



**TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC**

# **KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG**

**Hà Nội, 12 - 11 - 2020**

**ERSD 2020**



**NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI**



EARTH SCIENCES AND  
NATURAL RESOURCES FOR  
**SUSTAINABLE** DEVELOPMENT

**TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC**  
**KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN**  
**VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG**

**TIỂU BAN**  
**THU HỒI VÀ CHẾ BIẾN**  
**KHOÁNG SẢN**

## **MỤC LỤC**

### **TIỂU BAN THU HỒI VÀ CHẾ BIẾN KHOÁNG SẢN**

<b>Tổng quan về đất hiếm và công nghệ tuyển quặng đất hiếm trên thế giới và ở Việt Nam</b> <i>Nhữ Thị Kim Dung, Nguyễn Hoàng Sơn, Trần Văn Được</i> .....	1
<b>Sử dụng thiết bị tuyển nổi cột dạng tám nghiêng Reflux để tuyển mẫu than Vàng Danh cỡ hạt - 0,3mm</b> <i>Nhữ Thị Kim Dung, Nguyễn Hoàng Sơn, Vũ Thị Chinh, Trần Văn Được, Lê Việt Hà</i> .....	9
<b>Nghiên cứu khử lưu huỳnh và một số kim loại màu trong quá trình nung vôi viên quặng sắt</b> <i>Trần Văn Được</i> .....	14
<b>Nghiên cứu đề xuất sơ đồ công nghệ tuyển đất đá lẫn than mỏ Núi Hồng</b> <i>Phạm Văn Luận, Nguyễn Ngọc Phú, Lê Việt Hà</i> .....	19
<b>Nghiên cứu tuyển nổi bùn than mỏ Vàng Danh - Quảng Ninh bằng dầu Biodiesel được điều chế từ nguồn dầu ăn phế thải</b> <i>Phạm Thị Nhung</i> .....	28
<b>Nghiên cứu hòa tách đồng trong bã xi măng hóa của Nhà máy điện phân kẽm Thái Nguyên bằng một số dung môi phổ biến</b> <i>Phùng Tiến Thuật, Ưông Văn Bắc</i> .....	34
<b>Nghiên cứu tách Cu, Bi, Fe, Pb trong bùn anot thiếc Thái Nguyên bằng quá trình thiêu oxi hóa kết hợp hòa tách axit</b> <i>Trần Trung Tới, Nguyễn Ngọc Phú, Trần Trọng Quỳnh</i> .....	39

## Nghiên cứu hòa tách đồng trong bã xi măng hóa của Nhà máy điện phân kẽm Thái Nguyên bằng một số dung môi phổ biến

Phùng Tiến Thuật<sup>1,\*</sup>, Uông Văn Bắc<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Mỏ - Địa chất

<sup>2</sup> Công ty TNHH khai thác chế biến khoáng sản Núi Pháo

### TÓM TẮT

Bã xi măng hóa tại Nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên thu được từ quá trình làm sạch dung dịch điện phân kẽm sulfat. Thành phần trong bã có chứa một số kim loại có giá trị như Cu, Cd, Zn, Pb. Trong đó hàm lượng Cu lên tới 18,08%. Báo cáo này trình bày một số kết quả nghiên cứu nhằm định hướng công nghệ hòa tách kim loại Cu từ nguồn nguyên liệu này. Các kết quả nghiên cứu cho thấy trên 98% Cu trong nguyên liệu được hòa tan vào dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trong điều kiện có sự khuấy oxy. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là nguồn nguyên liệu sẵn có tại nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên, do vậy kết quả nghiên cứu còn mở ra triển vọng triển khai thực tiễn tại Nhà máy này.

*Từ khóa:* Bã chứa Cu; hòa tách đồng; tận thu Cu từ bã thải.

### 1. Đặt vấn đề

Đồng là kim loại có giá trị sử dụng và giá trị kinh tế cao, nó được sản xuất từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau nhưng chủ yếu từ quặng đồng và thực tế ở Việt Nam ta cũng mới chỉ có một nhà máy luyện đồng từ quặng. Các phế thải, phế phẩm khác chứa đồng được xử lý thủ công, nhỏ lẻ trong các làng nghề hay xưởng tư nhân với công nghệ lạc hậu cho hiệu suất thu hồi thấp, gây ô nhiễm môi trường (Nguyễn Văn Kế, 2007; Phạm Xuân Kính, 2008). Do đó cần thiết phải có những nghiên cứu cụ thể về từng đối tượng từ đó định hướng công nghệ phù hợp, kinh tế.

Hàng năm, Nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên thuộc công ty CP Kim loại màu Thái Nguyên - VIMICO thải ra một lượng lớn bã thải từ quá trình xi măng hóa làm sạch dung dịch, bã thải này chứa kim loại đồng với hàm lượng khoảng 15 - 20% và một số kim loại khác (Nguyễn Văn Kế, 2007; Phùng Việt Ngự, 1981). Hiện nay, nguyên liệu này chưa được xử lý mà được thu gom lại hoặc bán với giá rất thấp.

Với mục đích tìm ra hướng công nghệ phù hợp có thể thu hồi được kim loại đồng từ nguồn nguyên liệu nói trên, từ đó tăng hiệu quả kinh tế cho Nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên, vấn đề nghiên cứu thu hồi đồng từ bã xi măng hóa của Nhà máy điện phân kẽm Thái Nguyên là thực sự cần thiết.

### 2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

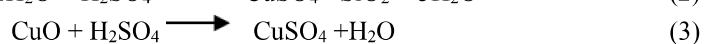
#### 2.1. Cơ sở lý thuyết hòa tách đồng

Quá trình hòa tách kim loại dựa vào khả năng hòa tan của kim loại và các tạp chất có trong nguyên liệu, sau đó sử dụng quá trình kết tủa hoặc xử lý điện hóa để thu hồi kim loại. Phương pháp này thường được dùng với quặng đồng oxit nghèo chứa ít vàng và bạc; quặng đồng tự nhiên và nước mỏ ở vùng khoáng sản đồng (Lê Xuân Khuông và Trương Ngọc Thận, 1997).

Các dung môi thường được sử dụng có 3 loại dung môi chính:

- *Axit sunfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)*: dung môi này có thể hòa tan một số khoáng vật của đồng như CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>, CuSiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, CuO tuy nhiên chỉ phù hợp với quặng oxit đồng chứa ít tạp chất có tính bazơ. Nó rất dễ tái sinh khi điện phân để kết tủa đồng cực âm (Lê Xuân Khuông và Trương Ngọc Thận, 1997).

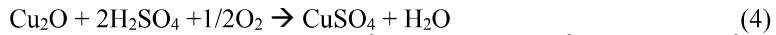
Các phản ứng hòa tách chủ yếu:



\* Tác giả liên hệ

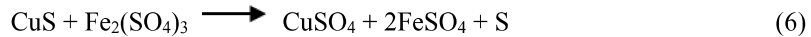
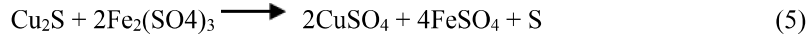
Email: phungtienthuat@humg.edu.vn

Với  $\text{Cu}_2\text{O}$  có thể hòa tan tốt trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  khi có oxy làm chất oxy hóa



- *Dung dịch muối sắt (III) sunfat*: dung môi này được dùng để hòa tách quặng đồng tự nhiên, đồng oxit và cả đồng sunfua đơn giản, đối với chalcopyrit -  $\text{CuFeS}_2$  thì khả năng hòa tan rất thấp. Tuy nhiên cần lưu ý rằng  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bị thủy phân mạnh trong môi trường nước. Vì vậy, để chống thủy phân quá trình hòa tách phải được thực hiện trong môi trường axit. Trong thực tế người ta dùng nó cùng với axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dung môi này hoà tan tốt  $\text{Cu}_2\text{S}$  và  $\text{CuS}$  (Lê Xuân Khuông và Trương Ngọc Thận, 1997).

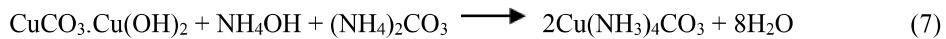
Các phản ứng hòa tách chủ yếu:



Dung môi  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  rất ít khi dùng độc lập mà thường chỉ là phần bổ sung cho dung môi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  để tăng cường hiệu suất tách đồng tự nhiên và các đồng sunfua có lẫn trong quặng đồng oxit.

- *Dung dịch amon  $[\text{NH}_4\text{OH}]/[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$* : dung môi này dùng để hòa tách quặng đồng tự nhiên, đồng oxit chứa nhiều tạp chất tính bazơ. Do đặc tính dễ bay hơi của  $\text{NH}_3$  và các hợp chất của nó, việc tái sinh và rửa bã rất đơn giản, dễ dàng.

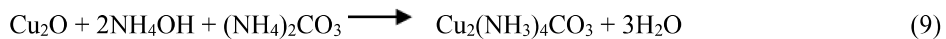
Trong quá trình hòa tách, các khoáng đồng oxit có thể tác dụng với  $\text{NH}_4\text{OH}$  và  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , tạo thành muối phức đồng amôn hòa tan trong dung dịch nước (Lê Xuân Khuông và Trương Ngọc Thận, 1997):



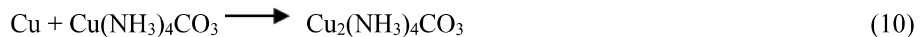
Tương tự,  $\text{CuO}$  cũng bị hòa tan:



Cuprit tạo thành muối phức amôn đồng một:



Đồng tự nhiên cũng bị hòa tách bởi muối phức đồng amôn:



Các đồng sunfua và kim loại quý không hòa tan trong dung dịch muối amôn. Dung môi này cũng không tác dụng với  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  và  $\text{CaCO}_3$ . Do đó, nếu quặng đồng oxit chứa nhiều sắt và đá vôi thì phải dùng dung môi amôn chứ không dùng axit sunfuric để hòa tách.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu ban đầu sẽ được gia công giảm lược chia làm các mẫu nhỏ sử dụng cho việc phân tích thành phần vật chất và các thí nghiệm nghiên cứu.

Quá trình nghiên cứu được tổ chức theo phương pháp truyền thống, khi nghiên cứu một chế độ công nghệ thì các chế độ công nghệ khác sẽ cố định. Các kết quả tối ưu sẽ sử dụng cho các nghiên cứu sau. Các kết quả nghiên cứu được so sánh để đánh giá hiệu quả, đồng thời đối chiếu với tình hình thực tế tại cơ sở sản xuất, từ đó đề xuất lựa chọn phương pháp và chế độ phù hợp.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Thành phần mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu là bã xi măng hóa chứa đồng, được lấy tại Nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên. Nghiên cứu ban đầu cho thấy: độ ẩm của mẫu khoáng 25%, kích thước hạt mịn tuy nhiên bị vón cục do độ ẩm cao.

Mẫu ban đầu được phơi khô sau đó đập nhỏ để gia công giảm lược thành các mẫu thí nghiệm và phân tích hóa. Thành phần của mẫu được xác định qua kết quả phân tích ICP tại Trung tâm Phân tích thí nghiệm địa chất.

Kết quả phân tích (Bảng 1) cho thấy, trong thành phần của bã chủ yếu chứa Cu, Cd, Pb, Zn, trong đó Cu chiếm 18,08%. Các kim loại khác như Fe, Al, Mn... có hàm lượng rất thấp (<1%), %CaO là 3,99 sẽ gây tiêu hao axit nếu dùng phương pháp thủy luyện.

Từ kết quả phân tích mẫu cho thấy, hàm lượng đồng khá cao (18,08%) do đó có thể thực hiện theo phương pháp thủy luyện hoặc hòa luyện. Tuy nhiên do điều kiện thực tế tại phòng thí nghiệm không đủ điều kiện nghiên cứu theo phương pháp hòa luyện, đồng thời cũng dựa trên nguồn axit sẵn có của Nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên do đó nhóm nghiên cứu lựa chọn phương pháp thủy luyện và lựa chọn dung môi cho quá trình hòa tách là axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Phương pháp này được thực hiện thông qua việc hòa tan kim loại vào dung dịch sau đó xử lý thu hồi kim loại từ dung dịch này.

Bảng 1. Kết quả phân tích ICP mẫu nghiên cứu

HÀM LƯỢNG CHỈ TIÊU PHÂN TÍCH							
STT	Thành phần	Đơn vị	Hàm lượng	STT	Thành phần	Đơn vị	Hàm lượng
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	0,47	19	Cu	(ppm)	180.825,6
2	CaO		3,99	20	Ga		< 10
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,33	21	Ge		< 20
4	K <sub>2</sub> O		0,08	22	La		< 5
5	MgO		0,76	23	Li		5,8
6	MnO		1,30	24	Mo		15,0
7	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,90	25	Nb		< 5
8	TiO <sub>2</sub>		0,03	26	Ni		1.234,2
9	Ag	(ppm)	< 2	27	Pb		43.570,6
10	As		1.407,5	28	Sb		892,4
11	B		12,3	29	Sc		< 5
12	Ba		346,6	30	Sn		612,1
13	Be		< 5	31	Sr		1.530,0
14	Bi		< 10	32	Ta		< 10
15	Cd		134.289,1	33	V		2,3
16	Ce		12,1	34	W		29,3
17	Co		437,3	35	Y		< 5
18	Cr		79,9	36	Zn		52.741,5

### 3.2. Kết quả thí nghiệm

#### 3.2.1 Hòa tách nước

Mẫu nghiên cứu là bã của quá trình xi măng đồng từ dung dịch hòa tách kẽm bằng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nên nó còn chứa một lượng axit nhất định dẫn đến hiện tượng tương oxy hóa, sunfat hóa kim loại tạo thành các sản phẩm có thể hòa tan như ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>... điều này sẽ thuận lợi cho quá trình hòa tan. Mục đích của thí nghiệm là kiểm chứng sự tồn tại của các sunfat cũng như hàm lượng của chúng.

Bảng 2. Kết quả hòa tách với dung môi nước

Mẫu	Khối lượng mẫu (g)	%Cu	Thực thu %
Mẫu đầu	20	18,08	100
Bã hòa tách	19,9	18,11	99,67
Hiệu suất hòa tách	0,33		

Kết quả hòa tách cho thấy lượng muối sunfat tồn tại trong bã không đáng kể do đó không thể sử dụng dung môi nước nguyên chất để hòa tách.

#### 3.2.2 Hòa tách với dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Theo lý thuyết đã trình bày ở trên, Cu không tan trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> loãng nhưng khi có mặt của oxy thì Cu lại hòa tan tốt. Do đó có thể sử dụng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> để hòa tách.

Điều kiện của thí nghiệm như sau:

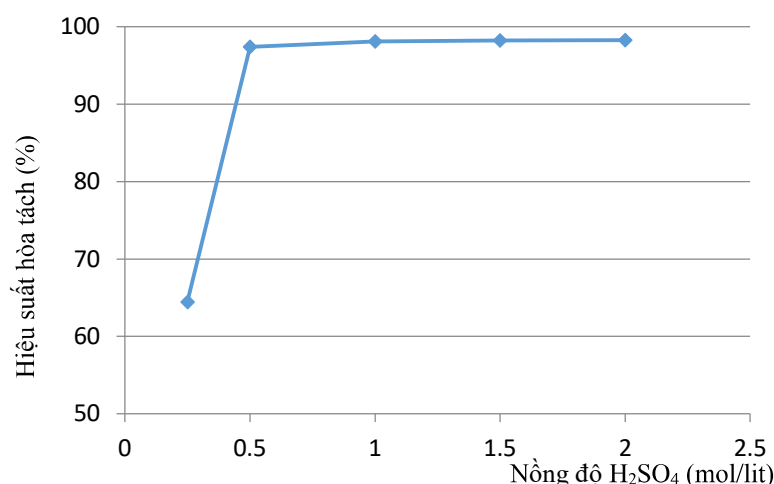
- Khối lượng mẫu: 20 gam
- Tỷ lệ R/L: 1/10
- Thời gian hòa tách : 3h
- Nồng độ axit được khảo sát ở các mức: 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2 mol/lit
- Trong quá trình thí nghiệm luôn sục không khí.

Kết quả nghiên cứu được thể hiện trong Bảng 3 và đồ thị Hình 1.

Bảng 3. Kết quả hòa tách trong dung dịch  $H_2SO_4$

STT	Dung dịch $H_2SO_4$ Mol/lit	Mẫu đầu		Bã hòa tách		Hiệu suất
		Khối lượng	%Cu	Khối lượng	%Cu	
1	0,25	20	18,08	8.7	14.78	64.44
2	0,5	20	18,08	6	1.56	97.41
3	1,0	20	18,08	5.7	1.21	98.09
4	1,5	20	18,08	5.8	1.11	98.22
5	2,0	20	18,08	5.5	1.14	98.27

Kết quả thí nghiệm cho thấy việc cấp oxit cho quá trình hòa tách thực sự phát huy tác dụng. Hiệu suất hòa tách đồng lên đến 98% khi nồng độ axit trên 1 mol/L. Tuy nhiên từ khối lượng bã hòa tách thu được có thể thấy, ngoài Cu thì các kim loại khác hòa tan cũng tương đối cao (khối lượng bã giảm rất nhiều). Do đó, vấn đề này cần được xem xét kỹ hơn khi lựa chọn dung môi và nồng độ của nó cho phù hợp.



Hình 1. Đồ thị ảnh hưởng của nồng độ axit tới hiệu suất hòa tách

### 3.2.3 Hòa tách với dung môi $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$

Cu không chỉ tan trong dung dịch  $H_2SO_4$  mà còn hòa tan tốt trong dung dịch muối sắt (III). Các thí nghiệm sau sẽ khảo sát sự hòa tan của Cu trong dung dịch  $H_2SO_4$  kết hợp với muối sắt (III). Nồng độ  $H_2SO_4$  phải đảm bảo để  $Fe^{3+}$  không bị thủy phân. Ở thí nghiệm này nồng độ  $H_2SO_4$  được chọn là 0,25 mol/lit.

Mặc dù muối Fe(III) có khả năng hòa tan được đồng kim loại, tuy nhiên theo kết quả thí nghiệm trên so sánh với kết quả thí nghiệm với dung dịch  $H_2SO_4$  độc lập thì nhận thấy, trong trường hợp này, tác dụng của muối Fe(III) chưa nâng cao được hiệu suất hòa tách.

Bảng 4. Kết quả hòa tách với dung môi  $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$

Mẫu	Khối lượng mẫu (g)	%Cu	Thực thu %
Mẫu đầu	20	18.08	100
Bã hòa tách	5.9	2.04	3.33
Hiệu suất hòa tách (%)	96.67		

### 3.2.4. Hòa tách bằng dung môi $H_2SO_4 + NH_4Cl$

Trong các tài liệu cho thấy, Cu có khả năng tạo phức với  $NH_3$ , do đó sử dụng muối amoni cũng có thể là một giải pháp để hòa tan đồng, hơn nữa muối amoni cũng là một chất thân thiện với môi trường.

Bảng 5. Kết quả hòa tách với dung môi  $H_2SO_4 + NH_4Cl$

STT	NH <sub>4</sub> Cl, %	Mẫu đầu		Bã hòa tách		Hiệu suất hòa tách (%)
		Khối lượng	%Cu	Khối lượng	%Cu	
1	5	20	18,08	6.0	1.19	98.03
2	7,5	20	18,08	5.7	1.20	98.11
3	10	20	18,08	5.7	1.18	98.14

Các thí nghiệm về sự kết hợp dung dịch  $H_2SO_4$  với dung dịch  $NH_4Cl$  cũng cho hiệu suất hòa tách cũng không khác với khi dùng  $H_2SO_4$  độc lập. Có lẽ nên có những nghiên cứu riêng về dung dịch muối của amoni. Bởi đây là dung dịch thân thiện với môi trường.

#### 4. Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã xác định thành phần của bã đồng nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên. Đã tiến hành thí nghiệm hòa tách với dung môi  $H_2SO_4$  độc lập và  $H_2SO_4$  kết hợp với muối sắt (III) hoặc  $NH_4Cl$ . Các kết quả cho thấy đồng kim loại hòa tan tốt trong các trường hợp, hiệu suất hòa tách lên tới 98%;

Axit  $H_2SO_4$  là nguồn nguyên liệu sẵn có tại Nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên; nồng độ dung môi cũng không quá cao (0,5 - 1,0 mol/lít), do đó có thể tận dụng dung dịch thải của quá trình điện phân. Điều này sẽ giúp tiết kiệm chi phí do tận dụng nguồn nguyên liệu sẵn có của nhà máy; mở ra cơ hội cho việc nghiên cứu sâu hơn nhằm triển khai thực tế, tăng hiệu quả kinh tế và góp phần bảo vệ môi trường tại Nhà máy Điện phân kẽm Thái Nguyên.

#### Tài liệu tham khảo

Nguyễn Văn Kế, 2007. Báo cáo tổng kết đề tài “Nghiên cứu xử lý bã điện phân của nhà máy kẽm điện phân Thái Nguyên để thu hồi đồng đáp ứng nhu cầu luyện đồng”.

Phạm Xuân Kính, 2008. Báo cáo tổng kết đề tài “ Nghiên cứu công nghệ thu hồi các nguyên tố quý hiếm: Cd, In trong bã trung gian của nhà máy điện phân kẽm Sông Công - Thái Nguyên”.

Lê Xuân Khuông, Trương Ngọc Thận, 1997. Lý thuyết các quá trình luyện kim - Thủy luyện, tập 2, NXB GD, Hà Nội.

Phùng Viết Ngự, 1981. Luyện Kẽm, NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp.

## ABSTRACT

### Dissolve Cu in solid residue of Thai Nguyen Zinc Electrolysis Plant

Phung Tien Thuat <sup>1,\*</sup>, Uong Van Bac<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Hanoi University of Mining and Geology

<sup>2</sup> Nui Phao Mining company LTD Masan Resources

In the production process, Thai Nguyen Zinc Electrolysis Plant emits a quantity residual solid which contains some valuable metals such as Cu, Cd, Zn, Pb. With Cu content up to 18.08%, this residual solid can become a source of raw materials for Cu metal production. This report presents some research to orient the copper production technology from this raw material. The research results show that over 98% Cu from this source is dissolved in  $H_2SO_4$  solution under oxygen aeration conditions.  $H_2SO_4$  is an available material source at Thai Nguyen Zinc Electrolysis plant, so the research results also open up the prospect of practical implementation at this plant.

**Keywords:** Copper production technology; dissolve copper; recovering Cu metal.