

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 nkk	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 nkk	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 HOÀN NGUYÊN BiOCl BẰNG THAN

TS. Trần Trung Tới

Trường Đại học Mỏ - Địa chất

GS.TSKH. Đinh Phạm Thái

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

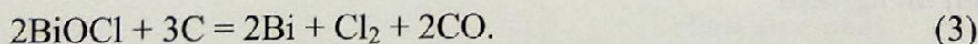
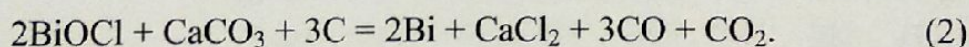
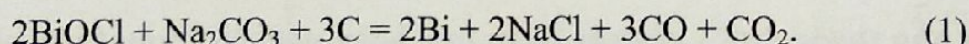
Báo cáo trình bày về nghiên cứu thực nghiệm quá trình hoàn nguyên BiOCl, sản phẩm trung gian thu được trong quá trình thủy phân bismut từ dung dịch bismut clorua của quá trình hòa tách quặng tinh bismut bằng axit HCl. Đã khảo sát chế độ công nghệ của quá trình hoàn nguyên bao gồm: nhiệt độ từ 600 - 1000 °C, thời gian từ 30 - 180 phút và chi phí than 10-20 % nguyên liệu BiOCl. Sản phẩm bismut kim loại thu được ở chế độ tối ưu có hàm lượng 98,9 % Bi, hiệu suất thu hồi bismut đạt 98,2 %.

1. Đặt vấn đề

Trong quá trình thủy luyện bismut từ quặng tinh, sau khi tiến hành quá trình hòa tách bằng dung dịch HCl, rồi thủy phân thu được sản phẩm trung gian BiOCl. Từ sản phẩm này thường được xử lý bằng phương pháp luyện hoàn nguyên thành kim loại bismut. Phương pháp này dễ thu được bismut kim loại mà lại đơn giản, chi phí thấp; vì vậy cần được nghiên cứu áp dụng.

2. Cơ sở lý thuyết

Phương pháp hoàn nguyên BiOCl bằng than khi có và không có chất trợ dung dựa trên cơ sở bismut dễ bị hoàn nguyên các theo phản ứng sau [1, 2]:



Về mặt nhiệt động học, phản ứng (1) xảy ra dễ dàng nhất, rồi đến phản ứng (2) và (3); và đều có thể xảy ra ở nhiệt độ trên 550 °C. Điều này được phản ánh rất rõ trên hình 1 [2]: Nhiệt độ tăng, ΔG^0_T của các phản ứng càng âm, các phản ứng càng dễ xảy ra. Việc sử dụng chất trợ dung là hết sức quan trọng và cần thiết trong quá trình hoàn nguyên BiOCl, làm giảm đáng kể giá trị ΔG^0_T của phản ứng hoàn nguyên. Chất trợ dung soda Na_2CO_3 cho giá trị ΔG^0_T âm nhất.

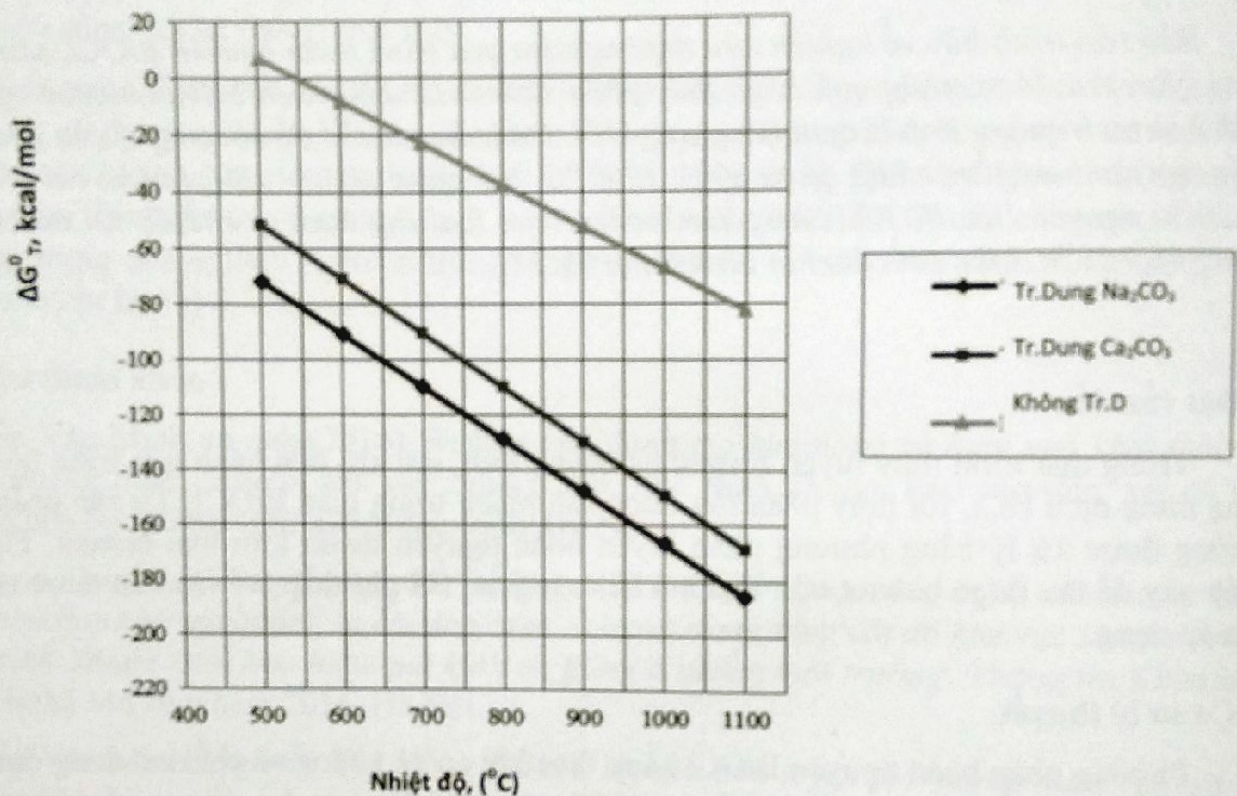
3. Thực nghiệm

- Mẫu nghiên cứu [3]:

Nguyên liệu sử dụng là hợp chất BiOCl thu được sau quá trình thủy phân dung dịch hòa tách quặng tinh bismut Núi Pháo, có hàm lượng BiOCl là 99,46 %. Chất hoàn nguyên sử dụng là than cám có kích thước $d \leq 2$ mm. Trợ dung sử dụng trong thí nghiệm khảo sát là Na_2CO_3 và Ca_2CO_3 .

- Thiết bị

Các thí nghiệm hoàn nguyên được tiến hành trong nồi graphit đặt trong lò mup có hệ thống điều khiển nhiệt độ tự động.



Hình 1. Sự phụ thuộc ΔG°_T của các phản ứng hoàn nguyên bismut vào nhiệt độ

- Quá trình thí nghiệm

Khối lượng mẫu sử dụng cho mỗi thí nghiệm là 50 gam BiOCl. Lượng chất hoàn nguyên và chất trợ dung được tính theo các phản ứng (1), (2) và (3). Tiến hành các thí nghiệm hoàn nguyên ở các nhiệt độ khác nhau từ 600 °C đến 1100 °C. Sau mỗi thí nghiệm, cân xác định khối lượng bismut kim loại thu được và xác định mức độ hoàn nguyên theo công thức:

$$\eta = \frac{m_{\text{Bi}(tt)}}{\% \text{Bi} \cdot m_{\text{BiOCl}}}$$

Trong đó:

η : mức độ hoàn nguyên;

$m_{\text{Bi}(t)}$: khối lượng bismut kim loại thu được sau mỗi thí nghiệm;

%Bi: hàm lượng bismut trong BiOCl.

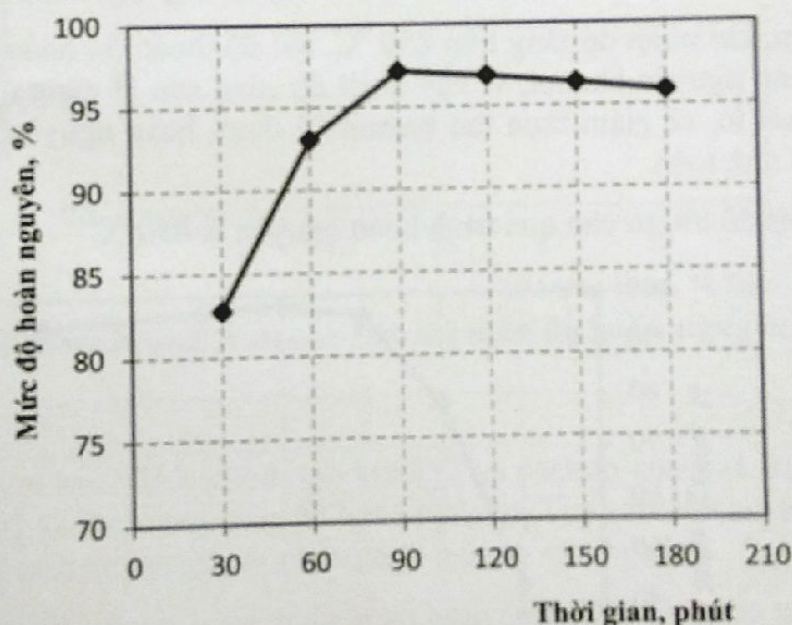
4. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

4.1. Ảnh hưởng của thời gian đến mức độ hoàn nguyên bismut

Khi nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian, các thông số khác lấy cố định như sau:

- Mẫu 50 g BiOCl 99,46 % (39,9 g Bi);
- Lượng than cám: 20 % so với khối lượng nguyên liệu;
- Xôđa Na_2CO_3 : 26 % so với khối lượng nguyên liệu;
- Nhiệt độ: 900 °C

Kết quả thí nghiệm được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian tới mức độ hoàn nguyên bismut

Nhận xét:

- Tốc độ hoàn nguyên tăng nhanh ngay thời điểm từ 30 đến 90 phút đầu, sau đó hơi giảm nhẹ. Nguyên nhân ở thời điểm đầu, quá trình hoàn nguyên bismut xảy ra mạnh và đạt mức tối đa khi thời gian 90 phút. Sau khi hoàn nguyên xong, nếu kéo dài thời gian làm cho bismut đã hoàn nguyên có thể bị ôxy hóa hoặc bay hơi cơ học cùng khí thải CO_2 , làm giảm thực thu bismut.

- Chọn thời gian hoàn nguyên tối ưu xung quanh 90 phút, tính từ khi lò đạt được nhiệt độ.

4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới mức độ hoàn nguyên

Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới mức độ hoàn nguyên bismut được thực hiện theo chế độ sau:

- Mẫu 50 g BiOCl 99,46 % (39,9 g Bi);
- Lượng than: 20 % so với khối lượng nguyên liệu;
- Xôđa Na_2CO_3 : 26 % so với khối lượng nguyên liệu;
- Thời gian: 90 phút.

Kết quả thực nghiệm được thể hiện trong Hình 3.

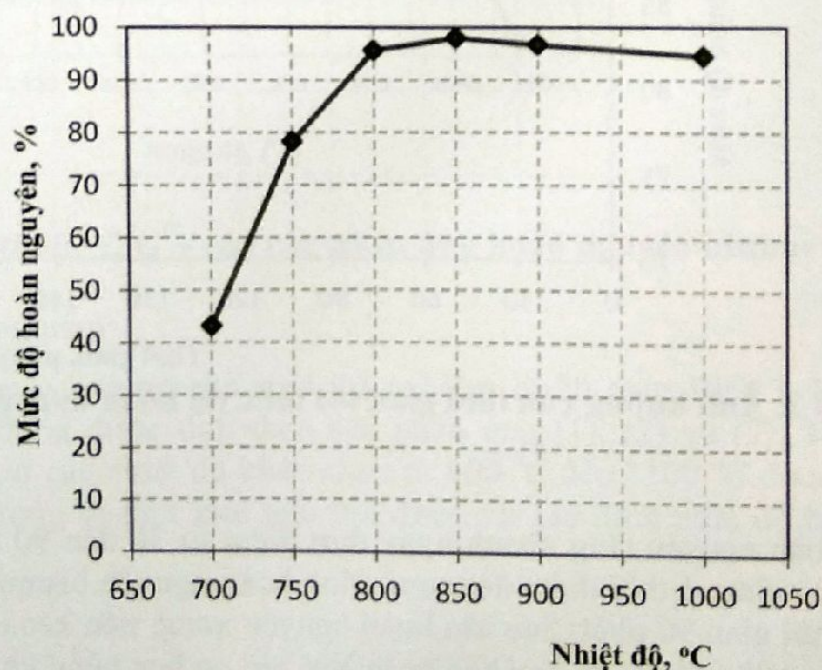
Nhận xét:

- Khi nhiệt độ lò trên 700°C , BiOCl bắt đầu bị hoàn nguyên, tuy nhiên hoàn nguyên còn ở mức độ thấp. Điều này phù hợp với nhiệt độ hoàn nguyên tính theo lý thuyết (615°C)

- Khi nhiệt độ tăng, mức độ hoàn nguyên tăng rất mạnh từ 43,1 % đến 97,92 % ở nhiệt độ 850°C . Điều này hoàn toàn phù hợp với quy luật, bởi vì khi nhiệt độ tăng, phản ứng tạo khí CO tăng mạnh ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$), tạo môi trường tốt cho quá trình hoàn nguyên xảy ra.

- Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng trên 850°C , tốc độ thoát khí hoàn nguyên nhanh hơn so với phản ứng hoàn nguyên bismut, vì vậy nhiệt độ càng cao sẽ càng mất mát cơ học bismut kim loại theo khói lò, sẽ giảm thực thu bismut đã được hoàn nguyên ra, làm giảm mức độ hoàn nguyên khi tính toán.

- Chọn nhiệt độ tối ưu cho quá trình hoàn nguyên là 850°C



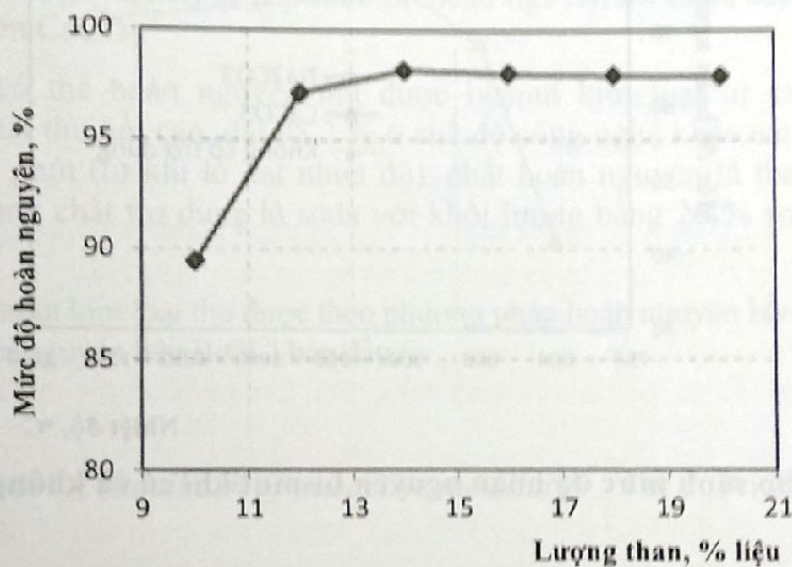
Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới mức độ hoàn nguyên bismut

4.3. Ảnh hưởng của lượng than tới mức độ hoàn nguyên

Chế độ thí nghiệm khảo sát tìm lượng than tối ưu cho quá trình hoàn nguyên BiOCl gồm:

- Mẫu 50 g BiOCl 99,46 % (39,9 g Bi);
- Nhiệt độ: 850 °C;
- Soda Na_2CO_3 : 26 % so với khối lượng nguyên liệu;
- Thời gian: 90 phút.

Kết quả thực nghiệm được thể hiện trong Hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng lượng than cho vào tới mức độ hoàn nguyên bismut

Nhận xét:

- Than cho vào với mục đích chính tạo khí CO và cacbon cho quá trình hoàn nguyên BiOCl. Lượng than tăng sẽ làm tăng mức độ hoàn nguyên. Tuy nhiên, khi lượng than dư quá lớn, tạo khí thải ra môi trường lớn gây ô nhiễm môi trường và tốn kém.

- Lượng than chọn tối ưu cho quá trình hoàn nguyên BiOCl là 14 % so với khối lượng nguyên liệu đầu.

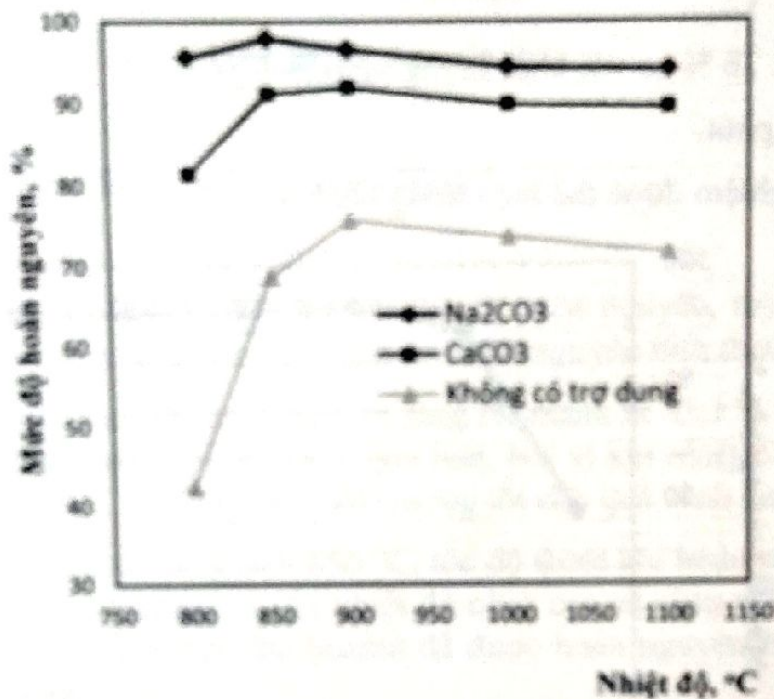
4.4. Ảnh hưởng của chất trợ dung tới mức độ hoàn nguyên bismut

Chất trợ dung sử dụng trong nghiên cứu gồm Na_2CO_3 và CaCO_3 . Chế độ thí nghiệm ảnh hưởng của chất trợ dung tới mức độ hoàn nguyên bismut như sau:

- Mẫu 50 g BiOCl 99,46 % (39,9 g Bi);
- Nhiệt độ: 850 °C;
- Than cám: 14 % so với khối lượng nguyên liệu;

- Thời gian: 90 phút;
- Trợ dung Na_2CO_3 : 26 % so với khối lượng nguyên liệu;
- Trợ dung CaCO_3 : 26 % so với khối lượng nguyên liệu.

Kết quả thực nghiệm được thể hiện trong Hình 5.



Hình 5. So sánh mức độ hoàn nguyên bismut khi có và không có trợ dung

Nhận xét:

- Mức độ hoàn nguyên khi sử dụng trợ dung Na_2CO_3 cao hơn so với sử dụng trợ dung CaCO_3 . Nguyên nhân là do nhiệt độ chảy của Na_2O và NaCl thấp hơn so với CaO , do đó tác dụng che phủ bảo vệ của Na_2CO_3 tốt hơn so với CaCO_3 , làm hạn chế sự thăng hoa của hợp chất $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{24}$, là dạng chuyển hóa nhiệt của BiOCl ở 600 °C.

- Nếu không sử dụng chất hoàn nguyên thì mức độ hoàn nguyên bismut sẽ kém hơn nhiều so với có sử dụng trợ dung. Bởi vì trong quá trình hoàn nguyên không có tác dụng che phủ bảo vệ của chất trợ dung, bismut dễ bị mất do quá trình thăng hoa của BiO và $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{10}\text{O}_{24}$.

- Chọn chất trợ dung tối ưu cho quá trình hoàn nguyên BiOCl là Na_2CO_3 .

Thành phần hóa học bismut kim loại

Kim loại thu được sau hoàn nguyên ở chế độ tối ưu đã lựa chọn được đưa đi phân tích thành phần hóa học bằng phương pháp phổ plasma, tại Phòng thí nghiệm Vật liệu tinh năng kỹ thuật cao - Viện Cơ khí Năng lượng & Môi trường. Kết quả trình bày ở Bảng 1 cho thấy bismut thu được đạt độ sạch 98,7 % Bi và nếu muốn thu được bismut kim loại có độ sạch cao 99,9 % Bi; nhất thiết phải qua khâu tinh luyện.

Bảng 1. Thành phần hóa học của bismut kim loại thu được

Nguyên tố	Bi	Fe	Cu	Cr	Ti	Cu	Khác
Hàm lượng, (%)	98,7	0,07	0,03	0,15	0,54	0,01	0,5

5. Kết luận

Qua kết quả nghiên cứu thực nghiệm quá trình hoàn nguyên BiOCl bằng than, có thể rút ra một số kết luận:

1. Mức độ hoàn nguyên BiOCl bằng than rất thấp nếu không sử dụng chất trợ dung. Khi sử dụng chất trợ dung Na_2CO_3 sẽ cho mức độ hoàn nguyên tốt nhất, cao hơn hẳn khi sử dụng chất hoàn nguyên CaCO_3 .

2. Hoàn toàn có thể hoàn nguyên thu được bismut kim loại từ sản phẩm BiOCl bằng than với hiệu suất thu hồi cao, đạt 98,2 % ở chế độ công nghệ khảo sát tối ưu: nhiệt độ 850 °C, thời gian 90 phút (từ khi lò đạt nhiệt độ), chất hoàn nguyên là than cám với khối lượng 14 % và sử dụng chất trợ dung là soda với khối lượng bằng 26 % so với khối lượng nguyên liệu.

3. Sản phẩm bismut kim loại thu được theo phương pháp hoàn nguyên bằng than thường có độ sạch thấp hơn so với nguyên liệu BiOCl ban đầu./.

Tài liệu tham khảo

1. Habashi F (1997). *Handbook of extractive metallurgy - Vol 2*. Printed in the Federal Republic of Germany.
2. Trần Việt Thường (2009). *Nghiên cứu công nghệ xử lý bùn anot thiếc Việt Nam, thu hồi bismut*. Luận án Tiến sĩ kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
3. Trần Trung Tới (2017). *Nghiên cứu công nghệ thu hồi bismut từ tinh quặng bismut Núi Pháo*. Luận án Tiến sĩ kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Study on bismuth oxychloride BiOCl reduction smelting by coal

This paper presents the results of the study into the bismuth reduction smelting of BiOCl, which is an intermediate product of the hydrolysis process from the bismuth concentrate leach solution. The technological variables of the reduction smelting were investigated including: temperature of 600-1000 °C range, reaction duration of 30-180 minutes, and coal proportion of 10-20 % by weight of BiOCl. Under these optimized conditions, the highest bismuth recovery has reached 98.2 % with the bismuth purity of 98.9 %.

Keywords: Reduction, BiOCl, bismuth.