

Nghiên cứu công nghệ tuyển và chế biến quặng liti vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi

Đào Duy Anh*

Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim, Bộ Công thương

Ngày nhận bài 19.1.2015, ngày chuyển phản biện 4.2.2015, ngày nhận phản biện 6.3.2015, ngày chấp nhận đăng 2.4.2015

Mỏ khoáng sản liti (Li) La Vi, tỉnh Quảng Ngãi có trữ lượng khoảng 1,5 triệu tấn quặng, đã được các nhà khoa học của Viện Khoa học và Công nghệ (KH&CN) Mỏ - Luyện kim nghiên cứu thành công quy trình công nghệ tuyển nổi đưa ra quặng tinh Li có hàm lượng $\text{Li}_2\text{O} > 4\%$ và quy trình công nghệ chế biến quặng tinh Li ra các sản phẩm Li_2CO_3 và LiCl có độ sạch $> 99\%$, tương đương các thương phẩm trên thị trường thế giới. Việc phát hiện khoáng sản Li ở tỉnh Quảng Ngãi và các kết quả nghiên cứu công nghệ đạt được đã mở ra tiềm năng phát triển ngành công nghiệp khai thác, chế biến khoáng sản Li tại Việt Nam, cung cấp nguyên liệu cho các ngành công nghiệp công nghệ cao như hàng không, hóa chất, thiết bị lưu trữ năng lượng...

Từ khóa: chế biến quặng liti Quảng Ngãi, quặng liti La Vi, tuyển quặng liti Quảng Ngãi.

Chỉ số phân loại 2.5

RESEARCH ON TECHNOLOGY OF SIFTING AND PROCESSING LITHIUM ORE FROM LA VI, QUANG NGAI PROVINCE

Summary

Lithium (Li) mine in La Vi, Quang Ngai province which has the reserves of about 1.5 million tonnes of ore has been successfully researched by the scientists the National Institute of Mining - Metallurgy Science and Technology to make the technology process to produce the Li ore containing $> 4\%$ Li_2O and the process technology to produce Li ore into Li_2CO_3 and LiCl with the purity $> 99\%$ which have the same quality with the commercial products in the world market. The discovery of Li ore in Quang Ngai province and the positive results obtained by this research have opened the potential for Vietnam to develop the industry of mining, mineral processing and producing Li compounds to provide raw materials for high technology industries such as aerospace, chemical, battery...

Keyword: La vi lithium ore, processing Quang Ngai lithium ore, sifting Quang Ngai lithium ore.

Classification number 2.5

Đặt vấn đề

Li là nguyên tố có nhiều đặc tính quý dù ở trạng thái đơn chất (kim loại) hay hợp chất (Li_2CO_3 , LiCl...). Đây là nguyên liệu có ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp công nghệ cao như hàng không, hóa chất... Các ngành công nghiệp tiêu thụ nhiều Li nhất là gốm sứ, thủy tinh và hợp kim nhôm (50% sản lượng Li toàn cầu), tiếp đến là dầu mỡ bôi trơn (18%), pin-acquy (9%), cao su nhân tạo và dược phẩm (9%) và cuối cùng là các ngành công nghiệp khác (14%). Hợp kim nhôm chứa 1% Li cứng hơn 30%, trọng lượng riêng nhỏ hơn 5% và khả năng chống ăn mòn của vật liệu tăng lên đáng kể so với hợp kim nhôm thông thường không chứa Li. Li có độ dương điện lớn nhất trong tất cả các kim loại với điện thế điện cực tiêu chuẩn là 3,045 V so với 2,71 V của Na hay 0,76 V của Zn. Do đó, nó có thể sinh ra dòng điện tích lớn nhất trên một đơn vị trọng lượng hay thể tích so với bất kỳ kim loại nào, pin Li thương mại có điện thế 3,7 V (cao gấp khoảng 3 lần so với pin Ni). Hơn thế nữa, pin Li còn nhẹ hơn, có tuổi thọ cao hơn và có thể sạc bất kỳ khi nào (ngay cả khi pin chưa phóng hết điện), rất thích hợp với các thiết bị điện cầm tay như điện thoại di động, máy ảnh, máy tính xách tay... Dầu mỡ bôi trơn chứa 5÷10% hỗn hợp xà phòng Li có thể ổn định tính chất cơ, lý trong khoảng nhiệt độ từ -50 đến +200°C.

Trên thế giới, chỉ một số ít nước có nguồn tài

*Tel: 0913212668; Email: anhddao@gmail.com

nguyên quặng Li, đứng đầu là Bolivia, Chile, Acentina, Trung Quốc, Úc... [1]. Li tồn tại chủ yếu trong 2 dạng mỏ là quặng đá và trầm tích muối biển. Các khoáng sàng dạng kết tụ của muối có khả năng khai thác công nghiệp phân bố chủ yếu tại các nước Bolivia, Chile và Acentina; các mỏ quặng đá Li phân bố chủ yếu tại Trung Quốc, Hoa Kỳ, Úc...

Kết quả thăm dò tìm kiếm và đánh giá đã xác định, trữ lượng quặng Li của vùng mỏ La Vi, tỉnh Quảng Ngãi khoảng 1,5 triệu tấn quặng, hay 15000 tấn Li_2O [2], thuộc loại mỏ có trữ lượng quặng ở mức trung bình so với thế giới. Nghiên cứu công nghệ tuyển và chế biến quặng Li vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi là nhiệm vụ cấp nhà nước mã số 09/HĐ-ĐT.09.12/ĐMCNKK. Nội dung nghiên cứu tập trung xác lập quy trình công nghệ tuyển phù hợp để nâng cao tối đa hàm lượng Li_2O trong quặng tinh, làm nguyên liệu cho nghiên cứu công nghệ điều chế các hợp chất của Li như Li_2CO_3 và $LiCl$.

Nội dung nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu công nghệ tuyển có khối lượng 10 tấn quặng đại diện cho các thân quặng Li mỏ La Vi, tỉnh Quảng Ngãi do Liên đoàn Địa chất Trung Trung Bộ và Viện KH&CN Mỏ - Luyện kim (VIMLUKI) lập phương án thiết kế và thi công lấy mẫu. Công tác gia công chuẩn bị mẫu cho phân tích thành phần vật chất và nghiên cứu công nghệ tuyển được tiến hành tại Phòng thí nghiệm công nghệ tuyển khoáng thuộc VIMLUKI.

Quặng nguyên khai có thành phần khoáng vật bao gồm: khoáng chứa Li là lepidolit, khoáng đi kèm chính là thạch anh, mica và fenspat. Thành phần hóa học mẫu quặng nguyên khai như trong bảng 1.

Bảng 1: thành phần hóa học quặng Li nguyên khai

Thành phần	Li_2O	TFe	Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	Na_2O	Ag (g/t)
Hàm lượng, %	0,98	0,32	18,38	68,40	0,31	3,64	1,95	<2

Mẫu cho nghiên cứu công nghệ điều chế các hợp chất của Li là quặng tinh Li thu được sau quá trình tuyển với các điều kiện và chế độ công nghệ tuyển tối ưu được xác lập.

Phương pháp, thiết bị nghiên cứu và phân tích

- Sử dụng phương pháp thu thập, phân tích, đánh giá thông tin về tổng quan công nghệ tuyển quặng Li trong và ngoài nước.

- Sử dụng phương pháp nghiên cứu thực nghiệm trong phòng để xác định thành phần vật chất và công nghệ tuyển hợp lý nhằm thu hồi quặng tinh Li.

- Công tác nghiên cứu công nghệ tuyển được thực hiện tại Phòng thí nghiệm công nghệ tuyển khoáng trên các thiết bị như: máy đập hàm, sàng rung, máy nghiền bi, máy khuấy thuốc, máy tuyển nổi (Denver, Mekhanobr).

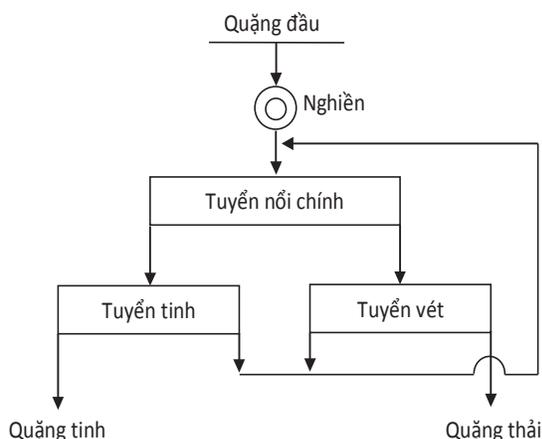
- Nghiên cứu công nghệ điều chế các hợp chất của Li được thực hiện tại Phòng thí nghiệm thủy luyện (VIMLUKI), Phòng thí nghiệm VH2 (Đại học Quốc gia Hà Nội), Phòng thí nghiệm hóa (Trung tâm Phân tích và Thí nghiệm Địa chất - Bộ Tài nguyên và Môi trường) trên các thiết bị: lò nung, máy khuấy điều khiển tốc độ, máy lọc chân không, tủ sấy chân không, hệ thống ổn nhiệt, thiết bị đo pH, máy ly tâm 4000 vòng/phút, cốc thủy tinh có dung tích 1000 ml, 3000 ml, 5000 ml và thùng 30 lít, bao nung.

- Phân tích mẫu phục vụ nghiên cứu công nghệ tuyển, điều chế các hợp chất của Li được thực hiện tại Viện Nghiên cứu Địa chất và Khoáng sản; Khoa Địa chất (Đại học Quốc gia Hà Nội); Trung tâm Phân tích hóa lý (VIMLUKI); Trung tâm Phân tích và Thí nghiệm Địa chất (Bộ Tài nguyên và Môi trường) bằng các phương pháp và thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP), nhiễu xạ tia Ronghen (XRD) và kính hiển vi điện tử truyền qua kết nối với hệ thống phân tích nguyên tố bằng năng lượng tán xạ tia X (TEM-EDX).

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Nghiên cứu công nghệ tuyển quặng Li

Thành phần khoáng chứa Li (lepidolit) và các khoáng đi kèm thuộc nhóm aluminosilicate và silicat có tính chất vật lý tương tự nhau. Do vậy, công nghệ tuyển quặng Li vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi là công nghệ tuyển nổi tách khoáng mica chứa Li ra khỏi các khoáng đi kèm như thạch anh, fenspat [3-5]. Sơ đồ nguyên lý dự kiến tuyển quặng Li vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi được trình bày ở hình 1.



Hình 1: sơ đồ nguyên lý tuyển nổi quặng Li vùng La Vi

Như đã nêu trên, thực chất tuyển làm giàu Li là quá trình tuyển nổi tách các khoáng nhóm mica chứa Li ra khỏi thạch anh, fenspat và đất đá đi kèm. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình tuyển nổi quặng Li gồm: độ hạt quặng đưa tuyển; pH môi trường tuyển; tỷ lệ rắn/lỏng (R/L) của bùn quặng; chi phí và thời gian khuấy tiếp xúc các loại thuốc tuyển; thời gian tuyển nổi. Nghiên cứu công nghệ tuyển đã khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố nêu trên đến hiệu quả tuyển nổi quặng Li theo phương pháp lựa chọn điều kiện cơ sở như: pH=3; tỷ lệ R/L=1/2; chi phí thuốc tập hợp 400 gam/tấn; khuấy tiếp xúc thuốc tập hợp 3 phút; tuyển nổi trong 5 phút, sau đó thay đổi giá trị yếu tố khảo sát trong khi cố định những yếu tố khác. Kết quả thí nghiệm biểu diễn sự tương quan giữa từng yếu tố ảnh hưởng chính đến hiệu suất tuyển (thông qua các chỉ số mức thu hoạch γ , hàm lượng β và tỷ lệ thực thu ϵ).

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố tác động đến hiệu quả tuyển quặng Li đã xác lập được các điều kiện và chế độ tuyển nổi tối ưu cho đối tượng quặng Li vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi như sau: độ mịn nghiền: 83% cấp -0,074 mm; pH môi trường tuyển: 3-4; tỷ lệ R/L: 1/2, 3; chi phí thuốc đề chìm (thủy tinh lỏng): 300 gam/tấn; chi phí thuốc tập hợp: 500 g/tấn; khuấy tiếp xúc thuốc tập hợp (Flotigam EDA): 3-5 phút; tuyển nổi quặng Li: 5-8 phút, khâu tuyển vớt được bổ sung 100 g/tấn thủy tinh lỏng và 200 g/tấn EDA, khâu tuyển tinh 1 và tuyển tinh 2 bổ sung lần lượt là 200 g/tấn và 100 g/tấn thủy tinh lỏng.

Với các điều kiện và chế độ tuyển tối ưu đã xác lập,

thí nghiệm xác định sơ đồ tuyển đã đưa ra sơ đồ tuyển nổi hợp lý với đối tượng quặng nghiên cứu gồm: một khâu tuyển chính, một khâu tuyển vớt và 2 khâu tuyển tinh. Các điều kiện, chế độ công nghệ và sơ đồ tuyển đã xác lập ở quy mô nhỏ trong phòng thí nghiệm được dụng tuyển với khối lượng mẫu lớn ở quy mô 120 kg/h trên dây chuyền tuyển khép kín từ cấp quặng nguyên đến thu hồi quặng tinh để kiểm tra sự ổn định của quy trình công nghệ. Thí nghiệm thực hiện theo sơ đồ nguyên lý hình 1 với 2 lần tuyển tinh, kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: các chỉ tiêu kỹ thuật tuyển quặng Li vùng La Vi

Tên sản phẩm	Thu hoạch, %	Hàm lượng Li ₂ O, %	Thực thu Li ₂ O, %
Quặng tinh Li	22,97	4,03	87,61
Quặng thải	77,03	0,17	12,39
Quặng cấp	100,0	1,06	100,0

Kết quả cho thấy, quy trình công nghệ và các điều kiện, chế độ tuyển lựa chọn hoạt động ổn định, sản phẩm quặng tinh Li sau 2 lần tuyển tinh đạt 4,03% Li₂O với mức thực thu Li₂O khâu tuyển khoáng đạt 87,61%.

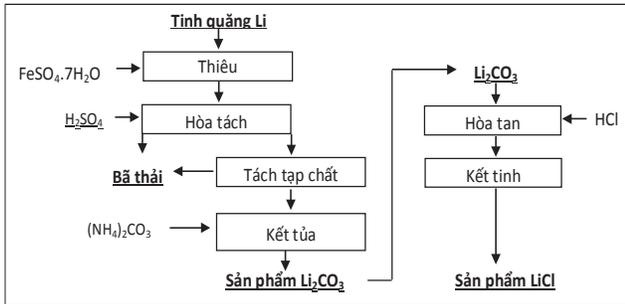
Nghiên cứu công nghệ điều chế các hợp chất của Li

Sơ đồ công nghệ nguyên lý điều chế Li₂CO₃ và LiCl như hình 2. Mẫu nghiên cứu công nghệ điều chế các hợp chất của Li như Li₂CO₃ và LiCl là quặng tinh Li thu được sau quá trình tuyển với sơ đồ tuyển cùng các điều kiện và chế độ công nghệ tuyển tối ưu. Thành phần hóa học mẫu nghiên cứu điều chế Li₂CO₃ và LiCl như trong bảng 3. Các khoáng chính trong mẫu gồm: Lepidolit+Muscovit - K(Al,Li)₃[AlSi₃O₁₀](OH)₂, Thạch Anh-SiO₂, Plagioclas - (Ca,Na)Al(Al,Si)Si₂O₈.

Bảng 3: thành phần hóa học quặng tinh Li

Thành phần	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	Li	Sc
Hàm lượng (%)	23,38	0,20	0,25	0,05	<0,01	0,50	0,10	0,01	46,76	19500 ppm	<5 ppm

Nghiên cứu công nghệ điều chế Li₂CO₃ và LiCl từ quặng gồm các bước: 1) hòa tách Li từ quặng vào dung dịch; 2) loại bỏ các tạp chất trong dung dịch chứa Li; 3) kết tinh Li₂CO₃ từ dung dịch đã làm sạch chứa Li và điều chế LiCl từ Li₂CO₃ sạch đã thu được.



Hình 2: sơ đồ nguyên lý điều chế Li_2CO_3 và LiCl từ quặng Li ở Việt Nam

Kết quả thí nghiệm đã xác lập được các điều kiện và chế độ tối ưu cho từng khâu như sau:

Quá trình hòa tách Li từ quặng vào dung dịch gồm các bước: thiêu quặng ở 850°C trong thời gian 150 phút, tốc độ tăng nhiệt khi thiêu là $150^\circ\text{C}/\text{h}$, tỷ lệ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /quặng là 10%, cỡ hạt đưa thiêu là 0,074 mm, hòa tách thiêu phẩm trong dung dịch H_2SO_4 nồng độ 70 g/l trong thời gian 150 phút tại 100°C , khuấy 120 vòng/phút.

Điều kiện tách tạp chất ra khỏi dung dịch chứa Li: tách sắt trong dung dịch hòa tách với tác nhân là $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20%, pH quá trình thủy phân là 6, nhiệt độ quá trình thủy phân: 50°C trong thời gian 90 phút; tốc độ khuấy khi thủy phân: 120 vòng/phút; tách Ca bằng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, theo tỷ lệ mol $\text{Ca}^{2+}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ là 0,94; nồng độ dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 20 g/l; nhiệt độ phản ứng 40°C ; tốc độ khuấy 120 vòng/phút; thời gian phản ứng kết tủa canxi: 60 phút; tách Mg ở điều kiện nhiệt độ 50°C , tốc độ khuấy 90 vòng/phút, pH ở mức 9, thời gian phản ứng 120 phút.

Điều kiện kết tủa Li_2CO_3 : nồng độ Li trong dung dịch: 13 g/l, tỷ lệ mol $\text{Li}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ là 2,1, nhiệt độ quá trình kết tủa: 50°C , thời gian phản ứng: 60 phút, tốc độ khuấy: 120 vòng/phút. Sấy sản phẩm Li_2CO_3 kết tinh tại 105°C , trong 240 phút và đảo vật liệu sấy 20 phút/lần.

Điều kiện điều chế LiCl : hòa tan Li_2CO_3 bằng dung dịch HCl 38% ở nhiệt độ 45°C trong 30 phút. Kết tinh $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ở nhiệt độ dung dịch 20°C trong thời gian 50 phút. Sấy sản phẩm $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kết tinh ở 180°C trong 16 h.

Với những điều kiện và chế độ công nghệ điều chế hợp chất của Li như trên, thí nghiệm đã thu được sản phẩm Li_2CO_3 có hàm lượng 99,05% với mức thực thu đạt 82,97%; sản phẩm LiCl có hàm lượng 99,02% với mức thực thu đạt 85,77%. Thành phần hóa học các sản phẩm Li_2CO_3 và LiCl như trong bảng 4.

Bảng 4: thành phần hóa học của sản phẩm Li_2CO_3 và LiCl

Sản phẩm	Hàm lượng (%)				
	Fe	Mg	Ca	Li_2CO_3	LiCl
Sản phẩm Li_2CO_3	< 0,01	< 0,01	0,02	99,05	-
Sản phẩm LiCl	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	99,02

Kết luận và kiến nghị

Với trữ lượng ước tính khoảng 1,5 triệu tấn quặng, Việt Nam là nước có tiềm năng quặng Li hàng trung bình so với các nước có nguồn tài nguyên này. Ở quy mô phòng thí nghiệm cũng như pilot đã nghiên cứu thành công quy trình công nghệ tuyển quặng Li vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi, xác lập được các điều kiện và chế độ tuyển nổi tối ưu cho đối tượng quặng này. Quy trình công nghệ tuyển hoạt động ổn định, khẳng định phương pháp tuyển nổi phù hợp và có hiệu quả đối với đối tượng quặng Li vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi. Quặng tinh Li nhận được có hàm lượng Li_2O là 4,03% với thực thu là 87,61%, chỉ còn khoảng 12% Li có trong quặng nguyên khai bị mất mát theo quặng thải.

Nghiên cứu công nghệ điều chế các hợp chất của Li đã thành công với việc xác lập được quy trình, các điều kiện và chế độ công nghệ phù hợp để điều chế ra các sản phẩm Li_2CO_3 và LiCl có độ sạch > 99%, tương đương các sản phẩm thương mại cùng loại trên thị trường quốc tế. Cần thực hiện các nghiên cứu ở quy mô lớn và chi tiết hơn để đảm bảo tính khả thi khi ứng dụng công nghệ vào sản xuất, cũng như những nghiên cứu ứng dụng các sản phẩm từ Li vào các ngành công nghiệp khác nhau.

Tài liệu tham khảo

- [1] Tahil W (2007), "Implications of future PHEV production for Lithium demand", *Meridian International Research*.
- [2] Mai Kim Vinh và nnk (2003), "Phát hiện khoáng sản thiếc và kim loại hiếm (lithium, beryllium) tại vùng Đồng Rằm - La Vi", *Liên đoàn Bản đồ Địa chất miền Nam*.
- [3] Bulatovic S.M (2007), *Handbook of flotation Reagents*, Elsevier.
- [4] Cho M.S (1961), "Flotation test on the lepidolite ore from Ulchin mine", *Kangwondo. Geol. Survey Korea, Tech paper*, **3**, pp.302-303.
- [5] Nguyễn Văn Hạnh và nnk (2009), "Báo cáo kết quả nghiên cứu mẫu kỹ thuật tuyển Li vùng La Vi, tỉnh Quảng Ngãi", *Viện Khoa học Vật liệu*.