

## NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH XỬ LÝ DIATOMITE LÂM ĐỒNG ĐỂ SẢN XUẤT CHẤT TRỢ LỌC

Trần Doãn Minh Đăng, Mai Thanh Phong

Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 05 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 01 tháng 11 năm 2011)

**TÓM TẮT:** Những năm gần đây ở Việt Nam, khoáng diatomite được quan tâm rất nhiều vì khả năng ứng dụng của nó, đặc biệt trong lĩnh vực sản xuất chất trợ lọc. Trong nghiên cứu này, khoáng diatomite từ mỏ Đại Lào - Bảo Lộc - Lâm Đồng đã được khảo sát và tiền xử lý để sản xuất chất trợ lọc. Các tính chất hóa, lý của khoáng diatomite nguyên liệu và sau xử lý đã được xác định bằng các phương pháp như huỳnh quang tia X (XRF), nhiễu xạ tia X (XRD), phân tích nhiệt vi sai (DTA-TG) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả nghiên cứu cho thấy khoáng diatomite Lâm Đồng có hàm lượng  $\text{SiO}_2$  thấp (52,9%) và hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cao (5,32%). Việc xử lý diatomite bằng một số axit đã được tiến hành với mục đích làm giàu  $\text{SiO}_2$  và loại bỏ các thành phần không cần thiết. Các axit sử dụng trong nghiên cứu này là  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M,  $\text{HCl}$  3.5M và  $\text{HCl}$  5M. Trong đó axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M cho khả năng xử lý tốt nhất. Cụ thể sau khi xử lý trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M, hàm lượng  $\text{SiO}_2$  tăng cao nhất (90,9%) và hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  giảm xuống nhiều nhất (0,53%) so với xử lý bằng các axit khác.

**Từ khóa:** khoáng diatomite, sản xuất chất trợ lọc.

### 1. GIỚI THIỆU

Diatomite còn có tên gọi là Kieselgühr, là một loại đá trầm tích với thành phần gồm các khung xương tảo diatom và có nhiều ứng dụng trong công nghiệp nhờ vào tính xốp cao, bền nhiệt và các đặc tính quý giá khác [1]. Diatomite có màu thay đổi từ trắng xám, vàng đến đỏ tùy thuộc vào thành phần các oxide chứa trong chúng.

Tại Việt Nam, nguồn diatomite có trữ lượng khoảng 165 triệu tấn [2], trong đó mỏ tại thung lũng Đại Lào - Bảo Lộc - Lâm Đồng có trữ lượng được dự báo khoảng 8 triệu tấn. Diatomite Lâm Đồng đã được nghiên cứu để sản xuất vật liệu nhẹ, vật liệu chịu nhiệt và

nhiều nhất là sử dụng làm nguyên liệu để xử lý hồ tôm. Tuy nhiên, chưa có công trình nghiên cứu nào về sản xuất chất trợ lọc từ diatomite Lâm Đồng. Chất trợ lọc từ diatomite chủ yếu được sử dụng trong các ngành công nghiệp nước ép trái cây, dầu ăn, được phẩm và đặc biệt trong công nghiệp bia. Theo phân tích thị trường, chất trợ lọc tiêu thụ hàng năm của các nhà máy bia tại Việt Nam là được nhập khẩu từ các nước khác, chủ yếu là từ Trung Quốc.

Mặc dù vậy, chất lượng khoáng diatomite Lâm Đồng không cao được thể hiện qua việc hàm lượng  $\text{SiO}_2$  thấp, trong khi đó hàm lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cao. Vì vậy, không thể tiến hành sản xuất chất trợ lọc trực tiếp từ diatomite

thô mà cần xử lý làm giàu silica ( $\text{SiO}_2$ ) đồng thời giảm các tạp chất không cần thiết. Vì lý do đó, diatomite từ Lâm Đồng đã được lựa chọn cho nghiên cứu này.

## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU

### 2.1 Nguyên liệu và hóa chất

Nguyên liệu diatomite được lấy tại mỏ Đại Lào - Lâm Đồng ở dạng cục, tảng nhỏ.

Các hóa chất được sử dụng bao gồm:

- HCl (axit clohydric, hóa chất tinh khiết Trung Quốc).

-  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (axit sulfuric, hóa chất tinh khiết Trung Quốc).

### 2.2 Phương pháp nghiên cứu

Việc phân tích đặc tính hóa lý của vật liệu được tiến hành bằng các phương pháp phân tích hóa lý. Thành phần hóa học được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X – SPECTRO XEPOS. Thành phần khoáng, biến thiên khối lượng của mẫu được xác định bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD) – Philips Diffractometer loại bức xạ đơn sắc PW-

1820/00 sử dụng bức xạ  $\text{CuK}\alpha$  và phương pháp phân tích nhiệt vi sai DTA-TG trên máy STA 409 PC – NETZSCH. Hình dạng cũng như bề mặt mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

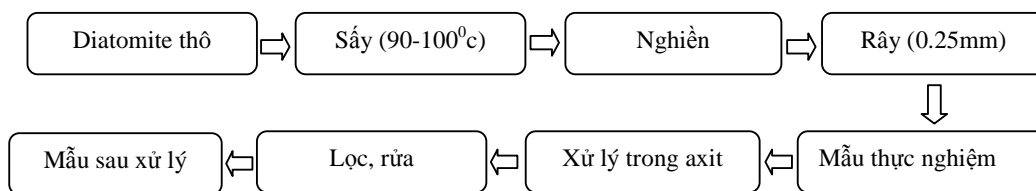
## 3. THỰC NGHIỆM

### 3.1 Chuẩn bị mẫu

Diatomite được lấy từ Lâm Đồng khoảng 500 kg. Sau khi sấy khô, diatomite được nghiền và sàng với kích thước lỗ rây 0,25 mm. Diatomite có kích thước nhỏ hơn 0,25 mm được sử dụng cho thí nghiệm, những hạt lớn hơn 0,25 mm được nghiền lại để tiến hành thực nghiệm.

### 3.2 Thí nghiệm

Quá trình làm giàu  $\text{SiO}_2$  và giảm thành phần tạp chất được tiến hành bằng phương pháp xử lý trong dung dịch axit. Các axit được sử dụng trong quá trình này là HCl 3,5M, HCl 5M và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M. Trong quá trình xử lý, hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt và khuấy trộn với tốc độ 500 vòng/phút, thời gian khảo sát là 6, 12, 24 và 36 giờ. Tiến hành thí nghiệm như sơ đồ hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quy trình xử lý

### 3.2.1 Phương pháp xử lý 1

Cân 10 g diatomite, cho vào bình phản ứng chứa 200 ml dung dịch axit (HCl 3,5M, HCl

5M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M) có hệ thống sinh hàn hồi lưu. Hỗn hợp được gia nhiệt lên  $75^\circ\text{C}$ , đồng thời khuấy liên tục với tốc độ 500 vòng/phút. Thời

gian xử lý lần lượt là 6, 12, 24 và 36 giờ. Sau khoảng thời gian khảo sát, đem rửa axit bằng nước cất ở nhiệt độ phòng và lọc. Thử tính axit trong quá trình rửa/lọc bằng giấy quì và thử bằng dung dịch muối  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  đối với axit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mẫu diatomite trước và sau xử lý được xác định đặc tính hóa, lý.

### 3.2.2 Phương pháp xử lý 2

Tương tự như phương pháp 1, cân 20 g diatomite, cho vào bình phản ứng chứa 200 ml dung dịch axit có hệ thống sinh hàn hồi lưu. Gia nhiệt lên 90-95 °C, đồng thời khuấy liên tục với tốc độ 500 vòng/phút, sau 6 giờ đem

rửa axit bằng nước nóng 80-90 °C và lọc. Thử tính axit trong quá trình rửa/lọc bằng giấy quì và thử bằng dung dịch muối  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  đối với axit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Quá trình này được lặp lại 1, 2, 3, 4, 5 và 6 lần. Mẫu diatomite trước và sau xử lý được xác định đặc tính hóa, lý.

## 4. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

### 4.1 Đặc tính diatomite Lâm Đồng

Thành phần hóa học của diatomite Lâm Đồng được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) và kết quả được trình bày trong Bảng 1.

**Bảng 1.** Thành phần hóa học của diatomite Lâm Đồng

Thành phần hóa học, % kl								
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	MKN
52,9	22,9	5,32	0,43	0,26	0,51	1,25	0,15	18,9

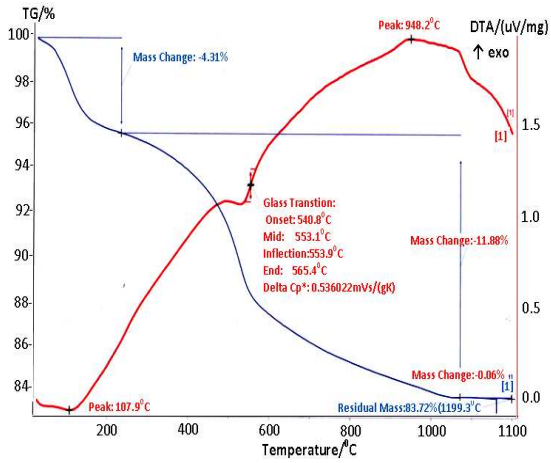
Từ kết quả ở Bảng 1, ta nhận thấy rằng diatomite Lâm Đồng có hàm lượng  $\text{SiO}_2$  thấp và hàm lượng các oxit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cao. Do đó, chất lượng khoáng ở Lâm Đồng ở mức trung bình. Với thành phần hóa học như trên, không thể sử dụng trực tiếp diatomite Lâm Đồng để sản xuất chất trợ lọc. Kết quả này cũng cho thấy hàm lượng mất khi nung (MKN) khá cao (18,9%). Điều này cũng được thể hiện qua phương pháp phân tích DTA-TG (Hình 2).

Theo phổ TG ở Hình 2, khối lượng mất đi của diatomite khi nâng nhiệt độ lên khoảng 1100 °C là 16,2%. Kết quả này gần bằng với khối lượng mất khi nung khi sử dụng phương pháp huỳnh quang tia X. Từ phổ DTA (Hình 2), ta có thể nhận thấy sự mất nước bề mặt qua hiệu ứng thu nhiệt trong giai đoạn gia nhiệt

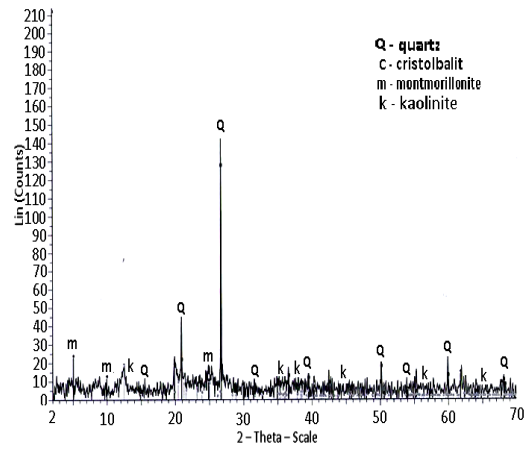
(107,9°C). Sự chuyển tiếp từ pha vô định hình sang tinh thể cũng được nhận thấy qua hiệu ứng tỏa nhiệt nhẹ ở 948,2°C.

Cũng từ phổ TG (Hình 2), ta nhận thấy rằng ở nhiệt độ khoảng 200°C khối lượng diatomite giảm 4,31% do mất lượng nước bề mặt có trong mẫu. Khi tăng nhiệt độ, việc giảm khối lượng tiếp tục xảy ra và đến khoảng 1100 °C, khối lượng giảm thêm 11,9% do sự phân rã montmorillonite và opal-A. Khi nhiệt độ lớn hơn 1100°C thì khối lượng hầu như không thay đổi.

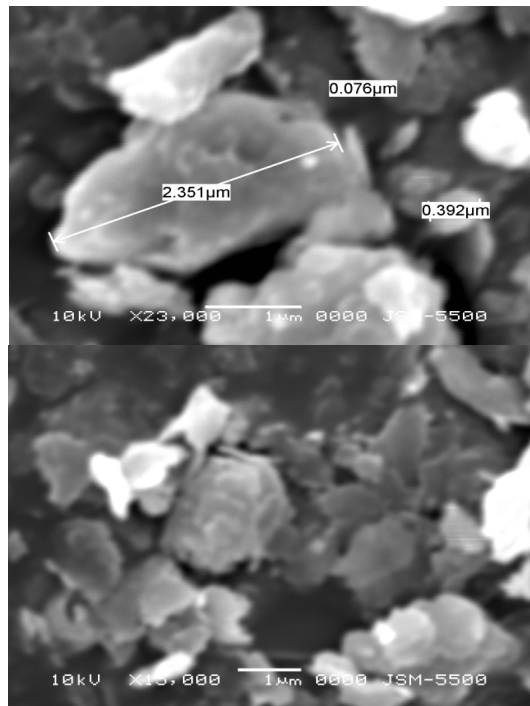
Phổ nhiễu xạ tia X (Hình 3) của diatomite thô cho thấy diatomite chủ yếu bao gồm  $\text{SiO}_2$  vô định hình (quartz), khoáng monmorolite, khoáng kaolinite, một số khoáng và tạp chất khác.



Hình 2. Phổ DTA-TG của diatomite Lâm Đồng



Hình 3. Phổ XRD của diatomite Lâm Đồng



Hình 4. Ảnh SEM của mẫu diatomite thô

Nhìn vào hình SEM, ta có thể nhận thấy hình dạng và kích cỡ các hạt diatomite Lâm Đồng.

Các hạt có nhiều hình dạng như hình bầu dục, đĩa... và các lỗ xốp đều bị bít kín.

## 4.2 Xử lý diatomite bằng axit

### 4.2.1 Phương pháp xử lý 1

Như đã trình bày ở trên, vì thành phần của diatomite Lâm Đồng chưa phù hợp để có thể sản xuất chất trợ lọc nên nó cần được làm giàu SiO<sub>2</sub> và loại bỏ bớt những thành phần không cần thiết. Trong phương pháp này, diatomite thô được xử lý trong axit như đã trình bày ở mục 3.2.1. Thành phần hóa học của mẫu sau khi xử lý được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X và kết quả được trình bày trong Bảng 2.

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, đối với mọi axit khi tăng thời gian xử lý thì hàm lượng SiO<sub>2</sub> càng tăng và các thành phần khác càng giảm. Đối với HCl, khi tăng nồng độ từ 3,5M lên 5M

thì kết quả thu được không khác nhau nhiều. Trong trường hợp này, hàm lượng SiO<sub>2</sub> đạt được cao nhất là 66,3% vào hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thấp nhất là 2,9%. Với chất lượng này, diatomite chưa thể được dùng để sản xuất chất trợ lọc. Đối với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M và thời gian xử lý 36 tiếng, hàm lượng SiO<sub>2</sub> đạt được là 71%, trong khi đó hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> giảm xuống còn 2,03%. Do hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong chất trợ lọc được yêu cầu phải thấp (thường nhỏ hơn 1,5%), nên với phương pháp xử lý này chất lượng diatomite vẫn chưa đảm bảo để đưa vào sản xuất chất trợ lọc.

Từ kết quả này, ta cũng thấy rằng xử lý với axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M cho kết quả tốt hơn so với axit HCl 3,5M và HCl 5M.

**Bảng 2.** Thành phần hóa học của diatomite sau khi xử lý axit HCl 3,5M và HCl 5M ở 75<sup>0</sup>C

Axit	Thành phần hóa học, %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
HCl 3,5M/6h	61,1	17,5	3,50	0,81	0,10	0,93	1,54	1,02
HCl 3,5M/12h	58,3	19,5	3,38	0,91	0,32	0,95	1,75	0,34
HCl 3,5M/24h	62,2	17,3	3,14	1,14	0,30	0,79	1,40	0,30
HCl 3,5M/36h	64,6	14,8	3,03	1,52	0,25	0,78	1,47	0,01
HCl 5M/6h	58,1	18,6	3,50	0,66	0,15	0,79	1,67	0,17
HCl 5M/12h	60,9	17,0	3,31	0,66	0,38	0,79	1,67	0,07
HCl 5M/24h	62,2	16,2	3,15	0,81	0,23	0,85	1,70	0,14
HCl 5M/36h	66,3	13,0	2,90	0,06	0,01	0,56	1,20	0,01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M/6h	61,3	17,3	3,50	0,66	0,07	0,78	1,67	0,17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M/12h	64,5	16,9	2,98	0,04	0,81	0,44	1,44	0,01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M/24h	67,0	16,8	2,89	0,04	0,01	0,74	1,45	0,01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M/36h	71,5	12,2	2,03	0,04	0,01	0,58	1,23	0,01

### 4.2.2 Phương pháp xử lý 2

Trong phương pháp này, diatomite thô được xử lý trong axit như đã trình bày ở mục 3.2.2.

Thành phần hóa học của mẫu sau khi xử lý được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X và kết quả được trình bày trong Bảng 3.

**Bảng 3.** Thành phần hóa học của diatomite sau khi xử lý axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M ở 90-95<sup>0</sup>C

Thành phần (%)	Diatomite thô	Diatomite sau khi xử lý				
		12h	18h	24h	30h	36h
SiO <sub>2</sub>	52,7	79,0	75,3	79,0	81,7	86,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,9	12,1	10,9	7,90	6,70	4,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,32	1,71	1,58	1,10	0,89	0,53
CaO	0,43	0,02	0,01	0,03	0,04	0,02
MgO	0,82	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,93	0,69	0,71	1,09	0,78
K <sub>2</sub> O	1,25	1,41	1,31	1,20	1,12	0,86
TiO <sub>2</sub>	0,85	0,38	0,35	0,32	0,30	0,28

Từ kết quả thu được, ta dễ dàng nhận thấy rằng với sự lặp lại công đoạn xử lý axit một số lần thì chất lượng diatomite được cải thiện rất đáng kể. Như vậy, để đạt được chất lượng nhất định, phương pháp thứ 2 cần thời gian xử lý ngắn hơn rất nhiều. Chẳng hạn, khi ta lặp lại một lần 6 giờ, hàm lượng SiO<sub>2</sub> có thể đạt tới 79%, trong khi đó bằng phương pháp thứ nhất với cùng thời gian xử lý, hàm lượng SiO<sub>2</sub> chỉ có thể đạt 64,5%.

Từ kết quả thực nghiệm, ta cũng thấy rằng khi lặp lại công đoạn xử lý axit từ 4 lần trở lên thì hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> giảm xuống dưới 1,5%. Điều này có thể đảm bảo rằng chất trợ lọc thu được sau công đoạn xử lý nhiệt tiếp theo sẽ nhỏ hơn 1,5%, phù hợp với tiêu chuẩn của chất trợ lọc [3].

## 5. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho ta thấy rằng, diatomite Lâm Đồng hầu hết là màu nâu, có chất lượng trung bình. Hàm lượng SiO<sub>2</sub> thấp, khoảng 52,9%, trong khi đó hàm lượng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lại cao, tương ứng 23,0% và 5,32%.

Điều này chỉ ra rằng, không thể sử dụng trực tiếp diatomite Lâm Đồng để sản xuất chất trợ lọc. Để sản xuất chất trợ lọc, diatomite Lâm Đồng cần phải qua công đoạn xử lý để làm giàu SiO<sub>2</sub> và giảm thiểu một số tạp chất đặc biệt là Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Trong các axit được khảo sát, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M cho hiệu quả xử lý tốt nhất. Xử lý diatomite một lần trong axit HCl 3,5M, HCl 5M và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M ở nhiệt độ 75<sup>0</sup>C đều cho kết quả không tốt. Cụ thể sau 36 giờ xử lý, hàm lượng SiO<sub>2</sub> đạt khoảng 64,6%, 66,1% và 71,5% tương ứng với các axit HCl 3,5M, HCl 5M và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M. Trong khi đó, hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> khoảng 3,03%, 2,9% và 2,03% tương ứng. Để đạt chất lượng diatomite phù hợp yêu cầu sản xuất chất trợ lọc, cần phải tăng thời gian xử lý hoặc lượng axit.

Lặp lại công đoạn xử lý trong axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M từ 4 lần trở lên thì hàm lượng SiO<sub>2</sub> tăng và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> giảm đáng kể. Cụ thể, hàm lượng SiO<sub>2</sub> đạt trên 75% và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dưới 1,5%, phù hợp với tiêu chuẩn của chất trợ lọc.

## STUDY ON TREATMENT OF LAM DONG DIATOMITE FOR FILTER AID MANUFACTURE

Tran Doan Minh Dang, Mai Thanh Phong

University of Technology, VNU-HCM

**ABSTRACT:** Recent years in Vietnam, diatomaceous earth has been attractive to researchers and manufacturers due to its applications, particularly in the field of filter aid manufacture. In this study, diatomite from Dai Lao valley deposit (Bao Loc, Lam Dong province) was selected for investigation of its possible application in preparation of filter aids. For this purpose, diatomite ore was characterized and treated in different acids in order to improve the material characteristics for filter aid manufacture. Chemical and physical properties of the raw and treated diatomite were determined using different instruments such as X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and scanning electron microscopy (SEM). The obtained results showed that Lam Dong diatomite has low  $\text{SiO}_2$  (52.9%) and high  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content (5.32%). In order to enrich  $\text{SiO}_2$  and eliminate unnecessary components, different acids (6M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3.5M  $\text{HCl}$  and 5M  $\text{HCl}$ ) were used. Among acids used, leaching in 6M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gave most favorable results. Particularly, after leaching in 6M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  content increased to 90.9% and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content decreased to 0.53%.

**Key words:**

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Durham, D.L.; *Diatomite in United States minerals resources: U.S. Geological Survey. Professional*; Brobst, D.A., and Pratt, W.P., eds., Paper 820, 1973.
- [2]. Phạm Cẩm Nam, Trần Thanh Tuấn, Lâm Đại Tú, Võ Đình Vũ, Xác định các đặc tính của nguyên liệu Diatomite Phú Yên bằng FT-IR, XRF, XRD kết hợp với phương pháp tính toán lý thuyết, *Tạp chí khoa học và công nghệ, Đại học Đà Nẵng, Số 2(31)*, 2009.
- [3]. S. D. J. Inglethorpe, *Industrial minerals laboratory manual: diatomite*, British Geological Survey, 1993.
- [4]. Guillermo D. Terrazas Calderón, Jorge Ibarra Rodríguez, U. Ortiz-Méndez and Leticia M. Torres-Martínez, Iron Leaching of a Mexican Clay of Industrial Interest by Oxalic Acid, *AZojomo (ISSN 1833-122X) Volume 1*, 2005.
- [5]. Sanja Martinovic, Milica Vlahovic, Tamara Boljanac, Ljubica Pavlovic, Preparation of filter aids based on diatomites, *Int. J. Miner. Process.* 80, 2006.
- [6]. 1993Attorney, Agent, or Firm-Robert M. Krone; Joseph J. Keylley, Method of preparing diatomite for rapid calcinations, *Unites States Patent*, 1982.
- [7]. Wen-Tien Tsai, Chi-Wei Lai, Kuo-Jong Hsien, Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching, *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 2006.