

NGHIÊN CỨU TUYỂN TẠP CHẤT TRONG QUẶNG THIẾC CẤP HẠT MỊN $\leq 0,2\text{MM}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THIÊU OXY HÓA - HÒA TÁCH

Lê Văn Kiên

Công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên, 617 đường 3/2
phường Tân Lập thành phố Thái Nguyên tỉnh Thái Nguyên

Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim, 79 An Trạch, Đống Đa, Hà Nội

Email: lekien75@gmail.com; Điện thoại: 0945.855.089

TÓM TẮT

Nguyên liệu quặng thiếc ngày càng khan hiếm, nghèo đi và có thành phần vật chất phức tạp hơn, cấp hạt mịn hơn. Thành phần chính trong quặng thiếc cấp hạt $\leq 0,2\text{mm}$ bao gồm: Sn 32-37%, Fe >17%, As >1,5%, Pb>3%, Sb>3%, S> 6%, để tuyển tách các tạp chất (Fe, Pb, Sb, As, S) trong quặng thiếc cấp hạt mịn ($\leq 0,2\text{mm}$) thường sử dụng các phương pháp tuyển trọng lực, tuyển điện, hòa tách... trên các thiết bị như: bàn đãi, tuyển từ, máy khuấy... Hiệu quả tuyển tách các tạp chất trong quặng thiếc cấp hạt mịn hạn chế, thực thu thiếc quá trình tuyển đạt 92 ÷ 93%, đồng thời quặng đuôi sau tuyển vẫn chứa thiếc Sn>5% rất khó thu hồi. Nhằm nâng cao khả năng thu hồi kim loại thiếc trong quặng thiếc cấp hạt mịn, cần thiết phải nghiên cứu phương pháp hiệu quả hơn để tuyển quặng thiếc cấp hạt mịn nhằm nâng cao tỷ lệ thu hồi thiếc.

ABSTRACT

Tin ore is increasingly scarce, less tin content and have more complex material composition, finer grain grade. The main ingredients in tin ore with grain grade $\leq 0.2\text{mm}$ include: Sn 32-37%, Fe>17%, As >1.5%, Pb>3%, Sb>3%, S> 6%, for selection. Separation of impurities (Fe, Pb, Sb, As, S) in fine-grained tin ore ($\leq 0.2\text{mm}$) usually uses methods of gravity selection, electrolysis, separation... on equipment such as: table separator, magnetic separator, stirrer... The efficiency of the selection and separation of impurities in fine-grained tin ore is limited, the actual collection of tin is 92 ÷ 93%, and at the same time, the tailed ore after selection still contains Sn tin. >5% is very difficult to recover. To improve the recovery of tin metal in fine-grained tin ores, it is necessary to study an efficient method for the extraction of fine-grained tin ores with a high tin product recovery rate.

1. Đặt vấn đề

Quặng thiếc nói chung và quặng thiếc khai thác ở các khu vực phía Bắc, miền Trung hoặc nhập khẩu từ Lào, đều tồn tại ở dạng đa kim cùng với W, Pb, Fe. Khoáng vật quan trọng nhất là Caxiterit - SnO_2 , ngoài ra còn có PbS, FeS_2 , FeAsS ... Trong quá trình gia công chế biến để có được tinh quặng thiếc đạt yêu cầu kỹ thuật, các tạp chất sẽ được loại bỏ. Do đặc điểm thành tạo và qui trình công nghệ chế biến hiện nay gặp phải một vấn đề nguyên liệu cấp hạt mịn. Trong sơ đồ công nghệ ở khâu tuyển cấp hạt mịn

của các nhà máy tuyển khoáng, chỉ được trang bị những thiết bị thông thường như bàn đãi bùn có kết hợp với máy ly tâm hoặc tuyển băng tải. Các thiết bị này cũng đã tận thu được thiếc mịn nhưng kết quả còn hạn chế. Những khoáng vật thiếc ở dạng mịn và siêu mịn thì những thiết bị tuyển trọng lực thông thường hầu như không thu hồi được hoặc chỉ thu hồi được một lượng không đáng kể.

2. Quy trình thực nghiệm

2.1. Thành phần cỡ hạt:

Theo phân tích thành phần cỡ hạt nguyên liệu quặng thiếc trước khi đưa vào tuyển (Bảng 1).

Bảng 1. Phân tích thành phần cỡ hạt trong nguyên liệu

Danh mục	Phân tích cấp hạt				Tổng
Cấp hạt (mm)	1	0,5	0,2	-0,2	
Tỷ lệ (%)	3,61	6,11	8,86	81,42	100

2.2. Thành phần vật chất

Kết quả phân tích hoá thành phần vật chất có trong nguyên liệu (Bảng 2).

Bảng 2. Phân tích thành phần các chất trong nguyên liệu quặng thiếc

TT	Danh mục	Thành phần (%)					
		Sn	Fe	As	Sb	Pb	S
1	Nguyên liệu	37,9	17,22	1,19	4,48	4,71	4,57

2.3. Lựa chọn phương pháp tuyển.

Các phương pháp tuyển trọng lực kết hợp tuyển nổi, tuyển từ, hoà tách nhưng hiệu quả tuyển không cao. Đồng thời còn tồn dư một lượng đuôi quặng rất khó thu hồi chứa thiếc gây thất thoát, lãng phí tài nguyên.

Phương pháp tuyển thiêu oxy hoá kết hợp hoà tách.

- ❖ Thiêu oxy hoá: Chuyển các khoáng chất từ dạng sunphua về oxit, bay hơi Asen, lưu huỳnh.
- ❖ Hoà tách: Dung môi hoà tách Axit clohydric hoà tan một số tạp chất như Fe, Pb, Sb. Đối với khoáng chứa thiếc Cassiterit (SnO_2) không tan.

2.4. Lựa chọn thông số công nghệ thiêu oxy hoá

- ❖ Lựa chọn nhiệt độ thiêu oxy hoá.

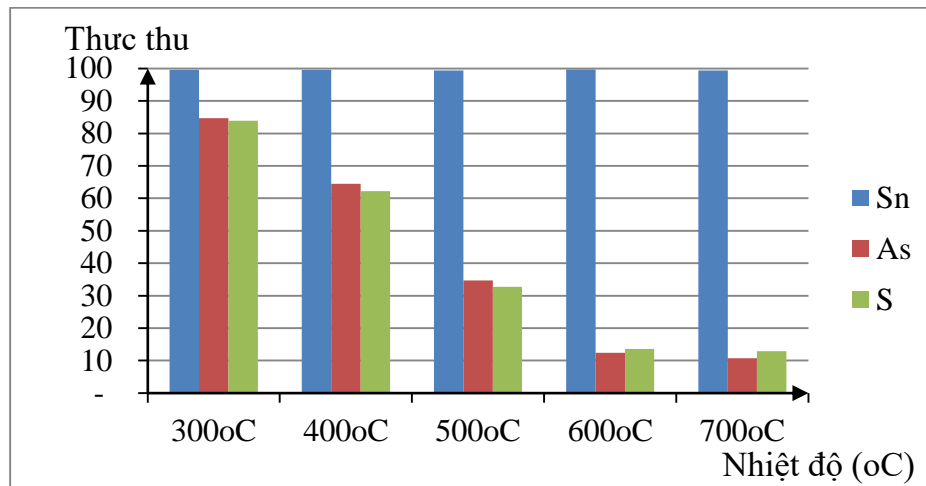
Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 3

Bảng 3. Kết quả thu hồi các thành phần trong quặng thiếc sau quá trình thiêu tại các nhiệt độ khác nhau với thời gian (4h)

TT	Thành phần	Thực thu (%)				
		300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
1	Sn	99,58	99,57	99,44	99,67	99,43
2	Fe	96,96	95,93	95,36	95,93	96,50
3	As	84,69	64,53	34,70	12,39	10,74
4	Sb	95,27	96,69	90,42	83,84	80,33

5	Pb	95,44	96,15	88,30	84,55	83,50
6	S	83,88	62,26	32,70	13,55	12,91

Kết quả bảng 3 được thể hiện trên hình 1 (Kết quả thu hồi Sn, As, S)



Hình 1. Kết quả thu hồi (Sn, As, S) thiêu oxy hoá tại các nhiệt độ khác nhau với thời gian (4h)

Với thời gian thiêu oxy hoá 4 giờ (4h) tại các nhiệt độ thiêu từ 300°C÷700°C kết quả:

- Thu hồi thiếc giảm từ 0,33 ÷0,57% nguyên nhân do bay bụi trong quá trình thiêu oxy hoá.
- Thu hồi As và S giảm nhiều nhất tại các vùng nhiệt độ 400°C÷700°C (87,61÷89,26%).
- Tại nhiệt độ 600oC thu hồi thiếc cao nhất và As, S giảm (86,45÷87,61%) để tăng năng xuất, giảm chi phí chọn nhiệt độ thiêu oxy hoá 600°C.

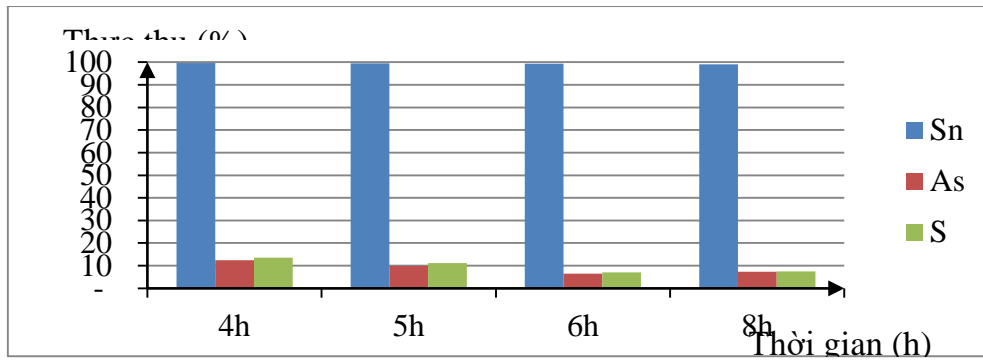
❖ Lựa chọn thời gian thiêu oxy hoá tại nhiệt độ 600°C

Kết quả thí nghiệm được trình bày trong bảng 4

Bảng 4. Kết quả thu hồi các thành phần trong quặng thiếc sau quá trình thiêu tại nhiệt độ 600°C với thời gian từ (4h÷8h)

TT	Thành phần	Thực thu (%)			
		4h	5h	6h	8h
1	Sn	99,67	99,48	99,41	99,05
2	Fe	95,93	95,58	96,06	96,27
3	As	12,39	9,85	6,54	7,33
4	Sb	83,84	84,59	75,58	76,18
5	Pb	84,55	89,59	78,91	80,28
6	S	13,55	11,11	7,03	7,43

Kết quả bảng 4 thể hiện trên hình 2.



Hình 2. Kết quả thu hồi (Sn, As, S) thiêu oxy hoá tại nhiệt độ 600°C với thời gian từ (4h÷8h)

Với nhiệt độ thiêu oxy hoá 600°C trong thời gian từ (4h÷8h) kết quả:

- Thu hồi thiếc giảm từ 0,33 ÷ 0,95% nguyên nhân do bay bụi trong quá trình thiêu oxy hoá.
- Thu hồi As và S giảm nhiều nhất với thời gian thiêu oxy hoá từ 6h÷8h (92,97÷93,46%).
- Tại nhiệt độ 600°C với thời gian thiêu oxy hoá 8 giờ thu hồi thiếc thấp nhất (99,05%) do thời gian thiêu dài nguyên liệu bị bay bụi nhiều và As, S giảm còn trong nguyên liệu (6,54÷7,03%) để tăng năng suất, giảm chi phí chọn thời gian thiêu oxy hoá 6 giờ, nhiệt độ thiêu oxy hoá 600°C.

❖ Kết quả chất lượng sản phẩm sau công đoạn thiêu oxy hoá.

Bảng 5. Kết quả phân tích thành phần nguyên liệu, sản phẩm công đoạn thiêu oxy hoá

TT	Danh mục	Thành phần (%)					
		Sn	Fe	As	Sb	Pb	S
1	Nguyên liệu	37,9	17,22	1,19	4,48	4,71	4,57
2	Sản phẩm	38,72	17,00	0,08	3,48	3,82	0,33
3	Thu hoạch	97,30					
4	Thực thu	99,41	96,06	6,54	75,58	78,91	7,03
5	Thành phần kim loại giảm	(0,59)	(3,94)	(93,46)	(24,42)	(21,09)	(92,97)

2.5. Lựa chọn thông số công nghệ hoà tách.

Nguyên liệu cung cấp cho công đoạn hoà tách: Sản phẩm sau công đoạn thiêu oxy hoá (Bảng 5).

❖ Thời gian hoà tách: Thời gian hoà tách lựa chọn và thay đổi: 16h, 20h, 24h, 28h

Chế độ hoà tách:

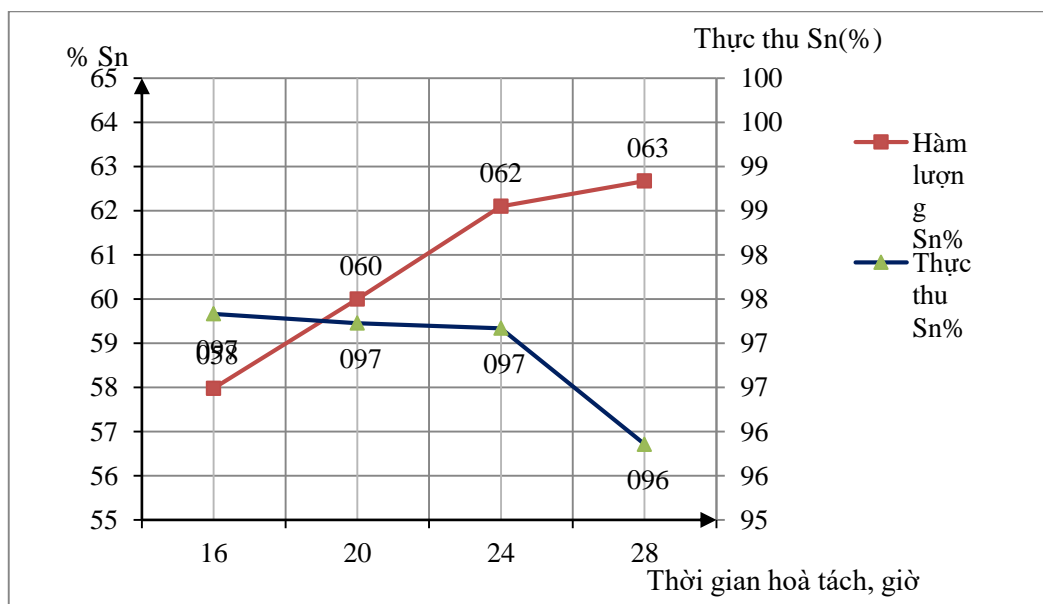
- Nồng độ axit HCl: 20%. Thời gian: 16h; 20h; 24h, 28h. Nhiệt độ: 70°C. Tốc độ vòng quay: 200 vòng/phút. Tỷ lệ R/L: ¼.

Bảng 6. Kết quả thu hồi thiếc theo thời gian hòa tách

Thời gian hòa tách (giờ)	Tên sản phẩm	Thu hoạch (%)	Thực thu Sn (%)	Hàm lượng (%)	
				Sn	Fe
16	Cặn hòa tách	65,00	97,33	57,98	5,52
	Dung dịch	35,00	2,67	-	-

	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
20	Cặn hòa tách	62,74	97,23	60,00	4,88
	Dung dịch	37,26	2,77	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
24	Cặn hòa tách	60,59	97,17	62,10	3,10
	Dung dịch	39,41	2,83	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
28	Cặn hòa tách	59,22	95,86	62,67	3,05
	Dung dịch	40,78	4,14	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00

Kết quả bảng 6. được thể hiện trên hình 3



Hình 3. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian hoà tách đến hiệu quả thu hồi thiếc

Khi tăng thời gian hoà tách chất lượng thiếc tăng nhưng thực thu thiếc giảm. Hiệu quả thu hồi thiếc đạt cao nhất 97,33% nhưng chất lượng thiếc thấp (Sn: 57,98%, Fe: 5,52%) thời gian hoà tách 16 giờ. Hiệu quả thu hồi đạt thấp nhất và chất lượng thiếc cao nhất thời gian hoà tách 28 giờ. Nguyên nhân thời gian hoà tách càng dài thực thu thiếc càng giảm. Theo kết quả trên thời gian hòa tách để đảm bảo chất lượng cùng thu hồi thiếc đạt cao nhất, giảm chi phí, tăng năng suất với thời gian hoà tách 24 giờ hiệu quả thu hồi thiếc đạt 97,17%, chất lượng thiếc đạt %Sn: 62,1, Fe: 3,1

❖ Nồng độ Axit clohydric

Nồng độ axit là một trong yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hòa tách do đó để xác định nồng độ axit, cố định các yếu tố còn lại.

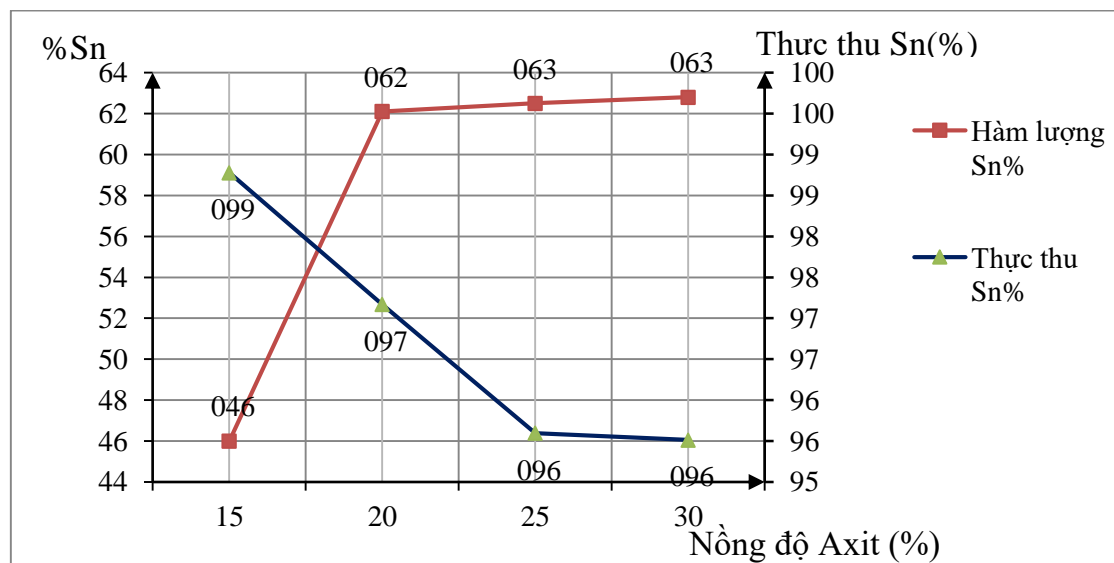
- Nồng độ axit HCl: 15%; 20%; 25%, 30%. Thời gian: 24h. Nhiệt độ: 70°C. Tốc độ vòng quay: 200 vòng/phút. Tỷ lệ R/L: ¼

Kết quả thí nghiệm được thể hiện trên Bảng 7.

Bảng 7. Kết quả thu hồi thiếc theo nồng độ axit hòa tách

Nồng độ Axit hòa tách (%)	Tên sản phẩm	Thu hoạch (%)	Thực thu Sn (%)	Hàm lượng (%)	
				Sn	Fe
15	Cặn hòa tách	83,14	98,78	46,00	10,23
	Dung dịch	16,86	1,22	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
20	Cặn hòa tách	60,59	97,17	62,10	3,10
	Dung dịch	39,41	2,83	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
25	Cặn hòa tách	59,22	95,60	62,50	3,07
	Dung dịch	40,78	4,40	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
30	Cặn hòa tách	58,89	95,51	62,80	2,88
	Dung dịch	41,11	4,49	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00

Kết quả bảng 7. được thể hiện trên hình 4



Hình 4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ Axit hòa tách đến hiệu quả thu hồi thiếc

Từ kết quả thí nghiệm Bảng 7 và đồ thị Hình 4 cho thấy, khi thay đổi nồng độ axit từ 15% - 30%, thu hoạch cặn hòa tách giảm từ 83,14% xuống 58,89%, hàm lượng Sn tăng từ 38,72% lên 62,8%, thực thu đạt 98,78% (ở nồng độ axit 15%) chất lượng sản phẩm thấp. Thực thu đạt 97,17% (ở nồng độ axit 20%), nồng độ 25% - 30% thực thu giảm xuống từ 95,60% - 95,51%. Theo kết quả trên nồng độ axit phù hợp cho quá trình hòa tách, phù hợp với nguyên liệu trên là 20% với thu hoạch 60,59%, hàm lượng Sn, 62,1% và thực thu 97,17%.

❖ Xác định tỷ lệ rắn-lỏng (R/L)

Tỷ số R/L thay đổi: 1/1; 1/2; 1/3; 1/4. Các yếu tố khác cố định.

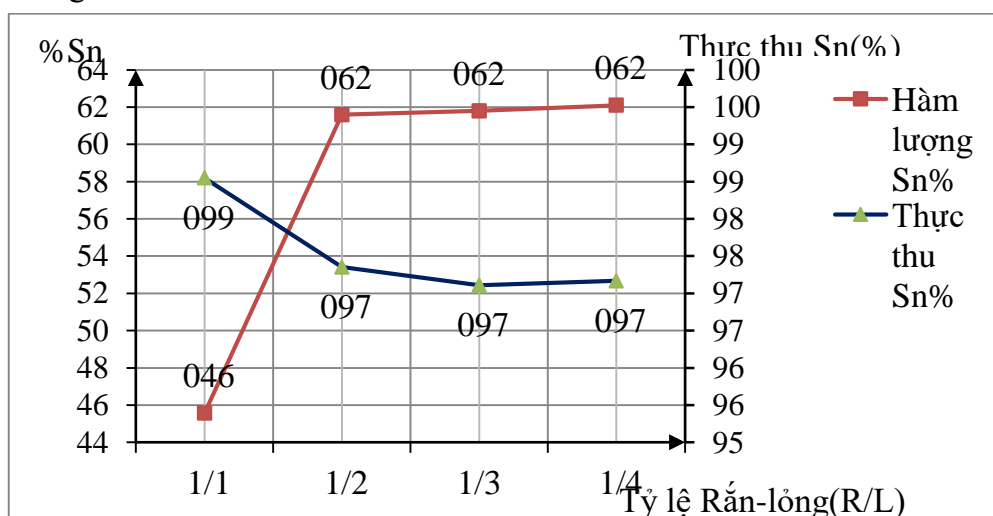
Chế độ hòa tách: Nồng độ axit HCl: 20%. Thời gian: 24 giờ. Nhiệt độ: 70°C. Tốc độ vòng quay: 200 vòng/phút. Tỷ lệ R/L: 1/1; 1/2; 1/3; 1/4

Kết quả thí nghiệm được thể hiện trên Bảng 8 và đồ thị Hình 5

Bảng 8. Kết quả hòa tách thu hồi thiếc theo tỷ lệ rắn lỏng

Tỷ lệ rắn lỏng (R/L)	Tên sản phẩm	Thu hoạch (%)	Thực thu Sn (%)	Hàm lượng (%)	
				Sn	Fe
1/1	Cặn hòa tách	83,74	98,55	45,57	12,32
	Dung dịch	16,26	1,45	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
1/2	Cặn hòa tách	61,20	97,35	61,59	3,22
	Dung dịch	38,80	2,65	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
1/3	Cặn hòa tách	60,84	97,11	61,80	3,12
	Dung dịch	39,16	2,89	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00
1/4	Cặn hòa tách	60,59	97,17	62,10	3,10
	Dung dịch	39,41	2,83	-	-
	Quặng cấp	100,00	100,00	38,72	17,00

Kết quả bảng 8. được thể hiện trên hình 5



Hình 5. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tỷ lệ R/L hoà tách đến hiệu quả thu hồi thiếc

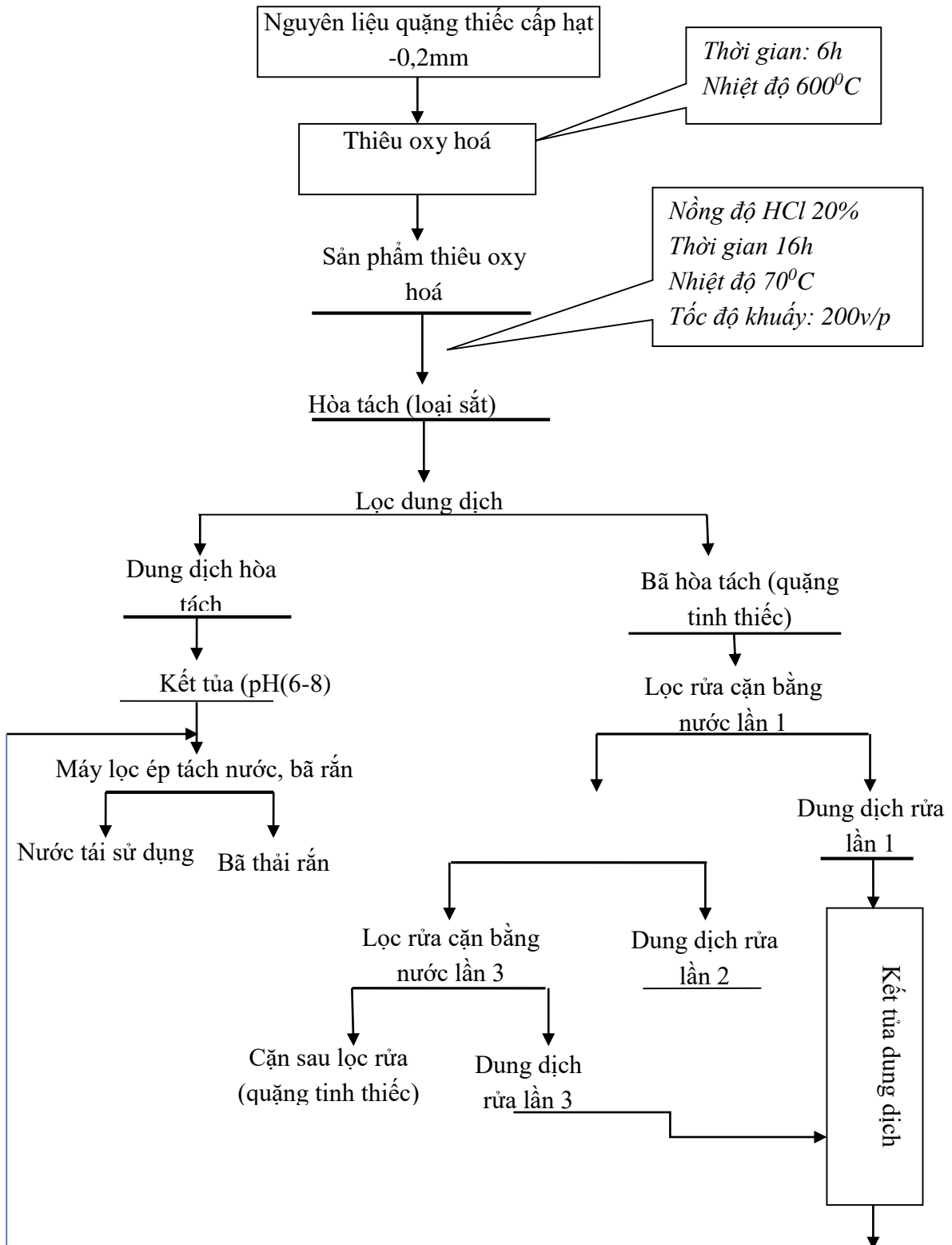
Từ kết quả Bảng 8 và đồ thị Hình 5 cho thấy, khi thay đổi tỷ lệ R/L của quá trình hòa tách từ 1/1 đến 1/4, thu hoạch cặn hòa tách giảm từ 83,74% xuống 60,59%, hàm lượng Sn tăng từ 45,57% lên 62,1%, thực thu giảm từ 98,55% xuống 97,35% (ở tỷ lệ R/L: 1/1 ÷ 1/2), ở tỷ lệ R/L: 1/3 ÷ 1/4 thực thu tiếp tục giảm xuống từ 97,17% - 97,11%. Theo kết quả trên lựa chọn tỷ lệ R/L hòa tách đảm bảo chất lượng sản phẩm, chi phí phù hợp lựa chọn tỷ lệ R/L 1/2 với thu hoạch 61,2%, hàm lượng Sn, 61,59%, Fe 3,22% và thực thu 97,35%.

2.6. Lựa chọn thông số công nghệ thiêu OXH-Hòa tách quặng thiếc cấp hạt mịn

Từ các kết quả trên lựa chọn thông số công nghệ thiêu OXH-Hoà tách quặng thiếc cấp hạt -0,2mm như sau:

- Chế độ thiêu OXH: Nhiệt độ: 600°C. Thời gian: 6 (giờ)
- ❖ Chế độ hoà tách:
 - Nồng độ axit HCl: 20%. Thời gian: 24 giờ. Nhiệt độ: 70°C. Tốc độ vòng quay: 200 vòng/phút. Tỷ lệ R/L: ½

2.7. Sơ đồ công nghệ thiêu OXH-Hoà tách quặng thiếc cấp hạt -0,2mm



3. Kết quả thực hiện

Bảng 9. Nguyên liệu, sản phẩm thực hiện công nghệ thiêu OXH-Hoà tách quặng thiếc cấp hạt -0,2mm

TT	Danh mục	Thành phần (%)						
		Sn	Fe	As	Sb	Pb	Cu	S
1	Nguyên liệu	37,9	17,22	1,19	4,48	4,71	0,06	4,57
2	Sản phẩm	61,6	3,2	0,1	1,0	0,4	0,0	0,2
3	Thu hoạch	59,55						
4	Thực thu	96,77	11,14	4,00	12,89	4,68	32,75	2,35
5	Thành phần kim loại giảm	(3,23)	(88,86)	(96,00)	(87,11)	(95,32)	(67,25)	(97,65)

4. Kết luận

Thực hiện phương pháp tuyển Thiêu OXH- Hoà tách quặng thiếc cấp hạt -0,2mm với các thành phần vật chất rất phức tạp đã đạt được mục tiêu là xử lý một số các tạp chất có hại nh (Fe, As, Pb, Sb, S) có trong nguyên liệu quặng thiếc, giảm thiểu chất thải rắn ra môi trường, tận thu khoáng sản, nâng cao hiệu quả kinh tế trong khâu tinh luyện thiếc sạch, tạo thêm việc làm, thu nhập cho người lao động.

Sản phẩm qua quá trình thiêu OXH tạo điều kiện thuận lợi khi nấu luyện thiếc lò điện hồ quang trong môi trường hoàn nguyên giảm chi phí, tăng năng suất

Kết quả thực hiện quy trình công nghệ đồng thời tạo tiền đề cho việc thu mua, xử lý nguồn quặng thiếc nghèo khai thác từ các mỏ tận thu cấp hạt mịn nhằm tiết kiệm tài nguyên đối với loại khoáng sản không tái tạo được như thiếc.

Trong công đoạn hòa tách quặng thiếc mục đích hòa tan một số kim loại (Fe, Pb..) có trong quặng thiếc những kim loại này ảnh hưởng tới quá trình nấu luyện và chất lượng sản phẩm thiếc kim loại. Các kim loại này khi xử lý dung dịch từ môi trường axit về trung tính hoặc kiềm pH=7÷9 toàn bộ kết tủa tạo bã rắn, sau đó được qua hệ thống máy lọc ép để tách nước.

Để tận thu các kim loại có trong dung dịch cần tiếp tục nghiên cứu tiếp theo đưa ra quy trình xử lý nước thải và tận thu các kim loại nặng trong dung dịch phục vụ các ngành công nghiệp khác tránh lãng phí tài nguyên và ảnh hưởng tới môi trường.

Nguồn: Tuyển tập báo cáo “Hội nghị Khoa học Công nghệ Tuyển khoáng toán quốc lần thứ VI”.