

HỘI TUYỂN KHOÁNG VIỆT NAM

TUYỂN TẬP BÁO CÁO
HỘI NGHỊ KHOA HỌC CÔNG NGHỆ TUYỂN KHOÁNG
TOÀN QUỐC LẦN THỨ V

CHẾ BIẾN KHOÁNG SẢN GẮN VỚI
PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG Ở VIỆT NAM

Nhà máy Tuyển đóng Sin Quyền thuộc Công ty Mỏ Tuyển đóng Sin Quyền - Lào Cai (Nguồn: Hội Tuyển khoáng Việt Nam)



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ

T/T	Họ và tên người viết	Tên báo cáo	Trang
12	Ths. Đào Công Vũ Ths. Phạm Đức Phong Ths. Trần Thị Hiến	Đánh giá khả năng thu hồi niken từ mỏ Quặng Trung - Hà Trì, huyện Hòa An, tỉnh Cao Bằng	111
13	Ths. Phạm Đức Phong Ths. Trần Thị Hiến	Công nghệ tuyển quặng vàng gốc khu vực Pác Lạng, huyện Ngân Sơn, tỉnh Bắc Cạn	121
14	Ths. Dương Văn Sự Ths. Bùi Ba Duy KS. Trương Thị Ái và nnk	Thành phần vật chất quặng ôxyt kẽm loại hàm lượng kẽm thấp, giàu sắt và mangan mỏ Chợ Điền - Những khó khăn và định hướng công nghệ	129
15	KS. Nguyễn Quang Hà Ths. Nguyễn Huy Hùng	Một số kết quả nghiên cứu nâng cao hiệu quả sản xuất Nhà máy Tuyển quặng bauxit Tân Rai	138
16	Ths. Nguyễn Thị Hồng Gấm	Các yếu tố tác động đến hoạt động khai thác và chế biến titan	149
17	Ths. Nguyễn Văn Minh TS. Lê Công Cường KS. Nguyễn Thu Hồng và nnk	Nghiên cứu, đề xuất công nghệ khai thác tuyển quặng titan - zircon sa khoáng trong tầng cát đỏ khu vực Lương Sơn I, tỉnh Bình Thuận	156
18	TS. Trần Trung Tới GS.TSKH. Đinh Phạm Thái	Nghiên cứu quá trình hoàn nguyên BiOCl bằng than	163
19	Ths. Nguyễn Hồng Quân ^B TS. Đỗ Hồng Nga	Nghiên cứu luyện xỉ titan từ quặng tinh ilmenit trong tầng cát đỏ Bình Thuận	170
20	Ths. Phan Thị Thanh Hà Ths. Nguyễn Đăng Hải	Nghiên cứu quy trình xác định Cu, Si trong Ferro Molipden	180
21	Ths. Phùng Tiến Thuật	Phương pháp Becher - hướng nghiên cứu triển vọng trong chế biến sâu quặng titan sa khoáng	190
22	TS. Trần Trung Tới Ths. Nguyễn Ngọc Phú	Nghiên cứu quá trình hòa tách đồng trong xỉ lò SKS Lào Cai	196
23	Ths. Phạm Đức Phong Ths. Trần Thị Hiến	Phương án công nghệ tuyển quặng Barit và tận thu chì trong quặng Barit khu vực Bao Tre, tỉnh Thanh Hóa	202
24	Ths. Trần Ngọc Anh Ths. Trần Thị Hiến	Nghiên cứu xử lý khử lưu huỳnh có trong quặng tinh thiếc tại Công ty TNHH MTV Mỏ - luyện kim Thái Nguyên	210

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HÒA TÁCH ĐỒNG TRONG XI LÒ SKS LÀO CAI

TS. Trần Trung Tới, Ths. Nguyễn Ngọc Phú

Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Bài báo trình bày về kết quả nghiên cứu thực nghiệm hòa tách đồng trong xi lò luyện stên đồng (SKS) Lào Cai bằng dung dịch axit H_2SO_4 . Quá trình đã nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của các thông số như: nồng độ axit, nhiệt độ, thời gian, tỷ số L/R và lượng chất oxy hóa $Fe_2(SO_4)_3$ tới mức độ hòa tách đồng trong xi. Kết quả nghiên cứu cho thấy ở mức độ tách đồng tương đương thì khi hòa tách có mặt chất oxy hóa $Fe_2(SO_4)_3$ sẽ giảm được chi phí axit nhiều so với sử dụng chất oxy hóa là oxy không khí: ở chế độ hòa tách $H_2SO_4 = 3 \text{ mol/l}$, $R/L = 4/1$, nhiệt độ = $80^\circ C$, thời gian = 8 h và sục không khí liên tục hiệu suất hòa tách đạt 63 %, trong khi sử dụng chất oxy hóa $Fe_2(SO_4)_3$ hiệu suất hòa tách đạt 65,2 % ở nồng độ axit chỉ 0,5 mol/l.

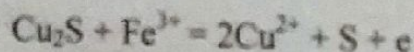
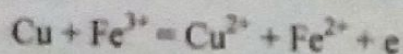
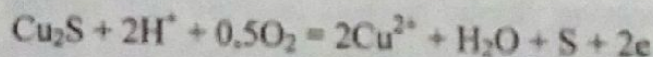
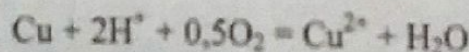
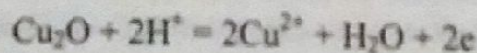
1. Đặt vấn đề

Xi đồng sinh ra trong quá trình hòa luyện đồng Lào Cai (trong khâu luyện stên đồng lò SKS) còn lẫn đồng với hàm lượng từ 3-5 % Cu. Việc nghiên cứu công nghệ xử lý thu hồi đồng từ xi này là rất quan trọng và cần thiết, không những giúp tận thu kim loại đồng mà còn góp phần định hướng xử lý môi trường thải xi, tránh gây ô nhiễm và tổn thất tài nguyên khoáng sản của đất nước.

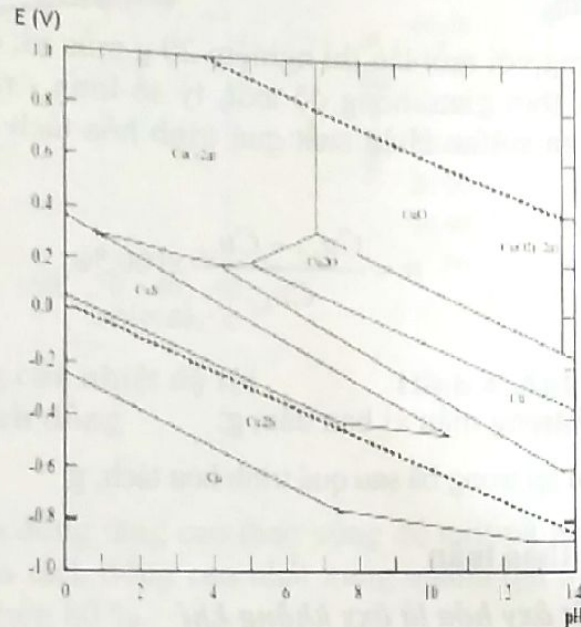
Mục đích của nghiên cứu này là thăm dò khả năng tách đồng trong xi bằng phương pháp thủy luyện thông qua quá trình hòa tách trong dung dịch axit H_2SO_4 có sử dụng chất oxy hóa là oxy không khí và muối sulfat sắt ba. Quá trình nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit, nhiệt độ, thời gian và chất oxy hóa tới hiệu suất hòa tách đồng đã được đưa ra. Bên cạnh việc tách đồng có xem xét đến hành vi của sắt ảnh hưởng tới quá trình này.

2. Cơ sở lý thuyết

Quá trình hòa tách dựa trên cơ sở đồng và các hợp chất của đồng hòa tan trong dung dịch axit H_2SO_4 khi có chất oxy hóa oxy hoặc sulfat sắt ba theo các phản ứng: [1, 2, 3]



Điều này được phản ánh rõ trên giản đồ trạng thái E-pH của hệ Cu-S-H₂O, Hình 1 [3]: Vùng tồn tại của sản phẩm hòa tách là dung dịch Cu²⁺ ở khoảng vùng giá trị E ≥ 0,35 (V) và pH < 7. Như vậy, đồng và hợp chất của đồng đều có khả năng hòa tan trong dung dịch axit sunfuric khi có mặt chất oxy hóa.



Hình 1. Giản đồ cân bằng E - pH hệ Cu-S-H₂O ở 25 °C [3]

3. Mẫu nghiên cứu và cách thức thí nghiệm

- Mẫu thí nghiệm:

Mẫu xỉ sử dụng trong nghiên cứu được lấy từ xỉ lò luyện sên đồng (lò SKS), thuộc Nhà máy Luyện đồng Lào Cai cung cấp. Phân tích Ronghen cho thấy thành phần chính của xỉ chứa chủ yếu sắt ở ba dạng: Fayalite 60-77 % (Fe₂SiO₄), Magnetite 16-18 % (Fe₃O₄) và Goetite 1-3 % (Fe₂O₃.H₂O). Đồng cũng tồn tại ba dạng: ôxít Cu₂O 1-2 %, sulfur CuS, Cu₂S 1-2 % và đồng kim loại (ít). Thành phần chính của mẫu được nêu ở Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hoá học chính mẫu nghiên cứu

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Hàm lượng
1	Al ₂ O ₃	%	3,15
2	CaO		1,84
3	Fe₂O₃		66,07
4	K ₂ O		0,21
5	MgO		1,15
6	MnO		0,11
7	P ₂ O ₅		0,01
8	TiO ₂		0,20
9	Cu		4,05

- Thiết bị

Thiết bị thí nghiệm bao gồm cốc thủy tinh 250-500ml, máy khuấy đũa có hệ thống gia nhiệt và máy đo pH kiểu handylab of SCHOTT.

- Quá trình thí nghiệm

Quá trình hòa tách ứng với mỗi lần thí nghiệm 20 g mẫu xi, được khảo sát theo các chế độ khác nhau về nhiệt độ, thời gian, nồng độ axit, tỷ số lỏng - rắn và chất oxy hóa là oxy không khí cùng muối sắt ba sulfat. Hiệu suất quá trình hòa tách đồng được tính theo công thức sau:

$$\eta = \frac{Cu_M - Cu_d}{Cu_M} \times 100, \%$$

Trong đó:

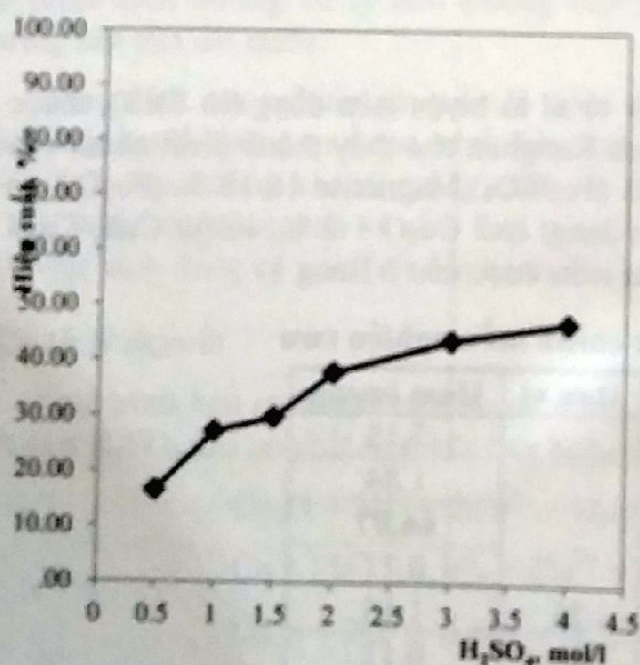
Cu_M - lượng đồng có trong mẫu xi ban đầu, g;

Cu_d - lượng đồng còn lại trong bã sau quá trình hòa tách, g.

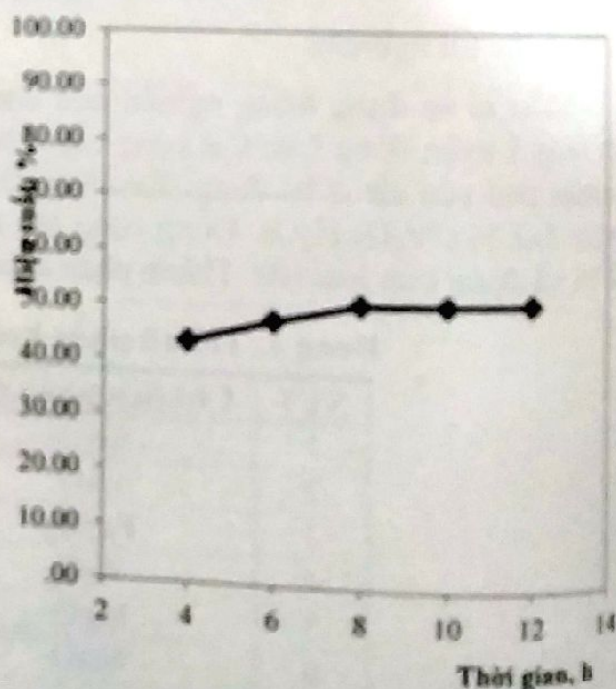
4. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

4.1. Hòa tách sử dụng chất oxy hóa là oxy không khí

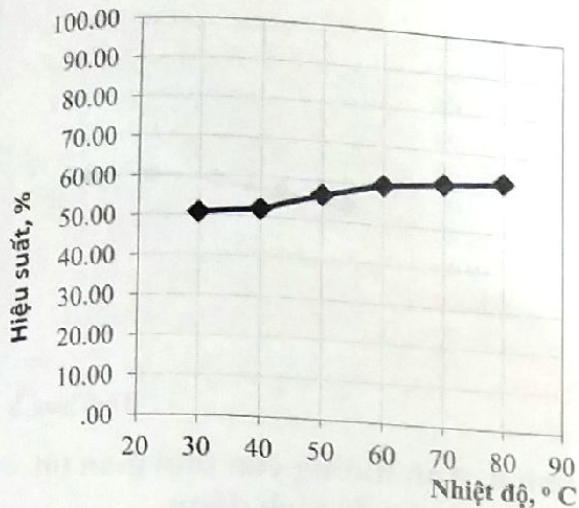
Quá trình thí nghiệm khảo sát gồm: nồng độ axit H_2SO_4 , thời gian hòa tách, nhiệt độ hòa tách, tỷ số lỏng - rắn. Còn oxy đưa vào dung dịch hòa tách bằng máy sục không khí liên tục. Kết quả khảo sát thể hiện trên Hình 1, Hình 2, Hình 3 và Hình 4.



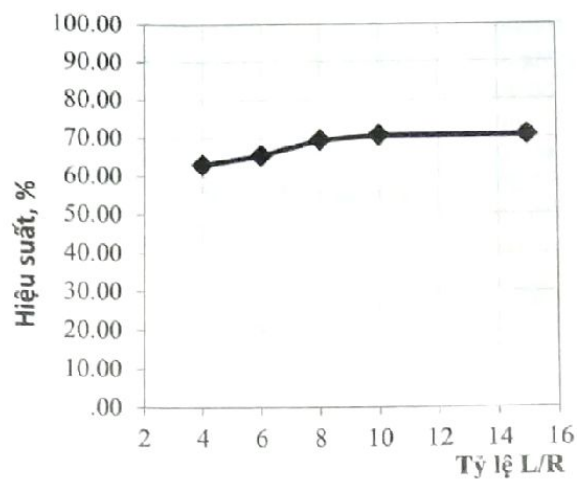
Hình 1. Ảnh hưởng nồng độ axit đến mức độ tách đồng



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian tới mức độ tách đồng



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới mức độ tách đồng



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ L/R tới mức độ tách đồng

Nhận xét:

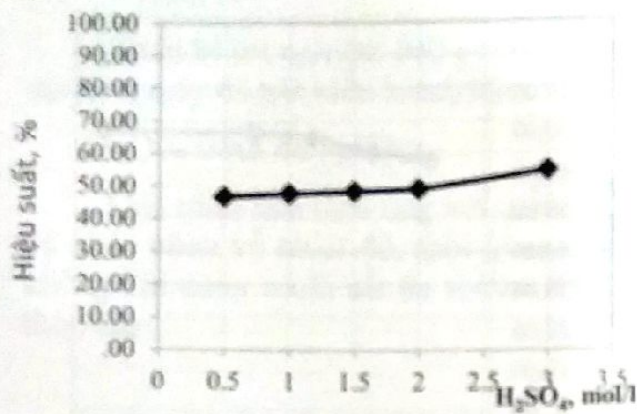
- Mức độ hòa tách đồng tăng cao theo nồng độ axit và nhiệt độ. Ở điều kiện khảo sát áp suất thường, mức hòa tách đồng cao nhất xung quanh đạt mức 70 %, tuy nhiên mức độ hòa tan sắt cũng rất cao trên 80 %.
- Không nên sử dụng axit ở lượng dư cao để tránh sắt cùng hòa tan. Mức độ hòa tan đồng nên lựa chọn là 63 % khi hòa tách ở nồng độ axit $H_2SO_4 = 3 \text{ mol/l}$, tỷ lệ lỏng/rắn = 4/1, với chế độ này sắt hòa tan trong dung dịch thấp.
- Hàm lượng đồng trong bã hòa tách còn cao (Cu = 2 %) chưa đáp ứng được yêu cầu thải.

4.2. Hòa tách sử dụng chất oxy hóa là $Fe_2(SO_4)_3$

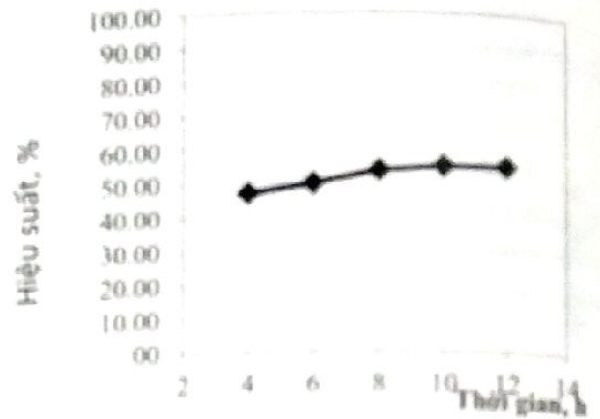
Cách thức thí nghiệm tương tự như khi sử dụng chất oxy hóa là oxy không khí. Quá trình thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến mức độ hòa tách đồng gồm: nồng độ axit H_2SO_4 , thời gian hòa tách, nhiệt độ hòa tách, tỷ lệ lỏng - rắn và lượng chất oxy hóa $Fe_2(SO_4)_3$. Kết quả thể hiện trên Hình 5, Hình 6, Hình 7, Hình 8 và Hình 9.

Nhận xét:

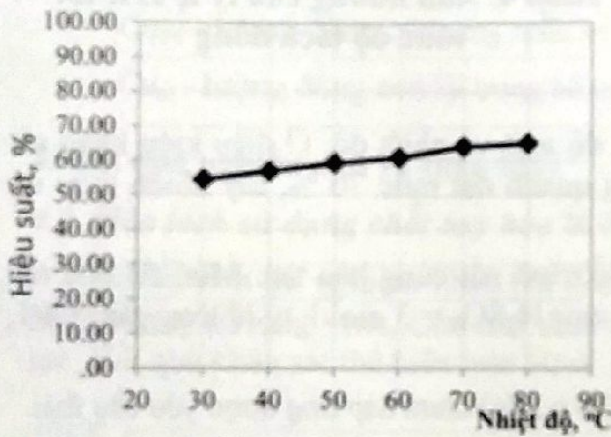
- Ở cùng nồng độ axit và các thông số khác không đổi, mức độ hòa tan đồng vào dung dịch khi sử dụng chất oxy hóa $Fe_2(SO_4)_3$ cao hơn so với sử dụng oxy không khí.
- Khi nồng độ axit H_2SO_4 tăng trên 2 mol/l, mức độ hòa tan đồng tăng nhưng đồng thời sắt cũng hòa tan nhiều giống với quá trình hòa tách sử dụng oxy không khí, làm cho khối lượng bã giảm mạnh tới 70 % gây tốn nhiều axit. Do đó cần nghiên cứu hòa tách ở nồng độ axit thấp.
- Về mặt công nghệ khi hòa tách sử dụng chất oxy hóa là $Fe_2(SO_4)_3$ nên chọn hợp lý ở chế độ: nồng độ axit 0,5 mol/l; nhiệt độ 70 °C; thời gian 10 h; tỷ lệ rắn/lỏng là 1/8 và lượng $Fe_2(SO_4)_3$ 0,163 mol/l (65 g/l). Với chế độ này hiệu suất hòa tách đồng đạt 65,2 %.



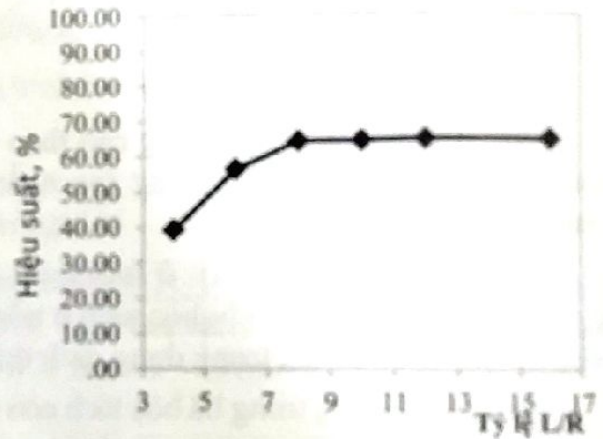
Hình 5. Ảnh hưởng nồng độ axit đến mức độ tách đồng



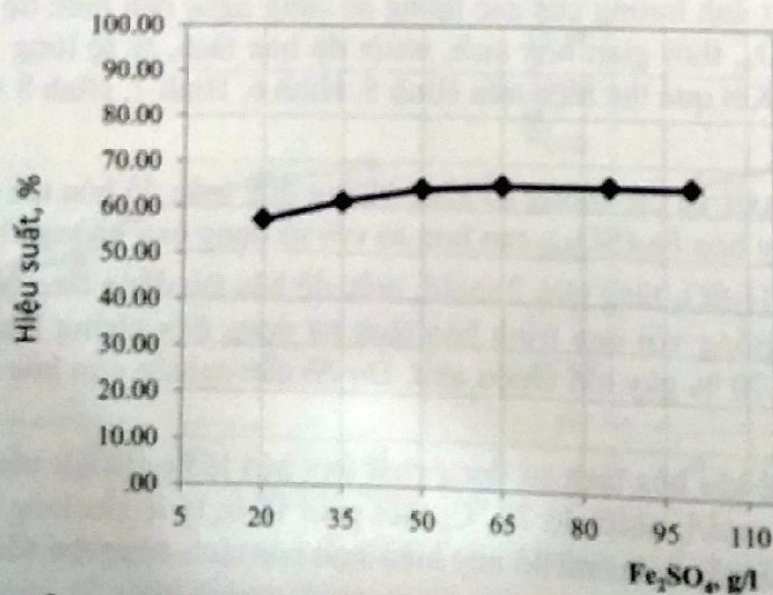
Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian tới mức độ tách đồng



Hình 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới mức độ tách đồng



Hình 8. Ảnh hưởng của tỷ lệ L/R tới mức độ tách đồng



Hình 9. Ảnh hưởng của chất oxy hóa $Fe_2(SO_4)_3$ tới mức độ tách đồng

5. Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu khả năng tách đồng từ xỉ lò luyện stên đồng (lò SKS) của nhà máy luyện đồng Lào Cai, rút ra kết luận:

1. Thành phần vật chất mẫu xỉ lò luyện stên đồng (lò SKS) Lào Cai, chứa hàm lượng đồng khoảng 4 % và đồng tồn tại cả ba dạng: kim loại, ôxit cùng sulfur. Thành phần khoáng chính chứa trong xỉ gồm fayalite (Fe_2SiO_4) và magnetite (Fe_3O_4).
2. Khi hòa tách đồng trong xỉ bằng axit H_2SO_4 có sục không khí, hiệu suất hòa tách đạt 63 % và khối lượng mẫu giảm 26 % ở chế độ hòa tách: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{ mol/l}$, $\text{R/L} = 4/1$, nhiệt độ = 80 °C, thời gian = 8 h. Hiệu suất quá trình này có thể đạt tới 70 % ở nồng độ axit cao trên 3 mol/l, tuy nhiên lượng sắt cùng hòa tan vào dung dịch cũng rất lớn trên 70 % (tương đương khối lượng mẫu giảm 72 %)
3. Khi hòa tách bằng axit H_2SO_4 và sử dụng chất ôxy hóa là $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, hiệu suất hòa tách đạt 65,2 % và khối lượng mẫu giảm 20,4 % ở chế độ hòa tách: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ mol/l}$, $\text{R/L} = 8/1$, nhiệt độ = 70 °C, thời gian = 10 h và lượng $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 65 \text{ g/l}$.
4. Khả năng hòa tách đồng trong xỉ bằng axit H_2SO_4 khi sử dụng chất ôxy hóa $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tuy giảm được chi phí axit, nhưng hiệu suất hòa tách đồng trong xỉ còn thấp, hàm lượng đồng trong đuôi thải vẫn cao trên 0,9 % Cu, do đó cần tiếp tục nghiên cứu tìm chất ôxy hóa khác cho hòa tách đồng trong xỉ./.

Tài liệu trích dẫn

1. Banza A. N., Gock E., Kongolo K., 2002. Base metals recovery from copper smelter slag by oxydizing leaching and solvent extraction. Hydrometallurgy 67, 63-69.
2. Gbor P. K., Mokri V., Jia C. Q., 2000a. Characterization of smelter slags. Journal of Environmental Science and Health A35 (2), 147-167.
3. Fathi Habashi, Handbook of extractive metallurgy, Printed in Federal Republic of Germany, 1997.

Copper extraction from slag of the Lao Cai SKS copper smelter

The report presents the results of the experimental research on copper leaching of the Lao Cai SKS furnace slag by sulfuric acid solutions. The study investigated the influence of important variables including acid concentration, temperature, leaching period, L/S ratio and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration. The results showed that the $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ is better oxydizing agent than air. At leaching temperature of 80 °C, L/S of 4/1, leaching period of 8 hours, continuous air saturation and acid concentration of 3 mol/l, the leach efficiency was about 63 %, while with the same leach conditions but acid concentration of 0.5 mol/l, the leach efficiency of 62.5% were obtained when using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ instead of air.

Keywords: Leaching, copper smelter slag, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, oxydization agent, Lao Cai.