

# NGHIÊN CỨU NUNG VÀ HÒA TÁCH QUẶNG TINH LITI VÙNG ĐỒNG RẪM LA VI TỈNH QUẢNG NGÃI

Nguyễn Hồng Quân

Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim, 79 An Trạch, Đống Đa, Hà Nội

Email: [nguyenhongquan.cnlk@gmail.com](mailto:nguyenhongquan.cnlk@gmail.com); điện thoại 0988.084.900

## TÓM TẮT

Quặng tinh الليتي có chứa 1,1128 % Li được nung thiêu với sắt II sunfat, sau đó hoà tách với dung dịch axit sunfuric. Kết quả nghiên cứu chế độ nung đã lựa chọn được tỷ lệ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /quặng: 8 %, nhiệt độ quá trình nung sunfat hóa: 820 °C, thời gian nung sunfat hóa 180 phút. Quá trình hoà tách quặng sau thiêu đã lựa chọn được chế độ hoà tách: Tỷ lệ L/R khi hoà tách: 5, tốc độ khuấy khi hoà tách: 120 vòng/phút, nồng độ axit 80g/l, nhiệt độ hoà tách 100 °C, thời gian hoà tách 180 phút. Với chế độ nung – hoà tách này hiệu suất hoà tách الليتي đạt 85,92%.

Từ khóa: Liti, hoà tách, nung

## ABSTRACT

Lithium concentrate containing 1,1128% Li is calcined with iron II sulfate, then dissolved with sulfuric acid solution. The results of the study on the calcination mode have been to select the ratio of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /ore: 8%, sulphation heating temperature: 820 °C, sulphation heating time 180 minutes. The process of dissolving ore after sintering has selected the separation mode: L/R ratio when dissolving: 5, stirring speed when dissolving: 120 rpm, acid concentration 80g/l, dissolution temperature separation 100 °C, separation time 180 minutes. With this calcination-dissolution mode, the lithium separation efficiency is 85.92%.

Key: Lithium, dissolving, calcined

## 1. Đặt vấn đề

Liti và hợp chất của الليتي có nhiều tính chất đặc biệt nên được ứng dụng nhiều trong các ngành công nghiệp cao như hàng không, điện tử, hóa chất, v.v... Các ngành công nghiệp sử dụng nhiều الليتي nhất đó là gốm sứ, thủy tinh hợp kim nhôm (chiếm 50% sản lượng الليتي của thế giới), ngành dầu mỡ bôi trơn (chiếm 18%), pin-acquy (chiếm 9%), cao su nhân tạo và dược phẩm (chiếm 9%), các ngành khác (chiếm 14%). Quá trình sản xuất الليتي và các hợp chất الليتي mang lại nhiều lợi ích kinh tế cho đất nước cũng như cho ngành chế biến khoáng sản nói riêng. Điều này cho thấy الليتي là một trong những kim loại có giá trị cao cho kinh tế.

Trữ lượng quặng الليتي trên toàn thế giới cho đến nay chưa được thống kê một cách đầy đủ. Theo Cục Khảo sát Địa chất Hoa Kỳ (USGS) [5] đã sơ bộ thống kê trữ lượng الليتي của một số nước đến năm 2020; có thể nhận thấy rằng, các nước Nam Mỹ như Bolivia, Chile, Mỹ và Argentina có trữ lượng quặng الليتي chiếm khoảng 71% trữ lượng quặng toàn thế giới. Sản lượng khai thác quặng الليتي quy ra kim loại đến năm 2019 ước tính khoảng 77.000 tấn trong đó các nước có tỉ lệ khai thác lớn nhất là Chile, Úc, Zimbabwe, Trung Quốc, Argentina.

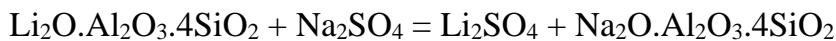
Nước ta có vùng mỏ quặng الليتي khu vực La Vi, tỉnh Quảng Ngãi có trữ lượng đánh giá khoảng 1,5 triệu tấn quặng, hay 15.000 tấn  $\text{Li}_2\text{O}$  [2], thuộc loại mỏ có trữ lượng quặng ở mức trung bình so với thế giới.

Đối với quá trình chế biến الليتي và các hợp chất của الليتي từ quặng chủ yếu đi theo hai thành phần khoáng vật chính của الليتي đó là khoáng vật lepidolit và spodumen trong quặng pegmatite [3], [4].

**- Thu hồi الليتي từ quặng lepidolit:**

Khoáng vật lepidolit chứa الليتي phần lớn đi cùng với các khoáng vật nhóm silicat và alumosilicat chứa Al và Si. Phương pháp thu hồi الليتي từ loại quặng này chủ yếu là tuyển làm giàu quặng tinh từ quặng nguyên khai, sau đó thiêu quặng tinh chứa الليتي với phụ gia ở nhiệt độ cao để chuyển hóa sang dạng có thể hòa tan الليتي, tiếp theo tiến hành hòa tách thiêu phẩm bằng dung dịch chứa  $H_2SO_4$ , loại bỏ các tạp chất có trong dung dịch rồi kết tủa thu hồi الليتي.

Quá trình thiêu quặng tinh chứa الليتي xảy ra theo cơ chế của phản ứng sau:

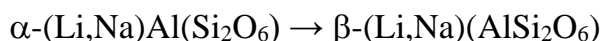


Sau đó, thiêu phẩm thiêu hoàn nguyên được nghiền mịn và hòa tách bằng nước ở nhiệt độ  $100^\circ C$ . Lọc thu hồi dung dịch và tiến hành tách tạp chất trong dung dịch hòa tách bằng chất xúc tác natri hydroxit NaOH. Sau khi tách tạp chất dung dịch được làm bay hơi nước để nâng hàm lượng الليتي trong dung dịch lên khoảng 20 g/lít, dùng cho quá trình điều chế  $Li_2CO_3$ .

**- Thu hồi Li từ spodumen trong quặng pegmatit:**

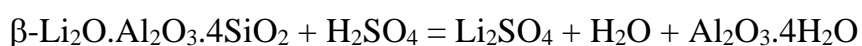
Trong quặng pegmatit, khoáng chứa الليتي phần lớn đi cùng các khoáng chứa tantan, thiếc và spodumen  $LiAlSi_2O_6$ , petalit và lepidolit. Thu hồi الليتي từ loại quặng pegmatit chứa spodument được tiến hành bằng phương pháp tuyển làm giàu quặng tinh chứa الليتي và thu hồi các kim loại có giá trị đi kèm, sau đó thiêu quặng tinh chứa الليتي với phụ gia ở nhiệt độ trên  $1.100^\circ C$ , hòa tách thiêu phẩm trong dung dịch  $H_2SO_4$  ở nhiệt độ cao, tách tạp chất và điều chế các sản phẩm chứa الليتي.

Ở nhiệt độ thường, الليتي trong  $\alpha$ -spodumen không tác dụng với axit  $H_2SO_4$ , tuy nhiên khi tiến hành thiêu quặng tinh الليتي với phụ gia phù hợp ở nhiệt độ cao trên  $1000^\circ C$  thì  $\alpha$ -spodumen chuyển đổi thành  $\beta$ -spodumen, một hình thức chuyển dạng cấu trúc của khoáng dưới tác động của nhiệt độ và chất xúc tác. Kết quả của sự biến đổi, cấu trúc tinh thể của  $\beta$ -spodumen lớn hơn khoảng 30% so với cấu trúc tinh thể của  $\alpha$ -spodumen, phản ứng được mô tả theo phương trình sau:



Trong điều kiện này, الليتي trong quặng có thể tác dụng với  $H_2SO_4$  đặc ở nhiệt độ cao từ  $170-250^\circ C$  và chuyển vào dung dịch.

Quá trình hòa tan الليتي trong quặng sau thiêu ở nhiệt độ cao xảy ra theo cơ chế của phản ứng sau:



Sau khi lọc tách phần bã không tan trong dung dịch  $H_2SO_4$ , dung dịch  $Li_2SO_4$  được điều chỉnh pH bằng các chất xúc tác kiềm như NaOH hoặc  $Na_2CO_3$  để tách tạp chất.

Dung dịch sau làm sạch tạp chất được làm lạnh để kết tủa muối hoặc được coi như sản phẩm trung gian của quá trình thu hồi الليتي.

**2. Quá trình thực nghiệm**

- Mẫu nghiên cứu phục vụ cho quá trình nung thiêu và hòa tách là mẫu quặng tinh الليتي sau quá trình tuyển quặng nguyên khai vùng Đồng Rằm, La Vi, Quảng Ngãi.

Quặng tinh اللي có hàm lượng Li: 1,1128 %; kết quả phân tích cho thấy khoáng vật chứa nguyên tố اللي trong thành tạo pegmatit granit La Vi - Quảng Ngãi là lepidolit và muscovit giàu اللي.

- Hóa chất dùng cho quá trình nung chuyển hóa và hòa tách là Sắt II sunfat có hàm lượng > 98%; Axit sunfuric có hàm lượng > 98,5% .

- Thiết bị dùng cho quá trình nghiên cứu là lò nung Nabertherm, hệ thống thiết bị hòa tách có gia nhiệt và khuấy từ.

Quặng tinh sau tuyển được nghiền đạt 100% <-0,074. Sau đó tiến hành các thí nghiệm nghiên cứu nung và hòa tách trên mẫu quặng tinh sau nghiền.

Quá trình thiêu sulfat hóa nhằm mục đích sulfat hóa các kim loại trong tinh quặng, đồng thời làm tăng thể tích khoáng vật chứa اللي để có thể chuyển اللي trong quặng vào dung dịch khi hòa tách thiêu phẩm trong dung dịch axit sulfuric H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Trong nghiên cứu này lựa chọn tác nhân sunfat hóa là sắt II sunfat để tạo môi trường sunfat hóa kim loại trong quặng اللي. Sau quá trình thiêu, sản phẩm được hòa tách với dung dịch axit sunfuric nhằm đưa tối đa اللي vào dung dịch.

#### **Điều kiện thí nghiệm nghiên cứu quá trình thiêu sunfat hóa như sau:**

- + Tỷ lệ sắt II sunfat thay đổi từ 4 -12% so với quặng اللي.
- + Nhiệt độ thiêu nghiên cứu thay đổi từ 750 - 900°C
- + Thời gian thiêu nghiên cứu thay đổi từ 90 – 240 phút.

Sau khi thiêu, sản phẩm thiêu được nghiền lại và hòa tách với dung dịch axit sunfuric nồng độ 60g/l, nhiệt độ hòa tách 80 °C, trong thời gian hai giờ. Sau đó phân tích thành phần اللي trong bã để xác định hiệu suất của quá trình.

#### **Điều kiện thí nghiệm quá trình hòa tách:**

Quặng tinh اللي sau thiêu trước hết được nghiền lại trong thời gian 2 phút bằng máy nghiền, sau đó được hòa tách với dung dịch axit sunfuric nhằm đưa اللي từ quặng vào dung dịch.

- Các chế độ nghiên cứu quá trình hòa tách:

- + Nồng độ axit được nghiên cứu thay đổi từ 50 - 90g/l.
- + Nhiệt độ hòa tách lựa chọn nghiên cứu từ 80 – 100 °C
- + Thời gian hòa tách nghiên cứu thay đổi từ 2h - 6h.

Sau khi hòa tách xong, tiến hành lọc và rửa bã sau đó sấy khô và phân tích hàm lượng اللي trong bã để tính hiệu suất quá trình hòa tách.

### **3. Kết quả và bình luận**

#### **3.1. Nghiên cứu quá trình thiêu**

Quá trình thiêu sulfat hóa nhằm mục đích sulfat hóa các kim loại trong tinh quặng, đồng thời làm tăng thể tích khoáng vật chứa اللي để có thể chuyển اللي trong quặng vào dung dịch khi hòa tách thiêu phẩm trong dung dịch axit sulfuric H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Trong nghiên cứu này lựa chọn tác nhân sunfat hóa là sắt II sunfat để tạo môi trường sunfat hóa kim loại trong quặng اللي. Sau quá trình thiêu, sản phẩm được hòa tách với dung dịch axit sunfuric nhằm đưa tối đa اللي vào dung dịch.

Điều kiện thí nghiệm nghiên cứu quá trình thiêu sunfat hóa như sau:

- + Tỷ lệ sắt II sunfat thay đổi từ 4-12% so với quặng اللي.
- + Nhiệt độ thiêu nghiên cứu thay đổi từ 750-900°C
- + Thời gian thiêu nghiên cứu thay đổi từ 90 – 240 phút.

Sau khi thiêu, sản phẩm thiêu được nghiền lại và hòa tách với dung dịch axit sunfuric nồng độ 60g/l, nhiệt độ hòa tách 80 °C, trong thời gian hai giờ.

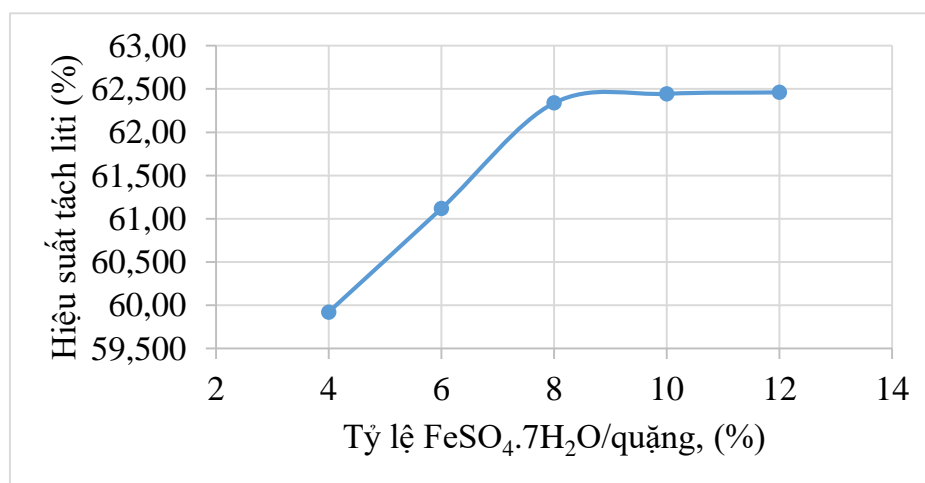
### 3.1.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ sắt II sunfat

Điều kiện thí nghiệm:

- + Thời gian thiêu sulfat hóa: 120 phút.
- + Tỷ lệ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /quặng trong phối liệu thay đổi từ 4-12 %.
- + Nhiệt độ quá trình thiêu: 800 °C.

Kết quả thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ sắt II sunfat được thể hiện trên Hình 1.

**Nhận xét:** Kết quả thí nghiệm cho thấy tỉ lệ sắt sunfat ảnh hưởng đến quá trình tách liti vào dung dịch. Khi tăng tỉ lệ sắt sunfat từ 4-8% hiệu suất quá trình tách liti vào dung dịch liên tục tăng, hiệu suất đạt 62,34%. Tiếp tục nâng tỉ lệ sắt sunfat đến 10, 12% thì hiệu suất tách liti vào dung dịch không tăng thêm nhiều. Do đó chọn tỉ lệ sắt II sunfat/quặng liti là 8% để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.



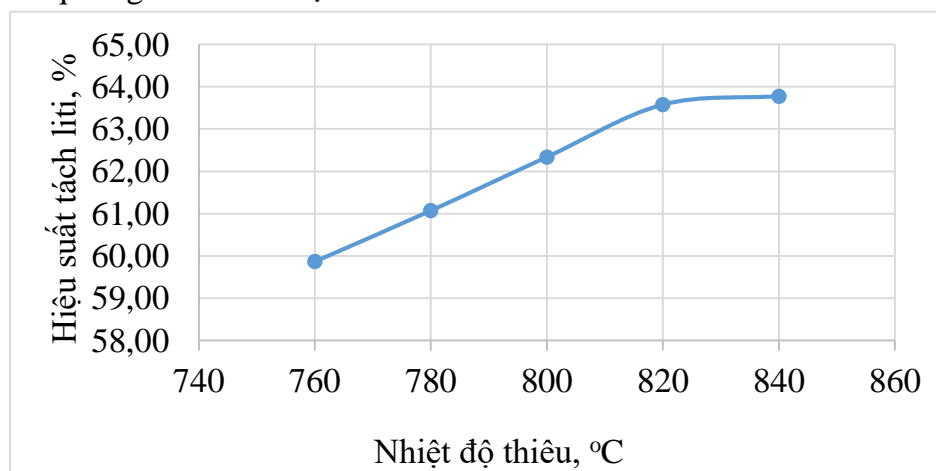
Hình 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ sắt II sunfat/quặng liti

### 3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu

Điều kiện thí nghiệm:

- + Thời gian thiêu sulfat hóa: 120 phút.
- + Tỷ lệ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /quặng 8 %.
- + Nhiệt độ quá trình thiêu được nghiên cứu thay đổi từ 760 - 840 °C.

Các kết quả nghiên cứu được đưa ra ở Hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu đến hiệu suất tách liti

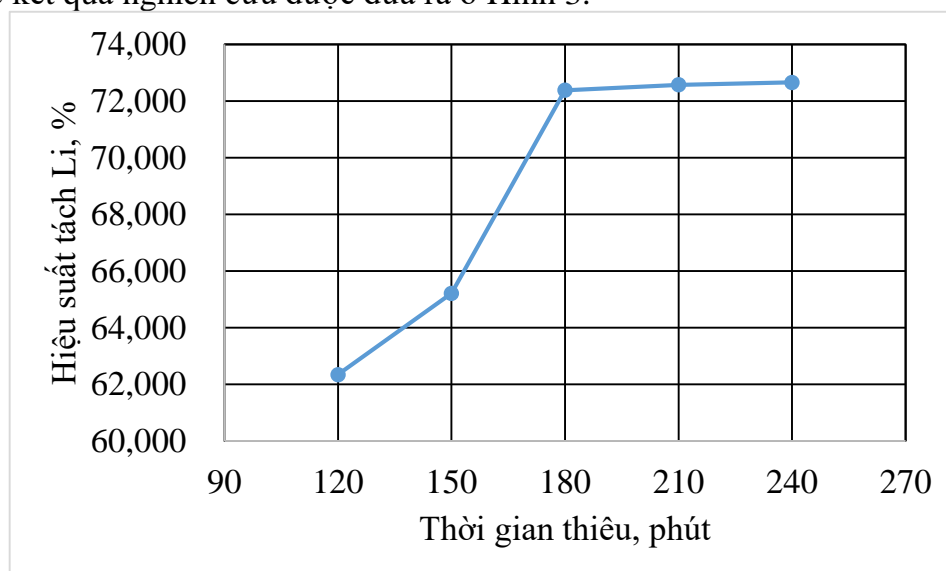
**Nhận xét:** Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu sulfat tinh quặng liti đến hiệu suất tách liti khi hòa tách cho thấy khi tăng nhiệt độ thiêu thì hiệu suất tách liti ra khỏi tinh quặng đã thiêu sulfat hóa tăng. Ở khoảng nhiệt độ thấp thì hiệu suất tách liti tăng chậm và tăng nhanh ở khoảng nhiệt độ cao từ 760 °C đến 820 °C. Khi tăng nhiệt độ thiêu lên 840 °C thì hiệu suất tăng thêm không nhiều, mặt khác, nhiệt độ thiêu cao làm sản phẩm thiêu kết dính và tăng độ cứng gây khó khăn cho quá trình gia công mẫu sau thiêu. Do đó, chọn nhiệt độ thiêu phù hợp là 820 °C để thiêu quặng tinh liti cho các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.1.3 Ảnh hưởng của thời gian thiêu

Điều kiện thí nghiệm:

- + Tỷ lệ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /quặng: 8 %.
- + Nhiệt độ quá trình thiêu sulfat hóa: 820 °C.
- + Thời gian thiêu sulfat hóa thay đổi từ 120 phút đến 240 phút.

Các kết quả nghiên cứu được đưa ra ở Hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian thiêu sulfat hóa đến hiệu suất tách liti

**Nhận xét:** Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian thiêu sulfat đến hiệu suất tách liti cho thấy khi tăng thời gian thiêu sulfat thì hiệu suất hòa tan liti vào dung dịch tăng, khi tiếp tục kéo dài thời gian thiêu sulfat hóa thì hiệu suất tách liti tăng không đáng kể nhưng tăng chi phí về năng lượng. Ở thời gian thiêu sulfat hóa là 180 phút cho hiệu suất tách liti đạt 72,38 % được chọn cho quá trình nghiên cứu tiếp theo.

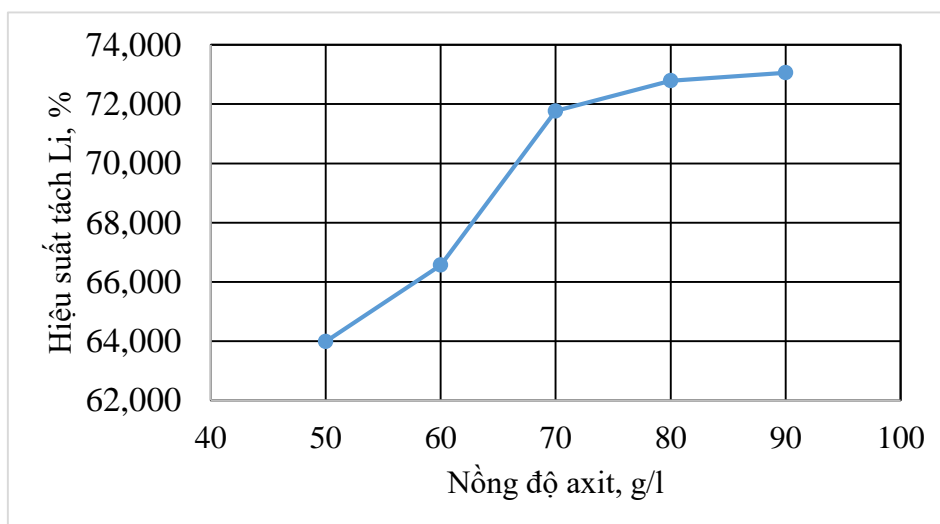
## 3.2. Nghiên cứu quá trình hòa tách quặng liti

### 3.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit

Điều kiện thí nghiệm:

- + Tỷ lệ L/R khi hòa tách bằng: 5 lần.
- + Tốc độ khuấy khi hòa tách: 120 vòng/phút.
- + Nồng độ axit được nghiên cứu thay đổi từ 50 - 90g/l.
- + Nhiệt độ hòa tách 80 °C.
- + Thời gian hòa tách 120 phút.

Kết quả thí nghiệm thể hiện trong Hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến hiệu suất tách liti

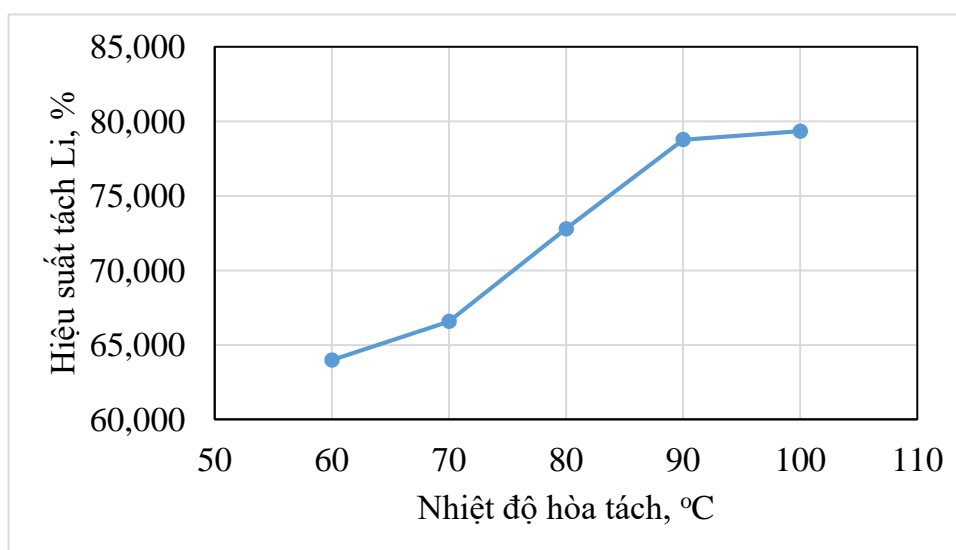
**Nhận xét:** Các kết quả thí nghiệm cho thấy khi tăng nồng độ axit từ 50 – 80 g/l thì hiệu suất quá trình hòa tách tăng liên tục từ 63,9 % đến 72,7 %; khi tăng nồng độ axit lên 90 g/l thì hiệu suất tăng thêm không nhiều (lên 73,06%). Nồng độ axit tăng thêm không tăng hiệu suất mà còn làm tăng chi phí sản xuất về sau, do đó chọn nồng độ dung dịch axit là 80 g/l để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tách

*Điều kiện thí nghiệm:*

- + Tỷ lệ L/R khi hòa tách bằng: 5 lần.
- + Tốc độ khuấy khi hòa tách: 120 vòng/phút.
- + Nồng độ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trong dung dịch khi hòa tách: dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80 g/lít.
- + Thời gian hòa tách bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 150 phút.
- + Nhiệt độ hòa tách bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> thay đổi từ 60 °C đến 100 °C.

Các kết quả nghiên cứu được đưa ra ở Hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tách đến hiệu suất tách liti.

**Nhận xét:** Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tách đến hiệu suất tách liti cho thấy nhiệt độ hòa tách ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất tách liti, khi tăng

hiệu suất tách liti tăng, ở nhiệt độ hòa tách tối ưu là 100 °C cho hiệu suất tách liti từ tinh quặng đã thiêu sulfat hóa hợp lý đạt 79,35% được chọn cho các thí nghiệm hòa tách sau.

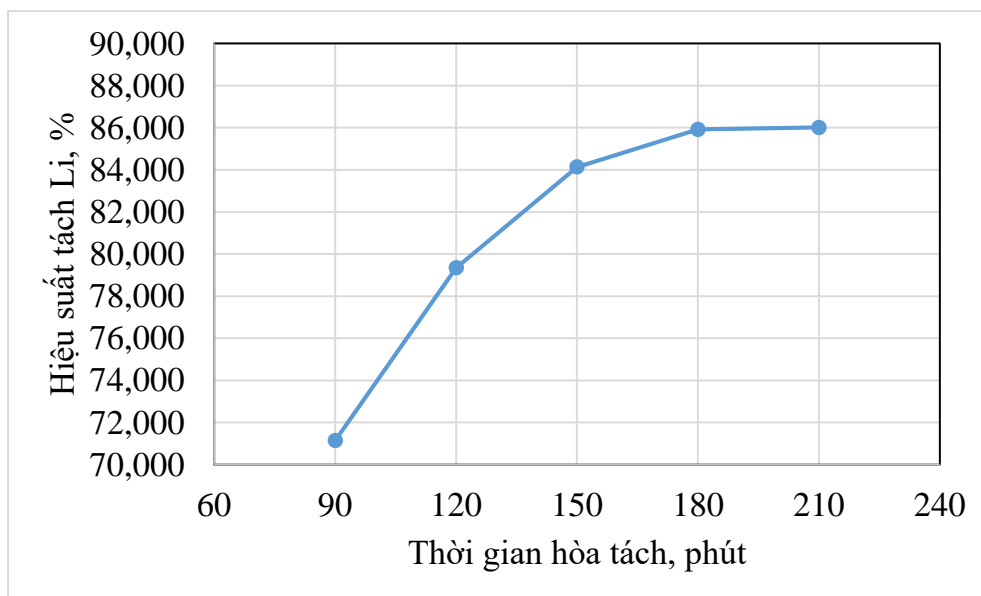
### 3.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hòa tách

Điều kiện thí nghiệm:

- + Tỷ lệ L/R khi hòa tách bằng: 5 lần.
- + Tốc độ khuấy khi hòa tách: 120 vòng/phút.
- + Nồng độ axit 80g/l.
- + Nhiệt độ hòa tách 100 °C.
- + Thời gian hòa tách nghiên cứu thay đổi từ 90 – 210 phút.

Kết quả thí nghiệm thể hiện trong Hình 6.

**Nhận xét:** Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hòa tách cho thấy khi tăng thời gian hòa tách từ 90 phút đến 180 phút thì hiệu suất hòa tách tăng nhanh đến 85,92%. Khi nâng thời gian hòa tách thêm từ 180 phút đến 210 phút thì hiệu suất tăng thêm không nhiều, do đó lựa chọn thời gian hòa tách là 180 phút để hòa tách quặng liti sau thiêu.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách liti

Bảng 1. Thành phần hóa học dung dịch sau hòa tách

Thành phần	Fe	Mg	Ca	Li
Hàm lượng, mg/l	2.820,0	156,0	294,0	1.924,5

## 4. Kết luận

Với phương pháp nung quặng liti với sắt II sunfat và hòa tách với dung dịch axit sunfuric, đã lựa chọn được các thông số tối ưu của quá trình như sau:

- Thông số công nghệ của quá trình thiêu:
  - + Tỷ lệ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /quặng: 8 %.
  - + Nhiệt độ quá trình thiêu sulfat hóa: 820 °C.
  - + Thời gian thiêu sulfat hóa 180 phút.
- Thông số chế độ hòa tách:

- + Quặng الليتيوم sau thiêu được nghiền 2 phút.
- + Tỷ lệ L/R khi hòa tách bằng: 5 lần.
- + Tốc độ khuấy khi hòa tách: 120 vòng/phút.
- + Nồng độ axit 80g/l.
- + Nhiệt độ hòa tách 100 °C.
- + Thời gian hòa tách 180 phút.

Bằng phương pháp này đã hòa tách được 85,92 % الليتيوم vào dung dịch. Dung dịch có thành phần الليتيوم đạt 1.924,5 mg/l có thể được ứng dụng để điều chế các thành phần hợp chất khác nhau của الليتيوم.

### **Tài liệu tham khảo**

1. Đào Duy Anh (2012), *Nghiên cứu công nghệ tuyển và chế biến quặng الليتيوم vùng La Vi tỉnh Quảng Ngãi*, Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim, Hà Nội.
2. Mai Kim Vinh và nnk (2003). Phát hiện khoáng sản thiếc và kim loại hiếm (Litium, Beryllium) tại vùng Đồng Rằm - La Vi. Tài liệu lưu trữ Tổng cục Địa chất và khoáng sản.
3. Краткий Сирабоччик (1964). “Металлургия По Цветным Металлам”. Издательство “Металлургия”. Москва.
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. (1996). Химические Свойства Неорганических Веществ Москва “Химия”.
5. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/>

**Nguồn: Tuyển tập báo cáo “Hội nghị Khoa học Công nghệ Tuyển khoáng toán quốc lần thứ VI”.**