

TẮY TRẮNG CAO LANH BẰNG OXALIC ACID VỚI SỰ HỖ TRỢ CỦA SIÊU ÂM

Đến tòa soạn 09-09-2024

Võ Thị Mỹ Nga¹, Hồ Bảo Trân², Bùi Thị Hòa³, Hoàng Thị Trọng Hòa⁴,
Bùi Xuân Vương^{5,*}

¹Trường Cao đẳng Công thương Miền Trung, 261 Nguyễn Tất Thành,
Thành phố Tuy Hòa, Tỉnh Phú Yên

²Phòng Vật liệu nano và ứng dụng kỹ thuật vật lý, Viện Vật liệu ứng dụng,
1A Thanh Lộc 13, Quận 12, Thành phố Hồ Chí Minh

³Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Điện Lực, 235 Hoàng Quốc Việt,
Quận Bắc Từ Liêm, Thành phố Hà Nội

⁴Trường THCS An Lạc, 4B Phùng Tá Chu, Phường An Lạc A, Quận Bình Tân,
Thành phố Hồ Chí Minh

⁵Khoa Sư phạm Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương,
Phường 2, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh

*E-mail: bxvuong@squ.edu.vn

SUMMARY

BLEACHING KAOLIN BY USING OXALIC ACID WITH THE SUPPORT OF ULTRASOUND

The bleaching process of kaolin mined in Lam Dong province, Vietnam, was carried out by the reaction between kaolin mineral and oxalic acid to remove iron in the raw material with the help of temperature and ultrasound. CIE $L^*a^*b^*$ colorimetric method was used to evaluate the whiteness of kaolin samples before and after treatment. XRF, XRD, FTIR, and SEM analyses were performed to assess the phase composition and structural morphology. The results showed that this process could remove 96.5% of the Fe_2O_3 content in the original kaolin sample and improved the whiteness of the kaolin sample from 63.5% to 96.3% on a scale of 100% being the whitest, bringing the application value of kaolin to manufacture high-end ceramic products. Bleaching kaolin only removed the unwanted component, the iron-containing mineral phase, without affecting the main mineral phases presented in the original kaolin raw material sample.

Keywords: Kaolin, bleaching, oxalic acid, CIE $L^*a^*b^*$, Fe_2O_3 .

1. MỞ ĐẦU

Cao lanh có công thức hóa học là $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, được biết đến với tên khoa học là kaolinite. Cao lanh là một nguyên liệu được sử dụng chủ yếu trong sản xuất giấy, sản xuất gốm sứ, làm chất phụ gia trong sơn và các ứng dụng khác

như làm chất tăng độ rắn cho cao su, làm nguyên liệu tổng hợp chất xúc tác zeolite, hoặc làm chất độn trong sản xuất phân bón [1]. Trong sản xuất giấy, khoáng cao lanh được sử dụng như một loại phụ gia để tăng cường độ bóng, độ sáng, độ mịn, cũng như tăng khả năng tiếp nhận vết mực trên giấy [2-3]. Cao lanh là nguyên liệu không thể

thiếu được dùng để chế tạo đồ gốm. Trong đó, cao lanh có hàm lượng oxide sắt thấp được sử dụng để làm nguyên liệu chế tạo gốm sứ có độ trắng cao [4]. Cao lanh khai thác trong tự nhiên thường tồn tại các oxide sắt dạng Fe_xO_y làm cho màu sắc của cao lanh có các màu như hồng, cam, và màu đỏ của rỉ sét đặc trưng. Ngoài ra, oxide sắt cũng ảnh hưởng tiêu cực đến các tính chất nhiệt và quang học của cao lanh. Như vậy, sự tồn tại của oxide sắt trong cao lanh làm giảm chất lượng và giá trị ứng dụng của nguyên liệu. Để cải thiện những hạn chế của oxide sắt trong vật liệu cao lanh, các phương pháp tẩy trắng đã và đang được áp dụng như phương pháp vật lý, sinh học và hóa học. Việc sử dụng phương pháp vật lý và sinh học trong việc tẩy trắng cao lanh vẫn còn nhiều hạn chế. Phương pháp vật lý khá hiệu quả để loại bỏ tạp chất sắt thô tồn tại tự do nhưng khó loại bỏ tạp chất sắt dạng vi hạt vì chúng gắn kết chặt chẽ trong cấu trúc của nguyên liệu khoáng. Phương pháp sinh học thì quá trình tẩy trắng cần một thời gian dài, mặt bằng thực hiện lớn và khả năng nuôi cấy vi sinh vật khó khăn và đòi hỏi kỹ thuật cao. Do vậy, phương pháp hóa học để tẩy trắng cao lanh được sử dụng nhiều do hiệu quả loại bỏ oxide sắt cao, điều kiện thực hiện đơn giản và có thể triển khai trong sản xuất thực tế. Năm 2006, J.A. González và cộng sự đã tiến hành tẩy trắng cao lanh và đất sét bằng phương pháp chlor hóa [5]. Phương pháp này bao gồm việc nung các viên cao lanh trong dòng khí chlor ở nhiệt độ từ 700 đến 950°C, để loại bỏ sắt và titan bằng cách làm bay hơi các hợp chất chlorrua tương ứng. Quy trình tẩy trắng này cho phép đạt được sự cải thiện lớn về màu sắc của sản phẩm cuối cùng khi nung, đạt được vật liệu gốm có độ trắng cao. Năm 2015, A.A. Baba và các cộng sự đã tiến hành cải thiện độ trắng của quặng cao lanh Egbeda (Nigeria) bằng phương pháp lọc với oxalic acid [6]. Ảnh hưởng của nồng độ acid, nhiệt độ phản ứng và kích

thước hạt đến mức độ hòa tan quặng đã được khảo sát. Thực nghiệm cho thấy độ trắng của quặng tăng lên khi tăng nồng độ acid, tăng nhiệt độ phản ứng và giảm kích thước hạt. Điều kiện lọc tối ưu được xác định là cho mẫu cao lanh phản ứng với $H_2C_2O_4$ 0,5M ở nhiệt độ 85°C trong 120 phút với tốc độ khuấy 100 rpm. Tổng lượng sắt đã bị loại bỏ là 79,9%, qua đó đã cải thiện rõ độ trắng của quặng cao lanh phục vụ cho mục đích công nghiệp. Năm 2016, W. Cao và các cộng sự đã sử dụng thiourea dioxide $(NH_2)_2CS$ làm chất khử để tẩy trắng cao lanh [7]. Kết quả cho thấy hiệu quả tẩy trắng của khoáng cao lanh đạt cao nhất khi liều lượng thiourea dioxide hoạt hóa chiếm 0,5% khối lượng so với khối lượng của mẫu cao lanh ban đầu, chỉ số độ trắng nung của cao lanh tăng từ 82,6% lên 88,7%. Năm 2017, M. Lu và các cộng sự báo cáo một loạt các thí nghiệm được tiến hành để đánh giá khả năng tẩy trắng cao lanh sử dụng thiourea dioxide kết hợp với tác dụng nghiền cơ học [8]. Điều kiện tối ưu để đạt độ trắng tối đa 76,32% được xác định như sau: tốc độ quay của máy nghiền bi 400 vòng/phút; thời gian kích hoạt là 1,5 giờ; liều lượng thiourea dioxide là 0,8% khối lượng của mẫu cao lanh; pH là 8,0; ở nhiệt độ phòng. Sự hỗ trợ của quá trình nghiền dẫn đến khả năng loại bỏ sắt cao hơn khi so sánh với phương pháp tẩy trắng thông thường chỉ sử dụng thiourea dioxide. Năm 2023, B. Taheri báo cáo quy trình lọc kết hợp với kỹ thuật vật lý xử lý nguyên liệu thô để loại bỏ tạp chất sắt khỏi cao lanh bằng oxalic acid [9]. Nguyên liệu thô cao lanh ban đầu được khuấy trộn trước với nước để làm đồng đều mẫu, sau đó rửa mẫu ở áp suất cao trên sàng 600 μm , cuối cùng là xử lý mẫu với oxalic acid. Kết quả cho thấy phương pháp này có thể giảm hàm lượng sắt trong cao lanh xuống dưới 1% để thu được nguyên liệu cao lanh chất lượng cao. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đi xây dựng một quy trình riêng để tẩy trắng vật

liệu cao lanh được khai thác ở Việt Nam. Tác nhân tẩy trắng được lựa chọn là oxalic acid vì đây là acid hữu cơ khá mạnh, thân thiện với môi trường và có khả năng tạo phức với các ion Fe. Kỹ thuật siêu âm được sử dụng trong quy trình xử lý nhằm tăng cường hiệu quả của việc tẩy trắng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Cao lanh được khai thác từ mỏ ở thành phố Bảo Lộc, tỉnh Lâm Đồng. Nguyên liệu khoáng cao lanh được gán mã số FK50 của công ty TNHH khai thác – chế biến khoáng sản KL. Oxalic acid (OA) là sản phẩm của công ty Nông nghiệp hữu cơ Hoàng Tú, có độ tinh khiết 98%.

2.2. Quy trình tẩy trắng cao lanh

Một chuỗi các thí nghiệm tẩy trắng cao lanh được thực hiện bằng cách sử dụng 30 g vật liệu cao lanh cho vào các bình phản ứng, sau đó thêm các khối lượng khác nhau của oxalic acid và thêm nước cho đủ 300 g. Hỗn hợp phản ứng trong các bình erlen được khuấy từ với tốc độ 100 vòng/phút trong 60 phút. Kết thúc thời gian khuấy, hỗn hợp được siêu âm trong 30 phút, sau đó cho vào tủ sấy ở 200 °C trong 50 phút. Hỗn hợp thu được sau đó được lọc để tách riêng phần dung dịch và phần vật liệu cao lanh, sau đó đem phần vật liệu sấy khô để đánh giá các tính chất lý hóa. Các mẫu được ký hiệu M0, M1, M2, M3, M4, M5 với lượng oxalic acid sử dụng lần lượt là 0, 1, 3, 5, 7, và 10 gam.

2.3. Phương pháp đánh giá vật liệu

Vật liệu cao lanh trước và sau khi xử lý với oxalic acid được đánh giá bằng một số phương pháp phân tích lý hóa. Độ trắng của mẫu cao lanh được quan sát và đánh giá bằng phương pháp so màu CIE $L^*a^*b^*$. Phổ huỳnh quang tia X (X-ray Fluorescence – XRF) được sử dụng để phân tích định lượng thành phần nguyên tố trong mẫu vật liệu cao lanh trước và sau

khí xử lý với oxalic acid. Phương pháp nhiễu xạ tia X (X – ray diffraction – XRD) dùng để phân tích thành phần các pha khoáng tồn tại trong mẫu nguyên liệu. Hình thái bề mặt mẫu cao lanh được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscope – SEM)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích màu CIE $L^*a^*b^*$

Các thông số màu trong hệ CIE $L^*a^*b^*$ được trình bày trong Bảng 1. Đối với mẫu M0, giá trị của các thông số màu đỏ ($a^* = 15,3$) và thông số màu vàng ($b^* = 20,5$) là cao nhất; giá trị thông số độ sáng ($L^* = 63,5$) thấp nhất, kết quả này phù hợp với màu đỏ nhạt của mẫu M0 như mắt thường quan sát. Sau khi xử lý với OA, các mẫu cao lanh từ M1 đến M5 có giá trị L^* tăng lên đáng kể so với mẫu 0, các giá trị a^* và b^* giảm dần theo từng mẫu. Như vậy, với cùng một điều kiện phản ứng, khi nồng độ OA tăng dần, giá trị a^* và b^* của các mẫu giảm mạnh tiến về giá trị 0, cho thấy đặc trưng màu đỏ và vàng đã bị loại bỏ dần. Trong khi đó, giá trị L^* tăng dần tiến tới giá trị 100, thể hiện độ sáng của các mẫu xử lý bằng OA tăng dần, làm cho cao lanh chuyển từ màu đỏ nhạt sang màu trắng. Độ trắng của mẫu M4 và M5 gần như tương đương, do vậy điều kiện thực nghiệm ở mẫu M4 là phù hợp để loại bỏ hiệu quả sắt trong khoáng cao lanh. Cụ thể là sử dụng 7g oxalic acid để phản ứng với 30g cao lanh, sau đó khuấy từ hệ phản ứng trong 60 phút, siêu âm trong 30 phút, rồi cho vào lò nung ở 200°C trong 50 phút.

Bảng 1. Các thông số màu sắc trong hệ CIE $L^*a^*b^*$ của các mẫu cao lanh

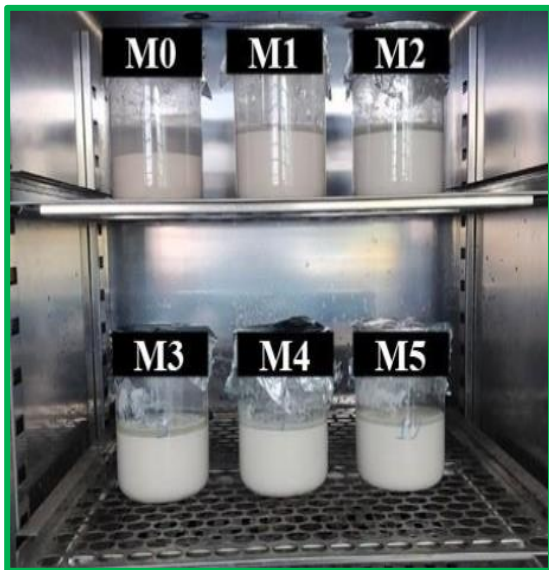
Tên mẫu	L^*	a^*	b^*	ΔE
M0	63,5	15,3	20,5	-
M1	72,6	13,5	17,6	ΔE_{0-1}
M2	76,6	10,3	14,8	ΔE_{0-2}
M3	90,5	2,4	8,6	ΔE_{0-3}
M4	96,2	0,4	6,4	ΔE_{0-4}
M5	96,3	0,2	3,4	ΔE_{0-5}

Độ sai lệch màu ΔE của các mẫu cao lanh so với mẫu 0 được tính theo công thức:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Với: $\Delta L^* = L^*_s - L^*_r$; $\Delta a^* = a^*_s - a^*_r$; $\Delta b^* = b^*_s - b^*_r$; s là mẫu đánh giá, r là mẫu tham chiếu.

Kết quả tính toán cho thấy các giá trị độ sai khác màu đều lớn hơn 5, điều này thể hiện sự khác biệt màu sắc rất lớn giữa các mẫu được xử lý bằng OA so với mẫu M0 (mẫu cao lanh thô). Độ sai khác màu giữa các mẫu từ M1 đến M5 so sánh với mẫu M0 tăng dần; trong đó, độ sai khác màu lớn nhất đối với cặp M5 và M0 là 40,0. Kết quả phân tích hệ màu CIE $L^*a^*b^*$ phù hợp với sự quan sát cảm quan bằng mắt thường như trình bày ở Hình 1. Theo cảm quan, mẫu 0 có màu đỏ nhạt, sau đó mẫu cao lanh bị mất màu dần từ đỏ nhạt ở mẫu M0 và trắng dần đến mẫu M5.



Hình 1. Ảnh các mẫu cao lanh đang sấy khô sau xử lý với oxalic acid

3.2. Phân tích XRF

Tỉ lệ phần trăm khối lượng các oxide của các mẫu cao lanh trước và sau khi tẩy trắng phân tích bằng phương pháp XRF được liệt kê ở Bảng 2.

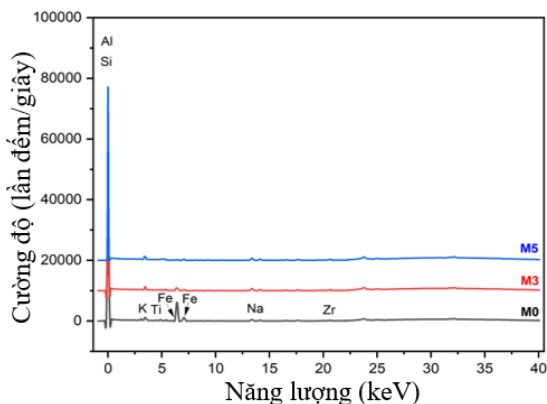
Bảng 2. Phân tích XRF của các mẫu cao lanh khác nhau

Oxide (%)	Mẫu					
	M0	M1	M2	M3	M4	M5
SiO ₂	72,6	75,9	76,7	77,0	77,7	77,7
Al ₂ O ₃	17,9	17,8	18,1	18,6	18,2	18,2
K ₂ O	2,01	2,02	2,03	1,99	2	2,01
TiO ₂	1,3	1,25	0,9	1,01	1,08	1,08
MnO	0,01	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	4,3	2,18	1,4	0,6	0,2	0,15
CoO	0,02	0	0	0	0	0
NiO	0,01	0	0	0	0	0
ZnO	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
SrO	0,17	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
ZrO ₂	0,38	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07
BaO	0,19	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05
Na ₂ O	0,97	0,65	0,64	0,6	0,62	0,62

Các mẫu cao lanh cùng có một đặc điểm chung, là hàm lượng SiO₂ và Al₂O₃ chiếm nhiều nhất, phù hợp với đặc trưng về thành phần chính của khoáng cao lanh như được báo cáo trong các nghiên cứu trước đây [5-6]. Mẫu cao lanh ban đầu (mẫu M0) có hàm lượng Fe₂O₃ là 4,3%, tỷ lệ này lớn hơn nhiều so với các mẫu cao lanh trong các nghiên cứu trước đây [6-7]; điểm đặc biệt của cao lanh trong nghiên cứu này là do chúng có nguồn gốc từ mỏ Bảo Lộc, nơi nổi tiếng có nhiều đất bazan đỏ giàu Fe₂O₃. Khi xử lý với OA, hàm lượng Fe₂O₃ giảm dần từ mẫu M0 (4,3%) đến mẫu M5 (0,15%), thể hiện hiệu quả loại bỏ sắt của qui trình xử lý trong nghiên cứu này. So sánh chi tiết cho thấy hàm lượng Fe₂O₃ giảm mạnh hơn 50% từ mẫu M0 đến mẫu M1, với hiệu suất Fe₂O₃ bị hòa tan của mẫu M1 là 49,3%. Hàm lượng Fe₂O₃ tiếp tục giảm ở M2 với hiệu suất hòa tan là 67,4%, đến M3 với hiệu suất 86,1% và M4 với 95,3% hàm lượng Fe₂O₃ bị hòa tan. Hiệu suất Fe₂O₃ bị hòa tan ở M5 là 96,5%,

lớn hơn chỉ 1,2% so với M4, chứng tỏ khả năng hòa tan của M4 so với M5 là không thay đổi nhiều, hàm lượng Fe_2O_3 hòa tan coi như đạt giá trị bão hòa ở M4. Như vậy, khả năng tẩy trắng cao lanh trong điều kiện thực nghiệm này đạt hiệu quả cao so với nghiên cứu trước đây [6]. Ngoài ra, hàm lượng các oxide chính trong mẫu cao lanh như SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O và TiO_2 không có sự khác biệt nhiều, thể hiện dung dịch OA không có sự tương tác hóa học đối với các oxide trên, mà chỉ chọn lọc để loại bỏ hàm lượng Fe_2O_3 trong mẫu cao lanh. Như vậy, quá trình tẩy trắng loại bỏ sắt bằng OA không có sự thất thoát các oxide đặc trưng của vật liệu cao lanh.

Hình 2 trình bày phổ XRF xác định các nguyên tố kim loại có trong mẫu cao lanh M0, M3, và M5. Kết quả cho thấy sự giảm mạnh các peak đặc trưng cho Fe ở các mẫu cao lanh được xử lý với oxalic acid (mẫu M3, M5) so với mẫu cao lanh ban đầu (mẫu M0), khẳng định hiệu quả của việc loại bỏ sắt trong khoáng cao lanh trong nghiên cứu này.

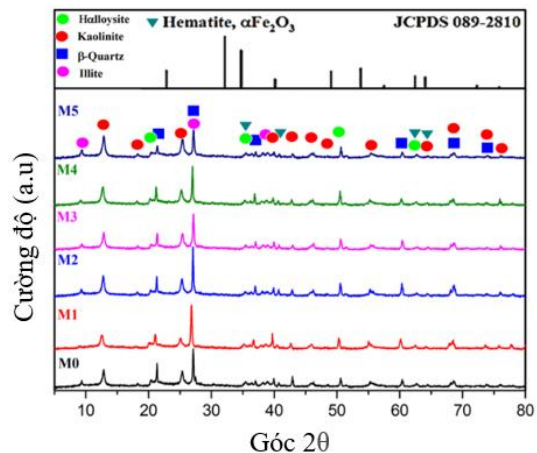


Hình 2. Phổ XRF của các mẫu cao lanh M0, M3, M5

3.3. Phân tích XRD

Hình 3 thể hiện kết quả phân tích thành phần pha tinh thể của các mẫu cao lanh trước và sau khi xử lý với OA. Mẫu cao lanh ban đầu (mẫu M0) thể hiện sự các peak nhiễu xạ đặc trưng của pha kaolinite ở 12,8; 18,3; 39,7; 25,4; 42,9; 46,1; 48,6;

55,3; 64,4°; 68,4; 73,9; và 76,1° (2 θ), điều này được xác định dựa vào các giản đồ XRD trong các nghiên cứu trước đây [7]. Ngoài ra, sự xuất hiện của các khoáng chất khác như halloysite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), β -quartz (SiO_2) và illite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) được xem là các khoáng chất phụ trong mẫu cao lanh [8]. Đặc biệt, khi so sánh giản đồ XRD của mẫu M0 với giản đồ XRD chuẩn của Fe_2O_3 (JCPDS 089-2810), các peak đặc trưng của pha hematite (Fe_2O_3) xuất hiện với cường độ thấp ở 35,4; 40,7; 62,7 và 64,5° (2 θ) [8-9]. Sau khi xử lý cao lanh với OA, peak của pha hematite ở 40,7; 62,7 và 64,5° (2 θ) có xu hướng suy giảm, hiện tượng này là do hematite bị hòa tan bởi OA. Các peak của cao lanh trong tất cả các mẫu không thấy sự khác biệt đáng kể, khẳng định quá trình xử lý sắt bằng OA chỉ loại bỏ tạp chất Fe_2O_3 và không ảnh hưởng đến cấu trúc pha của cao lanh.

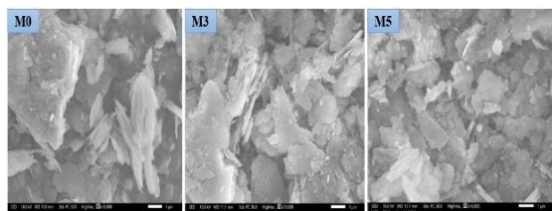


Hình 3. Biểu đồ XRD của các mẫu cao lanh trước và sau xử lý với OA

3.4. Quan sát bằng ảnh SEM

Hình ảnh SEM quan sát các mẫu cao lanh được thể hiện ở Hình 4. Bề mặt của cao lanh ban đầu (mẫu M0) thể hiện sự không đồng đều bao gồm các cụm hạt, thanh với kích thước khác nhau. Các mẫu cao lanh xử lý với OA (mẫu M3, M5) thể hiện sự xáo trộn bề mặt so với mẫu M0 ban đầu; bề mặt của chúng bao gồm các cụm hạt với

các cạnh tròn và nhỏ hơn so với mẫu M0. Kết quả quan sát này thể giải thích vì sự xử lý cao lanh bằng OA kết hợp với siêu âm đã phá vỡ các cụm hạt đất sét lớn và mở rộng khoảng cách giữa chúng.



Hình 4. Ảnh SEM bề mặt các mẫu cao lanh

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã chứng minh khả năng loại bỏ sắt để tẩy trắng cao lanh khai thác ở Lâm Đồng, Việt Nam bằng oxalic acid kết hợp với nhiệt độ và siêu âm. Phương pháp đánh giá so màu CIE L*a*b* cho thấy khả năng cải thiện độ trắng của mẫu cao lanh theo nồng độ của oxalic acid trong cùng điều kiện phản ứng. Độ trắng của mẫu cao lanh sau xử lý có thể đạt tới 96,3% với hiệu quả loại bỏ Fe_2O_3 đạt 96,5%. Các phương pháp phân tích hóa lý như XRF, XRD, và SEM khẳng định thành công việc loại bỏ sắt tồn tại trong pha khoáng hematite, đồng thời việc loại bỏ sắt không ảnh hưởng tới các thành phần khoáng chính của cao lanh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Wilson I, Hart F, (2019). Positive outlook for kaolin in ceramics. *Industrial Minerals*, **1**, 28-32.
- [2] Miranda JCT, Coles CA, (2003). Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, **23**, 133-139.
- [3] Aboudi S, Hanafiah M, Chowdhury AJK, (2017). Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geology Ecology and Landscapes*, **1**, 155-161.
- [4] Liu Q, Spears DA, Zhang P, Xu H, (2001). The origins of kaolinite-rich rocks associated with coal measures in China. *Clay Minerals*, **36**, 389-402.
- [5] González J, Ruiz MDC, (2006). Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium. *Applied Clay Science*, **33**, 219-229.
- [6] Baba AA, Mosobalaje MA, Ibrahim AS, Girigisu S, Eletta OAA, Aluko FI, Adekola FA, (2015). Bleaching of a Nigerian kaolin by oxalic acid leaching. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **50**, 623-630.
- [7] Cao W, Xia G, Lu M, Huang H, Xu Y, (2016). Iron removal from kaolin using binuclear rare earth complex activated thiourea dioxide. *Applied Clay Science*, **126**, 63-67.
- [8] Lu M, Xia G, Zhang X, (2017). Refinement of industrial kaolin by removal of iron-bearing impurities using thiourea dioxide under mechanical activation. *Applied Clay Science*, **141**, 192-197.
- [9] Taheri B, (2023). Iron removal from kaolin by oxalic acid using a novel pre-agitating and high-pressure washing technique. *Clay Minerals*, **58**, 224-23.