

HOÀN THIỆN CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT THIẾC 99,99 % TỪ THIẾC THÔ

**ĐINH THỊ THU HIỀN, ĐỖ HỒNG NGÀ,
NGUYỄN HỒNG QUÂN, BÙI XUÂN BẢNG, LÊ VĂN KIÊN**
Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim
Email: hiendinh@vimluki.vn

1. Tổng quan

Trên cơ sở kết quả thăm dò sơ bộ đã xác định được trữ lượng thiếc ở Việt Nam khoảng 860 ngàn tấn kim loại. Các mỏ quặng thiếc hầu hết ở các tỉnh miền núi và phân bố khắp từ Bắc vào Nam, tập trung nhiều nhất ở các tỉnh Cao Bằng, Vĩnh Phúc, Tuyên Quang, Thái Nguyên, Thanh Hóa, Nghệ An, Lâm Đồng, Ninh Thuận,... [3]. Quá trình luyện thiếc ở Việt Nam đã được thực hiện từ nhiều thế kỷ trước nhằm tạo ra hợp kim đồng-thiếc-chì và vàng, bạc để đúc mỹ nghệ như tượng, lư, đỉnh,... phục vụ lĩnh vực văn hóa tâm linh.

Hiện nay, luyện thiếc tại Việt Nam có 2 công nghệ: công nghệ hỏa luyện từ quặng tinh thiếc để sản xuất thiếc 99,75 % Sn (hay còn gọi là thiếc loại II), và công nghệ điện phân tinh luyện từ thiếc thô, sản phẩm thiếc nhận được đạt chất lượng $\geq 99,95$ % Sn (mức Sn.01 là thiếc loại I), thực thu thiếc của toàn bộ quá trình cũng tăng lên, với sản lượng khoảng 2.500 tấn/năm. Tuy nhiên, do chưa phát huy hết tính ưu việt của phương pháp này cho nên sản phẩm đang dừng ở mức chất lượng thiếc loại I. Trong khi đó, với sự ra đời và phát triển mạnh của những ngành công nghệ cao như điện tử-viễn thông và những yêu cầu khắt khe trong công tác bảo quản thực phẩm nhằm đảm bảo sức khỏe người tiêu dùng hiện nay đòi hỏi phải sử dụng nguồn nguyên liệu thiếc đạt chất lượng 99,99 % Sn. Nếu sản xuất sản phẩm thiếc đáp ứng được tiêu chuẩn chất lượng tinh khiết 99,99 % Sn, thị trường tiêu thụ sẽ được mở rộng đồng thời hiệu quả kinh tế cũng cao hơn so với sản xuất sản phẩm thiếc loại I như hiện nay.

Do đó, việc áp dụng kết quả nghiên cứu của Đề tài khoa học "Nghiên cứu công nghệ sản xuất thiếc siêu sạch (99,99 % Sn) từ thiếc thô" vào thực tiễn sản xuất là rất cần thiết. Tuy nhiên, kết quả của đề tài nghiên cứu mới chỉ lựa chọn được phương

pháp phù hợp để điều chế dung dịch điện phân, đó là phương pháp điện hóa-màng ngăn [4] với nguyên liệu đầu vào là thiếc loại I và xây dựng được quy trình công nghệ điện phân phù hợp để tinh luyện thiếc 99,99 % từ nguyên liệu thiếc loại II [2]. Vì vậy, Dự án sản xuất thử nghiệm "Hoàn thiện công nghệ sản xuất thiếc 99,99 % Sn bằng phương pháp điện phân tinh luyện có màng ngăn" được ký kết giữa Bộ Khoa học và Công nghệ và Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim thực hiện trong 30 tháng từ tháng 11/2016 đến tháng 5/2019, đặt ra nội dung nghiên cứu hoàn thiện công nghệ nhằm ổn định quy trình công nghệ điện phân tinh luyện thiếc 99,99 % từ thiếc 99,75 % cũng như xây dựng hệ thống dây chuyền thiết bị điện phân tinh luyện thiếc 99,99 % Sn quy mô 240 tấn/năm là rất thiết thực có ý nghĩa về khoa học và thực tiễn trong việc ứng dụng kết quả nghiên cứu vào sản xuất.

Việc triển khai Dự án sản xuất thử nghiệm thiếc 99,99 % Sn từ thiếc thô là bước trung gian trong việc đưa các kết quả nghiên cứu vào ứng dụng trong thực tế sản xuất. Kết quả của Dự án không những tạo thêm việc làm cho viên chức, người lao động của Viện mà còn tác động thúc đẩy chế biến sâu khoáng sản thiếc trong nước, tạo ra sản phẩm mới có giá trị kinh tế cao, thay thế sản phẩm cùng chủng loại hiện phải nhập khẩu để cung cấp cho sản xuất công nghiệp trong nước và tiến tới xuất khẩu. Dự án đã được Hội đồng nghiệm thu cấp Nhà nước đánh giá, nghiệm thu hoàn thành vào tháng 9/2019.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu hoàn thiện công nghệ sản xuất thiếc 99,99 % từ thiếc thô 99,75 % Sn (thiếc loại II) bằng phương pháp điện phân tinh luyện ở quy mô công nghiệp. Quá trình điện phân tinh luyện có sử dụng dung dịch điện phân được điều chế bằng phương pháp điện hóa-màng ngăn.

2. Thực nghiệm

2.1. Chuẩn bị dung dịch điện phân

Công nghệ điện phân tinh luyện thiếc đang được thực hiện tại Việt Nam sử dụng dung dịch điện phân hệ $\text{SnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$. Tùy thuộc vào thành phần thiếc và hàm lượng tạp chất trong thiếc đưa đi tinh luyện cũng như yêu cầu về chất lượng sản phẩm nhận được mà lựa chọn nồng độ ion Sn^{2+} và H_2SO_4 tự do trong dung dịch điện phân cho phù hợp [5]. Để điều chế dung dịch điện phân, đã sử

dụng mẫu nghiên cứu là thiếc loại II theo tiêu chuẩn Việt Nam (99,75 % Sn). Thành phần hóa học của mẫu nghiên cứu trình bày trong Bảng 1 [1].

Mẫu nghiên cứu được nấu chảy đến nhiệt độ $260\div 270^\circ\text{C}$ để tiến hành đúc các điện cực anot và catot (hình H.1). Do cùng khuôn đúc nên anot và catot có cùng kích thước $795\times 650\text{ mm}$, trong đó phần nhúng trong dung dịch của điện cực có kích thước $782\times 640\text{ mm}$, tương ứng diện tích làm việc của điện cực là $0,5\text{ m}^2$.

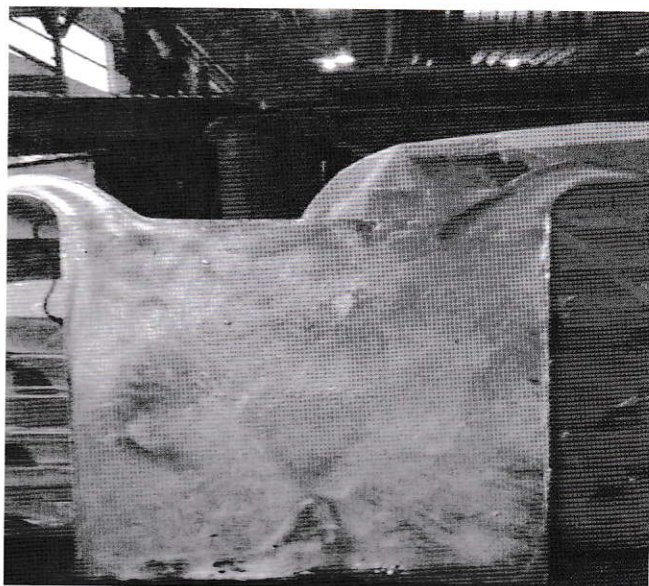
Bảng 1. Thành phần hóa học mẫu nghiên cứu thiếc loại II.

Nguyên tố	Sn	Pb	Fe	As	Bi	Sb	Cu	Khác
Hàm lượng, %	99,75	0,06	0,015	0,01	0,02	0,04	0,03	0,01

a)



b)



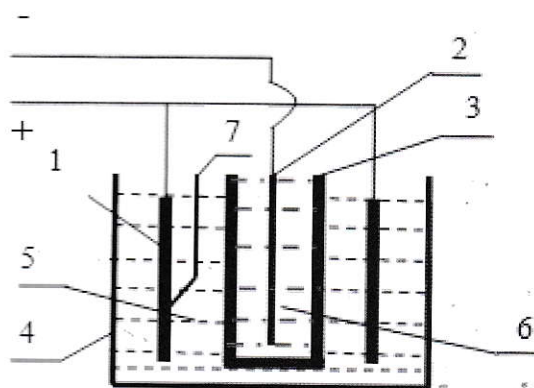
H.1. Điện cực anot (a) và catot (b) để nghiên cứu điều chế dung dịch điện phân

Dung dịch axit sunfuric sau khi pha có nồng độ $150,57\text{ g/L}$, được để nguội đến nhiệt độ môi trường rồi điền vào bể điều chế, hộp màng ngăn. Tiến hành đưa các điện cực anot, catot lên bể điều chế. Các điện cực được bố trí như mô hình nguyên lý trong hình H.2.

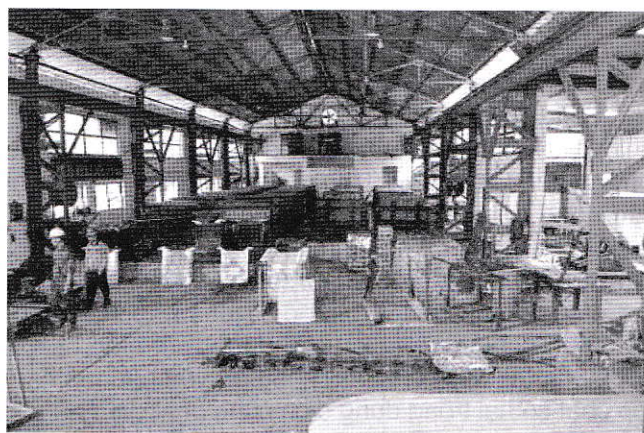
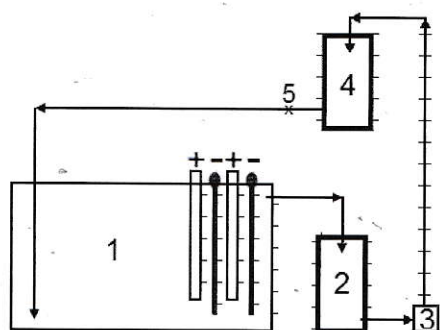
2.2. Chuẩn bị hệ thống thiết bị thí nghiệm điện phân tinh luyện

Điện cực anot và catot cho điện phân tinh luyện cũng được chuẩn bị tương tự như trên. Sau khi hoàn thành công tác chuẩn bị, tiến hành lắp các thiết bị và hệ thống bể điện phân tinh luyện theo mô hình nguyên lý hình H.3.

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện phân tinh luyện thiếc và yêu cầu thành phần hóa học của thiếc 99,99 % cần đạt được trình bày trong Bảng 2.



H.2. Mô hình điều chế dung dịch theo phương pháp điện hóa-màng ngăn: 1 - Anot; 2 - Catot; 3 - Màng ngăn; 4 - Bể điều chế; 5 - Dung dịch $\text{SnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$; 6 - Dung dịch axit sunfuric; 7 - Điện cực so sánh

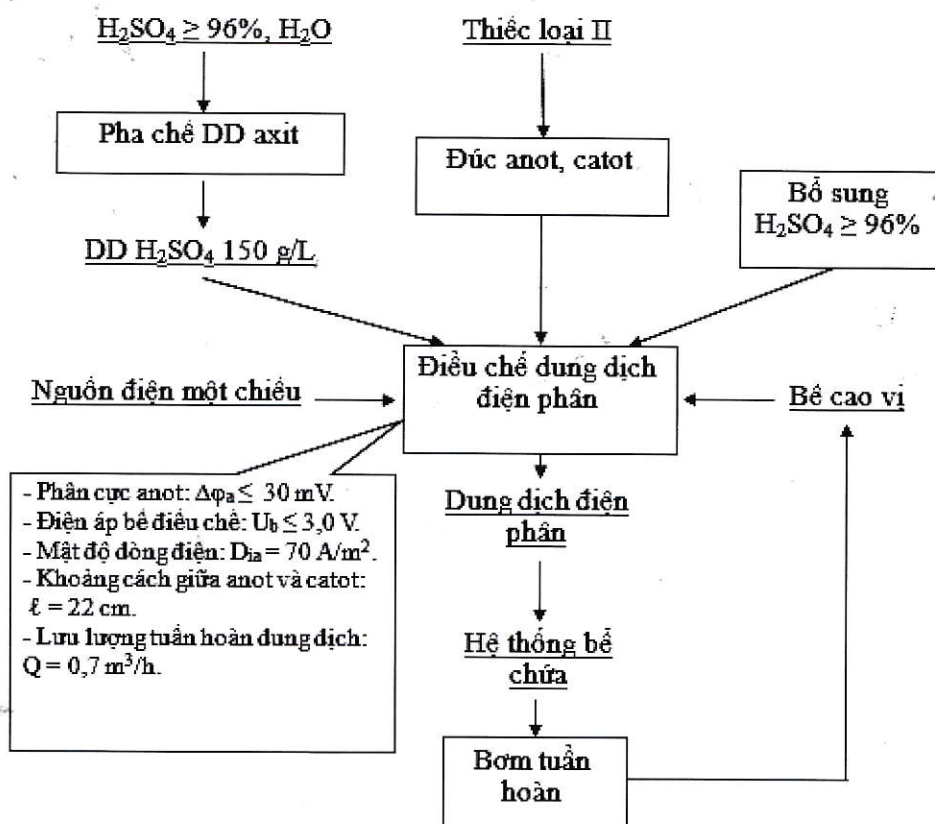


H 3. Mô hình nguyên lý quá trình điện phân tinh luyện thiếc: 1 - Bể điện phân; 2 - Bể hồi lưu; 3 - Bơm tuần hoàn dung dịch; 4 - Bể cao vị; 5 - Van điều chỉnh lưu lượng

H 4. Hình ảnh xưởng điện phân.

Bảng 2. Yêu cầu thành phần hóa học của thiếc 99,99 % (tương đương mức JIS H2108:1996 đối với thiếc 99,99 % Sn)

Sn	Pb	Sb	As	Cu	Fe	Σtạp
≥99,99	≤0,003	≤0,002	≤0,001	≤0,002	≤0,003	≤0,01



H 5. Sơ đồ điều chế dung dịch điện phân theo phương pháp điện hóa-màng ngăn

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu quá trình điều chế dung dịch điện phân

Do có những ưu điểm như: điều chế được dung dịch điện phân với nồng độ Sn^{2+} cao, không xảy ra hiện tượng phân cực nồng độ do quá trình tuần

hoàn dung dịch khi điều chế, thao tác đơn giản, phù hợp để điều chế dung dịch điện phân trên quy mô sản xuất công nghiệp,... nên phương pháp điện hóa-màng ngăn được sử dụng phổ biến trong quá trình điều chế dung dịch SnSO_4 . Thông thường, người ta tạo ra sự chênh lệch áp suất lực thủy tĩnh

trong và ngoài hộp catot để ngăn chặn sự khuếch tán của ion Sn^{2+} về phía bề mặt catot.

Quá trình nghiên cứu hoàn thiện quá trình điều chế dung dịch, nghiên cứu bổ sung, hoàn thiện các nội dung như sau: Ảnh hưởng của phân cực, ảnh hưởng của khoảng cách giữa anot-catot, ảnh hưởng của nồng độ axit, ảnh hưởng của tốc độ tuần hoàn dung dịch, ảnh hưởng điện áp bể điều chế,... Thông thường, để tạo ra sản phẩm thiếc 99,99 % từ thiếc thô cần sử dụng dung dịch điện phân sạch. Trong quá trình nghiên cứu điều chế dung dịch điện phân, ngoài ion thiếc (II) phải đạt nồng độ yêu cầu mà các tạp chất có hại trong dung dịch cũng phải đảm bảo ở mức tối thiểu [5]. Dự án đã lựa chọn nguyên liệu thiếc 99,75 % làm anot để nghiên cứu quá trình điều chế dung dịch điện phân nhằm giảm chi phí đầu vào, nâng cao hiệu quả kinh tế mà dung dịch điện phân vẫn đảm bảo các yêu cầu.

Các kết quả nghiên cứu bổ sung và hoàn thiện công nghệ điều chế dung dịch điện phân bằng phương pháp điện hóa-màng ngăn từ thiếc 99,75 % trong bể công nghiệp (hình H.4) với các thông số như sau: nồng độ axit H_2SO_4 $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \sim 150$ g/L; phân cực anot $\Delta\varphi_a \leq 30$ mV; điện áp bể điều chế $U_b \leq 3,0$ V; mật độ dòng điện $D_{ia} = 70$ A/m²; khoảng cách giữa anot và catot $l = 22$ cm; lưu lượng tuần hoàn dung dịch $Q = 0,7$ m³/h; chu kỳ rửa anot bằng 38 h. Từ các thông số công nghệ nghiên cứu hoàn thiện bổ sung trong quá trình điều chế dung dịch điện phân thiếc, đã áp dụng để điều chế 30 m³ dung dịch điện phân thiếc phục vụ cho quá trình điện phân tinh luyện thiếc 99,99 % của Dự án. Quá trình thực nghiệm cho thấy:

➤ Khi tiến hành điều chế dung dịch điện phân ở

quy mô công nghiệp phải tiến hành rửa bùn anot theo chu kỳ bằng cách nhấc điện cực anot ra, rửa sạch bùn anot sau đó đưa trở lại bể;

➤ Khi tiến hành điều chế dung dịch điện phân ở quy mô công nghiệp phải thay hộp màng ngăn (trung bình 5 ngày thay hộp màng ngăn 1 lần) do màng ngăn bị thủng, nhằm duy trì ổn định quá trình điều chế dung dịch;

➤ Nồng độ ion Sn^{2+} trong dung dịch điều chế ở quy mô công nghiệp thấp hơn ở quy mô đề tài, tuy nhiên vẫn đáp ứng yêu cầu về hàm lượng ion thiếc cũng như tạp chất;

➤ Khi tiến hành điều chế dung dịch điện phân ở quy mô công nghiệp, tốc độ tuần hoàn dung dịch (0,7 m³/h) lớn hơn ở quy mô đề tài (0,015 m³/h).

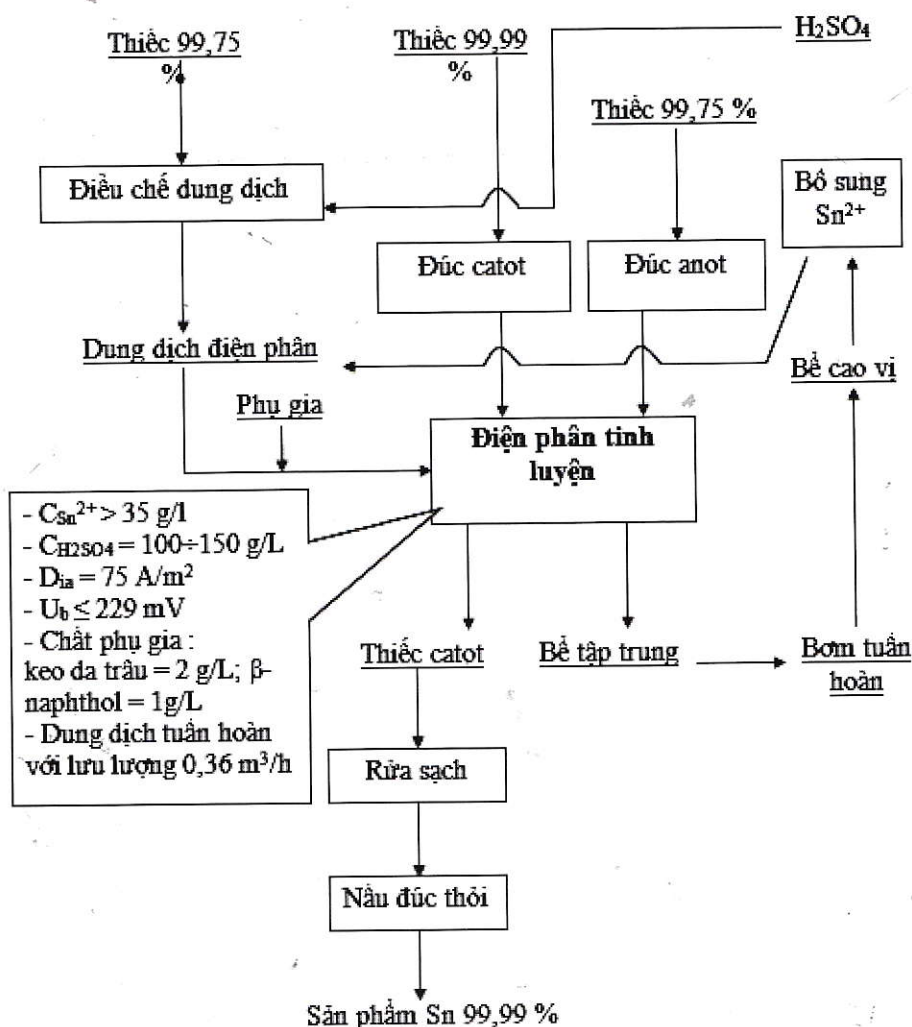
3.2. Nghiên cứu quá trình điện phân tinh luyện thiếc

Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ điện phân được thực hiện ở quy mô công nghiệp, đã tiến hành nghiên cứu bổ sung, nghiên cứu hoàn thiện các yếu tố đến quá trình điện phân tinh luyện, bao gồm: phân cực anot, điện áp bể điện phân, mật độ dòng điện, lớp bùn anot, nồng độ ion thiếc, các chất hoạt tính bề mặt, đánh giá chất lượng dung dịch, tốc độ tuần hoàn dung dịch, các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất dòng điện,...

Các thông số công nghệ xác lập: phân cực anot ≤ 30 mV; điện áp bể điện phân ≤ 229 mV; mật độ dòng anot bằng 75 A/m²; mật độ dòng catot bằng 70 A/m²; Nồng độ ion thiếc $\text{Sn}^{2+} > 35$ g/L; khoảng cách anot và catot bằng 3 cm; chất hoạt tính bề mặt bằng 2 g/L keo da trâu + 1 g/L β -naphthol; tốc độ tuần hoàn dung dịch bằng 0,36 m³/h; hiệu suất dòng điện đạt >85 %.

Bảng 3. Bảng tổng hợp chất lượng sản phẩm thiếc 99,99 %

No	Ngày xuất hàng	Thành phần hóa học chính (%)						
		Sn	As	Pb	Cu	Bi	Fe	Sb
1	05/12/2017	99,99	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
2	19/12/2017	99,99	0,0015	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
3	02/1/2018	99,99	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001
4	04/1/2018	99,99	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
5	28/1/2018	99,99	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
6	31/1/2018	99,99	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002
7	23/2/2018	99,99	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
8	02/3/2018	99,99	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
9	16/3/2018	99,99	0,001	0,001	0,002	0,001	0,0015	0,002
10	27/3/2018	99,99	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
11	29/3/2018	99,99	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
12	18/4/2018	99,99	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
13	27/4/2018	99,99	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
14	03/5/2018	99,99	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001



H 6. Sơ đồ điện phân tinh luyện thiếc 99,99 % từ thiếc 99,75 %.



H 7. Sản phẩm thiếc 99,99 %

Các thông số công nghệ trong quá trình nghiên cứu hoàn thiện điều chế dung dịch điện phân và điện phân tinh luyện thiếc đã được xác lập và áp dụng điều chế ra 30 m³ dung dịch điện phân với nồng độ Sn^{2+} là 37,90 g/L, axit tự do 142,35 g/L, các tạp chất tương ứng: Fe^{2+} 13,87 mg/L, Pb^{2+}

7,48 mg/L, Sb^{3+} 4,29 mg/L, Bi^{3+} 5,07 mg/L, As^{3+} 6,32 mg/L, Cu^{2+} 4,16 mg/L. Từ đó sản xuất thử nghiệm 200 tấn sản phẩm thiếc 99,99 % (Bảng 3) đạt tiêu chuẩn JIS H2108:1996 ($Sn \geq 99,99 \%$; $Pb \leq 0,003 \%$; $Sb \leq 0,002 \%$; $As \leq 0,001 \%$; $Cu \leq 0,002 \%$; $Fe \leq 0,002 \%$; $\Sigma \text{tạp} \leq 0,01 \%$) trên hệ thống dây chuyền thiết bị quy mô 240 tấn/năm. Thực thu toàn bộ của quá trình điện phân tinh luyện đạt 99,05 %.

4. Kết luận

Từ quá trình nghiên cứu bổ sung công nghệ điện phân tinh luyện thiếc 99,99 % trong bể điện phân công nghiệp, có thể đưa ra một số đánh giá như sau:

➢ Thực trạng công nghệ điện phân tinh luyện thiếc 99,99 % ở quy mô công nghiệp tương đối khác với quy mô nhỏ ở phạm vi đề tài. Ngoài sự nghiên cứu hoàn thiện một số chế độ công nghệ mà quy mô đề tài đã thực hiện, Dự án còn nghiên cứu bổ sung các yếu tố khác ảnh hưởng đến quá trình điện phân tinh luyện thiếc;

➤ Đã nghiên cứu bổ sung và lựa chọn các thông số công nghệ như: phân cực anot ≤ 30 mV; Khoảng cách anot và catot bằng 3 cm; xây dựng các mối quan hệ giữa mật độ dòng điện tới phân cực anot và điện áp bể điện phân, qua đó có thể dễ dàng điều khiển được quá trình điện phân tinh luyện dựa vào các thiết bị đo;

➤ Các yếu tố nghiên cứu bổ sung và hoàn thiện ở quy mô công nghiệp cho thấy, quá trình điện phân liên tục có ảnh hưởng tới một số công nghệ như nồng độ chất hoạt tính bề mặt, tốc độ tuần hoàn dung dịch trong bể điện phân,... các yếu tố này góp phần quan trọng vào chất lượng cũng như hiệu quả của quá trình điện phân tinh luyện thiếc 99,99 %;

➤ Khi tiến hành điện phân tinh luyện thiếc ở quy mô công nghiệp, do quá trình điện phân diễn ra liên tục trong thời gian dài nên sinh ra bùn anot bám trên bề mặt điện cực anot và dưới bể điện phân. Do đó, phải tiến hành làm sạch bùn anot theo chu kỳ bằng cách nhấc điện cực anot ra, rửa sạch bùn anot sau đó lại đưa trở lại bể điện phân;

➤ Khi tiến hành điện phân tinh luyện thiếc ở quy mô công nghiệp, lượng bùn anot sinh ra lớn hơn nhiều so với quy mô phòng thí nghiệm. Do đó, đã nghiên cứu xử lý bùn anot để thu hồi sản phẩm phụ, giảm ô nhiễm môi trường, nâng cao hiệu quả kinh tế của Dự án. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. TCVN 1659-75 về kim loại và hợp kim.
2. Phạm Viết Hà. Nghiên cứu công nghệ sản xuất thiếc siêu sạch 99,99 % từ thiếc thô. Công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên. 2014.
3. Quyết định số 05/2008/QĐ-BCT ngày 04/3/2008 của Bộ Công Thương phê duyệt Quy hoạch phân vùng thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng quặng thiếc, vonfram và antimon giai đoạn 2007-2015, có xét đến năm 2025.
4. Franks Jr.. Electrolytic process for the production of tin and tin products. United States Patent. 1982.
5. Fathi Habashi. Handbook of extractive metallurgy. Viley-VCH, volume 2. 1997.

Ngày nhận bài: 24/03/2019

Ngày gửi phản biện: 17/06/2019

Ngày nhận phản biện: 25/08/2019

Ngày chấp nhận đăng bài: 10/12/2019

Từ khóa: thiếc 99,99 %; điện phân tinh luyện; thiếc 99,75 %; màng ngăn

Trách nhiệm pháp lý của các tác giả bài báo:

các tác giả hoàn toàn chịu trách nhiệm về các số liệu, nội dung công bố trong bài báo theo Luật Báo chí Việt Nam

SUMMARY

The paper presents the results of research on 99.99 % tin production technology from 99.75 % tin by industrial electrolytic refining method. The electrolytic refining process uses electrolyte solution prepared by electrochemical method-diaphragm.

MÔ HÌNH MẠNG NƠ-RON...

(Tiếp theo trang 28)

SUMMARY

Ground vibration is one of the undesirable effects caused by blasting operations in open-pit mines that greatly affect people, buildings, and surrounding environment. In this paper, a new approach to the advancement of science and technology is applied to predict the blast-induced ground vibration using artificial neural network. Another empirical model has also been applied in this study to predict blast-induced ground vibration and to compare with artificial neural network model. Deo Nai open-pit coal mine is a case study with 146 blasting events were collected for this aim. Root Mean Square Error (RMSE), Determination Coefficient (R^2), and Mean Absolute Error (MAE) are used to compare and evaluate the performance of the predictive models. The results indicated that ANN model provided a higher performance than empirical model with an RMSE of 2.240, R^2 of 0.937, and MAE of 1.715. This is an innovative achievement in open-pit mining technology that can be used to predict blast-induced ground vibration precision to ensure safety and minimize dangerous impacts on the surrounding environment.