BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT

ĐỖ THỊ NHƯ QUỲNH

XÂY DỰNG CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ NHẰM NÂNG CAO HIỆU QUẢ TUYỂN NỔI QUẶNG OXIT KẼM VÙNG BẮC KẠN

LUẬN ÁN TIẾN SĨ
NGÀNH: KỸ THUẬT TUYỂN KHOÁNG

Hà Nội - 2026

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT

ĐỖ THỊ NHƯ QUỲNH

XÂY DỰNG CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ NHẰM NÂNG CAO HIỆU QUẢ TUYỂN NỔI QUẶNG OXIT KẼM VÙNG BẮC KẠN

Ngành: Kỹ thuật tuyển khoáng
Mã số: 9520607

LUẬN ÁN TIẾN SĨ
NGÀNH: KỸ THUẬT TUYỂN KHOÁNG

Người hướng dẫn khoa học:
PGS.TS PHẠM VĂN LUẬN

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác

Tác giả luận án

Đỗ Thị Như Quỳnh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN i
MỤC LỤC.....ii
DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT v
DANH MỤC BẢNG BIỂU vi
DANH MỤC HÌNH VẼ..... viii
MỞ ĐẦU.....1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ VÀ CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH TUYỂN NỔI QUẶNG OXIT KẼM.....7
1.1 Tổng quan về công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm 7
1.1.1 Công nghệ tuyển quặng oxit kẽm trên thế giới 7
1.1.2 Các nghiên cứu tuyển quặng oxit kẽm ở Việt Nam 9
1.2 Cơ sở khoa học của quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng axit béo 10
1.2.1 Đặc tính khoáng vật học và cấu trúc tinh thể 11
1.2.2 Tính chất điện động và hóa lý bề mặt (ZPC/IEP) 12
1.2.3 Nhiệt động học và cơ chế hấp phụ của thuốc tập hợp axit béo (Oleat)...13
1.2.4 Nhược điểm của axit béo đối với Hemimorphit và vai trò của sunfua hóa15
1.2.5 Ảnh hưởng của nước tuần hoàn và ion hòa tan.....16
1.2.6 Các giải pháp công nghệ nâng cao hiệu quả tuyển nổi bằng axit béo.....17
1.3 Ảnh hưởng của các ion hoà tan đến tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng axit béo ...21
1.3.1 Cơ chế cạnh tranh hấp phụ của ion vô cơ và thuốc tập hợp.....22
1.3.2 Tính "hai mặt" của các ion hòa tan.....25
1.3.3 Cơ sở hóa lý của các thuốc điều chỉnh 26
1.3.4 Nguyên tắc thiết kế quy trình: Chuỗi điều khiển tuyến tính 3 tầng 29
1.4 Quy hoạch thực nghiệm Box-Behnken 30
1.5 Nhận xét 32
CHƯƠNG 2. NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN VẬT CHẤT MẪU.....35
2.1 Nghiên cứu thành phần vật chất mẫu công nghệ 35
2.1.1 Đặc điểm quặng oxit kẽm vùng Chợ Đồn - Chợ Điền, Bắc Kạn 35
2.1.2 Mẫu nghiên cứu và sơ đồ gia công mẫu quặng.....36

2.1.3 Nghiên cứu thành phần vật chất hai mẫu quặng nguyên khai oxit kẽm Chợ Đồn dùng trong nghiên cứu 37
2.1.4 Nhận xét thành phần vật chất hai mẫu công nghệ quặng oxit kẽm Chợ Đồn 45
2.2 Mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của ion đến quá trình tuyển 49
2.2.1 Mẫu nghiên cứu 49
2.2.2 Tính chất của mẫu nghiên cứu 50
CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU TỐI ƯU HÓA HỆ THUỐC ĐIỀU CHỈNH ĐỐI VỚI MẪU QUẶNG OXIT KẼM GIÀU VÙNG BẮC KẠN BẰNG MÔ HÌNH BỀ MẶT ĐÁP ỨNG 51
3.1 Mục tiêu nghiên cứu 51
3.2 Phương pháp nghiên cứu 51
3.2.1 Hóa chất và thuốc tuyển sử dụng 51
3.2.2 Thiết bị thí nghiệm 52
3.2.3 Quy trình thí nghiệm phân tích ion 53
3.2.4 Thiết kế thí nghiệm 53
3.3 Thí nghiệm lựa chọn hệ thuốc điều chỉnh 55
3.3.1 Ảnh hưởng của thuốc điều chỉnh pH 56
3.3.2 Ảnh hưởng của giá trị pH 58
3.3.3 Ảnh hưởng của chi phí Na_2S 60
3.3.4 Ảnh hưởng của các thuốc điều chỉnh (Tan-X, Sep-X, SHMP, Na_2SiO_3 và tinh bột) 62
3.3.5 Nhận xét chung về cơ chế tác động của thuốc điều chỉnh và hệ ion hòa tan 73
3.3.6 Đánh giá kết quả ma trận tích hợp hệ thuốc tuyển và trạng thái ion 77
3.4 Quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken 79
3.4.1 Cơ sở chọn biến độc lập và thiết kế BBD cho hệ Na_2S – Sep-X – Tan-X 79
3.4.2 Ma trận quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken 81
3.4.3 Mã hoá biến và không gian thiết kế 82
3.4.4 Phân tích phương sai (ANOVA) và kiểm định mô hình thống kê 83

3.4.5 Đánh giá mô hình và phân tích bề mặt đáp ứng 3D 85
3.4.6 Đánh giá vùng vận hành thông qua mô hình hình học dạng Ellipsoid ...94
3.4.7 Nhận xét từ lớp mô hình hóa bằng phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM) sử dụng thiết kế BBD 98
CHƯƠNG 4. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TUYỂN QUẶNG OXIT KẼM HÀM LƯỢNG THẤP VÙNG MỎ CHỢ ĐỒN 99
4.1Mục tiêu nghiên cứu.....99
4.2 Phương pháp nghiên cứu.....99
4.3 Định hướng công nghệ tuyển cho hai mẫu KN và KĐ 100
4.3.1 Định hướng công nghệ đối với Mẫu KN.....101
4.3.2 Định hướng công nghệ đối với Mẫu KĐ.....102
4.4 Nghiên cứu xác lập điều kiện tuyển nổi.....103
4.4.1 Ảnh hưởng của độ mịn nghiền 103
4.4.2 Nghiên cứu xác định ảnh hưởng của slam 108
4.4.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha rắn.....112
4.4.4 Nghiên cứu ảnh hưởng của các thuốc điều chỉnh.....114
4.5 Thí nghiệm tuyển nổi bằng máy tuyển cơ giới và TankCell.....127
4.6 Thí nghiệm tuyển nổi vòng hở 130
4.7 Thí nghiệm tuyển nổi vòng kín 134
4.7.1 Kết quả thí nghiệm vòng kín với mẫu KN 134
4.7.2 Kết quả thí nghiệm vòng kín với mẫu KĐ 136
4.8 Nhận xét chung 138
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....142
DANH MỤC CÁC BÀI BÁO, CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ.....145
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....146
PHỤ LỤC 1: QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM BOX-BEHNKEN.....152
PHỤ LỤC 2: KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM MẪU KN VÀ KĐ.....155

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

STT	Chữ viết tắt	Giải thích	
		Tiếng Anh	Tiếng Việt
1	KN		Mẫu quặng oxit kẽm nghèo màu nâu
2	KĐ		Mẫu quặng oxit kẽm nghèo màu đen
3	C17		Mẫu quặng oxit kẽm giàu
4	ANOVA	Analysis of Variance	Phân tích phương sai
5	BBD	Box–Behnken Design	Quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken
6	CCD	Central Composite Design	Thiết kế phức hợp trung tâm
7	FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
8	ICP	Inductively Coupled Plasma	Phổ phát xạ plasma cảm ứng
9	IEP	Isoelectric Point	Điểm đẳng điện
10	RSM	Response Surface Methodology	Phương pháp bề mặt đáp ứng
11	SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Hiển vi điện tử quét kết hợp phổ tán xạ năng lượng tia X
12	XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
13	XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. So sánh các giải pháp công nghệ tuyển quặng oxit kẽm [1] 7
Bảng 1.2. So sánh các kết quả nghiên cứu tuyển quặng oxit tại Việt Nam 9
Bảng 1.3. Cơ chế hấp phụ thuốc tập hợp axit béo lên bề mặt khoáng vật [20] 15
Bảng 1.4. Cơ chế tác động của các ion cản trở 17
Bảng 1.5. Đánh giá tính năng và hiệu quả công nghệ của các hệ thuốc tập hợp 19
Bảng 1.6. Các giải pháp công nghệ nhằm tăng hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng axit béo 20
Bảng 2.1. Kết quả phân tích thành phần tỷ trọng.....38
Bảng 2.2. Thành phần độ hạt và phân bố kim loại trong mẫu KN và KĐ.....39
Bảng 2.3. Kết quả phân tích hóa đa nguyên tố hai mẫu quặng nguyên khai 41
Bảng 2.4. Kết quả phân tích ICP hai mẫu quặng nguyên khai oxit kẽm 42
Bảng 2.5. Kết quả phân tích nhiễu xạ rơnghen hai mẫu quặng oxit kẽm Chợ Đồn .43
Bảng 3.1. Các loại thuốc dùng trong nghiên cứu.....51
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thuốc điều chỉnh pH đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi.....56
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của giá trị pH đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi 58
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của chi phí Na_2S đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi.....60
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của Tan-X đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi...63
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của Sep-X đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi ...65
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của SHMP đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi ..67
Bảng 3.8. Các cơ chế có thể ảnh hưởng đến hiệu quả của SHMP.....69
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của Na_2SiO_3 đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi 70
Bảng 3.10. Ảnh hưởng của tinh bột đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi 72
Bảng 3.11. Đối sánh ảnh hưởng, hiệu quả và đặc điểm sử dụng của các thuốc điều

chỉnh trong hệ quặng oxit kẽm phong hóa (mẫu C17).....76
Bảng 3.12. Ma trận BBD cho ba biến Na_2S – Sep-X – Tan-X và hai mục tiêu 82
Bảng 3.13. Bộ thông số tối ưu hóa đa mục tiêu từ mô hình RSM 90
Bảng 3.14. Các thông số biểu diễn Ellipsoid của hai hàm đáp ứng trong không gian ba biến 95
Bảng 4.1. Tóm tắt so sánh đặc tính của mẫu KN và KĐ 101
Bảng 4.2. Chất lượng trung bình quặng đầu vào dùng trong nghiên cứu độ mịn nghiền hai loại quặng oxit kẽm KN và oxit kẽm KĐ.....104
Bảng 4.3. Tính chất của mẫu khử và không khử slam.....108
Bảng 4.4. Kết quả thí nghiệm tuyển vòng hở mẫu KN.....131
Bảng 4.5. Kết quả thí nghiệm tuyển vòng hở mẫu KĐ.....132
Bảng 4.6. Kết quả thí nghiệm tuyển vòng kín mẫu KN.....135
Bảng 4.7. Kết quả thí nghiệm tuyển vòng kín mẫu KĐ.....137

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 2.1. Sơ đồ gia công hai mẫu nghiên cứu quặng nguyên khai oxit kẽm Chợ Đồn 37
Hình 2.2. Sơ đồ phân tích thành phần độ hạt và phân bố kim loại hai mẫu quặng nguyên khai KN và KĐ.....38
Hình 2.3. Biểu đồ thể hiện thành phần độ hạt và phân bố kim loại mẫu KN 40
Hình 2.4. Biểu đồ thể hiện thành phần độ hạt và phân bố kim loại mẫu KĐ 40
Hình 2.5. Thành phần khoáng vật mẫu quặng oxit kẽm màu nâu KN.....44
Hình 2.6. Thành phần khoáng vật mẫu oxit kẽm màu đen KĐ 44
Hình 2.7. Ảnh dưới kính Axiokop 40. Nicon (+).....45
Hình 3.1. Ảnh các thiết bị nghiệm tuyển nổi 52
Hình 3.2. Bề mặt đáp ứng 3D biểu diễn sự phụ thuộc của Hàm lượng Zn (%) vào chi phí Tan-X và Sep-X (tại Na_2S = 10.000 g/t).....86
Hình 3.3. Bề mặt đáp ứng 3D biểu diễn sự phụ thuộc của thực thu Zn (%) vào chi phí Tan-X và Sep-X (tại Na_2S = 10.000 g/t).....86
Hình 3.4. Bề mặt đáp ứng 3D biểu diễn sự phụ thuộc của thực thu Zn (%) vào chi phí Tan-X và Na_2S (tại Sep-X = 500 g/t).....87
Hình 3.5. Sự tương quan giữa giá trị thực tế và dự đoán của mô hình đối với hàm lượng Zn (%).....88
Hình 3.6. Sự tương quan giữa giá trị Thực tế và Dự đoán của mô hình đối với Thực thu Zn (%) 89
Hình 3.7. Bề mặt đáp ứng của Hàm mong muốn tổng hợp D (tại chi phí Na_2S = 10.200 g/t) 91
Hình 3.8. Biểu đồ đường đồng mức và mặt cắt không gian biểu diễn sự phụ thuộc của hàm lượng kẽm vào hệ 3 biến.....92
Hình 3.9. Biểu đồ đường đồng mức và mặt cắt không gian biểu diễn sự phụ thuộc của thực thu kẽm vào hệ 3 biến.....93
Hình 3.10. Cấu trúc hình học Ellipsoid biểu diễn vùng suy giảm hàm lượng kẽm xung quanh điểm tối ưu.....96
Hình 3.11. Cấu trúc hình học Ellipsoid biểu diễn vùng "an toàn công nghệ" đối với

thực thu kẽm. 97
Hình 4.1. Sơ đồ thí nghiệm tuyển điều kiện 100
Hình 4.2. Sơ đồ gia công mẫu và nghiên cứu độ mịn nghiền hai mẫu quặng oxit kẽm Chợ Đồn 105
Hình 4.3. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của độ mịn nghiền đến kết quả tuyển mẫu quặng oxit kẽm KN 106
Hình 4.4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của độ mịn nghiền đến kết quả tuyển mẫu quặng oxit kẽm màu đen 107
Hình 4.5. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển mẫu KN khử và không khử slam khi thay đổi chi phí thuốc tập hợp 110
Hình 4.6. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển mẫu KĐ khử và không khử slam khi thay đổi chi phí thuốc tập hợp 111
Hình 4.7. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ pha rắn đến kết quả tuyển mẫu quặng KN 113
Hình 4.8. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ pha rắn đến kết quả tuyển mẫu quặng KĐ 113
Hình 4.9. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển giữa Tan-X và tinh bột khi tuyển mẫu KN 116
Hình 4.10. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển giữa Tan-X và tinh bột khi tuyển mẫu KĐ 116
Hình 4.11. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển giữa Sep-X và SHMP khi tuyển mẫu KN 119
Hình 4.12. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển giữa Sep-X và SHMP khi tuyển mẫu KĐ 119
Hình 4.13. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu quả tuyển mẫu KN và KĐ vào chi phí Na_2S 122
Hình 4.14. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu quả tuyển mẫu KN và KĐ vào chi phí thuỷ tinh lỏng 125
Hình 4.15. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển nổi mẫu KN giữa máy tuyển cơ giới và TankCell khi thay đổi chi phí thuốc tập hợp 128
Hình 4.16. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển nổi mẫu KĐ giữa máy tuyển cơ giới và

TankCell khi thay đổi chi phí thuốc tập hợp.....128
Hình 4.17. Sơ đồ và chế độ tuyển vòng hở mẫu KN 131
Hình 4.18. Sơ đồ và chế độ tuyển vòng hở mẫu KĐ 132
Hình 4.19. Sơ đồ và chế độ tuyển vòng kín mẫu KN 135
Hình 4.20. Sơ đồ và chế độ tuyển vòng kín mẫu KĐ 137
Hình 4.21. Sơ đồ công nghệ kiến nghị áp dụng ngoài thực tế với mẫu KN 140
Hình 4.22. Sơ đồ công nghệ kiến nghị áp dụng ngoài thực tế với mẫu KĐ 141

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Kẽm là kim loại màu có vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như mạ bảo vệ kim loại, sản xuất hợp kim, hóa chất, vật liệu điện tử và năng lượng. Trong bối cảnh nhu cầu kẽm trên thế giới và ở Việt Nam tiếp tục gia tăng, nguồn quặng kẽm sunfua giàu ngày càng suy giảm cả về trữ lượng và chất lượng, việc khai thác và chế biến các loại quặng kẽm nghèo, đặc biệt là quặng oxit kẽm, trở thành xu thế tất yếu.

Tại Việt Nam, vùng Bắc Kạn là khu vực có trữ lượng quặng chì – kẽm lớn nhất cả nước, trong đó phần đáng kể là quặng oxit kẽm hình thành trong quá trình phong hóa các thân quặng sunfua. Tuy nhiên, quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn có đặc điểm khoáng vật học phức tạp, hàm lượng kẽm thấp, xâm nhiễm mịn, giàu bùn sét, thường đi kèm các khoáng vật oxit sắt – mangan và silicat. Những đặc điểm này ảnh hưởng lớn đến khả năng làm giàu quặng, khó tuyển bằng các phương pháp tuyển cơ học truyền thống và hiệu quả tuyển nổi không ổn định.

Thực tế sản xuất và các nghiên cứu trong nước cho thấy, nhiều sơ đồ tuyển quặng oxit kẽm tại Bắc Kạn chưa đạt hiệu quả mong muốn, đặc biệt khi áp dụng trong điều kiện nước tuần hoàn giàu ion hòa tan và slam mịn. Nguyên nhân chủ yếu không chỉ nằm ở việc lựa chọn loại thuốc tuyển hay chế độ công nghệ riêng lẻ, mà còn liên quan đến sự tương tác phức tạp giữa ion hòa tan, bề mặt khoáng vật và thuốc tập hợp trong môi trường tuyển.

Trong những năm gần đây, xu hướng nghiên cứu trên thế giới đã chuyển từ việc tối ưu hóa thực nghiệm thuần túy sang tiếp cận cơ chế hóa học – bề mặt và mô hình hóa quá trình tuyển. Tuy nhiên, đối với quặng oxit kẽm nghèo vùng Bắc Kạn, các nghiên cứu theo hướng này còn rất hạn chế, đặc biệt là các nghiên cứu ảnh hưởng của ion hòa tan tích hợp với mô hình hóa vào thiết kế chế độ thuốc tuyển.

Xuất phát từ thực tiễn trên, việc nghiên cứu một cách hệ thống cơ sở khoa học của quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm, làm rõ vai trò của ion hòa tan và xây dựng chế độ công nghệ có khả năng điều khiển quá trình tuyển một cách chủ động là yêu

cầu cấp thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn rõ rệt. Đây chính là lý do tác giả lựa chọn luận án này.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Xây dựng cơ sở khoa học và chế độ công nghệ nhằm nâng cao hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn trên cơ sở nghiên cứu đặc điểm thành phần vật chất, ảnh hưởng của môi trường ion hòa tan và tối ưu hóa hệ thuốc điều chỉnh

Các mục tiêu cụ thể gồm:

– Làm rõ đặc điểm thành phần vật chất của các mẫu quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn làm cơ sở lựa chọn hướng nghiên cứu và chế độ công nghệ tuyển nổi.

– Làm rõ ảnh hưởng của môi trường ion hòa tan và tối ưu hóa hệ thuốc điều chỉnh đối với quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng mô hình bề mặt đáp ứng.

– Xây dựng và kiểm chứng chế độ công nghệ tuyển nổi phù hợp đối với các kiểu quặng oxit kẽm nghèo vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn.

3. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của luận án là:

– Các mẫu quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn, gồm mẫu quặng oxit kẽm giàu (C17) và hai mẫu quặng oxit kẽm nghèo vùng Chợ Đồn (KN và KĐ).

– Quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng hỗn hợp thuốc tập hợp (axit béo +dầu hoả) trong môi trường có sự tham gia của các ion hòa tan và hệ thuốc điều chỉnh.

4. Phạm vi nghiên cứu

– Đặc điểm thành phần vật chất của các mẫu quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn;

– Ảnh hưởng của các ion hòa tan và hệ thuốc điều chỉnh đến quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm;

– Tối ưu hóa hệ thuốc điều chỉnh bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken kết hợp mô hình bề mặt đáp ứng;

– Xây dựng và kiểm chứng chế độ công nghệ tuyển nổi đối với quặng oxit kẽm nghèo vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn.

5. Nội dung nghiên cứu

Nội dung nghiên cứu chính của luận án bao gồm:

- Tổng quan về công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm và cơ sở hóa lý của quá trình tuyển nổi.

- Nghiên cứu thành phần vật chất các mẫu quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn.

- Nghiên cứu tối ưu hóa hệ thuốc điều chỉnh bằng mô hình bề mặt đáp ứng.

- Nghiên cứu xây dựng chế độ công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm nghèo vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn

6. Phương pháp nghiên cứu

Luận án sử dụng tổng hợp các phương pháp nghiên cứu sau:

- Phân tích khoáng vật học và hóa học (XRD, phân tích hóa đa nguyên tố, ICP).

- Thí nghiệm tuyển nổi trong phòng thí nghiệm.

- Phân tích cơ chế hóa học – bề mặt của quá trình tuyển nổi.

- Phương pháp thiết kế thí nghiệm và mô hình hóa toán học bằng phần mềm Design Expert 11 (RSM, Box–Behnken).

- Phân tích, xử lý và đánh giá số liệu bằng các phương pháp thống kê.

7. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Ý nghĩa khoa học:

- Làm rõ mối quan hệ giữa đặc điểm thành phần vật chất, môi trường ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn.

- Xây dựng cơ sở khoa học cho việc lựa chọn và tối ưu hóa hệ thuốc điều chỉnh bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm kết hợp mô hình bề mặt đáp ứng, góp phần nâng cao hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm.

Ý nghĩa thực tiễn:

- Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học để lựa chọn chế độ thuốc và xây dựng quy trình công nghệ tuyển nổi phù hợp đối với các kiểu quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn, góp phần nâng cao hiệu quả thu hồi và sử dụng hợp lý tài nguyên.

- Kết quả nghiên cứu có thể được sử dụng làm tài liệu tham khảo cho nghiên

cứu, thiết kế và ứng dụng công nghệ tuyển nổi đối với các đối tượng quặng oxit kẽm có điều kiện tương tự.

8. Luận điểm bảo vệ

Luận điểm 1: Nghiên cứu thành phần vật chất đã làm rõ đặc điểm tồn tại của khoáng vật kẽm trong hai kiểu quặng oxit kẽm nghèo vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn. Mẫu KN có kẽm chủ yếu tồn tại trong các khoáng hemimorphit và smithsonit ở dạng hạt tương đối riêng biệt, kích thước từ vừa đến mịn và cấu trúc xốp, tạo điều kiện thuận lợi cho giải phóng và tuyển nổi trực tiếp. Trong khi đó, ở mẫu KĐ, kẽm tồn tại đồng hình hoặc cộng sinh chặt với chalcophanit và các khoáng Fe–Mn oxit, có cấu trúc đặc chắc, khó giải phóng và khó tuyển nổi. Đặc điểm thành phần vật chất này là yếu tố chi phối khả năng tuyển nổi và là cơ sở khoa học để lựa chọn hệ thuốc điều chỉnh cũng như xây dựng quy trình công nghệ riêng cho từng kiểu quặng.

Luận điểm 2: Thông qua phương pháp quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken kết hợp phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM), luận án đã xác lập được mức độ ảnh hưởng và sự tương tác của tổ hợp các thuốc điều chỉnh, gồm thuốc sunfua hóa Na_2S, thuốc làm sạch bề mặt Tan-X và thuốc đè chìm – phân tán Sep-X, đối với quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm. Kết quả nghiên cứu trên mẫu quặng giàu C17 đã xác lập cơ sở khoa học cho việc lựa chọn hệ thuốc, chế độ thuốc và các thông số công nghệ, làm định hướng để nghiên cứu tối ưu hóa quá trình tuyển nổi đối với hai kiểu quặng oxit kẽm nghèo đại diện vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn.

Luận điểm 3: Trên cơ sở đặc điểm thành phần vật chất và kết quả tối ưu hóa chế độ thuốc tuyển, luận án đã xác lập được quy trình công nghệ tuyển nổi phù hợp cho hai kiểu quặng oxit kẽm nghèo vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn. Đối với mẫu KN, áp dụng hệ thuốc Na_2S – Tan-X – Sep-X kết hợp thuốc tập hợp gốc axit béo; đối với mẫu KĐ, áp dụng hệ thuốc Na_2S – tinh bột – SHMP. Kết quả kiểm chứng trên thiết bị tuyển nổi TankCell theo sơ đồ vòng kín đã thu được quặng tinh mẫu KN đạt hàm lượng Zn 21,05%, thực thu 66,70% sau một khâu tuyển tinh; mẫu KĐ đạt hàm lượng Zn 16,10%, thực thu 60,19% sau hai khâu tuyển tinh, khẳng định tính khả thi

của quy trình công nghệ đã đề xuất.

9. Những điểm mới của luận án

- Luận án đã cơ bản làm rõ ảnh hưởng của một số cation đa hoá trị trong môi trường tuyển nổi quặng kẽm oxit nghèo vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự biến đổi nồng độ một số cation đa hóa trị có liên hệ với hiệu quả tuyển nổi trong điều kiện khảo sát. Trên cơ sở đó, luận án đã xác lập các tổ hợp thuốc điều chỉnh nhằm hạn chế ảnh hưởng bất lợi của các ion hòa tan trong quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm nghèo vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn.

- Ứng dụng phương pháp RSM và BBD để mô hình hóa và tối ưu hóa chế độ thuốc tuyển quặng oxit kẽm; đồng thời sử dụng biểu diễn ellipsoid để đánh giá các chỉ tiêu công nghệ tuyển khi có sự biến thiên của hệ thuốc điều chỉnh trong vùng khảo sát.

- Bằng thực nghiệm đã xác lập được các tổ hợp thuốc điều chỉnh thích ứng với 2 loại quặng oxit kẽm có thành phần khoáng vật khác nhau, cụ thể tổ hợp Tan-X/Sep-X cho loại quặng silicat-carbonat (mẫu KN) và tổ hợp tinh bột/SHMP cho loại quặng oxit Zn giàu Fe-Mn (mẫu KĐ), đồng thời đề xuất các sơ đồ công nghệ tuyển nổi phù hợp cho 2 loại quặng oxit kẽm này ở vùng Chợ Đồn Bắc Kạn với các chỉ tiêu công nghệ đạt được: Quặng tinh kẽm có hàm lượng Zn = 21,05% với thực thu kẽm 66,7% (mẫu KN) và quặng tinh kẽm có hàm lượng Zn = 16,10% với thực thu kẽm 60,19% (mẫu KĐ).

10. Cấu trúc của luận án

Ngoài phần Mở đầu và Kết luận, luận án gồm 4 chương:

- Chương 1: Tổng quan về công nghệ và cơ sở hóa lý của quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm
- Chương 2: Nghiên cứu thành phần vật chất mẫu.
- Chương 3: Nghiên cứu tối ưu hóa hệ thuốc điều chỉnh đối với mẫu quặng oxit kẽm giàu vùng Bắc Kạn bằng mô hình bề mặt đáp ứng
- Chương 4: Nghiên cứu công nghệ tuyển quặng oxit kẽm hàm lượng thấp vùng mỏ Chợ Đồn.

11. Lời cảm ơn

Trong quá trình thực hiện luận án, nghiên cứu sinh (NCS) luôn nhận được sự quan tâm, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi của PGS.TS Phạm Văn Luận, người hướng dẫn khoa học; sự tận tình giúp đỡ của các thầy cô Bộ môn Tuyển khoáng, Khoa Mỏ, Phòng Đào tạo Sau đại học, Trường Đại học Mỏ - Địa chất; cùng sự hỗ trợ, tạo điều kiện của Công ty Cổ phần Kim loại màu Thái Nguyên trong quá trình thực hiện các nội dung nghiên cứu. NCS xin trân trọng cảm ơn những sự giúp đỡ quý báu đó.

Nghiên cứu sinh xin trân trọng cảm ơn Bộ Công Thương đã giao NCS làm Chủ nhiệm và tổ chức thực hiện đề tài cấp Nhà nước "Nghiên cứu công nghệ và thử nghiệm quy mô bán công nghiệp tuyển quặng nghèo kẽm oxit vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn nhằm thu nhận tinh quặng kẽm cho sản xuất bột kẽm oxit ≥60% Zn", mã số ĐT.CNKK.QG.001/24. Trong quá trình thực hiện luận án, NCS đã sử dụng một phần kết quả nghiên cứu của đề tài; đồng thời, quá trình chủ trì thực hiện đề tài đã tạo điều kiện thuận lợi về mẫu nghiên cứu, thiết bị, thí nghiệm và các kết quả phân tích phục vụ cho việc hoàn thành luận án.

Xin chân thành cảm ơn!

CHƯƠNG 1
TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ VÀ CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH TUYỂN NỔI QUẶNG OXIT KẼM

1.1 Tổng quan về công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm

1.1.1 Công nghệ tuyển quặng oxit kẽm trên thế giới

Do đặc điểm khoáng vật oxit kẽm có tính nổi tự nhiên thấp, các nhà nghiên cứu trên thế giới đã tập trung phát triển các quy trình xử lý bề mặt khoáng vật trước khi tuyển, nhằm nâng cao hiệu suất thu hồi. Các giải pháp công nghệ tuyển được nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới sử dụng như sau: (1) Sunfua hóa rồi tuyển nổi bằng thuốc tập hợp cation như amin; (2) tuyển nổi bằng thuốc tập hợp axit béo; (3) sunfua hóa và kích động bằng ion kim loại (Cu^{2+}) rồi tuyển nổi bằng thuốc tập hợp dạng sunfuahydro như xanthat, hoặc bằng hỗn hợp thuốc tập hợp cation/anion (như xanthat với amin); (4) tuyển bằng thuốc tập hợp mercaptans và chelat. Chế độ công nghệ và kết quả tuyển ở các giải pháp khác nhau cho ở Bảng 1.1 [1], [2].

Bảng 1.1. So sánh các giải pháp công nghệ tuyển quặng oxit kẽm *[1]*

Phương án	Điều kiện tối ưu	Ưu điểm	Nhược điểm / Hạn chế	Kết quả tuyển
Sunfua hóa rồi tuyển nổi bằng thuốc cation (Armac C, dodecylamine)	pH 10,5–11,5; nồng độ bùn 30–40%; nhiệt độ 25–40 °C; điều chỉnh pH bằng NaOH; có thể dùng nhũ tương amin + dầu nhiên liệu/dầu thông; dùng Na_2SiO_3 và Na-hexametaphosphate (SHMP) đè chìm thạch anh, canxit	Hiệu suất thu hồi cao với khoáng hemimorphit; thích hợp quặng nghèo	Không có tính chọn riêng nếu không dùng thuốc đè chìm; tỷ lệ slam tăng làm tăng chi phí thuốc tập hợp; Na_2CO_3 làm giảm thu hồi Zn; thạch anh làm giảm tính chọn riêng mạnh ở môi trường kiềm	Quặng tinh đạt 25–35% Zn; thực thu 65–75%

Phương án	Điều kiện tối ưu	Ưu điểm	Nhược điểm / Hạn chế	Kết quả tuyển
Sunfua hóa và kích động bằng ion kim loại rồi tuyển nổi bằng xanthate	pH ~10,5; nồng độ bùn rắn 30–40%	Có thể thu hồi đồng thời smithsonit và hemimorphit	Tính chọn riêng thấp, chưa phù hợp cho công nghiệp	Quặng tinh thường 20–28% Zn; thực thu 55–65%
Tuyển nổi bằng axit béo (axit oleic)	pH ~10; kiểm soát chặt pH để điều chỉnh điện tích bề mặt; tránh quặng có nhiều canxit	Chọn riêng tốt khi quặng ít canxit; hiệu quả cho quặng sạch	Canxit hạn chế hiệu quả tuyển do cạnh tranh hấp phụ; chịu ảnh hưởng mạnh của ion hòa tan	Quặng tinh đạt 28–38% Zn; thực thu 60–70% (quặng sạch, ít canxit)
Tuyển nổi bằng Mercaptan	pH ~9; có thể kết hợp khử slam để tăng thực thu	Hiệu quả tương đối với smithsonit, hemimorphit	Tính chọn riêng thấp; không phổ biến trong công nghiệp	Quặng tinh 22–30% Zn; thực thu 55–65%
Tuyển nổi bằng chelat	Quy mô phòng thí nghiệm; chưa có số liệu tối ưu	Có tính chọn riêng cao	Chưa ứng dụng công nghiệp do thiếu gốc hydrocarbon mạch dài; giá thành cao	Nghiên cứu trong phòng; quặng tinh đạt >30% Zn, nhưng chưa có dữ liệu thực thu ổn định
Tuyển nổi bằng hỗn hợp thuốc cation và anion (Armac C + KAX)	Trình tự bổ sung thuốc rất quan trọng; pH thích hợp ~10–11	Có triển vọng, thu được quặng tinh đạt yêu cầu; tận dụng ưu điểm của cả thuốc cation và anion	Cần nghiên cứu thêm về tương tác thuốc và tối ưu chi phí	Có thể thu được quặng tinh 30–35% Zn; thực thu 65–75%
Dùng thêm thuốc đè chìm và phân tán ($(NaPO_3)_6$, SHMP)	Dùng ở môi trường kiềm (dùng được cho tất cả các phương án trên)	Giảm hấp phụ thuốc tập hợp vào thạch anh, canxit; tăng tính chọn riêng	Chi phí tăng nếu bùn chứa nhiều slam mịn; không hiệu quả khi kiểm soát pH không tốt	Làm tăng hàm lượng quặng tinh thêm 2–5% Zn và tăng thực thu 3–7%

Tóm lại, xu hướng chế biến quặng kẽm trên thế giới hiện nay là chuyển trọng tâm từ quặng sunfua sang quặng oxit và hỗn hợp oxit–sunfua, với mục tiêu tận thu nguồn tài nguyên phong hóa, đồng thời phát triển công nghệ tuyển nổi sunfua hóa có tính chọn riêng cao, hiệu quả và thân thiện môi trường.

1.1.2 Các nghiên cứu tuyển quặng oxit kẽm ở Việt Nam

Tại Việt Nam, quặng kẽm chì phân bố chủ yếu ở các tỉnh phía Bắc (Bắc Kạn, Thái Nguyên, Tuyên Quang). Các mỏ quặng sunfua hiện nay hầu như đã khai thác đến giai đoạn cuối cùng, phần còn lại chủ yếu là quặng phong hóa, nghèo (hàm lượng Zn <10%) và dạng oxit phức tạp. Từ đầu những năm 2000, nhiều cơ sở nghiên cứu trong nước đã nỗ lực tìm kiếm giải pháp công nghệ tận thu nguồn tài nguyên này. Những nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào các công nghệ tuyển nổi, tuyển trọng lực, tuyển từ và hoá tuyển. Tổng hợp so sánh các kết quả nghiên cứu tuyển quặng oxit kẽm tại Việt Nam cho ở Bảng 1.2.

Bảng 1.2. So sánh các kết quả nghiên cứu tuyển quặng oxit tại Việt Nam

Tác giả	Nguồn quặng	Công nghệ áp dụng	Kết quả đạt được	Hạn chế / Điểm đáng lưu ý
Nguyễn Văn Thái [3]	Quặng kẽm nghèo Chợ Điền, Bắc Kạn.	•Tuyển nổi (nhưng không khả quan). • Tuyển trọng lực (bàn đãi): Cấp hạt -0,5 mm; tần số 300 lần/phút; biên độ 12 mm.	Quặng tinh đạt yêu cầu chất lượng nhưng thực thu kẽm thấp (28,75%).	Phương pháp tuyển nổi ban đầu chưa mang lại hiệu quả. Thực thu qua bàn đãi quá thấp, mất mát kẽm lớn.
Trần Thị Hiến [4]	Mỏ Chợ Điền, Bắc Kạn, hàm lượng kẽm dưới 10 %	• Sàng rửa, phân cấp (ruột xoắn, xyclon). • Đãi quặng (cấp hạt 0,04 - 2,0 mm). • Tuyển từ khô trực tiếp (10.500 gaus) với quặng tinh bàn đãi.	• Hàm lượng kẽm: 17,05% Zn. • Mức thực thu: 74,52%.	• Bỏ qua cấp hạt mịn (-0,04 mm) gây mất mát kẽm. • Không nung từ hóa nên tuyển từ kém hiệu quả. • Bỏ qua các nguyên tố đi kèm (Fe, Pb, Mn).

Tác giả	Nguồn quặng	Công nghệ áp dụng	Kết quả đạt được	Hạn chế / Điểm đáng lưu ý
Viện Công nghệ Xạ hiếm [5]	Quặng Bắc Kạn (7,01% Zn; 41,80% TFe; 5,77% Pb...).	• Thủy luyện: Hòa tách chọn lọc bằng hệ amoniac (120 phút). • Kết tủa kẽm cacbonat bazơ. • Nung (650-700°C) để thu ZnO.	• Sản phẩm ZnO có độ sạch >99%. • Hiệu suất tổng (hòa tách + thu hồi) đạt >80%.	Chuyển hướng sang công nghệ hóa học/thủy luyện thay vì tuyển khoáng thuần túy để xử lý quặng có thành phần phức tạp.
Phạm Thị Phương [6]	Mỏ Nà Tùm (6,1% Pb, 3,14% Zn - khoáng chủ yếu là sphalerit).	Tuyển nổi: Sulfua hóa bề mặt bằng Na_2S, dùng thuốc tập hợp xanthat.	• Tinh quặng Zn: 51,5% Zn (thực thu 73,98%). • Tinh quặng Pb: 42,1% Pb (thực thu 87%).	Thành công áp dụng tuyển nổi nhưng đối tượng là quặng chì kẽm hỗn hợp (khoáng vật chứa kẽm tồn tại ở dạng sunfua), dễ tuyển nổi hơn oxit.
Dương Văn Sự [7]	Mỏ Chợ Điền (quặng kẽm màu nâu đất).	Máy tuyển đa trọng lực + Tuyển từ (quy trình được thiết kế riêng cho quặng màu nâu đất).	• Hàm lượng kẽm: 25,35% Zn. • Mức thực thu: 79,94%. • Có đánh giá thêm Fe, Pb.	Giải quyết được một phần bài toán thu hồi quặng kẽm hàm lượng thấp, nhưng mới tập trung vào phân loại quặng nâu đất. Khó triển khai trong thực tế.

Như vậy, các nghiên cứu tại Việt Nam đã đặt nền móng bước đầu cho việc xử lý quặng kẽm oxit. Tuy nhiên, khó khăn lớn nhất khiến các công nghệ (đặc biệt là tuyển nổi) chưa thể triển khai ra sản xuất ổn định là: (1) Mất mát lớn ở cấp hạt mịn; (2) không khống chế được môi trường ion hòa tan, dẫn đến tiêu hao thuốc tuyển lớn và thực thu thấp khi dùng nước tuần hoàn. Điều này đặt ra yêu cầu cấp thiết phải nghiên cứu tuyển nổi oxit kẽm dựa trên nền tảng hóa học bề mặt và hóa học dung dịch chuyên sâu.

1.2 Cơ sở khoa học của quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng axit béo

Quặng oxit kẽm ngày càng trở thành đối tượng làm giàu quan trọng trong công nghiệp luyện kim, do trữ lượng quặng sunfua ngày càng suy giảm. Quặng oxit kẽm

phần lớn có nguồn gốc từ quá trình phong hóa quặng sunfua. Khoáng vật chứa kẽm có ích chủ yếu trong các khoáng sàng này là smithsonit ($ZnCO_3$) và hemimorphit ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2.H_2O$). Đây là các pha oxit – carbonat – silicat mang tính ưa nước cao, dễ bị hòa tan cục bộ và rất khó tạo tính kỵ nước bền vững trong môi trường bùn quặng [1], [8]. Quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm là một hệ nhiệt động học phức tạp, chịu sự chi phối qua lại của ba yếu tố cơ bản: cấu trúc tinh thể khoáng vật, trạng thái phân ly của thuốc tập hợp trong pha lỏng và hệ thống các tương tác hóa lý tại bề mặt phân chia pha rắn - lỏng - khí. Để luận giải vì sao thuốc tập hợp axit béo (điển hình là natri oleat) mang lại hiệu quả trên đối tượng này nhưng lại kém hiệu quả trên đối tượng khác, cần đi sâu phân tích từ cấu trúc của khoáng vật đến cơ chế hình thành màng kỵ nước [1].

1.2.1 Đặc tính khoáng vật học và cấu trúc tinh thể

Sự khác biệt về khả năng tuyển nổi của các khoáng vật oxit kẽm bắt nguồn từ chính cấu trúc mạng tinh thể và đặc tính liên kết hóa học của chúng. Trong các mỏ kẽm phong hóa (đặc biệt là dạng mỏ nhiệt dịch carbonat như ở khu vực Bắc Kạn), hai khoáng vật chứa kẽm có giá trị kinh tế chủ đạo là smithsonit và hemimorphit [8].

Cấu trúc tinh thể của Smithsonit ($ZnCO_3$): Smithsonit kết tinh theo hệ ba phương (trigonal/rhombohedral), thuộc nhóm canxit. Trong mạng tinh thể, các ion Zn^{2+} liên kết với các gốc carbonat (CO_3^{2-}) theo cấu trúc lớp luân phiên. Cấu trúc này tương đối kém bền về mặt nhiệt động học, đặc biệt là sự dễ vỡ dọc theo các mặt tinh thể. Khi quặng bị nghiền mịn, các liên kết Zn–O và C–O bị đứt gãy, tạo ra các bề mặt phân cắt mới. Điểm lợi thế đặc biệt của smithsonit là mật độ các tâm Zn^{2+} nằm lộ diện trực tiếp trên bề mặt phân cắt rất cao. Các ion kẽm bề mặt này ở trạng thái chưa bão hòa phối trí, do đó chúng có hoạt tính hóa học mạnh, sẵn sàng tương tác với các phân tử nước để tạo thành các nhóm hydroxyl bề mặt (≡Zn-OH), hoặc phản ứng trực tiếp với các anion của thuốc tập hợp. Nhờ đặc điểm cấu trúc này, smithsonit được đánh giá là khoáng vật dễ hấp phụ thuốc tập hợp và dễ thu hồi nhất trong nhóm khoáng oxit kẽm bằng phương pháp tuyển nổi trực tiếp [1], [9]

Cấu trúc tinh thể của Hemimorphit ($Zn_4Si_2O_7.H_2O$): Trái ngược với smithsonit, hemimorphit là khoáng vật kết tinh theo hệ thoi (orthorhombic), thuộc nhóm silicat đảo (sorosilicate). Cấu trúc không gian của hemimorphit bao gồm các tứ diện SiO_4 liên kết với nhau qua một đỉnh oxy chung để tạo thành nhóm Si_2O_7. Các ion Zn^{2+} nằm xen kẽ và liên kết chặt chẽ với mạng lưới tứ diện này, tạo thành một khung không gian ba chiều bền vững, có các kênh rỗng chứa phân tử nước và nhóm hydroxyl [10]. Hệ quả của cấu trúc silicat khung này là: khi bị nghiền mịn, bề mặt phân cắt của hemimorphit chủ yếu được bao phủ bởi các nhóm siloxan (≡Si-O-Si) và silanol (≡Si-OH). Các ion Zn^{2+} bị "che khuất" (do hiệu ứng không gian), nằm sâu bên trong mạng lưới tinh thể, làm cho mật độ tâm kẽm hoạt động tự do trên bề mặt giảm mạnh. Sự thiếu hụt các tâm kẽm là nguyên nhân chủ yếu khiến thuốc tập hợp khó có thể tạo liên kết hóa học trực tiếp với hemimorphit [10].

1.2.2 Tính chất điện động và hóa lý bề mặt (ZPC/IEP)

Trong môi trường bùn quặng, sự phân ly của các nhóm bề mặt quyết định điện tích của khoáng vật, từ đó chi phối lực hút/đẩy tĩnh điện đối với thuốc tập hợp anion. Thông số hóa lý quan trọng nhất phản ánh trạng thái này là điểm điện tích không (Point of Zero Charge - ZPC) hoặc điểm đẳng điện (Isoelectric Point - IEP).

Trạng thái điện động của Smithsonit:

Bề mặt smithsonit trong nước trải qua quá trình thủy phân tạo ra các nhóm ≡Zn-OH và $\equiv CO_3H$. Tùy thuộc vào pH của dung dịch, các nhóm này sẽ nhận hoặc nhường proton (H^+):

- Môi trường axit: $\equiv Zn - OH + H^+ \rightarrow \equiv Zn - OH_2^+$ (Bề mặt tích điện dương)

- Môi trường kiềm: $\equiv Zn - OH + OH^- \rightarrow \equiv Zn - O^- + H_2O$ (Bề mặt tích điện âm)

Nghiên cứu điện động học cho thấy, điểm IEP của smithsonit tinh khiết thường nằm trong dải pH từ 7,8 đến 8,2 [11], [12]. Điều này có ý nghĩa công nghệ quan trọng: Trong môi trường tuyển nổi kiềm (pH 9,0 – 10,0), bề mặt smithsonit chỉ mang điện tích âm yếu. Cấu trúc xốp và điện tích âm không quá lớn tạo điều kiện thuận lợi cho anion thuốc tập hợp xuyên qua lớp điện kép, tiếp cận và thực hiện

phản ứng trao đổi phối tử (ligand exchange) với tâm Zn^{2+}.

Trạng thái điện động của Hemimorphit:

Ngược lại, do bề mặt chủ yếu là mạng lưới silicat, sự phân ly của nhóm ≡ Si-OH quyết định điện tích của hemimorphit. Nhóm silanol có tính axit khá mạnh, rất dễ nhường proton để tạo ra ≡ $Si-O^-$.

Kết quả đo lường cho thấy, điểm IEP của hemimorphit tinh khiết dao động ở vùng axit, khoảng pH 4,0 – 4,5 [10]. Khi môi trường được nâng lên dải pH tuyển nổi (kiềm), mức độ phân ly của nhóm silanol diễn ra mạnh, khiến bề mặt hemimorphit mang điện tích âm rất lớn. Kết hợp với sự thiếu hụt tâm Zn^{2+}, điện tích âm lớn sinh ra lực đẩy tĩnh điện (electrostatic repulsion) mạnh, loại bỏ khả năng tiếp cận của anion thuốc tập hợp (như $R-COO^-$) [10].

Nhìn chung, trong các nghiên cứu hóa lý, điểm điện tích không (ZPC/IEP) của smithsonit thường ổn định trong khoảng pH 7,8 – 8,2 [11], [12]. Ngược lại, thông số này ở hemimorphit ghi nhận sự biến động rất lớn, theo các nghiên cứu đã công bố, dao động từ vùng axit (pH ~4,5) đến vùng kiềm (pH 8,8 – 9,3) [10]. Sự bất nhất này xuất phát từ sự khác biệt về độ tinh khiết của mẫu khoáng, mức độ hydrat hóa của mạng silicat và đặc biệt là ảnh hưởng của các ion có trong dung dịch đo [13].

Mặc dù có sự sai khác về số liệu ZPC lý tưởng ở điều kiện phòng thí nghiệm, nhưng trong thực tiễn hệ bùn quặng khi tuyển nổi ở dải pH kiềm (thường từ 8,5 - 10), bề mặt của cả hai khoáng vật đều mang điện tích âm hoặc có xu hướng trao đổi ion rất mạnh. Điều này khiến bề mặt khoáng dễ bị phản ứng bởi các cation đa hóa trị hòa tan, làm cho việc hấp phụ anion oleat diễn ra không theo cơ chế đơn lớp lý tưởng. Từ đó, có thể khẳng định rằng bản chất của vấn đề không phải chỉ là "điều chỉnh pH", mà là "điều chỉnh hệ ion đồng thời với pH" – một điểm thường bị bỏ qua trong thực tế tuyển nổi truyền thống [13], [14].

1.2.3 Nhiệt động học và cơ chế hấp phụ của thuốc tập hợp axit béo (Oleat)

Tuyển nổi quặng oxit kẽm không có một hệ thuốc chuẩn hóa duy nhất. Trong thực tế công nghiệp, sơ đồ sunfua hóa kết hợp xanthat và amin thường được ưu tiên nhờ tính linh hoạt [2], [15]. Gần đây, hệ thuốc dạng chelat (BHA, phosphonat) đang

được phát triển mạnh cho quặng hemimorphit [16]. Tuy nhiên, trong bối cảnh tối ưu hóa công nghệ từ quy mô phòng thí nghiệm tiến tới pilot, đặc biệt với quặng giàu smithsonit, axit béo (điển hình là natri oleat - NaOL) vẫn là lựa chọn tối ưu nhờ chi phí thấp và cơ chế hóa học bề mặt rõ ràng.

Axit oleic ($C_{17}H_{33}COOH$) và các muối xà phòng của nó (natri oleat - NaOL) là thuốc tập hợp anionic mạch dài phổ biến nhất trong tuyển quặng oxit. Sự hấp phụ của chúng không phải là một quá trình tĩnh, mà là sự dịch chuyển động học phụ thuộc chặt chẽ vào thành phần phân tử trong dung dịch nước.

1.2.3.1Trạng thái phân ly của Oleat theo pH

Hoạt tính của oleat bị chi phối tuyệt đối bởi pH, do nó hình thành đa dạng các loài hóa học trong pha lỏng: phân tử trung hòa (RCOOH), ion đơn ($RCOO^-$), dimer ion ($R_2(COO)_2^{2-}$), và xà phòng axit ($RCOOH.RCOO^-$) [17], [18]

- *Ở vùng pH < 7,0:* Dạng tồn tại chủ yếu là phân tử axit oleic (RCOOH) không phân ly. Ở dạng này, thuốc tập hợp có độ hòa tan rất thấp, tồn tại dưới dạng các vi giọt lơ lửng, mất khả năng tương tác với bề mặt khoáng vật.

- *Ở vùng pH 8,0 – 9,0:* Bắt đầu hình thành các phức xà phòng axit ($RCOOH.RCOO^-$). Đây là dạng có tính hoạt động bề mặt mạnh.

- *Ở vùng pH 9,0 – 10,5:* Sự phân ly diễn ra hoàn toàn, phần lớn là anion $RCOO^-$ và các dimer ion ($R_2(COO)_2^{2-}$). Nồng độ anion đạt cực đại cung cấp mật độ tác nhân lớn để thực hiện phản ứng hóa hấp phụ. Đây chính là vùng pH tối ưu cho quá trình tuyển nổi oxit kẽm bằng oleat. Tuy nhiên, nếu pH vượt quá 11,0, các ion OH^- dư thừa sẽ cạnh tranh mạnh với $RCOO^-$ để giành vị trí hấp phụ trên tâm kẽm, làm thực thu có thể giảm mạnh.

1.2.3.2 Cơ chế tạo phức trao đổi phối tử trên Smithsonit

Sự gắn kết của oleat lên bề mặt smithsonit không phải là lực hút vật lý đơn thuần, mà là hiện tượng hấp phụ hoá học. Các anion oleat từ dung dịch vượt qua lớp vỏ hydrat hóa của hạt khoáng, tiến sát và trao đổi với các nhóm OH^- hoặc phân tử H_2O bề mặt. Tại đây, nhóm chức carboxylat ($-COO^-$) đóng vai trò là một phối tử (ligand), đóng góp

cặp electron tự do để tạo liên kết phối trí trực tiếp với orbital trống của ion Zn^{2+}, hình thành một lớp màng kẽm-oleat bền như phương trình (1.1) [18]:

$$\equiv Zn–OH + R–COO^- \rightarrow \equiv Zn–OOC–R + OH^- \quad (1.1)$$

Cơ sở của phản ứng này đã được chứng minh qua nhiều nghiên cứu đo quang phổ điện tử tia X (XPS) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Theo các nghiên cứu [12], [19] sự dịch chuyển các đỉnh hấp thụ dao động hóa học của liên kết C=O và sự thay đổi năng lượng liên kết ở lớp vỏ electron bên trong của kẽm (Zn_{2p}) đã chứng minh cho sự tồn tại của phức chất R-COO-Zn trên bề mặt khoáng vật. Sự phân bố của màng kẽm-oleat có thể diễn ra theo các kịch bản trình bày ở Bảng 1.3.

Bảng 1.3. Cơ chế hấp phụ thuốc tập hợp axit béo lên bề mặt khoáng vật *[20]*

Cơ chế hấp phụ	Hình thái cấu trúc màng	Khoáng vật	Đặc điểm công nghệ
Hấp phụ đơn lớp	Tạo phức hóa học kẽm-oleat bao phủ sát bề mặt khoáng.	Smithsonit sạch	Màng bám rất chặt, nhưng độ kỵ nước có thể không đủ lớn đối với hạt thô.
Hấp phụ lớp kép	Lớp thứ nhất liên kết hóa học; Lớp thứ hai liên kết ngược chiều vào lớp một nhờ tương tác kỵ nước giữa các đuôi carbon ($R\text{-}C_{18}$).	Smithsonit, Hydrozincit	Rất ổn định ở pH kiềm, tạo tính kỵ nước mạnh mẽ, bọt nổi tốt.
Hấp phụ tĩnh điện yếu	Chỉ liên kết bằng lực hút yếu, bị kìm hãm bởi lực đẩy tĩnh điện từ mạng lưới Si-O.	Hemimorphit sạch	Liên kết yếu, lớp hấp phụ dễ bị phá vỡ dưới tác động của lực cắt thủy động, dẫn đến hiệu quả thu hồi kém.

1.2.4 Nhược điểm của axit béo đối với Hemimorphit và vai trò của sunfua hóa

Từ những phân tích tinh thể học và nhiệt động học trên, có thể rút ra một kết luận công nghệ: *Axit béo đơn lẻ không hiệu quả trước hemimorphit*. Mặc dù, nồng độ anion $RCOO^-$ trong bùn quặng rất lớn, nhưng do sự thiếu hụt của các tâm kẽm lộ

diện kết hợp với hiện tượng "lớp che phủ" tĩnh điện âm từ mạng silicat đã ngăn chặn phản ứng hóa hấp phụ xẩy ra [10].

Việc tăng chi phí NaOL để thu hồi hemimorphit chỉ dẫn đến sự lãng phí thuốc tuyển và tạo ra lượng lớn bọt vô ích. Do đó, để xử lý các loại quặng hỗn hợp giàu hemimorphit (như quặng phong hóa tại Bắc Kạn), bước tiền xử lý sunfua hóa là một yêu cầu kỹ thuật mang tính bắt buộc. Bằng cách cấp Natri sunfua (Na_2S), các ion S^{2-} và HS^- sẽ phản ứng với bề mặt hemimorphit để kiến tạo nên một lớp màng ZnS thứ cấp. Lớp màng ZnS mới sinh này đóng hai vai trò chủ yếu như sau: (1) Triệt tiêu các tâm điện âm mạnh của siloxan (của silic), giảm lực đẩy tĩnh điện; và (2) Đóng vai trò là "cầu nối" trung gian, cung cấp số lượng lớn các tâm hoạt động (ZnS), có ái lực mạnh với nhóm chức của thuốc tập hợp [21].

Tuy nhiên, màng sunfua thứ cấp này thường mỏng manh và xốp, không hoàn thiện giống như tinh thể sphalerit nguyên sinh. Do đó, ngay cả khi đã sunfua hóa, nếu chỉ sử dụng oleat đơn lẻ, hiệu quả thu hồi quặng tinh vẫn có thể chưa đạt mức tối ưu.

Tóm lại, khác biệt hoàn toàn với smithsonit, oleat hầu như không thể hấp phụ trực tiếp lên bề mặt hemimorphit nguyên bản. Nhiều nghiên cứu đã khẳng định rằng, việc đơn thuần tăng chi phí NaOL không cải thiện được thực thu đối với khoáng vật này [10]. Bắt buộc phải tiến hành sunfua hóa (bằng Na_2S) để tạo một lớp màng ZnS thứ cấp trên bề mặt. Do đó, với hệ quặng chứa nhiều hemimorphit, định hướng công nghệ ưu tiên là: sunfua hóa + thuốc tập hợp chelat, sau đó mới kết hợp với oleat (đóng vai trò chất đồng tập hợp) để gia tăng độ kỵ nước tổng thể [16], [21].

1.2.5 Ảnh hưởng của nước tuần hoàn và ion hòa tan

Nguyên nhân chính làm các sơ đồ tuyển oxit kẽm kém hiệu quả ở quy mô công nghiệp thường không nằm ở thuốc tập hợp, mà nằm ở sự tích tụ ion trong nước tuần hoàn [14]. Nhiều nhà máy đạt tỷ lệ thu hồi >80% khi dùng nước sạch, nhưng khi dùng nước tuần hoàn tỷ lệ thu hồi chỉ đạt <40% do hàm lượng các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} tăng. Các ion này phá vỡ hệ tuyển nổi thông qua 3 cơ chế (Bảng 1.4): *(1) Tạo lớp phủ thụ động bề mặt:* Các ion đa hóa trị của Fe, Al thủy phân tạo gel hydroxit ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$) bám phủ lên bề mặt khoáng vật có ích. Chỉ cần

nồng độ rất nhỏ (10^{-4} mol/L), ion Fe^{3+} đã triệt tiêu hoàn toàn khả năng hấp phụ của anion oleat [22]. *(2) Biến đổi điện thế bề mặt:* Các ion kiềm thổ (Ca^{2+}, Mg^{2+}) hấp phụ đặc hiệu lên bề mặt khoáng, làm đảo chiều thế zeta, gia tăng lớp vỏ hydrat hóa khiến hạt khoáng trở lại trạng thái ưa nước [23]. *(3) Tiêu hao thuốc tập hợp vô ích:* Các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} tự do trong dung dịch phản ứng trực tiếp với $R–COO^-$, tạo thành kết tủa xà phòng kim loại (ví dụ: canxi oleat) lơ lửng trong bùn, làm tăng chi phí thuốc tập hợp [11].

Bảng 1.4. Cơ chế tác động của các ion cản trở

Nhóm ion	Cơ chế đè chìm chính	Hệ quả
Ion kiềm thổ Ca^{2+}, Mg^{2+}	Kết tủa tạo màng $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, che phủ bề mặt khoáng. Phản ứng tạo xà phòng canxi	Thực thu giảm mạnh (lên tới 40%); tiêu hao lượng lớn oleat [11], [23]
Ion kim loại Fe^{3+}, Al^{3+}	Tạo gel hydroxit bao bọc hạt khoáng cần thu hồi	Khoáng vật cần thu hồi bị ưa nước [22]
Zn^{2+}; SiO_3^{2-} hòa tan	Cạnh tranh hấp phụ trên bề mặt khoáng	Kích động ngẫu nhiên đất đá tạp, giảm chất lượng quặng tinh [24]

1.2.6 Các giải pháp công nghệ nâng cao hiệu quả tuyển nổi bằng axit béo

Xu hướng hiện nay không cố gắng tổng hợp thuốc mới để thay thế axit béo, mà tập trung vào các tác nhân điều chỉnh hóa học bề mặt nhằm bảo vệ khoáng vật khỏi các ion cản trở trong quá trình tuyển. Các giải pháp chính bao gồm: Sử dụng Na_2CO_3 để khống chế Ca^{2+}, $Fe^{3+/2+}$ tạo môi trường kiềm ổn định; sử dụng SHMP/Natri silicat để phân tán bùn sét; và kết hợp sunfua hóa chọn lọc cho hemimorphit. Đặc biệt, phương pháp phối hợp thuốc tập hợp đang thể hiện ưu thế vượt trội ở quy mô pilot.

1.2.6.1 Sự dụng hỗn hợp Axit béo – Dầu hỏa

Bản thân lớp màng kẽm-oleat đơn lẻ có một số nhược điểm cơ bản trong môi trường tuyển công nghiệp là: Lớp phủ thường mỏng, khá giòn, dễ bị bong tróc bởi sự nhiễu loạn thủy động lực học trong máy tuyển. Hơn nữa, mạch phân tử của axit oleic có liên kết đôi (-C=C-) ở giữa, làm cho mạch có thể bị bẻ cong, khiến cấu trúc

màng kỵ nước không được xếp chặt tối đa. Đặc biệt, màng này vô cùng nhạy với các ion (Ca^{2+} và Mg^{2+}) có trong bùn tuyển nổi. Để khắc phục triệt để các hạn chế này, một xu hướng công nghệ đang mang lại hiệu quả cao là phối trộn axit béo (NaOL) với dầu không cực (điển hình là dầu hỏa) theo tỷ lệ khối lượng nhất định (thường là 3:1 hoặc 4:1) [25].

Cơ sở khoa học của hiệu ứng phối hợp này là việc xây dựng nên cấu trúc kỵ nước hai tầng:

- *Tầng hóa học (sơ cấp):* Anion oleat ($R\text{-}COO^-$) vẫn đóng vai trò là tác nhân chính. Nhóm chức carboxylat tiến hành hấp phụ hóa học mạnh lên tâm Zn^{2+} (hoặc lớp ZnS thứ cấp), nhóm chức bám chặt vào bề mặt khoáng vật và gốc hydrocarbon ($R\text{-}C_{18}$) quay ra ngoài pha lỏng. Tuy nhiên, sự sắp xếp của các chuỗi này thường có khoảng trống.

- *Tầng vật lý (thứ cấp):* Dầu hỏa là hỗn hợp các hydrocarbon mạch dài (ankan, xycloankan), không phân cực và không có nhóm chức hóa học. Bản thân dầu hỏa không thể tự hấp phụ lên bề mặt khoáng vô cơ ưa nước. Nhưng khi bề mặt khoáng đã có sẵn các chuỗi $R\text{-}C_{18}$ của oleat, các giọt dầu hỏa sẽ lập tức bị hút vào các khoảng trống thông qua lực tương tác Van der Waals và liên kết kỵ nước. Phân tử dầu hỏa bọc lấy và đan xen cùng chuỗi oleat.

Sự phối hợp này tạo ra những lợi thế về mặt công nghệ (thể hiện ở Bảng 1.5).

Gia cố lớp đệm hữu cơ: Lớp màng kỵ nước lúc này không còn là một lớp phân tử mỏng, mà trở thành một "lớp đệm" hữu cơ dày hơn, xốp và linh hoạt. Lớp đệm này bao phủ luôn cả các vị trí hoạt hóa bề mặt, khắc phục vấn đề mất điểm hấp phụ của oleat đơn lẻ.

Tăng cường động học bọt: Sự có mặt của dầu hoả làm tăng độ nhớt cục bộ tại màng tiếp xúc giữa bóng khí và hạt rắn. Nó đóng vai trò như một chất keo kỵ nước, giúp các hạt khoáng thô bám chắc chắn vào bóng khí, chống lại lực bong tách ly tâm sinh ra bởi cánh khuấy.

Làm sạch lớp bọt: Bản chất dầu hỏa có khả năng loại bỏ nước, dẫn đến lượng nước đi theo vào bóng khí giảm. Do đó, hiện tượng nổi cơ học của bùn sét ưa nước

bị giảm đáng kể. Lớp bọt thu được xốp hơn, ít nước hơn và "sạch" hơn nhiều so với hệ bọt nhão, dính bùn sinh ra từ xà phòng canxi-oleat khi dùng thuốc đơn lẻ [26].

Bảng 1.5. Đánh giá tính năng và hiệu quả công nghệ của các hệ thuốc tập hợp

Hệ thuốc tập hợp	Hiệu quả trên Smithsonit	Hiệu quả trên Hemimorphit (Đã sunfua hóa)	Độ nhạy cảm với nước cứng (Ca^{2+},Mg^{2+})	Chi phí	Cấu trúc màng kỵ nước & Động học bọt
Axit béo đơn lẻ (NaOL)	Trung bình đến Khá	Thấp	Rất nhạy cảm (dễ bị xà phòng hóa tạo kết tủa vô ích)	Thấp	Lớp mỏng, giòn, dễ rụng. Bọt ướt, kéo theo nhiều bùn sét.
Axit béo + Dầu hỏa	Khá đến Cao	Trung bình đến Khá	Ít nhạy cảm hơn (được bảo vệ bởi lớp đệm kỵ nước)	Thấp	Lớp đệm dày, dẻo dai. Bọt xốp, chọn lọc cao, quặng tinh sạch.
Chelat (Hydroxamate, BHA)	Khá	Cao	Trung bình	Rất cao	Tạo phức bền vững. Bọt rất dày, khó phá bọt ở khâu khử nước.

Ngăn cản các ion gây độ cứng của nước (Ca^{2+}, Mg^{2+}): Lớp đệm hydrocarbon bao bọc kín các tâm phản ứng, giảm thiểu xác suất anion oleat bị phản ứng và loại bỏ bởi các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} trong môi trường.

Như vậy, sự phối trộn giữa axit béo và dầu hỏa không làm thay đổi bản chất hóa học cốt lõi trong quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm, nhưng cung cấp một giải pháp cơ học bề mặt ưu việt. Hệ thuốc này thỏa mãn đồng thời hai tiêu chí quan trọng trong công nghiệp: chi phí thấp và hiệu suất cao. Tuy nhiên, dù cơ cấu màng 2 tầng có vững chắc đến đâu, nó cũng sẽ không có hiệu quả nếu như bản thân bề mặt khoáng vật bị phá hủy bởi sự tấn công của các ion đa hóa trị hòa tan trong bùn tuyển nổi. Vì vậy, vấn đề khống chế hóa học dung dịch là phần không thể tách rời.

1.2.6.2 Kiểm soát hóa học dung dịch bằng các chất điều chỉnh

Song song với việc nâng cấp cấu trúc màng kỵ nước, việc làm sạch môi trường tuyển là điều kiện tiên quyết để axit béo phát huy tác dụng. Điểm chung của mọi hướng cải tiến là không nhằm "tăng cường tác dụng oleat", mà nhằm "bảo vệ bề mặt khoáng vật" bằng cách: (1) *Sử dụng Na_2CO_3 thay thế CaO*, Na_2CO_3 không chỉ là chất điều chỉnh pH mà còn chủ động kết tủa Ca^{2+} dưới dạng $CaCO_3$ trong dung dịch trước khi chúng kịp bám lên khoáng vật chứa kẽm [11]. (2) *Sử dụng thuốc đè chìm và phân tán (SHMP, Na_2SiO_3),* Sodium Hexametaphosphate (SHMP) hoặc thủy tinh lỏng có khả năng tạo phức càng (chelat) mạnh với Ca^{2+}, Mg^{2+} dư trong bùn, đồng thời phân tán bùn sét mịn, tránh hiện tượng phủ bùn lên bề mặt smithsonit [27]; và (3) *Sunfua hóa chọn lọc bằng Na_2S,* đây là bước hoạt hóa cần thiết để chuyển đổi bề mặt các hạt oxit kẽm trơ (đặc biệt là hemimorphit) thành bề mặt sunfua thứ cấp (ZnS), cung cấp điểm bám vững chắc cho hỗn hợp axit béo – dầu hỏa [8].

Các định hướng công nghệ chính nhằm tối ưu hóa hiệu quả tuyển nổi bằng axit béo được hệ thống hóa trong Bảng 1.6.

Bảng 1.6. Các giải pháp công nghệ nhằm tăng hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng axit béo

Hướng cải tiến	Mục tiêu	Tham khảo
Na_2CO_3 thay CaO	Giảm Ca^{2+} tự do, tránh $CaCO_3$ kết tủa	[11]
SHMP, Na_2SiO_3	Bắt Ca^{2+}/Mg^{2+} và phân tán hạt mịn	[27]
Hỗn hợp thuốc tập hợp (oleat + hydroxamate/phosphate + dầu hoả)	Mở rộng tuyển hemimorphit	[28]
Sunfua hóa chọn lọc	Chuyển oxit kẽm → sunfua thứ cấp	[8]
Điều khiển nước tuần hoàn	Khống chế ion tích lũy trong nhà máy	[29]

Như vậy, tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng thuốc tập hợp axit béo là một quá

trình phức tạp về hóa học bề mặt, đòi hỏi sự kiểm soát đồng bộ nhiều yếu tố công nghệ. Từ những phân tích về đặc điểm khoáng vật và cơ chế hóa lý, có thể đúc kết khung cơ chế tổng quát của quá trình này theo các trọng tâm sau: *Thứ nhất*, sự thành bại của quá trình tuyển nổi không chỉ phụ thuộc vào bản thân thuốc tập hợp, mà chủ yếu được quyết định bởi khả năng khống chế hóa học dung dịch. Việc sử dụng các thuốc điều chỉnh (như Na_2CO_3, SHMP) kết hợp với chủ trương quản lý nước tuần hoàn là yếu tố bắt buộc để triệt tiêu ảnh hưởng tiêu cực của các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}… đến quá trình tuyển nổi, nhằm duy trì trạng thái bề mặt sạch và khôi phục các tâm Zn^{2+} hoạt động cho khoáng vật. *Thứ hai*, đối với hệ quặng có chứa hemimorphit, việc cải tạo bề mặt thông qua sunfua hóa (bằng Na_2S) là yêu cầu công nghệ bắt buộc. Sự hình thành lớp màng ZnS thứ cấp đóng vai trò làm cầu nối để các anion axit béo có thể hấp phụ hóa học một cách hiệu quả. *Thứ ba*, việc sử dụng hỗn hợp thuốc tập hợp (axit béo – dầu hỏa) là một giải pháp công nghệ mang tính thực tiễn cao. Cơ chế hấp phụ hai tầng giúp màng kỵ nước trở nên dày đặc và bền vững, tăng cường độ ổn định của bọt và giảm thiểu ảnh hưởng bởi nước cứng.

Tóm lại, bản chất của việc ứng dụng axit béo trong tuyển quặng oxit kẽm chính là kỹ thuật điều chỉnh các tương tác bề mặt đa pha. Giải pháp kết hợp "Khống chế ion hòa tan + Sunfua hóa chọn lọc + Hệ thuốc tập hợp hỗn hợp" tạo ra một quy trình công nghệ toàn diện, đảm bảo các tiêu chuẩn về hiệu suất và chi phí tuyển, sẵn sàng cho việc định hướng triển khai ổn định ở quy mô công nghiệp.

1.3 Ảnh hưởng của các ion hoà tan đến tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng axit béo

Nhiều nghiên cứu tuyển quặng oxit kẽm trên thế giới cho thấy một nghịch lý công nghệ phổ biến: Quặng oxit kẽm có thể đạt tỷ lệ hồi rất cao (trên 80%) trong các thí nghiệm gián đoạn ở quy mô phòng thí nghiệm khi tuyển nổi bằng nước cất hoặc nước máy sạch, nhưng tỷ lệ thu hồi lại rất thấp (thậm chí dưới 40%) khi đưa vào vận hành liên tục khi tuyển ở quy mô bán công nghiệp hoặc trên dây chuyền công nghiệp. Nguyên nhân cơ bản của hiệu quả tuyển kém không nằm ở tính chất tự nhiên của khoáng vật hay chất lượng của thuốc tập hợp axit béo, mà nằm ở một yếu tố mang tính hệ thống thường bị xem nhẹ: Sự tích tụ liên tục của các hệ ion hòa tan

trong nước tuần hoàn [13], [14].

Trong công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng axit béo, quá trình thu hồi không đơn thuần là phản ứng độc lập giữa hai cấu tử (khoáng vật và thuốc tập hợp), mà là một hệ nhiệt động học phức tạp bao gồm ba thành phần tương tác qua lại: Dung dịch (hệ ion hòa tan) – bề mặt khoáng – thuốc tập hợp.

So với nước tự nhiên, nước tuần hoàn trong nhà máy tuyển chứa hàm lượng lớn các chất cản trở quá trình tuyển sinh ra từ quá trình hòa tan quặng và đất đá tạp trong suốt chu trình nghiền - tuyển. Thực tế ghi nhận nồng độ các ion kiềm thổ (Ca^{2+}, Mg^{2+}) thường tăng gấp 3–5 lần do sự phân hủy của dolomit và canxit; sắt tổng (Fe) và nhôm (Al^{3+}) tăng mạnh do quá trình oxy hóa pirit, sự khuếch tán của bùn goethit và các khoáng sét illit, kaolinit. Do đó, trong công nghệ tuyển oxit kẽm, nước không chỉ đóng vai trò là môi trường phân tán, mà cần phải được nhìn nhận như một biến số công nghệ quan trọng, có tầm ảnh hưởng ngang bằng, thậm chí hơn cả pH hay chi phí thuốc tuyển [30].

1.3.1 Cơ chế cạnh tranh hấp phụ của ion vô cơ và thuốc tập hợp

Đặc trưng phân biệt rõ rệt nhất giữa tuyển nổi quặng oxit và tuyển nổi quặng sunfua là sự tồn tại đồng thời của "hai lớp hấp phụ cạnh tranh" trong bùn quặng: Lớp hấp phụ của các ion vô cơ hòa tan và lớp hấp phụ của các phân tử thuốc hữu cơ. Tùy thuộc vào bản chất của ion, quá trình cạnh tranh giành giật bề mặt khoáng vật và cấu tử thuốc tập hợp diễn ra chủ yếu theo 3 cơ chế hóa lý sau đây:

1.3.1.1 Cạnh tranh trên bề mặt khoáng vật (lớp gel hydroxit)

Đây được xem là dạng cạnh tranh nguy hại và khó khắc phục nhất trong hệ bùn quặng. Cạnh tranh này chủ yếu do các cation đa hóa trị, đặc biệt là sắt (Fe) và nhôm (Al) gây ra. Các ion này có xu hướng thủy phân vô cùng mạnh mẽ trong môi trường pH kiềm nhẹ (dải pH 8,0 – 9,5, là dải pH tối ưu để tuyển nổi oxit kẽm). Quá trình thủy phân diễn ra qua nhiều bước, tạo ra các phức hydroxo đa nhân (như $Fe(OH)^{2+}, Fe(OH)_2^+$) và cuối cùng dẫn đến kết tủa dạng gel vô định hình của $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$.

Trong môi trường kiềm, các phản ứng thủy phân/kết tủa đặc trưng có thể biểu diễn: $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$; $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$; $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$. Các phản ứng này cho thấy Fe và Al hòa tan có thể chuyển sang các pha hydroxit ít tan, từ đó làm thay đổi trạng thái bề mặt và điều kiện hấp phụ thuốc tuyển.

Các phức hydroxo đa nhân này mang điện tích dương mạnh, lập tức bị thu hút và hấp phụ tĩnh điện lên các tâm mang điện âm hoặc các nhóm ≡ Zn - OH tự do trên bề mặt khoáng vật smithsonit và hemimorphit. Không chỉ dừng lại ở lực hút vật lý, chúng còn tạo các liên kết hóa học bền vững với bề mặt lưới tinh thể. Lớp màng gel hydroxit này bám chắc và bao phủ các vị trí vốn được sinh ra để dành cho anion oleat.

Hậu quả của sự bao phủ này là làm giảm hiệu quả tuyển: Lớp gel hydroxit được cấu tạo từ các nhóm –OH lộ diện ra ngoài dung dịch, biến hạt khoáng vật kẽm trở nên ưa nước hoàn toàn. Hiện tượng này trong hóa lý bề mặt được gọi là "lớp phủ thụ động". Nghiên cứu thực nghiệm và các phân tích bề mặt đã chỉ ra rằng, khả năng đè chìm của Fe^{3+} mạnh đến mức chỉ cần nồng độ Fe^{3+} tự do trong bùn quặng đạt ngưỡng 10^{-4} mol/L, toàn bộ bề mặt smithsonit đã bị bao phủ hoàn toàn. Khi trạng thái lớp phủ thụ động xảy ra, việc tiếp tục tăng chi phí thuốc tập hợp axit béo vào ngăn máy tuyển là hoàn toàn vô tác dụng, vì thuốc đã "mất vị trí để bám dính", làm cho thực thu kẽm giảm mạnh [22], [28].

1.3.1.2 Cạnh tranh trong bùn quặng

Cơ chế thứ hai không diễn ra trên bề mặt khoáng mà diễn ra trực tiếp ngay trong bùn tuyển nổi. Bản thân anion oleat ($RCOO^-$) là một cấu tử hoạt động bề mặt mạnh, nhưng nó đồng thời cũng là gốc axit của các muối xà phòng kim loại kiềm thổ có tích số tan (K_{sp}) rất nhỏ.

Khi bùn quặng chứa nhiều các ion cứng (Ca^{2+}, Mg^{2+}), các ion này sẽ phản ứng ngay với anion thuốc tập hợp, theo các phương trình (1.2) và (1.3):

$$Ca^{2+} + 2RCOO^- \rightarrow Ca(RCOO)_2\downarrow \quad (1.2)$$

$$Mg^{2+} + 2RCOO^- \rightarrow Mg(RCOO)_2\downarrow \quad (1.3)$$

Sự dịch chuyển cân bằng của các phản ứng kết tủa (1.2) và (1.3) mang tính phá

huỷ kép đến quy trình công nghệ tuyển: *Thứ nhất (tiêu hao thuốc tuyển)* làm giảm nhanh chóng nồng độ ion $RCOO^-$ tự do và khả dụng trong dung dịch. Sự sụt giảm nồng độ thuốc tập hợp khiến động học quá trình hấp phụ lên khoáng kẽm bị chậm lại, nên buộc phải tăng chi phí thuốc tập hợp nhưng hiệu quả tuyển vẫn không đảm bảo. *Thứ hai (kích động khoáng tạp),* các hạt kết tủa của canxi/magie oleat sinh ra không biến mất mà lơ lửng trong bùn quặng. Chúng có tính bám dính cơ học không có quy luật. Các vi hạt không tan này có thể bám dính lên bề mặt các hạt đất đá tạp (như thạch anh, khoáng sét, canxit), tạo ra một lớp màng kỵ nước trên khoáng phi quặng. Dẫn đến sự kích động ngẫu nhiên cho khoáng tạp, khiến một lượng đất đá tạp đi vào sản phẩm bọt, làm giảm chất lượng quặng tinh kẽm [23], [31].

1.3.1.3 Cạnh tranh gián tiếp (phá huỷ quá trình sunfua hoá)

Đối với quặng oxit kẽm chứa khoáng vật hemimorphit, bước tiền xử lý sunfua hóa là bắt buộc. Thuốc sunfua hóa thường sử dụng trong công nghiệp là Natri sunfua (Na_2S), phân ly trong nước để tạo ra các ion S^{2-} và HS^-. Mục tiêu chính là các ion sunfua này sẽ khuếch tán đến bề mặt hemimorphit, phản ứng với các tâm kẽm để tạo thành lớp màng ZnS thứ cấp. Tuy nhiên, khi cho Na_2S vào bùn quặng, nếu môi trường tồn tại các ion tự do như Fe^{3+}, Al^{3+} hoặc Zn^{2+} hòa tan từ quặng có thể phản ứng mạnh với ion sunfua (S^{2-}) theo phản ứng (1.4) và (1.5).

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Fe_2S_3\downarrow \quad (1.4)$$

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow \quad \text{(hạt keo lơ lửng)} \quad (1.5)$$

Sự cạnh tranh này vô cùng mạnh vì tốc độ phản ứng tạo kết tủa trong pha lỏng luôn nhanh hơn tốc độ khuếch tán và phản ứng dị pha trên bề mặt hạt rắn. Việc kết tủa xảy ra trong pha lỏng thay vì xảy ra trên bề mặt khoáng vật đã làm tiêu hao một lượng Na2S.

Đây là cơ sở lý thuyết cốt lõi giải thích vì sao ở cùng một chi phí Na_2S lớn (đôi khi lên tới 10.000 g/t), ở các mẫu quặng sạch thì hemimorphit nổi rất tốt, nhưng ở các hệ quặng nhiễm nhiều ion sắt hòa tan thì quá trình sunfua hóa lại không hiệu quả. Toàn bộ lưu huỳnh có ích đã bị các ion hòa tan tiêu hao vô ích trước khi chúng bám vào mạng lưới silicat của khoáng vật cần thu hồi [32].

1.3.2 Tính "hai mặt" của các ion hòa tan

Một bước tiến quan trọng trong lý thuyết tuyển khoáng hiện đại là việc nhận thức lại vai trò của các ion hòa tan: Không phải tất cả các ion xuất hiện trong môi trường tuyển đều có hại tuyệt đối. Vấn đề không nằm ở việc tìm cách loại bỏ hoàn toàn các ion bằng mọi giá, mà là kỹ thuật thiết lập một "vùng an toàn". Tại vùng này, trạng thái hóa học của ion bị kiểm soát sao cho tác động có hại bị kìm hãm, còn tác động có lợi được khai thác triệt để [8], [29].

Ion Zn^{2+} hòa tan (vừa đè chìm vừa kích động): Ở giai đoạn nghiền và khuấy, bề mặt của smithsonit và hemimorphit hòa tan giải phóng một lượng Zn^{2+} vào nước. Ban đầu, lượng ion kẽm tự do này gây hại vì chúng đóng vai trò "tự đè chìm bề mặt", làm tiêu tốn một lượng thuốc tập hợp tương tự như cơ chế của canxi. Tuy nhiên, nếu quy trình công nghệ được thiết kế linh hoạt bằng cách tiến hành cô lập các ion nước cứng (Ca^{2+}, Mg^{2+}) trước, sau đó mới cấp Na_2S, chính lượng ion Zn^{2+} dư này sẽ đảo ngược vai trò. Chúng đóng vai trò là "hạt nhân kết tinh", lôi kéo các ion S^{2-} lơ lửng trong bùn để phản ứng và phát triển thành lớp màng ZnS thứ cấp, liên tục và bền vững bao phủ lên bề mặt khoáng vật [8].

Ion Amoni (NH_4^+) (tăng tốc độ sunfua hóa): Ion amoni thường phát sinh từ sự phân hủy của các hợp chất cấp lưu huỳnh như $(NH_4)_2S$ hoặc được thêm vào dưới dạng muối NH_4Cl. Amoni đóng vai trò là một chất xúc tác quan trọng để gia tăng tốc độ và mức độ hoạt động của các cấu tử S^{2-}/HS^- trong dung dịch. Sự hiện diện của các ion NH_4^+ thúc đẩy phản ứng sunfua hóa diễn ra nhanh hơn nhiều lần trên bề mặt silicat vốn rất trơ lỳ của hemimorphit. Đồng thời, NH_4^+ có khả năng tạo phức đệm, giúp kìm hãm sự hòa tan kẽm mạnh ở giai đoạn đầu [21].

Silicat (SiO_3^{2-}) (phân tán bùn mịn và đè chìm), Anion silicat thường được đưa vào bùn tuyển nổi dưới dạng phụ gia thủy tinh lỏng (Na_2SiO_3). Nếu chi phí với liều lượng dư thừa, anion silicat đa phân tử sẽ phản ứng và hấp phụ lên chính khoáng kẽm, gây đè chìm mạnh không kém gì gel sắt. Tuy nhiên, nếu được khống chế ở nồng độ thấp hợp lý, silicat đóng vai trò là tác nhân phân tán tốt. Chúng sẽ cạnh tranh với ion Ca^{2+} tại lớp điện kép của các hạt bùn sét, ngắt các cầu nối ion gây keo

tụ. Tác dụng này giúp bùn sét duy trì ở trạng thái phân tán lơ lửng trong nước, ngăn chặn hiệu quả hiện tượng bùn mịn bám cơ học lên bề mặt hạt kẽm thô, giữ cho bề mặt kẽm luôn sạch để hấp phụ thuốc tập hợp [33].

Anion Carbonat (CO_3^{2-}) tầm quan trọng của không gian và thời gian: Nguồn anion carbonat chủ yếu đến từ quá trình hòa tan quặng hoặc thêm hóa chất điều chỉnh pH như Soda (Na_2CO_3). Vai trò của CO_3^{2-} phụ thuộc hoàn toàn vào vị trí (trong không gian) và thứ tự (thời gian) bổ sung. Nếu bổ sung soda vào *bể tiền xử lý nước* (trước khi nước tiếp xúc với quặng trong ngăn máy tuyển), CO_3^{2-} sẽ đóng vai trò tích cực: phản ứng và kết tủa triệt để Ca^{2+} thành $CaCO_3$ vô hại và loại bỏ vĩnh viễn ion cứng khỏi hệ thống. Ngược lại, nếu bổ sung trực tiếp soda vào *ngăn máy tuyển nổi* khi bùn quặng đang khuấy trộn, phản ứng kết tủa $CaCO_3$ sẽ sinh ra tức thời ngay tại bề mặt khoáng vật kẽm. Lớp cặn này kết tủa lên bề mặt khoáng vật, gây ra hiện tượng lớp phủ thụ động cục bộ, đè chìm khoáng vật kẽm [11].

Từ những phân tích trên, có thể nhận thấy rằng: Tuyển nổi quặng oxit kẽm phong hóa không có một loại thuốc tập hợp vạn năng để tăng hiệu quả tuyển, mà là kỹ thuật điều khiển bề mặt và hệ ion tuân thủ nguyên tắc: Đúng vị trí - Đúng trình tự - Đúng nồng độ. Đây cũng là định hướng quan trọng cho công tác nghiên cứu, thực nghiệm của luận án.

1.3.3 Cơ sở hóa lý của các thuốc điều chỉnh

Trong hệ tuyển nổi oxit kẽm phong hóa, việc sử dụng riêng lẻ Na_2S và axit béo +dầu hoả là không đủ. Việc bổ sung các thuốc điều chỉnh bề mặt là cần thiết nhằm cô lập ion có hại, phân tán slam mịn và đè chìm khoáng tạp. Để ngăn chặn hiện tượng cạnh tranh hấp phụ và giải quyết với hóa học dung dịch đa cực, luận án định hướng thiết kế và sử dụng một chuỗi các tác nhân can thiệp bề mặt chuyên biệt. Mục tiêu cốt lõi của các hóa chất này không phải làm thuốc tập hợp mạnh hơn, mà là làm mất tác dụng của các ion gây hại và cô lập chúng.

1.3.3.1 Tan-X (Bisulfite/Metabisulfite tự nhiên)

Tan-X có tác dụng làm sạch bề mặt và kiểm soát thế Oxy hóa - khử (Eh) của

bùn tuyển nổi. Tan-X là một hệ hợp chất hữu cơ - vô cơ đặc biệt, chứa các nhóm phenolic -OH chiết xuất tự nhiên kết hợp với gốc bisulfit/metabisulfit. Sự hiện diện của Tan-X mang tính quyết định đến hiệu quả của bước sunfua hóa thông qua hai cơ chế hóa lý:

- *Cơ chế thứ nhất (tạo phức chelat hóa ion):* Các nhóm phenolic của Tan-X có ái lực tĩnh điện và cấu hình không gian phù hợp để tạo phức chelat (phức vòng càng) rất mạnh với các cation Fe và Al dư thừa trong bùn quặng. Phản ứng này thu giữ và cô lập sắt, nhôm ở dạng phức hòa tan ổn định trong dung dịch, qua đó triệt tiêu nguồn nguyên liệu của quá trình thủy phân, ngăn chặn sự tạo thành màng gel hydroxit lên khoáng kẽm [34].

- *Cơ chế thứ hai (kiểm soát vùng Eh):* Đây là chức năng quan trọng nhất của Tan-X. Nó hoạt động như một thuốc đè chìm chọn lọc, can thiệp trực tiếp vào nhiệt động lực học của hệ thống bằng cách điều chỉnh thế oxy hóa - khử (ORP/Eh) của bùn quặng. Tan-X kéo Eh từ vùng dương (môi trường oxy hóa tự nhiên) về dải tối ưu từ -150 mV đến -250 mV. Lý do cần thiết lập vùng Eh này là vì: Trong môi trường bùn quặng khuấy trộn luôn giàu oxy hòa tan, ion S^{2-} từ thuốc Na_2S hoặc màng ZnS vừa hình thành rất dễ bị oxy hóa ngược. Phản ứng oxy hóa này biến S^{2-} thành các ion vô ích như thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$), sulfit (SO_3^{2-}) hoặc sulfat (SO_4^{2-}), làm mất tính kỵ nước của bề mặt khoáng vật. Tan-X ưu tiên phản ứng với oxy hòa tan trước, đồng thời dọn sạch các màng oxy-sulfat bám sẵn trên quặng, bảo vệ lớp ZnS thứ cấp được sinh ra trong môi trường khử an toàn, đảm bảo ổn định tính kỵ nước [35], [36].

1.3.3.2 Sep-X (Tannin / Polymer sulfonate tự nhiên)

Sep-X có tác dụng đè chìm chọn riêng và phân tán không gian (Steric). Đặc điểm của khoáng vật oxit kẽm phong hóa là luôn cộng sinh chặt chẽ với lượng lớn bùn oxit sắt (goethit, limonit), những khoáng vật sét này rất dễ hấp phụ với oleat và nổi theo quặng tinh kẽm. Sep-X, được chiết xuất polyphenol tự nhiên (tannin biến tính), được sử dụng như một giải pháp hóa học bề mặt để khắc phục hiện tượng này.

- *Cơ chế đè chìm hóa học:* Các nhóm chức hydroxyl vòng thơm của Sep-X có

ái lực hóa học mạnh, tạo liên kết *phenolate-Fe(III)* đặc hiệu với bề mặt khoáng sắt. Sep-X hấp phụ bền vững lên goethit/limonit, tạo ra một lớp phủ vòng bao bọc, cô lập các tâm hoạt động và biến bề mặt khoáng tạp thành ưa nước [37], [38]. Điểm ưu việt của Sep-X là tính chọn riêng cao: ái lực của nó với kẽm (Zn) thấp hơn hàng chục lần so với sắt và mangan (Fe/Mn), do đó quá trình đè chìm này không gây bất kỳ sự ảnh hưởng nào đến smithsonit hay hemimorphit đã sunfua hóa.

- *Cơ chế phân tán vật lý:* Bên cạnh việc thay đổi tính thấm ướt, sự hiện diện của các chuỗi polymer mạch dài trong cấu trúc của Sep-X tạo ra lực đẩy không gian. Khi Sep-X bám lên các hạt bùn sét siêu mịn, các chuỗi polymer quay ra ngoài dung dịch tạo thành một lớp đệm đàn hồi. Khi hai hạt bùn tiến lại gần nhau, sự giao thoa của các chuỗi polymer sinh ra lực đẩy entropy lớn, đẩy các hạt đi ra xa nhau. Cơ chế này gần như triệt tiêu hoàn toàn hiện tượng nổi cơ học, đảm bảo bề mặt hạt khoáng mục tiêu quang đãng, sạch hơn tạo điều kiện tốt cho quá trình hấp phụ hóa học của oleat ở bước sau [39], [40].

1.3.3.3 SHMP (Sodium Hexametaphosphate)

SHMP ($Na_6P_6O_{18}$) là một polyphosphat vô cơ được cấu tạo từ các nguyên tử phosphat liên kết thành mạch dài dạng vòng hoặc lưới. Mặc dù cấu trúc đơn giản, SHMP đóng vai trò quan trọng trong hóa học dung dịch tuyển nổi oxit. Chức năng chính của SHMP là khống chế các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} tự do. Cấu trúc linh hoạt của mạch polyphosphat cho phép nó uốn cong và bao bọc các ion kiềm thổ vào bên trong, hình thành các phức chất vòng càng ổn định trong pha lỏng. Nhờ phản ứng tạo phức này, Ca^{2+} bị cô lập và bị vô hiệu hóa, triệt tiêu khả năng chúng phản ứng với oleat để tạo xà phòng kết tủa. Ngoài khả năng chelat hóa, sự phân ly của SHMP cung cấp mật độ điện tích âm lớn cho bùn quặng. Lượng điện tích này gia tăng giá trị thế zeta âm của các hạt keo sét, sinh ra lực đẩy tĩnh điện lớn, hỗ trợ hiệu quả cho Sep-X trong việc duy trì trạng thái huyền phù phân tán của toàn bộ hệ thống [32], [41].

1.3.3.4 Thuỷ tinh lỏng và tinh bột

Na_2SiO_3 (Thủy tinh lỏng): Tạo ra các loài silicat đa polymer mang điện âm, hấp phụ chọn lọc lên pha sắt-oxyhydroxit và silicat, ngăn cản sự dính bùn. Nhược

điểm là dễ dẫn đến hiện tượng quá phân tán nếu chi phí quá cao [32].

Tinh bột: Ngăn cản sự hấp phụ thuốc tập hợp lên khoáng tạp bằng tương tác liên kết hydro với nhóm –OH trên bề mặt hematit/silica. Chúng có tính đè chìm không tuyệt đối và không chọn riêng, dùng quá liều sẽ đè chìm luôn cả khoáng kẽm mục tiêu.

1.3.4 Nguyên tắc thiết kế quy trình: Chuỗi điều khiển tuyến tính 3 tầng

Tổng hợp toàn bộ các luận giải hóa lý và nhiệt động học ở các mục trên, có thể rút ra một kết luận quan trọng: Hiện tượng thực thu giảm khi tuyển oxit kẽm bằng nước tuần hoàn không bắt nguồn từ việc oleat kém hiệu quả. Nguyên nhân thực sự là do hệ thống bị phá vỡ cân bằng đồng thời ở cả 3 cấp độ: Pha lỏng bị nhiễm nhiều ion có hại, bề mặt khoáng bị phủ thụ động bởi lớp gel và phản ứng hấp phụ thuốc tập hợp trong bùn quặng bị cạnh tranh tạo kết tủa.

Do đó, để tối ưu hóa công nghệ và áp dụng thành công ở quy mô công nghiệp, nguyên tắc cốt lõi là phải từ bỏ cách thức cấp thuốc đồng loạt. Thay vào đó, quy trình công nghệ phải được tái cấu trúc theo một trật tự tuyến tính nghiêm ngặt, bao gồm 3 tầng điều khiển như sau:

Tầng 1: Điều khiển bùn quặng (tiền xử lý và làm sạch pha lỏng). Thay thế chất điều chỉnh pH truyền thống (như vôi - CaO) bằng soda (Na_2CO_3). Quá trình này được thực hiện tại khâu khuấy trộn ban đầu để thiết lập pH ổn định ở mức 9,0 - 9,5. Soda vừa không cấp thêm Ca^{2+}, vừa chủ động đẩy cân bằng kết tủa Ca^{2+} có sẵn thành cặn $CaCO_3$, loại bỏ tác nhân gây xà phòng hóa ra khỏi bùn quặng. Đồng thời, có thể cấp bổ sung SHMP để cô lập các ion kiềm thổ còn dư và một phần Fe^{3+} trong bùn quặng. Mục tiêu quan trọng nhất của Tầng 1: Làm mềm nước tuần hoàn và ổn định ion. Đây là cơ sở và là tiền đề quan trọng quyết định hiệu quả của khâu sunfua hóa bề mặt [11], [30] .

Tầng 2: Sunfua hóa và tái cấu trúc bề mặt (Hệ thống Tan-X $\rightarrow$ Na_2S $\rightarrow$ Sep-X). Sau khi bùn quặng đã sạch, tiến hành cấp Tan-X để tiêu thụ lượng oxy hòa tan, kéo thế Eh xuống vùng âm, cô lập sắt tự do và làm sạch màng oxy-sulfat trên quặng. Khi Eh đã ở dải an toàn, tiến hành cấp Na_2S để các ion S^{2-} khuếch tán và phản ứng trọn vẹn với

các tâm kẽm lộ diện, kiến tạo nên lớp màng ZnS thứ cấp ổn định. Ngay sau đó, cấp Sep-X để lực đẩy steric đánh bật bùn sét đang bám dính và đè chìm khoáng sắt. Mục tiêu chính của Tầng 2: khôi phục các tâm hoạt động trên bề mặt khoáng vật kẽm, nhằm phủ một lớp ZnS sạch, mới và cách ly hoàn toàn khỏi bùn sét bám dính, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ thuốc tập hợp [23], [28].

Tầng 3: Hình thành lớp kỵ nước bền vững (hỗn hợp thuốc tập hợp oleat + dầu hỏa). Chỉ khi bề mặt quặng đã được tái cấu trúc hoàn hảo (bước 1 và bước 2 hoàn tất), hỗn hợp thuốc tập hợp mới được cấp vào hệ thống. Lúc này, quá trình diễn ra thuận lợi hơn: anion oleat dễ dàng hấp phụ hóa học lên màng ZnS để làm lớp cơ sở, nối tiếp ngay sau đó là các phân tử dầu hỏa liên kết kỵ nước vật lý vào đuôi oleat để củng cố độ dày và độ xốp của màng kỵ nước. Mục tiêu quan trọng nhất của Tầng 3: Để hạt khoáng mục tiêu gần như kỵ nước hoàn toàn, bám chắc vào các bóng khí và đi vào sản phẩm bọt một cách chọn riêng, ổn định, mang lại hiệu suất thu hồi cao [25], [26].

Việc tuân thủ tuyệt đối cấu trúc điều khiển 3 tầng này chính là chìa khóa giải quyết dứt điểm bài toán hóa học dung dịch trong công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm phong hóa.

1.4 Quy hoạch thực nghiệm Box-Behnken

Sự phức tạp của hệ thống tuyển nổi oxit kẽm – như đã phân tích một cách hệ thống ở Mục 1.3 – cho thấy việc đánh giá và tối ưu hóa hiệu quả công nghệ không thể chỉ dựa vào các phương trình phản ứng hóa học đơn lẻ. Hệ thống tuyển nổi thực tiễn chịu sự tác động qua lại của hàng chục biến số độc lập và phụ thuộc (nồng độ các loại thuốc điều chỉnh, pH, thế oxy hóa - khử Eh, cấu trúc bọt, và đặc biệt là sự biến động liên tục của nồng độ đa ion vô cơ trong nước tuần hoàn).

Các phương pháp tối ưu hóa truyền thống dựa trên nguyên tắc "thử sai từng biến một" (One-Factor-At-a-Time - OFAT) bộc lộ nhược điểm cơ bản: Phương pháp này không thể phát hiện và định lượng được sự tương tác chéo giữa các thuốc tuyển. Bên cạnh đó, các nghiên cứu hiện hành áp dụng mô hình hồi quy tĩnh cơ bản cũng vấp phải vấn đề trong thực thực tiễn: Chúng chỉ hội tụ và cho ra một bộ thông

số "tối ưu" tại một điều kiện nước sạch lý tưởng (tối ưu tức thời). Khi áp dụng bộ thông số này vào thực tiễn vận hành nhà máy – nơi hệ ion gây hại (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}) tích lũy và dao động theo từng ca sản xuất – mô hình tĩnh lập tức bị phá vỡ, dẫn đến sự sụt giảm thực thu một cách không thể kiểm soát.

Nhằm giải quyết triệt để những khó khăn trên, luận án đã thiết kế mô hình bậc hai miêu tả ảnh hưởng của hệ thuốc điều chỉnh đến các chỉ tiêu công nghệ tuyển. Mô hình có nhiệm vụ mô tả mối quan hệ định lượng và sự tương tác chéo giữa ba biến công nghệ đóng vai trò cốt lõi trong việc kiến tạo bề mặt khoáng vật: Chi phí thuốc sunfua hóa (Na_2S), thuốc đè chìm sắt/phân tán sét (Sep-X), và thuốc làm sạch bề mặt/khống chế Eh (Tan-X).

Để xây dựng mô hình này, luận án lựa chọn sử dụng phương pháp RSM bằng phần mềm Design Expert. Trong những năm gần đây, RSM đã bắt đầu được áp dụng trong tuyển khoáng để tìm kiếm điều kiện tối ưu, tiêu biểu như nghiên cứu của Li và cộng sự (2015) khi tối ưu hóa quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm [42]. Kế thừa nền tảng đó, luận án đi sâu hơn bằng việc thiết lập cấu trúc ma trận thực nghiệm Box-Behnken.

Theo lý thuyết thiết kế thực nghiệm của Montgomery [43], với hệ thống gồm 3 biến độc lập, thiết kế Box-Behnken tỏ ra ưu việt hơn hẳn so với thiết kế phức hợp trung tâm (Central Composite Design - CCD). Cụ thể, BBD chỉ yêu cầu thực hiện 15 thí nghiệm (so với 20-27 thí nghiệm của CCD). Quan trọng hơn về mặt hóa lý, BBD loại bỏ hoàn toàn các điểm kết hợp ở các "cực trị" (các điểm ở đỉnh góc của không gian không gian thực nghiệm) [43]. Trong hệ thống tuyển nổi, việc các hóa chất đồng thời đạt nồng độ cực đại (ví dụ: dư thừa Na_2S cùng lúc với dư thừa polymer Sep-X) sẽ gây ra hiện tượng đè chìm hoàn toàn hoặc phá vỡ cấu trúc bọt, làm sập hệ thống. BBD tránh được các điểm "phi thực tế" này, giúp mô hình bám sát dải vận hành an toàn.

Phương trình hồi quy đa thức bậc hai thu được có dạng tổng quát như phương trình (1.6).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{3} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{3} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1.6)$$

Trong đó:

- Y là hàm mục tiêu cần tối ưu (thực thu kẽm hoặc hàm lượng kẽm trong quặng tinh);

- X_i, X_j là các biến điều khiển đã mã hóa (Na_2S, Sep-X, Tan-X);

- β_0 là hệ số chặn;

– β_i là các hệ số hồi quy bậc nhất phản ánh mức độ tác động tuyến tính độc lập của từng hóa chất;

- β_{ii} là các hệ số bậc hai phản ánh độ cong (phi tuyến) của bề mặt đáp ứng;

- β_{ij} là các hệ số tương tác chéo, cực kỳ quan trọng để đánh giá tính phối hợp hay đối kháng giữa các loại thuốc (ví dụ sự hỗ trợ của Tan-X đối với Na_2S);

- ε là sai số dư.

Một điểm quan trọng trong mô hình là việc thiết lập các điểm thí nghiệm lặp tâm. Theo nguyên tắc thống kê [43], các điểm lặp tâm này không chỉ dùng để tính toán sai số thuần túy (pure error) nhằm kiểm định sự phù hợp của mô hình (Lack-of-fit), mà trong luận án, nó còn đóng vai trò là điểm tựa thực nghiệm để lựa chọn chế độ thuốc tuyển cho các mẫu nghiên cứu.

Thông qua mô hình, người kỹ sư vận hành có thể chủ động giải ngược phương trình bậc hai (phương trình 1.6) để tìm ra bộ thông số mới (điều chỉnh tăng liều lượng Tan-X để khử sắt dư, hoặc tăng Na_2S để bù trừ lưu huỳnh tiêu hao) nhằm duy trì trạng thái tuyển nổi luôn bám sát đỉnh của bề mặt đáp ứng.

1.5 Nhận xét

Từ việc hệ thống hóa toàn diện các lý thuyết hóa lý bề mặt, đặc tính điện động của khoáng vật, cũng như đánh giá thực trạng các công nghệ tuyển quặng oxit kẽm phong hóa trên thế giới và tại Việt Nam, Chương 1 đã đúc kết các luận điểm nền tảng nhằm định hình mục tiêu, đối tượng và phương pháp luận cho toàn bộ nghiên cứu như sau:

Sự hạn chế của công nghệ truyền thống bắt nguồn từ hóa học dung dịch. Quặng oxit kẽm (đặc biệt là dạng thân quặng phức tạp chứa đồng thời smithsonit, hemimorphit và lượng lớn khoáng sét oxit sắt như ở khu vực Bắc Kạn) là một hệ đối tượng cực kỳ nhạy cảm với pha lỏng. Quá trình nghiền quặng và đất đá tạp liên tục giải phóng các ion đa hóa trị (Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe^{3+/2+}$, Al^{3+}, Zn^{2+}) vào môi trường. Sự xuất hiện của các ion này kích hoạt đồng thời 3 cơ chế ngăn cản quá trình tuyển: (1) Thủy phân tạo gel hydroxit tạo lớp phủ thụ động lên bề mặt khoáng; (2) kết tủa xà phòng canxi/magie gây tiêu hao thuốc tập hợp oleat và tạo tính kỵ nước giả; (3) phản ứng kết tủa tiêu hao vô ích thuốc sunfua hóa (Na_2S). Vì vậy, môi trường ion hòa tan là một trong những yếu tố cần được xem xét khi nghiên cứu tuyển nổi quặng oxit kẽm phức tạp vùng Bắc Kạn.

Công nghệ khống chế bề mặt. Để giải quyết thách thức trên, xu thế nghiên cứu của thế giới đang rẽ sang hai hướng. Một số công trình hướng tới việc tổng hợp các dòng thuốc đặc hiệu (như hydroxamate, BHA), nhưng giá thành quá cao. Một hướng khác được Khaleghi và cộng sự đề xuất là sử dụng hệ thuốc tập hợp hỗn hợp cation-anion để tăng tính chọn riêng. Mặc dù hỗn hợp thuốc mang lại hiệu quả tốt hơn, nhưng các nghiên cứu này vẫn chưa giải quyết được bài toán về ảnh hưởng có hại của bùn sắt và độ cứng của nước tuần hoàn đối với hệ quặng phức tạp [44]. Đứng trước thực tiễn đó, giải pháp kinh tế và khả thi nhất tại Việt Nam vẫn là tận dụng hệ thuốc tập hợp truyền thống: Hỗn hợp axit béo – dầu hỏa với cơ chế hấp phụ kỵ nước hai tầng. Tuy nhiên, để hệ thuốc axit béo này phát huy hiệu quả tối đa trên nền quặng kẽm oxít nghèo Bắc Kạn, bắt buộc phải có một giải pháp công nghệ bảo vệ bề mặt khoáng vật trước khi cấp thuốc. Sự thiếu vắng một quy trình tiền xử lý hóa học dung dịch đồng bộ chính là khoảng trống công nghệ lớn nhất hiện nay. Việc nghiên cứu kết hợp hệ tác nhân điều chỉnh mới: Tan-X (để hạ thế Eh, khử sắt, bảo vệ màng ZnS) và Sep-X (để tạo phức đè chìm sắt, phân tán steric cản bùn sét) theo chuỗi 3 tầng tuyến tính là một giải pháp mang tính sáng tạo đột phá, chưa từng được hệ thống hóa trong bất kỳ công trình tuyển khoáng oxit kẽm nào tại Việt Nam.

Sử dụng công cụ mô hình hóa động học trong nghiên cứu. Hầu hết các nghiên

cứu tối ưu hóa chế độ thuốc tuyển nổi trên thế giới, như nghiên áp dụng phương pháp RSM như của Li và cộng sự đều đã thành công khi tìm ra được chế độ thuốc tuyển tối ưu cho quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm [42]. Nhưng các nghiên cứu trong nước, chưa quan tâm đến vấn đề mô hình hoá trong tuyển nổi quặng kẽm oxit. Việc thiếu một công cụ toán học có khả năng liên kết giữa chế độ thuốc tuyển đến hiệu quả tuyển nổi là nguyên nhân khiến công nghệ khó nhân rộng từ phòng thí nghiệm ra sản xuất công nghiệp. Do đó, việc xây dựng một mô hình RSM-BBD để điều khiển các thuốc điều chỉnh chính Na_2S – Tan-X – Sep-X đến các chỉ tiêu công nghệ tuyển, là một vấn đề học thuật cốt lõi cần được nghiên cứu. Mô hình này không chỉ có giá trị thực tiễn đối với luận án mà còn góp phần định hình lại phương pháp thiết kế công nghệ cho các loại quặng phức tạp.

Từ kết quả tổng quan cho thấy vẫn còn một số vấn đề cần tiếp tục làm rõ, đặc biệt là ảnh hưởng đồng thời của môi trường ion hòa tan và hệ thuốc điều chỉnh đến hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm phức tạp. Đây là cơ sở để luận án xác định mục tiêu và triển khai nội dung nghiên cứu tối ưu hóa công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm khu vực Bắc Kạn bằng hỗn hợp axit béo trên cơ sở khống chế hóa học bề mặt và mô hình hóa tác động của hệ thuốc điều chỉnh.

CHƯƠNG 2
NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN VẬT CHẤT MẪU

2.1 Nghiên cứu thành phần vật chất mẫu công nghệ

2.1.1 Đặc điểm quặng oxit kẽm vùng Chợ Đồn - Chợ Điền, Bắc Kạn

Quặng oxi hóa chì kẽm Chợ Điền là quặng lấp đầy các đường đứt gãy chủ yếu ở các khu Phia Khao, BôPen, LaPointe, Bình Chai, Lũng Hoài, Suốc, Mán, Bô Luông – Đèo An, Lũng Cháy-Suối Teo, Khuổi Khem, thành phần khoáng vật chủ yếu là smithsonit. Khoáng vật phi quặng chủ yếu là đá vôi và thạch anh, carbonat.

Cụ thể theo các khu như sau:

- Khu Lũng Cháy - Suối Teo: Quặng có cấu tạo dạng ổ, xâm tán, kiến trúc hạt tha hình, nửa tự hình. Thành phần khoáng vật quặng gồm: smithsonit từ 0 đến 5,0%, limonit từ 15 đến 30%, geothit từ 10 đến 15%. Khoáng vật phi quặng chiếm từ 70 đến 98%.

- Khu Phia Khao, Lũng Hoài, Mán – Suốt, BôPen, Bình Chai, Cao Bình, Sơn Thịnh, Lapointe: Quặng có cấu tạo dạng ổ, xâm tán, kiến trúc hạt tha hình, nửa tự hình. Thành phần khoáng vật quặng gồm: smithsonit từ 0,5 đến 3%, limonit từ 10 đến 30%, geothite từ 0,5 đến 40%. Khoáng vật phi quặng chiếm từ 60 đến 98%.

- Khu Bô Luông, Đèo An: Quặng có cấu tạo dạng xâm tán, ổ, kiến trúc hạt giả hình, keo. Thành phần khoáng vật quặng gồm: smithsonit từ 0,5 đến 8%, lepidocrosit từ 5 đến 10%, limonit từ 20 đến 80%, geothite từ 10 đến 80%. Khoáng vật phi quặng chiếm từ 20 đến 92%.

** Nút quặng Chợ Đồn:*

Bao gồm diện tích thuộc địa phận các xã Ngọc Phái, thị trấn Bằng Lũng, xã Bằng Lăng, Lương Bằng với 14 mỏ và điểm quặng. Trữ lượng và tài nguyên dự báo theo kết quả thăm dò và điều tra đánh giá nút quặng Chợ Đồn là 998.539 tấn $B+C_1+C_2$, cấp P_1 là 938.819 tấn Pb+Zn.

Quặng oxit chì kẽm có chứa sắt - mangan có thành phần khoáng vật gồm: xeruxit, anglezit, pyrolusit, psilomelan, hydroxit Mn, magnetit, limonit, hydroxit Fe,

goethit, lepidocrocit; hàm lượng Pb thay đổi từ 0,98% đến 15,21%, trung bình 3,47%; hàm lượng Zn thay đổi từ 0,47% đến 6,15%, trung bình 1,90%; hàm lượng Fe thay đổi từ 9,15% đến 38,47%, trung bình 31,57%; hàm lượng Mn thay đổi từ 1,66% đến 19,18%, trung bình 11,87%.

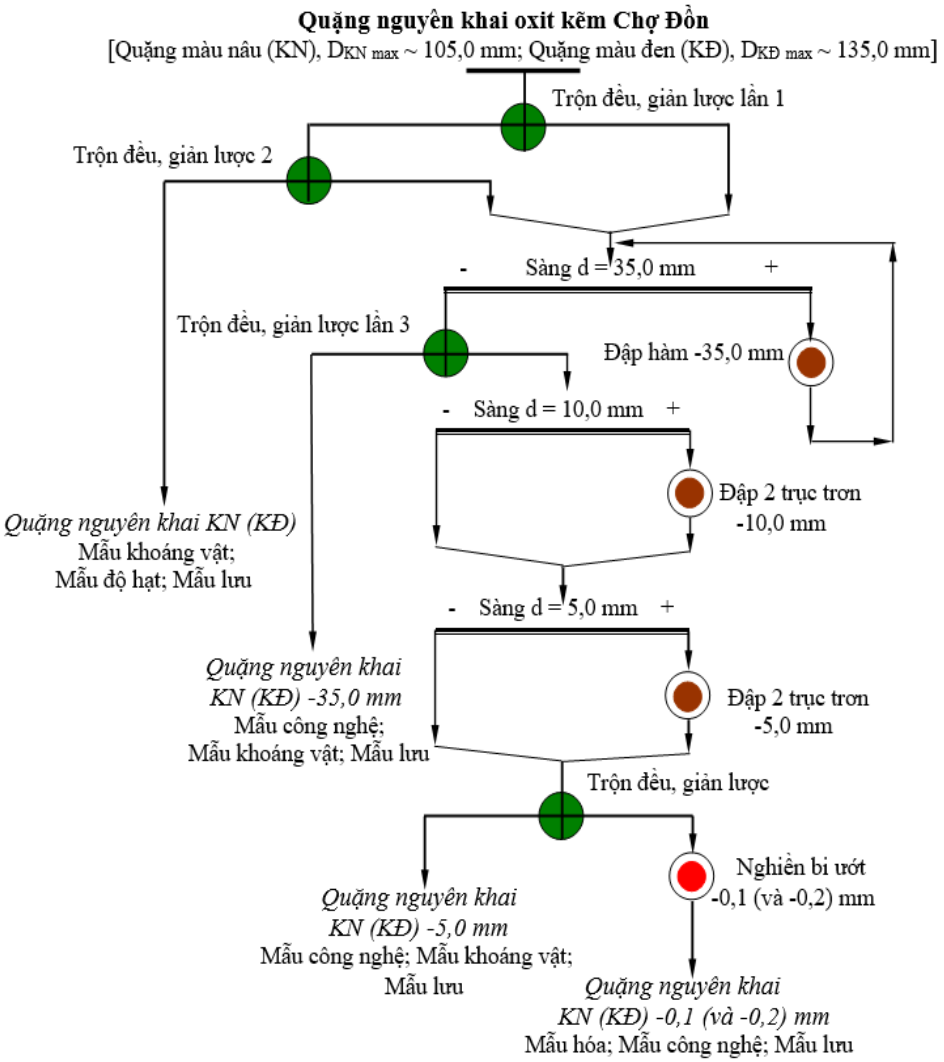
Từ những năm 90 của thế kỷ trước, chủ yếu là khai thác quặng oxit giàu (>25%Zn) để xuất khẩu sang thị trường Thái Lan và để sản xuất bột kẽm 60-72% Zn trong nước. Đầu những năm 2000 do chất lượng quặng oxit càng giảm, để đảm bảo hàm lượng nguyên liệu sản xuất bột kẽm, Công ty Cổ phần Kim loại màu Thái Nguyên đã đầu tư một số dây chuyền tuyển rửa quặng để nâng hàm lượng từ 10% lên 18%. Tuy nhiên, thực thu các hệ tuyển rửa này không cao.

Trữ lượng và tài nguyên dự báo còn lại của khu vực mỏ Chợ Đồn khoảng 2.513.097 tấn quặng nghèo hàm lượng kẽm dao động từ 3-8% Zn. Trong đó, quặng hỗn hợp màu nâu sẫm, đỏ chiếm khoảng 311.711 tấn; quặng hỗn hợp màu đen 2.201.386 tấn.

2.1.2 Mẫu nghiên cứu và sơ đồ gia công mẫu quặng

Mẫu công nghệ dùng trong nghiên cứu của luận án là quặng oxit kẽm nghèo vùng mỏ Chợ Đồn gồm có quặng oxit kẽm màu nâu (gọi tắt là quặng màu nâu, ký hiệu mẫu là KN) và quặng oxit kẽm màu đen (gọi tắt là quặng màu đen, ký hiệu mẫu là KĐ), thuộc Công ty Cổ phần Kim loại màu Thái Nguyên quản lý và khai thác. Mẫu được lấy theo đúng tiêu chuẩn, quy định của ngành Địa chất và Tuyển khoáng, mang tính đại diện cao cho loại quặng oxit kẽm nghèo vùng mỏ Chợ Đồn.

Khối lượng mỗi loại mẫu (KN và KĐ) được lấy là 05 tấn, mẫu sau khi lấy được đóng bao dứa và vận chuyển về Phòng thí nghiệm của Công ty Cổ phần Tư vấn Công nghệ và thiết bị Mỏ - Luyện kim.. Các mẫu nghiên cứu được gia công theo sơ đồ Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ gia công hai mẫu nghiên cứu quặng nguyên khai oxit kẽm Chợ Đồn

2.1.3 Nghiên cứu thành phần vật chất hai mẫu quặng nguyên khai oxit kẽm Chợ Đồn dùng trong nghiên cứu

2.1.3.1 Phân tích tỷ trọng mẫu

Tỷ trọng của hai mẫu nghiên cứu được xác định theo công thức (2.1):

$$\delta = \frac{A - B}{(C + A) - (D + B)} \qquad (2.1)$$

Trong đó:

δ: Tỷ trọng bột quặng hỗn hợp cần xác định, g/cm^3.

A: Trọng lượng bình tỷ trọng chứa quặng, g.

B: Trọng lượng bình tỷ trọng, g.

C: Trọng lượng bình tỷ trọng chứa đầy nước, g.

D: Trọng lượng bình tỷ trọng chứa quặng có đổ đầy nước, g.

Kết quả xác định tỷ trọng của hai mẫu cho ở Bảng 2.1.

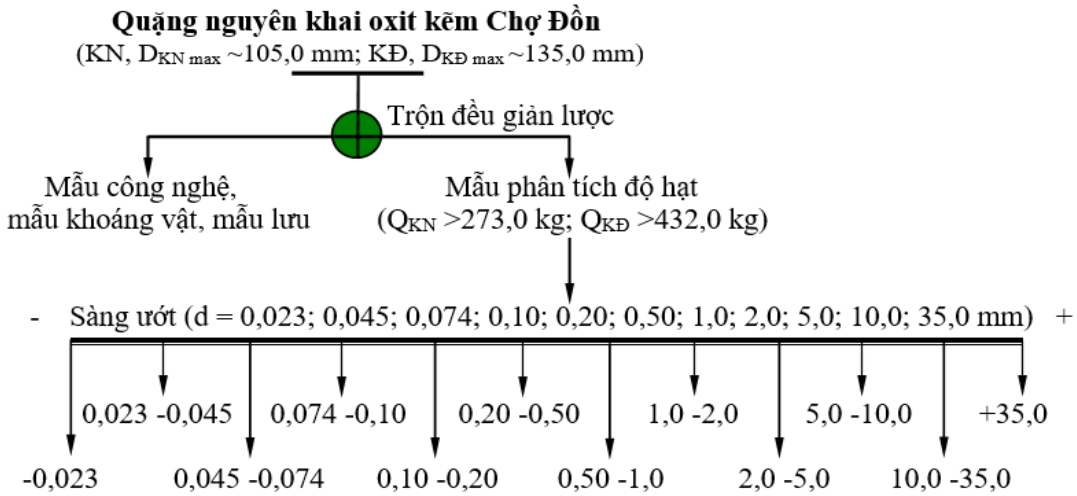
Bảng 2.1. Kết quả phân tích thành phần tỷ trọng

Mẫu	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Trung bình	Dung sai
KN	3,73	3,85	3,76	3,78	±0,06
KĐ	4,15	4,03	4,06	4,08	±0,06

Từ Bảng 2.1 nhận thấy 02 mẫu nghiên cứu có tỷ trọng khá cao xấp xỉ 4 chứng tỏ hai mẫu chứa nhiều khoáng nặng. Mẫu KĐ có khối lượng riêng cao hơn khoảng 0,3 g/cm^3 do thành phần khoáng vật nặng (chứa các nguyên tố Fe, Mn, Pb) nhiều hơn.

2.1.3.2 Thành phần độ hạt và phân bố kim loại trong hai mâu nghiên cứu

Quặng nguyên khai đưa phân tích thành phần độ hạt được lấy tương ứng trong như Hình 2.2 và khối lượng mẫu tối thiểu dùng trong thí nghiệm được xác định theo công thức thực nghiệm Epsiovich (2.2):



Hình 2.2. Sơ đồ phân tích thành phần độ hạt và phân bố kim loại hai mẫu quặng nguyên khai KN và KĐ

$$Q_{min} = 0,02\ D^2_{max} + 0,5\ D_{max} \qquad (2.2)$$

Trong đó:

Q_{min} : Khối lượng mẫu tối thiểu cần lấy, kg

D_{max} : Kích thước cục quặng lớn nhất trong mẫu cần phân tích độ hạt, mm.

Tiến hành phân tích thành phần độ hạt và phân bố kim loại của cả hai mẫu quặng nguyên khai oxit kẽm KN và KĐ như sơ đồ Hình 2.2. Kết quả phân tích cùng đồ thị biểu diễn thành phần độ hạt và phân bố kim loại quặng nguyên khai của hai mẫu quặng được giới thiệu trong Bảng 2.2 và tương ứng trên Hình 2.3 và Hình 2.4.

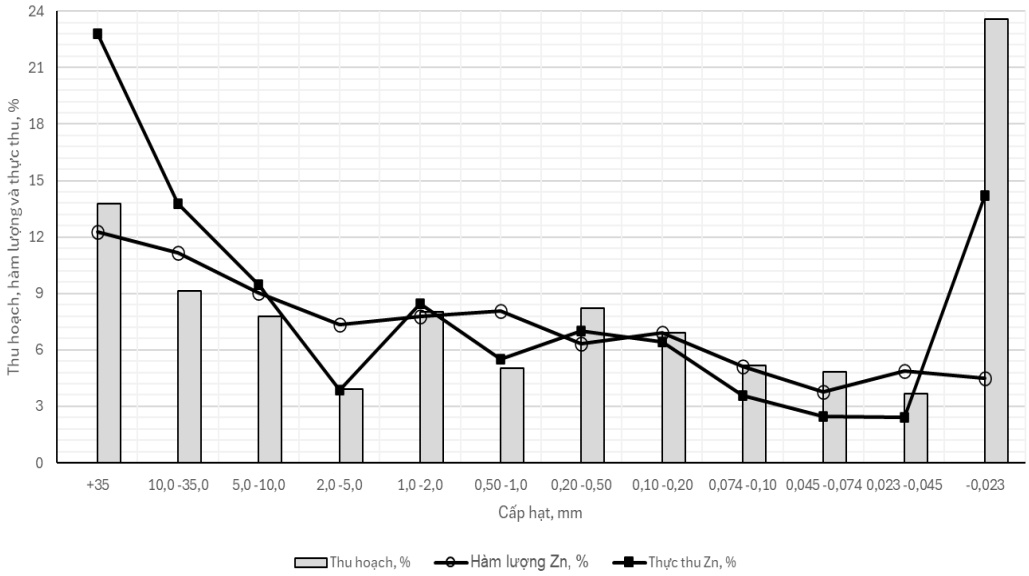
Bảng 2.2. Thành phần độ hạt và phân bố kim loại trong mẫu KN và KĐ

TT	Cấp hạt, mm	Mẫu quặng oxit kẽm KN			Mẫu quặng oxit kẽm KĐ		
		Thu hoạch, %	Hàm lượng Zn, %	Phân bố Zn, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng Zn, %	Phân bố Zn, %
1	+35,0	13,77	12,25	22,79	15,75	6,84	16,40
2	10,0 -35,0	9,12	11,18	13,78	10,99	6,41	10,72
3	5,0 -10,0	7,77	9,03	9,48	8,83	6,13	8,24
4	2,0 -5,0	3,92	7,33	3,88	7,88	8,66	10,39
5	1,0 -2,0	8,04	7,79	8,46	6,21	7,05	6,66
6	0,50 -1,0	5,02	8,09	5,49	5,09	9,11	7,06
7	0,20 -0,50	8,21	6,31	7,00	5,23	5,95	4,74
8	0,10 -0,20	6,91	6,90	6,44	5,78	7,09	6,24
9	0,074 -0,10	5,19	5,11	3,58	6,76	6,22	6,40
10	0,045 -0,074	4,82	3,77	2,46	4,84	7,78	5,73
11	0,023 -0,045	3,67	4,86	2,41	6,01	5,56	5,09
12	-0,023	23,56	4,47	14,22	16,63	4,88	12,34
Quặng nguyên khai		100	7,40	100,00	100	6,57	100,00

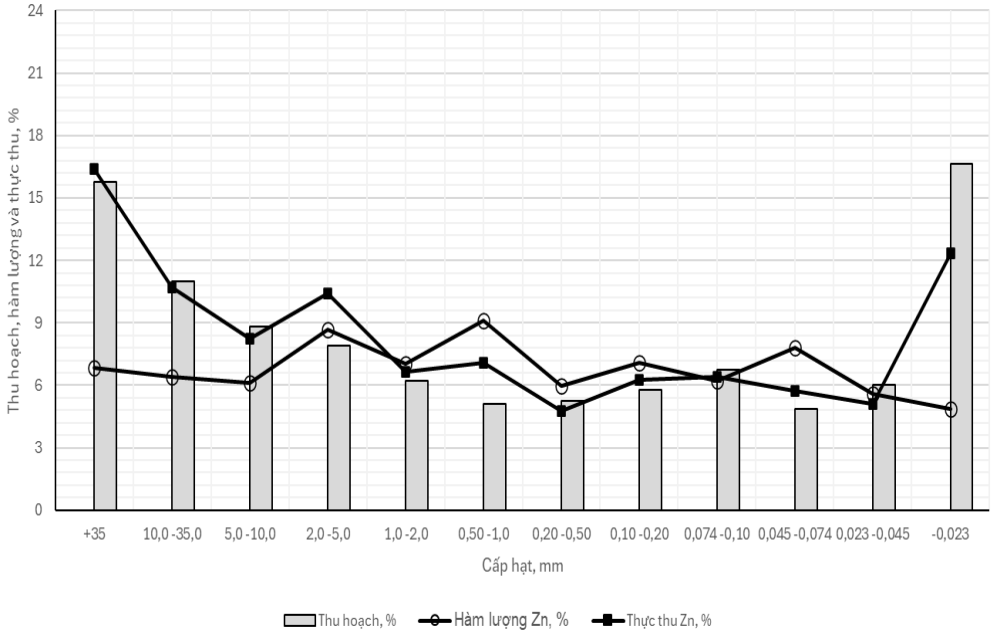
Từ kết quả phân tích thành phần độ hạt và phân bố kim loại nhận thấy:

- Cả hai mẫu KN và KĐ đều có hàm lượng kẽm nhỏ hơn 10,0 %, do đó đều thuộc loại quặng nghèo nên gây khó khăn cho quá trình tuyển nổi trực tiếp. Tuy nhiên, mẫu KN có hàm lượng kẽm cao hơn (7,40 % so với 6,57 %) nên mẫu KN có giá trị công nghiệp cao hơn so với mẫu KĐ.

- Hàm lượng và phân bố Zn thay đổi theo các cấp hạt của cả hai mẫu. Tuy nhiên, kết quả ở Bảng 2.2 chỉ phản ánh phân bố Zn theo cấp hạt, chưa cho phép xác định trực tiếp khoáng vật chứa Zn hoặc mức độ cộng sinh khoáng vật trong từng cấp hạt.



Hình 2.3. Biểu đồ thể hiện thành phần độ hạt và phân bố kim loại mẫu KN



Hình 2.4. Biểu đồ thể hiện thành phần độ hạt và phân bố kim loại mẫu KĐ

- Theo kết quả phân tích nhận thấy hàm lượng kẽm trong mẫu KN tập trung chủ yếu ở cấp hạt thô (cấp +0,5 mm), trong khi mẫu KĐ phân bố gần như đồng đều trong các cấp hạt.

- Tổng thu hoạch cấp hạt -0,074 mm trong mẫu KN là 32,05 % nhưng hàm lượng kẽm giảm mạnh chỉ còn 4,41 %, rõ ràng cấp hạt này trong mẫu KN chứa chủ yếu các khoáng sét và đất đá. Tương tự, mẫu KĐ có thu hoạch cấp -0,074 mm là

27,48 %, nhưng hàm lượng kẽm trong cấp hạt này vẫn cao và vào khoảng 5,54 %, điều này có thể cho thấy kẽm đang bị phân tán trong các khoáng vật oxit của Fe và Mn ở cỡ hạt mịn.

- Mẫu KĐ có hàm lượng kẽm không tập trung ở các cấp hạt thô mà chủ yếu ở cấp hạt mịn, đồng thời kẽm có thể cộng sinh chặt chẽ với các khoáng oxit Mn và Fe. Do đó, mẫu KĐ sẽ khó tuyển nổi hơn so với mẫu KN.

2.1.3.3 Kết quả phân tích hóa đa nguyên tố và phân tích ICP

Mẫu KN và KĐ được phân tích hóa đa nguyên tố và phân tích ICP tại Trung tâm Phân tích và kiểm định địa chất, kết quả phân tích cho trong Bảng 2.3 và Bảng 2.4.

Từ kết quả phân tích hóa đa nguyên tố hai mẫu nghiên cứu nhận thấy: Cả hai mẫu chứa hàm lượng chì khá cao mẫu KN 3,05 % và KĐ 3,37 %. Vì vậy, khi triển khai áp dụng thực tế sản xuất cần nghiên cứu thu hồi kim loại này.

Bảng 2.3. Kết quả phân tích hóa đa nguyên tố hai mẫu quặng nguyên khai

Mẫu	Chỉ tiêu phân tích và hàm lượng, %										
	Zn	TFe	Mn	Cu	Pb	CaO	Al_2O_3	SiO_2	S	P	As
KN	7,40	17,88	5,60	0,101	3,05	1,24	10,13	23,02	0,09	0,092	0,232
KĐ	6,57	29,53	14,25	0,066	3,37	0,25	5,04	7,76	0,12	0,047	0,038

Cả hai mẫu KN và KĐ có hàm lượng Mn và Fe rất cao, đặc biệt là mẫu KĐ (14,25 % Mn và 29,53 TFe) - Chứng tỏ nguyên tố Mn, Fe gắn kết trong mạng tinh thể của khoáng kẽm hoặc các khoáng mangan và sắt đồng hình hay cộng sinh chặt chẽ với khoáng kẽm (chalcophanit, goethit,...). Đây là đặc điểm nổi bật nhất của hai mẫu nghiên cứu, đặc biệt là mẫu quặng oxit kẽm KĐ, đặc điểm này gây khó khăn rất lớn cho tất cả các phương pháp tuyển làm giàu hai đối tượng quặng nghiên cứu KN và KĐ.

Bảng 2.4. Kết quả phân tích ICP hai mẫu quặng nguyên khai oxit kẽm

TT	Thành phần	Đơn vị	Giá trị		TT	Thành phần	Đơn vị	Giá trị	
			KN	KĐ				KN	KĐ
1	Al_2O_3	%	9,49	6,02	20	Cu	ppm	121,6	58,5
2	CaO		2,55	1,48	21	Ga		< 10,0	< 10,0
3	TFe_2O_3		> 20,0	>20,0	22	Ge		< 20,0	< 20,0
4	K_2O		1,28	1,29	23	La		30	34,9
5	MgO		1,74	1,5	24	Li		20,1	20,9
6	MnO		9,27	20,22	25	Mo		< 5,0	< 5,0
7	P_2O_5		0,01	0,02	26	Nb		6,9	10,3
8	SiO_2		> 20,0	7,06	27	Ni		73,2	86,5
9	TiO_2		-	0,49	28	Pb		28.543,5	32.083,5
10	Ag	ppm	45,1	66,1	29	Sb		139,7	< 10,0
11	As		22,7	3,5	30	Sc		7,9	8,4
12	B		95,4	< 10,0	31	Sn		552,7	862,6
13	Ba		237,5	343,7	32	Sr		64,9	56,2
14	Be		< 5,0	< 5,0	33	Ta		< 10,0	< 10,0
15	Bi		12,3	< 10,0	34	V		130,5	137,1
16	Cd		159,2	231,2	35	W		54,7	24,6
17	Ce		48,9	89,9	36	Y		38	28
18	Co		38,4	33,7	37	Zn		74.546,6	65.877,8
19	Cr		92,3	93,6	-	-		-	-

2.1.3.4 Kết quả phân tích thành phần khoáng vật hai mẫu quặng

a) Kết quả phân tích nhiễu xạ rơnghen

Kết quả phân tích nhiễu xạ rơnghen hai mẫu công nghệ quặng nguyên khai oxit kẽm Chợ Đồn được cho trong Bảng 2.5 và các biểu đồ Hình 2.5 và Hình 2.6.

Từ kết quả phân tích nhiễu xạ rơnghen nhận thấy:

- Mẫu KN, kẽm chủ yếu tồn tại ở hai khoáng vật có ích là hemimorphit và smithsonit, đây là dạng thứ sinh, phong hóa từ sphalerit, kích thước hạt khoáng từ

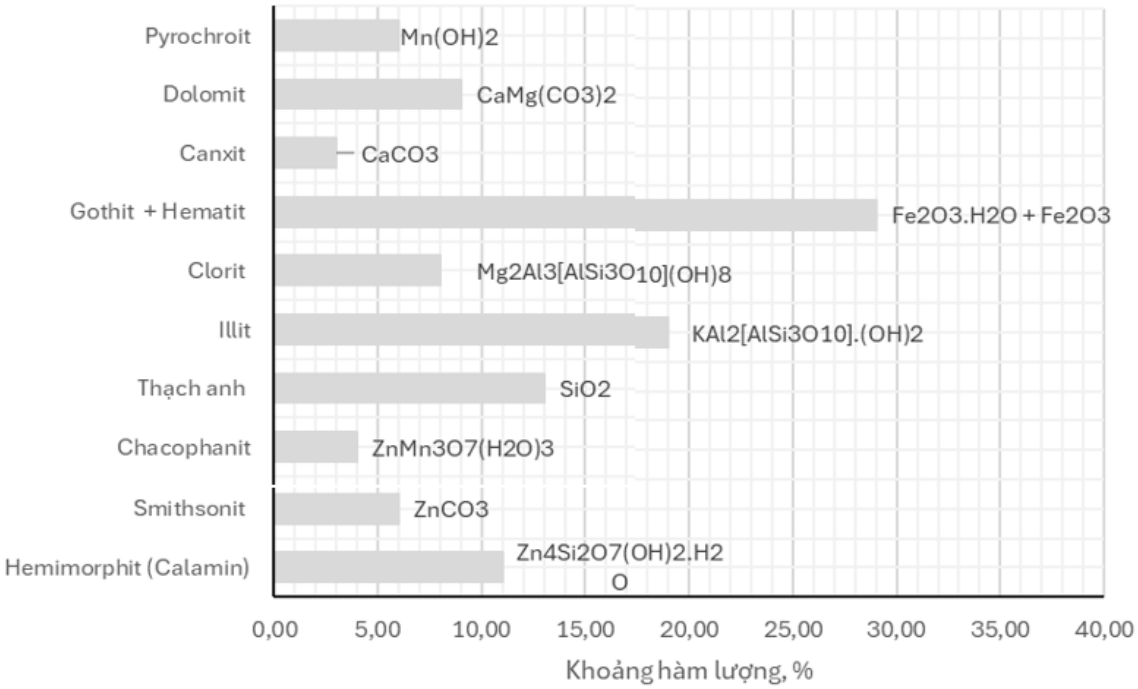
mịn đến vừa và dễ phong hoá. Ngoài ra trong mẫu còn tồn tại khoáng chalcophanit với tỷ lệ ít hơn.

Bảng 2.5. Kết quả phân tích nhiễu xạ rơnghen hai mẫu quặng oxit kẽm Chợ Đồn

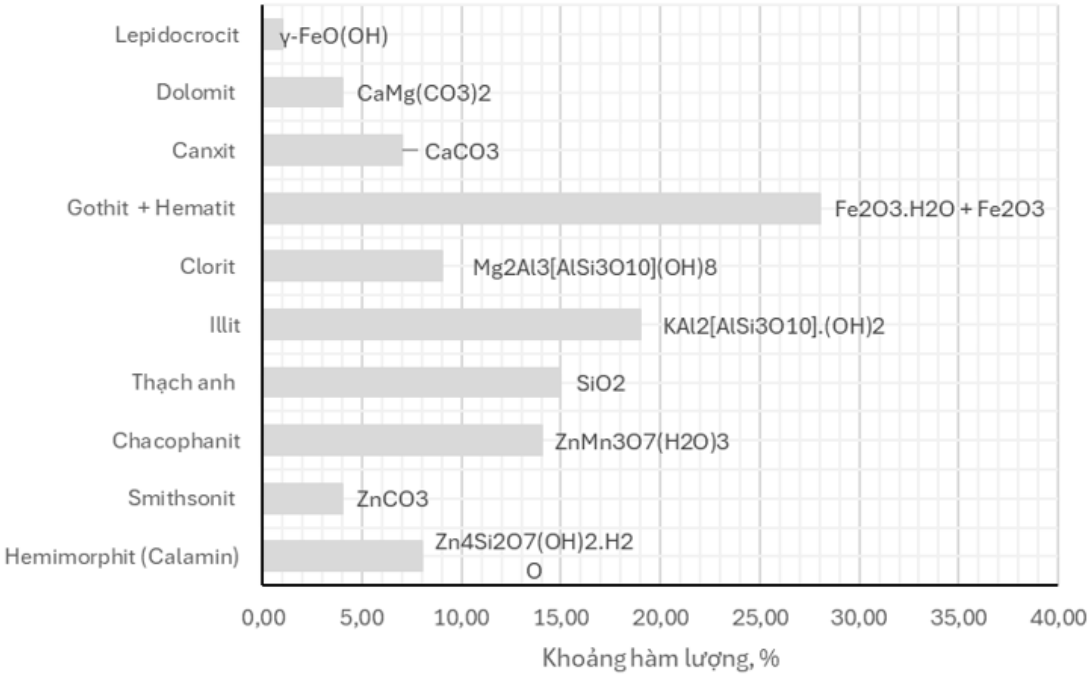
TT	Thành phần khoáng vật	Khoảng hàm lượng, ~%	
		KN	KĐ
1	Hemimorphit (Calamin) - $Zn_4Si_2O_7(OH)_2.H_2O$	9,0 - 11,0	6,0 - 8,0
2	Smithsonit - $ZnCO_3$	4,0 - 6,0	2,0 - 4,0
3	Chalcophanit - $ZnMn_3O_7(H_2O)_3$	2,0 - 4,0	12,0 - 14,0
4	Thạch anh SiO_2	11,0 - 13,0	13,0 - 15,0
5	Illit - $KAl_2[AlSi_3O_{10}].(OH)_2$	17,0 - 19,0	17,0 - 19,0
6	Clorit - $Mg_2Al_3[AlSi_3O_{10}](OH)_8$	6,0 - 8,0	7,0 - 9,0
7	Geothit - $Fe_2O_3.H_2O$ + Hematit (Fe_2O_3)	27,0 - 29,0	26,0 - 28,0
8	Canxit - $CaCO_3$	1,0 - 3,0	5,0 - 7,0
9	Dolomit - $CaMg(CO_3)_2$	7,0 - 9,0	2,0 - 4,0
10	Pyrochroit - $Mn(OH)_2$	4,0 - 6,0	-
11	Lepidocrocit	< 1,0	-

- Mẫu KĐ, các khoáng kẽm tồn tại trong mẫu quặng thì khoáng vật chalcophanit chiếm đại đa số. Khoáng chalcophanit có nguyên tố Mn nằm trong mạng lưới tinh thể và có hàm lượng gấp ba lần hàm lượng kẽm, nếu tính về hàm lượng mangan có trong khoáng này thì chalcophanit phải là khoáng vật mangan - Đây là khoáng đặc biệt khó tuyển nổi. Đặc điểm này lý giải tại sao mẫu KĐ có hàm lượng kẽm thấp hơn nhưng lại chứa nhiều mangan và là loại quặng đặc biệt khó tuyển;

- Hàm lượng tổng hai khoáng sắt goethit và hematit trong cả hai mẫu rất cao (26,0 - 29,0 %), chúng vừa là khoáng vật tạp nhưng vẫn chứa kẽm, do kẽm bị hấp phụ hoặc phân tán trong nền Fe-oxit. Đây cũng là một trong những nguyên nhân làm giảm thực thu của quá trình tuyển nổi;



Hình 2.5. Thành phần khoáng vật mẫu quặng oxit kẽm KN



Hình 2.6. Thành phần khoáng vật mẫu oxit kẽm KĐ

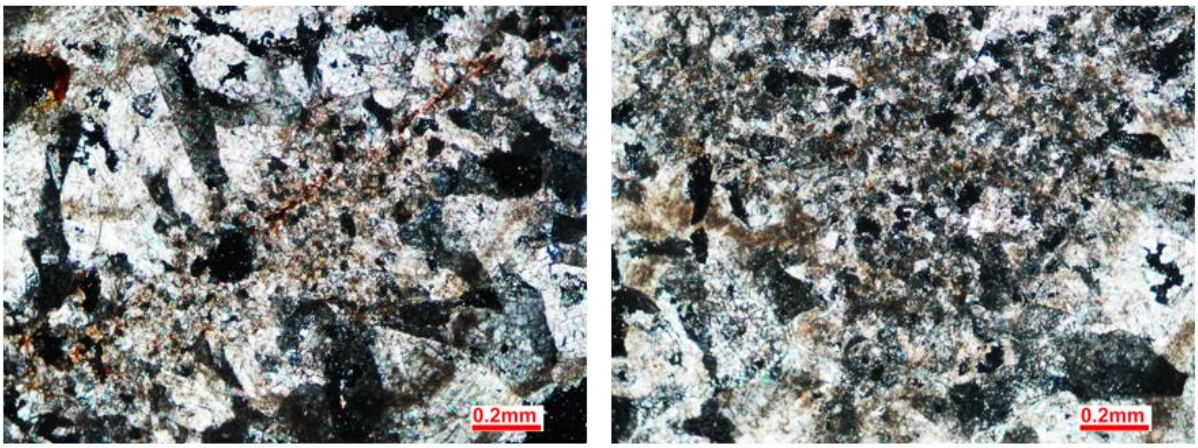
- Các khoáng sét (illit, clorit, kaolinit) và hydroxit sắt khá nhiều nên dễ tạo slam trong quá trình nghiền, làm tăng chi phí thuốc tuyển và giảm hàm lượng kẽm của quặng tinh trong quá trình tuyển nổi;

- Mẫu KĐ chứa nhiều canxit hơn (5,0 - 7,0 %) so với KN (1,0 - 3,0 %) nên khi

tuyển nổi bằng thuốc tập hợp axit béo mẫu KĐ sẽ có chi phí thuốc tập hợp nhiều hơn và chất lượng quặng tinh thấp hơn so với mẫu KN.

b) Kết quả phân tích thạch học

Kết quả phân tích thạch học không phát hiện được các khoáng oxit kẽm và các khoáng tạp đặc trưng của mẫu quặng oxit kẽm Chợ Đồn (Hình 2.7).



Hình 2.7. Ảnh dưới kính Axiokop 40. Nicon (+)

Carbonat chiếm gần như toàn bộ trong mẫu, bao gồm các khoáng vật smithsonit, canxit và Dolomit. Chúng có dạng hạt nhỏ, hạt méo mó biến tinh phân bố xen lẫn nhau. Carbonat không màu, bề mặt hơi xám bẩn, giao thoa trắng bậc cao có ánh xà cừ. Với phương pháp phân tích thạch học rất khó phân biệt smithsonit, canxit và Dolomit một cách rõ ràng. Để phân biệt cụ thể cần thêm phương pháp XRD. Hydroxit sắt dạng keo màu nâu đỏ nhiễm không đều trên bề mặt mẫu.

2.1.4 Nhận xét thành phần vật chất hai mẫu công nghệ quặng oxit kẽm Chợ Đồn

2.1.4.1 Tính chất vật lý

- Cấu trúc khoáng của KN xốp hơn, chứa nhiều khoáng sét và hydroxit sắt kém đặc chắc. Trong khi đó, mẫu KĐ đặc chắc hơn, giàu hematit, goethit và mangan đồng hình và khoáng mangan độc lập.

- Độ hạt: Mẫu KN các khoáng kẽm có xu hướng tập trung ở cỡ hạt vừa và mịn (~0,1 mm), thuận lợi cho quá trình giải phóng khoáng khi nghiền. Ngược lại, mẫu KĐ có các khoáng kẽm phân bố và xâm tán trong nhau và trong các khoáng tạp mịn

hơn. Cả hai mẫu các khoáng vật và các nguyên tố kẽm phân bố gần như không có quy luật.

- Nguyên tố sắt và mangan đồng hình trong khoáng vật kẽm hoặc khoáng kẽm tồn tại trong nền các khoáng Fe-Mn oxit - Đặc điểm này rất rõ nét ở mẫu KĐ, làm cho công nghệ tuyển nổi nói riêng và công nghệ làm giàu mẫu KĐ khó khăn hơn rất nhiều. Vì vậy có thể nói mẫu KĐ là dạng quặng rất khó tuyển.

2.1.4.2 Thành phần hóa học

- Hàm lượng kẽm: Mẫu KN có hàm lượng 7,40 % Zn, cao hơn mẫu KĐ có hàm lượng 6,57 % Zn. Do kẽm trong mẫu KN tập trung chủ yếu dưới dạng carbonat (smithsonit) và silicat (hemimorphit). Trong khi mẫu KĐ, kẽm chủ yếu bị phân tán trong chalcophanit và nền các khoáng Fe-Mn oxit;

- Các nguyên tố đi kèm: Cả hai mẫu đều chứa hàm lượng đáng kể nguyên tố chì (3,05 - 3,37 % Pb). Ngoài ra, As, Cd, Ag, Sn,… cũng hiện diện với hàm lượng đáng kể. Đây vừa là tiềm năng thu hồi kim loại quý và cũng là yếu tố gây khó khăn cho công nghệ tuyển nổi oxit kẽm (độc hại, ảnh hưởng đến thuốc tuyển);

- Mẫu KĐ rất giàu sắt và mangan và cao hơn mẫu KN tương ứng 29,53 % TFe; 14,25 % Mn và 17,88 % TFe; 5,60 % Mn. Cả hai mẫu có hàm lượng SiO_2 cao tương ứng 23,02 % và 7,76 %, cho thấy kẽm bị cộng sinh chặt chẽ trong các khoáng Fe-Mn-Si. Với những đặc điểm này gây khó khăn rất lớn cho công nghệ tuyển nổi đặc biệt là với mẫu KĐ.

2.1.4.3 Thành phần khoáng vật

1) Mẫu KN:

- Chủ yếu gồm hemimorphit (9,0 -11,0 %), smithsonit (4,0 - 6,0 %), Dolomit (7,0 - 9,0 %) và pyrochroit (4,0 - 6,0 %), đi kèm nhiều hydroxit sắt (27,0 - 29,0 %) và khoáng sét (illit, clorit). Kẽm tồn tại chủ yếu dưới dạng carbonat - silicat và ít hơn là chalcophanit nên dễ tuyển hơn mẫu KĐ.

- Mẫu KN chứa kẽm ở dạng khoáng thứ sinh riêng biệt, xốp và ở cấp hạt vừa đến mịn nên dễ giải phóng hơn, Còn KĐ chứa kẽm trong khoáng oxit - silicat cộng

sinh chặt chẽ với Fe-Mn nên khó giải phóng.

2) Mẫu KĐ:

- Mẫu rất giàu khoáng chalcophanit $ZnMn_3O_7(H_2O)_3$ với khoảng hàm lượng 12,0 - 14,0 % - Trong khoáng vật này nguyên tố Mn đồng hình trong mạng tinh thể thay thế và gấp ba lần nguyên tố Zn; Ngoài ra một phần kẽm tồn tại, cộng sinh trong các khoáng Fe-Mn oxit và silicat, làm tăng độ khó khi tuyển - Với đặc điểm này càng khẳng định mẫu KĐ đặc biệt khó tuyển với tất cả các phương pháp tuyển;

- Hàm lượng sắt cũng rất lớn chủ yếu tồn tại trong các khoáng hematit và goethit (26,0 - 28,0 %); Ngoài ra còn một số khoáng khác như thạch anh (13,0 - 15,0%), canxit (5,0 - 7,0 %),…

Từ đặc điểm khoáng vật có thể thấy hai mẫu có cơ sở tuyển nổi khác nhau. Ở mẫu KN, kẽm chủ yếu tồn tại trong hemimorphit và smithsonit; sau quá trình sunfua hóa, bề mặt các khoáng oxit–silicat/carbonat kẽm có điều kiện thuận lợi hơn để tương tác với thuốc tập hợp gốc axit béo. Tuy nhiên, hàm lượng hydroxit sắt và khoáng sét cao có thể làm tăng lượng bùn mịn, diện tích bề mặt và tiêu hao thuốc. Ở mẫu KĐ, Zn liên quan nhiều hơn đến chalcophanit và các pha Fe–Mn oxit; sự cộng sinh này làm giảm khả năng giải phóng chọn lọc khoáng chứa Zn và làm tăng ảnh hưởng của khoáng tạp Fe–Mn trong quá trình tuyển. Vì vậy, về mặt công nghệ, mẫu KĐ cần chế độ đè chìm và phân tán khoáng tạp mạnh hơn mẫu KN. Đây là cơ sở khoáng vật học để luận án lựa chọn hệ thuốc điều chỉnh khác nhau cho hai mẫu ở Chương 4.

2.1.4.4 Ý nghĩa khoa học của số liệu phân tích

- Các số liệu cho thấy sự khác biệt rõ ràng về điều kiện thành tạo và mức độ phong hóa: Mẫu KN bị phong hóa rất mạnh, kẽm tái khoáng hóa dưới dạng carbonat - silicat. Trong khi mẫu KĐ phản ánh quá trình mangan hóa và mangan - sắt hóa, khiến nguyên tố kẽm cùng tồn tại trong mạng tinh thể với nguyên tố mangan hoặc phân tán trong nền Fe-Mn oxit.

- Hàm lượng các nguyên tố đi kèm (Pb, Cu, Cd, As, Ag…) mở ra hướng

nghiên cứu thu hồi tối đa nguồn tài nguyên có ích, đồng thời cũng đặt ra thách thức về công nghệ xử lý và bảo vệ môi trường.

- Kết quả này góp phần xây dựng cơ sở khoa học cho việc nghiên cứu lựa chọn sơ đồ tuyển hợp lý, tối ưu hóa thuốc tuyển và điều kiện công nghệ tuyển phù hợp cho từng loại quặng oxit kẽm Chợ Đồn.

2.1.4.5 Nhận xét mức độ khó dễ tuyển khi áp dụng phương pháp tuyển nổi với hai mẫu quặng oxit kẽm Chợ Đồn

- Mẫu KN: Kẽm tập trung chủ yếu ở khoáng riêng biệt (hemimorphit, smithsonit), ở cấp hạt vừa đến mịn, có cấu trúc xốp nên thuận lợi cho tuyển nổi sau khi nghiền đến độ hạt thích hợp.

- Mẫu KĐ: Nguyên tố kẽm và mangan cùng tồn tại trong mạng tinh thể khoáng chalcophanit hoặc cộng sinh trong nền các khoáng Fe-Mn oxit, cấu trúc đặc chắc, ít lỗ rỗng nên khó giải phóng khi nghiền và khó tuyển nổi hơn rất nhiều mẫu KN.

- Như vậy, mẫu KN có khả năng tuyển nổi tốt hơn mẫu KĐ. Với mẫu KĐ, cần xem xét các phương pháp xử lý bổ sung như hoạt hóa bề mặt các khoáng, đặc biệt là khoáng chalcophanit hoặc tuyển nổi kết hợp phương pháp tuyển từ và trọng lực.

2.1.4.6 Điều kiện công nghệ tuyển nổi hai mẫu quặng oxit kẽm Chợ Đồn

- Mẫu KN: Có thể áp dụng tuyển nổi trực tiếp bằng thuốc tập hợp axit béo hoặc thuốc tập hợp đặc hiệu khác; Có thể xử lý bùn sét và hydroxit sắt để tránh ảnh hưởng của slam; Hoặc có thể không cần xử lý loại bỏ bùn sét, hydroxit sắt và slam nếu tìm ra được các loại thuốc có hiệu quả đè chìm, phân tán tốt và công nghệ phù hợp, đi theo hướng này sẽ nâng cao tỷ lệ thực thu nguồn tài nguyên có ích.

- Mẫu KĐ: Do nguyên tố kẽm cùng tồn tại với nguyên tố mangan hoặc cộng sinh trong Fe-Mn oxit, cần nghiên cứu tuyển kết hợp (tuyển trọng lực, tuyển từ, sau đó tuyển nổi), hoặc xử lý hóa lý trước khi tuyển nổi để giải phóng kẽm.

2.1.4.7 Định hướng công nghệ tuyển nổi hai mẫu quặng oxit kẽm Chợ Đồn

1) Đối với mẫu KN:

- Mẫu KN có đặc trưng khoáng kẽm tồn tại chủ yếu ở dạng carbonat - silicat

(hemimorphit, smithsonit) với cấu trúc hạt vừa đến mịn, xốp nên thuận lợi cho tuyển nổi trực tiếp;

- Cần chú trọng khâu gia công chuẩn bị mẫu, kiểm soát độ mịn nghiền để tránh quá nghiền và các cấp hạt mịn thứ sinh (slam thứ sinh). Có thể áp dụng khâu khử slam trước khi tuyển; hoặc có thể không áp dụng khâu khử slam mà dùng các giải pháp thuốc tuyển đặc hiệu và công nghệ phù hợp để tránh ảnh hưởng của slam;

- Cần tìm và chọn được loại thuốc tập hợp đặc hiệu và công nghệ phù hợp với đối tượng quặng. Khả năng áp dụng thuốc tập hợp gốc axit béo biến tính là khả thi, kết hợp với thuốc điều chỉnh pH, phân tán và đè chìm phù hợp.

2) Đối với mẫu KĐ:

- Các khoáng kẽm và các khoáng tạp cùng tồn tại xâm nhiễm và đặc chắc trong nhau, cộng sinh trong các khoáng Fe-Mn oxit và thạch anh, khiến cho khâu gia công

không thể giải phóng hoặc giải phóng khó khăn hơn rất nhiều;

- Tuyển nổi trực tiếp khó đạt hiệu quả cao. Cần nghiên cứu tìm ra các loại thuốc đặc hiệu cho khoáng chalcophanit, xác định chế độ thuốc tuyển và công nghệ phù hợp với đối tượng quặng;

Như vậy, theo kết quả nghiên cứu thành phần vật chất mẫu công nghệ KN được đánh giá là dễ tuyển hơn; Còn mẫu công nghệ KĐ là dạng quặng đặc biệt khó tuyển. Cả hai mẫu đều có thành phần khoáng vật đa dạng và dễ tan trong trong môi trường nước tạo ra các ion đa hoá trị (Fe, Al, Ca, Mg và Zn) ảnh hưởng đến tuyển nổi quặng oxit kẽm. Do đó, cần nghiên cứu làm rõ ảnh hưởng của các ion trên nhằm nâng cao hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm.

2.2 Mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của ion đến quá trình tuyển

2.2.1 Mẫu nghiên cứu

Mục tiêu của của luận án là xác lập các thông số điều kiện có thể tái lập trên mẫu KN và KĐ, đồng thời đi sâu vào nghiên cứu ảnh hưởng của ion và hệ thuốc điều chỉnh Na_2S – Sep-X – Tan-X và hỗn hợp thuốc tập hợp (axit béo+dầu hoả) đến

kết quả tuyển, cũng như xác lập chế độ thuốc tuyển tối ưu. Ngoài ra, để giảm sai số và ảnh hưởng của biến nhiễu trong quá trình quy hoạch thực nghiệm (RSM-BBD). NCS đã lựa chọn mẫu oxit kẽm giàu hơn, chứa ít tạp chất hơn và khoáng vật có ích chủ yếu là smithsonit – hemimorphit (Mẫu C17) để nghiên cứu ảnh hưởng của ion đến quá trình tuyển và tối ưu hoá chế độ thuốc điều chỉnh.

2.2.2 Tính chất của mẫu nghiên cứu

Mẫu quặng nghiên cứu ký hiệu C17, lấy từ tầng phong hóa của quặng oxit kẽm tại mỏ Chợ Điền. Kết quả phân tích thành phần khoáng vật cho thấy mẫu chứa chủ yếu smithsonit (30–32 %) và hemimorphit (15–17 %) là các khoáng mang kẽm chính; thành phần đất đá đi kèm gồm goethit (34–36 %), hematit (5–7 %), thạch anh (3–5 %), illit (2–4 %) và khoáng khác (canxit, kaolinit–clorit) chiếm không đáng kể. Phân tích hóa học quặng mẫu cho thấy hàm lượng kẽm tổng là 17,94 % Zn. Mẫu được nghiền khô xuống 100 % cấp -0,1 mm để chuẩn bị cho các thí nghiệm xác định thành phần ion và tuyển nổi.

CHƯƠNG 3
NGHIÊN CỨU TỐI ƯU HÓA HỆ THUỐC ĐIỀU CHỈNH ĐỐI VỚI MẪU QUẶNG OXIT KẼM GIÀU VÙNG BẮC KẠN BẰNG MÔ HÌNH BỀ MẶT ĐÁP ỨNG

3.1 Mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu của chương là nghiên cứu xác lập ảnh hưởng của hệ thuốc điều chỉnh đến quá trình tuyển nổi mẫu quặng giàu oxit kẽm vùng Bắc Kạn và tối ưu hóa chế độ thuốc bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken kết hợp mô hình bề mặt đáp ứng (RSM). Kết quả nghiên cứu nhằm xác định chế độ thuốc tối ưu và xây dựng cơ sở khoa học phục vụ cho việc lựa chọn hệ thuốc phù hợp để nghiên cứu công nghệ tuyển nổi hai loại quặng oxit kẽm nghèo vùng Chợ Đồn, Bắc Kạn.

3.2 Phương pháp nghiên cứu

3.2.1 Hóa chất và thuốc tuyển sử dụng

Các loại thuốc tuyển sử dụng trong nghiên cứu được cho ở Bảng 3.1. Thuốc tập hợp là hỗn hợp axit béo + dầu hoả (tỷ lệ 4:1) với liều dùng cố định 800 g/t. Thuốc điều chỉnh pH gồm Na_2CO_3 và NaOH. Sunfua hóa được thực hiện bằng Na_2S với các mức khảo sát 7.500–12.500 g/t. Các thuốc đè chìm/phân tán khảo sát độc lập gồm Tan-X (400–600 g/t), Sep-X (400–600 g/t), Na_2SiO_3 (400–600 g/t), SHMP (800–1.200 g/t) và tinh bột (800–1.200 g/t). Tất cả hóa chất đạt cấp phân tích, dung dịch được pha mới trước khi sử dụng. Nước thí nghiệm là nước cất hai lần, bảo đảm nền ion thấp.

Thời gian khuấy tiếp xúc bùn quặng với hỗn hợp thuốc tập hợp là 5 phút, với Na_2S là 15 phút, còn các thuốc khác là 3 phút. Thứ tự cấp thuốc: điều chỉnh pH, sunfua hoá, đè chìm, phân tán, tập hợp và cuối cùng là thuốc tạo bọt (chỉ dùng cho máy TankCell).

Bảng 3.1. Các loại thuốc dùng trong nghiên cứu

TT	Hoá chất	Tác dụng
1	Axit béo	Tập hợp
2	Dầu hoả	Tập hợp

TT	Hoá chất	Tác dụng
3	Na_2S	Sunfua hoá
4	Na_2SiO_3	Đè chìm
5	Dextrin	Đè chìm
6	Sep-X[a]	Phân tán
7	Tan-XS[b]	Đè chìm
8	Na_2CO_3	Điều chỉnh pH
9	SHMP	Phân tán
10	MIBC	Tạo bọt
[a] Sep-X là hỗn hợp polyme tự nhiên với 50 % tanin [b] Tan-XS là bột Bisufite chiết xuất từ cây keo Úc		

3.2.2 Thiết bị thí nghiệm

Các thí nghiệm tuyển nổi được thực hiện trên máy tuyển nổi cơ giới dung tích 1 lít, 3 lít và máy TankCell dung tích 75 lít (xem Hình 3.1). Các điều kiện vận hành (tốc độ khuấy, lưu lượng khí, thời gian gạt…) được giữ cố định trong toàn bộ thí nghiệm.



a, Máy tuyển nổi cơ giới b, Tuyển TankCell

Hình 3.1. Ảnh các thiết bị nghiệm tuyển nổi

3.2.3 Quy trình thí nghiệm phân tích ion

Sau khi khuấy bùn (mẫu C17 với khối lượng 500 g) cùng thuốc tuyển, bùn quặng được chia thành hai phần song song. Phần thứ nhất được dùng để đánh giá ion hòa tan: mẫu sau khi lọc qua màng 0,45 µm, dung dịch lọc được axit hóa ngay về pH < 2 bằng HNO_3. Dịch lọc được bảo quản lạnh và đưa phân tích ion Mg^{2+}, Al^{3+}, $Fe^{3+/2+}$, Ca^{2+} và Zn^{2+} bằng ICP-MS. Bã lọc được chia thành ba phần (phơi khô tự nhiên, rửa nước cất 1 lần và 2 lần) để lưu trữ phục vụ phân tích XRD/XRF khi cần. Phần thứ hai của mẫu được dùng để tuyển nổi bằng máy cơ giới dung tích 1 lít, sản phẩm bọt và đuôi thải sau khi tuyển được sấy, cân và phân tích hàm lượng Zn; trong trường hợp cần đánh giá phân bố khoáng, mẫu quặng tinh và đuôi thải sẽ được phân tích XRD.

Việc axit hóa dịch lọc về pH < 2 trước khi phân tích nhằm ngăn cản sự kết tủa và thủy phân của các ion kim loại (đặc biệt là Al^{3+}, Fe^{3+} và Zn^{2+}) trong môi trường trung tính hoặc kiềm, đồng thời hạn chế sự hấp phụ ngược của ion lên bề mặt hạt rắn hay thành dụng cụ chứa. Điều này bảo đảm trạng thái hòa tan ổn định của mẫu trong suốt thời gian bảo quản, phù hợp với hướng dẫn bảo quản mẫu kim loại trước phân tích bằng ICP-MS, qua đó tránh sai số âm do mất ion trong quá trình lưu trữ.

Đối với Fe, phép phân tích ICP trong luận án xác định Fe hòa tan tổng số và không tách riêng Fe^{2+}, Fe^{3+}. Vì vậy, phần luận giải về Fe^{2+}/Fe^{3+} được xây dựng trên cơ sở điều kiện pH, môi trường oxy hóa–khử và các phản ứng hóa học có thể xảy ra; số liệu ICP không được hiểu là kết quả định lượng riêng từng trạng thái oxy hóa của Fe.

3.2.4 Thiết kế thí nghiệm

Trong luận án, mục tiêu không chỉ dừng lại ở việc xác định điều kiện tuyển nổi cho một thí nghiệm đơn lẻ, mà là xây dựng một mô hình định lượng có khả năng mô tả đáp ứng quá trình theo ba biến điều khiển hóa học, đồng thời cho phép tối ưu hóa đồng thời hai chỉ tiêu công nghệ là hàm lượng và thực thu kẽm. Do bản chất phi tuyến của quá trình và sự tồn tại tương tác giữa các biến, phương pháp bề

mặt đáp ứng (RSM, trong phần mềm Design-Expert 11) được lựa chọn vì khả năng mô tả các quan hệ dạng bậc hai có tính tương tác mà không yêu cầu số lượng thí nghiệm quá lớn.

Trong nghiên cứu đã chọn ba biến điều khiển Na_2S (X_1), Tan-X (X_2), Sep-X (X_3) dựa trên cơ sở hoá học của quá trình tuyển nổi khoáng oxit kẽm trong điều kiện bùn tuyển nổi giàu ion hoà tan. Trong hệ nghiên cứu này, hỗn hợp thuốc tập hợp được cố định (axit béo + dầu hoả theo tỉ lệ 4:1), pH được khống chế tại 9,5 bằng Na_2CO_3 và Na_2SiO_3 được giữ ở 500 g/t. Kết quả thí nghiệm điều kiện của luận án cho thấy mức độ biến động của các chỉ tiêu hàm lượng và thực thu Zn theo ba biến Na_2S – Tan-X – Sep-X rõ hơn trong miền khảo sát, do đó ba yếu tố này được chọn làm bộ biến đầu vào của thiết kế BBD.

Trong số các phương án RSM, thiết kế BBD được lựa chọn do ba ưu điểm: (1) không yêu cầu thí nghiệm tại các điểm biên cực trị của miền khảo sát, phù hợp với hệ hóa chất nhạy về nồng độ; (2) số lượng thí nghiệm tối ưu cho ba yếu tố (15 thí nghiệm gồm 12 điểm + 3 lặp tâm), giảm chi phí nhưng vẫn đảm bảo tính chính xác thống kê; (3) cấu trúc thiết kế cho phép ước lượng đầy đủ các hệ số của mô hình bậc hai, bao gồm cả tương tác hai biến.

Hai đáp ứng được khảo sát là hàm lượng kẽm (Y_1, %) và thực thu kẽm trong quặng tinh (Y_2, %), đại diện cho hai mục tiêu mâu thuẫn đặc trưng của tối ưu tuyển nổi: chất lượng sản phẩm và tỷ lệ thu hồi.

Với cấu trúc đó, mô hình hồi quy bậc hai được thiết lập dưới dạng tổng quát:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{3} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{3} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \qquad (3.1)$$

Trong đó: X_i là biến mã hóa, β là các hệ số hồi quy cần ước lượng và ε là phần dư. Tính trung tâm của thiết kế được kiểm định bằng ba thí nghiệm lặp ở tâm, đồng thời là cơ sở đánh giá độ lặp và nội lực của mô hình.

Phân tích phương sai (ANOVA) và kiểm định mô hình cho đáp ứng hàm lượng (Y_1) và thực thu (Y_2)

Độ phù hợp của mô hình đối với Y_1 và Y_2 được thực hiện đánh giá bằng

ANOVA theo chuẩn của phần mềm Design-Expert 11, với ma trận sai số lấy từ ba điểm lặp tâm. Phương pháp bình phương tối thiểu (OLS) được sử dụng để ước lượng hệ số, sau đó kiểm định ý nghĩa của từng hạng tử tuyến tính, bậc hai và tương tác thông qua thống kê F và mức ý nghĩa p. Cấu trúc bảng ANOVA tiêu chuẩn gồm tổng bình phương do hồi quy (Model), tổng bình phương sai số (Residual), thành phần Lack-of-fit và sai số thuần tuý (Pure error), cho phép tách biệt "sai mô hình" khỏi "sai lặp thí nghiệm".

Kết quả đánh giá ANOVA thông qua các thông số: SS (Sum of Squares), d_f (bậc tự do), MS (bình phương trung bình), F-value và p-value.

3.3 Thí nghiệm lựa chọn hệ thuốc điều chỉnh

Tuyển nổi quặng kẽm oxit bằng thuốc tập hợp axit béo phụ thuộc nhiều vào tính chất bề mặt của khoáng vật và đặc biệt là sự hiện diện của các ion vô cơ có trong nước nước tuần hoàn hoặc phát sinh từ sự hòa tan của khoáng vật. Do đó, hệ thuốc điều chỉnh cần phải kiểm soát được các ion có hại trong bùn tuyển nổi, làm sạch bề mặt khoáng vật mục tiêu tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình sunfua hoá, cũng như làm tăng tính chọn riêng và hiệu quả của quá trình tuyển.

Các thí nghiệm lựa chọn thuốc điều chỉnh được chia thành 9 nhóm (Bảng 3.2 đến 3.10), lần lượt khảo sát ảnh hưởng: (1) thuốc điều chỉnh pH, (2) giá trị pH, (3) chi phí Na_2S, (4) Tan-X, (5) Na_2SiO_3, (6) Sep-X, (7) SHMP, (8) tinh bột và (9) ma trận ba biến Tan-X–Sep-X–Na_2S. Điều kiện thí nghiệm với các thuốc điều chỉnh cụ thể như sau:

- Các thí nghiệm (1) chỉ xác định ảnh hưởng của pH và thuốc điều chỉnh môi trường Na_2CO_3 và NaOH (không cho hoá chất khác);

- Các thí nghiệm (2) đến (8) cố định pH = 9,5 điều chỉnh bằng Na_2CO_3, không cho hoá chất khác (chỉ đánh giá ảnh hưởng của hoá chất cần nghiên cứu);

- Các thí nghiệm (9), thay đổi ba biến Tan-X–Sep-X–Na_2S, cố định chi phí Na_2SiO_3 là 500 g/t và pH = 9,5 điều chỉnh bằng Na_2CO_3;

- Tất cả các thí nghiệm tuyển nổi đều thực hiện trên mẫu không khử slam, cố

định chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp 800 g/t, tuyển bằng nước cất 2 lần và bằng máy tuyển cơ giới dung tích 1 lít. Các thí nghiệm tuyển nổi được đánh giá thông qua hàm lượng và thực thu Zn trong sản phẩm bọt.

3.3.1 Ảnh hưởng của thuốc điều chỉnh pH

Để đánh giá vai trò của thuốc chỉnh pH trong tuyển nổi quặng oxit kẽm, ba điều kiện môi trường tuyển khác nhau đã được thiết lập và khảo sát: (1) Môi trường pH tự nhiên của bùn quặng (pH ≈ 7,6); (2) môi trường pH 9,5 điều chỉnh bằng soda (Na_2CO_3); và (3) môi trường pH 9,5 điều chỉnh bằng xút (NaOH). Kết quả thí nghiệm được cho ở Bảng 3.2

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thuốc điều chỉnh pH đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi

Điều kiện pH	**Mg^{2+} (µg/L)**	**Al^{3+} (µg/L)**	**Fe^{3+} (µg/L)**	**Ca^{2+} (mg/L)**	**Zn^{2+} (mg/L)**	**Hàm lượng Zn (%)**	**Thực thu Zn (%)**
Tự nhiên (pH 7,6)	967,03	129,15	568,03	16,85	2,288	18,26	1,85
Na_2CO_3 (pH 9,5)	156,53	117,16	434,12	2,71	4,137	24,91	51,81
NaOH (pH 9,5)	122,38	95,87	291,94	1,79	2,346	23,96	21,4

Từ kết quả thí nghiệm nhận thấy:

Ở điều kiện pH tự nhiên (7,6) dung dịch chứa nồng độ ion hòa tan cao, đặc biệt là ion Ca^{2+} (16,85 mg/L), cùng với sự có mặt đáng kể của ion Mg^{2+} (967,03 µg/L) và các ion của Fe (568,03 µg/L). Nồng độ các ion này có thể liên quan đến quá trình hòa tan tự nhiên của các khoáng tạp carbonat, silicat và oxit sắt nội tại trong mẫu quặng nghiên cứu. Các ion kiềm thổ tồn tại nhiều trong điều kiện pH tự nhiên có sự tương đồng với công bố của Li và cộng sự khi nghiên cứu về hóa học dung dịch quặng oxit kẽm [23]. Tại điều kiện này, do bề mặt khoáng chưa được sunfua hoá, cộng thêm sự cạnh tranh mạnh của các ion đa hóa trị, nên có thể làm hạn chế khả năng hấp phụ của hỗn hợp thuốc tập hợp với khoáng kẽm. Do đó, các chỉ tiêu công nghệ tuyển nổi đạt thấp nhất (thực thu đạt 1,85%) và hàm lượng kẽm

đạt (18,26%).

Khi nâng pH lên 9,5 bằng Na_2CO_3, cơ cấu của hệ dung dịch thay đổi theo chiều hướng tích cực cho quá trình tuyển: nồng độ Ca^{2+} giảm hơn 6 lần (từ 16,85 xuống còn 2,71 mg/L), nồng độ Mg^{2+} cũng giảm mạnh. Đáng chú ý, nồng độ ion Zn hòa tan trong bùn quặng tăng lên (đạt 4,137 mg/L). Sự gia tăng ion kẽm này có thể liên quan đến sự thay đổi trạng thái cân bằng ion trong dung dịch và tương tác giữa ion CO_3^{2-} với bề mặt khoáng vật**,** qua đó tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quá trình tuyển nổi. Đồng thời, các ion Ca^{2+} giảm mạnh có thể liên quan đến sự hình thành các dạng carbonat ít tan, trong đó có $CaCO_3$ trong bùn quặng. Vì vậy, nước đã được làm mềm bằng soda theo như nghiên cứu Xie và cộng sự [11]. Sự giảm nồng độ Ca^{2+} trong dung dịch làm giảm hiện tượng phản ứng tạo xà phòng canxi-oleat, bảo toàn thuốc tập hợp. Nhờ đó, hiệu quả tuyển tăng thực thu kẽm tăng lên 51,81% với hàm lượng đạt 24,91%.

Ngược lại, khi pH 9,5 điều chỉnh bằng NaOH, mặc dù giá trị pH tương đương với trường hợp dùng Na_2CO_3 và nồng độ các ion có hại trong bùn cũng giảm xuống, nhưng hiệu quả tuyển nổi lại kém hơn phân nửa (thực thu chỉ đạt 21,40%). Phân tích sâu số liệu về nồng độ ion cho thấy, lượng ion của Fe và Al giảm mạnh trong dung dịch khi dùng NaOH (lần lượt chỉ còn 291,94 và 95,87 µg/L) so với khi dùng Na_2CO_3. Điều này có thể liên quan đến sự khác biệt về trạng thái hóa lý của hệ ion khi sử dụng NaOH; trong môi trường kiềm, Fe và Al có khả năng thủy phân và hình thành các dạng hydroxit ít tan như ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$). Các hydroxit này có khả năng tương tác hoặc bám phủ lên bề mặt khoáng vật kẽm, gây ra hiện tượng hấp phụ thụ động lên bề mặt. Kết quả phân tích ion của luận án tại điều kiện này hoàn toàn phù hợp với mô hình lý thuyết về sự ảnh hưởng của gel sắt/nhôm mà trong các nghiên cứu của Peixuan Li [28] và Deng [22] đã cảnh báo trước đây. Sự hình thành các sản phẩm hydroxit có thể cản trở sự tiếp cận của anion oleat với bề mặt khoáng vật. Nồng độ ion Zn hòa tan trong trường hợp này thấp (2,346 mg/L), có thể liên quan đến sự thay đổi trạng thái bề mặt khoáng vật trong môi trường NaOH, nên làm giảm khả năng trao đổi bề mặt của kẽm.

Từ các số liệu thực nghiệm tại Bảng 3.2, có thể nhận thấy: Trong tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng thuốc tập hợp axit béo, pH không phải là yếu tố duy nhất quyết định hiệu quả tuyển, mà trạng thái các ion trong dung dịch có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả tuyển nổi. Kết quả cho thấy việc sử dụng Na_2CO_3 mang lại tác động kép: vừa tạo môi trường kiềm tối ưu, vừa góp phần làm giảm nồng độ các ion nước cứng, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tuyển nổi. Trái lại, NaOH chỉ thuần túy nâng pH và có thể làm thay đổi trạng thái của Fe và Al trong dung dịch, qua đó ảnh hưởng đến bề mặt khoáng vật và hiệu quả tuyển nổi. Do đó, đối với các hệ quặng oxit kẽm phong hóa phức tạp (chứa smithsonit, hemimorphit và giàu pha Fe-oxyhydroxit), việc sử dụng Na_2CO_3 thay thế cho các bazơ truyền thống là lựa chọn hợp lý. Những kết quả thực nghiệm này đã làm rõ cho mục tiêu cần tối ưu hóa hệ ion nước tuần hoàn, như các công trình nghiên cứu hiện nay đang hướng tới [14], [23].

3.3.2 Ảnh hưởng của giá trị pH

Sau khi đã xác định được Na_2CO_3 là thuốc điều chỉnh tốt hơn NaOH, nghiên cứu tiếp tục tiến hành thí nghiệm để tìm ra giá trị pH tối ưu. Các thí nghiệm được thực hiện trong dải pH từ 9,0 đến 10,0 điều chỉnh bằng Na_2CO_3. Kết quả thí nghiệm được trình bày tại Bảng 3.3.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của giá trị pH đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi

Giá trị pH	Mg^{2+} (µg/L)	Al^{3+} (µg/L)	Fe^{3+} (µg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Zn^{2+} (mg/L)	Hàm lượng Zn (%)	Thực thu Zn (%)
9,0	510,91	54,87	243,38	4,46	0,707	23,47	12,99
9,5	156,533	117,164	434,115	2,714	4,137	24,91	51,81
10,0	184,66	77,93	258,99	1,73	0,643	23,96	21,4

Từ kết quả thay đổi pH bằng Na_2CO_3 có một số nhận xét sau:

Tại pH = 9,0, thu được kết quả tuyển nổi ở mức thấp nhất (thực thu đạt 12,99%) và hàm lượng kẽm đạt 23,47%. Hiệu quả tuyển thấp có thể do mức độ kiềm hóa chưa đủ mạnh để CO_3^{2-} làm giảm đáng kể nồng độ các ion nước cứng,

dẫn đến nồng độ Ca^{2+} (4,46 mg/L) và Mg^{2+} (510,91 µg/L) trong bùn cao nhất trong loạt thí nghiệm này, do đó có thể làm tăng tiêu hao thuốc tập hợp. Đồng thời, từ góc độ điện động học, hiện tượng này trong hệ bùn quặng của luận án phù hợp với cơ sở lý thuyết hóa lý mà Ejtemaei và cộng sự đã phân tích trong tài liệu [24]. Cụ thể, ở giá trị pH này, các nhóm –OH trên bề mặt smithsonit và hemimorphit có thể vẫn chưa được khử proton hoàn toàn, làm hạn chế điều kiện tương tác thuận lợi giữa bề mặt khoáng vật và anion $R\text{-}COO^-$.

Tiếp tục tăng pH lên 9,5, kết quả tuyển nổi đạt cực đại: hàm lượng Zn đạt 24,91% và thực thu đạt 51,81%. Số liệu về ion từ Bảng 3.3 tại điểm này cho thấy: nồng độ Ca^{2+} giảm mạnh (còn 2,714 mg/L), trong khi Zn^{2+} hòa tan đạt mức cao nhất (4,137 mg/L) – sự biến đổi này có thể liên quan đến trạng thái cân bằng ion và quá trình tương tác trên bề mặt khoáng vật [18]. Quan trọng hơn, kết quả của thí nghiệm cũng phù hợp với nhận định của Quast đã đúc kết về hoạt tính của axit béo mạch dài [18]. Theo Quast, axit oleic chỉ đạt vùng ion hóa tối ưu khi thỏa mãn điều kiện pH > pKa + 4 (với pKa xấp xỉ 5,0). Tại môi trường pH 9,5 của nghiên cứu, thuốc tập hợp đã phân ly gần như hoàn toàn dưới dạng anion $R\text{-}COO^-$, tạo điều kiện thuận lợi cho sự tương tác và hấp phụ lên bề mặt khoáng vật oxit kẽm.

Tuy nhiên, tiếp tục tăng pH lên mức 10,0, thì hiệu quả tuyển bắt đầu giảm (thực thu giảm còn 21,40%, hàm lượng giảm còn 23,96%). Nguyên nhân trọng tâm nằm ở sự biến động nghịch chiều của các ion trong Bảng 3.2: nồng độ Zn^{2+} hòa tan giảm mạnh (chỉ còn 0,643 mg/L), cho thấy trạng thái tồn tại của Zn trong dung dịch đã có sự thay đổi; trong môi trường kiềm dư OH^-, một khả năng có thể xảy ra là sự hình thành các dạng $Zn(OH)_2$ ít tan, làm ảnh hưởng đến các tâm hấp phụ hoạt động. Đồng thời, do nồng độ ion Fe giảm (từ 434,115 xuống 258,99 µg/L) và Al (giảm từ 117,164 xuống 77,931 µg/L) trong mẫu phân tích có thể liên quan đến quá trình thủy phân của Fe và Al trong môi trường kiềm mạnh và sự hình thành các dạng hydroxit $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$ ít tan. Sự hình thành các dạng hydroxit này có thể là một trong những yếu tố ảnh hưởng bất lợi đến thực thu quặng tinh. Điều này phù hợp với nhận định của Deng và cộng sự về hiện tượng tái hấp phụ thụ động lên bề

mặt khoáng vật [22]. Mặt khác, sự giảm nồng độ Ca^{2+} ở pH cao có thể liên quan đến sự hình thành các dạng carbonat ít tan; ảnh hưởng của các sản phẩm này đến quá trình tuyển nổi cần được nghiên cứu thêm.

Từ các số liệu ở Bảng 3.3, nhận thấy: Điểm pH tối ưu trong tuyển nổi oxit kẽm không phải là giá trị kiềm cao nhất, mà có thể được xem là kết quả của sự cân bằng giữa các yếu tố có ảnh hưởng đối nghịch đến quá trình tuyển nổi. Nó phải là ngưỡng pH đủ cao để (1) anion của thuốc tập hợp phân ly đạt trạng thái hoạt tính tối đa; nhưng đồng thời phải đủ thấp để (2) ngăn chặn sự thủy phân mạnh tạo gel hydroxit của các ion đa hóa trị (Fe, Al và Zn). Điều kiện pH = 9,5 (điều chỉnh bằng Na_2CO_3) cho hiệu quả tuyển nổi tốt nhất và được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo. Giá trị tối ưu này, tương đồng với các nghiên cứu quốc tế về dải pH hoạt động lý tưởng của hệ axit béo trên quặng oxit kẽm [18], [22], [24].

3.3.3 Ảnh hưởng của chi phí Na_2S

Quá trình sunfua hóa là bước tiền xử lý quyết định đến hiệu quả tuyển quặng oxit kẽm. Trong thí nghiệm này, môi trường tuyển được cố định ở pH = 9,5 (bằng Na_2CO_3) và hệ thuốc tập hợp (Axit béo + Dầu hỏa tỷ lệ 4:1; chi phí 800 g/t) được giữ nguyên. Điều kiện thí nghiệm này nhằm cô lập và đánh giá ảnh hưởng của việc thay đổi chi phí Na_2S đến quá trình sunfua hóa, trạng thái phân bố ion trong dung dịch và hiệu quả tuyển. Kết quả tổng hợp được thể hiện ở Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của chi phí Na_2S đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi

Na_2S (g/t)	Mg^{2+} (µg/L)	Al^{3+} (µg/L)	Fe^{3+} (µg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Zn^{2+} (mg/L)	Hàm lượng Zn (%)	Thực thu Zn (%)
7.500	206,852	147,892	301,108	5,399	0,652	20,08	67,69
10.000	344,467	180,418	276,127	2,793	1,173	23,90	73,44
12.500	135,692	735,982	151,581	1,722	0,691	25,29	61,95

Khi thay đổi Na_2S từ 7.500 g/t đến 12.500 g/t có một số nhận xét sau:

Ở chi phí 7.500 g/t, kết quả tuyển nổi mới chỉ đạt mức trung bình (thực thu

67,69 %, hàm lượng 20,08 %). Bảng 3.4 cho thấy nồng độ Zn^{2+} hòa tan còn thấp (0,652 mg/L) trong khi ion Fe và đặc biệt là Ca^{2+} vẫn ở mức cao (5,399 mg/L). Về mặt hóa lý, có thể lượng Na_2S này chưa đủ để phản ứng với các ion trong pha lỏng. Phản ứng trao đổi giữa các ion HS^-/S^{2-} và các tâm ≡ Zn-OH hoặc ≡ Zn-CO_3 ở bề mặt khả năng mới chỉ diễn ra ở mức thấp theo phản ứng (3.2)

$$\equiv Zn\text{-}OH + HS^- \rightarrow \equiv Zn\text{-}S^- + H_2O \qquad (3.2)$$

Do lượng tác nhân sunfua hóa còn thiếu, mức độ sunfua hóa bề mặt có thể chưa đầy đủ, do đó khả năng tạo bề mặt thuận lợi cho sự hấp phụ của anion oleat còn thấp. Đồng thời, sự hiện diện của Ca^{2+} tự do trong dung dịch sẽ tương tác và làm tiêu hao một phần thuốc tập hợp qua phản ứng tạo xà phòng kết tủa như phản ứng (3.3)

$$Ca^{2+} + 2R\text{-}COO^- \rightarrow Ca(R\text{-}COO)_2\downarrow \qquad (3.3)$$

Các yếu tố trên có thể đã góp phần làm giảm hiệu quả tuyển nổi tại chi phí Na_2S 7.500 g/t.

Khi tăng chi phí Na_2S lên 10.000 g/t, quá trình sunfua hoá đạt tốt nhất trong phạm vi khảo sát. Thực thu kẽm đạt cực đại (73,44%) và hàm lượng kẽm tăng lên 23,90%. Bảng 3.4 cho thấy nồng độ ion Zn^{2+} hòa tan tăng gần gấp đôi (đạt 1,173 mg/L). Sự thay đổi này cho thấy trạng thái bề mặt khoáng vật và cân bằng ion trong pha lỏng đã thay đổi khi tăng chi phí Na_2S, tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quá trình sunfua hóa và hấp phụ thuốc tập hợp oleat.

$$\equiv Zn\text{-}S^- + R\text{-}COO^- \rightarrow \text{Màng kỵ nước bền vững}$$

Bên cạnh đó, nồng độ Ca^{2+} giảm (còn 2,793 mg/L) có thể là do sự phối hợp giữa Na_2CO_3 và lưu huỳnh đã làm hạn chế sự tiêu hao thuốc tập hợp do các phản ứng phụ. Trong phạm vi khảo sát, chi phí Na_2S 10.000 g/t cho sự cân bằng tốt nhất giữa hàm lượng và thực thu Zn và được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Tiếp tục tăng chi phí Na_2S đến mức 12.500 g/t, hiệu quả tuyển giảm mạnh thực thu chỉ còn 61,95%, mặc dù hàm lượng kẽm tăng lên 25,29%. Hiện tượng này đi kèm với các biến động dị thường của các ion trong bùn quặng: ion Al tăng đột

biến lên 735,982 µg/L, trong khi ion Fe và Zn^{2+} đều giảm mạnh. Xu hướng này có thể liên quan đến hiện tượng sunfua hóa quá mức đã được đề cập trong các nghiên cứu Bulatovic [45] và Önal [46]. Ở chi phí này, thực thu giảm có thể xuất phát từ hai nguyên nhân sau:

- *Thứ nhất (cạnh tranh hấp phụ):* Lượng ion HS^- và S^{2-} dư thừa trong bùn có thể cạnh tranh vị trí hấp phụ với anion thuốc tập hợp $R\text{-}COO^-$, qua đó làm giảm khả năng hấp phụ của thuốc tập hợp trên bề mặt đã được sunfua hóa**.**

- *Thứ hai (phân tán bùn sét và keo vô cơ):* Sự gia tăng mạnh nồng độ Al trong dung dịch có thể liên quan đến sự thay đổi trạng thái phân tán của hệ khi Na_2S dư. Đồng thời, nồng độ Fe trong dung dịch giảm, có thể liên quan đến sự hình thành các dạng hợp chất ít tan của Fe trong môi trường chứa ion sunfua.

Từ việc phân tích sự đối lập giữa hàm lượng và thực thu kẽm tại Bảng 3.4, có thể nhận thấy: hiệu quả tuyển nổi phụ thuộc rõ rệt vào chi phí Na_2S và đạt giá trị phù hợp nhất ở khoảng 10.000 g/t trong phạm vi khảo sát. Khi chi phí Na_2S thấp, mức độ sunfua hóa có thể chưa đầy đủ; ngược lại, khi Na_2S dư, các phản ứng cạnh tranh và sự thay đổi trạng thái phân tán của hệ có thể ảnh hưởng bất lợi đến hiệu quả tuyển nổi [9], [32]. Từ kết quả trên, cần tiếp tục nghiên cứu sự phối hợp của Na_2S với các thuốc điều chỉnh bề mặt chuyên dụng (như SHMP, Tan-X, Sep-X) ở các mục tiếp theo của luận án nhằm đánh giá khả năng kiểm soát các phản ứng phụ và cải thiện hiệu quả tuyển nổi.

3.3.4 Ảnh hưởng của các thuốc điều chỉnh (Tan-X, Sep-X, SHMP, Na_2SiO_3 và tinh bột)

Sau khi xác định được môi trường pH tối ưu (pH 9,5 bằng Na_2CO_3), loạt thí nghiệm tiếp theo tập trung phân tích chuyên sâu vai trò của các thuốc điều chỉnh bề mặt chuyên dụng. Đây là các hoá chất không tham gia trực tiếp vào quá trình sunfua hoá hay tạo tính kỵ nước, mà đóng vai trò tiền xử lý, tác động gián tiếp thông qua việc điều chỉnh trạng thái ion trong bùn quặng, kiểm soát sự phân tán hạt mịn và làm sạch bề mặt khoáng vật trước khi hấp phụ thuốc tập hợp.

Để đảm bảo tính khoa học và cô lập được ảnh hưởng độc lập của từng loại thuốc, mỗi thí nghiệm trong phần này được thực hiện ở cùng điều kiện chuẩn: pH = 9,5 điều chỉnh bằng Na_2CO_3, hệ thuốc tập hợp cố định (Axit béo + Dầu hoả tỷ lệ 4:1, 800 g/t), và không bổ sung Na_2S. Việc bỏ qua khâu sunfua hóa giúp loại trừ sự tương tác chéo của ion lưu huỳnh, cho phép đánh giá thuần túy tương tác giữa thuốc điều chỉnh với hệ khoáng tạp và các ion đa hóa trị gốc (Fe, Al, Ca). Kết quả thí nghiệm được tổng hợp từ Bảng 3.5 đến 3.9.

3.3.4.1 Ảnh hưởng của Tan-X

Như đã phân tích ở Chương 1, Tan-X là một hệ hợp chất điều chỉnh đa chức năng có nguồn gốc tự nhiên, chứa các nhóm chức polyphenolic (-OH) và gốc mang tính khử (bisulfite/metabisulfite). Thí nghiệm này đánh giá khả năng của Tan-X trong việc xử lý các ion sắt và nhôm. Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của Tan-X đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi

Tan-X (g/t)	Mg^{2+} (µg/L)	Al^{3+} (µg/L)	Fe^{3+} (µg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Zn^{2+} (mg/L)	Hàm lượng Zn (%)	Thực thu Zn (%)
400	434,255	60,023	193,683	3,027	0,910	19,46	81,51
500	720,192	92,189	259,152	4,564	1,522	20,88	86,32
600	857,031	73,113	211,305	4,155	1,236	19,86	75,70

Từ kết quả thí nghiệm thay đổi chi phí Tan-X có một số nhận xét sau:

Từ số liệu ở Bảng 3.5 cho thấy sự có mặt của Tan-X đã tác động mạnh đến khả năng thu hồi quặng oxit kẽm (mặc dù chưa sunfua hóa). Thực thu kẽm tăng mạnh và đạt cực đại 86,32% ở chi phí 500 g/t. Tuy nhiên, hàm lượng kẽm trong quặng tinh chỉ dao động trong dải hẹp (≈19,46 – 20,88%). Xu thế này cho thấy Tan-X có ảnh hưởng đến hiệu quả tuyển nổi; tác động này có thể liên quan đến khả năng làm sạch bề mặt và hạn chế ảnh hưởng của hệ ion Fe/Al trong pha lỏng.

Tại chi phí 400 g/t, ảnh hưởng của Tan-X có thể liên quan đến khả năng tạo phức chelat và tác động đến trạng thái bề mặt khoáng vật. So với nền dung dịch không dùng thuốc điều chỉnh (Bảng 3.2: ion Fe = 434 µg/L và Al = 117 µg/L), ngay

ở mức chi phí 400 g/t, nồng độ ion Fe và Al trong dung dịch đã giảm mạnh (ion Fe = 193,683 µg/L và Al = 60,023 µg/L). Sự giảm này có thể liên quan đến khả năng tạo phức của Tan-X với Fe và Al. Theo cơ chế đã được công bố trong tài liệu [37], các nhóm polyphenolic trong cấu trúc của Tan-X có khả năng đóng vai trò phối tử và tạo phức với các ion Fe và Al như phương trình (3.4).

$Fe^{3+/2+} + n(Tan\text{-}X)_{phenolat} \rightarrow [Fe(Tan\text{-}X)_n]^{(3-nx)}$ (Phức hòa tan/huyền phù ổn định) (3.4)

Khả năng tạo phức này có thể làm giảm hoạt độ của các cation kim loại trong dung dịch, qua đó hạn chế ảnh hưởng bất lợi của chúng đến quá trình tuyển nổi. Đồng thời, theo đặc tính hóa học của Tan-X, các nhóm chức có tính khử có thể tác động đến trạng thái oxy hóa của bề mặt khoáng vật. Các tác động trên có thể tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự hấp phụ của anion oleat, phù hợp với xu hướng thực thu tăng lên 81,51%.

Tiếp tục tăng chi phí Tan-X lên 500 g/t, kết quả tuyển nổi đạt tốt nhất trong phạm vi khảo sát. Nồng độ ion Zn hòa tan đạt mức cao nhất (1,522 mg/L), cho thấy trạng thái của Zn trong dung dịch có sự thay đổi rõ rệt ở mức chi phí này. Ở chi phí này, có sự tăng nhẹ của ion kiềm thổ (Mg^{2+} = 720 µg/L, Ca^{2+} = 4,56 mg/L). Sự thay đổi này có thể liên quan đến sự khác nhau về ái lực tạo phức của Tan-X đối với các ion Fe, Ca và Mg. Tuy nhiên, sự gia tăng nhẹ này không gây bất lợi vì nền pH 9,5 bằng Na_2CO_3 có thể góp phần hạn chế ảnh hưởng của các ion kiềm thổ đến thuốc tập hợp. Ở điều kiện này, ảnh hưởng của Tan-X đến môi trường ion và bề mặt khoáng vật có thể tạo điều kiện thuận lợi hơn cho quá trình tuyển nổi, với thực thu Zn đạt cực đại 86,32%.

Tuy nhiên khi tăng chi phí Tan-X lên 600 g/t – hiệu quả tuyển nổi giảm, cho thấy việc tăng Tan-X vượt mức phù hợp không mang lại lợi ích về thực thu. Ở chi phí này, thực thu giảm mạnh (chỉ còn 75,70%). Theo số liệu Bảng 3.5 ion Fe và Al biến động không lớn, cho thấy việc tiếp tục tăng chi phí Tan-X không làm thay đổi đáng kể nồng độ hai ion này. Sự giảm thực thu ở chi phí cao có thể liên quan đến sự hấp phụ dư của Tan-X trên bề mặt khoáng vật.

Ở chi phí phù hợp, Tan-X có thể góp phần hạn chế ảnh hưởng của Fe và Al thông qua khả năng tạo phức và tác động đến trạng thái bề mặt khoáng vật. Tuy nhiên, khi chi phí tăng trên 500 g/t, lượng Tan-X dư có thể gây ảnh hưởng bất lợi đến sự hấp phụ thuốc tập hợp và làm giảm thực thu Zn. Xu hướng này phù hợp với các nhận định về hóa học bề mặt của thuốc điều chỉnh gốc tannin/polyphenol biến tính mà các tác giả Chelgani và cộng sự [34], cũng như Tohry [37] đã từng đề xuất khi nghiên cứu ứng dụng các thuốc đè chìm gốc tannin/polyphenol biến tính trong môi trường kiềm.

3.3.4.2 Ảnh hưởng của Sep-X

Quặng oxit kẽm phong hóa luôn đi kèm với lượng lớn bùn sét và các hạt siêu mịn của oxit sắt (goethit, limonit). Hiện tượng các hạt siêu mịn này bám dính lên bề mặt khoáng vật kẽm có thể là một trong những nguyên nhân làm giảm tính chọn riêng của quá trình tuyển nổi. Thí nghiệm này đánh giá hiệu quả của Sep-X – một polymer sulfonat biến tính có cấu trúc phân tử cao – trong vai trò là chất phân tán bùn và đè chìm khoáng sắt.

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của Sep-X đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi

Sep-X (g/t)	Mg^{2+} (µg/L)	Al^{3+} (µg/L)	Fe^{3+} (µg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Zn^{2+} (mg/L)	Hàm lượng Zn (%)	Thực thu Zn (%)
400	326,199	82,715	223,972	4,817	1,144	23,84	63,46
500	345,231	76,190	270,231	5,199	1,146	26,79	66,37
600	221,255	60,476	190,670	3,501	0,887	29,87	47,50

Kết quả thí nghiệm tại Bảng 3.6 đã cho thấy Sep-X có ảnh hưởng rõ rệt đến hàm lượng và thực thu Zn. Khi tăng chi phí Sep-X, hàm lượng kẽm trong quặng tinh được cải thiện theo xu hướng gần như tuyến tính (từ 23,84% → 26,79% → 29,87%). Tuy nhiên, thực thu kẽm lại chỉ đạt cực đại tại chi phí 500 g/t (66,37%), sau đó giảm xuống chỉ còn 47,50% ở mức 600 g/t. Sự đối lập này cho thấy việc tăng chi phí Sep-X có xu hướng cải thiện tính chọn riêng, nhưng khi chi phí tăng quá mức có thể ảnh hưởng bất lợi đến khả năng thu hồi Zn.

Tại chi phí 600 g/t, ion Al và Fe hòa tan giảm xuống mức thấp nhất (lần lượt

là 60,476 và 190,670 µg/L). Hiện tượng này có thể liên quan đến tương tác của Sep-X với các thành phần chứa Fe/Al trong hệ bùn quặng.

Nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} chỉ biến động nhẹ và có xu hướng giảm ở chi phí cao. Kết quả này cho thấy ảnh hưởng của Sep-X đến nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} không rõ rệt như đối với Fe và Al trong phạm vi khảo sát. Sự giảm nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} ở chi phí Sep-X cao có thể liên quan đến sự thay đổi trạng thái phân tán và tương tác bề mặt của các hạt mịn trong bùn quặng; tuy nhiên, cơ chế cụ thể chưa được xác định trong nghiên cứu này.

Tại chi phí 500 g/t, thu được kết quả tuyển cao nhất: hàm lượng kẽm trong quặng tinh đạt 26,79 % và thực thu đạt 66,37 %. Kết quả này có thể được giải thích trên cơ sở cơ chế phân tán của polymer đã được công bố [32]: (1) *Hiệu ứng không gian,* các mạch polymer dài của Sep-X hấp phụ lên các hạt bùn sét siêu mịn; (2) *Hiệu ứng tĩnh điện,* các nhóm sulfonat mang điện tích âm mạnh có khả năng làm tăng giá trị thế zeta (ζ) âm của các hạt bùn, sinh ra lực đẩy Coulomb. Sự kết hợp của các hiệu ứng này có thể làm tăng mức độ phân tán của các hạt mịn Fe-oxyhydroxit/silicat và hạn chế sự bám dính của chúng lên bề mặt khoáng vật kẽm. Qua đó có thể tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự hấp phụ của thuốc tập hợp oleat lên bề mặt khoáng vật mục tiêu.

Nếu tiếp tục tăng chi phí Sep-X lên mức 600 g/t, thực thu giảm mạnh, mặc dù hàm lượng Zn trong quặng tinh đạt cực đại (29,87%). Thực thu giảm có thể liên quan đến trạng thái phân tán quá mức của hệ khi chi phí Sep-X tăng cao. Theo các nghiên cứu về hệ polymer–hạt mịn các tác giả Somasundaran [38] và Laskowski [47] khi nồng độ polymer tăng cao, sự hấp phụ polymer và lực đẩy không gian giữa các hạt có thể tăng, làm thay đổi trạng thái phân tán của hệ. Hệ huyền phù trở nên ổn định, khó kết tụ trở lại. Các hạt khoáng vật mang màng kỵ nước bị đẩy ngược trở lại khi tiến đến gần bóng khí, ngăn cản quá trình gắn kết bóng khí - hạt khoáng.

Từ kết quả thí nghiệm có thể nhận thấy Sep-X có tác dụng cải thiện tính chọn riêng trong tuyển nổi mẫu quặng nghiên cứu, nhưng hiệu quả phụ thuộc rõ rệt vào chi phí sử dụng. Tuy nhiên, khi tăng chi phí Sep-X quá mức, thực thu Zn giảm đáng

kể mặc dù hàm lượng Zn trong quặng tinh tiếp tục tăng. Trong phạm vi khảo sát, chi phí 500 g/t được xác định là mức chi phí phù hợp nhất cho mẫu quặng nghiên cứu. Xu hướng giảm thực thu khi tăng chi phí polymer phù hợp với các nghiên cứu về ứng dụng polymer trong tuyển quặng oxit phức tạp Liu và cộng sự [39], cũng như Bulatovic [17] đã nghiên cứu và tổng hợp.

3.3.4.3 Ảnh hưởng của SHMP

Sodium Hexametaphosphate (SHMP - $Na_6P_6O_{18}$) được sử dụng nhằm giải quyết vấn đề độ cứng của nước. Các cation kiềm thổ (Ca^{2+}, Mg^{2+}) là đối tượng cạnh tranh mạnh nhất của anion oleat trong bùn tuyển nổi, chúng dễ dàng phản ứng tạo xà phòng kết tủa, làm giảm nồng độ thuốc tập hợp tự do. Thí nghiệm này đánh giá hiệu quả của SHMP trong việc phức hóa ion kiềm thổ và tìm ra giới hạn chi phí an toàn của hóa chất này. Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 3.7.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của SHMP đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi

SHMP (g/t)	Mg^{2+} (µg/L)	Al^{3+} (µg/L)	Fe^{3+} (µg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Zn^{2+} (mg/L)	Hàm lượng Zn (%)	Thực thu Zn (%)
800	235,130	64,440	258,699	3,067	0,876	22,51	76,89
1000	314,093	83,843	263,979	4,118	0,925	21,83	88,99
1200	103,173	80,500	434,115	1,314	0,807	21,37	72,78

Từ kết quả thí nghiệm thay đổi chi phí SHMP có một số nhận xét sau:

Khi tăng chi phí từ 800 đến 1.000 g/t, thực thu kẽm trong quặng tinh tăng mạnh và đạt 88,99%. Từ số liệu Bảng 3.7 cho thấy, nồng độ ion Ca^{2+} và Mg^{2+} trong bùn quặng ở mức thấp hơn so với dùng Sep-X (Bảng 3.6). Điều này cho thấy ảnh hưởng của SHMP có thể chủ yếu liên quan đến sự tương tác với các ion hòa tan trong pha lỏng, đặc biệt là Ca^{2+} và Mg^{2+}. Trong dung dịch, SHMP phân ly tạo các anion polyphosphat có khả năng tạo phức với các ion kiềm thổ theo cơ chế như phương trình (3.5) và (3.6).

$$Na_6P_6O_{18} \rightarrow 6Na^+ + P_6O_{18}^{6-} \quad (3.5)$$

$$P_6O_{18}^{6-} + 2Ca^{2+} \rightleftharpoons [Ca_2P_6O_{18}]^{2-} \text{ (phức chất hoà tan ổn định)} \quad (3.6)$$

Các phản ứng tạo phức này có thể hạn chế tương tác giữa các ion kiềm thổ và anion oleat, qua đó giảm tiêu hao thuốc tập hợp do phản ứng tạo xà phòng và tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự hấp phụ thuốc tập hợp lên bề mặt khoáng vật. Kết quả của loạt thí nghiệm này tương đồng với các nguyên lý đè chìm khoáng chứa canxi bằng SHMP mà Yuan và cộng sự [41], Fuerstenau [31] đã từng nghiên cứu và cũng như kết quả nghiên cứu gần đây của Hoang và cộng sự [48].

Ở chi phí 1.000 g/t, kết quả tuyển nổi đạt tốt nhất trong phạm vi khảo sát: vừa đủ để thu giữ ion canxi/magie, nhưng lượng ion Fe hòa tan vẫn được giữ ổn định (≈ 263,979 µg/L). Trong phạm vi khảo sát, 1.000 g/t được lựa chọn là mức chi phí SHMP phù hợp nhất.

Tiếp tục tăng chi phí SHMP lên 1.200 g/t. Hiệu quả tuyển nổi giảm rất nhanh (thực thu chỉ còn 72,78%), mặc dù khả năng khóa ion canxi của SHMP vẫn hoạt động tốt, ion Ca^{2+} giảm xuống mức thấp nhất 1,314 mg/L. Đồng thời, nồng độ Fe trong dung dịch tăng mạnh lên 434,115 µg/L, cho thấy sự thay đổi đáng kể trạng thái của Fe trong hệ khi tăng chi phí SHMP lên 1.200 g/t. Sự gia tăng nồng độ Fe có thể liên quan đến khả năng tạo phức của polyphosphat với Fe và làm tăng mức độ hòa tan của các thành phần chứa Fe trong bùn quặng. Theo cơ chế tạo phức của polyphosphat, SHMP dư có khả năng tương tác với các thành phần chứa Fe và làm tăng hàm lượng Fe trong pha lỏng, như phản ứng giả định ở phương trình (3.7)

$$Fe(OH)_{3(ran)} + P_6O_{18}^{6-} \rightleftharpoons [FeP_6O_{18}]^{3-} + 3OH^- \quad (3.7)$$

Bảng 3.8. Các cơ chế có thể ảnh hưởng đến hiệu quả của SHMP

Cơ chế hóa lý	Chi phí SHMP	Ảnh hưởng chính	Biểu hiện công nghệ
(1) Tạo phức với Ca/Mg (Có lợi)	Chi phí thấp đến tối ưu (800 – 1.000 g/t)	Có thể hạn chế tương tác Ca/Mg–oleat, giảm tiêu hao thuốc tập hợp	Thực thu tăng mạnh, hàm lượng kẽm ổn định, bọt bền.
(2) Gia tăng Fe trong pha lỏng ở chi phí SHMP cao (Có hại)	Chi phí dư (> 1.000 g/t)	Có thể làm tăng Fe hòa tan và hình thành các dạng hydroxit Fe trong môi trường kiềm, ảnh hưởng bất lợi đến quá trình tuyển nổi	Bề mặt mất tính kỵ nước → thực thu Zn giảm

Trong môi trường kiềm, các dạng Fe hòa tan có khả năng tiếp tục thủy phân và hình thành các dạng hydroxit Fe ít tan. Theo các cơ chế đã được công bố [22], [28], các sản phẩm này có thể tương tác với bề mặt khoáng vật và ảnh hưởng bất lợi đến sự hấp phụ thuốc tập hợp. Đây có thể là một trong những nguyên nhân góp phần làm giảm thực thu Zn khi chi phí SHMP tăng lên 1.200 g/t. Dữ liệu về nồng độ ion Zn giảm từ 0,925 xuống 0,807 mg/L (Bảng 3.7) cho thấy các tâm kẽm có thể đã bị lớp keo sắt này cô lập, mất đi khả năng trao đổi bề mặt tự do.

Từ kết quả thí nghiệm nhận thấy hiệu quả của SHMP hoàn toàn không diễn ra theo hàm bậc nhất tuyến tính, mà bị chi phối và quyết định bởi sự cạnh tranh của hai cơ chế hóa lý đối nghịch (Bảng 3.8).

Từ kết quả thí nghiệm xác định chi phí tối ưu của SHMP đối với quặng oxit Bắc Kạn là 1.000 g/t. Ở mức chi phí này, SHMP cho hiệu quả tuyển nổi tốt nhất trong phạm vi khảo sát, với thực thu Zn đạt 88,99%, trong khi nồng độ Fe trong dung dịch chưa có sự gia tăng đáng kể như tại mức 1.200 g/t. Từ kết quả nghiên cứu nhận thấy, cần kiểm soát chi phí SHMP khi tuyển quặng oxit phong hóa giàu sắt, do việc sử dụng SHMP ở chi phí cao có thể làm thay đổi trạng thái của Fe trong pha lỏng và ảnh hưởng bất lợi đến hiệu quả tuyển nổi, như các nghiên cứu [22], [28] đã công bố.

Từ kết quả thực nghiệm nhận thấy hiệu quả của SHMP biến động rõ rệt theo chi phí sử dụng, nên SHMP không được lựa chọn làm biến số điều khiển trong mô hình tối ưu hóa bề mặt đáp ứng (RSM) ở phần sau của Chương 3. Thay vào đó, luận án lựa chọn bộ đôi Tan-X/Sep-X do cho xu hướng tác động phù hợp hơn trong phạm vi khảo sát. Tuy nhiên, SHMP vẫn được xem xét như một thuốc điều chỉnh trong nghiên cứu đối với mẫu quặng KĐ có hàm lượng khoáng tạp sắt–mangan và bùn mịn cao.

3.3.4.4 Ảnh hưởng của Na_2SiO_3

Natri silicat (Na_2SiO_3 - thủy tinh lỏng) là hoá chất điều chỉnh thường được sử dụng với vai trò làm chất phân tán bùn sét và đè chìm thạch anh. Các thí nghiệm trong phần này được thực hiện trong cùng điều kiện nền (pH 9,5 bằng Na_2CO_3, không dùng Na_2S) nhằm đánh giá khả năng phân tán, đè chìm và so sánh hiệu quả của nó với các thuốc điều chỉnh như SHMP hay Sep-X. Kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của thuỷ tinh lỏng cho ở Bảng 3.9.

Từ kết quả thí nghiệm nhận thấy:

Ở mức chi phí 400 g/t, hiệu quả tuyển nổi rất thấp với hàm lượng kẽm chỉ đạt 11,35% và thực thu 26,46%. Kết quả thấp ở mức chi phí 400 g/t có thể liên quan đến khả năng phân tán bùn sét chưa đầy đủ của Na_2SiO_3, làm hạn chế điều kiện tiếp xúc giữa thuốc tập hợp và bề mặt khoáng vật chứa kẽm. Điều này có thể làm giảm khả năng tiếp cận và hấp phụ của anion oleat lên bề mặt khoáng vật kẽm, đồng thời ảnh hưởng bất lợi đến hàm lượng và thực thu.

Bảng 3.9. Ảnh hưởng của Na_2SiO_3 đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi

Na_2SiO_3 (g/t)	**Mg^{2+} (µg/L)**	**Al^{3+} (µg/L)**	**Fe^{3+} (µg/L)**	**Ca^{2+} (mg/L)**	**Zn^{2+} (mg/L)**	**Hàm lượng Zn (%)**	**Thực thu Zn (%)**
400	436,096	67,898	206,159	6,040	1,294	11,35	26,46
500	292,169	79,166	172,626	4,303	0,958	25,37	64,01
600	386,561	83,232	242,242	5,384	1,222	23,17	63,53

Khi tăng chi phí lên 500 g/t, kết quả tuyển nổi đạt tốt nhất trong phạm vi khảo sát: hàm lượng kẽm tăng gấp đôi (lên 25,37%) và thực thu đạt 64,01%. Đồng thời, nồng độ ion Fe trong dung dịch giảm xuống thấp nhất (172,626 µg/L). Sự cải thiện kết quả tuyển có thể liên quan đến cơ chế phân tán của Na_2SiO_3 thông qua sự gia tăng điện tích âm bề mặt và lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt [32]. Trong môi trường pH 9,5, Na_2SiO_3 thủy phân tạo ra các anion silicat hoạt động như $SiO(OH)_3^-$ và $SiO_2(OH)_2^{2-}$. Các anion này có khả năng hấp phụ lên bề mặt các hạt mịn và làm tăng điện tích âm bề mặt, như phương trình (3.8).

$$\equiv Fe - OH + Si(OH)_3^- \rightleftharpoons \equiv Fe - OH - Si(OH)_3^- + H_2O \qquad (3.8)$$

Sự gia tăng lực đẩy tĩnh điện có thể làm tăng mức độ phân tán của các hạt mịn và hạn chế sự bám dính của chúng lên bề mặt khoáng vật kẽm, qua đó tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự hấp phụ của oleat.

Tiếp tục tăng chi phí lên 600 g/t, thực thu giảm và hàm lượng kẽm giảm nhẹ còn lần lượt là 63,53% và 23,17 %Zn. Kết quả thí nghiệm tại vùng này hoàn toàn phù hợp với các nhận định mà Wills đã mô tả đối với hệ silicat [32]. Khi lượng silicat hấp phụ trên bề mặt tăng cao, mức độ phân tán của hệ có thể tiếp tục tăng nhưng không còn cải thiện hiệu quả tuyển nổi. Mức độ phân tán quá cao có thể làm giảm xác suất tiếp xúc và gắn kết có hiệu quả giữa hạt khoáng với bóng khí, qua đó hạn chế khả năng cải thiện thực thu**.**

Số liệu phân tích ion cho thấy nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} khi sử dụng Na_2SiO_3 vẫn ở mức tương đối cao so với trường hợp sử dụng SHMP. Do đó, các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} còn lại trong pha lỏng có thể tiếp tục tương tác với oleat và làm tăng tiêu hao thuốc tập hợp. Kết quả là thực thu kẽm cao nhất trong khảo sát đơn biến chỉ đạt khoảng 64%, thấp hơn đáng kể so với mức khoảng 88% khi sử dụng SHMP.

Tuy nhiên, từ góc độ điều khiển hệ thống đa biến, Na_2SiO_3 cho xu hướng tác động tương đối ổn định trong phạm vi khảo sát và không làm nồng độ Fe tăng mạnh như trường hợp SHMP ở chi phí cao. Do đó, trên cơ sở kết quả thực nghiệm và yêu cầu lựa chọn biến có xu hướng tác động ổn định, luận án lựa chọn Na_2SiO_3 làm tác

nhân phân tán bùn sét và đè chìm thạch anh trong các bước tối ưu hóa bề mặt đáp ứng tiếp theo.

3.3.4.5 Ảnh hưởng của tinh bột

Tinh bột (Starch) là một chất đè chìm cao phân tử truyền thống, được ứng dụng rộng rãi và rất thành công trong công nghệ tuyển nổi quặng đa kim. Cơ sở lý thuyết của việc sử dụng tinh bột là khả năng hấp phụ ưu tiên lên bề mặt các khoáng tạp chứa sắt (hematit, pyrit) hoặc silicat mang điện tích dương ở pH kiềm, thông qua cơ chế liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl (-OH) của tinh bột và bề mặt khoáng vật [31]. Để tạo cơ sở đối chứng toàn diện cho hệ thống, luận án đã tiến hành thử nghiệm tinh bột trên mẫu quặng oxit kẽm phong hóa trong cùng điều kiện pH 9,5 (Na_2CO_3). Kết quả được cho ở Bảng 3.10.

Từ kết quả thí nghiệm có một số nhận xét sau:

Kết quả ở Bảng 3.10 cho thấy khi sử dụng tinh bột, hiệu quả tuyển nổi ở mức thấp trong toàn bộ dải chi phí khảo sát. Ở tất cả các chi phí khảo sát, thực thu kẽm chỉ dao động từ 6,69% đến 15,63%. Theo số liệu về nồng độ ion Zn^{2+} hòa tan (Bảng 3.10), thì giá trị này rất thấp (chỉ ~0,4 mg/L). Nồng độ Zn hòa tan ở mức thấp có thể liên quan đến sự thay đổi trạng thái bề mặt khoáng vật khi có mặt tinh bột.

Bảng 3.10. Ảnh hưởng của tinh bột đến nồng độ ion hòa tan và hiệu quả tuyển nổi

Tinh bột (g/t)	Mg^{2+} (µg/L)	Al^{3+} (µg/L)	Fe^{3+} (µg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Zn^{2+} (mg/L)	Hàm lượng Zn (%)	Thực thu Zn (%)
800	131,354	45,017	183,511	1,997	0,445	19,90	6,69
1000	111,757	46,262	146,400	1,748	0,433	23,00	15,63
1200	134,282	86,071	314,353	1,918	0,567	22,08	10,90

Bản chất của quặng oxit kẽm phong hóa (như mẫu C17) là cả khoáng vật mục tiêu (smithsonit, hemimorphit) lẫn khoáng tạp (goethit, silicat) đều đã trải qua quá trình oxy hóa - thủy phân mạnh trong tự nhiên. Bề mặt các khoáng vật này có nhiều nhóm hydroxyl hoạt động (≡ Zn-OH, ≡ Fe-OH, ≡ Si-OH). Do cấu trúc cao phân tử

chứa nhiều nhóm –OH, tinh bột có khả năng tạo liên kết hydro với nhiều loại bề mặt khoáng vật, do đó tính chọn riêng có thể bị hạn chế.

Kết quả thí nghiệm đã cho thấy tinh bột thể hiện nhiều nhược điểm trong môi trường dung dịch phức tạp so với các thế hệ thuốc điều chỉnh khác:

- So với Tan-X, tinh bột không thể hiện rõ khả năng làm giảm ảnh hưởng của Fe và Al thông qua cơ chế tạo phức trong các thí nghiệm của luận án;

- So với SHMP, tinh bột cho hiệu quả hạn chế hơn trong việc làm giảm ảnh hưởng của các ion Ca^{2+} và Mg^{2+};

- So với Sep-X, tinh bột không có cơ chế phân tán tĩnh điện mạnh; khả năng tạo cầu nối polymer của tinh bột có thể làm tăng mức độ kết tụ của các hạt mịn, từ đó ảnh hưởng bất lợi đến quá trình tuyển nổi.

Dựa trên kết quả thực nghiệm thì thực thu Zn thấp trong toàn bộ dải chi phí khảo sát, nên luận án quyết định không sử dụng tinh bột làm biến số điều khiển trong mô hình RSM ở phần tiếp theo của Chương 3.

Tuy nhiên, tương tự như trường hợp của SHMP, khả năng đè chìm tốt bằng mạng lưới liên kết hydro của tinh bột không hề bị loại bỏ hoàn toàn. Luận án tiếp tục khảo sát tổ hợp tinh bột–SHMP đối với mẫu KĐ ở Chương 4. Mẫu KĐ, có đặc điểm thành phần khoáng vật và hàm lượng khoáng Fe–Mn khác với mẫu C17 và KN, nên cần tiếp tục đánh giá hệ thuốc điều chỉnh phù hợp. Trên cơ sở đặc điểm thành phần vật chất của mẫu KĐ, tinh bột được tiếp tục nghiên cứu kết hợp với SHMP nhằm đánh giá khả năng đè chìm các khoáng tạp Fe–Mn và cải thiện hiệu quả tuyển nổi.

3.3.5 Nhận xét chung về cơ chế tác động của thuốc điều chỉnh và hệ ion hòa tan

Chuỗi thực nghiệm đơn biến từ Bảng 3.5 đến Bảng 3.10 cho thấy các thuốc điều chỉnh tác động khác nhau lên hệ bùn quặng. Tan-X làm thay đổi rõ trạng thái Fe và Al trong pha lỏng, phù hợp với vai trò hạn chế ảnh hưởng của các ion kim loại đa hóa trị; Sep-X và Na_2SiO_3 cho xu hướng thuận lợi đối với sự phân tán bùn mịn; SHMP vừa có khả năng tương tác với Ca^{2+}, Mg^{2+} và một số ion kim loại, vừa

hỗ trợ phân tán; tinh bột có tác dụng đè chìm khoáng tạp nhưng tính chọn lọc trên mẫu C17 còn hạn chế. Khi xu hướng thực nghiệm của từng thuốc không hoàn toàn trùng với tài liệu tham khảo, luận án sử dụng kết quả thực nghiệm trên mẫu nghiên cứu làm căn cứ chính; cơ chế từ tài liệu được dùng để hỗ trợ giải thích xu hướng quan sát được.

Bên cạnh tác động của thuốc điều chỉnh, sự biến đổi nồng độ Ca, Mg, Fe, Al và Zn trong pha lỏng từ Bảng 3.2 đến Bảng 3.10 có mối liên hệ với hiệu quả tuyển nổi và cần được xem xét riêng theo từng nhóm ion. Ca^{2+} và Mg^{2+} là các ion gây độ cứng; khi tồn tại ở nồng độ cao, chúng có thể phản ứng với anion oleat ($RCOO^-$) tạo các muối ít tan $Ca(RCOO)_2$ và $Mg(RCOO)_2$, làm tiêu hao thuốc tập hợp và giảm lượng oleat hữu hiệu cho bề mặt khoáng kẽm. Vì vậy, trong hệ tuyển bằng axit béo, xu hướng giảm Ca^{2+} và Mg^{2+} hòa tan nhìn chung có lợi cho tính chọn lọc của quá trình tuyển.

Đối với Fe và Al, ảnh hưởng chủ yếu liên quan đến quá trình thủy phân và trạng thái bề mặt trong môi trường kiềm. Fe^{3+} và Al^{3+} có thể tạo các hydroxit ít tan $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$; các sản phẩm này có khả năng tham gia vào bùn mịn hoặc bám phủ lên bề mặt khoáng vật, làm tăng tiêu hao thuốc và giảm tính chọn lọc. Fe^{2+} cũng có thể tạo $Fe(OH)_2$ và tiếp tục bị oxy hóa tùy điều kiện oxy hóa–khử. Do đó, việc Tan-X, SHMP hoặc các thuốc phân tán làm giảm ảnh hưởng của Fe và Al trong pha lỏng có thể góp phần cải thiện điều kiện tuyển; tuy nhiên mức độ tác động cần được đánh giá đồng thời với pH và chỉ tiêu tuyển của từng thí nghiệm.

Đối với Zn^{2+}, cần phân biệt với nhóm ion tạp Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe và Al. Zn hòa tan phản ánh một phần trạng thái hòa tan/cân bằng bề mặt của khoáng kẽm trong môi trường tuyển; vì vậy nồng độ Zn^{2+} tăng hoặc giảm không được mặc nhiên xem là có lợi hay bất lợi. Khi bổ sung Na_2S, Zn^{2+} có thể tạo ZnS ít tan, đồng thời bề mặt khoáng oxit kẽm được sunfua hóa, tạo điều kiện thuận lợi hơn cho sự tương tác với thuốc tập hợp. Trong luận án, sự biến đổi Zn hòa tan vì vậy được xem xét cùng với hàm lượng và thực thu Zn để đánh giá trạng thái của hệ.

Kết quả thực nghiệm cho thấy xu hướng giảm hiệu quả tuyển nổi trong một số điều kiện có sự gia tăng nồng độ Fe, Al hoặc giảm nồng độ Zn hòa tan trong pha lỏng. Nhìn chung, Fe/Al và Ca^{2+}/Mg^{2+} có thể ảnh hưởng đến quá trình tuyển nổi theo các cơ chế khác nhau; Fe/Al có liên quan đến trạng thái bề mặt khoáng vật, trong khi Ca^{2+}/Mg^{2+} có khả năng làm tăng tiêu hao thuốc tập hợp thông qua tương tác với oleat**.** Vì vậy, kết quả nghiên cứu cho thấy cần quan tâm đến việc kiểm soát trạng thái các ion hòa tan trong bùn quặng nhằm nâng cao hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm phong hóa**.**

Tổng quan về cơ chế, ưu điểm và giới hạn công nghệ của từng loại thuốc được luận án đúc kết tại Bảng 3.11.

Các nhận định về cơ chế tác động nêu trên được xây dựng trên cơ sở kết quả thực nghiệm về thành phần ion hòa tan và các chỉ tiêu tuyển nổi. Kết quả cho phép xác định xu hướng ảnh hưởng của từng thuốc điều chỉnh đối với hệ bùn quặng; việc làm rõ sâu hơn các tương tác trên bề mặt khoáng vật được đề xuất là hướng nghiên cứu tiếp theo bằng các phương pháp phân tích hóa lý bề mặt chuyên sâu.

Từ kết quả nghiên cứu ở trên, đối với hệ quặng oxit kẽm phong hóa mang đặc trưng silicat-carbonat, để xây dựng mô hình RSM, luận án lựa chọn hệ thuốc Tan-X và Sep-X làm các biến số điều khiển, tạm thời không đưa SHMP và tinh bột vào ma trận thí nghiệm. Định hướng tích hợp đối với mô hình sẽ là: (1) Sử dụng Na_2CO_3 làm nhiệm vụ điều chỉnh pH và góp phần làm giảm nồng độ Ca/Mg trong pha lỏng; (2) Sử dụng hệ thuốc Na_2SiO_3 kết hợp với Sep-X và Tan-X nhằm phân tán bùn mịn và hạn chế ảnh hưởng của các thành phần chứa Fe. Sự kết hợp này có khả năng kiểm soát tốt hệ thống bùn quặng, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình sunfua hóa và hấp phụ thuốc tập hợp oleat**.**

Bảng 3.11. Đối sánh ảnh hưởng, hiệu quả và đặc điểm sử dụng của các thuốc điều chỉnh trong hệ quặng oxit kẽm phong hóa (mẫu C17)

Hoá chất	Cơ chế chi phối cốt lõi	Ảnh hưởng lên hệ ion hòa tan (Pha lỏng)	Tác động lên bề mặt khoáng (Pha rắn)	Chi phí tối ưu & Hiệu quả ghi nhận	Rủi ro công nghệ
Tan-X	Có khả năng tạo phức với Fe/Al; ảnh hưởng đến trạng thái bề mặt	Giảm mạnh ion Fe/Al; Tăng nhẹ Mg/Ca do giải hấp phụ.	Có thể hạn chế ảnh hưởng của Fe/Al đến bề mặt	500 g/t (Thực thu cao 86,32%, hàm lượng trung bình)	Quá liều gây hấp phụ vật lý, tạo màng đè chìm không gian.
Sep-X	Phân tán không gian-điện thế; Tạo phức bề mặt đè chìm sắt.	Không can thiệp tạo phức với ion kiềm thổ (Ca/Mg).	Tăng mức độ phân tán của các hạt mịn	500 g/t (Cân bằng lý tưởng Hàm lượng và Thực thu)	Quá liều đẩy hệ keo vào trạng thái quá phân tán, triệt tiêu động học va chạm.
SHMP	Phức hóa mạnh Ca^{2+}/Mg^{2+} trong dung dịch.	Giảm triệt để Ca/Mg; Nhưng hòa tan ngược Fe ở chi phí cao.	Không tự làm sạch bề mặt, nhưng có thể hạn chế tiêu hao oleat do Ca/Mg.	1.000 g/t (Thực thu đạt cực đại 88,99%)	Rủi ro phi tuyến: Chi phí cao làm tăng Fe trong pha lỏng và có thể ảnh hưởng bất lợi đến tuyển nổi
Na_2SiO_3	Điều chỉnh thế Zeta (ζ), phân tán tĩnh điện Coulomb.	Không có ái lực hóa học với bất kỳ ion cản trở nào.	Phân tán bùn sắt, làm lộ tâm kẽm thô.	500 g/t (Hiệu quả cải thiện ở mức khá ~64%)	Không hiệu quả với ion cứng, dẫn đến tiêu hao lớn thuốc tập hợp.
Tinh bột	Đè chìm bằng liên kết hydro dày đặc.	Không tương tác.	Hấp phụ không chọn riêng lên mọi khoáng vật.	Không có (Hiệu quả tuyển rất thấp, thực thu <16%)	Triệt tiêu hoàn toàn tính chọn riêng, phá hủy hoạt tính của khoáng kẽm mục tiêu.

3.3.6 Đánh giá kết quả ma trận tích hợp hệ thuốc tuyển và trạng thái ion

Bảng 3 (Phụ lục 1) trình bày kết quả của ma trận thực nghiệm đa biến, kết hợp đồng thời ba biến số: Tan-X, Sep-X và Na_2S. Các thí nghiệm này được thực hiện trong điều kiện cố định (pH = 9,5 bằng Na_2CO_3; Na_2SiO_3 = 500 g/t; thuốc tập hợp = 800 g/t). Từ các số liệu thực nghiệm, có thể rút ra những nhận xét sau:

– Ba thí nghiệm lặp tại tâm (Tan-X = 500 g/t, Sep-X = 500 g/t, Na_2S = 10.000 g/t) cho kết quả tương đối ổn định, với các chỉ tiêu công nghệ ở mức cao.

+ *Về chỉ tiêu công nghệ:* Thực thu kẽm dao động ở mức cao và ổn định (79,18% - 81,52%), đồng thời hàm lượng kẽm trong quặng tinh đạt chất lượng tốt nhất (30,14% - 31,06%);

+ *Về trạng thái hóa lý pha lỏng:* Nồng độ các ion khảo sát được duy trì ở mức tương đối thấp. Ion Ca^{2+} được giữ ở mức thấp (~1,0 - 1,3 mg/L), qua đó có thể hạn chế tiêu hao thuốc tập hợp do tương tác với ion Ca^{2+}. Ion Fe và Al cũng được duy trì ở mức thấp trong các thí nghiệm tại tâm. Đặc biệt, nồng độ ion Zn hòa tan ở các điểm này rất thấp (~0,33 - 0,34 mg/L). Sự biến đổi nồng độ Zn hòa tan có thể liên quan đến trạng thái sunfua hóa và tương tác bề mặt trong hệ thuốc phối hợp; tuy nhiên, số liệu ion hòa tan chưa đủ để xác định trực tiếp mức độ hình thành lớp sunfua trên bề mặt khoáng vật.

– Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy ảnh hưởng rất lớn của chi phí thuốc sunfua hoá đến quá trình tuyển:

+ *Khi thiếu Na_2S (7.500 g/t):* Ở mức chi phí này, dù có sự hỗ trợ của Tan-X và Sep-X, quá trình tuyển vẫn không đạt hiệu quả tốt nhất. Nguyên nhân, có thể liên quan đến mức độ sunfua hóa bề mặt chưa đầy đủ ở chi phí Na_2S thấp. Mặc dù ở TN 9 và 10 thực thu đạt mức >70%, nhưng hàm lượng kẽm lại thấp (17% - 21%). Điều này cho thấy chi phí Na_2S 7.500 g/t chưa tạo được điều kiện phù hợp để đồng thời đạt hàm lượng và thực thu Zn cao.

– *Chi phí dư Na_2S (12.500 g/t):* Khi tăng chi phí Na_2S lên 12.500 g/t, thực thu Zn giảm rõ rệt mặc dù hàm lượng Zn trong quặng tinh có xu hướng tăng. Hàm

lượng kẽm có xu hướng tăng mạnh (như TN 7 đạt 33,28%, TN 8 đạt 32,63%) nhưng thực thu lại giảm mạnh (chỉ còn 32,7% và 38,75%). Số liệu phân tích ion tại TN 7 cho thấy đồng thời có sự gia tăng mạnh nồng độ Fe và Al: sự gia tăng đột biến của ion Fe (897,2 µg/L) và Al (522,6 µg/L). Kết quả cho thấy chi phí Na_2S quá cao làm thay đổi bất lợi trạng thái của hệ bùn quặng và không có lợi cho thực thu Zn; do đó vùng chi phí vượt quá giới hạn này không được lựa chọn cho bước tối ưu hóa.

– *Ảnh hưởng khi tăng đồng thời chi phí Tan-X và Sep-X:* Tại thí nghiệm 4, khi cả hai chất polymer (Tan-X và Sep-X) đều được đẩy lên mức tối đa 600 g/t (kết hợp với Na_2S 10.000 g/t), hiệu quả tuyển bị giảm nhanh chóng. Mặc dù hàm lượng kẽm đạt mức khá tốt (29,3%), nhưng thực thu chỉ còn 45,09%. Dữ liệu ion cho thấy ion Fe, Al và Ca đều ở mức thấp, cho thấy trạng thái ion trong pha lỏng đã có sự thay đổi rõ rệt. Sự giảm thực thu có thể liên quan đến trạng thái phân tán quá mức và sự hấp phụ polymer dư trên bề mặt khoáng vật, theo cơ chế đã được đề cập trong các nghiên cứu về hệ polymer–hạt mịn. Các hiện tượng này có thể làm giảm khả năng tiếp xúc và gắn kết giữa hạt khoáng với bóng khí**.**

Kết quả thí nghiệm ở Bảng 3 (Phụ lục 1) cho thấy hệ Tan-X/Sep-X kết hợp với Na_2SiO_3 có khả năng duy trì hiệu quả tuyển nổi ở mức phù hợp trong các điều kiện khảo sát. Kết quả này là cơ sở để tiếp tục lựa chọn Tan-X và Sep-X làm các biến số trong mô hình RSM, trong khi Na_2SiO_3 được giữ cố định ở mức 500 g/t.

Tuy nhiên, kết quả thí nghiệm cũng cho thấy: Kết quả ma trận thực nghiệm cho hiệu quả tuyển nổi thay đổi khi phối hợp các mức chi phí khác nhau của Tan-X, Sep-X và Na_2S, gợi ý khả năng tồn tại các tương tác giữa các biến. Việc sử dụng các biến ở mức chi phí quá thấp hoặc quá cao có xu hướng làm giảm hiệu quả tuyển nổi. Do đó, việc áp dụng mô hình toán học tối ưu hóa bề mặt đáp ứng (RSM) ở phần tiếp theo nhằm định lượng ảnh hưởng riêng lẻ và tương tác giữa ba biến Tan-X, Sep-X và Na_2S, đồng thời xác định vùng chi phí phù hợp.

Tuy nhiên, việc không đưa SHMP và tinh bột vào mô hình RSM ở phần này không đồng nghĩa với việc loại bỏ hoàn toàn hai thuốc điều chỉnh này. Do đặc điểm thành phần vật chất của các mẫu KN và KĐ có sự khác biệt so với mẫu C17, hiệu

quả của các hệ thuốc điều chỉnh sẽ tiếp tục được đánh giá ở Chương 4 để lựa chọn chế độ phù hợp cho từng loại quặng.

3.4 Quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken

Chuỗi thực nghiệm đơn biến tại Mục 3.3 đã đánh giá ảnh hưởng riêng lẻ của từng loại thuốc điều chỉnh. Tuy nhiên, trong môi trường tuyển nổi thực tế, các hóa chất này không hoạt động một cách đơn lẻ mà tác động qua lại với nhau (hiệp đồng hoặc đối kháng) vô cùng phức tạp. Do đó, việc tối ưu hóa đa biến bằng bề mặt đáp ứng (RSM – Quy hoạch thực nghiệm bậc 2) là phương pháp cần thiết để đánh giá đồng thời ảnh hưởng của các biến và xác định vùng chi phí phù hợp.

3.4.1 Cơ sở chọn biến độc lập và thiết kế BBD cho hệ Na_2S – Sep-X – Tan-X

3.4.1.1 Cơ sở thiết lập nền dung dịch và cô lập biến trạng thái.

Dựa trên các kết quả nghiên cứu ở Mục 3.3, luận án đã thiết lập các điều kiện nền cố định để tối ưu hoá bao gồm:

- pH được khống chế ở 9,5 bằng Na_2CO_3.

- Thuốc phân tán và đè chìm thạch anh là Na_2SiO_3 được cố định ở 500 g/t.

- Hệ thuốc tập hợp duy trì cố định (Axit béo + Dầu hỏa tỷ lệ 4:1, chi phí 800 g/t).

Việc cố định các thông số trên cho phép tập trung đánh giá ảnh hưởng của ba biến Tan-X, Sep-X và Na_2S đến các chỉ tiêu tuyển nổi trong mô hình RSM.

*3.4.1.2 Lựa chọn ba biến điều khiển chủ đạo (**X_1, X_2, X_3**)*

Ba biến được đưa vào mô hình tối ưu hóa không phải là thuốc tập hợp, mà là ba thuốc điều chỉnh có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả và tính chọn riêng của quá trình tuyển nổi:

– Na_2S *(X_3 - Biến kiến tạo bề mặt)*: Là tác nhân sunfua hóa, được sử dụng làm tác nhân sunfua hóa bề mặt khoáng vật chứa kẽm. Do kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả tuyển nổi nhạy với chi phí Na_2S, biến này được lựa chọn đưa vào mô hình RSM

– Tan-X *(X_1 - Biến phối hợp bảo vệ bề mặt)*: Hoạt động như một phức hệ chelat và khử nhẹ (hạ Eh).Tan-X được lựa chọn do kết quả thực nghiệm cho thấy có

ảnh hưởng tích cực đến hiệu quả tuyển nổi và trạng thái các ion Fe/Al trong pha lỏng. Tan-X là biến điều chỉnh tương tác trực tiếp với quá trình sunfua hóa.

– Sep-X *(X_2 - Biến đè chìm và phân tán):* Là hệ tannin-polyphenol có ái lực chuyên biệt với oxit sắt/mangan. Sep-X được sử dụng với vai trò phân tán và đè chìm các hạt mịn; kết quả thực nghiệm cho thấy chi phí Sep-X ảnh hưởng rõ đến hàm lượng và thực thu Zn.

Ba biến này được lựa chọn để đánh giá đồng thời ảnh hưởng riêng lẻ và tương tác của chúng đối với hiệu quả tuyển nổi bằng mô hình RSM**.**

3.4.1.3 Cơ sở lựa chọn thiết kế BBD

Trong số các cấu trúc của phương pháp RSM, thiết kế BBD được luận án lựa chọn sử dụng thay vì thiết kế phức hợp trung tâm (CCD). Sự lựa chọn này dựa trên đặc điểm của miền khảo sát và yêu cầu thiết kế thí nghiệm**:**

– *Thứ nhất:* BBD không chứa các điểm kết hợp ở các cực trị. Kết quả thực nghiệm ở Mục 3.3 cho thấy khi các thuốc được sử dụng ở mức cao, hiệu quả tuyển nổi có xu hướng giảm. Do đó, thiết kế BBD giúp tránh các tổ hợp đồng thời ở các điểm cực trị của cả ba biến, giúp mô hình tập trung vào miền khảo sát phù hợp**.**

– *Thứ hai:* BBD chỉ yêu cầu 15 thí nghiệm (gồm 12 điểm trên các cạnh của không gian đa chiều và 3 điểm lặp tâm), giúp tiết kiệm thời gian, hóa chất và mẫu quặng mà vẫn đủ để ước lượng mô hình bậc hai với ba yếu tố theo cấu trúc BBD.

– *Thứ ba:* Cấu trúc ma trận cho phép ước lượng đầy đủ và chính xác tất cả các hệ số của phương trình hồi quy bậc hai, đặc biệt là các hệ số tương quan qua lại giữa các loại thuốc.

3.4.1.4 Hàm mục tiêu và phương trình hồi quy tổng quát

Hai đáp ứng (hàm mục tiêu) được khảo sát trong mô hình là: Hàm lượng kẽm trong quặng tinh (Y_1, %) và thực thu kẽm trong quặng tinh (Y_2, %). Đây là hai mục tiêu có bản chất đối nghịch nhau đặc trưng trong công nghệ tuyển khoáng.

Mối quan hệ toán học giữa các biến điều khiển đã mã hóa (X_1, X_2, X_3) và hàm đáp ứng (Y) được biểu diễn dưới dạng phương trình đa thức bậc hai tổng quát như

phương trình (3.9)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{3} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{3} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.9)$$

Trong đó:

- Y là hàm mục tiêu cần tối ưu (thực thu kẽm hoặc hàm lượng kẽm trong quặng tinh);
- X_i, X_j là các biến điều khiển đã mã hóa (Na_2S, Sep-X, Tan-X);
- $\square_0$ là hệ số chặn;
- $\square_i$ là các hệ số hồi quy bậc nhất phản ánh mức độ tác động tuyến tính độc lập của từng hóa chất;
- $\square_{ii}$ là các hệ số bậc hai phản ánh độ cong (phi tuyến) của bề mặt đáp ứng;
- $\square_{ij}$ là các hệ số tương tác chéo, để đánh giá tính phối hợp hay đối kháng giữa các loại thuốc (ví dụ sự hỗ trợ của Tan-X đối với Na_2S);
- $\square$ là sai số dư.

Tính trung tâm và độ chụm của thiết kế được kiểm định thông qua 3 thí nghiệm lặp tại điểm tâm (được ký hiệu là TN-13, TN-14, TN-15). Các điểm này không chỉ cung cấp phương sai, sai số thuần túy (pure error) cho phân tích ANOVA, mà còn là điểm cơ sở để đánh giá khả năng và tính ổn định của hệ thống hóa lý trong quá trình vận hành liên tục.

3.4.2 Ma trận quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken

Bảng 3.12 trình bày ma trận thí nghiệm được sử dụng trong nghiên cứu, với ba biến độc lập được khảo sát theo mức thấp (-1), trung tâm (0) và cao (+1). Hai mục tiêu Y_1 và Y_2 được lấy từ kết quả thực nghiệm và dùng làm đầu vào để xây dựng mô hình hồi quy bậc hai.

Bảng 3.12. Ma trận BBD cho ba biến Na_2S – Sep-X – Tan-X và hai mục tiêu

STT	Tan-X (g/t)	Sep-X (g/t)	Na_2S (g/t)	Hàm lượng Zn (%)	Thực thu Zn (%)
1	400,0	400,0	10000,0	24,71	56,99
2	600,0	400,0	10000,0	24,02	56,77
3	400,0	600,0	10000,0	24,89	54,81
4	600,0	600,0	10000,0	29,3	45,09
5	400,0	500,0	7500,0	18,37	52,52
6	600,0	500,0	7500,0	19,05	52,1
7	400,0	500,0	12500,0	33,28	32,7
8	600,0	500,0	12500,0	32,63	38,75
9	500,0	400,0	7500,0	17,08	74,16
10	500,0	600,0	7500,0	21,25	70,66
11	500,0	400,0	12500,0	29,17	51,72
12	500,0	600,0	12500,0	27,34	71,02
13	500,0	500,0	10000,0	30,14	81,52
14	500,0	500,0	10000,0	31,06	79,18
15	500,0	500,0	10000,0	30,88	80,94

Ghi chú: TN-13, TN-14 và TN-15 là ba thí nghiệm lặp tâm dùng để kiểm định tính lặp và đánh giá sai số nội bộ của mô hình.

Số liệu Y_1 và Y_2 sẽ được giữ nguyên theo dữ liệu thực nghiệm và được sử dụng cho phân tích ANOVA trong các mục tiếp theo.

3.4.3 Mã hoá biến và không gian thiết kế

Để ước lượng mô hình bậc hai và so sánh ảnh hưởng tương đối của các yếu tố, các biến thực được chuẩn hoá về dạng biến mã hoá x_i theo công thức tuyến tính:

$$x_i = \frac{X_i - X_{0,i}}{\Delta X_i}, i = 1,2,3$$

Trong đó $X_i$là giá trị thực (tự nhiên) của biến, $X_{0,i}$là mức trung tâm, và ΔX_ilà nửa–biên độ giữa mức cao và mức thấp. Với cấu hình của nghiên cứu:

Na_2S: $X_{0,3} = 10\,000$ (g/t), $\Delta X_1 = 2\,500$

Sep-X: $X_{0,2} = 500$ (g/t), $\Delta X_2 = 100$

Tan-X: $X_{0,1} = 500$ (g/t), $\Delta X_3 = 100$

Do đó, ba phương trình mã hoá cụ thể là:

$$x_3 = \frac{X_3 - 10\,000}{2\,500},$$
$$x_2 = \frac{X_2 - 500}{100},$$
$$x_1 = \frac{X_1 - 500}{100}.$$

Không gian thiết kế BBD được hình dung là một khối cầu nội tiếp trong hệ toạ độ (x_1, x_2, x_3), nơi các điểm thực nghiệm nằm tại các trung điểm cạnh của lập phương mã hoá $[-1,0,+1]^3$ và ba điểm lặp tâm tại (0, 0, 0). Cấu trúc này cho phép ước lượng đầy đủ các hệ số bậc hai và tương tác mà không cần chạy các điểm góc $(\pm1, \pm1, \pm1)$, nhờ đó giảm rủi ro thí nghiệm ở miền mật độ quá cao hoặc quá thấp. Việc mã hoá giúp các hệ số hồi quy có cùng thang đo, qua đó phép so sánh mức độ ảnh hưởng giữa Na_2S, Sep-X và Tan-X trở nên có ý nghĩa hơn về mặt đại số lẫn diễn giải công nghệ.

Mô hình bậc hai tổng quát sau mã hoá được viết dưới dạng (3.10):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon, \quad (3.10)$$

Trong đó $Y \in \{Y_1, Y_2\}$.

Khi cần trình bày ở hệ đơn vị thực để áp dụng vận hành, thay ngược x_i bằng công thức mã hoá tương ứng.

3.4.4 Phân tích phương sai (ANOVA) và kiểm định mô hình thống kê

Việc đánh giá mức độ phù hợp và độ tin cậy của mô hình đa thức bậc hai đối với hai đáp ứng hàm lượng kẽm (Y_1) và thực thu kẽm (Y_2) được thực hiện thông qua công cụ phân tích phương sai (ANOVA) tích hợp trong phần mềm Design-Expert. Phương pháp bình phương tối thiểu được sử dụng để ước lượng các hệ số hồi quy (□). Sau đó, tính có ý nghĩa thống kê của mô hình tổng thể cũng như của từng hạng tử tuyến tính, bậc hai và tương tác chéo được kiểm định thông qua giá trị Fisher (F-value) và mức ý nghĩa xác suất (p-value) với ngưỡng tiêu chuẩn □ = 0,05.

Cấu trúc bảng ANOVA phân tách tổng bình phương (Sum of Squares - SS) thành

các phần: Sai số do mô hình hồi quy (Model) và sai số dư (Residual). Đặc biệt, phần sai số dư tiếp tục được chia thành sai số thiếu phù hợp (Lack of Fit) và sai số thuần túy (Pure Error) lấy từ phương sai của ba điểm lặp tâm (TN-13, 14, 15). Việc phân tách này mang ý nghĩa quan trọng giúp đánh giá độ chuẩn của thực nghiệm.

Kết quả ANOVA cho đáp ứng Y_1 và Y_2 (với các biến được gán: A = Tan-X, B = Sep-X, C = Na_2S) được trình bày chi tiết tại Bảng 1 và Bảng 2 (phụ lục 1).

Từ kết quả phân tích phương sai nhận thấy:

Sự phù hợp của mô hình: Cả hai mô hình đều đạt mức ý nghĩa thống kê cao với p-value lần lượt là 0,0059 (với hàm lượng) và 0,0080 (với thực thu). Giá trị $p < 0,01$ cho thấy phương trình hồi quy bậc hai mà luận án xây dựng có khả năng mô tả và dự báo sự biến thiên kết quả tuyển nổi dựa trên sự thay đổi chi phí của 3 loại thuốc tuyển.

Bản chất phi tuyến và tác động của các biến số: Phân tích p-value của các hạng tử tuyến tính cho thấy Na_2S là biến chi phối mạnh nhất đến cả hai đáp ứng (F = 81,61 với hàm lượng và F = 12,09 với thực thu). Điều này cho thấy mức độ tạo màng ZnS là điều kiện quan trọng quyết định đến hiệu quả tuyển nổi quặng kẽm oxit.

Đặc biệt, các hạng tử bậc hai mang dấu hiệu độ cong như C^2 (Na_2S), B^2 (Sep-X) và A^2 (Tan-X) đều có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$). Sự tồn tại của các thành phần bậc hai này phản ánh tính phi tuyến của hệ bùn quặng, chứng minh rằng không gian công nghệ tồn tại một vùng tối ưu cục bộ (vùng cực trị).

Hiện tượng Lack-of-Fit: Một hiện tượng thống kê cực kỳ đáng chú ý xuất hiện trong cả hai bảng ANOVA: Chỉ số Lack-of-Fit (sự thiếu phù hợp) đều có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$). Theo tiêu chuẩn của RSM, Lack-of-Fit có ý nghĩa thường bị xem là một tín hiệu "xấu", có nghĩa là mô hình toán học đã thất bại trong việc ôm trọn toàn bộ phương sai của hệ thống. Tuy nhiên, khi đối chiếu với giá trị Pure Error (sai số thuần túy) lấy từ các điểm lặp tâm, có thể thấy phương sai sai số này rất nhỏ (MS = 0,24 cho hàm lượng và MS = 1,48 cho thực thu). Sai số thuần túy thấp cho thấy sai số không xuất phát từ thao tác thực nghiệm, mà đến từ giới hạn nội tại của chính mô hình chỉ dựa trên hệ thuốc.

3.4.5 Đánh giá mô hình và phân tích bề mặt đáp ứng 3D

3.4.5.1 Thiết lập phương trình hồi quy bậc hai

Sau quá trình xử lý thống kê bằng phần mềm Design-Expert 11 đã thu được các phương trình bậc hai của giá trị thực như phương trình (3.11) và (3.12).

Hàm lượng Zn:

$$Y_1 = -183.7654 + 0.09628X_1 + 0.36029X_2 + 0.01701X_3 + 0.0001275X_1X_2 - 1.33 \times 10^{-6}X_1X_3 - 6 \times 10^{-6}X_2X_3 - 0.0001420X_1^2 - 0.0003543X_2^2 - 5.50 \times 10^{-7}X_3^2 \quad (3.11)$$

Thực thu Zn:

$$Y_2 = -666.0647 + 2.54860X_1 + 0.10621X_2 + 0.01949X_3 - 0.0002375X_1X_2 + 6.46 \times 10^{-6}X_1X_3 + 2.28 \times 10^{-5}X_2X_3 - 0.0024999X_1^2 - 0.0002130X_2^2 - 1.844 \times 10^{-6}X_3^2 \quad (3.12)$$

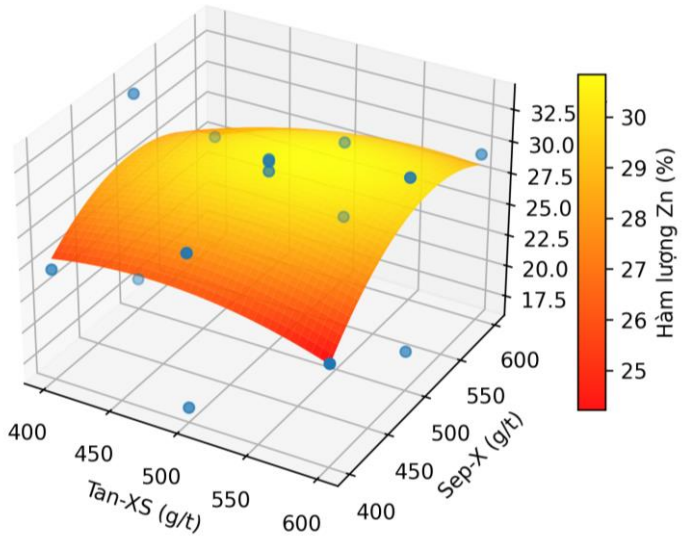
So sánh đánh giá giữa giá trị dự đoán từ phương trình (3.11), (3.12) và giá trị thực nghiệm (Bảng 3.12) cho thấy độ sai lệch tổng thể luôn nhỏ hơn 5%. Kết quả này chứng tỏ phương trình toán học thiết lập được không chỉ thực hiện tốt chức năng khớp dữ liệu trong không gian khảo sát, mà còn sở hữu khả năng dự báo với độ tin cậy thống kê đủ lớn để phục vụ cho các thuật toán tối ưu hóa.

Sự tương quan tín hiệu/nhiễu và giá trị R^2: Kiểm tra sâu hơn về chất lượng phương trình, giá trị $A_{deq\ Precision}$ (đo lường tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu) của cả hai mô hình đều > 4 (thỏa mãn tiêu chuẩn của RSM). Mặc dù giá trị R^2_{pred} thấp, nhưng chỉ số $A_{deq\ Precision}$ của cả hai hàm mục tiêu đều lớn hơn 9 xác nhận tỷ lệ tín hiệu/nhiễu cao đủ để định hướng không gian thiết kế. Đồng thời, kết quả thực nghiệm kiểm chứng tại điểm tối ưu do mô hình đề xuất rất sát với giá trị dự đoán (trình bày tại mục 3.4.5.4). Cụ thể, sai lệch thực nghiệm so với dự đoán chỉ ở mức 3,2% đối với hàm lượng và 4,6% đối với thực thu. Những dữ liệu thực tế này cho thấy, dù R^2_{pred} thấp, mô hình vẫn đạt độ tin cậy cao và hoạt động hiệu quả trong việc xác định vùng không gian tối ưu.

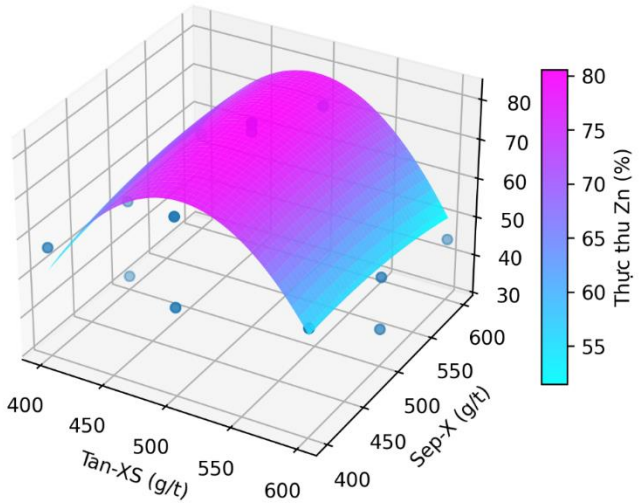
3.4.5.2 Phân tích đồ thị bề mặt đáp ứng không gian ba chiều (3D)

Để minh họa một cách trực quan dạng thức tương tác chéo giữa các thuốc

tuyển và nhận diện vùng cực trị tối ưu, các đồ thị bề mặt đáp ứng không gian 3 chiều đã được trích xuất từ mô hình hồi quy. Hình 3.2 và Hình 3.3 biểu diễn sự tác động đồng thời của hệ thuốc điều chỉnh bề mặt (Tan-X và Sep-X) lên hàm lượng và thực thu kẽm, tại lát cắt Na_2S được cố định ở tâm khảo sát (10.000 g/t).



Hình 3.2. Bề mặt đáp ứng 3D biểu diễn sự phụ thuộc của Hàm lượng Zn (%) vào chi phí Tan-X và Sep-X (tại Na_2S = 10.000 g/t)

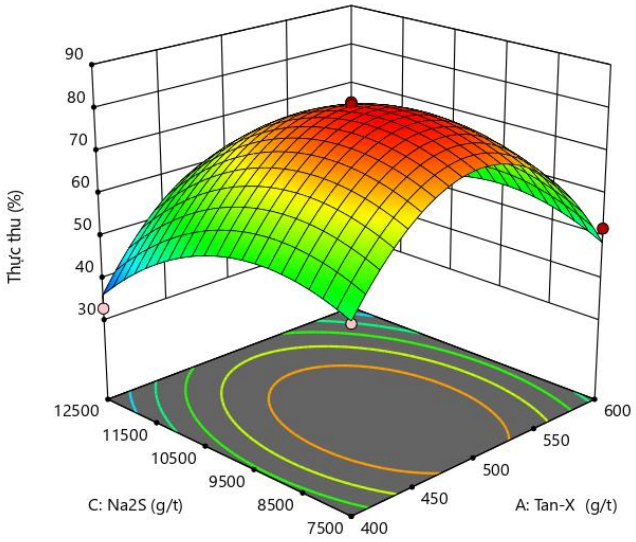


Hình 3.3. Bề mặt đáp ứng 3D biểu diễn sự phụ thuộc của thực thu Zn (%) vào chi phí Tan-X và Sep-X (tại Na_2S = 10.000 g/t)

Từ đồ thị Hình 3.2 và 3.3 nhận thấy:

- *Hiệu ứng phối hợp tại vùng tối ưu (400 - 500 g/t):* Quan sát sự thay đổi màu

sắc và độ dốc của bề mặt 3D (Hình 3.2 và 3.3), có thể thấy cả hàm lượng và thực thu đều tăng và hình thành một vùng cực đại khi chi phí Tan-X và Sep-X hội tụ ở dải 400 - 500 g/t. Sự đồng biến này là hệ quả của tương tác phối hợp. Khi Tan-X làm nhiệm vụ khử thế oxy hóa (Eh) và cô lập ion Fe tự do trong dung dịch, còn Sep-X phát huy hiệu quả đè chìm bề mặt khoáng tạp oxit sắt và phân tán bùn sét siêu mịn. Hai chất này kết hợp tạo thành lớp bảo vệ hiệu quả cho màng sunfua ZnS, chống lại sự cạnh tranh từ cả pha lỏng lẫn pha rắn, tạo điều kiện thuận lợi cho anion oleat hấp phụ lên bề mặt khoáng vật.



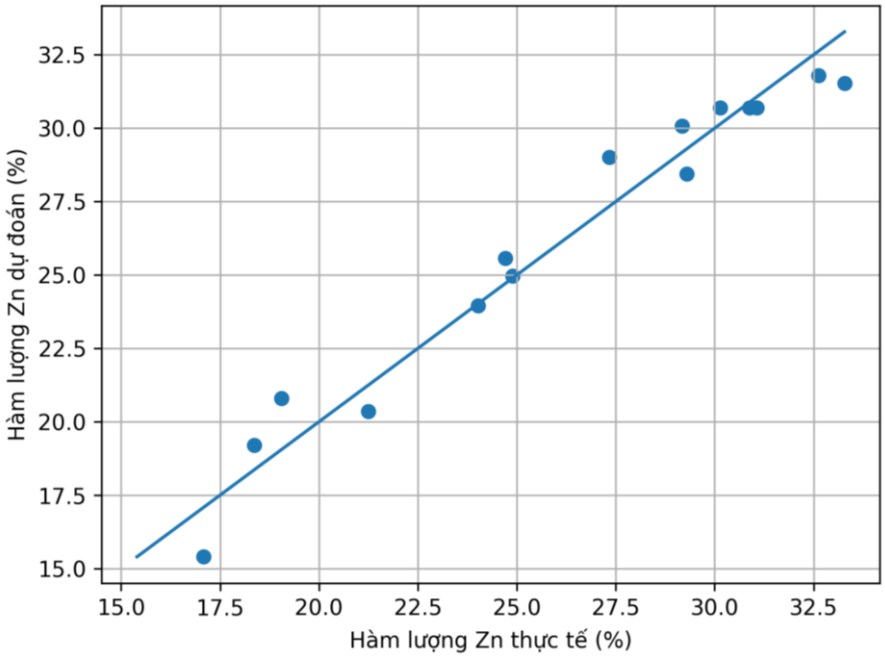
Hình 3.4. Bề mặt đáp ứng 3D biểu diễn sự phụ thuộc của thực thu Zn (%) vào chi phí Tan-X và Na_2S (tại Sep-X = 500 g/t)

– *Ảnh hưởng của chi phí polymer cao (> 600 g/t):* Khi tăng chi phí của Tan-X và Sep-X vượt ngưỡng 600 g/t, bề mặt đáp ứng 3D bắt đầu đi xuống, thể hiện sự suy giảm ở cả hai hàm mục tiêu. Xu hướng giảm mục tiêu ở vùng chi phí cao phù hợp với nhận định về ảnh hưởng bất lợi của polymer dư đã trình bày tại Mục 3.3.4. Khi chi phí polymer dư thừa, chúng không chỉ bám vào khoáng sắt mà còn hấp phụ chéo lên chính các tâm kẽm của khoáng vật mục tiêu, tạo thành màng cản trở quá trình bám dính bóng khí - hạt khoáng, dẫn đến thực thu giảm. Kết quả thực nghiệm của luận án tương tự như lý thuyết về sự bão hòa polymer đã được ghi nhận trong các nghiên cứu trước đây [10], [49].

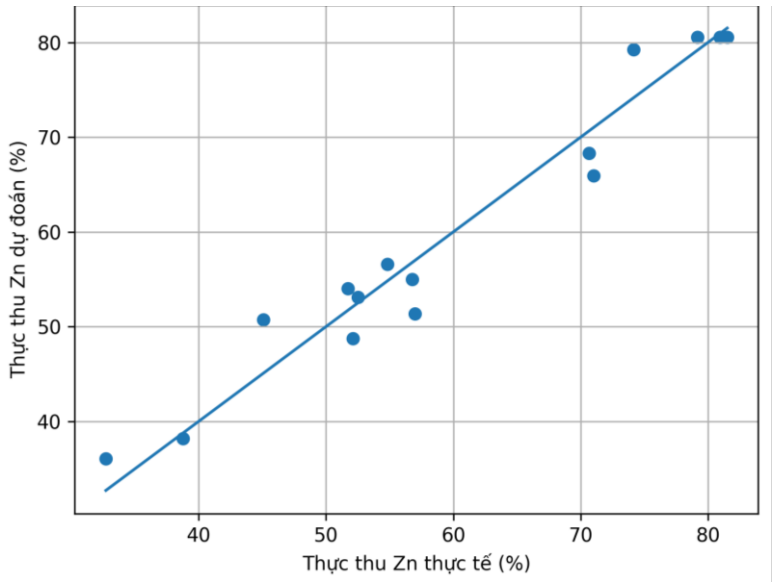
– *Hiệu ứng phi tuyến của Na_2S:* Phân tích diện mạo hàm bậc hai của Na_2S (thể hiện rõ qua p-value ở Mục 3.4.4) cho thấy một quỹ đạo hình parabol điển hình (Hình 3.4). Khi tăng Na_2S từ 7.500 lên 10.000 g/t, tốc độ tạo màng ZnS tăng mạnh. Tuy nhiên, nếu chi phí quá mức 12.000 g/t, hiệu quả tuyển giảm nhanh. Sự suy giảm hiệu quả ở chi phí Na_2S cao có thể liên quan đến hiện tượng sunfua hóa quá mức đã được đề cập trong các nghiên cứu trước. Lượng ion HS^- và S^{2-} dư đã quay lại cạnh tranh trực tiếp vị trí hấp phụ với anion oleat, đồng thời phản ứng tạo ra các hệ keo lưu huỳnh tự do (S^0, $Zn(HS)_2$) gây nhiễu loạn cấu trúc bọt, làm hạt quặng mất tính nổi như trong các nghiên cứu [21], [22] đã công bố.

3.4.5.3 Đánh giá độ chụm qua đồ thị dự đoán và thực tế

Để trực quan hóa khả năng khớp dữ liệu của phương pháp bình phương tối thiểu, các đồ thị so sánh giữa giá trị dự đoán (Predicted) từ phương trình hồi quy và giá trị thực tế (Actual) từ kết quả thí nghiệm được cho ở Hình 3.5 và Hình 3.6.



Hình 3.5. Sự tương quan giữa giá trị thực tế và dự đoán của mô hình đối với hàm lượng Zn (%)



Hình 3.6. Sự tương quan giữa giá trị Thực tế và Dự đoán của mô hình đối với Thực thu Zn (%)

Cả hai đồ thị Hình 3.5 và 3.6 đều cho thấy sự phân bố của các điểm thực nghiệm bám rất sát xung quanh đường chéo chuẩn 45^o (đường hồi quy lý tưởng). Sự hội tụ cao và gần như không có điểm nhiễu ngoại lai cách xa đường chuẩn cho thấy: Mô hình RSM thu được đã tuân thủ các quy luật vật lý - hóa học của hệ bùn tuyển.

Từ việc phân tích phương trình toán học và bề mặt đáp ứng 3D, luận án nhận thấy có sự phân cấp rõ rệt của hệ thuốc: Na_2S là tác nhân sunfua hóa, trong khi bộ đôi Tan-X và Sep-X định hướng điều khiển tính chọn riêng và chất lượng của quặng tinh. Sự phân cấp này mang ý nghĩa định hướng khi chuyển từ nghiên cứu trong phòng sang quy mô bán công nghiệp. Ở quy mô lớn, tính phi tuyến của Na_2S dư và sự bão hòa của polymer (Tan-X, Sep-X) sẽ càng gây hại cho quá trình tuyển. Việc xác định được vùng tối ưu hội tụ quanh mức $Na_2S \approx 10.000$ g/t, Tan-X ≈ 500 g/t và Sep-X ≈500 g/t trong không gian BBD là kết quả quan trọng. Tọa độ này sẽ tiếp tục được tối ưu hóa thông qua công cụ hàm mong muốn ở phần nghiên cứu tiếp theo.

3.4.5.4 Tối ưu hóa đa mục tiêu bằng hàm mong muốn (Desirability Function Aproach) và kiểm chứng thực nghiệm

Trong công nghệ tuyển khoáng, hàm lượng và thực thu quặng tinh luôn tồn tại dưới dạng một cặp mục tiêu đối nghịch: việc cố gắng ép để đạt hàm lượng cao thường dẫn đến mất mát thực thu và ngược lại. Nếu chỉ tối ưu hóa một hàm mục

tiêu đơn lẻ, kết quả có thể không đồng thời đáp ứng yêu cầu về cả hàm lượng và thực thu. Do đó, luận án sử dụng phương pháp hàm mong muốn (Desirability Function Approach - DFA) do Derringer và Suich đề xuất để giải bài toán tối ưu hóa đồng thời cả hai đáp ứng (Y_1, Y_2) [50].

Theo phương pháp này, mỗi đáp ứng dự đoán Y_i trước tiên được chuyển đổi thành một hàm mong muốn riêng phần d_i có giá trị không thứ nguyên nằm trong khoảng [0, 1]. Trong đó, $d_i = 1$ đại diện cho kết quả lý tưởng nhất, và $d_i = 0$ tương ứng với kết quả nằm ngoài giới hạn chấp nhận được. Hàm mong muốn tổng hợp (D) được định nghĩa là trung bình nhân của các hàm mong muốn riêng phần, thể hiện qua công thức (3.13).

$$D = \left(d_1^{w_1} \cdot d_2^{w_2} \cdot \ldots \cdot d_n^{w_n}\right)^{\frac{1}{w_1+w_2+\cdots+w_n}} \quad (3.13)$$

Trong đó w_i là trọng số (tầm quan trọng) được gán cho từng chỉ tiêu. Khi D tiến dần tới 1, mức độ đáp ứng đồng thời các mục tiêu tối ưu hóa càng cao.

Trong nghiên cứu này, việc đảm bảo cả hàm lượng Zn và thực thu Zn được xem xét với mức độ ưu tiên ngang nhau. Do đó, cả hàm lượng kẽm (Y_1) và Thực thu kẽm (Y_2) được gán trọng số cân bằng (50-50). Phương trình (3.13) được rút gọn thành công thức (3.14).

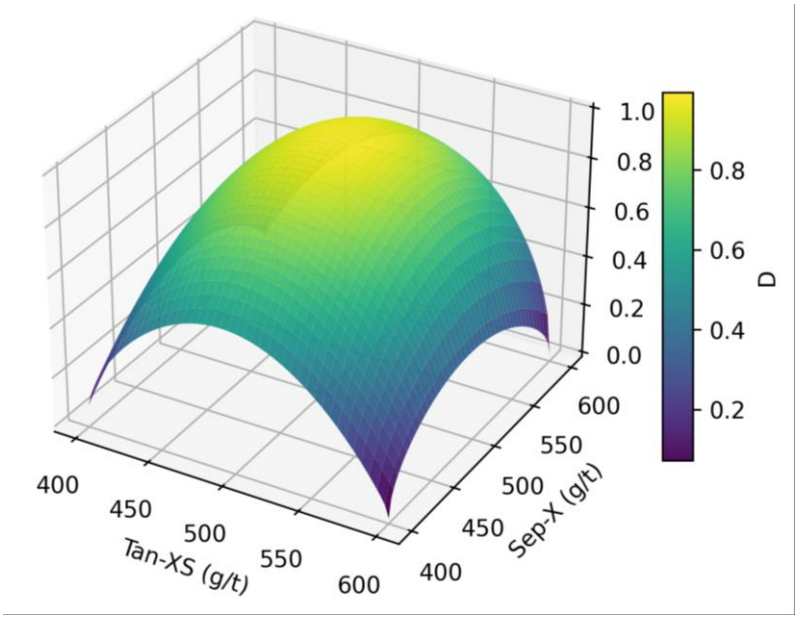
$$D = \left(d_1 \cdot d_2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

Kết quả xác định tọa độ tối ưu: Thông qua thuật toán tối ưu hóa của phần mềm, đồ thị hàm mong muốn tổng hợp (Hình 3.7) được thiết lập. Hệ thống xác định được giá trị D đạt cực đại (D ≈ 0,92) tại chi phí thuốc tuyển cụ thể (Bảng 3.13).

Bảng 3.13. Bộ thông số tối ưu hóa đa mục tiêu từ mô hình RSM

Yếu tố	**Giá trị tối ưu**
Tan-X	≈ 510 g/t
Sep-X	≈ 495 g/t
Na_2S	≈ 10.200 g/t

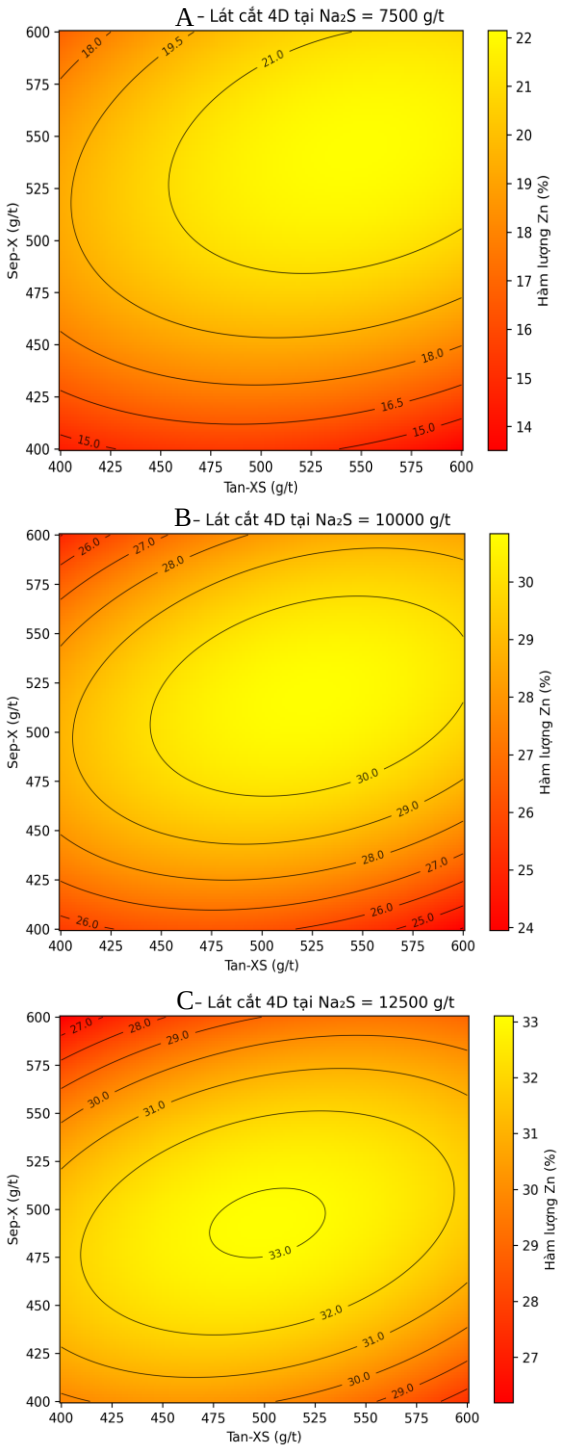
Tại bộ thông số này, mô hình dự báo hàm lượng Zn ≈ 30,5% và thực thu Zn ≈ 79%.



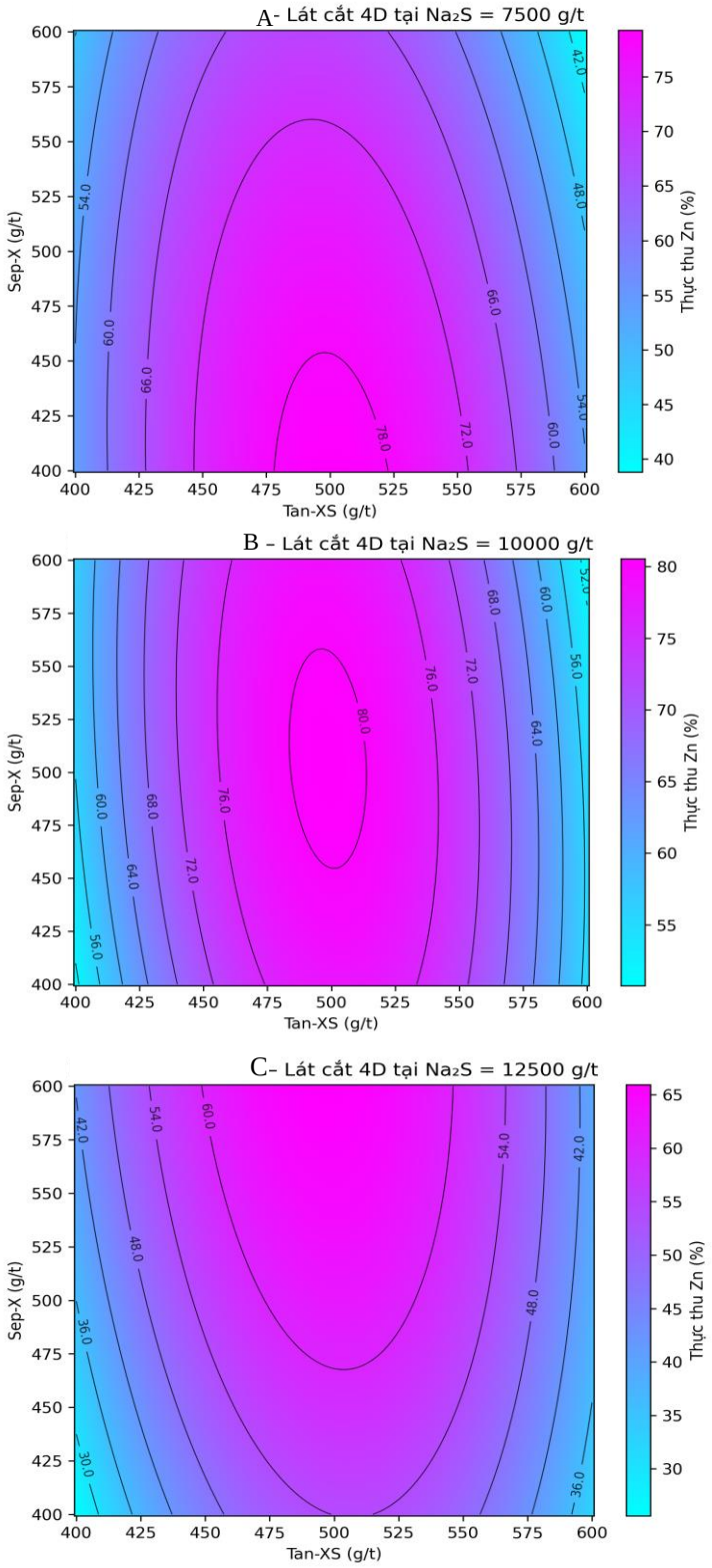
Hình 3.7. Bề mặt đáp ứng của Hàm mong muốn tổng hợp D (tại chi phí Na_2S = 10.200 g/t)

Phân tích hình thái các đường đồng mức (Hình 3.8, Hình 3.9) cho thấy: Vùng cực trị của hàm D không co cụm thành một điểm cụ thể, mà kéo dài và phân tán theo trục Na_2S, cho thấy tồn tại một khoảng chi phí Na_2S mà giá trị hàm mong muốn biến đổi không lớn. Trong khi đó, các đường đồng mức dọc theo trục Tan-X và Sep-X lại khép kín rất chặt, tạo ra điểm rõ ràng của vùng cực trị. Điều này cho thấy: Na_2S có ảnh hưởng rõ đến vị trí vùng cực trị trong không gian khảo sát (dưới 7.500 g/t thì thiếu, trên 12.000 g/t thì bị đè chìm ngược do sunfua dư [21]); trong khi đó, cặp polymer Tan-X/Sep-X làm đáp ứng biến đổi rõ hơn quanh vùng cực trị. Việc xác định được một vùng điều kiện phù hợp thay vì chỉ một điểm đơn lẻ có ý nghĩa đối với việc lựa chọn khoảng vận hành cho các nghiên cứu quy mô lớn hơn.

Để xác thực khả năng dự báo của mô hình, 03 mẻ thí nghiệm kiểm chứng đã được tiến hành tại điều kiện thực tế (Tan-X = 510 g/t; Sep-X = 495 g/t; Na_2S = 10.200 g/t). Kết quả thực nghiệm trung bình thu được: Hàm lượng Zn đạt 29,5% và Thực thu đạt 75,4%. Sai số tương đối giữa thực nghiệm và dự báo lần lượt nằm ở mức 3,2% (với hàm lượng) và 4,6% (với thực thu). Mức sai lệch giữa giá trị dự báo và thực nghiệm đều dưới 5%**,** cho thấy mô hình có khả năng mô tả và định hướng điều kiện tối ưu trong phạm vi khảo sát.



Hình 3.8. Biểu đồ đường đồng mức và mặt cắt không gian biểu diễn sự phụ thuộc của hàm lượng kẽm vào hệ 3 biến.



Hình 3.9. Biểu đồ đường đồng mức và mặt cắt không gian biểu diễn sự phụ thuộc của thực thu kẽm vào hệ 3 biến.

Kết quả tối ưu hóa và kiểm chứng bằng thực nghiệm và được đối chiếu với một số công trình nghiên cứu về tuyển nổi quặng oxit kẽm phong hóa đã công bố. Một đặc điểm đáng chú ý của nghiên cứu này là thí nghiệm được thực hiện trên mẫu bùn quặng không khử slam. Theo kết quả thí nghiệm kiểm chứng tại điểm tối ưu thực thu Zn đạt 75,4%, trong khi mô hình dự báo khoảng 79%. Tham khảo nghiên cứu của Martins và cộng sự [51] khi tuyển nổi quặng oxit kẽm không khử slam bằng natri oleat chỉ đạt thực thu ở mức 72-75%, do sự gây hại của các hạt mịn. Nghiên cứu của Li và cộng sự [42] áp dụng mô hình RSM cũng chỉ đạt mức thực thu 78-80% và bắt buộc phải thực hiện trên mẫu quặng đã được khử slam. Tương tự, Khaleghi và cộng sự [25] đạt được thực thu 82-85%, nhưng lại phải sử dụng hệ hỗn hợp thuốc tập hợp đắt tiền anion-cation trên nền quặng có hàm lượng Fe-Al thấp hơn rất nhiều so với mẫu Chợ Điền.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ thuốc Tan-X–Sep-X kết hợp Na_2S có tiềm năng cải thiện hiệu quả tuyển nổi quặng oxit kẽm phong hóa trong điều kiện không khử slam. Như vậy, hướng sử dụng hệ thuốc điều chỉnh kết hợp sunfua hóa có khả năng hạn chế một phần ảnh hưởng bất lợi của bùn mịn và duy trì mức thực thu Zn phù hợp.

3.4.6 Đánh giá vùng vận hành thông qua mô hình hình học dạng Ellipsoid

Mặc dù phương trình hồi quy đa thức bậc hai (RSM) đã xác định thành công tọa độ cực trị không gian ba biến (Na_2S, Tan-X, Sep-X), tuy nhiên, dưới góc độ điều khiển công nghệ, việc chỉ biết một điểm tối ưu là chưa đủ. Để đánh giá khả năng biến thiên của các chỉ tiêu công nghệ khi chi phí thuốc lệch khỏi giá trị tại điểm cực trị, cần xem xét độ cong của bề mặt đáp ứng theo từng hướng biến số.

Để giải quyết vấn đề này và trực quan hóa mức độ ổn định công nghệ xung quanh điểm cực trị, luận án áp dụng phương pháp phân tích chính tắc [43], [52]. Phương pháp này tiến hành phép biến đổi ma trận đạo hàm bậc hai, quy đổi phương trình RSM thành mô hình không gian vật lý dạng Ellipsoid. Trong đó, bề mặt ellipsoid thể hiện tập hợp điểm của các miền giá trị mà tại đó, hàm mục tiêu Y (hàm lượng hoặc thực thu) bắt đầu giảm dần theo khoảng cách rời xa tâm tối ưu. Phương

trình chuẩn của mô hình Ellipsoid được thiết lập như phương trình (3.15).

$$Y = Y_{max} - k_1(Tan\text{-}X - X_{1,opt})^2 - k_2(Sep\text{-}X - X_2,opt)^2 - k_3(Na_2S - X_{3,opt})^2 \quad (3.15)$$

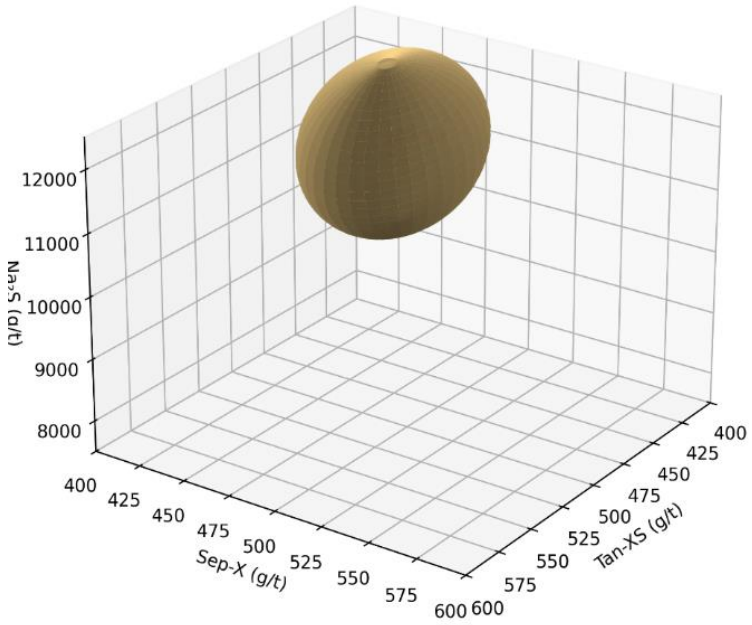
Trong đó:

- Y_{max}: Hàm lượng hoặc thực thu cực đại lý thuyết đạt được tại tâm ellipsoid;
- $X_{1,opt}$, $X_{2,opt}$, $X_{3,opt}$: giá trị tối ưu của từng yếu tố ở điểm cực trị;
- X_1, X_2, X_3: Lần lượt là các biến thực tương ứng với Tan-X, Sep-X và Na_2S;
- $k_1, k_2, k_3 > 0$: Là các hệ số độ cong dọc theo từng trục tọa độ. Các hệ số này được xác định từ đạo hàm riêng phần bậc hai của hàm đáp ứng tại điểm tối ưu, đặc trưng cho tốc độ giảm của chỉ tiêu công nghệ tuyển khi hệ thống vận hành lệch khỏi điểm chuẩn.

Dựa trên kết quả xử lý số liệu mô hình, các thông số cấu trúc của khối ellipsoid cho cả hai hàm mục tiêu được tổng hợp tại Bảng 3.14.

Bảng 3.14. Các thông số biểu diễn Ellipsoid của hai hàm đáp ứng trong không gian ba biến

Mô hình	**$Na_2S_{(tối ưu)}$, g/t**	**Tan-$X_{(tối ưu)}$, g/t**	**Sep-$X_{(tối ưu)}$, g/t**	**Giá trị tối ưu, %**	**k_3**	**k_1**	**k_2**
Hàm lượng Zn	12.132,03	505,00	496,61	30,69	$5{,}505\times10^{-7}$	$1{,}42\times10^{-4}$	$3{,}54\times10^{-4}$
Thực thu Zn	8.933,46	499,98	448,59	80,54	$1{,}844\times10^{-6}$	$2{,}5\times10^{-3}$	$2{,}13\times10^{-4}$
Trong đó: k_1, k_2, k_3 là các hệ số cong theo từng trục riêng, đặc trưng cho tốc độ suy giảm giá trị Y khi hệ vận hành rời khỏi điểm tối ưu theo từng biến, lấy theo phương trình (3.11) và (3.12).							



Hình 3.10. Cấu trúc hình học Ellipsoid biểu diễn vùng suy giảm hàm lượng kẽm xung quanh điểm tối ưu.

Từ Bảng 3.14, ta có thể xây dựng trực tiếp hai phương trình bề mặt vận hành (3.16) và (3.17).

Hàm lượng Zn:

$$Y_1 = 30{,}69 - 1{,}42\times10^{-4}.(X_1-505{,}00)^2 - 3{,}54\times10^{-4}.(X_2-496{,}61)^2 - 5{,}505\times10^{-7}.(X_3-12132{,}03)^2 \quad (3.16)$$

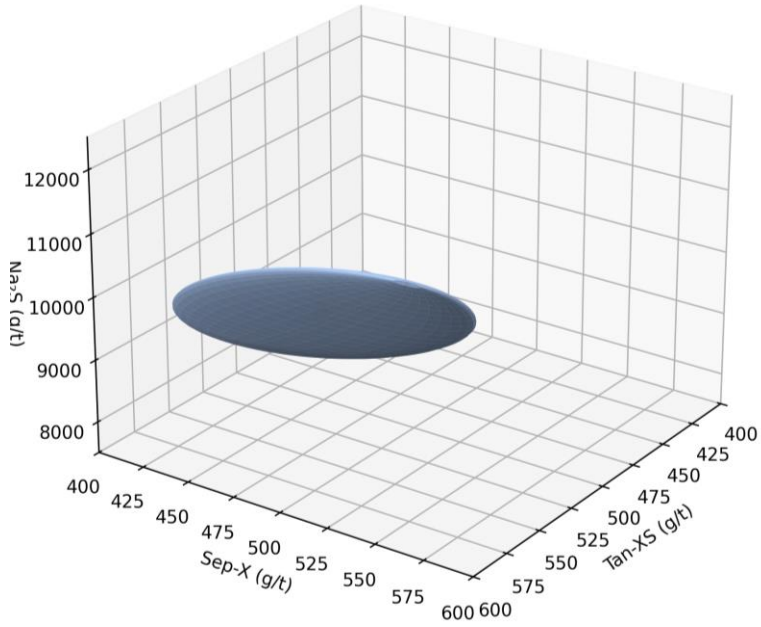
Thực thu Zn:

$$Y = 80{,}54 - 2{,}5\times10^{-3}.(X_1-499{,}98)^2 - 2{,}13\times10^{-4}.(X_2-448{,}59)^2 - 1{,}844\times10^{-6}.(X_3-8933{,}46)^2 \quad (3.17)$$

Mô hình vật lý trực quan của hai phương trình này trong không gian 3 chiều được biểu diễn tại Hình 3.10 và 3.11.

Hình khối ellipsoid ba chiều cho phép nhìn nhận rõ hơn về đặc tính động học của hệ bùn tuyển. Vùng thể tích bị bao bọc bên trong khối ellipsoid chính là miền "an toàn công nghệ" – nơi mà hàm lượng và thực thu vẫn duy trì được ở mức chấp nhận được (ví dụ duy trì thực thu >75%) ngay cả khi có sai số do chi phí thuốc. Hình dáng của ellipsoid (nén dẹt hay kéo dài tròn xoay) được quyết định trực tiếp

bởi tương quan giữa mức độ biến thiên thực tế và các hệ số cong k_i.



Hình 3.11. Cấu trúc hình học Ellipsoid biểu diễn vùng "an toàn công nghệ" đối với thực thu kẽm.

Phân tích cấu trúc hình học kết hợp với đặc tính biến thiên của các trục tọa độ, có thể đưa ra định hướng kiểm soát thuốc tuyển như sau:

- *Độ nhạy của Na_2S với quá trình tuyển:* Mặc dù hệ số k_3 mang giá trị tuyệt đối rất nhỏ (do thang đo của Na_2S lên tới hàng vạn g/t), nhưng khi chiếu trên không gian vận hành chuẩn hóa, trục tọa độ tương ứng với Na_2S thực chất bị nén mạnh nhất so với dải thay đổi lớn của nó. Chỉ cần Na_2S thay đổi một lượng tương đối nhỏ ra khỏi tâm tối ưu, hệ thống lập tức đi ra khỏi lớp vùng an toàn của ellipsoid, gây giảm mạnh thực thu (minh chứng qua việc Na_2S luôn có giá trị F-value lớn nhất trong ANOVA). Do đó, Na_2S là biến điều khiển cấp 1, đòi hỏi chế độ kiểm soát nghiêm ngặt và phải được kiểm tra liên tục.

- *Biên độ an toàn của Tan-X* : Trục tọa độ theo hướng của Tan-X cho thấy mức độ trượt dốc trung bình. Điều này có nghĩa là Tan-X cho phép một biên độ sai số chi phí vừa phải. Nên có thể thiết lập định mức Tan-X cố định theo từng ca làm việc mà không lo sợ hệ thống bị phá vỡ đột ngột.

- *Vùng biến thiên lớn của Sep-X:* Ở cả hai mô hình (Hình 3.10 và 3.11), trục

tương ứng với Sep-X trải dài nhất, cho thấy độ cong bề mặt theo hướng này rất thoải. Hệ thống tuyển nổi tỏ ra không ảnh hưởng nhiều đối với sự biến động của Sep-X. Do đó, có thể chi phí Sep-X ở mức 450 - 500 g/t một cách cố định xuyên suốt quá trình tuyển mà không làm mất đi tính ổn định của quá trình tuyển.

Tóm lại, việc chuyển đổi thành mô hình vật lý dạng ellipsoid không chỉ là một thủ thuật minh họa toán học, mà nó cung cấp một bản đồ định vị rủi ro công nghệ. Dựa trên cấu hình nén dẹt của các trục, luận án khẳng định thứ tự ưu tiên cấp thuốc như sau: Tan-X$\rightarrow$ Na_2S $\rightarrow$ Sep-X. Đây là cơ sở thực tiễn đáng giá để chuyển đổi từ tối ưu hóa phòng thí nghiệm sang quy trình vận hành tự động hóa trên dây chuyền Pilot hoặc công nghiệp.

3.4.7 Nhận xét từ lớp mô hình hóa bằng phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM) sử dụng thiết kế BBD

Từ việc xây dựng, tối ưu hóa và kiểm chứng không gian thực nghiệm của ba biến số công nghệ (Na_2S, Tan-X, Sep-X), luận án rút ra một số định hướng như sau:

Thứ nhất, Mô hình RSM-BBD đã xác định được vùng điều kiện tối ưu theo hai đáp ứng hàm lượng và thực thu Zn; kết quả kiểm chứng thực nghiệm tại bộ thông số đề xuất cho sai lệch so với giá trị dự báo dưới 5%. Tại điều kiện tối ưu do mô hình đề xuất, giá trị dự báo đạt khoảng 30,5% Zn với thực thu khoảng 79%; kết quả kiểm chứng thực nghiệm tương ứng đạt 29,5% Zn và thực thu 75,4%. Kết quả này cho thấy hệ thuốc Tan-X–Sep-X kết hợp Na_2S có hiệu quả đối với mẫu C17 trong điều kiện không khử slam và là cơ sở để tiếp tục nghiên cứu trên các mẫu quặng đại diện ở Chương 4.

Thứ hai, kết quả ANOVA và biểu diễn Ellipsoid cho thấy mức độ ảnh hưởng và độ nhạy của các hàm đáp ứng đối với ba biến Tan-X, Sep-X và Na_2S có sự khác nhau trong miền khảo sát. Các kết quả này hỗ trợ việc xác định vùng điều kiện phù hợp và đánh giá mức độ biến thiên của đáp ứng khi chi phí thuốc thay đổi quanh điểm cực trị.

CHƯƠNG 4
NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TUYỂN QUẶNG OXIT KẼM HÀM LƯỢNG

THẤP VÙNG MỎ CHỢ ĐỒN

4.1 Mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu của chương là nghiên cứu xác lập quy trình công nghệ tuyển nổi phù hợp cho hai mẫu quặng oxit kẽm nghèo KN và KĐ vùng mỏ Chợ Đồn, Bắc Kạn, trên cơ sở đặc điểm thành phần vật chất của từng mẫu và kết quả nghiên cứu hệ thuốc điều chỉnh ở Chương 3.

Nội dung nghiên cứu tập trung xác định ảnh hưởng của độ mịn nghiền, cấp hạt mịn, nồng độ pha rắn, chế độ thuốc tuyển và đặc tính thiết bị đến hiệu quả tuyển nổi; lựa chọn chế độ công nghệ phù hợp cho từng mẫu; đồng thời xây dựng và kiểm chứng sơ đồ tuyển vòng hở, vòng kín nhằm xác lập các chỉ tiêu công nghệ và đề xuất quy trình tuyển nổi cho hai đối tượng quặng nghiên cứu.

4.2 Phương pháp nghiên cứu

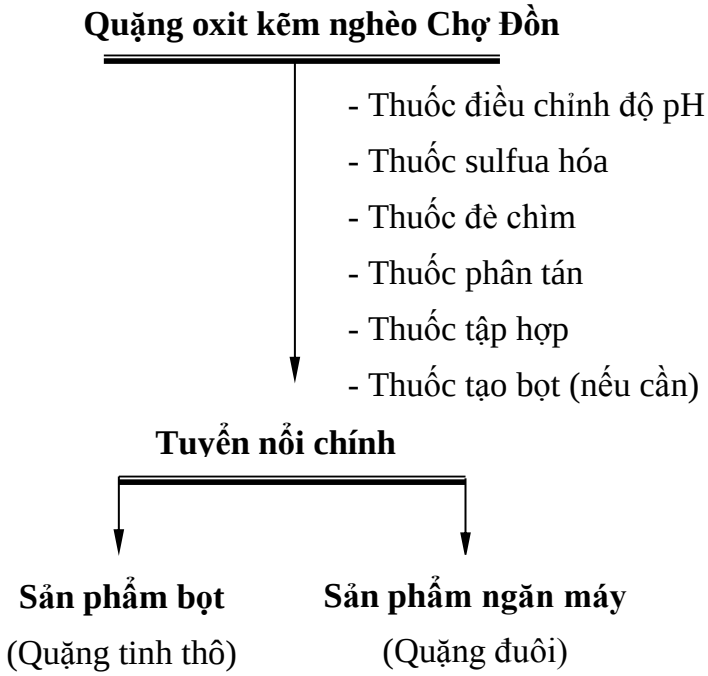
Nghiên cứu được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm công nghệ tuyển nổi theo trình tự từ thí nghiệm điều kiện đến thí nghiệm sơ đồ. Trên cơ sở đặc điểm thành phần vật chất của hai mẫu KN và KĐ, các yếu tố công nghệ được nghiên cứu lần lượt gồm độ mịn nghiền, ảnh hưởng của cấp hạt mịn, nồng độ pha rắn, loại và chi phí thuốc điều chỉnh, thuốc tập hợp và điều kiện làm việc của thiết bị tuyển nổi.

Trong từng nhóm thí nghiệm, một thông số được thay đổi, các thông số còn lại được giữ cố định theo chế độ đã lựa chọn ở bước nghiên cứu trước. Kết quả của mỗi giai đoạn được sử dụng làm cơ sở xác lập chế độ cho giai đoạn tiếp theo. Các thí nghiệm được thực hiện trên máy tuyển nổi cơ giới và thiết bị TankCell theo các sơ đồ tuyển điều kiện, tuyển vòng hở và tuyển vòng kín.

Sản phẩm của từng thí nghiệm được lọc, sấy, cân xác định khối lượng và phân tích hàm lượng Zn. Hiệu quả tuyển được đánh giá chủ yếu thông qua hàm lượng Zn trong quặng tinh, thực thu Zn, thu hoạch sản phẩm và khả năng phân tách giữa khoáng vật chứa kẽm với khoáng vật tạp.

Các thí nghiệm tuyển điều kiện được thực hiện theo sơ đồ một lần tuyển như Hình 4.1. Trình tự cấp và thời gian khuấy tiếp xúc thuốc tuyển được điều chỉnh phù hợp với từng mẫu và từng nội dung nghiên cứu; chế độ cụ thể được trình bày tại các

bảng thí nghiệm tương ứng.



Hình 4.1. Sơ đồ thí nghiệm tuyển điều kiện

4.3 Định hướng công nghệ tuyển cho hai mẫu KN và KĐ

Kết quả nghiên cứu ở Chương 3 đã xác lập ảnh hưởng và miền thông số phù hợp của hệ thuốc điều chỉnh Na_2S – Tan-X – Sep-X đối với mẫu quặng oxit kẽm giàu C17 bằng phương pháp bề mặt đáp ứng. Tuy nhiên, khả năng áp dụng hệ thuốc và chế độ công nghệ này đối với quặng nghèo phụ thuộc vào thành phần khoáng vật, trạng thái tồn tại của kẽm và đặc điểm khoáng tạp của từng đối tượng quặng.

Hai mẫu KN và KĐ tuy cùng thuộc nhóm quặng oxit kẽm phong hóa vùng Chợ Đồn nhưng có sự khác biệt rõ rệt về khoáng vật chứa kẽm, mức độ cộng sinh và thành phần khoáng tạp. Mẫu KN có kẽm chủ yếu trong hemimorphit và smithsonit, trong khi mẫu KĐ chứa đáng kể chalcophanit và các khoáng Fe–Mn oxit. Sự khác biệt này có thể ảnh hưởng đến mức độ giải phóng khoáng vật, khả năng sunfua hóa, tác dụng của thuốc điều chỉnh và tính chọn lọc của quá trình tuyển nổi.

Do đó, chế độ công nghệ cần được nghiên cứu và xác lập riêng cho từng mẫu, thay vì áp dụng đồng nhất kết quả tối ưu hóa trên mẫu C17. Các nhận định về hành

vi công nghệ của mẫu KN và KĐ được sử dụng làm giả thuyết nghiên cứu, sau đó kiểm chứng thông qua các thí nghiệm điều kiện, thí nghiệm trên thiết bị TankCell, tuyển vòng hở và tuyển vòng kín.

Bảng 4.1. Tóm tắt so sánh đặc tính của mẫu KN và KĐ

Đặc trưng	Mẫu KN	Mẫu KĐ	Nhận định về ảnh hưởng công nghệ
Hàm lượng Zn	7,40%	6,57%	Cả hai đều thuộc loại quặng oxit kẽm nghèo, tính kinh tế thấp nếu chi phí thuốc cao.
Khoáng vật chứa Kẽm chính	Hemimorphit (9-11%)	Chalcophanit (12-14%)	- **Mẫu KN:** Chứa chủ yếu Hemimorphit, cần khảo sát chế độ sunfua hóa phù hợp.
	Smithsonit (4-6%)	Hemimorphit (6-8%)	- **Mẫu KĐ:** Chứa nhiều Chalcophanit ($ZnMn_3O_7$), kẽm tồn tại trong mạng lưới mangan, có thể làm tăng mức độ phức tạp của quá trình giải phóng và tuyển chọn.
	Chalcophanit (2-4%)	Smithsonit (2-4%)	
	Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$): 7-9%	Canxit ($CaCO_3$): 5-7%	

4.3.1 Định hướng công nghệ đối với Mẫu KN

Kết quả nghiên cứu ở Chương 2 cho thấy mẫu KN thuộc kiểu quặng oxit kẽm phong hóa, trong đó hemimorphit là khoáng vật chứa kẽm chủ yếu, đi kèm với smithsonit, dolomit và một lượng đáng kể khoáng vật sét. Đặc điểm này cho thấy hiệu quả tuyển nổi không chỉ phụ thuộc vào quá trình hoạt hóa bề mặt khoáng vật chứa kẽm bằng Na_2S mà còn chịu ảnh hưởng của các khoáng vật đi kèm và các ion hòa tan phát sinh trong quá trình nghiền.

Đối với loại quặng này, các khoáng vật sét có thể làm tăng lượng hạt mịn trong bùn quặng, ảnh hưởng đến quá trình phân tán thuốc tuyển và làm giảm tính chọn riêng của quá trình tuyển nổi. Bên cạnh đó, sự hiện diện của dolomit có khả năng làm tăng nồng độ

các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} trong môi trường tuyển, từ đó ảnh hưởng đến quá trình sunfua hóa và hấp phụ thuốc tập hợp trên bề mặt khoáng vật chứa kẽm.

Trên cơ sở mô hình tối ưu hóa hệ thuốc tuyển đã xây dựng ở Chương 3, có thể dự báo rằng việc sử dụng kết hợp Tan-X và Sep-X sẽ góp phần hạn chế ảnh hưởng bất lợi của các ion hòa tan và cải thiện điều kiện hoạt hóa khoáng vật chứa kẽm. Tuy nhiên, hiệu quả của hệ thuốc này đối với mẫu KN cần được kiểm chứng thông qua các nghiên cứu về độ mịn nghiền, lượng hạt mịn, nồng độ pha rắn và sơ đồ tuyển nổi ở các mục tiếp theo.

4.3.2 Định hướng công nghệ đối với Mẫu KĐ

So với mẫu KN, mẫu KĐ có đặc điểm khoáng vật phức tạp hơn với hàm lượng sắt và mangan cao, trong đó chalcophanit là khoáng vật chứa kẽm chủ yếu. Khoáng vật chứa kẽm thường cộng sinh chặt với các khoáng vật oxit sắt và mangan, làm giảm mức độ giải phóng và có thể ảnh hưởng đến quá trình hoạt hóa bề mặt bằng Na_2S.

Ngoài yếu tố giải phóng khoáng vật, sự hòa tan của các khoáng vật chứa Fe và Mn trong môi trường tuyển có khả năng làm thay đổi thành phần dung dịch và ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ thuốc tuyển trên bề mặt khoáng vật chứa kẽm. Vì vậy, đối với mẫu KĐ, việc lựa chọn hệ thuốc tuyển không chỉ cần bảo đảm khả năng thu hồi khoáng vật chứa kẽm mà còn phải nâng cao tính chọn riêng đối với các khoáng vật đi kèm.

Trên cơ sở kết quả tối ưu hóa ở Chương 3, hệ thuốc Tan-X/Sep-X được lựa chọn để đánh giá khả năng áp dụng đối với mẫu KĐ. Đồng thời, nghiên cứu cũng xem xét hiệu quả của hệ thuốc truyền thống nhằm so sánh và lựa chọn chế độ công nghệ phù hợp với đặc điểm khoáng vật của mẫu quặng này.

Từ các phân tích trên có thể thấy mặc dù cùng thuộc nhóm quặng oxit kẽm phong hóa của mỏ Chợ Đồn, hai mẫu quặng có sự khác biệt rõ rệt về thành phần khoáng vật và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tuyển nổi. Do đó, việc áp dụng cùng một chế độ công nghệ cho cả hai mẫu quặng có thể không mang lại hiệu quả tối ưu. Trên cơ sở các định hướng công nghệ nêu trên, các nghiên cứu tiếp theo tập trung đánh giá ảnh hưởng của từng thông số công nghệ nhằm xác lập chế độ tuyển

phù hợp cho từng đối tượng quặng.

4.4 Nghiên cứu xác lập điều kiện tuyển nổi

Trên cơ sở định hướng công nghệ đã phân tích ở Mục 4.3, nghiên cứu tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến hiệu quả tuyển nổi đối với hai mẫu quặng KN và KĐ. Các thí nghiệm được bố trí theo trình tự từ những yếu tố ảnh hưởng đến mức độ giải phóng khoáng vật, điều kiện của môi trường tuyển nổi, đến hệ thuốc tuyển và sơ đồ công nghệ nhằm từng bước hoàn thiện quy trình tuyển nổi.

Trình tự nghiên cứu được lựa chọn theo nguyên tắc mỗi thông số được tối ưu trong điều kiện các thông số trước đó đã được xác lập, bảo đảm các kết quả thu được phản ánh đúng ảnh hưởng của từng yếu tố và tạo cơ sở cho việc xây dựng sơ đồ tuyển nổi ở các mục tiếp theo.

4.4.1 Ảnh hưởng của độ mịn nghiền

Độ mịn nghiền là một trong những thông số công nghệ quan trọng, quyết định mức độ giải phóng của khoáng vật chứa kẽm trước khi tuyển nổi. Đối với quặng oxit kẽm phong hóa, nếu khoáng vật chưa được giải phóng đầy đủ thì quá trình sunfua hóa và hấp phụ thuốc tập hợp diễn ra không hoàn toàn, làm giảm hiệu quả tuyển nổi. Ngược lại, khi nghiền quá mịn sẽ làm gia tăng lượng hạt mịn trong bùn quặng, ảnh hưởng đến tính chọn riêng của quá trình tuyển nổi và làm tăng tiêu hao thuốc tuyển.

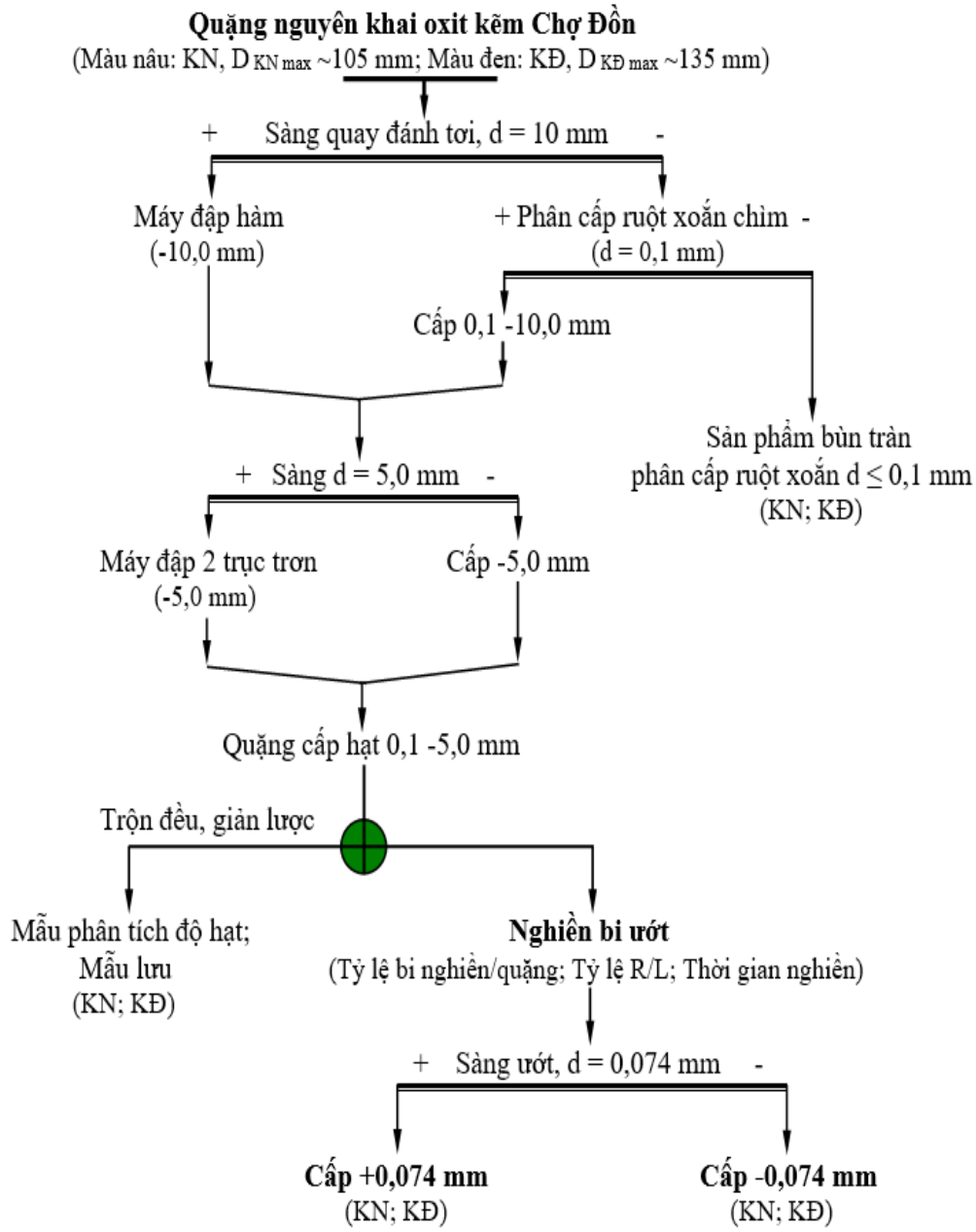
Trên cơ sở định hướng công nghệ đã xác lập ở Mục 4.3, nghiên cứu trước tiên đánh giá ảnh hưởng của độ mịn nghiền nhằm xác định mức độ giải phóng phù hợp cho hai mẫu quặng oxit kẽm KN và KĐ. Trong các thí nghiệm này, các thông số công nghệ khác như chế độ thuốc tuyển, nồng độ pha rắn, pH, thời gian khuấy, tốc độ khuấy và thời gian tuyển được giữ không đổi để bảo đảm sự thay đổi của các chỉ tiêu công nghệ chỉ phản ánh ảnh hưởng của độ mịn nghiền.

Các cấp độ mịn khảo sát được lựa chọn trên cơ sở khả năng nghiền thực tế của quặng và phạm vi áp dụng trong tuyển nổi quặng oxit kẽm. Hiệu quả tuyển nổi được đánh giá thông qua các chỉ tiêu hàm lượng Zn và thực thu Zn của sản phẩm quặng tinh.

Bảng 4.2. Chất lượng trung bình quặng đầu vào dùng trong nghiên cứu độ mịn nghiền hai loại quặng oxit kẽm KN và oxit kẽm KĐ

TT	Sản phẩm	Thu hoạch toàn bộ, %	Hàm lượng Zn, %	Thực thu toàn bộ Zn, %	Thu hoạch bộ phận, %	Thực thu bộ phận Zn, %
I - Quặng oxit kẽm KN						
1.1	Cấp hạt -0,074 mm	3,52	4,95	2,35	5,65	3,06
1.2	Cấp hạt 0,074 - 5,0 mm	58,78	9,39	74,62	94,35	96,94
1	*Quặng vào nghiên cứu độ mịn nghiền 0,1 - 5,0 mm*	*62,30*	*9,14*	*76,97*	*100,00*	*100,00*
2	Bùn tràn máy phân cấp ruột xoắn -0,1 mm	37,70	4,52	23,03	-	-
Quặng nguyên khai oxit kẽm màu nâu		100,00	7,40	100,00	-	-
II - Quặng oxit kẽm KĐ						
1.1	Cấp hạt -0,074 mm	2,83	3,96	1,71	4,26	2,36
1.2	Cấp hạt 0,074 - 5,0 mm	63,67	7,27	70,45	95,74	97,64
1	*Quặng vào nghiên cứu độ mịn nghiền 0,1 - 5,0 mm*	*66,50*	*7,13*	*72,16*	*100,00*	*100,00*
2	Bùn tràn máy phân cấp ruột xoắn -0,1 mm	33,50	5,46	27,84	-	-
Quặng nguyên khai oxit kẽm màu đen		100,00	6,57	100,00	-	-

Sơ đồ nghiên cứu xác định độ mịn nghiền của hai mẫu quặng nguyên khai oxit kẽm Chợ Đồn với các chủng loại thiết bị dùng trong gia công, nghiên cứu thí nghiệm được trình bày ở Hình 4.2. Các thí nghiệm xác định độ mịn nghiền được thực hiện trên phần mẫu cấp hạt 0,1–5,0 mm, sau khi quặng nguyên khai được đập và sàng xuống cỡ hạt -5,0 mm



Hình 4.2. Sơ đồ gia công mẫu và nghiên cứu độ mịn nghiền hai mẫu quặng oxit kẽm Chợ Đồn

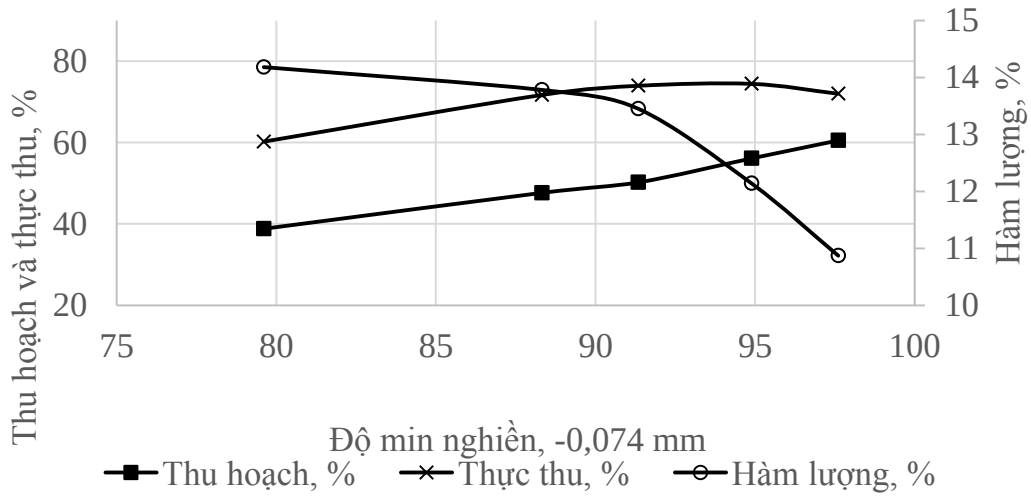
Điều kiện thí nghiệm như sau:

- Dung tích máy tuyển nổi: 3 lít;
- Loại quặng đưa nghiền: 0,1 – 5,0;
- Nồng độ pha rắn: 25 (cho mẫu KN); 30 (cho mẫu KĐ)
- Thời gian nghiền: t_{KN} = 10, 15, 20, 25 và 30 phút

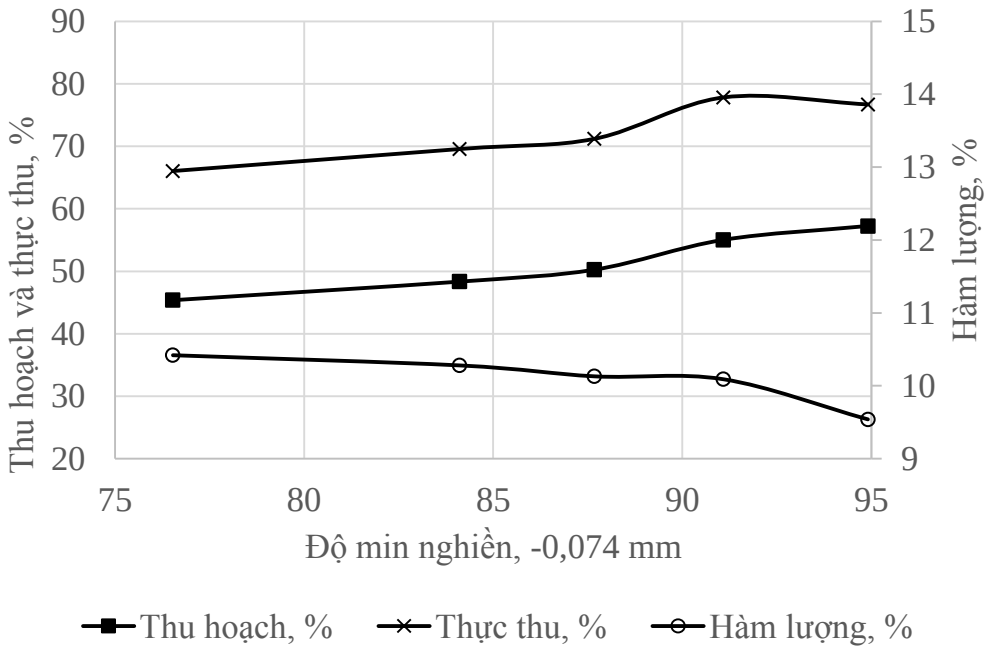
  $t_{KĐ}$ = 10, 15, 20, 25 và 30 phút

- Độ pH môi trường: 9,5 (được điều chỉnh bằng Na_2CO_3)
- Chi phí Na_2S: 10.000 g/t;
- Chi phí Na_2SiO_3: 500 g/t
- Chi phí Tan-X (cho mẫu KN): 500 g/t
- Chi phí tinh bột (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí Sep-X: (cho mẫu KN) 500 g/t;
- Chi phí SHMP (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí thuốc tập hợp (axit béo + dầu hoả, tỷ lệ 4:1): 800g/t.

Kết quả thí nghiệm và đồ thị so sánh ảnh hưởng của độ mịn nghiền đến kết quả tuyển nổi của hai loại quặng được cho trong Bảng 1 phụ lục 2 và biểu diễn tương ứng trên đồ thị Hình 4.3 và Hình 4.4.



Hình 4.3. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của độ mịn nghiền đến kết quả tuyển mẫu quặng oxit kẽm KN



Hình 4.4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của độ mịn nghiền đến kết quả tuyển mẫu quặng oxit kẽm màu đen

Từ kết quả thay đổi độ mịn nghiền có một số nhận xét sau:

Kết quả cho thấy độ mịn nghiền ảnh hưởng đồng thời đến hàm lượng và thực thu Zn. Trong khoảng độ mịn khảo sát, khi tăng độ mịn nghiền đến một giá trị nhất định, hiệu quả tuyển nổi được cải thiện rõ rệt. Tuy nhiên, nếu tiếp tục nghiền quá mịn, mặc dù khả năng giải phóng vẫn tăng nhưng lượng hạt mịn phát sinh nhiều hơn, làm giảm tính chọn riêng của quá trình tuyển nổi. Xu hướng này phù hợp với đặc điểm khoáng vật của quặng oxit kẽm phong hóa đã phân tích ở Chương 2.

** Với quặng oxit kẽm KN:*

Theo chiều tăng độ mịn nghiền theo tỷ lệ % cấp hạt -0,074 mm - Xét về tiêu chí kinh tế như năng lượng cho khâu nghiền (thời gian nghiền) và hàm lượng cùng mức thực thu kẽm, luận án chọn thí nghiệm tối ưu ứng với thời gian nghiền t = 20 phút, có tỷ lệ 91,34 % cấp -0,074 mm. Khi đó ba chỉ số chất lượng của sản phẩm bọt là thu hoạch, hàm lượng và mức thực thu kẽm tương ứng đạt 50,19%; 13,45% và 73,86 %.

Với kết quả này, khi nghiền loại quặng oxit kẽm KN Chợ Đồn cấp hạt 0,1 -5,0 mm thì thời gian nghiền tối ưu là 20 phút, tương ứng với độ mịn nghiền trên 90 % cấp -0,074 mm.

** Với quặng oxit kẽm KĐ:*

Theo chiều tăng độ mịn nghiền theo tỷ lệ % cấp hạt -0,074 mm - Xét về tiêu chí kinh tế như năng lượng cho khâu nghiền (thời gian nghiền) và hàm lượng cùng mức thực thu kẽm, thì đề tài chọn thí nghiệm tối ưu ứng với thời gian nghiền t = 25 phút, có tỷ lệ 91,09 % cấp -0,074 mm. Khi đó ba chỉ số chất lượng của sản phẩm bọt là thu hoạch, hàm lượng và mức thực thu kẽm tương ứng đạt 55,03%; 10,09% và 77,88 %.

Với kết quả này, khi nghiền loại quặng oxit kẽm KĐ Chợ Đồn cấp hạt 0,1 -5,0 mm thì thời gian nghiền tối ưu là 25 phút, tương ứng với độ mịn nghiền trên 90 % cấp -0,074 mm.

4.4.2 Nghiên cứu xác định ảnh hưởng của slam

Sau khi xác định được độ mịn nghiền phù hợp, lượng hạt mịn phát sinh trong quá trình nghiền trở thành yếu tố cần tiếp tục xem xét. Đối với quặng oxit kẽm phong hóa, các hạt mịn không chỉ làm tăng độ nhớt của bùn quặng mà còn có khả năng hấp phụ thuốc tuyển hoặc bám phủ lên bề mặt khoáng vật chứa kẽm, làm giảm hiệu quả tiếp xúc giữa khoáng vật và bọt khí. Tuy nhiên, việc tách bỏ quá nhiều hạt mịn cũng có thể làm thất thoát một phần khoáng vật chứa kẽm có kích thước nhỏ.

Vì vậy, nghiên cứu được thực hiện nhằm đánh giá ảnh hưởng của công đoạn tách slam đối với hai mẫu quặng KN và KĐ, từ đó xác định sự cần thiết của công đoạn này trong sơ đồ công nghệ tuyển nổi.

Bảng 4.3. Tính chất của mẫu khử và không khử slam

Mẫu	Sản phẩm	Thu hoạch, %	Hàm lượng Zn , %	Thực thu Zn, %
KN	Quặng đã khử slam (Cấp +0,02)	74,17	8,38	84,01
	Slam	25,83	4,58	15,99
	Quặng đầu	100	7,4	100
KĐ	Quặng đã khử slam (Cấp +0,02)	80,85	7,08	87,13
	Slam	19,15	4,42	12,87
	Quặng đầu	100	6,57	100

Đối với quặng oxit kẽm phong hóa mỏ Chợ Điền, một phần Zn phân bố trong cấp hạt slam. Vì vậy, khử slam trước tuyển có thể mang lại hai tác động trái chiều: một mặt loại bỏ các hạt mịn có khả năng ảnh hưởng bất lợi đến quá trình tuyển nổi; mặt khác làm mất một phần Zn phân bố trong cấp hạt này. Do đó, luận án tiến hành thí nghiệm đối chứng giữa phương án khử slam và không khử slam để đánh giá sự cần thiết của công đoạn này. Kết quả cân bằng kim loại ở khâu khử bùn sét đối với 2 mẫu KN và KĐ được trình bày tại Bảng 4.3.

Kết quả Bảng 4.3 cho thấy, khi khử slam, lượng sản phẩm slam chiếm 25,83% khối lượng mẫu KN và 19,15% mẫu KĐ; lượng Zn phân bố vào sản phẩm này tương ứng là 15,99% và 12,87%. Như vậy, mặc dù khử slam làm tăng hàm lượng Zn trong phần cấp liệu +0,02 mm, công đoạn này đồng thời làm giảm lượng Zn đưa vào khâu tuyển nổi.

Điều kiện thí nghiệm như sau:

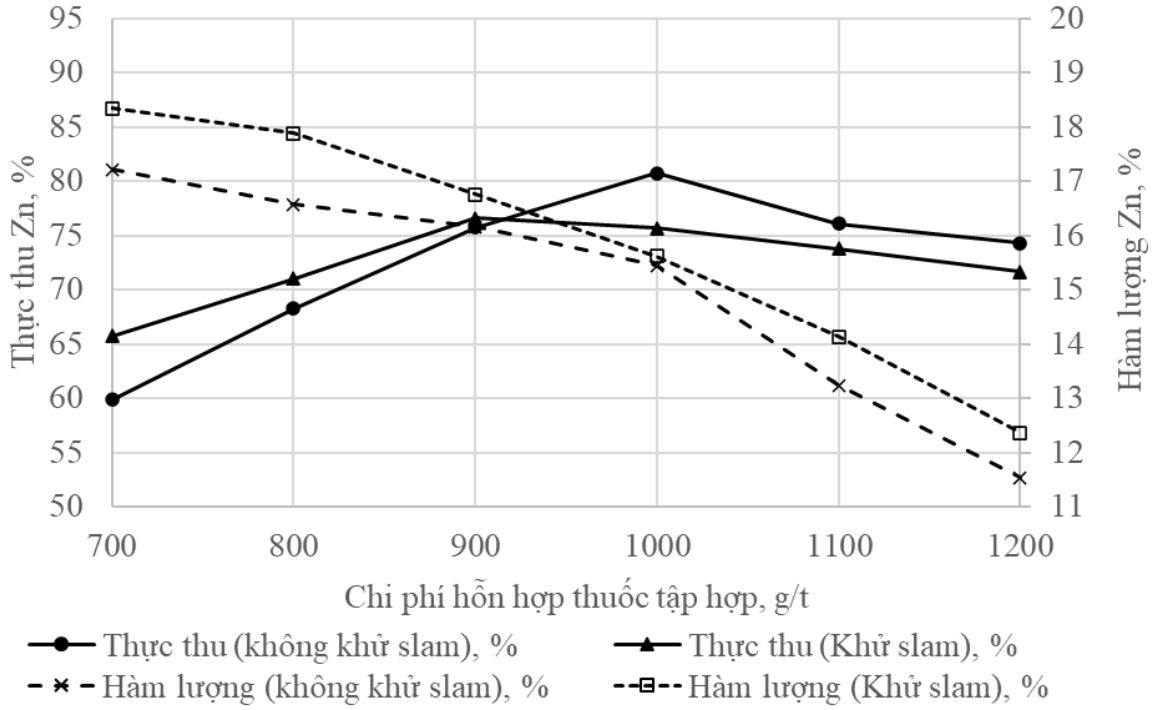
- Dung tích máy tuyển nổi: 3 lít;
- Nồng độ pha rắn: 250 g/l;
- Độ mịn nghiền: 100 % cấp -0,1 mm;
- Độ pH môi trường: 9,5 (được điều chỉnh bằng Na_2CO_3)
- Chi phí Na_2S: 10.000 g/t;
- Chi phí Na_2SiO_3: 500 g/t
- Chi phí Tan-X (cho mẫu KN): 500 g/t
- Chi phí tinh bột (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí Sep-X: (cho mẫu KN) 500 g/t;
- Chi phí SHMP (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí thuốc tập hợp (axit béo + dầu hoả, tỷ lệ 4:1) thay đổi lần lượt là: 800; 900; 1000; 1100 và 1200 g/t.

Kết quả thí nghiệm được cho ở Bảng 2 và 3 phần phụ lục 2 và các đồ thị Hình 4.5 và 4.6.

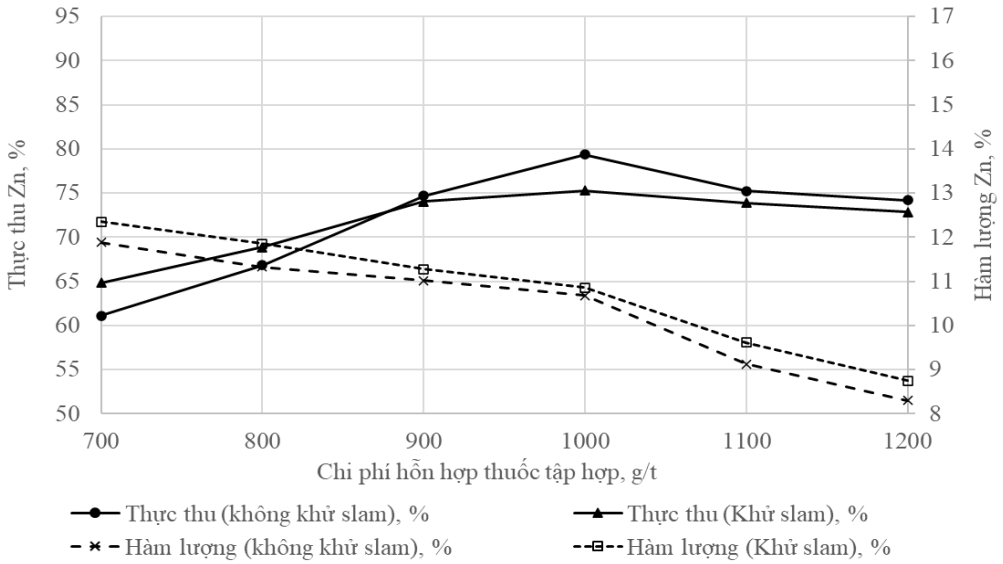
Trong dải chi phí thuốc tập hợp khảo sát, phương án không khử slam cho thực thu Zn cao hơn phương án khử slam, trong khi phương án khử slam có xu hướng cho hàm lượng Zn trong quặng tinh cao hơn. Kết quả cho thấy việc loại bỏ một phần hạt mịn có tác dụng cải thiện nhất định chất lượng quặng tinh, nhưng đồng thời làm giảm thực thu Zn tính theo quặng đầu. Đáng chú ý, xu hướng này có sự tương đồng với kết quả nghiên cứu của Martins và cộng sự trên quặng oxit kẽm Brazil [51].

Kết quả tuyển cho thấy thực thu và hàm lượng đạt giá trị lớn nhất khi chi phí thuốc tập hợp nằm trong dải 900 - 1000 g/t.

– *Đối với mẫu KN:* phương án không khử slam tại chi phí thuốc tập hợp 1.000 g/t thu được quặng tinh có hàm lượng 15,44% Zn với thực thu 80,74%. Khi khử slam, hàm lượng Zn trong quặng tinh tăng lên 16,75% tại chi phí thuốc tập hợp 900 g/t, nhưng thực thu Zn tính theo quặng đầu giảm còn 76,58%. Như vậy, khử slam có lợi về hàm lượng quặng tinh, trong khi phương án không khử slam có lợi hơn về thực thu Zn.



Hình 4.5. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển mẫu KN khử và không khử slam khi thay đổi chi phí thuốc tập hợp



Hình 4.6. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển mẫu KĐ khử và không khử slam khi thay đổi chi phí thuốc tập hợp

– *Đối với mẫu KĐ:* phương án không khử slam tại chi phí thuốc tập hợp 1.000 g/t thu được quặng tinh có hàm lượng 10,68% Zn với thực thu 79,36%. Khi khử slam, hàm lượng Zn tăng lên khoảng 10,86–11,27%, nhưng thực thu Zn tính theo quặng đầu giảm còn 74,05–75,29%. Xu hướng này tương tự mẫu KN, cho thấy khử slam cải thiện một phần hàm lượng quặng tinh nhưng đi kèm với giảm thực thu Zn.

– Kết quả thí nghiệm cho thấy mẫu KN đạt hàm lượng và thực thu Zn cao hơn mẫu KĐ, trong khi mẫu KĐ có thu hoạch quặng tinh lớn hơn. Sự khác biệt này phù hợp với đặc điểm thành phần vật chất đã trình bày ở Chương 2, trong đó mẫu KĐ có hàm lượng khoáng vật chứa Fe–Mn cao hơn và quan hệ cộng sinh phức tạp hơn.

Kết quả thí nghiệm cho thấy khử slam có tác dụng cải thiện nhất định hàm lượng Zn trong quặng tinh, nhưng đồng thời làm mất một phần Zn theo sản phẩm slam và làm giảm thực thu Zn tính theo quặng đầu. Trong phạm vi điều kiện thí nghiệm của luận án, mức cải thiện hàm lượng quặng tinh khi khử slam chưa bù được sự suy giảm về thực thu Zn. Vì vậy, phương án không khử slam được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm ưu tiên bảo toàn lượng Zn trong cấp liệu và đơn giản hóa sơ đồ công nghệ. Kết luận này được đưa ra trong phạm vi mẫu quặng, chế độ thuốc tuyển và điều kiện thí nghiệm đã khảo sát; ảnh hưởng tích lũy của bùn mịn

và các ion hòa tan khi tuần hoàn nước nhiều lần chưa được đánh giá trong nghiên cứu này.

4.4.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha rắn

Sau khi xác định được độ mịn nghiền và điều kiện xử lý slam phù hợp, nồng độ pha rắn của bùn quặng là thông số công nghệ tiếp theo cần được nghiên cứu. Đây là thông số ảnh hưởng đến sự phân tán thuốc tuyển, xác suất va chạm giữa hạt khoáng và bọt khí, đồng thời quyết định tính ổn định của lớp bọt trong quá trình tuyển nổi. Nồng độ pha rắn quá thấp làm giảm tần suất va chạm giữa hạt khoáng và bọt khí, trong khi nồng độ quá cao có thể làm tăng độ nhớt của huyền phù, hạn chế khả năng phân tán thuốc tuyển và giảm tính chọn lọc của quá trình tuyển nổi.

Trên cơ sở các điều kiện công nghệ đã được lựa chọn ở các mục trước, nghiên cứu tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ pha rắn đối với hai mẫu quặng KN và KĐ nhằm xác định điều kiện thích hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.

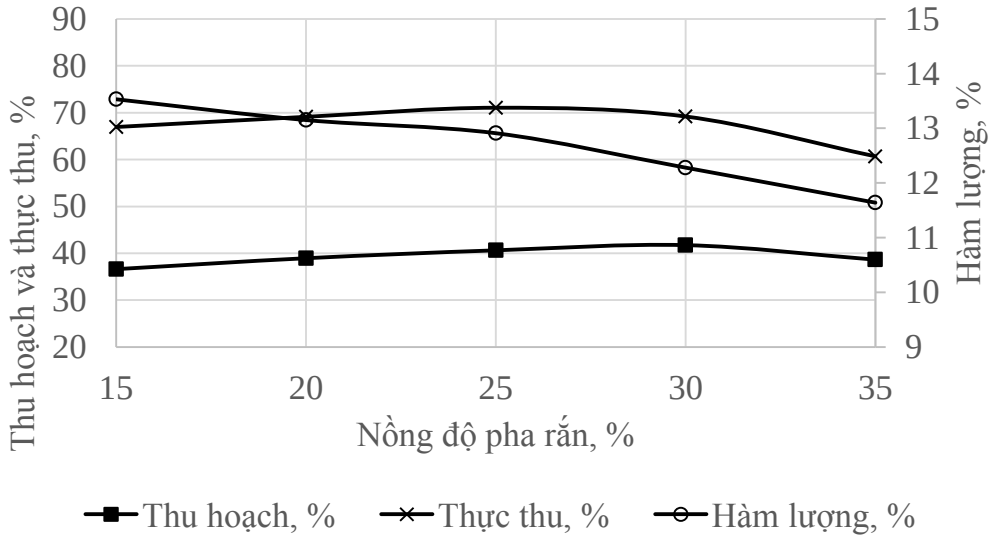
Loạt gồm thí nghiệm ảnh hưởng của nồng độ pha rắn trong bùn quặng đến kết quả tuyển nổi mẫu quặng nguyên khai -0,1 mm KN và KĐ, gồm 05 thí nghiệm.

Điều kiện thí nghiệm như sau:

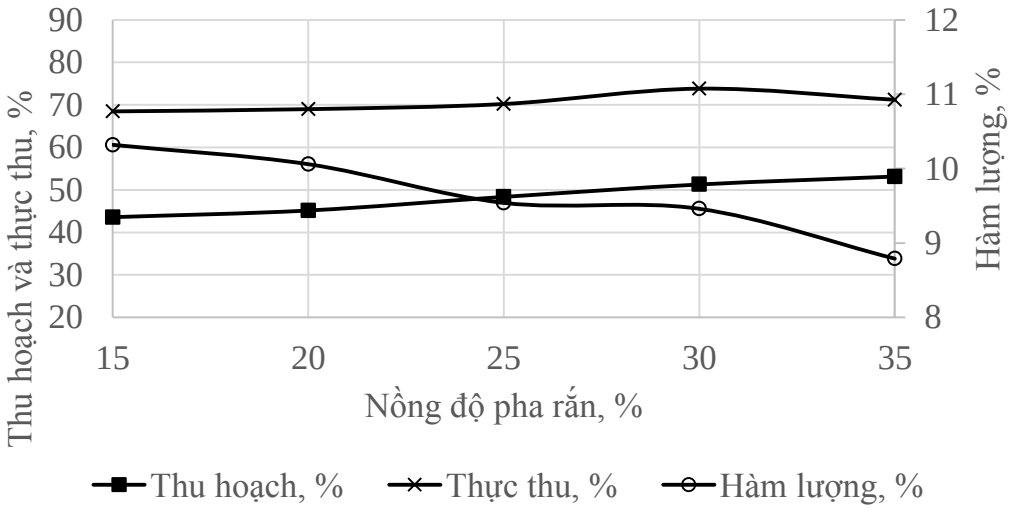
- Dung tích máy tuyển nổi: 3 lít;
- Nồng độ pha rắn: 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 và 35,0
- Độ mịn nghiền: Cấp hạt -0,074 mm %: 90,95 (cho mẫu KN) ;
  90,01 (cho mẫu KĐ); 100 % cấp -0,1 mm;
- Độ pH môi trường: 9,5 (được điều chỉnh bằng Na_2CO_3)
- Chi phí Na_2S: 10.000 g/t;
- Chi phí Na_2SiO_3: 500 g/t
- Chi phí Tan-X (cho mẫu KN): 500 g/t
- Chi phí tinh bột (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí Sep-X: (cho mẫu KN) 500 g/t;
- Chi phí SHMP (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí thuốc tập hợp (axit béo + dầu hoả, tỷ lệ 4:1: 1000 g/t.

Kết quả thí nghiệm và đồ thị so sánh (sản phẩm bọt) ảnh hưởng của nồng độ

pha rắn trong bùn quặng đến kết quả tuyển nổi hai mẫu quặng nguyên khai -0,1 mm KN và KĐ được cho trong Bảng 4 phụ lục 2 và biểu diễn tương ứng trên Hình 4.7 và Hình 4.8.



Hình 4.7. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ pha rắn đến kết quả tuyển mẫu quặng KN



Hình 4.8. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ pha rắn đến kết quả tuyển mẫu quặng KĐ

Khi thay đổi nồng độ pha rắn từ 15 % đến 35 % có một số nhận xét sau:

** Với quặng oxit kẽm nguyên khai -0,1 mm KN:*

- Với sản phẩm bọt, khi tăng nồng độ pha rắn trong bùn quặng thì mức thực

thu tăng và đạt đỉnh ở mức nồng độ pha rắn 25,0 %. Sau đó hai chỉ tiêu này giảm dần.

- Chỉ số hàm lượng kẽm của sản phẩm bọt tỷ lệ nghịch với nồng độ pha rắn trong bùn quặng.

- Cân đối chỉ số hàm lượng và mức thực thu luận án chọn nồng độ pha rắn trong bùn quặng mức tối ưu là 25,0 %, khi đó ba chỉ số chất lượng của sản phẩm bọt là thu hoạch, hàm lượng và mức thực thu kẽm tương ứng đạt 40,63 %; 12,91 % và 70,88 %.

** Với quặng oxit kẽm nguyên khai -0,1 mm KĐ:*

- Khi tăng nồng độ pha rắn trong bùn quặng thì với sản phẩm bọt chỉ số chất lượng thực thu kẽm tăng và đạt đỉnh ở mức nồng độ pha rắn 30,0 %, sau đó 02 chỉ số này giảm dần.

- Chỉ số hàm lượng kẽm của sản phẩm bọt tỷ lệ nghịch với nồng độ pha rắn trong bùn quặng.

- Cân đối chỉ số hàm lượng và mức thực thu luận án chọn nồng độ pha rắn trong bùn quặng mức tối ưu là 30,0%, khi đó ba chỉ số chất lượng của sản phẩm bọt là thu hoạch, hàm lượng và mức thực thu kẽm tương ứng đạt 51,27%; 9,46 % và 73,82 %.

4.4.4 Nghiên cứu ảnh hưởng của các thuốc điều chỉnh

Sau khi xác lập các thông số công nghệ cơ bản gồm độ mịn nghiền, chế độ xử lý slam và nồng độ pha rắn, nghiên cứu tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của hệ thuốc điều chỉnh đến hiệu quả tuyển nổi hai mẫu quặng KN và KĐ. Đây là bước kiểm chứng khả năng áp dụng hệ thuốc Tan-X/Sep-X được lựa chọn từ kết quả tối ưu hóa ở Chương 3 đối với các đối tượng quặng có thành phần khoáng vật khác nhau.

Trong nghiên cứu này, hệ thuốc Tan-X/Sep-X được so sánh trực tiếp với hệ thuốc truyền thống (tinh bột và SHMP) trong cùng điều kiện công nghệ nhằm đánh giá khả năng nâng cao tính chọn riêng của quá trình tuyển nổi. Các thông số công nghệ khác được giữ không đổi để kết quả thu được chỉ phản ánh ảnh hưởng của thuốc điều chỉnh.

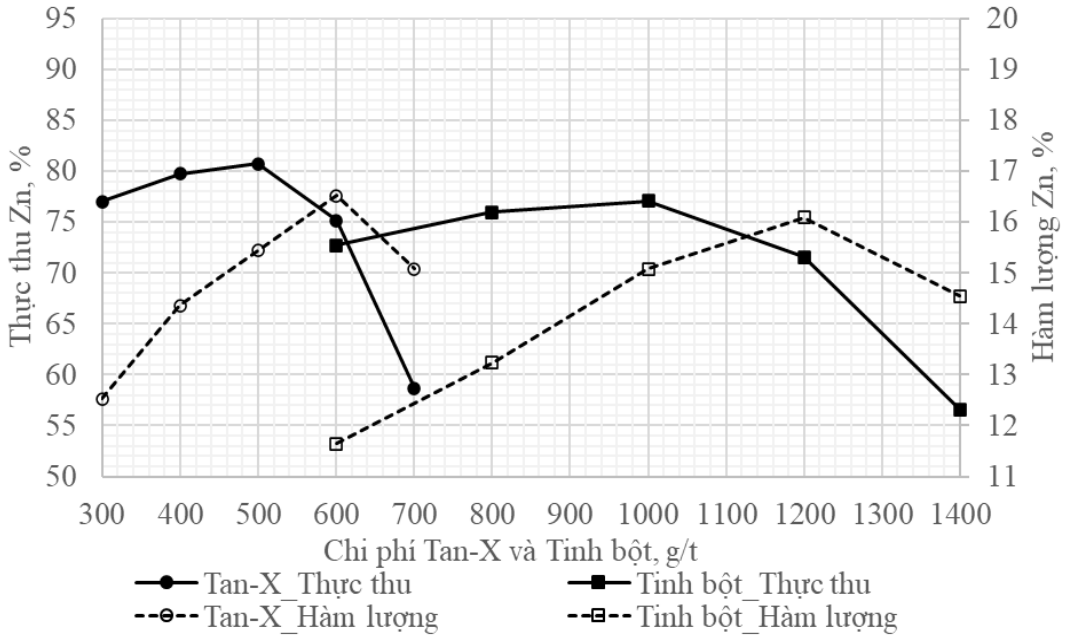
Theo Rongdong Deng và cộng sự, sự có mặt của ion Fe^{3+} trong pha lỏng làm tiêu hao một phần Na_2S, làm giảm hiệu quả sunfua hóa bề mặt khoáng vật oxit kẽm [22]. Do đó, việc sử dụng kết hợp Tan-X và Sep-X được kỳ vọng sẽ hạn chế ảnh hưởng bất lợi của các ion này, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hoạt hóa bề mặt khoáng vật trước tuyển nổi. Tuy nhiên, hiệu quả của hệ thuốc cần được kiểm chứng trên từng đối tượng quặng cụ thể.

a, Ảnh hưởng của của Tan-X và tinh bột

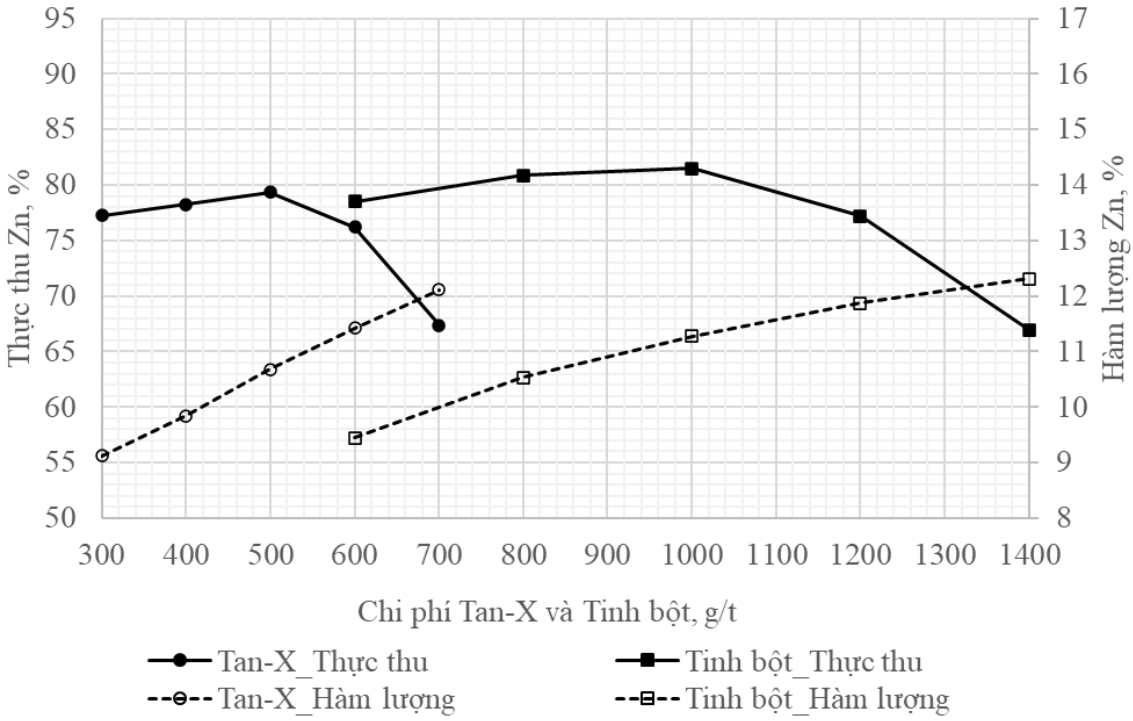
Điều kiện thí nghiệm như sau:

- Dung tích máy tuyển nổi: 3 lít;
- Nồng độ pha rắn: 250 g/l;
- Độ mịn nghiền: 100 % cấp -0,1 mm;
- Độ pH môi trường: 9,5 (được điều chỉnh bằng Na_2CO_3)
- Chi phí Na_2S: 10.000 g/t;
- Chi phí Na_2SiO_3: 500 g/t
- Chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp: 1000 g/t
- Chi phí Sep-X (cho mẫu KN): 500 g/t;
- Chi phí SHMP (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí Tan-X: 300; 400; 500; 600 và 700 g/t;
- Chi phí tinh bột: 600; 800; 1000; 1200 và 1400 g/t

Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 5 và 6 phần phụ lục 2 và các đồ thị Hình 4.9 và 4.10.



Hình 4.9. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển giữa Tan-X và tinh bột khi tuyển mẫu KN



Hình 4.10. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển giữa Tan-X và tinh bột khi tuyển mẫu KĐ

Từ kết quả thí nghiệm với hai loại thuốc đè chìm nhận thấy:

Đối với Mẫu KN: Kết quả thí nghiệm cho thấy sự hiệu quả của Tan-X so với Tinh bột trên mẫu KN. Khi dùng Tan-X, thực thu kẽm đạt cực đại 80,74% ở chi phí

500 g/t, với hàm lượng kẽm khá cao (15,44 – 16,52%). Nếu tăng liều Tan-X lên 600 - 700 g/t, thực thu bắt đầu giảm nhanh. Trong khi đó, nếu dùng tinh bột, dù tăng chi phí lên tới 800 - 1000 g/t, hàm lượng và thực thu cực đại vẫn thấp hơn đáng kể so với hệ Tan-X.

Sự hiệu quả của Tan-X trên mẫu KN xuất phát từ bản chất khoáng vật. KN có hàm lượng Zn 7,4%, chứa chủ yếu là hemimorphit và smithsonit, đồng thời lượng Fe/Mn thấp hơn. Kết quả này cho thấy Tan-X có khả năng cải thiện điều kiện hoạt hóa bề mặt khoáng vật chứa kẽm trong mẫu KN. Xu hướng này phù hợp với cơ chế đã được công bố trong các nghiên cứu [35], [36]**.** Tuy nhiên, trong phạm vi luận án chỉ đánh giá thông qua các chỉ tiêu công nghệ tuyển nổi.

Đối với Mẫu KĐ: Kết quả thí nghiệm cho thấy Tan-X có hiệu quả thấp hơn tinh bột. Tại điểm tối ưu của Tan-X (500 g/t), hàm lượng kẽm chỉ đạt 10,68% và thực thu 79,36%. Tuy nhiên, khi chuyển sang dùng tinh bột (1.000 g/t), hệ thống ổn định với hàm lượng nhích lên 11,28% và thực thu đạt 81,50%. Đáng chú ý, tinh bột duy trì một dải thực thu ổn định (77 – 81,5%) ở mức chi phí từ 600 đến 1200 g/t.

Sự khác biệt này có thể liên quan đến đặc điểm thành phần vật chất của mẫu KĐ, trong đó hàm lượng khoáng vật chứa Fe–Mn cao hơn và một phần kẽm tồn tại trong chalcophanit. Trong điều kiện này, hiệu quả của hệ thuốc Tan-X được lựa chọn từ mẫu C17 không được duy trì ở mức tương tự như đối với mẫu KN. Ngược lại, tinh bột cho các chỉ tiêu hàm lượng và thực thu Zn cao hơn trong phạm vi khảo sát, cho thấy tác dụng đè chìm của tinh bột phù hợp hơn đối với mẫu KĐ. Tuy nhiên, cơ chế tương tác cụ thể giữa các thuốc điều chỉnh với bề mặt khoáng vật chứa Fe–Mn chưa được xác định trực tiếp trong nghiên cứu này.

Các kết quả thí nghiệm nhận thấy: Đối với quặng ít sắt/mangan (Mẫu KN) sử dụng Tan-X (500 g/t) để điều khiển Eh, làm sạch bề mặt một cách chọn lọc, để tận dụng tối đa hiệu quả của Na_2S và axit béo. Đối với quặng chứa nhiều Fe/Mn (Mẫu KĐ) cơ chế chelat hóa không hiệu quả, nên cần cơ chế đè chìm không gian bằng tinh bột (1.000 g/t) để đè chìm bề mặt khoáng tạp một cách cơ học, ngăn chặn tiêu hao thuốc và ổn định thực thu kẽm.

Sự phân hóa kết quả này là minh chứng thực tiễn rõ ràng cho các nhận định đã được đúc kết ở Chương 3. Đáng chú ý, mức chi phí Tan-X 500 g/t được lựa chọn đối với mẫu KN gần với mức 510 g/t do mô hình RSM trên mẫu C17 đề xuất. Tuy nhiên, do đặc điểm thành phần vật chất của hai mẫu khác nhau, kết quả trên mẫu KN được xem là kết quả kiểm chứng độc lập trong điều kiện khảo sát, không phải là phép kiểm chứng trực tiếp mô hình RSM của mẫu C17.

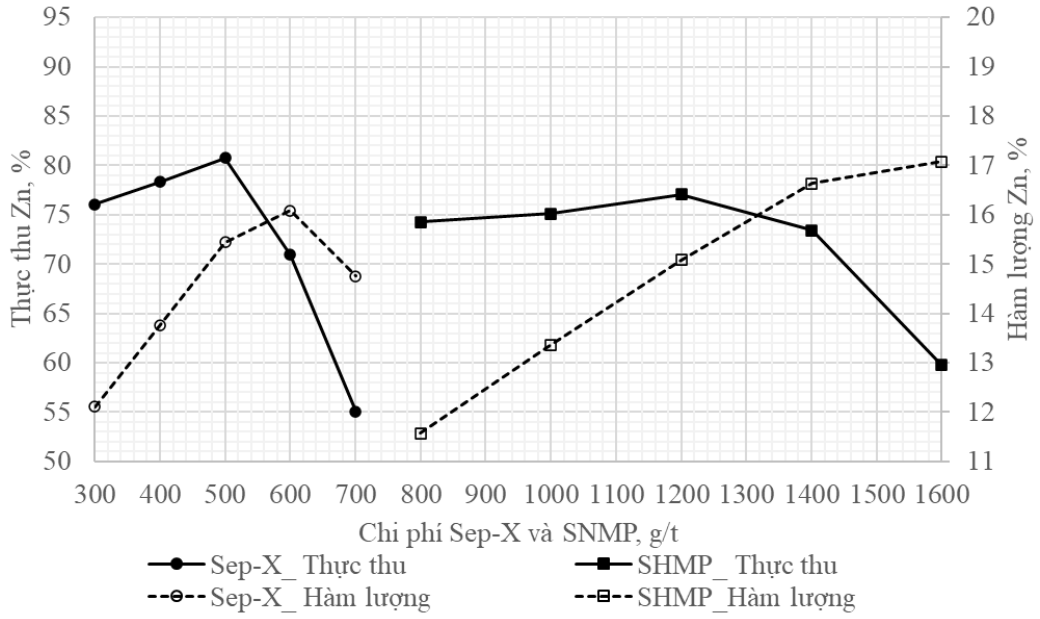
b) Ảnh hưởng của Sep-X và SHMP

Sau khi lựa chọn Tan-X cho mẫu KN và tinh bột cho mẫu KĐ, nghiên cứu tiếp tục đánh giá ảnh hưởng của Sep-X và SHMP đối với hiệu quả tuyển nổi hai mẫu quặng.

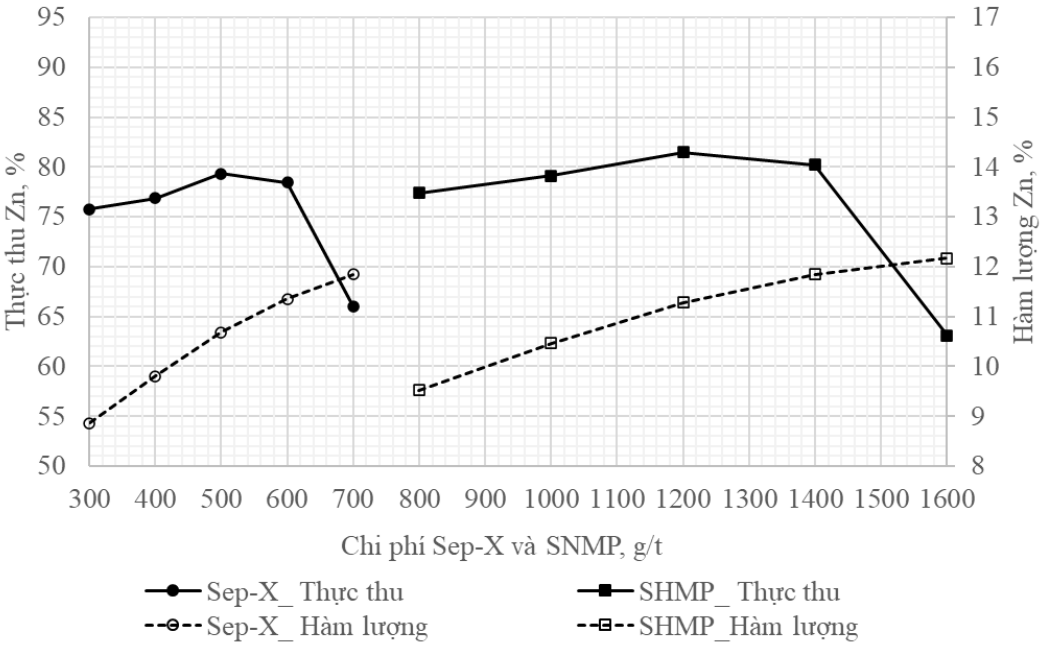
Điều kiện thí nghiệm như sau:

- Dung tích máy tuyển nổi: 3 lít;
- Nồng độ pha rắn: 250 gl;
- Độ mịn nghiền: 100 % cấp -0,1 mm;
- Độ pH môi trường: 9,5 (được điều chỉnh bằng Na_2CO_3)
- Chi phí Na_2S: 10.000 g/t;
- Chi phí Na_2SiO_3: 500 g/t
- Chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp: 1000 g/t
- Chi phí Tan-X (cho mẫu KN): 500 g/t;
- Chi phí tinh bột: (cho mẫu KĐ) 1000 g/t
- Chi phí Sep-X: 300; 400; 500; 600 và 700 g/t;
- Chi phí SHMP: 800; 1000; 1200; 1400 và 1600 g/t

Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 7 và 8 phần phụ lục và các đồ thị Hình 4.11 và 4.12.



Hình 4.11. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển giữa Sep-X và SHMP khi tuyển mẫu KN



Hình 4.12. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển giữa Sep-X và SHMP khi tuyển mẫu KĐ

Từ kết quả thí nghiệm thay đổi chi phí thuốc phân tán Sep-X và SHMP khi tuyển hai mẫu KN và KĐ có một số nhận xét sau:

Đối với mẫu KN: Kết quả thí nghiệm cho thấy, Sep-X cho kết quả tuyển nổi tốt hơn SHMP đối với mẫu KN trong phạm vi chi phí khảo sát. Khi tăng chi phí Sep-X,

hàm lượng Zn tăng và đạt khoảng 15–16% tại 500–600 g/t, đồng thời thực thu Zn đạt xấp xỉ 81%. Trong khi đó, khi sử dụng SHMP, thực thu Zn tối đa khoảng 77%.

Kết quả này có thể được xem xét trên cơ sở cơ chế tác động của Sep-X đã được công bố ở các tài liệu [37], [53]. Theo đó các thành phần hữu cơ trong thuốc có khả năng tương tác với bề mặt khoáng tạp và góp phần phân tán các hạt mịn. Tuy nhiên, trong phạm vi luận án, hiệu quả của Sep-X chỉ được đánh giá thông qua các chỉ tiêu công nghệ tuyển nổi. Đối với SHMP, mặc dù thuốc này có khả năng tạo phức với các ion đa hóa trị và phân tán hạt mịn theo các cơ chế đã được công bố [48], [54], kết quả thực nghiệm trên mẫu KN cho thấy hiệu quả tuyển nổi thấp hơn so với Sep-X. Điều này cho thấy đặc điểm thành phần vật chất của mẫu KN và hệ thuốc sử dụng phù hợp hơn với Sep-X trong phạm vi khảo sát. Khi chi phí Sep-X tăng trên 600 g/t, thực thu Zn có xu hướng giảm; do đó mức chi phí khoảng 500–600 g/t được xem xét cho các nghiên cứu tiếp theo.

Đối với Mẫu KĐ: Khi sử dụng Sep-X cho mẫu quặng KĐ, xu hướng kết quả khác với mẫu KN. Khi sử dụng Sep-X, thực thu Zn biến động và giảm còn 66,05% tại chi phí 700 g/t. Trong khi đó, SHMP ở khoảng chi phí 1.000–1.200 g/t cho thực thu khoảng 79–81%, với hàm lượng Zn khoảng 10,5–11,3%.

Sự khác biệt này có thể liên quan đến đặc điểm thành phần vật chất của mẫu KĐ, trong đó hàm lượng khoáng vật chứa Fe–Mn cao và một phần kẽm tồn tại trong chalcophanit. Trong điều kiện này, Sep-X không duy trì được hiệu quả như đối với mẫu KN. Kết quả cho thấy SHMP phù hợp hơn Sep-X đối với mẫu KĐ trong phạm vi khảo sát; tuy nhiên, cơ chế tương tác cụ thể giữa hai thuốc với các khoáng vật chứa Fe–Mn chưa được xác định trực tiếp trong luận án.

Theo các nghiên cứu đã công bố [41], [55], [56]. SHMP có khả năng tạo phức với một số ion đa hóa trị và ảnh hưởng đến trạng thái phân tán của các hạt mịn. Các cơ chế này có thể góp phần giải thích kết quả tuyển nổi tốt hơn của SHMP đối với mẫu KĐ; tuy nhiên, trong nghiên cứu này chưa thực hiện các phép đo hóa lý bề mặt để xác định trực tiếp các tương tác trên.

Từ kết quả thí nghiệm có thể nhận thấy hiệu quả của hệ thuốc điều chỉnh phụ thuộc

rõ vào đặc điểm của từng loại quặng. Đối với mẫu KN, hệ Tan-X–Sep-X cho các chỉ tiêu tuyển nổi phù hợp hơn so với hệ tinh bột–SHMP trong phạm vi khảo sát. Ngược lại, đối với mẫu KĐ, hệ tinh bột–SHMP cho kết quả hàm lượng và thực thu Zn phù hợp hơn. Vì vậy, hai hệ thuốc này được lựa chọn tương ứng cho mẫu KN và KĐ để tiếp tục nghiên cứu chế độ Na_2S và xây dựng sơ đồ tuyển ở các bước tiếp theo.

c) Ảnh hưởng của Na_2S

Natri sunfua (Na_2S) thường được dùng làm thuốc kích động mang tính quyết định trong quá trình tuyển nổi quặng oxit kẽm (smithsonit, hemimorphit). Trong môi trường nước kiềm, Na_2S bị thủy phân một phần thành các ion HS^- và S^{2-}. Khi thêm Na_2S vào bùn quặng, trên bề mặt các khoáng vật oxit kẽm sẽ xảy ra quá trình hấp phụ hóa học và trao đổi ion (sunfua hóa), kiến tạo nên một lớp màng ZnS mỏng theo phương trình tổng quát [1]

$$\equiv Zn - OH + HS^- \rightleftharpoons \equiv Zn - S^- + H_2O \qquad (4.1)$$

Lớp màng ZnS mới sinh này có tính chất bề mặt gần giống với sphalerit tự nhiên, triệt tiêu điện tích âm của mạng silicat, từ đó dễ dàng hấp phụ thuốc tập hợp axit béo làm tăng thực thu của quá trình tuyển [57].

Tuy nhiên, quá trình sunfua hóa mang tính phi tuyến rất cao. Khi chi phí Na_2S quá thấp, lượng ion S^{2-} không đủ dẫn đến khoáng oxit kẽm không được sunfua hóa hoàn toàn, làm mất mát quặng tinh. Ngược lại, nếu chi phí Na_2S quá cao (dư thừa), nồng độ ion HS^- và S^{2-} lớn sẽ hình thành các lớp phủ polysunfua (S_x^{2-}) hoặc tạo ra cơ chế hấp phụ cạnh tranh trực tiếp với anion thuốc tập hợp. Hơn thế nữa, lượng ion sunfua dư thừa có thể phản ứng với các ion Zn^{2+} hòa tan trên bề mặt để tạo thành các phức chất hòa tan, làm suy giảm tính kỵ nước của khoáng vật [1], [21]:

$$Zn^{2+} + HS^- \rightarrow Zn(HS)^+ \qquad (4.2)$$

$$ZnS + S^{2-} \rightarrow ZnS_2^{2-} \qquad (4.3)$$

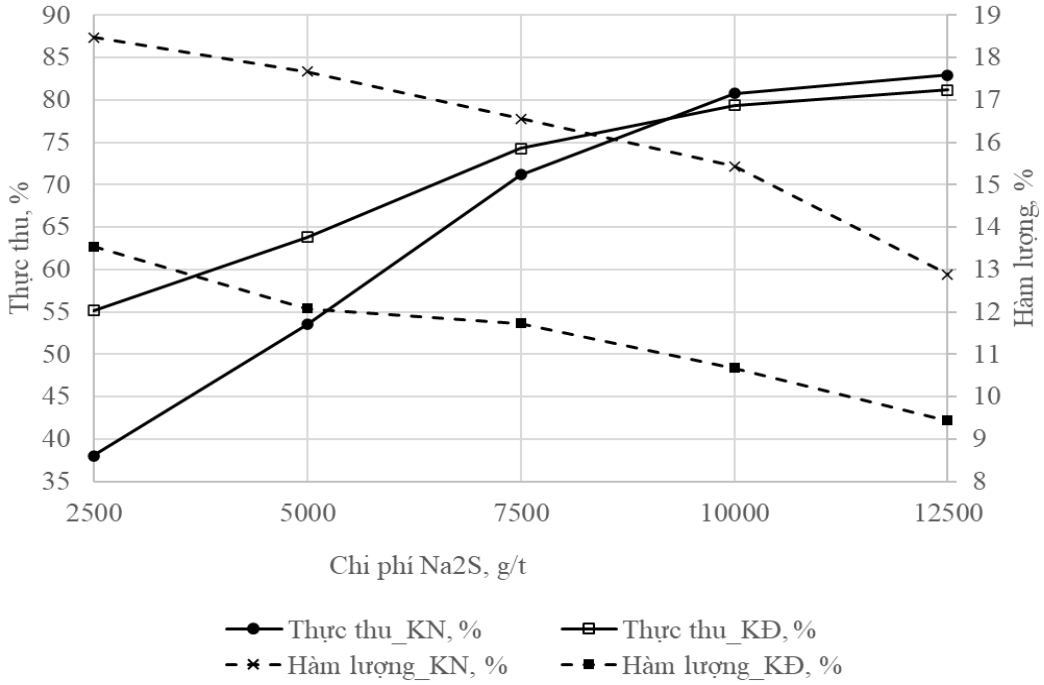
Ngoài ra, khi dư Na_2S, các khoáng tạp chứa sắt, mangan cũng bị sunfua hóa một phần, làm giảm tính chọn riêng của quá trình tuyển. Mục tiêu của phần này là xác định ngưỡng chi phí Na_2S tối ưu cho hai mẫu quặng KN và KĐ trên nền hai hệ

thuốc điều chỉnh đã được xác lập.

Điều kiện thí nghiệm như sau:

- Dung tích máy tuyển nổi: 3 lít;
- Nồng độ pha rắn: 250 g/l;
- Độ mịn nghiền: 100 % cấp -0,1 mm;
- Độ pH môi trường: 9,5 (được điều chỉnh bằng Na_2CO_3)
- Chi phí Na_2SiO_3: 500 g/t
- Chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp: 1000 g/t
- Chi phí Tan-X (cho mẫu KN): 500 g/t;
- Chi phí tinh bột: (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí Sep-X (cho mẫu KN): 500g/t;
- Chi phí SHMP (cho mẫu KĐ): 1200 g/t
- Chi phí Na_2S: 2500; 5000; 7500; 10.000 và 12500 g/t;

Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 9 (phụ lục 2) và đồ thị Hình 4.13



Hình 4.13. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu quả tuyển mẫu KN và KĐ vào chi phí Na_2S

Khi thay đổi chi phí Na_2S có một số nhận xét sau:

Trong khoảng chi phí Na_2S từ 2.500 đến 12.500 g/t, cả hai mẫu KN và KĐ đều có xu hướng tăng thu hoạch và thực thu Zn, trong khi hàm lượng Zn trong quặng tinh giảm. Kết quả cho thấy tăng chi phí Na_2S có lợi cho khả năng thu hồi Zn nhưng đồng thời làm giảm tính chọn riêng của quá trình tuyển nổi.

Ảnh hưởng của Na_2S trong hệ Tan-X/Sep-X đối với mẫu KN. Với mẫu KN, ở chi phí Na_2S thấp (2.500 g/t), hàm lượng Zn trong quặng tinh đạt cực đại (18,48%) nhưng thực thu thấp, chỉ đạt 38,03%. Khi tăng chi phí lên ngưỡng 10.000 g/t, hệ thống đạt điểm tối ưu: thực thu đạt 80,74% với hàm lượng Zn đạt 15,44%. Nếu tiếp tăng chi phí Na_2S lên 12.500 g/t, thực thu chỉ nhích nhẹ lên 82,95% nhưng hàm lượng giảm mạnh xuống còn 12,88%.

Mẫu KN có hàm lượng Zn khá cao, khoáng chứa Zn chủ yếu là hemimorphit và smithsonit tương đối dễ sunfua hóa. Do đó, chỉ cần Na_2S ở mức vừa phải (10.000 g/t) đã đủ đạt hiệu quả tối ưu. Trong hệ thuốc này, Tan-X đã làm sạch lớp oxy hóa, hạn chế tác động của ion Fe dư [22], còn Sep-X hỗ trợ phân tán và đè chìm nhẹ các hạt sắt sunfua siêu mịn [58]. Nếu tăng Na_2S quá cao, phản ứng dư thừa sẽ kích hoạt sự hòa tan theo phương trình (4.2), (4.3), hoặc tạo lớp phủ polysunfua không đồng nhất, gây hiện tượng đè chìm cạnh tranh làm giảm chất lượng [21].

Ảnh hưởng của Na_2S trong hệ SHMP/Tinh bột đối với mẫu KĐ. Ở chi phí Na_2S 2.500 g/t, thực thu đạt 55,19% và hàm lượng đạt 13,54%. Điều này không phải do khoáng chalcophanit dễ nổi mà chủ yếu là do sự nổi lên của phần nhỏ smithsonit có trong mẫu, kết hợp với hiện tượng bùn mịn chứa kẽm bị cuốn cơ học theo bọt bởi hệ thuốc tinh bột/SHMP. Ở mức 10.000 g/t, thực thu mới đạt 79,36%. Chỉ khi đẩy Na_2S lên tận 12.500 g/t, thực thu kẽm mới đạt cực đại 81,20%, nhưng hàm lượng chỉ còn 9,44%.

Mẫu KĐ rất giàu mangan và sắt oxit. Hệ khoáng tạp này tiêu thụ rất nhiều lưu huỳnh vì Mn^{4+} và Fe^{3+} oxy hóa mạnh mẽ ion S^{2-}, hoặc phản ứng trực tiếp để sinh ra các kết tủa sunfua sắt/mangan, làm giảm lượng Na_2S dành cho quá trình sunfua hoá. Mặc dù hệ SHMP và tinh bột đã hoàn thành tốt vai trò phân tán bùn sét và đè chìm cơ học khoáng tạp [2] nhưng chúng không thể ngăn cản hoàn toàn các phản ứng tiêu

hao lưu huỳnh này trong pha lỏng. Do đó, mẫu KĐ bắt buộc phải dùng lượng Na_2S cao hơn mới đủ để bão hòa nhu cầu tiêu thụ của Fe/Mn và tiến hành sunfua hóa khoáng kẽm. Hơn nữa, vì bề mặt khoáng Fe-Mn sau khi bị sunfua hóa một phần cũng có khả năng bám thuốc tập hợp, nên hàm lượng kẽm trong tinh quặng của mẫu KĐ luôn bị kéo xuống mức rất thấp.

Thực nghiệm xác nhận rằng quá trình sunfua hóa không tồn tại một định mức cố định. Đối với quặng silicat ít tạp chất như KN chi phí Na_2S tối ưu nằm ở khoảng 10.000 g/t. Tuy nhiên, đối với quặng chứa nhiều kim loại nặng phức tạp như KĐ (sử dụng Tinh bột/SHMP), cần chi phí Na_2S cao hơn (12.500 g/t) nhằm để tăng thực thu, nhưng phải chấp nhận giảm hàm lượng quặng tinh.

d) Ảnh hưởng của thuỷ tinh lỏng

Thủy tinh lỏng (Na_2SiO_3) là thuốc điều chỉnh vô cơ, được sử dụng trong tuyển nổi quặng oxit kẽm chủ yếu với vai trò là chất phân tán bùn mịn và đè chìm chọn lọc các khoáng tạp silicat. Khi hòa tan vào nước, Na_2SiO_3 phân ly tạo ra các anion silicat ($SiO_3^{2-}, HSiO_3^-$) và các phân tử axit silicic (H_2SiO_3) dạng keo. Trong hệ quặng phong hóa chứa nhiều khoáng vật sét, silica và sắt hydroxide, các anion silicat hấp phụ mạnh lên bề mặt khoáng tạp, gia tăng điện tích âm, sinh ra lực đẩy tĩnh điện giúp phá vỡ các khối kết bông và phân tán bùn mịn. Điều này hạn chế hiện tượng bùn bám dính cơ học lên bề mặt khoáng vật có ích. Đồng thời, màng silicat ưa nước hình thành trên thạch anh và canxit làm giảm khả năng hấp phụ thuốc tập hợp, từ đó tăng tính chọn riêng của quá trình tuyển.

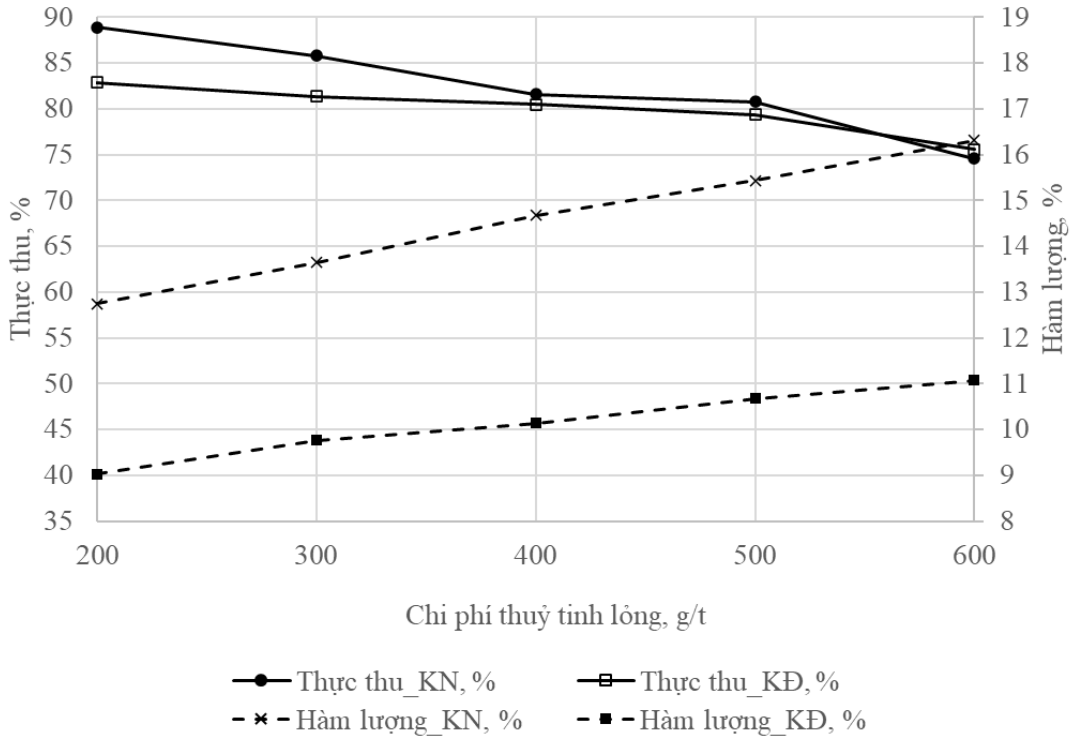
Tuy nhiên, ranh giới nồng độ của Na_2SiO_3 là rất hẹp. Nếu liều lượng quá cao, các anion silicat sẽ cạnh tranh hấp phụ chéo lên cả bề mặt khoáng vật kẽm đã sunfua hóa, gây đè chìm và làm giảm thực thu [33], [59]. Do đó, việc xác định chi phí Na_2SiO_3 tối ưu là bước tinh chỉnh cuối cùng để đạt được sự cân bằng hoàn hảo giữa hàm lượng và thực thu đối với hai mẫu KN và KĐ.

Điều kiện thí nghiệm như sau:

- Dung tích máy tuyển nổi: 3 lít;
- Nồng độ pha rắn: 250 g/l;

- Độ mịn nghiền: 100 % cấp -0,1 mm;
- Độ pH môi trường: 9,5 (được điều chỉnh bằng Na_2CO_3)
- Chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp: 1000 g/t
- Chi phí Tan-X (cho mẫu KN): 500 g/t;
- Chi phí tinh bột: (cho mẫu KĐ): 1000 g/t
- Chi phí Sep-X (cho mẫu KN): 500g/t;
- Chi phí SHMP (cho mẫu KĐ): 1200 g/t
- Chi phí Na_2S: 10.000 và 12.500 g/t;
- Chi phí Na_2SiO_3: 200; 300; 400; 500 và 600 g/t

Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 10 (phụ lục) và đồ thị Hình 4.14



Hình 4.14. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu quả tuyển mẫu KN và KĐ vào chi phí thuỷ tinh lỏng

Từ kết quả tuyển nổi hai mẫu KN và KĐ khi thay đổi chi phí thuỷ tinh lỏng nhận thấy:

Đối với mẫu KN khi tăng chi phí Na_2SiO_3 từ 200 đến 600 g/t. Hàm lượng Zn trong quặng tinh tăng tuyến tính và mạnh từ 12,74% lên 16,31%, tuy nhiên, thực thu

kẽm giảm mạnh từ 88,89% xuống chỉ còn 74,55%. Kết quả này chứng tỏ Na_2SiO_3 đã phát huy tối đa vai trò đè chìm các tạp chất chứa SiO_2, Al_2O_3 và các khoáng sắt còn xót lại, giúp quặng tinh sạch hơn. Tuy nhiên, do mẫu KN sử dụng nền thuốc hữu cơ (Tan-X/Sep-X), hệ thống này không có "chất đệm" bảo vệ bề mặt khoáng kẽm khỏi ion silicat dư. Ở chi phí cao (> 400 g/t), các hạt keo axit silicic (H_2SiO_3) polymer hóa và bao phủ lên chính lớp màng ZnS thứ cấp của hemimorphit/smithsonit. Lớp màng silicat ưa nước này đẩy lùi thuốc tập hợp axit béo, gây ra hiện tượng đè chìm khoáng vật có ích. Kết quả này hoàn toàn tương đồng với các nghiên cứu của Wang [59] và Liu [33] về rủi ro đè chìm bề mặt khi lạm dụng thủy tinh lỏng..

Đối với mẫu KĐ xu hướng biến thiên cũng diễn ra tương tự khi tăng dần chi phí Na_2SiO_3 nhưng với biên độ thấp hơn. Khi tăng Na_2SiO_3 lên 600 g/t, hàm lượng Zn trong quặng tinh nhích từ 9,03% lên 11,07%, trong khi thực thu giảm ở mức độ vừa phải (từ 82,85% xuống 75,59%). Sự ít thay đổi của mẫu KĐ trước sự gia tăng chi phí của thủy tinh lỏng xuất phát từ thiết kế nền thuốc của luận án. Mẫu KĐ đang được bảo vệ bởi một mạng lưới gồm SHMP và tinh bột. Các pha tạp Fe/Mn oxit và khoáng sét đã bị tinh bột khóa chặt bằng liên kết hydro, đồng thời SHMP đã đảm nhiệm phần lớn chức năng phân tán tĩnh điện [49], [60]. Do đó, thêm Na_2SiO_3 vào bùn quặng, nó chỉ đóng vai trò bổ trợ, gia cố thêm sự ổn định của huyền phù bùn quặng (tránh keo tụ trở lại). Nhờ hệ đệm tinh bột - SHMP, bề mặt khoáng kẽm được bảo vệ an toàn khỏi tác động đè chìm của silicat dư thừa, giúp tốc độ giảm thực thu của KĐ chậm hơn hẳn so với KN.

Thí nghiệm đã xác định rõ mức chi phí tối ưu của Na_2SiO_3: (1) với mẫu KN Na_2SiO_3 thể hiện tính chọn riêng cao nhưng rủi ro đè chìm khoáng kẽm rất cao. Do đó, mức chi phí hợp lý chỉ nên khống chế ở mức thấp, khoảng 400 - 500 g/t để đạt điểm tối ưu giữa hàm lượng và thực thu; (2) với mẫu KĐ nên sử dụng Na_2SiO_3 ở ngưỡng 500 g/t để gia tăng độ phân tán bùn mịn, giúp cải thiện hàm lượng quặng tinh (vượt mốc 10%) mà không làm giảm thực thu quá nhiều.

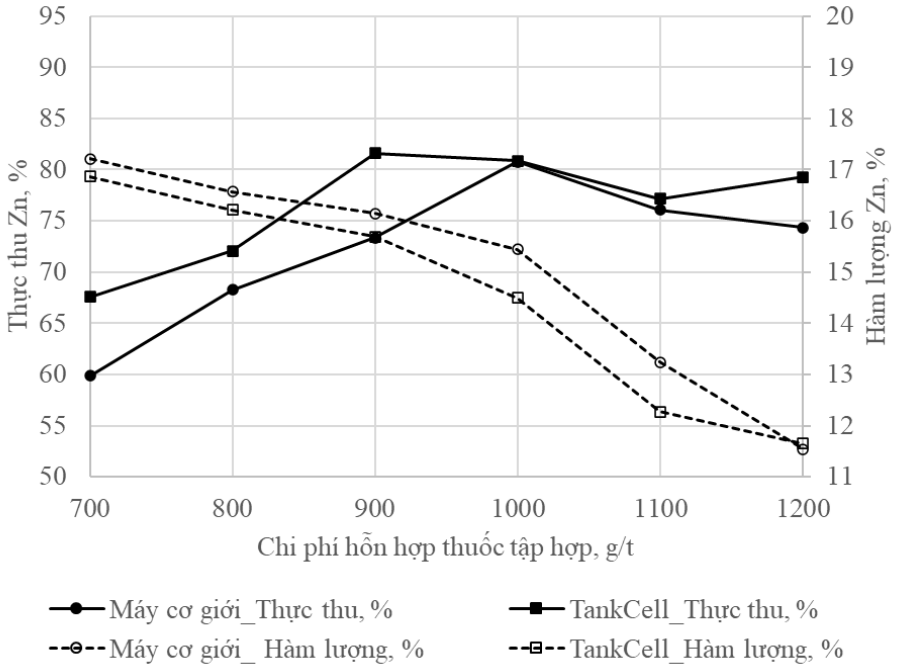
4.5 Thí nghiệm tuyển nổi bằng máy tuyển cơ giới và TankCell

Thiết bị tuyển nổi có ảnh hưởng đến điều kiện thủy động lực học, sự phân tán pha khí và quá trình thu hồi hạt khoáng. Trong nghiên cứu này, luận án tiến hành so sánh hiệu quả tuyển nổi giữa máy tuyển cơ giới dung tích 3 lít và TankCell dung tích 75 lít đối với hai mẫu KN và KĐ. Nội dung này nhằm đánh giá khả năng áp dụng chế độ tuyển không khử slam đã lựa chọn ở Mục 4.4 trên thiết bị có quy mô và đặc điểm vận hành khác nhau.

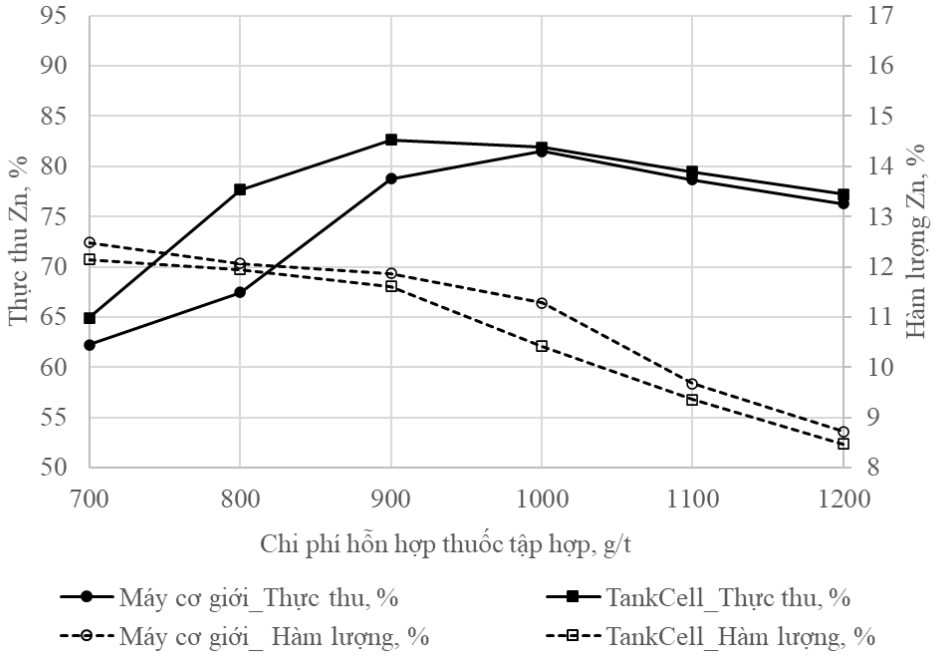
Điều kiện thí nghiệm: Thí nghiệm được thực hiện với các thông số công nghệ cơ bản tương đương giữa hai thiết bị; riêng đối với TankCell bổ sung MIBC 100 g/t phù hợp với điều kiện vận hành của thiết bị. MIBC được bổ sung ở TankCell với vai trò thuốc tạo bọt.

- Dung tích máy tuyển nổi cơ giới: 3 lít;
- Dung tích máy tuyển nổi TankCell: 75 lít
- Nồng độ pha rắn: 250 g/l;
- Độ mịn nghiền: 100 % cấp -0,1 mm;
- Độ pH môi trường: 9,5 (được điều chỉnh bằng Na_2CO_3)
- Chi phí Na_2S: 10.000 g/t;
- Chi phí Tan-X (cho mẫu KN): 500 g/t;
- Chi phí tinh bột: (cho mẫu KĐ): 1.000 g/t
- Chi phí Na_2SiO_3: 500 g/t
- Chi phí Sep-X (cho mẫu KN): 500g/t;
- Chi phí SHMP (cho mẫu KĐ): 1.200 g/t
- Chi phí MIBC (cho TankCell): 100 g/t
- Chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp: 700; 800; 900; 1.000; 1.100 và 1.200 g/t

Kết quả thí nghiệm cho ở Bảng 11 và 12 (phụ lục) và đồ thị Hình 4.15 và 4.16.



Hình 4.15. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển nổi mẫu KN giữa máy tuyển cơ giới và TankCell khi thay đổi chi phí thuốc tập hợp



Hình 4.16. Đồ thị so sánh hiệu quả tuyển nổi mẫu KĐ giữa máy tuyển cơ giới và TankCell khi thay đổi chi phí thuốc tập hợp

Từ kết quả thí nghiệm có một số nhận xét sau:

Dù sử dụng thiết bị nào hay mẫu quặng nào, kết quả tuyển đều thể hiện một quy luật chung: Khi tăng chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp 700 g/t lên 1000 g/t, thực thu kẽm tăng mạnh và đạt cực đại, trong khi hàm lượng kẽm giảm dần. Nếu tiếp tục vượt ngưỡng 1000 g/t, cả thực thu và hàm lượng kẽm đều có xu hướng giảm. Ở chi phí thấp (700-800 g/t), lớp màng kỵ nước chưa bao phủ kín bề mặt các hạt khoáng oxit kẽm đã sunfua hóa, khiến xác suất bám dính bóng khí thấp. Ở dải tối ưu (900 - 1.000 g/t), mạng lưới kỵ nước 2 tầng (Axit béo - Dầu hỏa) hình thành hoàn hảo, tối đa hóa thực thu. Tuy nhiên, khi sử dụng quá cao (> 1000 g/t), hiện tượng bão hòa bề mặt và vướng víu không gian xảy ra. Lượng axit béo dư bắt đầu tạo các lớp micelle đa phân tử (hemimicelles) đảo ngược đuôi kỵ nước, hoặc tương tác không chọn lọc với các khoáng phi quặng (canxit, thạch anh, sét), làm giảm tính chọn riêng và kéo theo tạp chất vào sản phẩm bọt [12]. Đồng thời, lượng dầu hoả dư có thể gây vỡ bọt, làm thực thu giảm [61].

Trong điều kiện thí nghiệm khảo sát, TankCell cho một số chỉ tiêu tuyển nổi cao hơn so với máy tuyển cơ giới:

– **Về thực thu:** Ở dải chi phí thấp và tối ưu (700 – 1000 g/t), TankCell luôn cho thực thu cao hơn rõ rệt. Cụ thể, mẫu KN đạt 81,58% (so với 80,74% của máy cơ giới), mẫu KĐ đạt 82,63% ngay tại 900 g/t (so với đỉnh 81,50% tại 1000 g/t của máy cơ giới).

– **Về tính ổn định:** Ở mức chi phí thuốc cao, trong khi máy cơ giới bị sụt giảm thực thu mạnh, thì TankCell vẫn duy trì được mức thực thu khá ổn định. Sự vượt trội này khẳng định giá trị của cấu trúc thủy động lực học. Thuốc tạo bọt MIBC kết hợp với hệ thống sục khí của TankCell tạo ra bóng khí mịn siêu mịn, đồng đều, gia tăng hiệu quả va chạm bóng khí - hạt khoáng, giúp thu hồi triệt để các hạt kẽm siêu mịn. Hơn nữa, lớp bọt dày của TankCell hoạt động như một màng lọc tự nhiên, tạo điều kiện thuận lợi để hiện tượng làm giàu thứ sinh xẩy ra, giúp hàm lượng kẽm trong quặng tinh duy trì ở mức tốt hơn bất chấp việc không khử slam [32].

Mặc dù TankCell cải thiện hiệu suất chung, nhưng hiệu quả tuyển giữa hai

mẫu vẫn có sự phân hóa sâu sắc:

– **Mẫu KN** luôn duy trì chất lượng quặng tinh ở mức cao (14 – 17% Zn), do khoáng vật chính là hemimorphit và smithsonit ít bị xen kẹp với khoáng vật khác và đã được giải phóng.

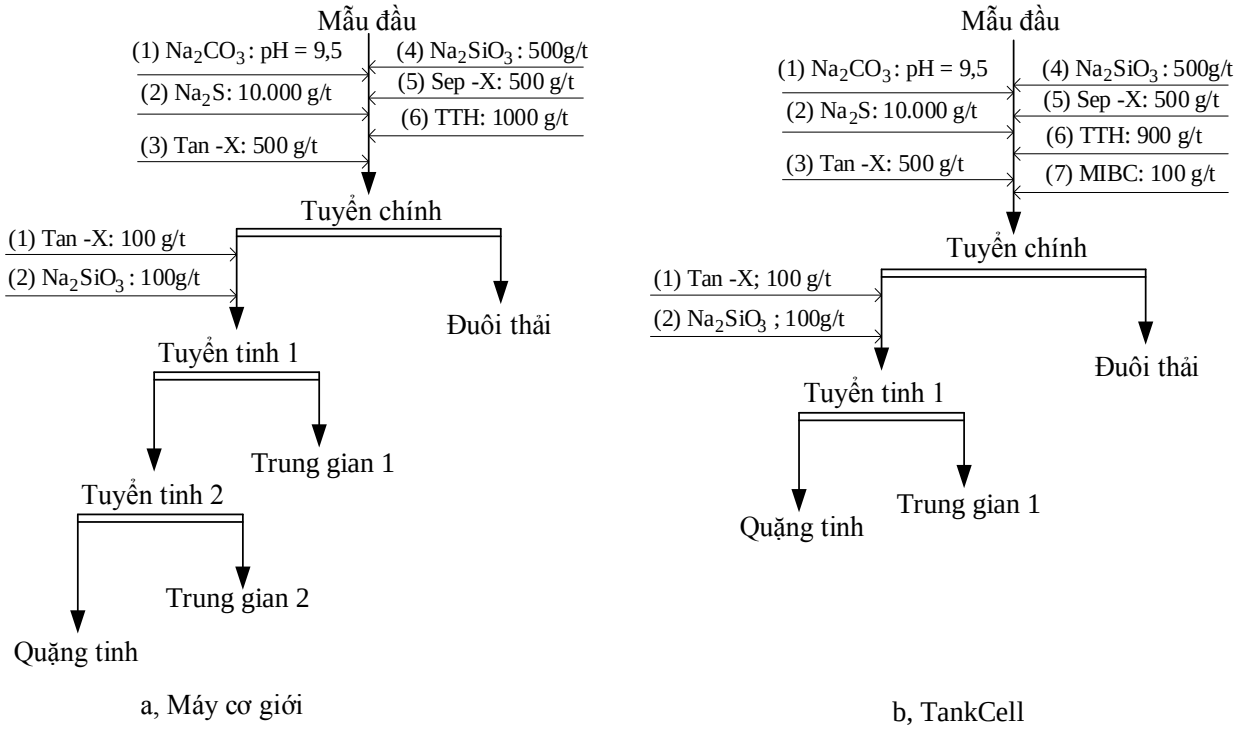
– **Mẫu KĐ** dù đạt thực thu cao nhờ TankCell (thu hồi tốt hạt mịn), nhưng hàm lượng kẽm gặp phải "giới hạn vô hình" (chỉ dao động ở mức 10,4 – 12,4%). Điều này một lần nữa tái khẳng định bản chất dị biệt của mẫu KĐ: Kẽm có thể nằm sâu trong mạng lưới oxit mangan và sắt (khoáng chalcophanit). Bất kể thủy động lực học có ưu việt đến đâu, bóng khí cũng sẽ kéo theo toàn bộ khối hạt cộng sinh Fe-Mn-Zn này lên sản phẩm bọt, khiến việc đạt được quặng tinh kẽm hàm lượng cao ở mẫu KĐ gần như không khả thi về mặt vật lý.

Thí nghiệm trên máy TankCell 75 lít nhận thấy: (1) Chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp tối ưu dao động trong khoảng 900 – 1000 g/t; (2) Việc chuyển đổi sang thiết bị TankCell là một lựa chọn công nghệ phù hợp. Thủy động lực học và lớp bọt dày của TankCell đã khắc phục hiệu quả tác động tiêu cực của bùn sét, bảo toàn thực thu cho các hạt kẽm siêu mịn mà không cần đến khâu khử slam.

4.6 Thí nghiệm tuyển nổi vòng hở

Thí nghiệm vòng hở được tiến hành nhằm xác định số khâu tuyển tinh và tuyển vét cần thiết để thu được sản phẩm quặng tinh và đuôi thải có chất lượng thoả mãn yêu cầu công nghệ. Trong sơ đồ vòng hở, các sản phẩm trung gian không được tuần hoàn về các khâu trước, do đó kết quả thí nghiệm phản ánh trực tiếp khả năng nâng cao hàm lượng, mức độ thu hồi và độ chọn lọc ở từng khâu tuyển. Qua đó, có thể đánh giá sơ bộ hiệu quả của sơ đồ tuyển, lựa chọn số khâu tuyển hợp lý, đồng thời xác định khả năng tuyển tách giữa khoáng vật có ích và khoáng vật tạp. Kết quả thu được từ thí nghiệm vòng hở là cơ sở quan trọng để thiết kế và điều chỉnh các thí nghiệm vòng kín, nhằm mô phỏng gần hơn điều kiện làm việc thực tế của dây chuyền tuyển.

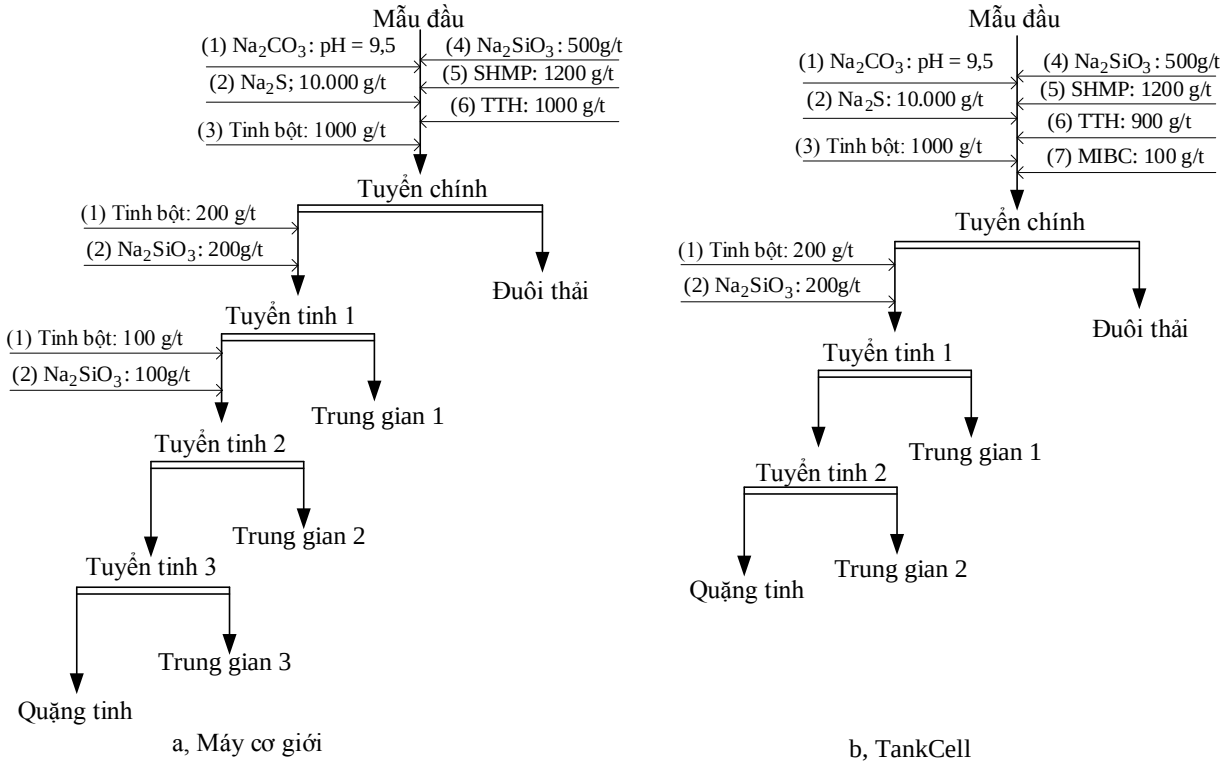
Các thí nghiệm vòng hở được tiến hành bằng máy tuyển nổi cơ giới và TankCell. Sơ đồ thí nghiệm và điều kiện thí nghiệm cho ở Hình 4.17 và 4.18. Kết quả thí nghiệm vòng hở cho ở Bảng 4.4 và 4.5.



Hình 4.17. Sơ đồ và chế độ tuyển vòng hở mẫu KN

Bảng 4.4. Kết quả thí nghiệm tuyển vòng hở mẫu KN

Tên sản phẩm	Máy tuyển nổi cơ giới			Máy tuyển nổi TankCell		
	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
Quặng tinh	21,87	21,18	62,51	21,46	21,75	62,99
Trung gian 1	9,12	5,8	7,14	17,07	8,07	18,59
Trung gian 2	7,76	10,59	11,09			
Đuôi thải	61,25	2,33	19,26	61,47	2,22	18,42
Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**7,41**	**100**



Hình 4.18. Sơ đồ và chế độ tuyển vòng hở mẫu KĐ

Bảng 4.5. Kết quả thí nghiệm tuyển vòng hở mẫu KĐ

Tên sản phẩm	Máy tuyển nổi cơ giới			Máy tuyển nổi TankCell		
	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
Quặng tinh	23,27	16,08	56,87	22,86	16,63	57,78
Trung gian 1	11,81	4,9	8,79	17,03	5,18	13,41
Trung gian 2	8,46	7,97	10,25	6,94	10,85	11,44
Trung gian 3	4	9,19	5,59			
Đuôi thải	52,46	2,32	18,5	53,17	2,15	17,37
Quặng đầu	**100**	**6,58**	**100**	**100**	**6,58**	**100**

Từ kết quả thí nghiệm tuyển nổi vòng hở có một số nhận xét sau:

Kết quả thí nghiệm đối sánh chỉ ra sự chênh lệch rõ rệt về số khâu tuyển tinh cần thiết để đạt chất lượng quặng tinh cuối cùng. Đối với mẫu KN, máy cơ giới cần 02 khâu tuyển tinh mới đạt được hàm lượng 21,18% Zn. Trong khi đó, TankCell chỉ cần 01 khâu tuyển tinh duy nhất đã vượt mức hàm lượng này (21,75% Zn) với thực thu tương đương (62,99%). Đối với mẫu KĐ, máy cơ giới cần tới 03 khâu tuyển tinh mới tăng hàm lượng lên 16,08% Zn. Ngược lại, TankCell chỉ cần 02 khâu tuyển tinh để đạt hàm lượng 16,63% Zn. Số khâu tuyển tinh khi tuyển bằng máy TankCell giảm đã thể hiện ưu thế của máy khi tuyển không khử slam. Trong máy cơ giới (thể tích nhỏ, khuấy trộn mạnh), lớp bọt rất mỏng, khiến lượng lớn bùn sét bị cuốn lên theo cơ chế nổi cơ học, nên phải dùng nhiều khâu tuyển tinh để làm sạch sản phẩm bọt. Ngược lại, TankCell sở hữu một lớp bọt dày và ổn định. Lớp bọt này đóng vai trò như một tháp rửa tự nhiên. Nhờ đó, TankCell tự động loại bỏ tạp chất cơ học ngay tại khâu tuyển chính, giúp cắt giảm số lượng khâu tuyển tinh.

Có thể nhận thấy sau khâu tuyển tinh thứ hai, mức tăng hàm lượng Zn trong quặng tinh không còn lớn trong khi lượng sản phẩm thu hồi giảm đáng kể. Điều này cho thấy phần lớn các hạt khoáng vật kẽm đã được làm giàu ở các khâu tuyển đầu. Nếu tiếp tục tăng thêm số khâu tuyển tinh sẽ chỉ cải thiện rất ít chất lượng quặng tinh nhưng làm tăng tiêu hao thuốc tuyển, thời gian tuyển và lượng sản phẩm trung gian cần xử lý. Vì vậy, việc lựa chọn hai khâu tuyển tinh đối với máy tuyển cơ giới được xem là hợp lý về cả hiệu quả công nghệ và tính kinh tế.

Số liệu Bảng 4.9 cho thấy, dù đã áp dụng thiết bị TankCell hiện đại và qua 2 - 3 lần tuyển tinh, hàm lượng kẽm cực đại của mẫu KĐ cũng chỉ dừng lại ở ngưỡng 16,08 - 16,63% Zn (thấp hơn rất nhiều so với mức >21% của mẫu KN). Kết quả này cho thấy hiệu quả tuyển kém của của mẫu KĐ không xuất phát từ hiện tượng bùn bám cơ học, mà có thể xuất phát từ giới hạn giải phóng khoáng vật. Sự có mặt chủ yếu của chalcophanit và các pha liên sinh oxit Fe-Mn khiến kẽm bị cô lập trong mạng tinh thể tạp chất. Bóng khí mang kẽm lên bề mặt tất yếu phải mang theo lượng sắt/mangan lớn này. Việc cố gắng bổ sung thêm các khâu tuyển tinh (như 3 ở

máy cơ giới) hầu như không thể nâng hàm lượng lên ngưỡng 20%, mà chỉ làm giảm thực thu. Do đó, mức hàm lượng ~16,6% Zn phản ánh đúng phẩm cấp giới hạn thương mại khả thi nhất đối với mẫu KĐ.

Đối với mẫu KĐ, tốc độ nâng cao hàm lượng Zn qua từng khâu tuyển tinh diễn ra chậm hơn so với mẫu KN do khoáng vật chứa kẽm cộng sinh chặt với các khoáng vật sắt và mangan. Vì vậy, trong các sản phẩm trung gian vẫn còn tồn tại một lượng đáng kể khoáng vật chứa kẽm chưa được thu hồi hoàn toàn. Đây là cơ sở để lựa chọn phương án hồi lưu các sản phẩm trung gian trong sơ đồ vòng kín nhằm tận thu lượng khoáng vật còn sót lại và nâng cao thực thu kim loại.

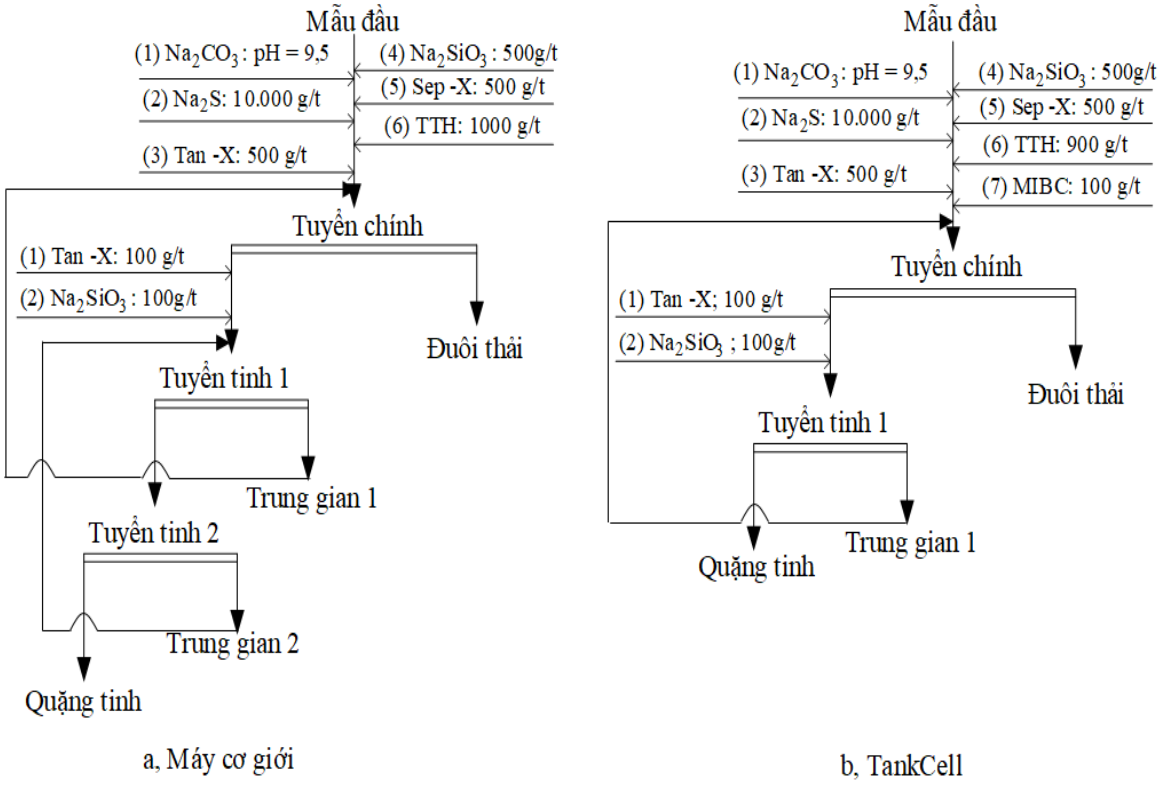
Tính tương thích giữa hệ thuốc điều khiển và loại quặng: Với mẫu KN, hệ Tan-X/Sep-X phối hợp với TankCell tạo ra tính chọn riêng cao; với mẫu KĐ, mặc dù hệ SHMP/tinh bột không thể phá vỡ giới hạn trên về hàm lượng, nhưng nó đã bảo toàn được thực thu.

4.7 Thí nghiệm tuyển nổi vòng kín

Thí nghiệm tuyển nổi vòng kín là bước quan trọng nhất trong thí nghiệm quy mô phòng, mang tính chất quyết định để đánh giá tính khả thi thương mại của sơ đồ công nghệ. Khác với sơ đồ vòng hở, trong thí nghiệm vòng kín, toàn bộ các sản phẩm trung gian được thiết kế tuần hoàn liên tục trở lại khâu tuyển chính hoặc các khâu tuyển trước đó. Quá trình tuần hoàn này tái hiện chính xác hiện tượng tích lũy tải trọng tuần hoàn và sự cân bằng động của hệ thuốc tuyển diễn ra trong một nhà máy hoạt động liên tục. Mục tiêu của nội dung này là xác định điểm quay lại của sản phẩm trung gian nhằm tăng thực thu, ổn định chất lượng quặng tinh và so sánh hiệu quả kinh tế - kỹ thuật tổng thể giữa hệ thống máy cơ giới truyền thống và công nghệ TankCell.

4.7.1 Kết quả thí nghiệm vòng kín với mẫu KN

Sơ đồ vòng kín đối với mẫu KN được thiết lập dựa trên sơ đồ vòng hở như hình 4.18: Máy cơ giới sử dụng 2 khâu tuyển tinh, trong khi TankCell chỉ sử dụng 1 khâu tuyển tinh; sơ đồ và chế độ tuyển vòng kín cho ở Hình 4.19. Kết quả thí nghiệm được trình bày tại Bảng 4.6.



Hình 4.19. Sơ đồ và chế độ tuyển vòng kín mẫu KN

Bảng 4.6. Kết quả thí nghiệm tuyển vòng kín mẫu KN

Tên sản phẩm	Máy tuyển nổi cơ giới			Máy tuyển nổi TankCell		
	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
Quặng tinh	24,55	20,32	67,32	23,48	21,05	66,70
Đuôi thải	75,45	2,94	32,68	76,52	2,91	33,30
Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**7,41**	**100**

Từ kết quả thí nghiệm vòng kín với mẫu KN có một số nhận xét sau:

Việc chuyển từ sơ đồ vòng hở sang sơ đồ vòng kín không làm thay đổi nguyên tắc tuyển nổi, nhưng tạo ra cơ chế tuần hoàn liên tục đối với các sản phẩm trung gian. Các sản phẩm này sau khi hồi lưu sẽ tiếp tục tham gia quá trình tuyển nổi trong những chu kỳ tiếp theo, nhờ đó các hạt khoáng vật chứa kẽm chưa nổi hết ở

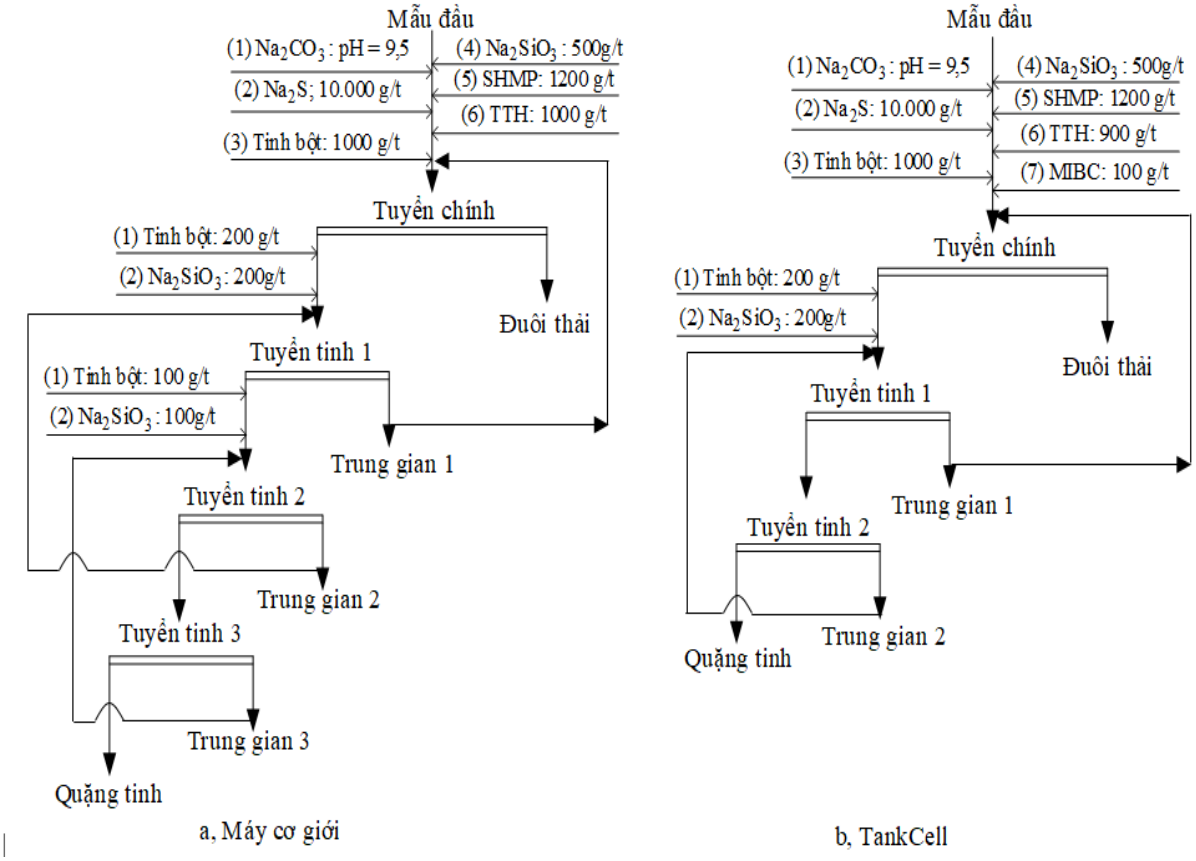
lần tuyển đầu vẫn còn cơ hội được thu hồi. Đồng thời, sơ đồ vòng kín còn phản ánh đúng trạng thái làm việc ổn định của dây chuyền tuyển nổi trong điều kiện sản xuất liên tục, do đó có giá trị thực tiễn cao hơn so với các thí nghiệm vòng hở.

So sánh số liệu Bảng 4.10 với kết quả vòng hở (Bảng 4.8), có thể thấy hiệu quả quay vòng của sản phẩm trung gian. Thực thu kẽm tổng thể của mẫu KN đã tăng mạnh từ ~63% (vòng hở) lên khoảng 67% (vòng kín), trong khi hàm lượng quặng tinh vẫn duy trì ổn định ở > 20% Zn. Điều này chứng tỏ các hạt kẽm mịn và kẽm liên sinh chưa kịp nổi ở vòng hở đã nổi được khi tuần hoàn trở lại.

Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy TankCell thể hiện sự ưu việt toàn diện. Kết quả này cũng cho thấy việc lựa chọn số khâu tuyển tinh không chỉ phụ thuộc vào chỉ tiêu công nghệ mà còn phụ thuộc vào đặc tính thủy động lực học của thiết bị tuyển. Nhờ khả năng phân tán khí tốt, phân bố bọt đồng đều và cường độ khuấy thích hợp, TankCell tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình va chạm và bám dính giữa hạt khoáng vật đã được hoạt hóa với bọt khí. Do đó, mặc dù sơ đồ công nghệ đơn giản hơn, TankCell vẫn đạt được chất lượng quặng tinh và thực thu tương đương, thậm chí cao hơn so với máy tuyển nổi cơ giới. Cùng đạt mức thực thu tương đương (~66,7%), nhưng TankCell cho ra quặng tinh có chất lượng cao hơn (21,05% so với 20,32% của máy cơ giới). Đặc biệt, giá trị cốt lõi nằm ở chỗ: TankCell đạt được chỉ tiêu công nghệ này trên một sơ đồ công nghệ ngắn hơn (ít hơn 1 khâu tuyển tinh). Việc rút ngắn sơ đồ đồng nghĩa với việc giảm thiểu khối lượng tải trọng tuần hoàn, tiết giảm số lượng thiết bị lắp đặt, cắt giảm tiêu hao điện năng khuấy trộn và đơn giản hóa công tác vận hành. Do đó, đối với hệ quặng silicat-carbonat như KN, sơ đồ TankCell vòng kín là lựa chọn tối ưu về mặt kinh tế - kỹ thuật.

4.7.2 Kết quả thí nghiệm vòng kín với mẫu KĐ

Sơ đồ vòng kín đối với mẫu KĐ được thiết lập dựa trên sơ đồ vòng hở như hình 4.19: Máy cơ giới sử dụng 3 khâu tuyển tinh, TankCell chỉ sử dụng 2 khâu tuyển tinh; sơ đồ và chế độ tuyển vòng kín cho ở Hình 4.20. Kết quả thí nghiệm được trình bày tại Bảng 4.7.



Hình 4.20. Sơ đồ và chế độ tuyển vòng kín mẫu KĐ

Bảng 4.7. Kết quả thí nghiệm tuyển vòng kín mẫu KĐ

Tên sản phẩm	Máy tuyển nổi cơ giới			Máy tuyển nổi TankCell		
	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
Quặng tinh	25,23	15,60	59,82	24,6	16,1	60,19
Đuôi thải	74,77	3,54	40,18	75,4	3,47	39,81
Quặng đầu	**100,00**	**6,58**	**100,00**	**100**	**6,58**	**100,00**

Từ kết quả thí nghiệm vòng kín với mẫu KĐ có một số nhận xét sau:

Tại chế độ vòng hở một lượng lớn kẽm của mẫu KĐ nằm lại trong các sản phẩm trung gian. Tuy nhiên, khi chuyển sang chế độ vòng kín (Bảng 4.11), mức độ cải thiện thực thu lại không tăng mạnh như mẫu KN. Thực thu tăng từ ~57% (vòng hở) lên khoảng 60% (vòng kín), với hàm lượng quặng tinh chỉ nằm ở ngưỡng ~16% Zn.

Thực thu cải thiện không đáng kể, không phải do chế độ công nghệ tuyển, mà do thành phần khoáng phức tạp của mẫu KĐ. Các hạt nằm trong sản phẩm trung gian của KĐ thực chất là các hạt liên sinh phức tạp, trong đó kẽm (Zn^{2+}) bị cô lập trong mạng tinh thể oxit mangan của khoáng chalcophanit. Việc liên tục tuần hoàn các hạt này quay lại khâu tuyển không làm chúng giải phóng ra khỏi mangan hay sắt được. Hậu quả là chúng tạo thành một tải trọng tuần hoàn trơ, di chuyển luẩn quẩn trong hệ thống và cuối cùng phần lớn đi vào đuôi thải.

Thiết bị TankCell một lần nữa chứng minh tính ưu việt. Với sơ đồ ít hơn 1 khâu tuyển tinh so với máy cơ giới, TankCell không những làm tăng được tỷ lệ thu hồi lên 60,19%, mà còn nâng hàm lượng quặng tinh lên 16,10% (cao hơn mức 15,60% của máy cơ giới). Lớp bọt dày của TankCell đã phát huy tối đa hiệu quả rửa trôi bùn sắt làm tăng chất lượng quặng tinh.

4.8 Nhận xét chung

Từ các kết quả thực nghiệm, đối sánh thiết bị và thí nghiệm sơ đồ vòng kín, nhận thấy:

Tuyển nổi sau khi khử slam có thể làm mất từ 13-16% thực thu kẽm. Tuy nhiên, khi sử dụng thiết bị tuyển nổi tự tràn (TankCell), hệ thống đã lợi dụng thành công cơ chế *làm giàu thứ sinh,* nên có thể tuyển nổi tốt mà không cần khử slam. Giúp tăng thực thu kẽm nhưng vẫn đảm bảo chất lượng quặng tinh.

Mỗi một loại quặng kẽm oxit cần có chế độ thuốc điều chỉnh riêng biệt để có thể tuyển tốt bằng hỗn hợp thuốc tập hợp (axit béo + dầu hoả):

– *Đối với quặng hệ silicat-carbonat (Mẫu KN):* Tối ưu hóa bằng hệ thuốc hữu cơ Tan-X và Sep-X. Cơ chế làm sạch màng oxy hóa, hạ Eh và tạo lực đẩy không gian giúp hệ thống đạt độ chọn riêng cao, phát huy tốt hiệu quả của màng sunfua.

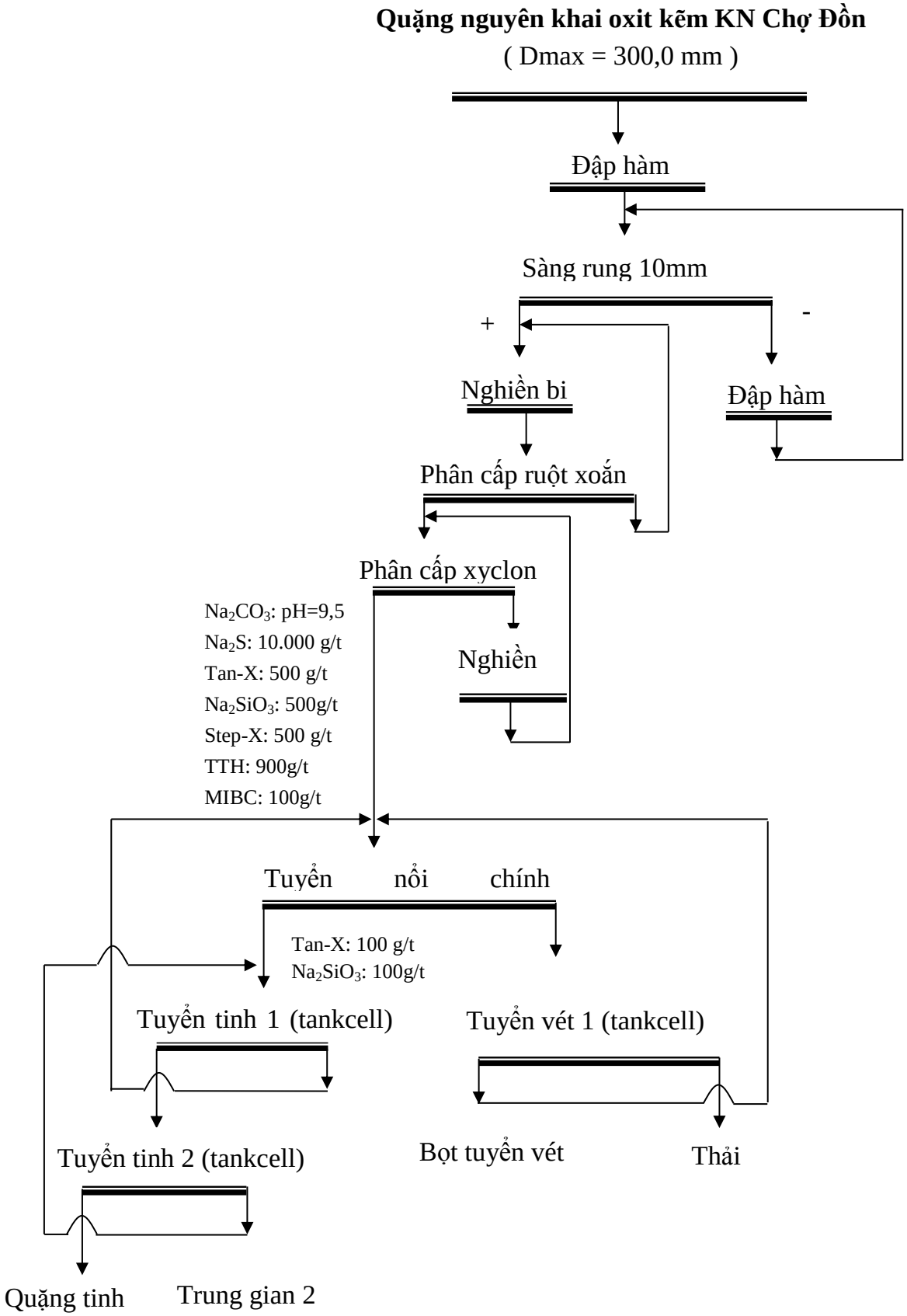
– *Đối với quặng hệ oxit Fe-Mn (Mẫu KĐ):* Hệ thuốc hữu cơ không có hiệu quả, thay vào đó là hệ tinh bột và SHMP, hệ thống này đã thực hiện tốt cơ chế đè chìm cơ học và phân tán tĩnh điện, ngăn chặn hiệu quả sự tiêu hao thuốc tập hợp do khoáng sắt và mangan hấp phụ.

Kết quả tuyển vòng kín bằng máy tuyển TankCell có thể đã đạt đến giới hạn

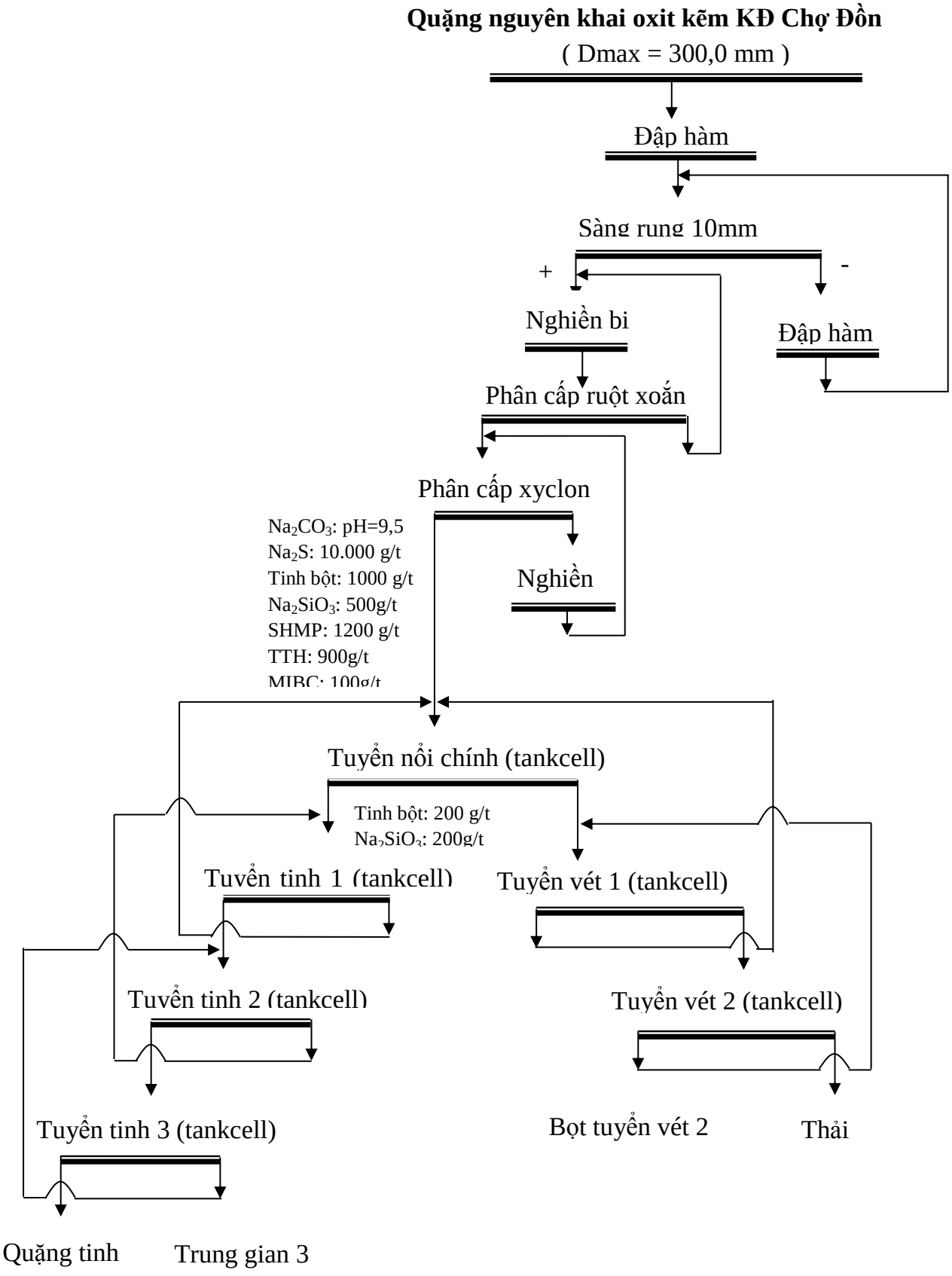
của các chỉ tiêu công nghệ tuyển khi tuyển mẫu KN và KĐ. Với mẫu KN sau khi tuyển thu được quặng tinh có thực thu và hàm lượng kẽm lần lượt là 66,7% và 21,05% Zn. Còn mẫu KĐ, mặc dù là mẫu quặng rất khó tuyển, nhưng vẫn thu được quặng tinh có thực thu và hàm lượng kẽm lần lượt là 60,19% và ~16,1% Zn.

Kết quả nghiên cứu của chương 4 không chỉ cung cấp một bộ thông số công nghệ hoàn chỉnh sẵn sàng cho việc thử nghiệm Pilot. Đồng thời, cũng cho thấy việc nắm rõ về đặc điểm tính chất của mẫu nghiên cứu và sự chủ động điều khiển hệ ion trong bùn tuyển nổi là những yếu tố quan trọng giúp tăng hiệu quả tuyển.

Trên cơ sở các điều kiện công nghệ đã xác lập và kết quả thí nghiệm tuyển nổi vòng hở, vòng kín đối với hai mẫu KN và KĐ, luận án đề xuất sơ đồ công nghệ áp dụng thực tế riêng cho từng loại quặng (hình 4.21 và 4.22). Các sơ đồ bao gồm từ khâu chuẩn bị quặng, nghiền – phân cấp, các khâu tuyển chính, tuyển tinh, tuyển vét và tuần hoàn sản phẩm trung gian, chế độ thuốc tuyển được xây dựng phù hợp với đặc điểm thành phần vật chất và khả năng tuyển của từng loại quặng.



Hình 4.21. Sơ đồ công nghệ kiến nghị áp dụng ngoài thực tế với mẫu KN



Hình 4.22. Sơ đồ công nghệ kiến nghị áp dụng ngoài thực tế với mẫu KĐ

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Trên cơ sở nghiên cứu thành phần vật chất, ảnh hưởng của môi trường ion hòa tan, tối ưu hóa hệ thuốc điều chỉnh và xây dựng chế độ công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm vùng Bắc Kạn, luận án đã đạt được các kết quả chính sau:

1. Đã làm rõ đặc điểm thành phần vật chất và sự khác biệt về trạng thái tồn tại của kẽm trong các mẫu quặng nghiên cứu, làm cơ sở lựa chọn chế độ công nghệ tuyển nổi. Mẫu C17 có hàm lượng Zn cao hơn, được lựa chọn để nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường ion hòa tan và tối ưu hóa hệ thuốc. Đối với hai mẫu quặng nghèo, mẫu KN thuộc kiểu quặng silicat–cacbonat, kẽm chủ yếu tồn tại trong hemimorphit và smithsonit, có mức độ giải phóng thuận lợi hơn; mẫu KĐ chứa nhiều pha Fe–Mn, kẽm tồn tại chủ yếu trong chalcophanit và cộng sinh chặt với các khoáng vật oxit Fe–Mn, cấu trúc đặc chắc và khó giải phóng. Sự khác biệt này chi phối khả năng tuyển nổi và là cơ sở xây dựng chế độ thuốc, sơ đồ công nghệ riêng cho từng loại quặng.

2. Đã xác lập được ảnh hưởng của môi trường ion hòa tan và vai trò của hệ thuốc điều chỉnh đối với quá trình sunfua hóa – tuyển nổi quặng oxit kẽm bằng thuốc tập hợp gốc axit béo. Kết quả nghiên cứu trên mẫu C17 cho thấy hiệu quả tuyển nổi phụ thuộc đồng thời vào trạng thái ion trong pha lỏng, mức độ sunfua hóa và hệ thuốc điều chỉnh. Na_2S giữ vai trò quan trọng trong quá trình sunfua hóa bề mặt khoáng vật kẽm; Tan-X, Sep-X, SHMP, Na_2SiO_3 và tinh bột có tác dụng khác nhau tùy thuộc thành phần vật chất và môi trường tuyển. Kết quả là cơ sở lựa chọn Na_2S, Tan-X và Sep-X làm các biến nghiên cứu tối ưu hóa, đồng thời định hướng lựa chọn hệ thuốc phù hợp cho hai mẫu quặng nghèo KN và KĐ.

3. Đã xây dựng được mô hình định lượng và xác định vùng chế độ thuốc phù hợp bằng phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM) sử dụng quy hoạch thực nghiệm Box–Behnken (BBD). Mô hình với ba biến Na_2S, Tan-X và Sep-X đã xác định được ảnh hưởng riêng lẻ và tương tác của các yếu tố đến hàm lượng và thực thu Zn. Tại điều kiện kiểm chứng với Tan-X khoảng 510 g/t, Sep-X khoảng 495 g/t và

Na_2S khoảng 10.200 g/t, quặng tinh đạt 29,5% Zn, thực thu 75,4%; sai lệch giữa kết quả thực nghiệm và dự báo lần lượt là 3,2% và 4,6%, đều dưới 5%. Kết quả cho phép xác định vùng thông số công nghệ phù hợp, làm cơ sở chuyển sang nghiên cứu chế độ tuyển đối với quặng nghèo KN và KĐ.

4. Đã xác lập được các điều kiện công nghệ chủ yếu và hệ thuốc điều chỉnh phù hợp riêng cho hai loại quặng KN và KĐ. Kết quả nghiên cứu độ mịn nghiền, nồng độ pha rắn, ảnh hưởng của slam và chế độ thuốc cho thấy phương án không khử slam phù hợp với hai mẫu quặng trong điều kiện khảo sát, góp phần hạn chế tổn thất Zn theo cấp hạt mịn và đơn giản hóa sơ đồ công nghệ. Đối với mẫu KN, hệ Na_2S – Tan-X – Sep-X phù hợp với đặc điểm quặng silicat–cacbonat; đối với mẫu KĐ, hệ Na_2S – tinh bột – SHMP cho kết quả phù hợp hơn với đặc điểm quặng chứa nhiều pha Fe–Mn. Qua đó, luận án đã xác lập chế độ thuốc riêng phù hợp với đặc điểm thành phần vật chất và khả năng tuyển của từng loại quặng.

5. Đã xây dựng và kiểm chứng chế độ công nghệ tuyển nổi riêng cho hai loại quặng oxit kẽm nghèo trên thiết bị TankCell. Với mẫu KN, sơ đồ vòng kín gồm 01 khâu tuyển chính – 01 khâu tuyển tinh, từ quặng đầu 7,41% Zn thu được quặng tinh 21,05% Zn, thực thu 66,70%. Với mẫu KĐ khó tuyển hơn, sơ đồ gồm 01 khâu tuyển chính – 02 khâu tuyển tinh, từ quặng đầu 6,57% Zn thu được quặng tinh 16,10% Zn, thực thu 60,19%. Kết quả vòng kín khẳng định sự cần thiết và tính phù hợp của việc xây dựng chế độ thuốc, số khâu tuyển tinh riêng theo đặc điểm của từng loại quặng.

6. Trên cơ sở các điều kiện công nghệ đã xác lập và kết quả kiểm chứng vòng kín, luận án đã đề xuất sơ đồ công nghệ áp dụng thực tế riêng cho hai loại quặng KN và KĐ (hình 4.21 và 4.22). Sơ đồ bao gồm các khâu chuẩn bị quặng, nghiền – phân cấp, tuyển nổi chính, tuyển tinh, tuyển vét và tuần hoàn sản phẩm trung gian; trong đó chế độ thuốc, số khâu tuyển được bố trí phù hợp với đặc điểm và mức độ khó tuyển của từng loại quặng. Hai sơ đồ kiến nghị là cơ sở để tiếp tục kiểm chứng và hoàn thiện chế độ công nghệ ở quy mô bán công nghiệp.

2. Kiến nghị

Các kết quả của luận án đã thiết lập được cơ sở khoa học và chế độ công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm vùng Chợ Đồn trong phạm vi nghiên cứu. Để tiếp tục làm rõ các vấn đề còn tồn tại và hoàn thiện cơ sở khoa học, công nghệ, NCS đề xuất một số hướng nghiên cứu tiếp theo:

1. Tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của slam, cỡ hạt khử slam và ảnh hưởng của các ion hòa tan trong điều kiện tuần hoàn nước qua nhiều chu kỳ, nhằm đánh giá sự tích lũy của bùn mịn và các ion trong pha lỏng, từ đó có cơ sở đầy đủ hơn để lựa chọn chế độ xử lý slam phù hợp cũng như lụa chọn chế độ thuốc điều chỉnh.

2. Nghiên cứu sâu hơn cơ chế tương tác giữa thuốc tuyển, các ion hòa tan và bề mặt khoáng vật chứa kẽm, đặc biệt đối với hemimorphit, smithsonit và chalcophanit, bằng các phương pháp hóa lý bề mặt như đo thế zeta, góc tiếp xúc, FTIR, XPS và SEM-EDS. Qua đó làm rõ cơ sở khoa học của quá trình sunfua hóa và tác dụng của các thuốc điều chỉnh Tan-X, Sep-X, tinh bột và SHMP đối với từng loại quặng.

3. Tiếp tục kiểm chứng sơ đồ và chế độ công nghệ đã đề xuất ở quy mô bán công nghiệp, nhằm đánh giá tính ổn định của các chỉ tiêu công nghệ, chế độ tuần hoàn sản phẩm trung gian và nước tuyển trước khi xem xét mở rộng quy mô.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO, CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

Tiếng Anh

1. Luan Van Pham, Thanh Hai Pham, Nhu Quynh Thi Do, Ha Viet Le (2025), "Research to Determine the Appropriate Flotation Reagents for Zinc Oxide Ore Beneficiation: Case Study at Cho-Dien Mine, Vietnam", *Inżynieria Mineralna WMCEES*, 1(2`), DOI: https://doi.org/10.29227/IM-2025-02-17.

Tiếng Việt

2. Đỗ Thị Như Quỳnh, Phạm Văn Luận, Lê Việt Hà (2024), "Nghiên cứu xác định chế độ thuốc tuyển hợp lý để tuyển quặng kẽm oxit mỏ Chợ Điền – Bắc Kạn*", Tuyển tập báo cáo Hội nghị Toàn quốc Khoa học trái đất và tài nguyên với phát triển bền vững*, NXB Giao thông vận tải, tr. 1024.
3. Đỗ Thị Như Quỳnh, Phạm Văn Luận, Lê Việt Hà (2026), *"*Nghiên cứu và đề xuất giải pháp công nghệ tuyển nổi quặng oxit kẽm mỏ Chợ Điền", *Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Mỏ - Địa chất*, 67(1), tr. 18 - 30.
4. Đỗ Thị Như Quỳnh, Phạm Văn Luận, Lê Việt Hà (2026), *"*Tối ưu hóa chế độ thuốc tuyển trong tuyển nổi quặng kẽm oxit mỏ Chợ Điền bằng phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM) và thiết kế BOX–BEHNKEN", *Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Mỏ - Địa chất*, 67(3), tr. 54-65.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Ejtemaei M. Gharabaghi M. Irannajad M. (2013), "A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method," *Advances in Colloid and Interface Science*.

[2] Bulatovic S.M. (2007), *Handbook of flotation reagents*, Elsevier Science & Technology Books, Oxford.

[3] Nguyễn Văn Thái (2002), *Nghiên cứu xác lập công nghệ tuyển quặng kẽm chì oxit từ quặng nghèo*, Công ty Cổ phần Kim loại màu Thái Nguyên, Thái Nguyên.

[4] Trần Thị Hiến (2007), *Nghiên cứu công nghệ tuyển quặng oxit kẽm nghèo (dưới 10% Zn) mỏ Chợ Điền phục vụ yêu cầu sản xuất bột kẽm*, Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ – Luyện kim, Hà Nội.

[5] Trần Ngọc Vượng (2013), *Nghiên cứu thăm dò khả năng hòa tách thu hồi kẽm từ quặng oxit kẽm Bắc Kạn*, Viện Công nghệ Xạ hiếm, Hà Nội.

[6] Phạm Thị Phương (2013), *Nghiên cứu tuyển nổi nâng cao chất lượng tinh quặng oxit chì kẽm Nà Tùm, Bắc Kạn*, Hà Nội.

[7] Dương Văn Sự (2018), *Nghiên cứu phương pháp tuyển từ để thu tinh quặng công nghiệp từ quặng kẽm hàm lượng thấp tại mỏ Chợ Điền, huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn*, Viện Công nghệ Xạ hiếm, Hà Nội.

[8] Wang J. et al. (2016), "Flotation of zinc oxide minerals with complex gangue," *Minerals Engineering*, no. 92, pp. 91–98.

[9] Sun R. Deng J. (2025), "Flotation of smithsonit: A review", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 61 (2), pp. 202816.

[10] Chen Y. Peng T. Yin W. et al. (2014), "Flotation behavior of hemimorphite", *Minerals Engineering*, 61, pp. 43–52.

[11] Xie R. et al. (2019), "Utilization of sodium carbonate to eliminate the adverse effect of Ca^{2+} on smithsonit sulfidisation flotation," *Separation and Purification Technology*, vol. 211, pp. 600–607.

[12] Hu Y.S.W. Wang D. (2012), "Electrokinetic properties of smithsonite and its flotation response with sodium oleat", *International Journal of Mineral Processing*, 114–117, 30–36.

[13] Liu W. et al. (2016), "A review of the effect of water quality on flotation," *Minerals Engineering*, vol. 94, pp. 7–11.

[14] Zhang X. et al. (2018), "The impact of water quality on flotation performance," *Minerals Engineering*, vol. 125, pp. 39–49.

[15] He D.S. et al. (2018), "Study on the pre-treatment of oxidized zinc ore prior to flotation," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 25(2), p. 117.

[16] Song Z. Wen S. Feng Q. (2023), "Recent progress on chelating reagents in flotation of zinc oxide ores: A review," *Minerals*, vol. 13(10), pp. 1278.

[17] Bulatovic S.M. (2007), "Chemistry, theory and practice", trong *Handbook of Flotation Reagents*, Elsevier, Amsterdam, pp. 112–115.

[18] Quast K. (2006), "Flotation of hematite using C6–C18 saturated fatty acids", *Minerals Engineering*, 19 (6–8), pp.582–597.

[19] Hosseini, S.H., Forssberg, E. "Adsorption studies of smithsonit flotation using dodecylamine and oleic acid". *Mining, Metallurgy & Exploration*, 23, 87–96 (2006). https://doi.org/10.1007/BF03403341

[20] Fuerstenau M.C. Miller J.D. Kuhn M.C. (1985), *Chemistry of Flotation*, Society of Mining Engineers, New York.

[21] Jin X. et al. (2020), "Mechanism of over-sulfidization in flotation of oxidized zinc minerals", *Minerals*, 10(5), pp. 442.

[22] Deng R. Yu H. Yang B. Liu C. Chen J. (2017), "Adsorption of Fe(III) on smithsonit surfaces and implications for flotation," *Colloids and Surfaces A*, vol. 533, pp. 308–315.

[23] Li F. et al. (2022), "Influence of Ca^{2+}, Mg^{2+} and Zn^{2+} on flotation and surface charge of smithsonit and Dolomite," *Colloids and Surfaces A*, vol. 650, pp. 129548.

[24] Ejtemaei M. Irannajad M. Gharabaghi M. (2012), "Role of dissolved mineral

species in selective flotation of smithsonit from quartz using oleat as collector", *International Journal of Mineral Processing*, 114–117, pp. 40–47.

[25] Khalesi M.R. et al. (2015), "Flotation behavior of Iranian oxidized zinc ore using different types of collectors," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 51(2), pp. 515–528.

[26] Martins L. et al. (2022), "Pretreatment and recovery of base metals from oxidised ores by froth flotation technology – A review," *Minerals Engineering*, 181, pp. 107592.

[27] Zhao Y. et al. (2020), "Al^{3+} enhanced the depressant effect of guar gum on flotation separation of smithsonit from calcite," *Powder Technology*, vol. 372, pp. 540–549.

[28] Peixuan Lia, Ga Zhanga, Wenjuan Zhaoa, Guang Hana, Qicheng Feng (2022), "Interaction mechanism of Fe^{3+} with smithsonit surfaces and its response to flotation performance," *Separation and Purification Technology*, 291, pp. 121001.

[29] Zhang X. et al. (2022), "Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonit from quartz," *Colloids and Surfaces A*, vol. 648, pp. 129253

[30] Hosseini S. Forssberg E. (2011), "Studies on selective flotation of smithsonit from silicate minerals using mercaptans and one-stage desliming," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 120(2), pp. 79–84.

[31] Maurice C. Fuerstenau ,Kenneth N. Han . (2003), *Principles of Mineral Processing*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

[32] Wills B.A. Finch J.A. (2016), *Wills' Mineral Processing Technology* (8th ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford.

[33] Liu W. Feng Q. Lu Y. (2020), "Role of sodium silicate in flotation separation of fine minerals", *Minerals*, 10 (5), pp. 442.

[34] Chelgani S.C. Neisiani A.A. Wonyen D. Mohammad Zadeh A.H. Saneie R. (2024), *Green Flotation Depressants*, Springer.

[35] Olsen C. et al. (2012), "Application of surface chemical analysis to the

industrial flotation process of a complex sulphide ore," *Proceedings of the XXVI International Mineral Processing Congress,* New Delhi.

[36] Dávila-Pulido G.I. et al. (2011), "Comparison of depressant action of sulfite and metabisulfite for Cu-activated sphalerite," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 101, pp. 71–77.

[37] Tohry A. et al. (2021), "Tannin: An eco-friendly depressant for the green flotation separation of hematite from quartz," *Minerals Engineering*, vol. 168, pp. 106917.

[38] Somasundaran P. Wang J. (2006), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (2nd ed.), CRC Press, Boca Raton.

[39] Liu D. Zhang X. Zhang W. (2021), "Research progress of application and interaction mechanism of polymers in mineral flotation: A review", *Polymers*, 13 (23), pp. 3335.

[40] Marinakis K.I. Shergold H.L. (1985), "The mechanism of depression of sphalerite and pyrite by Quebracho", *International Journal of Mineral Processing*.

[41] Yuan W. Li J. Zhang H. Zhou F. (2020), "Flotation separation of smithsonit from calcite using sodium hexametaphosphate as a depressant", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27 (4), 425–433.

[42] Li M. Liu F. Wang X. Wang G. (2015), "Optimization of flotation process of zinc oxide ore by response surface methodology", *Proceedings of the International Conference on Materials Engineering and Information Technology Applications*, DOI: 10.2991/meita-15.2015.189.

[43] Montgomery, D. C. (2019), *Design and Analysis of Experiments,* 10th edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.

[44] Khaleghi, B., Noaparast, M., Shafaei, S.Z., et al. (2016), "Flotation study of oxide zinc ore using cationic–anionic mixed collectors", *Russian Journal of Non-ferrous Metals*, 57, pp. 647–658.

[45] Bulatovic S.M. (2007), "Chemistry, theory and practice", trong *Handbook of*

Flotation Reagents, Vol. 2: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals, Elsevier, Amsterdam.

[46] Önal G. Bulut G. Gül A. Kangal O. Perek K.T. Arslan F. (2005), "Flotation of Aladağ oxide lead–zinc ores", *Minerals Engineering*, 18 (3), pp. 279–282.

[47] Laskowski J.S. (2001), *Coal Flotation and Fine Coal Utilization*, Elsevier, Amsterdam.

[48] Hoang D.H. Ebert D. Möckel R. Rudolph M. (2021), "Impact of sodium hexametaphosphate on the flotation of ultrafine magnesite from Dolomite-rich desliming tailings", *Minerals*, 11, pp. 499.

[49] Feng Q. Wen S. Zhao W. (2019), "Effect of dispersants in flotation of complex oxide ores", *Minerals Engineering*, 137, pp. 120–128.

[50] Derringer, G., & Suich, R. (1980), "Simultaneous optimization of several response variables", *Journal of Quality Technology*, 12(4), pp. 214–219. https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968.

[51] Martins L. Pereira C.A. et al. (2010), "Flotation of oxidized zinc ore without desliming", *Minerals & Metallurgical Processing*, 27(1), pp. 34–41.

[52] Box, G. E. P., & Draper, N. R. (2007), *Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses*, 2nd ed., John Wiley & Sons.

[53] Asimi Neisiani A. et al. (2023), "Biodegradable hematite depressants for green flotation separation – An overview", *Minerals Engineering*, 199, pp. 108114.

[54] Feng B. et al. (2016), "Role of sodium hexametaphosphate in flotation of a nickel ore", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52 (1), pp. 170–181.

[55] San D. et al. (2023), "Utilization and mechanisms of tannic acid as a depressant for chalcopyrite and pyrite separation", *ACS Omega*, 8 (23), pp. 30474–30482.

[56] Ramirez A. et al. (2018), "Sodium hexametaphosphate and sodium silicate as dispersants to reduce the negative effect of kaolinite on the flotation of chalcopyrite in seawater", *Minerals Engineering*, 125, pp. 10–14.

[57] Fuerstenau M.C. Jameson G.J. Yoon R.H. (2007), *Froth Flotation: A Century*

of Innovation, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton.

[58] Bondtite (trực tuyến), *Mining: Mineral processing additives*, *https://www.bondtite.com/mining-mineral-processing-additives*.

[59] Wang Y. Xu Z. (2017), "Interactions of depressants and flotation reagents in the flotation of oxide minerals", *Powder Technology*, 319, pp. 345–353.

[60] Zhang Y. Chen W. Li H. (2021), "Flotation behavior of oxidized zinc ore with combined depressants", *Separation and Purification Technology*, 272, pp. 118923.

[61] Ejtemaei M. Nguyen A.V. Bradshaw D. (2012), "Effects of particle size and shape on the flotation kinetics of fine particles", *International Journal of Mineral Processing*, 110–111, pp. 65–73.

PHỤ LỤC 1: QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM BOX-BEHNKEN

Bảng 1: Phân tích phương sai (ANOVA) cho mô hình bậc hai – Đáp ứng Y_1 (Hàm lượng Zn, %)

Nguồn biến thiên	Tổng bình phương (SS)	Bậc tự do (df)	Trung bình bình phương (MS)	F-value	p-value	Có/không ý nghĩa
Model	384,36	9	42,71	12,8	0,0059	Có
A – Tan-X	1,76	1	1,76	0,53	0,5095	Không
B – Sep-X	7,6	1	7,6	2,28	0,1915	Không
C – Na2S	272,26	1	272,26	81,61	0,0001	Rất có
AB	6,5	1	6,5	1,95	0,2215	Không
AC	0,44	1	0,44	0,14	0,7307	Không
BC	9	1	9	2,7	0,1614	Không
A^2	7,45	1	7,45	2,23	0,1953	Không
B^2	46,35	1	46,35	13,89	0,0136	Có
C^2	43,7	1	43,7	13,1	0,0152	Có
Residual	**16,68**	**5**	**3,34**			
Lack of Fit	*16,21*	*3*	*5,4*	*22,72*	*0,0424*	*Có ý nghĩa (thấp)*
Pure Error	*0,48*	*2*	*0,24*			
Tổng cộng	**401,04**	**14**				

Bảng 2: Phân tích phương sai (ANOVA) cho mô hình bậc hai – Đáp ứng Y_2 (Thực thu Zn, %)

Nguồn biến thiên	Tổng bình phương (SS)	Bậc tự do (df)	Trung bình bình phương (MS)	F-value	p-value	Có/không ý nghĩa
Model	**3198,04**	**9**	**355,34**	**11,2**	**0,008**	**Có**
A – Tan-X	2,34	1	2,34	0,74	0,3976	Không
B – Sep-X	0,46	1	0,46	0,15	0,7046	Không
C – Na_2S	381,4	1	381,4	12,09	0,0179	Có
AB	22,55	1	22,55	0,76	0,4356	Không
AC	1,71	1	1,71	0,39	0,592	Không
BC	129,9	1	129,9	4,09	0,0909	Có
A^2	2307,54	1	2307,54	72,72	0,0004	Có
B^2	16,76	1	16,76	0,53	0,5	Không
C^2	490,55	1	490,55	15,63	0,0111	Có
Residual	**158,66**	**5**	**31,73**			
Lack of Fit	*155,71*	*3*	*51,9*	*31,37*	*0,0278*	*Có ý nghĩa (thấp)*
Pure Error	*2,95*	*2*	*1,48*			
Tổng cộng	**3356,71**	**14**				

Bảng 3: Ma trận tích hợp hệ thuốc tuyển và nồng độ ion hòa tan pha lỏng

TT	Tan-X (g/t)	Sep-X (g/t)	Na_2S (g/t)	Mg (µg/L)	Al (µg/L)	Fe (µg/L)	Ca (mg/L)	Zn (mg/L)	Hàm lượng Zn (%)	Thực thu Zn (%)
1	400	400	10.000	122,702	89,765	172,902	1,54	0,505	24,71	56,99
2	600	400	10.000	206,015	238,343	328,267	2,405	0,759	24,02	56,77
3	400	600	10.000	150,039	365,814	383,197	1,874	0,97	24,89	54,81
4	600	600	10.000	105,353	197,379	291,819	1,539	0,689	29,3	45,09
5	400	500	7.500	90,707	162,776	289,959	1,356	0,451	18,37	52,52
6	600	500	7.500	121,009	166,991	505,319	1,509	0,546	19,05	52,1
7	400	500	12.500	177,912	522,633	897,261	2,067	2,081	33,28	32,7
8	600	500	12.500	342,666	325,762	400,612	5,265	0,589	32,63	38,75
9	500	400	7.500	62,634	142,289	502,945	1,11	0,615	17,08	74,16
10	500	600	7.500	117,212	271,454	1266,75	1,656	0,997	21,25	70,66
11	500	400	12.500	77,247	332,958	446,49	1,444	0,977	29,17	51,72
12	500	600	12.500	472,802	381,369	522,724	7,06	0,619	27,34	71,02
13*	500	500	10.000	96,866	326,988	255,25	1,372	0,343	30,14	81,52
14*	500	500	10.000	62,244	229,509	432,374	1,019	0,346	31,06	79,18
15*	500	500	10.000	65,979	215,738	453,993	1,06	0,332	30,88	80,94

PHỤ LỤC 2: KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM MẪU KN VÀ KĐ

Bảng 1: Kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của độ mịn nghiền đến các chỉ tiêu công nghệ tuyển

TT	Thời gian nghiền, phút	Cấp hạt -0,074 mm, %	Sản phẩm	Thu hoạch, %	Hàm lượng Zn, %	Thực thu Zn, %
I - Quặng oxit kẽm KN						
1	10	79,61	Sản phẩm bọt	38,80	14,18	60,21
			Sản phẩm ngăn máy	61,20	5,94	39,79
			Quặng nguyên khai	100,00	9,14	100,00
2	15	88,32	Sản phẩm bọt	47,62	13,78	71,68
			Sản phẩm ngăn máy	52,38	4,95	28,32
			Quặng nguyên khai	100,00	9,15	100,00
3	20	91,34	Sản phẩm bọt	50,19	13,45	73,93
			Sản phẩm ngăn máy	49,81	4,78	26,07
			Quặng nguyên khai	100,00	9,13	100,00
4	25	94,89	Sản phẩm bọt	56,08	12,14	74,41
			Sản phẩm ngăn máy	43,92	5,33	25,59
			Quặng nguyên khai	100,00	9,15	100,00
5	30	97,61	Sản phẩm bọt	60,5	10,87	71,98
			Sản phẩm ngăn máy	39,5	6,48	28,02

TT	Thời gian nghiền, phút	Cấp hạt -0,074 mm, %	Sản phẩm	Thu hoạch, %	Hàm lượng Zn, %	Thực thu Zn, %
		Quặng nguyên khai		100,00	9,14	100,00
II - Quặng oxit kẽm KĐ						
6	10	76,53	Sản phẩm bọt	45,37	10,42	66,04
			Sản phẩm ngăn máy	54,63	4,45	33,96
		Quặng nguyên khai		100,00	7,16	100,00
7	15	84,11	Sản phẩm bọt	48,34	10,28	69,56
			Sản phẩm ngăn máy	51,66	4,21	30,44
		Quặng nguyên khai		100,00	7,14	100,00
8	20	87,68	Sản phẩm bọt	50,26	10,13	71,20
			Sản phẩm ngăn máy	49,74	4,14	28,80
		Quặng nguyên khai		100,00	7,15	100,00
9	25	91,09	Sản phẩm bọt	55,03	10,09	77,82
			Sản phẩm ngăn máy	44,97	3,52	22,18
		Quặng nguyên khai		100,00	7,14	100,00
10	30	94,91	Sản phẩm bọt	57,25	9,54	76,70
			Sản phẩm ngăn máy	42,75	3,88	23,30
		Quặng nguyên khai		100,00	7,12	100,00

Bảng 2: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc tập hợp khi tuyển mẫu màu nâu khi khử slam và không khử slam

Mẫu KN								
Chi phí thuốc tập hợp, g/t	**Tên sản phẩm**	**Không khử slam**			**Khử slam**			
		Thu hoạch, %	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu bộ phận, %**	**Thực thu toàn bộ, %**
700	Quặng tinh	25,74	17,21	59,86	35,74	18,34	78,22	65,71
	Đuôi thải	74,26	4	40,14	64,26	2,84	21,78	18,3
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**8,38**	**100**	**84,01**
800	Quặng tinh	30,45	16,57	68,28	39,67	17,88	84,5`4	71,02
	Đuôi thải	69,55	3,37	31,72	60,33	2,15	15,46	12,99
	Quặng đầu	**100**	**7,39**	**100**	**100**	**8,39**	**100**	**84,01**
900	Quặng tinh	34,68	16,16	75,73	45,55	16,75	91,15	76,58
	Đuôi thải	65,32	2,75	24,27	54,45	1,36	8,85	7,43
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**8,37**	**100**	**84,01**
1000	Quặng tinh	38,75	15,44	80,74	48,32	15,62	90,07	75,67
	Đuôi thải	61,25	2,33	19,26	51,68	1,61	9,93	8,34
	Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**8,38**	**100**	**84,01**
1100	Quặng tinh	42,52	13,24	76,08	52,16	14,13	87,85	73,8
	Đuôi thải	57,48	3,08	23,92	47,84	2,13	12,15	10,21

Mẫu KN								
Chi phí thuốc tập hợp, g/t	**Tên sản phẩm**	**Không khử slam**			**Khử slam**			
		Thu hoạch, %	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu bộ phận, %**	**Thực thu toàn bộ, %**
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**8,39**	**100**	**84,01**
1200	Quặng tinh	47,72	11,54	74,32	57,78	12,36	85,32	71,68
	Đuôi thải	52,28	3,64	25,68	42,22	2,91	14,68	12,33
	Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**8,37**	**100**	**84,01**

Bảng 3: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc tập hợp khi tuyển mẫu màu đen khi khử slam và không khử slam

Mẫu KĐ								
Chi phí thuốc tập hợp, g/t	**Tên sản phẩm**	**Không khử slam**			**Khử slam**			
		Thu hoạch, %	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu bộ phận, %**	**Thực thu toàn bộ, %**
700	Quặng tinh	33,75	11,88	61,12	42,65	12,35	74,4	64,82
	Đuôi thải	66,25	3,85	38,88	57,35	3,16	25,6	22,31
	Quặng đầu	**100**	**6,56**	**100**	**100**	**7,08**	**100**	**87,13**
800	Quặng tinh	38,84	11,32	66,82	47,14	11,85	79,01	68,84
	Đuôi thải	61,16	3,57	33,18	52,86	2,81	21,01	18,31

Mẫu KĐ								
Chi phí thuốc tập hợp, g/t	**Tên sản phẩm**	**Không khử slam**			**Khử slam**			
		Thu hoạch, %	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu bộ phận, %**	**Thực thu toàn bộ, %**
	Quặng đầu	**100**	**6,58**	**100**	**100**	**7,07**	**100,02**	**87,15**
900	Quặng tinh	44,51	11,02	74,66	53,39	11,27	84,99	74,05
	Đuôi thải	55,49	3	25,34	46,61	2,28	15,01	13,08
	Quặng đầu	**100**	**6,57**	**100**	**100**	**7,08**	**100**	**87,13**
1000	Quặng tinh	48,82	10,68	79,36	56,41	10,86	86,41	75,29
	Đuôi thải	51,18	2,65	20,64	43,59	2,21	13,59	11,84
	Quặng đầu	**100**	**6,57**	**100**	**100**	**7,09**	**100**	**87,13**
1100	Quặng tinh	54,22	9,13	75,23	62,47	9,61	84,79	73,88
	Đuôi thải	45,78	3,56	24,77	37,53	2,87	15,21	13,25
	Quặng đầu	**100**	**6,58**	**100**	**100**	**7,08**	**100**	**87,13**
1200	Quặng tinh	58,72	8,3	74,18	67,64	8,75	83,59	72,83
	Đuôi thải	41,28	4,11	25,82	32,36	3,59	16,41	14,3
	Quặng đầu	**100**	**6,57**	**100**	**100**	**7,08**	**100**	**87,13**

Bảng 4: Kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của nồng độ pha rắn trong bùn quặng đến kết quả tuyển nổi mẫu quặng KN và KĐ

TT	Nồng độ pha rắn, %	Sản phẩm	Thu hoạch, %	Hàm lượng Zn, %	Thực thu Zn, %
I - Mẫu quặng nguyên khai -0,1 mm KN					
1	15	Sản phẩm bọt	36,62	13,53	66,94
		Sản phẩm ngăn máy	63,38	3,86	33,06
		Quặng nguyên khai	100,00	7,40	100,00
2	20	Sản phẩm bọt	38,95	13,15	69,11
		Sản phẩm ngăn máy	61,05	3,75	30,89
		Quặng nguyên khai	100,00	7,41	100,00
3	25	Sản phẩm bọt	40,63	12,91	71,05
		Sản phẩm ngăn máy	59,37	3,6	28,95
		Quặng nguyên khai	100,00	7,38	100,00
4	30	Sản phẩm bọt	41,74	12,28	69,18
		Sản phẩm ngăn máy	58,26	3,92	30,82
		Quặng nguyên khai	100,00	7,41	100,00
5	35	Sản phẩm bọt	38,64	11,64	60,68
		Sản phẩm ngăn máy	61,36	4,75	39,32
		Quặng nguyên khai	100,00	7,41	100,00
II - Mẫu quặng nguyên khai -0,1 mm KĐ					
1	15	Sản phẩm bọt	43,58	10,32	68,47

TT	Nồng độ pha rắn, %	Sản phẩm	Thu hoạch, %	Hàm lượng Zn, %	Thực thu Zn, %
		Sản phẩm ngăn máy	56,42	3,67	31,53
	Quặng nguyên khai		100,00	6,57	100,00
2	20	Sản phẩm bọt	45,15	10,06	69,00
		Sản phẩm ngăn máy	54,85	3,72	31,00
	Quặng nguyên khai		100,00	6,58	100,00
3	25	Sản phẩm bọt	48,35	9,54	70,21
		Sản phẩm ngăn máy	51,65	3,79	29,79
	Quặng nguyên khai		100,00	6,57	100,00
4	30	Sản phẩm bọt	51,27	9,46	73,82
		Sản phẩm ngăn máy	48,73	3,53	26,18
	Quặng nguyên khai		100,00	6,57	100,00
5	35	Sản phẩm bọt	53,14	8,79	71,21
		Sản phẩm ngăn máy	46,86	4,03	28,79
	Quặng nguyên khai		100,00	6,56	100,00

Bảng 5: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc TanX và chi phí tinh bột khi tuyển mẫu màu nâu

Mẫu KN									
Chi phí Tan-X, g/t	**Tên sản phẩm**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**	**Chi phí tinh bột, g/t**	**Tên sản phẩm**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**
300	Quặng tinh	45,48	12,53	77,01	600	Quặng tinh	46,14	11,65	72,74
	Đuôi thải	54,52	3,12	22,99		Đuôi thải	53,86	3,74	27,26
	Quặng đầu	100	7,4	100		Quặng đầu	100	7,39	100
400	Quặng tinh	41,15	14,36	79,75	800	Quặng tinh	42,55	13,23	75,97
	Đuôi thải	58,85	2,55	20,25		Đuôi thải	57,45	3,1	24,03
	Quặng đầu	100	7,41	100		Quặng đầu	100	7,41	100
500	Quặng tinh	38,75	15,44	80,74	1000	Quặng tinh	37,82	15,08	77,07
	Đuôi thải	61,25	2,33	19,26		Đuôi thải	62,18	2,73	22,94
	Quặng đầu	100	7,41	100		Quặng đầu	100	7,4	100,01
600	Quặng tinh	33,67	16,52	75,17	1200	Quặng tinh	32,87	16,09	71,57
	Đuôi thải	66,33	2,77	24,83		Đuôi thải	67,13	3,13	28,43
	Quặng đầu	100	7,4	100		Quặng đầu	100	7,39	100
700	Quặng tinh	28,85	15,08	58,71	1400	Quặng tinh	28,78	14,55	56,59
	Đuôi thải	71,15	4,3	41,29		Đuôi thải	71,22	4,51	43,41
	Quặng đầu	100	7,41	100		Quặng đầu	100	7,4	100

Bảng 6: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc TanX và chi phí tinh bột khi tuyển mẫu màu đen

Mẫu KĐ									
Chi phí Tan-X, g/t	**Tên sản phẩm**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**	**Chi phí tinh bột, g/t**	**Tên sản phẩm**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**
300	Quặng tinh	55,66	9,12	77,26	600	Quặng tinh	54,67	9,45	78,52
	Đuôi thải	44,34	3,37	22,74		Đuôi thải	45,33	3,12	21,49
	Quặng đầu	100	6,57	100		Quặng đầu	100	6,58	100,01
400	Quặng tinh	52,17	9,84	78,26	800	Quặng tinh	50,44	10,53	80,84
	Đuôi thải	47,83	2,98	21,73		Đuôi thải	49,56	2,54	19,16
	Quặng đầu	100	6,56	99,99		Quặng đầu	100	6,57	100
500	Quặng tinh	48,82	10,68	79,36	1000	Quặng tinh	47,54	11,28	81,5
	Đuôi thải	51,18	2,65	20,64		Đuôi thải	52,46	2,32	18,5
	Quặng đầu	100	6,57	100		Quặng đầu	100	6,58	100
600	Quặng tinh	43,91	11,42	76,21	1200	Quặng tinh	42,66	11,87	77,19
	Đuôi thải	56,09	2,79	23,78		Đuôi thải	57,34	2,61	22,81
	Quặng đầu	100	6,58	99,99		Quặng đầu	100	6,56	100
700	Quặng tinh	36,54	12,11	67,35	1400	Quặng tinh	35,73	12,31	66,95
	Đuôi thải	63,46	3,38	32,65		Đuôi thải	64,27	3,38	33,06
	Quặng đầu	100	6,57	100		Quặng đầu	100	6,57	100,01

Bảng 7: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc Sep-X và chi phí SHMP khi tuyển mẫu màu nâu

Mẫu KN									
Chi phí Sep-X, g/t	**Tên sản phẩm**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**	**Chi phí SHMP, g/t**	**Tên sản phẩm**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**
300	Quặng tinh	46,48	12,11	76,06	800	Quặng tinh	47,48	11,57	74,24
	Đuôi thải	53,52	3,31	23,94		Đuôi thải	52,52	3,63	25,76
	Quặng đầu	100	7,4	100		Quặng đầu	100	7,4	100
400	Quặng tinh	42,21	13,75	78,32	1000	Quặng tinh	41,67	13,36	75,13
	Đuôi thải	57,79	2,78	21,68		Đuôi thải	58,33	3,16	24,87
	Quặng đầu	100	7,41	100		Quặng đầu	100	7,41	100
500	Quặng tinh	38,75	15,44	80,74	1200	Quặng tinh	37,82	15,08	77,07
	Đuôi thải	61,25	2,33	19,26		Đuôi thải	62,18	2,73	22,94
	Quặng đầu	100	7,41	100		Quặng đầu	100	7,41	100,01
600	Quặng tinh	32,65	16,08	70,95	1400	Quặng tinh	32,68	16,63	73,44
	Đuôi thải	67,35	3,19	29,03		Đuôi thải	67,32	2,92	26,56
	Quặng đầu	100	7,4	99,98		Quặng đầu	100	7,4	100
700	Quặng tinh	27,66	14,76	55,1	1600	Quặng tinh	25,86	17,08	59,77
	Đuôi thải	72,34	4,6	44,91		Đuôi thải	74,14	4,01	40,23
	Quặng đầu	100	7,41	100,01		Quặng đầu	100	7,39	100

Bảng 8: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc Sep-X và chi phí SHMP khi tuyển mẫu màu đen

Mẫu KĐ									
Chi phí Sep-X, g/t	**Tên sản phẩm**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**	**Chi phí SHMP, g/t**	**Tên sản phẩm**	**Thu hoạch, %**	**Hàm lượng, %**	**Thực thu, %**
300	Quặng tinh	56,21	8,86	75,8	800	Quặng tinh	53,48	9,52	77,38
	Đuôi thải	43,79	3,63	24,19		Đuôi thải	46,52	3,2	22,62
	Quặng đầu	100	6,57	99,99		Quặng đầu	100	6,58	100
400	Quặng tinh	51,41	9,81	76,88	1000	Quặng tinh	49,86	10,46	79,14
	Đuôi thải	48,59	3,12	23,11		Đuôi thải	50,14	2,74	20,85
	Quặng đầu	100	6,56	99,99		Quặng đầu	100	6,59	99,99
500	Quặng tinh	48,82	10,68	79,36	1200	Quặng tinh	47,54	11,28	81,5
	Đuôi thải	51,18	2,65	20,64		Đuôi thải	52,46	2,32	18,5
	Quặng đầu	100	6,57	100		Quặng đầu	100	6,58	100
600	Quặng tinh	45,53	11,35	78,42	1400	Quặng tinh	44,47	11,85	80,21
	Đuôi thải	54,47	2,61	21,57		Đuôi thải	55,53	2,34	19,78
	Quặng đầu	100	6,59	99,99		Quặng đầu	100	6,57	99,99
700	Quặng tinh	36,62	11,85	66,05	1600	Quặng tinh	34,01	12,17	63,09
	Đuôi thải	63,38	3,52	33,96		Đuôi thải	65,99	3,67	36,92
	Quặng đầu	100	6,57	100,01		Quặng đầu	100	6,56	100,01

Bảng 9: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc Na_2S khi tuyển mẫu màu nâu và mẫu màu đen

Chi phí Na_2S, g/t	Tên sản phẩm	Mẫu KN			Mẫu KĐ		
		Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
2500	Quặng tinh	15,23	18,48	38,03	26,78	13,54	55,19
	Đuôi thải	84,77	5,41	61,97	73,22	4,02	44,8
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**6,57**	**99,99**
5000	Quặng tinh	22,45	17,67	53,53	34,76	12,08	63,81
	Đuôi thải	77,55	4,44	46,47	65,24	3,65	36,19
	Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**6,58**	**100**
7500	Quặng tinh	31,77	16,56	71,19	41,67	11,73	74,28
	Đuôi thải	68,23	3,12	28,81	58,33	2,9	25,71
	Quặng đầu	**100**	**7,39**	**100**	**100**	**6,58**	**99,99**
10000	Quặng tinh	38,75	15,44	80,74	48,82	10,68	79,36
	Đuôi thải	61,25	2,33	19,26	51,18	2,65	20,64
	Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**6,57**	**100**
12500	Quặng tinh	47,66	12,88	82,95	56,43	9,44	81,2
	Đuôi thải	52,34	2,41	17,05	43,57	2,83	18,8
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**6,56**	**100**

Bảng 10: Kết quả nghiên cứu chi phí thủy tinh lỏng khi tuyển mẫu màu nâu và mẫu màu đen

Chi phí Thuỷ tinh lỏng, g/t	Tên sản phẩm	Mẫu KN			Mẫu KĐ		
		Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
200	Quặng tinh	51,63	12,74	88,89	60,37	9,03	82,85
	Đuôi thải	48,37	1,7	11,11	39,63	2,85	17,16
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**6,58**	**100,01**
300	Quặng tinh	46,53	13,64	85,77	54,75	9,76	81,33
	Đuôi thải	53,47	1,97	14,23	45,25	2,71	18,66
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**6,57**	**99,99**
400	Quặng tinh	41,21	14,67	81,59	52,08	10,14	80,5
	Đuôi thải	58,79	2,32	18,41	47,92	2,67	19,5
	Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**6,56**	**100**
500	Quặng tinh	38,75	15,44	80,74	48,82	10,68	79,36
	Đuôi thải	61,25	2,33	19,26	51,18	2,65	20,64
	Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**6,57**	**100**
600	Quặng tinh	33,78	16,31	74,55	44,86	11,07	75,59
	Đuôi thải	66,22	2,84	25,45	55,14	2,91	24,42
	Quặng đầu	**100**	**7,39**	**100**	**100**	**6,57**	**100,01**

Bảng 11: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc axit béo + dầu hỏa khi tuyển mẫu màu nâu ở máy tuyển cơ giới và TankCell

Chi phí axit béo +dầu hoả (tỷ lệ 4:1), g/t	Mẫu KN						
	Tên sản phẩm	Máy tuyển cơ giới			TankCell (dạng máy RCS của metso)		
		Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
700	Quặng tinh	25,74	17,21	59,86	29,65	16,87	67,59
	Đuôi thải	74,26	4	40,14	70,35	3,41	32,42
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**7,4**	**100,01**
800	Quặng tinh	30,45	16,57	68,28	32,86	16,21	72,08
	Đuôi thải	69,55	3,37	31,72	67,14	3,07	27,89
	Quặng đầu	**100**	**7,39**	**100**	**100**	**7,39**	**99,97**
900	Quặng tinh	33,64	16,14	73,37	38,53	15,69	81,58
	Đuôi thải	66,36	2,97	26,63	61,47	2,22	18,42
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**7,41**	**100**
1000	Quặng tinh	38,75	15,44	80,74	41,31	14,5	80,84
	Đuôi thải	61,25	2,33	19,26	58,69	2,42	19,17
	Quặng đầu	**100**	**7,41**	**100**	**100**	**7,41**	**100,01**
1100	Quặng tinh	42,52	13,24	76,08	46,54	12,27	77,17
	Đuôi thải	57,48	3,08	23,92	53,46	3,16	22,83

Chi phí axit béo +dầu hoả (tỷ lệ 4:1), g/t	Mẫu KN						
	Tên sản phẩm	Máy tuyển cơ giới			TankCell (dạng máy RCS của metso)		
		Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
	Quặng đầu	**100**	**7,4**	**100**	**100**	**7,4**	**100**
1200	Quặng tinh	47,72	11,54	74,32	50,35	11,65	79,27
	Đuôi thải	52,28	3,64	25,68	49,65	3,09	20,73
	Quặng đầu	100	7,41	100	100	7,4	100

Bảng 12: Kết quả nghiên cứu chi phí thuốc axit béo + dầu hỏa khi tuyển mẫu màu đen ở máy tuyển cơ giới và TankCell

Chi phí axit béo +dầu hoả (tỷ lệ 4:1), g/t	Mẫu KĐ						
	Tên sản phẩm	Máy tuyển cơ giới			TankCell (dạng máy RCS của metso)		
		Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
700	Quặng tinh	32,77	12,48	62,25	35,16	12,15	64,92
	Đuôi thải	67,23	3,69	37,76	64,84	3,56	35,08
	Quặng đầu	**100**	**6,57**	**100,01**	**100**	**6,58**	**100**
800	Quặng tinh	36,66	12,07	67,45	42,71	11,95	77,68
	Đuôi thải	63,34	3,37	32,54	57,29	2,56	22,32
	Quặng đầu	**100**	**6,56**	**99,99**	**100**	**6,57**	**100**

Chi phí axit béo +dầu hoả (tỷ lệ 4:1), g/t	Mẫu KĐ						
	Tên sản phẩm	Máy tuyển cơ giới			TankCell (dạng máy RCS của metso)		
		Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %	Thu hoạch, %	Hàm lượng, %	Thực thu, %
900	Quặng tinh	43,61	11,87	78,79	46,83	11,61	82,63
	Đuôi thải	56,39	2,47	21,2	53,17	2,15	17,37
	Quặng đầu	**100**	**6,57**	**99,99**	**100**	**6,58**	**100**
1000	Quặng tinh	47,54	11,28	81,5	51,57	10,42	81,91
	Đuôi thải	52,46	2,32	18,5	48,43	2,45	18,09
	Quặng đầu	**100**	**6,58**	**100**	**100**	**6,56**	**100**
1100	Quặng tinh	53,45	9,67	78,67	55,87	9,36	79,47
	Đuôi thải	46,55	3,01	21,33	44,13	3,06	20,52
	Quặng đầu	**100**	**6,57**	**100**	**100**	**6,58**	**99,99**
1200	Quặng tinh	57,67	8,72	76,31	59,91	8,47	77,24
	Đuôi thải	42,33	3,69	23,7	40,09	3,73	22,76
	Quặng đầu	100	6,59	100,01	100	6,57	100