

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

----- oOo -----

TRẦN TRUNG TỚI

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ THU HỒI BITMUT
TỪ TINH QUẶNG BITMUT NÚI PHÁO**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT VẬT LIỆU

Hà Nội - 2017

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

----- oOo -----

TRẦN TRUNG TỚI

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ THU HỒI BITMUT
TỪ TINH QUẶNG BITMUT NÚI PHÁO**

Chuyên ngành: Kỹ thuật vật liệu

Mã số: 62520309

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT VẬT LIỆU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

1. TS Đinh Tiến Thịnh
2. GS. TSKH Đinh Phạm Thái

Hà Nội - 2017

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin trân trọng cảm ơn trường Đại học Bách khoa Hà Nội, trực tiếp là Viện Đào tạo Sau đại học, Viện Khoa học và Kỹ thuật vật liệu đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi thực hiện và hoàn thành luận án.

Đặc biệt, tôi xin được chân thành cảm ơn tập thể các thầy cô giáo Bộ môn Vật liệu kim loại màu và Composit đã hỗ trợ, tạo mọi điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất, thiết bị cùng những ý kiến đóng góp quý báu trong suốt quá trình nghiên cứu thực hiện luận án của mình

Tôi xin được gửi đến GS. TSKH Đinh Phạm Thái, TS Đinh Tiến Thịnh, PGS. TS Nguyễn Kim Thiết lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất bởi sự hướng dẫn và giúp đỡ tận tình có hiệu quả để tôi hoàn thành tốt công trình khoa học này

Bên cạnh đó, tôi xin tỏ lòng biết ơn đến Ban Giám hiệu trường Đại học Mỏ - Địa chất, Khoa Mỏ, Bộ môn Tuyển khoáng nơi tôi công tác, đã động viên giúp đỡ tôi về mọi mặt để tôi hoàn thành nhiệm vụ của mình

Cuối cùng, xin gửi lời cảm ơn chân tình tới toàn thể gia đình, anh em, bạn bè, ... đã động viên, giúp đỡ tôi trong suốt thời gian nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Hà Nội, ngày tháng năm 2017

Tác giả

Trần Trung Tới

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi

Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực và chưa từng được các tác giả khác công bố trong bất kỳ công trình nào trước đó.

Hà Nội, ngày tháng năm 2017

Tác giả

Trần Trung Tới

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	
LỜI CAM ĐOAN.....	
MỤC LỤC	
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	2
1.1. Khái quát chung về bitmut.....	2
1.1.1. Bitmut - đặc tính và quá trình phát triển.	2
1.1.2. Tình hình khai thác và sản xuất bitmut	7
1.2. Tình hình nghiên cứu ngoài nước	8
1.2.1. Nguồn nguyên liệu chứa bitmut.....	8
1.2.2. Công nghệ xử lý quặng chứa bitmut	8
1.2.3. Tình luyện bitmut.	22
1.3. Tình hình nghiên cứu trong nước	24
1.3.1. Nguồn nguyên liệu chứa bitmut.....	24
1.3.2. Các công trình đã nghiên cứu trong nước về bitmut.....	25
1.4. Định hướng nghiên cứu của đề tài.	27
CHƯƠNG 2. NỘI DUNG, PHƯƠNG PHÁP VÀ THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU.....	30
2.1. Nội dung nghiên cứu.....	30
2.1.1. Nghiên cứu thành phần vật chất mẫu tinh quặng bitmut.....	30
2.1.2. Nghiên cứu xây dựng giản đồ E - pH hệ 5 nguyên Bi-S-Cl-H ₂ O	30
2.1.3. Nghiên cứu quá trình hòa tách tinh quặng bitmut.....	31
2.1.4. Nghiên cứu quá trình thủy phân thu hồi hợp chất BiOCl từ dung dịch.....	31
2.1.5. Nghiên cứu quá trình luyện hoàn nguyên BiOCl.....	31
2.2. Phương pháp nghiên cứu	32
2.2.1. Nghiên cứu cơ sở lý thuyết nhiệt động học	32
2.2.2. Sử dụng dữ liệu đối chứng	35
2.2.3. Nghiên cứu thực nghiệm	36
2.2.4. Phân tích, kiểm tra, đánh giá kết quả nghiên cứu.....	40

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	41
3.1. Kết quả nghiên cứu bản chất mẫu tinh quặng bitmut	41
3.1.1. Thành phần khoáng vật.....	41
3.1.2. Thành phần hóa học	42
3.1.3. Sự phân bố bitmut theo thành phần độ hạt	43
3.1.4. Nhận xét chung.....	44
3.2. Xây dựng giản đồ E - pH hệ 5 nguyên Bi-S-Cl-H ₂ O.....	44
3.2.1. Phương pháp xác lập giản đồ E-pH.....	45
3.2.2. Ứng dụng giản đồ E - pH trong hòa tách	51
3.2.3. Ứng dụng giản đồ E - pH trong thủy phân	53
3.3. Kết quả nghiên cứu quá trình hòa tách tinh quặng bitmut.....	53
3.3.1. Nghiên cứu lý thuyết.....	53
3.3.2. Nghiên cứu thực nghiệm hòa tách.....	57
3.3.3. Thiết lập cân bằng vật chất của quá trình hòa tách	66
3.3.4. Nhận xét chung.....	70
3.4. Kết quả nghiên cứu quá trình thủy phân thu hồi hợp chất BiOCl từ dung dịch	70
3.4.1. Nghiên cứu lý thuyết.....	70
3.4.2. Nghiên cứu thực nghiệm	73
3.4.3. Nhận xét chung.....	82
3.5. Kết quả nghiên cứu quá trình luyện hoàn nguyên BiOCl.....	83
3.5.1. Nghiên cứu lý thuyết.....	83
3.5.2. Nghiên cứu thực nghiệm	89
3.5.3. Nhận xét chung.....	98
3.6. Đề xuất quy trình công nghệ.....	98
3.6.1. Sơ đồ công nghệ	98
3.6.2. Mô tả quy trình công nghệ:	99
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	101
KẾT LUẬN.....	101
KIẾN NGHỊ.....	101
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN ĐÃ CÔNG BỐ	102
TÀI LIỆU THAM KHẢO	103

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

ΔG^0_T : Biến thiên thế nhiệt động đẳng nhiệt đẳng áp của một phản ứng hóa học

ΔG^0_{st} : Biến thiên thế nhiệt động đẳng nhiệt đẳng áp sinh thành

ΔH^0_T : Biến thiên enthalpi

ΔS^0_T : Biến thiên entropi

C_p : Nhiệt dung đẳng áp

pH: Độ pH của dung dịch

L/R: tỷ lệ lỏng/rắn

TNHH NN MTV: Trách nhiệm hữu hạn nhà nước một thành viên

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Giản đồ trạng thái pha Bi – Pb [37].	3
Hình 1.2. Giản đồ trạng thái pha Sn-Bi [37].	4
Hình 1.3. Giản đồ trạng thái pha U-Bi [37].	5
Hình 1.4. Sản lượng bismut và giá bismut trên thế giới.[46, 134].	7
Hình 1.5. Lưu trình xử lý quặng Mo – Bi ở Canada [51].	11
Hình 1.6. Lưu trình xử lý tinh quặng đồng - bitmut [51].	12
Hình 1.7. Sơ đồ lưu trình công nghệ phương pháp thiêu sunfat hóa kết hợp với thủy luyện thu hồi bitmut từ tinh quặng đồng - bitmut	14
Hình 1.8. Sơ đồ lưu trình công nghệ thu hồi bitmut theo phương pháp thiêu clorua hóa kết hợp với thủy luyện [39]	16
Hình 1.9. Quá trình xử lý hợp kim Ca-Mg-Bi [39]	18
Hình 1.10. Xử lý bitmut tại ASARCO [39, 64]	18
Hình 1.11. Thu hồi bitmut thô từ bùn anôt tại La Oroya, Peru [39, 51]	20
Hình 1.12. Sản xuất bitmut từ bùn anôt, công ty Consolidated Mining Canada [51].	21
Hình 1.13. Sơ đồ tổng quát xử lý bùn anôt thiếc [12].	22
Hình 1.14. Sơ đồ tinh luyện bitmut ở Centromin, La Oroya, Peru [51]	23
Hình 1.15. Thế nhiệt động đẳng áp tiêu chuẩn ΔG^0_T của các phản ứng tương tác $FeS_2 - Me$. [1]	27
Hình 1.16. Sơ đồ tổng hợp các công nghệ thủy luyện bitmut từ tinh quặng trên thế giới..	28
Hình 2.1. Thiết bị thí nghiệm hòa tách	36
Hình 2.2. Thiết bị thí nghiệm thủy phân kết tủa $BiOCl$.	37
Hình 2.3. Thiết bị lọc chân không và máy đo pH	38
Hình 2.4. Thiết bị thí nghiệm nhiệt kim $BiOCl$ bằng Al	39
Hình 2.5. Máy phân tích huỳnh quang Ronghen EDAX	40
Hình 2.6. Máy quang phổ phát xạ Plasma ICP (7300DV).	40
Hình 3.1. Đường phân bố bitmut và độ hạt	43
Hình 3.2. Giản đồ cân bằng E – pH hệ $Bi-Cl-H_2O$	46
Hình 3.3. Giản đồ cân bằng E - pH hệ $S-H_2O$	46
Hình 3.4. Giản đồ phân vùng tồn tại của các ion trong hệ $Bi-S-Cl-H_2O$.	49
Hình 3.5. Giản đồ phân miền ưu tiên tồn tại $BiCl_4^-$ trong hệ $Bi-S-Cl-H_2O$.	49
Hình 3.6. Giản đồ phân vùng tồn tại của các chất rắn trong hệ $Bi-S-Cl-H_2O$	50

Hình 3.7. Giản đồ cân bằng E - pH hệ Bi-S-Cl-H ₂ O ở 25 °C trong điều kiện các chất có hoạt độ 1M, áp suất tổng 1 MPa.....	51
Hình 3.8. Sự phụ thuộc ΔG^0_{st} sunfua kim loại vào nhiệt độ.....	56
Hình 3.9. Vai trò của oxy trong quá trình hòa tách bitmut	58
Hình 3.10. Mối quan hệ giữa hiệu suất hoà tách và nồng độ HCl.....	60
Hình 3.11. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách.....	61
Hình 3.12. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hòa tách	62
Hình 3.13. Ảnh hưởng tỷ lệ L/R đến hiệu suất hòa tách	64
Hình 3.14. Ảnh hưởng của nồng độ Cl ⁻ tới hiệu suất hòa tách.....	65
Hình 3.15. Sự phân bố bitmut trong nguyên liệu và sản phẩm hòa tách	68
Hình 3.16. Sự phân bố đồng trong nguyên liệu và sản phẩm hòa tách.....	68
Hình 3.17. Sự phân bố sắt trong nguyên liệu và sản phẩm hòa tách	69
Hình 3.18. Sự phân bố lưu huỳnh trong nguyên liệu và sản phẩm hòa tách	69
Hình 3.19. Ảnh hưởng của nồng độ cation kim loại đến pH kết tủa hydroxit của chúng ở nhiệt độ 25 °C [37].	71
Hình 3.20. Ảnh hưởng hệ số pha loãng đến mức độ thủy phân bitmut	74
Hình 3.21. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất kết tủa BiOCl.....	76
Hình 3.22. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất kết tủa BiOCl.....	78
Hình 3.23. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất kết tủa BiOCl.....	79
Hình 3.24. Ảnh hưởng của ion clo tới pH thủy phân bitmut	81
Hình 3.25. Sản phẩm thủy phân BiOCl 99,46%	83
Hình 3.26. Thế đẳng áp phụ thuộc nhiệt độ $\Delta G^0 = f(T)$ của phản ứng (2.26).	87
Hình 3.27. Đồ thị quan hệ giữa $\Delta G = f(T)$ của phản ứng (2.27)	88
Hình 3.28. Đồ thị quan hệ giữa $\Delta G = f(T)$ của phản ứng (2.26) và (2.27).....	89
Hình 3.29. Thiết bị thí nghiệm kiểm chứng.....	90
Hình 3.30. Quan hệ giữa nhiệt độ nhiệt kim đến hiệu suất thu hồi bitmut.....	93
Hình 3.31. Ảnh hưởng của lượng nhôm dư tới hiệu suất nhiệt kim BiOCl.....	94
Hình 3.32. Ảnh hưởng thời gian tới hiệu suất thu hồi Bi	95
Hình 3.33. Sản phẩm bột bitmut kim loại thu được.....	96
Hình 3.34. Lưu trình công nghệ tổng quát luyện bitmut kim loại từ tinh quặng bimoto Núi Pháo, Thái Nguyên	99

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Hợp kim dễ nóng chảy của bitmut [39, 51].	3
Bảng 1.2. Sản lượng và trữ lượng bitmut của thế giới, tấn [46].	8
Bảng 1.3. Khả năng hòa tách của các dung môi khác nhau [12]	13
Bảng 3.1. Thành phần khoáng vật mẫu nghiên cứu	41
Bảng 3.2. Thành phần hóa học toàn phần mẫu nghiên cứu	42
Bảng 3.3. Sự phân bố bitmut ở các cấp hạt trong mẫu nghiên cứu.	43
Bảng 3.4. Phương trình nhiệt động học của các phản ứng tương tác trong hệ 5 nguyên Bi-S-Cl-H ₂ O	48
Bảng 3.5. Giá trị ΔG^0_{298} của các phản ứng hòa tan Bi ₂ S ₃ bằng HCl.	54
Bảng 3.6. Giá trị ΔG^0_{298} của các phản ứng hòa tan Bi ₂ O ₃ bằng HCl [12]	54
Bảng 3.7. Phương trình năng lượng tự do tiêu chuẩn của các sunfua.	56
Bảng 3.8. Vai trò của oxy trong quá trình hòa tách bitmut.	58
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của nồng độ HCl tới hiệu suất hoà tách.	59
Bảng 3.10. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách.	61
Bảng 3.11. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hòa tách	62
Bảng 3.12. Ảnh hưởng tỷ lệ L/R đến hiệu suất hòa tách	63
Bảng 3.13. Ảnh hưởng ion clo tới mức độ hòa tách bitmut.	65
Bảng 3.14. Thành phần hóa học của dung dịch sau hòa tách	66
Bảng 3.15. Cân bằng vật chất trong quá trình hòa tách tinh quặng bitmut Núi Pháo.	67
Bảng 3.16. Phân bố các cấu tử chính trong quá trình hòa tách.	67
Bảng 3.17. Giá trị pH kết tủa của Fe(OH) ₃ và As ₂ O ₃ ở các nồng độ khác nhau	73
Bảng 3.18. Kết quả thủy phân bitmut theo cách pha loãng	74
Bảng 3.19. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất thủy phân	76
Bảng 3.20. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất thủy phân	77
Bảng 3.21. Ảnh hưởng của giá trị pH đến hiệu suất thủy phân	79
Bảng 3.22. Kết quả phân tích sản phẩm BiOCl kết tủa ở pH = 1,2	80
Bảng 3.23. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất thủy phân bitmut trong dung dịch sau hòa tách có cho thêm 1 mol/l NaCl	81
Bảng 3.24. Dữ liệu nhiệt động học của các chất tham gia phản ứng [18, 54, 57, 71]	85
Bảng 3.25. Các kết quả của thí nghiệm kiểm chứng.	91
Bảng 3.26. Ảnh hưởng của nhiệt độ nhiệt kim tới hiệu suất thu hồi bitmut.	92