

Nghiên cứu chế tạo đồng sunfat dạng hạt đạt tiêu chuẩn thức ăn chăn nuôi bằng bột oxit đồng điều chế từ quặng sunfua đồng

Research on the production of copper sulphate in granular form meeting the standard of animal feed by using copper oxide prepared from sulfur ore

Ngô Huy Khoa^{1,*}, Phạm Đức Thắng¹, Nguyễn Trung Kiên¹, Nguyễn Huy Kiên²

¹*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

²*Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*

**Email: khoanh@ims.vast.ac.vn*

Điện thoại: 0984.797.760

Tóm tắt

Từ khóa:

Cấu trúc tế vi; Kết tinh; Sunfat đồng; EDS.

Công nghệ chế tạo sunfat đồng dạng hạt từ tinh quặng sunfua đồng bằng phương pháp Kết tinh được mô tả trong bài báo này. Các nguyên liệu đầu vào được đánh giá về chất lượng và thành phần hóa học để phù hợp với điều kiện chế tạo Sunfat đồng làm thức ăn chăn nuôi. Thành phần hóa học và Cấu trúc tế vi của sản phẩm sunfat sau chế tạo được phân tích bằng phương pháp EDS trên thiết bị JEOL-JSM-6490, phương pháp SMEWW và phương pháp phân tích hóa ướt. Tính chất của sản phẩm sau chế tạo cũng được nghiên cứu đánh giá. Sản phẩm Sunfat đồng làm ra có thành phần đảm bảo làm thức ăn chăn nuôi. Các chỉ tiêu của sản phẩm sunfat đáp ứng đủ yêu cầu cạnh tranh với các sản phẩm của thế giới.

Abstract

Keywords:

Concentrates; EDS; Microstructure; Sunfat copper.

The technology of making sulfate co-formations from crystalline copper sulfide using concentrates method is described in this paper. Input materials are evaluated for quality and chemical composition to conform to the conditions of producing copper Sulphate for animal feed. The chemical composition and Microstructure of post-manufactured sulphate are analyzed by EDS method using JEOL-JSM-6490 and wet chemical analysis. The properties of the post-manufacturing product are also evaluated. Copper sulphate products have appropriate ingredients to be used as are made animal feed. The criteria of sulfate products meet the requirements of competing with other products in the world.

Ngày nhận bài: 12/06/2018

Ngày nhận bài sửa: 05/9/2018

Ngày chấp nhận đăng: 15/9/2018

1. GIỚI THIỆU

Hiện nay, Nước ta có trữ lượng quặng sunfua đồng khá dồi dào, phân bố chính ở các vùng Lào Cai, Hòa Bình, Sơn La, Lai Châu, Điện Biên, Thanh Hóa, Thái Nguyên... Hiện nay, trong nước đã có dây chuyền luyện đồng từ quặng sunfua tại nhà máy Tăng Loỏng theo phương pháp nấu luyện sten. Đây là phương pháp khá phổ biến trên thế giới, tuy nhiên, nó có nhược điểm là hiệu suất thấp (60-70%) và xỉ thải chứa hàm lượng đồng khá cao là chất thải công nghiệp nguy hại. Hiểu được tính cần thiết của việc sử dụng công nghệ mới thay cho công nghệ hòa luyện trước đây, cán bộ phòng Công nghệ kim loại đã nghiên cứu công nghệ mới theo hướng thủy luyện và xem xét khả năng ứng dụng với quặng Chancopyrit của Việt Nam nhằm tạo ra sản phẩm sunfat đồng chất lượng cao dùng làm thức ăn chăn nuôi và hướng đến thay thế các sản phẩm nhập ngoại.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu và thiết bị

+ Đối tượng nghiên cứu là oxit đồng được điều chế từ quặng sunfua đồng của mỏ đồng Sao Tua, Mộc Châu, Sơn La. Đối tượng nghiên cứu chính của bài báo có hàm lượng như bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học bột oxit đồng

Chỉ tiêu	CuO	FeOOH.nH ₂ O	CuClOH
Đơn vị	%	mg/Kg	mg/Kg
Kết quả	99,52	1,20	8,90

+ Thiết bị:

Hệ thống hòa tách gia nhiệt dung tích 120 lít. Bình kết tinh sunfat đồng dung tích 200 lít. Bình chiết thu hồi đồng, tất cả đều được chế tạo tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [1].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Dựa vào độ tan của đồng sunfat phụ thuộc vào nhiệt độ. Dưới đây là bảng độ tan của đồng sunfat theo nhiệt độ [2].

Bảng 2. Độ tan của CuSO₄.5H₂O trong nước

t ^o C	30	40	50	60	70	80	90	100
Độ tan CuSO ₄ .5H ₂ O (g/l)	37,8	44,6	55	61,8	72	83,8	97,8	114

Sử dụng phương pháp hòa tách bột oxit đồng điều chế từ quặng sunfua đồng thành dịch sunfat đồng nồng độ cao và gia nhiệt tạo dịch bão hòa (Cu > 90g/lít) rồi kết tinh sunfat đồng từ dịch bão hòa:



- Phương pháp nghiên cứu ảnh hưởng của độ PH dung dịch, tốc độ khuấy trong dung dịch tới quá trình kết tinh sunfat đồng.

- Thực nghiệm chế tạo sunfat đồng bằng bột oxit đồng điều chế từ quặng sunfua đồng được thực hiện trên thiết bị hòa tách gia nhiệt và thiết bị khuấy kết tinh tại Viện Khoa học vật

liệu; các tính chất của sản phẩm sunfat đồng được phân tích đánh giá bằng các phương pháp như: nhiễu xạ tia X, ảnh hiển vi điện tử quét và phương pháp phân tích hóa học [1,2].

- Dựa vào bảng thành phần hóa học của sunfat đồng làm thức ăn chăn nuôi, để kiểm tra sản phẩm sunfat đồng chế tạo ra có đảm bảo yêu cầu kỹ thuật để làm thức ăn chăn nuôi hay không.

Bảng 3. Tiêu chuẩn sunfat đồng làm thức ăn chăn nuôi

Nguyên tố	Cu	Pb	Fe	Zn	Cd	As	pH	Không tan trong nước
Đơn vị tính	%	%	%	ppm	ppm	ppm		%
Thành phần	≥25	≤0,1	≤0,5	≤20	≤10	≤10	3-4	≤0,2

2.3. Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu chế tạo sunfat đồng bằng phương pháp đun quá bão hòa oxit đồng.
- Nghiên cứu chế tạo sunfat đồng bằng phương pháp chiết dịch hòa tan oxit đồng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

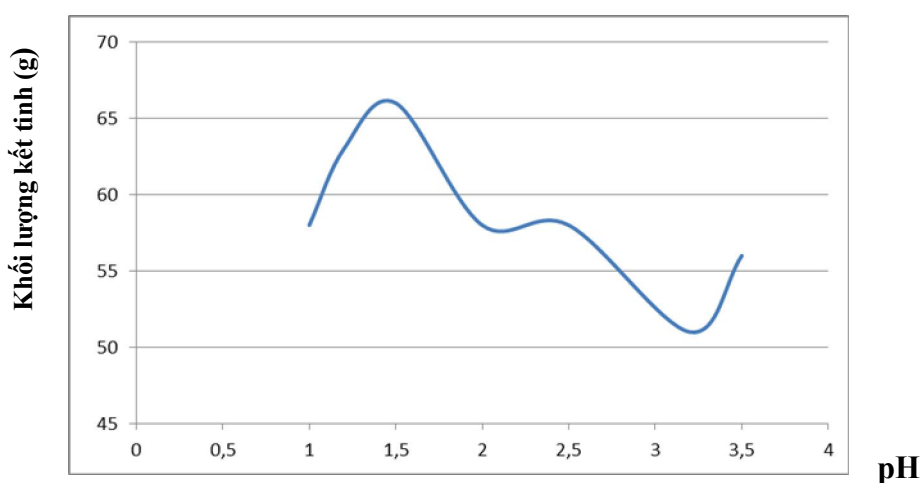
3.1. Chế tạo sunfat đồng bằng phương pháp đun quá bão hòa oxit đồng

3.1.1. Ảnh hưởng của độ pH đến khả năng kết tinh sunfat đồng bằng phương pháp đun quá bão hòa

- PH dung dịch được không chế thay đổi từ 1 đến 3,5; dung dịch ban đầu giữ bão hòa ở 95⁰C, sau đó để nguội về nhiệt độ phòng trong 12h. Kết quả đo được lượng sunfat kết tinh theo bảng và hình vẽ dưới đây [3,4,5]:

Bảng 4. Ảnh hưởng của độ pH dung dịch bão hòa đến lượng sunfat kết tinh (g), tính cho 1 lit dung dịch

pH	1	1,2	1,5	2	2,5	3,2	3,5
Sunfat kết tinh (gam)	58	63	66	58	58	51	56

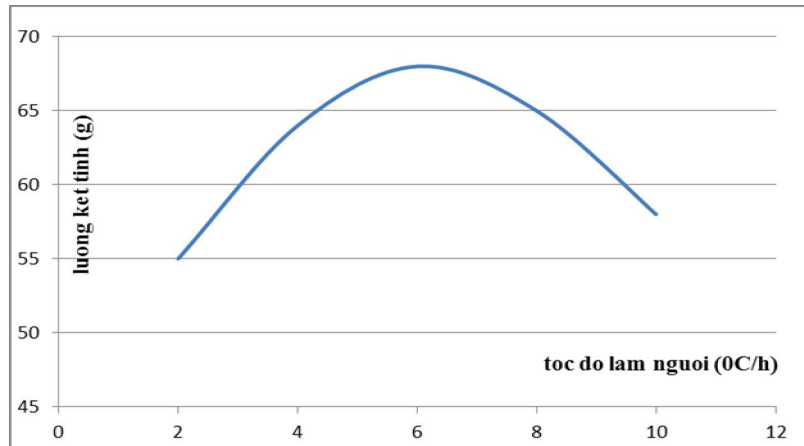


Hình 1. Lượng sunfat đồng kết tinh phụ thuộc vào pH dung dịch ban đầu

- Từ đồ thị hình 1 có thể thấy rằng lượng sunfat đồng kết tinh phụ thuộc rất nhiều vào độ pH hay nói cách khác phụ thuộc nhiều vào độ dư axit trong dung dịch. Theo kết quả thực nghiệm độ pH nên không chế ở 1,5 sẽ thu được khối lượng sunfat đồng lớn nhất.

3.1.2. Khối lượng kết tinh sunfat đồng phụ thuộc vào tốc độ làm nguội dung dịch quá bão hòa

- Tốc độ làm nguội ảnh hưởng đến sản lượng. Khảo sát tốc độ giảm nhiệt $t = 2, 4, 5, 6, 7, 10$ trong 1h.



Hình 2. Lượng sunfat đồng kết tinh phụ thuộc vào tốc độ làm nguội

- Đồ thị hình 2 cho thấy tốc độ nguội dung dịch nên giữ 6 $^{\circ}\text{C/h}$ sẽ thu được lượng sunfat kết tinh nhiều nhất. Như vậy có thể kết luận rằng điều kiện tối ưu để thu được lượng sunfat đồng lớn nhất là: nhiệt độ gia nhiệt 100°C , độ pH 1,5; tốc độ nguội 6 $^{\circ}\text{C/h}$ [3,4,5,6].

- Sau khi nghiên cứu được các thông số tối ưu cho quá trình kết tinh sunfat bằng phương pháp đun bão hòa oxit đó là: độ PH kết tinh là 1,5 và tốc độ làm nguội là 6 $^{\circ}\text{C/h}$. Tập thể tác giả đã tiến hành kết tinh sunfat đồng ở điều kiện tối ưu đó và thu được sản phẩm sunfat đồng có thành phần như trong bảng 4.

Bảng 5. Kết quả phân tích sunfat đồng điều chế bằng phương pháp đun quá bão hòa oxit đồng

Nguyên tố	Cu	Pb	Fe	Zn	As	Cd
Đơn vị tính	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm
Thành phần	25,21	3	0,035	18	2,7	3

- Từ kết quả sản phẩm sunfat đồng trong bảng 5 được điều chế bằng phương pháp đun bão hòa oxit đồng so sánh với bảng thành phần sunfat đồng làm thức ăn chăn nuôi trong bảng 3. Có thể thấy rằng sản phẩm sunfat đồng làm bằng phương pháp đun quá bão hòa oxit đồng cho kết quả rất tốt, sunfat đồng chế tạo ra đủ tiêu chuẩn dùng làm thức ăn chăn nuôi.

3.2. Chế tạo sunfat đồng bằng phương pháp chiết dịch hòa tan oxit đồng

3.2.1. Ảnh hưởng của độ pH đến hiệu suất thu hồi đồng bằng phương pháp chiết

- Nồng độ axit (hay pH) ảnh hưởng lớn đến khả năng chiết của các nguyên tố hóa học. Sự tạo chelat của các tác nhân với các kim loại cần chiết và làm sạch phụ thuộc rất lớn vào nồng độ axit $[\text{H}^+]$. Nồng độ axit càng cao sự tạo phức của kim loại với tác nhân chiết càng thấp do vậy việc nghiên cứu lựa chọn nồng độ axit thích hợp làm tăng hệ số phân bố trong quá trình chiết đồng rất cần thiết. Thí nghiệm được tiến hành như sau nồng độ đồng sulfat ban đầu là 20 g/l với nồng độ tác nhân chiết LIX860-I (40%) pha loãng với 60% dầu hỏa, chiết trong thời gian 5 phút, phân pha trong 10 phút. Nồng độ đồng trong pha nước và pha hữu cơ được đem đi phân tích và tính toán. Kết quả được ghi lại ở bảng 6 [3,4,5,6].

Bảng 6. Ảnh hưởng của PH tới phân bố chiết đồng

TT	C _o (Nồng độ ban đầu g/l)	pH	Tác nhân chiết	Thời gian chiết (phút)	Hệ số phân bố D
1	20	0,5	40%	5	7,96
2	20	1,0	40%	5	8,01
3	20	2,0	40%	5	8,13
4	20	3,0	40%	5	9,10
5	20	4,0	40%	5	8,60
6	20	5,0	40%	5	8,63
7	20	6,0	40%	5	6,55

- Kết quả bảng 6 cho thấy hệ số phân bố phụ thuộc rất lớn vào nồng độ axit (pH). Ở pH thấp khả năng chiết kém hơn khi tăng pH lên thì hệ số phân bố tăng, pH = 3-5 hệ số phân bố cao nhất. Khi pH tăng lên tiếp thì hệ số phân bố lại giảm do khả năng phân pha kém hơn. Hệ số phân bố quyết định đến khả năng chiết đồng ra khỏi hợp chất hữu cơ giàu đồng và cũng quyết định đến hiệu suất thu hồi đồng. Với pH = 3 cho hệ số phân bố D = 9,1 lớn nhất đồng nghĩa với việc cho hiệu suất thu hồi đồng lớn nhất.

3.2.2. Ảnh hưởng của chất chiết đến hiệu suất thu hồi đồng bằng phương pháp chiết

- Để đánh giá ảnh hưởng của tỉ lệ tác nhân chất chiết và dung môi đến hệ số phân bố của Cu(II) và hiệu suất thu hồi đồng bằng tác nhân chiết LIX860-I, chúng tôi thực hiện như sau: Dung môi chiết được pha theo tỉ lệ lần lượt 20%, 30%, 40%, 60%, 100% tác nhân chiết LIX860-I pha loãng trong dầu hỏa. Dung dịch Cu(II) có nồng độ ban đầu C_o = 20g/l. Cho dung dịch Cu(II) và dung môi chiết vào phễu chiết với tỉ lệ thể tích 1÷1, thời gian chiết 5 phút, phân pha 10 phút. Dung dịch sau chiết được đem phân tích nồng độ Cu, kết quả ghi trong bảng 7. Hệ số phân bố (D) là đại lượng cơ bản đánh giá hệ tác nhân chiết. Hệ số phân bố của một nguyên tố A phụ thuộc vào nồng độ theo hệ thức [6]: $D = C_{hc}/C_{nc}$

C_{hc}: Nồng độ ion Cu(II) trong pha hữu cơ (M)

C_{nc}: Nồng độ ion Cu(II) trong pha nước (M)

Bảng 7. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết và dung môi đến hệ số phân bố của Cu(II)

TT	Nồng độ tác nhân chiết và dung môi	Nồng độ Cu(II) ban đầu C _o (g/l)	Nồng độ Cu trong pha nước C _{nc} (g/l)	Nồng độ Cu trong pha hữu cơ C _{hc} (g/l)	Hệ số phân bố D
1	20%	20	2,44	2,56	1,049
2	30%	20	1,05	3,95	3,76
3	40%	20	1,01	3,99	3,95
4	60%	20	0,72	4,28	5,941
5	80%	20	0,68	0,43	6,352
6	100%	20	0,66	4,34	6,576

- Kết quả thí nghiệm bảng 7, cho thấy nồng độ tác nhân chiết càng cao thì hệ số phân bố càng cao tức là khả năng chiết kim loại đồng càng lớn. Tuy nhiên sự tuyến tính của nồng độ tác nhân chiết với hệ số phân bố cũng chỉ tăng tới một giới hạn xác định. Hơn nữa khi nồng độ tác nhân chiết tăng làm cho quá trình phân pha chậm, không thuận lợi cho quá trình rửa giải chiết sau này do vậy chúng tôi lựa chọn nồng độ tác nhân chiết là 40% đủ để chiết tách làm sạch Cu(II). Với nồng độ tác nhân chiết là 40% LIX860-I pha với 60% dầu hỏa sẽ cho hệ số phân bố D hợp lý thuận lợi cho quá trình chiết và rửa giải chiết để đạt được hiệu suất thu hồi đồng lớn nhất.

- Sau khi nghiên cứu được các thông số tối ưu cho quá trình kết tinh sunfat bằng phương pháp chiết dịch hòa tan oxit đồng đó là: độ PH chiết là 3 và Với nồng độ tác nhân chiết là 40% LIX860-I pha với 60% dầu hỏa. Tập thể tác giả đã tiến hành kết tinh sunfat đồng ở điều kiện tối ưu đó và thu được sản phẩm sunfat đồng có thành phần như trong bảng 8 [5,6].

Bảng 8. Kết quả phân tích sunfat đồng điều chế bằng phương pháp chiết dịch hòa tan oxit đồng

Nguyên tố	Cu	Pb	Fe	Zn	As	Cd
Đơn vị tính	%	%	%	ppm	ppm	ppm
Thành phần	25,18	0,035	0,027	12	3,2	3,7

- Từ kết quả sản phẩm sunfat đồng trong bảng 8 được điều chế bằng phương pháp chiết dịch hòa tan oxit đồng, so sánh với bảng thành phần sunfat đồng làm thức ăn chăn nuôi trong bảng 3. Có thể thấy rằng sản phẩm sunfat đồng làm bằng phương pháp chiết dịch hòa tan oxit đồng cho kết quả rất tốt, sunfat đồng chế tạo ra đủ tiêu chuẩn dùng làm thức ăn chăn nuôi.

4. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu và chọn lựa nguyên liệu phù hợp cho quá trình kết tinh sunfat đồng làm thức ăn chăn nuôi đã được mô tả trong bài báo này. Chế độ kết tinh cũng như các thông số kết tinh sunfat đồng tối ưu đã được lựa chọn và đánh giá. Kết quả phân tích về thành phần hóa học của sản phẩm sunfat đồng sau khi kết tinh cho kết quả tốt, sunfat đồng điều chế ra có đủ tiêu chuẩn làm thức ăn chăn nuôi. Các phương pháp kết tinh sunfat được trình bày trong bài báo này đóng vai trò quan trọng trong việc hoàn thiện công nghệ thủy luyện quặng sunfua đồng tại Việt nam và tiến đến áp dụng cho quy mô trên toàn thế giới.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam “*Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ luyện đồng áp dụng cho nguồn quặng sunfua đồng Việt Nam*” (mã số: VAST.03-06/16-17).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phạm Đức Thắng và cộng sự, *Xây dựng quy trình công nghệ chế tạo Niken điện phân từ nguồn quặng Niken Việt nam*, Báo cáo tổng kết đề tài Khoa học công nghệ cấp Viện Khoa học và công nghệ Việt Nam (2010).
- [2]. Phương Ngọc, Quang Minh, *Điều chế sử dụng hóa chất tinh khiết*. Nhà xuất bản Giao Thông Vận Tải TP Hồ Chí Minh (2005).
- [3]. Bùi Văn Mưu, Nguyễn Văn Hiền, Nguyễn Kế Bính, Trương Ngọc Thận, *Lý thuyết các quá trình luyện kim*, Nhà xuất bản Giáo dục (1997).
- [4]. Phạm Đức Thắng, Ngô Huy Khoa, Nguyễn Trung Kiên, Tô Duy Phương, Nguyễn Thị Kim Chi, Nguyễn Phúc Hải, *Phương hướng luyện đồng từ nguồn quặng sunfua đồng Việt nam*, Tuyển tập công trình Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học Vật liệu toàn quốc (2011).
- [5]. Lê Công Dưỡng, *Vật liệu học*, Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật (2002).
- [6]. Nguyễn Đức Vận, *Hóa học vô cơ tập 2*, Nhà xuất bản KHKT, (2000).