

TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT BỘ MÔN TUYỂN KHOÁNG



PHÙNG TIẾN THUẬT

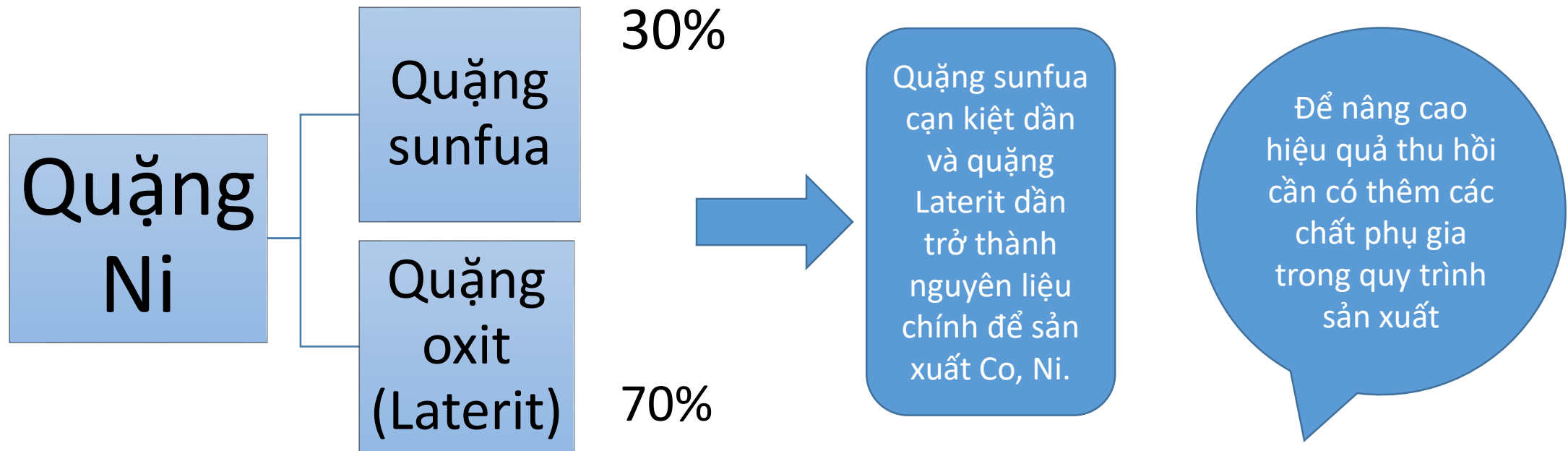
BÁO CÁO HỌC THUẬT

**Ảnh hưởng của chất phụ gia đến quá trình thu hồi
Ni, Co từ quặng Niken Laterit**

HÀ NỘI, 2021



1. Đặt vấn đề

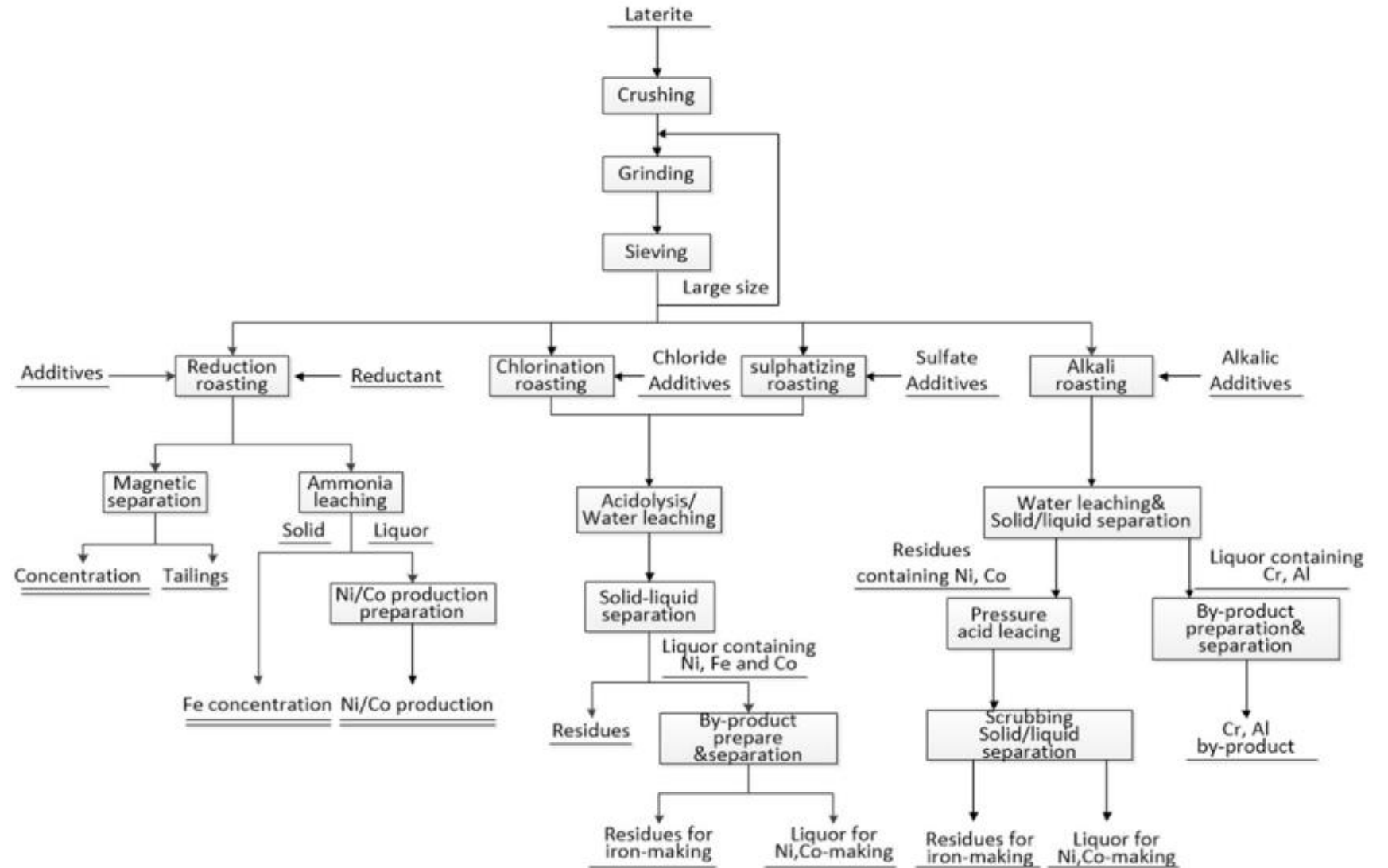


Báo cáo trình bày các nghiên cứu trước đây về các quá trình thu hồi Ni, Co từ quặng Laterit, trong đó nhấn mạnh vào tác dụng của các chất phụ gia.



2. Các quá trình xử lý quặng laterit

Các chất phụ gia như clorua, lưu huỳnh và sunfat, oxit kiềm, florua, natri cacbonat và natrihydroxit được đưa vào quy trình chiết xuất





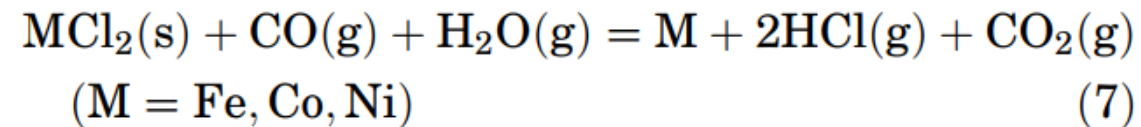
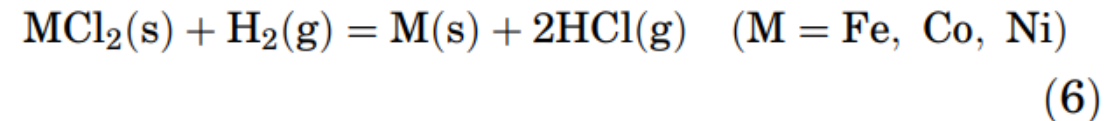
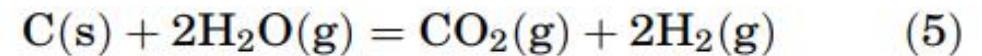
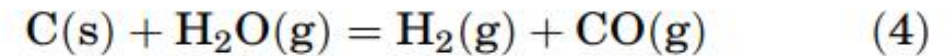
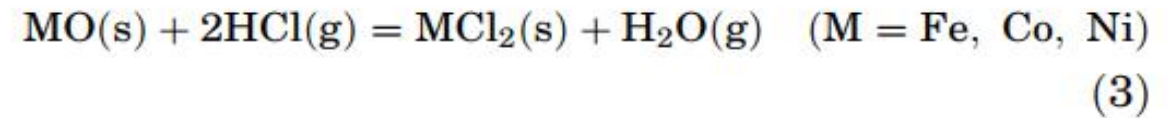
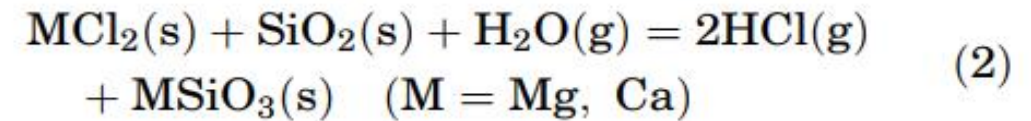
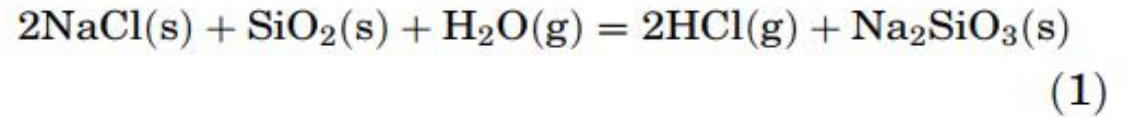
3. Phụ gia Clo

Phụ gia clorua được sử dụng trong quá trình rang khử chủ yếu bao gồm natri clorua, magie clorua và canxi clorua, làm thay đổi quá trình khử trực tiếp các oxit kim loại.

Khi clorua được đưa vào quá trình khử khi có hơi nước, ba giai đoạn đã được đề xuất:

- (1) tạo HCl ở dạng khí,
- (2) hình thành clorua kim loại
- (3) khử clorua kim loại

The corresponding reactions are as follows:

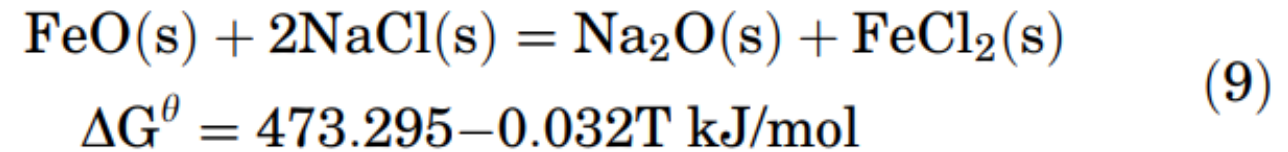
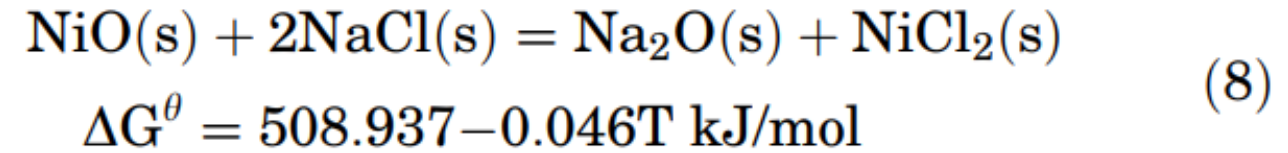




3. Phụ gia Clo

Nghiên cứu của Takahashi và cộng sự, của Zhou và cộng sự cho rằng:

Clorua rắn có thể phản ứng với oxit sắt và niken để tạo thành clorua kim loại trong điều kiện không có hơi nước.



Vẫn chưa đủ bằng chứng về các phản ứng tạo HCl hay trực tiếp hình thành Clorua kim loại.



3. Phụ gia Clo

NaCl:

- Ảnh hưởng tới sự kết tụ và tăng trưởng các hạt ferroniken;
- Với quặng oxit niken cao, magie thấp :
 - + NaCl cô lập NiO khỏi các khoáng chất mang NiO;
 - + NaCl thúc đẩy sự hình thành NiFe₂O₄ bằng phản ứng của NiO với Fe₂O₃ ở nhiệt độ trên 1000 °C và điều này thuận lợi cho việc tạo hợp kim Ni-Fe.
- **Kết quả:**

Với 10% NaCl, tinh quặng ferronickel thu được chứa 7,09% Ni và tỷ lệ thu hồi niken là 98,31% :



3. Phụ gia Clo

CaCl₂: Cũng có tác dụng trong việc cải thiện sự làm giàu niken

Trong nghiên cứu của Kwatara và cộng sự: với 7,5% CaCl₂, thu được sản phẩm có hàm lượng niken 15% với tỷ lệ thu hồi là 85% sau khi khử ở 1000 C

Việc bổ sung Fe, Fe₃O₄ cũng giúp cải thiện quá trình

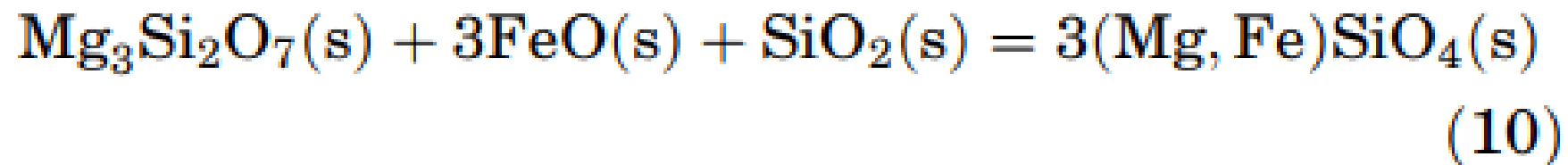


3. Phụ gia Clo

Fe và Fe₃O₄ có thể cải thiện thêm khả năng làm giàu niken trong quá trình clo hóa quặng laterit bằng clorua canxi

He et al đã nghiên cứu ảnh hưởng của Fe đến quá trình clo hóa quặng laterit từ Philippines bằng CaCl₂.2H₂O. Kết quả chứng minh rằng việc bổ sung 0,1% Fe làm tăng độ thu hồi niken từ 76,2% lên 79,4%

Nghiên cứu của Li et al cho rằng ảnh hưởng của Fe₃O₄ đến hoạt động của niken. Khi nhiệt độ trên 560 oC, FeO bị khử từ Fe₃O₄ phản ứng với magie silicat và phá hủy mạng tinh thể magie silicat, làm tăng hoạt tính của niken (Phương trình 10)

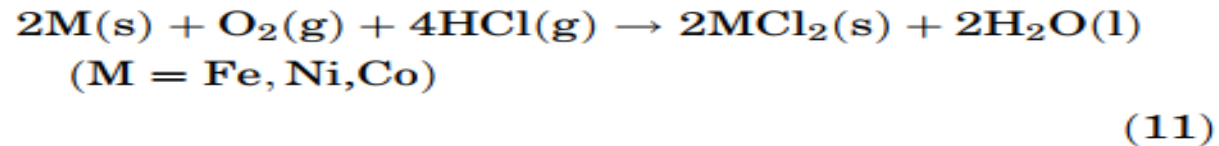




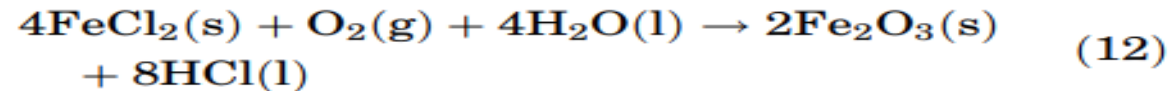
3. Phụ gia Clo

NH_4Cl , $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$

- NH_4Cl bị phân hủy ở nhiệt độ trên 350 oC thành NH_3 và HCl ;
- $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ có thể tạo ra hydro clorua và phân hủy hoàn toàn thành alumin ở nhiệt độ tương đối thấp trong khoảng 120–500 C.
- Ni, Fe và Co trong quặng được hoàn nguyên và bị khử bằng clo và hình thành clorua kim loại.



- **Kết quả:**



Tỷ lệ khối lượng NH_4Cl là 0,8, nhiệt độ rang 400 oC và thời gian rang 15 phút là thuận lợi cho quá trình clo hóa của Ni và Co. Độ thu hồi rửa trôi của Ni và Co lần lượt là 80% và 60%.:

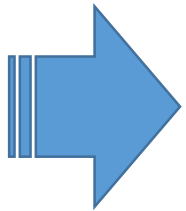
Khi quặng laterit được khử ở nhiệt độ 500 oC trong 120 phút với 40% $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, 91% Ni, 90% Co và 64% Fe được tách ra khỏi quặng bằng quá trình hòa tách trong nước nước ở 70 oC.



3.2 Phụ gia hệ sunfua

Lưu huỳnh trong hỗn hợp đã thúc đẩy sự tập hợp và phát triển của các hạt ferronickel bằng cách giảm sức căng bề mặt của các hạt hợp kim Fe-Ni

- Việc bổ sung lưu huỳnh đã ngăn chặn sự hình thành pha forsterit trong quặng saprolit
- Với quặng limonite, việc bổ sung 5% S dẫn đến sự hình thành của FeS



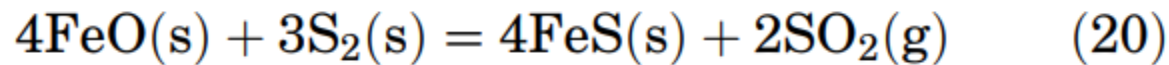
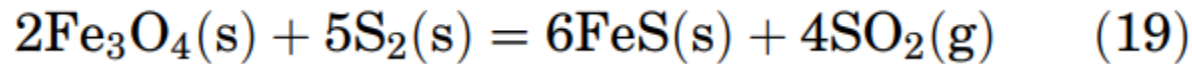
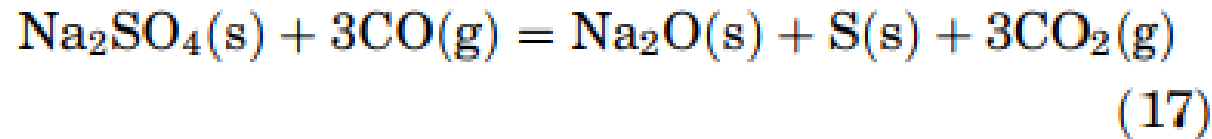
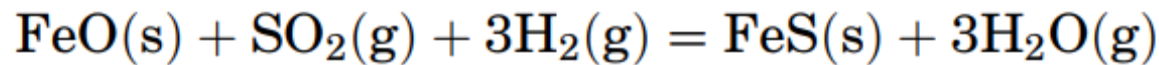
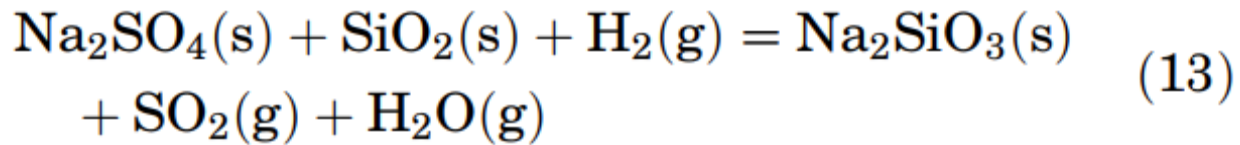
Tăng khả năng làm giàu chọn lọc Ni, hạn chế sự có mặt của sắt trong sản phẩm thu được

Nghiên cứu của Jiang và cộng sự đã chứng minh rằng với 10% S, hàm lượng niken tăng lên 7,21% và độ thu hồi sắt giảm mạnh từ 62,39% xuống 29,43%

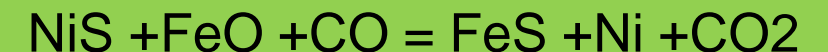
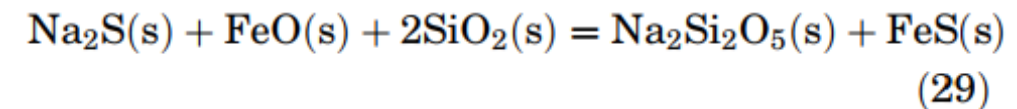
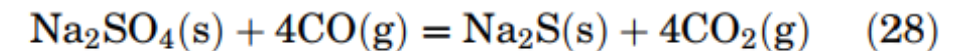


3.2 Phụ gia hệ sunfua

Sự tạo thành FeS



Sự phân
hủy sunfat
và tạo FeS



3.2 Phụ gia hệ sunfua

Ảnh hưởng của FeS đến quá trình làm giàu chọn lọc niken

Li và cộng sự [52] nhận thấy rằng một màng bao gồm FeS và $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ đã bao phủ FeO, và màng này cản trở sự tiếp xúc giữa khí khử và FeO, ngăn cản quá trình kim loại hóa của Fe;

Rao và cộng sự cho rằng làm giàu có chọn lọc của niken là do xu hướng sulfid hóa của FeO lớn hơn của NiO.

- Hệ thống Fe-FeS có nhiệt độ **eutectic** tương đối thấp là 989 C so với nhiệt độ nóng chảy của FeS (1194 C) và của sắt (1538 oC).
- Hiện tượng eutectic nóng chảy thấp này làm giảm nhiệt độ nung chảy của quặng và tăng tốc độ chuyển khối của các kim loại. Sự phát triển của các hạt ferronickel được thúc đẩy, và kích thước hạt của feronickel tăng lên khoảng 40 μm .

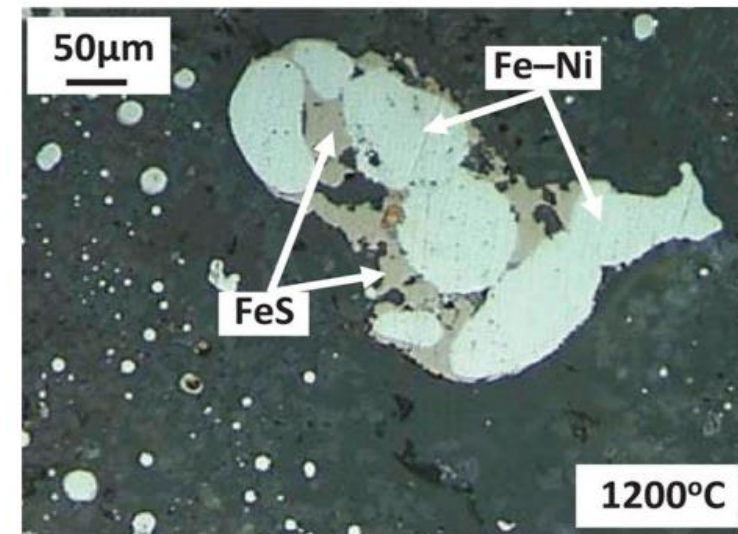


Fig. 10. Evolution of Fe-Ni and FeS particles in the reduced pellets with 20% Na_2SO_4 at 1200°C for 60 min.⁵³ Reprinted with permission from Ref. 53.



3.2 Phụ gia hệ sunfua

Bổ sung các chất phụ gia khác: việc bổ sung này nhằm làm tăng hiệu quả khử niken và sự lớn lên của các hạt kim loại.

Na_2CO_3

- Na_2CO_3 có khả năng lớn hơn Na_2SO_4 trong việc tăng cường quá trình khử niken từ quặng serpentinit.
 - + Na_2CO_3 phản ứng với MgSiO_3 và Mg_2SiO_4 , còn Na_2SO_4 chỉ phản ứng với MgSiO_3 ;
 - + Na_2CO_3 phản ứng với MgSiO_3 dễ dàng hơn so với Na_2SO_4 ở nhiệt độ từ 1100 oC đến 1327 oC;

Các nghiên cứu trước đây cho thấy khi bổ sung Na_2CO_3 cho chất phụ gia Na_2SO_4 có thể thu được sản phẩm với 6,05% Ni và 65,74% Fe với tỷ lệ thu hồi lần lượt là 85,03% và 66,92%.



3.2 Phụ gia hệ sunfua

CaO:

- Bổ sung CaO làm giảm nhiệt độ hóa mềm, giảm độ nhớt của xỉ và cải thiện sự khuếch tán của các kim loại, thúc đẩy sự kết dính của các hạt kim loại
- CaO phản ứng với SiO₂ tạo ra sản phẩm điểm nóng chảy thấp hơn. Điểm nóng chảy giảm từ 1455 oC xuống 1270 oC khi có 10% CaO, dẫn đến sự kết tụ dễ dàng hơn của các hạt ferronickel thành hình cầu.

Kết quả nghiên cứu trước đây với điều kiện nung khử :

- + 16% CaO và 1% CaSO₄;
- + Nhiệt độ khử 1350 oC trong 60 phút.

79% hạt kim loại có kích thước trên 1mm

Kết luận

- Do thành phần khoáng chất phức tạp và hàm lượng niken thấp trong quặng laterit, các chất phụ gia khác nhau đã được nghiên cứu đánh giá để chiết xuất Ni, Fe và Co. Các chất phụ gia bao gồm clorua, lưu huỳnh và sunfat, oxit kim loại kiềm, natri cacbonat.
- Mặc dù vẫn còn một số điều không chắc chắn liên quan đến quá trình hình thành HCl trong quá trình nung khử, xong các kết quả nghiên cứu đều cho thấy Clorua biến các oxit kim loại thành clorua kim loại, làm tăng khả năng tích tụ và độ thu hồi. NaCl giải phóng niken khỏi quặng và thúc đẩy sự hình thành NiFe_2O_4 , do đó dẫn đến sự kết tụ và phát triển của các hạt ferronickel. Việc bổ sung Fe và Fe_3O_4 cũng có hiệu quả để nâng cấp chất lượng của cô đặc
- Lưu huỳnh và sunfat thúc đẩy quá trình làm giàu niken có chọn lọc chủ yếu do sự hình thành FeS không từ tính. FeS có thể được tạo thành theo ba cách:
 - Phản ứng giữa FeO và SO_2 ;
 - Phản ứng giữa lưu huỳnh và sắt hoặc các oxit sắt;
 - Phản ứng giữa oxit sắt và natri sunfua.
- Phụ gia lưu huỳnh làm tăng tốc độ tập hợp và phát triển của các hạt hợp kim Ni-Fe bằng cách hình thành eutectic Fe-FeS có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp. Ngoài ra, lưu huỳnh được thêm vào hoặc được tạo ra có thể làm giảm sức căng bề mặt bên trong, và hiệu ứng này cùng với điểm nóng chảy thấp của xỉ góp phần vào sự di chuyển và phát triển của các hạt ferronickel.

**Thank you for your
attendance!**