

Nghiên cứu quá trình chuyển hóa tinh quặng sunfua đồng bằng phương pháp oxyclorua hóa

Study on improving the conversion of sulfide ores concentrates using oxychloridizing method

Phạm Đức Thắng^{1,*}, Nguyễn Phúc Hải¹, Đỗ Thị Duyên¹, Lê Quang Lâm²

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: thangpd@ims.vast.ac.vn*

Điện thoại: 0915.302.009

Tóm tắt

Từ khóa:

Hóa ướt; Oxyclorua hóa; Hòa tác; sunfua đồng.

Việc hoàn thiện quá trình oxyclorua hóa từ tinh quặng sunfua đồng 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 phục vụ cho quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng sunfua đồng. Thành phần hóa học và cấu trúc tế vi của sản phẩm sau quá trình oxyclorua 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 của quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng sunfua đồng là dạng hợp chất oxyclorua của đồng dễ hòa tan trong môi trường axit loãng ở điều kiện và áp suất thông thường. Sản phẩm là mắt xích quan trọng cho quá trình hoàn thiện công nghệ thủy luyện quặng sunfua đồng tại Việt Nam.

Abstract

Keywords:

Oxyclorua method; Split up; Sunfua copper; Wetting.

Finishing of the oxyclorua process from copper sulfide concentrates is described in this paper. The raw materials are evaluated for quality and chemical composition to suit the conditions for oxyclorua directly process the concentrate of copper sulphide. Chemical composition and microstructure of the product after process oxyclorua were analyzed by EDS method on JEOL-JSM-6490, SMEWW method and wet chemical analysis method. The nature of the post-manufacturing product is also evaluated. The product of the direct oxyclorua pure copper sulphide refining process is copper compound oxyclorua which is readily soluble in dilute acidic conditions under normal conditions and pressures. This product is an important link for the improvement of copper sulphide ore hydrolysis technology in Vietnam.

Ngày nhận bài: 12/06/2018

Ngày nhận bài sửa: 05/9/2018

Ngày chấp nhận đăng: 15/9/2018

1. GIỚI THIỆU

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 Loong theo phương pháp nấu luyện tinh quặng. 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. Hiệu 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. Tiến hành nghiên cứu đưa quặng đồng sunfua ở dạng khó hòa tan thành dạng oxyclorua để hòa tan trong dung dịch axit loãng ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thông thường để thu được sản phẩm là dung dịch sunfat đồng phục vụ cho các khâu thủy luyện tiếp theo.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu và thiết bị phục vụ nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu là tinh quặng sunfua đồng của mỏ đồng Sin Quyền, Lào Cai. Đối tượng nghiên cứu chính của đề tài có hàm lượng như bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Thành phần hóa học bột oxit đồng

| Nguyên tố | O | Mg | Al | Si | S | K | Ca | Fe | Cu |
|-----------|-------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|
| Đơn vị | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| Kết quả | 17,24 | 0,56 | 2,92 | 9,64 | 17,05 | 0,91 | 0,55 | 24,25 | 26,54 |

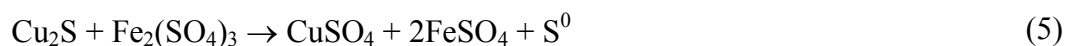
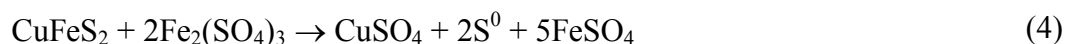
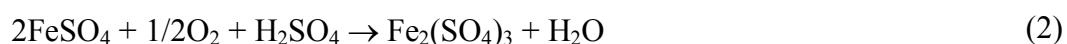
- Hệ thống trộn nguyên vật liệu dung tích 20l và 1m³. Hệ thống thu khí, bụi của quá trình oxyclorua hóa dung tích 500l. Khuôn gỗ dùng đựng nguyên liệu sau quá trình oxyclorua hóa, các thiết bị trên đều được chế tạo tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

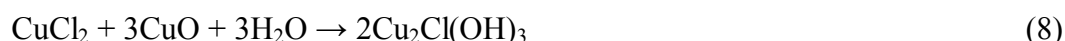
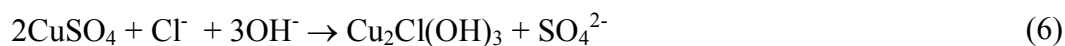
- Chất oxy hóa H₂O₂, chất chuyển hóa NaCl, chất kết dính Na₂SiO₃ đều có xuất xứ Việt Nam.

2.2. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật sử dụng

- Phương pháp oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng sunfua đồng

Tinh quặng sunfua thường có hàm lượng đồng trên 20% được phối trộn với các chất phụ gia và mầm vi sinh để chuyển hóa tinh quặng về dạng dễ hòa tan gồm sunfat đồng và oxyclorua, trong đó chủ yếu là oxyclorua. Quá trình chuyển hóa được thực hiện trong thời gian 30 - 40 ngày ở điều kiện áp suất và nhiệt độ phòng theo các phản ứng sau [1,2] :





- Quá trình phối trộn sẽ có các phản ứng xảy ra mãnh liệt và có khí thoát ra dạng NO_x (nếu dùng chất oxy hóa NaNO_3) và Cl_2 (nếu dùng NaClO). Các khí này có thể khử khá triệt để bằng hệ thống hấp thụ khí sử dụng sữa vôi phun bụi trong các tháp hấp phụ tự chế tạo.

- Trong thời gian phối liệu chuyển hóa không cần bổ sung thêm nước và hóa chất. Tuy nhiên cần phải che chắn tránh mưa gió hắt vào làm nhão phối liệu, vì mọi sự thay đổi điều kiện môi trường đều có thể ảnh hưởng tới quá trình chuyển hóa (phong hóa).

- Phương pháp nghiên cứu thông số tối ưu của chất oxy hóa, chất chuyển hóa NaCl , chất kết dính Na_2SiO_3 đến quá trình oxyclorua hóa.

- Kỹ thuật phân tích có thể sử dụng: phân tích phân bố cỡ hạt, phân tích thành phần EDX, phương pháp nhiễu xạ tia X, phân tích khối phổ plasma cảm ứng ICP-MS, phân tích hóa học... các phương pháp này dùng để phân tích định tính hoặc định lượng các thành phần nguyên tố, của các mẫu dạng bột, hoặc dạng dung dịch... [3].

2.3. Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu thông số tối ưu của các yếu tố chất oxy hóa, chất chuyển hóa, chất kết dính tới quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng sunfua đồng.

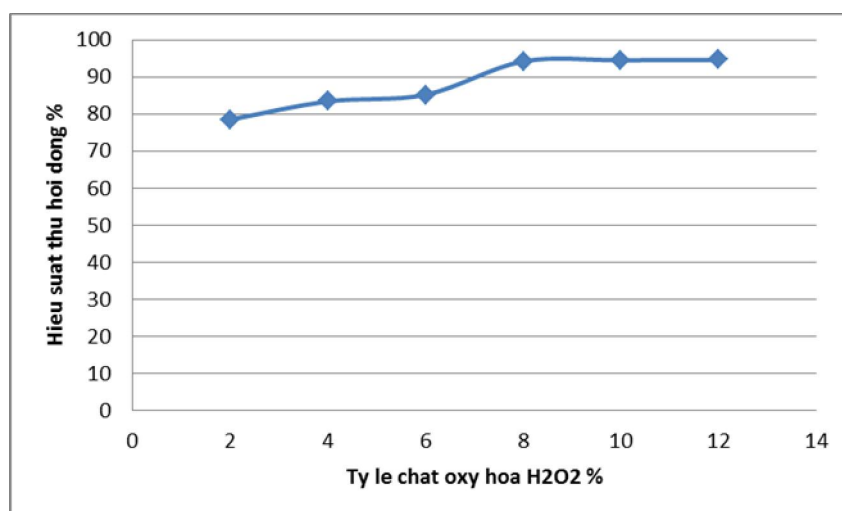
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu thông số tối ưu của chất oxy hóa H_2O_2 đến quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng đồng.

Để nghiên cứu thông số tối ưu của các chất oxy hóa đến quá trình oxyclorua hóa thì dùng chất oxy hóa thông dụng là H_2O_2 với lượng lần lượt là 2-4-6-8-10-12% so với khối lượng tinh quặng đồng. Các hóa chất còn lại được bổ sung với lượng so với tinh quặng đồng như sau: 15% axit sunfuric H_2SO_4 , 10% sunfat sắt (II), 12% muối ăn NaCl , 0,3% chất kết dính Na_2SiO_3 , 10% nước H_2O . Dùng 1kg tinh quặng đồng (kích cỡ dưới $50\mu\text{m}$) để phối liệu được hỗn hợp gồm 5 mẫu có khối lượng lần lượt là: 1,493Kg; 1,513kg; 1,533kg; 1,553Kg; 1,573Kg; 1,593Kg. Các mẫu này trộn đều rồi để yên trong điều kiện nhiệt độ và áp suất trong “phòng”. Sau 30 ngày chuyển hóa, tinh quặng đồng được hòa tách và có thể xác định được tỷ lệ thu hồi đồng từ tinh quặng đồng đã chuyển hóa [4,5,6].

Bảng 2. Tỷ lệ thu hồi đồng từ tinh quặng đồng đã được oxyclorua hóa phụ thuộc vào lượng chất oxy hóa H_2O_2

| Tỷ lệ lượng chất oxy hóa H_2O_2 , % | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Hàm lượng đồng ban đầu, gram | 265,4 | 265,4 | 265,4 | 265,4 | 265,4 | 265,4 |
| Hàm lượng đồng thu được, gram | 209,1 | 221,6 | 226,7 | 249,7 | 250,5 | 250,8 |
| Tỷ lệ thu hồi đồng, % | 78,8 | 83,5 | 85,4 | 94,1 | 94,4 | 94,5 |



Hình 1. Hiệu suất thu hồi Cu phụ thuộc vào tỷ lệ chất oxy hóa H₂O₂

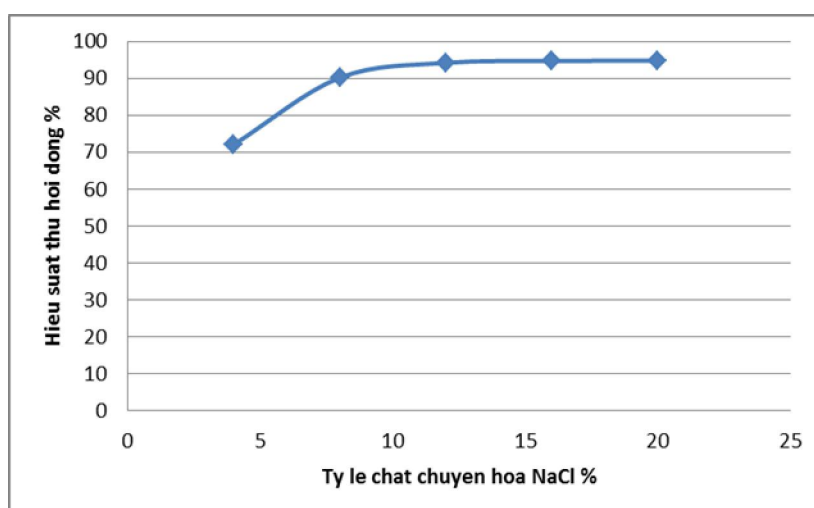
Căn cứ vào kết quả trên bảng 2 và đồ thị ở hình 1, có thể thấy rằng khi tăng tỷ lệ chất oxy hóa lên thì tỷ lệ thu hồi đồng cũng tăng. Nguyên do là khi tăng chất oxy hóa ban đầu, các phản ứng chứa oxy xảy ra càng mãnh liệt hơn, giúp cho quá trình chuyển hóa về sau được diễn ra thuận lợi hơn. Khi cho chất oxy hóa trong khoảng từ 2 - 6%, phản ứng tăng mạnh gần như tỷ lệ thuận với lượng chất oxy hóa, còn khi tăng từ 8 - 12% thì phản ứng tăng chậm. Có thể một lượng oxy bị bay hơi đi không kịp tham gia phản ứng nếu lượng chất oxy hóa quá dư thừa. Bởi vậy có thể chọn tỷ lệ chất oxy già H₂O₂ so với lượng tinh quặng đồng trong khoảng 8 - 10% là tối ưu và tỷ lệ thu hồi đồng sẽ đạt được từ 94 - 95%.

3.2. Kết quả nghiên cứu thông số tối ưu của chất chuyển hóa NaCl đến quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng đồng.

Để nghiên cứu thông số tối ưu của chất chuyển hóa muối ăn NaCl đến quá trình oxyclorua hóa thì bổ sung muối ăn với lượng lần lượt là 4 - 8 - 12 - 16 - 20% so với khối lượng tinh quặng đồng. Các hóa chất còn lại được bổ sung với lượng so với tinh quặng đồng như sau : 15% axit sunfuric H₂SO₄, 10% sunfat sắt (II), 8% oxy già H₂O₂, 0,3% chất kết dính Na₂SiO₃, 10% nước H₂O. Dùng 1kg tinh quặng đồng (kích cỡ dưới 50 μ m) để phối liệu được hỗn hợp gồm 5 mẫu có khối lượng lần lượt là: 1,473Kg; 1,513kg; 1,553kg; 1,593Kg; 1,633Kg. Các mẫu này trộn đều rồi để yên trong điều kiện nhiệt độ và áp suất trong “phòng”. Sau 30 ngày chuyển hóa, tinh quặng đồng được hòa tách và có thể xác định được tỷ lệ thu hồi đồng từ tinh quặng đồng đã chuyển hóa [4,5,6].

Bảng 3. Tỷ lệ thu hồi đồng từ tinh quặng đồng đã được oxyclorua hóa phụ thuộc vào lượng chất chuyển hóa NaCl

| Tỷ lệ lượng chất chuyển hóa NaCl, % | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Hàm lượng đồng ban đầu, gram | 265,4 | 265,4 | 265,4 | 265,4 | 265,4 |
| Hàm lượng đồng thu được, gram | 193,2 | 239,1 | 250,0 | 251,1 | 251,3 |
| Tỷ lệ thu hồi đồng, % | 72,8 | 90,1 | 94,2 | 94,6 | 94,7 |



Hình 2. Hiệu suất thu hồi Cu phụ thuộc vào tỷ lệ chất chuyển hóa NaCl

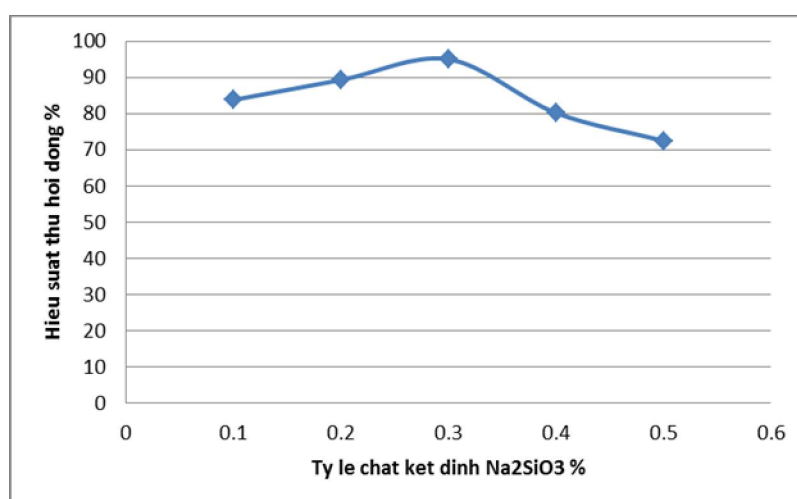
Căn cứ vào kết quả trên bảng 3 và đồ thị ở hình 2, có thể thấy rằng khi tăng tỷ lệ chất chuyển hóa NaCl lên thì tỷ lệ thu hồi đồng cũng tăng. Nguyên do là khi tăng NaCl, lượng ion Cl^- được tăng cường và ổn định giúp cho quá trình chuyển hóa về sau được diễn ra thuận lợi hơn. Khi cho chất chuyển hóa NaCl trong khoảng từ 4 - 12%, phản ứng tăng mạnh gần như tỷ lệ thuận với lượng chất chuyển hóa, còn khi tăng từ 12 - 20% thì phản ứng tăng chậm lại. Có thể lượng ion Cl^- quá dư thừa. Bởi vậy có thể chọn tỷ lệ chất chuyển hóa NaCl so với lượng tinh quặng đồng trong khoảng 12 - 16% là tối ưu và tỷ lệ thu hồi đồng sẽ đạt được từ 94 - 95% [4,5,6].

3.3. Kết quả nghiên cứu thông số tối ưu chất kết dính Na_2SiO_3 đến quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng đồng

Để nghiên cứu thông số tối ưu của chất kết dính Na_2SiO_3 đến quá trình oxyclorua hóa thì bổ sung Na_2SiO_3 với lượng lần lượt là 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5% so với khối lượng tinh quặng đồng. Các hóa chất còn lại được bổ sung với lượng so với tinh quặng đồng như sau : 15% axit sunfuric H_2SO_4 , 10% sunfat sắt (II), 8% oxy già H_2O_2 , 12% chất chuyển hóa NaCl, 10% nước H_2O . Dùng 1kg tinh quặng đồng (kích cỡ dưới $50\mu m$) để phối liệu được hỗn hợp gồm 5 mẫu có khối lượng lần lượt là: 1,551Kg; 1,552kg; 1,553kg; 1,554Kg; 1,555Kg. Các mẫu này trộn đều rồi để yên trong điều kiện nhiệt độ và áp suất trong “phòng”. Sau 30 ngày chuyển hóa, tinh quặng đồng được hòa tách và có thể xác định được tỷ lệ thu hồi đồng từ tinh quặng đồng đã chuyển hóa [4,5,6].

Bảng 4. Tỷ lệ thu hồi đồng từ tinh quặng đồng đã được oxyclorua hóa phụ thuộc vào lượng chất kết dính Na_2SiO_3

| Tỷ lệ lượng chất kết dính Na_2SiO_3 , % | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Hàm lượng đồng ban đầu, gram | 265,4 | 265,4 | 265,4 | 265,4 | 265,4 |
| Hàm lượng đồng thu được, gram | 222,4 | 237,8 | 251,6 | 213,7 | 192,9 |
| Tỷ lệ thu hồi đồng, % | 83,8 | 89,6 | 94,8 | 80,5 | 72,7 |



Hình 3. Hiệu suất thu hồi Cu phụ thuộc vào tỷ lệ chất kết dính Na₂SiO₃

Căn cứ vào kết quả trên bảng 4 và đồ thị ở hình 3, có thể thấy rằng khi tăng tỷ lệ chất kết dính Na₂SiO₃ lên thì tỷ lệ thu hồi đồng cũng tăng. Nguyên do là khi tăng Na₂SiO₃, sự dính kết các hạt tinh quặng đồng được tăng cường và ổn định giúp cho quá trình trao đổi và chuyển hóa giữa các hạt được diễn ra thuận lợi hơn. Tuy nhiên khi cho chất kết dính Na₂SiO₃ lớn hơn 0,3%, phản ứng chuyển hóa lại kém đi. Nguyên nhân có thể là lượng chất kết dính tăng lên làm sự trao đổi bị ngăn cản, đặc biệt là không khí khó xâm nhập vào đồng liệu để cung cấp đủ oxy cho các phản ứng oxyclorua hóa. Do đó quá trình chuyển hóa bị phong tỏa và chậm lại. Kết quả thí nghiệm cho thấy có thể chọn tỷ lệ chất kết dính Na₂SiO₃ so với lượng tinh quặng đồng khoảng 0,3% là tối ưu và tỷ lệ thu hồi đồng sẽ đạt được khoảng 95% [4,5,6].

3.4. Kết quả tối ưu quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng đồng

Dựa trên các kết quả nghiên cứu nêu trên, đề tài đã xác định được tỷ lệ các thành phần phối liệu tối ưu, cho quá trình oxyclorua hóa tinh quặng đồng trong điều kiện áp suất thường là: 1kg tinh quặng đồng + 15% axit sunfuric H₂SO₄, 10% sunfat sắt (II), 8% oxy già H₂O₂, 12% chất chuyển hóa NaCl, 10% nước H₂O, 0,3% Na₂SiO₃. Tập thể nghiên cứu đã tiến hành oxyclorua hóa tinh quặng đồng theo phối liệu như trên được hỗn hợp có khối lượng 1,553Kg. Đem hỗn hợp để ngoài không khí trong thời gian 30 ngày. Sau 30 ngày đem hỗn hợp đi hòa tách ta thu được kết quả như sau [6]:

Bảng 5. Tỷ lệ thu hồi đồng từ tinh quặng đồng đã được oxyclorua hóa trực tiếp với các chất phụ gia tối ưu

| | |
|---|-------|
| Tổng lượng chất phụ gia tối ưu, % | 55,3 |
| Lượng đồng thực tế trong mẫu phân tích, gram | 265,4 |
| Lượng đồng thu được sau phân tích, gram | 252,7 |
| Tỷ lệ thu hồi đồng, % | 95,2 |

4. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu hoàn thiện quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng đồng đã được mô tả trong bài báo này. Nguyên vật liệu là quặng sunfua đồng của mỏ Sin Quyền - Lào Cai, cùng với

các chất phụ gia đã được nghiên cứu về thành phần và tính chất. Kết quả phân tích về thành phần hóa học của sản phẩm sau quá trình oxyclorua cho kết quả quá trình thu hồi lên đến trên 95%; bên cạnh đó, cũng đã xác định được tất cả các thông số tối ưu và hoàn thiện quá trình oxyclorua hóa trực tiếp tinh quặng đồng là chất oxy hóa 8 - 10%, chất chuyển hóa 12 - 16%, chất kết dính 0.3% áp dụng cho đa dạng các loại quặng sunfua đồng. Kết quả nêu trên có ý nghĩa rất lớn, góp phần hoàn thiện công nghệ thủy luyện quặng đồng áp dụng cho nguồn quặng sunfua đồng Việt Nam. Đồng thời kết quả cũng mở ra việc áp dụng phương pháp oxyclorua hóa này vào nhiều loại hợp chất khác của đồng là tiền đề cho quá trình chế biến sâu kim loại đồng tại Việt Nam.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ đề dự án sản xuất thử nghiệm Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam “*Hoàn thiện và ứng dụng công nghệ thủy luyện quặng đồng vào sản xuất thử nghiệm sunfat đồng $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ chất lượng cao*” (mã số: VAST.XSTN.01/17-18).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Đức Vận, *Hóa học vô cơ tập 2*, Nhà xuất bản KHKT, (2000).
- [2]. Phạm Đức Thắng và cộng sự, *Nghiên cứu luyện tinh quặng Niken sunfua ra Tinh quặng*. Tạp chí Khoa học công nghệ Kim loại (2011).
- [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]. Д.ВОГАН, ДЖ.КРЕЙГ, *Химия сульфидных минералов*, Издательство “МИР”. МОСКВА. 1981.