

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TẨY TRẮNG CAO LẠNH SAU TUYỂN VÙNG MỎ BA BÒ-THANH SƠN-PHÚ THỌ NHẪM ĐẠT ĐỘ TRẮNG $\geq 90\%$

NGUYỄN THỊ MINH GIANG, DƯƠNG MẠNH HÙNG

Viện Khoa học Vật liệu

Email: ntmg1985@gmail.com

Cao lạnh là đá sét sáng màu, có thành phần chủ yếu là kaolinit và một ít các khoáng vật sét: illit, nacrit, dickit,... Cao lạnh là một khoáng chất công nghiệp quan trọng và phổ biến trong nhiều lĩnh vực khác nhau, như: làm nguyên liệu chính trong sản xuất gốm sứ, vật liệu chịu lửa, làm chất độn trong các ngành công nghiệp sản xuất giấy, sơn, phân bón,... Hiện nay, nước ta có một số nhà máy tuyển cao lạnh ở quy mô công nghiệp (một số dây chuyền tuyển tại Phú Thọ như: Công ty TNHH HAT Thanh Sơn; Công ty TNHH IFA Thanh Thủy,...) Sản phẩm của các nhà máy tuyển trên đều đạt chất lượng cho công nghiệp sản xuất gốm sứ. Tuy nhiên, hàm lượng oxyt sắt trong quặng tinh cao lạnh vẫn còn cao, ảnh hưởng nhiều đến chất lượng gốm sứ. Ngoài ra, việc thực hiện tẩy trắng cao lạnh lên độ trắng $\geq 90\%$ sẽ đáp ứng nhu cầu về cao lạnh chất lượng cao trong nước cho một số ngành gốm sứ cao cấp, giấy,... thay thế nguồn nguyên liệu nhập khẩu, đem lại hiệu quả cho nền kinh tế quốc dân.

1. Cao lạnh và các ứng dụng của cao lạnh

Cao lạnh được cấu thành bởi khoáng vật kaolinit và một số ít khoáng vật montmorillonit, thạch anh,... sắp xếp thành tập hợp lỏng lẻo, trong đó kaolinit quyết định kiểu cấu tạo và kiến trúc của cao lạnh. Kaolinit có công thức hóa học $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, với thành phần hóa học lý thuyết gồm $\text{Al}_2\text{O}_3=39,48\%$, $\text{SiO}_2=46,6\%$, $\text{H}_2\text{O}=13,92\%$. Ngoài ra trong thành phần của kaolinit còn chứa thêm Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , BaO ,...

Trong công nghiệp, cao lạnh được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như gốm sứ, vật liệu chịu lửa, chất độn sơn, cao su, giấy, xi măng trắng, vật liệu mài, sản xuất nhôm, phen nhôm, đúc,... Dưới đây là một số lĩnh vực sử dụng chính của cao lạnh và yêu cầu công nghiệp của chúng.

➤ Trong công nghiệp sản xuất gốm sứ: cao lạnh là một trong những phối liệu quan trọng cùng với sét trắng. Với mỗi lĩnh vực sản xuất gốm sứ khác nhau, thì yêu cầu về chất lượng cao lạnh cũng khác nhau, cụ thể: đối với công nghiệp sản xuất sứ, gốm sứ dân dụng, sứ mỹ nghệ, dụng cụ thí nghiệm, sứ cách điện,... đều sử dụng chất liệu chính là cao lạnh; chất liệu kết dính là sét chịu lửa dẻo có màu trắng, chất lượng cao lạnh đòi hỏi rất cao và phải khống chế các oxyt tạo màu Fe_2O_3 và TiO_2 , trong đó hàm lượng Fe_2O_3 không được quá $0,4 \div 1,5\%$, TiO_2 không quá $0,4 \div 1,4\%$, CaO không quá $0,8\%$ và SO_3 không quá $0,4\%$; đối với sản xuất sản phẩm gốm sứ cao cấp đòi hỏi cao lạnh có hàm lượng Fe_2O_3 không được quá $0,16\%$, TiO_2 không quá $0,01\%$, CaO không quá $0,33\%$ và MgO không quá $0,24\%$.

➤ Trong ngành sản xuất vật liệu chịu lửa, cao lạnh chủ yếu được dùng để sản xuất gạch chịu lửa aluminosilicat. Trong ngành luyện kim đen, gạch chịu lửa làm bằng cao lạnh chủ yếu được dùng để lót lò cao, lò luyện gang, lò gió nóng. Có thể nói, ngành sản xuất vật liệu chịu lửa aluminosilicat là một trong những ngành sử dụng nhiều cao lạnh nhất. Để có 1 tấn vật liệu chịu lửa phải cần đến $1,4$ tấn cao lạnh.

➤ Trong ngành sản xuất giấy: cao lạnh làm cho giấy có mặt nhẵn hơn, tăng thêm độ kín, và làm tăng độ ngấm mực in tới mức tốt nhất. Loại giấy thông thường chứa 20% cao lạnh, có loại giấy chứa tới 40% cao lạnh. Thường một tấn giấy tiêu tốn tới $250 \div 300$ kg cao lạnh. Chất lượng cao lạnh dùng làm giấy được xác định bằng màu sắc (độ trắng), độ phân tán và mức độ đồng đều của các nhóm hạt,... Yêu cầu cụ thể về độ trắng của cao lạnh như sau: làm chất độn, độ trắng $76 \div 82\%$; làm chất phủ, độ trắng $81 \div 92\%$.

➤ Trong công nghiệp sản xuất cao su: cao lạnh có tác dụng làm tăng độ rắn, tính đàn hồi, cách điện, độ bền của cao su.

➤ Trong sản xuất da nhân tạo (giả da): cao lanh có tác dụng làm tăng độ bền, độ đàn hồi. Để làm chất độn da nhân tạo, cao lanh qua rây N°15 phải có độ trắng >85 %, hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,75 \%$, $\text{SO}_4^{2-} < 0,4 \%$; độ ẩm <5 %.

➤ Ngoài ra, cao lanh còn được sử dụng trong rất nhiều các ngành công nghiệp khác, ví dụ như trong sản xuất sơn để làm tăng độ sệt và gây mờ lớp sơn; trong sản xuất xà phòng: cao lanh có tác dụng đóng rắn khi sản xuất, hấp thụ dầu mỡ khi sử dụng; trong công nghiệp hóa học: cao lanh được sử dụng để sản xuất sulfat và chlorit nhôm,...

2. Khái quát về tẩy trắng cao lanh

Độ trắng là một trong những tính chất quan trọng trong việc đánh giá chất lượng cao lanh, nhất là trong lĩnh vực sản xuất giấy, sơn và gốm sứ.

Độ trắng của bột khoáng nói chung (bao gồm cả cao lanh) thường được đo bằng cách xác định tỷ lệ phần trăm hệ số phản xạ của bột so với mẫu phản xạ hoàn toàn là BaSO_4 . Máy quang phổ phản xạ sẽ đo lượng ánh sáng phản xạ trên bề mặt của mẫu bột. Ánh sáng sẽ được lọc qua một dải hẹp quang phổ (bước sóng) đã xác định. Tùy thuộc vào màu sắc của mẫu, lượng ánh sáng phản xạ sẽ thay đổi với mỗi bộ lọc khác nhau. Độ trắng của cao lanh phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: kích thước hạt và hàm lượng các khoáng vật gây màu chứa oxit sắt, oxit titan (như: hematit, manhetit, goetit, limonit, ilmenit,...) và các tạp chất hữu cơ, trong đó yếu tố ảnh hưởng nhất là các khoáng vật chứa oxyt sắt và oxyt titan và cần phải được loại bỏ trong quá trình chế biến. Các tạp chất này có thể bám dính trên bề mặt hoặc xâm nhập vào mạng tinh thể alumosilicat. Fe^{2+} linh động trong môi trường axit đến trung tính. Trong khí quyển nó bị oxy hóa tạo thành Fe^{3+} sau đó tạo keo sắt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Keo sắt có thể biến đổi thành khoáng goetit $\text{FeO}(\text{OH})$ hoặc limonit $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Trong tự nhiên, chúng luôn tồn tại đồng thời cả hai dạng Fe^{2+} và Fe^{3+} .

Bảng 1. Thành phần hóa học của mẫu cao lanh sau tuyển vùng mỏ Ba Bò

Thành phần	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	MKN
Hàm lượng (%)	46,20	36,00	0,20	1,26	0,88	0,46	0,54	0,17	0,00	13,28

Bảng 1 cho thấy, quặng cao lanh sau tuyển mỏ Ba Bò có: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36,00 \%$, $\text{SiO}_2 = 46,20 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,26 \%$, $\text{TiO}_2 = 0,20 \%$. Ngoài ra, quặng cao lanh sau tuyển khoáng mỏ Ba Bò có độ trắng tương đối thấp (51,89 %).

Như vậy, dựa vào kết quả thành phần hóa học của mẫu quặng cao lanh sau tuyển khoáng mỏ Ba Bò-Thanh Sơn-Phú Thọ cho thấy, hàm lượng các tạp chất gây màu làm ảnh hưởng đến độ trắng của

Nghiên cứu tẩy trắng cao lanh là nghiên cứu phương pháp dùng một số hoá chất đưa vào dung dịch cao lanh, để lấy ra khỏi cao lanh các chất gây màu mà chủ yếu là lấy sắt và các hợp chất của nó ra khỏi cao lanh khi mà các phương pháp tuyển khoáng thông thường không xử lý được triệt để. Trên cơ sở đó, một số nước trên thế giới đã nghiên cứu khử sắt trong cao lanh. Dưới đây là một số giải pháp hóa học phổ biến đã được sử dụng:

➤ Tẩy trắng sản phẩm bằng khí clo: phương pháp này sử dụng khí clo ở nhiệt độ 800°C đến 900°C , sắt và titan sẽ tác dụng với khí clo. Việc tách sắt và titan của phương pháp này khá hiệu quả đối với tẩy trắng cao lanh và sét. Tuy nhiên áp dụng vào thực tiễn sản xuất gặp nhiều khó khăn vì thiết bị và công nghệ phức tạp, năng suất không cao, chi phí khấu hao thiết bị và môi trường lớn;

➤ Tẩy trắng bằng axit oxalic: sắt bị hòa tan bằng axit oxalic, đã có nhiều công trình nghiên cứu hòa tách sắt trong cao lanh, sét, cát cho biết axit oxalic có vai trò như một chất khử có thể dùng để tẩy trắng;

➤ Tẩy trắng bằng dithionit natri: dựa vào theo tiêu chuẩn thế điện cực, điện thế $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ là +0,771 V thì về mặt lý luận chỉ cần sử dụng một loại hóa chất có điện thế tiêu chuẩn nhỏ hơn +0,771 V là có thể chuyển từ sắt 3 sang sắt 2 để hòa tan. Trên thế giới đã có nhiều nhà máy tuyển cao lanh, sét sử dụng natri dithionit để tẩy trắng quặng, sản phẩm sau tẩy trắng có độ trắng rất cao.

Ngoài ra, còn một số giải pháp hóa học khác ít được sử dụng hơn trong tẩy trắng cao lanh như hòa tách bằng thiore,...

3. Kết quả nghiên cứu công nghệ tẩy trắng cao lanh sau tuyển vùng mỏ Ba Bò-Thanh Sơn-Phú Thọ

3.1. Mẫu nghiên cứu và kết quả nghiên cứu thành phần hóa học

Mẫu nghiên cứu lấy từ nhà máy tuyển Công ty TNHH Khoáng sản và Xây dựng HAT, sau khi gia công trộn đều được phân tích thành phần hóa học.

cao lanh tương đối cao, đặc biệt là Fe_2O_3 (1,26 %) nên cao lanh vùng Ba Bò không có màu trắng mà là màu trắng phớt vàng và vàng nâu.

Quá trình tuyển cơ học như đánh toại, phân cấp, tuyển từ thu được sản phẩm cao lanh có chất lượng tốt sử dụng làm xương cho ngành gốm sứ. Do hàm lượng sắt trong mẫu còn tương đối cao ở dạng màng keo hydroxit sắt (chủ yếu bao gồm

gotit, hydrogotit,...) và các chất gây màu khác mà không thể loại bỏ bằng các quá trình cơ học; vì vậy cần tiến hành xử lý loại bỏ sắt và các tạp chất nâng cao độ trắng sản phẩm nâng cao giá trị sản phẩm.

3.2. Kết quả nghiên cứu công nghệ tẩy trắng cao lanh sau tuyển

Tại đây chỉ nghiên cứu kết hợp hai giải pháp hóa học phổ biến là tẩy trắng cao lanh bằng axit oxalic và natri dithionit trong điều kiện thường. Bên cạnh tác dụng tẩy trắng, axit oxalic còn đóng vai trò làm chất tăng độ ổn định các ion phân tử sắt vì khi axit oxalic kết hợp với các ion phân tử kim loại thường tạo thành các nhóm chức có kết cấu ổn định đồng thời có khả năng hoà tan trong nước, do đó có thể duy trì độ trắng của sản phẩm tốt hơn.

Mẫu nghiên cứu 200 g, tỷ lệ rắn/lỏng là 1/3 được đưa vào máy khuấy. Thay đổi chỉ phí thuộc điều chỉnh môi trường bằng H_2SO_4 . Các chỉ phí khác được giữ nguyên: axit oxalic 2 %, natri dithionit 5 % theo khối lượng quặng, thời gian khuấy tiếp xúc là 2 giờ. Kết quả thí nghiệm xác định pH môi trường tối ưu cho thấy độ trắng cao lanh thay đổi khi thay đổi pH môi trường. Độ trắng cao lanh đạt mức cao ở pH=2÷3 (cao nhất ở pH=2). Thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng, thời gian phản ứng, chỉ phí axit oxalic, natri dithionit xác định các điều kiện tối ưu sau:

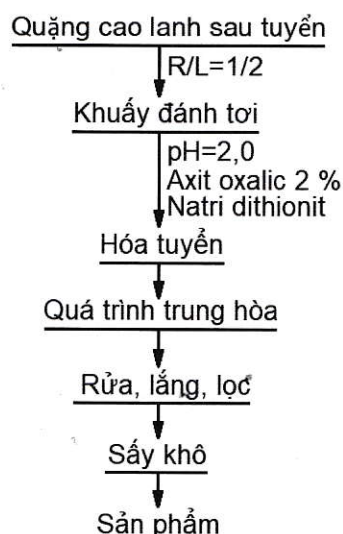
➤ Tỷ lệ rắn/lỏng: từ kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng trong quá trình tẩy trắng cao lanh cho thấy, khi thay đổi tỷ lệ R/L thì độ trắng cũng thay đổi theo. Với tỷ lệ R/L=1/2 thì độ trắng đạt cao nhất là 85,83 %;

➤ Thời gian phản ứng: kết quả thí nghiệm cho thấy, thời gian tối ưu cho quá trình tẩy trắng cao

lanh là 3 h, khi đó độ trắng cao lanh đạt cao nhất lên tới 87,64 %; còn nếu tăng thời gian lên nữa thì độ trắng giảm xuống;

➤ Kết quả ảnh hưởng của chỉ phí axit oxalic đến quá trình tẩy trắng cao lanh: Chọn chỉ phí axit oxalic tối ưu là 2 %, với nồng độ này độ trắng cao lanh đạt đến 87,13 %; khi tăng thêm nồng độ axit oxalic thì độ trắng gần như không thay đổi;

➤ Kết quả ảnh hưởng của chỉ phí natri dithionit đến quá trình tẩy trắng cao lanh: chỉ phí natri dithionit tối ưu cho quá trình tẩy trắng cao lanh là 7 %, ở nồng độ này độ trắng lên đến 90,1 %. Nếu tiếp tục tăng chỉ phí natri dithionit lên cao hơn nữa thì độ trắng thay đổi không đáng kể.



H.1. Sơ đồ tẩy trắng cao lanh sau tuyển khoáng

Bảng 2. Thành phần hóa học của mẫu cao lanh sau tẩy trắng vùng mỏ Ba Bò

Thành phần	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MKN
Hàm lượng (%)	47,86	35,52	0,24	0,51	0,79	0,31	0,59	0,08	0,00	13,21

Kết quả Bảng 2 cho thấy, sau khi tẩy trắng hàm lượng Fe₂O₃ chỉ còn 0,51 % (mẫu đầu là 1,26 %), tức là giảm gần 60 % so với mẫu đầu. Như vậy, hiệu quả của quá trình tẩy trắng cao lanh tương đối cao.

4. Kết luận và kiến nghị

Quặng cao lanh sau tuyển khoáng vùng Ba Bò Thanh Sơn-Phú Thọ có độ trắng tương đối thấp 51,89 %, hàm lượng oxyt sắt Fe₂O₃ tương đối cao 1,26 %. Các oxyt sắt này tồn tại chủ yếu dưới dạng các khoáng vật thuộc nhóm quặng limonit khó loại bỏ bằng các phương pháp tuyển cơ học: đánh tơi, phân cấp, tuyển từ. Đề tài đã xác định sơ đồ công nghệ tẩy trắng quặng cao lanh sau tuyển khoáng thu được quặng tinh cao lanh có độ trắng đạt 90,1 % với hàm lượng Fe₂O₃ tương đối thấp 0,51 %.

Kết quả đã đưa ra điều kiện tối ưu nâng cao độ trắng ở nhiệt độ thường. Vì vậy muốn tăng độ trắng sản phẩm cao lanh có thể tăng nhiệt độ khi tẩy trắng sản phẩm. Nhưng khi sử dụng nhiệt độ thì chỉ phí sản xuất tăng ảnh hưởng đến giá thành sản phẩm. Để xử lý H⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻,... của nước thải từ quá trình tẩy trắng, ta sử dụng vôi [Ca(OH)₂]. Khi sử dụng vôi sẽ xảy ra các phản ứng hóa học tạo kết tủa để làm sạch nước thải.

Kết quả nghiên cứu cho thấy: khả năng tẩy trắng cao lanh sau tuyển trong phòng thí nghiệm là tương đối tốt và hiệu quả. Tuy nhiên, để có thể áp dụng vào sản xuất cần có thêm các nghiên cứu chi tiết ở quy mô lớn hơn để hoàn thiện quá trình tẩy trắng cao lanh đem lại hiệu quả kinh tế cao hơn. □

(Xem tiếp trang 42)

3. Kết luận

➤ Mẫu quặng Apatit loại III vùng Cam Đường Lào Cai tuyển nổi tốt trên thiết bị tuyển nổi cột dạng tấm nghiêng. Kết quả thí nghiệm đã thu được quặng tinh apatit với thực thu, thu hoạch ổn định và chất lượng quặng tinh cao. So với các thiết bị tuyển nổi truyền thống thì thiết bị tuyển nổi cột dạng tấm nghiêng cho quặng tinh sạch hơn, kết quả tốt hơn qua một lần tuyển tinh hàm lượng quặng tinh có thể lên trên 34 %, thu hoạch và thực thu cao trong khi các thiết bị tuyển nổi truyền thống phải cần từ 2 đến 3 khâu tuyển tinh mới lên được hàm lượng 32 %. Khi tuyển nổi mẫu bằng sơ đồ vòng kín với khâu tuyển chính và một khâu tuyển tinh với chế độ như trên ta thu được quặng tinh có thu hoạch, hàm lượng P_2O_5 và thực thu lần lượt là: 32,45 %; 34,08 % và 74,72 %. Quặng tinh thu được đạt chất lượng cao.

➤ Chế độ công nghệ tuyển phù hợp nhất trong khảo sát đối với tuyển nổi cột này là: sơ đồ tuyển nổi với một khâu tuyển chính và một khâu tuyển tinh; nồng độ pha rắn 200 g/L; thời gian tuyển nổi chính min; thời gian tuyển nổi chính 10 min; tốc độ cấp liệu 7 L/min; chiều dày lớp bột 450 mm; chi phí nước rửa bột 1,0 l/min; chi phí NaOH 0,4 kg/T; chi phí thủy tinh lỏng 1,2 kg/T; chi phí thuốc tập hợp MD 0,4 kg/T; chi phí thuốc tạo bọt MIBC 100 g/Tt.

➤ Kết quả phân tích thành phần độ hạt quặng tinh thu được so với quặng tinh thực tế cho thấy hàm lượng P_2O_5 trong quặng tinh apatit thí nghiệm được cải thiện đáng kể ở cấp -0,02 mm. Điều này cho thấy thiết bị tuyển nổi cột dạng tấm nghiêng làm giảm đáng kể ảnh hưởng của hiện tượng nổi cơ học. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.E. Dickinson, K.P. Galvin, Fluidized bed desliming in fine particle flotation - Part I, Chemical Engineering Science 108 2014
2. K.P. Galvin, J.E. Dickinson, Fluidized bed desliming in fine particle flotation - Part II, Chemical Engineering Science 108 2014
3. K.P. Galvin, N.G. Harvey, J.E. Dickinson, Fluidized bed desliming in fine particle flotation - Part III, Mineral Engineering 66-68 2014

Ngày nhận bài: 21/07/2018

Ngày gửi phản biện: 19/11/2018

Ngày nhận phản biện: 24/02/2019

Ngày chấp nhận đăng bài: 10/04/2019

Từ khóa: tuyển nổi; quặng tinh apatit; Cam Đường-Lào Cai; thiết bị tuyển nổi cột dạng tấm nghiêng; chế độ công nghệ tuyển

SUMMARY

This paper presents the test results of apatite ore type 3 samples from Cam Đường area, Lào Cai province by flotation in a laboratory reflux flotation cell. From an apatite-silicate ore sample assayed 14,80 % P_2O_5 , an apatite concentrate of 34,08 % P_2O_5 can be obtained with recovery around of 75 % by a closed flotation circuit with only one cleaner flotation.

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ...

(Tiếp theo trang 45)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Báo cáo "Nghiên cứu công nghệ tẩy trắng cao lanh sau tuyển khoáng vùng mỏ Ba Bò-Thanh Sơn-Phú Thọ." Nguyễn Thị Minh Giang. Lưu trữ Viện Khoa học Vật liệu.
2. Nguyễn Thị Minh (2012), Đặc điểm chất lượng kaolin khu vực Thanh Sơn-Phú Thọ và định hướng sử dụng, LVCH Đại học Mỏ-Địa chất Hà Nội.
3. Nguyễn Duy Pháp (2010), Báo cáo nghiên cứu công nghệ chế biến nguyên liệu khoáng Sericite Đặc Lắc, Viện Công nghệ Xa hiếm.
4. Lê Đỗ Trí, Nguyễn Phương, Nguyễn Trọng Toàn (2008), "Tiềm năng kaolin Việt Nam và định hướng công tác thăm dò, khai thác phục vụ phát triển kinh tế-xã hội", Tạp chí Địa chất, A(307), tr.75 - 81.
5. A J Bloodworth, D E Highley,... (1993), Industrial Minerals Laboratory Manual/Kaolin, British Geological Survey.
6. H.H. Murray (2007), Applied Clay Mineralogy, U.S.A.
7. Peter W. Harben (1995), The Industrial Minerals Handy Book, London.
8. www.usgs.gov.

Ngày nhận bài: 05/05/2018

Ngày gửi phản biện: 16/07/2018

Ngày nhận phản biện: 28/12/2018

Ngày chấp nhận đăng bài: 10/04/2019

Từ khóa: công nghệ tẩy trắng cao lanh; vùng mỏ Ba Bò; độ trắng; nguyên liệu

SUMMARY

The paper presents the research results on sample material composition, offering kaolin bleaching technology in Ba Bò mine to achieve whiteness ≥ 90 % to meet materials used in many industries.