ pha rắn trong dung dịch phản ứng; nhiệt độ phản ứng; và ảnh tốc độ khuấy. Kết quả các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tác động đến quá trình hòa tách được trình bày trên các Hình 4, 5, 6, 7, 8, và 9. Đồ thị Hình 4 và 5 cho thấy, Pb và Cd hòa tan tốt trong dung dịch hỗn hợp axít với tỉ lệ $H_2SO_4/HNO_3 = 7/3$ đến $0/10$. Tuy nhiên, dung dịch NaOH 10 % là thích hợp nhất cho việc hòa tách với chỉ có 0.83 ppm Pb, 2.94 ppm As và 0.26 ppm Cd còn lại trong sản phẩm sericit. Đồ thị Hình 6, 7, 8 và 9 cũng chỉ ra rằng, thời gian hòa tách 120 phút, tỉ lệ rắn/lỏng 30 %, nhiệt độ phản ứng $40-60^\circ C$ và tốc độ máy khuấy 400 vòng/phút là các điều kiện tối ưu cho phản ứng hòa tách Pb, As và Cd ra khỏi bột khoáng sericit chế biến từ quặng sericit Sơn Bình, Hà Tĩnh.



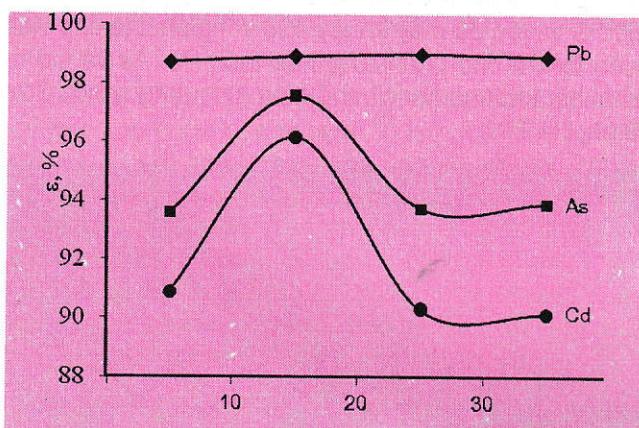
H.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ H_2SO_4/HNO_3 đến hiệu suất hòa tách Pb, As và Cd



H.5. Mối quan hệ giữa nồng độ NaOH và hiệu suất hòa tách Pb, As và Cd



H.6. Mối quan hệ giữa thời gian phản ứng và hiệu suất hòa tách Pb, As và Cd



H.7. Mối quan hệ giữa tỉ lệ rắn/lỏng và hiệu suất hòa tách Pb, As và Cd

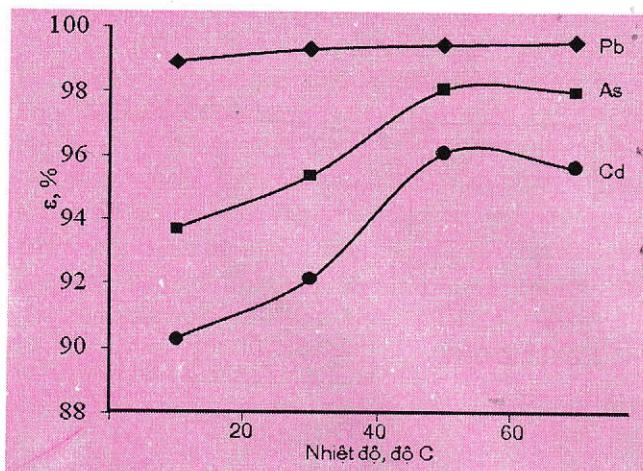
Thí nghiệm nghiên cứu hòa tách Pb, As và Cd trong bột khoáng sericit đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tuyển tách để lựa chọn các thông số tối ưu căn cứ trên cả phương diện kỹ thuật và kinh tế. Do đó, trong một số trường hợp các giá trị khảo sát mà tại đó tỉ lệ các kim loại độc hại bị tách ra đạt mức cao nhất không được lựa chọn là do tại giá trị này quá trình hòa tách không đạt hiệu quả cao khi xét đến yếu tố kinh tế.

5. Kết luận

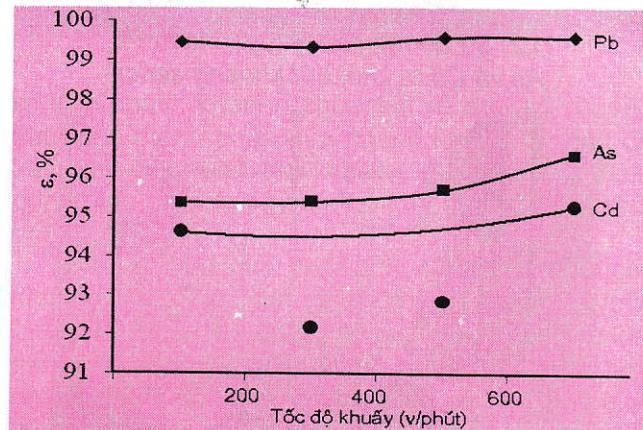
Quá trình nghiên cứu hòa tách kim loại nặng trong bột khoáng sericit nhằm nâng cao chất lượng đáp ứng tiêu chuẩn nguyên liệu cho hóa mỹ phẩm đã đạt được kết quả khả quan với các kết luận sau:

- ❖ Tinh quặng sericit sau tuyển cơ học còn chứa các kim loại độc hại như: Pb, As và Cd với hàm lượng cao hơn tiêu chuẩn cho phép đối với nguyên liệu cho sản xuất các sản phẩm hóa mỹ phẩm.

- ❖ Các nghiên cứu thành phần và cấu trúc khoáng đã xác định khoáng vật chứa các kim loại nặng có kích thước hạt rất mịn và riêng rẽ trong bột



H.8. Mối quan hệ giữa nhiệt độ phản ứng và hiệu suất hòa tách Pb, As và Cd



H.9. Mối quan hệ giữa tốc độ khuấy và hiệu suất hòa tách Pb, As và Cd.

sericit, có thể hòa tách ra khỏi sản phẩm sericit.

- ❖ Các điều kiện và chế độ công nghệ thích hợp cho thấy hòa tách các nguyên tố Pb, As và Cd là môi trường NaOH 10 %, tỉ lệ rắn/lỏng 30 %; nhiệt độ phản ứng 40-60 °C; thời gian phản ứng 120 phút; tốc độ khuấy 400 vòng/phút. Thí nghiệm thực hiện tại các điều kiện này đã tách được hầu hết các thành phần kim loại nặng Pb, As và Cd ra khỏi bột sericit. Sản phẩm sericit sau hòa tách chỉ chứa 0.34 ppm Pb; 1.8 ppm As và 0.16 ppm Cd, đáp ứng được tiêu chuẩn nguyên liệu cho sản xuất hóa mỹ phẩm ($\text{Pb} \leq 10 \text{ ppm}$; $\text{As} \leq 3 \text{ ppm}$). □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Amit A.(2005). Text Book Of Inorganic Chemistry. Discovery Publishing House. pp. 450-452. ISBN 818356013X.
2. Egon W., Nils W., Arnold F. H.(2001). Inorganic chemistry. Academic Press. p. 920. ISBN 0123526515.
3. Nguyễn Văn Hạnh và nnk (2009) Tổng hợp (Xem tiếp trang 41)

thành sản lượng, vận hành mỏ theo qui trình đảm bảo an toàn và hiệu quả. Tuy nhiên trong hoạt động khai thác đá xây dựng ở Tỉnh Bình Dương trong những năm gần đây cho thấy còn một số hạn chế cơ bản sau đây:

- ❖ Một số tổ chức hoạt động khai thác vẫn chưa thực sự khai thác theo thiết kế đã được phê duyệt, nhiều thông số cơ bản của HTKT chưa đảm bảo theo qui định về kỹ thuật an toàn trong khai thác mỏ lộ thiên,

- ❖ Công tác an toàn và vệ sinh lao động chưa được quan tâm thực hiện,

- ❖ Các thiết bị khai thác-vận tải quá cũ làm giảm hiệu quả khai thác, làm suy giảm môi trường sinh thái khu vực.

4. Kết luận và kiến nghị

- ❖ Hoạt động khai thác đá xây dựng trên địa bàn Bình Dương trong những năm gần đây đã góp phần quan trọng vào sự phát triển kinh tế - xã hội như: tăng thu nhập của Tỉnh, đảm bảo đời sống và thu nhập ổn định cho những người thợ mỏ trong vùng, góp phần xây dựng và phát triển

cơ sở hạ tầng (đường, điện, trường học, y tế...) ở tỉnh Bình Dương.

❖ Để khai thác đá xây dựng ở Bình Dương phát triển bền vững (khai thác có hiệu quả, an toàn và bảo vệ môi trường) thì cần phải tăng cường công tác quản lý, giám sát chặt chẽ hơn nữa hoạt động khai thác, đầu tư bổ sung, đổi mới phương tiện và thiết bị khai thác đảm bảo tăng năng suất và giảm thiểu tác động tới môi trường. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Các báo cáo Dự án đầu tư, Thiết kế cơ sở và Báo cáo ĐTM của các mỏ đá xây dựng trên địa bàn tỉnh Bình Dương, 2009.

SUMMARY

This paper presents the natural characteristics, technical problems and orientation of the quarrying activities in building materials in Bình Dương province.

NGHIÊN CỨU LÀM SẠCH...

(Tiếp theo trang 50)

số liệu và các kết quả nghiên cứu thành phần vật chất mẫu, phân tích, đánh giá để định hướng các khâu nghiên cứu thí nghiệm công nghệ tuyển và xử lý quặng. Báo cáo chuyên đề 3, Đề tài “Nghiên cứu công nghệ chế biến khoáng sản sericit và ứng dụng trong lĩnh vực sơn, polymer và hóa mỹ phẩm”. KC.02.24/06-10.

4. Đào Duy Anh, Nguyễn Văn Hạnh và Nguyễn Văn Trọng (2010) Nghiên cứu hóa tuyển làm sạch một số thành phần kim loại nặng như As, Pb, Hg trong bột khoáng sericit. Báo cáo chuyên đề 12, Đề tài “Nghiên cứu công nghệ chế biến khoáng sản sericit và ứng dụng trong lĩnh vực sơn, polymer và hóa mỹ phẩm”. KC.02.24/06-10.

5. Zhang M., Wang L., Hirai S., Redfern S.A.T., Salje E.K.H.(2005). Dehydroxylation and CO₂ incorporation in annealed mica (sericite): An infrared spectroscopic. American Mineralogist: 90: 173-180.

6. <http://www.mineral-makeup-reviews.com>

7. (<http://www.lenntech.com>).

8. (<http://en.wikipedia.org/wiki>).

Người biên tập: Trần Văn Trạch

SUMMARY

Sericite product obtained from mechanical route processing of Sơn Bình mine contains As, Pb and Cd higher than required standard (Pb ≤ 10 ppm; As ≤ 3 ppm, Cd ≤ 1 ppm) for material used in cosmetic manufacture. The new data obtained by processing said sericite product at Institute of Materials Science indicate that As, Pb and Cd were absolutely removed from sericite powder. The final sericite product contains only 0,34 ppm Pb; 1,8 ppm As và 0,16 ppm Cd, meeting the qualities for cosmetic materials.

LỜI CHÍNH - VĨ ĐIỆP

1. Không làm việc thiện thì đạo đức chỉ là tiếng suông. Newton.
2. Cho đến lúc lìa đời mới biết được ai là người hạnh phúc. Aeschylus.
3. Lòng dũng cảm cũng như tình yêu, phải được nuôi dưỡng bằng niềm hy vọng. Napoléon.

VTH. sưu tầm