

# PHƯƠNG PHÁP THIÊU BAY HƠI THU HỒI ANTIMON TRIOXIT TỪ QUẶNG TINH ANTIMON-VÀNG VÙNG HÀ GIANG, TUYÊN QUANG

PGS.TS. TRẦN ĐỨC QUÝ

*Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*

TS. ĐỖ HỒNG NGA, ThS. NGUYỄN HỒNG QUÂN

*Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim*

**A**ntimon (Sb) là kim loại, tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau. Dạng thù hình chính là tinh thể màu xám, có ánh kim, ngoài ra còn ở các dạng thù hình khác như: vô định hình màu vàng, đen [1].

Tùy thuộc vào tính chất, thành phần quặng mà có các phương pháp xử lý quặng antimon khác nhau, bao gồm: phương pháp luyện lắng trong lò điện; phương pháp luyện antimon trong lò đứng, cả hai phương pháp này đều luyện ra antimon thô; phương pháp thiêu bay hơi, thu hồi antimon trioxit, sau đó luyện ra antimon thô.

Thiêu oxy hóa quặng antimon thuộc loại thiêu hoàn toàn, có nghĩa là cần đưa toàn bộ lượng antimon sulfua về dạng antimon oxit. Có hai phương pháp thiêu khác nhau thường được áp dụng: thiêu oxy hóa không bay hơi (sản phẩm chủ yếu là antimon tetroxit -  $Sb_2O_4$ ) và thiêu oxy hóa bay hơi (sản phẩm chủ yếu là antimon trioxit -  $Sb_2O_3$ ).

Phương pháp thiêu bay hơi oxy hoá đối với quặng antimon và tinh quặng antimon là phương pháp được sử dụng rất rộng rãi, được sử dụng sớm nhất là lò thiêu Hecsi giềng thẳng, sau đó đến lò thiêu hồi chuyển (quay) (ở Nam Tư) rồi đến lò thiêu bốc hơi (ở Liên Xô). Tại Italia đã nghiên cứu thành công loại lò thiêu bốc hơi hồi chuyển và được ứng dụng trong sản xuất công nghiệp. Đến nay, lò có tính đại diện được ứng dụng nhiều trong sản xuất công nghiệp là lò thiêu giềng thẳng của Trung Quốc và lò thiêu hồi chuyển nhanh [2].

Trong khuôn khổ bài báo, các tác giả trình bày kết quả nghiên cứu khả năng thiêu bay hơi thu hồi antimon trioxit từ quặng tinh antimon-vàng vùng Hà Giang, Tuyên Quang.

## 1. Thực nghiệm

### 1.1. Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu là quặng tinh antimon nhận được sau quá trình tuyển nổi quặng antimon sunfua vùng Hà Giang, Tuyên Quang. Quặng tinh có thành phần hóa học chính được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học quặng tinh antimon Hà Giang

Nguyên tố	Sb	As	Pb	Zn	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	CaO	Au
Hàm lượng, %	40,68	0,8	0,55	2,35	3,73	23,19	6,9	1,3 g/tấn

Từ Bảng 1 ta thấy quặng tinh antimon vùng Hà Giang thuộc loại tương đối giàu, một số tạp chất có hại trong quá trình luyện như asen, chì đều thấp. Ngoài ra, trong quặng tinh antimon vùng này còn chứa vàng với hàm lượng khoảng 1,3 g Au/tấn. Lượng vàng này sau khi thiêu sẽ chuyển vào antimon thô và được thu hồi trong các công đoạn sau.

### 2.2. Phụ gia

Để quá trình thiêu xảy ra thuận lợi, một số phụ gia cho nghiên cứu được chuẩn bị và trình bày trong các Bảng 2-4. Than cốc dùng để gia nhiệt cho quá trình thiêu antimon. Phụ gia là chất trợ dung có tác dụng làm giảm nhiệt độ chảy, giảm tỉ trọng của xỉ, giúp phân tách tốt giữa antimon thô, sten với xỉ và giúp cho quá trình tháo xỉ diễn ra dễ dàng.

Bảng 2. Thành phần hóa học của than cốc, %

C	Tro	Chất bốc	P	S	Thành phần tro, %				
					$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO
86	6,73	7,3	0,07	0,49	28,65	36,86	22,00	2,59	0,38

Bảng 3. Thành phần hóa học của vôi, %

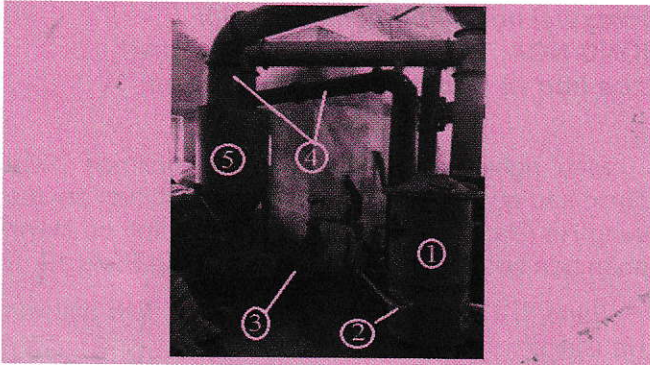
CaO	$SiO_2$	MgO	$Al_2O_3$
85	1,0	1,0	0,5

Bảng 4. Thành phần quặng sắt, %

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (quy đổi)	SiO <sub>2</sub>	CaO
92,7	4,28	0,12

**2.3. Thiết bị nghiên cứu**

Thiết bị dùng cho nghiên cứu là lò quạt gió có tiết diện đáy là 3,14 dm<sup>2</sup>, gồm các bộ phận chính (H.1): thân lò (1), vị trí cấp gió (2), quạt gió (3), hệ thống đường ống (4), buồng ngưng (5). Ngoài ra, còn có quạt hút và hệ thống thu bụi túi vải nhằm thu hồi toàn bộ oxit antimon.



H.1. Lò quạt gió thí nghiệm thiêu antimon

**2.4. Tính toán thành phần trợ dung**

Trong thành phần quặng tinh antimon vùng Hà Giang thì SiO<sub>2</sub> chiếm phần lớn, do đó chọn hệ xỉ có thành phần chính là các nguyên tố SiO<sub>2</sub>, FeO, CaO. Với hàm lượng các cấu tử trong hệ xỉ lựa chọn như sau: SiO<sub>2</sub> 40÷45 %; FeO 25 %; CaO 20 %; các cấu tử còn lại 10 %.

Với các thành phần chính của xỉ và thành phần của các nguyên vật liệu khác, tính thành phần trợ dung cho quá trình thiêu như sau: chọn thành phần SiO<sub>2</sub> trong quặng làm thành phần chính, khi đó tính theo SiO<sub>2</sub> đối với phối liệu 100 kg quặng ta sẽ có:

❖ Khối lượng SiO<sub>2</sub> trong xỉ là 23,19 kg; khối lượng xỉ hình thành sau thiêu là:

$$m_{xỉ} = 23,19 / 0,45 = 51,53 \text{ kg;}$$

❖ Khối lượng FeO trong xỉ là 12,88 kg; do trong quặng tinh Sb có khối lượng FeO quy đổi là 3,37 kg nên khối lượng FeO bổ sung thêm là:

$$12,88 - 3,37 = 9,51 \text{ kg.}$$

Từ khối lượng FeO, tính khối lượng quặng sắt cần bổ sung vào tạo xỉ là: 11,44 kg (với thành phần hóa học như Bảng 4).

❖ Khối lượng vôi trong xỉ là 10,31 kg; do trong thành phần quặng có 6,9 kg vôi, do đó lượng CaO cần cho phối liệu là: 10,31 - 6,9 = 3,41 kg.

Lượng trợ dung vôi cần cho vào để tạo xỉ là 3,41 / 0,85 = 4,01 kg. Vì vậy, lượng trợ dung cần phối liệu là 11,44 kg quặng sắt và 4,01 kg vôi.

**2. Kết quả và thảo luận**

**2.1. Điều kiện thí nghiệm**

Antimon vùng Hà Giang, Tuyên Quang tồn tại phần lớn ở dạng sunfua, do đó lựa chọn phương pháp thiêu bay hơi để thu hồi antimon trioxit (Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Tham khảo tài liệu [2]÷[4] chọn tỉ lệ than cốc để cấp nhiệt cho quá trình thiêu antimon trong lò quạt gió là 30 %. Trong quá trình thiêu bay hơi, cần duy trì môi trường hoàn nguyên yếu.

Quặng tinh antimon nhận được sau quá trình tuyển nổi có kích thước mịn (-0,074 mm), để tránh bay bụi, mắt mắt quặng tinh cũng như tạo điều kiện khí thoát ra, quặng tinh được vè viên với kích thước 10÷15 mm, chất kết dính là bentonit.

Để duy trì môi trường hoàn nguyên yếu, than được trộn vào quặng tinh antimon với tỉ lệ 2 % về khối lượng rồi tiến hành vè viên.

Tỉ lệ phối liệu cho quá trình thí nghiệm thiêu antimon trong lò quạt gió như sau: quặng tinh antimon vè viên: 100 kg; than cốc: 30 kg; quặng sắt: 11,44 kg; vôi: 4,01 kg; chiều cao cột liệu: 700 mm; nhiệt độ thiêu duy trì ở 1100 °C.

**2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của quặng sắt đến hiệu suất thu hồi antimon**

Tỉ lệ quặng sắt được nghiên cứu từ 90÷110 % so với tính toán lý thuyết. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Bảng 5 và biểu diễn trên Hình 2. Cân bằng kim loại antimon trong quá trình thiêu bay hơi được trình bày trong Bảng 6. Antimon thô nhận được có thành phần chính được trình bày trong Bảng 7. Thành phần xỉ sau khi thiêu được trình bày trong Bảng 8.

Bảng 5. Ảnh hưởng của quặng sắt đến hiệu suất thu hồi antimon

Tỷ lệ % QSTT/LT	Khối lượng bột thiêu, kg	Hàm lượng Sb trong bột, %	Hiệu suất thu hồi, %
90	4,382	79,18	85,30
95	4,576	79,09	88,96
100	4,720	78,43	91,01
105	4,795	78,11	92,07
110	4,742	77,75	90,63

Ghi chú: QST/L - Tỉ lệ quặng sắt thực tế/lý thuyết, %

Kết quả thực nghiệm cho thấy:

❖ Trong quá trình thiêu antimon, tỉ lệ quặng sắt có ảnh hưởng nhiều tới hiệu suất thu hồi antimon. Với tỉ lệ quặng sắt thực tế/ lý thuyết là 90÷100 % thì nhiệt độ chảy của xỉ cao, antimon lẫn vào xỉ nhiều dẫn đến hiệu suất thu hồi antimon không cao. Với các tỉ lệ trợ dung này, quá trình vận hành thiết bị thiêu antimon gặp khó

khăn khi xỉ lò sệt, nhiệt độ chưa đủ để chảy loãng xỉ. Do quặng sắt bị hoàn nguyên một phần trong quá trình thiêu nên đã làm thay đổi thành phần tính toán của hệ xỉ và làm thay đổi nhiệt độ chảy của hệ xỉ;

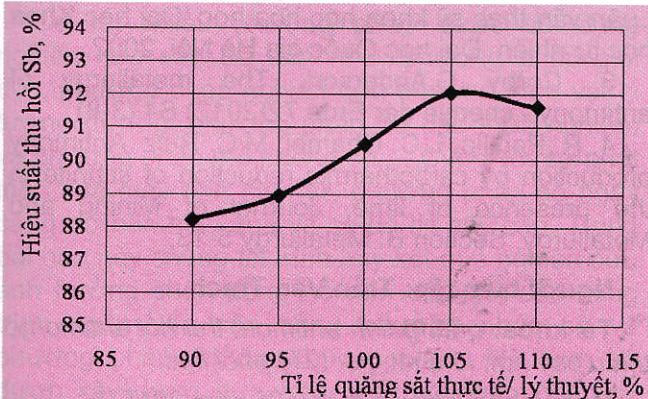
❖ Khi tỉ lệ quặng sắt đạt 105 % thì hiệu suất thu hồi antimon vào bột thiêu đạt cao nhất. Ở tỉ lệ này, xỉ chảy tốt, thao tác vận hành lò thiêu đảm bảo thông suốt, quá trình tháo xỉ và antimon dễ dàng;

❖ Khi tỉ lệ trợ dung đến 110 %, hiệu suất thu hồi antimon cũng bị giảm đi vì nhiệt độ chảy của xỉ tăng dẫn đến tăng sự mất mát antimon vào xỉ. Mặt khác, quặng sắt nhiều dẫn đến tỉ lệ sắt vào antimon thô cũng lớn sẽ ảnh hưởng tới quá trình tinh luyện khử sắt sau này.

Do vậy, chọn tỉ lệ chất trợ dung quặng sắt là 105 % so với tính toán lý thuyết cho quá trình thiêu tinh quặng antimon trong lò quẹt gió.

Bảng 6. Bảng cân bằng kim loại quá trình thiêu antimon

Vào thiêu			Ra thiêu		
Nguyên liệu	Khối lượng, kg	Hàm lượng Sb, %	Sản phẩm	Khối lượng, kg	Hàm lượng Sb, %
Quặng tinh Sb	10	40,68	Bột thiêu	4,795	78,11
Vôi	0,401		Antimon thô	0,142	80,92
Quặng sắt	1,144		Sten	0,23	31,09
Than cốc	3		Xỉ	5,286	1,75
			Khác (khói, bụi)	4,092	1,02
<b>Tổng cộng</b>	<b>14,545</b>			<b>14,545</b>	



H.2. Ảnh hưởng của quặng sắt đến hiệu suất thu hồi antimon

Bảng 7. Thành phần antimon thô

Thành phần	Sb	Fe	As	Pb
%	80,92	14,45	1,23	3,4

Bảng 8. Thành phần xỉ thiêu antimon

Thành phần	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	Sb
%	46,13	19,59	25,77	1,75

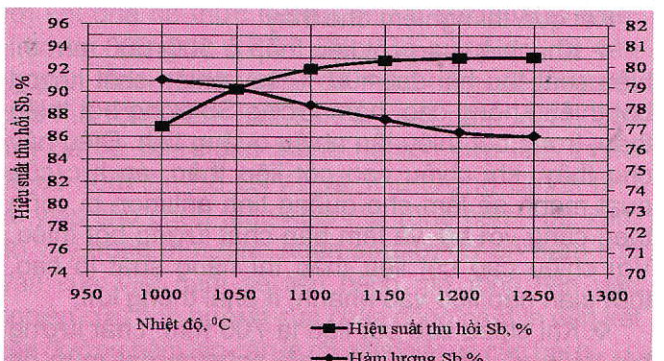
### 2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất thu hồi antimon

Quá trình thiêu nhiệt độ thiêu được khống chế ở các mức khác nhau từ 1000÷1250 °C. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Bảng 9 và thể hiện trên H.3. Kết quả thí nghiệm cho thấy khi nhiệt độ thiêu từ 1000÷1050 °C, hiệu suất thu hồi Sb thấp, chỉ đạt 86,91÷90,26 %. Ở nhiệt độ này, quá trình thiêu xảy ra khó khăn do xỉ chưa chảy loãng, dính

kết với nhau, thao tác lò khó khăn cho việc tháo xỉ. Nguyên nhân này cũng làm cho antimon bốc hơi chậm dẫn đến hiệu suất thu hồi antimon thấp.

Bảng 9. Ảnh hưởng nhiệt độ đến hiệu suất thu hồi Sb

Nhiệt độ, °C	Khối lượng bột thiêu, kg	Hàm lượng Sb trong bột, %	Hiệu suất thu hồi, %
1000	4,457	79,33	86,91
1050	4,653	78,92	90,26
1100	4,795	78,11	92,07
1150	4,877	77,43	92,83
1200	4,930	76,81	93,08
1250	4,952	76,52	93,15



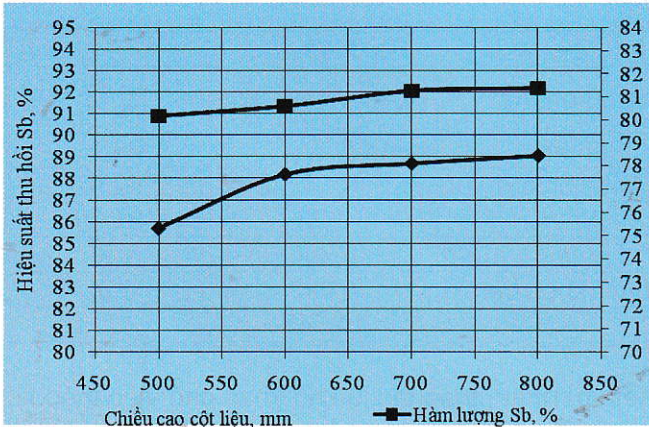
H.3. Hàm lượng và hiệu suất thu hồi Sb

Khi nhiệt độ thiêu ở 1100÷1150 °C thì hiệu suất đạt 92,07 % và 92,83 %; quá trình vận hành lò dễ dàng, xỉ chảy tốt. Khi nâng nhiệt độ thiêu lên đến 1200÷1250 °C thì hiệu suất thu hồi antimon tăng lên không đáng kể, tuy nhiên hàm lượng cũng như

chất lượng antimon trong bột lại giảm đi vì ở nhiệt độ cao, một số các kim loại tạp chất như: Zn, Pb bay hơi theo và lẫn vào sản phẩm thiêu. Do đó, nhiệt độ phù hợp cho thiêu quặng tinh antimon là 1100 °C ứng với 30 % than cốc trong phối liệu.

**2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của chiều cao cột liệu đến hiệu suất thu hồi antimon**

Chiều cao cột liệu nghiên cứu thay đổi từ 500÷800 mm. Kết quả thí nghiệm được thể hiện trong Bảng 10 và biểu diễn trên H.4.



H.4. Ảnh hưởng của chiều cao cột liệu đến hiệu suất thu hồi Sb

Bảng 10. Ảnh hưởng của chiều cao cột liệu đến hiệu suất thu hồi Sb

Chiều cao cột liệu, mm	Khối lượng bột thiêu, kg	Hàm lượng Sb trong bột, %	Hiệu suất thu hồi, %
500	4,425	75,33	90,90
600	4,447	77,64	91,35
700	4,482	78,11	92,07
800	4,489	78,45	92,20

Kết quả thí nghiệm cho thấy:

❖ Khi chiều cao cột liệu thấp ở 500÷600 mm thì hiệu suất thu hồi đạt >90 %, tuy nhiên chất lượng bột thiêu không cao, hàm lượng Sb trong bột thiêu thấp, trong bột thiêu lẫn nhiều quặng tinh. Điều này cho thấy, khi chiều cao cột liệu thấp, áp lực của quạt mạnh sẽ làm cho quặng tinh antimon bị cuốn theo cùng với bụi và làm bẩn chất lượng bột thiêu. Với chiều cao cột liệu thấp thì năng suất lò cao, thời gian nạp liệu vào nhanh, ít phải thông khí;

❖ Khi chiều cao cột liệu là 700 mm, chất lượng bột thiêu và hiệu suất thu hồi antimon đạt mức ổn định, thao tác vận hành lò dễ dàng;

❖ Khi tăng chiều cao cột liệu lên 800 mm, thao tác vận hành lò gặp khó khăn. Lò bị bí khí, thường xuyên phải thao tác thông khí từ trên đỉnh lò, năng suất lò giảm, thời gian nạp liệu kéo dài.

Lựa chọn chiều cao cột liệu là 700 mm đối với lò quạt gió có tiết diện 3,14 dm<sup>2</sup>.

**3. Kết luận**

Từ kết quả thử nghiệm thu hồi antimon trioxit bằng phương pháp thiêu bay quặng tinh antimon Hà Giang, Tuyên Quang, đưa ra một số kết luận sau:

❖ Hiệu suất thu hồi antimon phụ thuộc vào tỷ lệ chất trợ dung (quặng sắt), nhiệt độ thiêu và chiều cao cột liệu khi thiêu;

❖ Đối với lò quạt gió có diện tích 3,14 dm<sup>2</sup>, tỷ lệ phối liệu và chế độ thiêu được chọn là: Quặng tinh antimon vè viên: 100 kg; than cốc: 30 kg; quặng sắt: 12,01 kg (tương đương 105 % so với tính toán lý thuyết); vôi: 4,01 kg; chiều cao cột liệu: 700 mm; nhiệt độ thiêu duy trì ở 1100 °C. Ở chế độ này, hiệu suất thu hồi antimon có thể đạt được > 92 %.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Bách khoa toàn thư Wikipedia về antimon: <http://vi.wikipedia.org/wiki/Antimon>
2. Mạc Đình Thiết. Nghiên cứu quá trình thu tách antimon từ quặng tinh antimonite và valentinite Việt Nam bằng phương pháp điện phân. Luận văn thạc sỹ khoa học hóa học. Đại học Khoa học tự nhiên. Đại học Quốc gia Hà Nội, 2002.
3. Corby G.Anderson. The metallurgy of antimony - chemie der Erde 72(2012) S4 (3-8)
4. R. Padilla, L.C. Chambi, M.C. Ruiz. Antimony production by carbothermic reduction of stibnite in the presence of lime, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy 5-13.

**Người biên tập: Trần Văn Trạch**

**Từ khóa:** quặng tinh antimon; thu hồi antimony; thiêu bay hơi; lò quạt gió; tỷ lệ phối liệu

**Ngày nhận bài:** 15 tháng 06 năm 2015

**SUMMARY**

Basing on the analysis of material composition of the antimony concentrate from Hà Giang, Tuyên Quang, authors of paper test the ability of recovering trioxide antimony with the evaporated roasting method. experimental results show that with blower furnace 3.14 dm<sup>2</sup> area and the batching compositions and roasting conditions selected: 100 kg pelletized antimony concentrate; 30 kg coke, 12.01 kg iron ore, 4.01 kg lime; 700 mm batching high. The temperature maintains the value 1100 °C. There is the recovery efficiency can reach upto 92 %.