

PHƯƠNG PHÁP MỚI ĐỂ THU HỒI SẮT VÀ KẼM TỪ CẶN HÓA TÁCH KẼM

PGS.TS. TRẦN VĂN LÙNG
 Trường Đại học Mở-Địa chất

Hiện nay hơn 85% kẽm kim loại trên thế giới được sản xuất bằng phương pháp thủy luyện bao gồm: nung oxy hoá, hoà tách bằng axit, làm sạch và điện phân. Trong quá trình nung oxy hoá, ZnS chuyển thành ZnO nhưng một phần đáng kể ZnO tác dụng lại với các tạp chất chứa sắt để tạo thành ferit kẽm. Ferit kẽm khó tan trong axit loãng nên một lượng lớn cặn được tạo thành trong quá trình hoà tách sau đó. Cặn này có thể dùng để thu hồi các kim loại có ích hoặc thải bỏ.

Nhiều quá trình nhiệt luyện và thủy luyện đã được nghiên cứu để tái sinh Zn và Fe từ cặn hoà tách kẽm. Phương pháp nhiệt luyện tiêu biểu nhất là quá trình Waelze cho phép thu hồi Zn đạt đến 90-95%, song quá trình này tiêu thụ lớn năng lượng vì nó phải duy trì phản ứng ở nhiệt độ cao và lại tạo thành một lượng lớn cặn giàu sắt. Quá trình thủy luyện thông dụng nhất để tái sinh Zn và Fe từ cặn hoà tách kẽm là hoà tách bằng axit đậm đặc và nóng, sau đó kết tủa sắt hoà tan trong dung dịch dưới dạng jarosit, gofrit hoặc hematit. Quá trình này cho phép dễ hoà tan Zn và Fe, song khó tách sắt và các kim loại không mong muốn khác ra khỏi dung dịch hoà tách. Quá trình thủy luyện có vốn đầu tư và chi phí sản xuất thấp nhưng quá trình làm sạch dung dịch lại phức tạp hơn so với các quá trình khác, cho nên việc nghiên cứu tìm quá trình hiệu quả và thân thiện với môi trường vẫn là yêu cầu cấp thiết.

Bài báo mô tả quá trình liên hợp bao gồm nung khử chọn lựa, hoà tách bằng axit và tuyển từ để thu hồi đồng thời cả Zn và Fe từ cặn hoà tách kẽm. Mục đích của công nghệ tái sinh là phân huỷ chọn lựa ferit kẽm ($ZnFe_2O_4$) thành ZnO và Fe_3O_4 , sau đó tách kẽm bằng hoà tách axit và tách Fe_3O_4 bằng tuyển từ.

1. Phần thực nghiệm

1.1. Mẫu nghiên cứu

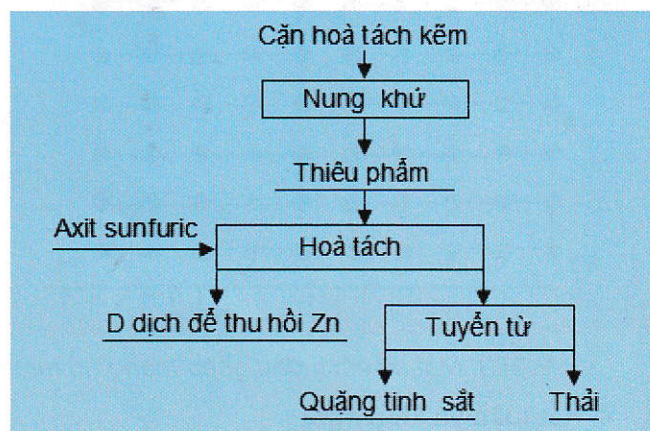
Cặn hoà tách kẽm được lấy từ nhà máy thủy luyện kẽm ở tỉnh Hồ Nam, Trung Quốc. Mẫu được sấy ở nhiệt độ 105 °C trong 24 h trước khi nghiền và rây để nhận được các cấp hạt yêu cầu. Kết quả phân tích thành phần hoá học của mẫu nêu ở Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hoá học của mẫu nghiên cứu

Nguyên tố	%	Nguyên tố	%	Nguyên tố	%
Fe	23,91	Cu	0,8	Cl	0,067
Zn	19,57	As	0,52	Ti	0,057
S	6,40	Cd	0,31	In	0,054
Si	4,47	Mg	0,26	P	0,043
Pb	4,35	K	0,24	Ag	0,037
Ca	2,21	Ba	0,20	Cr	0,018
Mn	1,53	Sr	0,16	Ni	0,011
Al	1,15	Sn	0,16	Mo	0,010

1.2. Sơ đồ nghiên cứu

Quá trình thí nghiệm được thực hiện theo sơ đồ H.1.

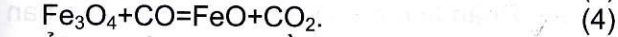
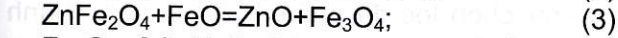
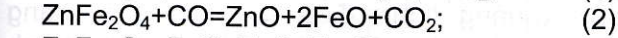
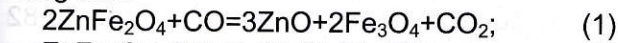


H.1. Sơ đồ thí nghiệm

2. Các kết quả thí nghiệm và bàn luận

2.1. Nung khử

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của 4 thông số đến quá trình nung khử. Tiêu chí để đánh giá hiệu quả quá trình nung khử là hàm lượng ZnO và tỉ số Fe^{2+}/T_{Fe} . Các phản ứng có thể xảy ra khi nung khử:



Ảnh hưởng của nồng độ khí CO. Các thông số giữ nguyên: tỷ số CO/CO+CO₂ là 100 (%); nhiệt độ nung 750 °C; thời gian nung 120 phút. Thay đổi nồng độ khí CO từ 2-10 %.

Kết quả thí nghiệm cho thấy: khi tăng nồng độ khí CO lần lượt là 2, 4, 6, 8, 10 (%), hàm lượng ZnO từ 5,59 % (mẫu chưa nung) tăng lần lượt tương ứng là 33,64; 60,63; 69,47; 76,61; 88,39 % chứng tỏ khi tăng nồng độ khí CO thì sẽ làm tăng tốc độ phân huỷ ferit kẽm, song tỉ số Fe^{2+}/T_{Fe} lại tăng nhanh và vượt quá 97,59 % sau khi nung với 10 % CO.

Mục đích của nung khử là tạo ra sản phẩm là Fe₃O₄; nếu tăng khí CO quá lớn thì sản phẩm nung bị khử thành FeO sẽ gây trở ngại cho việc tách kẽm và sắt ở khâu hoà tách axit tiếp theo.

Ảnh hưởng của tỷ số CO/(CO+CO₂). Thông số giữ không đổi: nồng độ CO: 8 %, nhiệt độ nung 750 °C, thời gian nung 120 phút. Thay đổi tỷ số CO/CO+CO₂ từ 15-50 % thấy rằng tỷ số Fe^{2+}/T_{Fe} giảm từ 89,39 % (tỷ số CO/CO+CO₂ là 100 %) xuống còn 46,39 % (tỷ số CO/CO+CO₂ là 15 %). Kết quả này khẳng định rằng CO₂ có thể ngăn cản Fe₃O₄ bị khử thành FeO; cụ thể là phản ứng 2 và 4 có thể điều chỉnh trong một mức độ nhất định.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung. Thông số giữ không đổi: CO: 8 %, tỷ số CO/CO+CO₂: 20 % , thời gian nung 120 phút. Thay đổi nhiệt độ từ 660-810 °C thấy rằng, tỷ số Fe^{2+}/T_{Fe} tăng từ 35,62 % (ở nhiệt độ nung 660 °C) đến 48,88 % (ở nhiệt độ 810 °C) và hàm lượng ZnO ở hai nhiệt độ trên tăng tương ứng từ 27,98 % đến 64,85 %.

Ảnh hưởng của thời gian nung. Thông số giữ không đổi nồng độ CO: 8 %, nhiệt độ nung 750 °C, tỷ số của CO/CO+CO₂ là 20 %. Thay đổi thời gian nung từ 30-180 phút thấy rằng tốc độ phân huỷ của ferit kẽm tăng dần ở 120 phút nung đầu tiên; sau thời gian đó, hàm lượng ZnO và tỉ số Fe^{2+}/T_{Fe} không thay đổi.

Kết quả thí nghiệm đã xác định được chế độ nung khử tối ưu là: nhiệt độ nung 750 °C trong 90 phút, nồng độ CO là 8 % và tỉ số CO/CO+CO₂ là 30 %.

2.2. Tính chất khử và những biến đổi về khoáng vật

Đường cong khối lượng-nhiệt độ (TG) của cặn hoà tách kẽm ở các điều kiện khử khác nhau cho thấy rằng trọng lượng của cặn hoà tách giảm dần theo thời gian và sự mất trọng lượng nhanh nhất ở nồng độ CO cao. Kết quả cũng chỉ rõ rằng nồng độ CO gây nên sự khử ferit kẽm trong cặn hoà tách.

Sau khi nung ở các nồng độ CO khác nhau ở nhiệt độ 750 °C trong 120 phút, sự mất trọng lượng lần lượt là: 2,33 % (2 % CO), 3,95 % (4 % CO), 5,09 % (6 % CO), 5,83 % (8 % CO) và 6,66 % (10 % CO). Giai đoạn mất trọng lượng nhanh nhất ở 60 giây đầu.

Khi tỷ số CO/(CO+CO₂) nhỏ hơn 30 %, sự mất trọng lượng hầu như không thay đổi nhưng khi tăng tỷ số này lên trên 40 % thì sự mất trọng lượng lại giảm. Kết quả này chỉ rõ rằng ở 60 phút đầu, sự phân huỷ ferit kẽm là hiệu quả và tỷ số CO/CO+CO₂ không ảnh hưởng đến quá trình phân huỷ.

Sau 60 phút, việc tăng tỷ số CO/CO+CO₂ sẽ làm tăng sự mất trọng lượng của cặn hoà tách. Cụ thể khi tăng tỷ số CO/CO+CO₂ trong giới hạn từ 15 đến 100 %, ở nhiệt độ nung 750 °C trong 120 phút, sự mất trọng lượng cực đại của cặn hoà tách kẽm lần lượt là: 3,6 %; 3,67 %; 3,88 %; 4 %; 4,5 %; 4,84 % và 5,83 % tương ứng với các tỷ số CO/CO+CO₂ là 15 %; 20 %; 25 %; 30 %; 40 %; 50 % và 100 %.

Trong giản đồ nhiễu xạ tia X của cặn hoà tách sau khi nung khử ở các giá trị khác nhau về nồng độ CO và tỉ số CO/CO+CO₂ thấy rằng các điểm cực trị gồm oxyt kẽm ZnO, manhetit Fe₃O₄, ferit kẽm ZnFe₂O₄, sunfua kẽm ZnS và willemit Zn₂SiO₄. Cường độ và vị trí của các cực trị đó thay đổi tùy thuộc vào các chế độ nung khử khác nhau.

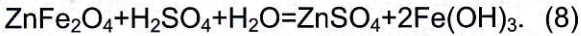
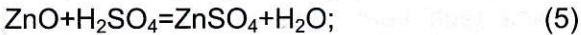
Đã sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng (Energy Dispersive Spectroscopy EDS) để nghiên cứu hình thái của cặn hoà tách kẽm sau khi nung khử (nung ở nhiệt độ 750 °C; 8 % CO và 30 % CO/CO+CO₂ trong 90 phút) thấy rằng mẫu khử được phân lớp rõ ràng, mỗi lớp chọn một điểm lấy mẫu để phân tích thành phần nguyên tố bằng EDS.

Ở lớp trong cùng thấy rõ Si, Pb, Mn, Al, Fe, K và một số nguyên tố kim loại khác, chúng gắn chặt với nhau trong cặn đã nung khử; đồng thời còn phát hiện kẽm và sắt cùng tồn tại trong các lớp kẹp. Vì vậy cần nghiên cứu tiếp để thu hồi ferit kẽm còn lại và các kim loại Pb, Mn, Al, Fe, và K. Ở lớp ngoài cùng thấy có oxyt sắt được

tạo thành sau khi khử.

2.3. Hoà tách axit cận đã nung khử

Các phản ứng xảy ra trong quá trình hoà tách:



Đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hoà tách là thời gian, nhiệt độ, nồng độ axit và tỷ số lỏng / rắn và rút ra các nhận xét sau:

❖ Tăng thời gian hoà tách thì tốc độ tách kẽm và sắt tăng nhanh ở 15 phút đầu; từ 20 đến 120 phút sau đó, tốc độ tăng chậm do giảm bề mặt phản ứng và phải tăng chiều dài để khuếch tán các ion do nồng độ các ion trong dung dịch tăng lên;

❖ Tăng nhiệt độ thì tốc độ hoà tách kẽm tăng nhanh và đạt trên 71,44 % ở nhiệt độ 75 °C, song tốc độ hoà tách sắt chỉ đạt 41,86 %, sẽ ảnh hưởng xấu đến việc tách kẽm và sắt. Nguyên nhân có thể là khi tăng nhiệt độ sẽ làm tăng độ hoà tan của ferit kẽm và thúc đẩy phản ứng (6) và (8);

❖ Tăng nồng độ axit từ 50 đến 130 g/l thì tốc độ hoà tách kẽm tăng chậm từ 57,90 % đến 62,08 % và tốc độ tách sắt tăng từ 15,96 % đến 28,77 %; điều này chứng tỏ nồng độ axit ít ảnh hưởng đến thực thu kẽm;

❖ Tăng tỉ số lỏng/rắn ít ảnh hưởng đến tốc độ tách kẽm và sắt.

Để hoà tách chọn lọc kẽm và tránh kết tủa sắt trong quá trình làm sạch dung dịch hoà tách thì phải chọn điều kiện để tốc độ hoà tách sắt chậm hơn so với tốc độ hoà tách kẽm. Theo kết quả nghiên cứu, ở các điều kiện sau: nhiệt độ hoà tách 35 °C; thời gian hoà tách 60 phút; nồng độ axit 90 g/l H₂SO₄; tỉ số lỏng/rắn là 10:1; tốc độ hoà tách kẽm đạt 61,38 % còn tốc độ hoà tách sắt chỉ đạt 25,34 %.

2.4. Hình thái của cận hoà tách

Đã sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng (EDS) để nghiên cứu hình thái của cận sau khi hoà tách bằng axit sunfuric; ba mẫu tiêu biểu ảnh chụp cấu trúc tế vi được lựa chọn để phân tích các nguyên tố trong cận hoà tách. Kết quả cho thấy các hạt oxyt sắt vẫn còn trong cận và nó gắn chặt với các tạp chất trong quá trình hoà tách và đồng thời còn thấy các hạt sunfua kẽm chưa bị oxy hoá. Đây là nguyên nhân chính làm giảm thực thu kẽm trong quá trình hoà tách, ngoài ra trong cận còn chứa các hạt Si, Mn, Fe, Ca và một số nguyên tố kim loại khác.

2.5. Tuyển từ cận hoà tách

Tuyển từ ở cường độ từ trường 1160 Gauss được sử dụng để thu hồi sắt chứa trong các sản phẩm nung khử và hoà tách axit. Kết quả đo từ của mẫu cận hoà tách kẽm ban đầu và quặng tinh tuyển từ cho thấy mômen từ của các mẫu trên thay đổi từ 2,40 emu/g (mẫu đầu) đến 50,82 emu/g (quặng tinh); điều này chứng tỏ bằng cách khử chọn lọc đã phân huỷ ferit kẽm thành manhetit. Phân tích hàm lượng sắt trong cận ban đầu, cận hoà tách và quặng tinh tuyển từ được kết quả tương ứng là 23,91 %; 37,14 % và 43,01 %; thực thu sắt ở khâu tuyển từ đạt 80,9 %.

3. Kết luận

Nghiên cứu đã xác định được các thuận lợi và hạn chế để thu hồi đồng thời sắt và kẽm từ cận hoà tách kẽm bằng kết hợp nung khử chọn lọc, hoà tách axit và tuyển từ.

Các thí nghiệm cho thấy, ferit kẽm trong cận hoà tách kẽm có thể phân huỷ hiệu quả thành ZnO và Fe₃O₄ với chế độ nung khử: 8 % CO; 30 % CO/CO+CO₂ ở 750 °C trong 90 phút. Trong quá trình nung khử có thể dùng CO₂ để hạn chế hiệu quả sự khử sắt thành FeO.

Ở điều kiện hoà tách tối ưu: nhiệt độ 35 °C trong 60 phút, với 90 g/l axit H₂SO₄ và tỉ số lỏng/rắn bằng 10:1 thì tốc độ hoà tách kẽm đạt 61,38 %, tốc độ hoà tách sắt chỉ đạt 25,34 %. Sau khi tuyển từ, hàm lượng sắt trong quặng tinh đạt 43,01 % và thực thu sắt đạt 80,90 %.

Kẽm và sắt gắn chặt với sunfua sắt chưa bị oxy hoá và các tạp chất (Si, Ca, Pb) nên thực thu kẽm và sắt còn thấp. Việc khử sunfua để tăng thực thu kẽm và sắt cần được tiếp tục nghiên cứu. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Minerals Engineering số 55 (2014), trang 103-110.

Người biên tập: Trần Văn Trạch

Từ khóa: nung khử chọn lọc, hoà tách, tuyển từ, thu hồi đồng thời, hoà tách kẽm

Ngày nhận bài: 18 tháng 12 năm 2015

SUMMARY

The paper introduces the conjugation process including reducing baked selection, separation by acid and magnetic process to recover Zn and Fe simultaneously from residues of zinc.