

NGHIÊN CỨU THU NHẬN ANTIMON TỪ QUẶNG ANTIMON BẰNG AXIT CLOHYDRIC

Phạm Ngọc Chúc, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Thị Hà Chi, Nguyễn Đức Văn, Đào Ngọc Nhiệm*

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 23-6-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

The separation and recovery of antimony from the Tan Lac – Hoa Binh antimony ore by hydrochloric acid has been studied. The effects of acid concentration, the rate of acid /ore and time effect on the recovery coefficient of antimony have been studied. The results indicated that the recovery coefficient of antimony was enhanced from 6.25 % to 30 % with a reactive high yield of 87-89 % by using optimum conditions: the ratio of antimony acid / ore = 3:1; reaching time effect of 8 hours and HCl concentration of 6 M.

Keywords. Tan Lac – Hoa Binh antimony ore, time effect, ratio of antimony acid /ore, acid concentration, hydrochloric acid.

1. MỞ ĐẦU

Antimon là một kim loại màu quan trọng làm nguyên liệu cho nhiều ngành công nghiệp như sản xuất vòng bi, trục máy, phụ tùng ôtô. Đặc biệt antimon được sử dụng nhiều trong sản xuất các sườn cực acquy (chiếm 10+12 % khối lượng các sườn cực) [1, 2]. Ngoài ra, trong lĩnh vực quốc phòng Sb kim loại dùng để chế tạo vỏ lựu đạn, chất nổ và trong một số lĩnh vực khác như sản xuất cao su, thủy tinh, thuốc nhuộm, diêm, dây cáp, vật liệu bán dẫn người ta cũng dùng các nguyên liệu chứa kim loại Sb [3].

Hiện nay kim loại Sb có thể tiến hành tách bằng một số phương pháp khác nhau, trong đó có hai phương pháp hay được sử dụng trong thực tế là phương pháp hòa luyện và phương pháp thủy luyện. Nhìn chung các quy trình hòa luyện thường được áp dụng có lợi khi quy mô sản xuất lớn và các quặng antimon phải khá giàu. Việc xử lý các tinh quặng antimon – vàng bằng cách thiêu đốt ở nhiệt độ 1150-1250 °C [4]. Tại các điểm mỏ nhỏ, quặng antimon nghèo và có trữ lượng vàng thấp thì việc áp dụng phương pháp hòa luyện là tốn kém. Vì vậy, phương pháp thủy luyện đã và đang được nghiên cứu để làm giảm chi phí và tăng quy mô áp dụng tại các điểm mỏ vừa và nhỏ. Việc nghiên cứu thu hồi các kim loại quý hiếm có giá trị kinh tế cao từ quặng và bã thải cũng đã được nghiên cứu mạnh mẽ trong những năm gần đây [5-9]. Hơn nữa antimon là một nguyên tố có giá trị kinh tế cao nhưng vẫn chưa được nghiên cứu

một cách có hệ thống để thu hồi và sử dụng chúng. Trong nghiên cứu này một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi antimon được đề cập như: thời gian ngâm chiết; nồng độ axit, tỷ lệ axit/quặng (L/R). Từ đó sử dụng phương pháp thủy luyện ngâm chiết bằng axit clohydric để thu hồi antimon từ nguồn quặng antimon Tân Lạc-Hòa Bình.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ hóa chất

Các hóa chất HCl, NaOH, SbCl₃, KBrO₃, KHC₄H₄O₆, metyl da cam đều có độ sạch phân tích, máy khuấy, cốc chịu nhiệt 250 ml, 500 ml, bình định mức 100 ml.

Mẫu quặng antimon nghiên cứu được lấy tại Tân Lạc - Hòa Bình.

2.2. Cách tiến hành thí nghiệm

Cân 5 g quặng antimon có kích thước hạt < 0,74 μm cho vào cốc 250 ml thêm một lượng axit có nồng độ xác định vào và khuấy liên tục trong một thời gian nhất định. Lọc tách thu nhận dung dịch, phân tích hàm lượng antimon trong dung dịch thu được

Hiệu suất thu hồi Sb được tính bằng công thức sau:

$H\% = \frac{\text{Hàm lượng antimon trong dung dịch}}{\text{Hàm lượng antimon ban đầu trong mẫu quặng}}$

2.3. Phân tích antimon bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa - khử

Dùng pipet lấy chính xác V ml dung dịch Sb(III) cần xác định cho vào bình nón 250 ml. Thêm 25 ml HCl 6N, 5 ml dung dịch $\text{KHC}_4\text{H}_7\text{O}_6$ 5 % và 3-5 giọt chỉ thị metyl da cam. Đun nóng đến 70 °C từ buret nhỏ từ từ dung dịch chuẩn KBrO_3 cho tới khi mất màu chỉ thị (không lấy kết quả này vì trong quá trình chuẩn độ Br_2 cũng hình thành, nó bị Sb (III) khử ngay, song một phần cũng làm mất màu chỉ thị). Tiếp tục cũng làm như trên nhưng cho chỉ thị vào khi đã chuẩn gần đến điểm tương đương lần đầu và chuẩn độ tiếp cho đến khi mất màu dung dịch. Ghi số V_0 ml KBrO_3 tiêu tốn, tính toán theo công thức sau:

$$C_{\text{Sb(III)}} = C_{\text{KBrO}_3} \cdot V_0 / V$$

Hàm lượng antimon và các kim loại khác được phân tích bằng phương pháp ICP – MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) tại Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4. Phân tích nồng độ axit

Nồng độ axit được xác định như sau: Dùng pipet lấy chính xác V (ml) (10 ml) dung dịch axit cần

định nồng độ vào bình nón cỡ 250 ml. Thêm 2-3 giọt dung dịch chỉ thị metyl da cam (0,01 % trong nước), lắc đều dung dịch có màu da cam. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH cần xác định nồng độ vào bình nón, vừa nhỏ vừa lắc đều đến khi dung dịch xuất hiện màu vàng thì ngưng chuẩn độ. Ghi số ml NaOH đã chuẩn độ V_1 (ml).

Nồng độ mol/l dung dịch axit được tính theo công thức.

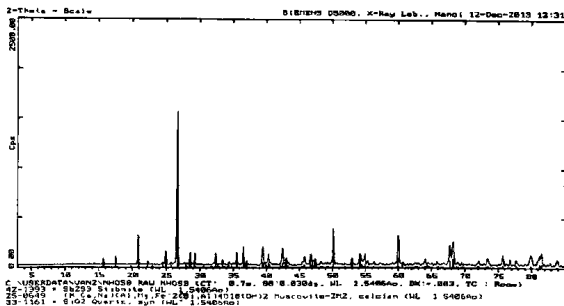
$$C_{\text{H}^+} = (V_1 \cdot C_{\text{NaOH}}) / V_{\text{H}^+}$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định thành phần của quặng antimon Tân Lạc – Hòa Bình

Quặng antimon được lấy từ Tân Lạc – Hòa Bình đem nghiền nhỏ với kích thước hạt < 0,74 μm sau đó được đem đi phân tích, xác định thành phần cấu trúc trên máy Siemens D 5000 và phân tích thành phần nguyên tố trên máy Perkin-Elmer 900. Kết quả phân tích được đưa ra ở hình 1 và bảng 1.

Từ kết quả hình 1 thấy rằng thành phần khoáng chủ yếu của mẫu là Sb_2S_3 với cấu trúc stibnit còn có lẫn một phần khoáng $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ dạng muscovit và SiO_2 dạng quartz.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu quặng antimon

Bảng 1: Thành phần nguyên tố trong mẫu quặng antimon

Mẫu	Hàm lượng (%)						
	SiO_2	Sb	As	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Au, g/T
Quặng antimonit	76,58	6,25	0,001	0,01	1,76	3,42	0,06

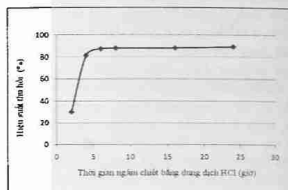
Kết quả phân tích cho ta thấy lượng antimon có hàm lượng antimon ban đầu là 6,25 %.

3.2. Xác định thời gian ngâm chiết antimon bằng dung dịch axit clohydric

Cân 5g quặng antimon cho vào cốc 250 ml, rồi nhỏ từ từ dung dịch HCl 6 M (với tỷ lệ R/L = 1/3 theo khối lượng) mẫu được khuấy liên tục và sau một khoảng thời gian lấy mẫu phân tích xác định hàm lượng antimon. Kết quả phân tích và tính toán được biểu diễn ở hình 2.

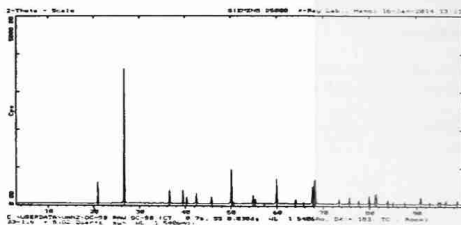
Khảo sát thời gian ngâm chiết ta nhận thấy hiệu suất thu hồi antimon tăng theo thời gian, thời gian ngâm chiết 2 giờ hiệu suất thu hồi chỉ đạt 29,99 %. Khi tăng thời gian ngâm chiết lên 4h hiệu suất thu hồi antimon đạt 81,28 %, tiếp tục tăng thời gian khuấy lên 6h thì hiệu suất thu hồi antimon đạt 87,36 %, hàm lượng antimon được làm giàu từ 6,25 % trong mẫu quặng lên 30% trong dung dịch. Tiếp tục tăng thời gian ngâm chiết lên 8, 16 và 24 giờ hiệu

suất tăng lên không đáng kể. Như vậy thời chúng tôi chọn thời gian ngâm chiết là 6 giờ cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 2: Ảnh hưởng của thời gian ngâm chiết đến hiệu suất thu hồi antimon

Bã quặng sau ngâm chiết thu hồi antimon được thu lại và đem đi phân tích nhiễu xạ Ronghen cho kết quả ở hình 3.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu sau khi ngâm chiết thu hồi antimon

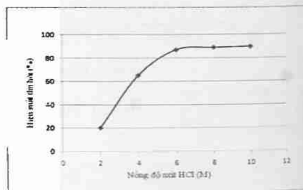
Trên giản đồ nhiễu xạ tia X cho ta thấy chỉ xuất hiện pha SiO_2 của bã thải còn lại. Như vậy có thể khẳng định rằng việc ngâm chiết bằng dung dịch HCl là khá tốt. Do vậy, thời gian ngâm chiết quặng antimon cho các nghiên cứu tiếp theo là 6 giờ đã được lựa chọn.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit đến hiệu suất thu hồi antimon

Nồng độ axit cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng lớn đến hiệu suất thu hồi antimon. Các thí nghiệm được tiến hành nghiên cứu tương tự như phần trên với các nồng độ axit thay đổi lần lượt là 2, 4, 6 và 8 M. Kết quả phân tích và tính toán được ghi lại ở hình 4.

Các số liệu trên hình 4 cho thấy, khi tăng nồng độ axit HCl từ 2M đến 8 M thì hiệu suất thu hồi

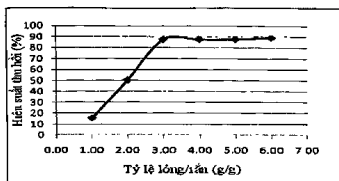
antimon tăng từ 20,32 % đến 89,28 %. Tuy nhiên, ở nồng độ axit 6 M và 8 M hiệu suất thay đổi không đáng kể. Vì vậy trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi chọn nồng độ axit là 6 M.



Hình 4: Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl đến hiệu suất thu hồi antimon

3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ axit/quặng (L/R) đến hiệu suất thu hồi antimon

Các thí nghiệm được tiến hành tương tự như các phần trên với tỷ lệ axit/quặng (L/R) thay đổi lần lượt từ 1/1 đến 6/1. Kết quả phân tích và tính toán được ghi lại ở hình 5.



Hình 5: Ảnh hưởng của tỷ lệ lỏng/rắn trong quá trình ngâm chiết đến hiệu suất thu hồi antimon

Các kết quả trên hình 5 cho thấy lệ L/R là 1/1 hiệu suất thu hồi antimon đạt 15,52 %, khi tỷ lệ L/R là 2/1 thì hiệu suất thu hồi antimon đạt 50,24 % và hiệu suất thu hồi antimon đạt 87,20 % ở tỷ lệ L/R là 3/1. Tiếp tục tăng tỷ lệ L/R lên 4/1; 5/1 và 6/1 thì hiệu suất thu hồi antimon gần như không tăng. Do vậy tỷ lệ L/R là 3/1 là thích hợp để lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Từ các điều kiện tối ưu như: thời gian ngâm chiết là 6h, nồng độ HCl 6 M, tỷ lệ L/R là 3/1 tiến hành thu hồi làm giàu được antimon lên gấp 5 lần từ quặng antimon Tân Lạc - Hòa Bình (hàm lượng antimony từ 6,25 % lên 30 %) bằng phương pháp ngâm chiết với axit HCl với hiệu suất thu hồi đạt 87,20 %. Tiếp tục làm sạch antimon từ dung dịch sau khi ngâm chiết với HCl bằng phương pháp thủy phân ở pH = 1. Kết tủa dưới dạng $Sb(OH)_3$ được lọc, rửa bằng nước cất nhiều lần đến pH = 6 và sau đó được sấy ở 105 °C trong 4 giờ. Sản phẩm được hòa tan trong HCl rồi đem đi phân tích xác định hàm lượng antimon và các nguyên tố khác. Kết quả phân tích hàm lượng antimon và các nguyên tố chính được ghi lại ở bảng 2.

Bảng 2: Thành phần các nguyên tố trong mẫu antimon thu được bằng phương pháp thủy phân

STT	Nguyên tố	Hàm lượng, %
1	Fe	1,12
2	Al	0,50
3	Sb	90,57
4	SiO ₂	7,80

Kết quả bảng 2 cho thấy bằng phương pháp thủy phân hàm lượng antimon được làm giàu lên 3 lần (hàm lượng antimon từ 30 % lên 90,57 %). Tuy nhiên mẫu thu được vẫn còn lẫn các nguyên tố như Fe, Al và SiO₂. Với mong muốn thu được antimon có độ sạch > 98 % để làm nguyên liệu cho nhiều ngành công nghiệp do vậy trong các nghiên cứu tiếp theo sẽ tiếp tục tách, làm sạch antimon bằng phương pháp chiết lỏng - lỏng.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu khả năng ngâm chiết quặng antimon Tân Lạc - Hòa Bình bằng dung dịch axit HCl. Nồng độ axit 6 M, thời gian ngâm chiết 6 giờ, tỷ lệ axit/quặng là 3/1 (tính theo g/g). Hiệu suất thu hồi antimon đạt 87-89 % với hàm lượng antimon được làm giàu từ 6,25 % trong mẫu quặng lên 30 %. Hàm lượng antimon thu được sau khi thủy phân đạt 90,57 %.

Lời cảm ơn. Công trình này nằm trong khuôn khổ của đề tài cơ sở chọn lọc Viện Khoa học Vật liệu Mã số: CSCLO214. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn Viện Khoa học Vật liệu đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Âu Duy Thành. *Phân tích nhiệt các khoáng vật trong các mẫu địa chất*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2001).
2. Lê Hùng, Trần Kim Tiến. *Nghiên cứu khả năng thu tách antimon tinh khiết từ quặng antimon Việt Nam bằng phương pháp thủy luyện kim*, Tạp chí Hóa học, 38(4), 77-79 (2000).
3. Đình Phạm Thái, Lê Xuân Khuông, Phạm Kim Đình. *Luyện kim loại màu và quý hiếm*, Nxb. Giáo dục (1996).
4. Lưu Đức Hải, Chu Văn Ngợi. *Tài nguyên khoáng sản*, Nxb. Đại học Quốc gia, Hà Nội (2004).
5. Mạc Đình Thiết. *Nghiên cứu quá trình thu tách antimon từ quặng antimonit và valentinit Việt Nam bằng phương pháp điện phân*, Luận văn Thạc sĩ Hóa học, 2002.
6. Lưu Minh Đại, Nguyễn Thành Anh, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh. *Nghiên cứu thu hồi tổng oxit đất hiếm từ bã thải tuyển quặng đồng Sin Quyền bằng phương pháp kiềm*, Tạp chí Hóa học, 50(5B), 56-59 (2012).
7. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm. *Chiết thu nhận đất hiếm và xeri từ tinh quặng đất hiếm nhóm nhẹ Yên Phú bằng hỗn hợp triphenylphosphin oxit và axit 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl photphonic*, Tạp chí Hóa học, 51(1), 13-17 (2013).
8. Lưu Minh Đại, Nguyễn Thành Anh, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chức. *Nghiên cứu*

thu hồi tổng oxit đất hiếm từ bã thải đồng Sơn Quyền bằng phương pháp axit sunfuric ở nhiệt độ cao, Tạp chí Hóa học, 51(3AB), 56-59 (2013).

9. C. G. Anderson. *The metallurgy of antimony*, China 72(S4), 3-8 (2012).

Liên hệ: Đào Ngọc Nhiệm

Viện Khoa học vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nhiemdn@ims.vast.vn; Điện thoại: 0436674781.