NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ KHỬ LƯU HUỲNH TRONG QUẶNG SUNFUA ĐA KIM HỆ Ni-Cu-Mg-C VÙNG CAO BẰNG

STUDY ON DESULFURIZATION IN NI-CU-MG-C MULTI-METAL SULFIDE ORE IN CAO BANG

Phạm Đức Thắng[1,*], Nguyễn Trung Kiên[1], Ngô Huy Khoa[1], Nguyễn Trường Giang[2]

TÓM TẮT

Việc nghiên cứu quá trình thiêu khử lưu huỳnh từ tinh quặng sunfua đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C 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 cho quá trình thiêu khử lưu huỳnh. Thành phần hóa học và cấu trúc tế vi của sản phẩm sau quá trình thiêu 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 thiêu quặng sunfua đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C là dạng hợp chất oxy hóa hoặc sunfat hóa của các kim loại được khử lưu huỳnh để thuận lợi cho các nghiên cứu tiếp theo. Sản phẩm là mắt xích quan trọng cho quá trình hoàn thiện công nghệ thủy luyện quặng sunfua đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C vùng Cao Bằng.

***Từ khóa**: Hóa ướt, oxy hóa, hòa tách, sunfua đa kim.*

ABSTRACT

The study of the desulfurization process from the Ni-Cu-Mg-C poly sulfide ore concentrate is described in this paper. The input materials are evaluated for quality and chemical composition to suit the conditions for sulfur desorption process. The chemical composition and microstructure of the product after the combustion process are analyzed by EDS method on JEOL-JSM-6490 device, SMEWW method and wet chemical analysis method. The properties of post-fabricated products are also studied and evaluated. The product of the process of incinerating multi-metal sulphide ore Ni-Cu-Mg-C is the oxidizing or sulphating form of metals and desulfurization to facilitate further research. The product is an important link for the process of perfecting the hydrolysis of multi-metallic sulphide ore Ni-Cu-Mg-C in Cao Bang region.

***Keywords:** Wetting, oxy method, split up, multi-metal sulfide.*

[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
Ngày nhận bài: 22/6/2019
Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 18/7/2019
Ngày chấp nhận đăng: 15/8/2019

1. GIỚI THIỆU

Công nghệ điều chế Niken là công nghệ tương đối phức tạp không chỉ trong nước mà cả trên thế giới. Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam có những công trình nghiên cứu chuyên sâu về luyện kim Niken như: "Công nghệ điều chế Niken điện phân từ bã thải công nghiệp của các sản phẩm mạ"; "Công nghệ điều chế Niken từ quặng Niken Bản Phúc - Sơn La". Trong các công nghệ trên, quan trọng nhất là áp dụng các giải pháp công nghệ cho phép nâng cao hàm lượng Niken trong Sten để các quá trình điều chế Niken tiếp theo được thuận lợi. Một trong những giải pháp công nghệ có thể đáp ứng được yêu cầu này là phương pháp khử lưu huỳnh nhằm nâng cao hiệu suất cho qua trình nấu luyện sten niken, tiến tới nâng cao được hàm lượng Niken.

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 đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C vùng Cao Bằng. Đối tượng nghiên cứu chính của nghiên cứu có hàm lượng như bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học tinh quặng sunfua đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C vùng Cao Bằng

Nguyên tố	O	C	Si	P	S	Fe	Ni	Cu
Hàm lượng	4,17	20,43	0,42	0,07	25,71	37,40	5,50	6,30

- Lò thiêu quay công suất 15kVA chế tạo tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Hệ thống trộn nguyên vật liệu dung tích 20l và 1m^3 được chế tạo tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Hệ thống thu khí, bụi của quá trình thiêu dung tích 500l được chế tạo tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Muối ăn NaCl, huỳnh thạch, chất kết dính Na_2SiO_3 đều có xuất xứ Việt Nam.

2.2. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật sử dụng

* Phương pháp phân hủy các sunfua kim loại trong quá trình thiêu

- Đối với sunfua sắt:

Ở nhiệt độ thấp và có đủ ôxy pirit và pirhotit oxy hoá theo phản ứng [1]:

$$FeS_2 + 3O_2 \rightarrow FeSO_4 + SO_2 \uparrow$$

$$Fe_nS_{n+1} + (n+1)O_2 \rightarrow nFeSO_4 + SO_2 \uparrow$$

$$FeS + 2O_2 \rightarrow FeSO_4$$

Nếu dư nhiều oxy, sắt 2 sulfat sẽ oxy hoá tiếp thành sắt 3 sulfat:

$$2FeSO_4 + O_2 + SO_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$$

$$SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$$

Ở nhiệt độ cao sắt sulfat phân ly:

$$2FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + (SO_3 + SO_2)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + (SO_3 + 2SO_2 + O_2)$$

$Fe_2(SO_4)_3$ bị phân ly hoàn toàn ở 700 - 710°C, còn $FeSO_4$ ở 665°C.

Tuy nhiên vì Fe_3O_4 không bền nên trong môi trường oxy hoá sẽ bị oxy hoá tiếp thành Fe_2O_3. Như vậy, nếu thiêu ở nhiệt độ trên 700°C sẽ được sản phẩm sắt 3 oxyt (Fe_2O_3).

- Đối với sunfua đồng:

Trong tinh quặng niken Cao Bằng, đồng nằm trong pha cancopirit-*copper iron sulfide (CuFeS$_2$)*. Khi nung ở nhiệt độ đến 550°C đã bị phân huỷ [2, 3]:

$$2CuFeS_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeS + 1/2S_2$$

Ở nhiệt độ thấp đồng sulfua bị oxy hoá thành đồng sulfat:

$$Cu_2S + 2O_2 \rightarrow CuSO_4$$

Thiêu ở nhiệt độ cao sẽ xảy ra các phản ứng:

$$Cu_2S + 3/2O_2 \rightarrow Cu_2O + SO_2\uparrow$$

$$2CuS + 5/2O_2 \rightarrow Cu_2O + 2SO_2\uparrow$$

$$6CuFeS_2 + 12O_2 \rightarrow 3Cu_2O + 3Fe_2O_3 + 12SO_2\uparrow$$

- Đối với sunfua niken:

Khi nung ở nhiệt độ đến 461°C, Violarit bắt đầu phân ly:

$$3FeNi_2S_4 \rightarrow 2Ni_3S_4 + 3FeS + 1/2S_2$$

Khi nung ở nhiệt độ đến 610°C, Pentlandite bắt đầu phân ly:

$$Fe_9Ni_9S_{16} \rightarrow 3Ni_3S_2 + 9FeS + 1/2S_2$$

Xuất phát từ các phản ứng phân ly nêu trên ta thấy, để các hợp chất chứa niken có thể được oxy hoá thành hệ oxyt thì nhiệt độ nung phải cao hơn 610°C. Khi đó sẽ xảy ra các phản ứng sau:

$$Ni_3S_4 + 7O_2 \rightarrow 3NiSO_4 + SO_2\uparrow$$

$$Ni_3S_2 + 9/2O_2 \rightarrow NiSO_4 + Ni_2O_3 + SO_2\uparrow$$

Khi nung ở nhiệt độ cao hơn 750°C, các sulfat niken bị oxy hoá hoàn toàn [6]:

$$2NiSO_4 + 7/2O_2 \rightarrow Ni_2O_3 + 2SO_2\uparrow$$

* 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, thành phần cấu trúc pha của các mẫu dạng bột.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khử lưu huỳnh bằng phương pháp thiêu oxy hóa tinh quặng

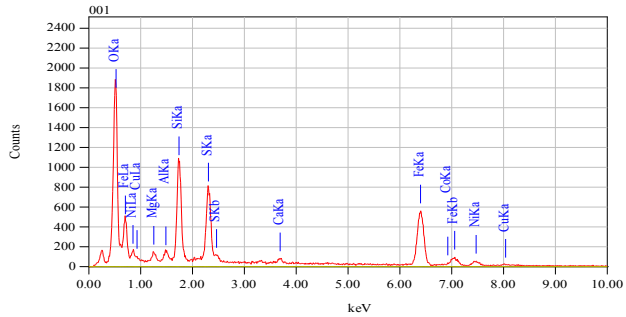
Tinh quặng được nung thiêu là tinh quặng nguyên khai với thành phần đã nêu ở bảng 1 với lượng lưu huỳnh từ 16-25%. Tinh quặng được nghiền khô trong máy nghiền tang trống thành bột với kích cỡ nhỏ hơn 0,074mm (74μm). Đây là kích cỡ rất thông thường mà các máy nghiền tang trống công nghiệp có thể đạt tới. Thiêu có thổi gió bằng quạt gió với lưu lượng thiết kế 0,1m^3/phút cho mỗi kg tinh quặng. Quá trình thiêu được tiến hành ở nhiệt độ (t_1 = 650^{0}C) và (t_2 = 800^{0}C) là các điểm nhiệt phân hủy của các khoáng vật trong tinh quặng sunfua đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C vùng Cao Bằng. Kết quả thu được trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thiêu tinh quặng sunfua đa kim trong điều kiện nhiệt độ khác nhau

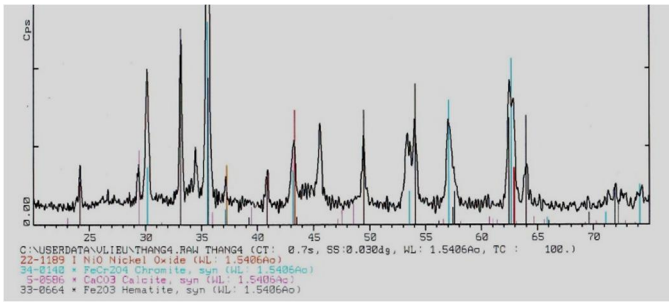
Hàm lượng lưu huỳnh trong TQ thiêu, %	Điều kiện nhiệt độ	Thời gian thiêu t, h					
		0	1,5	3	4,5	6	8
	t_1 (t_1 = 650^{0}C)	25,71	12,23	9,48	8,49	8,39	8,26
	t_2 (t_2 = 800^{0}C)	25,71	9,84	6,13	4,38	3,67	3,44

- Chế độ 1: Thiêu ở 650^{0}C để bảo đảm các sản phẩm sunfat hóa được tạo thành và được bảo toàn (không bị phân hủy và oxy hóa tiếp). Kết quả EDX và XRD của tinh quặng sunfua đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C thiêu ở 650^{0}C cho trong hình 1, 2.

```
ZAF Method Standardless Quantitative
Analysis. Fitting Coefficient : 0.2517
Element          (keV)    Mass%   Error%
  O                         33.40
Mg K             1.253      0.90     0.28
Al K             1.486      1.91     0.30
Si K             1.739      5.17     0.34
 S K             2.307      8.26     0.35
Ca K*            3.690      1.82     0.40
Fe K             6.398     41.42     1.04
Co K*            6.924      0.26     1.39
Ni K             7.471      5.28     1.85
Cu K*            8.040      1.58     2.61
Total                     100.00
```



Hình 1. Kết quả phân tích SEM-EDX của tinh quặng sau thiêu ở 650^{0}C, thời gian 8h

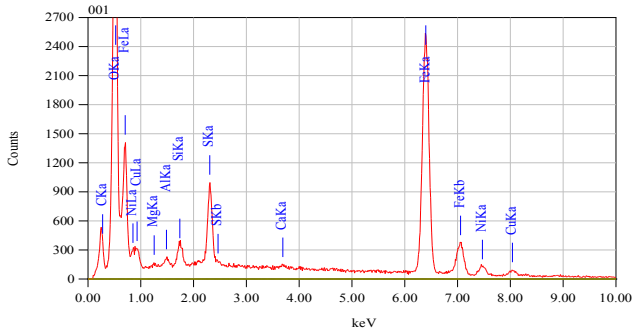


Hình 2. Kết quả phân tích XRD tinh quặng sau thiêu ở 650^{0}C, thời gian 8h

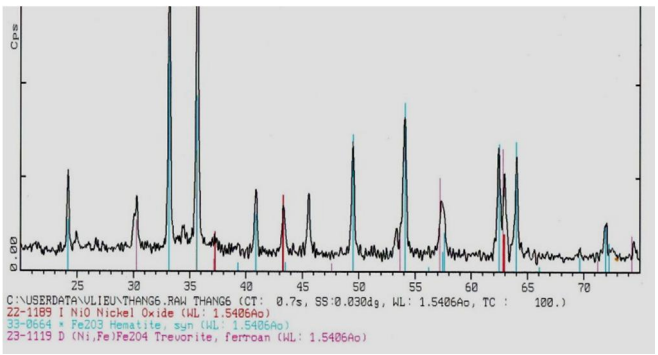
- Chế độ 2: Thiêu ở nhiệt độ 800^{0}C để các sản phẩm sunfat bị phân hủy và oxy hóa tiếp Kết quả EDX và XRD của tinh quặng sunfua đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C thiêu ở 800^{0}C, thời gian 8h cho trong hình 3, 4.

ZAF Method Standardless Quantitative
Analysis. Fitting Coefficient : 0.2505

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
C K	0.277	3.85	0.10	10.93
O K	0.525	20.34	39.75	23.44
Mg K*	1.253	0.14	0.20	0.20
Al K*	1.486	0.30	0.18	0.38
Si K	1.739	0.77	0.17	0.93
S K	2.307	3.44	0.14	3.66
Ca K*	3.690	0.21	0.27	0.18
Fe K	6.398	64.57	0.78	39.44
Ni K	7.471	6.03	1.43	3.76
Cu K	8.040	3.75	2.05	2.02
Total		100.00		100.00



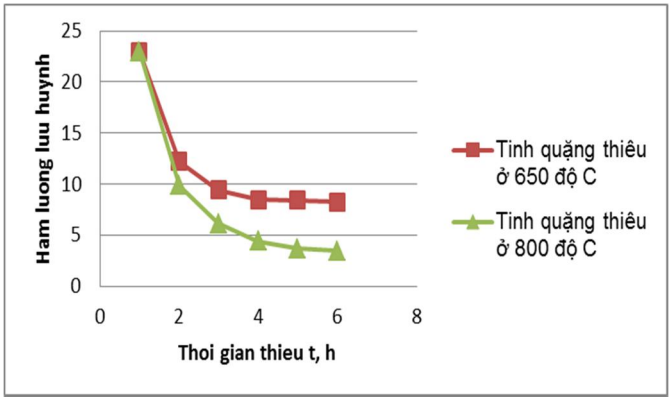
Hình 3. Kết quả phân tích SEM-EDX của tinh quặng sau thiêu ở 800^{0}C



Hình 4. Kết quả phân tích XRD tinh quặng thiêu ở 800^{0}C, thời gian 8h

Hình 2, 4 là kết quả phân tích pha của bột tinh quặng thiêu, cho thấy rõ ràng ở nhiệt độ trên 750°C các pha sulfua đa kim đã bị phân ly và sunfua đồng và niken đã bị oxy hoá. Trên hình 5, quá trình thiêu tinh quặng cho thấy thực tế khi thiêu ở chế độ 1, chỉ sau 4h mức độ oxy hóa sunfua gần như kết thúc và lượng lưu huỳnh trong quặng thiêu giảm rất chậm dù tiếp tục thiêu thêm 4h nữa. Trong khi đó, sau 2h thiêu ở 800^{0}C lượng lưu huỳnh của tinh quặng đã giảm xuống mức như tinh quặng thiêu ở 650^{0}C thiêu trong 8h. Tiếp tục thiêu nữa, các sản phẩm sunfat bị phân hủy và oxy hóa nên lượng lưu huỳnh giảm mạnh, xuống tới mức xấp xỉ 3,4% sau 8h.

- Quá trình thiêu quặng ở 650^{0}C (nhiệt độ bảo đảm các sản phẩm sunfat hóa được tạo thành và được bảo toàn) kéo dài hơn 4h chỉ giảm được hàm lượng lưu huỳnh của tinh quặng xuống còn khoảng 8-9%. Nguyên nhân là do các sản phẩm sunfat hóa được tạo thành và bền vững (không bị phân hủy) ở nhiệt độ thiêu này.



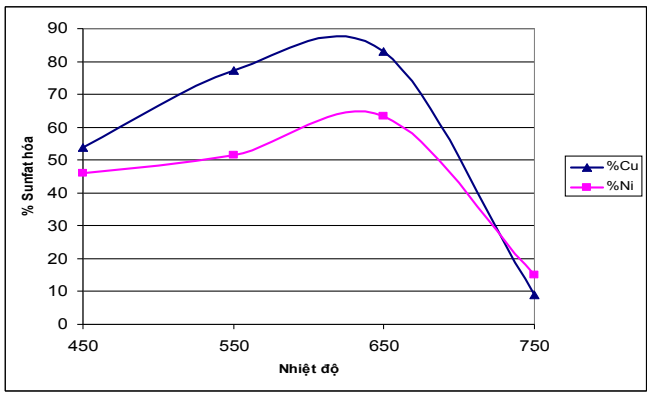
Hình 5. Mối liên hệ giữa hàm lượng lưu huỳnh của tinh quặng và thời gian thiêu

- Quá trình thiêu quặng ở 800^{0}C (nhiệt độ bảo đảm các sản phẩm sunfat bị phân hủy và oxy hóa tiếp) cho phép giảm được hàm lượng lưu huỳnh của tinh quặng xuống còn khoảng 3-4%. Tuy nhiên quá trình này phải kéo dài đến 8h, phải cấp nhiệt liên tục nên rất tốn kém thời gian và nhiên liệu (tiêu hao gấp 3 lần so với trường hợp trên).

Các kết quả nghiên cứu cho thấy thiêu tinh quặng ở nhiệt độ trong lò duy trì trên 800°C là hoàn toàn có thể khử được hơn 80% lưu huỳnh. Tuy nhiên việc duy trì nhiệt độ thiêu ở 800^{0}C trong khi vẫn phải cấp đủ gió là điều khó thực hiện vì gió lạnh làm tốn rất nhiều nhiệt. Trong quá trình thiêu, thiết bị đốt làm việc không ngừng vì rơle kiểm soát nhiệt độ hầu như không ngắt. Lượng dầu đốt tốn gấp 3 lần so với việc đốt ở nhiệt độ 650^{0}C. Do đó, phương án thiêu tăng nhiệt lên 800^{0}C sẽ khó có thể áp dụng vào thực tiễn sản xuất công nghiệp nếu phải thiêu khối lượng quặng lớn. Để khắc phục điều này, cần phải tiến hành thiêu ở nhiệt độ thấp hơn và áp dụng biện pháp bổ sung để giảm thiểu lưu huỳnh trong tinh quặng.

3.2. Kết quả khử lưu huỳnh bằng phương pháp thiêu sunfat hóa tinh quặng

Nhiệt độ ảnh hưởng quan trọng đến sản phẩm sau thiêu, nếu nhiệt độ dưới 650^{0}C thì sản phẩm cuối cùng nhiều sunfat, còn nếu nhiệt độ 650^{0}C thì sản phẩm lại nhiều oxit bởi trên nhiệt độ này ngoài phản ứng oxi hoá mãnh liệt còn xảy ra hiện tượng phân huỷ sunfat thành oxit. Chính vì vậy trong quá trình thiêu ta nên khống chế nhiệt độ dưới 650^{0}C, tuy nhiên việc khống chế này là tương đối khó bởi sản phẩm cháy là khí dễ cháy SO_2, quá trình phản ứng luôn luôn toả ra nhiệt lớn. Thời gian gần đây, Phòng công nghệ kim loại, Viện Khoa học vật liệu đã tìm ra giải pháp xử lý có hiệu quả nhằm kiềm chế sự tăng nhiệt tại các vùng cháy nhỏ, bảo đảm nhiệt độ toàn bộ vùng nồi lò ổn định trong phạm vi cho phép. Đó là một hợp chất xúc tác có ký hiệu XTSF-1 do Viện Khoa học vật liệu tự chế tạo để trộn lẫn với tinh quặng trong quá trình thiêu. Bản chất của chất xúc tác là hấp thụ một phần nhiệt phát ra từ sự cháy của lưu huỳnh, bảo đảm nhiệt độ toàn bộ vùng nồi lò không vượt quá 650^{0}C trong khi quá trình cấp gió không đòi hỏi hạn chế nghiêm ngặt.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất sunfat hóa niken và đồng dưới tác dụng của chất ổn nhiệt XTSF-1

Hình 6 thể hiện hiệu suất sunfat hóa niken và đồng. Tại nhiệt độ 450^{0}C là nhiệt độ bắt đầu xảy ra phản ứng phân hoá sunfua sắt đồng thành dạng sunfat, tuy nhiên nhiệt độ này tương đối thấp để kích hoạt phản ứng này vì tổn thất nhiệt làm nóng toàn bộ khối quặng. Quá trình sunfat hoá lúc đầu xảy ra nhanh nhưng sau đó ngừng lại nhanh chóng bởi nhiệt độ chưa đủ cao để hạt quặng nóng nở đẩy sản phẩm cháy SO_2 ra ngoài. Khi nhiệt độ tiếp tục tăng thì hạt quá trình xảy ra dễ dàng hơn đặc biệt khi tăng đến 650^{0}C quá trình sunfat hoá xảy ra thuận lợi nhất, tại nhiệt độ này hiệu suất sunfat hoá đồng lên tới 83%, còn sunfat hóa niken lên cỡ 64%, đạt được kết quả tốt nhất này là do:

Thứ nhất: Tại nhiệt độ này chất ổn nhiệt phân hoá nở vỡ kéo theo nở vỡ vụn của hạt quặng làm cho quá trình phản ứng được thuận lợi hơn.

Thứ hai: Ở nhiệt độ này là nhiệt độ các sản phẩm muối sunfat cũng rất dễ phân huỷ thành oxit, các hạt muối sunfat giãn nở hết mức cũng làm cho hạt quặng bị giãn nở hết cỡ làm cho hạt quặng bị trương nứt tạo bề mặt mới tạo nên các phản ứng tiếp theo.

Thứ ba: Khi tăng đến nhiệt độ này cũng là nhiệt độ gây ra phản ứng chuyển pha thu nhiệt của chất ổn nhiệt làm cho quá trình phản ứng diễn ra theo chiều thuận ở trạng thái cân bằng và thuận lợi.

Khi tiếp tục tăng nhiệt độ cao hơn nữa cụ thể nếu kích hoạt ngay từ đầu nhiệt độ lên tới 750^{0}C là nhiệt độ xảy ra phản ứng oxit hoá kim loại làm cho bề mặt hạt quặng trở nên cứng, không tạo được lỗ xốp thông thoáng cho hạt quặng làm cho quá trình thoát SO_2 rất kém. Hơn nữa tại nhiệt độ này xảy ra phản ứng biến mềm của một số pha trong hạt quặng liên kết các hạt quặng với nhau tạo thành khối nhão làm cho phản ứng sunfat hoá không được thuận lợi, bề mặt chỉ có một lớp mỏng bị oxi hoá. Khi hoà tách trong nước lớp oxit này rất dễ bị thuỷ phân theo phương trình:

$CuO + H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)_2$

$Fe_2O_3 + 3H_2O \Leftrightarrow 2Fe(OH)_3$

Hydroxit hình thành nhanh chóng bám vào bề mặt hạt quặng gây ra hiện tượng bịt lỗ hạn chế sự hoà tan của sunfat và các oxit khác ở sâu bên trong hạt quặng, điều này đã lý giải tại sao ở nhiệt độ 750^{0}C hiệu suất hoà tan đồng rất thấp cỡ 8,87%.

4. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu quá trình thiêu khử lưu huỳnh từ tinh quặng sunfua đa kim hệ Ni-Cu-Mg-C được mô tả trong bài báo này. Nguyên vật liệu là tinh quặng sunfua đồng của mỏ Cao Bằng, 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 khử lưu huỳnh cho thấy nếu thiêu oxy hóa tinh quặng liên tục trong 8h sẽ thu được sẽ khử được lưu huỳnh trong tinh quặng từ mức 25,71% xuống 3,44% đạt hiệu suất khử 87%. Bên cạnh đó, cũng đã xác định được nếu khử lưu huỳnh bằng phương pháp thiêu sunfat hóa tinh quặng cho hiệu suất 83%. 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.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ đề tài Sở Khoa học Công nghệ Cao Bằng "*Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ nấu luyện sten chất lượng cao từ nguồn quặng sunfua đa kim niken - đồng Cao Bằng*" (Quyết định phê duyệt số: 121/QĐ-SKHCN) và nghiên cứu sinh Nguyễn Trung Kiên thực hiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Alafara A. Baba, Kuranga I. Ayinla, 2012. *A review on novel techniques for chalcopyrite ore processing.* International journal of mining engineering and mineral processing.

[2]. Nguyễn Đức Vận, 2000. *Hóa học vô cơ tập 2*. NXB KHKT.

[3]. Phương Ngọc, Quang Minh, 2005. *Điều chế - sử dụng hoá chất tinh khiết*. NXB Giao thông vận tải Tp.Hồ Chí Minh.

[4]. Bùi Văn Mưu, Nguyễn Văn Hiền, Nguyễn Kế Bính, Trương Ngọc Thận, 1997. *Lý thuyết các quá trình luyện kim*. NXB Giáo dục.

[5]. Nguyễn Hạnh, 2008. *Cơ sở lý thuyết hoá học*. NXB Giáo dục.

[6]. Lê Công Dưỡng, 2002. *Vật liệu học*. NXB Khoa học Kỹ thuật.

[7]. Hoàng Nhâm, 1999. *Hoá vô cơ - T2*. NXB Giáo dục.

[8]. *Các phản ứng hóa học vô cơ*, Sách tiếng Nga, 2000.

[9]. D. Vogan, J. Craig, 1981. *Chemistry of sulfide minerals*. MIR Publishing House. Moscow.

AUTHORS INFORMATION

Pham Duc Thang[1], Nguyen Trung Kien[1], Ngo Huy Khoa[1], Nguyen Truong Giang[2]

[1]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology

[2]Hanoi University of Industry