

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA AXIT SUNFURIC ĐẾN QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA TINH QUẶNG SUNFUA ĐỒNG MỎ SONGPE - SƠN LA

RESEARCH THE EFFECT OF SUNFURIC ACID ON SYMPTOMS OF COPPER SUNFUA SONGPE - SON LA

Ngô Huy Khoa^{1*}, Nguyễn Trung Kiên¹,
Nguyễn Bá Phương¹, Tiêu Xuân Hoàng²

TÓM TẮT

Nghiên cứu ảnh hưởng của axit sunfuric đến quá trình chuyển hóa tinh quặng sunfua đồng mỏ Songpe - Sơn La được trình bày trong bài báo này. Nguyên liệu đầu vào là tinh quặng sau tuyển mỏ Songpe - Sơn La có hàm lượng đồng trong khoảng từ 20 - 24%. Tinh quặng sau tuyển là sunfua đồng khó hòa tan trong điều kiện axit loãng và nhiệt độ thông thường, do đó cần đưa vào các chất chuyển hóa, chất oxy hóa, chất kết dính và các phụ gia. Mục đích chuyển hóa tinh quặng sunfua thành dạng deex hòa tan trong môi trường axit loãng và nhiệt độ thường. Tinh quặng trộn với chất chuyển hóa, chất oxy hóa, chất kết dính và phụ gia khác, chất đồng và lưu giữ trong thời gian 30 ngày. Sản phẩm thu được là hợp chất Atacamite của đồng.

Từ khóa: Tinh quặng, chất chuyển hóa, chất oxy hóa, chất kết dính, Atacamite.

ABSTRACT

Research on the influence of sulfuric acid on the conversion of copper sulfide concentrates from Songpe - Son La mine is presented in this paper. The input material is concentrate after the Songpe - Son La mine has been selected with copper content in the range of 20 - 24%. The concentrate after selection is copper sulfide which is difficult to dissolve in dilute acid and normal temperature conditions, so it is necessary to include metabolites, oxidants, binders and additives. The purpose of converting sulfide concentrates into deex is soluble in dilute acid and normal temperature. Concentrates mixed with metabolites, oxidants, binders and other additives, are piled up and stored for 30 days. The resulting product is copper acatamite.

Keywords: Concentrates, metabolites, oxidizers, binder, Acatamite.

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

²Trường Đại học Điện Lực

Email: khoanh@ims.vast.ac.vn

Ngày nhận bài: 17/3/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 26/6/2022

Ngày chấp nhận đăng: 29/8/2022

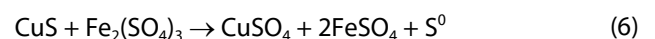
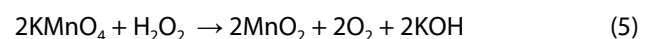
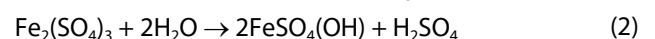
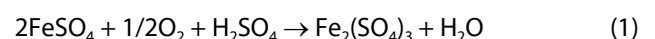
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

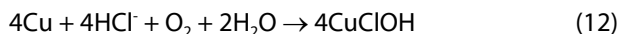
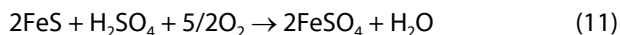
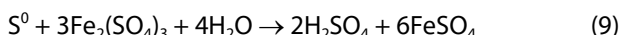
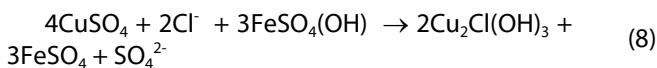
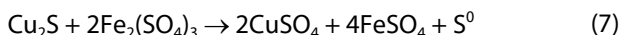
Trong số các khoáng vật của đồng, hợp chất Atacamite rất phổ biến. Atacamite là tên thường gọi của hợp chất Dicotter clorua trihydroxide. Atacamit cũng thường được

gọi bằng một số tên khác như hydroxy clorua đồng, đồng clorua tribasic, đồng clorua trihydroxyl hoặc đồng II oxychloride). Atacamit có công thức phân tử $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ [1], thực chất là hợp chất của muối CuClOH và hidroxit $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Nó thường gặp trong mỏ khoáng đồng, sản phẩm của ăn mòn kim loại, sản phẩm công nghiệp, nghệ thuật và các đồ khảo cổ học, ngoài ra nó cũng gặp trong một số hệ sống. Atacamite thường gặp trong khoáng sản đồng, đặc biệt trong điều kiện khô, mặn, màu sắc nó thay đổi từ đen đến xanh ngọc, bị phân hủy ở nhiệt độ trên 220°C . Atacamit hầu như không hòa tan trong nước và dung môi hữu cơ, dễ dàng hòa tan trong axit, amoniac, amin. Sản phẩm mong muốn của các quá trình là đồng sunfat và atacamite [2].

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA TINH QUẶNG SUNFUA MỎ SONGPE - SƠN LA

Tinh quặng là hợp chất sunfua đa kim có cấu trúc và tính chất phức tạp, thay đổi theo từng điều kiện chế tạo trước đó. Bởi vậy, thường không thể hòa tách Tinh quặng một cách dễ dàng. Trong Tinh quặng chủ yếu là các kim loại Cu, Al, Fe,... và các phi kim S, O. Các hợp chất có trong Tinh quặng chủ yếu có dạng: $\text{Me}_a\text{Fe}_b\text{S}_c$ hoặc Me_xO_y . Oxyt kim loại Me_xO_y trong Tinh quặng thường là các dạng: Fe_2O_3 , Cu_2O , chúng có thể dễ dàng phản ứng để tạo ra các muối $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , và đồng thời sinh khí SO_2 hay nguyên tố S. Muối dạng Me_aS_c (hay $\text{Me}_a\text{Fe}_b\text{S}_c$) khó tan hơn, dưới tác động của oxy và các chất oxy hóa. Các hợp chất sunfua đồng nói trên có thể chuyển hóa thành hợp chất trung gian oxy clorua như $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{CuCl}(\text{OH})$ với sự tham gia của hỗn hợp gồm : axit sunfuric HCL, sunfat sắt (II), các chất cung cấp nguồn O_2 , muối ăn NaCl theo các phản ứng liên hoàn như sau [3,4].





Đối với tinh quặng sunfua đồng, chúng tôi ưu tiên những khảo sát liên quan đến: các tác nhân oxy hóa, các tác nhân chuyển hóa, các tác nhân kết dính... Chất oxy hóa gồm: axit sunfuric H₂SO₄, Natri nitorat NaNO₃, oxy già. Chất chuyển hóa gồm: muối ăn NaCl, sunfat sắt II FeSO₄. Chất kết dính là nước thủy tinh Na₂SiO₃. Ngoài ra còn sử dụng nước H₂O₂ bổ sung cho quá trình chuyển hóa. Cơ sở khoa học của quá trình chuyển hóa tinh quặng sunfua được trình bày từ phản ứng 1 đến 14. Đây là chuỗi các phản ứng oxy hóa khử, phản ứng chuyển hóa nhằm mô tả quá trình chuyển hóa hợp chất sunfua đồng thành dạng hợp chất Acatamite của đồng [3, 5].

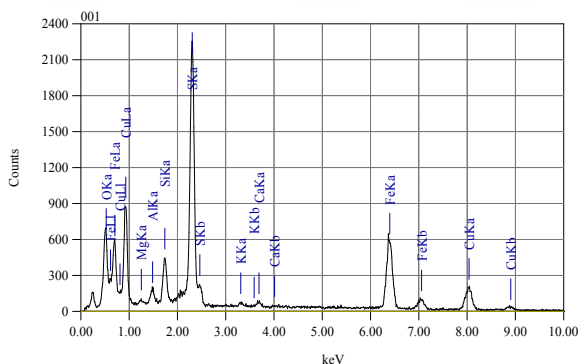
3. THỰC NGHIỆM

3.1. Đối tượng nghiên cứu

Tinh quặng sunfua đồng mỏ SongPe, Bắc Yên, Sơn La làm đối tượng nghiên cứu chính. Thành phần của tinh quặng sunfua mỏ Songpe - Sơn La trong hình 1.

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient: 0.3588

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
O K	0.525	35.98	0.38	59.10
Mg K	1.253	0.57	0.25	0.61
Al K	1.486	2.22	0.21	2.16
Si K	1.739	6.55	0.19	6.13
S K	2.307	12.95	0.14	12.26
Cl K	2.621	0.95	0.17	0.70
K K	3.312	0.75	0.21	0.51
Ca K	3.690	5.86	0.23	3.84
Ti K	4.508	0.30	0.28	0.17
Fe K	6.398	13.50	0.49	11.06
Cu K	8.040	20.36	1.04	3.46
Total		100.00		100.00



Hình 1. Kết quả phân tích SEM-EDX tinh quặng sunfua đồng mỏ Songpe - Sơn La

3.2. Thiết bị

Thiết bị dùng để thực nghiệm là máy trộn hỗn hợp tinh quặng và bể hòa tách kiểm tra sản phẩm.

* Máy trộn: dung tích 50 lít, vật liệu inox 316L dày 10mm, động cơ 3 pha 380V, Tốc độ 80 - 90 vòng/phút.



Hình 2. Máy trộn nguyên liệu

* Bể hòa tách: Dung tích 220 lít, vật liệu inox 316L dày 5mm, động cơ 1 pha 220V, công suất 1500W, tốc độ 90 - 100 vòng/phút.



Hình 3. Bể hòa tách kiểm tra sản phẩm

3.3. Thực nghiệm nghiên cứu

Bảng 1. Thành phần nguyên liệu các mẫu thí nghiệm

Thí nghiệm	M1	M2	M3	M4	M5	Tổng lượng hóa chất sử dụng (Kg)
Tinh quặng (kg)	10	10	10	10	10	
H ₂ SO ₄ (kg)	0	1	1,2	1,5	2	5,7
FeSO ₄ (kg)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	3
H ₂ O ₂ (kg)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1,5
NaNO ₃ (kg)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1,5
NaCl (kg)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	6
H ₂ O (kg)	1	1	1	1	1	5
Na ₂ SiO ₃ (kg)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	1,5
Tổng khối lượng mẻ thí nghiệm mở rộng sau chuyển hóa (kg)	13,7	14,7	14,9	15,2	15,7	
Lượng đồng trong mẫu (kg)	2,036	2,036	2,036	2,036	2,036	

Quá trình nghiên cứu thực nghiệm tiến hành 5 mẫu, các mẫu nghiên cứu sử dụng hàm lượng các chất như trong bảng 1.

Các mẫu được trộn trong máy trộn quy mô thí nghiệm, điều kiện áp suất thường và để trong môi trường không khí với thời gian 30 ngày. Sau quá trình chuyển hóa, lấy toàn hỗn hợp sau chuyển hóa mang đi hòa tách với tỷ lệ rắn/lỏng là 1/10. Sản phẩm thu được là dung dịch đồng và bã sau quá trình hòa tách sẽ được kiểm tra, đánh giá bằng các phương pháp phân tích để tính tỷ lệ thu hồi đồng sau chuyển hóa.

3.4. Phương pháp phân tích

+ *Phân tích SEM-EDX*: Dùng phân tích thành phần trong nguyên liệu tinh quặng ban đầu dùng cho quá trình chuyển hóa và một mẫu cận tinh quặng sau quá trình hòa tách hỗn hợp chuyển hóa. Thực hiện Tại trung tâm Đánh giá hư hỏng Vật liệu Comfa, Viện Khoa học Vật liệu [5].

+ *Phân tích hóa*: Dùng phương pháp thể kim loại để phân tích thành phần đồng trong dung dịch sau hòa tách. thực hiện tại phòng Công nghệ Kim loại và các Phòng chuyên ngành hóa học thuộc Viện Khoa học Vật liệu [5].

+ Phương pháp X-Ray: dùng xác định thành phần pha sau chuyển hóa, được thực hiện tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [5].

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

* **Mẫu M1**: không sử dụng H₂SO₄

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa trong mẫu M1:

Hòa tách 13,7kg hỗn hợp chuyển hóa mẫu M1 trong 137 lít nước và dùng phương pháp thể kim loại để phân tích dung dịch đồng sau hòa tách ta thu được hàm lượng đồng trong dung dịch sau quá trình hòa tách hỗn hợp chuyển hóa là 2 g/l. Do đó tính được hiệu suất thu hồi là:

Tổng lượng đồng thu được sau hòa tách là: 2.137= 274g

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa:

$H = 274 / 2036.100 = 13,5\%$

* **Mẫu M2**: Sử dụng 1kg H₂SO₄

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa trong mẫu M2:

Hòa tách 14,7kg hỗn hợp chuyển hóa trong 147 lít nước và dùng phương pháp thể kim loại để phân tích dung dịch đồng sau hòa tách ta thu được hàm lượng đồng trong dung dịch sau quá trình hòa tách hỗn hợp chuyển hóa là 11g/l. Do đó tính được hiệu suất thu hồi là:

Tổng lượng đồng thu được sau hòa tách là:

$11.147 = 1617g$

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa:

$H = 1617 / 2036.100 = 79,4\%$

* **Mẫu M3**: Sử dụng 1,2kg H₂SO₄

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa trong mẫu M3:

Hòa tách 14,9kg hỗn hợp chuyển hóa trong 149 lít nước và dùng phương pháp thể kim loại để phân tích dung dịch đồng sau hòa tách ta thu được hàm lượng đồng trong

dung dịch sau quá trình hòa tách hỗn hợp chuyển hóa là 12 g/l. Do đó tính được hiệu suất thu hồi là:

Tổng lượng đồng thu được sau hòa tách là:

$12.149 = 1788g$

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa:

$H = 1788 / 2036.100 = 87,8\%$

* **Mẫu M4**: Sử dụng 1,5kg H₂SO₄

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa trong mẫu M4:

Hòa tách 15,2kg hỗn hợp chuyển hóa trong 152 lít nước và dùng phương pháp thể kim loại để phân tích dung dịch đồng sau hòa tách ta thu được hàm lượng đồng trong dung dịch sau quá trình hòa tách hỗn hợp chuyển hóa là 12,5g/l. Do đó tính được hiệu suất thu hồi là:

Tổng lượng đồng thu được sau hòa tách là:

$12,5.152 = 1900g$

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa:

$H = 1900 / 2036.100 = 93,3\%$

* **Mẫu M5**: Sử dụng 2kg H₂SO₄

Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa trong mẫu M5:

Hòa tách 15,7kg hỗn hợp chuyển hóa trong 157 lít nước và dùng phương pháp thể kim loại để phân tích dung dịch đồng sau hòa tách ta thu được hàm lượng đồng trong dung dịch sau quá trình hòa tách hỗn hợp chuyển hóa là 11g/l. Do đó tính được hiệu suất thu hồi là:

Tổng lượng đồng thu được sau hòa tách là:

$11.157 = 1727g$

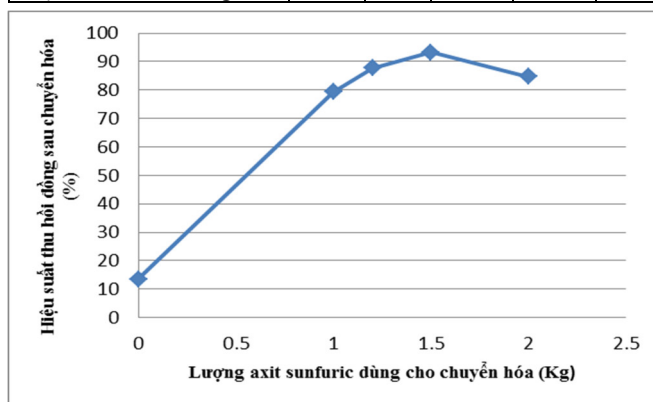
Hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa:

$H = 1727 / 2036.100 = 84,8\%$

* Kết quả hiệu suất thu hồi đồng sau quá trình chuyển hóa tinh quặng phụ thuộc vào hàm lượng axit sunfuric được biểu diễn trong bảng 2 và hình 4.

Bảng 2. Kết quả 5 mẫu thí nghiệm với hàm lượng axit sunfuric thay đổi

Hàm lượng axit H ₂ SO ₄ (kg)	0	1	1,2	1,5	2
Hiệu suất thu hồi đồng (%)	13,5	79,4	87,8	93,3	84,8



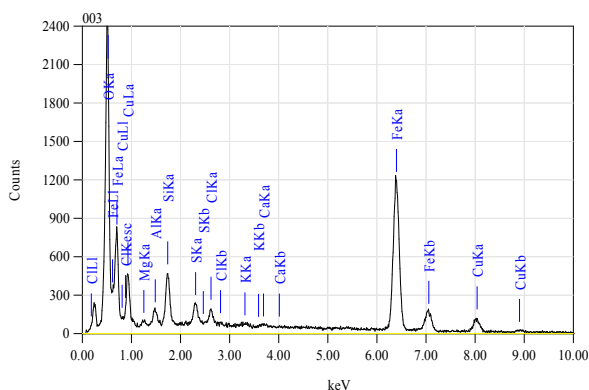
Hình 4. Đồ thị hiệu suất thu hồi đồng phụ thuộc hàm lượng axit sunfuric

- Dựa trên kết quả bảng 2 và hình 4 có thể thấy rằng khi sử dụng hàm lượng axit sunfuric thay đổi thì hiệu suất thu

hồi đồng cũng thay đổi, cụ thể là với hàm lượng axit sunfuric là 1,5kg axit H₂SO₄ tương đương với tỷ lệ axit/ tinh quặng theo khối lượng là 3/20 cho hiệu suất thu hồi đồng sau chuyển hóa là cao nhất đạt 93,3%. Tiến hành phân tích EDX mẫu cặn sau hòa tách với tỷ lệ axit/ tinh quặng theo khối lượng là 3/20 thu được kết quả trong hình 5.

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.3055

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
O K	0.525	23.37	0.13	42.59
Mg K	1.253	0.42	0.24	0.64
Al K	1.486	0.93	0.22	1.28
Si K	1.739	3.04	0.21	4.02
S K	2.307	16.37	0.17	1.59
Cl K	2.621	1.10	0.20	1.16
K K	3.312	0.14	0.28	0.14
Ca K	3.690	0.19	0.33	0.18
Fe K	6.398	44.30	0.93	40.98
Cu K	8.040	6.13	2.43	7.43
Total		100.00		100.00



Hình 5. Mẫu cặn sau hòa tách với tỷ lệ axit/ tinh quặng theo khối lượng là 3/20

Tiến hành phân tích nhiễu xạ Rơnghen thí nghiệm tỷ lệ axit/tinh quặng theo khối lượng là 3/20 nhằm xác định sự tồn tại của pha Acatamite sau chuyển hóa kết quả trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả phân tích Rơnghen mẫu tỷ lệ axit/tinh quặng theo khối lượng là 3/20

STT	Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật	Khoảng hàm lượng (%)
1	Mẫu 01	Acatmite - Cu ₂ Cl(OH) ₃	26-28
		Chalcopyrit - CuFeS ₂	1-3
		Pyrit - FeS ₂	6-8
		Thạch anh - SiO ₂	14-16
		Coesit - SiO ₂	9-11
		Felspat - K _{0,5} Na _{0,5} AlSi ₃ O ₈	4-6
		Illit + Clorit	6-8

Theo hình 5 có thể thấy rất rõ khi ta sử dụng tỷ lệ axit/ tinh quặng theo khối lượng là 3/20 hàm lượng đồng còn lại trong tinh quặng là rất thấp 6,13% và dựa trên bảng 3 thấy rằng hiệu suất thu hồi đồng đạt 93,3% điều này là hợp lý vì khi quặng chuyển hóa được thì lượng đồng được hòa tan vào dung dịch còn lại lượng đồng trong cặn hòa tách rất thấp. Phần lớn lượng đồng trong tinh quặng đã được

chuyển hóa sang dạng dễ hòa tan và tan vào dung dịch. Cũng trên bảng 3 ta thấy rõ sự xuất hiện pha Acatamite sau quá trình chuyển hóa.

5. KẾT LUẬN

Lượng axit sunfuric H₂SO₄ ảnh hưởng trực tiếp tới quá trình Acatamite lượng H₂SO₄ càng tăng thì hiệu suất thu hồi đồng càng cao, nhưng tăng đến tỷ lệ giữa axit/tinh quặng theo khối lượng là 1/5 và 1/4 thì lượng thu hồi đồng sau chuyển hóa giảm. Vậy lượng H₂SO₄ tối ưu cho quá trình chuyển hóa đồng trong tinh quặng lượng axit/ tinh quặng theo khối lượng là 3/20 theo khối lượng. Lượng H₂SO₄ so với tinh quặng theo khối lượng là 3/20 sẽ cho hiệu suất thu hồi đạt khoảng 93 - 94%.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí từ dự án sản xuất thử nghiệp cấp Nhà nước "Hoàn thiện công nghệ, thiết bị thủy luyện và áp dụng để chế biến sâu khoáng sản đồng khu vực Sơn La, Việt Nam" mã số CNKK.013.19) do TS. Ngô Huy Khoa thực hiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. William G. Davenport, Matthew King, Mark E. Schlesinger, A. K. Biswas, 2002. *Extractive Metallurgy of Copper - fourth edition*. USA.
- [2]. Charles R. Merigold, 1996. *Lix reagent solvent extraction plant operating manual*. Henkel Corporation Minerals Industry Division Tucson, Arizona, USA.
- [3]. Nguyen Duc Van, 2000. *Hoa học vô cơ - Tập 2. Các kim loại điển hình*. Science and Technics Publishing House, Hanoi.
- [4]. Phuong Ngoc, Quang Minh, 2005. *Dieu che, su dung hoa chat tinh khiet*. Transport Publishing House, Ho chi Minh City.
- [5]. Ngo Huy Khoa, 2014. *Nghien cuu phat trien quy trinh cong nghe thuy luyen dong ap dung cho nguon quang sunfua dong Viet Nam*. Science Topic, Vietnam Academy of Science and Technology.

AUTHORS INFORMATION

**Ngô Huy Khoa¹, Nguyễn Trung Kiên¹, Nguyễn Ba Phương¹,
Tiêu Xuân Hoàng²**

¹Institute of Materials Science, VAST

²Electric Power University