

Chế tạo và ứng dụng tinh bột phốt phát làm chất kết dính trong sản xuất sắt xốp

Trần Văn Quy^{1,*}, Nguyễn Xuân Huân¹, Hoàng Đức Thắng¹, Đinh Tạ Tuấn Linh¹,
Đào Quốc Hùng², Nguyễn Văn Thanh³, Ngô Anh Dũng¹, Nguyễn Mạnh Khải¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Vật liệu xây dựng, 235 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

³Công ty Cổ phần Khoáng sản và Luyện kim Việt Nam, Số 7, Trung Hòa, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 28 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 15 tháng 7 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Tinh bột là một trong những nguyên liệu quan trọng đối với lĩnh vực thực phẩm và các ngành công nghiệp khác. Các tinh bột biến tính với các thành phần khác nhau có thể sẽ cho tính kết dính tốt hơn tinh bột tự nhiên. Phốt phát hóa tinh bột sẽ cải thiện khả năng gel hóa, tạo hồ tốt hơn so với tinh bột. Sản phẩm của quá trình này được nghiên cứu ứng dụng làm chất kết dính trong sản xuất sắt xốp. Kết quả cho thấy, khi sử dụng chất kết dính chế tạo được với hàm lượng 5% theo khối lượng (SI5), có khả năng kết dính tốt, khả năng tạo hình sản phẩm dễ dàng, quá trình làm khô không làm vỡ viên, hàm lượng hữu cơ trong sản phẩm đã được nhiệt phân hoàn toàn trong quá trình nung nhiệt ở 1000°C và chất lượng sản phẩm tương đương so với chất kết dính nhập ngoại.

Từ khóa: Sắt xốp, tinh bột phốt phát, chất kết dính.

1. Mở đầu

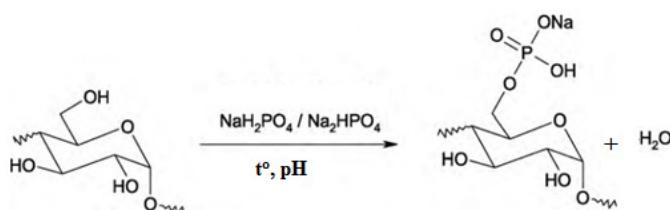
Chất kết dính (CKD) là thành phần quan trọng để chế tạo viên ép từ bột quặng sắt, bởi việc tạo viên hầu như là bắt buộc đối với tất cả các công nghệ hoàn nguyên muốn sử dụng nguyên liệu ở dạng bột. Tính chất của CKD không chỉ quyết định đến cơ tính của viên quặng mà còn ảnh hưởng đến chất lượng của sản phẩm cuối cùng của quá trình hoàn nguyên. Trong quá trình ép viên quặng, CKD tạo một độ ẩm nhất định cho bột quặng, đồng thời khi sấy khô, chúng giữ cho các hạt quặng có kết lại với

n nhau trong khi hơi ẩm sẽ bị loại bỏ và tiếp tục kết dính cho đến khi viên quặng được gia nhiệt đủ để chúng có thể thiêu kết với nhau [1,2].

Có rất nhiều công trình nghiên cứu đã công bố về CKD sử dụng cho công nghệ ép viên quặng ở cả thương mại và thử nghiệm [3,4]. Chúng có thể phân thành các nhóm: Đất sét và chất keo khoáng; tinh bột, polyme và sợi hữu cơ; xi măng và vật liệu xi măng; polyme vô cơ; muối và các chất tạo kết tủa. Tuy nhiên, để đáp ứng được các yêu cầu về đặc tính cơ lý, không ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm cuối cùng của quá trình hoàn nguyên thì CKD có nguồn gốc hữu cơ là thích hợp.

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-4-35406473
Email: quytv@vnu.edu.vn

Tinh bột có một số đặc tính quan trọng như tạo liên kết, kết dính. Tuy nhiên, do tính chất hóa lý hạn chế, tinh bột tự nhiên không đáp ứng được yêu cầu trong sản xuất công nghiệp. Để giải quyết vấn đề này, cần phải biến tính tinh bột, để cải thiện các tính chất của chúng, phù hợp cho những ứng dụng cụ thể. Một trong số tinh bột biến tính được sử dụng nhiều là tinh bột phốt phát. Tinh bột phốt phát được sử dụng nhiều trong thực phẩm (như là tác nhân làm đặc, nhũ hóa và ổn định), trong công nghiệp



Do có các liên kết ngang, tinh bột phốt phát có thể trương nở trong nước tạo thành CKD giữ nước nên có thể sử dụng như là một CKD trong chế tạo một số sản phẩm xây dựng như sơn [6].

Cho tới nay, ở Việt Nam chưa chế tạo được hệ CKD phù hợp trong ép viên bột quặng sắt sử dụng trong công nghệ hoàn nguyên. Chính vì vậy, việc đánh giá, so sánh chất lượng của viên quặng ép liên quan tới khả năng kết dính, độ lưu động, khả năng chịu tải trọng và hàm lượng mất sau khi nung, khi sử dụng CKD trên cơ sở vật liệu tinh bột phốt phát chế tạo được từ nguyên liệu sẵn có trong nước (tinh bột sắn) so với CKD được nhập từ Trung Quốc đã được thực hiện trong nghiên cứu này.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

Tinh bột sắn được sản xuất tại công ty Minh Dương (Hoài Đức, Hà Nội) có đặc điểm về độ ẩm $\leq 5\%$, hàm lượng tinh bột $\geq 85\%$; Các hoá chất gồm natri đihidro phốt phát (NaH_2PO_4),

giấy (như là lớp phủ, phụ gia thấm ướt để cải thiện tính chất cơ học và lưu giữ chất độn của giấy) và trong công nghiệp dệt (như là tác nhân tạo hồ) [5].

Tinh bột phốt phát có thể phân thành hai nhóm: mono phốt phát tinh bột và di phốt phát tinh bột. Tinh bột phốt phát monoeste được tạo thành khi một nhóm hydroxyl tinh bột được este hóa bởi muối phốt phát, có thể minh họa theo phản ứng:

natri hidro phốt phát (Na_2HPO_4) và dung dịch NaOH 3M được sử dụng để biến tính tinh bột.

Bột quặng sắt (quặng Manhetit khai thác từ mỏ sắt Bản Luộc, Cao Bằng) sau nghiền và tuyển từ được lấy từ Công ty MIREX (Cao Bằng), có chất lượng (% khối lượng): tổng Fe ≥ 67 ; S $< 0,01$; P $< 0,01$; $\text{SiO}_2 \leq 3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3$; $\text{CaO} < 0,5$ và $\text{MgO} < 0,4$. Độ mịn cỡ hạt $\leq 0,074\text{mm}$.

Hệ chất kết dính lấy từ Nhà máy MIREX, ký hiệu Q/ZYL 003-2008, loại bao 40kg, nhập từ Trung Quốc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Chế tạo tinh bột phốt phát sử dụng làm chất kết dính

Quá trình phốt phát hóa tinh bột được thực hiện theo phương pháp bán khô theo các điều kiện thực nghiệm đã được công bố [5]. Hỗn hợp 10 g natri đihidro phốt phát (NaH_2PO_4) và natri hidro phốt phát (Na_2HPO_4), theo tỷ lệ khối lượng 1:1, được hòa tan trong 200 ml nước ở 35°C . Sau khi điều chỉnh pH của dung dịch đạt khoảng 5, bằng NaOH 3M, cân và cho từ từ 100 g tinh bột vào dung dịch. Sau khoảng 20 phút

khuấy ở nhiệt độ phòng, đem lọc hỗn hợp bằng hút chân không. Sản phẩm lọc được làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 55°C trong 24 giờ, sau đó tiếp tục làm khô ở nhiệt độ 65°C trong khoảng 90 phút. Quá trình phốt phát hóa tinh bột được thực hiện bằng cách sấy ở nhiệt độ 150°C trong vòng 3 giờ. Sản phẩm được để nguội đến nhiệt độ phòng và rửa bằng dung dịch metanol 50% để loại các muối phốt phát không tham gia phản ứng và tinh bột bị thoái biến, sau đó rửa tiếp bằng cồn tuyệt đối để loại nước. Làm khô sản phẩm ở nhiệt độ 45°C trước khi nghiền mịn. Đem sản phẩm CKD chế tạo từ tinh bột phốt phát thu được (ký hiệu là VNU-BM1) để thử khả năng kết dính với bột quặng sắt.

Đánh giá chất lượng viên quặng ép

Trộn CKD chế tạo được với bột sắt theo tỷ lệ (% khối lượng): 1; 3; 5; 7 và 9 (tương ứng với các mẫu được ký hiệu: S11; S13; S15; S17 và S19), sau đó bổ sung thêm 8% nước (theo khối lượng) và trộn đều bằng máy trộn Hobart. Hỗn hợp sau phối trộn, được đưa vào khuôn để ép viên trong máy ép thủy lực, với lực ép 10 KN. Viên ép có dạng hình trụ, đường kính 4 cm, chiều cao 1 cm. Tiến hành thí nghiệm tương tự với CKD nhập ngoại để so sánh. Các mẫu viên ép được kiểm tra sự đồng đều, khả năng dính kết, khả năng chịu tải trọng và độ lưu động.

- Kiểm tra sự đồng đều

Mẫu sắt sau khi được phối trộn và ép thành viên sẽ được sấy ở nhiệt độ 105°C. Sau khoảng thời gian sấy 24 giờ, mẫu được lấy ra ngoài và làm mát đến nhiệt độ phòng trong bình giữ ẩm. Quan sát ngoại quan hình dạng viên mẫu khi để tự nhiên và khi có tác động va chạm.

- Kiểm tra khả năng dính kết

Phương pháp thử mô phỏng điều kiện thực tế công nghệ sản xuất đang vận hành tại nhà máy MIREX là viên quặng tươi phải chịu được va đập và không vỡ khi thả từ độ cao 1- 3m trước khi đưa vào lò sấy. Viên quặng tươi ở trạng thái ép nguội được thả rơi tự do từ độ cao khoảng 3 m xuống nền gạch ceramic để đánh giá khả năng dính (độ bền) thông qua tỷ lệ nguyên mẫu, tỷ lệ vỡ.

- Kiểm tra khả năng chịu tải trọng

Khả năng chịu tải trọng của viên quặng sau khi sấy được kiểm tra dựa theo tiêu chuẩn Xác định cường độ uốn và nén của vữa đã đóng rắn (TCVN 3121-11:2003) [7].

- Kiểm tra độ lưu động

Độ lưu động của hỗn hợp là một tiêu chí rất quan trọng giúp đánh giá khả năng dễ chảy của hỗn hợp dưới tác dụng của trọng lượng. Độ lưu động được sử dụng để đánh giá độ dẻo của hỗn hợp. Mẫu sắt viên sau nén ép có độ dẻo càng cao thì độ lưu động càng lớn. Mẫu không dẻo, hoặc kết dính rời rạc thì độ lưu động nhỏ và bị vỡ khi tiến hành thử. Độ lưu động được thử dựa theo tiêu chuẩn Xác định độ lưu động của vữa tươi (TCVN 3121-3:2003) [8].

Hàm lượng mất sau khi nung của viên sắt ép

Hàm lượng mất sau khi nung được tính theo công thức: $%M_{hc} = 100x (m_1 - m_2)/m_1$,

trong đó: m_1 là khối lượng ban đầu của mẫu viên sắt ép sau khi sấy ở 105°C đến khối lượng không đổi và m_2 là khối lượng của mẫu sau khi mẫu được nung ở nhiệt độ 1000°C (nhiệt độ thực tế để nung viên ép trong lò hoàn nguyên tại nhà máy MIREX) trong khoảng thời gian 4 h và để nguội đến nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất của chất kết dính từ tinh bột phốt phát chế tạo được

Một số tính chất của CKD từ tinh bột phốt phát chế tạo được so với CKD nhập từ Trung Quốc được trình bày trong Bảng 1.

Qua kết quả ở Bảng 1 cho thấy, bằng quá trình phốt phát hóa, tinh bột đã được chuyển từ trạng thái không tan trong nước đã dễ dàng trương nở và tạo thành dung dịch có độ nhớt và có khả năng dính kết ngay ở nhiệt độ thường. So với CKD nhập ngoại, ngoài khả năng trương nở, CKD chế tạo được có độ nhớt tương tự. Đây là cơ sở để nghiên cứu sử dụng tinh bột phốt phát làm CKD trong chế tạo viên ép từ bột quặng sắt cho sản xuất sắt xốp.

Bảng 1. Một số tính chất của tinh bột phốt phát chế tạo được so với mẫu chất kết dính nhập từ Trung Quốc

TT	Tính chất	Đơn vị	Giá trị đo (hoặc quan sát) được		Ghi chú
			VNU-BM1	Q/ZYL 003-2008	
1	Màu sắc sản phẩm	Định tính	Màu trắng ngà	Màu xám	Quan sát bằng mắt thường
2	Khối lượng thể tích	g/cm ³	1,12	1,13	
3	Khả năng trương nở trong nước ở nhiệt độ thường	Định tính	Trương nở, tạo dung dịch trong	Trương nở, tạo dung dịch trong	
4	Độ nhớt của dung dịch 2%	cP	200	210	Đo bằng máy đo độ nhớt Brookfield

Bảng 2. Một số tính chất của viên mẫu sắt nén ở các tỷ lệ phối trộn khác nhau với chất kết dính

TT	Ký hiệu mẫu thí nghiệm	Tỷ lệ phối trộn VNU-BM1, % khối lượng	Độ lưu động đạt được, cm	Hàm lượng mất khi nung, %	Khả năng kết dính và trạng thái ngoại quan
1	SI1	1	-	Mẫu bị vỡ vụn, không thử được	Mẫu bị vỡ vụn sau khi thử
2	SI3	3	14	2,5	Mẫu bị vỡ khoảng 20%; Mẫu có nguyên hình dạng nhưng bị mún khi chạm vào
3	SI5	5	16	4,6	Mẫu không vỡ chỉ bị biến dạng;
4	SI7	7	17	6,3	Mẫu giữ nguyên hình dạng
5	SI9	9	17	8,7	Mẫu không vỡ chỉ bị biến dạng; Mẫu giữ nguyên hình dạng

3.2. Chất lượng của viên ép từ bột sắt

Các kết quả khảo sát, so sánh một số các tính chất (khả năng kết dính, trạng thái ngoại quan sau khi sấy và hàm lượng mất sau khi bị thiêu kết) của các viên mẫu sắt nén thu được, theo tỷ lệ phối trộn khác nhau của CKD với bột sắt, liên quan tới chất lượng của viên ép, khi sử dụng CKD chế tạo được từ tinh bột phốt phát và CKD nhập ngoại, được trình bày trong Bảng 2.

Qua các kết quả thu được trong Bảng 2 thấy rằng, khi sử dụng CKD từ tinh bột phốt phát ở hàm lượng thấp (với tỷ lệ 1 và 3% khối lượng), độ kết dính không đảm bảo, mẫu bị vỡ vụn và bột sắt không liên kết được với nhau. Độ lưu động không thể xác định được ở mẫu SI1 (1%

tỷ lệ phối trộn VNU-BM1), chỉ có thể đo được khi hàm lượng CKD từ 3% trở lên (mẫu SI3). Tuy nhiên, mẫu SI3 bị vỡ khoảng 20% và biến dạng khi có ngoại lực tác động. Ở hàm lượng sử dụng cao hơn, các hạt sắt bột được liên kết chặt với nhau, khả năng tạo hình và di chuyển qua các công đoạn thử nghiệm dễ dàng hơn. Như vậy, sử dụng CKD ở mức 5% là phù hợp cả về mặt kỹ thuật cũng như hiệu quả kinh tế khi tạo viên bột quặng sắt. Kết quả này khá tương thích với tỷ lệ % khối lượng CKD nhập khẩu để tạo viên sắt ép từ bột sắt, đang được sử dụng tại Nhà máy MIREX.

Kết quả nghiên cứu khi so sánh chất lượng sản phẩm các viên ép bột sắt phối trộn với CKD của đề tài chế tạo được so với CKD nhập ngoại từ Trung Quốc được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. So sánh một số đặc tính của viên ép bột sắt khi sử dụng chất kết dính chế tạo được với chất kết dính nhập ngoại

TT	Đặc tính của viên sắt ép (khi sử dụng tỷ lệ 5% chất kết dính)	Đơn vị	Kết quả thu được	
			VNU-BM1	Q/ZYL 003-2008
1	Khả năng kết dính	-	Mẫu kết dính tốt	Mẫu kết dính tốt
2	Ngoại quan sau khi sấy	-	Mẫu giữ nguyên hình dạng	Mẫu giữ nguyên hình dạng
3	Cường độ chịu nén	kg/cm ²	25,5 – 28,7	24,7 – 27,9
4	Lượng mất sau khi nung	%	4,6	4,0

Từ các kết quả thu được thể hiện trong Bảng 3 cho thấy, sản phẩm CKD nghiên cứu của đề tài có chất lượng tương đương với CKD nhập từ Trung Quốc. Trong đó, lượng mất sau khi mẫu bị thiêu kết khi sử dụng sản phẩm nghiên cứu cao hơn so với CKD nhập ngoại. Chúng tôi mẫu CKD chế tạo được chứa thành phần chất hữu cơ cháy được nhiều hơn so với mẫu nhập từ Trung Quốc. Đây là một trong những chỉ tiêu rất quan trọng của việc sử dụng CKD là lượng tạp chất đưa vào sản phẩm cuối cùng của quá trình hoàn nguyên phải hạn chế thấp nhất. Như vậy, với một số những đặc điểm như đã đánh giá ở trên, cho thấy keo VNU-BM1 chế tạo được có khả năng ứng dụng làm CKD tạo sắt viên trong công nghệ sản xuất sắt xộp.

4. Kết luận

Đã chế tạo được tinh bột phốt phát, khi phối trộn theo tỷ lệ khối lượng 10:1 của tinh bột và hỗn hợp (theo tỷ lệ khối lượng 1:1) muối natri dihydro phốt phát và natri hiđro phốt phát, trong môi trường pH = 5, ở nhiệt độ 150⁰C, là thành phần chất kết dính để tạo viên ép bột sắt trong phòng thí nghiệm.

Khi sử dụng 5% (theo khối lượng) chất kết dính chế tạo được, đã thu được sản phẩm viên ép bột sắt có khả năng dính kết tốt, khả năng tạo hình dễ dàng, không bị vỡ trong quá trình làm khô và lượng mất khi nung gần tương đương với lượng chất kết dính đưa vào.

So sánh với chất kết dính nhập từ Trung Quốc (Q/ZYL 003-2008) cho thấy, sản phẩm của đề tài có chất lượng tương đương.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hoàn thành với sự tài trợ kinh phí bởi Đề tài số 03: “Nghiên cứu công nghệ sản xuất keo và chất chống dính theo tiêu chuẩn lò hoàn nguyên sắt xộp”, thuộc Dự án Khoa học công nghệ: Hoàn thiện công nghệ sản xuất sắt xộp và nghiên cứu sử dụng sắt xộp để luyện một số thép hợp kim phức vụ kinh tế và quốc phòng do Công ty cổ phần Khoáng sản và Luyện kim Việt Nam (Công ty MIREX) chủ trì.

Tài liệu tham khảo

- [1] Jerome Feinman, Donald Richard Mac Rae, Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use, Iron & Steel Society AIME, 1999.
- [2] <http://123doc.org/document/1356795-chat-ket-dinh-huu-co.htm> (Đào Thị Kim Thoa, Chất kết dính hữu cơ, 2014).
- [3] Amit Chatterjee, Sponge Iron Production by Direct Reduction of Iron Oxide. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2012.
- [4] T.C.Eisele, S.K.Kawatra, A review of binders in iron ore pelletization, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal 24 (2010) 1
- [5] Lars Passauer, Hans Bender, Steffen Fischer, Synthesis and characterisation of starch

phosphates, Carbohydrate Polymers 82 (2010), 809.

- [6] Akpa, Jackson Gunorubon.I, Dagde, Kenneth Kekpugile, Modification of Cassava Starch for Industrial Uses, University of Science and

Technology, Port-Harcourt, Rivers State, Nigeria, (2012), 913.

- [7] TCVN 3121-11:2003, Xác định cường độ uốn và nén của vữa đã đông rắn.
[8] TCVN 3121-03:2003, Xác định độ lưu động của vữa tươi.

Synthesis and Using Starch Phosphates as Binder in Sponge Iron Manufacturing Process

Tran Van Quy¹, Nguyen Xuan Huan¹, Hoang Duc Thang¹, Dinh Ta Tuan Linh¹, Dao Quoc Hung², Nguyen Van Thanh³, Ngo Anh Dung¹, Nguyen Manh Khai¹

¹VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Institute for Building Materials, 225 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

³Vietnam Mineral Resources and Metallurgy Joint Stock Company, 7 Trung Hoa, Cau Giay, Hanoi

Abstract: Starch is one of the important materials for the food and other industries. The modifying starch with different ingredients probably provides a better characteristics than natural starch. Phosphates modified starch were improved gelled and adhesive possibility compared to the origine one. The synthesis starch phosphates were tested their applying as binder in sponge iron manufacturing process. The results showed that, use of phosphates modified starch with a dose of 5% content by weight (SI5) for good adhesion capabilities, easily creating the shaping of product. The sponge iron was not broken during the drying and dropping process, organic matter in sponge iron was completely removed at 1000°C and quality of the product was similar to the sponge iron using imported binders.

Keywords: Sponge iron, starch phosphates, binder.