

NGHIÊN CỨU LÀM GIÀU ĐẤT HIẾM TỪ QUẶNG THẢI ĐỒNG SIN QUYỀN

Lưu Minh Đại^{1,*}, Phạm Minh Sơn¹, Đào Ngọc Nhiệm¹, Vũ Thế Ninh¹,
Phạm Ngọc Chức¹, Đoàn Trung Dũng¹, Nguyễn Thành Anh²

¹*Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội*

²*Trường THPT Chuyên Thăng Long Đà Lạt, Đà Lạt, Lâm Đồng*

*Email: dailm@ims.vast.ac.vn

Đến Tòa soạn: 13/9/2012; Chấp nhận đăng: 5/8/2013

TÓM TẮT

Tuyển làm giàu đất hiếm từ quặng thải nhà máy tuyển đồng Sin Quyền đã được nghiên cứu. Quặng thải nhà máy đồng Sin Quyền với cỡ hạt < 0,074 mm chiếm 90 ÷ 95 % có hàm lượng tổng oxit đất hiếm 0,7 %. Bằng việc kết hợp phương pháp tuyển nổi-từ đã làm giàu tổng oxit đất hiếm lên 3,8 %, hệ số làm giàu ~ 6 lần.

Từ khóa: tuyển khoáng, đất hiếm, quặng thải đồng Sin Quyền.

1. MỞ ĐẦU

Trong vài thập niên gần đây, các nguyên tố đất hiếm (NTĐH), vật liệu chứa các NTĐH ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành khoa học kỹ thuật, đặc biệt trong một số lĩnh vực công nghệ cao như: kỹ thuật vô tuyến, không gian, vật liệu bán dẫn, vật liệu từ; chất xúc tác cho công nghiệp hóa dầu, tổng hợp các hợp chất hữu cơ, xử lý khí thải [1, 2, 5, 6].

Việt Nam là một trong số các quốc gia có trữ lượng đất hiếm lớn, việc nghiên cứu xử lý thu hồi đất hiếm từ quặng đã được sự chú ý và đầu tư. Theo kết quả phân tích trữ lượng đất hiếm trong toàn vùng mỏ Sin Quyền là khoảng 400.000 tấn, về quy mô nguồn khoáng sản đất hiếm mỏ Sin Quyền - Lào Cai đứng thứ 3 sau các mỏ đất hiếm Nậm Xe và Đông Pao ở tỉnh Lai Châu [7, 8].

Quy trình công nghệ thu nhận các NTĐH gồm các bước chính: Làm giàu quặng chứa đất hiếm, tách tổng đất hiếm và phân chia các NTĐH. Trong công đoạn làm giàu quặng đất hiếm, quặng đất hiếm được xử lý bằng các phương pháp vật lý thông thường để tách riêng các khoáng vật chứa đất hiếm. Ở nước ta, việc nghiên cứu và triển khai tuyển quặng đất hiếm ở hai mỏ lớn nhất là Nậm Xe, Đông Pao và đất hiếm nặng Yên Phú cũng đã được tiến hành [7, 8].

Xuất phát từ thực tế công nghệ làm giàu khoáng sản đang tiến hành ở nhà máy của công ty mỏ-tuyển đồng Sin Quyền, các khoáng sản như đồng, lưu huỳnh, sắt, vàng đã được thu hồi. Nhưng cho đến nay đất hiếm trong phần thải của quá trình tuyển đồng chưa được nghiên cứu. Tuy hàm lượng đất hiếm có trong quặng không cao, nhưng trữ lượng đất hiếm trên toàn vùng mỏ là lớn. Trong phạm vi nghiên cứu của công trình này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên

cứu làm giàu quặng chứa đất hiếm từ bã thải tuyển quặng đồng Sin Quyền làm nguyên liệu cho quá trình thu nhận tổng oxit các nguyên tố đất hiếm [9, 10, 11].

2. KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, hóa chất

Một số hóa chất có độ sạch phân tích hóa học như: HCl, HNO₃, H₂SO₄, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, HF; thuốc tuyển tập hợp: pH ~ 2 (H₂SO₄), AHPI14 (chất tập hợp), NaSiO₃ (chất đè chìm), dầu thông (chất tạo bọt); axit oxalic, DTPA, asenazo (III).

Dụng cụ thủy tinh: ống đong, bình nón, cốc thủy tinh các loại, giấy lọc các loại, ...

Các thiết bị: Máy đo pH, lò nung, tủ sấy, máy khuấy, cân phân tích. Máy tuyển nổi ΦMIM (Nga).

Nước khử ion được sử dụng cho các thí nghiệm.

2.2. Thực nghiệm

Mẫu quặng thải từ nhà máy là bùn quặng có độ hạt 0,074 mm chiếm đến 90 - 95 % được tiến hành thí nghiệm thu nhận sản phẩm giàu đất hiếm theo quy trình kết hợp tuyển từ - tuyển nổi như sau: Các thí nghiệm tuyển từ được thực hiện trong môi trường nước, trước hết dùng nam châm ferit (800 - 1000 ostet) tách magnetit (Fe₃O₄) còn sót lại sau đó dùng nam châm NdFeB (8000 - 10000 ostet) để tách riêng phần khoáng vật có từ chứa đất hiếm (octit, mica, ferropargasit...) và phần khoáng vật không từ. Phần có từ được tuyển nổi để tách mica ra khỏi đất hiếm và các khoáng vật khác. Thí nghiệm tuyển nổi được tiến hành trên máy tuyển với thuốc tuyển tập hợp AHPI14, môi trường pH ~ 2 (H₂SO₄), NaSiO₃ (chất đè chìm), dầu thông (chất tạo bọt). Sản phẩm bọt là mica (kinoshitalit), đất hiếm (octit) và các khoáng vật khác trong ngăn máy.

Thành phần pha khoáng vật trong mẫu nghiên cứu được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X trên máy Siemens D5000 (CHLB Đức), bức xạ CuKα.

Xác định tổng oxit NTĐH bằng phương pháp khối lượng với kỹ thuật kết tủa chọn lọc sử dụng dung dịch axit oxalic nóng, bão hòa; nồng độ đất hiếm (III) trong dung dịch được xác định bằng phương pháp chuẩn độ vi lượng; thành phần từng NTĐH được xác định bằng phương pháp sắc kí lỏng (vật liệu trao đổi ion); phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (ICP-MS) dùng xác định hàm lượng các nguyên tố trong dung dịch cũng được sử dụng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

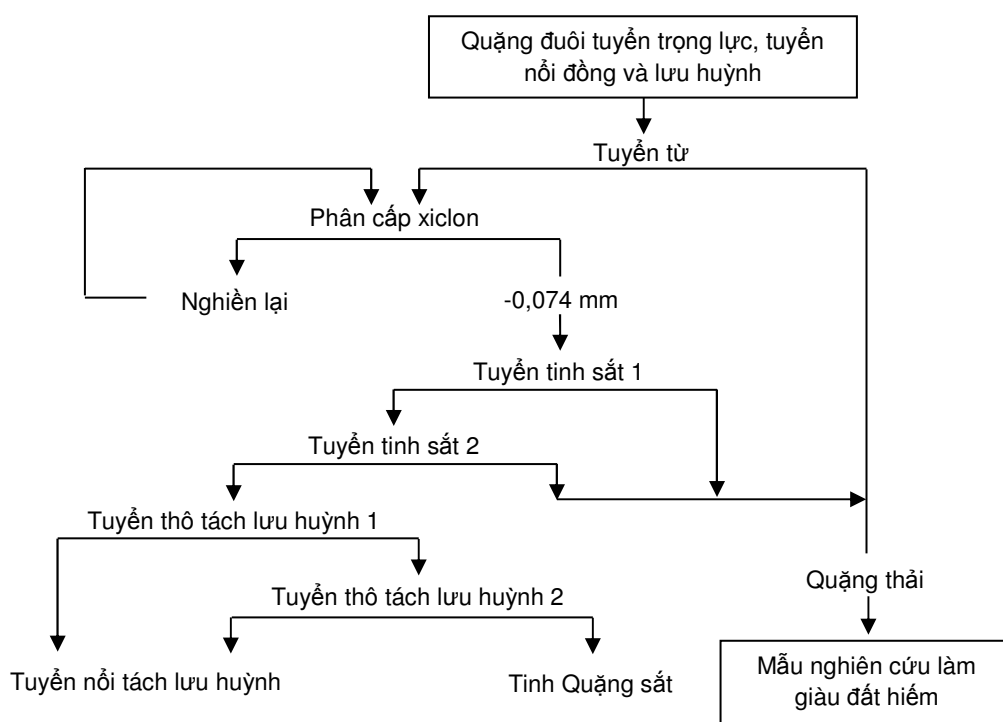
3.1. Vị trí lấy mẫu và kết quả phân tích thành phần mẫu quặng

3.1.1. Vị trí lấy mẫu nghiên cứu làm giàu đất hiếm

Quy trình công nghệ của nhà máy tuyển đồng Sin Quyền có thể tóm tắt như sau: ở công đoạn gia công chuẩn bị (Cu, 0,85 %) quặng được đập - sàng ba giai đoạn, nghiền phân cấp bằng xyclon thủy lực, quặng được nghiền đến -0,074 mm (65 %) trước khi tuyển nổi đồng (Cu), lưu huỳnh (S) là tuyển vàng trên máy tuyển siêu trọng lực knelson. Sử dụng máy tuyển nổi sục khí để tuyển nổi lưu huỳnh. Qua tuyển nổi thô nhanh, tuyển tinh nhanh, tuyển nổi tập hợp đồng,

tuyển vét đồng, sử dụng máy nghiền bi dòng tràn, xiclon thủy lực quặng được nghiền mịn đến 90 – 95 % cấp hạt -0,075 mm để tuyển tách đồng - lưu huỳnh. Quặng đuôi của tuyển nổi đồng - lưu huỳnh sau một lần tuyển chính, hai lần tuyển tinh, một lần tuyển vét sẽ thu được tinh quặng pirit (FeS_2).

Quặng đuôi tuyển nổi tập hợp đồng (hình 1) được tuyển từ để thu nhận quặng sắt. Đầu tiên là công đoạn tuyển từ thô, thu được phân đoạn sắt thô. Tinh quặng sắt thô được nghiền lại và phân cấp hạt bằng xiclon thủy lực tạo thành một chu kỳ khép kín, 90 – 95 % hạt có kích thước - 0,074 mm. Tinh quặng sắt cuối cùng sẽ là tinh quặng thu được sau tuyển nổi tách lưu huỳnh [10, 11, 12].



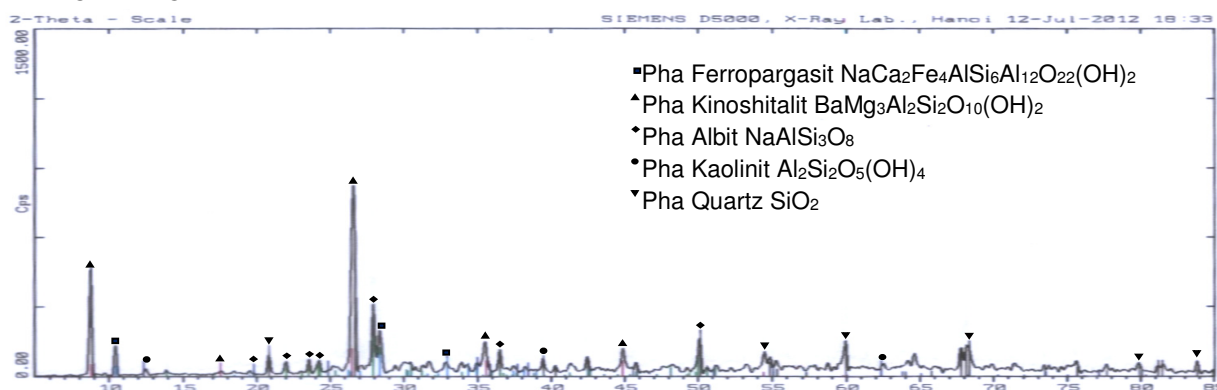
Hình 1. Vị trí lấy mẫu nghiên cứu thu nhận đất hiếm từ quặng thải nhà máy tuyển đồng Sin Quyền.

Trong thành phần khoáng vật của quặng đồng Sin Quyền các khoáng vật đồng, lưu huỳnh tồn tại ở dạng sunfua, còn khoáng vật đất hiếm ở dạng silicat cho nên khi tuyển đồng và các khoáng vật sunfua khác khoáng vật đất hiếm không đi theo. Khi tuyển từ tách sắt (cường độ từ trường thấp) chỉ thu được tinh quặng magnetit, đối với khoáng vật đất hiếm và một số khoáng vật silicat sắt thuộc loại khoáng vật có từ tính yếu nên sẽ đi theo thành phần quặng thải.

3.1.2. Kết quả phân tích thành phần mẫu quặng

Sau tuyển trọng lực, tuyển nổi và tuyển từ thu nhận tinh quặng đồng, vàng, sắt, lưu huỳnh, ... phần còn lại trong quặng thải chủ yếu là các khoáng vật silicat và alumosilicat nhóm amphibol (actinolit, feropargasit, ...) mica (biotit, muscovic, kinoshitalit, ...), plagiocla (albit), thạch anh ... Bản thân octit - khoáng vật đất hiếm chủ yếu của mỏ đồng Sin Quyền cũng là một khoáng vật silicat. Hàm lượng đất hiếm trong khoáng vật dao động trong khoảng 10 – 20 %. Các

kết quả này được thể hiện rất rõ trên giản đồ nhiễu xạ tia X xác định thành phần pha tinh thể trong mẫu nghiên cứu thu hồi đất hiếm (hình 2).



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu quặng nghiên cứu làm giàu đất hiếm.

Hàm lượng tổng oxit NTĐH (Ln_2O_3) và các nguyên tố khác trong mẫu nghiên cứu làm giàu đất hiếm cũng được xác định. Kết quả phân tích hàm lượng của các nguyên tố được thể hiện trong bảng 1, kết quả cho biết hàm lượng tổng đất hiếm $\text{Ln}_2\text{O}_3 \sim 0,70\%$. Với hàm lượng tổng đất hiếm này, có thể giải thích vì sao trên giản đồ nhiễu xạ tia X không có vạch phản xạ đặc trưng cho pha tinh thể chứa đất hiếm.

Bảng 1. Thành phần hóa học của mẫu quặng nghiên cứu làm giàu đất hiếm.

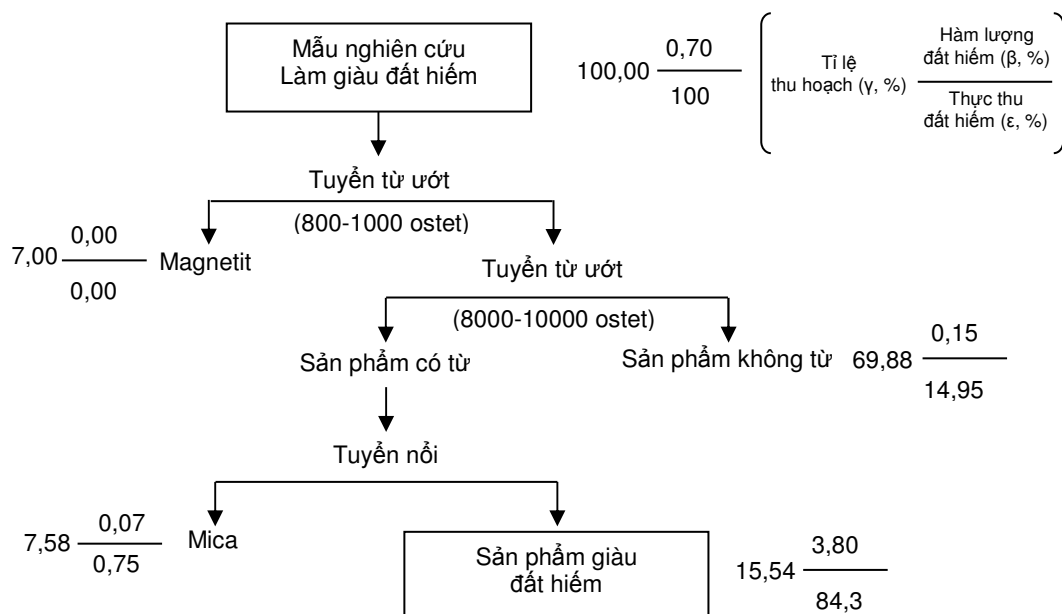
TT	Nguyên tố	Thành phần (%)	TT	Nguyên tố	Thành phần (%)
1	Al_2O_3	12,65	8	CuO	0,45
2	CaO	7,75	9	TiO_2	0,43
3	Fe_2O_3	17,02	10	BaO	0,06
4	Na_2O	1,52	11	U_3O_8	0,006
5	MgO	3,51	12	ThO_2	0,002
6	SiO_2	48,6	13	Ln_2O_3	0,70
7	MnO_2	0,22	14	Kích thước quặng	-0,074 mm

3.2. Kết quả thí nghiệm tuyển làm giàu đất hiếm

Thu nhận tinh quặng đất hiếm hay một sản phẩm giàu đất hiếm từ quặng thải của nhà máy tuyển đồng Sin Quyền là quá trình tuyển tách khoáng vật đất hiếm ra khỏi một khối lượng lớn các khoáng vật silicat và alumosilicat khác mà giữa chúng không chỉ tương đồng về cấu trúc mà còn giống nhau về nhiều tính chất cơ - lí - hóa quan trọng như độ cứng - tỉ trọng, từ tính, tính nổi, mức độ phong hóa, biến đổi trong quá trình tồn tại, khi khai thác, chế biến, ...

Tỉ trọng của các khoáng vật gần giống nhau, do kích thước hạt nhỏ $< 0,074$ mm phương pháp tuyển trọng lực sẽ không hiệu quả. Trong quy trình tuyển, chúng tôi kết hợp tuyển từ -

tuyển nổi để làm giàu đất hiếm. Sơ đồ tuyển và kết quả đạt được thể hiện ở hình 3 và bảng 2 dưới đây:



Hình 3. Sơ đồ thí nghiệm và kết quả làm giàu đất hiếm từ mẫu nghiên cứu.

Tuyển từ ở cường độ thấp tách được khoáng vật có từ tính mạnh như magnetit. Tuyển từ ở cường độ cao tách được octit và các khoáng vật có từ tính yếu như mica, ferropargasit..., ra khỏi các khoáng vật không từ chủ yếu là fenspat, thạch anh và khoáng vật amphibol khác.

Khoáng vật đất hiếm có tính chất từ giống như một số khoáng vật silicat sắt (ferropargasite), mica (kinoshitalite). Để tách các khoáng vật này ra khỏi nhau phải sử dụng tính nổi của các khoáng vật. Trong công đoạn tuyển nổi này chúng tôi sử dụng chất tập hợp AHIII14 tách được mica ra khỏi khoáng vật octit và các khoáng vật khác.

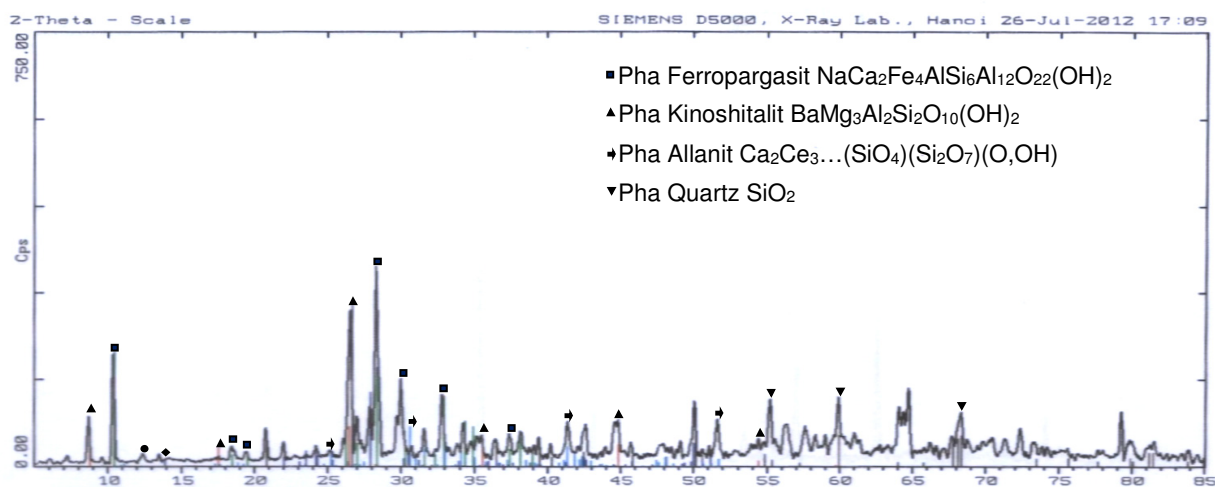
Bảng 2. Tổng hợp kết quả tuyển tách sản phẩm giàu đất hiếm từ mẫu nghiên cứu.

Các sản phẩm	Trọng lượng (g)	Tỉ lệ thu hoạch (γ , %)	Hàm lượng đất hiếm (β , %)	Thực thu đất hiếm (ϵ , %)
Manhetit	1870	7,00	0,00	0,00
Sản phẩm không từ	18.410	69,88	0,15	14,95
Sản phẩm giàu đất hiếm	4.100	15,54	3,80	84,30
Mica	2000	7,58	0,07	0,75
Quặng đầu	26380	100,00	0,70	100,00

Tổng hợp kết quả trên bảng 2 cho thấy, đã nâng cao được hàm lượng đất hiếm Ln_2O_3 từ 0,70 % lên 3,80 % (hệ số làm giàu gấp ~6) đạt tỉ lệ thực thu khá cao đến 84,3 %. Ngoài sản phẩm giàu đất hiếm, còn thu được một số sản phẩm phụ đạt tiêu chuẩn hàng hóa có giá trị kinh tế như: tinh quặng magnetit; mica.

3.3. Kết quả phân tích thành phần mẫu quặng giàu đất hiếm

Mẫu quặng sau khi làm giàu đất hiếm được xác định cấu trúc pha tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả trên giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 4) cho thấy, thành phần khoáng vật không từ như là kaolinit, albit được tách ra khỏi mẫu quặng. Ngoài các vạch phản xạ đặc trưng cho pha tinh thể của ferropargasit, mica (kinoshitalit, cường độ vạch giảm xuống rõ rệt là do công đoạn nổi đã tách được phần lớn khoáng vật này) còn các pic phản xạ đặc trưng cho sự xuất hiện pha tinh thể của allanit (octit) có thức hợp thức chung là $\text{Ca}_2\text{Ce}_{3\dots}\text{(SiO}_4\text{)(Si}_2\text{O}_7\text{)(O,OH)}$ là khoáng vật silicat có chứa đất hiếm.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu quặng sau tuyển làm giàu đất hiếm.

Bảng 3. Thành phần hóa học của mẫu quặng giàu đất hiếm sau tuyển.

TT	Nguyên tố	Thành phần (%)	TT	Nguyên tố	Thành phần (%)
1	Al_2O_3	4,33	7	TiO_2	0,41
2	CaO	5,11	8	CuO	0,28
3	Fe_2O_3	26,10	9	MnO_2	0,15
4	Na_2O	1,42	10	U_3O_8	0,008
5	MgO	1,40	11	Th	0,003
6	SiO_2	41,20	12	Ln_2O_3	3,80

Thành phần hóa học mẫu quặng giàu đất hiếm sau tuyển được xác định. Kết quả hàm lượng các nguyên tố (tính theo tổng oxit), cho thấy hàm lượng Al_2O_3 và SiO_2 giảm xuống rõ rệt điều

này có thể giải thích do hai thành phần này có hàm lượng lớn trong phần khoáng vật không từ được tách ra, tương tự hàm lượng Na₂O, MgO, BaO. Ngược lại, hàm lượng Fe₂O₃ tăng lên, có thể do pha ferropargasit (hình 4, cường độ vạch khá cao) có chứa sắt chưa được tách ra khỏi khoáng vật có từ. Hàm lượng đất hiếm trong mẫu quặng sau tuyển đạt 3,8 % (bảng 3).

Thủy luyện quặng giàu đất hiếm với axit H₂SO₄ ở nhiệt độ cao (hiệu suất ~85 %), kết tủa chọn lọc bằng axit oxalic để thu nhận tổng oxit đất hiếm Ln₂O₃. Hàm lượng riêng rẽ các NTĐH trong tổng hiếm được chỉ ra trong bảng 4. Kết quả trên bảng 4 cho thấy đây là loại đất hiếm nhẹ với hàm lượng khoảng 98,3 %.

Bảng 4. Thành phần các nguyên tố đất hiếm trong tổng oxit.

TT	NTĐH	Hàm lượng (%)	TT	NTĐH	Hàm lượng (%)
1	La	34,10	9	Dy	0,24
2	Ce	48,82	10	Ho	0,03
3	Pr	4,55	11	Er	0,14
4	Nd	9,83	12	Tm	0,01
5	Sm	0,78	13	Yb	0,07
6	Eu	0,20	14	Lu	0,01
7	Gd	0,60	15	Y	0,53
8	Tb	0,08			

4. KẾT LUẬN

Đất hiếm là nguồn khoáng sản có ích có trong quặng đồng mỏ Sin Quyền. Đất hiếm chủ yếu tập trung trong khoáng vật octit một dạng khoáng vật silicat đất hiếm. Hàm lượng đất hiếm trong khoáng vật này dao động trong khoảng 10 - 20 %. Bằng phương pháp tuyển từ cường độ từ trường cao kết hợp với tuyển nổi đã thu được sản phẩm có hàm lượng đất hiếm tăng cao rõ rệt (từ 0,7 % lên 3,8 %), hệ số làm giàu gần 6 lần. Để thu được đất hiếm có phẩm vị cao hơn cần nghiên cứu sâu tập trung ở quá trình tuyển tách khoáng vật octit ra khỏi các khoáng vật silicat và alumosilicat khác chủ yếu là các khoáng vật thuộc nhóm amphibol.

Hiện tại trong quy trình công nghệ của nhà máy tuyển đồng Sin Quyền chưa có công đoạn tuyển tách thu hồi đất hiếm. Quặng thải của quá trình tuyển đồng, vàng, bạc, sắt, lưu huỳnh là nơi tập trung các khoáng vật đất hiếm. Việc nghiên cứu thu nhận đất hiếm từ nguồn quặng thải này là hợp lí. Về phương diện kinh tế, giá trị của nguồn tài nguyên này cần được xác định qua kết quả nghiên cứu công nghệ làm giàu và chế biến. Kết quả thu được sẽ góp phần vào việc xác định giá trị thực tế của nguồn đất hiếm ở mỏ đồng Sin Quyền.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Uyển, Trần Hồng Côn - Sự phát triển của ngành khoa học Đất hiếm Việt Nam, Tạp chí Hoá học **35** (3B) (1997) 3-7.

2. Maestro P., Huguenin D. - Industrial applications of rare earths: Which way for the end of the century?, *J. Alloys Compound* **225** (1995) 520-528.
3. Đặng Vũ Minh - Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm. Trung tâm Thông tin Khoa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hà Nội, 1992.
4. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh - Nghiên cứu công nghệ và ứng dụng công nghệ đất hiếm ở nước ta, Tuyển tập báo cáo tại hội nghị toàn quốc “Hóa học vô cơ-đất hiếm-phân bón”, Tp. Hồ Chí Minh, 2011, tr. 102-112.
5. Trần Văn Trị - Tài nguyên khoáng sản Việt Nam, Khoáng sản kim loại, Tập (II), Hà Nội, 1998, tr. 62-65.
6. Tạ Việt Dũng - Báo cáo địa chất về kết quả thăm dò tỉ mỉ khoáng sản đồng Sin Quyền, Lưu trữ địa chất, Hà Nội, 1995, tr. 150-190.
7. Phạm Minh Sơn - Nghiên cứu thành phần vật chất, tuyển và thuỷ luyện quặng Yên Phú. Báo cáo tổng kết đề tài, Chương trình 24C, Hà Nội, 1991.
8. Nguyễn Văn Hạnh - Tuyển quặng đất hiếm Đông Pao ở quy mô bán công nghiệp, Báo cáo tổng kết đề tài, Chương trình 24C, Hà Nội, 1990.
9. Phạm Xuân Hà - Báo cáo thành phần vật chất quặng phân vùng III và V mỏ đồng Sin Quyền, Lưu trữ địa chất, Hà Nội, 1979, tr. 39-101.
10. Nguyễn Văn Minh - Lưu trình công nghệ tuyển đồng nhà máy tuyển đồng Sin Quyền, Tạp chí Khoa học Công nghệ Mỏ **6** (2011) 40-42.
11. Nguyễn Thị Hồng Hà - Lựa chọn công nghệ tuyển để tận thu quặng sắt trong sản phẩm thải ở các xưởng tuyển quặng sắt, Tạp chí Khoa học Công nghệ Mỏ **2** (2009) 26-29.
12. Nguyễn Minh Đường - Hoàn thiện công nghệ tuyển khoáng nâng cao hệ số thu hồi và phẩm vị tinh quặng mỏ đồng Sin Quyền, Công nghệ Mỏ **3** (2004) 16-17.

ABSTRACT

STUDY ON RARE EARTHS BENEFICIATION FROM THE SIN QUYEN COPPER WASTE ORE

Lưu Minh Đại^{1,*}, Phạm Minh Sơn¹, Đào Ngọc Nhiem¹, Vũ Thế Ninh¹, Phạm Ngọc Chuc¹,
Đoan Trung Dung¹, Nguyễn Thanh Anh²

¹*Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

²*Thang Long high school, 20 Tran Phu str., Dalat, Vietnam*

*Email: dailm@ims.vast.ac.vn

Study on rare earths (RE) beneficiation from the Sin Quyen copper waste ore has been performed. The Sin Quyen copper waste ore with 90 - 95 % particles with size of < 0.074 mm and the total RE oxides content of 0.7 % has been enriched by the floatic-magnetic method, so that the content increased upto 3.8 %.

Keywords: beneficiation, rare earths, Sin Quyen copper waste ore.