

Công nghệ thu hồi kim loại trong xỉ đồng trên thế giới và Việt Nam

Vũ Thị Chinh^{1,2,*}, Nhữ Thị Kim Dung^{1,2}, Phạm Thị Nhung^{1,2}

¹Trường Đại học Mỏ - Địa chất

²Nhóm nghiên cứu Công nghệ tiên tiến trong Chế biến khoáng sản và Tái chế (MinPro)

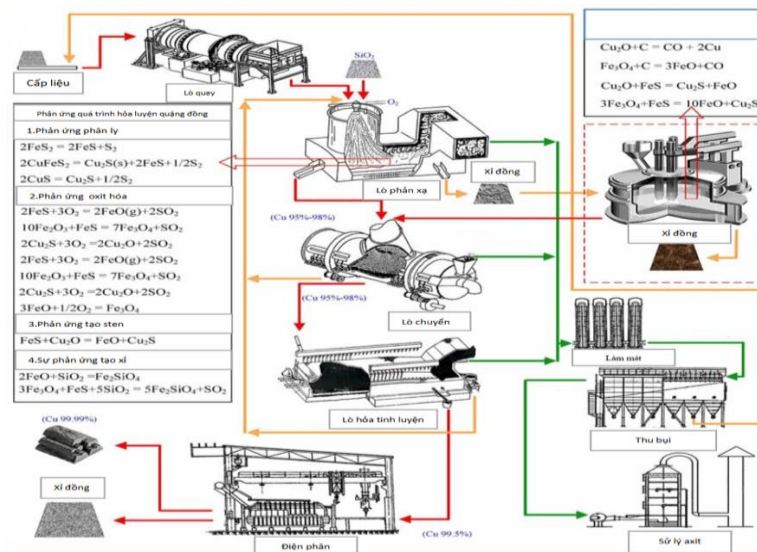
TÓM TẮT

Xi đồng là sản phẩm phụ của quá trình hoá luyện quặng đồng, để luyện được 1 tấn đồng kim loại phát sinh khoảng 2 đến 3 tấn xỉ đồng. Năm 2023, sản lượng đồng toàn cầu đạt gần 22 triệu tấn, như vậy sản lượng xỉ đồng lên tới gần 70 triệu tấn. Xi đồng chứa một lượng đáng kể Cu, Fe với hàm lượng thậm chí còn cao hơn trong các mỏ tự nhiên. Ngoài ra, còn chứa các kim loại khác như: Zn, Mg, Al, Ni, Co, Cr.... Do đó, xỉ đồng được coi là nguồn tài nguyên thứ cấp quan trọng, chứa một số lượng lớn các kim loại có giá trị với hàm lượng cao, cần được thu hồi. Bài báo này tóm tắt sự hình thành và đặc điểm của xỉ đồng, trên cơ sở đó cung cấp thông tin về các phương pháp được phát triển gần đây để thu hồi các kim loại trong xỉ đồng trên thế giới và ở Việt Nam.

Từ khóa: Xi đồng; hoá luyện; hoà tách, tuyển nổi

1. Đặt vấn đề

Hoà luyện là phương pháp chính để sản xuất đồng kim loại và được phân thành hai dạng chính là hoá luyện đồng thông thường (nấu chảy bằng lò cao, lò phản xạ, lò điện) và hoá luyện đồng hiện đại (hoà luyện nhanh và hoà luyện trong bể lỏng). Các giai đoạn của phương pháp hoá luyện đồng điển hình gồm các bước chính được minh họa trong Hình 1.



Hình 1. Quy trình luyện đồng điển hình từ quặng đồng

Quy trình hoá luyện quặng đồng có thể được chia thành ba giai đoạn chính: giai đoạn phân ly của sunfua, giai đoạn luyện sten và giai đoạn tách sten đồng ra khỏi xỉ. Hiệu quả của khâu luyện sten đồng và tách sten đồng - xỉ, cũng như mức độ thất thoát đồng trong xỉ chủ yếu bị ảnh hưởng bởi: thể oxy hóa/khử, hàm lượng sten đồng, nhiệt độ nấu chảy, thành phần xỉ và tính chất của xỉ. Đồng thường bị thất thoát vào xỉ ở hai dạng hóa lý và cơ học. Thất thoát đồng ở dạng hóa lý thường xảy ra đối với đồng hòa tan, trong khi dạng thất thoát cơ học bắt nguồn từ sự cuốn cơ học của đồng kim loại hoặc sten đồng vào trong xỉ. Theo thống kê, phần lớn thất thoát đồng vào xỉ là thất thoát cơ học. Tồn thất đồng trong xỉ thường dao động từ 0,7 đến 5% trọng lượng quá trình nấu chảy sten đồng. Đây là một vấn đề nghiêm trọng không thể tránh khỏi trong các quy trình luyện đồng.

* Tác giả liên hệ

Email: vuthichinh@hmg.edu.vn

Xi đồng chứa một số lượng lớn các nguyên tố có giá trị và là nguồn tài nguyên thứ cấp quan trọng. Việc sử dụng chất thải bền vững, bao gồm tái chế, tận thu các kim loại có ích trong xỉ đồng là lựa chọn hàng đầu vì những lợi ích kinh tế và môi trường mà nó mang lại.

2. Thành phần vật chất xỉ đồng

2.1. Thành phần hoá học của xỉ đồng

Xi đồng chủ yếu được tạo ra trong các công đoạn nấu luyện sten, thành phần hóa học của các mẫu xỉ đồng thay đổi đáng kể (như trong Bảng 1) do bị ảnh hưởng bởi loại quy trình nấu chảy, quặng nấu chảy, chất trợ dung, và các chất phụ gia được thêm vào trong quá trình luyện kim (Lottermoser, 2005; Ettler và Johan, 2014). Các kim loại có nhiều trong xỉ đồng là Fe và SiO₂, các nguyên tố khác ít hơn bao gồm Cu, Zn, Ca, Mg, Al, Ni, Co, Cr, As, Pb. Thành phần hoá học của các mẫu xỉ đồng đều chứa một lượng đáng kể Cu (0,5% -2,7%) và Fe (37,9% - 59,2%), hàm lượng 2 kim loại này trong xỉ đồng thậm chí còn cao hơn hàm lượng của một số mỏ quặng Cu và Fe trong tự nhiên.

Bảng 1. Thành phần hoá học của 1 số mẫu xỉ đồng

Thành phần, %	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5
Cu	3,96	4,57	2,71	0,58	0,83
Fe	59,2	45,8	39,56	38,6	37,9
SiO ₂ (Si)	24,74	23,1	(12,42)	(14,33)	16,33
Al ₂ O ₃ (Al)	3,42	3,94	(1,96)	(1,83)	2,44
CaO (Ca)	1,81	1,5	(1,79)	(1,2)	1,43
Ni	-	-	0,48	-	-
Co	-	-	-	0,21	-
Zn	-	-	1,93	-	0,96
Pb	-	-	0,68	-	0,15
S	2,85	1,54	0,83	0,93	0,59
As	-	-	0,043	-	0,14

Mẫu 1: Xi của nhà máy luyện đồng 1 Lào Cai- Vimico; Mẫu 2: Xi của nhà máy luyện đồng 2- Vimico; Mẫu 3: Xi đồng của công ty TNHH Tập đoàn kim loại màu Tonging, Trung Quốc (Guo, 2016); Mẫu 4: Xi của INCO, Ontario, Canada (Gbor, 2000); Mẫu 5: Xi của nhà máy ở Nhật Bản (Fan, 2015).

2.2. Thành phần pha của xỉ đồng

Thành phần pha trong xỉ đồng khá khác nhau, tùy thuộc vào nhiều yếu tố liên quan đến quy trình luyện kim như: đặc điểm của loại quặng đưa vào luyện; loại lò luyện và đặc biệt là phương pháp làm nguội xỉ. Làm nguội xỉ có phương pháp làm nguội chậm và làm nguội nhanh. Làm nguội xỉ chậm có thể dẫn đến sự kết tinh đáng kể của các thành phần xỉ tạo thành các pha khoáng khác nhau, tốc độ làm nguội càng thấp kích thước các pha khoáng sẽ phát triển càng lớn. Làm nguội nhanh có thể tạo ra xỉ vô định hình, do đó phân bố kim loại trong xỉ làm nguội nhanh sẽ đồng nhất hơn. Khi xỉ đồng ở dạng tinh thể, fayalit (Fe₂SiO₄) là pha chính cùng với các pha silicat khác như: Mg₂SiO₄, CaFeSiO₄, CaFe(SiO₃)₂, các nguyên tố kim loại khác như Cu, Fe, Zn, Pb, As, Ni chủ yếu liên kết với sunfua để tạo thành các pha sunfua như: Cu₂S, Cu₅FeS₄, CuFeS₂, (Zn, Fe)S, PbS, As₂S₃.

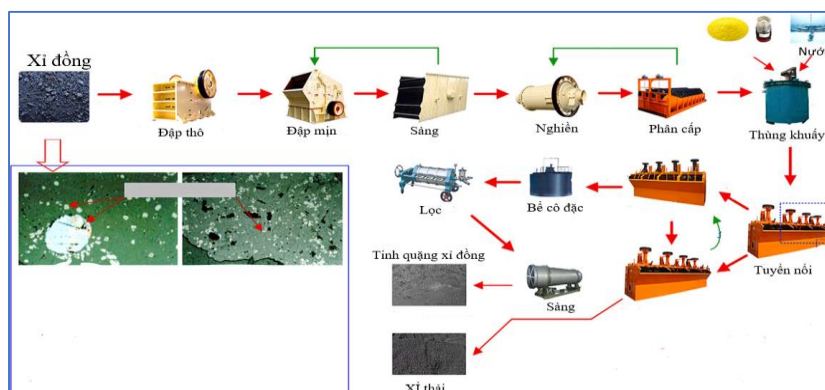
Bảng 2. Thành phần pha của một số mẫu xỉ đồng

Thành phần	Các pha được tạo thành trong xỉ	Tham khảo
Cu	Cu ₂ S, Cu ₅ FeS ₄ , CuFeS ₂ , CuO, PbCu ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂	Kierczak, 2013; Alvarez-Valero, 2009; Mateus, 2011; Jiang, 2019; Ettler, 2009; Jiang, 2019; Manasse and Mellini, 2002; Vitkova, 2010; Lottermoser, 2002; Piatak, 2015.
Fe	Fe ₂ SiO ₄ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , CaFeSiO ₄ , CaFe(SiO ₃) ₂ , Cu ₅ FeS ₄	
Si	SiO ₂ , Mg ₂ SiO ₄ , CaMg(SiO ₃) ₂ , CaSiO ₃ , Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	
Ca	CaFeSiO ₄ , CaMg(SiO ₃) ₂ , CaFe(SiO ₃) ₂ , Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ ,	
Mg	Mg ₂ SiO ₄ , MgAl ₂ O ₄	
Al	MgAl ₂ O ₄ , Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	
Zn	ZnFe ₂ O ₄ , (Zn, Fe)S, Zn ₂ SiO ₄ , Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	
Pb	PbFe ₂ O ₄ , PbS, PbCO ₃ , Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ ,	
As	As ₂ S ₃ , FeAsO ₄ •2H ₂ O, PbCu ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂ ,	
Ni	(Fe, Ni) ₉ S ₈	
Co	CoO, CoS	
Cr	Mg(Al, Cr)O ₄	
S	Cu ₂ S, Cu ₅ FeS ₄ , CuFeS ₂ , FeS, (Zn, Fe)S, PbS, (Fe, Ni) ₉ S ₈	

3. Công nghệ thu hồi kim loại trong xỉ đồng trên thế giới

3.1. Tuyển nổi

Tuyển nổi là một phương pháp hiệu quả để thu hồi đồng trong xỉ luyện vì có sử dụng thêm một hoặc nhiều loại thuốc tuyển nổi như: thuốc tập hợp, thuốc tạo bọt, thuốc đè chìm, thuốc điều chỉnh pH, thuốc kích động. Sơ đồ tuyển nổi xỉ đồng phổ biến bao gồm các khâu đập, nghiền, sàng, phân cấp, tuyển nổi và khử nước. Sơ đồ tuyển nổi điển hình được minh họa trong Hình 2.



Hình 2. Sơ đồ tuyển nổi xỉ đồng điển hình

Các thông số công nghệ chủ yếu ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình tuyển nổi là: thời gian làm nguội của xỉ đồng nóng chảy, thành phần xỉ, độ mịn nghiền, độ pH, thời gian tuyển nổi, nồng độ bùn, loại thuốc tuyển nổi.

Dựa trên sự khác biệt trong quy trình làm nguội, xỉ đồng có thể được chia thành xỉ làm nguội chậm, làm nguội bằng không khí và làm nguội bằng nước (Guo và cộng sự, 2017a). Nói chung, xỉ đồng làm nguội chậm có lợi hơn cho việc thu hồi đồng bằng phương pháp tuyển nổi. Xỉ đồng nóng chảy được làm nguội chậm có ảnh hưởng tới sự khuếch tán của các hạt sten đồng hoặc đồng kim loại, làm tăng kích cỡ các hạt đó trong xỉ, do đó có thể giải phóng các hạt chứa đồng ở kích thước thô hơn, rất thuận lợi cho quá trình nghiền và thu hồi các hạt đó bằng phương pháp tuyển nổi. Trong khi đó, xỉ đồng được làm nguội nhanh tạo ra các hạt sten đồng, đồng kim loại mịn hơn (so với xỉ làm nguội chậm) hoặc các hạt vô định hình trong cấu trúc pha, ảnh hưởng xấu đến mức độ giải phóng và tách các hạt chứa đồng khỏi đất đá thải trong quá trình nghiền, cũng như tuyển nổi (Sarfo và cộng sự, 2017a; Guo và cộng sự, 2018c; Panda và cộng sự, 2015). Trong một nghiên cứu, khi tốc độ nguội của xỉ đồng nóng chảy được kiểm soát dưới $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, kích thước hạt sten đồng lớn hơn $10\text{ }\mu\text{m}$ đạt tới 97%, trong khi đó, ở điều kiện xử lý làm nguội xỉ đồng bằng nước chỉ có 6% cấp hạt lớn hơn $10\text{ }\mu\text{m}$ (Guo và cộng sự, 2018c; Rozendaal và Horn, 2013). Cần nhấn mạnh rằng khi nhiệt độ xỉ thấp hơn nhiệt độ kết tinh, lúc này tốc độ làm nguội xỉ đồng sẽ không ảnh hưởng đáng kể đến kết quả quá trình kết tinh của các hạt sten hoặc đồng kim loại. Do đó, đầu tiên làm nguội chậm với tốc độ $1\text{--}3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ của xỉ đồng nóng chảy trong gáo mức xuống gần $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sau đó dùng nước làm nguội xỉ đồng nhanh chóng, quy trình như vậy không chỉ đạt được hiệu quả tuyển nổi thuận lợi, mà còn rút ngắn thời gian làm nguội xỉ.

Theo đặc tính của từng mẫu xỉ đồng có thể lựa chọn các loại thuốc tuyển nổi khác nhau. Thuốc tập hợp, là một trong những thuốc tuyển nổi quan trọng được sử dụng để hấp phụ chọn lọc trên hạt đồng sten (hoặc đồng kim loại) làm tăng tính kỵ nước trên bề mặt các hạt đó cải thiện tính nổi của chúng, thường bao gồm natri sec-butyl xanthate, kali amylxanthat, và alkyl hydroxamat. Quá trình tuyển nổi xỉ đồng công nghiệp tại xưởng tuyển Mount Isa Mines Limited, xỉ đồng có hàm lượng 3,7% Cu được nghiền tới khoảng 80% cấp $-0,074\text{mm}$ và tuyển bằng thuốc tập hợp natri sec-butyl xanthate, thuốc tạo bọt MIBC, thuốc đè chìm hydroxy ethyl cellulose, thu được tinh quặng đồng có hàm lượng 42,54%Cu với tỷ lệ thu hồi đồng đạt 82% (Barnes và cộng sự, 1993). Gần đây có rất nhiều nghiên cứu công bố hiệu quả tuyển nổi đã được cải thiện bởi việc sử dụng hỗn hợp các thuốc tập hợp, ví dụ, khi sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp iso-propyl xanthate (SIPX) : di-ethyldithiophosphate (DTP) với tỷ lệ thích hợp, thực thu đồng (84,82%), cao hơn so với khi dùng thuốc tập hợp đơn tốt nhất (78,11%) (Roy và cộng sự, 2015; Shi và cộng sự, 2019; Kong và cộng sự, 2015).

Việc tuyển nổi xỉ đồng có thể thu hồi đồng một cách hiệu quả, tuy nhiên phương pháp này không đồng thời thu hồi được các kim loại có giá trị khác (Fe, Co, Ni) trong xỉ đồng và yêu cầu lượng nước cao hơn nhiều so với các phương pháp khác.

3.2. Thủy luyện

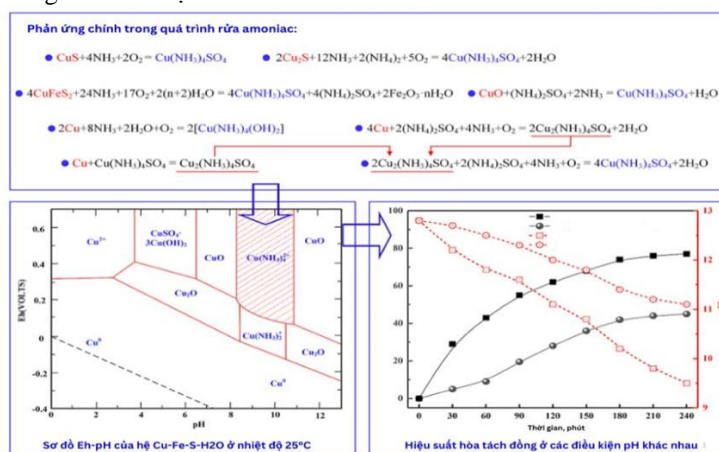
Thủy luyện là một trong những phương pháp quan trọng để thu hồi các kim loại có giá trị trong xỉ đồng thông qua các phản ứng giữa các nguyên tố kim loại và một số các dung môi hóa học hoặc sinh học. Các nguyên tố có giá trị trong xỉ được hoà tan vào dung môi sau đó có thể thu hồi được bằng một quá trình lọc rửa. Quá trình thủy luyện xỉ đồng, có thể được phân thành hai loại chính: hoà tách hóa học (sử dụng axit và kiềm để hoà tách) và sinh học (sử dụng vi sinh để hoà tách).

3.2.1. Hoà tách hoá học

Quá trình hoà tách hoá học chủ yếu được thực hiện trong dung môi axit (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) hoặc kiềm (amoniac). Hoà tách bằng axit là phương pháp truyền thống để thu hồi kim loại trong xỉ đồng vì quy trình đơn giản, vốn đầu tư và chi phí bảo trì thấp. Hầu hết các nghiên cứu đều tập trung vào mối liên hệ giữa hiệu suất hoà tan của các kim loại trong từng loại dung môi, nồng độ dung môi, tỷ lệ rắn/ lỏng, kích thước hạt chất rắn, điều kiện oxy hoá, thời gian, nhiệt độ, áp suất hoà tách. Các nghiên cứu cũng khẳng định sử dụng dung môi hoà tan H_2SO_4 là lựa chọn tốt nhất do giá thành thấp và hiệu suất hoà tan kim loại cũng tương tự như các axit khác (Baghalha và cộng sự, 2007; Altundogan và cộng sự, 2004). Bên cạnh đấy, các nghiên cứu cũng quan tâm đến hiệu suất hoà tách các kim loại sau khi hoà tan trong dung môi H_2SO_4 . Ở áp suất khí quyển, quá trình hoà tách các hợp chất chứa Fe (Mg, Ca) hoà tan gây mất mát nhiều axit cũng như thời gian lọc, ảnh hưởng nghiêm trọng đến hiệu quả kinh tế của quá trình này (Li và cộng sự, 2009; Li và cộng sự, 2003). Do đó, quá trình hoà tách axit ở áp suất cao, nhiệt độ cao (HPAL) đã được đề xuất để cải thiện các nhược điểm trên. Quá trình này có ưu điểm là tốc độ lọc cao và mức tiêu thụ axit (H_2SO_4) thấp hơn 20% trọng lượng so với quá trình lọc bằng axit ở áp suất khí quyển, có thể hoàn thành quá trình lọc các hợp chất chứa kim loại trong 25-45 phút ở nhiệt độ 200-300°C. (Banza và cộng sự, 2002). HPAL đã được sử dụng thành công để hoà tách xỉ đồng làm nguội chậm chứa 4,0% Cu, 0,5% Co và 2,0% Ni ở Canada. Khả năng thu hồi Ni, Co và Cu có thể đạt trên 90% và 97% trong vòng 20 phút và 45 phút tương ứng ở nhiệt độ 250°C, 70 g/L H_2SO_4 , áp suất 90 psi, tuy nhiên khả năng thu hồi Fe ở mức rất thấp (Anand và cộng sự, 1983). Biện pháp hoà tách HPAL đã thiết lập quy trình hoà tách axit hiệu quả cao hơn, tuy nhiên cần xem xét về mặt kinh tế về chi phí vận hành.

Do quá trình hoà tách bằng axit được áp dụng để xử lý xỉ đồng ở một mức độ nào đó vẫn còn nhiều hạn chế nên việc hoà tách bằng amoniac, như một quá trình hoà tách kiềm, dần trở thành một trong những lựa chọn thay thế vì những ưu điểm như: dung dịch lọc (amoniac) có độ ăn mòn thấp đối với thiết bị, quá trình lọc các hợp chất kim loại thuận lợi hơn so với môi trường axit (Bidari và Aghazadeh, 2015). Trong quá trình hoà tách bằng amoniac, Cu, Co và Ni sẽ chuyển hóa thành phức amin hòa tan tương ứng di chuyển vào dung dịch lọc, trong khi Fe sẽ bị loại bỏ dưới dạng hợp chất oxy/hydroxyl không hòa tan và vẫn còn tồn tại trong cặn lọc. (Nadirov và cộng sự, 2013).

Nghiên cứu về hoà tách xỉ đồng bằng amoniac tập trung nghiên cứu các thông số như: nồng độ của amoniac, pH của hệ thống và kích thước của các hạt chất rắn, đây là những thông số chính ảnh hưởng đến khả năng hòa tan của các pha mang đồng tồn tại trong xỉ (Roy và cộng sự, 2016; Nadirov và cộng sự, 2013). Nghiên cứu từ hầu hết các thí nghiệm cho thấy rằng giá trị pH của bùn đồng một vai trò quan trọng trong quá trình hoà tan đồng, ở giá trị pH thích hợp trong khoảng 8,5 đến 10,8 các pha mang đồng phản ứng dễ dàng với amoniac trong nước và amoni sunfat (hoặc amoni cacbonat) để hình thành phức đồng bền, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, lúc này hiệu quả hoà tách tăng lên đáng kể. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả lọc đồng được minh họa trong Hình 3. Nghiên cứu cho hiệu suất hoà tách kiềm tốt nhất đạt được trong đó hơn 75% Cu được thu hồi ở nồng độ amoniac là 1,0 mol/L, tỷ lệ R/L=1/10, tốc độ khuấy 500 vòng/phút và kích thước hạt xỉ hơn 42 um (Roy và cộng sự 2016). Tuy nhiên, quá trình hoà tách kim loại từ xỉ đồng bằng amoniac cũng có một số nhược điểm như: chi phí sản xuất cao do dung môi dễ bay hơi, gây ô nhiễm môi trường, không thu hồi được sắt.



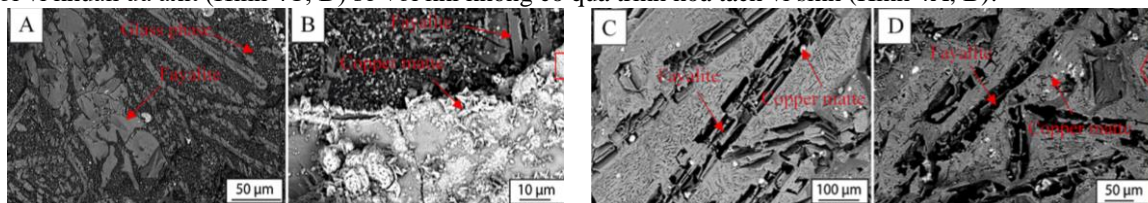
Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hoà tách kim loại trong xỉ đồng bằng amoniac (Roy và cộng sự, 2016)

3.2.2. Hoà tách sinh học

Hoà tách sinh học đã dần trở thành một giải pháp thay thế khả thi cho việc hoà tách hóa chất thông thường để tái chế xỉ đồng. Phương pháp này áp dụng các giải pháp sinh học thay vì hóa chất để hòa tan kim loại trong xỉ đồng và có những ưu điểm như: mức độ ô nhiễm môi trường thấp, chi phí thấp, cũng như khả năng hoà tan kim loại cao. Vì lý do đó, nhiều nghiên cứu trong phòng thí nghiệm đã được thực hiện sử dụng công nghệ hoà tách sinh học trong khai thác các kim loại có giá trị từ xỉ đồng. Tương tác sinh hóa giữa môi trường tạo ra bởi các sinh

vật, vi sinh vật và xỉ đồng cũng đã được nghiên cứu, các thí nghiệm đã chứng minh rằng việc sử dụng vi sinh vật vào quá trình hoà tách có thể đạt được hiệu suất hoà tách Cu trên 90%. Ngoài ra, Co, Ni và Zn, nếu có trong xỉ đồng ban đầu, cũng có thể đồng thời được hoà tách. (Sukla và cộng sự, 1995). Vi khuẩn điển hình được sử dụng để hoà tách sinh học là vi khuẩn ưa axit chủ yếu là *acidithiobacillus ferrooxidans* và *acidithiobacillus thiooxidans* (Suzuki, 2001; Lee và Pandey, 2012). Ngoài ra, *aspergillusniger*, một loại nấm, cũng được áp dụng để hoà tách sinh học kim loại trong xỉ đồng một cách hiệu quả (Sukla, 1992). Các vi sinh vật ưa axit chịu được môi trường với độ pH thậm chí là 0,7, điều này làm cho chúng đặc biệt thích hợp cho quá trình hoà tách sinh học (Erüst và cộng sự, 2013; Watling, 2006).

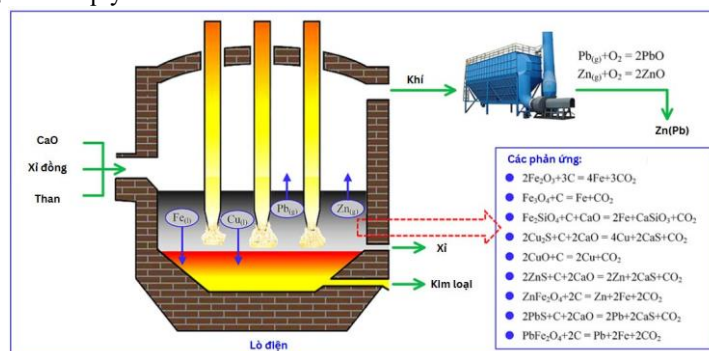
Theo quan sát của kính hiển vi điện tử, fayalit và các pha mang đồng thể hiện sự hòa tan hoàn toàn khi tiếp xúc với vi khuẩn ưa axit (Hình 4C, D) so với khi không có quá trình hoà tách vi sinh (Hình 4A, B).



Hình 4. Cấu trúc các pha của xỉ đồng trước và sau khi hoà tách vi sinh bằng vi khuẩn thiooxidans (Potysz và Kierczak, 2019)

3.3. Hoả luyện

Hoả luyện (nung vật liệu ở nhiệt độ cao sau đó tách nóng chảy) cũng là một phương pháp hiệu quả để tái chế xỉ đồng. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh quy trình này hiệu quả để xử lý xỉ đồng có hàm lượng silic và sắt cao, cũng như xỉ đồng có chứa đồng, kẽm và chì. Sơ đồ quy trình hoả luyện trong lò hồ quang điện được minh họa trong Hình 5. Nguyên liệu bao gồm xỉ đồng nghiền mịn, chất khử (than cốc, than), chất trợ dung (CaO, CaF) được nạp vào lò, tỷ lệ CaO/SiO₂ của hỗn hợp thường nhỏ hơn 0,6, nhiệt độ hoạt động của lò hồ quang điện là 1350-1550°C (Sarfo và cộng sự, 2017b; Heo và cộng sự, 2013). Trong quá trình nóng chảy, các oxit và sunfua kim loại (ví dụ: FeSiO₄, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Cu₂S, CuO, ZnS, ZnFe₂O₄, PbS và PbFe₂O₄) trong xỉ đồng thường có thể được khử thành trạng thái kim loại tương ứng của chúng bằng cách thêm chất khử và chất trợ dung. Hiệu quả của quá trình hoả luyện thường bị ảnh hưởng bởi các thông số công nghệ như: thời gian khử, nhiệt độ khử, loại chất trợ dung và hàm lượng cacbon. Nhiều nghiên cứu đã khẳng định tính ưu việt của quy trình hoả luyện để thu hồi kim loại trong xỉ đồng với đặc điểm là quy trình xử lý nhỏ gọn, hiệu quả tái chế cao và ô nhiễm thấp, trong khi nhược điểm của tiêu thụ năng lượng cao và quy mô sản xuất nhỏ.



Hình 5. Sơ đồ thu hồi kim loại trong xỉ đồng bằng phương pháp hoả luyện trong lò hồ quang điện

3.4. Nung - Tuyển vật lý

Mục tiêu của quá trình nung này là chuyển đổi các pha kim loại có trong xỉ đồng thành các dạng mong muốn, dễ dàng tách khỏi xỉ bằng các phương pháp vật lý.

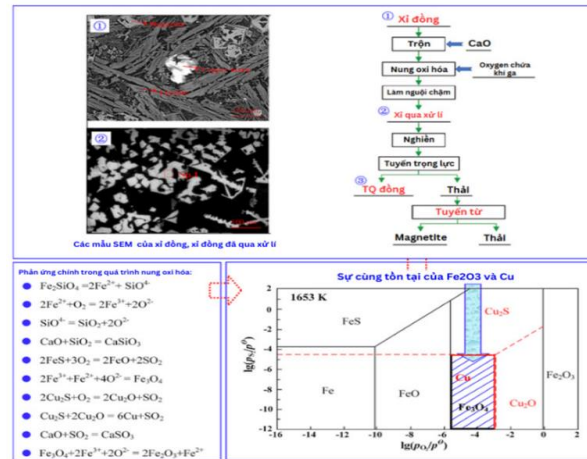
3.4.1. Nung ôxi hoá - tuyển trọng lực - Tuyển từ

Thu hồi sắt và đồng từ xỉ đồng chủ yếu phụ thuộc vào sự chuyển hóa các thành phần sắt không từ tính (fayalit) thành magnetit và pha hợp kim đồng thành đồng kim loại ở môi trường oxy hóa thích hợp. Sau đó, đồng kim loại và magnetit có thể thu được bằng cách nghiền mịn, kết hợp với tuyển trọng lực và tuyển từ như minh họa ở Hình 6 (Cao và cộng sự, 2012).

Hình 6 minh họa sơ đồ của quá trình nung oxy hóa tiếp theo là tuyển trọng lực và tuyển từ để xử lý xỉ đồng, tóm tắt các phản ứng hóa học chính của các oxit và sunfua của sắt (đồng) trong giai đoạn nung oxy hóa. Nhiều nghiên cứu đã được tiến hành để cải thiện hiệu suất nung oxy hóa thông qua tối ưu hóa các thông số công nghệ như: tốc độ, áp lực cấp khí oxy, nhiệt độ, thời gian oxy hóa, phụ gia và tốc độ làm nguội xỉ thứ cấp (Liu, 2019b; Lai, 2017; Cao, 2012; Guo, 2017b; Jiang, 2016). Khí oxy thổi vào lò ở tốc độ, áp lực thích hợp có tác dụng như

khuấy, làm giảm độ nhớt của xỉ (độ nhớt của xỉ tăng cao khi có phản ứng chuyển pha fayalit thành magnetit), do đó làm tăng xác suất va chạm của các hạt chứa đồng và magnetit mịn làm cho các hạt đó kết tinh ở kích thước lớn. Bên cạnh đó, việc bổ sung các chất phụ gia như CaO, CaF, Na₂CO₃ và tăng thời gian làm nguội xỉ cũng tạo ra hiệu ứng tương tự. Các chất phụ gia thêm vào quá trình nung cũng làm giảm năng lượng hoạt hóa của Fe₂SiO₄ bị oxy hóa thành Fe₃O₄, cải thiện hiệu suất quá trình nung oxy hóa.

Nung ôxi hoá xỉ đồng cùng 3% CaO và 1% CaF, ở nhiệt độ ở 1380°C trong 60 phút, tốc độ cấp khí 7 L/phút, tốc độ làm nguội xỉ thứ cấp là 1°C / phút đến 1200°C, tạo ra các hạt magnetit và các hạt đồng trong xỉ sau xử lý có kích thước lớn hơn 60 µm, tiếp theo là nghiền và tuyển vật lý với tỷ lệ thu hồi 90,0% Cu và 62,32% Fe (Cao và cộng sự, 2012).



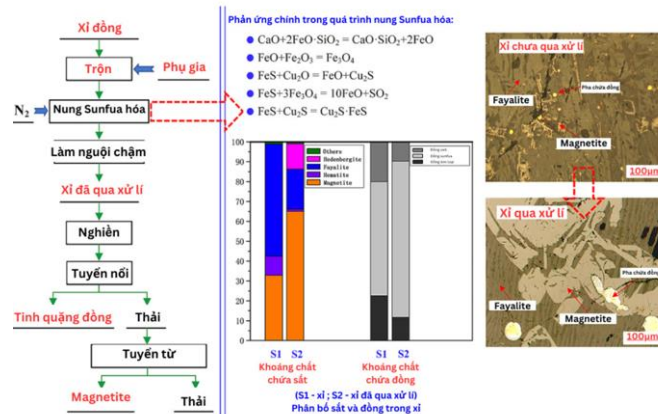
Hình 6. Sơ đồ quá trình nung oxy hóa - tuyển trọng lực - tuyển từ mẫu xỉ đồng

3.4.2. Nung sunfua hoá – Tuyển nổi - Tuyển từ

Quá trình nung sunfua hóa xỉ đồng cùng một số chất trợ dung và phụ gia thích hợp để chuyển Fe₂SiO₄ thành Fe₃O₄, CuO thành CuS, đồng thời làm tăng tính linh động của xỉ nóng chảy, đẩy nhanh quá trình di chuyển, tập hợp và phát triển của pha chứa kim loại trong xỉ, tạo điều kiện cho chúng kết tinh ở kích thước lớn hơn. Ngoài ra, đối với xỉ có chứa nhiều đồng oxit, khi thêm chất phụ gia có chứa sunfua như: FeS, FeS₂ và một chất làm giảm độ nhớt như MnO, sẽ giúp tạo đồng sunfua từ xỉ (Guo và cộng sự, 2018). Quy trình nung sunfua hóa nóng chảy được tóm tắt trong Hình 7.

Ở các điều kiện tối ưu hóa như: Phụ gia (hỗn hợp FeS, Fe₂O₃, MnO) được trộn vào xỉ với tỷ lệ 12%, nung ở nhiệt độ 1350°C trong thời gian 120 phút, tốc độ làm nguội xỉ là 1,5°C/phút xuống 900°C, kích thước hạt của magnetit và đồng kim loại trong xỉ biến tính chủ yếu trên 50 µm. Kết quả của các nghiên cứu cho thấy rằng xỉ biến tính mang đi tuyển nổi thu được 72% đồng vào sản phẩm tinh quặng đồng, và 63% Fe vào sản phẩm tinh quặng sắt (Guo và cộng sự, 2016; Guo và cộng sự, 2018).

Từ những điều trên chứng tỏ rằng nung tiếp theo sau là quá trình tuyển vật lý như một kỹ thuật mới cho tái chế Cu và Fe từ xỉ đồng. Tuy nhiên, quá trình này cũng có nhiều nhược điểm, chẳng hạn như quy trình phức tạp, yêu cầu nghiêm ngặt về điều kiện phản ứng, tỷ lệ phụ gia cao, cần được nghiên cứu thêm để giải quyết những nhược điểm nêu trên, tạo điều kiện thuận lợi cho việc áp dụng vào sản xuất công nghiệp quy mô lớn.

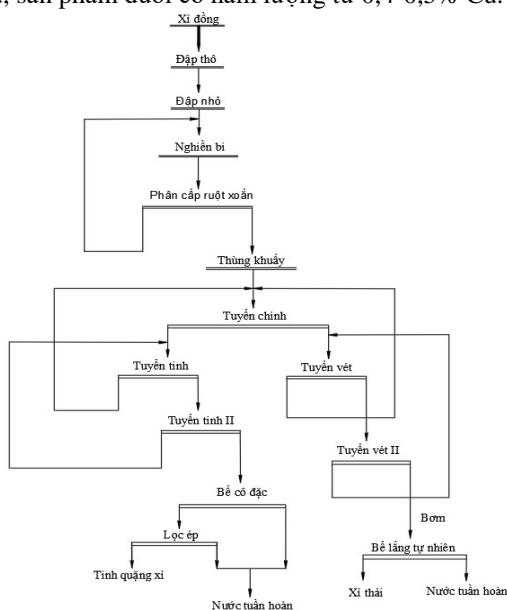


Hình 7. Sơ đồ quá trình nung sunfua hoá - tuyển nổi - tuyển từ mẫu xỉ đồng

4. Công nghệ thu hồi kim loại trong xỉ đồng ở Việt Nam

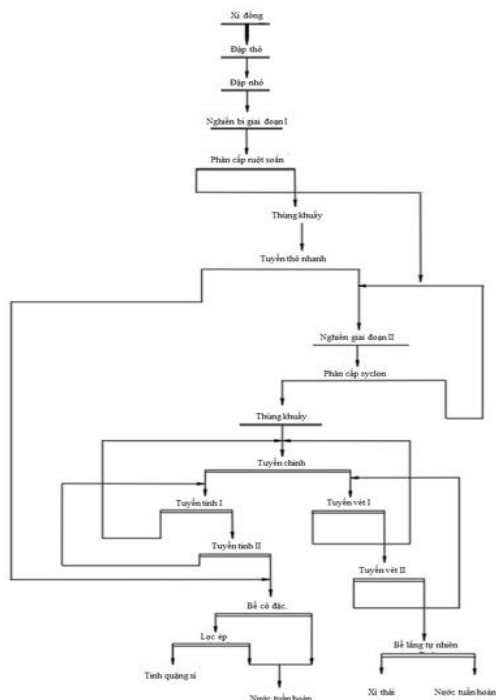
Tại Việt Nam, hai nhà máy Luyện đồng của Tổng công ty khoáng sản - TKV có tổng công suất 30000 tấn đồng kim loại thành phẩm/ năm, tạo ra gần 100000 tấn/năm xỉ đồng. Hai nhà máy trên đang tiến hành thu hồi đồng trong xỉ bằng phương pháp tuyển nổi.

Theo thiết kế, xỉ đồng tại nhà máy luyện đồng I- Lào Cai- Vimico được làm nguội nhanh bằng nước sau đó đưa đến phân xưởng tuyển nổi xỉ đồng có năng suất 33000 tấn xỉ /năm với hàm lượng đồng ban đầu trong xỉ khoảng 3,0%. Sản phẩm tinh quặng theo thiết kế đạt hàm lượng 20-25% Cu, thực thu đạt 88%, được đưa trở lại nấu luyện, sản phẩm đuôi có hàm lượng đồng nhỏ hơn 0,4% được đổ ra bãi thải. Nước thải trong quá trình tuyển được xử lý trước khi quay lại làm nước tuần hoàn. Sơ đồ tuyển nổi xỉ đồng tại nhà máy I được thể hiện trong Hình 8. Các loại thuốc tuyển nổi nhà máy I đang sử dụng bao gồm: thuốc điều chỉnh môi trường CaO; thuốc sunfua hoá Na_2S ; thuốc tập hợp butyl xantat; thuốc tạo bọt dầu thông. Kết quả tuyển thực tế của nhà máy: sản phẩm tinh xỉ đồng có hàm lượng 18-20% Cu, sản phẩm đuôi có hàm lượng từ 0,4-0,5% Cu.



Hình 8. Sơ đồ công nghệ xưởng tuyển nổi xỉ đồng – Nhà máy luyện đồng Lào Cai I

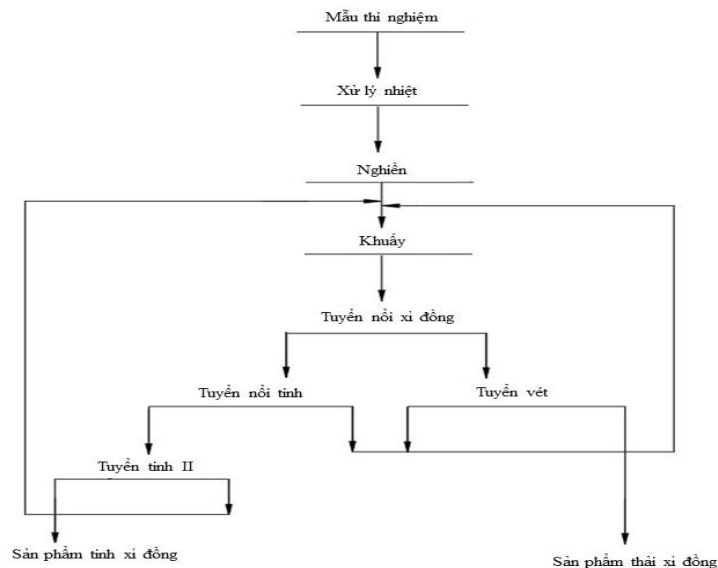
Theo thiết kế, phân xưởng tuyển nổi xỉ đồng tại nhà máy luyện đồng II- VIMICO có quy mô thiết kế là 60000 tấn xỉ/năm, xỉ được làm nguội chậm có hàm lượng đồng trong xỉ khoảng 3%, tinh quặng đồng sau khi tuyển đạt hàm lượng 20-25% Cu được đưa trở lại nấu luyện, thực thu đồng là 90%, đuôi thải có hàm lượng đồng >0,4% đổ ra bãi thải. Sơ đồ tuyển xỉ đồng tại nhà máy 2 được thể hiện trong Hình 9. Các loại thuốc tuyển nổi nhà máy 2 đang dùng cũng tương tự như nhà máy I: thuốc điều chỉnh môi trường CaO; thuốc sunfua hoá Na_2S ; thuốc tập hợp butyl xantat; thuốc tạo bọt dầu thông. Kết quả tuyển thực tế của nhà máy: quặng tinh xỉ đồng có hàm lượng từ 18-20% Cu, quặng đuôi có hàm lượng 0,3-0,4% Cu.



Hình 9. Sơ đồ công nghệ tuyển nổi xi đồng – Nhà máy luyện đồng Lào Cai II

Tính đến thời điểm này, không có nhiều báo cáo nghiên cứu thu hồi đồng và các kim loại khác trong xỉ hoá luyện của hai nhà máy luyện đồng Lào Cai I và II do 2 nhà máy mới hoạt động lần lượt các năm 2008 và 2022.

Năm 2011, Viện khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim đã thực hiện đề tài “Nghiên cứu tận thu các nguyên tố có ích trong quá trình tuyển và luyện quặng đồng Sin Quyền” với sơ đồ công nghệ tuyển nổi như hình 4 đã thu được tinh quặng xỉ đồng có hàm lượng đạt 21,6% Cu, thực thu đạt trên 90%, các kim loại khác trong xỉ như Fe cũng chưa được nghiên cứu thu hồi trong đề tài này.



Hình 10. Sơ đồ công nghệ tuyển vòng kín mẫu xỉ đồng Lào Cai.

5. Kết luận

Xi đồng, một chất thải được tạo ra chủ yếu trong quá trình hoá luyện quặng đồng, là một nguồn tài nguyên thứ cấp quan trọng chứa một số lượng lớn các yếu tố có giá trị như Fe, Cu, Zn, Ni và Co. Các nghiên cứu đã xem xét cơ chế tạo ra, đặc điểm hoá học, vật lý của xỉ đồng và các phương pháp chính để thu hồi kim loại trong xỉ đồng. Các phương pháp được đề xuất để thu hồi kim loại từ xỉ đồng chủ yếu bao gồm: hoá luyện – các phương pháp tuyển (ví dụ: nung oxi hoá - tuyển trọng lực- tuyển từ, nung sunfua hoá- tuyển nổi- tuyển từ), hoá luyện, thủy luyện (ví dụ: hoà tách hóa học và hoà tách sinh học) và phương pháp tuyển nổi. Phương pháp tuyển nổi tương đối hiệu quả để thu hồi đồng sunfua và đồng kim loại có trong xỉ, tuy nhiên không thu hồi được các kim loại khác còn lại

trong xỉ như Fe, Ni, Co, Zn. Phương pháp hoà tách hoá học có thể thu hồi chọn lọc các kim loại, đồng thời có thể loại bỏ các nguyên tố có hại trong xỉ. Tuy nhiên, phương pháp này vẫn có nhược điểm như tiêu thụ nhiều dung môi cũng như gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Phương pháp hoà tách sinh học có thể được phát triển thành một giải pháp thay thế khả thi để thu hồi kim loại trong xỉ đồng xỉ đồng và đồng thời giải quyết những nhược điểm của phương pháp hoà tách hóa học truyền thống. Phương pháp hoà luyện kết hợp với các phương pháp tuyển cũng có hiệu quả thu hồi các kim loại trong xỉ đồng. Tuy nhiên, cần nghiên cứu các chất phụ gia để thúc đẩy pha chứa sắt và đồng trong giai đoạn nung tạo thành dạng magnetit và đồng kim loại để tăng cường hiệu quả của các quá trình tuyển vật lý tiếp theo, cải thiện việc thu hồi đồng và sắt.

Tại Việt Nam, xỉ đồng của hai nhà máy luyện đồng I, II- Vimico chứa chủ yếu Cu và Fe với hàm lượng 3-5% Cu; 40-50% Fe. Hiện nay, hai nhà máy này đang sử dụng phương pháp tuyển nổi để thu hồi Cu trong xỉ với thực thu khoảng 90% Cu vào quặng tinh, các kim loại khác (Fe) hiện vẫn chưa có phương án thu hồi.

Mặc dù có nhiều nghiên cứu và ngày càng có nhiều cải tiến trong việc thu hồi kim loại trong xỉ đồng, tuy nhiên lĩnh vực này đòi hỏi nâng cao hơn nữa hiệu quả thu hồi kim loại có ích, loại bỏ và cố định các yếu tố có hại, sử dụng hiệu quả xỉ thứ cấp đã được làm sạch, đây được coi là mục đích để phát triển bền vững các quy trình luyện đồng và xử lý xỉ đồng.

Tài liệu tham khảo

- Nguyễn Bơi, 1998, *Giáo trình Tuyển nổi*. Nhà xuất bản Giao thông vận tải
- Nguyễn Văn Định, 2011, Nghiên cứu tận thu các nguyên tố có ích trong quá trình tuyển và luyện quặng đồng Sin Quyền”, *Viện Khoa học và công nghệ Mô - Luyện kim*.
- Tổng công ty khoáng sản- VINACOMIN, *Thuyết minh thiết kế cơ sở: Dự án đầu tư xây dựng mở rộng nâng công suất nhà máy luyện đồng Lào Cai*.
- Tổng công ty khoáng sản - TKV, 2021, *Quy trình công nghệ tuyển nổi xỉ đồng*.
- Altundoga và các cộng sự, 2004. A study on sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate. *Miner. Eng.* 17, 465-467.
- Álvarez- Valero và cộng sự, 2009. Prediction of the environmental impact of modern slags: a petrological and chemical comparative study with Roman age slags. *Mineral.* 94, 1417-1427.
- Baghalha và cộng sự, 2007. Factors affecting the leachability of Ni/Co/Cu slags at high temperature. *Hydrometallurgy.* 85, 42-52.
- Bruckard, W.J., Somerville, M., Hao, F., 2004. The recovery of copper, by flotation, from calcium-ferrite-based slags made in continuous pilot plant smelting trials. *Miner. Eng.* 17, 495-504
- Banda và cộng sự, 2002. The role of slag modifiers on the selective recovery of cobalt and copper from waste smelter slag. *Miner. Eng.* 15, 899-907.
- Ettler và cộng sự, 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from Tsumeb smelter. *Geochem.* 24, 1-15.
- Fan và cộng sự, 2015. Crystallization behavior of copper smelter slag studied using time- temperature-transformation diagram. *Mater. Trans.* 55, 958-963.
- Gbor và các cộng sự, 2000. Characterization of smelter slags. *J. Environ. Sci. Health.* A35, 147-167.
- Guo và các cộng sự, 2017a. Copper slag treatment and comprehensive utilization. *Nonferrous Met.* 38, 23- 26.
- Guo và các cộng sự, 2016. Improving beneficiation of copper and iron from copper slag by modifying the molten copper slag. *Metals* 6, 86- 102.
- Guo và các cộng sự, 2018c. Industrial tests to modify molten copper slag for improvement of copper recovery. *JOM* 70, 533-538.
- Kierczak và các cộng sự, 2013. Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains. *J. Geochem. Explor.* 124, 124- 127.
- Lai, X.S., Huang, H.J., 2017. Current status of the comprehensive utilization technology of copper slag. *Met. Min.* 497, 205-208 (in Chinese).
- Roy, S., Datta, A., Rehani, S., 2015. Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures. *Int. J. Miner. Process.* 143, 43-49.
- Sarrafi, A., Rahmati, B., Hassani, H.R., Shirazi, H.H.A., 2004. Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation. *Miner. Eng.* 17, 457-459.
- Shi, Y., Li, B., Dai, G.P., Zhou, S.W., Wang, H., Wei, Y.G., 2019. Effect of calcium borate on sedimentation of copper inclusions in copper slag. *Chin. J. Process Eng.* 19, 553-559 (in Chinese).
- Sun, W., Liu, J.Y., He, Z., Zhou, B.Z., 2019. “Study on flotation of copper slag”. *Multipurp. Util. Miner. Resour.* 2, 112-114 (in Chinese)
- Ted Nuorivaara, Anna Klementinen, Rodrigo, 2022. Improving the flotation recovery of Cu from flash smelting slags by utilizing cellulose- base frother formulations. *Miner Eng.*
- Zoran M. Stirbanovic and Zoran S. Markovic, 2011. The effect of Copper Bearing Particles Liberation. *Miner Eng.*

ABSTRACT

Technology of recovery of metals from copper slags in the world and Vietnam

Vu Thi Chinh^{1,2}, Nhu Thi Kim Dung^{1,2}, Pham Thi Nhung^{1,2}

¹*Hanoi University of Mining and Geology*

²*Research Group Advanced Technologies in Mineral Processing and Recycling (MinPro)*

Slag copper is a by-product of the copper smelting process, with about 2 to 3 tons of slag copper generated for every 1 ton of refined copper. In 2023, global copper production reached nearly 22 million tons, leading to approximately 70 million tons of slag copper. This material contains significant amounts of Cu and Fe, with some concentrations even exceeding those found in natural ore deposits. Additionally, it contains other metals like Zn, Mg, Al, Ni, Co, and Cr. As such, slag copper is regarded as a valuable secondary resource, holding large quantities of high-concentration metals that should be recovered. This paper outlines the formation and characteristics of slag copper and presents recent advancements in methods for recovering metals from slag copper both globally and in Vietnam.

Keywords: copper slag, smelting, leaching, flotation.

Sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp trong tuyển nổi quặng đồng sunfua

Nhữ Thị Kim Dung^{1,2,*}, Vũ Thị Chinh^{1,2}, Phạm Thị Nhung^{1,2}, Lê Việt Hà^{1,2}

¹Trường Đại học Mở - Địa chất

²Nhóm nghiên cứu Công nghệ tiên tiến trong Chế biến khoáng sản và Tái chế (MinPro)

TÓM TẮT

Trong công nghệ các nhà máy tuyển đồng trên thế giới thường áp dụng chế độ sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp, thuốc đề chìm. Xantat thường là thuốc tập hợp chính và thuốc tập hợp phụ bao gồm nhiều chủng loại khác nhau như ditiophosphat, xantogen format, thionocarbamat, xanthic ester và mercaptobenzothiazole. Các polyme hữu cơ, cụ thể là dextrin, đã được sử dụng ở một số nhà máy như một loại thuốc đề chìm pyrite/pyrrhotite trong quá trình tuyển nổi đồng. Trong một số quặng đồng chứa đất đá kỵ nước (talc, chlorite), đề chìm talc trong quá trình tuyển nổi đồng đã đạt được một cách hiệu quả khi sử dụng carboxymethylcellulose (CMC). Thủy tinh lỏng cũng là thuốc đề chìm thạch anh hiệu quả khi tuyển nổi quặng đồng sunfua. Nội dung báo cáo trình bày các loại thuốc tập hợp, thuốc đề chìm và cách thức sử dụng phối hợp các loại thuốc tập hợp trong tuyển nổi quặng đồng sunfua nói chung. Báo cáo cũng trình bày một số kết quả nghiên cứu tuyển nổi mẫu quặng đồng Tà Phời - Lào Cai khi sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp xantat, ditiophosphat và AP2; sử dụng hỗn hợp thuốc đề chìm thủy tinh lỏng và dextrin. Kết quả nghiên cứu cho thấy, từ quặng đầu có hàm lượng 0,8% Cu thu được quặng tinh đạt hàm lượng trên 23% Cu, thực thu trên 91%.

Từ khóa: hỗn hợp thuốc tập hợp; thuốc đề chìm; tuyển nổi; quặng tinh

1. Đặt vấn đề

Thuốc tuyển nổi là hóa chất được sử dụng nhằm thay đổi có định hướng tính ưa, kỵ nước của bề mặt hạt khoáng cũng như các điều kiện khác nhằm đảm bảo cho quá trình tuyển nổi diễn ra với hiệu suất cao và với tính chọn riêng cao. Thuốc tuyển nổi có thành phần rất đa dạng: có thể bao gồm những hợp chất vô cơ và hữu cơ, có thể là các axit và kiềm, các loại muối, những chất có thể tan hoặc không tan trong nước. Theo mục đích sử dụng, có các loại thuốc tuyển nổi: thuốc tập hợp, thuốc kích động, thuốc đề chìm, thuốc điều chỉnh môi trường và thuốc tạo bọt (Nguyễn Bơi, 1998; Bulatovic, 2007).

Thuốc tập hợp là hợp chất hữu cơ tác dụng một cách chọn lọc lên bề mặt những hạt khoáng vật nhất định và làm cho bề mặt đó có tính kỵ nước. Thuốc tập hợp tác dụng tập trung trên bề mặt phân chia pha khoáng vật - nước, do đó làm kỵ nước bề mặt hạt khoáng vật và đảm bảo khả năng bám dính cần thiết của nó vào bóng khí để cùng nổi lên. Hỗn hợp các thuốc tập hợp đã được sử dụng rộng rãi nhiều năm trong tuyển nổi quặng sunfua và đạt hiệu quả tuyển cao. Sự kết hợp của các loại thuốc tập hợp rất đa dạng, cũng như các tỷ lệ khác nhau giữa chúng đã được sử dụng. Hiệu quả tuyển được cải thiện là do khả năng vận chuyển của giai đoạn tạo bọt tăng lên, động học nhanh hơn và khả năng thu hồi tốt hơn các hạt cỡ trung bình hoặc thô. Chính sự tương tác giữa các thành phần khác nhau của hệ thống hỗn hợp thuốc tập hợp, chứ không phải là các tác động chính riêng lẻ, sẽ ảnh hưởng đến hiệu quả tuyển. Kết quả của quy trình bao gồm tăng tỷ lệ thu hồi và hàm lượng trong khi chi phí thuốc tuyển thấp hơn. Nhiều cơ chế khác nhau đã được báo cáo và đang thảo luận. Những cơ chế này đã được chứng minh là ảnh hưởng đến thành phần/loại giải phóng và kích thước khác nhau của các hạt khoáng vật. Trong những năm gần đây, công nghệ phân tích bề mặt và định lượng khoáng vật tự động như ToF-SIMS đã cho phép giải thích rõ hơn khía cạnh nào của quá trình đã bị ảnh hưởng. Việc lựa chọn loại hỗn hợp thuốc tập hợp hiện dựa trên kinh nghiệm và kiến thức thực tế. Hiện nay, sự kết hợp tối ưu tốt nhất nên được xác định bằng thực nghiệm ở quy mô phòng thí nghiệm trước khi thử nghiệm thực tế. Thử nghiệm trong phòng thí nghiệm nên được thực hiện bằng cách có sử dụng các biện pháp kiểm soát chất lượng, chẳng hạn như có thể được thực hiện từ thử nghiệm tuyển nổi có độ tin cậy cao (D.J. Bradshaw et al, 1998; N.O. Lotter et al, 2010). Mục đích của bài báo này là tóm tắt và xem xét lý thuyết và thực tiễn hiện tại về việc sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp trong tuyển nổi quặng sunfua cả trong ứng dụng và nghiên cứu. Một nghiên cứu điển hình chứng minh phương pháp này là sử dụng hỗn hợp thuốc

* Tác giả liên hệ

Email: nhuthikimdung@humg.edu.vn

tập hợp, hỗn hợp thuốc đề chìm trong tuyển nổi quặng đồng sunfua thuộc Nhà máy tuyển đồng Tả Phời - Lào Cai.

2. Vai trò, chức năng của thuốc tập hợp (TTH) và thuốc đề chìm

Vai trò chức năng chủ yếu của các TTH là tạo ra tính kỵ nước bằng cách hấp phụ lên khoáng vật mong muốn nổi và do đó chúng tập trung ở bề mặt tiếp xúc khoáng vật-nước. TTH là các phân tử dị cực chứa chuỗi hydrocarbon không phân cực, làm cho hạt khoáng vật kỵ nước và một nhóm phân cực tương tác với bề mặt khoáng vật.

Các phân tử TTH có thể được chia thành ba loại, bao gồm: loại không ion, phần lớn không hòa tan và được sử dụng trong tuyển nổi than và than chì; loại cation thường là muối amin và được sử dụng để tuyển nổi silicat và sunfua trong điều kiện kiềm; và loại anion được sử dụng để làm nổi các khoáng vật cơ bản như oxit kim loại và sunfua. Axit béo được sử dụng để tuyển nổi các khoáng vật không chứa sunfua như apatit, canxit, fenspat và hematit. Sulphonat và sunfat được sử dụng cho apatit vì đặc tính tạo bọt của chúng hạn chế tác dụng của chúng đối với các hệ thống khác. Các TTH sulphhydryl hoặc thiol được sử dụng để tuyển nổi các khoáng vật sunfua và trong số này xantat được phát hiện lần đầu tiên vào năm 1925, vẫn được sử dụng rộng rãi nhất (Nguyễn Bội, 1998; Bulatovic, 2007).

Cơ chế liên kết khoáng vật-TTH phụ thuộc vào loại TTH cũng như tính chất và điện tích của bề mặt khoáng vật và có thể xảy ra thông qua quá trình hấp phụ vật lý hoặc liên kết hóa học. Có một số phương thức tương tác hóa học của TTH với bề mặt khoáng vật. Trong trường hợp hấp phụ vật lý, TTH không tương tác với bề mặt khoáng vật. Các liên kết là vô định hình và năng lượng hấp phụ tự do Gibbs tương đối thấp. Trong trường hợp hấp phụ hóa học, TTH tương tác với bề mặt khoáng vật mà không có sự di chuyển của các ion kim loại khỏi vị trí mạng tinh thể của chúng và thường bị hạn chế ở phạm vi bao phủ một lớp. Các phản ứng hóa học bề mặt đi kèm với sự chuyển động của các ion kim loại từ các vị trí mạng tinh thể của chúng và có thể hình thành nhiều lớp. Nếu phản ứng như vậy xảy ra trong dung dịch bùn thì bề mặt kỵ nước sẽ chỉ được hình thành nếu có lượng hấp phụ lớn trên bề mặt khoáng vật.

Khoáng vật sunfua là chất bán dẫn và có thể phản ứng điện hóa với TTH thiol theo mô hình thế năng hỗn hợp. Điều này liên quan đến quá trình khử oxy ở ca tốt và quá trình oxy hóa a tốt của các TTH. Thế năng điện hóa của hệ thống và nhiệt động lực học của các phản ứng tương ứng quyết định bản chất của các sản phẩm bề mặt. Tùy thuộc vào bản chất của các sản phẩm bề mặt được hình thành, TTH có thể được hấp phụ vật lý, chẳng hạn như trong trường hợp dithiolate trung tính, hoặc hấp phụ hóa học, chẳng hạn như trong trường hợp thiolate kim loại. Đương nhiên, khi sử dụng hỗn hợp các TTH, sự kết hợp của các cơ chế và sản phẩm này có thể xảy ra, dẫn đến hiệu suất tuyển nổi được nâng cao.

Vai trò của thuốc đề chìm là làm giảm sự tác dụng của TTH lên đất đá không mong muốn nổi, bao gồm các khoáng vật talc hoặc các khoáng vật oxit khác. Các ví dụ điển hình bao gồm muối vô cơ, như natri silicat, natri sunfit hoặc muối hữu cơ, như dextrin và các dẫn xuất tinh bột, carboxymethylcellulose. Quá trình đề chìm đạt được bằng cách tăng cường tính chất ưa nước của bề mặt đất đá, bằng cách ngăn cản sự hình thành lớp kỵ nước hoặc bằng cách phủ các slam không mong muốn lên bề mặt khoáng vật. Các cơ chế đề chìm cũng có thể bao gồm sự hình thành các hạt keo lớn và sự tạo phức của TTH trong dung dịch.

3. Sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp

3.1. Cơ chế hỗn hợp

Việc sử dụng hỗn hợp TTH đã được công nhận từ lâu trong thực tế nhà máy tuyển và đã được chứng minh là nâng cao hiệu quả tuyển nổi. Những kết quả này đã đạt được đối với nhiều loại hỗn hợp TTH (anion, cation và không ion) và bao gồm yêu cầu chi phí thấp hơn, độ chọn lọc được cải thiện, tốc độ và mức độ thu hồi cũng như tăng khả năng thu hồi các hạt thô. Trong nhiều trường hợp, tỷ lệ tối ưu của các TTH thành phần đã được chứng minh là tồn tại. Dithiophosphate là một loại TTH thiol được sử dụng rộng rãi trong các loại hỗn hợp (D.J. Bradshaw et al, 1998; N.O. Lotter et al, 2010; Longhua Xu et al, 2017).

Khi sử dụng hỗn hợp các TTH, cho thấy mức độ hấp phụ lớn hơn trên bề mặt khoáng vật. Điều này có thể tăng cường tính kỵ nước tổng thể của bề mặt khoáng vật hoặc tạo ra lớp bề mặt hấp phụ của các phân tử TTH phù hợp hơn cho các tương tác thuốc tạo bọt-TTH. Tính kỵ nước khoáng vật tăng lên có thể là kết quả của sự hình thành các dạng bề mặt phân bố đồng đều hơn. Ví dụ, sự thay đổi tính kỵ nước có thể được đo bằng những thay đổi về góc tiếp xúc, tỷ trọng bóng khí và cuối cùng là mức độ thu hồi trong các thử nghiệm tuyển nổi gián đoạn. Đối với một số hệ thống nhất định, khi hỗn hợp các TTH được tiếp xúc tuần tự với một bề mặt mà theo định nghĩa phải có sự phân bố không đồng nhất của các vị trí khác nhau về mặt năng lượng, thì TTH yếu hơn sẽ hấp phụ ưu tiên trên các vị trí dễ hấp phụ và TTH mạnh được thêm vào sau đó sẽ hấp phụ trên các vị trí khó hấp phụ hơn. Bằng cách này, càng nhiều vị trí được sử dụng để hấp phụ càng tốt, do đó tăng cường tính kỵ nước. Việc bổ sung một TTH đơn lẻ chỉ có thể dẫn đến sự hấp phụ trên các vị trí hấp phụ dễ, tạo thành vùng phủ không đồng đều và do đó khả năng hấp phụ kém tối ưu hơn.

Hiệu ứng như vậy có thể không được quan sát thấy nếu các TTH được trộn trước trước khi thêm vào, do đó tác dụng đồng vận có thể phụ thuộc vào trình tự thêm vào, cũng như phụ thuộc vào sự hiện diện của hỗn hợp (D.J. Bradshaw et al, 1998; N.O. Lotter et al, 2010; Longhua Xu et al, 2017).

Hàm lượng của quặng tinh phần lớn phụ thuộc vào chức năng của thuốc đề chìm được sử dụng và ảnh hưởng đến đặc tính của vùng tạo bọt. Sự hiện diện của chất rắn kỵ nước trong giai đoạn tạo bọt sẽ làm mất ổn định bọt và dẫn đến cải thiện khả năng thoát nước và do đó tăng tính chọn lọc và hàm lượng. Sự có mặt của các khoáng vật ưa nước hoặc chỉ kỵ nước nhẹ có thể ổn định vùng tạo bọt và do đó làm giảm hàm lượng quặng tinh đạt được. Việc sử dụng kết hợp các TTH tạo ra cả sản phẩm bề mặt được hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học cũng có thể ảnh hưởng đến cấu trúc bọt và ảnh hưởng đến hàm lượng quặng tinh cuối cùng đạt được. Các nghiên cứu cho thấy hiệu quả tuyển được tăng cường khi sử dụng TTH mạnh không có đặc tính tạo bọt với TTH yếu hơn có đặc tính tạo bọt. TTH trước làm tăng khả năng thu hồi hạt thô và TTH sau tăng khả năng thu hồi hạt mịn. Tuy nhiên, đây không phải là hiệu ứng đồng vận thực sự vì hiệu ứng kết hợp là tổng của các hiệu ứng riêng lẻ.

Từ việc xem xét các cơ chế ở trên, rõ ràng bất kỳ TTH đơn lẻ nào cũng sẽ không hấp phụ đầy đủ lên bề mặt các khoáng vật sunfua trong quặng đa kim sunfua. Có khả năng là các hỗn hợp TTH được thiết kế tốt có thể hấp phụ thành công hơn toàn bộ phạm vi bề mặt khoáng vật sunfua. Ngoài ra, nếu một số khoáng vật sunfua nhất định như pyrit hoặc pyrrhotite đặc biệt quan trọng đối với việc thu hồi kim loại do dung dịch rắn chứa các kim loại quý như vàng hoặc bạch kim, thì có thể dễ dàng xây dựng cơ chế xúc tác sản xuất dixanthogen bằng dithiocarbamate. Ngược lại, nếu pyrit hoặc pyrrhotite là những khoáng vật không mong muốn thu hồi trong quy trình tuyển thì hệ thống hỗn hợp TTH có thể được tạo thành phù hợp để loại bỏ các sunfua này.

Hỗn hợp TTH trong tuyển nổi bọt không phải là một khái niệm mới. Thử nghiệm được báo cáo bởi Glembotskii (Glembotskii, A.A., 1958) cho thấy rằng khi một TTH yếu hơn được thêm vào một TTH mạnh hơn, hỗn hợp mang lại mức tăng thu hồi 2 - 5% so với hệ thống TTH mạnh duy nhất. Glembotskii giải thích rằng hiệu suất ổn định tốt hơn của các hỗn hợp TTH là do hiệu ứng tổng hợp được tạo ra giữa hai TTH khác nhau. Tác giả cho rằng sự khác biệt về cấu trúc và thành phần càng lớn thì hiệu ứng tổng hợp càng lớn. Tác dụng này rõ rệt hơn ở chi phí thấp hơn.

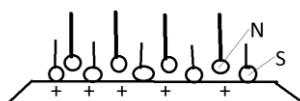
Tác dụng của việc sử dụng hỗn hợp các TTH thay cho các TTH đơn lẻ trong các thử nghiệm tuyển nổi thể hiện ở các khía cạnh sau: cải thiện tốc độ tuyển nổi; cải thiện việc thu hồi cỡ hạt thô; giảm chi phí yêu cầu; kết quả tốt nhất thu được ở tỷ lệ thành phần tối ưu.

Các dạng hỗn hợp TTH:

- a/ Các thuốc tập hợp có cùng một nhóm chức nhưng với chiều dài hydrocarbon khác nhau;
- b/ Sử dụng thuốc tập hợp không cực với thuốc tập hợp dị cực;
- c/ Kết hợp giữa thuốc tập hợp cation với thuốc tập hợp anion;
- d/ Kết hợp giữa một thuốc mạnh với một thuốc yếu.

3.2. Một số ví dụ điển hình

Một số ví dụ điển hình được chỉ ra dưới đây cho thấy tác dụng của việc sử dụng hỗn hợp TTH (Nguyễn Bôi, 1998).

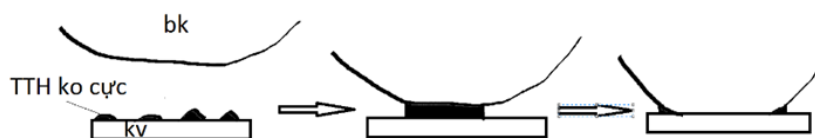


N - ion trimetylamonium bromit
S - ion xantogenat

Hình 1. Hỗn hợp TTH amin và xantogenat

Khi sử dụng đồng thời amin và xantogenat (Hình 1), axit cacbon và amin tạo sự hấp phụ bổ sung trong màng thuốc tập hợp, hình thành màng hấp phụ hỗn hợp đặc biệt ổn định được hình thành.

Các thuốc tập hợp không cực hỗn hợp với thuốc tập hợp dị cực (Hình 2) sử dụng tốt cho tuyển nổi quặng sunfua cũng như oxit, do sự tạo thành vành đai dầu của các chất hydrocarbon không cực. Các thuốc tập hợp không cực bám dính dưới dạng giọt nhỏ, dạng thấu kính trên bề mặt khoáng vật đã được làm kỵ nước bằng thuốc tập hợp dị cực. Khi khoáng vật tiến đến tiếp xúc, tương tác với bọt khí và dính vào nhau, các giọt dầu nhỏ chảy lan ra tạo thành một màng mỏng giữa bóng khí và khoáng vật (chiều dày <3μm), nghĩa là tạo thành một vành đai dầu dọc theo đường tiếp xúc 3 pha, trong dầu xuất hiện áp lực mao dẫn, có nghĩa là dầu bị đẩy khỏi pha nước, kết quả làm cho bề mặt ranh giới tiếp xúc với nước giảm.



Hình 2. Hỗn hợp TTH không cực và dị cực

bk: bóng khí; TTH ko cực: thuốc tập hợp không cực; kv: khoáng vật

Khi tuyển nổi bằng các hỗn hợp từ xà phòng axit béo và amin không có hiện tượng phá vỡ bọt, quá trình tuyển nổi đạt kết quả tốt. Tuyển nổi apatit bằng hỗn hợp amin và axit cacbon, lượng hấp phụ amin tăng. Khi cho thêm một ít chất hoạt tính bề mặt cation vào chất hoạt tính bề mặt anion làm tăng lượng hấp phụ của các anion trên graphite.

Hiệu suất tuyển nổi tăng cao đã được quan sát thấy ở các thử nghiệm tuyển nổi quặng pyrit hàm lượng thấp sử dụng TTH thiol ở pH = 4. TTH được thử nghiệm là kali n-butyl xantat (PNBX) và alkyl dithiocarbamate (DTC). Hiệu suất được phân tích bằng cách sử dụng dữ liệu thực thu - hàm lượng cũng tốt như thu hồi nước và rắn và tỷ lệ thu hồi lưu huỳnh. Bề mặt bọt được phân tích bằng hình ảnh kỹ thuật số. Trong tất cả các thí nghiệm, tổng nồng độ mol của TTH là không đổi.

Kết quả tuyển nổi cho thấy:

- Quặng tinh lưu huỳnh có mức độ thu hồi là 80%,
- Hàm lượng lưu huỳnh là 25%
- và việc thu hồi nước, tất cả đều phụ thuộc vào tỷ lệ mol của các thành phần.

Rõ ràng là hàm lượng và thực thu lớn hơn mong đợi do hiệu ứng cộng tuyển tính đơn thuần và cùng được tăng cường. Rõ ràng là TTH thuần túy có thể không thể hiện tính tuyển tính đối với chi phí nhưng trong trường hợp hiện tại, chi phí là tối thiểu. Tuy nhiên, sự thay đổi giá trị thu hồi nước tỷ lệ tuyển tính với số mol của các thành phần và rõ ràng tác động đồng vận chỉ ảnh hưởng đến hành vi của các hạt rắn. Phân tích hình ảnh kỹ thuật số của bọt cho thấy rằng khi sử dụng hỗn hợp TTH, bọt sẽ linh động hơn và kích thước bề mặt bóng khí lớn hơn. Điều này có thể là do sự tương tác giữa thuốc tạo bọt - TTH, làm giảm độ ổn định của bọt, tăng khả năng thoát nước của vật liệu bị cuốn theo và tăng hàm lượng quặng tinh thu được.

4. Thuốc tập hợp tuyển quặng đồng sunfua

Trong công nghệ các nhà máy tuyển đồng trên thế giới thường áp dụng chế độ sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp. Xantat thường là thuốc tập hợp chính và thuốc tập hợp phụ bao gồm nhiều chủng loại khác nhau như ditiophosphat, xantogen format, thionocarbamat, xanthic ester và mercaptobenzothiazole. Bảng 1 dưới đây trình bày một số chế độ thuốc tập hợp điển hình cho quặng đồng sunfua. Bảng 2 trình bày chế độ thuốc tuyển của một số nhà máy tuyển đồng trên thế giới.

Bảng 1. Chế độ thuốc tập hợp đối với quặng đồng sunfua tương ứng với thành phần khoáng vật (Bulatovic, 2007)

Hỗn hợp thuốc tập hợp	Các khoáng vật đồng và molipden	Thành phần khoáng vật đá
PAX, thionocarbamat, dầu DO	Chancopirit, molipdenit	Arkose, silicat, đá vôi
KEX, dithiophosphat	Chancopirit, bornit	Thạch anh, fenspat, manhetit
PAX, mercaptan	Chancopirit, bornit	Thạch anh, calcite, chlorite
KAX, SIPX, dầu DO	Chancopirit, molipdenit	Thạch anh, diorit, fenspat, biotit
PAX, xanthogen formate	Chancopirit, chankozin, bornit	Thạch anh, aluminosilicat phức hợp
Thionocarbamat, dithiophosphat	Chancopirit, chankozin, covelin	Fenspat, silicat
PIBX, dithiophosphat	Bornit, chankozin	Silicat
PAX, dầu DO, thionocarbamat	Chankozin, molipdenit, chancopirit	Andesit, diorit
Dithiophosphat, mercaptan, dầu DO	Chankozin, molipdenit	

Bảng 2. Chế độ thuốc tuyển một số nhà máy tuyển đồng trên thế giới (Bulatovic, 2007)

Nhà máy tuyển	Thuốc tập hợp	Thuốc tạo bọt	pH	
			Tuyển chính	Tuyển tinh
Canada				
Gibraltar	Dithiophosphat, PAX	MIBC	10,5	10,5
Lornex	PAX, dithiophosphat, dầu DO	Dầu thông	11,1	11,1
Gaspe	PAX, xanthogen formulat, dầu DO	Dầu thông	9,5	9,5
Island Copper	SIBX	Dow 1012	11,5	11,5

Nhà máy tuyển	Thuốc tập hợp	Thuốc tạo bọt	pH	
			Tuyển chính	Tuyển tinh
Brenda	SIBX, xanthic ester	MIBC	10,0	10,0
Granisle Copper	PAX, xanthic ester	Dow 250	10,5	10,5
Mỹ				
Utah Copper	Dithiophosphat, dầu DO	Dow 250/MIBC	8,5	8,5
Sierrita	SIPX, xanthic ester, dầu DO	MIBC	9,5	9,5
San Manuel	Xanthogen formulat,	MIBC	10,5	10,5
Morency	Thionocarbamat	Dow 250/MIBC	10,5	10,5
Butte	Thionocarbamat	Dầu thông/MIBC	10,5	11,0
Pima	SAX, dầu DO	MIBC/Dow 1012	11,5	11,5
Pinto Valle	NIBX, dithiophosphat	MIBC	11,5	11,5
Twin Butte	NIBX, dithiophosphat	X31/MIBC	11,0	11,5
Mineral P	Thionocarbamat, xanthic ester	MIBC	11,5	11,5
Bagdad	PAX, dầu DO	Dầu thông/MIBC	11,5	11,5
Peru và Chi lê				
South Copper (P)	SIPX, dithiophosphat	Dầu thông	11,5	11,5
El Salvador (C)	PAX, thionocarbamat	Teefloth/Dầu thông	10,8	10,8
Escondida (C)	SIPX, mercaptan, xanthic ester	MIBC/Dầu thông/Dow 1020	10,5	10,5
Disputada (C)	Dithiophosphat	Dow 250	10,0	10,0
El Cobre (C)	Dithiophosphat, mercaptan, PAX	MIBC/ Dow 250	10,0	10,0
El Teniente (C)				
Sewell	Xanthogen formulat, dầu DO	Dow 250	4,0	4,0
Colon	Xanthic ester, dầu DO	Dow 250	11,0	11,0
Andina (C)	Thionocarbamat, dầu DO	MIBC/ Dow 250	9,0	9,0
Chalahuasi (C)	SIPX, thionocarbamat	Dầu thông/ Dow 250	10,5	10,5
Vành đai Thái Bình Dương và Australia				
Acadia Hills	PAX, dithiophosphat	MIBC	10,0	10,0
Mount Isa Copper	PAX, dithiophosphat	MIBC	10,0	10,0
Dos Altos	KEX, dithiophosphat	41G	9,0	9,0
Philex	PAX, dithiophosphat, thionocarbamat	MIBC	8,5	8,5
Lepanto	Dithiophosphat, xanthogen formulat	MIBC	5,6	5,6
Stonino	NIBX	MIBC	8,5	8,5
Mar Copper	NIBX, thionocarbamat	MIBC	9,0	9,0
Nga				
Balkashi	SIPX, dầu DO	Tương đương Dow 250 hoặc Dow 1012	11,5	11,5
Bozchshakul	SIPX, dầu DO	MIBC	11,5	11,5
Almalyk	Hỗn hợp KEX, PAX, dầu DO nhũ hóa	Dầu thông	9,5	9,5
Kadzharan	Hỗn hợp KEX/PAX, dầu DO	Dầu thông	10,0	10,0
Agarak	PAX	Tương đương Dow 250 hoặc Dow	9,0	9,0

Nhà máy tuyển	Thuốc tập hợp	Thuốc tạo bọt	pH	
			Tuyển chính	Tuyển tinh
		1012		
Koundorskoie	KEX, xanthogen format	Tương đương Dow 250 hoặc Dow 1012	12,0	12,0
Châu Âu				
Majdaupenk, Nam Tư	PAX, dithiophosphat	MIBC	10,5	10,5
Krivelj Bor, Nam Tư	KEX, thionocarbamat, kresol	Dow 250	11,0	11,0
Medet, Bulgaria	Hỗn hợp KEX/SIPX, dầu DO	Dầu thông	10,0	10,0
Châu Phi				
Mufulira ZCCM	SSBX, mercaptan	Sencol 1200	10,8	10,8
Palabora, Nam Phi	SIBX, thionocarbamat	TEB	7,5	7,5
Kamoto, Congo	SNBX, dithiophosphat	TEB	7,5	7,5

5. Kết quả thử nghiệm với mẫu quặng đồng Tả Phời - Lào Cai

5.1. Mẫu công nghệ

Kết quả nghiên cứu thành phần vật chất mẫu quặng đồng Tả Phời - Lào Cai cho thấy, loại hình quặng thuộc quặng đồng sunfua, các khoáng vật chứa đồng chủ yếu là các khoáng vật sunfua. Trong mẫu quặng có một lượng nhỏ khoáng vật đồng oxit (malachit, azurit), ảnh hưởng đến kết quả tuyển nổi đồng, làm giảm tỷ lệ thu hồi đồng. Để xử lý các khoáng vật oxit đồng có thể dùng quá trình sunfua hóa. Độ xâm nhiễm các khoáng vật chứa đồng trong quặng từ 0,1 - 0,5 mm, tương tự như quặng đồng Sin Quyền, Vi Kẽm, nên phương pháp thu hồi chủ yếu là tuyển nổi (Nhữ Thị Kim Dung và nnk, 2022).

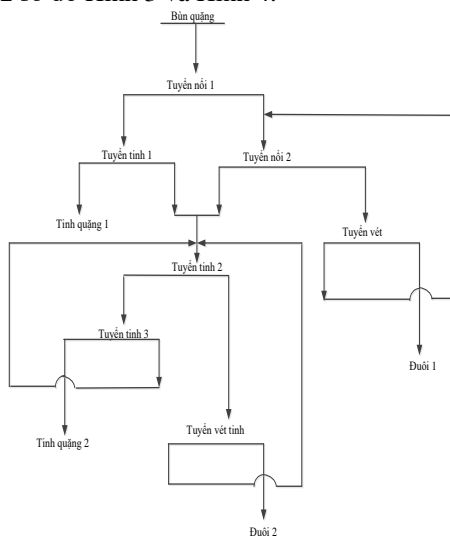
Hàm lượng Cu trong mẫu quặng đầu ~ 0,8%, sự phân bố Cu trong các cấp hạt mịn cao hơn cấp hạt thô nên trước khi tuyển nổi cần nghiền mịn để giải phóng các khoáng vật chứa đồng (Nhữ Thị Kim Dung và nnk, 2022).

5.2. Kết quả thử nghiệm

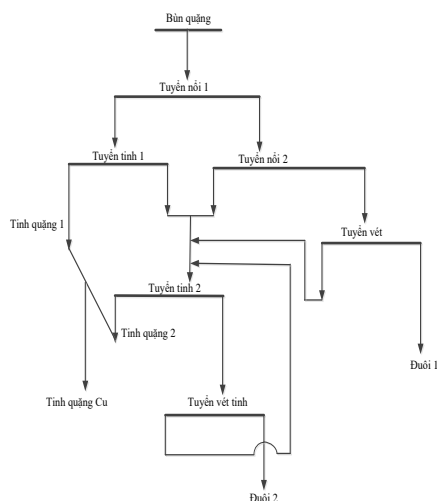
*Thiết bị và các loại thuốc tuyển sử dụng:

- Máy nghiền bi thí nghiệm;
- Máy tuyển nổi phòng thí nghiệm dung tích 1 lít, 3 lít;
- Độ mịn nghiền: 62% -0,074mm; Nồng độ bùn: 30%;
- Thuốc điều chỉnh môi trường: Sử dụng vôi (CaO) để điều chỉnh pH của môi trường (pH = 9-10);
- Thuốc tập hợp gồm: Butylxantat (BX), amylxantat (PAX), AP2, dibutylditiophosphat ammoni (DBDPA);
- Thuốc đề chìm: Dextrin, thủy tinh lỏng
- Thuốc tạo bọt sử dụng là dầu thông (BK).

Thí nghiệm tuyển nổi theo 02 sơ đồ Hình 3 và Hình 4.



Hình 3. Sơ đồ tuyển nổi 1



Hình 4. Sơ đồ tuyển nổi 2

**Chế độ thuốc tuyển:*

+ Tuyển nổi 1: CaO/dextrin: 1000/200 (g/t); Butylxantat/dithiophosphat: 10/10g/t; Dầu thông: 10 g/t

+ Tuyển nổi 2: Butylxantat/dithiophosphat: 20/20 (g/t); Dầu thông: 10 g/t

+ Tuyển tinh 1: Dextrin/thủy tinh lỏng 50/50 (g/t)

+ Tuyển tinh 2: Dextrin/thủy tinh lỏng 50/50 (g/t)

+ Tuyển vớt: Butylxantat/dithiophosphat: 20/20 (g/t); Dầu thông: 10 g/t

Kết quả thí nghiệm thể hiện ở Bảng 3 và 4.

Bảng 3. Kết quả tuyển sơ đồ 1

Sản phẩm	Thu hoạch (%)	Hàm lượng Cu (%)	Thực thu Cu (%)
Tinh quặng 1	2,14	26,51	68,81
Tinh quặng 2	1,11	17,09	23,01
Đuôi 1	94,76	0,05	5,75
Đuôi 2	1,99	1,01	2,44
Tổng tinh quặng Cu	3,25	23,29	91,82
Tổng đuôi thải	96,75	0,07	8,18
Quặng đầu	100,00	0,80	100,00

Bảng 4. Kết quả tuyển sơ đồ 2

Sản phẩm	Thu hoạch (%)	Hàm lượng Cu (%)	Thực thu Cu (%)
Tinh quặng 1	2,12	27,04	71,97
Tinh quặng 2	0,98	16,76	20,62
Đuôi 1	93,98	0,06	7,08
Đuôi 2	2,92	0,09	0,33
Tổng tinh quặng Cu	3,10	23,79	92,59
Tổng đuôi thải	96,90	0,06	7,41
Quặng đầu	100,00	0,80	100,00

Từ kết quả thể hiện trong Bảng 3 và 4 cho thấy: Kết quả tuyển ở cả hai sơ đồ đều cho ra tinh quặng đồng đạt hàm lượng >23%, thực thu tinh quặng >91,5%, trong đó kết quả tuyển theo sơ đồ 2 thu được tinh quặng hàm lượng và thực thu đều cao hơn, mất mát vào quặng đuôi ít hơn.

6. Kết luận

- Sử dụng hỗn hợp các thuốc tập hợp trong tuyển nổi quặng sunfua làm tăng tỷ lệ thu hồi, hàm lượng tinh quặng, đặc biệt là làm tăng khả năng thu hồi các hạt trung gian, giảm chi phí tuyển. Kết quả tuyển phụ thuộc vào cách thức hỗn hợp thuốc được sử dụng.

- Trong công nghệ các nhà máy tuyển đồng trên thế giới thường áp dụng chế độ sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp. Xantat thường là thuốc tập hợp chính và thuốc tập hợp phụ bao gồm nhiều chủng loại khác nhau như ditiophosphat, xantogen format, thionocarbamat, xanthic ester và mercaptobenzothiazole.

- Kết quả thử nghiệm tuyển nổi mẫu quặng đồng Tà Phời sử dụng phối hợp thuốc tập hợp và phối hợp thuốc đề chìm: butylxantat + dithiophosphat, CaO + dextrin và dextrin + thủy tinh lỏng thu được tinh quặng

đồng đạt chỉ tiêu hàm lượng >23% Cu, thực thu >91,5%. Mất mát đồng vào quặng đuôi 0,06 - 0,07%.

Tài liệu tham khảo

- Nguyễn Bội, 1998. *Tuyển nổi*. NXB Giao thông vận tải
- Nhữ Thị Kim Dung và nnk, 2022. Một số kết quả nghiên cứu thành phần vật chất mẫu quặng đồng Tả Phời - Lào Cai. *Tạp chí Công nghiệp mỏ số 3 – 2022*
- Nhữ Thị Kim Dung và nnk, 2022. Thử nghiệm các giải pháp công nghệ nhằm nâng cao chỉ tiêu thực thu và ổn định làm lượng tinh quặng đồng tại nhà máy tuyển đồng tả phời - Lào Cai. *Báo cáo HNKH ERSD*
- Bulatovic, 2007. *Handbook of flotation reagents*, Vol 1, Elsevier
- D.J. Bradshaw, P.J. Harris, and C.T. O'Connor, 1998. Synergistic interactions between reagents in sulphide flotation. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*
- Glembotskii, A.A., 1958. *The combined action of collectors during flotation*. Tsvetnye Metally, vol. 4 (S. Vynogradova, Trans.), pp. 6-14 (in Russian)
- Longhua Xu, Jia Tian, Houqin Wu, Zhongyuan Lu, Wei Sun, Yuehua Hu, 2017. *The flotation and adsorption of mixed collectors on oxide and silicate minerals*. Advances in Colloid and Interface Science 250, 1-14
- N.O. Lotter, D.J. Bradshaw, 2010. *The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation*. Minerals Engineering 23, 945-951

ABSTRACT

The using of mixed collectors in the flotation of sulphide copper ore

Nhu Thi Kim Dung^{1,2*}, Vu Thi Chinh^{1,2}, Pham Thi Nhung^{1,2}, Le Viet Ha^{1,2}

¹Hanoi University of Mining and Geology

²Research Group Advanced Technologies in Mineral Processing and Recycling (MinPro)

In the copper beneficiation plants worldwide the mixture of collectors as well as of depressants are always used. Xanthate is usually the main collector and the secondary collectors are from dithiophosphates, xanthogen formates, xanthic esters and mercaptobenzothiazole. The organic polymers, in particularly dextrin, are used in several plants as the depressant of pyrite/pyrrhotite in the copper flotation. In some copper ore that contains the hydrophobic gangue as talc, chlorite... the carboxymethylcellulose (CMC) is used as effective depressant of these minerals. The waterglass is also the good quartz depressant in the flotation of sulphide copper ore. This paper presents the collectors, depressants and its combination use in the sulphide copper flotation in general. In the paper also are presented the research results of the flotation of Ta Phoi - Lao Cai copper ore sample in which the collector mixture of xanthate, dithiophosphate and AP2, the depressant mixture of waterglass and dextrin are used. The test results show that from the feed ore of 0,8% Cu is received the copper concentrate assayed above 23% Cu with the recovery more than 91%.

Keywords: collector mixture, depressant, flotation, concentrate

Thực tế xử lý bùn đỏ tại các nhà máy nhôm trên thế giới

Lê Việt Hà^{1,2}; Phạm Văn Luận^{1,2,*}; Nguyễn Anh Tuấn^{1,2}

¹Trường Đại học Mỏ - Địa chất

²Nhóm nghiên cứu Công nghệ tiên tiến trong Chế biến khoáng sản và Tái chế (MinPro)

TÓM TẮT

Bùn đỏ là sản phẩm thải trong quá trình sản xuất nhôm bằng quy trình Bayer với sản lượng hàng năm trên toàn cầu vào khoảng 170 triệu tấn. Bùn đỏ được đánh giá là chất thải nguy hại, do đó việc bảo quản và lưu trữ bùn đỏ rất nghiêm ngặt và đảm bảo các quy chuẩn an toàn, nên chi phí cho việc lưu trữ bùn đỏ tốn kém. Ngày nay, công nghệ thải ướt hầu như không được các nhà máy nhôm trên thế giới áp dụng. Mà thay vào đó là công nghệ thải khô có mức độ an toàn cho môi trường và hồ đập cao hơn, đồng thời giảm diện tích sử dụng đất để lưu trữ bùn đỏ. Ngoài ra, trong bùn đỏ còn chứa nhiều nguyên tố và các hợp chất có giá trị như: Sc; đất hiếm; Fe; Ti; Al; SiO₂; dolomit ... Vì vậy, bùn đỏ cũng là nguồn tài nguyên tiềm năng để thu hồi các nguyên tố có giá trị cho ngành luyện kim và các chất phụ gia cho ngành công nghiệp xi măng, gốm sứ, xây dựng ... Báo cáo này trình bày các phương pháp xử lý và tái sử dụng bùn đỏ đang được sử dụng hiện nay trên thế giới. Từ đó, đề xuất phương pháp xử lý bùn đỏ phù hợp cho điều kiện Việt Nam, nhằm thay thế phương pháp thải ướt hiện nay và giúp ngành công nghiệp nhôm nước nhà phát triển bền vững.

Từ khóa: Bùn đỏ; thu hồi sắt; thải khô; thải ướt

1. Bùn đỏ

Chất thải trong quá trình sản xuất alumina được gọi là bùn đỏ, là phần không bị hoà tan trong quá trình sản xuất alumina, có đặc điểm kích thước hạt mịn và độ kiềm cao. Hiện nay, có khoảng 80 nhà máy sản xuất nhôm theo quy trình Bayer đang hoạt động trên thế giới, trong đó có khoảng 30 nhà máy ở Trung Quốc, 08 nhà máy ở Châu Âu, 06 nhà máy ở Úc, 06 nhà máy ở Nam Mỹ, 07 nhà máy ở Ấn Độ, 03 nhà máy ở Jamaica, 02 nhà máy ở Bắc Mỹ, 04 nhà máy ở Nga cùng với các nhà máy khác ở Azerbaijan, Iran, Kazakhstan, Malaysia, Philippines, Ả Rập Xê Út, Hàn Quốc, Đài Loan, Thổ Nhĩ Kỳ, Ukraine, Các Tiểu vương quốc Ả Rập Thống nhất và Việt Nam. Dựa trên dữ liệu sản xuất năm 2020 (World Aluminium), ước tính có khoảng 170 triệu tấn bùn đỏ được tạo ra hàng năm và mức độ ngày càng tăng, do nhu cầu nhôm kim loại được dự đoán tiếp tục tăng trong thời gian tới. Ngoài các nhà máy đang hoạt động trên, còn có ít nhất 50 nhà máy khác đã đóng cửa, do đó tổng lượng bùn đỏ tại các địa điểm đang hoạt động và đóng cửa ước tính lên tới hơn 4 tỷ tấn (K. Evans; 2016). Trong đó, khoảng 85% bùn đỏ được lưu giữ trong các hồ chứa gần nhà máy alumina. (World Aluminium)

Thành phần chính của bùn đỏ là hematit (Fe₂O₃), canxit (CaCO₃), cancrinit (Na₆CaAl₆Si₆(CO₃)O₂₄.2H₂O), hydrogarnet (Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈), tricanxi aluminat (Ca₃Al₂(OH)₁₂), và sodalite ((Na₆Al₆Si₆O₂₄) (2NaX hoặc Na₂X)). Bùn đỏ có độ kiềm và độ mặn cao, chứa nhiều nguyên tố kim loại nặng như arsen (As), chì (Pb), kẽm (Zn), đồng (Cu), niken (Ni), crom (Cr), vanadi (V). Độ mặn và độ kiềm của bùn đỏ có thể ảnh hưởng đến sự phát triển của thực vật và dẫn đến suy giảm chất lượng đất. Sự rò rỉ hoặc tràn bùn đỏ sẽ giải phóng các nguyên tố vi lượng có tính oxy hoá như Cr, molybden (Mo) và V. Các chất gây ô nhiễm này có khả năng hòa tan mạnh trong điều kiện pH cao (pH của bùn đỏ). Nói chung, hồ bùn đỏ là một bể chứa chất gây ô nhiễm. (Sripriya Rajendran; 2023)

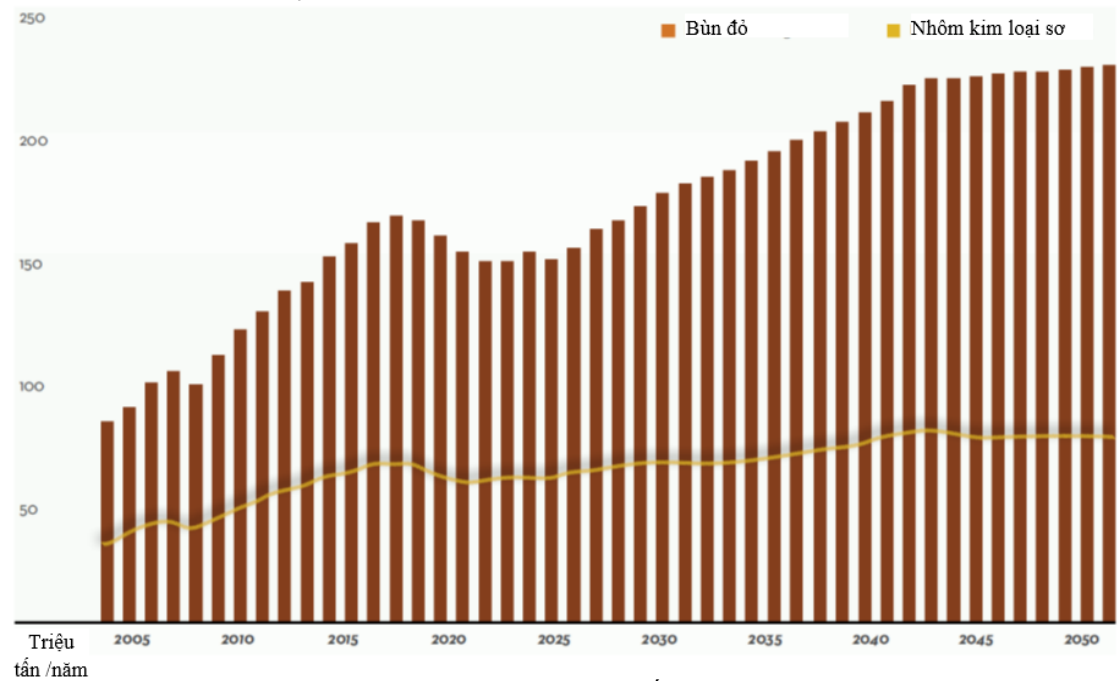
Bùn đỏ chiếm nhiều diện tích đất để lưu trữ và tạo ra các rủi ro tiềm tàng đối với môi trường xung quanh. Các hồ chứa bùn đỏ không được lót hoặc lót không thích hợp có thể gây ra sự thẩm thấu hoặc tràn nước thải, dẫn đến ô nhiễm nước ngầm và đất. Ngoài ra, nếu vỡ đập còn làm hư hỏng cơ sở hạ tầng và gây ô nhiễm môi trường. Ví dụ, vụ vỡ đập thảm khốc tại hồ chứa bùn đỏ ở Ajkai Timfoldgyar Zrt, Hungary đã thải 0,7 -1 triệu m³ bùn đỏ vào sông Torna, khiến nhiều người thiệt mạng và đất, nước bị ô nhiễm nghiêm trọng. (Sripriya Rajendran; 2023)

Khối lượng bùn đỏ sinh ra trong quá trình sản xuất nhôm từ quặng tinh bauxit phụ thuộc vào công nghệ của nhà máy nhôm, loại khoáng vật trong quặng tinh (gibbsit, boehmite hoặc diaspor) và hàm lượng

* Tác giả liên hệ

Email: phamvanluan@humg.edu.vn

Al_2O_3 trong quặng tinh. Hệ số bùn đỏ được biểu thị bằng khối lượng bùn đỏ khô so khối lượng alumin được sản xuất, thông thường hệ này nằm trong phạm vi từ 0,7 – 2, với mức trung bình trong ngành vào khoảng 1,234 (thực tế tại 02 nhà máy alumin của TKV hệ số này nằm trong khoảng 0,7 – 0,9). Hình 1, biểu diễn sản lượng nhôm kim loại sơ cấp và bùn đỏ hàng năm trong quá khứ và dự kiến đến năm 2050. (International Aluminium Institute; 2021)



Hình 1. Sản lượng nhôm kim loại sơ cấp và bùn đỏ hàng năm

Những nguyên tố chính trong bùn đỏ là sắt, titan, silic, nhôm, natri và canxi. Để đơn giản các nguyên tố này được biểu diễn dưới dạng oxit. Ví dụ, hàm lượng nhôm của bất kỳ khoáng vật nào đều được biểu diễn ở dạng Al_2O_3 . Tuy nhiên, trong thực tế nhôm tồn tại trong nhiều khoáng vật có trong bùn đỏ, một khoáng vật trong bùn đỏ cũng có thể chứa nhiều nguyên tố. Canxi chủ yếu có nguồn gốc từ việc bổ sung vôi vào quy trình Bayer và hiện diện dưới dạng nhiều hợp chất chứa canxi như canxit, tri-canxi aluminat (TCA) và trong một số trường hợp là canxi oxalat. Ngoài ra, trong bùn đỏ còn chứa một số nguyên tố khác như: scandium, thori, gali ... thành phần này thay đổi tùy thuộc theo nguồn gốc quặng bauxit. Thành phần phân hóa học và khoáng vật điển hình của bùn đỏ được cho ở Bảng 1 và 2, thành phần bùn đỏ của Công ty Nhôm Đắk Nông và Lâm Đồng cho ở bảng 3.

Bảng 1. Thành phần hoá học điển hình trong bùn đỏ (Sripriya Rajendran; 2023; Benny E. Raahauge; 2022)

TT	Hợp chất	Tỷ lệ, %
1	Fe_2O_3	5 - 60
2	Al_2O_3	5 - 30
3	SiO_2	3 - 50
4	TiO_2	0,3 - 15
5	Na_2O	1 - 10
6	CaO	2 - 14

Thành phần hóa học chính của bùn đỏ là SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO và Na_2O . Các thành phần này chiếm 69,5% đến 98,3% tổng khối lượng của bùn đỏ. Na chủ yếu có nguồn gốc từ natri hydroxit (NaOH), thêm vào để xử lý bauxite. Trong khi Al, Si, Fe, Ti và các nguyên tố khác có nguồn gốc từ quặng bauxite. Các thành phần thứ cấp là K_2O , MgO , P_2O_5 , MnO , Cr_2O_3 và SO_3 . Các pha khoáng chính bao gồm thạch anh (SiO_2), canxit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), hematit (Fe_2O_3), hydrogarnet ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$), sodalite ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_{12}$), anhydrite (CaSO_4), cancrinite ($\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]2\text{H}_2\text{O}$), và gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Benny E. Raahauge; 2022)

Bảng 2. Thành phần khoáng vật điển hình trong bùn đỏ (Sripriya Rajendran; 2023; Benny E. Raahauge; 2022)

TT	Khoáng vật	Tỷ lệ, %
1	Sodalite ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$)	4 - 40
2	Goethite (FeOOH)	10 - 30
3	Hematite (Fe_2O_3)	10 - 30
4	Manhetite (Fe_3O_4)	0 - 8
5	Thạch anh (SiO_2) tinh thể và vô định hình	3 - 20
6	Calcium aluminate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	2 - 20
7	Boehmite (AlOOH)	0 - 20
8	Titan oxit (TiO_2) anatase và rutile	0 - 15
9	Muscovite ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0 - 15
10	Calcite (CaCO_3)	2 - 20
11	Cao lanh ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0 - 5
12	Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	0 - 5
13	Perovskite (CaTiO_3)	0 - 12
14	Cancrinite ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{CaCO}_3$)	0 - 50
15	Diaspore (AlOOH)	0 - 5

Bảng 3. Thành phần hoá học trong bùn đỏ của Công ty Nhôm Lâm Đồng và Đắk Nông (Công ty Nhôm Lâm Đồng và Đắk Nông)

TT	Hợp chất	Tỷ lệ (%)	
		Lâm Đồng	Đắk Nông
1	Fe_2O_3	46,41	46,32
2	Al_2O_3	16,91	17,56
3	SiO_2	6,62	6,72
4	TiO_2	5,48	7,20
5	Na_2O	5,06	5,43
6	CaO	4,48	5,20

Hàm lượng SiO_2 trong bùn đỏ dao động từ 3% đến 50%. SiO_2 thu được từ cao lanh ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) trong quặng bauxite trong quá trình tinh chế alumina và tồn tại ở dạng hydrophane ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) và natri silicat (Na_2SiO_3). Fe tồn tại chủ yếu ở dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$, đây là sản phẩm oxy hóa và hydrat hóa của FeS_2 trong quặng bauxite. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ không ổn định trong điều kiện kiềm mạnh và nhiệt độ cao, dễ chuyển thành goethite (FeOOH). Trong bùn đỏ tươi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và FeOOH có thể cùng tồn tại, FeO có thể tồn tại ở dạng siderit (FeCO_3). Hàm lượng Al_2O_3 trong bùn đỏ dao động từ 5% đến 30,0%, Al_2O_3 thường tồn tại ở hai dạng là NaAlO_2 và $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong điều kiện kiềm mạnh. Hàm lượng CaO dao động từ 2% đến 14% và CaO thường tạo thành aragonit (CaCO_3) hoặc canxit (CaCO_3). CaCO_3 có thể lắng đọng và kết tinh sau khi đưa vôi sống (CaO) và carbon dioxide (CO_2) vào trong quá trình sản xuất alumina. Hàm lượng Na_2O trong bùn đỏ dao động từ 1% đến 10% và tồn tại trong dung dịch lỏng dưới dạng Na^+ tự do. Ngoài ra, một loạt cặn muối hoặc sản phẩm keo như Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SiO_3 và NaAlO_2 được hình thành trong quá trình hút ẩm. Hàm lượng Ti_2O dao động từ 0,3% đến 15,0%. Ti_2O tồn tại dưới dạng rutile và anatase trong quặng bauxite.

Trong bùn đỏ cũng chứa nhiều các nguyên tố vi lượng khác như: asen, berili, cadmium, crom, đồng, gali, chì, mangan, thủy ngân, niken, kali, thori, uranium, vanadi, kẽm và nguyên tố đất hiếm. Trong đó, một số nguyên tố không bị hoà tan và biến đổi trong quá trình Bayer, còn một số nguyên tố bị hoà tan và tồn tại trong dung dịch hoặc kết tủa trong bùn đỏ.

Các nguyên tố phi kim loại cũng được tìm thấy trong bùn đỏ bao gồm photpho và lưu huỳnh. Nhiều loại vật liệu và hợp chất hữu cơ (carbon) cũng có mặt trong bùn đỏ. Các hợp chất hữu cơ bao gồm carbohydrate, rượu, phenol và muối natri của axit polybasic và hydroxy. Ngoài ra, bùn đỏ cũng chứa dấu vết của các chất phụ gia hữu cơ trong quá trình lắng lọc như chất trợ lắng và chất chống tạo bọt.

Pha lỏng trong bùn đỏ chứa natri hydroxit (xút), natri aluminat và các hợp chất natri khác liên kết với chất rắn còn sót lại. Các nhà máy alumina luôn cố gắng thu hồi tối đa xút từ bùn đỏ để tái sử dụng trong nhà máy. Hiệu quả của quá trình thu hồi xút phụ thuộc vào: quá trình rửa và phân tách pha lỏng - rắn, đặc tính của quặng bauxite và chế độ công nghệ của nhà máy. Theo thời gian, natri hydroxit và aluminat (cùng với các muối hydroxy khác), bị trung hòa một phần bởi CO_2 từ không khí để tạo thành natri và các cacbonat khác, dẫn đến độ pH thấp hơn và giảm rủi ro cho con người và môi trường.

Quặng bauxite có hàm lượng “vật liệu phóng xạ tự nhiên” (NORMs) rất thấp, do quặng bauxite chứa chủ yếu ^{238}U và ^{232}Th có mức phóng xạ rất thấp, bằng hoặc thấp hơn mức xuất hiện tự nhiên ở nhiều khu

vực trên thế giới.

Tính chất vật lý của bùn đỏ phụ thuộc vào loại quặng bauxit, điều kiện nghiền và quy trình công nghệ cụ thể của từng nhà máy nhôm. Tuy nhiên, bùn đỏ luôn có tính chất vật lý chung là cỡ hạt mịn có thể khô hoặc dính kết như đất sét. Trong bùn đỏ thường chứa đáng kể các hạt thô (kích thước lớn hơn 100 μm) được gọi là “cát” và những hạt mịn hơn được gọi là “bùn”. Độ thấm của bùn đỏ tỷ lệ thuận với lượng “bùn” trong bùn đỏ. Bùn đỏ ở Tây Úc có hàm lượng “cát” đặc biệt cao, một số trường hợp trên 50%.

Bùn đỏ có đặc tính thixotropic, có nghĩa là không linh động tự chảy khi yên tĩnh, nhưng trở nên linh động hơn khi bị rung động hoặc khuấy trộn. Đây là tính chất quan trọng trong việc tách bùn đỏ ra khỏi dung dịch, cũng như việc vận chuyển, lắng đọng và nén chặt bùn đỏ.

Ngoài ra, một tính chất vật lý nữa ảnh hưởng đến việc xử lý bùn đỏ là nồng độ pha rắn của bùn đỏ, được biểu diễn bằng phần trăm khối lượng pha rắn trên khối lượng bùn đỏ (%) hoặc gam trên lít (g/L). Nồng độ pha rắn tăng độ nhớt của bùn đỏ tăng theo cấp số nhân. Khi nồng độ pha rắn trên 50% bùn đỏ khó bơm và khó vận chuyển.

Như vậy, bùn đỏ có 3 tính chất vật lý quan trọng là: cấp hạt mịn; thixotropic và nồng độ pha rắn. Mỗi loại bùn đỏ khác nhau đều có những tính chất trên khác nhau nên các quá trình xử lý các loại bùn đỏ khác nhau cũng cần khác nhau.

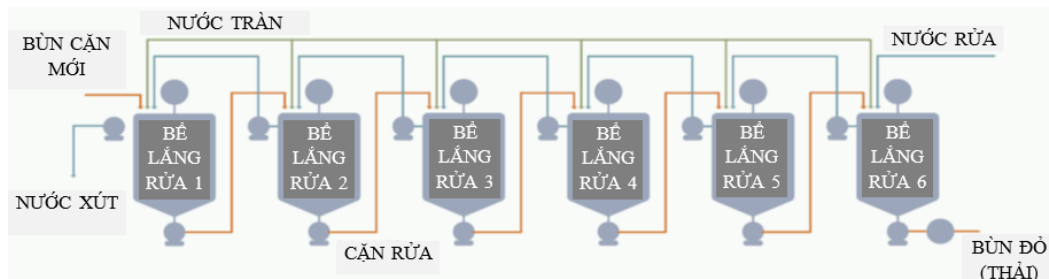
2. Thực tế xử lý bùn đỏ trên thế giới

2.1. Rửa và trung hoà

Công nghệ lắng rửa bùn đỏ trong nhà máy nhôm

Việc rửa bùn đỏ để thu hồi xút và trung hoà bùn đỏ thường được kết hợp bằng cách rửa (bằng nước hoặc dung dịch có lượng xút thấp hơn) với quá trình tách pha rắn – lỏng. Ngày nay, công nghệ rửa kết hợp với cô đặc đã có nhiều cải tiến và thường sử dụng hệ thống máy lọc tốc độ cao để lắng đọng và rửa bùn đỏ như: bể siêu cô đặc, bể lắng sâu hình côn, máy lọc chân không dạng đĩa, máy lọc ép khung bản ... Những tiến bộ này đã làm tăng hiệu quả thu hồi xút và hiệu quả kinh tế tăng từ 20 đến 75% so với hệ thống lắng lọc nhiều buồng như trước kia.

Hiện nay, công nghệ “rửa ngược dòng” là công nghệ chính để thu hồi xút và rửa bùn đỏ sinh ra trong các nhà máy sản xuất nhôm bằng quá trình Bayer. Trong đó pha rắn chảy qua một loạt bể theo hướng ngược lại với dòng nước rửa (xem hình 2). Trong từng bể pha rắn được lắng đọng xuống dưới và thoát ra theo dòng bên dưới của bể, còn dung dịch đi lên và tháo theo dòng tràn trên mặt bể. Ở bể lắng cuối cùng trong chuỗi bể lắng, bùn cặn có mật độ cao (thường >40% chất rắn) và dung dịch có nồng độ xút thấp. Ngược lại, ở đầu kia dung dịch có nồng độ xút cao và nước tràn có hàm lượng rắn <1 g/L.



Hình 2. Sơ đồ công nghệ rửa bùn đỏ ngược dòng

Công nghệ lắng rửa ngược dòng có thể tạo ra bùn cặn trước khi thải ra hồ bùn đỏ có nồng độ pha rắn tối đa vào khoảng 50%. Tuy nhiên, nồng độ này thay đổi đối với từng loại bùn, công nghệ rửa và bơm ...

Trung hoà kiềm tại hồ bùn đỏ

Kiểm tại hồ bùn đỏ phản ứng theo thời gian với khí CO_2 trong khí quyển hoặc hoà tan trong nước mưa, chuyển đổi NaOH thành Na_2CO_3 và làm giảm độ pH của bùn đỏ. Quá trình này diễn ra rất chậm do tính không thấm nước chung của bùn đỏ. Để đẩy nhanh phản ứng này có thể cho bùn đỏ tiếp xúc trực tiếp với khí CO_2 trong khí quyển. Ví dụ, nhà máy nhôm Aughinish của UC RUSAL ở Ireland đã liên tục đảo cặn tại hồ để đẩy nhanh quá trình cacbonat hóa NaOH .

Một số nhà máy nhôm sử dụng axit (H_2SO_4 hoặc HCl) hoặc khí CO_2 đậm đặc, khí SO_2 và nước biển để trung hoà xút và các chất kiềm trên bề mặt của hồ bùn đỏ.

Việc trung hoà bùn đỏ giúp giảm rủi ro liên quan đến độ pH của bùn đỏ trong quá trình lưu trữ bùn tại hồ và tạo điều kiện phục hồi hồ bùn đỏ sau khi đóng cửa. Quá trình trung hoà phức tạp và tốn kém, tùy thuộc vào vị trí của nhà máy nhôm, mức độ gần biển, gần nguồn khí CO_2 (hoặc khí thải)... mà sử dụng phương pháp trung hoà bùn đỏ phù hợp.

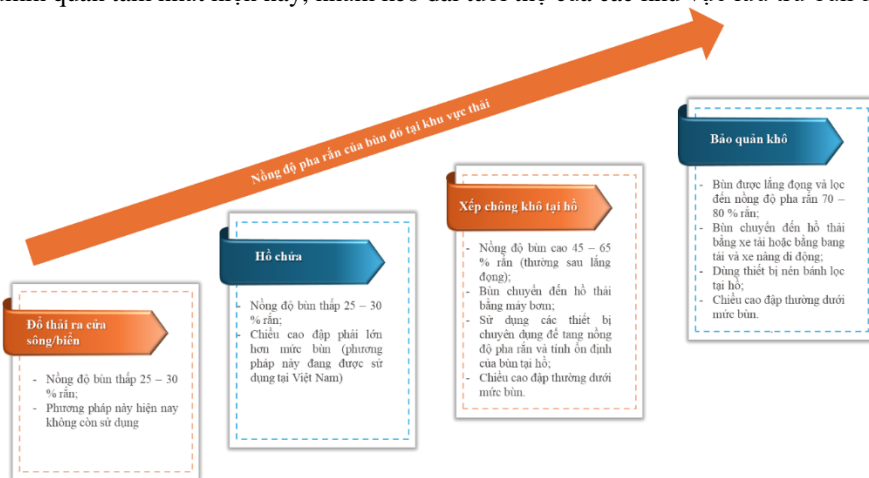
2.2. Phương pháp lắng đọng và cố kết bùn đỏ

Chỉ một tỷ lệ nhỏ bùn đỏ được tái sử dụng, còn lại phần lớn được lưu trữ tại hồ chứa. Các quy trình được sử dụng để xử lý và lưu trữ bùn đỏ được xác định bởi các yếu tố như tuổi của nhà máy nhôm, đất đai sẵn có, vị trí địa lý, địa hình địa phương, khí hậu, tính chất của bùn đỏ và các quy định của pháp luật. Sau vụ vỡ đập hồ chứa bùn đỏ tại nhà máy nhôm Ajka, hầu hết các nhà máy nhôm trên thế giới đã sử dụng phương pháp thải khô thay cho thải ướt. Sự phát triển của công nghệ thải bùn đỏ từ nồng độ pha rắn thấp đến nồng độ cao và hiện nay là bánh lọc có nồng độ rắn rất cao cho ở hình 3.

- **Thải bùn ra cửa sông/biển hoặc vào hồ thải:** Nồng độ bùn đỏ trong trường hợp này nằm trong khoảng 25-30 % và được bơm đến vị trí đổ thải. Những nhà máy nhôm đầu tiên thường thải bùn ra cửa sông/biển, nhưng ngày nay hoạt động này hầu như đã bị loại bỏ. Thay vào đó, bùn đỏ được thải ra các "hồ chứa" để chứa khối lượng lớn bùn có mật độ thấp. Chiều cao của đập phải cao hơn mức bùn trong hồ (hình 4).

- **Xếp khô:** Bùn đỏ sau quá trình rửa được lắng đọng đến nồng độ 45-65%, sau đó bùn được bơm đến hồ thải. Tại hồ thải, sử dụng các máy chuyên dụng (Amphirol) để tiếp tục tách nước ra khỏi bùn đỏ, khi bùn đến nồng độ rắn trên 70% dùng các thiết bị lu nèn và san phẳng bùn để chuẩn bị đồ lớp tiếp theo (hình 5).

- **Lưu trữ khô:** Bùn được lắng và lọc đến nồng độ chất rắn cao hơn 70-80%, đây là công nghệ được các nhà máy nhôm quan tâm nhất hiện nay, nhằm kéo dài tuổi thọ của các khu vực lưu trữ bùn đỏ (hình 6).



Hình 3. Các phương pháp thải bùn đỏ từ nồng độ thấp đến cao



Hình 4. Ảnh bùn đỏ và phương pháp thải ướt tại Bình Quố, tỉnh Quảng Tây, Trung Quốc. (Sripriya Rajendran; 2023)



Hình 5. Ảnh đổ thải (trái) và dùng máy Amphirol (phải) để thải bùn đỏ theo phương pháp xếp khô tại nhà máy nhôm ở Jamaica (International Aluminium Institute; 2021)



Hình 6. Bã lọc bùn đỏ (trái) và xe ủi (phải) trong phương pháp lưu trữ khô bùn đỏ tại Trung Quốc (International Aluminium Institute; 2021)

2.3. Tái sử dụng bùn đỏ

Tái sử dụng bùn đỏ là mục tiêu của ngành công nghiệp alumina trong hơn một thế kỷ nhưng bất chấp hàng ngàn thử nghiệm, việc xác định hàng chục công dụng khả thi về mặt kỹ thuật, nhưng chỉ có khoảng bốn triệu tấn mỗi năm trong số 170 triệu tấn bùn đỏ được tái sử dụng có hiệu quả. Thách thức vẫn là tìm ra những ứng dụng khả thi về mặt kinh tế cho sản phẩm tạo ra từ bùn đỏ. Những ứng dụng thành công nhất trên quy mô lớn bao gồm sản xuất xi măng, nguyên liệu thô để sản xuất sắt và thép, sản xuất vật liệu xây dựng, phủ bãi chôn lấp, xây dựng đường bộ và cải tạo đất. (Benny E. Raahauge; 2022)

Hiện nay, bùn đỏ được nhiều quốc gia khuyến khích và đầu tư cho các nghiên cứu tái sử dụng, đồng thời nhiều thiết bị, công nghệ đã được cải tiến như: các loại máy lọc cho ra bã lọc có độ ẩm thấp hơn nên có thu hồi xút cao hơn; các loại máy tuyển từ cường độ cao cho phép thu hồi sắt hiệu quả hơn từ bùn đỏ. Ngoài ra, nhu cầu về scandium và các nguyên tố đất hiếm ngày càng tăng. Đây chính là những cơ hội lớn cho việc nghiên cứu phát triển và triển khai các ứng dụng từ bùn đỏ. Tuy nhiên, bùn đỏ từ các loại quặng bauxit khác nhau rất khác nhau về thành phần, khoáng vật học và kích thước hạt nên có hành vi khá khác nhau. Do đó, chúng sẽ có các đặc điểm xử lý khác nhau rất nhiều, vì vậy khó có thể đưa ra quy trình tiêu chuẩn để xử lý bùn đỏ cho các nhà máy nhôm.

Các ứng dụng tiềm năng cho cặn bauxit có thể được chia thành năm loại:

- Thu hồi các thành phần cụ thể có trong bùn đỏ như sắt, titan, nhôm, lanthanide, scandium, ytri và gali (K. Evans; 2016, E. Erca; 1999, C.R. Borra; 2016, R.K. Paramguru; 2005);
- Sử dụng làm thành phần chính trong sản xuất sản phẩm/vật liệu khác như xi măng (P.E. Tsakiridis ; 2004, Y. Pontikes, 2013);
- Sử dụng làm thành phần trong vật liệu xây dựng hoặc xây dựng như bê tông, gạch, vật liệu cách nhiệt, gạch (R.K. Paramguru; 2005);
- Sử dụng cho các đặc tính cụ thể như cải tạo đất hoặc phủ bãi chôn lấp rác thải (K. Evans; 2016, C. Klauber; 2011);
- Chuyển đổi bùn đỏ thành vật liệu hữu ích bằng cách biến đổi các hợp chất có trong đó, như quy trình Virotec (D. McConchie; 2000).

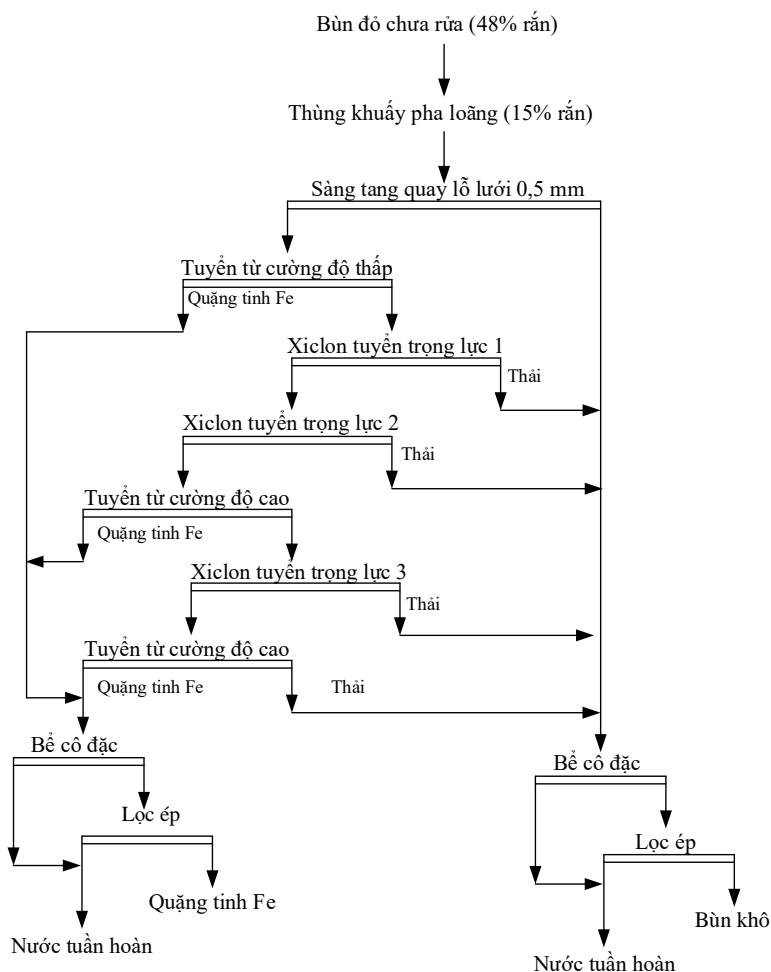
Ước tính hàng năm từ 3,4 – 5,3 triệu bùn đỏ được xử lý cho những ứng dụng sau (K. Evans; 2016):

- Xi măng từ 2.200.000 đến 2.700.000 tấn;
- Nguyên liệu thô/phụ gia trong sản xuất sắt và thép từ 800.000 đến 1.500.000 tấn;
- Đường bộ/phủ bãi chôn lấp rác/cải tạo đất từ 250.000 đến 500.000 tấn;
- Vật liệu xây dựng (gạch, ngói, gốm sứ, v.v.) từ 1.000.000 đến 1.400.000 tấn;
- Gốm thủy tinh, sợi thủy tinh từ 100.000 đến 120.000 tấn
- Khác (vật liệu chịu lửa, vật liệu hấp phụ, chất xúc tác, v.v.) khoảng 300.000 tấn.

3. Phương pháp thu hồi quặng tinh sắt từ bùn đỏ

Quy trình công nghệ thu hồi quặng tinh sắt kết hợp với thải khô bùn đỏ được sử dụng phổ biến tại Trung Quốc, đặc biệt đối với bùn đỏ có hàm lượng oxit sắt cao (trên 35%) tương tự như hàm lượng oxit sắt trong bùn đỏ tại các nhà máy nhôm tại khu vực Tây Nguyên. Ngoài ra, quy trình công nghệ này đơn giản và khả năng có chi phí thấp hơn so với các quy trình công nghệ khác. Do vậy, tập thể tác giả chọn công nghệ thu hồi quặng tinh sắt và thải khô bùn đỏ làm công nghệ điển hình để trình bày trong báo cáo này, nhằm cung cấp cho độc giả một trong những phương pháp khả thi nhất để xử lý bùn đỏ tại Việt Nam.

Bùn đỏ từ các nhà máy nhôm Quảng Tây và Sơn Đông có hàm lượng oxit sắt cao (>35%), đã được sử



Hình 7. Sơ đồ công nghệ tuyển thu hồi quặng tinh sắt từ bùn đỏ và thải khô bùn đỏ

Sơ đồ công nghệ tuyển như hình 7 bao gồm: 03 khâu tuyển trọng lực bằng xyclon đường kính 100 mm, 02 khâu tuyển từ bằng máy tuyển từ cường độ cao đến 1,5 Tesla (Slon – magnetic separator) và 01 khâu tuyển từ bằng máy tuyển từ cường độ thấp (tang trống). Sơ đồ hình 7, chỉ thu được quặng tinh sắt có hàm lượng 52 – 54 % Fe và chứa nhiều tạp chất Al_2O_3 và có độ kiềm cao nên sẽ khó tiêu thụ trên thị trường.

Công nghệ thu hồi 30% quặng tinh sắt có hàm lượng 52 – 54% Fe đã được áp dụng vào thực tế tại một số nhà máy nhôm tại Trung Quốc. Do đó, có tính thực tế và khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật, đồng thời công nghệ đơn giản, dễ vận hành, chi phí đầu tư và vận hành thấp có thể thấp hơn so với những công nghệ khác (vật liệu xây dựng, gốm, sứ ...). Tuy nhiên, công nghệ này không thu hồi triệt để được các sản phẩm có ích từ bùn đỏ và vẫn phải xây dựng hồ để chứa bùn sau tuyển. Để có thể áp dụng công nghệ này cho thực tế tại Việt Nam cần có thí nghiệm ở nhiều quy mô cho đối tượng bùn đỏ tại Việt Nam.

4. Thực tế và định hướng xử lý bùn đỏ tại Việt Nam

4.1. Thực tế xử lý bùn đỏ tại Việt Nam

Hiện nay, bùn đỏ được các Công ty Nhôm Đắk Nông và Lâm Đồng lưu trữ tại các hồ thải theo phương pháp thải ướt. Phương án chứa bùn thải tại các hồ thải có ưu điểm là công nghệ đơn giản và chi phí đầu tư thấp. Nhưng có nhiều nhược điểm: Nguy cơ gây mất an toàn và ô nhiễm môi trường; tổn diện tích sử dụng đất; lãng phí tài nguyên ...

Theo thực tế sản xuất, lượng bùn do các Công ty thải ra hàng năm vào khoảng 550.000 tấn (1 triệu m³ bùn đỏ). Việc xây dựng các hồ thải chứa bùn đỏ tốn kém và thời gian sử dụng ngắn, thông thường để xây dựng một hồ chứa bùn đỏ cho Công ty sử dụng 3-4 năm mất khoảng 200 đến 300 tỷ đồng. Diện tích quy hoạch làm hồ thải bùn đỏ cho mỗi Công ty vào khoảng 80 ha, nhưng theo năng suất hiện nay dự kiến đến

năm 2035 – 2040 các hồ bùn đỏ sẽ đầy. Do vậy, Việt Nam cần nghiên cứu để sớm đưa ra phương án xử lý bùn đỏ phù hợp với điều kiện Việt Nam nhằm phát triển bền vững ngành công nghiệp Nhôm.

4.2. Định hướng xử lý bùn đỏ tại Việt Nam

Như đã phân tích ở trên, để phát triển bền vững ngành công nghiệp Nhôm của Việt Nam và đáp ứng nhu cầu tăng công suất của các nhà máy Alumin. Việt Nam nhất thiết phải thay thế công nghệ thải bùn đỏ theo phương pháp ướt hiện nay bằng các phương pháp tối ưu hơn như thải khô (xếp chồng) hoặc lưu trữ khô.

Theo bảng 3, hàm lượng sắt oxit trong bùn đỏ của Công ty Nhôm Đắk Nông và Lâm Đồng đều trên 45% Fe_2O_3 , tương ứng với một số nhà máy alumin tại Trung Quốc đang sử dụng công nghệ thu hồi quặng tinh sắt và thải khô bùn đỏ. Nếu áp dụng thành công công nghệ này lượng bùn đỏ hàng năm sẽ giảm đi khoảng 30%, đồng thời áp dụng phương pháp thải khô sẽ làm giảm đáng kể diện tích hồ thải, tăng tuổi thọ cho hồ thải và giảm thiểu nguy cơ gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, do quặng tinh sắt có hàm lượng thấp, lẫn nhiều tạp chất có hại và cung đường vận chuyển quặng tinh sắt đến nơi tiêu thụ quá xa là những vấn đề bất lợi cho các Công ty. Do vậy, cần phải tính toán giữa 02 phương án xử lý bùn đỏ: (1) thu hồi quặng tinh sắt và thải khô bùn đỏ và (2) thải khô bùn đỏ.

5. Kết luận

Bùn đỏ được xếp vào loại chất thải nguy hại nên việc lưu trữ và bảo quản rất nghiêm ngặt và tốn kém. Phương pháp thải ướt như các nhà máy alumin tại Việt Nam hiện nay hầu như không được các nhà máy alumin trên thế giới áp dụng. Mà thay vào đó là phương pháp thải khô có tính an toàn cao hơn và chiếm ít diện tích hồ thải hơn.

Tuy có nhiều nghiên cứu về tái sử dụng bùn đỏ trên thế giới, nhưng hàng năm chỉ có khoảng 3,4 triệu tấn đến 5,3 triệu tấn bùn đỏ trên thế giới được tái sử dụng. Vấn đề lớn nhất của việc tái sử dụng bùn đỏ là tính khả thi về kinh tế, thông thường các cơ sở lưu trữ bùn đỏ nằm xa các hệ tiêu thụ như xi măng, gang thép ... nên cũng là bất lợi khi tiêu thụ các sản phẩm từ bùn đỏ.

Hiện nay, nhiều nhà máy alumin tại Trung Quốc đã áp dụng công nghệ thu hồi quặng tinh sắt và thải khô bùn đỏ. Công nghệ này cho phép thu hồi được 30% quặng tinh sắt có hàm lượng 52 – 54% Fe từ bùn đỏ, còn lại 70% bùn đỏ được thải khô.

Bùn đỏ tại Việt Nam cũng có hàm lượng sắt oxit cao (tương tự như của Trung Quốc) nên hoàn toàn có thể áp dụng công nghệ thu hồi quặng tinh sắt và thải khô để xử lý bùn đỏ. Tuy nhiên, quặng tinh sắt thu được từ bùn đỏ có hàm lượng thấp, lẫn nhiều tạp chất có hại và cung đường vận chuyển đến nơi tiêu thụ quá xa là những vấn đề đáng quan tâm khi đầu tư xưởng tuyển bùn đỏ để thu hồi quặng tinh sắt. Do vậy, các Công ty Nhôm tại Việt Nam cần so sánh giữa 02 phương án xử lý bùn đỏ: (1) thu hồi quặng tinh sắt và thải khô bùn đỏ và (2) thải khô bùn đỏ.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin trân trọng cảm ơn lãnh đạo và phòng kỹ thuật của Công ty TNHH Nhôm Lâm Đồng, Công ty Nhôm Đắk Nông và Đề tài “Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ trung hoà quặng bauxit phù hợp với điều kiện phân bố khoáng sàng và tổ chức khai thác khu vực Tây Nguyên” (Đề tài mã số: KC.01. Đ05-22/21-25) đã tạo điều kiện về cơ sở vật chất và kinh phí để phối hợp với các nhóm hoàn thành nội dung và mục tiêu đặt ra của đề tài và cơ sở dữ liệu và phương pháp nghiên cứu trong bài báo này.

Tài liệu tham khảo

- Công ty Nhôm Lâm Đồng, Báo cáo sản xuất năm 2023.
Công ty Nhôm Đắk Nông, Báo cáo sản xuất năm 2023.
International Aluminium Institute (IAI), 2021, sustainable bauxite residue management guidance, www.international-aluminium.org
Benny E. Raahauge, Fred S. Williams, 2022, *Smelter Grade Alumina from Bauxite History, Best Practices, and Future Challenges*, Springer
C. Klauber, M. Gräfe, G. Power, 2011, Bauxite residue issues: II options for residue utilization. *Hydrometallurgy* 108 (1), 11–32
C.R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, T. Van Gerven, 2016, Comparative analysis of processes for recovery of rare earth elements from bauxite residue. *JoM*. 68, 2958–2962
D. McConchie, M. Clark, C. Hanahan, F. Davies-McConchie, 2000, The use of seawater-neutralised bauxite refinery residues in the management of acid sulphate soils, sulphidic mine tailings and acid mine drainage, in *Proceedings of the 3rd Queensland Environment Conference, Environmental Engineering Society*, ed. by K. Gaul, pp. 201–208
Data published annually by World Aluminium, www.world-aluminium.org

- E. Erca, R. Apak, 1999, Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70(3), 241–246
- K. Evans, 2016, The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue. *J. Sustain. Metall.* 1–16
- P.E. Tsakiridis, S. Agatzini, L.P. Oustadakis, 2004, Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *J. Hazard. Mater.* B116, 103–110
- Sripriya Rajendran và nnk, 2023, *Mineral Processing Beneficiation Operations and Process Optimization through Modeling*, Elsevier
- R.K. Paramguru, P.C. Rath, V.N. Misra, 2005, Trends in red mud utilization—a review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 26(1), 1–29
- Y. Pontikes, G. Angelopoulos, 2013, Bauxite residue in cement and cementitious applications: current status and a possible way forward. *Resour. Conserv. Recycl.* 73, 53–63

ABSTRACT

Actual treatment of Red Mud in Alumina Plants Worldwide

Le Viet Ha^{1,2}; Pham Van Luan^{1,2}; Nguyen Anh Tuan^{1,2}

¹Hanoi University of Mining and Geology

²Research Group Advanced Technologies in Mineral Processing and Recycling (MinPro)

Red mud is a waste product generated during alumina production using the Bayer process, with an annual global output of approximately 170 million tons. The storage and preservation of red mud, which is considered hazardous waste, is strictly regulated to meet safety standards, making it costly to store. Nowadays, alumina plants worldwide rarely use wet disposal technology. Instead, dry disposal technology is preferred due to its higher environmental safety and dam security, reducing the land area required for red mud storage. In addition, red mud is a valuable resource for recovering valuable elements and compounds such as Sc, rare earth elements, Fe, Ti, Al, SiO_2 , dolomite, and more. Therefore, red mud is also a potential resource for recovering valuable elements for the metallurgical industry and additives for sectors like cement, ceramics, and construction. This report presents the current methods of red mud treatment and reuse worldwide. It presents suitable red mud treatment methods for Vietnam's conditions to replace the current wet disposal method and encourage the sustainable development of the domestic aluminum industry.

Keyword: Red Mud; Recovery Iron Concentration; Dry Disposal; Wet Disposal

Tổng quan về công nghệ chế biến và sử dụng than siêu sạch trên thế giới và triển vọng ứng dụng ở Việt Nam

Phạm Thanh Hải^{1,2,*}, Trần Trung Tới^{1,2}

¹Trường Đại học Mở - Địa chất

²Nhóm nghiên cứu Công nghệ tiên tiến trong Chế biến khoáng sản và Tái chế (MinPro)

TÓM TẮT

Than là nguồn tài nguyên quan trọng cho sự phát triển kinh tế. Thành phần hóa học của than là cacbon, hydro, lưu huỳnh, oxy, nitơ, tro xỉ và độ ẩm. Việc chế biến và sử dụng than dẫn đến sự phát sinh các chất khí CO₂, N₂O, NO_x, SO_x và Hg, gây ra hiện tượng nóng lên toàn cầu, mưa axit... Để giảm thiểu các nguy cơ trên, một công nghệ chế biến sâu than hiện nay là sản xuất than siêu sạch. Đây là quá trình sản xuất than có độ tinh khiết cao, loại bỏ gần như triệt để các thành phần khoáng vật không có ích với độ tro tiêu chuẩn nhỏ hơn 0,25%, hàm lượng S ở mức rất thấp. Hiện nay có hai phương pháp chính để chế biến than siêu sạch: (1) Phương pháp vật lý và hóa lý bao gồm tuyển nổi, tuyển trọng lực, tuyển từ - điện; (2) Phương pháp hóa học bao gồm hòa tách axit - bazơ, tách chiết dung môi. Than siêu sạch có thể sử dụng làm nhiên liệu đốt với hiệu suất cao cho các động cơ đốt trong, tua bin khí, pin nhiên liệu, động cơ hàng hải công suất lớn hay dùng làm nguyên nhiên liệu để khí hóa than. Ở Việt Nam, than siêu sạch có thể được sản xuất từ nguồn than cám chất lượng thấp đang lưu tại kho chứa của các mỏ và xưởng tuyển. Sản phẩm sau chế biến có thể được ứng dụng trong sản xuất pin, sản xuất khí tổng hợp từ công nghệ hóa khí, sản xuất phân bón, sản phẩm hóa học, tinh chế kim loại, khử độc. Sản xuất than siêu sạch không chỉ có ý nghĩa về sử dụng hợp lý tài nguyên khoáng sản, giảm phát thải khí nhà kính, bảo vệ môi trường mà còn mở ra khả năng sử dụng than như một nguồn nguyên nhiên liệu mới quan trọng cho cuộc sống. Bài báo trình bày tổng quan các công nghệ chế biến và sử dụng than siêu sạch trên Thế giới và triển vọng ứng dụng đối với than cám ở Việt Nam.

Từ khóa: than siêu sạch, độ tro, tuyển than, hòa tách than, than cám

1. Giới thiệu

Ngày nay, than nhiên liệu đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới. Theo tổ chức World Nuclear Association, khoảng 26% nhu cầu năng lượng sơ cấp được đáp ứng bằng than, trong đó 37% là than điện. Việc đốt than sản sinh ra khoảng 15 tỷ tấn CO₂ mỗi năm. Các nỗ lực sử dụng than mà không phát thải hay giảm thiểu phát sinh khí cacbon dioxit đang là thách thức chính cho việc chế biến và sử dụng loại nhiên liệu này. Các công nghệ tiên bộ hiện nay là: thu giữ và lưu trữ cacbon (CCS); thu hồi, sử dụng và lưu trữ cacbon (CCUS); công nghệ đốt than hiệu suất cao – phát thải thấp (HELE) sử dụng công nghệ tới hạn và siêu tới hạn (USC); chu trình hỗn hợp khí hóa tích hợp (IGCC); đốt tầng sôi có áp suất (PFBC); khí hóa than (bao gồm khí hóa than hàm lò tại chỗ - UCG); than siêu sạch (UCC)... Ở mỗi công nghệ đều có các ưu điểm, nhược điểm và các rào cản công nghệ, tuy nhiên thách thức chung của chúng nằm ở việc thương mại hóa công nghệ.

Bên cạnh các mục đích nhiên liệu (sử dụng than một cách trực tiếp), các ứng dụng phi nhiên liệu của than (sử dụng hàm lượng C cao trong than) đang dần phổ biến trong các lĩnh vực công nghiệp và dân dụng. Than siêu sạch (UCC) là công nghệ xử lý mới giúp giảm độ tro xuống dưới 0,25% và hàm lượng lưu huỳnh ở mức rất thấp. Than siêu sạch có thể được sử dụng làm nguồn cacbon cho ngành công nghiệp luyện silicon; thay thế dầu để sản xuất hoá chất, nguyên liệu thơm (Jorjani và cộng sự, 2011a; Steel và cộng sự, 2001a); sản xuất nhiên liệu bùn than có thể thay thế quá trình đốt dầu trong động cơ diesel (Nydic và cộng sự, 1987); sản xuất than hoạt tính dùng trong các bộ lọc lọc nước, lọc không khí; sản xuất sợi cacbon (vật liệu gia cố cực bền dùng trong xây dựng); chế tạo cực dương cacbon thay thế than cốc dầu mỏ và dùng làm nhiên liệu cho các công nghệ sản xuất điện tiên tiến, chẳng hạn như đốt trực tiếp trong tuabin khí.

Có ít nhất hai công nghệ UCC đang được phát triển đó là phương pháp vật lý và phương pháp hóa học. Thách thức đối với quy trình chế biến than siêu sạch đó là khả năng thương mại hóa, giảm chi phí sản xuất, chi phí năng lượng và xử lý chất thải phát sinh trong quá trình sản xuất.

* Tác giả liên hệ

Email: phamthanhhai@humg.edu.vn

2. Các ứng dụng của than siêu sạch

2.1. Nguồn cacbon cho ngành công nghiệp luyện silicon

Silicon là nguyên liệu thô quan trọng cho các lĩnh vực công nghiệp hóa chất, sản xuất hợp kim và điện tử. Silicon có độ tinh khiết trên 95% được coi là silicon loại luyện kim và được sản xuất bằng cách cho vật liệu giàu silic phản ứng với vật liệu giàu cacbon ở nhiệt độ cao. Quá trình xử lý tiếp theo thường được yêu cầu để sản xuất silicon với độ tinh khiết Si trên 99,9%, ứng dụng cho pin năng lượng mặt trời và các ứng dụng điện tử. Phương pháp khả thi để sản xuất silicon là khử nhiệt các vật liệu giàu silic (ví dụ, thạch anh) bằng vật liệu khử cacbon (ví dụ: than đá, dăm gỗ, than củi, ...) trong lò hồ quang chìm (Amini và cộng sự, 2016). Sự có mặt của các kim loại tạp chất trong sản phẩm silicon tinh chế dẫn đến giảm hiệu quả làm việc của các thiết bị và vật liệu được làm từ silicon ... Than là chất khử chính trong sản xuất silicon và chiếm 26% nguyên liệu thô được sử dụng trong quá trình nấu chảy silicon. Sự có mặt không thể tránh khỏi của manhetit trong sản phẩm than sạch cuối cùng (khi tuyển huyền phù) làm giảm đáng kể độ tinh khiết và khả năng ứng dụng của than. Theo đó, việc sản xuất silicon cho cấp luyện kim đòi hỏi phải sử dụng than siêu sạch. Hàm lượng vật chất và tạp chất thấp trong UCC là ưu điểm chính của lựa chọn này.

2.2. Thay thế dầu để sản xuất hoá chất, nguyên liệu thơm, sản xuất cốc, sản xuất than hoạt tính dùng trong các bộ lọc lọc nước, lọc không khí; sản xuất sợi cacbon, chế tạo cực dương cacbon

Than sử dụng với mục đích phi nhiên liệu chủ yếu là cốc luyện kim. Phương pháp chính là cacbon hóa ở nhiệt độ cao than bitum và bán bitum để sản xuất than cốc. Ngoài ra than còn có các đóng góp tích cực trong sản xuất vật liệu cacbon và các hóa chất đặc biệt. Do cacbon là thành phần chính và chủ yếu trong than nên việc lựa chọn các điều kiện xử lý phù hợp sẽ giúp chuyển đổi thành than hoạt tính, than chì hoặc các vật liệu cacbon khác. Đặc biệt, than chứa lượng cacbon có cấu trúc thơm, do đó, than có thể là nguyên liệu tốt hơn cho sản xuất hóa chất thơm thay thế chất béo.

Hóa lỏng than có thể trở thành một lựa chọn khả thi trong thế kỷ tới, để sản xuất nhiên liệu cũng như nguyên liệu hóa học. Chất lỏng sinh ra từ quá trình hóa lỏng than còn có thể được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất hóa chất hữu cơ và các vật liệu cacbon. Việc phát triển các sản phẩm hóa chất có giá trị gia tăng vừa có thể làm tăng hiệu quả kinh tế của quá trình hóa lỏng than, vừa làm cho than lỏng cạnh tranh hơn với dầu mỏ (than lỏng chứa nhiều hợp chất mà dầu mỏ không có). Theo đó, có hai cách tiếp cận chiến lược rộng rãi để chuyển đổi than thành hóa chất có giá trị gia tăng. Đầu tiên là cách tiếp cận gián tiếp, đây là cách chuyển than thành chất lỏng bằng các phương pháp như cacbon hóa, chiết xuất hoặc hóa lỏng. Sau khi thu được chất lỏng, chúng sẽ được tách hoặc chuyển đổi để tạo ra các sản phẩm hóa học đi kèm. Tuy nhiên, việc tách chất lỏng than thành các hợp chất riêng lẻ có thể tốn nhiều thời gian và chi phí. Chiến lược thay thế táo bạo hơn và có rủi ro cao hơn nhiều là cách tiếp cận trực tiếp. Theo phương pháp này, một chất phản ứng sẽ được đưa vào than để chỉ tách một tập hợp liên kết được xác định rõ ràng và phân tách cẩn thận các cấu trúc phân tử. Việc loại bỏ các cấu trúc có tính chọn lọc cao có thể tạo ra các monome hoặc tiền chất của các monome đối với một số vật liệu polyme hiệu suất cao.

Việc sử dụng than để khí hóa là sử dụng với mục đích phi nhiên liệu. Sản phẩm của quá trình được sử dụng làm nguyên liệu hóa học. Quá trình khí hóa hiện được sử dụng để sản xuất khí tổng hợp, sản xuất H_2 và xử lý hydro trong các ngành công nghiệp hóa dầu, lọc dầu. Ngoài ra, than phi nhiên liệu còn có các ứng dụng khác trong sản xuất hóa chất, xi măng, giấy, gốm sứ và các sản phẩm kim loại.

Một loạt nghiên cứu về sản xuất than hoạt tính từ than bitum bằng phương pháp hoạt hóa hóa học đã được giới thiệu. Các ứng dụng bao gồm: lọc nước, khử màu, chế biến thực phẩm và thu hồi vàng; lọc không khí, xử lý khí và thu hồi dung môi. Một ứng dụng khác của than giàu cacbon là cacbon sàng phân tử (MSC) để tách khí bằng hấp phụ sự thay đổi áp suất (PSA), hiện đã khả thi về mặt thương mại. Than antraxit cũng đã được sử dụng trong sản xuất điện cực cacbon vô định hình nhưng nó chưa được sử dụng trong sản xuất vật liệu grafit vì tính cấu trúc khó thay đổi. Một số than non ở California được sử dụng trong quá trình chiết xuất để tạo ra sáp montan, chất này có thể dùng trong xi đánh giày, dây thun và vật liệu cách điện.

Than siêu sạch (UCC) được nhận định là nguyên liệu tốt hơn than để sản xuất nhiên liệu, hóa chất và vật liệu dựa trên lượng cacbon cao trong thành phần như các ứng dụng đã liệt kê ở trên. Do hàm lượng cacbon trong than cao hơn nhiều và phần lớn tồn tại dưới dạng cấu trúc thơm. Song và Schobert (1996) đã gợi ý rằng than siêu sạch có thể là nguyên liệu tốt hơn dầu để sản xuất các hóa chất thơm và các sản phẩm như nhựa kỹ thuật, polyme chịu nhiệt ở nhiệt độ cao và sợi cacbon. Khi sử dụng UCC, những tác động bất lợi do chất khoáng có trong than đã được loại bỏ, do đó than siêu sạch phù hợp làm nguyên liệu để sản xuất các sản phẩm trên.

2.3. Nhiên liệu thay thế quá trình đốt dầu trong động cơ diesel

Kết quả thử nghiệm được thực hiện trên động cơ diesel một xi-lanh, tốc độ chậm, cho thấy hiệu suất

hiệu suất gần như tương đương khi đốt bằng nhiên liệu bùn than/nước và dầu diesel trong khi lượng khí thải ô nhiễm, đặc biệt là NO_x, thấp hơn. Tuy nhiên độ mài mòn của động cơ cao hơn đáng kể so với độ mòn xảy ra với nhiên liệu lỏng. Tuy nhiên, những tiến bộ công nghệ liên quan đến vật liệu vòng piston/ống lót xi lanh, thiết kế và kỹ thuật bôi trơn mới có thể khắc phục được vấn đề này. Các quan sát cụ thể liên quan đến bùn và chương trình thử nghiệm là: (1) Hiệu suất nhiệt khi vận hành bằng nhiên liệu bùn than/nước lớn hơn một chút so với hiệu suất đạt được với nhiên liệu diesel; (2) Hiệu suất nhiệt là một hàm số của kích thước hạt than trong phạm vi được thử nghiệm. Sự thay đổi về hiệu suất có thể liên quan đến tốc độ đốt cháy của hạt (chứ không phải do đốt cháy không hoàn toàn) hoặc ma sát bổ sung được tạo ra bởi các hạt than có đường kính lớn hơn ở bề mặt tiếp xúc của vòng piston/lòng xi lanh. Các nghiên cứu đã liệt kê khẳng định rằng hỗn hợp than – nước hoàn toàn có thể thay thế được dầu diesel khi vận hành các động cơ công suất lớn, tốc độ chậm. Điều này mở ra triển vọng ứng dụng than siêu sạch như một loại nhiên liệu thay thế trong bối cảnh dầu mỏ đang dần cạn kiệt. (Nydic và cộng sự, 1987)

2.4. Nhiên liệu cho các công nghệ sản xuất điện tiên tiến

CSIRO đã và đang phát triển một giải pháp thay thế cho nguồn điện phát thải thấp từ than đá và các nguồn cacbon khác thông qua dự án động cơ phun nhiên liệu cacbon trực tiếp (DICE). DICE phù hợp cho việc sản xuất điện quy mô lớn và các ứng dụng phi tập trung tại các địa điểm công nghiệp hoặc vùng sâu vùng xa. Lợi ích của công nghệ này bao gồm tăng hiệu quả sản xuất điện; giảm đáng kể lượng khí thải nhà kính, cung cấp điện trong khung thời gian ngắn hơn và ở quy mô nhỏ hơn so với công nghệ than thông thường. Nguồn nguyên liệu cho các nhà máy điện kiểu này rất đa dạng: than nâu, than bùn, sinh khối, than cốc dầu mỏ, UCC... Trong các loại nhiên liệu trên, UCC (với hàm lượng khoáng chất và tro được loại gần như triệt để) dễ dàng vận chuyển, lưu trữ và khi đốt sẽ thải ra ít các loại khí độc hại đối với môi trường và con người.

3. Công nghệ sản xuất than siêu sạch sử dụng phương pháp vật lý, hóa lý

Công nghệ sản xuất này dựa trên sự khác nhau về tỷ trọng, tính chất bề mặt và các tính chất vật lý của các khoáng vật đi kèm với cacbon. Các phương pháp tuyển nổi bọt, tuyển nổi ngấn máy Jameson, tuyển nổi cột, tuyển nổi pneumatic và kết hạt than - dầu được sử dụng dựa vào tính chất bề mặt của các thành phần trong khi sự khác biệt về tỷ trọng được ứng dụng trong máy lắng, bàn đãi, máng xoắn, xoáy lốc và tuyển huyền phù. Ngoài ra, sự khác nhau về độ từ cảm, độ dẫn điện/hằng số điện môi của các khoáng vật là cơ sở để ứng dụng tuyển từ và tuyển tĩnh điện trong xử lý các khoáng vật đi kèm.

3.1. Tuyển trọng lực

Các thiết bị tuyển đa trọng lực Mozley (MGS) đã được ứng dụng thành công trong việc xử lý than mịn. Máy tuyển huyền phù manhetit ứng dụng để làm sạch than với tỷ trọng được điều chỉnh nằm giữa tỷ trọng than và các khoáng vật đi kèm. Phân tuyển của xoáy lốc có đường kính nhỏ (15-20 cm) và/hoặc bằng áp suất cấp liệu cao (4690 kPa) đã chứng minh được hiệu quả. Quá trình tuyển trọng lực được đánh giá hiệu quả hơn nhiều so với tuyển nổi để xử lý các hạt than có độ hạt trung bình. Các thiết bị tuyển đa trọng lực Mosley, Falcon và Knelson được sử dụng để xử lý than mịn cỡ 0,25 mm. Kết quả cho thấy các quá trình này làm giảm độ tro của loại than khó tuyển từ 29% xuống còn khoảng 7%. Việc nâng cao chất lượng than non chứa 66% và 53% tro bằng thiết bị đa trọng lực (MGS) đã được nghiên cứu bởi Özgen và các cộng sự (2011). Than sạch chứa 23% tro với hiệu suất thu hồi là 49,3% và 60,01%. Máy tuyển đa trọng lực Falcon được sử dụng để phân tách các khoáng vật mịn và siêu mịn. Máy tuyển Falcon có thể tạo ra than sạch có độ tro là 36% từ than cấp liệu có độ tro khoảng 66% với hiệu suất thu hồi khoảng 35%. Tương tự, Honaker và các cộng sự (1996) đã loại bỏ 60% đến 70% tro từ việc xử lý một số mẫu than mịn sử dụng máy tuyển Falcon với khả năng thu hồi lớn hơn 85% phần cháy. Trong một nghiên cứu khác, than đầu có độ tro và tổng lưu huỳnh cao được phân tách từ máy Falcon gián đoạn với khả năng thu hồi hơn 90% lượng than.

3.2. Tuyển nổi

Tuyển nổi bọt là tách các đất đá tạp dựa vào sự phối hợp chính xác và hợp lý các loại thuốc tuyển nổi. Về cơ bản, tro và các khoáng chất chứa lưu huỳnh có trong than là ưa nước, do đó sẽ đi vào đuôi thải. Nói chung, tuyển nổi bọt là kỹ thuật được sử dụng để làm giàu các hạt than có kích thước dưới 0,5 mm. Tính chọn riêng của quá trình có thể được cải thiện bằng cách bổ sung thuốc tập hợp có nguồn gốc hydrocarbon để tăng tính kỵ nước của các hạt than. Tuy nhiên, hiệu quả của quá trình phụ thuộc vào tính kỵ nước của các hạt và mức độ giải phóng kết hạch trong than. Chi phí thuốc tuyển nổi và chi phí cho các khâu phụ trợ khiến phương pháp tuyển nổi đắt hơn các phương pháp vật lý khác. Tuy nhiên, để loại bỏ các vật liệu vô cơ như pyrit, phương pháp phù hợp nhất là tuyển nổi. Đối với các hệ thống microcel, bùn được tuần hoàn qua hệ thống phun để tạo ra các dòng xoáy để khuấy trộn và tạo bọt. Ở máy tuyển Jameson, các hạt và bóng

khí được gắn vào ống cấp liệu đi xuống. Các hệ thống khác như cột turbo thể hiện sự kết hợp giữa các ngăn máy thông thường với một số tính năng cải tiến. Nhìn chung (ở điều kiện tối ưu), than đầu có 16,3% tro và 2,0% tổng lưu huỳnh được nâng cao chất lượng thành than sạch ($-38\ \mu\text{m}$) chứa 8,3% tro và 0,72% tổng lưu huỳnh với tỷ lệ thu hồi 81%.

Đặc điểm tuyển nổi của than bán bitum có độ tro cao từ mỏ than Talcher, Ấn Độ được nghiên cứu bởi Jena và cộng sự (2008). Ban đầu, than được tuyển nổi bằng thuốc tuyển thông thường trong máy tuyển nổi Denver D-12. Sau đó, than được xử lý bằng các hóa chất ethanol và butanol để khử các oxit bám trên bề mặt than. Than sạch có độ tro 31% và tỷ lệ thu hồi 80,4% được sản xuất từ than đầu chứa 41–42% tro. Trong trường hợp sử dụng máy tuyển nổi cột, độ tro có thể giảm hơn nữa xuống 26,6% từ cùng một loại than với tỷ lệ thu hồi 66,5%. Ayhan và cộng sự (2005) đã nghiên cứu các điều kiện tuyển nổi tối ưu và nhận thấy: ở pH 9, dầu hòa 250 g/t làm thuốc tập hợp và methyl isobutyl carbinol (MIBC) làm thuốc tạo bọt. Kết quả là độ tro than sạch đã giảm 50% cùng với việc loại bỏ phần lớn lưu huỳnh sunfat ($>90\%$) và 67% lưu huỳnh pyrit. Các thông số quan trọng trong tuyển nổi là độ pH của bùn, loại và chi phí thuốc tuyển, nồng độ bùn, nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn. Ảnh hưởng của thuốc tuyển và hỗn hợp thuốc tuyển đến quá trình tuyển nổi than bitum mịn (độ tro 23,95%) đã được nghiên cứu. Tỷ lệ thu hồi phần cháy ($>90\%$) đạt được khi có mặt các thuốc tuyển thông thường như MIBC hoặc natri dodecyl sulfat (SDS). Reza và Farahnaz (2007) nghiên cứu việc giảm độ tro và lưu huỳnh từ than Tabas, Iran bằng phương pháp tuyển nổi. Việc sử dụng dầu hỏa và metanol làm thuốc tập hợp đã giảm hàm lượng tro và lưu huỳnh trong than lần lượt là 40–50% và 30%, nhưng dầu hỏa ở mức tiêu thụ 125 g/tấn mang lại hiệu quả thu hồi than nhiều hơn (80%) so với metanol. Xiu-xiang và cộng sự (2009) đã thực nghiệm và chỉ ra rằng tuyển nổi không thể cải thiện hiệu quả chất lượng than mịn, trong khi các quy trình nghiền mịn – rửa và sấy than sạch và kết bông chọn lọc – tuyển nổi lại phù hợp với loại than này. So với quy trình tuyển nổi than ban đầu, các quy trình nghiền mịn – rửa/sấy đã tăng tỷ lệ thu hồi từ 50,8% lên 55,5%, đồng thời giảm hàm lượng tro sản phẩm từ 11,8% xuống 10,7%. Trong quá trình kết bông chọn lọc – tuyển nổi, độ tro thấp nhất trong than sạch là 10,7% với hiệu suất 58,7%, thu hồi cao hơn 7,8% và độ tro thấp hơn 1,1%. Các vòng tuyển nổi thông thường nhìn chung không hiệu quả trong việc thu hồi than mịn. Kết quả là đuôi thải của nhà máy tuyển nổi vẫn chứa một lượng than đáng kể có thể được thu hồi bằng cách sử dụng các thiết bị hiệu quả hơn như tuyển nổi cột. Các thí nghiệm đã được tiến hành bằng cách sử dụng tuyển nổi cột để thu hồi than cốc mịn từ đuôi thải của nhà máy tuyển nổi than đang hoạt động ở Ấn Độ (Reddy P.S.R. và cộng sự, 2000). Kết quả chỉ ra rằng từ đuôi thải có thể thu hồi 60% than với độ tro 15%. Liangshen và cộng sự (2022) kết hợp nghiền và tuyển nổi khí hóa thuốc tập hợp để thu được than siêu sạch. Kết quả chỉ ra rằng, so với phương pháp tuyển nổi truyền thống, phương pháp tuyển nổi khí hóa thuốc tập hợp có thể thu được than sạch có tỷ lệ thu hồi phần cháy cao hơn 4,1%, độ tro của than sạch thấp hơn 0,3% (ở chi phí thuốc tập hợp là 2,0 kg/t).

3.3. Kết hạt than - dầu

Trong số các phương pháp vật lý, quá trình kết hạt than - dầu đã thu hút được sự chú ý đặc biệt trong những năm gần đây. Quá trình kết tụ dựa trên nguyên tắc các hạt than có tính kỵ nước tự nhiên nên được kết tụ và tách ra khỏi các khoáng vật đi kèm bằng cách thêm cầu nối chất lỏng thích hợp làm dính ướt các thành phần chứa cacbon. Quá trình kết hạt dầu được dùng cho: (1) Làm giàu than, đặc biệt là than cực mịn mà các phương pháp thông thường không thể xử lý được; (2) Thu hồi và nâng cấp bùn than và nước thải có nguồn gốc từ các nhà máy tuyển than thông thường và (3) Điều chế than có hàm lượng tro và lưu huỳnh vô cơ đặc biệt thấp. Baruah và cộng sự (1982) đã xử lý than của mỏ Assam (Ấn Độ) bằng cách kết tụ với xylene và hexane. Tỷ lệ thu hồi các vật chất hữu cơ tối đa khi dùng xylene là 92% trong khi với hexane giá trị này là khoảng 55%. Độ tro của các sản phẩm sau kết hạt là 10%. Các quá trình phân tách dựa vào đặc tính bề mặt như tuyển nổi và kết tụ dầu theo truyền thống được công nhận là phương pháp thực tế để làm sạch than mịn. Các quá trình này có hiệu quả cao trong việc loại bỏ các khoáng vật đã được giải phóng, nhưng sẽ kém hiệu quả hơn nhiều nếu than có chứa các kết hạch hoặc các vật chất nằm trong than.

3.4. Tuyển từ - Tuyển điện – Vi sóng

Tuyển từ là một phương pháp vật lý quan trọng và đầy hứa hẹn để loại bỏ tro và lưu huỳnh khỏi than dựa trên sự khác biệt về tính chất từ. Than thường có thể được tách ra khỏi các vật chất thuận từ còn lại bằng các thiết bị tuyển từ. Máy tuyển từ thường là dạng máy tuyển từ đa hướng (High-Gradient Magnetic Separation - HGMS và Open-Gradient Magnetic Separation - OGMS). Tùy thuộc vào loại than được sử dụng và các điều kiện phân tách được sử dụng, các kết quả thử nghiệm đã chỉ ra rằng việc sử dụng HGMS một lần có hiệu quả trong việc giảm tổng lưu huỳnh xuống 40%, tro xuống 35% và lưu huỳnh pyrit xuống 80%. Tỷ lệ thu hồi than tối đa khoảng 95% (Liu Y.A. & Lin C.J., 1976). Phương pháp tuyển từ ướt và khô đã được sử dụng trong máy tuyển HGMS để khử lưu huỳnh trong than nghiền mịn. Trong điều kiện phân

tách tối ưu, kỹ thuật này có hiệu quả làm sạch tới 72% lưu huỳnh pyrit và 44% độ tro với tỷ lệ thu hồi nhiệt trị gần 95%.

Tuyển điện là một công nghệ làm sạch than mịn khô tiên tiến (quá trình tuyển tĩnh điện ma sát có thể xử lý hiệu quả than mịn có kích thước dưới 74 μm). Sự phân tách xảy ra dưới tác dụng của điện trường rất cao. Hai quá trình tuyển tĩnh điện phổ biến, một loại sử dụng sự khác biệt về điện trở suất trong khi loại kia sử dụng sự khác biệt trong cấu trúc bề mặt điện tử (Mazumder M.K. và cộng sự, 1994)

Việc xử lý than bằng chiếu xạ vi sóng (tần số 2,45 GHz/bước sóng 12,2 cm và năng lượng $1,22 \times 10^5$ eV đối với hầu hết các ứng dụng công nghiệp) phụ thuộc vào đặc tính điện môi của nó. Sự khác biệt về đặc tính điện môi của các chất hữu cơ và vô cơ trong than dẫn đến sự gia nhiệt khác nhau khi sử dụng lò vi sóng. (Chatterjee và cộng sự 1991) đã xác định hằng số điện môi của than khô, pyrit và chất khoáng (không có pyrit) lần lượt là 3,7 và 4,6. Độ từ cảm của pyrit cũng cải thiện khi đun nóng do sự chuyển đổi FeS_2 thành FeS, một vật liệu có từ tính mạnh. Sự chuyển đổi pyrit thành pyrrhotite (Fe_{1-x}S) sau khi xử lý bằng vi sóng đã được xác nhận làm tăng độ từ cảm của than và làm cho việc khử lưu huỳnh dễ dàng hơn bằng tuyển từ.

3.5. Tuyển tầng sôi khô

Hiện nay, việc làm sạch than đá phần lớn được thực hiện bằng thiết bị tuyển huyền phù, tuyển lắng, tuyển nổi,... Trong các kỹ thuật này, nước được sử dụng làm môi trường phân tách. Việc giảm hàm lượng tro trong than bằng cách làm sạch than, nhưng lượng nước tiêu thụ lớn làm tăng chi phí sản xuất, đòi hỏi phải xử lý lượng nước đi kèm trước khi thải ra môi trường và tăng chi phí khử nước các sản phẩm. Quá trình tuyển tầng sôi khô tạo ra sự khác biệt về tỷ trọng môi trường nhờ chuyển động liên tục của các dòng không khí để tách vật liệu. Những hạt nhẹ hơn sẽ nổi lên trên hệ lớp đệm và những hạt nặng hơn sẽ chìm. Về cơ bản, máy phân tách tầng sôi có thể được phân thành ba loại chính sau: Máy phân tách Yancey và Frazer (kích thước cấp liệu từ 1–5 cm), máy tầng sôi dạng kênh nghiêng (tuyển vật liệu có kích thước từ 7,5 cm đến 0,6 mm), máy phân tách hình chữ nhật và máy phân tách máng tròn.

3.6. Nhận xét về phương pháp tuyển vật lý, hóa lý

Tro thường được xâm nhiễm vào cấu trúc than và do đó việc nâng cao chất lượng than bằng phương pháp vật lý là khó khăn, mặc dù nó có thể đơn giản. Một số hạn chế của việc làm sạch than bằng phương pháp tuyển vật lý và hóa lý là: (1) Cần phải nghiền rất mịn để giải phóng các tạp chất pyrit mịn. Nghiền mịn là hoạt động tốn nhiều năng lượng nhất và các hạt siêu mịn khó xử lý và khó tách nước; (2) Khử lưu huỳnh hiệu quả tốt khi than có độ hạt mịn nhưng sẽ khó áp dụng các phương pháp rẻ tiền (tuyển trọng lực) cũng như đưa đến các vấn đề liên quan đến khử nước; (3) Chỉ có thể loại bỏ lưu huỳnh pyrit bằng phương pháp vật lý, nhưng cũng có thể gây ra mất mát chất bốc; (4) Tuyển trọng lực than thường yêu cầu cỡ cấp liệu lớn hơn 0,5 mm; (5) Việc tách vật lý không phù hợp với các khoáng vật có liên kết hóa học trong than.

Vì vậy, phương pháp tuyển hóa học đối với than được coi là cần thiết để loại bỏ hiệu quả các khoáng vật được phân bố mịn và liên kết chặt chẽ với than. Có thể sản xuất than siêu sạch (UCC) bằng cách khử các khoáng vật tạo tro, lưu huỳnh pyrit và lưu huỳnh hữu cơ. Làm sạch than bằng hóa chất rất đơn giản khi nó hoạt động ở điều kiện ôn hòa. Mặc dù tuyển hóa học thường có thể loại bỏ tạp chất tốt hơn so với tuyển vật lý, hóa lý nhưng chi phí cao hơn sẽ hạn chế ứng dụng thương mại của nó.

4. Công nghệ sản xuất than siêu sạch sử dụng phương pháp hóa học

Nhìn chung, tuyển than bằng phương pháp vật lý, hóa lý không thể giảm hàm lượng khoáng vật tạp của than để tạo ra UCC, do đó, các quy trình khử khoáng bằng hóa học, riêng lẻ hoặc kết hợp, được sử dụng rộng rãi trong sản xuất UCC (Steel và cộng sự, 2001a). Các quá trình khử khoáng bằng hóa học được sử dụng bao gồm kết hợp NaOH - axit; KOH - axit; HF - HNO_3 ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ thay thế cho NaOH; HCl - HF - $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; các chất oxy hóa như H_2O_2 , FeCl_3 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; hòa tách tuần tự bằng NaOH– H_2SO_4 ...

4.1. Hòa tách bằng axit

Axit flohydric (HF) có thể hòa tan hiệu quả thạch anh và kaolinit. Hai giai đoạn hòa tách có thể được ứng dụng: hòa tách bằng axit HF, sau đó là hòa tách bằng $\text{HNO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ các loại than bitum khác nhau. Steel và Patrick (2001) đã nghiên cứu việc sản xuất UCC bằng cách khử khoáng hóa học một loại than dễ bay hơi của Anh chứa 7,9% tro và 2,6% lưu huỳnh bằng cách hòa tách bằng HF, sau đó là dung dịch HNO_3 . Sau khi xử lý bằng HF, độ tro của than giảm xuống còn 2,6%. Than được xử lý tiếp bằng HNO_3 đã giảm độ tro xuống 0,63%. Trong một nghiên cứu khác, sử dụng phương pháp này đã giảm độ tro từ 5% xuống 0,2%. Một loại than bitum của Vương quốc Anh có kích thước hạt $<62 \mu\text{m}$ và chứa 5,0% độ tro và 2,4% S được xử lý bằng trình tự hòa tách hai giai đoạn bằng dung dịch HF, sau đó là dung dịch HNO_3 . Khi than chỉ xử lý bằng HF, độ tro giảm xuống 1,63%. Sau đó tăng nồng độ HNO_3 lên tới 1,37 M thì độ tro giảm

xuống còn 1,05%. Sản xuất than siêu sạch kết hợp tiền xử lý bằng vi sóng và quá trình hòa tách tuần tự với HF và HNO₃ đã được giới thiệu (Jorjani và cộng sự, 2011b). Khử khoáng than bitum của Anh bằng phương pháp hòa tách hai giai đoạn (axit hydrofluoric và nitrat sắt) (Wu & Steel, 2007) cho thấy hàm lượng tro giảm từ 5,3% xuống 990 ppm. Giai đoạn đầu tiên hòa tách bằng HF ở 65°C làm giảm độ tro xuống còn 1,37%, chủ yếu là loại bỏ các khoáng chất có chứa Al và Si và sau đó hòa tách bằng các ion sắt làm giảm hàm lượng tro hơn nữa (990 ppm) bằng cách loại bỏ hầu hết pyrit và florua được hình thành trong quá trình hòa tách HF. Trình tự hòa tách hai giai đoạn của dung dịch nước HF và HNO₃ đã được đề xuất (Rubiera và cộng sự, 2003) để khử khoáng than. Việc xử lý hóa học than bitum, chất bốc cao với 25% HF trong 8 giờ ở 60°C, sau đó là 25% HNO₃ trong 16 giờ ở 60°C đã làm giảm độ tro lần lượt từ 6,2% xuống 2,2% và sau đó xuống 0,3%. Trong quy trình làm sạch bằng hóa chất (quy trình Meyers), than nghiền được hòa tách bằng dung dịch axit sunfuric/sắt sunfat ở 100–130°C trong vài giờ (Meyers và cộng sự, 1972). Kết quả là gần như toàn bộ lưu huỳnh pyrit được loại bỏ. Rodriguez và cộng sự (1996) kết luận rằng việc hòa tách bằng axit nitric của than Tây Ban Nha ở áp suất khí quyển có hiệu quả trong việc khử lưu huỳnh, đặc biệt là loại bỏ lưu huỳnh vô cơ. Bằng cách hòa tách với axit nitric 30% ở 90°C, hàm lượng lưu huỳnh tổng giảm xuống gần bằng 0, lưu huỳnh sunfat giảm 86%, lưu huỳnh pyrit 94%, lưu huỳnh hữu cơ giảm 28,9% sau 5 phút và 39,1% sau 2 giờ). Alvarez và cộng sự (2003) quan sát thấy rằng HNO₃ làm giảm nhanh lưu huỳnh pyrit và sunfat. Tuy nhiên, kết quả FT-IR của than được hòa tách ở nhiệt độ cao bằng axit nitric cho thấy khả năng oxy hóa của than tăng lên và O²⁻ của nhóm nitrat xuất hiện dưới dạng nhóm cacbonyl trong cấu trúc phân tử của than. Vì lý do này nên tránh quá trình hòa tách bằng axit nitric để bảo toàn các đặc tính và cấu trúc mong muốn của than.

Steel và cộng sự (2001b) đã nghiên cứu hành vi hòa tách của khoáng vật trong than bằng dung dịch HCl và HF. Người ta thấy rằng HCl có thể hòa tan các hợp chất đơn giản như photphat và cacbonat, nhưng nó không thể hòa tan hoàn toàn đất sét. HF phản ứng với hầu hết mọi khoáng vật ngoại trừ pyrit. Quá trình khử lưu huỳnh trong than Tabas Mezino được tiến hành với hai bước tuyển nổi bột liên tiếp ở nhiệt độ môi trường, sau đó hòa tách bằng axit nitric (Alam và cộng sự, 2009). Sau các quá trình này, tổng lượng lưu huỳnh (1,76%) và tro (16,8%) đã giảm thêm lần lượt là 75,4% và 53,2%.

Hòa tách bằng axit để khử khoáng vật trong than có thể làm thay đổi hình thái bề mặt và gây hại cho cacbon, đồng thời làm giảm nhiệt trị và gây ra các vấn đề về môi trường do khả năng oxy hóa mạnh của chúng. Vì vậy, một số chất hòa tách nhẹ được xem xét khử tro than để tránh những nhược điểm trên. EDTA và axit citric được cho là có hiệu quả tương đương với các axit HCl, HNO₃ và HF. Việc sử dụng các axit rẻ tiền và yếu như axit pyrolygneous và axit citric để tạo ra than siêu sạch đã được chứng minh là có hiệu quả (Wijaya và cộng sự, 2011). So với amoni axetat, các axit này thậm chí có thể hoạt động như tác nhân chelat để huy động các oxit/hydroxit không hòa tan axit nitric trong than, do đó có thể làm giảm đáng kể hàm lượng tro và thậm chí cả hàm lượng lưu huỳnh/clo. Hiệu quả của quá trình khử khoáng đối với than bitum Ấn Độ chứa 8,20% tro đã được nghiên cứu bằng cách hòa tách các axit hữu cơ khác nhau (acetic, oxalic, axit citric và gluconic, và EDTA) ở nhiệt độ phòng. Khi quá trình hòa tách được thực hiện bằng axit citric và EDTA, hàm lượng tro và lưu huỳnh giảm xuống lần lượt dưới 1,94% và 1,81%. Việc hòa tách EDTA, axit acetic và axit gluconic có thể loại bỏ hoàn toàn canxi đồng thời loại bỏ đáng kể nhôm và silic, trong khi việc rửa trôi bằng axit citric có thể loại bỏ hoàn toàn nhôm khỏi nền than. Nhiệt trị của than tăng 12% khi hòa tách bằng EDTA và axit gluconic. Quá trình hòa tách các kim loại khác nhau từ than vào dung môi chứa axit hoặc chất chelat đã được Ohki và cộng sự (2004) nghiên cứu. Xu hướng kim loại trong than bị hòa tách được chia thành ba loại, chẳng hạn như hòa tách phần lớn (Ca, Mg và Mn), hòa tách một phần (Cu, Fe, Pb và Zn), và hòa tách một ít (Al, Co, Cr và Ni). Sự khử khoáng được nhận thấy là tăng lên khi nồng độ HNO₃ hoặc EDTA tăng lên. Điều thú vị là ngay cả nồng độ EDTA thấp (0,1 mM) cũng có khả năng hòa tách kim loại đáng kể như Mn.

Tác dụng của riêng hydrogen peroxide và sự hiện diện của axit sulfuric loãng đối với quá trình khử lưu huỳnh và khử khoáng của than ở khu vực đông bắc, Ấn Độ đã được nghiên cứu bởi Mukherjee và cộng sự (2001). Riêng hydro peroxide (15%) đã loại bỏ hơn 76% lưu huỳnh pyrit, 70% lưu huỳnh sunfat, 5% lưu huỳnh hữu cơ và hơn 14% tro ở 25°C. Quá trình đã cải thiện đến mức loại bỏ gần như hoàn toàn lưu huỳnh pyrit và sunfat, trên 26% lưu huỳnh hữu cơ và tro 43% khi có mặt H₂SO₄ 0,1N.

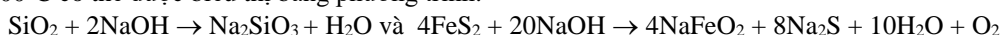
Vasilakos và cộng sự (1984) đã nghiên cứu quá trình làm giàu hóa học của than bitum có hàm lượng chất bốc cao với H₂O₂/H₂SO₄ ở nhiệt độ môi trường. Kết quả là gần như hoàn toàn lưu huỳnh vô cơ được loại bỏ và giảm đáng kể lượng tro. Tuy nhiên, lưu huỳnh hữu cơ hầu như không bị ảnh hưởng. Ahnonkitpanit và Prasassarakich (1989) đã áp dụng phương pháp xử lý tương tự đối với than bán bitum chất bốc cao từ Thái Lan và quan sát thấy việc loại bỏ một lượng nhỏ lưu huỳnh hữu cơ (7,1%) cùng với việc loại bỏ gần như hoàn toàn tro và lưu huỳnh vô cơ. Karaca và Ceylan (1997) cũng nhận thấy H₂O₂ là tác nhân hiệu quả để loại bỏ tro và lưu huỳnh pyrit, nhưng kém hiệu quả hơn đối với lưu huỳnh hữu cơ. Dung dịch H₂O₂ 15% thích hợp để giảm đáng kể tro (65% và 31%) và lưu huỳnh pyrit (97% và 92%) từ hai mẫu than non Thổ

Nhĩ Kỳ ở các mỏ Beypazari và Tuncbilek, tương ứng trong vòng 60 phút xử lý ở 30°C; các mẫu chứa lần lượt 21,4% và 16,71% tro và 0,98% và 0,73% lưu huỳnh pyrit.

4.2. Hòa tách bằng kiềm

Việc khử khoáng của than bằng dung dịch kiềm được một số nhà nghiên cứu báo cáo. Kara và Ceylan (1988) đã báo cáo các kết quả tương tự về quá trình khử khoáng (91%) than non Thổ Nhĩ Kỳ bằng NaOH. Friedman và Warzinski (1977) đã loại bỏ hoàn toàn lưu huỳnh pyrit và 40% lưu huỳnh hữu cơ khỏi than bằng dung dịch natri hydroxit ở 300°C. Xử lý hóa học than bằng cách nghiền và hòa tách trong dung dịch xút được Balaz và cộng sự (2001) trình bày. Nghiền hai loại than khác nhau có 28,2% và 7% tro, 3,0% và 2% lưu huỳnh, sau đó hòa tách bằng NaOH 5% đã làm giảm hàm lượng lưu huỳnh xuống lần lượt là 1,5% và 0,9%.

Hòa tách kiềm nóng chảy (MCL) là một quá trình hiệu quả khác để giảm đáng kể lượng khoáng vật tạo tro, pyrit lưu huỳnh và lưu huỳnh hữu cơ từ than. Loại bỏ các thành phần vô cơ từ nhiên liệu bằng MCL ở 200-400°C có thể được biểu thị bằng phương trình:



Do đó, natri silicat và natri ferrat (natri oxit sắt) có thể được loại bỏ dễ dàng bằng cách khuấy với nước trong khi tái tạo chất kiềm đã qua sử dụng. Quá trình khử lưu huỳnh bằng kiềm có hiệu quả hơn trong việc loại bỏ lưu huỳnh pyrit so với lưu huỳnh hữu cơ. Lolja (1999) đã loại được 50% tổng lượng lưu huỳnh từ mẫu than có tổng lượng lưu huỳnh là 3,69% (sử dụng phương pháp MCL) kết hợp với 1M KOH ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ.

Sử dụng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ thay thế NaOH đã cho hiệu quả tốt và tiết kiệm chi phí hơn. Các ưu điểm khác của việc sử dụng vôi thay vì natri hydroxit là: (1) việc chiết chất hữu cơ than vào dung dịch cái ít tốn kém hơn; (2) ít ăn mòn lò phản ứng và vật liệu thiết bị, và (3) tác động gây ô nhiễm của cặn ít hơn nếu than đã qua xử lý hóa học được sử dụng trong các ứng dụng đốt hoặc khí hóa. Wang và Tomita (1997) đã nghiên cứu tính chất hóa học của phản ứng thủy nhiệt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ với thạch anh nguyên chất và kaolinit nguyên chất. Wang và cộng sự (1996) đã báo cáo khoảng 76% lượng tro được loại bỏ khỏi than Newstan của Úc bằng cách hòa tách với 5% CaO ở 340°C trong 120 phút, sau đó rửa bằng axit clohydric; hàm lượng tro giảm từ 9,2% xuống 2,2%.

Than Nigeria với việc khử tro bằng Na_2CO_3 , một chất thay thế rẻ hơn cho natri hydroxit đã được nghiên cứu (Adeleke A.A. và cộng sự, 2011) với mức giảm độ tro trung bình là 38,66% từ lượng tro cấp vào là 32,55% xuống còn 19,90% tro. Việc loại bỏ hoàn toàn lưu huỳnh vô cơ và giảm 70% lưu huỳnh hữu cơ trong than đạt được bằng dung dịch Na_2CO_3 loãng ở nhiệt độ từ 120 đến 150°C. Markuszewski và cộng sự. (1985) đã xử lý một số loại than bitum (7–15% tro và 3–5% S) bằng hỗn hợp nóng chảy của NaOH và KOH ở 350–370°C và có thể loại bỏ 80–90% tro và 70–80% tổng lưu huỳnh. Trong quy trình TRW Gravimelt, hỗn hợp NaOH và KOH chứ không phải chỉ riêng NaOH đã khử lưu huỳnh hiệu quả (>90% tổng lưu huỳnh) ở nhiệt độ 350°C.

4.3. Hòa tách than bằng sự kết hợp kiềm và axit

Một sản phẩm than vượt quá yêu cầu về độ tinh khiết (hàm lượng tro, sắt và silic) trong cực dương cacbon Hall Cell đã được xử lý bằng một trình tự hòa tách bao gồm xử lý xút, sau đó là xử lý bằng axit sulfuric và nitric. Hai bước hòa tách axit trong quy trình ba bước cũng có thể được kết hợp mà không ảnh hưởng xấu đến chất lượng than dùng cho mục đích làm cực dương. Trong quá trình này, phần lớn pyrit phản ứng với NaOH, tạo thành Fe_2O_3 và Na_2S . Hàm lượng silic và nhôm bị giảm đi do phản ứng với NaOH. Axit H_2SO_4 và axit citric được sử dụng sau đó để hòa tan các vật chất còn lại. Kết quả là than có độ tro 3–10% giảm xuống còn 0,03 – 0,11%.

Nghiên cứu của Mukherjee và Borthakur (2001) cho thấy việc xử lý than có 43–50% tro, tổng lưu huỳnh vô cơ và 10% lưu huỳnh hữu cơ từ hai loại than Assam (lần lượt là 8,4% và 10,4% tro, tổng lưu huỳnh 4,3%) bằng cách sử dụng dung dịch NaOH 16% sau đó là 10% HCl ở 90–95°C. Nghiên cứu tiếp theo được báo cáo chỉ sử dụng KOH ở nhiệt độ 95°C và 150°C và kết hợp với xử lý bằng axit nhẹ. Ở 150°C, than được xử lý với 18% KOH và 10% HCl, lượng lưu huỳnh được khử lên đến 52,7% cùng với việc loại bỏ toàn bộ lưu huỳnh vô cơ và 37% lưu huỳnh hữu cơ.

Bolat và cộng sự (1998) đã nghiên cứu quá trình khử khoáng vật đi kèm của than Thổ Nhĩ Kỳ bằng cách sử dụng các axit khác nhau (HF , HCl , HNO_3 và H_2SO_4) và kết hợp dung dịch NaOH 0,5 N và nhận thấy khả năng khử khoáng vật đi kèm tối đa là 46,78%. Trong một nghiên cứu khác, độ tro của than 3,3% thu được từ than non Tuncbilek khi được xử lý bằng 30% NaOH và 10% HCl.

5. Phương pháp chế biến vi sinh

Phương pháp tuyển vi sinh để chế biến than là một công nghệ mới đã được nghiên cứu với hai mục đích: (1) làm sạch than – loại bỏ lưu huỳnh, nitơ và kim loại bằng các quy trình vi sinh vật và (2) chuyển hóa

than – hóa lỏng vi sinh vật, khí hóa vi sinh vật, sản xuất metan... Chế biến vi sinh than có ưu điểm là yêu cầu về vốn và chi phí vận hành thấp hơn; cả lưu huỳnh pyrit và lưu huỳnh hữu cơ đều có thể được loại bỏ bằng xúc tác vi sinh vật mà không gây tổn thất năng lượng đáng kể hoặc mất mát than. Quá trình này hoạt động ở nhiệt độ thấp (25–75°C) và áp suất khí quyển, do đó tiêu tốn ít năng lượng hơn so với các quá trình hóa học. Quá trình khử lưu huỳnh sinh học của than có thể đạt được bằng cách xử lý vi sinh trong điều kiện phòng thí nghiệm và có thể được áp dụng vào hoạt động thương mại.

Tác dụng của một số loại nấm sợi như *Aspergillus niger* và *Penicillium* sp. về quá trình khử khoáng của than chất lượng thấp (bán bitum) đã được nghiên cứu bởi Manoj và Elcey (1963). Kết quả cho thấy độ tro giảm khoảng 73% khi được hòa tách bằng môi trường nuôi cấy hỗn hợp *Aspergillus niger* và *Penicillium* sp. Than được xử lý như vậy cho thấy nhiệt trị tăng 26,5% và hàm lượng cacbon tăng khoảng 20%.

Một số vi sinh vật đã được phát hiện có tác dụng khử lưu huỳnh trong than. Zarubina và cộng sự (1959) đã khử lưu huỳnh bằng cách sử dụng vi khuẩn ura axit, tự dưỡng (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) và báo cáo quá trình oxy hóa vi khuẩn của lưu huỳnh pyrit trong than. Vi khuẩn này được sử dụng làm môi trường nuôi cấy thuần khiết và hỗn hợp trong đó các loài khác, chẳng hạn như *A. thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus acidophilus*, ..., hiện diện với tỷ lệ nhỏ hơn. Ưu điểm của việc sử dụng hỗn hợp nuôi cấy là tận dụng được đặc tính của từng vi sinh vật.

Mặc dù các phương pháp trên đã được chứng minh là thành công trong việc loại bỏ pyrit phân tán mịn khỏi than, điều mà khó đạt được bằng các phương pháp vật lý, nhưng quá trình khử pyrit được cho là quá chậm. Ngoài ra, việc này còn tốn kém vì cần phải khử nước và làm khô thêm trước khi loại than này có thể được sử dụng trong công nghiệp. Quá trình xử lý sinh học than bằng cách sử dụng vi khuẩn là một quá trình hấp dẫn nhưng tính phù hợp của nó phải được thiết lập ở quy mô lớn hoặc quy mô thí điểm. Vì quá trình khử lưu huỳnh sinh học mất nhiều thời gian hơn khoảng 1-2 tuần nên cần nghiên cứu sâu hơn để giảm thời gian ủ và hòa tách.

6. Triển vọng ứng dụng đối với than cám ở Việt Nam

Việt Nam có trữ lượng than lớn trong đó khoảng hơn 90% phục vụ cho mục đích nhiên liệu, một số ít được phục vụ cho các mục đích phi nhiên liệu trong đó luyện cốc, mỹ phẩm, chế phẩm hóa học, công nghệ pin... Ngoài ra còn một lượng lớn các sản phẩm tro bay và tro xỉ của các nhà máy nhiệt điện vẫn còn chứa một lượng nhất định than chưa được xử lý và sử dụng hợp lý. Với các mục đích nhiên liệu, giá thành của than chưa cao do chỉ tận dụng được nhiệt mà chưa tận dụng giá trị về hàm lượng cacbon và các tính chất của các hydrocacbon thơm đi kèm. Việc nghiên cứu một công nghệ phù hợp để sản xuất ra than siêu sạch với độ tro thấp, hàm lượng cacbon cao mang lại giá trị kinh tế lớn hơn, đóng góp thiết thực hơn trong thực tế cuộc sống và các ngành công nghiệp chủ chốt. Chế biến sâu than mang lại giá trị gia tăng tốt hơn cho các sản phẩm từ nguồn nguyên-nhiên liệu hóa thạch này, tạo công ăn việc làm và đóng góp nhiều hơn cho an sinh xã hội. Thêm vào đó, trong bối cảnh kinh tế tuần hoàn, kinh tế xanh, việc tách triệt để các tạp chất ra khỏi than tạo điều kiện cho sử dụng tổng hợp các sản phẩm, giảm thiểu các chất thải, khí thải ra môi trường.

7. Kết luận

Để khử khoáng than hay sản xuất than siêu sạch, các quy trình vật lý là phương pháp kinh tế nhất và thường được ưu tiên khi có thể. Nhìn chung, các quá trình trọng lực khá hữu ích cho việc khử khoáng chất trong than có kích thước hạt lớn. Các quá tuyển nổi bọt cũng khá thành công đối với các hạt có kích thước dưới 0,5 mm, nhưng gặp vấn đề trong việc sử dụng lượng nước lớn.

Mặc dù các hạt khoáng vật có thể được loại bỏ bằng quá trình làm giàu vật lý, nhưng đối với các hạt xâm nhiễm mịn, liên kết với cấu trúc than hoặc các nguyên tố hữu cơ liên kết thì làm giàu bằng hóa học là một phương pháp hiệu quả. Tuy nhiên, những phương pháp này đắt tiền do yêu cầu về hóa chất và khử nước của bùn cỡ mịn. Hầu như tất cả các nghiên cứu về khử khoáng của than đều bỏ qua khả năng tái sử dụng nước thải hoặc xử lý nó vì hiện tại không có phương pháp nào trong số này được sử dụng trong công nghiệp.

Mặc dù quá trình khử lưu huỳnh vô cơ cũng như lưu huỳnh hữu cơ có thể đạt được, quá trình phát triển hoàn thiện phương pháp hòa tách sinh học vẫn cần được nghiên cứu thêm. Việc thiết lập quy trình khử lưu huỳnh sinh học ở quy mô thí điểm/quy mô lớn có thể đảm bảo việc khai thác quy trình này để chuẩn bị than.

Đối với các ứng dụng chung như sản xuất nhiệt điện, xi măng và các ngành luyện kim không quan trọng, các phương pháp làm giàu bằng hóa học có thể không cạnh tranh được với các công nghệ tuyển vật lý hiện đang áp dụng cho việc chuẩn bị than (do yêu cầu về chi phí thấp và phải thân thiện với môi trường). Tuy nhiên, việc sử dụng các phương pháp hóa học kết hợp với phương pháp vật lý như một bước tiền xử lý là

một giải pháp khả thi. Sự kết hợp này đã cho thấy khả năng khử cặn và khử khoáng của các loại than khác nhau. Bằng quá trình làm giàu vật lý-hóa học kết hợp, than sạch hơn và than siêu sạch có thể được sản xuất cho các mục đích sử dụng cụ thể như ứng dụng luyện kim và tua bin khí.

Về công nghệ chế biến than siêu sạch, sự phối hợp giữa các phương pháp tuyển vật lý và các phương pháp hóa học mang lại triển vọng cao về mặt kỹ thuật và có khả năng thương mại hóa. Tuy nhiên cũng cần tính đến các vấn đề sử dụng, xử lý các sản phẩm thải sau sản xuất. Công nghệ vi sinh có ưu điểm thân thiện với môi trường, tuy nhiên việc điều khiển hoàn thiện quá trình đòi hỏi phải có các nghiên cứu cụ thể hơn trong tương lai.

Than siêu sạch chỉ có thể sản xuất khi có đầu ra cho các sản phẩm loại này. Công nghệ này có thể phát triển được hay không phải đòi hỏi có hợp tác liên ngành giữa các đơn vị chế biến than, chế tạo thiết bị, các đơn vị sử dụng nguồn nguyên - nhiên liệu này. Ngoài ra, cũng cần có định hướng của chính sách trong việc phát triển mạnh mẽ hơn nữa các công nghệ chế biến sâu than tương tự như các loại khoáng sản khác.

Tài liệu tham khảo

- Adeleke A.A., Ibitoye S.A., Afonja A.A. & Chagga M.M. (2011). Multistage caustic leaching de-ashing of Nigerian Lafia-Obi coal. *Pet Coal*, 53(4), 259–265.
- Ahnonkitpanit, E. & Prasassarakich, P. (1989). Coal desulphurization in aqueous hydrogen peroxide. *Fuel*, 68(7), 819–824. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90114-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90114-2)
- Alam, H. G., Moghaddam, A. Z. & Omidkhah, M. R. (2009). The influence of process parameters on desulfurization of Mezino coal by HNO₃/HCl leaching. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.009>
- Alvarez, R., Clemente, C. & Gómez-Limón, D. (2003). The influence of nitric acid oxidation of low rank coal and its impact on coal structure☆. *Fuel*, 82(15–17), 2007–2015. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00176-5)
- Amini, S. H., Honaker, R. & Noble, A. (2016). Assessing the feasibility of silica-based media for coal preparation operations: A novel method of carbon feedstock production for the silicon market. *Powder Technology*, 288, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.10.045>
- Ayhan, F. D., Abakay, H. & Saydut, A. (2005). Desulfurization and Deashing of Hazro Coal via a Flotation Method. *Energy & Fuels*, 19(3), 1003–1007. <https://doi.org/10.1021/ef049747r>
- Baláz, P., LaCount, R. B., Kern, D. G. & Turčániová, L. (2001). Chemical treatment of coal by grinding and aqueous caustic leaching. *Fuel*, 80(5), 665–671. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00146-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00146-0)
- Bolat, E., Sağlam, S. & Pişkin, S. (1998). Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 57(2), 93–99. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(98\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(98)00075-7)
- Chatterjee, I. & Misra, M. (1991). Electromagnetic and thermal modeling of microwave drying of fine coal. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 8(2), 110–114. <https://doi.org/10.1007/BF03402941>
- Friedman S.J. & Warzinski R.P. (1977). Chemical cleaning of coal. Transactions of the American Society of Mechanical Engineers. *J Eng Power*, 99A, 361–364.
- Honaker, R. Q., Wang, D. & Ho, K. (1996). Application of the Falcon Concentrator for fine coal cleaning. *Minerals Engineering*, 9(11), 1143–1156. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(96\)00108-2](https://doi.org/10.1016/0892-6875(96)00108-2)
- Jena, M. S., Biswal, S. K. & Rudramuniyappa, M. V. (2008). Study on flotation characteristics of oxidised Indian high ash sub-bituminous coal. *International Journal of Mineral Processing*, 87(1–2), 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.01.004>
- Jorjani, E., Chapi, H. G. & Khorami, M. T. (2011a). Ultra clean coal production by microwave irradiation pretreatment and sequential leaching with HF followed by HNO₃. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 1898–1904. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.008>
- Jorjani, E., Chapi, H. G. & Khorami, M. T. (2011b). Ultra clean coal production by microwave irradiation pretreatment and sequential leaching with HF followed by HNO₃. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 1898–1904. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.008>
- Kara, H. & Ceylan, R. (1988). Removal of sulphur from four Central Anatolian lignites by NaOH. *Fuel*, 67(2), 170–172. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90258-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90258-X)
- Karaca, H. & Ceylan, K. (1997). Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide. *Fuel Processing Technology*, 50(1), 19–33. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01042-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01042-9)
- Liu Y.A. & Lin C.J. (1976). Assessment of sulfur and ash removal from coals by magnetic separation. *IEEE Trans Magn.*, 12, 538–550.
- Lolja, S. A. (1999). A model for alkaline removal of sulfur from a low-rank coal. *Fuel Processing Technology*, 60(3), 185–194. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00045-4)
- Markuszewski R., Mroch D.R., Norton G.A. & Straszheim W.E. (1985). Desulfurization and demineralization of coal by molten NaOH/KOH mixtures. *Preprints Paper – American Chemical Society*,

Division of Fuel Chemistry.

- Mazumder M.K., Tennal K.B. & Lindquist D. (1994). *Electrostatic beneficiation of coal*. 111–116.
- Meyers, R. A., Hamersma, J. W., Land, J. S. & Kraft, M. L. (1972). Desulfurization of Coal. *Science*, 177(4055), 1187–1188. <https://doi.org/10.1126/science.177.4055.1187>
- Mukherjee, S & Borthakur, P. C. (2001). Chemical demineralization/desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions. *Fuel*, 80(14), 2037–2040. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00094-1)
- Mukherjee, Samit, Mahiuddin, S. & Borthakur, P. C. (2001). Demineralization and Desulfurization of Subbituminous Coal with Hydrogen Peroxide. *Energy & Fuels*, 15(6), 1418–1424. <https://doi.org/10.1021/ef010061y>
- Nydic, S. E., Porchet, F. & Steiger, H. A. (1987). Continued Development of a Coal/Water Slurry-Fired Slow-Speed Diesel Engine: A Review of Recent Test Results. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 109(4), 465–476. <https://doi.org/10.1115/1.3240065>
- Ohki, A., Nakajima, T., Yamashita, H., Iwashita, A. & Takanashi, H. (2004). Leaching of various metals from coal into aqueous solutions containing an acid or a chelating agent. *Fuel Processing Technology*, 85(8–10), 1089–1102. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.10.013>
- Özgen, S., Malkoç, Ö., Doğançik, C., Sabah, E. & Şapçı, F. O. (2011). Optimization of a Multi Gravity Separator to produce clean coal from Turkish lignite fine coal tailings. *Fuel*, 90(4), 1549–1555. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.024>
- Reddy P.S.R., Biswal S.K., Prakash S., Bhaumik S.K. & Sastri S.R.S. (2000). Recovery of coal fines from rejects by column flotation. In: *Bhattacharyya P, Singh R, Goswami NG, Editors. Processing of Fines*, 2, 213–221.
- Reza E.M. & Farahnaz E. (2007). Reduction of sulfur and ash from Tabas coal by froth flotation. *Iran J. Chem. Eng.*, 26(2), 35–40.
- Rodríguez, R. A., Jul, C. C. & Gómez-Limón, D. (1996). The influence of process parameters on coal desulfurization by nitric leaching. *Fuel*, 75(5), 606–612. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00283-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00283-9)
- Rubiera, F., Arenillas, A., Arias, B., Pis, J. J., Suárez-Ruiz, I., Steel, K. M. & Patrick, J. W. (2003). Combustion behaviour of ultra clean coal obtained by chemical demineralisation. *Fuel*, 82(15–17), 2145–2151. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00181-9)
- Shen, L., Gong, J. & Liu, Y. (2022). Production of Ultra-Clean Coal by the Combined Method of Grinding and Collector Gasification Flotation. *Processes*, 10(12). <https://doi.org/10.3390/pr10122736>
- Silverman M.P., Rogoff M.H. & Wender I. (1963). Removal of pyritic sulfur from coal by bacterial action. *Fuel*, 42, 113–124.
- Song, C. & Schobert, H. H. (1996). Non-fuel uses of coals and synthesis of chemicals and materials. *Fuel*, 75(6), 724–736. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00295-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00295-2)
- Steel, K. M., Besida, J., O'Donnell, T. A. & Wood, D. G. (2001a). Production of Ultra Clean Coal. *Fuel Processing Technology*, 70(3), 193–219. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00173-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00173-4)
- Steel, K. M., Besida, J., O'Donnell, T. A. & Wood, D. G. (2001b). Production of Ultra Clean Coal. *Fuel Processing Technology*, 70(3), 171–192. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00171-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00171-0)
- Steel, K. M. & Patrick, J. W. (2001). The production of ultra clean coal by chemical demineralisation. *Fuel*, 80(14), 2019–2023. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00092-8)
- Tsai S.C. (1982). *Coal Science and technology 2: Fundamentals of coal beneficiation and utilization*. Elsevier Scientific Publishers.
- Vasilakos, N. P. & Clinton, C. S. (1984). Chemical beneficiation of coal with aqueous hydrogen peroxide/sulphuric acid solutions. *Fuel*, 63(11), 1561–1563. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90227-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90227-8)
- Wang, J. & Tomita, A. (1997). Hydrothermal Reaction of Ca(OH)₂ with Quartz in Connection with Coal Demineralization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(5), 1464–1469. <https://doi.org/10.1021/ie960516k>
- Wang, J., Zhang, Z.-G., Kobayashi, Y. & Tomita, A. (1996). Chemistry of Ca(OH)₂ Leaching on Mineral Matter Removal from Coal. *Energy & Fuels*, 10(2), 386–391. <https://doi.org/10.1021/ef9501307>
- Wijaya, N., Choo, T. K. & Zhang, L. (2011). Generation of ultra-clean coal from Victorian brown coal - Sequential and single leaching at room temperature to elucidate the elution of individual inorganic elements. *Fuel Processing Technology*, 92(11), 2127–2137. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.022>
- Wu, Z. & Steel, K. M. (2007). Demineralization of a UK bituminous coal using HF and ferric ions. *Fuel*, 86(14), 2194–2200. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.038>
- Xiu-Xiang T., Cao Y.J., Liu J., Shi K.Y., Liu J.Y. & Maoming F. (2009). Studies on characteristics and flotation of a hard-to-float high-ash fine coal. *Proced Earth Planet Sci* 1, 799–806.
- Zarubina N.N., Lyalikova N.N. & Shmuk E.I. (1959). Investigation of microbiological oxidation of coal pyrite. *Invest Akad Nank SSR Otdel Tekh Nauk Me Toplivo*, 1, 117–119.

ABSTRACT

Overview of ultra-clean coal production and utilization technology in the world - application prospects in Vietnam

Pham Thanh Hai^{1,2*}, Tran Trung Toi^{1,2}

¹*Hanoi University of Mining and Geology*

²*Research Group Advanced Technologies in Mineral Processing and Recycling (MinPro)*

Coal is a critical resource for economic development. The chemical composition of coal is carbon, hydrogen, sulfur, oxygen, nitrogen, ash and moisture. The processing and use of coal leads to the generation of CO₂, N₂O, NO_x, SO_x and Hg gases, causing global warming, and acid rain. To minimize the above risks, one of the technologies of coal processing is ultra-clean coal production. The process produces high-purity coal, almost removing useless mineral components with a standard ash level of less than 0.25 %, and low S content. Currently, there are two main methods to process ultra-clean coal. The physical and physicochemical methods are flotation, gravity separation, and electromagnetic filtration. Chemical methods include acid-base leaching and solvent extraction. In Vietnam, ultra-clean coal can be made from low-quality coal dust stored in mines and washing plants. The processed product has a utilization potential in battery production, synthesis gas production from gasification technology, fertilizer production, chemical products, metal refining, and detoxification. Furthermore, ultra-clean coal can be used as a high-efficiency fuel for internal combustion engines, gas turbines, fuel cells, and large-capacity marine engines. Producing ultra-clean coal is not only meaningful in terms of rational use of mineral resources, reducing greenhouse gas emissions, and protecting the environment, but also opens up the possibility of using coal as an important new fuel source for life. The article presents an overview of global ultra-clean coal processing and use technologies and application prospects for coal dust in Vietnam.

Keywords: Ultra clean coal, ash degree, coal washing, coal leaching, fine coal

Nghiên cứu sử dụng bể lắng lamella bán công nghiệp để lắng đọng bùn thải xưởng tuyển rửa của Công ty Nhôm Đắk Nông - TKV

Phạm Văn Luận^{1,4*}; Lê Việt Hà^{1,4}; Nguyễn Đăng Tấn³; Nguyễn Bá Phong²; Nguyễn Vũ Hoàng²

¹Trường Đại học Mở - Địa chất

²Công ty Nhôm Đắk Nông – TKV

³Trường Đại học Thủy Lợi

⁴Nhóm nghiên cứu Công nghệ tiên tiến trong Chế biến khoáng sản và Tái chế (MinPro)

TÓM TẮT

Hiện nay, bể lắng lamella được sử dụng nhiều trong các nhà máy chế biến khoáng sản để lắng đọng bùn mịn. Thực tế sử dụng đã chứng minh bể lắng lamella ưu việt hơn so với bể cô đặc truyền thống, đặc biệt là với cấp hạt siêu mịn ($<0,02\text{mm}$). Bùn thải xưởng tuyển rửa của Công ty Nhôm Đắk Nông chứa đến 70% cấp hạt $-0,02\text{mm}$ và đang được lắng đọng bằng bể cô đặc truyền thống, nhưng hiệu quả lắng đọng thấp. Báo cáo này trình bày kết quả lắng đọng bùn thải của công ty bằng bể lắng lamella bán công nghiệp có diện tích bề mặt lắng 8m^2 . Sau quá trình lắng đọng đã thu được nước trong có mật độ pha rắn dưới 50mg/l và nồng độ cặn lắng đạt trên 35%, đồng thời chi phí keo tụ thấp hơn so với thực tế sản xuất. Các kết quả sơ bộ trên đã mở ra khả năng áp dụng bể lắng lamella vào thực tế lắng đọng bùn thải xưởng tuyển rửa cho các Công ty Nhôm thuộc TKV.

Từ khóa: Bể lắng lamella; lắng đọng bùn; tuyển quặng bauxit; đuôi thải

1. Giới thiệu

Hiện nay, nhiều nhà máy chế biến khoáng sản trên thế giới sử dụng bể lắng lamella để tách pha rắn-lỏng. Đặc biệt là để cô đặc, khử nước quặng đuôi, khử slam và khử nước bùn than. Thiết bị này đã thể hiện được tính ưu việt trong thực tế và ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các nhà máy tuyển khoáng và luyện kim.

Ngay từ những năm 70 của thế kỷ trước các nhà tuyển than khu vực Kentucky (Mỹ) đã sử dụng bể lắng lamella để cô đặc bùn than. Công ty Chapperal Coal, Kentucky sử dụng bể lamella có công suất $3600\text{ m}^3/\text{giờ}$ để lắng đọng bùn than có nồng độ pha rắn ban đầu từ 8-10%. Tháng 8 năm 1976, Công ty Mary Helen Coal, Kentucky đã lắp đặt bể lắng lamella có công suất $190\text{ m}^3/\text{h}$ để lắng đọng bùn than có nồng độ pha rắn 10%. Các bể lắng lamella sử dụng tại các nhà máy tuyển than trên đều cho hiệu quả lắng đọng cao với hàm lượng pha rắn trong nước tràn dưới $0,5\text{ g/l}$ và nồng độ pha rắn trong cặn lắng trên 30% (Russell L. Cook).

Công ty chuyên chế biến cát Kies und Beton AG, Thụy Sĩ có năng suất 200 t/h , nước sau quá trình chế biến chứa nhiều sét và phù sa. Trước đây nhà máy sử dụng bể cô đặc kết hợp với máy lọc ép để xử lý nước, nhưng do nhu cầu sử dụng nước ngày càng gia tăng nên sự kết hợp trên không còn hiệu quả, bể cô đặc thường xuyên bị quá tải. Vào năm 2009, nhà máy đã lắp đặt thiết bị lamella của hãng Leiblein GmbH, công suất $200\text{ m}^3/\text{h}$ để xử lý nước. Sau quá trình lắp đặt, hiệu quả khử nước của nhà máy đã tăng đáng kể, nước sạch của bể lamella có thể sử dụng tuần hoàn được ngay. Nếu so sánh với bể cô đặc truyền thống có cùng năng suất trên thì phải cần bể đường kính 16 m, nhưng bể lamella chỉ cần diện tích $4 \times 4\text{ m}$, đồng thời chi phí keo tụ thấp hơn khoảng 30% (Leiblein GmbH, Hardheim; 2009).

Công ty M + R GmbH chuyên tái chế kim loại từ rác thải điện tử và phế liệu chứa kim loại. Trong quá trình xử lý xi FeSi, nước thải được tạo ra chứa đầy các hạt bùn siêu mịn. Nước thải phải được làm sạch và loại bỏ các hạt mịn để có thể tái sử dụng tuần hoàn. Để xử lý nước thải, nhà máy đã sử dụng 02 bể lamella của hãng Leiblein có tổng diện tích lắp đặt $5 \times 8\text{ m}$ với công suất xử lý $260\text{ m}^3/\text{h}$. Nước sau quá trình xử lý được sử dụng làm nước tuần hoàn và chi phí keo tụ giảm 30% so với bể cô đặc khác (Leiblein GmbH, Hardheim; 2009).

Cho đến nay, có hơn 100 loại bể lamella khác nhau đã được sử dụng trong 40 nhà máy tuyển khoáng ở Trung Quốc để khử slam, cô đặc quặng tinh, cô đặc quặng đuôi ... Như nhà máy tuyển quặng sắt Panzhihua, Trung Quốc đã sử dụng bể lắng lamella để cô đặc quặng đuôi của của nhà máy tuyển. Từ quặng đuôi có nồng độ pha rắn khoảng 30 %, sau khi cô đặc bằng bể lamella thu được cặn lắng có nồng độ pha rắn trên 70% và nước tràn

* Tác giả liên hệ

Email: phamvanluan@humg.edu.vn

có hàm lượng pha rắn dưới 0,3 g/l (Xinglong Zhou và các cộng sự; 2012; 2013).

Bể lắng lamella đầu tiên được sử dụng ở Việt Nam là tại Nhà máy chế biến quặng tinh sắt Minh Sơn (Công ty cổ phần đầu tư khoáng sản An Thông, Tập đoàn Hòa Phát) để lắng đọng bùn thải của nhà máy với công suất khoảng 400 m³/h. Nhưng hiện nay, thiết bị này đã chuyển sang Nhà máy chế biến tinh quặng sắt Tùng Bá để cô đặc quặng đuôi với công suất khoảng 200 m³/h với nồng độ pha rắn 15 - 20%, sau khi lắng thu được cặn có nồng độ pha rắn trên 50%. Trong quá trình tháo lắp và vận chuyển bể lắng lamella từ Minh Sơn sang Tùng Bá hầu hết các tấm nghiêng bị hỏng, nhưng nhà máy chưa thay thế, đồng thời do không dùng chất trợ lắng trong quá trình lắng đọng nên nước tràn của bể lắng lamella này chưa đủ điều kiện dùng làm nước tuần hoàn mà cần phải thêm một khâu xử lý nữa (Nhà máy chế biến tinh quặng sắt Tùng Bá).

Năm 2012, tác giả Nguyễn Hoàng Sơn và các cộng sự đã sử dụng bể lắng lamella phòng thí nghiệm có diện tích 0,05 m² để lắng đọng bùn than cỡ hạt dưới 0,1 mm vùng Quảng Ninh. Theo kết quả thí nghiệm từ các mẫu bùn than nồng độ rắn trong khoảng 60-120 g/l sau quá trình lắng đọng đã thu được sản phẩm nước tràn có nồng độ bùn <20 g/l khi không có thuốc keo tụ và xấp xỉ 0 g/l khi có thuốc keo tụ. Tùy theo từng mẫu bùn than mà năng suất cấp liệu vào máy nằm trong khoảng 0,64-1,44 m³/h tương ứng với năng suất theo phân rắn nằm trong khoảng 0,04 – 0,09 t/h và năng suất riêng theo phân rắn nằm trong khoảng 0,8 – 3,73 t/m².h. Kết quả nghiên cứu cho thấy so với các thiết bị lắng thông thường thì thiết bị lắng lamella có năng suất riêng cao hơn hẳn (Nguyễn Hoàng Sơn; 2012).

2. Bể lắng lamella bán công nghiệp và kế hoạch thí nghiệm tại Công ty Nhôm Đắk Nông

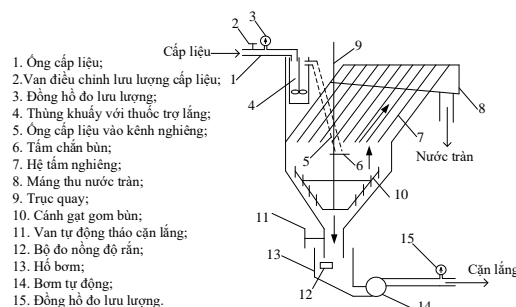
2.1. Bể lắng lamella bán công nghiệp

Bể lắng lamella bán công nghiệp có công suất 15 – 20 m³/h, kích thước 4 x 2m. Bể lắng gồm 4 khối tấm nghiêng được thiết kế treo trên khung qua hệ thống lò so, trên khung treo gắn động cơ tạo rung gián đoạn cho các tấm nghiêng. Mỗi khối nghiêng gồm 50 tấm nghiêng bằng inox dài 1,8 m, rộng 0,28 m, đặt nghiêng 55° và cách nhau 0,025 m. Tổng diện tích của các tấm nghiêng theo phương ngang gần 60 m². Cấu tạo và ảnh của bể cho ở hình 1.



Hình 1. Cấu tạo và ảnh của bể lắng lamella bán công nghiệp

Nguyên lý làm việc của bể như hình 2: Bùn đầu được cấp vào đường ống (1), được điều chỉnh lưu lượng bằng van (2) và xác định lưu lượng bằng đồng hồ (3). Bùn đầu được khuấy với thuốc trợ lắng tại thùng khuấy (4), sau đó tự tràn vào đường ống (5). Để giảm ảnh hưởng của dòng bùn cấp liệu vào ngăn nén bùn, bùn từ ống (5) được cấp vào tấm chắn (6). Dòng nước lên mang theo các hạt siêu mịn đi vào hệ các tấm nghiêng (7), trong quá trình này các hạt siêu mịn sẽ rơi vào tấm nghiêng và trượt xuống ngăn lắng, các tấm nghiêng được tạo rung để tự làm sạch. Nước trong tiếp tục đi theo kênh nghiêng lên phía trên và tự tràn vào máng thu gom nước tràn (8) rồi được tháo ra ngoài. Các hạt rắn rơi vào ngăn lắng và nén quặng được cánh gạt (10) lắp trên trục (9) thu gom vào tâm bể, tạo thành sản phẩm cặn lắng. Sản phẩm cặn lắng được tự động tháo tải và điều chỉnh bằng hệ thống tự động gồm: van tự động (11); bộ đo nồng độ pha rắn (12); hồ bơm (13) và bơm tự động (14).



Hình 2. Sơ đồ nguyên tắc của bể lắng lamella bán công nghiệp

2.2. Kế hoạch và điều kiện thí nghiệm

Sau quá trình lắp đặt và chạy thử không tải bể lắng lamella tại phân xưởng tuyển khoáng của Công ty Nhôm Đắk Nông - TKV, tập thể tác giả đã tiến hành thí nghiệm bán công nghiệp trong hai giai đoạn: giai đoạn 1 thí nghiệm liên tục trong khoảng 2h – 2h30' và giai đoạn 2 thí nghiệm liên tục trong khoảng thời gian ít nhất từ 6 – 8 h.

Nồng độ pha rắn bùn đầu và cặn lắng được xác định theo công thức (1).

$$\rho = \frac{(Q_b - V_b)\delta_r}{Q_b(\delta_r - 1)} * 100 \quad (1)$$

Trong đó: ρ – nồng độ pha rắn; %

V_b – Thể tích bùn khi lấy mẫu, chọn $V_b = 2$ lít;

Q_b – Khối lượng bùn trong thể tích V_b (theo số liệu thực tế); kg

δ_r – Khối lượng riêng của pha rắn, kg/dm^3 , $\delta_r = 2,39 \text{ kg/dm}^3$ (Phạm Văn Luận và nnk, 2024).

Điều kiện thí nghiệm: Nồng độ pha rắn bùn đầu thay đổi theo thực tế của nhà máy, lưu lượng bùn cấp liệu thay đổi từ 15 – 22 m^3/h . Theo kết quả nghiên cứu lắng đọng bùn quặng đuôi của Công ty Nhôm trong phòng thí nghiệm đã xác định được chi phí keo tụ C (loại đang được sử dụng tại Công ty) và D (loại do Hansol – Trung Quốc cung cấp) nằm trong khoảng 30 – 40 g/t (Phạm Văn Luận và nnk, 2024), nên trong nghiên cứu này tập thể tác giả chỉ nghiên cứu chi phí ở hai mức 30 và 40 g/t.

Kết quả của các thí nghiệm được đánh giá thông qua hàm lượng pha rắn trong nước tràn (C, mg/l) và nồng độ pha rắn trong cặn lắng (ρ , %).

3. Kết quả thí nghiệm và bàn luận

3.1. Kết quả thí nghiệm giai đoạn 1

Giai đoạn này thực hiện từ ngày 30/07/2024 đến ngày 05/8/2024, các thí nghiệm được tiến hành gián đoạn với thời gian từ 2h – 2h30' cho 1 thí nghiệm điều kiện.

Trình tự thí nghiệm điều kiện:

- Bước 1: Bơm đầy nước trong vào bể (khoảng 27 m^3);
- Bước 2: Xác định nồng độ bùn đầu (theo công thức 1) và điều chỉnh van cấp liệu về vị trí lưu lượng cần thí nghiệm;
- Bước 3: Xác định chi phí keo tụ;
- Bước 4: Khởi động các động cơ của thùng khuấy tiếp xúc, cánh gạt bùn và tốc độ quay của các động cơ này. Đồng thời, cài đặt thời gian rung và tần số rung của động cơ tạo rung;
- Bước 5: Tiến hành cấp liệu;
- Bước 6: Sau khoảng thời gian 30-45 phút (tùy theo lưu lượng bùn cấp liệu), mở hệ thống van điện tháo cặn lắng và tự động lấy mẫu;
- Bước 7: Sau khoảng thời gian 60-90 phút (tùy thuộc vào lưu lượng tháo tải) khởi động máy bơm bùn thải cặn lắng ra hồ;
- Bước 8: Sau khoảng thời gian 120 - 150 ph cấp liệu để van tháo cặn ở mức cao nhất, bật động cơ rung, phun nước sạch vào các tấm nghiêng và thành bể để vệ sinh bể. Chuẩn bị cho thí nghiệm điều kiện tiếp theo.

Sau khi cấp liệu được trên 60 phút tiến hành lấy mẫu đồng thời cặn lắng và nước tràn để phân tích nồng độ rắn. Kết quả thí nghiệm trong giai đoạn 1 cho ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả thí nghiệm giai đoạn 1

Ngày	Lưu lượng cấp liệu, m³/h	Nồng độ bùn đầu, g/l	Chi phí keo tụ ở 30g/t			Chi phí keo tụ ở 40g/t		
			Cặn lắng		C, mg/l	Cặn lắng		C, mg/l
			g/l	%		g/l	%	
I, Keo tụ C								
30/7/2024	15	53,62	463,37	36,5	48	455,33	36	37
31/7/2024	17	57,88	458,55	36,2	41	453,74	35,9	40
01/8/2024	20	56,82	455,33	36	45	447,37	35,5	44
II, Keo tụ D								
2/8/2024	15	65,4	484,52	37,8	45	473,08	37,1	35
3/8/2024	17	67,55	464,98	36,6	46	458,55	36,2	42
4/8/2024	20	78,42	447,37	35,5	49	455,33	36	46
5/8/2024	20	58,96	461,75	36,4	47	458,55	36,2	47
Ghi chú: C – hàm lượng pha rắn trong nước tràn, mg/l								

Ghi chú: C – hàm lượng pha rắn trong nước tràn, mg/l

Từ kết quả thí nghiệm giai đoạn 1 nhận thấy:

- Với 14 loại thí nghiệm tại nhà máy, nồng độ pha rắn của bùn quặng đầu vào ổn định trong dải từ 5,2 – 7,5% (53,62 g/l – 78,42 g/l). Sau khi lắng đọng bằng bể lắng lamella ở các chế độ công nghệ khác nhau đều thu được nước có nồng độ pha rắn ở mức dưới 50 mg/l và nồng độ pha rắn của các mẫu đều trên 35 % rắn (thoả mãn yêu cầu thiết kế);
- Các mẫu có nồng độ bùn cấp liệu thấp cho chất lượng nước trong tốt hơn so với các thí nghiệm với nồng độ bùn cấp liệu;
- Ở cùng lưu lượng cấp liệu, khi chi phí keo tụ ở mức 40 g/t luôn cho cặn lắng có nồng độ loãng hơn và chất lượng nước trong thấp hơn so với chi phí keo tụ 30 g/t. Có thể nhận thấy chi phí keo tụ tối ưu khoảng 30 - 40 g/t;
- Keo tụ D cho nồng độ cặn lắng cao hơn so với keo tụ C (loại đang dùng tại nhà máy), nhưng chất lượng nước tràn lại thấp hơn một chút.

3.2. Kết quả thí nghiệm giai đoạn 2

Giai đoạn này thực hiện từ ngày 6/08/2024 đến ngày 22/8/2024, các thí nghiệm được tiến hành liên tục với thời gian ít nhất từ 6h – 8h cho một thí nghiệm điều kiện về lưu lượng bùn cấp liệu. Để thuận tiện giai đoạn này các thí nghiệm sử dụng loại keo tụ C và mỗi loại thí nghiệm sẽ tiến hành hai thay đổi về chi phí keo tụ ở mức 30 g/t và 40 g/t. Sau khi cấp liệu được trên 60 phút tiến hành lấy mẫu đồng thời cặn lắng và nước tràn để phân tích nồng độ rắn. Tần suất lấy mẫu 60 phút. Kết quả thí nghiệm cho ở bảng 2 đến 5.

Bảng 2. Kết quả thí nghiệm ở lưu lượng bùn cấp liệu 15 m³/h

Ngày	Nồng độ bùn đầu, g/l	Chi phí keo tụ 30 g/t			Chi phí keo tụ 40 g/t		
		Nồng độ cặn lắng		C, mg/l	Nồng độ cặn lắng		C, mg/l
		g/l	%		g/l	%	
6-08-24	46,21	463,37	36,5	37	456,94	36,1	35
7-08-24	56,82	473,08	37,1	45	464,98	36,6	42
8-08-24	51,5	474,71	37,2	44	463,37	36,5	40
9-08-24	46,21	460,14	36,3	38	455,33	36	36
10-08-24	66,47	477,97	37,4	47	473,08	37,1	45

Bảng 3. Kết quả thí nghiệm ở lưu lượng bùn cấp liệu 17 m³/h

Ngày	Nồng độ bùn đầu, g/l	Chi phí keo tụ 30 g/t			Chi phí keo tụ 40 g/t		
		Nồng độ cặn lắng		C, mg/l	Nồng độ cặn lắng		C, mg/l
		g/l	%		g/l	%	
11-08-24	66,47	474,71	37,2	48	471,45	37	46
12-08-24	51,5	466,59	36,7	47	463,37	36,5	45
13-08-24	40,95	448,95	35,6	40	463,31	34,8	35
14-08-24	60,02	469,63	36,9	46	463,37	36,5	44
15-08-24	51,5	471,45	37	45	468,21	36,8	42

Bảng 4. Kết quả thí nghiệm ở lưu lượng bùn cấp liệu 20 m³/h

Ngày	Nồng độ bùn đầu, g/l	Chi phí keo tụ 30 g/t			Chi phí keo tụ 40 g/t		
		Nồng độ cặn lắng		C, mg/l	Nồng độ cặn lắng		C, mg/l
		g/l	%		g/l	%	
16-08-24	58,96	463,37	36,5	48	456,94	36,1	47
17-08-24	56,82	455,33	36	48	448,95	35,6	46
18-08-24	55,75	450,55	35,7	49	442,6	35,2	45
19-08-24	44,1	437,87	34,9	45	463,31	34,8	42

20-08-24	56,82	447,37	35,5	48	447,37	35,5	47
----------	-------	--------	------	----	--------	------	----

Bảng 5. Kết quả thí nghiệm ở lưu lượng bùn cấp liệu 22 m³/h

Ngày	Nồng độ bùn đầu, g/l	Chỉ phí keo tụ 30 g/t			Chỉ phí keo tụ 40 g/t		
		Nồng độ cặn lắng		C, mg/l	Nồng độ cặn lắng		C, mg/l
		g/l	%		g/l	%	
21-08-24	60,02	445,7	34,7	50	442,6	34,2	49
21-08-24	60,02	445,7	35,2	52	442,6	35,0	51
22-08-24	58,96	450,55	34,9	48	442,6	34,4	46
22-08-24	58,96	444,2	35,2	51	439,46	35,1	47

Từ kết quả thí nghiệm thay đổi lưu lượng bùn và chỉ phí keo tụ ở giai đoạn 2, có một số nhận xét sau:

- Khi thay đổi lưu lượng bùn theo thiết kế từ 15 m³/h – 20 m³/h đều thu được sản phẩm cặn lắng có nồng độ trên 35 % và nước tràn có hàm lượng pha rắn dưới 50 mg/l, đảm bảo theo thiết kế;
- Tuy nhiên, ở nồng độ pha rắn bùn cấp liệu dưới 4% (nhỏ hơn so với thiết kế) nồng độ cặn lắng mới đạt gần 35 % (xem bảng 7 ngày 19/8), nhưng chất lượng nước tràn tốt hơn. Nguyên nhân là vì lấy mẫu cùng một thời điểm để so sánh và van tháo tải để cùng một mức nên cặn lắng chưa đạt nồng độ đã bị tháo;
- Với thí nghiệm ở lưu lượng 22 m³/h, tập thể tác giả lấy 02 mẫu ở cùng một điều kiện để so sánh. Kết quả phân tích cho thấy mẫu ở thời điểm đầu cho cặn lắng và nước tràn có nồng độ pha rắn thấp hơn thời điểm sau. Mẫu ở thời điểm sau có xu thế cho chất lượng nước tràn thấp hơn (xem bảng 8). Đồng thời, các thí nghiệm ở lưu lượng cấp liệu này đều cho kết quả thí nghiệm thấp hơn so với các thí nghiệm ở lưu lượng dưới 20 m³/h. Điều này có thể là do mấy nguyên nhân sau: (1) diện tích lắng của máy không đủ; (2) thời gian kết bông ngắn và (3) chưa đồng bộ giữa việc tháo sản phẩm và cấp liệu.

3.3. Đánh giá hiệu quả làm việc của bể lắng lamella 15 – 20 m³/h khi thử nghiệm thực tế tại Công ty Nhôm Đắk Nông

Kết quả thí nghiệm lắng đọng bùn thải xưởng tuyển rửa tại Công ty Nhôm Đắk Nông – TKV bằng bể lắng lamella công suất 15-20 m³/h rất khả quan và đáp ứng theo thiết kế. Cặn lắng và nước tràn của bể lắng lamella đều tốt hơn so với số liệu của bể cô đặc đang làm việc thực tế tại Công ty.

Giả sử khi lắng đọng bùn đầu ở nồng độ 6% và lưu lượng 20 m³/h bằng bể lắng lamella, sau khi lắng thu được cặn lắng có nồng độ 35% và hàm lượng pha rắn trong nước trong 50 mg/l. Tương tự cũng ở nồng độ và lưu lượng bùn đầu như trên nhưng lắng đọng bằng bể cô đặc của Công ty thu được cặn lắng có nồng độ pha rắn 17% và hàm lượng rắn trong nước tràn khoảng 100 mg/l (Báo cáo sản xuất, 2023). Khi đó sẽ xác định được bảng cân bằng bùn nước cho bể lắng lamella và bể cô đặc ở bảng 6 và 7.

Bảng 6. Bảng cân bằng bùn nước cho bể lắng lamella

Tên sản phẩm	Q, t/h	L/R	ρ, %	V _b , m ³ /h	V _n , m ³ /h
Cấp liệu	1,2434	15,6667	6	20	19,48
Cặn lắng	1,2426	1,8571	35	2,83	2,31
Nước tràn	0,0008	21462,5	0	17,17	17,17
Cộng	1,2434	15,6667	6	20	19,48

Bảng 7. Bảng cân bằng bùn nước cho bể cô đặc đang sử dụng

Tên sản phẩm	Q, t/h	L/R	ρ, %	V _b , m ³ /h	V _n , m ³ /h
Cấp liệu	1,2434	15,6667	6	20	19,48
Cặn lắng	1,2421	4,8824	17	6,58	6,06
Nước tràn	0,0013	10323,08	0,01	13,42	13,42
Cộng	1,2434	15,6667	6	20	19,48

Từ bảng 6 và 7 nhận thấy: Khi sử dụng bể lắng lamella sẽ tiết kiệm được một lượng nước trong là 17,17-13,42 = 3,75 m³/h.

Thực tế hai bể cô đặc của nhà máy đang chạy với lưu lượng khoảng 4000 m³/h, tức gấp 200 lần so với bể lắng lamella thí nghiệm. Nếu nhà máy chạy liên tục 300 ngày, mỗi ngày 3 ca 8 giờ và sử dụng bể lắng lamella để lắng đọng bùn thì lượng nước tuần hoàn tiết kiệm được trong 1 năm sẽ là: $3,75 \times 200 \times 3 \times 8 \times 300 = 5.400.000 \text{ m}^3$.

Theo kết quả thí nghiệm bằng bể lắng lamella thì chi phí keo tụ giảm khoảng 10 g/t (Báo cáo sản xuất, 2023). Hiện nay, nhà máy sản xuất hàng năm khoảng 1.500.000 tấn quặng tinh, do đó lượng keo tụ giảm 1 năm là: $10 \times 1.500.000 = 15.000.000 \text{ g} = 15.000 \text{ kg}$.

Như vậy, nếu thay thế bể cô đặc truyền thống bằng bể lắng lamella Nhà máy sẽ tiết kiệm được một lượng lớn nước sạch bổ sung, giảm chi phí keo tụ và diện tích hồ thải.

Tuy nhiên, trong quá trình lắng đọng bùn bằng bể lắng lamella 15 – 20 m³/h, các van tháo cặn lắng trong hệ thống tháo và lấy mẫu tự động hay bị tắc. Điều này là do đường kính của van nhỏ (chủ yếu là van lấy mẫu tự động), vì vậy khi bùn đặc và chứa nhiều rễ cây nên dẫn đến tắc van. Vấn đề sẽ được khắc phục khi làm máy công nghiệp, do các van tháo cặn có đường kính lớn hơn. Để giảm ảnh hưởng của rễ cây nên làm thêm sàng tách rác trước khi cấp liệu vào bể lamella.

4. Kết luận

Hiện tại các Công ty Nhôm thuộc TKV thường xuyên bị thiếu diện khai thác nên không ổn định được chất lượng quặng nguyên khai, khi quặng nguyên khai đưa vào tuyển rửa xấu, chứa nhiều cấp hạt -1 mm và bùn sét thì bể cô đặc dễ bị quá tải ảnh hưởng đến chất lượng nước tuần hoàn, chất lượng quặng tinh và năng suất tuyển rửa. Số giờ dừng sản xuất để xử lý bùn tại xưởng tuyển rửa của Công ty Nhôm Đắk Nông hàng năm lên đến hơn 100 giờ. Ngoài trừ bể cô đặc, các thiết bị trong xưởng tuyển rửa của 02 Công ty đều có khả năng tăng công suất và đảm bảo nâng kế hoạch nâng công suất alumin lên 800.000 tấn /năm. Như vậy, để đảm bảo chất lượng và năng suất quặng tinh, cũng như nhu cầu tăng công suất hai Công ty Nhôm thuộc TKV cần sớm đưa ra giải pháp nâng cao hiệu quả lắng đọng bùn thải xưởng tuyển rửa.

Mẫu bùn thải tuyển rửa của Công ty Nhôm Đắk Nông và Lâm Đồng đều chứa trên 60 % cấp -0,02 mm, mẫu bùn thải của Đắk Nông chứa nhiều mùn sét và khối lượng riêng thấp hơn so với Lâm Đồng. Mẫu bùn Đắk Nông chứa khoảng 40 % khoáng vật gipxit còn Lâm Đồng vào khoảng 50 %; Tạp chất SiO₂ trong mẫu bùn Lâm Đồng tồn tại chủ yếu trong thạch anh, còn Đắk Nông nằm trong kaolinit; hàm lượng sắt trong mẫu Lâm Đồng cao hơn Đắk Nông 4 – 6%.

Các thí nghiệm lắng đọng bùn thải xưởng tuyển rửa tại Công ty Nhôm Đắk Nông – TKV bằng bể lắng lamella công suất 15-20 m³/h đều cho kết quả tốt, đạt yêu cầu so với thiết kế. Từ bùn đầu có nồng độ pha rắn khoảng 5-7%, sau khi lắng đọng đều thu được cặn lắng có nồng độ trên 35% và hàm lượng pha rắn trong nước tràn dưới 50 mg/l.

Nếu thay thế toàn bộ bể cô đặc bằng bể lắng lamella, hàng năm sẽ giúp Công ty Nhôm Đắk Nông tiết kiệm được khoảng: 5,5 triệu m³ nước; 15 tấn keo tụ. Ngoài ra, cho phép Công ty ít phải dừng sản xuất để xử lý bùn, giảm thể tích và nâng cao tuổi thọ cho hồ thải, chất lượng nước tuần hoàn tốt hơn và đáp ứng nhu cầu tăng công suất của nhà máy ...

Cần tiếp tục thử nghiệm bể lắng lamella công suất 15-20 m³/h tại Công ty Nhôm Đắk Nông ở thời gian lâu hơn và kết nối vào hệ thống lắng đọng bùn của phân xưởng tuyển khoáng. Từ đó đưa ra phương án phù hợp để sử dụng bể lắng ở giai đoạn tiếp theo nhằm tăng hiệu quả lắng đọng bùn và nhu cầu tăng công suất của Công ty.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn Tập đoàn Công nghiệp Than – Khoáng sản Việt Nam đã tài trợ kinh phí cho nhóm nghiên cứu thông qua đề tài Tập đoàn mã số: KC.01D04-22/21-25. Ngoài ra, chúng tôi cũng xin cảm ơn Công ty Nhôm Đắk Nông và đã tích cực giúp đỡ chúng tôi trong việc thực nghiệm tại phân xưởng tuyển khoáng của Công ty.

Tài liệu tham khảo

Công ty Nhôm Đắk Nông và Lâm Đồng (2023). Báo cáo sản xuất năm 2023

Nguyễn Hoàng Sơn, Phạm Văn Luận (2012). Nghiên cứu lắng đọng một số mẫu bùn than mịn vùng Quảng Ninh trong thiết bị thí nghiệm lắng cô đặc dạng tấm nghiêng. *Tạp chí KHTK Mỏ - Địa chất*, Số 37, trang 44-48.

Phạm Văn Luận, Phạm Thanh Hải và nnk (2024). Nghiên cứu hiệu quả lắng đọng bùn của các Công ty Nhôm ở Việt Nam bằng ống lắng thí nghiệm. *Tạp chí KHTK Mỏ - Địa chất*. Số 65, kỳ I, trang 74 – 87

Phạm Văn Luận, Phạm Thanh Hải và nnk (2024). Nghiên cứu lắng đọng bùn thải xưởng tuyển rửa của các Công ty Nhôm thuộc TKV bằng bể lắng lamella phòng thí nghiệm. *Tạp chí KHTK Mỏ - Địa chất*. Số 65, kỳ 5.

- Nhà máy chế biến tinh quặng sắt Tùng Bá (2020). *báo cáo sản xuất năm 2020*
- Nguyễn Hoàng Sơn, Phạm Văn Luận (2012). Nghiên cứu lắng đọng một số mẫu bùn than mịn vùng Quảng Ninh trong thiết bị thí nghiệm lắng cô đặc dạng tấm nghiêng. *Tạp chí KHTK Mỏ - Địa chất*, Số 37, trang 44-48.
- Leiblein GmbH, Hardheim (2009). Lamella separator for sedimentation, *AT Mineral processing*, Issue 10.
- Leiblein GmbH, Hardheim (2009). Washing water treatment at a recycling company. *AT Mineral processing*, Issue 12.
- Xinglong Zhou và nnk (2012). Study on the vibration lamella thickener and its application in mineral processing plant. *Applied Mechanics and Materials*, Vols 215-216, pp 333-341
- Xinglong Zhou và nnk (2013). Paste thickening of iron tailings with vibrating lamella thickener, *Advanced Materials Research*, Vol 690-693, pp 3570-3575
- Russell L. Cook, *Performance of lamella thickeners in coal preparation plants (1977)*, <https://www.911metallurgist.com/lamella-thickeners/>

ABSTRACT

Study on sedimentation of tailings sludge of Dak Nong bauxite processing plant by pilot scale lamella thickener

Pham Van Luan^{1,4*}; Le Viet Ha^{1,4}; Nguyen Dang Tan³; Nguyen Ba Phong²; Nguyen Vu Hoang²

¹Hanoi university of mining and geology

²Vinacomin - Daknong Aluminium Company

³Thuyloi University

⁴Research Group Advanced Technologies in Mineral Processing and Recycling (MinPro)

Currently, lamella thickener was widely used in mineral processing plants to settle fine sludge. In fact, lamella thickener have been proven to be superior to traditional concentration thickeners, especially with ultra-fine particle size (<0.02 mm). The sludge from the washing of Dak Nong bauxite processing plant contains up to 70% of particle size <0.02 mm and is being settled by traditional concentration thickeners, but the settling efficiency is low. This report presents the results of settling the company's sludge using a pilot scale lamella thickener with a settling surface area of 8 m². After the settling process, clear water was obtained with a solid phase density of less than 50 mg/l and a sedimentation concentration of over 35%, while the coagulation cost was lower than the actual production. The above preliminary results have opened up the possibility of applying lamella thickener to the actual settling of sludge from bauxite processing plant workshops for Aluminum Companies under TKV.

Key word: lamella thickener; settle sludge; bauxite processing;

Nghiên cứu công nghệ thu hồi than sạch từ tro bay của phân xưởng nhiệt điện tại Công ty Nhôm Đắk Nông

Phạm Thị Nhung^{1,3,*}, Trần Văn Được^{1,3}, Nhữ Thị Kim Dung^{1,3}, Vũ Thị Chinh^{1,3}

Phan Chí Khanh², Lưu Công Hậu²

¹Trường Đại học Mở - Địa chất

²Công ty nhôm Đắk Nông - TKV

³Nhóm nghiên cứu Công nghệ tiên tiến trong Chế biến khoáng sản và Tái chế (MinPro)

TÓM TẮT

Quá trình đốt than ở các nhà máy nhiệt điện luôn sinh một lượng lớn bụi mịn được gọi là tro bay. Tro bay của nhà máy nếu được lưu trữ tại kho bãi sẽ làm tổn diện tích nhà xưởng và gây ô nhiễm môi trường. Việc nghiên cứu tuyển tro bay để thu hồi than sạch đem tái sử dụng và phần còn lại đem làm vật liệu xây dựng sẽ góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường, giảm chi phí sản xuất và tận thu nguồn tài nguyên khoáng sản. Báo cáo trình bày kết quả nghiên cứu thí nghiệm tuyển nổi tro bay của phân xưởng nhiệt điện tại Công ty Nhôm Đắk Nông. Kết quả nghiên cứu đã xác định được các chế độ công nghệ tuyển tối ưu và hiệu quả thu hồi than sạch. Khi tuyển nổi mẫu tro bay ban đầu có độ tro 70,92%, ở chế độ tối ưu đã thu được sản phẩm than sạch có độ tro dưới 35%, thực thu phân chảy đạt khoảng 92% và sản phẩm đá thải có độ tro trên 95%.

Từ khóa: Tro bay; tuyển nổi; than sạch

1. Đặt vấn đề

Tại Việt Nam, theo thống kê cho thấy cả nước có 31 nhà máy nhiệt điện đốt than đang hoạt động. Lượng tro bay phát thải có xu hướng tăng dần theo từng năm: Năm 2019 là 13,6 triệu tấn; năm 2020 là 14,8 triệu tấn; năm 2021 là 16,35 triệu tấn; năm 2022 là 15,78 triệu tấn và năm 2023 là hơn 18,07 triệu tấn. Tính đến cuối năm 2023, tổng lượng tro bay nhiệt điện cộng dồn qua các năm trên cả nước khoảng 83 triệu tấn, chiếm khoảng 66,2% tổng lượng phát thải từ trước tới nay. Dự báo đến năm 2030, khi tổng công suất nhiệt điện đốt than của cả nước tăng lên khoảng 77.000MW, kéo theo đó là lượng than tiêu thụ là 176 triệu tấn thì lượng tro bay phát sinh sẽ đạt 35 triệu tấn/năm (<https://baoxaydung.com.vn>). Do đó, Chính phủ đã có chỉ thị thúc đẩy việc sử dụng tro bay, xỉ than làm nguyên liệu sản xuất vật liệu xây dựng và sử dụng trong các công trình xây dựng. Theo đó, xử lý, tái chế và sử dụng tro bay có thể góp phần giảm bớt phát thải gây ô nhiễm môi trường. Trên thực tế, việc sử dụng tro bay để sản xuất vật liệu xây dựng đã được nhiều đơn vị áp dụng, đem lại hiệu quả cao về mặt kinh tế trong bối cảnh giá vật liệu tăng phi mã hiện nay. Trong đó, tro bay dùng làm phụ gia bê tông đang được sử dụng khá phổ biến, giúp tăng cường độ bê tông cũng như khả năng chống thấm, chống kiềm và tính bền sunfat, giảm độ co giãn của vật liệu này (<https://cafeland.vn/tin-tuc/>). Hiện nay, tro bay được nhiều nước coi là nguồn tài nguyên thứ sinh có giá trị, đặc biệt đối với ngành xây dựng.

Các nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm được thực hiện ở nhiều nước cho thấy có thể tuyển than từ tro bay bằng phương pháp tuyển nổi. Năm 2005, J.Drzymala, J. T. Gorke, and T. D. Wheelock đã thực hiện nghiên cứu tuyển tro bay với mẫu ban đầu có độ tro 25% thu được than sạch có độ tro dưới 6%, thực thu từ 87-95%, đá thải có độ tro từ 70-80% (J. Drzymala et al, 2005). Tại Mỹ, Walker và các cộng sự cũng đã nghiên cứu tuyển nổi tro bay trong phòng thí nghiệm, từ mẫu có độ tro ban đầu 25,9% thu được than sạch có độ tro từ 1-2%, thực thu lên đến 95%, đá thải có độ tro từ 60-75% (Amanda Walker et al, 2006). Quá trình tuyển nổi than từ tro bay còn được thực hiện ở quy mô công nghiệp ở nhiều quốc gia để sản xuất vật liệu xây dựng. Tại Quảng Đông, Trung Quốc, một nhà máy tuyển nổi thương mại có công suất xử lý 110 tấn tro bay than (khô) mỗi giờ đã được thiết kế để thu được sản phẩm than sạch có độ tro 3,08% và đá thải có độ tro 80,41% (Yang, L. et al, 2020). Tại Nhật Bản, công nghệ tuyển nổi với thiết bị tuyển nổi cột được áp dụng để xử lý tro bay làm vật liệu xây dựng, với tổng lượng tro than do các nhà máy nhiệt điện tạo ra vượt 10 triệu tấn và 97,4% tro bay đã được sử dụng và 96,3% trong tổng số được sử dụng trong ngành xi măng làm nguyên liệu thô (Hangwei Lin et al, 2021).

* Tác giả liên hệ

Email: phamthinhung@humb.edu.vn

Ở Việt Nam, hiện có một số nhà máy thu hồi chế biến tro bay và sản xuất gạch không nung từ tro xỉ đã được xây dựng vận hành ở gần một số nhà máy nhiệt điện như tại Nhà máy Sản xuất tro bay Phả Lại (với 8 dây chuyền tuyển tro bay theo công nghệ tuyển nổi với công suất 40.000 tấn/tháng), Nhà máy Chế biến tro bay Cao Cường (công suất 80.000 tấn sản phẩm/năm sử dụng nguồn tro xỉ của Nhà máy Điện Phả Lại), xưởng tuyển tro bay của Ban Quản lý công trình Thủy điện Sơn La có công suất 10.000 tấn/tháng, sử dụng nguồn tro xỉ của Nhà máy Điện Phả Lại II), xưởng tuyển tro bay của Công ty CP Nhiệt điện Ninh Bình (công suất 50.000 tấn/năm, sử dụng nguồn tro xỉ của Nhà máy Điện Ninh Bình. Về công nghệ tuyển nổi của các nhà máy gần như là giống nhau. Hiện nay, về công tác quản lý cần chú ý các nhà máy nhiệt điện chạy than và cả các nhà máy sử dụng than như luyện kim, chế biến khoáng sản, sản xuất gốm sứ... cần phải có các dự án liên kết với các nhà máy xi-măng, bê-tông, gạch xây dựng... để tận dụng nguồn tro xỉ than làm nguyên liệu đầu vào cho sản xuất (<https://moit.gov.vn/bao-ve-moi-truong/>).

Nhà máy Alumin Nhân Cơ thuộc Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam đã đi vào hoạt động từ năm 2017 đến nay, với công suất thiết kế 650 nghìn tấn alumin/năm. Để đáp ứng được yêu cầu công nghệ sản xuất alumin, cung cấp nhiệt cho khâu hòa tách và các khâu khác, cũng như bổ sung một lượng điện cho quá trình vận hành nhà máy đã xây dựng 2 tổ máy phát điện có tổng công suất đạt 28 - 30MW. Theo thực tế sản xuất cho thấy, để vận hành cho một tổ máy phát điện có công suất 14-15 MW cần tiêu thụ khoảng 620 tấn than antraxit mỗi ngày. Trong quá trình đốt than để sản xuất điện, sinh ra khoảng 4000 - 5000 tấn tro bay/tháng. Tro bay của nhà máy thải ra được chất đống tại kho bãi sẽ làm tổn diện tích nhà xưởng và làm ô nhiễm môi trường. Bởi vậy để đảm bảo môi trường và giảm diện tích kho chứa, các Công ty Nhôm thuộc TKV đã thuê các đơn vị ngoài để xử lý tro bay của phân xưởng nhiệt điện, nên đã làm tăng chi phí sản xuất (<https://cafeland.vn/tin-tuc/>; <https://nld.com.vn/thoi-su/>).

Để thu hồi than sạch từ tro bay của phân xưởng nhiệt điện tại Công ty Nhôm Đắk Nông, nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp tuyển nổi. Trong quá trình tuyển nổi than từ tro bay cần phải sử dụng thuốc tuyển với thành phần chính là các hydrocacbon (dầu diesel, dầu hỏa, dầu mazut, dầu thải...) và một số chất phụ gia khác (Phạm Văn Luận, 2018; Nguyễn Hoàng Sơn, 2012). Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu tìm ra thuốc tuyển phù hợp và đưa ra chế độ tuyển tối ưu để thu hồi than sạch đạt chất lượng đem tiêu thụ. Kết quả nghiên cứu nếu áp dụng vào thực tiễn sẽ mang lại hiệu quả kinh tế cho Công ty Nhôm Đắk Nông nói riêng và ngành than nói chung, đồng thời góp phần làm tăng trữ lượng than và sử dụng tổng hợp nguồn tài nguyên khoáng sản.

2. Mẫu và phương pháp thí nghiệm

2.1. Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu là tro bay lấy từ bãi chứa bụi của Công ty Nhôm Đắk Nông được vận chuyển về Phòng thí nghiệm của Bộ môn Tuyển khoáng với khối lượng mẫu 100kg. Mẫu sau đó được phơi khô, gia công trộn đều, giản lược lấy mẫu phân tích rây, phân tích độ tro và mẫu làm thí nghiệm. Tính chất mẫu nghiên cứu cho ở Bảng 1.

Bảng 1. Bảng kết quả thành phần độ hạt mẫu đầu

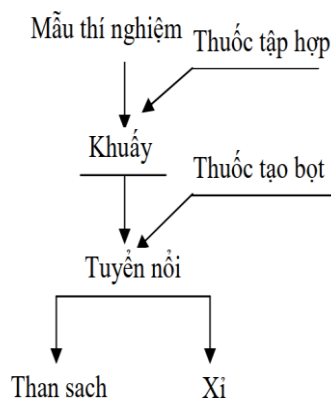
Cấp hạt, mm	Thu hoạch, %	Độ tro, %
0,5-1	0,25	76,76
0,2-0,5	0,43	76,97
0,1-0,2	8,31	71,25
0,074-0,1	7,74	63,37
0,04-0,074	21,53	54,11
0,02-0,04	9,57	52,12
-0,02	52,17	82,29
Mẫu đầu	100	70,92

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Các thí nghiệm xác định công nghệ tuyển nổi mẫu tro bay được tiến hành trên máy tuyển nổi dạng ngăn máy cơ giới có dung tích là 1l (Hình 1) và sơ đồ tuyển cho ở Hình 2.



Hình 1. Ảnh máy tuyển nổi cơ giới phòng thí nghiệm



Hình 2. Sơ đồ thí nghiệm tuyển điều kiện

Phương pháp thí nghiệm: Các thí nghiệm được tiến hành theo phương pháp truyền thống, nghĩa là tiến hành khảo sát lần lượt từng thông số. Trong mỗi loạt thí nghiệm các thông số điều kiện được giữ nguyên ngoài thông số được khảo sát. Giá trị thông số tốt nhất ở loạt thí nghiệm trước được giữ cố định cho các loạt thí nghiệm sau.

Điều kiện thí nghiệm: Các thí nghiệm được tiến hành trên máy tuyển nổi gắn máy cơ giới có dung tích là 1l. Tiến hành lần lượt các thí nghiệm điều kiện. Thí nghiệm thay đổi hỗn hợp các loại thuốc tập hợp khác nhau là dầu diezen và dầu hỏa; dầu thải và dầu hỏa, dầu mazut và dầu hỏa. Thí nghiệm khảo sát chỉ phí thuốc tập hợp từ 1500g/t đến 2100g/t. Thí nghiệm khảo sát nồng độ bùn từ 80 đến 140g/l. Thí nghiệm khảo sát chỉ phí thuốc tạo bọt là dầu thông từ 50-150g/t. Thời gian khuấy tiếp xúc thuốc tuyển là 5 phút. Thời gian gát bọt là 5 phút. Các sản phẩm sau tuyển sẽ được gạn nước, lọc, sấy, cân xác định khối lượng, lấy mẫu để phân tích độ tro.

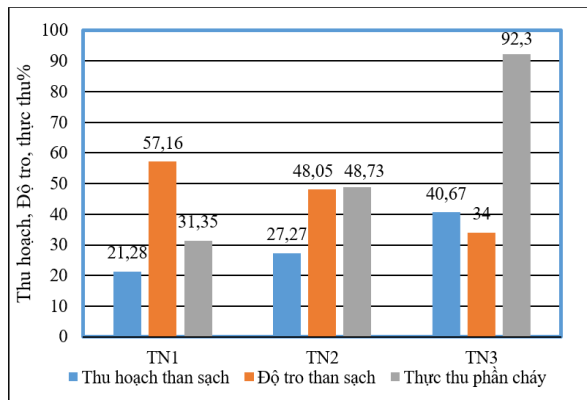
3. Kết quả thí nghiệm

3.1. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của các loại thuốc tập hợp khác nhau

Tiến hành thí nghiệm tuyển nổi mẫu tro bay với chỉ phí thuốc tập hợp cố định 1700g/t và thay đổi các loại dầu không cực khác nhau, mỗi loại dầu đều được phối trộn với dầu hỏa theo tỷ lệ 1:1. Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 2. Biểu đồ biểu diễn ảnh hưởng của các loại thuốc tập hợp đến kết quả tuyển cho ở Hình 3.

Bảng 2. Kết quả thí nghiệm tuyển nổi mẫu tro bay với các loại thuốc tập hợp khác nhau

Loại thuốc	Sản phẩm	Thu hoạch,%	Độ tro,%	Thực thu phần cháy,%
TN1: Dầu diezen + Dầu hỏa	Than sạch	21,28	57,16	31,35
	Đá thải	78,72	74,64	68,65
	Mẫu đầu	100	70,92	100
TN2: Dầu thải + dầu hỏa	Than sạch	27,27	48,05	48,73
	Đá thải	72,73	79,51	51,27
	Mẫu đầu	100	70,93	100
TN3: Dầu mazut + dầu hỏa	Than sạch	40,67	34	92,3
	Đá thải	59,33	96,23	7,70
	Mẫu đầu	100	70,92	100



Hình 3. Biểu đồ biểu diễn ảnh hưởng của các loại thuốc tập hợp đến kết quả tuyển nổi mẫu tro bay

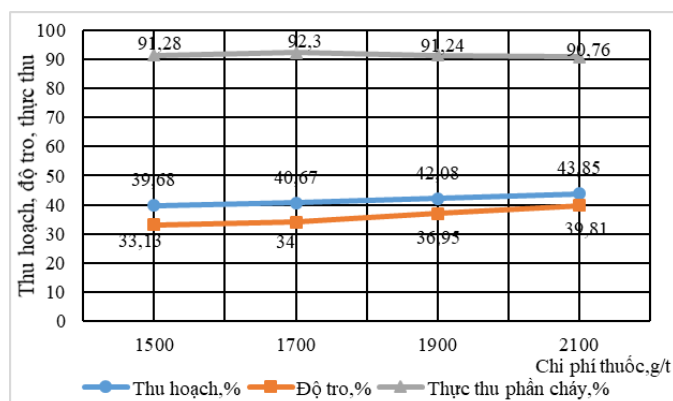
Từ kết quả thí nghiệm cho thấy với hỗn hợp thuốc tập hợp là dầu mazut + dầu hỏa cho kết quả tuyển tốt, sản phẩm than sạch thu được có thu hoạch 40,67%, độ tro 34%, thực thu phân cháy 92,3%. Sản phẩm đá thải có độ tro 96,23%.

3.2. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của chi phí thuốc tập hợp

Tiến hành thí nghiệm tuyển nổi mẫu tro bay với chi phí thuốc tập hợp thay đổi từ 1500g/t đến 2100g/t. Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 3. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của chi phí thuốc tập hợp đến kết quả tuyển cho ở Hình 4.

Bảng 3. Kết quả thí nghiệm tuyển nổi mẫu tro bay với chi phí thuốc tập hợp khác nhau

Chi phí thuốc, g/t	Sản phẩm	Thu hoạch, %	Độ tro, %	Thực thu phân cháy, %
1500	Than sạch	39,68	33,13	91,28
	Đá thải	60,32	95,79	8,72
	Mẫu dầu	100	70,93	100
1700	Than sạch	40,67	34	92,3
	Đá thải	59,33	96,23	7,7
	Mẫu dầu	100	70,92	100
1900	Than sạch	42,08	36,95	91,24
	Đá thải	57,92	95,62	8,76
	Mẫu dầu	100	70,93	100
2100	Than sạch	43,85	39,81	90,76
	Đá thải	56,15	95,21	9,24
	Mẫu dầu	100	70,92	100



Hình 4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của chi phí thuốc tập hợp đến kết quả tuyển nổi mẫu tro bay

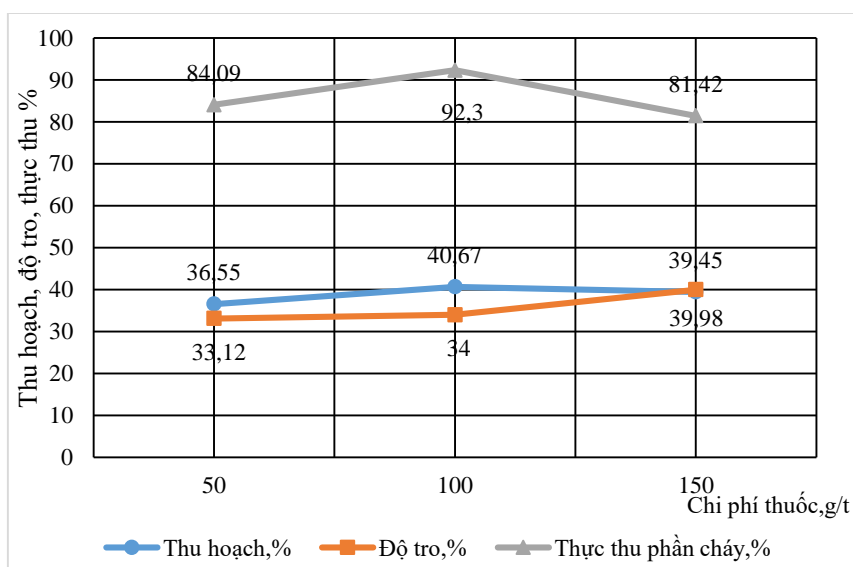
Từ kết quả thí nghiệm cho thấy với chi phí thuốc tập hợp tối ưu là 1700g/t cho kết quả tuyển tốt, sản phẩm than sạch thu được có thu hoạch 40,67%, độ tro 34%, thực thu phần cháy 92,3%. Sản phẩm đá thải có độ tro 96,23%.

3.3. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của chi phí thuốc tạo bọt

Tiến hành thí nghiệm tuyển nổi mẫu tro bay với chi phí thuốc tạo bọt thay đổi từ 50g/t đến 150g/t. Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của chi phí thuốc tập hợp đến kết quả tuyển cho ở Hình 5.

Bảng 4. Kết quả thí nghiệm tuyển nổi mẫu tro bay với chi phí thuốc tạo bọt khác nhau

Chi phí thuốc,g/t	Sản phẩm	Thu hoạch,%	Độ tro,%	Thực thu phần cháy,%
50	Than sạch	36,55	33,12	84,09
	Đá thải	63,45	92,69	15,91
	Tổng	100	70,92	100
100	Than sạch	40,67	34	92,3
	Đá thải	59,33	96,23	7,7
	Tổng	100	70,92	100
150	Than sạch	39,45	39,98	81,42
	Đá thải	60,55	91,07	18,58
	Tổng	100	70,91	100



Hình 5. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của chi phí thuốc tạo bọt đến kết quả tuyển nổi mẫu tro bay

Từ kết quả thí nghiệm cho thấy với chi phí thuốc tạo bọt tối ưu là 100g/t cho kết quả tuyển tốt, sản phẩm than sạch thu được có thu hoạch 40,67%, độ tro 34%, thực thu phần cháy 92,3%. Sản phẩm đá thải có độ tro 96,23%.

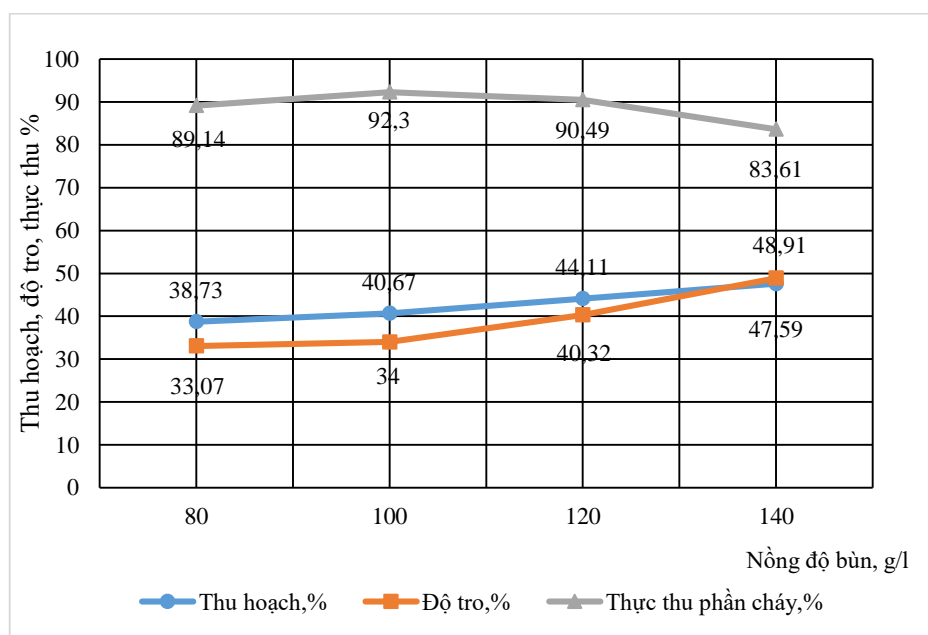
3.3. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ bùn

Tiến hành thí nghiệm tuyển nổi mẫu tro bay với chi phí thuốc tập hợp cố định là 1700g/t, chi phí thuốc tạo bọt 100g/t, thay đổi nồng

độ bùn từ 80 đến 140g/l. Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 5. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ bùn đến kết quả tuyển than cho ở Hình 6.

Bảng 5. Kết quả thí nghiệm tuyển nổi mẫu tro bay với nồng độ bùn khác nhau

Nồng độ bùn, g/l	Sản phẩm	Thu hoạch,%	Độ tro,%	Thực thu phần cháy,%
80	Than sạch	38,73	33,07	89,14
	Đá thải	61,27	94,84	10,86
	Tổng	100	70,92	100
100	Than sạch	40,67	34	92,3
	Đá thải	59,33	96,23	7,7
	Tổng	100	70,92	100
120	Than sạch	44,11	40,32	90,49
	Đá thải	55,89	95,06	9,51
	Tổng	100	70,91	100
140	Than sạch	47,59	48,91	83,61
	Đá thải	52,41	90,91	16,39
	Tổng	100	70,92	100



Hình 6. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ bùn đến kết quả tuyển nổi mẫu tro bay

Từ kết quả thí nghiệm cho thấy khi tăng nồng độ bùn từ 80g/l lên 100g/l thu hoạch than sạch tăng lên từ 38,73% lên 40,67%, độ tro than sạch tăng từ 33,07% lên 34%, độ tro đá thải tăng từ 94,84% lên 96,23%, thực thu phần cháy trong than sạch tăng từ 89,14% lên 92,3% cho kết quả tuyển tốt. Khi tăng tiếp nồng độ bùn từ 100g/l lên 120g/l và 140g/l thu hoạch và thực thu than sạch tăng không đáng kể, độ tro than sạch đều >40%. Chọn chỉ phí nồng độ bùn tối ưu là 100g/l.

4. Kết luận

- Mẫu tro bay của phân xưởng nhiệt điện tại Công ty Nhôm Đắk Nông có độ hạt rất mịn, chiếm khoảng 85% cấp -0,074mm thích hợp cho quá trình tuyển nổi. Để tuyển nổi nhằm thu hồi than sạch chất lượng cao cần lựa chọn sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp là dầu mazut với dầu diezen theo tỷ lệ 1:1.

- Khi tuyển nổi mẫu quặng tro bay bằng máy tuyển nổi ngăn máy cơ giới phòng thí nghiệm có dung tích là 1/ đã xác định được loại thuốc tuyển và chế độ tuyển tối ưu với chi phí thuốc tập hợp (dầu mazut + dầu

diezen) 1700g/t, nồng độ bùn là 100g/l, chi phí thuốc tạo bọt (dầu thông) là 100g/t. Kết quả thu được sản phẩm than sạch có độ tro dưới 35%, thực thu phần cháy khoảng 92%, sản phẩm đá thải độ tro cao trên 96%.

- Cần tiếp tục nghiên cứu ở quy mô lớn hơn để đánh giá hiệu quả kinh tế - kỹ thuật và tác động môi trường của phương án lựa chọn đề kiến nghị áp dụng vào sản xuất, góp phần giảm chi phí mua than do tận thu được nguồn than sạch tuần hoàn làm nhiên liệu, sử dụng đuôi thải sau tuyển làm vật liệu xây dựng, tận thu tài nguyên, giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Tài liệu tham khảo

Phạm Văn Luận, 2018. *Nghiên cứu chế tạo thuốc tuyển từ dầu thải để tuyển nổi bùn than chất lượng xấu*. Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu khoa học công nghệ cấp Bộ.

Nguyễn Hoàng Sơn, 2012. *Kỹ thuật mới trong tuyển nổi*. Trường Đại học Mở - Địa chất.

Amanda Walker & Thomas D. Wheelock, 2006. *Separation of Carbon from Fly Ash Using Froth Flotation*. Coal Preparation, 26:4, 235-250.

J. Drzymala, J. T. Gorke, and T. D. Wheelock, 2005. *A Flotation Collector for the Separation of Unburned Carbon from Fly Ash*. Coal Preparation, Vol. 25, pp.67-80.

Hangwei Lin, Koji Takasu, Hidehiro Koyamada and Hiroki Suyama, 2021. *Development of Flotation Device for Removing Unburnt Carbon in Fly Ash for Use in Hardened Cementitious Materials*

Yang, L.; Li, D.; Zhang, L.; Yan, X.; Ran, J.; Wang, Y.; Zhang, H, 2020. *On the utilization of waste fried oil as flotation collector to remove carbon from coal fly ash*. Waste Manag, 113, 62–69

<https://baoxaydung.com.vn/bai-2-nhu-cau-tro-xi-nha-may-nhiet-dien-de-su-dung-lam-vat-lieu-xay-dung-ngay-cang-tang-379436.html>

<https://cafeland.vn/tin-tuc/tro-bay-la-gi-ung-dung-cua-tro-bay-trong-san-xuat-be-tong-115818.html>

<https://nld.com.vn/thoi-su/hon-11000m3-tro-bay-xi-day-moi-thang-tu-alumin-nhan-co-ve-dau-20190821101716326.htm>

<https://moit.gov.vn/bao-ve-moi-truong/giai-phap-xu-ly-tro-xi-than-tu-nha-may-nhiet-dien-vinh-tan2.html>

ABSTRACT

Research on clean coal recovery technology from fly ash of Thermal power plant at Dak Nong Aluminum Company

Pham Thi Nhung^{1,3}, Tran Van Duoc^{1,3}, Nhu Thi Kim Dung^{1,3}, Vu Thi Chinh^{1,3}

Phan Chi Khanh², Luu Cong Hau²

¹Hanoi University of Mining and Geology

²Dak Nong Aluminium Company – Vinacomin

³Research Group Advanced Technologies in Mineral Processing and Recycling (MinPro)

During the process of burning coal in thermal power plants, a large amount of fine dust called fly ash is always generated. Fly ash discharged from the factory and piled up in warehouses will waste factory space and cause environmental pollution. Research into fly ash collection to recover clean coal for reuse and use the remainder as construction materials will contribute to minimizing pollution in each field, reducing production costs and taking advantage of mineral resources. The report presents the results of research on flotation experiments to recover clean coal from fly ash of the thermal power plant at Dak Nong Aluminum Company. The research results have identified the optimal processing technology regimes and the efficiency of clean coal recovery. When flotation of the initial fly ash sample with an ash level of 70.92%, in the optimal mode, a clean coal product with an ash level of less than 35% was obtained, the actual combustion fraction reached about 92% and tailing product with an ash level of over 95%.

Keywords: Fly ash; flotation; clean coal

Nghiên cứu xác định chế độ thuốc tuyển hợp lý để tuyển quặng kẽm oxit mỏ Chợ Điền - Bắc Kạn

Đỗ Thị Như Quỳnh^{2,3}; Phạm Văn Luận^{1,4*}; Lê Việt Hà^{1,4};

¹Trường Đại học Mỏ - Địa chất

²Công ty Cổ phần Tư vấn Công nghệ và Thiết bị Mỏ - Luyện kim

³Nghiên cứu sinh Trường Đại học Mỏ - Địa chất

⁴Nhóm nghiên cứu Công nghệ tiên tiến trong Chế biến khoáng sản và Tái chế (MinPro)

TÓM TẮT

Quặng kẽm oxit Chợ Điền có đặc điểm là phong hóa mạnh; hàm lượng kẽm từ 6 - 10%; kẽm tồn tại trong các khoáng hemimorphit (halamin), smithsonit và chalcophanite; đất đá chủ yếu là gorit, sét và thạch anh. Nhưng đến nay chưa có nghiên cứu khả thi nào để đưa loại quặng này vào thực tế sản xuất. Báo cáo này, trình bày ảnh hưởng của các loại thuốc tuyển (thuốc tập hợp; đè chìm; phân tán...) đến quá trình tuyển quặng kẽm oxit. Từ đó, xây dựng chế độ thuốc tuyển phù hợp để tuyển nổi quặng kẽm oxit mỏ Chợ Điền. Sau khi tuyển ở chế độ thuốc tuyển đề xuất thu được quặng tinh kẽm có hàm lượng 20 - 25% với thực thu từ 55-60%. Các kết quả tuyển sơ bộ trên đã mở ra triển vọng phát triển công nghệ tuyển quặng oxit kẽm có tính khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật cho mỏ Chợ Điền.

Từ khóa: quặng kẽm oxit, tuyển nổi, thuốc tuyển nổi

1. Giới thiệu

Kẽm là một trong những kim loại có giá trị kinh tế cao được sử dụng phổ biến sau sắt, nhôm, đồng và được ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp. Kẽm kim loại chủ yếu sử dụng để sản xuất hợp kim, mạ kẽm, pin và là chất phụ gia quan trọng trong công nghiệp sản xuất cao su và sơn. Đặc biệt, nhu cầu kẽm kim loại cho các ngành công nghiệp năng lượng tái tạo và mặt trời sẽ tăng mạnh trong những năm tiếp theo (ILZSG, 2020). Cũng theo ILZSG, nhu cầu kẽm tinh chế toàn cầu dự báo sẽ giảm xuống còn 13,79 triệu tấn vào năm 2022, nhưng sẽ tăng lên 13,99 triệu tấn vào năm 2023. Đồng thời, lượng kim loại kẽm thiếu hụt trong năm 2022 và 2023 lần lượt là 297.000 tấn và 150.000 tấn. Tại Việt Nam, nhu cầu kẽm kim loại trong giai đoạn 2020 - 2025 vào khoảng 160.000 đến 200.000 tấn/năm. Tuy nhiên, các nhà máy luyện kẽm trong nước chỉ đáp ứng được khoảng 12.000 tấn/năm (vinacomin - minerals holding corporation, 2015). Sản lượng kẽm thỏi (99,95% Zn) của nhà máy điện phân kẽm Thái Nguyên trong những năm gần đây chỉ đạt dưới 12.000 tấn/năm, thấp hơn so với thiết kế 15.000 tấn/năm. Do nhà máy không đủ nguyên liệu để sản xuất, vì quặng sunfua nguyên khai ngày càng nghèo đi và việc khai thác đã đến giai đoạn cuối nên sản lượng quặng tinh kẽm sunfua cấp cho nhà máy điện phân ngày càng giảm. Đồng thời, quặng kẽm oxit nguyên khai giàu với hàm lượng trên 15 % Zn cũng đã được các nhà máy sử dụng gần hết. Nếu không có các biện pháp sử dụng quặng kẽm oxit nghèo thì nguồn nguyên liệu trong nước cung cấp cho nhà máy điện phân kẽm Thái Nguyên, Việt Nam sẽ thiếu hụt trầm trọng trong những năm tới. Trong khi đó trữ lượng kim loại kẽm trong quặng oxit tại Việt Nam vào khoảng 226.618 tấn (1997/QĐ-TTg, 2015). Loại quặng oxit hàm lượng 5 – 10% Zn tập trung chủ yếu tại Chợ Điền, Bắc Kạn với trữ lượng khoảng 873.220 tấn (Trần Thị Hiền, 2007). Nhưng đến nay vẫn chưa được tuyển để tận thu kẽm. Vì vậy, Việt Nam cần sớm đưa ra phương án công nghệ tuyển có tính khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật để thu hồi loại quặng này cung cấp cho các nhà máy chế biến bột oxit kẽm và điện phân.

Tuyển nổi là phương pháp phổ biến nhất để làm giàu quặng kẽm oxit. Việc lựa chọn chế độ thuốc tuyển và loại thuốc tuyển trong quá trình tuyển nổi quặng kẽm oxit phụ thuộc vào khoáng vật oxit kẽm chính cần thu hồi và các khoáng vật đất đá đi kèm. Hiện nay, nhiều nghiên cứu sử dụng những phương án sau để tuyển nổi quặng kẽm oxit.

- Sulfid hóa bằng Na_2S rồi tuyển nổi bằng thuốc tập hợp cation (như amin); (Majid Ejtemaei, et al, 2014; Behrouz Khaleghi et al, 2016; A. Mehdi et al, 2012);

- Sulfid hóa bằng Na_2S và kích động bằng ion kim loại (như Cu^{++}) rồi tuyển nổi bằng thuốc tập hợp

* Tác giả liên hệ

Email: phamvanluan@humg.edu.vn

- Tuyển nổi bằng thuốc tập hợp axit béo; (Majid Ejtemaei, et al, 2014; S.H. Hosseini and E. Forssberg, 2006)
- Tuyển nổi bằng hỗn hợp thuốc tập hợp anion/cation (như xanthat với amin); (Majid Ejtemaei, et al, 2014; Sajjad Aghazadeh et al, 2016; Hosseini SH, Forssberg E, 2007)
- Tuyển nổi bằng thuốc tập hợp mercaptans hoặc chelat. (Majid Ejtemaei, et al, 2014; S. H. Hosseini, E. Forssberg, 2006; 2008; A.M. Marabini et al, 2007)

2. Mẫu và phương pháp nghiên cứu

2.1.1. Thành phần đô hạt

Bảng 1. Kết quả phân tích rây mẫu nghiên cứu

Từ kết quả phân tích rây nhận thấy: Kẽm tập trung chủ yếu ở cấp hạt + 0,2 mm với thu hoạch, hàm lượng và thực thu kẽm lần lượt là: 67,78%; 9,34 % Zn và 81,42%. Mẫu nghiên cứu chứa 21,51% cấp hạt -0,02mm với thực thu kẽm 10,54% và hàm lượng kẽm 3,81%, thấp nhất trong các cấp hạt.

2.1.2. Thành phần khoáng vật

Kết quả phân tích thành phần khoáng vật cho thấy: Khoáng vật chứa kẽm trong mẫu nghiên cứu bao gồm hemimorphit, chalcophanit và smithsonit. Các khoáng vật tạp chủ yếu là gortit, manhetit, sét và thạch anh. Khoáng vật sét chủ yếu tập trung ở cấp hạt 0,02 – 0,1 và 0,02mm. Oxit sắt ngâm nước phân bố khá đồng đều theo các cấp hạt.

Có thể nhận thấy quặng kẽm oxit của mỏ Chợ Điền thuộc loại khó tuyển nổi vì: thành phần phức tạp; chứa nhiều slam và không thể thu hồi đồng thời hemimorphit (calamin), smithsonit và chalcophanit vào quặng tinh ở cùng một chế độ tuyển.

Bảng 2. Thành phần khoáng vật của mẫu nghiên cứu

Cấp hạt, mm	Thành phần khoáng vật và khoảng hàm lượng (~%)								
	Hemi-morphit	Chalcophanit	Smithsonit	Macphersonit	Thạch anh	Gotit	Hematit	Illit	K.vật khác
+ 6	6 - 8	10-12	27-29	3 - 5	2 - 4	20-22	7 - 9	7 - 9	5% Ca; Do
3 - 6	10-12	12-14	21-23	3 - 5	4 - 6	20-22	10-12	7 - 9	-
1 - 3	13-15	9 - 11	11-13	3 - 5	6 - 8	23-25	14-16	8 - 10	-
0,2 - 1	16-18	5 - 7	14-16	3 - 5	11-13	20-22	7 - 9	11-13	Ca
0,1 - 0,2	11-13	5 - 7	6 - 8	4 - 6	18-20	17-19	6 - 8	16-18	4% Do
0,02 - 0,1	3 - 5	2 - 4	≤ 1	3 - 5	11-13	11-13	4 - 6	47-49	7% Clorit
- 0,02	≤ 1	-	≤ 1	6 - 8	8 - 10	19-21	9 - 11	30-32	8% Clorit; %Kin; 3% Fels

Ghi chú: - Ca: Canxit; Do: Dolomit; Kin: Kintoreit; Fels: Felspat.

2.2. Thuốc và máy tuyển sử dụng trong nghiên cứu

2.2.1. Thuốc tuyển

Các loại thuốc tuyển dùng trong nghiên cứu cho ở Bảng 3.

Bảng 3. Các loại thuốc dùng trong nghiên cứu

TT	Hoá chất	Công dụng	TT	Hoá chất	Công dụng
1	Armac C	Tập hợp	7	Na_2S	Sunfua hoá
2	Armac T	Tập hợp	8	Na_2SiO_3	Đề chìm
3	PAX	Tập hợp	9	Dextrin	Đề chìm
4	Axit oleic	Tập hợp	10	Sep-X	Phân tán
5	Axit hydroxamic	Tập hợp	11	Tan-XS	Đề chìm
6	Dầu hoả	Tập hợp	12	Na_2CO_3	Điều chỉnh MT

2.2.2. Thiết bị thí nghiệm

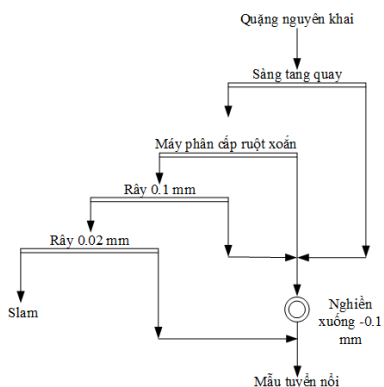
Do mẫu nghiên cứu chứa nhiều mùn sét, nên quặng trước khi tuyển được đưa qua hệ thống đánh toi khử mùn sét, bao gồm: sàng tang quay kích thước 500 x 1000 mm và máy phân cấp ruột xoắn đơn kích thước 200 x 1000 mm (Hình 1a). Quặng sau khi đánh toi và khử mùn sét được nghiền đến 100% cấp hạt -0,1 mm để cấp cho máy tuyển nổi cơ có dung tích 3l, 1l (Hình 1b).



Hình 1. Ảnh các thiết bị nghiên cứu

2.2.3. Chuẩn bị mẫu cho thí nghiệm tuyển nổi

Sơ đồ chuẩn bị mẫu cho quá trình tuyển nổi cho ở Hình 2. Sau khi khử mùn sét thu được quặng cấp cho quá trình tuyển nổi với các chỉ tiêu như trong Bảng 3.



Hình 2. Sơ đồ chuẩn bị mẫu cho quá trình tuyển nổi

Bảng 3. Chỉ tiêu quặng cấp cho thí nghiệm tuyển nổi

Cấp hạt, mm	Thu hoạch, %	Hàm lượng, Zn %	Thực thu, Zn %
+ 0,02	80,58	8,86	91,88
Slam	19,42	3,25	8,12
Cộng	100	7,77	100

Như vậy, sau khi khử mùn sét quặng cấp cho quá trình tuyển nổi có thực thu kẽm là 91,88% với hàm lượng kẽm đạt 8,86 %.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Kết quả thí nghiệm điều kiện

Mục đích của các thí nghiệm điều kiện là xác định chế độ công nghệ tuyển tối ưu như: nồng độ pha rắn, loại thuốc tập hợp, chi phí các loại thuốc tuyển... để làm cơ sở cho thí nghiệm tuyển nổi vòng hồ và vòng kín. Trong quá trình nghiên cứu đã sử dụng Armac C (Cocoamine axetat), Armac T (Tallowalkylamine

axetat), PAX (Potassium Amyl Xanthate) axit oleic, axit hydroxamic và dầu hoả để làm thuốc tập hợp. Tuy nhiên, quặng kẽm oxit mỏ Chợ Điền đều nổi không tốt với thuốc tập hợp amine, xanthate, axit béo, hỗn hợp amine với xanthate như nhiều nghiên cứu đã đề xuất ở trên. Quặng có kết quả tuyển nổi tốt khi sử dụng hỗn hợp của 80% axit oleic và 20% axit hydroxamic làm thuốc tập hợp chính và dầu hoả làm thuốc tập hợp thứ cấp. Do vậy, trong báo cáo này chúng tôi tập trung vào trình bày kết quả nghiên cứu tuyển quặng kẽm oxit bằng hỗn hợp thuốc tập hợp axit béo (80 % axit oleic và 20% axit hydroxamic) có bổ sung thêm dầu hoả trong quá trình tuyển. Các thí nghiệm điều kiện được tiến hành tuyển một lần trên máy tuyển nổi 3 l để xác định các chế độ công nghệ tuyển tối ưu. Chế độ công nghệ và kết quả tuyển ở chế độ tối ưu cho ở Bảng 4 và 5.

Bảng 4. Chế độ công nghệ tối ưu khi thí nghiệm điều kiện

Chế độ tuyển, đơn vị	Giá trị
Nồng độ pha rắn, g/l	250
pH (xô đa)	9 - 9,5
Thuỷ tinh lỏng, g/t	500
Sep-X, g/t	1000
Tan-XS, g/t	1000
Thuốc tập hợp, g/t	800
Dầu hoả, g/t	200

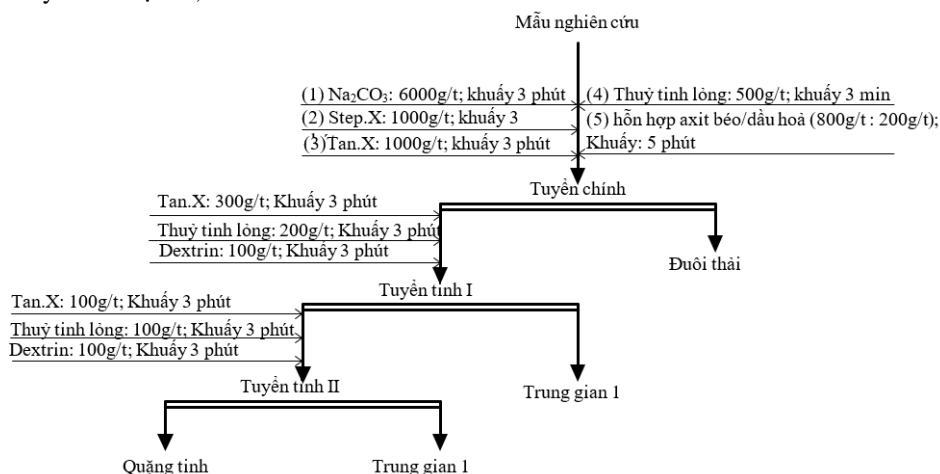
Trong quá trình tuyển nổi quặng kẽm oxit nhiều tác giả đã khuyến nghị dùng sodium hexametaphosphate để phân tán bùn quặng (Majid Ejtemaei, et al, 2014; A.H. Navidi Kashani and F. Rashchi, 2008; C.A. Pereira and A.E.C. Peres, 2005; A.E.C. Peres et al; 1994). Tuy nhiên, đối với quặng kẽm oxit mỏ Chợ Điền khi dùng Sep-X để phân tán bùn quặng có hiệu quả tốt hơn (Sep-X là hỗn hợp polyme tự nhiên với 50 % tanin). Trong mẫu quặng nghiên cứu chứa nhiều oxit sắt, dễ chìm các oxit sắt thường dùng các loại hồ tinh bột. Nhưng trong nghiên cứu này, chúng tôi nhận thấy Tan-XS (bột Bisufite chiết xuất từ cây keo Úc) với thành phần chính là tanin cho hiệu quả dễ chìm các oxit sắt tốt hơn. Hai hoá chất Sep-X và TAN - XS được cung cấp bởi Công ty Bondtite.

Bảng 5. Kết quả thí nghiệm điều kiện ở chế độ tối ưu

Tên sản phẩm	Thu hoạch, %	Hàm lượng, Zn %	Thực thu, Zn %
Quặng tinh	46,58	16,44	86,43
Quặng đuôi	53,42	2,25	13,57
Cộng	100	8,86	100

3.2. Kết quả thí nghiệm tuyển nổi vòng hở

Mục đích của nghiên cứu tuyển nổi vòng hở là xác định số lượng khâu tuyển tinh và tuyển vết. Nhằm thu được quặng tinh cuối cùng có hàm lượng đạt yêu cầu và giảm mất mát khoáng vật có ích vào quặng đuôi. Trong quá trình nghiên cứu nhận thấy: đuôi thải của khâu tuyển chính có hàm lượng kẽm thấp hơn trong slam nên không cần thiết phải sử dụng khâu tuyển vết. Để đảm bảo thu được quặng tinh có hàm lượng kẽm trên 23%, cần thiết phải sử dụng 02 khâu tuyển tinh. Đồng thời, phải bổ sung thêm dextrin và các thuốc dễ chìm khác vào các khâu tuyển tinh mới thu được quặng tinh đạt chất lượng yêu cầu. Sơ đồ và chế độ thuốc tuyển nổi vòng hở cho ở Hình 3 và kết quả tuyển nổi vòng hở cho ở Bảng 6. Từ kết quả ở Bảng 6 nhận thấy: sau 02 khâu tuyển tinh đã thu được quặng tinh có hàm lượng 26,31%Zn với mức thực thu kẽm trong khâu tuyển nổi đạt 63,01%.



Hình 3. Sơ đồ tuyển nổi vòng hở

Bảng 6. Kết quả tuyển nổi vòng hở

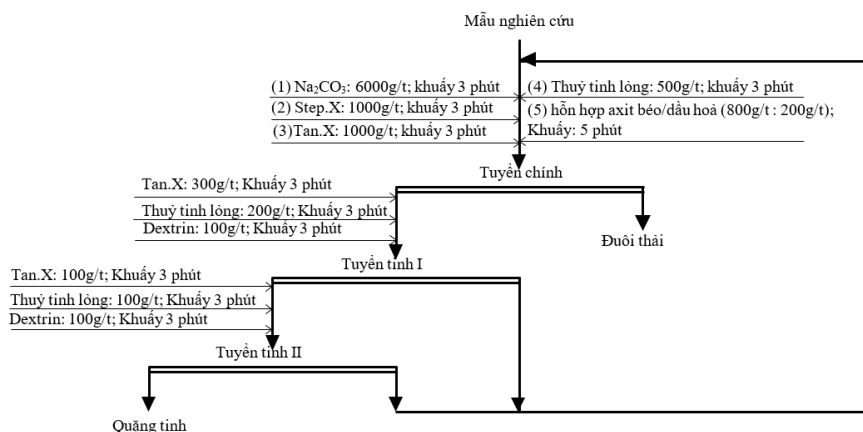
Tên sản phẩm	Thu hoạch, %	Hàm lượng Zn, %	Thực thu Zn, %
Quặng tinh	21,22	26,31	63,01
Trung gian 1	16,55	7,77	14,51
Trung gian 2	8,38	11,37	10,75
Quặng đuôi	53,85	1,93	11,73
Cộng	100	8,86	100

3.3. Kết quả thí nghiệm tuyển nổi vòng kín

Mục đích của thí nghiệm tuyển nổi vòng kín là xác định điểm quay vòng của sản phẩm trung gian. Trong quá trình thí nghiệm vòng hở nhận thấy các sản phẩm trung gian có hàm lượng kẽm xấp xỉ quặng vào khâu tuyển chính. Vì vậy, chọn phương án cho tất cả các sản phẩm trung gian của khâu tuyển tinh trở lại khâu tuyển chính. Sơ đồ và chế độ thuốc tuyển ở vòng kín thể hiện trên Hình 4. Kết quả tuyển nổi vòng kín, thành phần khoáng vật của quặng tinh và quặng đuôi cho ở Bảng 7 và 8.

Bảng 7. Kết quả tuyển nổi vòng kín

Tên sản phẩm	Hàm lượng, %	Theo quặng đưa tuyển nổi		Theo quặng nguyên khai	
		γ , %	ε , %	γ , %	ε , %
Quặng tinh	24,11	23,56	64,11	18,98	58,9
Đuôi thải	4,16	76,44	35,89	61,6	32,98
Cộng	8,86	100	100	80,58	91,88



Hình 4. Sơ đồ tuyển nổi vòng kín

Bảng 8. Kết quả phân tích X-ray quặng tinh và quặng đuôi

Khoáng vật	Khoảng hàm lượng, %	
	Quặng tinh	Quặng đuôi
Hemimorphit – $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18 – 20	5 – 7
Smithsonit – ZnCO_3	38 – 40	12 – 16
Chalcophanit – $\text{ZnMn}_3\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_3$	2 – 4	9 – 11
Macphersonit – $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	3 – 5	3 – 5
Thạch anh – SiO_2	2 – 4	6 – 8
Gotit – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8 – 10	22 – 24
Hêmatit – Fe_3O_3	2 – 4	8 – 10
Canxit - CaCO_3	1	1
Dolomit - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1	1
Illit – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5 – 7	11 – 13

Từ kết quả nghiên cứu tuyển nổi vòng kín nhận thấy:

- Sau 01 khâu tuyển chính và 02 khâu tuyển vét đã thu được quặng tinh kẽm có hàm lượng 24,11 % Zn với mức thực thu kẽm vào quặng tinh so với quặng nguyên khai là 58,9 %;

- Quặng đuôi có hàm lượng 4,16 %Zn với thực thu kẽm so với quặng nguyên khai là 32,98 %. Hàm lượng và thực thu kẽm trong đuôi thải còn khá cao. Tuy nhiên, khoáng vật chứa kẽm còn lại trong đuôi thải chủ yếu là chalcophanit, khoáng vật này hầu như không nổi ở chế độ tuyển nổi hemimorphite và smithsonite;

- Ở chế độ thuốc tuyển như trên đã thu hồi được chủ yếu hemimorphite và smithsonite vào quặng tinh, đồng thời loại bỏ được các khoáng vật tạp vào quặng đuôi, tuy nhiên, hàm lượng khoáng vật gotit và thạch anh trong quặng tinh vẫn còn khá cao, cũng như chưa thu hồi triệt để được hemimorphite và smithsonite vào quặng tinh; vấn đề này có thể do các khoáng vật trên chưa được giải phóng hoàn toàn trong quá trình nghiền, chúng vẫn còn ở dạng liên tinh nên làm giảm hiệu quả tuyển nổi.

4. Kết luận

Mẫu quặng nghiên cứu thuộc loại khó tuyển nổi do có thành phần khoáng vật phức tạp, xâm nhiễm mịn và chứa nhiều mùn sét. Khoáng vật tạp chủ yếu là gotit và illit là hai khoáng vật khó đề chìm và phân tán trong quá trình tuyển nổi. Kẽm tập trung chủ yếu ở 3 khoáng vật hemimorphit (calamin), smithsonit và chalcophanit. Nhưng rất khó để thu hồi cả ba khoáng vật này ở cùng một chế độ tuyển vào quặng tinh và đến nay trên thế giới vẫn chưa thấy có báo cáo nào trình bày về tuyển nổi khoáng vật chalcophanit.

Sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp (80% axit oleic và 20% axit hydroxamic) kết hợp với dầu hoả có thể thu hồi đồng thời cả hai khoáng vật hemimorphit, smithsonit vào quặng tinh. Tan - XS đã thể hiện được vai trò đề chìm trong quá trình tuyển, đặc biệt là với gotit.

Chế độ thuốc tuyển nghiên cứu ở trên đã thể hiện được sự phân tách giữa các khoáng vật chứa kẽm (hemimorphit và smithsonit) với các khoáng vật tạp (gotit; thạch anh và illit...). Tuy nhiên, không thu hồi được khoáng vật Chalcophanit vào quặng tinh và đề chìm triệt để được các khoáng vật tạp.

Ở chế độ thuốc tuyển trên vẫn chưa thu hồi triệt để khoáng vật chứa kẽm vào quặng tinh, trong quặng tinh vẫn lẫn nhiều khoáng vật tạp, nên hàm lượng và thực thu kẽm trong quặng tinh mới chỉ đạt lần lượt là: 24,11% Zn và 58,9%. Điều này có thể là do các khoáng vật có ích và tạp vẫn chưa được giải phóng hoàn toàn trong quá trình nghiền.

Kết quả nghiên cứu bước đầu tuy chưa thật sự hiệu quả các chỉ tiêu công nghệ tuyển còn thấp; chi phí thuốc tuyển cao và sử dụng nhiều loại thuốc tuyển. Nhưng đây là nghiên cứu mang tính định hướng, đánh giá khả năng tuyển nổi quặng kẽm oxit nghèo mỏ Chợ Điền. Nếu xét trên khía cạnh này thì nghiên cứu đã mở ra khả năng áp dụng phương pháp tuyển nổi vào thực tế tuyển quặng kẽm oxit mỏ Chợ Điền.

Để sớm có thể đưa quặng kẽm oxit mỏ Chợ Điền vào thực tế sản xuất cần có các nghiên cứu bổ sung như: giảm độ mịn nghiền; giảm chi phí và các loại thuốc tuyển và tuyển nổi bằng các máy tuyển có khả năng tuyển cấp hạt mịn và siêu mịn ... nhằm tăng hiệu quả tuyển và giảm chi phí sản xuất.

Tài liệu tham khảo

Quyết định số 1997/QĐ-TTg của Thủ tướng Chính phủ: *Phê duyệt Quy hoạch thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng quặng chì kẽm đến năm 2020, có xét đến năm 2030*; 2015

Trần Thị Hiền, 2007, *Nguyên cứu công nghệ tuyển quặng ôxit kẽm (dưới 10 phần trăm) mỏ Chợ Điền phục vụ yêu cầu sản xuất bột kẽm*, Đề tài Bộ Công thương

Vinacomin – minerals holding corporation, 2015

International Lead and Zinc study group, 2020, *the world zinc factbook 2020*

A.H. Navidi Kashani, F. Rashchi, *Separation of oxidized zinc minerals from tailings: Influence of flotation reagents*, Minerals Engineering Volume 21, Issues 12-14, November 2008, Pages 967-972
A.E.C. Peres, A.A.M. Borges, R. Galery, *The effect of the dispersion degree on the floatability of an oxidized zinc ore*, Minerals Engineering Volume 7, Issue 11, November 1994, Pages 1435-1439

A.M. Marabini, M. Ciriachi, P. Plescia, M. Barbaro, *Chelating reagents for flotation*. Minerals Engineering Volume 20, Issue 10, August 2007, Pages 1014-1025

A. Mehdilo, H. Zarei, M. Irannajad, H. Arjmandfar, *Flotation of zinc oxide ores by cationic and mixed collectors*, Minerals Engineering Volumes 36-38, October 2012, Pages 331-334

C.A. Pereira, A.E.C. Peres, *Reagents in calamine zinc ores flotation*, Minerals Engineering Volume 18, Issue 2, February 2005, Pages 275-277

Behrouz Khaleghi, Mohammad Noaparast, Seid Ziaedin Shafaei, Saeid Bayat, *Flotation Study of Oxide Zinc Ore using Cationic-Anionic Mixed Collectors*, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2016, Vol. 57, No. 7, pp. 647-658.

Hosseini SH, Forssberg E; *Adsorption studies of smithsonite flotation using dodecylamine and oleic acid*. Minerals & Metallurgical processing, SME, Vol. 23. No. 2, 2006.

Hosseini SH, Forssberg E. *Physicochemical studies of smithsonite flotation using mixed anionic/cationic collector*. Minerals Engineering Volume 20, Issue 6, May 2007, Pages 621-624

Hosseini SH, Forssberg E . *Smithsonite flotation using potassium amyl xanthate and hexylmercaptan*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C. Volume 115, 2006 - Issue 2

Hosseini SH, Forssberg E. *Selective flotation of angooran oxidised zinc ore using mercaptans*.

11th International Mineral Processing Symposia (IMPS-2008).

Mahdi Gharabaghi, Mehdi Irannajad, *A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method*, Advances in Colloid and Interface Science, Volume 206, April 2014, Pages 68-78;

S.R. Rao, J.A. Finch, *Base metal oxide flotation using long chain xanthates*, International Journal of Mineral Processing Volume 69, Issues 1-4, March 2003, Pages 251-258

ABSTRACT

Flotation reagent selection and suitable dosages for zinc oxide ores of the Cho Dien mine, Bac Kan province, Vietnam

Do Thi Nhu Quynh^{2,3}, Pham Van Luan^{1,4*}, Le Viet Ha^{1,4},

¹Hanoi University of mining and geology

²GAVAQ Solutions, Hanoi, Vietnam

³PhD student of Hanoi University of mining and geology

⁴Research Group Advanced Technologies in Mineral Processing and Recycling (MinPro)

Zinc ores of the Cho Dien mine consist of both sulfide and oxide ores. However, current mining of sulfide ores of the mine has reached the final stage, therefore, the research on selection of appropriate flotation reagents and suitable dosages for their processing is the foremost task of the mine. The Cho Dien zinc oxide ores are characterized by strong weathering: Their zinc contents vary of 6 - 10%; Zinc mainly exists in form of Hemimorphite (Calamine), Smithsonite and chalcophanite; Main gangue minerals are goethite, clays and silicates. This article presents the study results on effects of major factors on Cho Dien zinc oxide ore flotation including: type of collectors (amines, xantates, fatty acids); Type of depressants and dispersants (polycarboxylic, sodium silicate tripolyphosphate, sodium hexametaphosphate, TAN – XS and SEP – X- %); and their dosages. The ore samples were washed to remove clays and by were ground to about 90% of -0.074mm passing size. Then the samples were undergone flotation with different flotation reagents and dosages. The study results show that flotation of the Cho Dien zinc oxide ore has best criteria when it is floated by a fatty acid. Zinc contents of the obtained concentrates reached 20-25% Zn with actual recoveries of about 55 - 60%.

Keywords: Zinc oxide ores, flotation, flotation reagents, Cho Dien Mine.

Tổng quan về các phương pháp thu hồi titan từ bùn đỏ của các nhà máy sản xuất nhôm

Phùng Tiến Thuật^{1,3,*}, Trần Trung Tới^{1,3},
Phạm Thị Loan², Vũ Văn Thảo², Nguyễn Văn Luân², Trần Trung Dũng²

¹Trường Đại học Mở - Địa chất

²Công ty Nhóm Đắc Nông – TKV

³Nhóm nghiên cứu Công nghệ tiên tiến trong Chế biến khoáng sản và Tái chế (MinPro)

TÓM TẮT

Trong quá trình sản xuất nhôm, tùy theo nguyên liệu đầu vào, ước tính để sản xuất 1 tấn nhôm sẽ thải ra từ 1 đến 1,5 tấn bùn đỏ. Ở Việt Nam, hiện tại có hai nhà máy sản xuất nhôm với tổng công suất khoảng 1,3 triệu tấn nhôm/năm, lượng bùn đỏ của hai nhà máy thải ra khoảng 1,2 triệu tấn/năm, trong đó có chứa các kim loại như Fe, Al, Ti,.... Hàm lượng titan tính theo oxit khoảng 3% đến 7% TiO_2 . Hàm lượng này cao hơn cả hàm lượng TiO_2 trong một số mỏ quặng titan. Do đó, đây có thể coi là một nguồn nguyên liệu rất có giá trị để thu hồi titan. Bài báo này sẽ trình bày một số đặc điểm của bùn đỏ và các phương pháp đang được nghiên cứu trên thế giới nhằm thu hồi titan từ bùn đỏ. Từ đó, định hướng cho các nghiên cứu xử lý một cách có hiệu quả đối với bùn đỏ của các nhà máy nhôm tại Việt Nam, góp phần tận thu khoáng sản, bảo vệ tài nguyên và môi trường.

Từ khóa: Tận thu bùn đỏ; xử lý bùn đỏ; tận thu titan; bùn thải nhôm

1. Đặt vấn đề

Titan là kim loại có giá trị sử dụng cao do có khả năng chống ăn mòn và tỷ lệ độ bền riêng theo trọng lượng cao. Hiện tại, titan đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau, bao gồm công nghiệp hàng không vũ trụ, công nghiệp đóng tàu và công nghiệp hóa chất (<https://vi.wikipedia.org/wiki/Titani>). Nguồn nguyên liệu để chế biến thu hồi titan được khai thác chủ yếu từ các mỏ quặng titan sa khoáng và quặng titan gốc. Tuy nhiên, gần đây các nghiên cứu cho thấy, trong bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm chứa một lượng titan đáng kể, và đây có thể coi là nguồn tài nguyên cho ngành công nghiệp chế biến titan (Li Wang và nnk, 2019; Matic và nnk, 2024; Nikhil Dhawan, 2021).

Bùn đỏ là chất thải rắn công nghiệp được sản xuất trong ngành công nghiệp alumina. Tùy theo nguyên liệu, ước tính khoảng 1,0–1,5 tấn bùn đỏ được tạo ra trong quá trình sản xuất 1 tấn nhôm (Li Wang và nnk, 2019; Shrey Agrawal, Nikhil Dhawan, 2021). Thành phần của bùn đỏ khá phức tạp, chủ yếu bao gồm Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Na_2O , TiO_2 và các oxit khác (Li Wang và nnk, 2019; Matic và nnk, 2024; Nikhil Dhawan, 2021). Hàm lượng TiO_2 trong bùn đỏ nhìn chung nằm trong khoảng từ 4% đến 12%, hàm lượng này thậm chí còn cao hơn ở các mỏ quặng titan.

Theo thống kê năm 2015, trữ lượng bùn đỏ trên thế giới đạt khoảng 4 tỷ tấn và lượng bùn đỏ dự kiến tăng khoảng 150 triệu tấn/năm (Li Wang và nnk, 2019; Matic và nnk, 2024). Tại Việt Nam, ngành công nghiệp bauxite-alumina mới chỉ phát triển khoảng 10 năm gần đây với 2 nhà máy chế biến nhôm, tổng sản lượng nhôm theo thiết kế đạt khoảng 1,3 triệu tấn/năm, lượng bùn đỏ thải ra khoảng 1,2 triệu tấn/năm (<https://www.statista.com/statistics>; Nguyễn Bá Phong, Phạm Thanh Hải, 2023). Sản lượng bùn đỏ sẽ tăng khi các nhà máy nhôm được xây dựng thêm hoặc mở rộng quy mô công suất. Điều này đang gây ra một áp lực lớn đối với việc lưu trữ và quản lý bùn đỏ.

Các phân tích ở trên cho thấy, vấn đề nghiên cứu thu hồi titan từ bùn đỏ không chỉ có ý nghĩa về mặt kinh tế đối với ngành công nghiệp titan mà còn góp phần tận thu khoáng sản từ bùn đỏ theo chủ trương thực hiện kinh tế tuần hoàn trong chế biến khoáng sản. Trong báo cáo này sẽ trình bày một số nghiên cứu trên thế giới hiện nay về bùn đỏ và phương án xử lý để thu hồi titan từ nguồn nguyên liệu này.

2. Đặc điểm thành phần của bùn đỏ

* Tác giả liên hệ

Email: phungtienthuat@humg.edu.vn

Bùn đỏ là vật liệu hạt cực mịn có kích thước hạt trung bình dưới 100 μm tùy thuộc vào kích thước hạt của nguyên liệu ban đầu (Zhaobo Liu và Hongxu Li, 2015). Thành phần và tính chất của bùn đỏ phụ thuộc vào nguồn quặng và quy trình sản xuất. Hàm lượng sắt trong bùn đỏ thay đổi trong khoảng 7–24%, SiO_2 trong khoảng 8–23%, Al_2O_3 khoảng 7–19%, khoảng dao động về thành phần của các nguyên tố vi lượng cũng lớn.

Trên thế giới hiện nay, có 3 quy trình để sản xuất nhôm gồm quy trình bayer; quy trình thiêu kết và quy trình kết hợp bayer với thiêu kết. Mỗi quy trình phù hợp với một đối tượng quặng nhất định. Cũng bởi vậy mà bùn đỏ sản xuất theo các quy trình khác nhau sẽ có thành phần và đặc điểm khác nhau. Bùn đỏ theo quy trình Bayer có hàm lượng Fe_2O_3 và Al_2O_3 cao hơn nhiều so với hai quy trình còn lại. Các đặc tính của bùn đỏ được tạo ra bằng quy trình kết hợp tương tự như các đặc tính được tạo ra bằng quy trình thiêu kết, đồng thời hàm lượng CaO và SiO_2 trong bùn đỏ cao hơn nhiều so với quy trình của Bayer. Sự khác nhau về thành phần của bùn đỏ cũng tùy thuộc vào thành phần của quặng ban đầu ở các khu vực khác nhau (Li Wang và nnk, 2019). Bảng 1 và Bảng 2 thống kê về thành phần hóa học chính của bùn đỏ theo từng quy trình và ở các khu vực khác nhau.

Bảng 1: Thành phần hóa học của bùn đỏ trong các quy trình chế biến nhôm khác nhau (Li Wang và nnk, 2019)

Thành phần hóa học	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O
Quy trình thiêu kết	38,09	9,18	6,66	18,1	6,72	4
Quy trình kết hợp	40,78	7,68	10,97	22,67	3,26	2,93
Quy trình Bayer	20,88	17,67	28,3	8,34	7,34	2,29

Bảng 2: Thành phần hóa học của bùn đỏ ở một số khu vực trên thế giới (Li Wang và nnk, 2019)

Khu vực	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂
Úc (Quy trình Bayer)	27,7	40,5	19,9	-	2	3,5
Ấn Độ (quy trình Bayer)	21,9	28,1	7,5	10,2	4,5	15,8
Sơn Đông, Trung Quốc (Quy trình thiêu kết)	8,32	5,7	32,5	41,62	2,33	-
Hà Nam, Trung Quốc (Quy trình thiêu kết)	25,48	11,77	20,58	13,97	6,55	4,14
Sơn Tây, Trung Quốc (Quy trình Bayer)	10,5	6,75	22,2	42,25	3	2,55

Các thống kê cho thấy, biên độ dao động về tỷ lệ các thành phần kim loại trong bùn đỏ là khá lớn, tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu và quy trình sản xuất. Đây cũng là khó khăn để nghiên cứu đưa ra một quy trình xử lý chung cho tất cả các loại bùn đỏ. Trong bùn đỏ, hàm lượng titan dao động trong khoảng 3,5% - 15% TiO_2 . Với khối lượng lớn được thải ra hàng năm, bùn đỏ sẽ là nguồn nguyên liệu tiềm năng quan trọng để thu hồi titan (Li Wang và nnk, 2019; Gözde Alkan và nnk, 2017; Shoppert.A và Loginova. I. V, 2017).

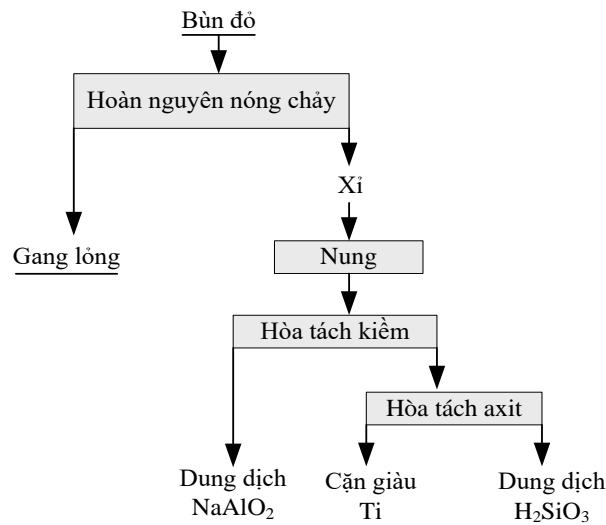
3. Các phương pháp thu hồi Ti từ bùn đỏ

3.1. Phương pháp hòa luyện

Hiện nay, các nghiên cứu trên thế giới thường dùng phương pháp hòa luyện, thủy luyện hoặc kết hợp để thu hồi titan.. Các quy trình hòa luyện thường được sử dụng để thu hồi sắt từ bùn đỏ. Sản phẩm sắt thu được là gang lỏng và xỉ chứa titan, nhôm và silic. Sau khi thu hồi gang lỏng, xỉ được xử lý bằng quá trình hòa tách để thu hồi nhôm và titan (Chiara Bonomi và nnk, 2016; Siwei Li và nnk, 2023; Zhaobo Liu và Hongxu Li, 2015). Quy trình tổng quát về phương pháp này thể hiện như trong hình 1.

Phương pháp hòa luyện đã được thử nghiệm từ lâu bởi Ercag và Apak từ năm 1997. Trong nghiên cứu này, các tác giả đã tiến hành trộn bùn đỏ với dolomit và than cốc, sau đó vè viên và thiêu kết hỗn hợp ở nhiệt độ 1100 °C. Viên thiêu kết được đưa vào nấu chảy ở 1550°C, sản phẩm thu được là gang và xỉ chứa titan. Xi được tách ra và đem hòa tách bằng H_2SO_4 30% ở 90°C, hiệu suất thu hồi titan theo trọng lượng xỉ là 84,7% (Ercag và Apak, 1997).

Phương pháp hòa luyện tiêu hao năng lượng lớn, hơn nữa thành phần của bùn đỏ chưa thực sự phù hợp cho quá trình luyện gang (Chiara Bonomi và nnk, 2016), do đó không có nhiều nghiên cứu về phương pháp này được công bố. Các nghiên cứu thu hồi titan từ bùn đỏ chủ yếu tập trung vào các quy trình thủy luyện bằng việc hòa tách trực tiếp trong axit hoặc sử dụng phương pháp hòa luyện như một quá trình tiền xử lý trước khi hòa tách.



Hình 1. Quy trình tổng quát xử lý bùn đỏ sử dụng kết hợp hóa luyện và thủy luyện

3.2. Phương pháp thủy luyện

Các quá trình thủy luyện được nghiên cứu theo 2 hướng: hòa tan trực tiếp titan sau đó tiến hành kết tủa thu hồi hoặc làm giàu titan bằng việc kết hợp hòa tan và thu hồi các kim loại khác.

Năm 2008, Agatzini-Leonardou và nhóm nghiên cứu của mình đã tiến hành hòa tách titan từ bùn đỏ bằng dung dịch H_2SO_4 ở nhiệt độ thường và không sử dụng bất kỳ biện pháp xử lý sơ bộ nào. Mẫu nghiên cứu có thành phần như trong bảng 3. Các chế độ công nghệ được khảo sát gồm: nồng độ axit từ 3-6N, nhiệt độ từ 40 – 60 $^{\circ}\text{C}$ và nồng độ pha rắn từ 5-20%.

Bảng 3. Thành phần bùn đỏ trong nghiên cứu của S.Agatzini-Leonardou và nhóm nghiên cứu (Agatzini-Leonardou và nnk, 2008)

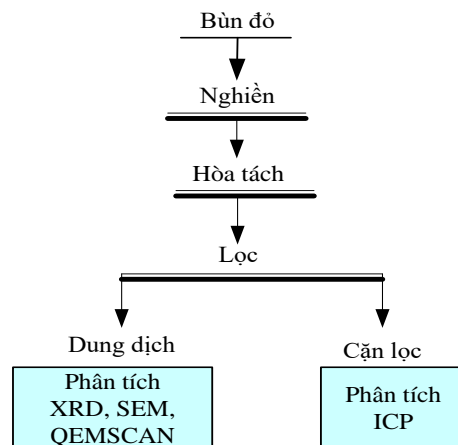
Thành phần	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2
hàm lượng (%)	41,3	21,2	7,1	5,35
Thành phần	CaO	MgO	Na_2O	Cr_2O_3
hàm lượng (%)	11,02	0,25	2,15	0,31

Theo kết quả nghiên cứu của S.Agatzini-Leonardou và cộng sự, hiệu suất thu hồi titan theo khối lượng bùn đỏ đạt 64,5% ở điều kiện tối ưu: nồng độ axit là 6N, nhiệt độ là 60 $^{\circ}\text{C}$ và nồng độ pha rắn là 5%. Ở điều kiện đó, sắt cũng hòa tan theo khá nhiều. Khả năng hòa tan sắt đạt 46%, trong khi với nhôm không vượt quá 37% (Agatzini-Leonardou và nnk, 2008).

Năm 2017, Gözde Alkan và các đồng nghiệp đã thực hiện các nghiên cứu với axit sulfuric, axit clohydric và sự kết hợp của hai axit với tỷ lệ $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4$ là 1:3 trong cùng điều kiện thí nghiệm. Mục đích của các nghiên cứu nhằm đánh giá hiệu suất hòa tách của titan khi sử dụng các dung môi khác nhau. Điều kiện thí nghiệm với nồng độ axit là 4 mol/l, tỷ lệ lỏng/rắn là 50/1, hòa tách ở nhiệt độ 70 $^{\circ}\text{C}$. Mẫu sau hòa tách được đưa đi phân tích để đánh giá hiệu suất hòa tách titan (Gözde Alkan và nnk, 2017). Sơ đồ thí nghiệm thể hiện như hình 2.

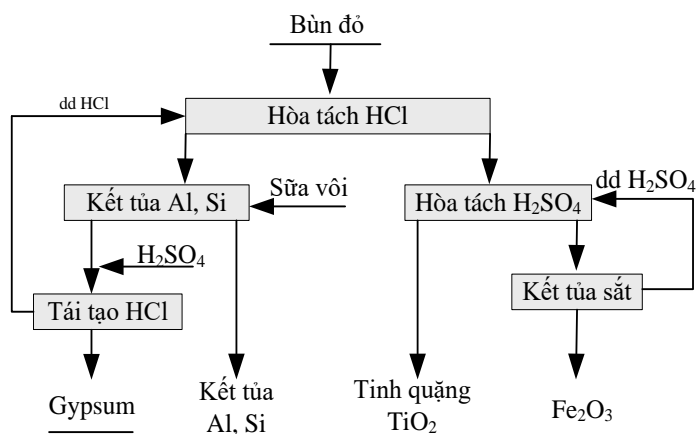
Kết quả thí nghiệm của Gözde Alkan và các đồng nghiệp đã xác định rằng: hiệu suất hòa tách titan cao nhất đạt 67% trong trường hợp hòa tách bằng axit sulfuric. Trong trường hợp sử dụng HCl, hiệu suất hòa tách titan không chỉ thấp hơn mà sắt cũng được hòa tan nhiều hơn, điều này có nghĩa là tính chọn lọc trong hòa tách titan giảm. Trong cả 3 trường hợp thì axit sulfuric là tốt nhất để xử lý bùn đỏ đối với titan. Gözde Alkan cũng lưu ý rằng, Fe có tác dụng cản trở quá trình hòa tan của Ti và cần có một lượng Fe hòa tan nhất định để quá trình hòa tan của Ti tốt hơn (Gözde Alkan và nnk, 2017).

Trong một nghiên cứu khác về quá trình hòa tách titan trong bùn đỏ bằng axit sunfuric, năm 2015, Xiao-bo ZHU và các đồng nghiệp đã bổ sung axit citric và trong axit sunfuric. Kết quả cho thấy việc bổ sung axit citric có thể làm tăng khả năng thu hồi titan và giảm tiêu thụ axit sulfuric. Khi sử dụng axit citric 5%, tỷ lệ thu hồi titan tăng từ 65% lên 82% và lượng tiêu thụ axit sulfuric giảm khoảng 30%. Tỷ lệ thu hồi titan tăng khi tăng tỷ lệ axit citric. Các khoáng perovskite, brookite và hematit trong bùn đỏ có thể dễ dàng hòa tan bằng axit citric (Xiao-bo ZHU và nnk, 2015).



Hình 2. Sơ đồ thí nghiệm theo nghiên cứu của Gözde Alkan và các đồng nghiệp năm 2017

Cũng nghiên cứu thu hồi titan từ bùn đỏ bằng quá trình hòa tách trong dung môi H_2SO_4 , Shoppert và I.V.Loginova đã sử dụng thêm công đoạn tiền xử lý mẫu bằng dung dịch HCl (Shoppert.A và Loginova.I.V, 2017). Sơ đồ thí nghiệm như hình 3.



Hình 3. Sơ đồ thí nghiệm hòa tách titan từ bùn đỏ của Shoppert và các đồng nghiệp năm 2015

Việc sử dụng dung dịch HCl loãng nhằm mục đích loại bỏ Ca, Na, Al, Si. Việc này cũng tránh sự thất thoát không mong muốn của axit sulfuric khi tạo thành thạch cao. Sau quá trình hòa tách bằng HCl, hàm lượng sắt và titan trong cặn tăng lên lần lượt là 57,7% và 6,4%. Giai đoạn thứ 2, hòa tách bằng H_2SO_4 , điều kiện hòa tách ở nhiệt độ 50°C và tỷ lệ L/R = 20:1, thực hiện khuấy trộn trong 90 phút với nồng độ axit sulfuric là 80g/L. Hàm lượng oxit titan trong cặn thu được lên tới 46,7%. Lượng titan hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 không quá 6% (Shoppert.A và Loginova.I.V, 2017).

Một nghiên cứu năm 2021 của Qingyuan Lei và các cộng sự đã thực hiện với bùn đỏ từ quy trình sản xuất nhôm theo phương pháp Bayer của Công ty TNHH Tập đoàn Pinglu Quảng Tây, Trung Quốc. Trong quy trình này, bùn đỏ ban đầu được hòa tách trong HCl, sắt hòa tan trong dung dịch sẽ được tách ra bằng quá trình chiết ly. Dung dịch sau chiết ly được sử dụng để thu hồi titan và Scandium. Hình 4 là mô tả cho quy trình nghiên cứu của Qingyuan Lei và các cộng sự.

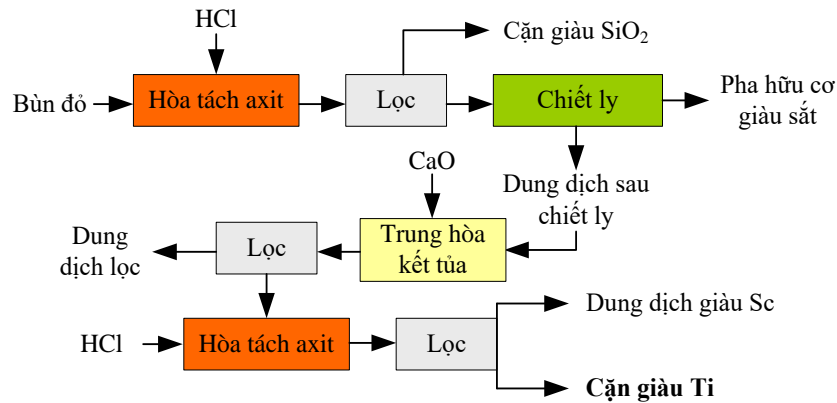
Dung dịch sau chiết ly có thành phần như trong bảng 4 sẽ được điều chỉnh pH bằng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để kết tủa chọn lọc Ti và Sc. Tiếp tục hòa tách chọn lọc Sc từ kết tủa này trong HCl để thu được cặn giàu Ti.

Bảng 4. Thành phần dung dịch sau chiết ly (Qingyuan Lei và cộng sự, 2021)

Nguyên tố	Ti	Sc	Al	Na	Ca	Fe	Zr	S
C (mg/l)	5354	19,5	13829	9012	20932	579,7	425	454

Qingyuan Lei và cộng sự xác định, việc tách và thu hồi có chọn lọc Sc và Ti từ dung dịch sau chiết ly đã đạt được thông qua quá trình kết tủa trung hòa và sau đó là hòa tách bằng axit. Trong giai đoạn kết tủa trung hòa, hiệu suất kết tủa tối đa của Sc và Ti có thể lần lượt đạt tới 93,74% và 99,47%. Trong giai đoạn hòa tách axit, hiệu suất hòa tách của Sc và Ti lần lượt là 99,97% và 5,44%. Tổng tổn thất của Sc và Ti lần

lượt chỉ là 6,3% và 5,9% (Qingyuan Lei và nnk, 2021).

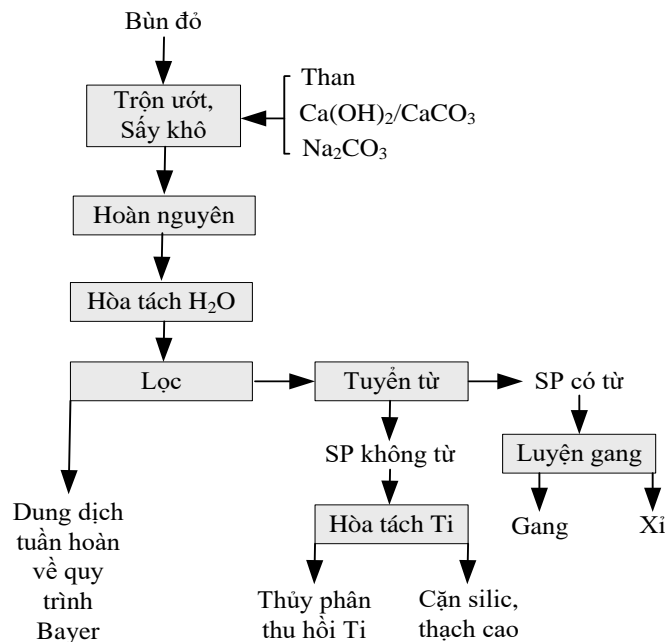


Hình 4. Quy trình trung hòa kết tủa để thu hồi Sc và Ti được nghiên cứu bởi Qingyuan Lei và cộng sự năm 2021

3.3. Phương pháp kết hợp quá trình hòa tách và tiền xử lý bằng nhiệt

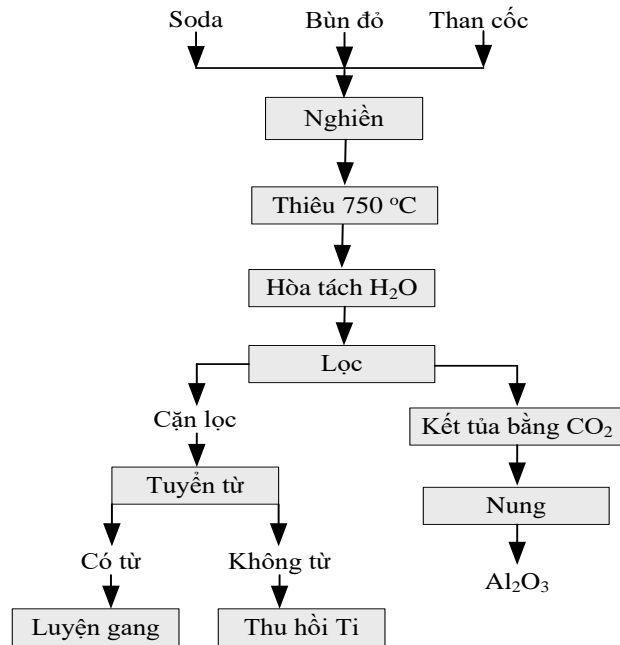
Trong bùn đỏ, titan chủ yếu ở dạng anatase và rutile, và hàm lượng TiO_2 khoảng 3,5–15,6%. Theo các báo cáo, anatase và rutile là các pha ổn định so với các khoáng chất khác có mặt trong bùn đỏ và cần nồng độ axit cao hơn để hòa tan (Nikhil Dhawan, 2021; Pepper và nnk, 2016). Do đó hiệu suất hòa tách trong các dung môi axit thường không cao.

Một sơ đồ kết hợp quá trình nhiệt để tiền xử lý bùn đỏ, sau đó sử dụng các quá trình hòa tách để thu hồi Al, Fe và Ti đã được nghiên cứu năm 1993 bởi Piga và các đồng nghiệp (Piga và nnk, 1993). Quy trình xử lý được mô tả như hình 5.



Hình 5. Sơ đồ kết hợp thủy luyện và tiền xử lý nhiệt để thu hồi AL, Fe và Ti

Theo quy trình này, mẫu ban đầu gồm bùn đỏ, than, vôi và natri cacbonat được trộn đều sau đó nung trong lò ở nhiệt độ 800°C - 1000°C . Sản phẩm thiêu kết mịn thu được sẽ ngâm trong nước ở nhiệt độ 65°C trong 1 giờ. Kết quả xác định 89% nhôm được hòa tan vào dung dịch. Dung dịch này có thể tuần hoàn lại quy trình Bayer để sản xuất nhôm. Cặn lọc tiếp đó được đem đi tuyển từ, sản phẩm có từ chứa Fe được đem đi nấu luyện thu hồi gang 73-79% Ti đi vào sản phẩm không từ sẽ được hòa tách trong axit để thu hồi Ti (Piga và nnk, 1993).



Hình 6. Sơ đồ sử dụng quá trình tiền xử lý nhiệt trước khi hòa tách của Kumar và Srivastava

Phương án này cũng được nhiều nhà khoa học nghiên cứu thử nghiệm, như nghiên cứu của Kumar và Srivastava năm 1998 (Hình 6). Nhưng quá trình tiền xử lý thực hiện ở nhiệt độ 750°C, thấp hơn so với nghiên cứu của Piga và các đồng nghiệp năm 1993.

Trong một nghiên cứu khác bằng phương án kết hợp hòa tách với xử lý nhiệt của Kasliwal và Sai, năm 1999, sản phẩm titan thu được dưới dạng cặn được làm giàu TiO₂ qua 2 bước. Bước đầu tiên là hòa tách trong dung dịch HCl để loại bỏ một lượng oxit sắt, canxi, natri và nhôm. Cặn hòa tách sau đó được thiêu kết với Na₂CO₃ ở 1150°C trong 115 phút, sau đó được lọc bằng nước để hòa tan natri aluminate (hình thành trong quá trình thiêu), cặn rắn sau cùng được làm giàu TiO₂ lên tới 76% (Kasliwal và Sai, 1999).

Mặc dù có nhiều nghiên cứu tận thu titan từ bùn đỏ của các nhà máy nhôm, tuy nhiên chưa thấy có báo cáo nào về các kết quả triển khai thực tế sản xuất. Qua các công trình được công bố cho thấy, các quy trình hòa luyện, thủy luyện đều được sử dụng trong các nghiên cứu để xem xét khả năng thu hồi titan từ bùn đỏ. Trong đó, quy trình thủy luyện được nhiều tác giả quan tâm hơn cả. Trong quy trình này, các loại axit được sử dụng để tách trực tiếp titan hoặc hòa tan tạp chất để lại cặn không tan giàu titan. Tuy nhiên, công đoạn hòa tách được thực hiện với nồng độ axit cao và nhiệt độ cao nên gặp nhiều khó khăn trong quá trình thực hiện.

Phương pháp hòa luyện là quá trình nấu luyện bùn đỏ để thu hồi sắt dưới dạng gang lỏng, xỉ của quá trình nấu luyện sẽ được xử lý tiếp bằng các quá trình hòa tách để thu hồi nhôm và titan. Phương pháp này tuy đơn giản nhưng chi phí năng lượng cao, hơn nữa tính chất của bùn đỏ cũng chưa thực sự phù hợp để nấu luyện.

Để đạt hiệu quả cao trong quá trình hòa tách, việc sử dụng các quá trình xử lý trước nguyên liệu là cần thiết để tận thu tối đa các thành phần có ích trong bùn đỏ. Trong phương án này, các quá trình chiết ly và tuyển từ cũng được sử dụng kết hợp nhằm tách các thành phần kim loại thành các sản phẩm giá trị riêng biệt.

4. Hiện trạng xử lý bùn đỏ ở Việt Nam

Việt Nam hiện nay có 2 nhà máy sản xuất nhôm bằng phương pháp Bayer. Lượng bùn đỏ thải ra hàng năm khoảng 1,2 triệu tấn (<https://vinacomin.vn/>; Nguyễn Bá Phong, Phạm Thanh Hải, 2023). Hiện tại, chưa có một phương án xử lý nào ngoài việc thải ứ đọng và lưu trữ trong các hồ chứa. Các hồ chứa gây chiếm dụng một diện tích đất rất lớn, về lâu dài sẽ là một nguy cơ vô cùng lớn với môi trường. Hơn nữa việc quản lý và vận hành các hồ chứa đang tiêu tốn một khoản chi phí không nhỏ cho các công ty.

Về thành phần hóa học, trong bùn đỏ chứa phần lớn là oxit sắt, ngoài ra Al cũng đi theo bùn đỏ khoảng 8-15% tùy thuộc vào hàm lượng silic ban đầu, hàm lượng Ti dao động trong khoảng từ 3-7%. Bùn đỏ có kích thước hạt mịn, trên 90% cấp hạt dưới 0,074mm, độ kiềm của bùn đỏ cao, pH trong khoảng 12-13. Bằng nghiên cứu của mình, nhóm tác giả tiến hành phân tích xác định thành phần độ hạt, thành phần hóa học của 01 mẫu bùn đỏ tại nhà máy nhôm của công ty nhôm Đắk Nông-TKV, kết quả thể hiện ở Bảng 5.

Bảng 5. Thành phần độ hạt mẫu bùn đỏ của công ty nhôm Đắk Nông-TKV

Cấp hạt (μm)	Tỷ lệ %	Thành phần hóa học					
		Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Na_2O
+125	3,06	9,82	66,71	4,71	2,06	1,84	0,94
74-125	2,06	10,7	66,14	3,93	-	1,41	1,42
35-74	1,38	11,23	65,26	3,82	0,28	1,52	1,42
-35	93,5	18,43	44,57	7,11	7,06	2,08	3,3
Cộng	100	17,91	45,98	6,93	6,67	2,05	3,16

Kết quả phân tích cho thấy trong mẫu chứa tới 6,67% TiO_2 , hàm lượng này là khá cao so với các mỏ quặng sa khoáng ven biển của Việt Nam. Ngoài ra còn chứa Fe, Al, Na,... với hàm lượng đáng kể.

Trên thế giới có nhiều nghiên cứu về các phương pháp thu hồi titan từ bùn đỏ, tuy nhiên do sự khác biệt về thành phần quặng của các khu vực mỏ, các quy trình sản xuất nhôm được áp dụng cũng khác nhau, dẫn đến sự không giống nhau về thành phần và tính chất của bùn đỏ. Do vậy không có một quy trình chung nào được áp dụng cho việc xử lý bùn đỏ. Phương pháp áp dụng cần dựa trên các nghiên cứu về đối tượng cụ thể.

Trong bùn đỏ ở Việt Nam, ngoài Ti, các kim loại Fe, Al, Na, Si,... cũng tồn tại trong bùn đỏ với một lượng đáng kể. Do đó, cần nghiên cứu các quy trình công nghệ hướng tới không chỉ thu hồi Ti và cần tận thu đồng thời các kim loại này.

5. Kết luận

Trên thế giới, từ lâu, bùn đỏ đã được xem xét là nguồn nguyên liệu trong tương lai cần nghiên cứu để thu hồi các kim loại có giá trị, trong đó có titan. Với hàm lượng titan dao động trong khoảng 3-15%, cao hơn hàm lượng titan trong một số mỏ quặng titan, bùn đỏ được coi là một nguồn nguyên liệu quan trọng để sản xuất titan. Vấn đề này được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm, cũng đã có nhiều công trình nghiên cứu cho thấy việc thu hồi titan và các kim loại khác từ bùn đỏ là hoàn toàn có thể.

Tại Việt Nam, hàm lượng TiO_2 trong bùn đỏ dao động trong khoảng từ 3-7%. Với khối lượng hàng triệu tấn thải ra hàng năm, bùn đỏ sẽ là một nguồn tài nguyên giá trị để thu hồi titan. Trong bùn đỏ của Việt Nam cũng còn chứa một lượng lớn Fe, Al, Si, Na,... Để tránh lãng phí tài nguyên và tiết kiệm chi phí sản xuất, ngoài việc thu hồi titan, các quy trình công nghệ cần hướng tới việc tận thu đồng thời các kim loại này.

Hiện nay trên thế giới chưa có một quy trình chung nào được áp dụng để thu hồi titan từ bùn đỏ. Do đó cần thiết phải có những nghiên cứu thử nghiệm cụ thể trên đối tượng là bùn đỏ của Việt Nam. Cũng cần có những nghiên cứu kỹ lưỡng về các dạng tồn tại của các kim loại trong bùn đỏ, trên cơ sở đó định hướng cho các nghiên cứu nhằm đạt hiệu quả tối đa trong việc thu hồi titan và các kim loại khác với chi phí thấp nhất.

Tài liệu tham khảo

Nguyễn Bá Phong, Phạm Thanh Hải, (2023). Nghiên cứu thăm dò thu hồi phen nhôm và sắt (III) oxit từ bùn đỏ của công ty nhôm Đắk Nông – TKV. *Tạp chí Công nghiệp Mỏ*, số 6-2023, 15-23;

Agatzini-Leonardou.S, Oustadakis.P, Tsakiridis.P.E, Markopoulos.Ch, (2008). Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 579–586;

Chiara Bonomi, Chiara Cardenia, Pritii Tam waiyin, Dimitrios Panias (2016). Review of Technologies in the Recovery of Iron, Aluminium, Titanium and Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud). *3rd International Symposium on Enhanced Landfill Mining*, Lisbon – Portugal, 8th – 10th February 2016, Pag 259;

Ercag E, Apak R, (1997). Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO_2 , Al_2O_3 , and pig iron, *J. Chem. Technol Biotechnol.* 70 (3) (1997) 241–246;

Gözde Alkan, Lars Gronen, Claudia Vonderstein, Srećko Stopić (2017). A Mineralogical Assessment on Residues after Acidic Leaching of Bauxite Residue (Red Mud) for Titanium Recovery. *Metals* 2017, 7, 458;

Huang, Y., Chai, W., Han, G., Wang, W., Yang, S., Liu, J., (2016). A perspective of stepwise utilisation of Bayer red mud: step two-extracting and recovering Ti from Tienriched tailing with acid leaching and precipitate flotation. *J. Hazard. Mater.* 307, 318–327;

Kasliwal, Pankaj, Sai, P.S.T., 1999. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study.

Hydrometallurgy 53 (1), 73–87;

Kumar R, Srivastava J (1998). Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications. *Environ. Environmental and Waste Management*, pages 108–119;

Li Wang, Ning Sun, Honghu Tang * and Wei Sun (2019). A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis. *Minerals* 2019, 9, 362;

Matic Jovičević-Klug, Isnaldi R. Souza Filho, Hauke Springer, Christian Adam & Dierk Raabe (2024). Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction. *Nature volume* 625, pages 703–709 (2024);

Pepper, Rachel.A, Couperthwaite, Sara.J, Millar, Graeme.J, 2016. Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si. *Miner. Eng.* 99, 8–18;

Piga.L, Pochetti.F, Stoppa.L, (1993). Recovering metals from red mud generated during alumina production. *JOM* 45 (11), 54–59;

Qingyuan Lei, Dewen He, Kanggen Zhou, Xuekai Zhang, Changhong Peng, Wei Chen, 2021. Separation and recovery of scandium and titanium from red mud leaching liquor through a neutralization precipitation-acid leaching approach. *Journal of Rare Earths*, Volume 39, Issue 9, September 2021, Pages 1126–1132;

Shrey Agrawal, Nikhil Dhawan (2021). Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review. *Minerals Engineering* 171 (2021) 107084;

Shoppert.A and Loginova. I. V (2017). Red Mud as an Additional Source of Titanium Raw Materials. *International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations*, KnE Materials Science, 150–157;

Siwei Li, Zhengqi Guo *, Jian Pan , Deqing Zhu, Tao Dong and Shenghu Lu (2023). Extracting Al₂O₃ and TiO₂ from Red Mud Smelting Separation Slag by Alkali and Acid Leaching Methods. *Metals* 2023, 13, 552;

Xiao-bo ZHU, Wang LI, Xue-mao GUAN (2015). Kinetics of titanium leaching with citric acid in sulfuric acid from red mud. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 3139–3145;

Zhaobo Liu, Hongxu Li (2015). Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review. *Hydrometallurgy* 155 (2015) 29–43;

<https://vi.wikipedia.org/wiki/Titani>

<https://www.statista.com/statistics/1130149/vietnam-alumina-production/>

<https://vinacomin.vn/>

ABSTRACT

An overview of titanium recovery methods from red mud

Phùng Tiến Thuật^{1,3*}, Trần Trung Tới^{1,3},
Phạm Thị Loan², Vũ Văn Thảo², Nguyễn Văn Luân², Trần Trung Dũng²

¹*Hanoi University of Mining and Geology*

²*Vinacomin – Dak Nong alumin company*

³*Research Group Advanced Technologies in Mineral Processing and Recycling (MinPro)*

During the alumin production process, depending on the raw materials, it is estimated that to produce 1 ton of alumin, 1 to 1.5 tons of red mud will be discharged. In Vietnam, there are currently two alumina factories with a total alumina capacity of about 1.5 million tons/year, the amount of red mud discharged from the two factories is about 2 million tons/year, which contains metals such as Fe, Al, Ti,.... Titanium content in terms of oxide is about 3% to 7% TiO₂, higher than the TiO₂ content in some titanium ore mines. Therefore, this can be considered a very valuable raw material source for titanium recovery. This article will present some properties of red mud and methods being researched around the world to recover titanium from red mud. This information will guide future research to effectively treat red mud from alumina factories in Vietnam, contributing to mineral recovery and protecting resources and the environment.

Keywords: Bauxite residue, red mud, recovery titan.