

BỘ CÔNG NGHIỆP NẶNG
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP



BÁO CÁO TỔNG KẾT KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU KHOA HỌC
CÔNG NGHỆ NĂM 1991 - 1995 CỦA ĐỀ TÀI :

"NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP THUỐC
TẬP HỢP HỮU CƠ ĐỂ TUYẾN NỔI QUẶNG
APATIT LOẠI 3 LAO CAI"

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CÔNG NGHỆ CẤP NHÀ NƯỚC.
MÃ SỐ : KC - 06 - 01. Chương trình KC - 06

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI

PTS . Trần Hữu Bưu (1991- 1994)
PTS . Vũ Thế Trí (1995)

VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP

VIỆN TRƯỞNG

HÀ NỘI 6 - 1995

2855
1116/96

Cơ quan chủ trì đề tài : Viện Hóa học Công nghiệp - Bộ Công nghiệp nặng

Cơ quan phối hợp : Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Công ty Mỏ - Tổng Công ty phân bón và Hóa chất cơ bản

- Bộ Công nghiệp nặng

Những người tham gia chính trong đề tài :

- | | | |
|---|----------|------------------------------|
| 1. Trần Hữu Bru | PTS CNĐT | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| 2. Vũ Thế Trí | PTS CNĐT | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| 3. Hồ Quý Đạo | GSTS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| 4. Phạm Thúy Hà | KS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| Chủ trì phần nghiên cứu TTH dạng Flotol 7,9 | | |
| 5. Nguyễn Kim Dung | KS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| 6. Lê Thị Hoa | KS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| Chủ trì phần nghiên cứu TTH dạng Amid | | |
| 7. Bùi Đăng Học | KS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| Chủ trì phần nghiên cứu TTH dạng MTK (DPO) | | |
| 8. Lê Văn Hưng | KS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| 9. Nguyễn Hà Việt | KS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| 10. Nguyễn Hoài Văn | KS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| 11. Nguyễn Công Thành | KS | Viện Hóa Học Công nghiệp |
| 12. Nguyễn Bơi | PGS. PTS | Trường Đại học Mỏ - Địa chất |
| Chủ trì phần nghiên cứu tính tập hợp của thuốc tập hợp DPO trên khoáng vật sạch apatit loại 3 | | |
| 13. Nguyễn Thị Quỳnh Anh | KSTK | Trường Đại học Mỏ - Địa chất |
| 14. Ninh Thị Mai | KSTK | Trường Đại học Mỏ - Địa chất |
| 15. Phùng Đức Độ | KSTK | Công ty Mỏ |
| 16. Nguyễn Thị Minh | KSTK | Công ty Mỏ |
| Chủ trì phần nghiên cứu thử tuyển quặng apatit loại 3 bằng thuốc tập hợp DPO | | |
| 17. Nguyễn Thị Dung | KSTK | Công ty Mỏ |
| 18. Đào Văn Mạnh | KSTK | Công ty Mỏ |

Đề tài đã mời các chuyên gia tuyển khoáng tham gia thử nghiệm bán công nghiệp trên pilot tuyển Lao Cai gồm các đồng chí sau:

- | | | |
|---------------------|------|------------------------------|
| 1. Đinh Ngọc Đăng | TS | Viện Mỏ Luyện kim |
| 2. Chu Văn Hoàn | KSTK | Viện Mỏ Luyện kim |
| 3. Nguyễn Văn Chính | KSTK | Trường Đại học Mỏ - Địa chất |

Trong quá trình thử nghiệm bán công nghiệp trên pilot tuyến Lao Cai các đồng chí lãnh đạo ban chuẩn bị sản xuất Nhà máy tuyến đã quan tâm tạo điều kiện cho đề tài thử nghiệm. Các đồng chí CBCNV Pilot tuyến đã tham gia trực tiếp chuẩn bị và vận hành máy móc thiết bị tạo điều kiện cho đề tài thử nghiệm thành công bán công nghiệp.

Đề tài cảm ơn Bộ Công nghiệp nặng, Bộ khoa học Công nghệ và môi trường, Tổng Công ty phân bón và hóa chất cơ bản, Công ty Apatit Việt Nam, Ban chủ nhiệm chương trình KC-06, Viện Hóa học Công nghiệp (Viện chủ quản), Công ty Mỏ, trường Đại học Mỏ - Địa chất, Viện Mỏ - Luyện kim, Ban chuẩn bị sản xuất nhà máy và các đồng chí lãnh đạo xưởng Pilot, phòng chất hoạt động bề mặt và chất màu Viện Hóa Công nghiệp đã quan tâm và tạo điều kiện để đề tài hoàn thành nhiệm vụ nghiên cứu và thử nghiệm bán công nghiệp thành công.

Đề tài cũng cảm ơn PGS. PTS Lê Cảnh Hòa và PTS Phạm Văn Ninh đã giúp đỡ đề tài phân tích đánh giá nguyên liệu, sản phẩm nhanh chóng bằng các phương pháp phổ hồng ngoại, tử ngoại và sắc ký khí.

MỤC LỤC

	Trang
1. Phần mở đầu	5
2. Mục đích đặt vấn đề nghiên cứu.	7
3. Giới thiệu sơ bộ một số loại thuốc tập hợp hữu cơ được sử dụng tuyển nổi Apatit loại 3.	9
4. Cơ chế tác dụng của thuốc tập hợp lên bề mặt hạt khoáng và một số phương hướng nghiên cứu tìm kiếm thuốc tập hợp mới có hiệu lực cao.	13
5. Sự lựa chọn phương hướng nghiên cứu công nghệ chế tạo thuốc tập hợp từ nguồn nguyên liệu sẵn có ở Việt nam.	17
6. Mục tiêu của đề tài.	19
7. Các đơn vị tham gia đề tài và phân công trách nhiệm.	20
8. Kết quả nghiên cứu phòng thí nghiệm điều chế thuốc tập hợp dạng Flotol 7,9.	22
9. Kết quả nghiên cứu phòng thí nghiệm điều chế thuốc tập hợp dạng Amid.	25
10. Nghiên cứu công nghệ tổng hợp thuốc tập hợp dạng MTK (DPO).	28
11. Nghiên cứu tính tập hợp của thuốc tập hợp chế tạo được đối với khoáng vật sạch Apatit loại 3.	50
12. Nghiên cứu thử tuyển quặng Apatit loại 3 trong phòng thí nghiệm.	53
13. Kết quả thử tuyển bán công nghiệp thuốc DPO tuyển nổi quặng Apatit loại 3 trên Pilot tuyển Lao cai.	65
14. Nghiên cứu tính khả thi về khả năng triển khai dự án chế tạo thuốc tập hợp DPO.	75
15. Kết luận.	76
16. Tài liệu tham khảo.	78
17. Phụ lục	82



I. PHÂN MỞ ĐẦU

Sau một thời gian nghiên cứu thăm dò tại Viện Hóa học Công nghiệp để tài nghiên cứu công nghệ chế tạo thuốc tập hợp hữu cơ từ các nguồn nguyên liệu sẵn có để tuyển quặng apatit loại 3 đã được phê duyệt nhằm tìm kiếm giải pháp về công nghệ chế tạo thuốc tập hợp phục vụ cho nhu cầu sản xuất của nhà máy tuyển quặng apatit loại 3 Lao Cai sắp đưa vào hoạt động.

Khi đặt vấn đề nghiên cứu phương hướng của đề tài là di từ nguyên liệu sẵn có trong nước, chọn được công nghệ thích hợp để chế tạo ra thuốc tập hợp có khả năng thay thế cho thuốc tập hợp TJK dự định sử dụng theo thiết kế ban đầu và công nghệ tuyển có khử slam.

Các thuốc tập hợp sau này của Liên Xô đưa sang đã thử trong phòng thí nghiệm và pilot tuyển Lao Cai như MTK, KTM, MDTM cũng nhằm mục đích này.

Song song với quá trình nghiên cứu của đề tài, nhà máy tuyển đã xây dựng xong và chạy thử thuốc của Phần lan mang sang chào hàng, đó là thuốc tập hợp K-100, K-200, K-300. Sử dụng các loại thuốc tập hợp này có sự thay đổi về công nghệ tuyển đó là tuyển nổi không khử slam. Thuốc K-100, K-200, K-300 đã được thử tuyển trong phòng thí nghiệm, trên pilot và hiện nay đang sử dụng ổn định tại nhà máy tuyển.

Do vậy hướng nghiên cứu thuốc tập hợp của đề tài cũng phải thay đổi để phù hợp với công nghệ tuyển hiện tại của nhà máy tuyển - tuyển nổi không khử slam

Trong thời gian nghiên cứu, Viện Hóa học Công nghiệp đã hợp tác nghiên cứu trực tiếp với một số Viện nghiên cứu Cộng hòa Liên bang Nga với sự cấp kinh phí của nhà nước, của Bộ Công nghiệp nặng và phối hợp với các đơn vị nghiên cứu trong nước : Công ty Mỏ, trường Đại học Mỏ - Địa chất và sự quan tâm của Tổng Công ty hóa chất I và Công ty Apatit Lao Cai đã lập được một số thuốc tập hợp trên cơ sở nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước, khả dĩ có thể tuyển quặng apatit loại 3 Lao Cai đầu tiên theo công nghệ khử slam theo thiết kế của Liên Xô sau đó theo công nghệ không khử slam của Phần lan

Cụ thể đề tài đã làm được như sau :

1 - Chế tạo được hệ thống thiết bị để sản xuất thuốc tuyền với công suất 20-30kg nguyên liệu đầu/mẻ, sau đó hoàn thiện thành dây chuyền thử nghiệm năng suất 10 tấn sản phẩm thương phẩm/năm

2 - Xây dựng được quy trình công nghệ ổn định sản xuất, phối chế thuốc thành dạng thương phẩm phục vụ cho nhà máy tuyền quặng apatit loại 3.

3 - Đã sản xuất được 850kg thuốc tập hợp và thử thành công trên pilot của nhà máy tuyền Lao Cai vào cuối năm 1994 theo công nghệ tuyền không khử slam của Phần Lan

Các kết quả đạt được trong nghiên cứu cũng như trong thử nghiệm lớn là cơ sở khoa học tin cậy cho các nhà sản xuất kinh doanh lập dự án góp vốn xây dựng phân xưởng chế tạo thuốc tập hợp từ nguyên liệu sẵn có để phục vụ cho nhà máy tuyền apatit hoạt động lâu dài.

II. MỤC ĐÍCH ĐẶT VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

Nhà máy tuyển quặng apatit loại 3 Lao Cai do Liên Xô giúp ta xây dựng khi đi vào hoạt động chính thức hàng năm cần một lượng lớn thuốc tập hợp hữu cơ. Thuốc tập hợp theo thiết kế dự kiến là TЖK. Do thuốc tập hợp TЖK được sản xuất với số lượng hạn chế nên đến thời điểm đưa nhà máy tuyển apatit Lao Cai đi vào hoạt động cần tiến hành các nghiên cứu bổ sung nhằm tìm ra được loại thuốc tập hợp có tính chất tuyển nổi tương tự như TЖK trong số các sản phẩm được sản xuất với số lượng cần thiết ở Liên Xô hay ở Việt Nam (1). Các thuốc tập hợp thay thế được phải thỏa mãn được yêu cầu thiết kế công nghệ của nhà máy. Từ quặng dầu nguyên khai có hàm lượng 15,8% P_2O_5 với thực thu công nghệ là 63,6% và thực thu hàng hóa là 60% P_2O_5 (2). Do vậy từ những năm 1989 - 1990 giữa viện nghiên cứu Quốc gia các nguyên liệu mỏ hóa chất (GiGKhS)- Liên Xô và Công ty thiết kế mỏ đã có hợp tác nghiên cứu tuyển nổi quặng apatit loại 3 Lao Cai bằng các loại thuốc tập hợp sẵn có ở Liên Xô (cũ) phù hợp với điều kiện công nghệ tuyển nổi quặng apatit loại 3 Lao Cai như : MTK, Flotol 7,9, HЧK, TЖK, MDTM, KMT, MK, AAK (KTM) BЖC, ФP-656, ФP-660. Kết quả thử nghiệm cho thấy các thuốc tập hợp trên đều cho kết quả tuyển nổi đạt các chỉ tiêu công nghệ thiết kế của nhà máy và thay thế được TЖK (3, 4)

Do vậy nghiên cứu xây dựng công nghệ sản xuất thuốc tập hợp hữu cơ từng bước có khả năng thay thế được thuốc nhập ngoại phục vụ cho nhu cầu sản xuất của nhà máy tuyển quặng apatit loại 3 được đặt ra.

Sau một thời gian khảo sát thăm dò tìm kiếm phương hướng về nguyên liệu cũng như công nghệ để có cơ sở đảm bảo thực thi cho sản xuất ở quy mô lớn, đề tài đã được xét duyệt và tiến hành nghiên cứu chính thức tại Viện Hóa công nghiệp trong khuôn khổ đề tài cấp Nhà nước KC-06-01 thuộc chương trình KC-06.

Trước thời điểm đặt vấn đề nghiên cứu chỉ có một số kết quả nghiên cứu sơ bộ về việc sử dụng axit béo hoặc este của axit béo từ các nguồn nguyên liệu dầu thực vật Việt Nam để tuyển nổi quặng apatit loại 3 Lao Cai của tác giả Thái Duy Thẩm cùng các cộng tác viên. Tác giả đã đưa ra kết luận việc sử dụng các loại dầu thực vật sẵn có ở

Việt Nam để tuyển nổi quặng apatit loại 3 thay axit oleic là kém hiệu quả vì chỉ số tiêu hao cao và chỉ có dầu béo hạt màng tang sử dụng để tuyển quặng apatit loại 3 Lao Cai là hiệu quả nhất. Cho đến thời điểm đặt vấn đề nghiên cứu của đề tài, trong nước chưa có cơ sở nào nghiên cứu sản xuất thuốc tập hợp để cung cấp cho nhà máy tuyển nổi Lao Cai tương lai.

Trong thời gian nghiên cứu của đề tài, các thuốc tập hợp mới được đưa vào Việt Nam chào hàng và tuyển thử, làm thay đổi một số chế độ công nghệ tuyển của nhà máy, không theo thiết kế của Liên Xô (cũ), do đó trong quá trình nghiên cứu, đề tài cũng phải thay đổi mục tiêu nghiên cứu cho tiến kịp với công nghệ hiện đại và phù hợp với hoàn cảnh hiện tại của nhà máy tuyển.

III. GIỚI THIỆU SƠ BỘ CÁC THUỐC TẬP HỢP HỮU CƠ ĐƯỢC SỬ DỤNG ĐỂ TUYỂN NỔI QUẶNG APATIT LOẠI 3

1. Axit oleic kỹ thuật

Thuốc tập hợp hữu cơ truyền thống sử dụng để tuyển nổi quặng apatit và photphorit là loại axit oleic kỹ thuật. Trong công nghiệp chúng được sản xuất bằng phương pháp thủy phân dầu mỡ động vật, thực vật. Thành phần axit béo cơ bản : axit oleic $C_{17}H_{33}COOH$, axit palmitic $C_{15}H_{31}COOH$, axit stearic $C_{17}H_{35}COOH$ (chiếm khoảng 92-97%) và các chất không xà phòng hóa (2,5-6,5%). Chỉ số xà phòng hóa và chỉ số axit 175-210, chỉ số iod : 80-105 nhiệt độ đông đặc dao động từ 10-34°C. Axit oleic là loại thuốc tập hợp hiếm và đắt tiền vì nó không những được dùng trong công nghệ tuyển nổi mà còn được dùng trong các lĩnh vực công nghiệp khác. Vì vậy nên người ta đã có nhiều cố gắng tìm kiếm các loại thuốc tập hợp khác có hiệu quả tuyển nổi cao hơn, rẻ tiền hơn để thay thế axit oleic.

2. Dầu tallo (TM), dầu tallo tinh luyện (DTM)

Dầu tallo và dầu tallo tinh luyện là thuốc tập hợp hữu cơ thông dụng trong thực tiễn tuyển nổi quặng apatit tại Liên Xô (cũ). Dầu tallo là sản phẩm phụ của công nghệ sản xuất xenluloza. Nó được điều chế theo công nghệ phân tách xà phòng sunfat bằng axit sunfuric. Dầu tallo tinh luyện được sản xuất bằng cách chưng cất dầu tallo lấy phân đoạn 200-235°C. Thành phần hóa học của dầu chủ yếu là axit béo và axit nhựa (trong TM, tổng hàm lượng axit hữu cơ và các chất trung tính $\geq 90\%$. Trong DTM tổng hàm lượng axit hữu cơ 91-95%, chỉ số axit 150-158, chỉ số xà phòng hóa 160-170).

3. Axit béo kỹ thuật (TЖK)

Nhà máy tuyển apatit Lào-Cai được xây dựng theo công nghệ tuyển khử slam và theo thiết kế TЖK được dùng là thuốc tập hợp.

TЖK là sản phẩm phụ của công nghệ sản xuất axit đa chức. Thành phần hóa học chủ yếu là hỗn hợp axit béo (axit stearic, axit palmitic, axit oleic, axit linoleic, axit oxystearic) và lượng nhỏ các chất không xà phòng hóa.

4. MTK :

MTK là thuốc tập hợp mới của Cộng hòa Liên bang Nga. Nó được sản xuất thử dưới dạng pilot để tuyển nổi quặng apatit loại 3 thay thế

cho các loại thuốc tập hợp truyền thống. Thuốc tập hợp MTK được đưa vào Việt Nam nghiên cứu tuyển thử với quặng apatit loại 3 Lao Cai ở mức độ phòng thí nghiệm cũng như trên pilot tuyển. Đã được đánh giá là loại thuốc tập hợp tốt thay thế TЖK. MTK sử dụng để tuyển nổi quặng apatit, boxit và các loại quặng khoáng không chứa sunfua.

MTK được chế tạo theo công nghệ oxi hóa paraffin lỏng tách bằng phương pháp cacbamid. Thành phần chủ yếu MTK : Dung dịch xà phòng axit béo và các chất phụ gia đặc biệt. Hàm lượng hữu cơ $\geq 40\%$ khối lượng. Chỉ số axit ≥ 102 . Thành phần MTK có thể thay đổi tùy thuộc vào quá trình công nghệ chế tạo chúng để đạt được tính tập hợp và tính chọn lọc cao đối với mỗi loại quặng tuyển.

5. Thuốc tập hợp BЖC (4)

BЖC là thuốc tập hợp từ lâu đã được dùng để tuyển nổi quặng apatit. BЖC đã được đưa để tuyển nổi quặng apatit loại 3 Lao Cai ở mức độ phòng thí nghiệm và cũng được đánh giá là có thể dùng để tuyển nổi quặng apatit loại 3 Lao Cai. BЖC là sản phẩm ôxi hóa trực tiếp hydrocacbon. Thành phần của nó là hỗn hợp các chất hữu cơ chứa ôxi: các rượu béo 44,7-53,6%; axit béo 36-29%. Phần chủ yếu rượu béo là glycol, phần axit là các axit monocarboxylic mạch nhánh BЖC có ưu điểm là ít nhạy cảm với môi trường nước cứng và có tác dụng chọn lọc đối với quặng apatit trong điều kiện có nhiều slam.

6. Thuốc tập hợp MK17-21 (4)

MK17-21 là hỗn hợp axit monocarboxylic có mạch cacbon từ C17-C21, gốc có cấu trúc thẳng và phân nhánh. Chúng được chế tạo bằng cách trực tiếp oxi hóa các izoparaffin bằng ôxi không khí hoặc là được tách từ những phân đoạn axit béo tổng hợp. MK17-21 tương đối trơ với sự thay đổi thành phần ion của bùn quặng tuyển nổi. Trong phòng thí nghiệm, kết quả tuyển quặng apatit loại 3 Lao Cai bằng MK17-21 cho tính quặng đạt các chỉ tiêu công nghệ theo thiết kế nhà máy tuyển. Các nghiên cứu phối hợp MK17-21 với AAK để tuyển quặng apatit loại 3 Lao Cai cho thấy hiệu quả tuyển nổi và tính chọn lọc tăng, tính chất bột được cải thiện nhiều.

7. Thuốc tập hợp AAK

Những năm gần đây N-axylaminaxit được sử dụng rộng rãi để tuyển quặng apatit. AAK được chế tạo qua giai đoạn ngưng tụ muối natri của axit aminohexanic với axit béo bậc cao ở nhiệt độ 160-200°C (5). Sử dụng AAK để tuyển nổi apatit các tác giả (6) đã kết luận : AAK tuyển nổi hữu hiệu