

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG KHỬ TẠP CHẤT TRONG THAN ANTRAXIT QUẢNG NINH

ThS. Nguyễn Ngọc Phú, KS. Nguyễn Thị Bén, KS. Hoàng Thị Thu Hương, KS. Nguyễn Thị Minh Phương, KS. Trần Sơn Long

Trường Đại học Mở - Địa chất

Than là nguồn nhiên liệu hóa thạch quan trọng, tuy nhiên việc sử dụng than chứa nhiều tạp chất khoáng đã gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới môi trường. Sản xuất than sạch chứa rất ít tạp chất khoáng, thậm chí siêu sạch, có thể là giải pháp tương lai để tạo ra nhiên liệu sạch cho các nhà máy nhiệt điện than và các mục đích dân dụng khác.

Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu khử tạp chất trong than antraxit Quảng Ninh của nhóm nghiên cứu thuộc trường Đại học Mở - Địa chất. Kết quả sơ bộ có thể khử tới 56% tạp chất trong than antraxit vùng Vàng Danh và vùng Cẩm Phả bằng hòa tách kết hợp xút và axit. Đã xác định chế độ công nghệ hòa tách hợp lý là cỡ hạt than đem hòa tách - 0,2 mm, nồng độ dung môi hòa tách 7 - 10 %, nhiệt độ hòa tách 80°C và thời gian hòa tách 6 – 8 h. Để có được than antraxit sạch sau hòa tách có độ tro thấp hơn 3% nhất thiết phải sử dụng phương pháp hóa kết hợp với tuyển cơ giới nhằm đảm bảo hiệu quả cao nhất có thể.

1. Giới thiệu

Than là nguồn nhiên liệu hóa thạch quan trọng, sẵn có, rẻ tiền, tuy nhiên việc sử dụng than có độ tro cao đã gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới môi trường, làm cho thế giới có xu hướng quay lưng lại với than. Do vậy sản xuất than sạch chứa rất ít tạp chất khoáng, hướng tới sản xuất than siêu sạch sử dụng cho các mục đích đặc biệt, có thể là phương án tương lai để tạo ra nhiên liệu than sạch cho các nhà máy nhiệt điện than và cho các mục đích dân dụng khác. Khử các tạp chất khoáng trong than, sau đây được gọi tắt là khử tro, đã được nghiên cứu tương đối nhiều trên thế giới, nhưng các nghiên cứu chủ yếu tập trung trên đối tượng than bậc thấp như than nâu và than bán bitum, rất ít đối với than bitum nhưng chưa có nghiên cứu nào thực hiện trên than antraxit. Karen M Steel và John W Patrick (2001, 2002) đã khử tro than chất bậc cao của Vương Quốc Anh có cỡ hạt <500 μm từ độ tro $A_k \sim 7,9\%$ và $S = 2,6\%$ tới độ tro còn 0,6% và $S \sim 1,4\%$. Nabeel A., Khan T. A. và Sharma D. K. (2009) đã hòa tách than bậc thấp bằng xút và axit cho phép khử được 75-80% lượng tạp chất khoáng có trong than. Niken Wijaya, Teck Kwang Choo, Lian Zhang (2008), đã nghiên cứu khả năng chế biến than siêu sạch từ than nâu Victoria ở nhiệt độ thường và đã đạt độ tro $\sim 1,5\%$, trong khi Wijaya và những người khác (2011) nghiên cứu khả năng khử tro than nâu bằng axit yếu như giấm gỗ và axit xitric kết hợp với hỗn hợp axetat amoni và nitric axit để đạt được độ tro 1,6%. Các phương pháp khử tạp chất trong than và hiệu quả công nghệ được Rahman M., Pudasainee D., Gupta R. (2017) đưa ra trong nghiên cứu tổng quan về hóa tuyển than.

Hàng năm Việt Nam khai thác khoảng 45-50 triệu tấn than, chủ yếu là antraxit Quảng Ninh, loại than có độ hóa thạch cao nhất, có nhiệt trị cao nhất, ngoại trừ giá trị thương mại. Than antraxit Quảng Ninh thường thường được tuyển bằng huyền phù hoặc máy lắng ở tỉ trọng phân tuyển từ 1,6 tới 1,9 để có than sạch với độ tro thường >5 % phù hợp với nhu cầu thông thường của thị trường. Một số sản phẩm than sau tuyển

có độ tro lên tới 40% hoặc hơn. Than sạch nhận được từ các quá trình tuyển cơ giới còn chứa rất nhiều thành phần khoáng không cháy làm giảm nhiệt trị của than và gây hại cho môi trường xung quanh do lượng lớn tro đáy lò, bụi và khí thải độc hại. Do đặc điểm thành phần tỉ trọng của than antraxit Quảng Ninh nên tuyển cơ học không cho phép đạt độ tro <3-4% do ở độ tro này của than sạch, than sẽ trở lên cực kỳ khó tuyển và cho tỉ lệ thu hoạch cũng như tỉ lệ thực thu thấp tới mức khó chấp nhận và tạo nhiều sản phẩm trung gian. Để tiếp tục giảm độ tro tới thấp hơn 3% thì nhất thiết phải sử dụng thêm phương pháp hóa tuyển nhằm mục đích hòa tách chọn lọc các khoáng chất vô cơ có trong than.

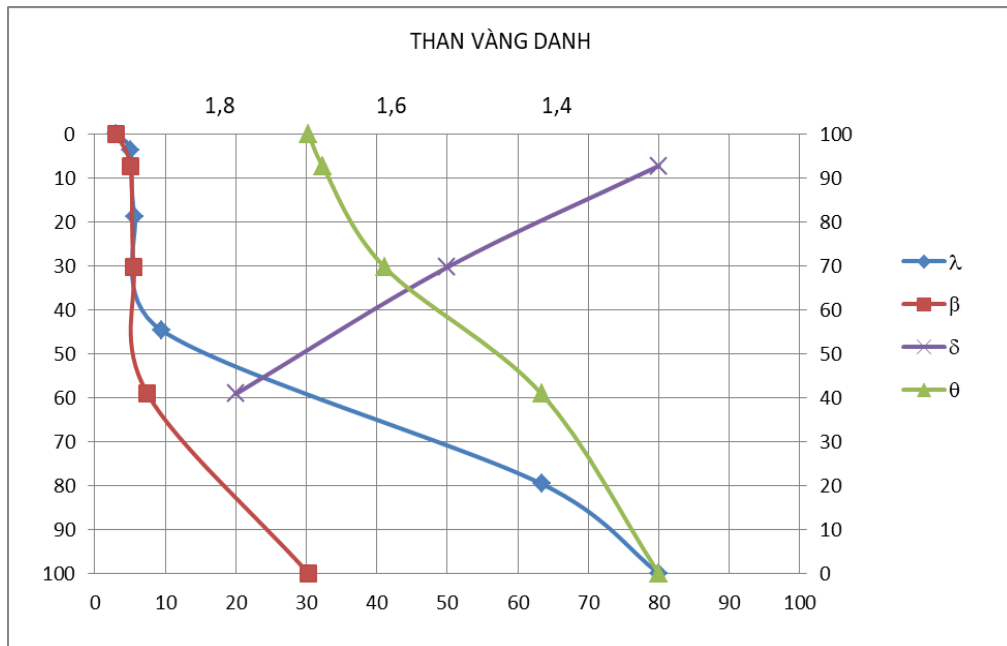
Nghiên cứu khử tro trong than antraxit Quảng Ninh nhằm mục đích xây dựng cơ sở dữ liệu ban đầu phục vụ cho các dự án sản xuất than siêu sạch trong tương lai, loại than có độ tro từ 0,5-1,5% sử dụng cho các ứng dụng đặc biệt như làm chất khử trong luyện kim sạch, sản xuất bùn than nhiều liệu thay thế dầu diesel v.v. Nghiên cứu đầu tiên nhằm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng khử tro trong than và phát hiện các quy luật hòa tách mà chưa đặt mục tiêu giảm độ tro tới mức của than siêu sạch.

1. Mẫu thí nghiệm

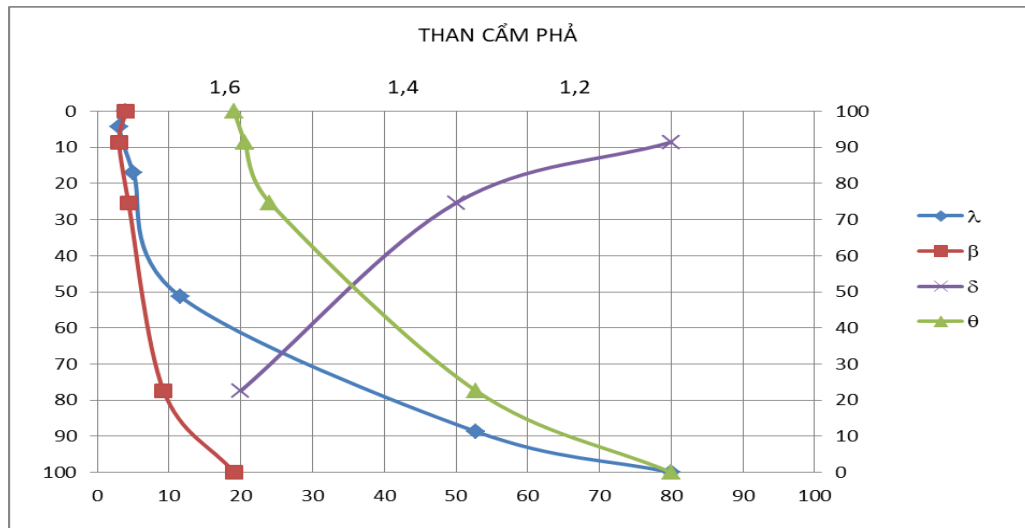
Các mẫu thí nghiệm được lấy từ nguồn mẫu dự trữ của Phòng thí nghiệm Tuyển khoáng, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, đã được thu thập từ trước ở các vùng Vàng Danh và Cẩm Phả, hai vùng than đại diện chính của bể than Quảng Ninh. Hai mẫu than được đập -15 mm rồi đem phân tích thành phần độ hạt, phân tích độ tro các cấp hạt và phân tích chìm nổi để xác định đặc tính của các mẫu than và sử dụng cho thí nghiệm kết hợp tuyển vật lý và tuyển hóa. Kết quả phân tích độ tro nêu trong Bảng 1, phân tích chìm nổi cấp hạt +0,5-15mm của các mẫu than được thể hiện qua đường cong khả tuyển trong hình 1 và 2.

Bảng 1. Phân tích độ tro các mẫu than Vàng Danh và Cẩm Phả

Cấp hạt (mm)	Than Vàng Danh (A,%)	Than Cẩm Phả (A,%)
- 0,5	30,11	24,36
0,5 - 3	30,31	18,18
3 - 6	38,25	14,38
6 - 15	31,05	11,61



Hình 1. Đường cong khả tuyển mẫu than Vàng Danh



Hình 2. Đường cong khả tuyển mẫu than Cẩm Phả

Từ đường cong khả tuyển của các mẫu than có thể thấy tuyển cơ giới chỉ có thể cho than sạch có độ tro khoảng 5% với tỉ lệ thu hoạch khoảng 50% và 40% ở tỉ trọng phân tuyển 1,7 và 1,4 tương ứng với các mẫu than Vàng Danh và Cẩm Phả. Để giảm tiếp độ tro tới mức <1,5-3% bắt buộc phải sử dụng phương pháp tuyển hóa, trong đó hòa tách các tạp chất khoáng bằng xút và axit được coi là phổ biến và có triển vọng hơn cả. Xút và axit sunfuric được lựa chọn trong nghiên cứu này do tính sẵn có, rẻ tiền, hoạt tính mạnh và tương đối an toàn.

2. Kết quả thí nghiệm

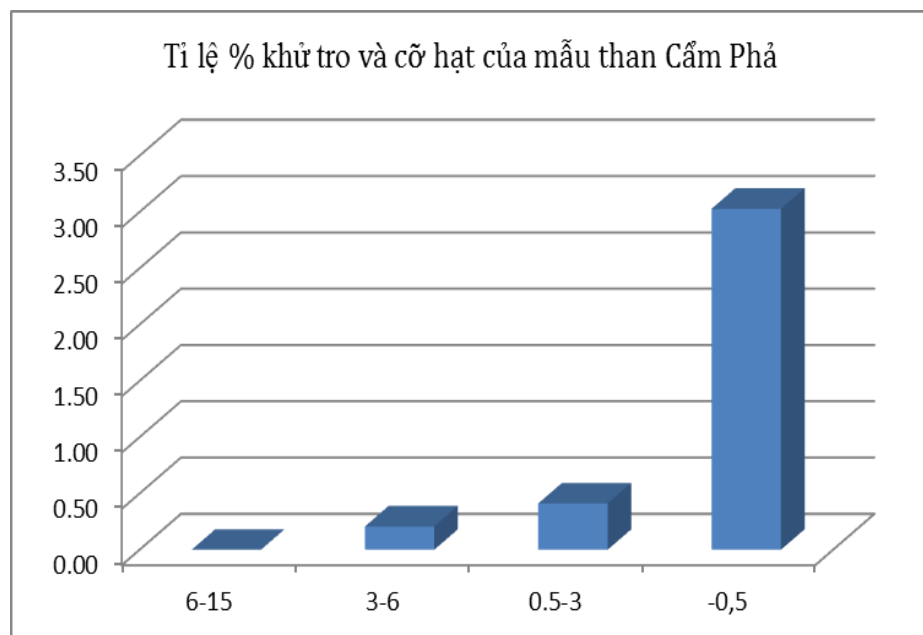
Những thí nghiệm đầu khảo sát ảnh hưởng của cỡ hạt, nồng độ hóa chất, thời gian và nhiệt độ tới hiệu quả khử tro nhằm xác định chế độ công nghệ hợp lý. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của cỡ hạt tới hiệu quả hòa tách hay tỉ lệ khử tro được tiến

hành ở điều kiện nhiệt độ thường, thời gian hòa tách xút 2 giờ và axit 2 giờ, nồng độ xút và nồng độ axit 5%. Kết quả thí nghiệm nêu trong Bảng 2.

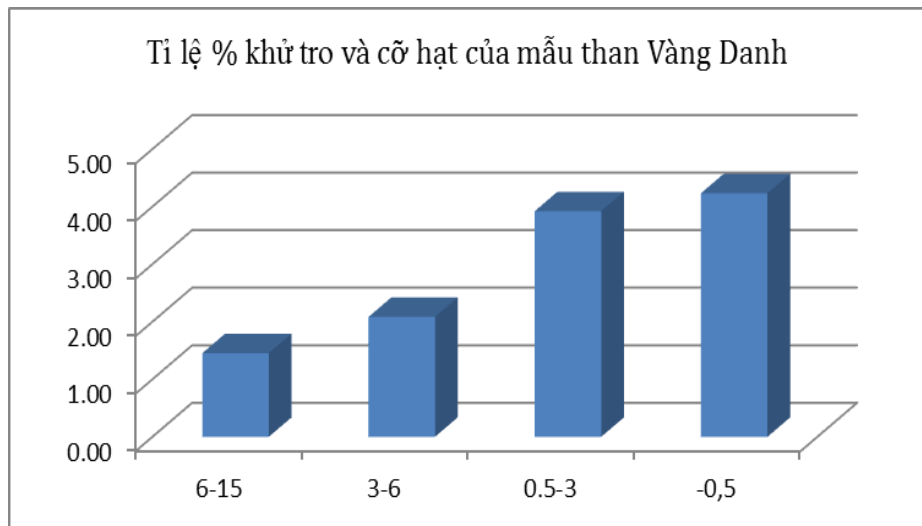
Bảng 2. Kết quả khảo sát hiệu quả khử tro và cỡ hạt than

Mẫu than	Cỡ hạt	Khối lượng đầu(g)	Khối lượng sau hòa tách(g)	Độ tro trước hòa tách (%)	Độ tro sau hòa tách (%)	Tỉ lệ khử tro D_A^*
Than Cẩm Phả	6-15	50	50	11,74	11,74	0,00
	3-6	50	49,2	12,93	11,52	0,21
	0.5-3	30	29,3	17,63	15,67	0,41
	-0,5	20	17,49	24,13	13,25	3,03
Than Vàng Danh	6-15	50	47,1	25,07	20,45	1,45
	3-6	50	46,9	33,61	29,22	2,08
	0.5-3	30	25,7	27,36	15,21	3,92
	-0,5	20	17,17	29,93	18,40	4,23

*Tỉ lệ khử tro D_A được hiểu là tỉ lệ % khối lượng tro khử được so với lượng tro mẫu đầu.



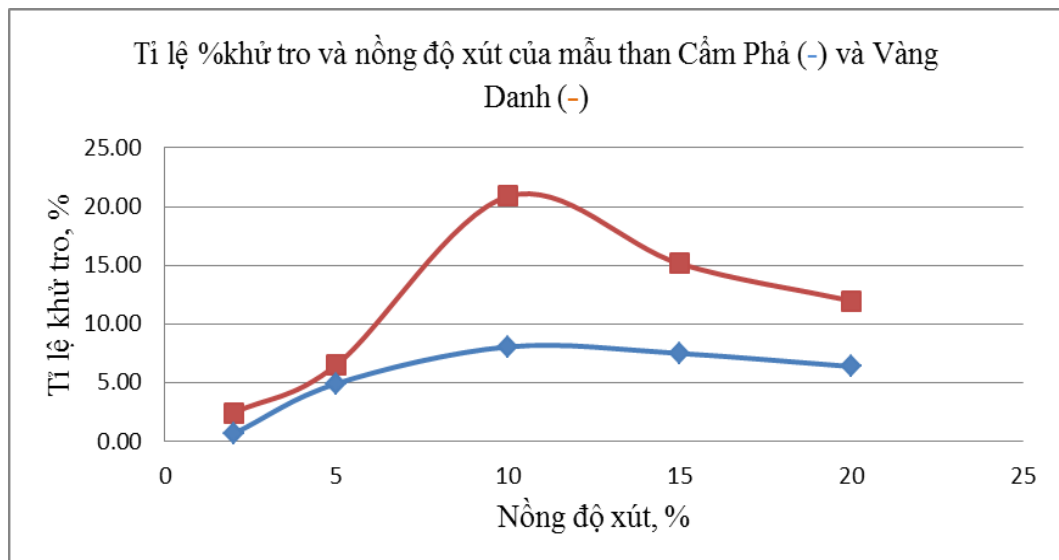
Hình 3. Quan hệ phụ thuộc giữa tỉ lệ khử tro và cỡ hạt của mẫu than Cẩm Phả



Hình 4. Quan hệ phụ thuộc giữa tỉ lệ khử tro và cỡ hạt của mẫu than Vàng Danh

Có thể thấy, hiệu quả khử tro trong than phụ thuộc rất lớn vào cỡ hạt, hạt càng mịn thì tỉ lệ khử tro càng cao, từ đó cho thấy rằng cần thiết phải nghiền mịn antraxit tới cỡ hạt -0,5mm, thậm chí -0,1mm để đạt hiệu quả hòa tách tốt nhất.

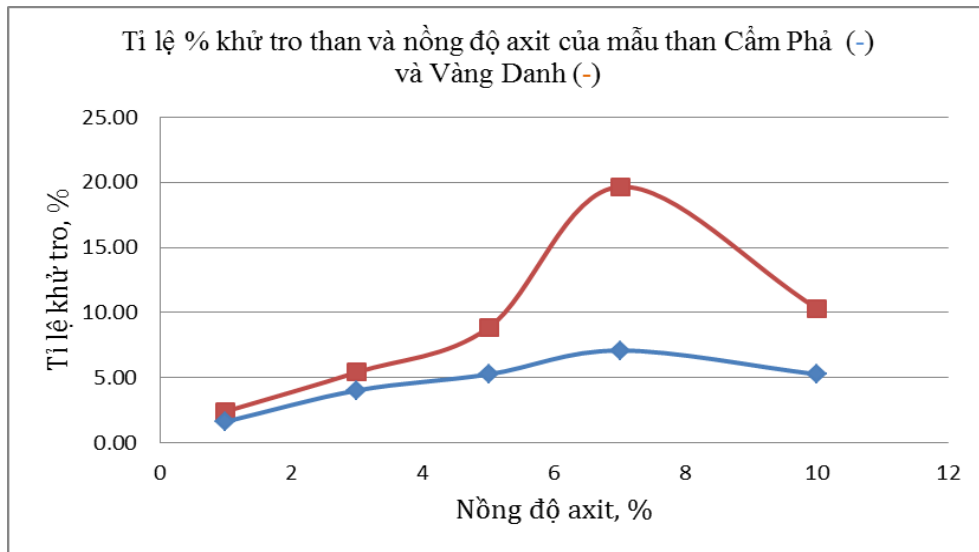
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xút tới hiệu quả khử tro được thể hiện trên Hình 3. Điều kiện thí nghiệm khảo sát nồng độ xút sử dụng cỡ hạt cỡ hạt: 0,2-2mm nhằm đơn giản hóa việc thí nghiệm và giảm thiểu mất mát cơ học khi rửa, lọc và sấy mẫu. Thời gian hòa tách xút và axit lần lượt đều là 2 giờ và ở nhiệt độ thường.



Hình 5. Hiệu quả khử tro và nồng độ xút của mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh

Cả hai mẫu thí nghiệm nồng độ xút đều cho kết quả tốt nhất ở nồng độ xút 10% với mức khử tro 8,04% và 20,88% cho than sạch có độ tro 4,44% và 4,0% tương ứng với mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh.

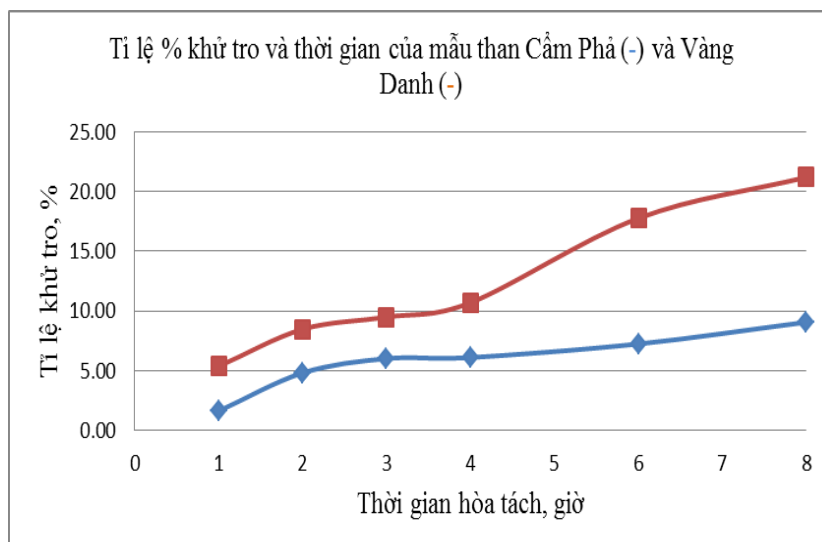
Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit được thực hiện ở điều kiện cỡ hạt 0,2-2mm, nồng độ xút 10%, thời gian hòa tách xút và axit lần lượt đều là 2 giờ và ở nhiệt độ thường. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ axit tới hiệu quả hòa tách được thể hiện trên Hình 4.



Hình 6. Hiệu quả khử tro và nồng độ axit của mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh

Cả hai mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh đều cho kết quả hòa tách tốt nhất ở nồng độ xút 10% và nồng độ axit 7%, với tỉ lệ khử tro tương ứng là 7,09%; 19,65% và độ tro đạt được 4,57% và 4,08%.

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của thời gian hòa tách được thực hiện ở điều kiện cỡ hạt 0,2-2mm, ở nhiệt độ thường với nồng độ xút và axit lần lượt là 10% và 7%. Kết quả hòa tách được thể hiện trong Hình 5.

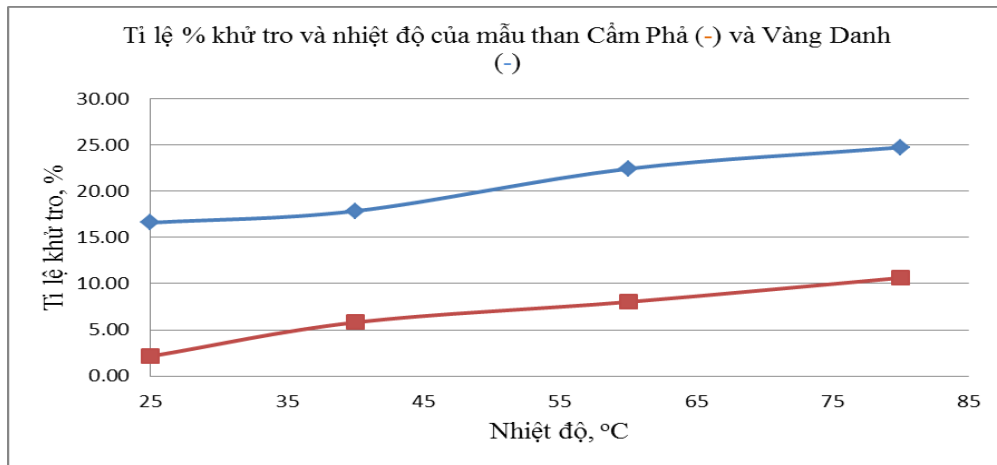


Hình 7. Tỉ lệ khử tro và thời gian hòa tách của mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh

Ở điều kiện nhiệt độ thường, tỉ lệ khử tro phụ thuộc rất lớn vào thời gian hòa tách. Từ kết quả thí nghiệm có thể thấy tỉ lệ khử tro tỉ lệ thuận với thời gian hòa tách, tỉ lệ cao nhất đạt được ở thời gian hòa tách 8 giờ là 9,07% và 21,2%

tương ứng với mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh. Để có thể khử tro ở tỉ lệ lớn hơn cần thời gian hòa tách dài hơn 8 giờ, thậm chí cả ngày đêm. Tuy nhiên thời gian hòa tách dài đồng nghĩa với năng suất thấp của quá trình hòa tách nên nhiệt độ và áp suất có thể giảm đáng kể thời gian hòa tách.

Thí nghiệm khảo sát nhiệt độ hòa tách được thực hiện ở điều kiện cỡ hạt 0,2-2mm, ở nhiệt độ thường với nồng độ xút và axit lần lượt là 10% và 7%, thời gian hòa tách là 2 giờ. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ được thể hiện trên Hình 6.



Hình 8. Tỉ lệ khử tro và nhiệt độ hòa tách các mẫu than Cẩm Phả, Vàng Danh

Có thể thấy, nhiệt độ ảnh hưởng rất mạnh tới tỉ lệ khử tro của các mẫu than. Nhiệt độ càng cao tỉ lệ khử tro càng lớn. Tỉ lệ khử tro đạt được ở nhiệt độ 80 °C ở mức 10,63 và 24,64% với độ tro sản phẩm hòa tách là 4,4% và 3,69% tương ứng với mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh.

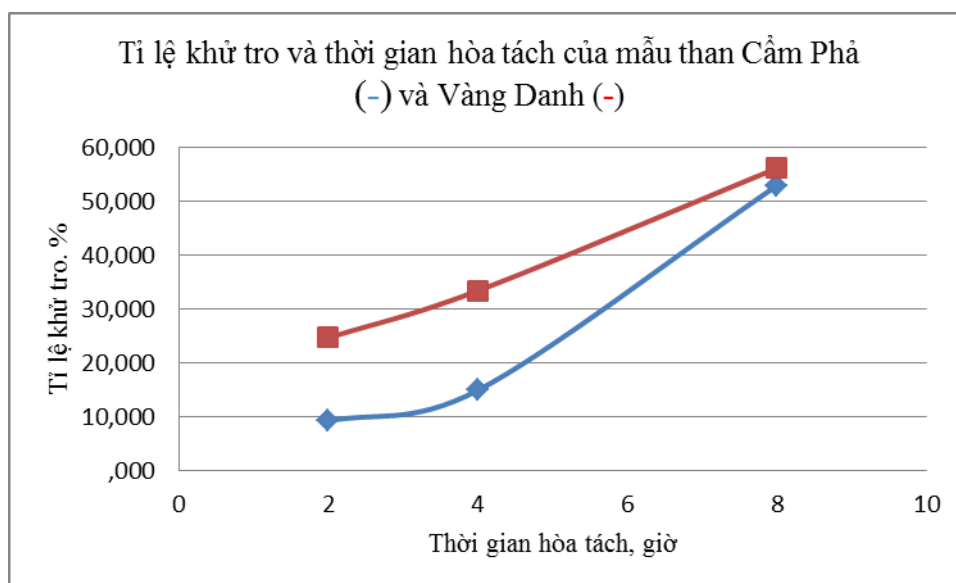
Nhiệt độ hòa tách có thể tăng hơn 130 °C nếu có thiết bị phù hợp như các bình Autocla, tuy nhiên ở điều kiện của phòng thí nghiệm của bộ môn Tuyển khoáng, tạm thời chọn nhiệt độ hòa tách 80 °C làm nhiệt độ hợp lý nhất.

Để làm rõ hiệu quả khử tro ở điều kiện nhiệt độ cao trong mối quan hệ thời gian, nhóm tác giả đã thực hiện một loạt các thí nghiệm hòa tách mẫu than ở nhiệt độ 80°C, thời gian hòa tách từ 2 đến 8 giờ và ở hai cỡ hạt -0,2mm và -0,1mm. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Bảng 3 và biểu thị trên Hình 7.

Bảng 3. Kết quả hòa tách ở điều kiện 80 °C và thời gian 2-8 giờ

Cỡ hạt mẫu đầu, mm		Độ tro mẫu đầu, %		Thời gian hòa tách, giờ	Tỉ lệ khử tro, %		Độ tro SP, %	
Than Cẩm Phả	Than Vàng Danh	Than Cẩm Phả	Than Vàng Danh		Than Cẩm Phả	Than Vàng Danh	Than Cẩm Phả	Than Vàng Danh
-0,2	-0,2	5	4,9	2	9,24	24,64	4,4	3,7
-0,2	-0,2	5	4,9	4	14,92	33,38	4,13	3,26
-0,1	-0,1	7,64	7,4	8	52,88	56,08	3,76	3,4

*Mẫu cuối có thời gian hòa tách là 8 h trong xút và 4 h trong axit.



Hình 9. Quan hệ phụ thuộc của tỉ lệ khử tro và thời gian hòa tách ở 80 °C

Từ kết quả thí nghiệm ở nhiệt độ cao (80°C) và thời gian có thể thấy: (1) Thời gian hòa tách càng tăng thì tỉ lệ khử tro càng lớn, cao nhất là 8 h đạt được ở mức 52,9% và 56,1% tương ứng với mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh; (2) Cỡ hạt đem hòa tách càng nhỏ và thời gian hòa tách càng dài thì sự khác biệt về khả năng khử tro giữa than Cẩm Phả và than Vàng Danh càng giảm, cụ thể ở cỡ hạt -0,2mm tỉ lệ khử tro của mẫu than Vàng Danh cao cấp 2 lần so với mẫu than Cẩm Phả nhưng ở cỡ hạt -0,1mm thì sự khác biệt chỉ còn ~ 1,1 lần.

Kết quả thí nghiệm thực tế cho thấy có sự khác biệt giữa than Vàng Danh và Cẩm Phả về hiệu quả khử tro. Than Vàng Danh nhìn chung dễ khử tro hơn so với than Cẩm Phả, nguyên nhân có thể là do sự khác biệt về hoạt tính cũng như tính thấm thấu của than. Sự khác biệt này sẽ giảm dần khi giảm cỡ hạt đem hòa tách.

3. Kết luận

Nghiên cứu khẳng định được một số kết luận quan trọng sau:

- Đây là lần đầu tiên vấn đề khử tạp chất khoáng trong than antraxit bằng hòa tách được đề cập và nghiên cứu ở Việt Nam.
- Hiệu quả khử tro của than trong hòa tách xút và axit phụ thuộc rất lớn vào cỡ hạt. Cỡ hạt càng mịn cho hiệu quả khử tro càng cao. Để khử tro trong antraxit bằng hòa tách, tốt nhất phải nghiền than tới cỡ hạt -0,1mm.
- Nghiên cứu đã xác định được một số chế độ công nghệ hòa tách hợp lý gồm: (1) Cỡ hạt than đem hòa tách - 0,2 mm; (2) Nồng độ xút tối ưu 10% và nồng độ axit sunfuric tối ưu 7%; (3) Thời gian hòa tách 6-8 giờ ở nhiệt độ và áp suất thường; (4) Nhiệt độ hòa tách hiện tại của phòng thí nghiệm là 80 °C. Với điều kiện thí nghiệm này, tỉ lệ khử tro cao nhất đạt được ở mức 52,9% và 56,1% với độ tro sản phẩm hòa tách mẫu than Cẩm Phả và Vàng Danh tương ứng là 3,76% và 3,4%.

- Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy có sự khác biệt lớn về hiệu quả khử tro trong than antraxit của Việt Nam so với khử tro trong than nâu của các tác giả trên thế giới như của Steel và Patrick và của Nabeel, Khan và Sharma, loại than mà họ có thể khử tới 75-80% lượng tạp chất khoáng có trong than ở cỡ hạt -0,5mm.

Kết quả nghiên cứu ban đầu, tuy khiêm tốn như mới chỉ khử được 56% tro trong than antraxit nhưng cũng khẳng định rằng hoàn toàn có thể sản xuất được than antraxit siêu sạch bằng phương pháp hóa. Nhóm nghiên cứu dự kiến trong thời gian tới sẽ tiến hành khử tro ở điều kiện cỡ hạt -0,1mm, nhiệt độ >100 °C và áp suất 3-4 at nhằm từng bước giảm dần độ tro của sản phẩm tới mức than siêu sạch <1,5% đáp ứng tiêu chuẩn làm nhiên liệu trong luyện kim loại sạch và nguyên liệu sản xuất hỗn hợp bùn than nhiều liệu trên nền nước (CWM)/.

Tài liệu tham khảo

1. Nabeel A., Khan T. A. & Sharma D. K. (2009), *Studies on the Production of Ultra-clean Coal by Alkali-acid Leaching of Low-grade Coals*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects Volume 31, Issue 7.
2. NikenWijaya and Lian Zhang (2011), *A Critical Review of Coal Demineralization and Its Implication on Understanding the Speciation of Organically Bound Metals and Submicrometer Mineral Grains in Coal*, Energy Fuels, 25 (1), pp 1–16.
3. NikenWijaya, Teck Kwang Choo, Lian Zhang (2011), *Generation of ultra-clean coal from Victorian brown coal - Sequential and single leaching at room temperature to elucidate the elution of individual inorganic elements*, Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 11, (11) pp. 2127–2137.
4. Steel K.M., Besida J., O'Donnell T.A., Wood D.G. (2002), *Production of ultra clean coal: Part III. Effect of coal's carbonaceous matrix on the dissolution of mineral matter using hydrofluoric acid*, Fuel Processing Technology, Volume 76, Issue 1, pp 51–59.
5. Steel K.M., Patrick J.W. (2001), *The production of ultra clean coal by chemical demineralization*, Fuel, 80, p. 2019.
6. Rahman M., Pudasainee D., Gupta R. (2017), *Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments*, Science Direct 21/9/2017.

Demineralization of Quảng Ninh anthracite

Coal is abundant and important fossil fuel, however, its combustion causes severe impacts on the environment. Production of clean coals containing very little minerals, even ultra-clean coals, may be a future solution for thermal power plants.

This report is to present the primary results of the study into demineralization of Quảng Ninh anthracite of the research team from Hanoi University of Mining and Geology. Preliminary results show that chemical demineralization efficiency can be as high as 56%. The team also has determined the suitable operating technological variables of chemical

leaching which include size range, concentration of leaching agents 7 – 10 %, and the leaching temperature of 80° C and leaching time 6 – 8 h. To clean coal of less than 3% ash can be only produced by a combination of physical and chemical beneficiation methods.

Keywords: Demineralization, clean coal, beneficiation method, chemical leaching of coal, Quảng Ninh anthracite.