



LIÊN HIỆP CÁC HỘI KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT VIỆT NAM
HỘI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ MỎ VIỆT NAM



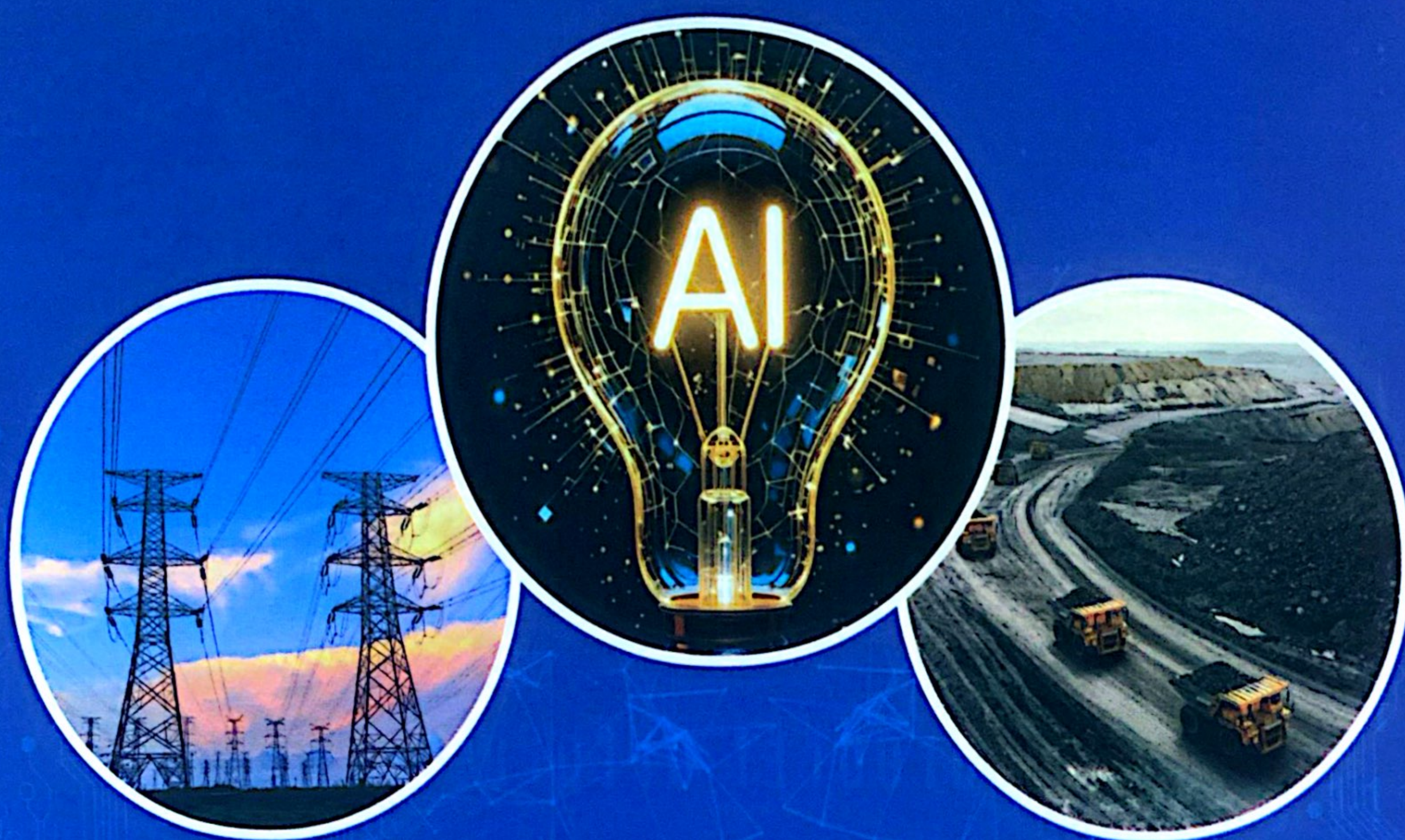
TUYỂN TẬP BÁO CÁO

HỘI NGHỊ KHOA HỌC KỸ THUẬT MỎ TOÀN QUỐC LẦN THỨ XXIX

ĐỘT PHÁ PHÁT TRIỂN ỨNG DỤNG

KHOA HỌC, CÔNG NGHỆ, ĐỔI MỚI SÁNG TẠO VÀ CHUYỂN ĐỔI SỐ

TRONG NGÀNH CÔNG NGHIỆP MỎ VÀ NĂNG LƯỢNG VIỆT NAM



NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG



35. Một số kết quả nghiên cứu ứng dụng khoa học công nghệ, đổi mới sáng tạo, chuyển đổi số tại Chi nhánh mỏ tuyển đồng Sin Quyền, Lào Cai – Vimico 437
Nguyễn Hoàng Hưng, Trần Thuận Đức
36. Nghiên cứu sử dụng bể lắng dạng tấm nghiêng công suất 15 – 20 m³/h để lắng đọng bùn thải xưởng tuyển rửa của Công ty Nhôm Đắk Nông – TKV 444
Lê Việt Hà, Phạm Văn Luận, Phạm Thanh Hải, Nguyễn Bá Phong, Hoàng Tuấn Anh
37. Công nghệ tuyển thu hồi quặng tinh bạc từ nguồn bã thải của quá trình điện phân kẽm của Công ty Cổ phần Kim loại màu Thái Nguyên 455
Nguyễn Thị Hồng Gấm, Đỗ Thị Như Quỳnh, Dương Văn Sự, Trần Văn Long, Vũ Thị Ngân
38. Sử dụng hệ thống xử lý nước thải tuần hoàn cho quá trình tuyển tách khoáng vật nặng trong sa khoáng ven biển 465
Nguyễn Đức Minh, Nguyễn Huy Thục, Hoàng Trọng Nguyên, Lê Thị Ngọc Hoa, Nguyễn Diễm Huyền
39. Phương pháp nung hoàn nguyên – tuyển từ và triển vọng tận thu Ni, Co trong đuôi thải của quá trình tuyển cromit khu vực Thanh Hóa 473
Phùng Tiến Thuật, Trần Trung Tới, Phạm Văn Luận, Nhữ Thị Kim Dung, Phạm Thanh Hải
40. Ứng dụng lọc hơi nước tăng áp trong thải khô các sản phẩm của ngành công nghiệp chế biến khoáng sản 486
Phạm Thanh Hải, Đỗ Thị Oanh
41. Áp dụng công nghệ bán thủy luyện nhằm nâng cao thực thu kẽm tại Nhà máy Kẽm điện phân Thái Nguyên 498
Trần Văn Long, Bùi Huy Tuấn, Nguyễn Văn Hậu, Đỗ Quốc Hương, Vũ Thị Ngân

PHẦN III. GIỚI THIỆU MỘT SỐ THÔNG TIN CÔNG NGHỆ

42. Triển khai ứng dụng hệ thống đa chức năng quản lý an toàn trong các doanh nghiệp khai thác mỏ của Liên bang Nga 507
Zaiatdinov Damir Fanisovich, Pozolotin Alexander Sergeevich, Aikin Andrey Vladimirovich
43. Kinh nghiệm sử dụng phương pháp địa chấn âm thanh để kiểm soát trạng thái ứng suất – biến dạng khối đá trong điều kiện các mỏ than "Mezhegeyugol" và "Inaglinskaya" – Liên bang Nga 513
Zaiatdinov D. F., Pozolotin A.S., Munasynov I.I.
44. Mỏ thông minh – Giải pháp và khả năng áp dụng tại Việt Nam 521
Trữ Dung, Bùi Văn Toàn, Nguyễn Quang Vinh, Đàm Thanh Sơn, Nguyễn Hoàng Thảo



PHƯƠNG PHÁP NUNG HOÀN NGUYÊN - TUYỂN TỪ VÀ TRIỂN VỌNG TẬN THU NI, Co TRONG ĐUÔI THẢI CỦA QUÁ TRÌNH TUYỂN CROMIT KHU VỰC THANH HÓA

Phùng Tiến Thuật^{1,*}, Trần Trung Tới¹, Phạm Văn Luận¹, Nhữ Thị Kim Dung¹, Phạm Thanh Hải¹

¹ Trường Đại học Mỏ-Địa chất

*Email: phungtienthuat@humg.edu.vn

Tóm tắt:

Niken và Coban được xem là các kim loại chiến lược, có vai trò quan trọng trong các ngành công nghiệp then chốt, đặc biệt là trong lĩnh vực quốc phòng, công nghệ cao và năng lượng. Ở nước ta, theo các tài liệu địa chất, các mỏ quặng cromit ở Thanh Hóa được xác định là chứa các kim loại giá trị này, với tổng trữ lượng niken ước tính khoảng 3 triệu tấn. Mặc dù việc khai thác và tuyển cromit đã diễn ra nhiều năm, nhưng do hàm lượng thấp, lại tồn tại dưới loại hình quặng oxit (quặng niken laterit) khó tuyển khiến cho Ni và Co vẫn đang nằm trong các bãi thải với quy mô rất lớn. Trong báo cáo này sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu về quy trình nung hoàn nguyên-tuyển từ, một quy trình mới đang được triển khai thử nghiệm ở quy mô bán công nghiệp và công nghiệp trên thế giới. Các kết quả nghiên cứu xử lý đuôi thải tuyển cromit chứa Ni, Co đã cho thấy, từ nguyên liệu ban đầu chứa 1,126%Ni và 0,203 %Co có thể thu được tinh quặng chứa trên 5%Ni và 0,958 %Co, tỷ lệ thu hồi đạt trên 77%. Sản phẩm tinh quặng có thể được dùng để sản xuất ferro niken cho luyện thép. Kết quả này cho thấy triển vọng về một phương pháp có thể triển khai nhằm tận thu Ni và Co trong quy trình chế biến quặng cromit, tránh lãng phí tài nguyên và bảo vệ môi trường.

Từ khóa: Niken laterit; Tận thu Niken; Hoàn nguyên-tuyển từ; Coban

1. Mở đầu

Do được ứng dụng nhiều trong thép không gỉ, trong các lĩnh vực quan trọng như quốc phòng, năng lượng và các loại vật liệu hợp kim đặc biệt, Ni và Co được xem là các kim loại chiến lược có giá trị.

Niken được sản xuất từ 2 loại quặng: quặng sunfua và quặng oxit, trong đó quặng sunfua dễ tuyển được tập trung xử lý trước. Các loại quặng laterit chiếm tới 70% trữ lượng niken nhưng hàm lượng Ni thấp là thách thức cho các nhà công nghệ. Hiện tại,

nguồn quặng niken sunfua ngày càng cạn kiệt, trong khi nhu cầu về niken ngày một lớn, các nguồn quặng niken laterit dần trở thành nguồn nguyên liệu chính để sản xuất niken [5].

Tại Việt Nam, trong các mỏ quặng cromit đã được xác định là chứa Ni, Co với trữ lượng lên tới trên 3 triệu tấn niken, khoảng 260 nghìn tấn Co [1,2]. Trữ lượng này lớn hơn cả trữ lượng niken tại mỏ niken Bản Phúc hiện đang được khai thác (trữ lượng trên 1 triệu tấn niken). Trải qua hàng chục năm hoạt

động khai thác cromit, tại các khu vực mỏ, các bãi bùn thải chứa Co và Ni đã hình thành với quy mô hàng chục triệu tấn. Đây được coi như một điểm tụ khoáng chứa niken, coban rất có giá trị. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Nguyễn Khắc Giảng, Lê Tiến Dũng, Tô Xuân Bản trường ĐH Mỏ-Địa chất; tác giả Phạm Thanh Đăng thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt nam, loại hình quặng là quặng niken laterit hàm lượng thấp, hàm lượng Ni trong quặng thay đổi trong khoảng từ 0,5 đến 1,6%, hàm lượng Co dao động từ 0,15 đến 0,55%. Trong đó Ni nằm trong các khoáng vật Hydro-Serpentin, Feri-Saponit, Nontronit, và một phần nhỏ thay thế cho Fe trong Gotit hoặc bị hấp phụ trong các khoáng vật sét. Tương tự Ni, Co thay thế cho Fe hoặc bị hấp phụ bởi các khoáng vật sét và thay thế cho Fe trong các kết vón hoặc các màng keo hydroxit Fe-Mn (Gotit và Asbolan) [1, 2].

Tiềm năng khoáng sản Ni và Co trong các mỏ cromit ở Thanh Hóa là rất lớn, nhưng loại hình tồn tại là quặng laterit, hàm lượng niken thấp chính là vấn đề khó khăn khi áp dụng các công nghệ tuyển, luyện kim. Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu về quy trình nung hoàn nguyên-tuyển từ. Phương pháp này hiện đang được ứng dụng tại Trung Quốc và Indonesia để xử lý quặng niken laterit hàm lượng thấp. Báo cáo cũng trình bày một số kết quả thử nghiệm trên đối tượng đuôi thải của quá trình tuyển cromit khu vực Thanh Hóa. Các kết quả đã mở ra triển vọng của phương pháp mới hướng tới áp dụng triển khai tận thu Ni và Co.

2. Cơ sở lý thuyết và ứng dụng của phương pháp nung hoàn nguyên-tuyển từ

2.1. Cơ sở lý thuyết

Theo nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới, các quy trình thủy luyện để xử lý quặng niken laterit mặc dù có mức độ thu hồi tốt nhưng quy trình công nghệ rất phức tạp và mất nhiều thời gian, hơn nữa vấn đề môi trường và ăn mòn thiết bị là một trở ngại lớn. [5]. Các quy trình hỏa luyện đơn giản nhưng tiêu tốn nhiều năng lượng và yêu cầu quặng laterit có hàm lượng niken cao ($>2\%Ni$) [5].

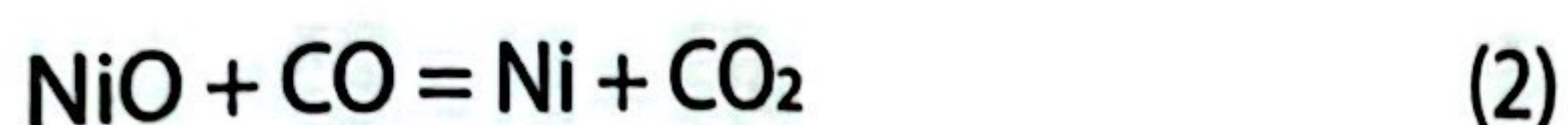
Trong những năm gần đây, sự thay đổi trong quy trình hỏa luyện bằng việc thay thế khâu nấu chảy bằng khâu tuyển từ đã được các nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu. Các tác giả Jiang và nnk năm 2013; Lihua Gao và nnk năm 2018 cho rằng, quy trình nung hoàn nguyên - tuyển từ đơn giản và tiêu thụ ít năng lượng hơn, có thể xử lý được các loại quặng niken laterit khác nhau. Đây là một quy trình mới đầy hứa hẹn, có tiềm năng ứng dụng cao vào thực tiễn [4].

Theo quy trình này, quá trình hoàn nguyên sẽ thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn, trong giai đoạn này, niken và sắt được khử thành kim loại ở nhiệt độ $1000\div 1200^{\circ}C$. Quặng sau nung hoàn nguyên được nghiền mịn và sử dụng phương pháp tuyển từ ướt để tách các hạt feroniken; tỷ lệ thu hồi niken đạt trên 90%.

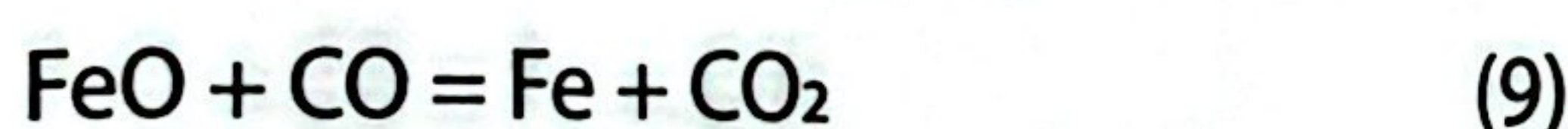
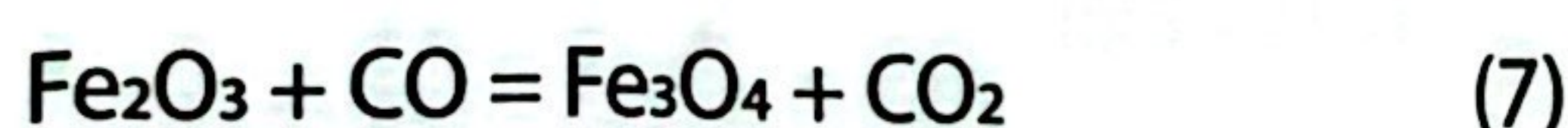
Căn cứ các báo cáo có thể thấy, quá trình hoàn nguyên ở trạng thái rắn là mấu chốt của phương pháp này. Trong quá trình hoàn nguyên, oxit sắt được hoàn nguyên



bởi cacbon để chuyển thành pha sắt kim loại (có thể cả magnetit) có từ tính mạnh. Oxit niken cũng được hoàn nguyên thành pha niken kim loại, hình thành pha hợp kim Fe-Ni [3, 4]. Các phản ứng trong quá trình hoàn nguyên được mô tả như sau:



Với sắt cũng tương tự như niken, phản ứng hoàn nguyên có thể xảy ra trực tiếp bởi cacbon hoặc khí CO:



Các phản ứng (1 và 4-6) thường xảy ra ở mức độ rất hạn chế do tính linh động của C và oxit kim loại ở trạng thái rắn. Ngược lại các phản ứng (2 và 7-9) sẽ xảy ra dễ dàng hơn. Do đó quá trình hoàn nguyên bằng than thực chất là quá trình hoàn nguyên gián tiếp bằng khí CO sinh ra từ phản ứng hóa khí của cacbon (phản ứng 3). Và ở nhiệt độ cao trên 1100°C sự khuếch tán của các pha kim loại sắt và niken sẽ hình thành các hạt feroniken có từ tính mạnh, tạo thuận lợi cho quá trình tuyển từ để thu hồi [3, 4, 6].

Ngoài ra, điều quan trọng đối với quá trình này liên quan tới kích thước hạt feroniken hình thành. Kích thước hạt feroniken lớn hơn, tính chọn lọc và hiệu quả tuyển từ

cũng sẽ cao hơn. Đối với quặng limonit chứa nhiều sắt, lượng sắt hoàn nguyên quá lớn cũng sẽ làm giảm hàm lượng niken trong tinh quặng thu được. Để thực hiện điều này, cần đưa thêm các chất phụ gia vào quá trình hoàn nguyên [3, 4, 6, 7].

Trong nghiên cứu của Jiang và cộng sự (2013) đã báo cáo rằng việc bổ sung 10% Na_2SO_4 vào quá trình hoàn nguyên quặng niken laterit (1,49 %Ni và 34,69 %Fe) ở 1200°C trong 50 phút, mẫu sau hoàn nguyên được tuyển từ và thu được sản phẩm có hàm lượng niken là 10,86% và tỷ lệ thu hồi là 88,56% [4].

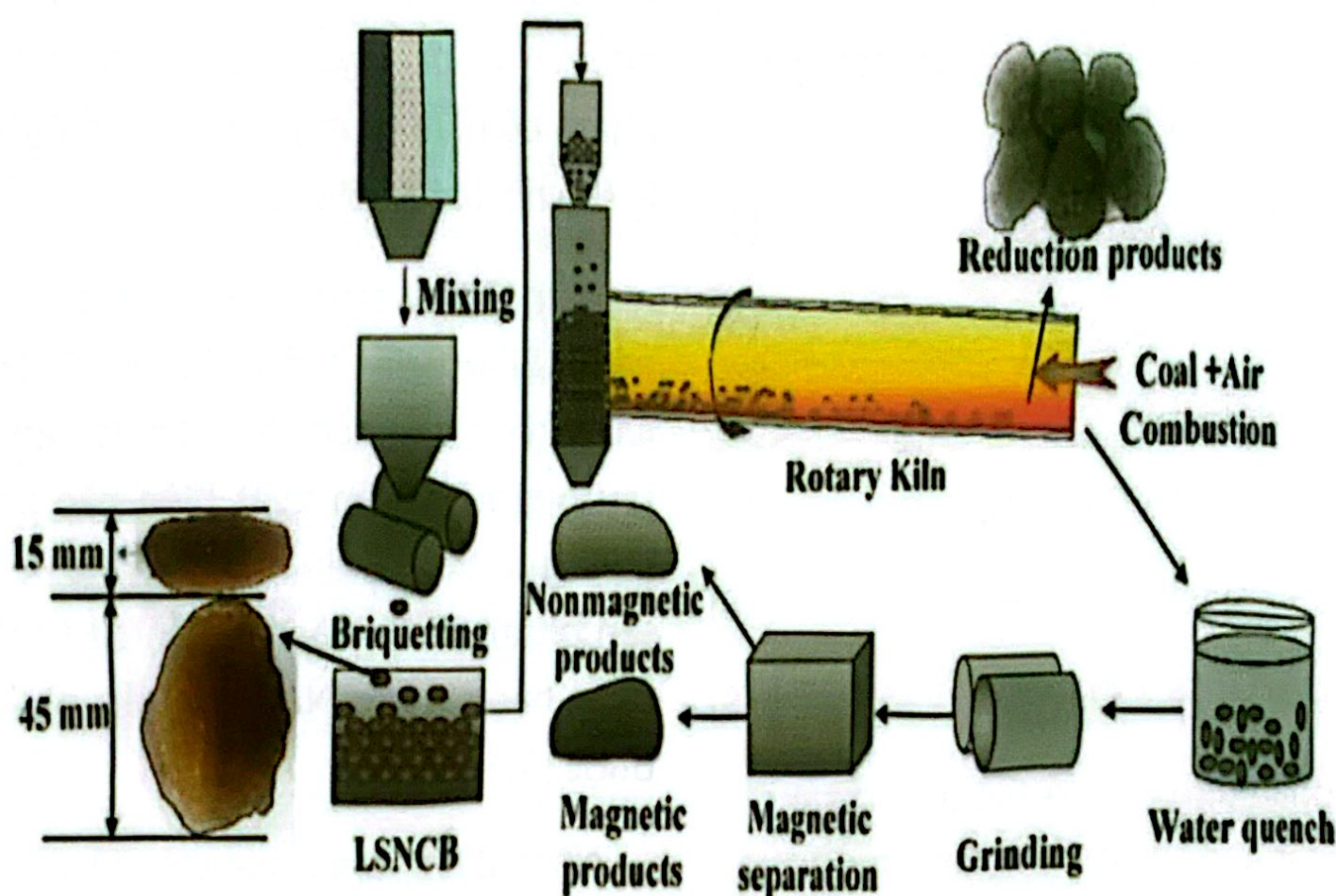
Năm 2015, trong luận án tiến sĩ của mình, Elliott đã thử nghiệm với phụ gia lưu huỳnh và nhận thấy, trong sản phẩm sau hoàn nguyên xuất hiện các pha FeS không từ tính. Điều này hạn chế Fe đi vào sản phẩm tinh quặng tuyển từ, từ đó làm tăng hàm lượng Ni trong sản phẩm thu được [3].

Năm 2018, Shofi và nnk đã tiến hành thí nghiệm so sánh các chất phụ gia NaCl, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 và cho thấy chất phụ gia Na_2SO_4 cho hiệu quả tốt hơn cả [6]. Trong nghiên cứu tổng hợp của Jingcheng Dong và nnk, về ảnh hưởng của các chất phụ gia cũng cho thấy, hầu hết các nghiên cứu đều đánh giá cao Na_2SO_4 . Việc bổ sung chất phụ gia sẽ làm tăng hiệu suất hoàn nguyên sắt và niken đồng thời tạo ra hệ xỉ có nhiệt độ nóng chảy thấp, tăng khả năng khuếch tán của Ni vào pha Fe để hình thành các hạt feroniken (Fe-Ni) có kích thước lớn hơn, từ đó tăng hiệu suất phân tách chọn lọc trong khâu tuyển từ [4, 6].

2.2. Tình hình nghiên cứu ứng dụng của phương pháp nung hoàn nguyên - Tuyển từ

Xem xét về khả năng ứng dụng, những năm gần đây, tại Trung Quốc, quy trình nung hoàn nguyên tuyển từ đã được áp dụng thử nghiệm ở các quy mô bán công nghiệp và công nghiệp để sản xuất feroniken. Năm 2021, nhóm nghiên cứu thuộc trường Đại học Đông Bắc, Trung Quốc đã kết hợp với

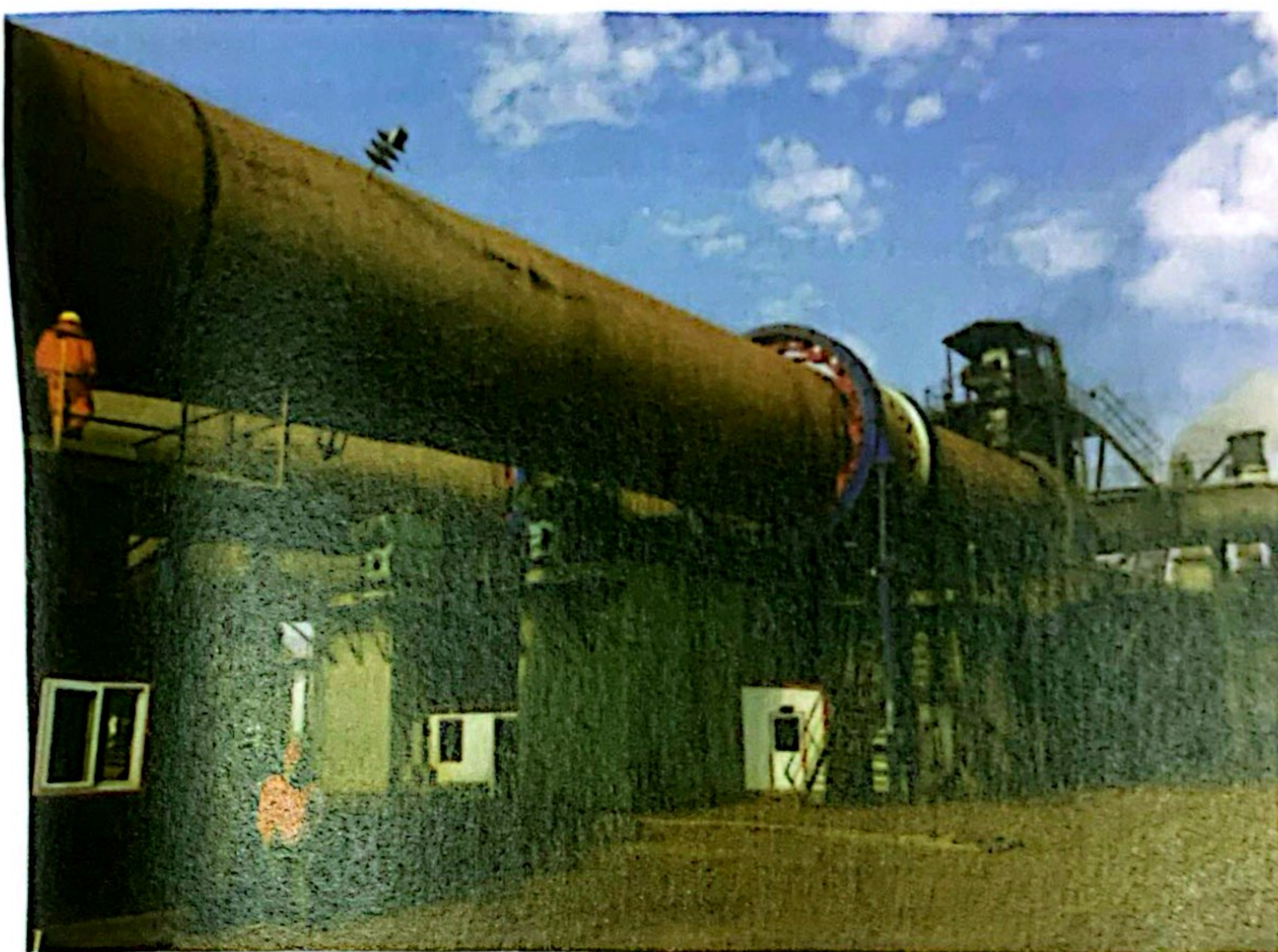
một doanh nghiệp để thực hiện quy mô bán công nghiệp, với việc sử dụng lò quay để thực hiện quá trình hoàn nguyên ở nhiệt độ trong khoảng 1100–1150°C. Quặng sau hoàn nguyên được nghiền và tuyển từ ướt. Kết quả, từ quặng niken laterit có hàm lượng niken là 1,92%Ni, thu được hợp kim feroniken với hàm lượng niken là 7,32% và hàm lượng sắt là 84,15%. Tỷ lệ thu hồi niken và sắt lần lượt là 96,72% và 89,08%. [7].



Hình 1. Sơ đồ quy trình công nghệ nung hoàn nguyên-tuyển từ của nhóm nghiên cứu tại đại học Đông Bắc, Trung Quốc [7]

Một ứng dụng khác của Xiaoshuang Guo và nnk trên quy mô công nghiệp tại một doanh nghiệp ở tỉnh Giang Tô, Trung Quốc. Với quá trình hoàn nguyên sử dụng thêm bùn đỏ phối trộn cùng quặng laterit và thực hiện trên thiết bị lò quay công nghiệp (Hình 2). Kết quả thử nghiệm đã thành công khi thu được sản phẩm là bột feroniken với hàm lượng niken là 1,95 %Ni, hàm lượng sắt là 83,25 %Fe, tỷ lệ thu hồi niken và tổng sắt lần lượt là 94,71% và 95,98%. [8]

Tại Việt Nam, niken và coban trong quặng cromit ở Thanh Hóa cũng đã được quan tâm nghiên cứu từ nhiều năm trước, tuy nhiên số lượng công trình khoa học và kết quả nghiên cứu được công bố rất ít. Năm 2008, đề tài cấp Bộ "Nghiên cứu khả năng thu hồi niken trong quặng mỏ cromit Cổ Định – Thanh Hóa" của Vũ Tân Cơ – Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim, đã áp dụng nhiều phương pháp xử lý như: tuyển nổi; nung sunfua hoá - tuyển nổi; nung thiên



Hình 2. Lò quay công nghiệp hiện đại trong thử nghiệm của Xiaoshuang Guo và nnk ở tỉnh Giang Tô, Trung Quốc [8]

tích - tuyển nổi; nung từ hoá - tuyển từ. Kết quả nghiên cứu trong số các phương pháp tuyển đã nêu, chỉ nâng hàm lượng niken lên được 1,17 – 2,67%, với mức thực thu chỉ nằm trong giới hạn 17,28- 35,31% [9].

Năm 2010, Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim chủ trì Đề tài cấp nhà nước nghiên cứu “Hoàn thiện quy trình công nghệ tuyển và sử dụng hợp lý quặng cromit và các khoáng sản đi kèm trong mỏ cromit Cổ Định, Thanh Hóa”. Trong nghiên cứu này các tác giả đã đề xuất quy trình nung hoàn nguyên - tuyển từ để thu hồi niken. Với quy trình và chế độ đề xuất, nhóm nghiên cứu đã thu được tinh quặng chứa hàm lượng Ni > 1,2% với tỷ lệ thu hồi đạt 65% [10].

Nhìn chung, các nghiên cứu ở Việt Nam về tận thu Ni, Co trong đuôi thải tuyển cromit đã được quan tâm đầu tư nghiên cứu nhưng chưa thực sự đem lại hiệu quả, và chưa có

một phương án nào được triển khai thực tế. Cần phải có những đầu tư nghiên cứu sâu hơn về các phương pháp và thiết bị nhằm nâng cao hiệu quả xử lý nguyên liệu.

Dựa trên các công bố về kết quả nghiên cứu từ quy mô phòng thí nghiệm đến quy mô công nghiệp cho thấy tính khả thi của phương pháp nung hoàn nguyên tuyển từ để xử lý quặng niken laterit hàm lượng thấp, loại quặng vẫn đang là thách thức hiện nay. Kết quả này cũng là cơ sở để chúng ta tiến hành các nghiên cứu thử nghiệm ở các quy mô khác nhau để xử lý đuôi thải chứa niken, coban của các mỏ tuyển cromit khu vực Thanh Hóa.

3. Mẫu và quy trình thí nghiệm

3.1. Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu là đuôi thải của quá trình tuyển cromit khu vực Thanh Hóa. Theo

quy trình công nghệ tuyển cromit thải ra 3 loại thải: Đuôi thải hạt thô, đuôi thải hạt mịn và bùn thải mịn. Trước mắt, trong thử nghiệm này, nhóm nghiên cứu chúng tôi sử dụng đuôi thải hạt thô. Các dạng đuôi thải khác chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu thử nghiệm trong thời gian tới.

Mẫu nghiên cứu sau khi lấy tại mỏ sẽ được gia công trộn đều, giản lược để lấy

mẫu thí nghiệm và mẫu phân tích thành phần vật chất. Thành phần hóa học và khoảng vật của mẫu quảng được phân tích tại Trung tâm phân tích thí nghiệm địa chất, thuộc Cục Địa chất và khoáng sản Việt Nam, bằng phương pháp Quang phổ phát xạ plasma (ICP-OES) trên máy quang phổ IRIS-INTEPID, và phân tích nhiễu xạ rơnghen. Kết quả phân tích thể hiện trên Bảng 1 và Bảng 2

Bảng 1. Kết quả phân tích hóa (ICP) mẫu đuôi thải

STT	Thành phần	Đơn vị	Hàm lượng	STT	Thành phần	Đơn vị	Hàm lượng
1	Al ₂ O ₃		4,94	19	Cu		299,3
2	CaO		1,13	20	Ga		< 10
3	TFe ₂ O ₃		27,56	21	Ge		< 20
4	K ₂ O		0,29	22	La		36,3
5	MgO		12,45	23	Li		13,8
6	MnO		5,00	24	Mo		< 5
7	P ₂ O ₅		0,06	25	Nb		12,6
8	TiO ₂		0,65	26	Ni		11.270,4(1,126%)
9	Ag		< 2	27	Pb		69,1
10	As		< 20	28	Sb	(ppm)	< 10
11	B		98,5	29	Sc		12,3
12	Ba		2.094,9	30	Sn		11,0
13	Be		< 5	31	Sr		53,8
14	Bi	(ppm)	< 10	32	Ta		< 10
15	Cd		< 2	33	V		279,6
16	Ce		126,5	34	W		< 20
17	Co		2.023,0	35	Y		29,0
18	Cr			36	Zn		139,2

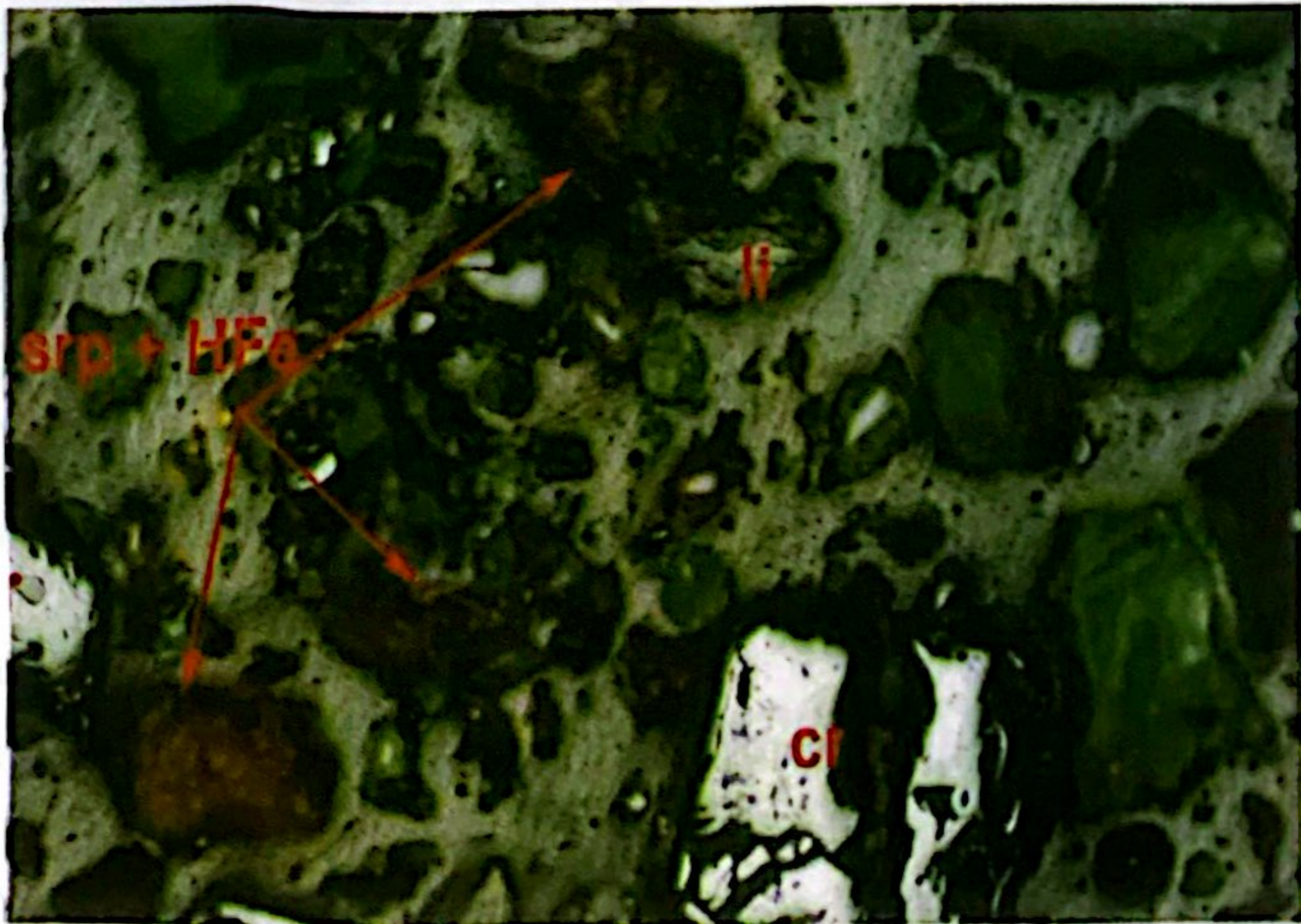


Bảng 2. Thành phần khoáng vật của mẫu bùn thải

STT	Khoáng vật	Hàm lượng (%)
1	Amphibon	2 - 4
2	Monmorillonit (Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	21 - 23
3	Chlorit: (Mg,Ni) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	8 - 10
4	Gơtit: Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	33 - 35
5	Talc: Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂	10 - 12
6	Antigorit: 3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O	22 - 24
7	Illit: KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	7 - 9
8	Thạch anh : SiO ₂	10 - 12
10	Felspat : K _{0,5} Na _{0,5} AlSi ₃ O ₈	2 - 4

Kết quả phân tích thành phần mẫu cho thấy, các kim loại tồn tại ở dạng khoáng vật oxit. Loại hình quặng là quặng niken laterit, Ni tồn tại thay thế Fe, Mg trong các khoáng Chlorit. Các khoáng vật sét, Gơtit cũng là nơi hấp phụ Ni [1, 2]. Ngoài ra, theo các nghiên cứu của tác giả Lê Tiến Dũng và nhóm nghiên cứu thuộc Trung

tâm Triển khai Công nghệ Khoáng chất, Trường Đại học Mỏ-Địa chất, đã phát hiện sự có mặt của các hạt keo sắt-mangan trong bùn thải, đây cũng là môi trường hấp phụ Ni trong quá trình thành tạo [2]. Điều này cũng phù hợp với các kết quả phân tích khi mà hàm lượng Fe và Mn trong mẫu tương đối cao.



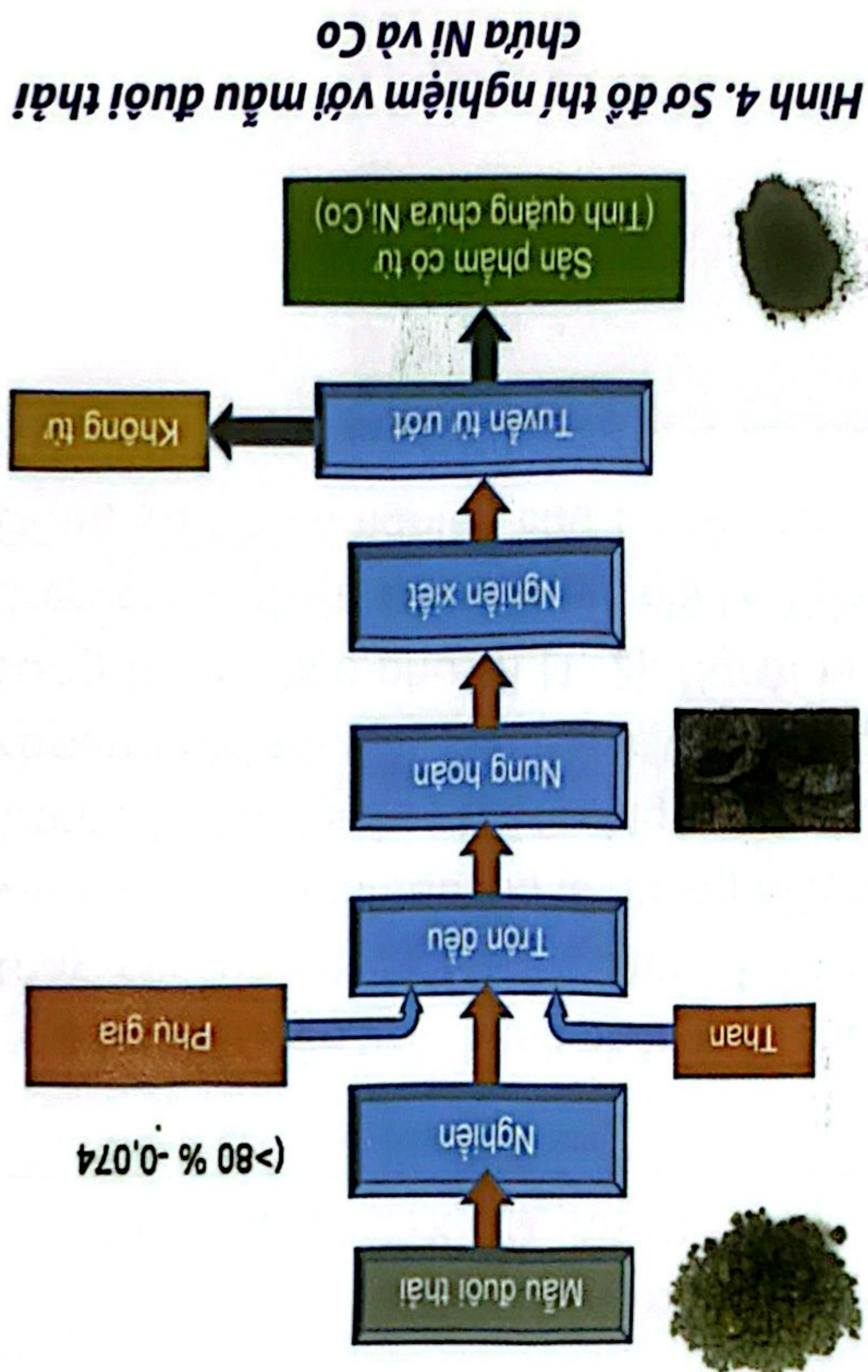
Hình 3. Các hạt keo Fe-Mn phân bố trong bùn thải



Xét về hàm lượng niken, mẫu bùn thải chứa 1,126 %Ni. Ngoài ra trong mẫu còn chứa Co với hàm lượng (0,203 %Co) nhưng đây là kim loại có tính chất gần giống với niken, theo các kết quả nghiên cứu, kim loại Co sẽ được thu hồi cùng với Ni trong sản phẩm tinh quặng tuyển từ thu được.

3.2. Quy trình thí nghiệm

Mẫu sau khi đã được gia công trộn đều và sấy khô sẽ được đem xử lý theo sơ đồ Hình 4. Đầu tiên, mẫu sẽ được nghiền xuống kích thước >80% cấp -0,074mm, sau đó được trộn đều với than và chất phụ gia theo tỷ lệ xác định trước khi đưa vào lò nung. Quá trình nung hoàn nguyên được thực hiện ở nhiệt độ và thời gian xác định trong điều kiện tránh tiếp xúc của oxi. Mẫu sau nung sẽ có hiện tượng vốn cục, kết khối do đó được nghiền xiết để giảm kích thước xuống - 0,074 mm nhằm giải phóng các hạt Fe-Ni hình thành trong quá trình nung. Cuối cùng là khâu tuyển từ ướt ở cường độ từ trường 1000 Gauss để tách các hạt feroniken (Fe-Ni) có từ tính ra khỏi các tạp chất không từ tính.



4.1. Hoàn nguyên trong trường hợp không có chất phụ gia

Trong các thử nghiệm này, chất hoàn nguyên sử dụng là than antraxit vùng Cẩm Phả, Quảng Ninh, có độ tro là 12,2%, chất bốc là 15%. Chất phụ gia sử dụng là Na_2SO_4 , đây là loại chất phụ gia được các nhà khoa học đánh giá là có hiệu quả hơn cả trong quy trình này. Sử dụng cốc nung graphit có nắp đáy và đặt trong hộp sắt kín nhằm tránh sự xâm thực của oxi, gây ảnh hưởng tới môi trường hoàn nguyên.

4. Kết quả thử nghiệm và thảo luận

Trong các thử nghiệm này, nguyên liệu quặng ban đầu sẽ được phối trộn với than mà không thêm bất kỳ chất phụ gia nào. Đồng thời cũng để đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ hoàn nguyên, thời gian hoàn nguyên, các thí nghiệm sẽ được tiến hành ở nhiệt độ và thời gian khác nhau để đối sánh. Các thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ được thực hiện trong khoảng từ 900°C đến 1200°C, với thời gian hoàn nguyên là 90 phút và tỷ lệ than phối trộn là

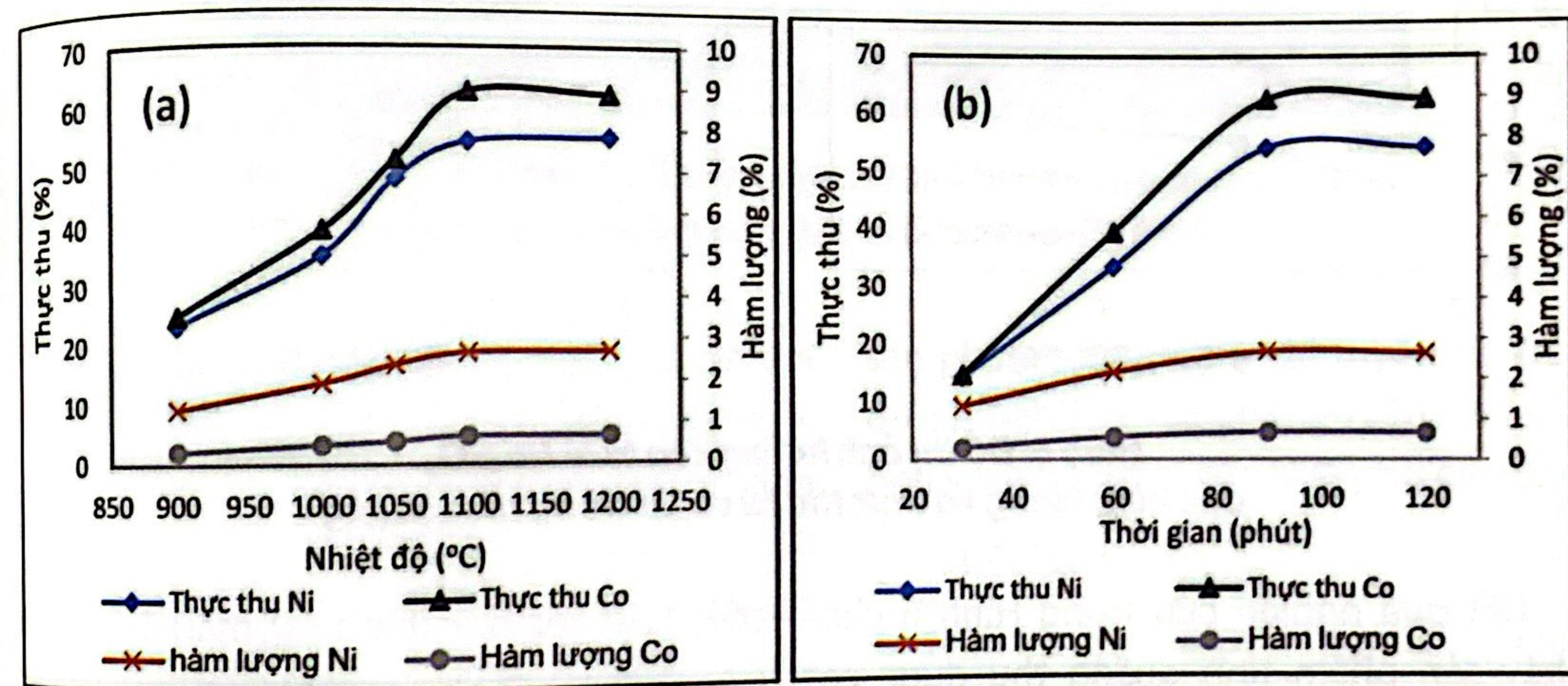


(1,126 %Ni và 0,203 %Co) thì hàm lượng Ni, Co đã tăng lên trong quặng tinh. Hàm lượng và thực thu của Ni, Co tăng khi nhiệt độ tăng từ 900°C lên 1100°C, và gần như không thay đổi khi tiếp tục tăng nhiệt độ hoàn nguyên lên 1200°C.

Tiếp tục khảo sát thời gian hoàn nguyên, nhóm nghiên cứu căn cứ vào kết quả khảo sát nhiệt độ, chọn 1100°C là điều kiện nhiệt độ hoàn nguyên để khảo sát thời gian hoàn nguyên. Thời gian hoàn nguyên được khảo sát từ 30 phút đến 120 phút. Đây là thời gian giữ nhiệt kể từ khi nhiệt độ nung đạt mức yêu cầu. Các kết quả khảo sát thể hiện trên Hình 5b.

Các kết quả thử nghiệm cho thấy, quy trình nung hoàn nguyên tuyển từ cho phép thu hồi được tinh quặng chứa Ni và Co với

hàm lượng được cải thiện đáng kể. Trong điều kiện hoàn nguyên ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 90 phút, hàm lượng Ni và Co tăng từ 1,126%Ni lên 2,68%Ni và từ 0,203%Co lên 0,68%Co. Sự thay đổi về hàm lượng của Ni và Co trong tinh quặng thu được khá tương đồng nhau. Tuy nhiên tỷ lệ thu Ni và Co chưa thực sự cao, mới chỉ đạt 54,15% và 62,54%. Nguyên nhân của việc này cũng đã được giải thích trong nhiều nghiên cứu trước đây, do quá trình hoàn nguyên ở trạng thái rắn, trong mẫu quặng có hàm lượng silic cao dẫn tới không tạo được xỉ có nhiệt độ nóng chảy thấp. Điều này sẽ cản trở sự khuếch tán của pha Ni kim loại vào pha Fe kim loại để hình thành các hạt hợp kim Fe-Ni có từ tính mạnh. Sự xâm tán mịn của Ni trong nguyên liệu sẽ khiến Ni bị mắc kẹt trong các pha không từ tính [4, 6].



Hình 5. Kết quả khảo sát: (a)-ảnh hưởng của nhiệt độ, (b)-ảnh hưởng của thời gian nung tới hàm lượng và thực thu Ni, Co trong tinh quặng

4.2. Hoàn nguyên với chất phụ gia

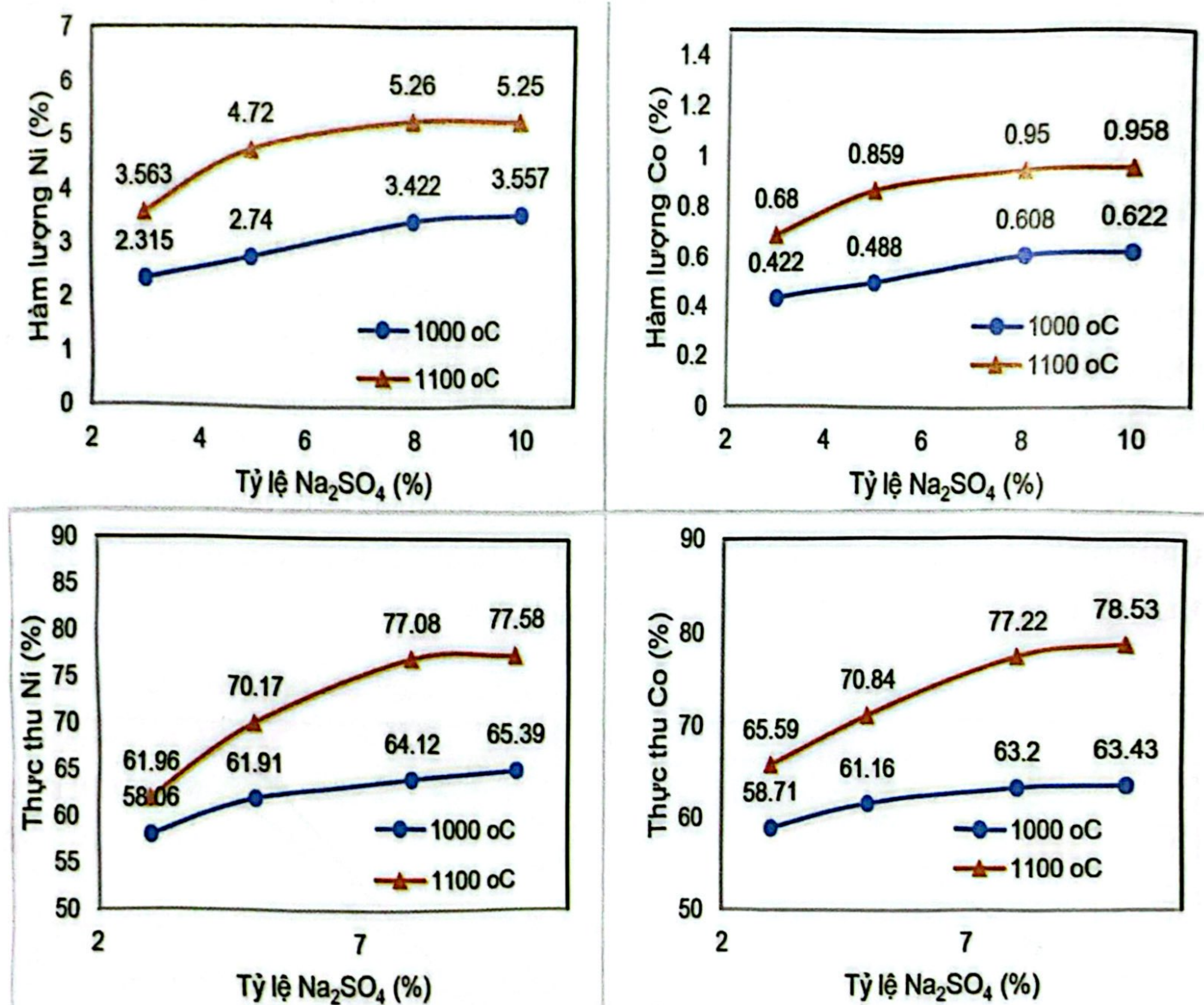
Theo các phân tích trong mục 2, các chất phụ gia đã được nghiên cứu đưa vào quá trình hoàn nguyên để tạo ra hệ xỉ có nhiệt

độ nóng chảy thấp hơn, khi đó tăng sự khuếch tán của Ni và pha Fe để hình thành các hạt feroniken có kích thước lớn hơn. Nhờ vậy tính chọn lọc trong khâu tuyển từ

tăng lên, hàm lượng và thực thu kim loại trong tinh quặng cũng được cải thiện.

Trong nghiên cứu này, sử dụng Na_2SO_4 , đây là chất phụ gia được các nhà khoa học đánh giá là cho hiệu quả hơn cả. Tỷ lệ khối lượng tham gia của chất phụ gia Na_2SO_4

được thử nghiệm ở các mức 3, 5, 8, 10 %; Tỷ lệ than sử dụng là 10 %; Thời gian hoàn nguyên là 90 phút. Nhiệt độ hoàn nguyên thực hiện ở nhiệt độ 1000°C và 1100°C để so sánh. Kết quả thí nghiệm thể hiện trên đồ thị Hình 6.

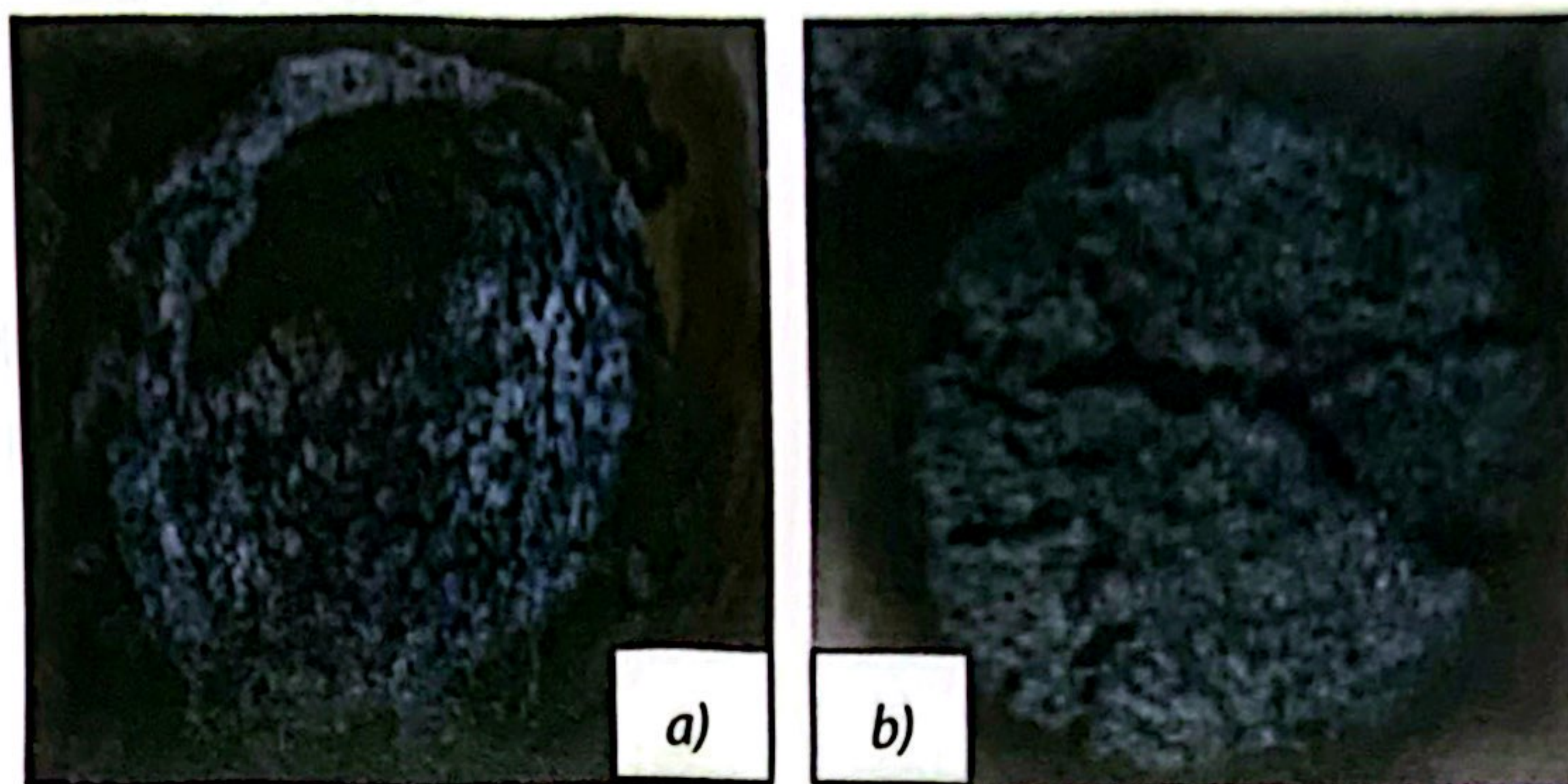


Hình 6. Đồ thị ảnh hưởng của tỷ lệ Na_2SO_4 đến hàm lượng và thực thu Ni và Co trong tinh quặng

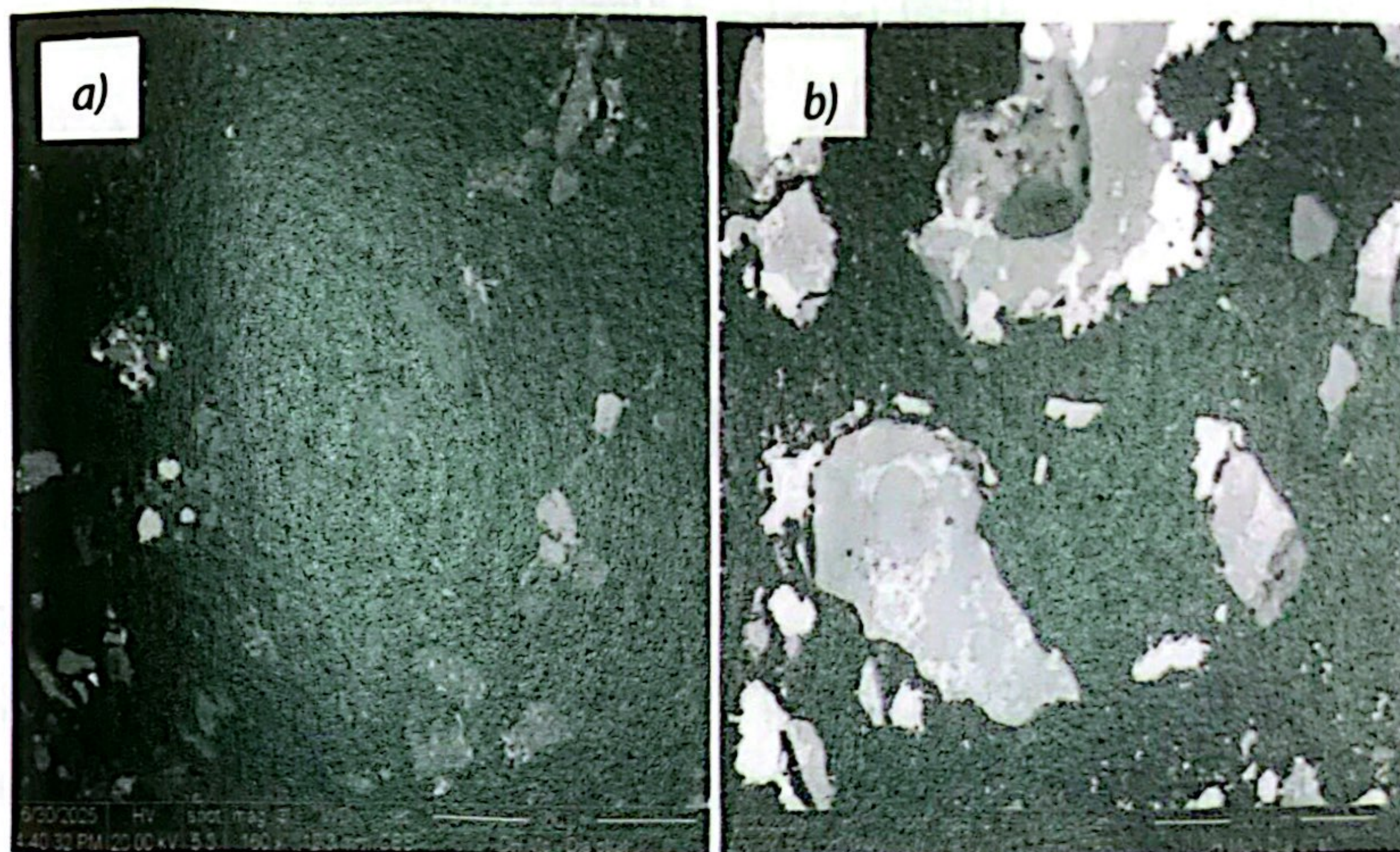
Kết quả nghiên cứu trong Hình 6 cho thấy sản phẩm tinh quặng thu được có thực thu và hàm lượng cao hơn so với trường hợp không có chất phụ gia. Việc tăng cường chất phụ gia làm tăng độ chảy lỏng của xỉ, tạo điều kiện thuận lợi cho sự khuếch tán của Ni và Co vào pha sắt kim loại để hình thành các hạt feroniken có kích thước lớn hơn. Bằng chứng là các mẫu không được hoàn nguyên với chất phụ gia

có kết cục xấu hơn (hình 7a), mẫu được phối trộn thêm chất phụ gia khi hoàn nguyên bị chảy lỏng nhiều hơn, mẫu có kết cục đặc xít hơn (Hình 7b). Hình ảnh phân tích SEM-EDS (Hình 8) cũng cho thấy kích thước của hạt Fe-Ni (pha màu sáng) tăng lên đáng kể so với khi chỉ hoàn nguyên với than.

Như vậy rõ ràng việc bổ sung chất phụ gia là cần thiết để cải thiện hiệu quả quy



Hình 7. Hình ảnh mẫu sau hoàn nguyên ở nhiệt độ 1100°C
a) Không chứa phụ gia; b) Sử dụng phụ gia Na_2SO_4



Hình 8. Hình ảnh phân tích SEM-EDS mẫu sau hoàn nguyên
a) Không có chất phụ gia; b) Bổ sung 10% Na_2SO_4

trình nung hoàn nguyên-tuyển từ. So với quá trình hoàn nguyên chỉ sử dụng than, việc bổ sung 10% Na_2SO_4 , sản phẩm tinh quặng có hàm lượng Ni đã tăng từ 2,68 lên 5,25%, hàm lượng Co tăng từ 0,68% lên 0,958%, và thực thu Ni và Co đều trên 77%. Tuy nhiên cần lưu ý rằng sự kết cục đặc xít sẽ gây khó khăn hơn cho quá trình đập nghiền mẫu sau hoàn nguyên. Ngoài ra, nếu lượng sunfua sắt hình thành quá nhiều và bao bọc quanh các hạt quặng lại có tác dụng ngược, nó cản trở quá trình hoàn nguyên sắt và niken. Niken tồn tại trong các sunfua sắt cũng sẽ không đi vào

sản phẩm tinh quặng khi tuyển từ. Do đó đó các nghiên cứu tiếp theo cần xem xét kỹ hơn về ảnh hưởng của tỷ lệ phụ gia này.

5. Kết luận

Tiềm năng Ni và Co trong các mỏ cromit ở Thanh Hóa là rất lớn, tuy nhiên hàm lượng Ni và Co thấp, lại tồn tại ở loại hình quặng laterit khó tuyển là vấn đề cần được đầu tư nghiên cứu nhiều hơn để tận thu các kim loại này.

Phương pháp nung hoàn nguyên-tuyển từ là một phương pháp mới, được nhiều nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu và

khẳng định có thể xử lý được các loại quặng niken laterit hàm lượng thấp để thu hồi Ni và Co. Các kết quả thử nghiệm trên quy mô bán công nghiệp và quy mô công nghiệp cũng đã thành công trong việc thu hồi Ni, Co dưới dạng các hạt feroniken, hàm lượng Ni lên tới trên 7%.

Các kết quả thí nghiệm trên một loại đuôi thải tuyển cromit chứa Ni khu vực Thanh Hóa cũng thu được tinh quặng có hàm lượng Ni và Co được cải thiện rõ rệt. Các thử nghiệm này cũng khẳng định việc bổ sung Na_2SO_4 làm chất phụ gia sẽ làm tăng hiệu quả tích tụ Ni vào pha Fe kim loại để hình thành các hạt hợp kim Fe-Ni có kích thước lớn hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tuyển từ. Kết quả, trong điều kiện hoàn nguyên ở 1100°C trong thời gian 90 phút, bổ sung 10% Na_2SO_4 đã thu được tinh quặng có hàm lượng Ni và Co lần lượt là 5,25%Ni và 0,958%Co. Kết quả này cho thấy tính khả thi và triển vọng để tiếp tục nghiên cứu áp dụng phương pháp nung hoàn nguyên-tuyển từ ở quy mô lớn hơn, hướng tới tận thu Ni, Co □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Khắc Giảng, Lê Tiến Dũng, Tô Xuân Bản, Trần Văn Đức, Phạm Thanh Đăng, Đinh Đức Anh (2020). Đặc điểm phân bố và tiềm năng của cobalt và niken tại khu vực núi Nưa-Thanh Hóa. Hội nghị toàn quốc Khoa học Trái đất và tài nguyên phát triển bền vững (ERSD 2020).
- [2] Lê Tiến Dũng, Trần Văn Đức, Nguyễn Hữu Trọng, Nguyễn Khắc Giảng, Tô Xuân Bản, Nguyễn Thị Ly Ly, 2023. Đặc điểm của các nodule sắt-mangan chứa niken, coban trong sa khoáng cromit khu vực Cổ Định, Thanh Hóa. Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Tập 65 - Số 11 – 2023;
- [3] Elliott R., 2015. A Study on the Role of Sulphur in the Thermal Upgrading of Nickeliferous Laterite Ores, Ph.D. thesis, Queen's University;
- [4] Jiang M, Sun T, Liu Z, Kou J, Na Liu, Zhang S, 2013. Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process. International Journal of Mineral Processing Volume 123, Pages 32-38;
- [5] A.Vahed, P.J.Mackey, and A.E.M.Warner, 2021. "Around the Nickel World in Eighty Days": A Virtual Tour of World Nickel Sulphide and Laterite Operations and Technologies. The 5th International Symposium on Nickel and Cobalt. Pages 3-40;
- [6] A Shofi, A Rahmahwati, F Nurjaman, B Suharno (2019). Effect of reduction temperature and sodium-based additives on nickel upgrading process of laterites ores. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 541 (2019) 012002;
- [7] Lihua Gao, Zhenggen Liu, Yuzhu Pan, Yang Ge, Cong Feng, Mansheng Chu, Jue Tang (2018). Separation and Recovery of Iron and Nickel from Low-Grade Laterite Nickel Ore Using Reduction Roasting at Rotary Kiln Followed by Magnetic Separation Technique. The Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME) 2018.



[8] Xiaoshuang Guo, Chengyan Xu, Yingshuo Wang, Xiaohui Li, Tichang Sun (2021). Recovery of nickel and iron from low-grade laterite ore and red mud using co-reduction roasting: Industrial-scale test. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 57(3), 2021, 61-72;

[9] Vũ Tân Cơ (Chủ nhiệm), Chu Văn Hoàn; Vũ Văn Hà; Nguyễn Bảo Linh (2007) Nghiên cứu khả năng thu hồi Niken trong

quặng mỏ crômít Cổ Định, Thanh Hoá, để tài Bộ Công Thương – 2007;

[10] Nguyễn Văn Chiến, Lê Gia Mô, Nguyễn Cảnh Nhã, và những người khác. Nghiên cứu hoàn thiện quy trình công nghệ tuyển và sử dụng hợp lý quặng crômít và các khoáng sản đi kèm trong mỏ crômít cổ định Thanh Hóa. Nhiệm vụ cấp: Quốc gia, Viện KHCN Mỏ - Luyện kim, Bộ Công Thương, 2010.

REDUCTION ROASTING-MAGNETIC SEPARATION METHOD: PROSPECTS FOR RECOVERING NI, CO IN TAILINGS OF CHROMITE PROCESSING IN THANH HOA AREA

Thuat-Phung Tien^{1,*}, Trung Toi-Tran¹, Luan-Pham Van¹, Kim Dung-Nhu¹, Thanh Hai-Pham¹

¹Hanoi University of Mining and Geology

Email: phungtienthuat@humg.edu.vn

Abstract:

Nickel and Cobalt are considered strategic metals, playing an important role in key industries, especially in the fields of defense, high technology and energy. In our country, according to geological reports, chromite ore mines in Thanh Hoa are identified as containing these valuable metals, with total nickel reserves estimated at about 3 million tons. Although chromite mining and processing have been carried out for many years, Ni and Co - existing in the form of low-grade nickel laterite ore that is difficult to process - are still in waste dumps on a significant scale. This report presents the research results on the reduction-magnetic separation process, a new process that is being tested on a semi-industrial and industrial scale in the world. The results of the research on the treatment of tailings of chromite containing Ni and Co have shown that from the initial material containing 1.126% Ni and 0.203% Co, it is possible to obtain concentrate containing over 5% Ni and 0.958% Co, with a recovery rate of over 77%. The concentrate can be used to produce ferronickel alloy for steelmaking. This result shows the prospect of a method that can be implemented to recover Ni and Co in the chromite ore processing process, avoiding resource waste and protecting the environment.

Keywords: Nickel laterite; Nickel recovery; Reduction-magnetic; Cobalt