

**CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
BỘ CÔNG THƯƠNG
VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ MỎ - LUYỆN KIM**



**BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI
NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
 KMnO_4 TỪ QUẶNG MANGAN NGHÈO VÀ MỊN**

6857

15/5/2008

THÀNH PHỐ HÀ NỘI – 2007

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
BỘ CÔNG THƯƠNG
VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ MỎ - LUYỆN KIM

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI
NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
 KMnO_4 TỪ QUẶNG MANGAN NGHÈO VÀ MỊN

Chủ nhiệm đề tài: Kỹ sư Lê Hồng Sơn

Ngày tháng 12 năm 2007
THỦ TRƯỞNG CƠ QUAN CHỦ QUẢN

Ngày tháng 12 năm 2007
THỦ TRƯỞNG CƠ QUAN CHỦ TRÌ

NHỮNG NGƯỜI THỰC HIỆN

TT	Họ và tên	Chức vụ	Cơ quan
1	Lê Hồng sơn	Kỹ sư hoá	Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim
2	Phạm Bá Kiêm	Kỹ sư hoá	Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim
3	Nguyễn Tuấn	Kỹ sư LK	Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim
4	Nguyễn Minh Đạt	Kỹ sư LK	Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim
5	Ngô Quyền	Kỹ sư điện	Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim
6	Mai Thị Thanh	KTV	Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim

MỤC LỤC

Số hiệu	Danh mục	Tr
	Mở đầu.	5
Chương 1	Tổng quan.	7
1.1	Tình hình nghiên cứu và sản xuất trong và ngoài nước, mục tiêu của đề tài.	7
1.1.1	Tình hình nghiên cứu ở ngoài nước.	7
1.1.2	Tình hình nghiên cứu trong nước và mục tiêu của đề tài.	7
1.2	Một số vấn đề lý thuyết làm cơ sở nghiên cứu.	9
1.2.1	Vài nét về các loại quặng mangan có trong tự nhiên.	9
1.2.2	Kali pemanganat (KMnO_4).	11
1.2.3	Phương pháp chế biến quặng mangan.	11
1.2.3.1	Một số phương pháp điều chế KMnO_4 .	12
1.2.3.2	Phương pháp điều chế KMnO_4 từ quặng.	14
1.3	Ứng dụng của các hợp chất có chứa mangan.	16
Chương 2	Phương pháp nghiên cứu và công tác chuẩn bị.	17
2.1	Phương pháp nghiên cứu.	17
2.1.1	Mục tiêu của đề tài.	17
2.1.2	Phương pháp nghiên cứu công nghệ sản xuất KMnO_4 .	17
2.1.3	Sơ đồ công nghệ dự kiến.	18
2.2	Công tác chuẩn bị.	18
2.2.1	Mẫu nghiên cứu và hoá chất.	18
2.2.2	Thiết bị nghiên cứu.	20
2.2.3	Công tác phân tích.	21
Chương 3	Nội dung nghiên cứu.	22
3.1	Nghiên cứu quá trình thiêu oxy hoá.	22
3.1.1	Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất quá trình thiêu.	22
3.1.2	Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất quá trình thiêu.	24
3.1.3	Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu đến hiệu suất quá trình thiêu.	25
3.2	Nghiên cứu quá trình hoà tách.	28
3.2.1	Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ L/R đến hiệu suất quá trình hoà tách.	28
3.2.2	Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất quá trình hoà tách.	29
3.3	Nghiên cứu sản xuất KMnO_4 bằng phương pháp điện hoá.	31
3.3.1	Nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng đến hiệu suất quá trình điện phân.	31
3.3.2	Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến hiệu suất quá trình điện phân.	33
3.3.3	Nghiên cứu quá trình kết tinh sản phẩm.	34

3.4	Nghiên cứu sản xuất ở qui mô mở rộng trong phòng thí nghiệm.	35
3.5	Xử lý môi trường.	36
3.5.1	Xử lý chất thải khí và bụi.	36
3.5.2	Xử lý chất thải nước.	36
3.5.3	Xử lý chất thải rắn.	37
3.6	Định hướng áp dụng kết quả nghiên cứu.	37
3.6.1	Dự kiến giá thành sơ bộ.	37
3.6.2	Dự kiến các địa chỉ áp dụng kết quả nghiên cứu.	38
	Kết luận và kiến nghị.	39
	Kết luận.	39
	Kiến nghị.	40
	Tài liệu tham khảo.	41
	Phụ lục	42

MỤC LỤC BẢNG VÀ HÌNH

Bảng 1	Kim ngạch nhập khẩu KMnO_4 .	8
Bảng 2	Các khoáng vật tự nhiên có chứa oxy của mangan.	10
Bảng 3	Hàm lượng các nguyên tố trong mẫu nghiên cứu.	19
Bảng 4	Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng mịn.	22
Bảng 5	Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng nghèo.	23
Bảng 6	Ảnh hưởng của thời gian thiêu tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng mịn.	24
Bảng 7	Ảnh hưởng của thời gian thiêu tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng nghèo.	25
Bảng 8	Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng mịn.	26
Bảng 9	Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng nghèo.	26
Bảng 10	Ảnh hưởng của tỷ lệ L/R đến hiệu suất hoà tách.	29
Bảng 11	Ảnh hưởng của thời gian khuấy đến hiệu suất hoà tách.	30
Bảng 12	Ảnh hưởng của nồng độ đến hiệu suất thu hồi sản phẩm.	32
Bảng 13	Ảnh hưởng của mật độ dòng đến hiệu suất thu hồi sản phẩm.	33
Bảng 14	Ảnh hưởng của số lần kết tinh đến khả năng tách tạp chất.	35
Bảng 15	Bảng so sánh chất lượng.	35
Bảng 16	Các thông số ở qui mô mở rộng trong phòng thí nghiệm.	36
Bảng 17	Dự tính khối lượng các nguyên vật liệu cho 1.000Kg sản phẩm.	37
Hình 1	Sự phụ thuộc của độ tan KMnO_4 vào nhiệt độ.	16
Hình 2	Thiết bị nghiên cứu trong phòng thí nghiệm.	19
Hình 3	Sơ đồ công nghệ dự kiến.	20
Hình 4	Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất thiêu oxy hoá.	23
Hình 5	Ảnh hưởng của thời gian thiêu tới hiệu suất thiêu oxy hoá.	25
Hình 6	Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu tới hiệu suất thiêu oxy hoá.	27
Hình 7	Ảnh hưởng của tỷ lệ L/R đến hiệu suất hoà tách.	29
Hình 8	Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hoà tách.	30
Hình 9	Sơ đồ nguyên lý thiết bị điện phân.	31
Hình 10	Ảnh hưởng của nồng độ đến hiệu suất thu hồi sản phẩm.	32
Hình 11	Ảnh hưởng của mật độ dòng đến hiệu suất thu hồi sản phẩm.	34
Hình 12	Sơ đồ công nghệ sản xuất KMnO_4 từ quặng mangan mịn.	38

MỞ ĐẦU

Trong tự nhiên, nguyên tố mangan đứng hàng thứ 15 về mức độ phổ biến, nó có mặt trong khoảng trên 100 loại khoáng vật. Quặng mangan được sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp hiện nay là quặng mangan ở dạng oxyt như MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 và Mn_3O_4 . Cho đến nay trên toàn lãnh thổ Việt Nam đã ghi nhận được khoảng 34 vùng có quặng mangan, nhưng chỉ có một số ít là có ý nghĩa công nghiệp. Phần lớn các vùng quặng này phân bố chủ yếu ở phía bắc của Việt Nam. Hầu hết các mỏ quặng có ý nghĩa công nghiệp tập trung ở Cao Bằng và Tuyên Quang. Ngoài ra còn có một số mỏ quặng nhỏ ở khu vực miền trung như Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình. Các mỏ quặng gốc thường có hàm lượng mangan dao động trong khoảng từ 17% ÷ 25% và quặng phong hoá có hàm lượng mangan lớn hơn 35%.

Quặng mangan ở dạng oxyt là loại quặng có giá trị trong công nghiệp nhất. Oxyt mangan ở dạng pyrolusit sạch được dùng trong công nghiệp hoá chất. Các loại quặng oxyt mangan và quặng carbonat mangan được sử dụng chủ yếu cho công nghiệp luyện kim.

Quặng mangan ở Việt Nam chủ yếu được khai thác thủ công kết hợp bán cơ giới nên hệ số thu hồi chỉ đạt từ 30 ÷ 34 % và một lượng lớn quặng có cỡ hạt < 5mm không sử dụng được cho sản xuất công nghiệp luyện kim. Quặng nguyên khai được tiếp tục tuyển để thu hồi quặng tinh (Mn đạt 43,46%) và thải ra một lượng lớn quặng nghèo và quặng mịn (Khoảng 70%) không sử dụng được trong quá trình luyện kim hoặc không đủ chất lượng để sử dụng trong công nghiệp hoá chất (Tiêu chuẩn để dùng trong luyện kim hàm lượng Mn 38 ÷ 55% với cỡ hạt \geq 5mm, dùng trong công nghiệp hoá chất thì hàm lượng Mn qui ra MnO_2 phải đạt 63%). Trong khi đó từ trước tới nay chưa có nơi nào nghiên cứu cũng như xử lý các loại quặng có hàm lượng mangan thấp thành các sản phẩm có ích để tận thu tài nguyên bảo vệ môi trường cuộc sống.

Vì mangan là một kim loại chiến lược trong ngành công nghiệp, được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghệ cao với những tính chất quý báu và đa dạng cũng như các sản phẩm có gốc mangan có giá trị kinh tế khá cao trong khi

lượng quặng thải khi khai thác quặng có hàm lượng mangan từ 15% ÷ 35% có rất nhiều nên việc nghiên cứu qui trình công nghệ chế biến quặng mangan mịn và quặng thải nghèo để sản xuất các sản phẩm có giá trị kinh tế cao là một công việc có ý nghĩa thực tế cho nền kinh tế cũng như cho xã hội.

Xuất phát từ yêu cầu thực tiễn, Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim tiến hành nghiên cứu công nghệ sản xuất kali pemanganat KMnO_4 từ quặng mangan nghèo và mịn theo hợp đồng số 129.07.RD/HD-KHCN ký ngày 02 tháng 02 năm 2007 giữa Bộ Công Nghiệp nay là Bộ Công Thương và Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim.

Công tác nghiên và sản xuất thử nghiệm kali pemanganat KMnO_4 ở qui mô phòng thí nghiệm được tiến hành tại Trung tâm nghiên cứu và sản xuất vật liệu kim loại - Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VÀ SẢN XUẤT TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC, MỤC ĐÍCH CỦA ĐỀ TÀI.

1.1.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài.

Ở nước ngoài các công trình nghiên cứu về các hợp chất có chứa mangan đã được công bố trong một số sách và tài liệu khoa học. Các sản phẩm chứa mangan đã được sản xuất công nghiệp như fero mangan, mangan sunfat MnSO_4 , mangan kim loại cũng như kali pemanganat KMnO_4 . Ở Ucraina và Trung Quốc người ta đã sản xuất công nghiệp kali pemanganat KMnO_4 bằng công nghệ thiêu tinh quặng mangan với hydroxyt kali KOH , sau đó điện phân dung dịch hoà tách sau khi thiêu để sản xuất kali pemanganat KMnO_4 .

Qua các tài liệu tham khảo [11.12.13.14] cho thấy hầu hết việc sử dụng quặng mangan để sản xuất kali pemanganat KMnO_4 là sử dụng các loại quặng giàu có hàm lượng mangan lớn hơn 42% mà không nói đến việc sử dụng các loại quặng có hàm lượng mangan thấp hơn 42%.

1.1.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước và mục tiêu của đề tài.

Hiện nay ở nước ta, việc nghiên cứu xử lý quặng mangan (Quặng thái và quặng mịn) chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ và hệ thống. Trước đây, trong năm 2004 tại Viện Nghiên cứu Mỏ và Luyện kim nay là Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim đã bước đầu nghiên cứu xử lý các loại quặng này qua đề tài nghiên cứu: “ *Nghiên cứu công nghệ sản xuất mangan sunfat MnSO_4 từ quặng thái mịn và quặng thái nghèo*” đạt tiêu chuẩn đưa vào làm thức ăn gia súc.

Việc nghiên cứu sản xuất sản phẩm hoá học có gốc mangan từ quặng nghèo và quặng mịn là việc cần thiết mang lại lợi ích cho nền kinh tế quốc dân, tránh được tình trạng ô nhiễm môi trường đồng thời có sản phẩm thay thế sản phẩm nhập ngoại vì tất cả các sản phẩm hoá học có chứa mangan đều được nhập ngoại (Hiện nay trong nước chưa có cơ sở nào sản xuất để cung cấp cho thị trường). Việc tiến hành nghiên cứu khả năng tận dụng nguồn quặng thái mịn và nghèo để sản xuất kali pemanganat KMnO_4 đạt tiêu chuẩn thương mại có hàm

lượng kali pemanganat KMnO_4 98% ÷ 99% là phù hợp với yêu cầu thực tiễn cũng như mang lại lợi ích lâu dài của các mỏ khai thác quặng.

Mặt khác các sản phẩm có gốc mangan hiện nay được sử dụng rất nhiều trong cuộc sống cũng như trong các ngành công nghiệp. Hiện nay các sản phẩm hóa học có mangan chúng ta phải nhập hầu hết từ nước ngoài. Bảng 1 cho thấy chỉ riêng sản phẩm kali pemanganat KMnO_4 đã phải nhập khẩu hàng năm với khối lượng khá lớn với giá trị nhập khẩu lên đến hàng triệu USD [5]:

Bảng 1: Kim ngạch nhập khẩu KMnO_4 .

Năm nhập khẩu	Lượng (Tấn)	Trị giá (USD)
Năm 2001	979	700.107
Năm 2002	910,18	715.014
Năm 2003	1552	1.029.680
Năm 2004	1159	726.591
Năm 2005	486	1.126.311

Mục đích của đề tài là:

- *Xác định phương pháp hợp lý để sản xuất KMnO_4 từ quặng thái mịn để từ đó xây dựng lưu trình công nghệ sản xuất.*
- *Xác định sơ bộ các chỉ tiêu về kinh tế, kỹ thuật của phương pháp đã chọn.*
- *Sản xuất một lượng sản phẩm đạt chất lượng để kiểm chứng công nghệ.*

Đối tượng nghiên cứu: Đã sử dụng loại quặng thái có hàm lượng thấp, và quặng mịn dưới sàng 5mm của mỏ mangan trên địa bàn xã Nam Lộc-Nam Đàn-Nghệ An làm đối tượng nghiên cứu chủ yếu và một số mẫu quặng mịn của vùng Can Lộc-Hà Tĩnh, quặng vùng Tuyên Quang. Hiện nay mỏ có khả năng sản xuất khoảng 250 tấn quặng tinh (Hàm lượng Mn > 32%) một tháng và mỗi tháng mỏ thải ra khoảng 1.000 tấn quặng mịn ở dưới sàng và quặng thái có hàm lượng thấp (Mn < 32%) cần phải xử lý. Việc nghiên cứu công nghệ có khả năng xử dụng hiệu quả loại quặng này đem lại lợi ích về kinh tế và phù hợp với mục tiêu chế biến sâu khoáng sản của nước ta.

1.2. MỘT SỐ VẤN ĐỀ LÝ THUYẾT LÀM CƠ SỞ NGHIÊN CỨU.

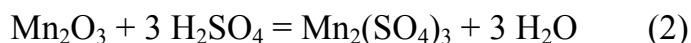
1.2.1. Vài nét về các loại quặng mangan có trong tự nhiên.

Xét về mức độ phổ biến trong tự nhiên thì nguyên tố mangan đứng hàng thứ 15. Một lượng lớn mangan nằm phân tán trong đất đá và tạo thành trên 100 loại khoáng vật khác nhau mà trong đó chỉ có một số ít là tạo thành các mỏ quặng. Quặng mangan giá trị nhất hiện nay là quặng tồn tại ở dạng oxyt (Chúng tồn tại ở các dạng oxyt bazơ, oxyt axit, oxyt lưỡng tính) như MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_5 , Mn_2O_7 . Các oxyt và hydrat của các oxyt mangan là các khoáng vật quan trọng nhất được trình bày ở bảng 2 [3].

Trong thành phần pyroluzit tự nhiên có khoảng $1\% \div 3\%$ nước. Pyroluzit MnO_2 hoà tan trong axit clohydric HCl cùng với việc tách khí Cl_2 , nó cũng hoà tan trong axit sunfuric H_2SO_4 loãng khi có mặt chất khử cũng như trong axit sunfurơ H_2SO_3 , axit nitric HNO_3 phản ứng chậm với pyroluzit:



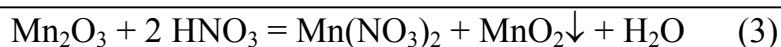
Manganit tự nhiên không bị axit nitric HNO_3 và axit sunfuric H_2SO_4 loãng phân huỷ, nhưng hoà tan chậm trong axit sunfurơ H_2SO_3 . Oxyt mangan Mn_2O_3 nhân tạo bị phân huỷ trong axit sunfuric H_2SO_4 loãng theo phản ứng:



Gausmanit phản ứng với axit vô cơ tạo ra hỗn hợp muối mangan hoá trị 2&3. Rodocrozit MnCO_3 có màu từ hồng đến đỏ, thường gặp ở hỗn hợp đồng hình với CaCO_3 , FeCO_3 , ZnCO_3 . Ở nhiệt độ từ $200^\circ\text{C} \div 300^\circ\text{C}$ trong môi trường không khí thì rodocrozit bị oxy hoá trực tiếp đến Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 .

Mangan(II)oxyt MnO là oxyt bazơ có màu xanh xám, nóng chảy ở nhiệt độ 1785°C , trong không khí bị oxy hoá, khi hoà tan trong axit tạo ra muối mangan hoá trị 2 có màu hồng nhạt. Màu hồng của tinh thể hydrat và dung dịch muối mangan hoá trị 2 được quyết định bởi màu của phức $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$.

Mangan(III)oxyt Mn_2O_3 có màu nâu, tính bazơ yếu. Muối mangan hoá trị 3 trong dung dịch chỉ bền khi có axit tự do. Nó có nhiệt độ nóng chảy cao, khó tan trong axit clohydric HCl . Trong axit nitric HNO_3 nó bị phá huỷ. Đây là loại quặng quan trọng dùng để sản xuất fero mangan.

**Bảng 2: Các khoáng vật tự nhiên có chứa oxy của mangan**

Khoáng chất	Công thức	Tỷ trọng (g/cm ³)
Pyroluzit và Polianit hoặc Radellit	MnO ₂ (α và β và γ)	4,75 ÷ 5,00
Vernadit	MnO ₂ .nH ₂ O	3,00 ÷ 3,20
Curnakit hoặc Braunit	Mn ₂ O ₃ (α hoặc/ β)	4,70 ÷ 4,90
Manganit hoặc Groutit, Braonit	Mn ₂ O ₃ . nH ₂ O (α hoặc β)	4,20 ÷ 4,40
Manganozit	MnO	-
Pyrocroit hoặc Becstrenit	MnO. nH ₂ O (α hoặc β)	-
Rodocrozit	MnCO ₃	3,40 ÷ 3,60
Gausmanit	Mn ₃ O ₄ (α và β hoặc γ)	4,70 ÷ 4,90
Rodonit	MnSiO ₃	3,50 ÷ 3,70
Hydrogausmanit	Mn ₃ O ₄ . nH ₂ O	-
Bicsboit	(Mn; Fe) ₂ O ₃	-

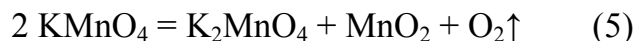
Đioxyt mangan MnO₂ là oxyt lưỡng tính, phản ứng với axit tạo ra muối mangan hoá trị 4. Đioxyt mangan (MnO₂) là một chất kết tinh mịn có màu đen và không hoà tan trong nước.

Mangan(VII)oxyt Mn₂O₇ còn gọi là anhidrit permanganic. Nó có thể tồn tại ở nhiều dạng. Ở dạng chất lỏng giống như dầu, màu thẫm (Lục trong ánh sáng phản chiếu, đỏ trong ánh sáng chuyển qua). Ở dạng chất rắn có màu đen, rất dễ hút ẩm, bay hơi trong chân không. Nó hết sức không bền với nhiệt (Ở điều kiện thường bị phân huỷ, có thể nổ ngay khi trộn). Trạng thái rắn bền ở nhiệt độ thấp và ở trong khí quyển argon. Trộn lẫn và phản ứng với axit sunfuric H₂SO₄ đặc cho muối mangan hoá trị 3 (Dung dịch có màu lục thẫm). Nó thể hiện tính axit như phản ứng với kiềm, nước. Đây là chất oxy hoá rất mạnh, trong môi trường axit sunfuric H₂SO₄ đặc phản ứng xảy ra như sau:

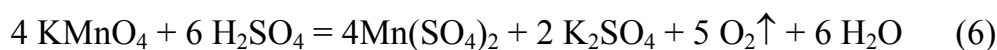


1.2.2. Kali pemanganat (KMnO_4).

Kali pemanganat là muối quan trọng nhất của các hợp chất chứa mangan, trong hợp chất này mangan có số oxy hoá +7. Ở trạng thái rắn có dạng tinh thể hình thoi dễ kết tinh có màu tím đỏ gần như đen, có ánh kim, tan vừa phải trong nước và có màu tím đậm và có màu đỏ khi bị pha loãng, không bị thủy phân. Khi kết tinh không tạo tinh thể hydrat. Ở dạng dung dịch phân huỷ rất chậm, phân huỷ khi đun nóng ở 200°C [2.4.6.10]:

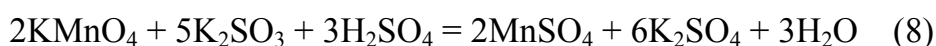


Kali permanganat KMnO_4 bị axit đặc, kiềm, hydrat amoniac phân huỷ khi đun nóng:



Kali permanganat KMnO_4 là một chất oxy hoá rất mạnh, bị khử trong môi trường axit mạnh đến Mn^{+2} , trong môi trường trung tính đến Mn^{+4} , trong môi trường kiềm mạnh đến Mn^{+6} . Nó phản ứng với chất khử điển hình như rượu etylic $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$... và tham gia các phản ứng trao đổi. Tính oxy hoá của kali pemanganat KMnO_4 phụ thuộc vào môi trường của dung dịch mà mạnh nhất được thể hiện ở môi trường axit [4.6.10]:

Trong môi trường axit:



Trong môi trường trung tính:



Trong môi trường kiềm:



1.2.3. Phương pháp chế biến quặng mangan.

Các khoáng vật chủ yếu của mangan có tỷ trọng khác biệt với khoáng vật đất đá thường ($d > 4 \text{ g/cm}^3$), có từ tính yếu, cứng giòn và có ánh kim. Do đặc điểm của quặng mangan và tính chất của khoáng vật chứa trong quặng, nên sau khi khai thác chúng ta phải tiến hành tuyển quặng để thu được tinh quặng. Quá trình tuyển ngoài sản phẩm chính là tinh quặng còn thu được quặng đuôi có hàm

lượng mangan từ $18\% \div 35\%$ có cỡ hạt khá mịn $\leq 5\text{mm}$. Để tận thu tài nguyên, người ta sử dụng phương pháp hoá tuyển để thu hồi mangan. Ở phương pháp này, người ta dùng các hoá chất có khả năng phản ứng cao để chuyển mangan vào dung dịch còn tạp chất ở lại trong bã hoặc hoà tan tạp chất còn mangan ở lại trong quặng ở dạng rắn, từ đó tách được mangan ra khỏi các tạp chất. Các hoá chất thường dùng có thể là SO_2 , H_2SO_4 , KOH ...v.v. Với các phương pháp này có thể thu được trên 90% lượng mangan có trong quặng.

Trong các tài liệu tham khảo [11.13.14.15] đã nêu ra một số phương pháp tách mangan ra khỏi quặng đã được nghiên cứu ở các nước công nghiệp phát triển trên thế giới. Có nhiều phương pháp xử lý quặng mangan, tùy thuộc vào từng loại quặng, sản phẩm thu hồi, chất lượng của sản phẩm mà ta có thể chọn phương pháp công nghệ chế biến thích hợp. Đối với các loại quặng dạng cacbonat và dạng hydroxyt người ta sử dụng axit sunfuric H_2SO_4 để phân huỷ quặng. Còn các loại quặng khác được xử lý bằng phương pháp thiêu oxy hoá với sự có mặt của kiềm. Các sản phẩm của quá trình trên là sản phẩm trung gian để tạo ra sản phẩm kali pemanganat KMnO_4 .

Khi xem xét các phương pháp xử lý quặng mangan nghèo và mịn để thu hồi sản phẩm kali pemanganat KMnO_4 , phải chú ý đến một số yếu tố quan trọng sau:

- Nghiền nguyên liệu đến cỡ hạt thích hợp để đảm bảo tốc độ phản ứng cần thiết của quá trình, cũng như khả năng thu hồi sản phẩm.
- Quá trình hoà tan và chuyển mangan vào dung dịch.
- Quá trình thu hồi sản phẩm trung gian.
- Điều chế kali pemanganat KMnO_4 từ sản phẩm trung gian.
- Tinh chế sản phẩm.

1.2.3.1. Một số phương pháp điều chế KMnO_4 .

Trong phòng thí nghiệm để điều chế kali pemanganat KMnO_4 người ta thường sử dụng phương pháp oxy hoá mangan sunfat (MnSO_4) thành pemanganat kali (KMnO_4) hoặc axit pemanganic (HMnO_4). Phương pháp này

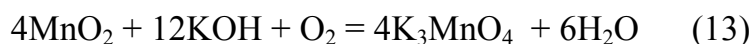
sử dụng các hoá chất sạch đất tiền, các chất xúc tác. Phương pháp này không được sử dụng trên qui mô công nghiệp [7.15].

Trong công nghiệp người ta sử dụng phương pháp thiêu quặng mangan trong kiềm ở nhiệt độ khoảng 400°C cùng với một số hoá chất khác có tính chất phát nhiệt và oxy hoá như kali nitrat KNO_3 , kali clorat KClO_3 :



Quá trình này được tiến hành ở nhiệt độ từ $350^\circ\text{C} \div 400^\circ\text{C}$. Phản ứng thực hiện dễ dàng ở nhiệt độ này, tuy vậy việc sử dụng nhiều loại hoá chất là kali nitrat KNO_3 , kali clorat KClO_3 và việc tách kali nitrit KNO_2 , kali clorua KCl là không ít khó khăn cho quá trình sản xuất cũng như làm tăng giá thành sản phẩm nên ít được sử dụng.

Trong công nghiệp người ta cũng sử dụng phương pháp thiêu tinh quặng mangan với kiềm với sự có mặt của oxy trong không khí ở nhiệt độ cao. Phương pháp này cho ta sản phẩm trung gian là K_3MnO_4 và K_2MnO_4 . K_3MnO_4 :

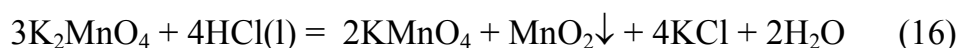
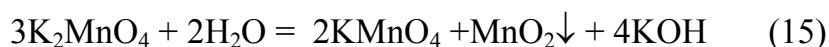


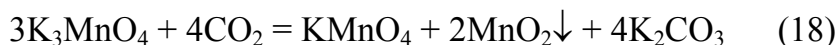
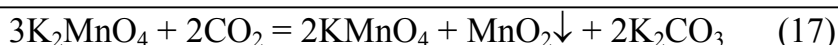
Khi hoà tách sản phẩm của quá trình thiêu, chúng ta có sản phẩm kali manganat K_3MnO_4 . Sản phẩm trung gian này có màu lục thẫm, nhạy cảm với hơi ẩm và khí CO_2 có trong không khí, nó không tan trong kiềm đặc. Tinh thể hiđrat có màu lam tươi và ngậm $12\text{H}_2\text{O}$ và luôn chứa kiềm hấp phụ, nó chỉ bền trong dung dịch ở nhiệt độ thấp, phân huỷ trong nước nóng:



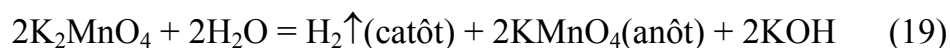
Tuy vậy quá trình này được tiến hành ở nhiệt độ cao khoảng 800°C . Vì quá trình được tiến hành ở nhiệt độ cao nên chi phí năng lượng lớn, chiếm một phần đáng kể trong giá thành sản phẩm [14].

Các quá trình trên đều cho chúng ta sản phẩm trung gian trong quá trình sản xuất kali pemanganat KMnO_4 . Có thể sử dụng nhiều hoá chất khác nhau để cho ta sản phẩm cuối cùng là kali pemanganat KMnO_4 :





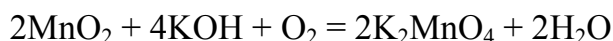
Ngoài các phương pháp trên còn có một phương pháp khác để xử lý sản phẩm trung gian kali manganat K_2MnO_4 thành kali pemanganat KMnO_4 . Đó là phương pháp điện phân cho sản phẩm:



1.2.3.2. Phương pháp điều chế KMnO_4 từ quặng.

Quá trình sản xuất kali pemanganat KMnO_4 có nhiều phương pháp: phân huỷ quặng mangan bằng kiềm, phân huỷ fero mangan bằng phương pháp điện phân cũng như điều chế kali pemanganat KMnO_4 trong phòng thí nghiệm bằng cách oxy hoá mangan sunfat MnSO_4 . Trong công nghiệp sử dụng công nghệ thiêu oxy hoá quặng bằng kiềm. Đây là quá trình thiêu oxy hoá quặng mangan ở nhiệt độ thấp với sự có mặt của oxy không khí. Quá trình xảy ra theo hai giai đoạn. Giai đoạn đầu nhận được xỉ mangannat chứa kali manganat K_2MnO_4 . Giai đoạn thứ hai oxy hoá mangannat thành pemangannat.

Quá trình nhận được hợp chất mangannat được thực hiện bằng phương pháp thiêu quặng mangan với KOH với sự có mặt của oxy O_2 trong của không khí:

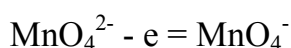


Quặng được nghiền đến cỡ hạt 0,074mm, sau đó được trộn đều với dung dịch kali hydroxyt KOH 50%. Quá trình thiêu được thực hiện ở nhiệt độ khoảng $180^\circ\text{C} \div 300^\circ\text{C}$. Nhiệt độ cao quá tạo ra K_3MnO_4 [14].

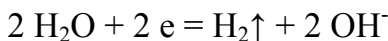
Quá trình tiến hành chậm vì phản ứng oxy hoá đioxyt mangan MnO_2 có trong quặng thành kali manganat K_2MnO_4 chỉ xảy ra chủ yếu trên bề mặt hạt quặng. Phần bên trong của chúng hầu như không bị oxy hoá. Cũng vì vậy mà thực thu của quá trình này tốt nhất cũng chỉ đạt đến 60% [11.14].

Giai đoạn hai quá trình chuyển manganat thành pemanganat được tiến hành bởi quá trình điện hoá oxy hoá. Khi tiến hành điện phân dung dịch thu được sau quá trình thiêu có các quá trình điện hoá xảy ra trên các điện cực:

- Quá trình xảy ra trên anot:



- Quá trình xảy ra trên catot:



Quá trình điện phân có thể biểu diễn theo phương trình sau:



Quá trình điện phân được tiến hành không có màng ngăn vì nó bị làm bẩn bởi số lượng nhỏ dioxyt mangan MnO_2 sinh ra khi điện phân. Khi điện phân người ta sử dụng anôt bằng niken (Ni). Diện tích của catot bằng sắt (Fe) nhỏ hơn 10 lần. Lượng kali pemanganat KMnO_4 thu được tính theo lý thuyết được tính theo công thức Faraday:

$$M = AIt/nF$$

Với F: Là hằng số Faraday.

n: Là số electron trao đổi.

I: Là cường độ dòng điện (A).

t: Là thời gian điện phân (s).

A: Là phân tử gam của KMnO_4 .

Từ lượng kali pemanganat KMnO_4 thu được trên thực tế ta có thể tính được hiệu suất dòng điện [8.9.10]:

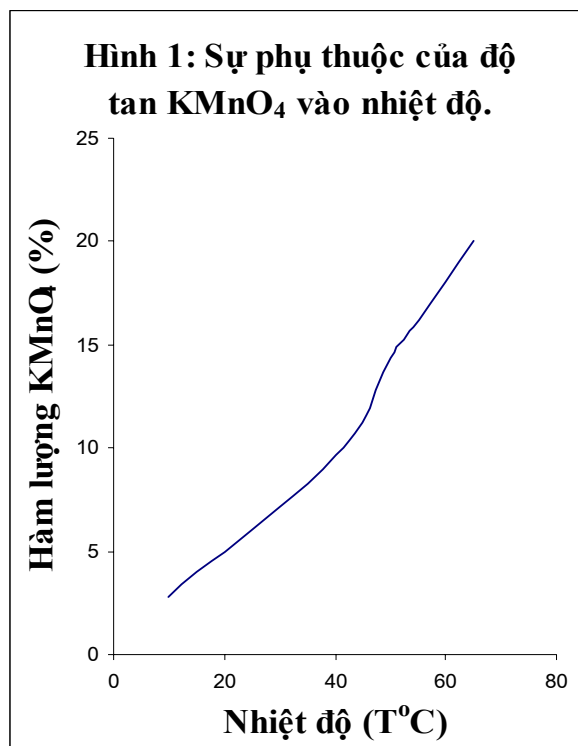
$$\eta \% = (m/M) \times 100\%$$

Với m là khối lượng kali pemanganat KMnO_4 thực tế thu được, M là khối lượng kali pemanganat KMnO_4 tính theo lý thuyết.

Sau khi lọc, rửa, sấy khô ta nhận được kali pemanganat KMnO_4 kỹ thuật chứa 95 ÷ 96% KMnO_4 . Để sản phẩm có hàm lượng lớn hơn 98% thì phải tiến hành kết tinh lại sản phẩm ban đầu. Dựa vào độ tan của kali pemanganat KMnO_4 ở nhiệt độ cao lớn hơn nhiều khi ở nhiệt độ thấp để tiến hành làm sạch sản phẩm kỹ thuật.

Hoà tan trong cốc một lượng sản phẩm kali pemanganat kỹ thuật thu được từ quá trình điện phân ở nước nóng 80°C. Lọc dung dịch, hạ nhiệt độ và khuấy liên tục. Lọc lấy các tinh thể bé qua phễu lọc thuỷ tinh có màng xốp, rửa với một

ít nước và sấy khô ở $80^\circ\text{C} \div 100^\circ\text{C}$. Phần nước cái còn lại dùng để hoà tan các mẻ khác. Hiệu suất quá trình thu hồi một lần khoảng $80\% \div 87\%$ [6].



1.3. ỨNG DỤNG CỦA CÁC HỢP CHẤT CÓ CHỨA MANGAN.

Trên 90% quặng mangan khai thác trên thế giới được dành cho công nghiệp luyện kim sản xuất fero mangan để sản xuất thép. Mangan được dùng như một thành phần hợp kim để luyện ra nhiều loại thép đặc biệt có độ cứng và độ chịu mài mòn cao dùng trong nhiều ngành công nghiệp chế tạo máy, giao thông vận tải, quốc phòng.

Sử dụng trong công nghệ hoá học là loại quặng mangan sạch. Các hợp chất của mangan được sử dụng phổ biến trong ngành công nghiệp hoá chất. Mangan đioxyt MnO_2 được dùng nhiều trong công nghiệp sản xuất pin. Hợp chất mangan sử dụng trong công nghiệp gốm sứ thuỷ tinh làm chất lọc sạch các chất hữu cơ, khử màu của sắt và làm chất pha màu. Nó cũng được sử dụng trong nông nghiệp và trong xử lý tạp chất trong nước thải, phụ gia dưới dạng các hợp chất hoá học. Kali permanganat KMnO_4 có tính oxy hoá mạnh, được dùng nhiều trong công nghiệp dệt dùng để tẩy rửa, dùng làm thuốc sát trùng trong y-tế, chăn nuôi trồng thuỷ sản...

CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ CÔNG TÁC CHUẨN BỊ

2.1. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.

2.1.1. Mục tiêu của đề tài.

- *Xây dựng lưu trình công nghệ sản xuất KMnO_4 từ quặng nghèo và quặng mịn.*
- *Xử lý quặng mịn, quặng nghèo tận thu tài nguyên bảo vệ môi trường.*
- *Tạo ra nguồn sản phẩm KMnO_4 đầu tiên để chào hàng, tiến tới sản xuất lớn thay thế dần sản phẩm nhập ngoại.*

2.1.2. Phương pháp nghiên cứu công nghệ sản xuất KMnO_4 .

Phương pháp nghiên cứu là dựa vào lý thuyết, sau đó tiến hành các thí nghiệm thăm dò khả năng thiêu quặng theo phương pháp thông thường. Từ đó chọn được phương án thích hợp để nghiên cứu sản xuất kali pemanganat KMnO_4 từ quặng mịn và quặng nghèo trong phòng thí nghiệm.

Để sản xuất kali pemanganat từ quặng mangan có một số phương pháp:

- Phương pháp thiêu oxy hoá để chuyển hoá mangan trong quặng từ dạng hợp chất không tan thành dạng hợp chất tan để dễ dàng tách ra khỏi quặng. Sau đó liệu đã thiêu được hoà tách ở nhiệt độ thích hợp và thu được sản phẩm trung gian của quá trình sản xuất kali manganat K_2MnO_4 . Tiếp tục oxy hoá sản phẩm trung gian này bằng phương pháp điện hoá ta thu được sản phẩm đầu là dung dịch kali pemanganat KMnO_4 . Kết tinh sản phẩm kỹ thuật vài lần ta thu được sản phẩm sạch.
- Phương pháp xử lý quặng thu hồi mangan sunfat MnSO_4 , sau khi làm sạch dung dịch mangan sunfat MnSO_4 khỏi các tạp chất thì dùng phương pháp hoá học để có được KMnO_4 .

Trên cơ sở phân tích các số liệu và kết quả nghiên cứu thăm dò hai qui trình công nghệ đem áp dụng cho quặng dioxyt mangan của Nam Lộc-Nam Đàn-Nghệ An trong phòng thí nghiệm chúng tôi chọn lưu trình thiêu oxy hoá ở nhiệt độ thấp vì những lý do sau:

- Về đặc điểm và thành phần quặng mà chúng tôi sử dụng phương pháp công nghệ thiêu oxy hoá là thích hợp, hầu như không gây ô nhiễm môi trường.
- Phương pháp này thích hợp với khả năng sản xuất lớn tuy đầu tư có lớn.
- Các phương án về cung cấp thiết bị (Thiết kế, chế tạo) có khả năng tự giải quyết ở trong nước.
- Mục đích của lưu trình thiêu oxy hoá để tạo ra sản phẩm trung gian để xử lý thành các sản phẩm khác, nên nó là một giai đoạn công nghệ đầu tiên để phát triển sản xuất kali pemanganat KMnO_4 .
- Trong phương pháp này sử dụng một lượng lớn hydroxyt kali KOH, nhưng nó được tái sinh và sử dụng lại nên ít gây ô nhiễm môi trường.

Từ các nhận xét về loại quặng mà chúng tôi sử dụng đưa vào nghiên cứu cũng như qui trình công nghệ áp dụng, chúng tôi đã đưa ra qui trình công nghệ dự kiến như nêu ở hình 3 (Trang 20). Với sơ đồ công nghệ dự kiến như trên, chúng tôi dự kiến thu hồi sản phẩm kali pemanganat KMnO_4 sạch đạt tiêu chuẩn như mong muốn:

Kali pemanganat KMnO_4 : 98,0 ÷ 99,0%

Cl^- 0,02%

SO_4^{2-} 0,05%

As 0,0002%

Kim loại nặng (Pb) $\leq 0,2\%$

2.1.3. Sơ đồ công nghệ dự kiến (Trang 20).

2.2.CÔNG TÁC CHUẨN BỊ.

2.2.1. Mẫu nghiên cứu, hoá chất.

Quặng mangan mịn và quặng mangan nghèo được mỏ mangan Nam Lộc-Nam Đàn-Nghệ An cung cấp là loại quặng đioxyt mangan MnO_2 . Đây là loại quặng dưới sàng khi tuyển quặng có độ hạt nhỏ dưới 5mm. Các mẫu quặng được trộn đều và nghiền trong máy nghiền bi đến cỡ hạt $\leq 0,074\text{mm}$. Bằng phương pháp này đảm bảo cho mẫu nghiên cứu có hàm lượng đồng đều. Quặng sau khi

nghiên được sấy ở 120°C trong thời gian 120' đến trọng lượng không đổi để xác định độ ẩm. Độ ẩm của quặng là 1,1%. Quặng sau khi nghiền và sấy có thành phần hoá học ở bảng 3.

Bảng 3: Hàm lượng các nguyên tố trong mẫu nghiên cứu

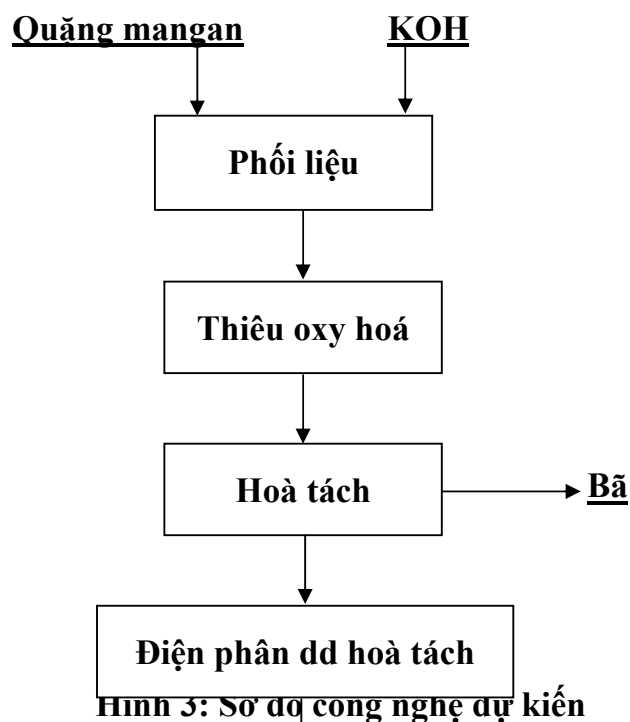
T T	Mẫu nghiên cứu	Hàm lượng (%)						
		Mn	As	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Pb
1	Quặng mịn	32,75	0,89	21,06	6,07	10,04	9,06	0,04
2	Quặng nghèo	13,28	<0,001	52,51	2,9	-	-	0,02

Các loại hoá chất khác được sử dụng trong nghiên cứu là hoá chất tinh khiết:

- Axit sunfuric H_2SO_4 (P).
- Axit nitric HNO_3 (P).
- Axit photphoric H_3PO_4 (P).
- Axit clohidric HCl (P).
- Hydroxyt kali KOH (P) là loại có hàm lượng $\text{KOH} \geq 82\%$.



Hình 2: Thiết bị nghiên cứu trong phòng thí nghiệm.



Hình 3: Sơ đồ công nghệ dự kiến

2.2.2. Thiết bị.

- Thiết bị nghiền mịn: Máy **Kết tinh** ghiền mịn **Sản phẩm**
- Lò nung: Sử dụng lò nung của CHLB Đức có bộ phận khống chế nhiệt độ từ $100^{\circ}\text{C} \div 800^{\circ}\text{C}$ có công suất 2,5Kwh.
- Thiết bị điện phân: Bể điện phân có dung tích 1000ml với thiết bị dẫn dòng của Liên Xô.
- Thiết bị ổn nhiệt của Liên Xô.
- khay nung: Làm bằng thép không gỉ.
- Thiết bị khuấy: Của Trung Quốc có thiết bị điều khiển tốc độ khuấy.
- Thiết bị lọc: Thiết bị lọc hút chân không có khả năng đạt độ chân không 2.10^{-4} của Cộng hoà liên bang Đức, thiết bị lọc ly tâm của Tiệp Khắc.
- Cốc thuỷ tinh có dung tích 1000ml, 3000ml, thùng nhựa 20l.
- Tủ sấy, bếp điện.

2.2.3. Công tác phân tích.

Để phục vụ công tác nghiên cứu, chúng tôi đã phân tích kiểm tra các kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Khối lượng phân tích khoảng 60 chỉ tiêu được phân tích và kiểm tra tại Trung tâm phân tích của Viện KH&CN Mô-Luyện kim (VILAS 143) bằng các phương pháp như sau:

- Phương pháp chuẩn độ oxy hoá khử.
- Phương pháp chuẩn độ EDTA.
- Phương pháp chuẩn độ bằng axit oxalic tiêu chuẩn.

Ngoài ra đề tài còn tiến hành phân tích tại COMFA-Viện Khoa học Vật liệu-Viện Khoa học Việt Nam bằng phương pháp ICP.

Phân tích nguyên liệu, sản phẩm nghiên cứu: Mn, As, Al, Fe, Si.

CHƯƠNG 3: NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

3.1. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH THIÊU OXY HOÁ.

Các mẫu quặng mangan đưa vào lò nung ở nhiệt độ 180°C trong vòng 120', sau đó mới tiến hành trộn liệu. Trong quá trình trộn liệu, lượng hydroxyt kali KOH được đưa vào dần dần cho tới khi khối lượng đạt yêu cầu theo tính toán trước. Qua tiến hành thực nghiệm đã cho thấy: Quá trình thiêu oxy hoá xảy ra rất chậm và hầu hết quá trình chỉ xảy ra trên bề mặt của hạt quặng, phần bên trong của chúng hầu như không bị oxy hoá.

3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất quá trình thiêu.

Thí nghiệm 1:

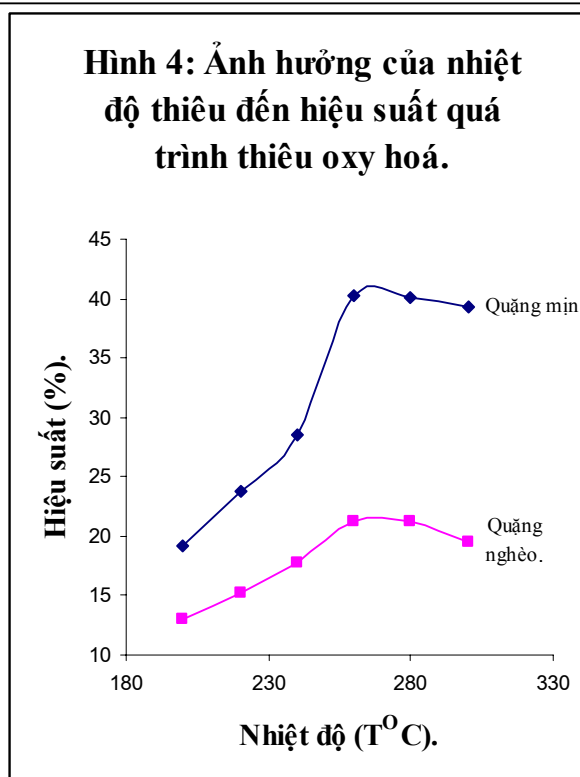
Các mẫu có khối lượng quặng mangan mịn và hydroxyt kali KOH như nhau được trộn đều với nhau và được tiến hành nghiên cứu ở điều kiện:

- Tỷ lệ $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}} = 1/1,2$ (Tỷ lệ Mn/K trong phối liệu).
- Khối lượng mẫu nghiên cứu: 100g quặng.
- Độ hạt của phối liệu: $\leq 0,074\text{mm}$.
- Thời gian thiêu: 24h.
- Tốc độ đảo liệu: 60 vòng/phút.
- Nhiệt độ thiêu được thay đổi từ $200^\circ\text{C} \div 300^\circ\text{C}$.

Kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 4 và hình 4.

Bảng 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng mịn.

Khối lượng mẫu (g)		Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	Khối lượng Mn (g)		Hiệu suất (%)
Quặng Mn	KOH		Trong dd	Trong bã	
100	61,58	200	6,288	26,462	19,21
100	61,58	220	7,761	24,989	23,74
100	61,58	240	9,333	23,417	28,56
100	61,58	260	13,165	19,585	40,24
100	61,58	280	13,132	19,618	40,18
100	61,58	300	12,870	19,88	39,32



Quá trình nghiên cứu đối với quặng nghèo được tiến hành tương tự như quá trình đối với quặng mịn. Các kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng nghèo.

Khối lượng mẫu (g)		Nhiệt độ (T ⁰ C)	Khối lượng Mn (g)		Hiệu suất (%)
Quặng Mn	KOH		Trong dd	Trong bã	
100	24,97	200	1,73	11,55	13,06
100	24,97	220	2,02	11,26	15,24
100	24,97	240	2,37	10,91	17,81
100	24,97	260	2,83	10,45	21,32
100	24,97	280	2,81	10,47	21,18
100	24,97	300	2,60	10,68	19,56

Quá trình thiêu quặng cho thấy nếu thiêu quặng ở nhiệt độ quá cao khiến cho liệu có hiện tượng vón kết nên hiệu suất thu hồi sản phẩm trung gian có ích giảm xuống. Nếu thiêu ở nhiệt độ thấp cũng cho hiệu suất thu hồi thấp. Trong quá trình thiêu đã thực hiện bơm không khí vào lò thiêu để đảm bảo hiệu suất

thiêu oxy hoá của quá trình thiêu quặng. Qua các thí nghiệm cho thấy thiêu ở $260^\circ\text{C} \div 280^\circ\text{C}$ cho hiệu suất thu hồi tốt nhất.

3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất quá trình thiêu.

Thí nghiệm 2:

Các mẫu có khối lượng quặng mangan mịn và hydroxyt kali KOH như nhau được trộn đều với nhau và được tiến hành nghiên cứu ở điều kiện:

- Tỷ lệ $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}} = 1/1,2$ (Tỷ lệ Mn/K trong phối liệu).
- Khối lượng mẫu nghiên cứu: 100g quặng.
- Độ hạt của phối liệu: $\leq 0,074\text{mm}$.
- Tốc độ đảo liệu: 60 vòng/phút.
- Nhiệt độ thiêu: 270°C .
- Thời gian thiêu được thay đổi: $8\text{h} \div 24\text{h}$.

Kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 6 và hình 5.

Bảng 6: Ảnh hưởng của thời gian thiêu tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng mịn.

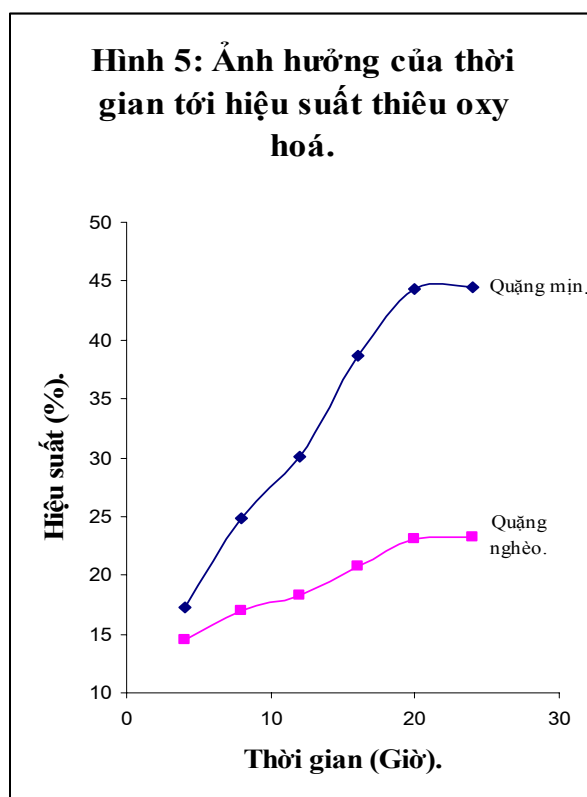
Khối lượng mẫu (g)		Thời gian (h)	Khối lượng Mn (g)		Hiệu suất (%)
Quặng Mn	KOH		Trong dd	Trong bã	
100	61,58	4	5,633	27,117	17,23
100	61,58	8	8,122	24,628	24,86
100	61,58	12	9,857	22,892	30,12
100	61,58	16	12,608	20,141	38,59
100	61,58	20	14,508	18,241	44,37
100	61,58	24	14,541	18,209	44,47

Quá trình thí nghiệm đã chỉ ra: Nếu thời gian thiêu ngắn sẽ cho hiệu suất thu hồi thấp. Khi kéo dài thời gian thiêu thì hiệu suất thu hồi sản phẩm trung gian tăng lên. Tuy vậy khi kéo quá dài thời gian thiêu thì hiệu suất thu hồi cũng không tăng lên nhiều. Quá trình thí nghiệm cho thấy thời gian thiêu thích hợp nhất là 24 giờ (Kể cả thời gian phối liệu), lúc này hiệu suất của quá trình thiêu quặng mịn là 44,3% và 23,1% đối với quặng nghèo.

Quá trình nghiên cứu đối với quặng nghèo được tiến hành tương tự như quá trình đối với quặng mịn. Các kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 7.

Bảng 7: Ảnh hưởng của thời gian thiêu tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng nghèo.

Khối lượng mẫu (g)		Thời gian (h)	Khối lượng Mn (g)		Hiệu suất (%)
Quặng Mn	KOH		Trong dd	Trong bã	
100	24,97	4	1,92	11,36	14,46
100	24,97	8	2,25	11,03	16,91
100	24,97	12	2,43	10,85	18,27
100	24,97	16	2,75	10,53	20,73
100	24,97	20	3,07	10,21	23,09
100	24,97	24	3,08	10,20	23,17



3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ Mn/K đến hiệu suất quá trình thiêu.

Thí nghiệm 3:

Các mẫu có khối lượng quặng mangan mịn và hydroxyt kali KOH được trộn đều với nhau và được tiến hành nghiên cứu ở điều kiện:

- Khối lượng mẫu nghiên cứu: 100g quặng mangan.
- Độ hạt của phối liệu: $\leq 0,074\text{mm}$.
- Tốc độ đảo liệu: 60 vòng/phút.
- Nhiệt độ thiêu: 270°C .
- Thời gian thiêu: 24h.
- Tỷ lệ $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}}$ trong phối liệu được thay đổi từ $1/1,1 \div 1/1,6$.

Kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 8 và hình 6.

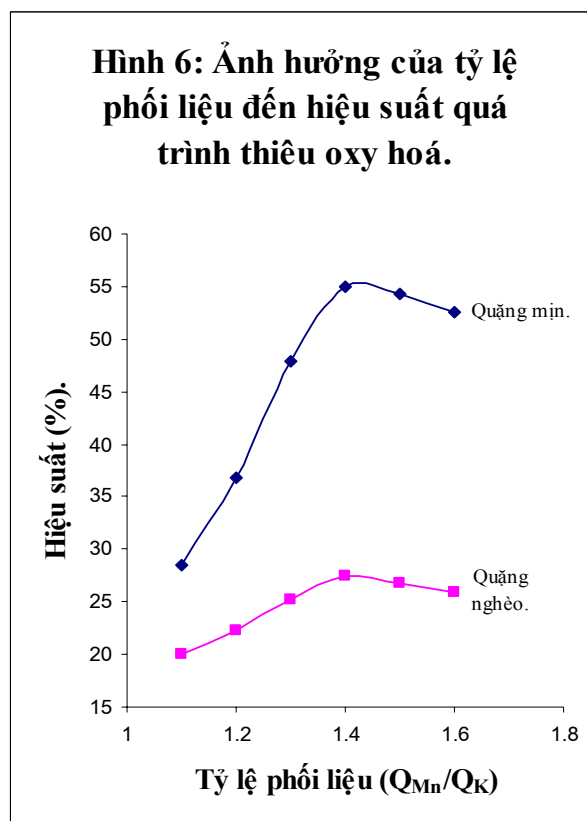
Bảng 8: Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng mìn.

Khối lượng mẫu (g)		Tỷ lệ $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}}$	Khối lượng Mn (g)		Hiệu suất (%)
Quặng Mn	KOH		Trong dd	Trong bã	
100	56,55	1/1,1	9,334	23,416	28,53
100	61,58	1/1,2	12,019	20,730	36,74
100	66,84	1/1,3	15,655	17,096	47,83
100	71,98	1/1,4	17,98	14,77	54,92
100	77,12	1/1,5	17,717	15,032	54,37
100	82,26	1/1,6	17,095	15,654	52,49

Quá trình nghiên cứu đối với quặng nghèo được tiến hành tương tự như quá trình đối với quặng mìn. Các kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 9.

Bảng 9: Ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu tới hiệu suất thiêu oxy hoá quặng nghèo.

Khối lượng mẫu (g)		Tỷ lệ $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}}$	Khối lượng Mn (g)		Hiệu suất (%)
Quặng Mn	KOH		Trong dd	Trong bã	
100	22,89	1/1,1	2,65	10,63	19,96
100	24,97	1/1,2	2,97	10,31	22,35
100	27,05	1/1,3	3,34	9,94	25,17
100	29,13	1/1,4	3,64	9,64	27,41
100	31,21	1/1,5	3,56	9,72	26,84
100	33,29	1/1,6	3,44	9,84	25,92



Quá trình thí nghiệm cho thấy khi tỷ lệ giữa $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}}$ lớn cho hiệu suất thu hồi thấp. Khi giảm tỷ lệ này thì hiệu suất thu hồi sản phẩm trung gian tăng. Tuy nhiên khi giảm tỷ lệ $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}}$ quá nhỏ thì hiệu suất thu hồi không tăng mà có chiều hướng giảm. Điều này có thể giải thích là do phối liệu khi thiêu kết vón nên hiệu suất thu hồi sản phẩm có ích là kali manganat K_2MnO_4 giảm.

Từ các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như nhiệt độ thiêu, thời gian thiêu, tỷ lệ phối liệu đến hiệu suất quá trình thiêu oxy hoá quặng nghèo chúng tôi thấy việc xử lý quặng nghèo là không có hiệu quả vì đạt hiệu suất phân huỷ thấp nên việc tiến hành nghiên cứu tiếp các quá trình tiếp theo là không cần thiết. Vì vậy chúng tôi không tiếp tục triển khai nghiên cứu các thông số công nghệ sản xuất kali pemanganat từ quặng nghèo.

Qua các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố như nhiệt độ, thời gian, tỷ lệ phối liệu đến hiệu suất quá trình thiêu oxy hoá quặng mịn chúng tôi đã đưa ra kết luận về khả năng phân huỷ quặng mangan có hàm lượng 32,75%Mn bằng phương pháp thiêu oxy hoá cho hiệu suất thiêu đạt 54,9%:

- **Độ mịn quặng:** $\leq 0,074\text{mm}$.
- **Thời gian thiêu oxy hoá:** 24h (Kể cả thời gian phối liệu).
- **Nhiệt độ thiêu oxy hoá:** 270°C .
- **Tỷ lệ phối liệu $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}} = 1/1,4$.**
- **Tốc độ đảo liệu:** 60 vòng/phút.

3.2. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HOÀ TÁCH.

Sản phẩm thiêu được hoà tách ở điều kiện nhiệt độ phòng. Liệu sau khi thiêu được đánh tơi rồi mới đưa vào hoà tách, điều này giúp cho quá trình hoà tách đạt hiệu suất cao. Nước được sử dụng cho quá trình hoà tách là nước qua cột trao đổi ion.

3.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ L/R đến hiệu suất quá trình hoà tách.

Thí nghiệm 4:

Trong các thí nghiệm chúng tôi không khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất quá trình hoà tách mà sử dụng tốc độ khuấy là 60v/phút để hạn chế lượng khí đioxyt cacbon CO_2 có trong không khí hoà tan vào trong dung dịch hoà tách. Trong các thí nghiệm về quá trình hoà tách chúng tôi nhận thấy nếu sử dụng tỷ lệ L/R lớn thì sẽ gây bất lợi cho các quá trình sau, nhưng nếu sử dụng ở tỷ lệ nhỏ thì thời gian đạt cân bằng sẽ lâu hơn. Các thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 30' ở các điều kiện như sau:

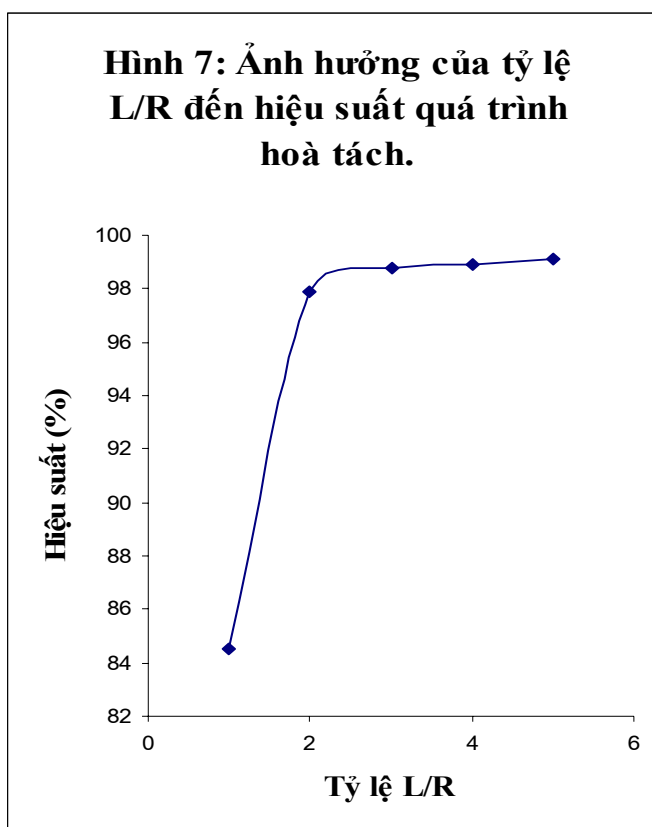
- Tốc độ khuấy: 60 vòng/phút.
- Nhiệt độ hoà tách: Nhiệt độ phòng.
- Số lần hoà tách: 5 lần.
- Tỷ lệ L/R thay đổi từ $1 \div 5$.

Kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 10 và hình 7.

Từ các kết quả thí nghiệm chúng tôi thấy trong quá trình hoà tách khi tỷ lệ L/R càng lớn thì hiệu suất của quá trình càng cao. Qua quá trình nghiên cứu tỷ lệ hợp lý nhất là $L/R = 2$, số lần hoà tách là 2 đến 3 lần, nhiệt độ hoà tách ở nhiệt độ phòng, tốc độ khuấy là 60 vòng/phút. Với qui trình này thì nước lọc lần 2 và 3 của các mẻ hoà tách trước được sử dụng lại cho các mẻ sau. Điều này rất phù hợp với quá trình sản xuất lớn sau này.

Bảng 10: Ảnh hưởng của tỷ lệ L/R đến hiệu suất quá trình hoà tách

Tỷ lệ L/R	Hiệu suất hoà tách (%)										Hiệu suất toàn bộ (%)
	Lần 1		Lần 2		Lần 3		Lần 4		Lần 5		
	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)	
1	7,399	37,03	4,49	24,97	2,497	13,89	0,919	5,11	0,63	3,5	84,5
2	13,255	73,72	1,938	10,78	0,973	5,41	0,813	4,52	0,616	3,43	97,86
3	14,876	82,74	1,482	8,24	0,854	4,75	0,475	2,64	0,072	0,4	98,77
4	15,998	88,98	1,341	7,46	0,264	1,47	0,093	0,52	0,09	0,51	98,94
5	16,419	91,32	0,955	5,31	0,25	1,39	0,102	0,57	0,09	0,51	99,1



3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hoà tách đến hiệu suất quá trình hoà tách.

Thí nghiệm 5:

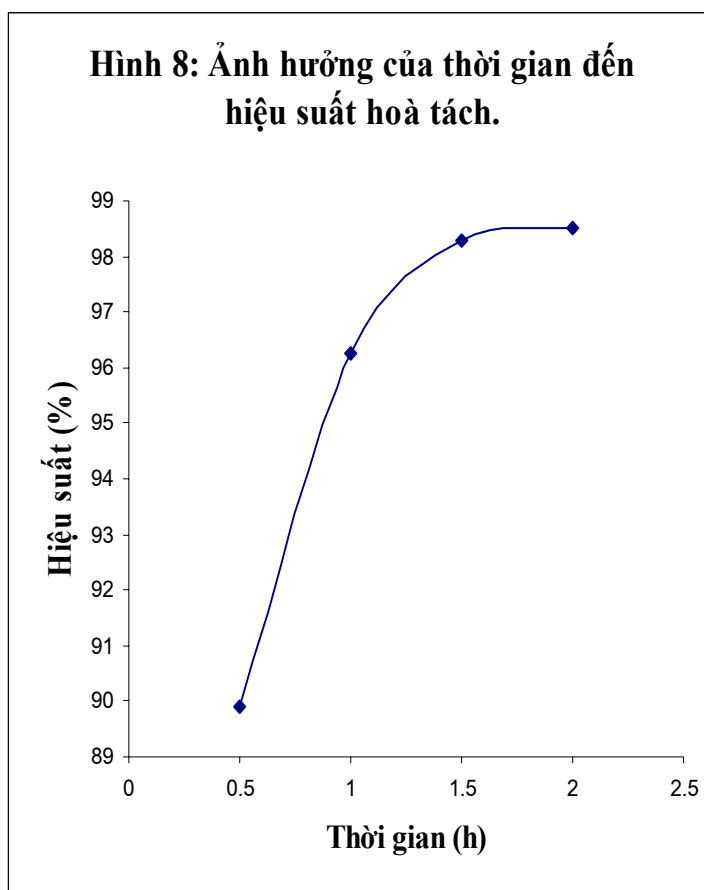
Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất của quá trình hoà tách. Các thí nghiệm khảo sát được tiến hành từ 30 phút ÷ 180 phút.

- Tốc độ khuấy: 60 vòng/phút.
- Tỷ lệ $L/R = 2$
- Thời gian tiến hành hoà tách thay đổi từ 30' ÷ 180'.

Kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 11 và hình 8.

Bảng 11: Ảnh hưởng của thời gian khuấy đến hiệu suất quá trình hoà tách

Thứ tự lần hoà tách	Hiệu suất hoà tách							
	Thời gian 30'		Thời gian 60'		Thời gian 90'		Thời gian 180'	
	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)	Lượng Mn tan trong dd (g)	Hiệu suất (%)
Lần 1	13,254	73,72	15,55	86,49	17,118	95,21	17,407	96,82
Lần 2	1,938	10,78	1,71	9,61	0,555	3,09	0,409	2,28
Tổng	84,5		96,1		98,3		99,1	



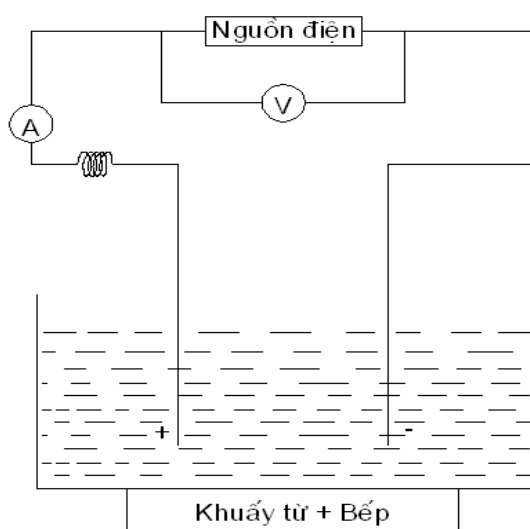
Các kết quả thí nghiệm cho thấy với thời gian hoà tách khoảng 90' cho hiệu suất thu hồi sản phẩm là phù hợp.

Từ các kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hoà tách đã cho thấy được khả năng hoà tách sản phẩm của quá trình thiêu oxy hoá bằng nước đạt hiệu suất đạt 98,3% cần phải tiến hành ở các điều kiện sau:

- **Tốc độ khuấy:** 60 vòng/phút.
- **Nhiệt độ hoà tách:** $T^\circ\text{C}$ phòng.
- **Tỷ lệ L/R = 2.**
- **Số lần hoà tách:** 2 lần.
- **Thời gian:** 90'.

3.3.NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT KMnO_4 TỪ SẢN PHẨM HOÀ TÁCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ.

Quá trình điện phân được tiến hành trong bể nhỏ có dung tích 1.000ml. Trong bể được nhúng điện cực anốt bằng niken và điện cực catốt bằng sắt. Diện tích của catốt bằng 1/10 anốt. Các điện cực được đặt trên các tấm cách điện bằng sứ. Dung dịch điện phân là dung dịch hoà tách, được ổn nhiệt bằng thiết bị ổn nhiệt đảm bảo nhiệt độ điện phân khoảng 60°C . Nguồn điện một chiều cung cấp cho bể là máy chỉnh lưu có các thông số kỹ thuật: $U = 0 \div 20\text{V}$, $I = 20\text{A}$. Qua tài liệu tham khảo, đã chọn điện áp bắt đầu điện phân: 2,9V với khoảng cách giữa các điện cực là 25mm trên bể. Quá trình kết thúc khi điện áp tăng đến 3,1V.



Hình 9: Sơ đồ nguyên lý thiết bị điện phân.

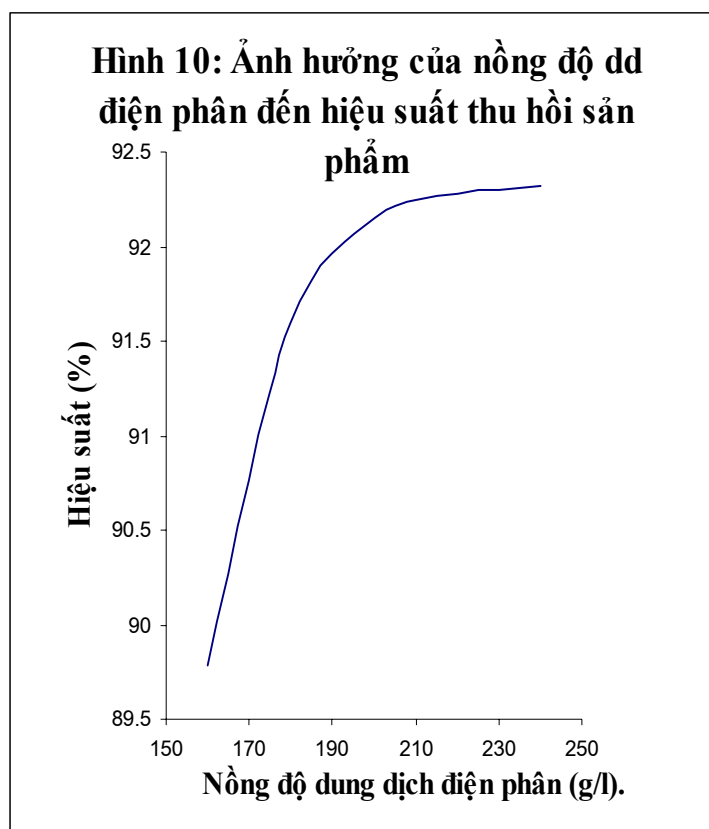
3.3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến hiệu suất quá trình điện phân.

Thí nghiệm 6:

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch hoà tách đưa vào làm dung dịch điện phân. Qua các tài liệu tham khảo chúng tôi chọn hàm lượng kiềm tự do trong dung dịch điện phân là 150g/lít. Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ K_2MnO_4 : 160g/l ÷ 240g/l đến hiệu suất thu hồi sản phẩm. Quá trình điện phân được tiến hành ở mật độ dòng là 5mA/cm². Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 12 và hình 10.

Bảng 12: Ảnh hưởng của nồng độ đến hiệu suất thu hồi sản phẩm.

TT	Nồng độ K_2MnO_4 (g/l)	Diện tích anốt (cm ²)	Khối lượng KMnO_4 lý thuyết (g)	Khối lượng KMnO_4 thu được (g)	Hiệu suất quá trình (%)
1	160	157	128,32	115,2	89,78
2	180	157	144,36	132,22	91,59
3	200	157	160,40	147,81	92,15
4	220	157	176,44	162,82	92,28
5	240	157	192,48	177,91	92,43



Từ các kết quả thí nghiệm cho thấy khi nồng độ dung dịch điện phân càng lớn thì hiệu suất thu hồi sản phẩm không tăng lên nhiều. Qua nghiên cứu thấy rằng khi nồng độ dung dịch điện phân khoảng 180g/l cho hiệu suất thu hồi sản phẩm đạt 91,59% và phù hợp với quá trình hoà tách.

3.3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng đến hiệu suất quá trình điện phân.

Thí nghiệm 7:

Đã nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng đến hiệu suất thu hồi sản phẩm. Quá trình được tiến hành ở các điều kiện như sau:

- Điện áp bắt đầu: 2,9V.
- Điện áp kết thúc: 3,1V.
- Khoảng cách hai điện cực: 25mm.
- Nồng độ dung dịch ban đầu: 180g/l.

Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở bảng 13 và hình 11.

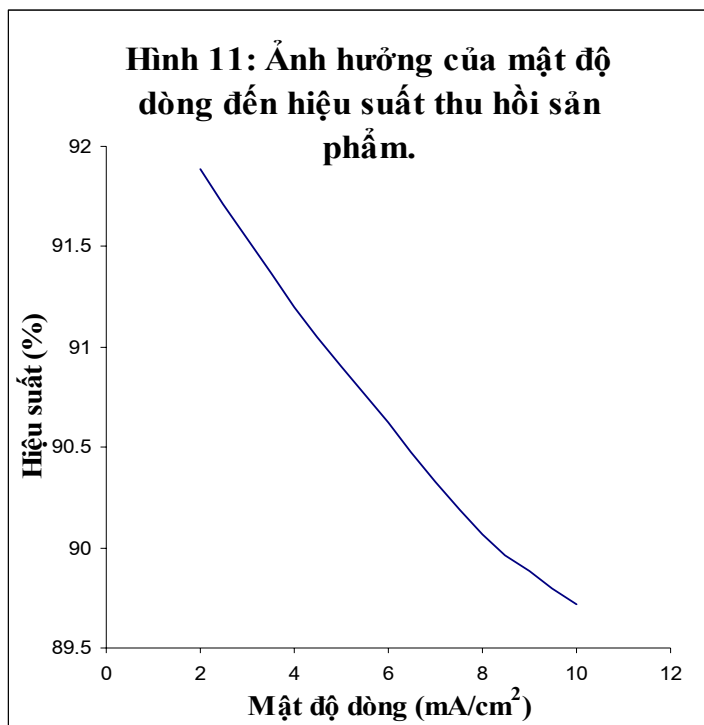
Bảng 13: Ảnh hưởng của mật độ dòng đến hiệu suất thu hồi sản phẩm

T T	Mật độ dòng anốt (mA/cm ²)	Diện tích anốt (cm ²)	Khối lượng KMnO_4 lý thuyết (g)	Khối lượng KMnO_4 thu được (g)	Hiệu suất quá trình (%)
1	2	157	144,365	132,65	91,89
2	4	157	144,365	131,60	91,16
3	6	157	144,365	130,97	90,72
4	8	157	144,365	130,03	90,07
5	10	157	144,365	129,52	89,72

Qua các kết quả thí nghiệm cho thấy khi tiến hành ở mật độ dòng càng cao thì hiệu suất thu hồi sản phẩm càng thấp dẫn đến tiêu hao điện năng cao. Mật độ dòng càng thấp thì cho hiệu suất thu hồi sản phẩm cao, tiêu hao ít điện năng. Quá trình điện phân được tiến hành không có màng ngăn. Để tăng hiệu suất dòng khi tiến hành điện phân cần tiến hành điện phân ở mật độ dòng điện thấp và có khuấy trộn dung dịch điện phân. Các kết quả cho thấy rằng điện phân ở mật độ dòng từ $40 \div 60 \text{ A/m}^2$ là hợp lý nhất vì ở mật độ dòng trong khoảng này cho hiệu suất dòng tốt nhất.

Từ các kết quả nghiên cứu quá trình sản xuất kali pemanganat KMnO_4 trong phòng thí nghiệm để đạt hiệu suất 91% cần tiến hành ở các điều kiện sau:

- **Nồng độ dung dịch điện phân:** 180g/l.
- **Mật độ dòng điện phân:** $40 \div 60 \text{ A/m}^2$.



3.3.3. Nghiên cứu quá trình kết tinh sản phẩm.

Dựa vào độ tan của kali pemanganat khác nhau ở các nhiệt độ khác nhau, chúng ta có thể tinh chế sản phẩm này. Qua tài liệu tham khảo cho thấy độ tan của kali pemanganat KMnO_4 ở 65°C lớn hơn tới gần 2,5 lần khi nó ở 30°C . Đã tiến hành kết tinh lại sản phẩm kỹ thuật để có sản phẩm cuối cùng đạt chất lượng theo yêu cầu đề ra. Qua tiến hành thực nghiệm đã cho thấy hiệu suất của quá trình thực hiện kết tinh một lần chỉ đạt hiệu suất 86%. Tuy nhiên khi tiến hành nối tiếp các mẻ kết tinh với nước cái của mẻ trước được sử dụng cho mẻ sau thì thấy rằng tổng hiệu suất thu hồi sản phẩm đạt là 90%. Các kết quả nghiên cứu và được đưa ra ở bảng 14 và 15.

Qua kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình thu hồi sản phẩm chỉ cần kết tinh lại sản phẩm của quá trình điện phân 2 lần là cho ta sản phẩm đạt yêu cầu. Từ các kết quả này cho chúng ta thấy nếu đưa kết quả nghiên cứu vào ứng dụng

sản xuất để sản xuất sản phẩm kali permanganat KMnO_4 có chất lượng từ 98,0% đến 99,0% chỉ cần sử dụng nước cất là đạt yêu cầu chất lượng sản phẩm.

Bảng 14: Ảnh hưởng của số lần kết tinh đến khả năng tách tạp chất

T T	Kết tinh	Hàm lượng các nguyên tố (%)				
		KMnO_4	SO_4^{2-}	Cl^-	As	Pb
1	Sản phẩm kết tinh từ dung dịch điện phân	81,6	-	-	-	-
2	Sản phẩm kết tinh lại lần 2	99,29	0,017	0,018	0,00019	0,00027
3	Sản phẩm kết tinh lại lần 3	99,35	0,017	0,018	0,0001	0,00001

Bảng 15: Bảng so sánh chất lượng.

Thành phần hoá học của KMnO_4 nhập từ Trung Quốc	Thành phần hoá học của KMnO_4 sản phẩm của đề tài
$\text{KMnO}_4 \geq 99,1\%$	99,29
$\text{Cl}^- \leq 0,02\%$	0,018
$\text{SO}_4^{2-} \leq 0,05\%$	0,017
$\text{As} \leq 0,0002\%$	As = 0,00019
$\text{Pb} \leq 0,2\%$	Pb = 0,00027

3.4. NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT Ở QUI MÔ MỞ RỘNG TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM.

Đã tiến hành thí nghiệm mở rộng để thu hồi sản phẩm kali pemanganat KMnO_4 từ loại quặng mịn với khối lượng 1000g/mẻ:

- Thời gian thiêu oxy hoá: 24 giờ.
- Nhiệt độ thiêu oxy hoá: 270°C
- Tốc độ đảo liệu, tốc độ khuấy dung dịch: 60 vòng/phút.
- Nhiệt độ hoà tách: Nhiệt độ phòng.
- Số lần hoà tách: 2 lần.
- Điện áp: Bắt đầu: 2,9V Kết thúc: 3,1V.
- Mật độ dòng: $40 \div 60 \text{ A/m}^2$.
- Nồng độ dung dịch ban đầu: 180g/l K_2MnO_4 .
- Kết tinh sản phẩm: 2 lần.

Kết quả thu được ghi ở bảng 16.

Bảng 16: Thông số ở qui mô mở rộng trong phòng thí nghiệm.

T T	Khối lượng mẫu (g)		Khối lượng sản phẩm (g)	Khối lượng theo tính toán (g)	Hiệu suất (%)
	Quặng Mn	KOH			
1	1000	718	413,48	940,8	43,95
2	1000	718	415,93	940,8	44,21
3	1000	718	416,12	940,8	44,23

Chất lượng KMnO_4 : Đạt theo tiêu chuẩn của Trung Quốc.

Hiệu suất thu hồi trung bình: Đạt 44,13%.

Từ các kết quả thu được từ quá trình nghiên cứu, chúng tôi đưa ra qui trình công nghệ chế biến quặng mangan mịn thu hồi kali pemanganat KMnO_4 như hình 12 (Trang 38).

3.5. XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG.

Qui trình công nghệ sản xuất kali pemanganat KMnO_4 từ quặng mịn là một lưu trình hoá học, trong quá trình thực hiện có các chất thải ở nhiều dạng khác nhau như: nước, khí và rắn. Chính vì vậy mà chúng phải được xử lý trước khi thải ra môi trường.

3.5.1. Xử lý chất thải khí và bụi.

Trong quá trình sản xuất chúng ta sử dụng quặng mangan có kích cỡ hạt nhỏ 0,074mm. Để có cỡ hạt này thì phải nghiền nên quá trình có bụi. Để khắc phục bụi ta dùng thiết bị thu bụi để thu hồi nguyên liệu ban đầu. Đối với khí thải được sục vào nước có môi trường kiềm trước khi thải ra môi trường.

3.5.2. Xử lý chất thải nước.

Trong quá trình chất thải ở dạng nước hầu như không có vì tất cả các dung dịch sau khi điện phân đều được thu hồi để lấy lại KOH quay lại chu trình thiêu quặng ban đầu. Đến khi trong dung dịch quay lại chứa nhiều kali cacbonat K_2CO_3 và một số tạp chất khác như aluminat... thì được xử lý bằng axit nitric HNO_3 để thu hồi sản phẩm kali nitrat KNO_3 kỹ thuật.

3.5.3. Xử lý chất thải rắn.

Sau khi đã thu hồi các sản phẩm có ích thì vẫn còn một lượng kiềm dư còn lại trong bã. Vì vậy phải xử lý chúng trước khi thải. Để xử lý, bã được đưa vào thùng khuấy với dung dịch HNO_3 loãng để đưa pH của dung dịch thu hồi về bằng 7. Dung dịch thu được sau khi trung hoà bằng axit được dùng để thu hồi sản phẩm KNO_3 kỹ thuật. Phần bã còn lại có thể đưa vào làm nguyên liệu đầu cho quá trình sản xuất mangan sunfat MnSO_4 .

3.6. ĐỊNH HƯỚNG ÁP DỤNG KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU.

3.6.1. Dự kiến giá thành sơ bộ.

Qua các thông số kỹ thuật thu được từ quá trình thí nghiệm, đã dự kiến giá thành sơ bộ sản phẩm theo một số chỉ tiêu sau:

- Hiệu suất thiêu: 54,9%
- Hiệu suất hoà tách: 98,3%
- Hiệu suất quá trình điện phân: 90,7%
- Hiệu suất thu hồi sản phẩm kết tinh: 90%
 - Tổng hiệu suất thực thu toàn bộ quá trình: 44%.

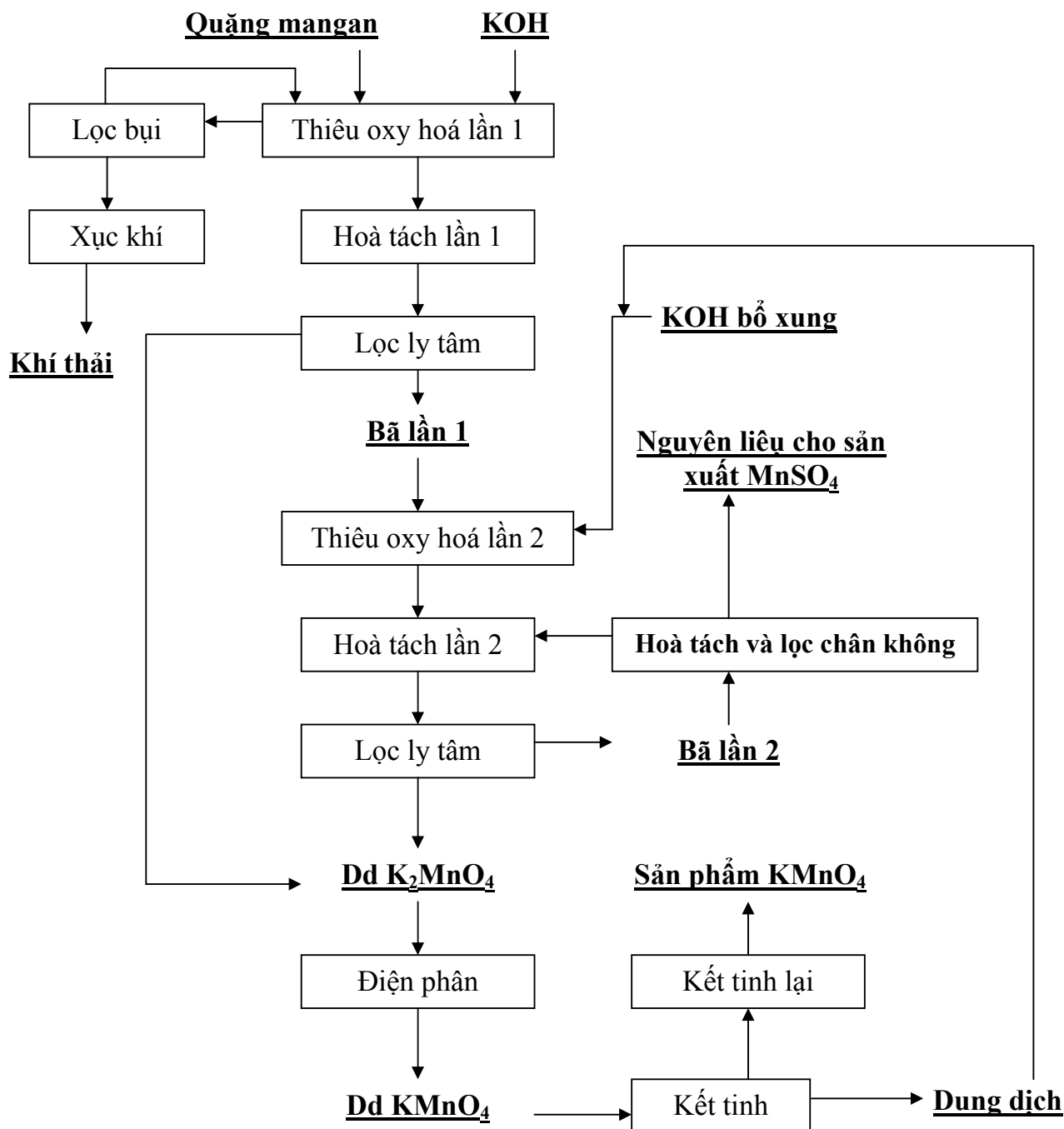
Bảng 17: Dự tính khối lượng các nguyên vật liệu cho 1.000Kg sản phẩm.

TT	Nguyên vật liệu	Đơn vị tính	Số lượng	Đơn giá (1.000đ)	Thành tiền (1.000đ)	Ghi chú
1	Quặng Mn	Kg	3500	1	3.500	
2	KOH	Kg	1000	18	18.000	Tái sử dụng
3	Điện	Kwh	1200	1,1	1320	
4	Nước	m ³	50	7,0	350	
5	Than	Kg	2000	1,5	3000	
Tổng cộng:					26.170	

Chi phí nguyên vật liệu, hoá chất, năng lượng để sản xuất được 1000Kg sản phẩm: 26.170.000 đồng chưa kể các chi phí khác. Qua tính toán sơ bộ về giá thành sản phẩm và so với giá thị trường trong nước, cho thấy quá trình sản xuất kali pemanganat KMnO_4 từ quặng mịn bằng phương pháp đã được tiến hành nghiên cứu là một phương pháp có khả năng mang lại hiệu quả.

3.6.2. Dự kiến các địa chỉ áp dụng kết quả nghiên cứu.

Chúng ta có thể áp dụng công nghệ đã được nghiên cứu tại Viện KH&CN Mỏ-Luyện kim và có thể phối hợp với Công ty cổ phần hoá chất Đức Giang, Công ty trách nhiệm hữu hạn Tân Thuận Phong-Hải Phòng để sản xuất sản phẩm này.



KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.

KẾT LUẬN.

Từ những kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm ở qui mô nhỏ và thử nghiệm trên thiết bị có qui mô lớn hơn trong phòng thí nghiệm để sản xuất kali pemanganat KMnO_4 bằng phương pháp thiêu oxy hoá và oxy hoá điện hoá thu hồi kali pemanganat KMnO_4 đã rút ra được các thông số công nghệ sau:

Thiết bị:

Đã chọn được các thiết bị phù hợp, ổn định với công nghệ đã chọn.

Giải pháp công nghệ:

Đã xác định được các thông số tối ưu cho quá trình sản xuất kali pemanganat KMnO_4 từ quặng mịn:

1. Đã tiến hành nghiên cứu quá trình thiêu oxy hoá quặng mangan với tác nhân là KOH. Đã xác định được rằng để đạt được hiệu suất thu hồi của sản phẩm 54,9% cần tiến hành thiêu ở các điều kiện sau:

- Độ hạt của quặng $\geq 95\%$ cỡ hạt nhỏ hơn 0,074mm.
- Nhiệt độ thiêu oxy hoá: 270°C .
- Thời gian thiêu oxy hoá: 24 giờ.
- Tỷ lệ phối liệu: $Q_{\text{Mn}}/Q_{\text{K}} = 1/1,4$.
- Tốc độ đảo liệu: 60 vòng/phút.

2. Đã tiến hành nghiên cứu quá trình hoà tách kali manganat K_2MnO_4 từ sản phẩm thiêu bằng nước, qua đó đã xác định được các điều kiện tối ưu để hiệu suất của quá trình đạt 98,3% như sau:

- Tỷ lệ lỏng rắn khi hoà tách: $L/R = 2$.
- Thời gian hoà tách: 90 phút.
- Số lần hoà tách: 2 lần.
- Tốc độ khuấy khi hoà tách: 60 vòng/phút.
- Nhiệt độ hoà tách: Nhiệt độ phòng.

3. Đã tiến hành nghiên cứu quá trình sản xuất kali pemanganat KMnO_4 từ dung dịch hoà tách thu được bằng phương pháp điện phân. Từ đó đã xác định được để hiệu suất của quá trình đạt 91% cần tiến hành ở các điều kiện sau:

- Điện áp: Bắt đầu: 2,9V.

Kết thúc: 3,1V.

- Mật độ dòng: $40 \div 60 \text{ A/m}^2$.
 - Nồng độ dung dịch ban đầu: 180g/l.
 - Chế độ kết tinh sản phẩm: Kết tinh lại sản phẩm 2 lần thì đạt yêu cầu.
4. Đã sản xuất được sản phẩm KMnO_4 đạt chất lượng theo yêu cầu.
 5. Đã đề xuất qui trình công nghệ dự kiến xử lý các chất thải để không gây ảnh hưởng tới môi trường đồng thời thu hồi các sản phẩm có ích khác nhằm làm giảm giá thành sản phẩm.
 6. Đã sơ bộ đưa ra giá thành nguyên vật liệu, sản phẩm để có định hướng cho việc sản xuất ở qui mô lớn.
 7. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm ở qui mô nhỏ, chúng tôi đưa ra đề nghị lưu trình công nghệ sản xuất kali pemanganat KMnO_4 từ quặng mìn như sơ đồ hình 12 (Trang 38).
 8. Đã kết luận việc xử lý quặng nghèo để thu sản phẩm KMnO_4 là không có hiệu quả.

KIẾN NGHỊ

Qua nghiên cứu, để đưa ra sản xuất ở qui mô lớn cần phải nghiên cứu thêm ở qui mô sản xuất bán công nghiệp cỡ $1 \div 2$ tấn/tháng để hoàn thiện được các thông số kỹ thuật tối ưu để có cơ sở lập luận chứng kinh tế kỹ thuật cho sản xuất lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nông Huy Bảo, Lục Văn Công. Ngành chế biến mangan tại Cao Bằng. Hội thảo khoa học kỹ thuật Mỏ toàn quốc 2004.
2. Lê Văn Cát. Cơ sở hoá học và kỹ thuật xử lý nước. NXB Thanh niên 1999.
3. Giáo trình khoáng vật học. A.G.Bê Chêch Chin.
Người dịch: Nguyễn Văn Chiền.
Nhà xuất bản giáo dục – Hà Nội. 1961.
4. Nguyễn Tinh Dung. Hoá học phân tích P2: Các phản ứng ion trong dung dịch nước. NXB Giáo dục. 1992.
5. Kim ngạch nhập khẩu hàng hoá năm 2001 đến 2005. Cục công nghệ thông tin và thống kê Hải quan. 2006.
6. Hoá chất tinh khiết. IU.V. Kariakin, I.I. Angelov.
Người dịch : Lê Chí Kiên (In lần thứ 3 có sửa chữa và bổ xung).
Nhà xuất bản KH và KT Hà Nội – 1990.
7. Hoàng Nhâm. Hoá học vô cơ, T3 . N XB giáo dục 1985.
8. Phùng Viết Ngự. Điện phân tinh luyện (Bài giảng).
9. Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Thị Phương Thoa. Tuyển tập các báo cáo toàn văn Hội nghị toàn quốc các đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực Hoá Lý. 12/2005. Tr 111-119.
10. Hoá học vô cơ T2. PGS Nguyễn Đức Vận. NXB khoa học và kỹ thuật 1998.
11. М.Е.Позин.
Технология минеральных солей 1970 Стр 751-795.
12. О.С.Садунишвили , И.Г.Сзалия.
Способ извлечения марганца // Открытия изобретения 1981.
13. И.П.Чачанидзе, М.И.Сванизе.
Обогащение бедных марганцевых руд и шламов // Физико-химия и металлургия М Наука 1983 90-112.
14. М.И.Гасик.
Марганец. 1992 . 230-270.
15. Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева.
Химические свойства неорганических веществ. МОСКВА « Химия ». 1996.