



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033663

(51)<sup>2020.01</sup> B03D 1/00; B03D 1/02; B03D 1/018

(13) B

(21) 1-2021-06617

(22) 20/10/2021

(45) 25/10/2022 415

(43) 27/12/2021 405

(73) Công ty Cổ phần Tư vấn Xây dựng và Công nghệ mỏ (VN)

Tầng 3, Tòa Nhà N07-B3, Đường Thành Thái, Phường Dịch Vọng, Quận Cầu Giấy,  
Thành Phố Hà Nội

(72) Lê Văn Tuấn (VN); Đỗ Tri Tân (VN); Lê Huy Việt (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT TỔNG OXIT ĐẤT HIẾM (TREO) TỪ QUẶNG  
NGUYÊN KHAI ĐẤT HIẾM

(57) Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm nguyên khai bị xâm nhiễm mịn, về cơ bản bao gồm hai công đoạn chính: tuyển nổi để thu được quặng tinh đất hiếm có hàm lượng đất hiếm cao từ quặng đất hiếm nguyên khai và sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh này. Cụ thể hơn, quy trình theo sáng chế về cơ bản bao gồm các bước thu gom, tuyển chọn, đánh toir và rửa mùn sét quặng nguyên khai được khai thác từ mỏ quặng đất hiếm; tuyển nổi barit, tuyển nổi đất hiếm; tiếp theo thực hiện cô đặc, lọc quặng tinh và quặng đuôi; sau đó hòa tách quặng tinh, kết tủa đất hiếm trong dung dịch hòa tách để thu đất hiếm ở dạng muối, cuối cùng nung muối đất hiếm để thu được oxit đất hiếm. Bằng việc tối ưu các điều kiện tuyển nổi và chế biến, sáng chế cho phép sử dụng quặng đất hiếm từ mỏ có thành phần khoáng vật phức tạp, trong đó các khoáng vật đã bị phong hóa vỡ vụn, ít nhiều đã bị biến đổi, hơn nữa chúng còn bị trộn lẫn trong hỗn hợp của sét và các khoáng vật vỡ vụn khác, rất khó tuyển nổi, mà công nghệ hiện hành được xem là không thích hợp.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế liên quan đến lĩnh vực công nghệ đất hiếm. Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm nguyên khai bị xâm nhiễm mìn về cơ bản bao gồm hai công đoạn chính: tuyển nổi để thu được quặng tinh đất hiếm có hàm lượng đất hiếm cao từ quặng nguyên khai và sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh này. Quy trình theo sáng chế, cho phép sử dụng quặng đất hiếm từ mỏ có thành phần khoáng vật phức tạp, trong đó các khoáng vật đã bị phong hóa vỡ vụn, ít nhiều đã bị biến đổi, hơn nữa chúng còn bị trộn lẫn trong hỗn hợp của sét và các khoáng vật vỡ vụn khác, rất khó tuyển nổi, mà công nghệ hiện hành được xem là không thích hợp.

Ngoài ra, quy trình theo sáng chế còn cho phép thu hồi thêm quặng tinh barit với hàm lượng cao, đạt chất lượng làm thương phẩm thông qua việc tối ưu các điều kiện tuyển nổi, mà các quy trình hiện hành không đề cập đến. Hơn nữa, sáng chế cho phép giảm tải trọng lên môi trường bằng việc kết hợp xử lý chất thải bao gồm khí thải, nước thải, bã thải rắn. Do đó, quy trình theo sáng chế được xem là công nghệ thân thiện với môi trường.

Sáng chế chủ động về nguồn nguyên liệu và hóa chất sử dụng bằng việc kết hợp sản xuất axit tại chỗ mà là hóa chất chính sử dụng trong sản xuất tổng oxit đất hiếm và đòi hỏi an toàn cao trong quá trình vận chuyển, nhờ đó thuận lợi và tự chủ trong quá trình sản xuất, hạn chế việc vận chuyển nguyên vật liệu. Giải pháp theo sáng chế cho phép thực hiện chuỗi sản xuất khép kín từ việc khai thác đến chế biến quặng đất hiếm đạt tiêu chuẩn xuất khẩu đảm bảo phục vụ nhu cầu trong nước và xuất khẩu, do đó có thể khẳng định việc khai thác, chế biến mỏ đất hiếm là bền vững, theo đúng chủ trương của Chính phủ, góp phần phát triển bền vững ngành công nghiệp đất hiếm Việt Nam. Ưu điểm và hiệu quả khác của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn sau đây.

## Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

### Đất hiếm và ứng dụng

Đất hiếm (Rare Earth) là nhóm nguyên tố hiếm có hàm lượng nhỏ trong vỏ Trái đất và rất khó tách ra từng nguyên tố riêng biệt. Đây là một nhóm vật chất có từ tính và tính điện hóa đặc biệt. Chúng được coi là “Vitamin của ngành công nghiệp hiện đại”, nguyên tố đất hiếm đã trở thành vật liệu chiến lược và được sử dụng rộng rãi cho các ngành công nghệ cao bao gồm quốc phòng, hàng không vũ trụ, điện tử, công nghệ thông tin, vật liệu siêu dẫn, siêu nam châm, công nghiệp hạt nhân, năng lượng mới. Các mỏ đất hiếm là tài nguyên chiến lược quý và không thể tái sinh. Nếu không có các nguyên tố đất hiếm, rất nhiều công nghệ hiện đại và các ứng dụng sẽ không thể thực hiện được.

Mặc dù mang tên là "hiếm", các nguyên tố đất hiếm - ngoại trừ Promethi (Promethium) có tính phóng xạ - là tương đối dồi dào trong lớp vỏ Trái Đất. Tuy nhiên, do đặc tính địa hóa học của chúng, các nguyên tố đất hiếm thường phân tán và không thường được tìm thấy tập trung trong các khoáng vật đất hiếm; kết quả là các mỏ quặng đất hiếm mà có thể khai thác kinh tế là ít phổ biến hơn.

### Nhu cầu

Hiện tại nhu cầu sử dụng đất hiếm trên thế giới rất lớn, lên đến trên 150.000 tấn đất hiếm/năm. Trong nước, nhu cầu tiêu thụ đất hiếm tại nước ta được dự báo không nhỏ trong những năm sắp tới. Theo đánh giá thì nhu cầu các sản phẩm đất hiếm trong nước vào khoảng 3.500 đến 4.000 tấn/năm. Với việc đầu tư nhiều dự án công nghệ cao sản xuất các sản phẩm xuất khẩu có sử dụng đất hiếm như tổ hợp sản xuất điện thoại di động Sam Sung (Hàn Quốc), nhà máy sản xuất máy vi tính của tập đoàn Intel (Mỹ) và nhiều dự án lớn khác, nhu cầu sử dụng các sản phẩm đất hiếm được dự đoán còn tiếp tục tăng cao.

Tuy nhiên, thị trường đất hiếm đang có biến động lớn sau khi Trung Quốc cắt giảm mạnh hạn ngạch xuất khẩu đất hiếm của mình do nhiều nguyên nhân. Với trữ lượng đất hiếm lớn nhất thế giới, Trung Quốc hiện kiểm soát 97% sản lượng đất hiếm của thế giới và cũng là nơi diễn ra phần lớn các hoạt động chế biến quặng đất hiếm. Điều này khiến cho các nước từ lâu phụ thuộc vào nguồn cung đất hiếm của Trung Quốc, như Nhật Bản, Hàn Quốc, Hoa Kỳ và các nước thuộc khối EU rất lo

ngại. Hệ quả của chính sách về đất hiếm của Trung Quốc mới đây đã khiến giá đất hiếm tăng mạnh và nhiều nước đã bắt đầu các kế hoạch tái khởi động hoặc mở rộng các mỏ đất hiếm của mình như Hoa Kỳ và Ôxtrâyliia, trong khi một số nước không có tài nguyên này như Nhật Bản lại tìm cách đa dạng hoá nguồn cung ngoài Trung Quốc. Việt Nam được đánh giá có trữ lượng đất hiếm khá lớn, nhưng các hoạt động khai thác và sử dụng trong thời gian qua còn rất khiêm tốn, dự kiến trong thời gian tới hoạt động này có thể được đẩy mạnh hơn nữa.

Chính sách về đất hiếm của các quốc gia trên thế giới  
Trung Quốc

Nhằm bảo đảm tiêu dùng trong nước và môi trường, Trung Quốc nhanh chóng hạn chế xuất khẩu đất hiếm ra nước ngoài, đồng thời đóng cửa các khu mỏ gây ô nhiễm nghiêm trọng. Thậm chí, Trung Quốc còn thu mua các nguồn đất hiếm tại các nơi khác trên thế giới. Tuy nhiên, nhiều năm qua, Trung Quốc lại đang phải đối mặt với một loạt tình hình khó khăn:

Thứ nhất, quy mô sản xuất và sản lượng đất hiếm của Trung Quốc đứng đầu thế giới, lượng xuất khẩu cũng chiếm vị trí số một, nhưng nước này lại không có quyền định giá đất hiếm. Trong bối cảnh nhu cầu nguyên vật liệu tăng lên gấp đôi cho các ngành điện tử công nghệ cao, laze, truyền thông, siêu dẫn, Trung Quốc cho rằng đất hiếm đang bị bán với giá quá rẻ.

Thứ hai, trong dây chuyền sản xuất công nghiệp toàn cầu, từ lâu nay, Trung Quốc trở thành nhà cung ứng sản phẩm thứ cấp giá rẻ cho các nước phát triển, đặc biệt là về lĩnh vực vật liệu mới như đất hiếm, Trung Quốc hầu như không có quyền sở hữu trí tuệ, nhiều doanh nghiệp phải duy trì lợi nhuận thấp và đứng trên bờ vực thua lỗ. Nhưng các nhà sản xuất phương Tây lại nhập khẩu đất hiếm giá rẻ từ Trung Quốc, sau đó tách rời chất liệu chế tạo ra các sản phẩm công nghệ cao và chính xác rồi bán lại cho Trung Quốc, với giá tăng gấp nhiều lần.

Thứ ba, Trung Quốc khai thác lãng phí đất hiếm và làm ô nhiễm nghiêm trọng môi trường nơi khai thác, tình trạng sản xuất không bền vững, tỷ trọng nguồn đất hiếm ngày càng giảm. Nếu tính bình quân đầu người, Trung Quốc đã thuộc vào các nước tương đối thiếu thốn đất hiếm; trong khi đó, các nước phương Tây lại

ngừng sản xuất đất hiếm trong nước, tích trữ lượng lớn đất hiếm giá rẻ của Trung Quốc và đủ dùng trong hàng chục năm.

Thứ tư, đất hiếm được các nước phương Tây ứng dụng nhiều trong các ngành công nghiệp như sản xuất ô tô, là nguyên vật liệu quan trọng của sản phẩm công nghệ cao và vũ khí, nhưng các nước này lại hạn chế xuất khẩu các sản phẩm đó sang Trung Quốc.

Hoa Kỳ

Ngày 15/12/2010, Dự Luật Biến đổi tài nguyên và Công nghệ chuỗi cung ứng đất hiếm (Rare Earths Supply-Chain Technology and Resources Transformation Act of 2010) đã được giới thiệu. Dự án Luật được coi là sẽ giúp Hoa Kỳ thiết lập được một chuỗi cung ứng tin cậy các vật liệu đất hiếm, đang có vai trò đặc biệt quan trọng đối với công nghệ năng lượng, quân sự và sản xuất công nghiệp của Hoa Kỳ.

Dự luật mới này nhấn mạnh sự cần thiết cho khả năng sản xuất của Hoa Kỳ và tái lập một ngành công nghiệp cạnh tranh trong nước có thể sản xuất, chế biến, tinh chế đất hiếm để hỗ trợ công nghệ năng lượng xanh và các ứng dụng quốc phòng. Dự luật này nêu việc khởi động một số hoạt động chính bao gồm: thiết lập một nhóm làm việc đất hiếm liên bang để đánh giá và giám sát nhu cầu chiến lược, tạo lập một kho dự trữ quốc gia, đánh giá thực tiễn thương mại quốc tế, tạo điều kiện bảo lãnh vốn vay cho phát triển chuỗi cung ứng trong nước, và sự đổi mới và hỗ trợ phát triển lực lượng lao động để hỗ trợ ngành công nghiệp.

Ngoài ra, Bộ Quốc phòng Hoa Kỳ đã có một nghiên cứu để xác định các rủi ro an ninh quốc gia tiềm năng của sự phụ thuộc vào đất hiếm. Hầu hết các công nghệ quân sự then chốt của Hoa Kỳ cần đến đất hiếm. Cũng như Nhật Bản, công nghiệp Hoa Kỳ dựa chủ yếu vào nguồn đất hiếm nhập khẩu, lên tới 87% nhu cầu. Mặc dù Hoa Kỳ có trữ lượng đất hiếm lớn, nhưng ngành công nghiệp khai mỏ đất hiếm của nước này đã bị “khai tử” từ lâu và không cạnh tranh được về giá với Trung Quốc. Trước đây Hoa Kỳ thực hiện mọi công đoạn trong dây chuyền cung ứng kim loại đất hiếm, nhưng hiện nay hầu hết quá trình xử lý đất hiếm được thực hiện ở Trung Quốc. Để vực dậy ngành công nghiệp khai mỏ đất

hiếm và đảm bảo dây chuyền cung ứng đất hiếm cho quân đội và các ngành công nghiệp trong nước, Hoa Kỳ sẽ phải mất tới 15 năm.

Hoa Kỳ tiêu thụ đất hiếm hiện ước tính khoảng từ 15.000 và 18.000 tấn/năm. Tại Hoa Kỳ, Quốc hội đã tu chỉnh điều luật về ngân sách quốc phòng, yêu cầu Bộ Quốc phòng xem xét lại chính sách phụ thuộc gần như hoàn toàn vào nguồn cung cấp đất hiếm từ Trung Quốc. Quốc hội Hoa Kỳ đang cân nhắc đến dự luật hỗ trợ nghiên cứu và phát triển, đảm bảo các khoản vay dành cho công ty trong ngành và tạo ra nguồn dự trữ, đang cố gắng khởi động công việc khai thác đất hiếm.

#### Nhật Bản

Nhật Bản có một truyền thống sử dụng đất hiếm từ lâu và cũng là nước đi tiên phong. Nhật Bản và Hoa Kỳ là những nước đi tiên phong trong việc sử dụng đất hiếm ứng dụng công nghệ cao. Họ đã có những công nghệ tiên tiến trong làm giàu, tách chiết, tinh lọc. Chắc chắn những công nghệ đó rất đắt đỏ, và là những bí mật của mỗi nước hoặc mỗi doanh nghiệp. Tuy nhiên, việc Trung Quốc đưa ra chính sách mới hạn chế xuất khẩu đất hiếm, có thể làm gián đoạn nguồn cung ứng đất hiếm đối với Nhật Bản, một nguyên vật liệu không thiếu được cho lĩnh vực công nghệ cao mà nước này không có. Chính phủ Nhật Bản và các công ty đã ngay lập tức tìm kiếm nguồn cung thay thế. Bộ Kinh tế, Thương mại và Công nghiệp Nhật vạch ra 5 lĩnh vực trọng tâm, trong đó có đẩy mạnh việc phát triển các nguồn đất hiếm thay thế, đưa Nhật thành trung tâm toàn cầu về tái chế đất hiếm, và giúp các nhà sản xuất lắp đặt các thiết bị nhằm giảm tiêu thụ đất hiếm.

#### Hàn Quốc

Hàn Quốc là nước tiêu thụ đất hiếm khá lớn nhưng nguồn tài nguyên đất hiếm không nhiều. Nước này đã bắt đầu công tác nghiên cứu đất hiếm từ những năm 80 của thế kỷ trước với nguồn tài nguyên như monazite. Do nhu cầu phát triển công nghiệp, nên nghiên cứu và ứng dụng đất hiếm được phát triển mạnh và phát triển theo định hướng tăng giá trị của nguyên liệu đất hiếm nhập khẩu qua nghiên cứu đảm bảo chất lượng cao sản phẩm đất hiếm và nghiên cứu ứng dụng. Về nguồn đất hiếm, Hàn Quốc tham gia vào các liên doanh khai thác với nước ngoài, chủ yếu là với Trung Quốc và nhập oxit đất hiếm có độ tinh khiết cao để đáp ứng nhu cầu trong nước.

Các tập đoàn điện tử hàng đầu Hàn Quốc hay các ngành công nghiệp công nghệ cao như sản xuất ô tô điện hầu như phụ thuộc hoàn toàn vào nguồn cung đất hiếm từ Trung Quốc. Sự phụ thuộc quá lớn vào Trung Quốc về nguồn cung đất hiếm có thể gây ra những tác động làm tê liệt nền kinh tế Hàn Quốc. Vì thế, Chính phủ Hàn Quốc đã xem xét để đất hiếm có thể được tái chế hoặc được thay thế bằng vật liệu khác. Hơn nữa, Chính phủ kêu gọi ngành công nghiệp Hàn Quốc đầu tư nhiều hơn vào các dự án phát triển nguồn tài nguyên ở nước ngoài để có được nguồn cung cấp trực tiếp.

#### Các nước thuộc khối EU

Vì tính quan trọng của đất hiếm, kể từ đầu năm 2010, để đối phó với khả năng Trung Quốc giảm xuất khẩu, các nước EU đã quyết định tăng dự trữ chiến lược về đất hiếm. Việc gián đoạn nguồn cung cấp đất hiếm sẽ làm mất ưu thế cạnh tranh trên các phương diện kinh tế, đặc biệt là các lĩnh vực công nghệ cao, trong đó có công nghệ năng lượng xanh. Các nước châu Âu không còn mỏ khai thác nào và có nguy cơ sẽ thiếu kim loại đất hiếm, và đang đứng trước thực trạng báo động. Sự phát triển kinh tế của EU đang bị đe dọa bởi nguồn cung các loại nguyên liệu khoáng chất chiến lược vì khu vực này bị phụ thuộc hoàn toàn vào nguồn cung. Các cường quốc phương Tây hiện tại đã bắt đầu đầu tư vào việc khai thác trở lại kim loại hiếm.

Do đó, có thể thấy rằng đất hiếm đã được sử dụng rộng rãi cho các ngành công nghệ cao và trở thành vật liệu chiến lược trong chính sách của nhiều quốc gia. Việc khai thác, quản lý và tìm kiếm nguồn cung đất hiếm đang được rất nhiều nước quan tâm.

#### Việc khai thác, sản xuất đất hiếm trong nước

Tại Việt Nam, nguồn tài nguyên đất hiếm này được xem là chưa được khai thác chế biến một cách hiệu quả để phục vụ nền kinh tế. Một trong những lý do là công nghệ chế biến quặng đất hiếm chưa được nghiên cứu đầy đủ, để có thể cho sản phẩm mong muốn về chất lượng và giá cả.

Một trong những giai đoạn quan trọng trong công nghệ chế biến quặng đất hiếm là nghiên cứu phân tách, tinh chế các nguyên tố đất hiếm thành nguyên tố riêng rẽ có độ tinh khiết cao. Công nghệ này chứa đựng hàm lượng khoa học cao và

hiện nay cũng là bí quyết công nghệ của nhiều quốc gia sản xuất và xuất khẩu đất hiếm.

Trong nước hiện đã có một số công ty đang tiến hành sản xuất đất hiếm bao gồm:

- Công ty TNHH đất hiếm Việt Nam (Bắc Ninh), công suất 4.000 tấn/năm oxit đất hiếm riêng rẽ;
- Công ty TNHH Showa Denko Rare-Earth Việt Nam (Hà Nam), công suất 800 tấn/năm oxit đất hiếm riêng rẽ;
- Công ty INTEGRAL MATERIALS INVESTMENT VIỆT NAM (Quảng Ninh), công suất 2.000 tấn/năm oxit đất hiếm;
- Công ty Cổ phần Đất hiếm Việt Nam (Hà Nam), với công suất sản phẩm đầu vào là 5.400 đến 10.000 tấn/năm đất hiếm dạng cacbonat ( $\text{RECO}_3$ ) với hàm lượng tổng oxit (REO) là 42 đến 45%.

Nguồn nguyên liệu đầu vào của các nhà máy này là tổng oxit đất hiếm hoặc nguồn nguyên liệu tái chế. Các nguồn nguyên liệu này vẫn đang được nhập khẩu là chủ yếu.

#### Công nghệ sản xuất đất hiếm

Tùy theo thành phần phần vật chất trong quặng tinh của từng mỏ đất hiếm mà hiện nay công nghệ sản xuất đất hiếm trên thế giới đã phát triển rất phong phú và đa dạng. Công nghệ hiện đại, sản xuất trên dây chuyền liên tục và đạt hiệu suất cao, chi phí sản xuất ngày càng giảm. Các công nghệ sản xuất đất hiếm hiện nay vẫn đang được tiếp tục nghiên cứu cải tiến, hoàn thiện nhằm đạt được những mục tiêu hiệu quả, chất lượng cũng như đáp ứng tiêu chuẩn môi trường cao hơn.

#### *Công nghệ thủy luyện đất hiếm trên thế giới*

##### Công nghệ xử lý quặng tinh đất hiếm bastnaesit của Mỹ

Mỏ bastnaesit lớn thứ hai thế giới ở Mountain Pass, California, Mỹ. Sản phẩm quặng tinh có hàm lượng tổng oxit đất hiếm khoảng 70% và hàm lượng tạp chất thấp. Cơ sở của phương pháp phân huỷ quặng tinh bastnaesit này do công ty Molycorp thực hiện là phân huỷ bằng HCl có kết hợp với NaOH.

Công nghệ này có ưu điểm tiêu tốn không nhiều hoá chất, giá thành sản xuất thấp và có hiệu suất thu hồi đất hiếm cao. Nhược điểm của phương pháp là đòi hỏi quặng tinh phải có chất lượng cao và đặc biệt đáng lưu ý là sự ăn mòn thiết bị do axit HCl.

Công nghệ xử lý quặng tinh bastnaesit của Trung Quốc

Mặc dù, Mỹ là nước đầu tiên hình thành nền công nghệ đất hiếm, tuy nhiên hiện nay Trung Quốc được đánh giá là quốc gia dẫn đầu về công nghệ và sản lượng cung cấp đất hiếm ra toàn thế giới.

Trung Quốc là nước có mỏ đất hiếm (Baiyunebo) lớn nhất thế giới chứa đồng thời cả bastnaesit và monazit lẫn lộn với tỷ lệ từ 6/4 đến 7/3. Quá trình tuyển cho hai loại quặng tinh có hàm lượng tổng đất hiếm khác nhau, loại thấp khoảng từ 30 đến 40% và loại cao khoảng từ 50 đến 60% oxit đất hiếm.

Tại Trung Quốc, hai phương pháp được sử dụng để phân huỷ quặng tinh đất hiếm: Phương pháp phân huỷ bằng axit sulfuric ( $H_2SO_4$ ) và phương pháp phân huỷ bằng HCl và NaOH, trong đó phương pháp cơ bản phân huỷ quặng tinh đất hiếm bastnaesit có chứa monazit là phân huỷ bằng axit sulfuric ở nhiệt độ cao. Nhiệt độ phân huỷ cũng như điều kiện phân huỷ họ giữ kín như một phần bí quyết công nghệ của Trung Quốc.

Công nghệ sản xuất này hiện đang được áp dụng tại Công ty Baotou Steel and Rare Earths (Trung Quốc). Ưu điểm của công nghệ này là phân huỷ được cả khoáng Bastnasit và Monazit, thiết bị có thể tự động hóa cao, đặc biệt tạp chất chủ yếu là sắt, thori, canxi, phospho, v.v., sẽ tập trung trong xỉ ngâm chiết nên thích hợp phòng tránh phóng xạ và xử lý xỉ thải. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là cần sử dụng nhiều thiết bị; thiết bị dễ bị ăn mòn, đòi hỏi trình độ vận hành cao; công nghệ này chỉ dừng lại ở sản xuất clorua đất hiếm để chuyển sang công đoạn trích ly.

*Công nghệ sản xuất đất hiếm trong nước*

Nghiên cứu phân tách tinh chế một số nguyên tố đất hiếm giá trị cao, có ý nghĩa quan trọng trong việc bước đầu đánh giá và xây dựng quy trình tối ưu phân tách tinh chế nguyên tố đất hiếm ở Yên Phú. Các nguyên tố đất hiếm phân nhóm trung và phân nhóm nặng, trong đó có độ tinh khiết ngày cao, ngày càng được sử

dụng nhiều trong các lĩnh vực công nghệ cao như vật liệu phát quang, vật liệu từ, vật liệu hạt nhân, vật liệu gốm cao cấp.

Các nghiên cứu phân huỷ quặng tinh đất hiếm được tập trung chủ yếu vào quặng Nam Nậm Xe và quặng đất hiếm Đông Pao. Đặc điểm của quặng tinh đất hiếm được đưa vào nghiên cứu phân huỷ là hàm lượng oxit đất hiếm cỡ 30 đến 35%, do giai đoạn tuyển chưa được nghiên cứu đầy đủ và do thành phần khoáng vật của quặng.

Hai phương pháp cơ bản được dùng để phân huỷ quặng tinh đất hiếm bastnaesit (bastnaesite) là phương pháp HCl-NaOH và phương pháp axit  $H_2SO_4$ . Quá trình phân huỷ theo phương pháp HCl-NaOH chủ yếu được thử nghiệm ở mức độ phòng thí nghiệm, trong khi đó phương pháp axit  $H_2SO_4$  đã dần được triển khai ở quy mô pilot, bao gồm các giai đoạn chính như phân huỷ quặng tinh bằng axit  $H_2SO_4$  ở 110 đến 120°C, có cấp nhiệt; ngâm, hoà tan, phân tách đất hiếm bằng nước; lắng lọc; khử Ce (IV) thành Ce (III) bằng  $H_2O_2$  hoặc bằng phôi sắt, sau đó kết tủa tổng sulfat kép đất hiếm (III) bằng  $Na_2SO_4$ ; chuyển hoá đất hiếm từ dạng sulfat kép sang dạng hydroxit bằng dung dịch NaOH. Quy trình sản xuất áp dụng vào thực tế đã sản xuất được một số sản phẩm oxit đất hiếm có độ sạch kỹ thuật cung cấp cho thị trường.

Phương pháp tinh chế cũng được nghiên cứu và phát triển ở Viện Công nghệ Xạ hiếm. Dung môi chính được sử dụng là PC88A. Công nghệ được nghiên cứu phát triển là nghiên cứu phân tách nhóm tổng đất hiếm Yên Phú. Quy trình này được thử nghiệm ở quy mô thiết bị chiết 300mL/bậc. Quy trình phân tách nhóm tổng đất hiếm Đông Pao ở quy mô 4L/bậc. Phân tách tinh chế Y bằng phương pháp chiết với Aliquat 336 trong môi trường SCN. Phân tách tinh chế Gd, Sm cũng đã được nghiên cứu nhưng thực hiện trên thiết bị chiết 300mL/bậc. Các thông số của quá trình phân tách này được thực hiện trên việc sử dụng phần mềm mô phỏng do Viện Công nghệ Xạ hiếm nghiên cứu và phát triển.

Trên cơ sở Đề tài nghiên cứu của PGS.TS. Lê Bá Thuận, “*Xử lý chế biến quặng đất hiếm Việt Nam*”, thực hiện năm 2007, Viện Công nghệ Xạ hiếm đã xây dựng sơ đồ công nghệ xử lý quặng tinh đất hiếm Đông Pao và tách trực tiếp Ce từ dung dịch hoà tách thu nhận Ce hàm lượng cao và tổng đất hiếm.

Cụm công trình của PGS. TS. Lưu Minh Đại, “*Công nghệ đất hiếm phục vụ sản xuất, đời sống và bảo vệ môi trường*” đã được tặng Giải thưởng Nhà nước về KH&CN 2005, thuộc đề tài thuộc Viện Khoa học vật liệu (Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam), về cơ bản đã tìm ra những công nghệ biến đất hiếm thành những sản phẩm hữu ích

Công nghệ thủy luyện như được mô tả trong “*Thử nghiệm công nghệ quặng đất hiếm Mỏ đất hiếm Nậm Xe*” thuộc đề án thăm dò mỏ đất hiếm Nam-Bắc Nậm Xe giữa Công ty TNHH Xây dựng Hưng Hải và Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim. Công nghệ thủy luyện quặng tinh đất hiếm này được thực hiện với axit sulfuric ở nhiệt độ 180°C, tách đất hiếm khỏi các nguyên tố khác bằng phương pháp sulfat kép. Sau đó kiềm hoá sulfat kép để thu được tổng hydroxyt đất hiếm. Công nghệ này đã thu được tổng oxit đất hiếm trên 95% và bước đầu đã đề xuất công nghệ xử lý chất thải của quá trình thủy luyện như: xử lý khí, bụi, nước thải, quản lý chất thải rắn, chất thải phóng xạ. Ưu điểm của công nghệ này là phát thải khí thải thấp. Tuy nhiên nhược điểm của phương pháp này là tiêu tốn lượng axit sulfuric lớn, nước thải có độ axit cao, thành phần phóng xạ tan nhiều vào nước thải, khó vận hành công nghệ, sản phẩm có độ tinh khiết không cao.

Ứng dụng của đất hiếm trong các ngành công nghiệp đang dành được nhiều thành tựu nổi trội và mang lại hiệu quả kinh tế lớn. Nhìn chung các nguyên liệu sản xuất lấy đất hiếm làm phụ gia có những đặc điểm với tính năng tốt khó có thể thay thế, không gây ô nhiễm môi trường. Do đó việc ứng dụng đất hiếm sẽ trở thành xu hướng phát triển của vật liệu mới trong thế kỉ XXI.

Vấn đề về môi trường

Bên cạnh đó, trong nhiều năm qua, mặc dù Trung Quốc đã thống trị thị trường đất hiếm toàn cầu, nhưng gần đây đã giảm mạnh hạn ngạch xuất khẩu tài nguyên này do phải đối mặt với những vấn đề riêng của mình do tình trạng khai thác quá mức đất hiếm gây ra, đặc biệt là hậu quả và tác động về môi trường

Đất hiếm là một loại tài nguyên rất có giá trị và nếu khai thác hợp lý, hiệu quả sẽ đóng góp vào sự phát triển của tương lai. Tuy nhiên, khai thác khoáng sản luôn ảnh hưởng tới môi trường, đất hiếm cũng không phải ngoại lệ. Đi kèm với khai thác đất hiếm bao giờ cũng có những loại chất có thể gây hại cho môi trường. Vì

thế, nếu khai thác không đảm bảo sẽ gây ô nhiễm môi trường. Ngoài ra, để khai thác, tuyển và chế biến đất hiếm đòi hỏi phải có quy trình công nghệ rất cao. Đồng thời, còn phải tính đến giá trị kinh tế, công nghệ có thể phù hợp với điều kiện của mỏ cụ thể, nhưng lại không phù hợp điều kiện của mỏ khác. Do vậy, việc khai thác đất hiếm sẽ là một hàm số, phải cân đối giữa lợi nhuận và các chi phí đầu tư cho công nghệ, môi trường, cũng như các chi phí khác. Việt Nam hiện chưa có công nghệ cao để chế biến đất hiếm quy mô lớn. Do vậy, nếu chỉ xuất thô thì giá trị không cao. Vì thế, việc khai thác đất hiếm cần phải được nghiên cứu một cách thấu đáo.

Nhu cầu đối với giải pháp sản xuất đất hiếm

Việt Nam được đánh giá là một trong quốc gia giàu tài nguyên đất hiếm. Việc triển khai dự án chế biến sâu mỏ đất hiếm sẽ là sự khởi động quan trọng để phát triển ngành đất hiếm và các ngành công nghiệp khác ứng dụng đất hiếm tại Việt Nam và xuất khẩu. Do đó, việc nghiên cứu chế biến sâu đất hiếm hoàn toàn phù hợp với chính sách phát triển của Chính phủ về ngành công nghiệp đất hiếm phục vụ nhu cầu trong nước và xuất khẩu; đóng góp xây dựng cơ sở hạ tầng, thu hút, đào tạo và sử dụng lao động địa phương, có biện pháp bảo vệ môi trường sinh thái và tích cực tham gia cải thiện môi trường xã hội.

Xuất phát từ bối cảnh và các lý do trên đây, việc đầu tư nghiên cứu chế biến sâu sản phẩm đất hiếm là rất cần thiết và cấp bách. Do đó, có nhu cầu đối với quy trình sản xuất đất hiếm, tốt hơn nếu quy trình này không chỉ cho phép sản xuất đất hiếm với hiệu suất, hàm lượng và độ tinh khiết cao, mà còn cho phép thu hồi các thành phần khoáng vật khác có giá trị thương phẩm cao, đồng thời giảm thiểu các ảnh hưởng và/hoặc tác động đến môi trường.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

#### *Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết*

Mặc dù được đánh giá là một trong quốc gia giàu tài nguyên đất hiếm với trữ lượng ước tính trên 22 triệu tấn, đứng thứ hai thế giới sau Trung Quốc (44 triệu tấn), trong đó 99% đất hiếm ở Việt Nam nằm trong quặng gốc và quặng phong hóa như: Bắc Nậm Xe, Nam Nậm Xe, Đông Pao (Lai Châu), Mùòng Hum (Lào Cai) và Yên Phú (Yên Bái). Một lượng nhỏ còn lại nằm trong các mỏ sa khoáng lục địa và sa khoáng ven biển bao gồm các mỏ ở vùng Bắc Bù Khạng (Nghệ An) ở các điểm Pom

Lâu-Bản Tầm, Châu Bình, Bản Gió. Tuy nhiên, đến nay các mỏ đất hiếm có trữ lượng lớn ở tỉnh Lai Châu như Nậm Xe và Đông Pao vẫn chưa được khai thác. Do quặng ở các mỏ này xâm nhiễm mịn và có thành phần vật chất phức tạp nên chưa tìm được giải pháp công nghệ tuyển khả thi về các chỉ tiêu kinh tế-kỹ thuật.

Ngoài ra, mặc dù công nghệ để sản xuất đất hiếm từ quặng đất hiếm được xem là phát triển, tuy nhiên các công nghệ chỉ tập trung vào nghiên cứu tuyển thu hồi đất hiếm, chưa nghiên cứu thu hồi khoáng vật có giá trị khác, như barit.

Hơn nữa, các điều kiện thực hiện, đặc biệt là đối với bước tuyển nổi cần tiếp tục được tối ưu hơn nữa nhằm áp dụng cho bước tuyển đất hiếm và các khoáng vật khác để thu được hiệu suất và hàm lượng tốt hơn.

Bên cạnh đó, việc xử lý chất thải trong các công nghệ hiện hành cũng chưa thực sự được tập trung nghiên cứu hoàn thiện, gây ảnh hưởng và/hoặc tác động nghiêm trọng đến môi trường xung quanh.

Do đó, mục đích của sáng chế là khắc phục các hạn chế trên đây của các công nghệ hiện hành trong lĩnh vực kỹ thuật này.

#### *Cách thức giải quyết vấn đề*

Để đạt được các mục đích trên đây, trên cơ sở kế thừa kết quả của các nghiên cứu trước đây của các tác giả sáng chế và việc tổng hợp, nghiên cứu nhằm tối ưu hơn nữa quá trình sản xuất đất hiếm, nâng cao hiệu suất tổng hợp đất hiếm và thu hồi thành phần khoáng vật có giá trị khác, cụ thể sáng chế đề xuất quy trình sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm nguyên khai bị xâm nhiễm mịn, đặc trưng ở chỗ, quy trình này bao gồm các bước sau đây:

i) thu gom, xử lý làm toi mịn sét, tạo cỡ hạt mong muốn từ quặng đất hiếm nguyên khai trước khi tiến hành tuyển nổi, trong đó quặng nguyên khai được làm toi mịn sét, sau đó tiến hành tạo cỡ hạt để thu được cỡ hạt mong muốn nhỏ hơn 0,1 mm;

ii) tuyển nổi để thu được quặng tinh barit, đồng thời phân tách, thu gom phần bùn quặng barit có hàm lượng barit thấp (phần đuôi quặng barit) dùng làm nguyên liệu cho bước tuyển nổi quặng đất hiếm, trong đó việc tuyển nổi để thu được quặng tinh barit đồng thời phân tách phần bùn thải barit (phần đuôi thải barit) được thực

hiện qua 4 bước bao gồm 1 bước tuyển chính barit và 3 bước tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III, trong đó:

ii.1) bước tuyển chính barit được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển chính barit (thuốc tuyển chính barit) vào nguyên liệu quặng nghiền khai với cỡ hạt mong muốn của bước i), trong đó thuốc tuyển chính barit bao gồm dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sô đa), thủy tinh lỏng,  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ , lignin, Br4 bao gồm alkyl sulfonat (alkyl sulfonate) với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 70%, alkyl succinat (alkyl succinate) với lượng từ 20 đến 40% và chất tạo váng mà là phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất nhũ hóa, chất tạo bọt hoặc hỗn hợp của chúng với lượng từ 10 đến 20%, trong đó:

tính theo tấn quặng nguyên khai:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  với lượng 5 kg/tấn,

thủy tinh lỏng với lượng 1 kg/tấn,

$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  với lượng 1 kg/tấn,

lignin với lượng 2 kg/tấn,

hóa chất tập hợp Br4 với lượng 0,6 kg/tấn, và

phần bọt chứa quặng tinh barit nổi lên trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp I và phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

ii.2) bước tuyển tinh barit cấp I được thực hiện bằng cách bổ sung không khí làm nổi bọt chứa quặng tinh barit để phân tách riêng và được chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp II, phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

ii.3) bước tuyển tinh barit cấp II được thực hiện bằng cách bổ sung không khí làm nổi bọt chứa quặng tinh barit để phân tách riêng và được chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp III, phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

ii.4) bước tuyển tinh barit cấp III được thực hiện bằng cách bổ sung không khí làm nổi bọt chứa quặng tinh barit nhằm phân tách riêng để xử lý thu quặng tinh, phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

iii) tuyển nổi đất hiếm từ nguyên liệu là các phần bùn trong các bước tuyển chính barit và tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III ở bước ii) trên đây, trong đó việc tuyển đất hiếm được thực hiện qua 5 bước bao gồm 1 bước tuyển chính đất hiếm và 4 bước tuyển tinh đất hiếm cấp I, cấp II, cấp III, cấp IV, trong đó:

iii.1) bước tuyển chính đất hiếm được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển chính (thuốc tuyển chính) đất hiếm vào nguyên liệu trên đây, trong đó thuốc tuyển chính đất hiếm bao gồm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sô đa), thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, dầu hỏa và DH13 mà bao gồm axit béo với lượng từ 20 đến 90%, axit béo được biến tính với lượng từ 15 đến 20%, chất tạo váng với lượng từ 5 đến 15%, trong đó:

tính theo tấn quặng nguyên khai:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  với lượng 2 kg/tấn,

thủy tinh lỏng với lượng 0,5 kg/tấn,

lignin với lượng 1 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,5 kg/tấn,

DH13 với lượng 0,6 kg/tấn,

dầu hỏa với lượng 0,3 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và phần cặn còn lại được chuyển đến bước tuyển vết đất hiếm để thu hồi tối đa, tránh thất thoát đất hiếm;

iii.2) bước tuyển tinh đất hiếm cấp I được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp I bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.1), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,5 kg/tấn,

lignin với lượng 1 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,5 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp II và phần cặn

còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1);

iii.3) bước tuyển tinh đất hiếm cấp II được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp II bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.2), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,3 kg/tấn,

lignin với lượng 0,6 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,3 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp III và phần cặn còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1);

iii.4) bước tuyển tinh đất hiếm cấp III được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp III bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.3), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,2 kg/tấn,

lignin với lượng 0,4 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,2 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp IV và phần cặn còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của bước tuyển tinh đất hiếm cấp II trong bước iii.3);

iii.5) bước tuyển tinh đất hiếm cấp IV được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp IV bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.4), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,1 kg/tấn,

lignin với lượng 0,2 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,1 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng để xử lý thu quặng tinh đất hiếm thành phẩm;

iv) sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh đất hiếm thu được trên đây.

Theo phương án, trong bước i), quặng nguyên khai được làm toi mùn sét bằng sàng tang quay.

Theo phương án khác, trong bước i) việc tiến hành tạo cỡ hạt được thực hiện bằng cách nghiền và sàng phân cấp để thu được cỡ hạt mong muốn nhỏ hơn 0,1 mm.

Theo phương án khác nữa, trong bước ii.1) nguyên liệu quặng nghiền khai với cỡ hạt mong muốn của bước i) được bùn hóa với nồng độ pha rắn nằm trong khoảng từ 200 g/L đến 350 g/L, tốt hơn là 250 g/L trước khi bổ sung hóa chất tuyển chính barit.

Theo phương án khác nữa, trong bước ii.4) bột chứa quặng tinh barit được phân tách riêng được cô đặc để loại bỏ nước, lọc và thu được quặng tinh barit thành phẩm.

Theo phương án khác nữa, quặng tinh barit thành phẩm có hàm lượng  $\text{BaSO}_4$  lớn hơn 95% với độ ẩm khoảng 15%.

Theo phương án khác nữa, trong bước iii.5), phần bột chứa quặng tinh đất hiếm được tách riêng, được cô đặc loại bỏ nước, lọc và thu được quặng tinh đất hiếm thành phẩm. Theo phương án khác nữa, quặng tinh đất hiếm thành phẩm có hàm lượng tổng oxit đất hiếm (TREO) lớn hơn 30% và độ ẩm khoảng 15%.

Theo phương án khác nữa, bước tuyển vét đất hiếm trong bước iii.1) được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển vét (thuốc tuyển vét) đất hiếm bao gồm DH13, dầu hỏa, vào phần cặn còn lại rắn thu được từ bước tuyển chính đất hiếm iii.1), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

DH13 với lượng 0,4 kg/tấn,

dầu hỏa với lượng 0,2 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tuần hoàn trở lại bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1) và phần cặn còn lại được cô đặc để loại bỏ nước, lọc và thu được quặng thải thô.

Theo phương án khác nữa, phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh barit cấp I, cấp II và cấp III được thu gom và chuyển sang bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1) dưới dạng một phần nguyên liệu đầu vào của bước này.

Theo phương án khác nữa, phần cặn còn lại của bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và cấp II được thu gom cùng với phần bột từ bước tuyển vét đất hiếm và được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu đầu vào của bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1). Theo phương án khác nữa, phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và cấp II được thu gom cùng với phần bột từ bước tuyển vét đất hiếm còn được nghiền lại để đạt tới cỡ hạt mong muốn trước khi được tuần hoàn trở lại dưới dạng một phần nguyên liệu đầu vào của bước tuyển tinh đất hiếm trong bước iii.1).

Theo phương án khác nữa, phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh đất hiếm cấp III và cấp IV được thu gom và được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu đầu vào của tuyển tinh đất hiếm cấp II trong bước iii.3).

Theo phương án khác nữa, quặng đất hiếm nguyên khai có nguồn gốc từ mỏ đất hiếm Bắc Nậm Xe, Nam Nậm Xe và mỏ Đông Pao (Lai Châu).

Theo phương án khác, quặng đất hiếm nguyên khai có nguồn gốc từ mỏ đất hiếm Bắc Nậm Xe.

Theo phương án khác nữa, quặng tinh đất hiếm thu được có thành phần khoáng vật được xác định theo phương pháp Rownghen nhiễu xạ, được thực hiện trên thiết bị phân tích D8-Advance như sau:

| STT | Thành phần khoáng vật                                    | Hàm lượng (%) |
|-----|----------------------------------------------------------|---------------|
| 1   | Barit – $\text{BaSO}_4$                                  | 18-20         |
| 2   | Bastnaesit – $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$            | 67-69         |
| 3   | Gip-xit                                                  | <1            |
| 4   | Gotit – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 4-6           |
| 5   | Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | 1-3           |

|   |                     |               |
|---|---------------------|---------------|
| 6 | Gorceixit           | 1-3           |
| 7 | Các thành phần khác | Lượng còn lại |

Theo phương án khác nữa, thành phần hóa học quặng tinh đất hiếm định lượng theo phương pháp ICP- MS, thực hiện trên thiết bị quang phổ phát xạ plasma ICP-MS 7700x như sau:

| STT | Thành phần                    | Hàm lượng quặng tinh |     |
|-----|-------------------------------|----------------------|-----|
| 1   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 9,39                 | %   |
| 2   | Al                            | 4,05                 | %   |
| 3   | Na                            | 1,69                 | %   |
| 4   | K                             | 0,41                 | %   |
| 5   | Ca                            | 1,43                 | %   |
| 6   | Mg                            | 0,59                 | %   |
| 7   | P                             | 2,54                 | %   |
| 8   | Mn                            | 1,18                 | %   |
| 9   | Ba                            | 15,39                | %   |
| 10  | Ti                            | 0,59                 | %   |
| 11  | Fe                            | 6,86                 | %   |
| 12  | Li                            | 129,32               | ppm |
| 13  | Be                            | 8,07                 | ppm |
| 14  | V                             | 234,48               | ppm |
| 15  | Cr                            | 389,25               | ppm |
| 16  | Co                            | 43,88                | ppm |
| 17  | Ni                            | 201,65               | ppm |
| 18  | Cu                            | 180,49               | ppm |
| 19  | Zn                            | 808,73               | ppm |
| 20  | Ga                            | 57,48                | ppm |
| 21  | Ge                            | 57,48                | ppm |
| 22  | As                            | 191,93               | ppm |
| 23  | Se                            | 226,21               | ppm |

| STT | Thành phần | Hàm lượng quặng tinh |     |
|-----|------------|----------------------|-----|
| 24  | Rb         | 25,37                | ppm |
| 25  | Sr         | 2142,37              | ppm |
| 26  | Nb         | 523,12               | ppm |
| 27  | Mo         | 111,63               | ppm |
| 28  | Ag         | 2,83                 | ppm |
| 29  | Cd         | 15,51                | ppm |
| 30  | Sn         | 47,52                | ppm |
| 31  | Sb         | 2,58                 | ppm |
| 32  | Ta         | 27,90                | ppm |
| 33  | W          | 17,88                | ppm |
| 34  | Pb         | 4094,68              | ppm |

Theo phương án khác nữa, thành phần các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố phóng xạ trong quặng tinh đất hiếm là như sau:

| STT | Thành phần | Hàm lượng |   |
|-----|------------|-----------|---|
| 1   | Sc         | 0,006     | % |
| 2   | Y          | 0,103     | % |
| 3   | La         | 9,563     | % |
| 4   | Ce         | 12,156    | % |
| 5   | Pr         | 1,361     | % |
| 6   | Nd         | 4,052     | % |
| 7   | Sm         | 0,324     | % |
| 8   | Eu         | 0,069     | % |
| 9   | Gd         | 0,266     | % |
| 10  | Tb         | 0,016     | % |
| 11  | Dy         | 0,035     | % |
| 12  | Ho         | 0,004     | % |
| 13  | Er         | 0,011     | % |

| STT                                                      | Thành phần | Hàm lượng |   |
|----------------------------------------------------------|------------|-----------|---|
| 14                                                       | Tm         | 0,001     | % |
| 15                                                       | Yb         | 0,005     | % |
| 16                                                       | Lu         | 0,001     | % |
| 17                                                       | Th         | 0,132     | % |
| 18                                                       | U          | 0,016     | % |
| <b>Tổng oxit đất hiếm (TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> |            | 33,50     | % |

Theo một phương án khác nữa, bước iv) sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh thu được bao gồm các bước sau đây:

iv.1) trộn lẫn quặng tinh đất hiếm với axit sulfuric đậm đặc để phân giải quặng tinh đất hiếm, trong đó tỷ lệ khối lượng của axit sulfuric đậm đặc/quặng tinh đất hiếm nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,8, tốt hơn là trong khoảng từ 1,4 đến 1,6;

iv.2) tiến hành nung hỗn hợp trong bước b) ở nhiệt độ nằm trong khoảng 100 đến 800°C, tốt hơn là trong khoảng 450 đến 650°C;

iv.3) tiến hành hòa tan, phân tách (hòa tách) chất rắn thu được ở bước c) bằng nước dưới điều kiện khuấy, trong đó tỷ lệ chất rắn/nước là khoảng 1/8 đến 1/12;

iv.4) trung hòa hỗn hợp trong bước d) đến pH nằm trong khoảng từ 3 đến 4 bằng cách bổ sung MgO;

iv.5) lọc để loại bỏ chất rắn;

iv.6) phân tách bằng cách tạo kết tủa sử dụng chất tạo kết tủa được chọn từ nhóm bao gồm NaHCO<sub>3</sub> và NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, trong đó tỷ lệ mol của chất tạo kết tủa/TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nằm trong khoảng từ 4 đến 7,2;

iv.7) lọc để thu được sản phẩm cacbonat đất hiếm;

iv.8) tiến hành nung ở khoảng 900°C để tạo ra tổng oxit đất hiếm.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.1) axit sulfuric 98% được sử dụng là tỷ lệ khối lượng của axit sulfuric đậm đặc/quặng tinh đất hiếm là khoảng 1,4.

Theo một phương án khác nữa, bước iv.2) nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ 450 đến 650°C và thời gian nung là khoảng 2 giờ.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.3) tỷ lệ chất rắn/nước là khoảng 1/10, và nhiệt độ nằm trong khoảng 20 đến 40°C, tốt hơn là 20 đến 30°C và tốc độ khuấy là khoảng 400 vòng/phút.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.4) pH là khoảng 3,5.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.6) chất tạo kết tủa là  $\text{NaHCO}_3$ , tốt hơn là có nồng độ 1,42M, và tỷ lệ mol của chất tạo kết tủa/ $\text{TRE}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 4 đến 7,2, tốt hơn là 6,4.

Theo một phương án khác nữa, bước iv.6) được thực hiện dưới các điều kiện sau đây:

- Nhiệt độ môi trường, tốt hơn khoảng là 30°C,
- Thời gian khuấy khoảng 1,5 đến 2,5 giờ, tốt hơn là 2 giờ,
- Tốc độ khuấy khoảng 300 đến 500 vòng/phút, tốt hơn là 400 vòng/phút,
- Thời gian để lắng khoảng 2 giờ.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.8), quá trình nung được tiến hành trong khoảng 2 giờ.

#### *Hiệu quả kỹ thuật đạt được*

Sáng chế đề xuất công nghệ sản xuất oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm với ưu điểm và hiệu quả kỹ thuật bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, ưu điểm và hiệu quả kỹ thuật sau đây:

- Quy trình theo sáng chế cho phép sản xuất oxit đất hiếm với hiệu quả, hàm lượng, thực thu và độ tinh khiết cao thông qua việc tuyển nổi với 1 bước tuyển chính, 4 bước tuyển tinh và 1 bước tuyển vét và đồng thời còn tận dụng tối đa lượng quặng đuôi thông qua việc lựa chọn quặng tinh tuyển vét, đuôi tuyển tinh lần I và II, được nghiền và tuần hoàn trở lại khâu tuyển chính, còn đuôi tuyển tinh lần III và IV được tuần hoàn trở lại bước tuyển tinh lần II;
- Sáng chế còn cho phép sử dụng quặng đất hiếm từ mỏ có thành phần khoáng vật phức tạp, trong đó các khoáng vật đã bị phong hóa vỡ vụn, ít nhiều đã bị biến đổi, hơn nữa chúng còn bị trộn lẫn trong hỗn hợp của sét và các khoáng vật vỡ vụn khác, rất khó tuyển nổi, mà công nghệ hiện hành được xem là không thích hợp;

- Quy trình theo sáng chế còn cho phép thu hồi thành phần khoáng quặng khác, tốt hơn là barit với hàm lượng cao, đạt chất lượng làm thương phẩm thông qua việc tối ưu các điều kiện tuyển nổi, mà các quy trình hiện hành không đề cập đến;
- Quy trình theo sáng chế cho phép đơn giản hóa việc vận hành, không bao gồm việc tuyển riêng rẽ hai cấp hạt phức tạp và rất khó áp dụng vào thực tế sản xuất của các quy trình hiện hành;
- Quy trình theo sáng chế khắc phục nhược điểm quá trình khuấy gia nhiệt có thể cải thiện hiệu quả tuyển, nhưng lại làm tăng chi phí sản xuất;
- Sáng chế cho phép giảm tải trọng lên môi trường bằng việc kết hợp xử lý khí thải ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$ , hơi  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hơi nước, v.v.) để thu được các sản phẩm có giá trị ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , v.v.) làm nguyên liệu cho nhà máy hoặc như là sản phẩm thương mại, nước thải (công đoạn sau kết tủa đất hiếm) được xử lý để tuần hoàn tái sử dụng, bã thải rắn (chôn lấp theo tiêu chuẩn chôn lấp chất thải phóng xạ). Do đó, sáng chế được xem là công nghệ thân thiện với môi trường;
- Sáng chế chủ động về nguồn nguyên liệu và hóa chất sử dụng bằng việc kết hợp sản xuất axit (axit sulfuric) tại chỗ mà là hóa chất chính sử dụng trong sản xuất tổng oxit đất hiếm và đòi hỏi an toàn cao trong quá trình vận chuyển, nhờ đó thuận lợi và tự chủ trong quá trình sản xuất, hạn chế việc vận chuyển nguyên vật liệu, đồng thời đảm bảo việc cung cấp các nguồn nguyên liệu và hóa chất khác, bao gồm việc cung cấp điện nước, cấu tạo địa chất nền móng, thuận lợi cho việc lắp đặt dây chuyền sản xuất;
- Sáng chế đề xuất công nghệ cho phép thực hiện chuỗi sản xuất khép kín từ việc khai thác đến chế biến quặng đất hiếm đủ tiêu chuẩn xuất khẩu đảm bảo phục vụ nhu cầu trong nước và xuất khẩu, do đó có thể khẳng định việc khai thác, chế biến mỏ đất hiếm là bền vững, theo đúng chủ trương của Chính phủ, góp phần phát triển bền vững ngành công nghiệp đất hiếm Việt Nam.

Các ưu điểm và hiệu quả kỹ thuật trên đây cũng như các ưu điểm và hiệu quả khác theo sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn thông qua phần mô tả chi

tiết sáng chế dưới đây.

### **Mô tả vắn tắt các hình vẽ**

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua các phương án cụ thể với sự tham chiếu đến các hình vẽ, trong đó:

Hình 1 thể hiện giản đồ lưu trình quy trình tuyển nổi để thu được quặng tinh đất hiếm có hàm lượng cao từ quặng đất hiếm nguyên khai theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong đó nguyên liệu tuần hoàn trở lại bước tuyển chính đất hiếm không được nghiền;

Hình 2 thể hiện giản đồ lưu trình quy trình tuyển nổi để thu được quặng tinh đất hiếm có hàm lượng cao từ quặng đất hiếm nguyên khai theo một phương án cụ thể của sáng chế, trong đó nguyên liệu tuần hoàn trở lại bước tuyển chính đất hiếm được nghiền;

Hình 3 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit vào độ mịn nghiền theo một phương án của sáng chế;

Hình 4 là biểu đồ thể hiện sự phụ thuộc của thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit vào loại hỗn hợp hóa chất tập hợp theo một phương án của sáng chế;

Hình 5 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit vào nồng độ pha rắn theo một phương án của sáng chế;

Hình 6 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit vào lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp theo một phương án của sáng chế;

Hình 7 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit vào lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  theo một phương án của sáng chế;

Hình 8 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit vào lượng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  theo một phương án của sáng chế;

Hình 9 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit vào lượng thủy tinh lỏng theo một phương án của sáng chế;

Hình 10 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit vào lượng lignin theo một phương án của sáng chế;

Hình 11 là biểu đồ thể hiện sự phụ thuộc của thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm vào các loại hỗn hợp hóa chất tập hợp theo một phương án của sáng chế;

Hình 12 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm vào lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp theo một phương án của sáng chế;

Hình 13 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm vào lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp;

Hình 14 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm vào lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  theo một phương án của sáng chế;

Hình 15 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm vào lượng thủy tinh lỏng theo một phương án của sáng chế;

Hình 16 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm vào lượng lignin theo một phương án của sáng chế;

Hình 17 là đồ thị mô tả sự phụ thuộc của mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm vào lượng Dextrin theo một phương án của sáng chế;

Hình 18 thể hiện sơ đồ và chế độ thuốc tuyển nổi quặng đất hiếm theo phương án 1 của sáng chế;

Hình 19 thể hiện sơ đồ và chế độ thuốc tuyển nổi quặng đất hiếm theo phương án 2 của sáng chế;

Hình 20 thể hiện hiệu suất tách đất hiếm của công nghệ thủy luyện theo một phương án của sáng chế;

Hình 21 thể hiện ảnh hưởng của tỷ lệ axit/quặng tinh đến hiệu suất tách đất hiếm. theo một phương án của sáng chế;

Hình 22 thể hiện ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch đến hiệu suất tách đất hiếm theo một phương án của sáng chế;

Hình 23 thể hiện ảnh hưởng của tác nhân kết tủa đến hiệu suất kết tủa theo một phương án của sáng chế;

Hình 24 thể hiện hiệu suất kết tủa đất hiếm phụ thuộc vào tỷ lệ mol của tác nhân  $\text{NaHCO}_3$  và  $\text{TRF}_2\text{O}_3$  theo một phương án của sáng chế;

Hình 25 thể hiện sơ đồ thử nghiệm công nghệ thu hồi oxit đất hiếm tổng số từ quặng tinh (Bắc Nậm Xe) hàm lượng 33,5%  $\text{TRE}_2\text{O}_3$  theo một phương án của sáng chế;

Hình 26 thể hiện lưu trình công nghệ thủy luyện quặng tinh đất kết hợp xử lý chất thải theo một phương án của sáng chế;

Hình 27 thể hiện quy trình sản xuất axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tại chỗ theo một phương án của sáng chế.

Hình 28 thể hiện sơ đồ tuyển nổi dùng để chọn điều kiện tuyển trong Ví dụ 1-3.

Hình 29 thể hiện sơ đồ công nghệ đánh toi và khử mùn sét dùng trong Ví dụ 1-4.

Hình 30 thể hiện sơ đồ và chế độ hóa chất tuyển vòng tuyển barit dùng trong Ví dụ 1-6.

Hình 31 thể hiện sơ đồ và chế độ tuyển nổi vòng hở dùng trong Ví dụ 1-8.

Hình 32 thể hiện sơ đồ xử lý nước thải sau quá trình kết tủa đất hiếm dùng trong Ví dụ 3-2.

Hình 33 thể hiện sơ đồ xử lý khí thải theo sáng chế dùng trong Ví dụ 3-3.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn thông qua các phương án cụ thể được ưu tiên theo sáng chế. Tuy nhiên, các phương án này chỉ với mục đích minh họa cho sáng chế và không làm giới hạn sáng chế theo bất kỳ cách nào. Rõ ràng là, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, trên cơ sở nội dung được mô tả trong bản mô tả này có thể thực hiện được các biến đổi và/hoặc thay đổi để tạo ra các phương án tương đương.

Trong bản mô tả này, các giá trị số được hiểu là bao gồm các giá trị nằm trong khoảng  $\pm 10\%$ , 5% giá trị số đó. Tương tự, thuật ngữ "khoảng" trước các giá trị số được dùng để chỉ chính giá trị số đó, cũng như các giá trị nằm trong khoảng  $\pm 10\%$ , 5% giá trị số đó. Do đó, ví dụ, theo một phương án, nguyên liệu quặng theo sáng chế được xử lý để thu được cỡ hạt là 0,1 mm, thì cần phải hiểu rằng các giá trị về cỡ hạt là 0,9 và 0,11 mm cũng như các cỡ hạt nằm trong khoảng giá trị 0,9 đến 0,11 này đều có thể sử dụng một cách thích hợp theo sáng chế. Theo một phương

án, tốt hơn nếu thuật ngữ này được dùng để chỉ chính giá trị số đó, trừ khi được chỉ ra theo cách cụ thể khác.

Thuật ngữ "nguyên tố đất hiếm" hay "đất hiếm" được dùng để chỉ nhóm bao gồm 17 nguyên tố hóa học có tính chất hoá học tương tự nhau hay còn được biết đến là họ lantanit và chúng chiếm các vị trí từ 57 đến 71 cùng với hai nguyên tố Scandi (scandium), Ytri (yttrium) trong Bảng tuần hoàn của Mendeleev.

Những nguyên tố đất hiếm được chia làm hai nhóm, nhóm nặng và nhóm nhẹ, theo trọng lượng nguyên tử và vị trí của chúng trong Bảng tuần hoàn.

Bảng 1

| Nguyên tố đất hiếm | Số thứ tự nguyên tử | Được khám phá bởi                            | Năm khám phá |
|--------------------|---------------------|----------------------------------------------|--------------|
| <b>Nhóm nhẹ</b>    |                     |                                              |              |
| Lanthanum (La)     | 57                  | C.G. Mosander                                | 1839         |
| Cerium (Ce)        | 58                  | M.H Klaproth & J.J. Berzelius                | 1803         |
| Praseodymium (Pr)  | 89                  | C.A. von Welsbach                            | 1885         |
| Neodymium (Nd)     | 60                  | C.A. von Welsbach                            | 1947         |
| Promethium (Pm)    | 61                  | J.A. Marinsky L.E. Glendenin, & C.D. Coryell | 1879         |
| Samarium (Sm)      | 62                  | Lecoq de Boisbaudran                         |              |
| <b>Nhóm nặng</b>   |                     |                                              |              |
| Europium (Eu)      | 63                  | Sir William Crookes                          | 1889         |
| Gadolinium (Gd)    | 64                  | J.C.G. Marignac                              | 1880         |
| Terbium (Tb)       | 65                  | C.G. Mosander                                | 1843         |
| Dysprosium (Dy)    | 66                  | Lecoq de Boisbaudran                         | 1886         |
| Holmium (Ho)       | 67                  | P.T. Cleve & J.L. Soret                      | 1879         |
| Erbium (Er)        | 68                  | C.G. Mosander                                | 1843         |
| Thulium (Tm)       | 69                  | P.T. Cleve                                   | 1879         |
| Ytterbium (Yb)     | 70                  | J.C.G Marignac                               | 1878         |
| Lutetium (Lu)      | 71                  | G. Urban & C.A. von Welsbach                 | 1908         |

Về mặt tự nhiên, các kim loại đất hiếm này có màu sắc từ ánh bạc tới màu xám sắt. Cục Khảo sát Địa chất Hoa Kỳ (United States Geological Survey-USGS) mô tả chúng có đặc tính “mịn đặc trưng, cán mỏng được, uốn, kéo được và phản ứng”. Không ngạc nhiên khi chúng có các đặc tính rất đặc biệt bao gồm xúc tác, hoá học, điện tử, nguyên tử, từ tính và quang học, và nhất là tính đặc hiệu và tính đa dụng của chúng khiến chúng ngày càng trở nên quan trọng về mặt kinh tế, môi trường và công nghệ.

Tên gọi đất hiếm có lẽ bắt nguồn từ các khoáng sản hoặc đất không phổ biến mà từ đó chúng đã được chiết xuất. Hơn nữa việc chiết tách những nguyên tố tinh sạch này rất khó. Ngoài ra, sự tập trung của chúng được phát hiện cho đến nay cũng ít phổ biến hơn so với hầu hết các loại quặng khác. Trong vỏ Trái đất, chúng có ở khắp nơi với hàm lượng rất nhỏ, song đôi khi tập trung thành các tụ khoáng có quy mô khác nhau mà ta thường gọi là mỏ đất hiếm.

Ngoài ra, các nguyên liệu và/hoặc hóa chất được sử dụng theo sáng chế là thông dụng đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, trừ khi được chỉ ra theo cách cụ thể khác.

Trong bản mô tả này, "quặng đất hiếm nguyên khai" được dùng để chỉ quặng đất hiếm được khai thác từ mỏ quặng mà không qua bất kỳ quá trình xử lý nào.

Thuật ngữ “thu hoạch” được dùng để chỉ tỷ lệ trọng lượng của các sản phẩm tuyển so với trọng lượng quặng đầu vào, đơn vị %.

Thuật ngữ “thực thu” được dùng để chỉ tỷ lệ trọng lượng chất có ích trong sản phẩm của quá trình tuyển (khâu tuyển) so với trọng lượng chất có ích trong quặng đầu vào, đơn vị %.

Thuật ngữ "hóa chất tuyển" hay "thuốc tuyển" được sử dụng thay thế cho nhau và được dùng để chỉ các loại hóa chất được thêm vào để các ngăn thiết bị hoặc máy tuyển làm thay đổi tính chất lý hóa của bề mặt các hạt khoáng có thành phần khác nhau và điều chỉnh sự tạo bọt, nhằm mục đích tách rời một số khoáng vật ra khỏi môi trường nước.

Thuật ngữ "hóa chất tập hợp" hay "thuốc tập hợp" được dùng để chỉ các chất hữu cơ được hấp phụ chọn lọc lên bề mặt khoáng vật cần thu hồi và làm khoáng vật đó trở nên kỵ nước và bám dính vào bóng khí.

Thuật ngữ "oxit đất hiếm" hay "REO" (Rare earth oxide-REO) được dùng để chỉ dạng oxit của các nguyên tố đất hiếm.

Thuật ngữ "tổng oxit đất hiếm", "TREO" (Total rare earth oxide - TREO), hoặc "tổng REO", " $TRE_2O_3$ " được dùng thay thế cho nhau và để chỉ tổng oxit của các nguyên tố đất hiếm.

Thuật ngữ "khoáng vật" được dùng để chỉ các loại khoáng vật chứa nguyên tố đất hiếm. Hiện nay, đã tìm ra khoảng 250 khoáng vật chứa nguyên tố đất hiếm, nhưng chỉ có vài khoáng vật có giá trị kinh tế. Hầu hết các khoáng vật đất hiếm chứa urani, titan, thori, tantali và niobi. Theo đó và dựa trên thành phần chính của oxit đất hiếm, các khoáng vật đất hiếm được phân thành hai nhóm chính.

- i) Nhóm *cerium*: bao gồm loparit, bastnaesit, parisit, monazit, eshipit và ortit;
- ii) Nhóm *yttrium*: bao gồm ytroparisit, fergusonit, samarskit, priorit, kenotim, gadolinit và một số khoáng vật khác.

Bảng 2 mô tả các khoáng vật đất hiếm chính có giá trị kinh tế. Hầu hết các kim loại đất hiếm được sản xuất từ các khoáng vật monazit, bastnaesit, euxenit và xenotim.

Monazit thuộc nhóm photphat chứa đất hiếm, có tính từ thấp. Tinh thể của monazit có màu vàng đến nâu hoặc nâu cam với ánh thủy tinh và nhựa hoặc ánh adamantine. Thông thường nó được tìm ở dạng quặng gốc đá pegmatit và granit, mà còn chứa zircon, magneit và ilmnit. Monazit có tính ổn định hóa học nên trong quá trình phân hủy quặng gốc, nó tồn tại trong trầm tích cát cùng với ilmnit, zircon, magneit và một số khoáng vật nặng khác. Hàm lượng tối thiểu của monazit trong các mỏ sa khoáng khoảng 1%.

Bảng 2

| Khoáng vật | Công thức                                                                                              | Hàm lượng các nguyên tố trong khoáng vật                                                                                                                                                                                                               | Tỷ trọng | Độ cứng |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------|
| Monazit    | $(\text{Ce}, \text{La} \dots) \text{PO}_4$                                                             | 50-68% $(\text{Ca}, \text{La} \dots)_2 \text{O}_3$ , 22-31% $\text{P}_2 \text{O}_5$ , 4-12% $\text{ThO}_2$ , ~7% $\text{ZrO}_2$ , ~6% $\text{SiO}_2$                                                                                                   | 4,9      | 5,5     |
| Bastnaesit | $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}) [\text{CO}_3] \text{F}$                                             | 36-40% $\text{Ce}_2 \text{O}_3$ , 36% $(\text{La} \dots \text{Pr})_2 \text{O}_3$ , 19-20% $\text{CO}_3$ , 6-8% F                                                                                                                                       | 4,5      | 4,5     |
| Xenotim    | $\text{YPO}_4$                                                                                         | 11% $\text{CaO}$ , 26-31% $\text{Ce}_2 \text{O}_3$ , 27-30% $(\text{La}, \text{Nd})_2 \text{O}_3$ , 24% $\text{CO}_2$ , 6% F                                                                                                                           | 4,6      | 4,5     |
| Parasit    | $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La} \dots)_2 [\text{CO}_3] 3 \text{F}_2$                                   | 19-32% Ca, 8-11% Ce, 14-37% Y, 37-42% F                                                                                                                                                                                                                | 4,3      | 4,5     |
| Yttrocerit | $(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Er}) \text{F}_{2-3} \text{H}_2 \text{O}$                       | 10-13% $\text{FeO}$ , 30-46% $\text{YO}_3$ , 25% $\text{SiO}_2$ , 5% $(\text{Ce}, \text{La} \dots)_2 \text{O}_3$ , 9-10% $\text{BeO}$ 6% $\text{Ce}_2 \text{O}_3$ , 7% $(\text{La} \dots)_2 \text{O}_3$ , 4% $\text{BeO}$ , 8% $\text{Y}_2 \text{O}_3$ | 3,8      | 4,5     |
| Gadolinit  | $(\text{Y}, \text{Ce}_2) \text{Fe}, \text{BeSi}_2 \text{O}_{10}$                                       | 10-13% $\text{FeO}$ , 30-46% $\text{YO}_3$ , 25% $\text{SiO}_2$ , 5% $(\text{Ce}, \text{La} \dots)_2 \text{O}_3$ , 9-10% $\text{BeO}$                                                                                                                  | 4-4,5    | 6,5-7   |
| Ortit      | $(\text{Ca}, \text{Ce})_2 (\text{Al}, \text{Fe})_3 \text{SiO}_2 [\text{O}, \text{OH}]$                 | 6% $\text{Ce}_2 \text{O}_3$ , 7% $(\text{La} \dots)_2 \text{O}_3$ , 4% $\text{BeO}$ , 8% $\text{Y}_2 \text{O}_3$                                                                                                                                       |          |         |
| Loparit    | $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Sr})_2 (\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb})_2 \text{O}_6$        | 39-40% $\text{TiO}_2$ , 34% $(\text{Ce}, \text{La} \dots)_2 \text{O}_3$ , 8-11% $(\text{Ta}, \text{Nb})_2 \text{O}_5$ , 5% $\text{CaO}$ , Cr, Th                                                                                                       | 4,8      | 6       |
| Euxenit    | $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th}) (\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6$ | 18-28% $(\text{Y}, \text{Er})_2 \text{O}_3$ , 0,2-3% $(\text{CeLa} \dots)_2 \text{O}_3$ , 16-30% $\text{TiO}_2$ , 4-47% $\text{Nb}_2 \text{O}_5$ , 1,3-33% $\text{Ta}_2 \text{O}_5$ , 0,4-12% $\text{U}_3 \text{O}_8$                                  | 4,9      | 5,5     |
| Fergusonit | $(\text{Y}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{U}) (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_4$                       | 46-57% $(\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_5$ , 31-42% $\text{Y}_2 \text{O}_3$ , 14% $\text{Er}_2 \text{O}_3$ , 1-4% $\text{ThO}_2$ , 1-6% $\text{UO}_2$                                                                                                | 5,6-6,2  | 5,5-6,5 |
| Samarskit  | $(\text{Y}, \text{Er}, \text{U}, \text{Ce}, \text{Th})_4 (\text{Nb}, \text{Ta})_6 \text{O}_{21}$       | 6-14% $\text{Y}_2 \text{O}_3$ , 2-13% $\text{Er}_2 \text{O}_3$ , 3% $\text{Ce}_2 \text{O}_3$ , 0,7-4% $(\text{Pr}, \text{Nd})_2 \text{O}_3$ , 27-46% $\text{Nb}_2 \text{O}_5$ , 1,8-27% $\text{Ta}_2 \text{O}_5$ , Sn, U, Fe                           | 5,6-5,8  | 5-6     |

Như được mô tả trên đây, hầu hết các kim loại đất hiếm được sản xuất từ các khoáng vật monazit, bastnaesit, euxenit và xenotim.

Bastnaesit thuộc nhóm cacbonat chứa đất hiếm. Bên cạnh nhóm nguyên tố xeri, bastnaesit còn chứa yttri và europi (europium), hầu như bastnaesit không chứa thori. Thông thường, nó chứa 65 đến 75% tổng oxit đất hiếm. Bastnasit có thể có

màu trắng nhạt, nâu vàng nhạt, xám, nâu, vàng hoặc hồng, với ánh ngọc trai, thủy tinh. Bastnaesit thường được tìm thấy trong đá pegmatit, cacbonat và các thân quặng nhiệt dịch trong các khoáng chất kiềm. Bastnaesit kém về mặt hóa học và ổn định, nên không được tìm thấy trong các mỏ sa khoáng. Bastnasit rất dễ bị tác động bởi thời tiết về mặt hóa học dẫn đến các oxit đất hiếm dễ bị hòa tan và kết hợp với photphat. Bastnasit là nguồn cung cấp chính các nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ.

Khoáng vật euxenit là tantalonibotat phức tạp của titan, đất hiếm, thori (thorium) và urani (uranium). Euxenit  $[(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH)_6]$  là khoáng vật oxit tạo thành một chuỗi với khoáng polycrase  $[(Y,Ca,Ce,U,h)(Ti,Nb,Ta)_2O_6]$ . Euxenit chứa nguyên tố đất hiếm nặng và các kim loại giá trị khác, nên euxenit ngày càng trở nên hấp dẫn các nhà đầu tư. Euxenit có màu đen với hình dạng từ dạng tấm đến dạng lăng trụ. Euxenit thường được tìm thấy trong đá granit và pegmatit, thường được kết hợp với thạch anh, fenspat, columbit (ngày nay được gọi là ferrocolumbit), tantalit (ngày nay được gọi là ferrotantalit hoặc manganocolumbit) và monazit.

Xenotim là một khoáng vật photphat mang Y ( $YPO_4$ ) chứa khoảng 67% REO, chủ yếu là các nguyên tố nặng. Nó có màu nâu vàng đến nâu đỏ với ánh thủy tinh đến nhựa, đôi khi có màu xám, hồng cá hồi, và thậm chí cả xanh lục. Nó thường là một khoáng chất phụ trong đá có tính axit và kiềm, mặc dù xenotim đã được quan sát thấy trong đá phiến mica và đá phiến ma (gneiss) giàu thạch anh. Trải qua quá trình phong hóa, vận chuyển và lắng đọng tương tự như monazit, xenotim đồng xuất hiện với monazit trong các trầm tích sa khoáng, nhưng các trầm tích như vậy tương đối ít. Thông thường, hàm lượng của xenotim có thể nằm trong khoảng từ 0,5% đến 5% monazit.

Thuật ngữ "Barit" (Barite) là một khoáng vật chứa bari sulfat ( $BaSO_4$ ). Nhóm barit bao gồm barit, celestin, anglesit và anhydrit (anhydride). barit nhìn chung có màu trắng hoặc không màu, và là nguồn chủ yếu cung cấp chủ yếu của bari.

Thuật ngữ “tuyển nổi” là phương pháp làm giàu khoáng sản có ích dựa trên khả năng bám dính khác nhau của các loại khoáng vật lên bề mặt phân chia các pha như nước – không khí hoặc nước – dầu do có sự khác nhau về năng lượng bề mặt riêng giữa các loại khoáng vật đó.

"Tuyển chính" được dùng để chỉ bước tuyển, trong đó hóa chất hoặc sản phẩm mong muốn được xử lý để thu được với lượng lớn từ nguyên liệu đầu vào. Theo đó, "tuyển chính barit" được hiểu là bước xử lý để chủ yếu để thu được barit với lượng lớn từ nguyên liệu đầu vào.

"Đề chìm" được dùng để chỉ việc sử dụng hóa chất làm hóa chất lắng đọng hoặc làm chìm ("đề chìm") nguyên liệu hoặc tạp chất trong quặng nguyên khai trong quá trình tuyển nổi. Ví dụ, việc sử dụng một số hóa chất làm hóa chất đề chìm quá trình tuyển nổi khoáng sản đất hiếm, trong đó sự lựa chọn hóa chất đề chìm phụ thuộc vào số lượng và các khoáng vật tạp trong quặng nguyên khai. Trong trường hợp tuyển nổi bastnaesit, natri cacbonat được sử dụng để điều chỉnh độ pH và "đề chìm" một số tạp chất. Ví dụ, lignin sulfonat có thể sử dụng làm một trong các hóa chất đề chìm để đề chìm canxit và barit trong quá trình tuyển nổi bastnaesit và lignin sulfonat đang được sử dụng ở Mountain Pass, California. Natri silicat là một chất hoạt động bề mặt rất phổ biến để đề chìm các khoáng vật silicat. Natri hexafluorosilicat cũng được sử dụng tại nhà máy Bayan Obo để đề chìm fluorit, barit và canxit.

"Nhiệt độ phòng" được dùng để chỉ nhiệt độ môi trường xung quanh, tốt hơn là nhiệt độ nằm trong khoảng 25 đến 35°C, tốt hơn nữa là 30°C.

"ppm" được dùng để chỉ đơn vị đo mật độ thường dành cho các mật độ tương đối thấp. Thuật ngữ "ppm" xuất phát từ tiếng Anh: parts per million, có nghĩa là một phần triệu.

Quy trình sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm nguyên khai

Mặc dù sáng chế sẽ được mô tả một cách ưu tiên cụ thể lên quan đến mỏ quặng đất hiếm Bắc Nậm Xe (Lai Châu) để làm nổi bật đặc tính ưu việt và hiệu quả của sáng chế mà cho phép vận hành xử lý và sản xuất sử dụng quặng đất hiếm từ mỏ có thành phần khoáng vật phức tạp, trong đó các khoáng vật đã bị phong hóa vỡ vụn, ít nhiều đã bị biến đổi, hơn nữa chúng còn bị trộn lẫn trong hỗn hợp của sét và các khoáng vật vỡ vụn khác, rất khó tuyển nổi, mà công nghệ hiện hành được xem là không thích hợp. Ngoài ra, cần lưu ý rằng, do quặng ở các mỏ này còn bị xâm nhiễm mìn và có thành phần vật chất phức tạp nên hiện nay chưa tìm được giải pháp công nghệ tuyển khả thi về các chỉ tiêu kinh tế-kỹ thuật. Bảng 3 dưới đây mô tả trữ lượng tài nguyên đất hiếm Việt Nam theo mỏ.

Bảng 3

| TT | Tên mỏ,<br>điểm quặng            | Thành phần khoáng vật                                                                                                    | Hàm lượng, REO                                                         | Trữ lượng,<br>tấn REO |
|----|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1  | Mỏ đất hiếm<br>Bắc Nậm Xe        | Bastnezit, parizit, lantanit,<br>orthit, cordilit, fluocerit,<br>sinkirit, mariniakit, monazit,<br>xenotim, uranokiecxit | - Quặng phong hóa:<br>2,0-16,8% REO<br>- Quặng gốc: 0,6-<br>31,35% REO | 7.707.461             |
| 2  | Mỏ đất hiếm<br>Đông Pao          | Bastnezit, parizit, lantanit,<br>orthit, barit, fluorit                                                                  | 0,5-39,0% REO                                                          | 4.381.873             |
| 3  | Mỏ đất hiếm<br>Nam Nậm<br>Xe     | Parizit, bastnezit, lantanit                                                                                             | 0,5-36,0% REO                                                          | 7.090.059             |
| 4  | Mỏ đất hiếm<br>Mường Hum         | Monazit, bastnezit,<br>samarskit, rabdophanit,<br>cordilit, exinit, thorit, zircon                                       | 1,0-3,18% REO                                                          | 129.207               |
| 5  | Mỏ đất hiếm<br>Yên Phú           | Fergruxonit, xenotim,<br>monazit, samarskit, orthit,<br>treralit, cherchit,<br>rabdophanit, tocbeclit                    | 0,1-7,0% REO                                                           | 31.695                |
| 6  | Mỏ monazit<br>Pom Lâu            | Monazit, xenotim, orthit                                                                                                 | 0,15-4,8 kg/m <sup>3</sup><br>monazit                                  | 1.315                 |
| 7  | Mỏ monazit<br>Châu Bình          | Monazit, xenotim, orthit                                                                                                 | 0,15-4,8 kg/m <sup>3</sup><br>monazit                                  | 3.366                 |
| 8  | Mỏ monazit<br>Bản Gió            | Monazit, xenotim, orthit                                                                                                 | 0,15-4,8 kg/m <sup>3</sup><br>monazit                                  | 2.749                 |
| 9  | Mỏ monazit<br>Cát khánh,<br>Đêzi | Monazit, xenotim                                                                                                         | 5,42 kg/m <sup>3</sup> monazit                                         | 193.680               |
| 10 | Mỏ monazit<br>Mỹ Thọ             | Monazit, xenotim                                                                                                         | 1,41 kg/m <sup>3</sup> monazit                                         | 50.044                |
| 11 | Mỏ monazit<br>Kẻ Sung            | Monazit, xenotim                                                                                                         | 2,97 kg/m <sup>3</sup> monazit                                         | 18.343                |
| 12 | Mỏ monazit<br>Cầm Hòa            | Monazit, xenotim                                                                                                         | -                                                                      | 12.619                |

| TT | Tên mỏ,<br>điểm quặng    | Thành phần khoáng vật | Hàm lượng, REO                 | Trữ lượng,<br>tấn REO |
|----|--------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 13 | Mỏ monazit<br>Quảng Ngạn | Monazit, xenotim      | 2,21 kg/m <sup>3</sup> monazit | 8.256                 |
| 14 | Mỏ monazit<br>Cửa Đại    | Monazit, xenotim      | 1,33 kg/m <sup>3</sup> monazit | 4.754                 |
| 15 | Mỏ monazit<br>Hòn Gôm    | Monazit, xenotim      | 0,62 kg/m <sup>3</sup> monazit | 3.885                 |
| 16 | Mỏ monazit<br>Vĩnh Mỹ    | Monazit, xenotim      | 1,00 kg/m <sup>3</sup> monazit | 3.246                 |
| 17 | Mỏ monazit<br>Kỳ Ninh    | Monazit, xenotim      | 0,73 kg/m <sup>3</sup> monazit | 2.866                 |
| 18 | Mỏ monazit<br>Tuy Phong  | Monazit, xenotim      | 1,01 kg/m <sup>3</sup> monazit | 1.594                 |
| 19 | Mỏ monazit<br>Xuân Thịnh | Monazit, xenotim      | 1,30 kg/m <sup>3</sup> monazit | 1.478                 |

Mặc dù sáng chế sẽ được mô tả một cách ưu tiên cụ thể lên quan đến mỏ quặng đất hiếm Bắc Nậm Xe, tuy nhiên cần phải hiểu rằng, quy trình theo sáng chế cũng được xem là thích hợp cho các mỏ quặng đất hiếm khác, tốt hơn nếu mỏ quặng đất hiếm khác, ví dụ mỏ Đông Pao (Lai Châu), có các đặc tính tương tự như mỏ quặng đất hiếm Bắc Nậm Xe xét về thành phần quặng, các điều kiện địa chất, môi trường xung quanh.

#### Mỏ Nậm Xe

Mỏ đất hiếm quan trọng nhất của Việt Nam được tìm thấy ở Nậm Xe, tỉnh Lai Châu. Mỏ đất hiếm Nậm Xe này thuộc loại nhiệt dịch-sự biến đổi hóa học bằng thủy nhiệt và các chất lỏng khác (metasomatic). Các vỉa quặng được hình thành từ các mạch cacbonat đất hiếm và barit-Baritocelstit. Những mạch quặng này có độ dày khác nhau, từ vài cm đến khoảng 4 m và kéo dài từ 200 đến 1000 m. Hàm lượng hiếm thay đổi từ 1,2% đến 36,2% với mức trung bình là 9 đến 13% REO. Các thân quặng chứa trong đá vôi permo-cacbonic.

Ngoài đất hiếm, mỏ chứa một lượng đáng kể các khoáng vật khác như baritocelstit và barit. Cụ thể, mỏ Nậm Xe có hơn 35 loại khoáng vật khác nhau,

các khoáng vật chính bao gồm bastnasit, parisit, synchisit, baritocelstit, barit và các khoáng vật phụ là canxit, ankerit, monazit, ortit, siderit, pyrit, galena, apatit, fluorit, phlogopit, limonit, magnetit, clorit và montmorillonit. Quặng gốc có hàm lượng đất hiếm trung bình là 1,4% REO, chủ yếu là Ce, La, Nd, Pr, và Y. Gadolini (gadolinium) và europi (europium) cũng tồn tại trong mỏ với hàm lượng khoảng 4% REO. Đối phong hóa nằm ở độ sâu 20 m chứa 45% REO. Trữ lượng rất lớn khoảng 7,8 triệu tấn REO, trong đó 1,7 triệu tấn đã được chứng minh chỉ tính riêng ở mỏ phía bắc Nậm Xe (mỏ bắc Nậm Xe). Mỏ nam Nậm Xe có trữ lượng thấp hơn nhưng hàm lượng cao hơn. Tổng trữ lượng khoảng 4 triệu REO và hàm lượng trung bình là 10,6% REO.

Quá trình khoáng hóa rất phức tạp và tất cả các khoáng vật đều liên kết chặt chẽ với nhau, gây rất nhiều khó khăn cho quá trình khai thác, chế biến, sản xuất đất hiếm. Hiện chưa có công nghệ nào thích hợp cho mỏ quặng đất hiếm này.

#### Mỏ Đông Pao

Mỏ Đông Pao nằm ở huyện Tam Đường, phía bắc tỉnh Lai Châu, cách Nậm Xe 40 km về phía nam. Mỏ bao gồm khoảng 60 thân quặng với nhiều kích cỡ khác nhau, xuất hiện dưới dạng vỏ, thấu kính và đường vân không đều. Mỏ có trữ lượng lên tới 7 triệu REO, hàm lượng trung bình 5% REO và có chất lượng tương tự như tài nguyên Nậm Xe.

Đất hiếm trong sa khoáng chủ yếu ở dạng monazit, xenotim là loại phosphat đất hiếm, ít hơn là silicat đất hiếm (orthit) bao gồm 2 loại chính: sa khoáng lục địa và sa khoáng ven biển, phân bố ở các thềm sông, suối là các mỏ ở vùng Bắc Bù Khạng (Nghệ An) ở các điểm như Pom Lâu-Bản Tầm, Châu Bình, Bản Gió, hàm lượng monazit chiếm từ 0,15 đến 4,8 kg/m<sup>3</sup>, điều kiện khai thác, tuyển đơn giản nên cần được đánh giá, thăm dò, khai thác khi có nhu cầu. Còn ở ven biển có nhiều mỏ và điểm quặng sa khoáng ilmenit có chứa các khoáng vật đất hiếm (monazit, xenotim) hàm lượng từ 0,45 đến 4,8kg/m<sup>3</sup> như mỏ Kỳ Ninh, Kỳ Khang, Cẩm Hòa, Cẩm Thượng (Hà Tĩnh), Kẻ Sung (Thừa Thiên-Huế), Cát Khánh (Bình Định), Hàm Tân (Bình Thuận), v.v.

Sau đây, các phương án cụ thể theo sáng chế sẽ được minh họa một cách chi tiết hơn.

Trên cơ sở kế thừa kết quả của các nghiên cứu trước đây của các tác giả sáng chế và việc tổng hợp, nghiên cứu nhằm tối ưu hơn nữa quá trình sản xuất đất hiếm, theo một khía cạnh chung, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm về cơ bản bao gồm các bước thu gom, tuyển chọn, đánh toir và rửa mùn sét quặng được khai thác từ mỏ quặng đất hiếm; tuyển nổi barit, tuyển nổi đất hiếm; sau đó thực hiện cô đặc, lọc quặng tinh và quặng đuôi, hòa tách quặng tinh, kết tủa đất hiếm trong dung dịch hòa tách để thu đất hiếm ở dạng muối, cuối cùng nung muối đất hiếm để thu được oxit đất hiếm.

Cụ thể hơn và như được mô tả trong các Hình vẽ, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm nguyên khai, đặc trưng ở chỗ, quy trình này bao gồm các bước sau đây:

i) thu gom, xử lý làm toir mùn sét, tạo cỡ hạt mong muốn từ quặng đất hiếm nguyên khai trước khi tiến hành tuyển nổi, trong đó quặng nguyên khai được làm toir mùn sét, sau đó tiến hành tạo cỡ hạt để thu được cỡ hạt mong muốn nhỏ hơn 0,1 mm;

ii) tuyển nổi để thu được quặng tinh barit, đồng thời phân tách, thu gom phần bùn quặng barit có hàm lượng barit thấp (phần đuôi quặng barit) dùng làm nguyên liệu cho bước tuyển nổi đất hiếm, trong đó việc tuyển nổi để thu được quặng tinh barit đồng thời phân tách phần bùn thải barit (phần đuôi thải barit) được thực hiện qua 4 bước bao gồm 1 bước tuyển chính barit và 3 bước tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III, trong đó:

ii.1) bước tuyển chính barit được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển chính barit (thuốc tuyển chính barit) vào nguyên liệu quặng nguyên khai với cỡ hạt mong muốn của bước i), trong đó thuốc tuyển chính barit bao gồm dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sô đa), thủy tinh lỏng,  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ , lignin, Br4 bao gồm alkyl sulfonat (alkyl sulfonate) với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 70%, alkyl succinat (alkyl succinate) với lượng từ 20 đến 40% và chất tạo váng mà là phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất nhũ hóa, chất tạo bọt hoặc hỗn hợp của chúng với lượng từ 10 đến 20%, trong đó:

tính theo tấn quặng nguyên khai:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  với lượng 5 kg/tấn,

thủy tinh lỏng với lượng 1 kg/tấn,  
 $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  với lượng 1 kg/tấn,  
 lignin với lượng 2 kg/tấn,  
 hóa chất tập hợp Br4 với lượng 0,6 kg/tấn, và  
 phần bột chứa quặng tinh barit nổi lên trong bước này được tách  
 riêng chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp I và phần bùn được  
 chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

ii.2) bước tuyển tinh barit cấp I được thực hiện bằng cách bổ sung  
 không khí làm nổi bột chứa quặng tinh barit để phân tách riêng và được  
 chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp II, phần bùn được chuyển sang bước  
 tuyển nổi đất hiếm;

ii.3) bước tuyển tinh barit cấp II được thực hiện bằng cách bổ sung  
 không khí làm nổi bột chứa quặng tinh barit để phân tách riêng và được  
 chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp III, phần bùn được chuyển sang bước  
 tuyển nổi đất hiếm

ii.4) bước tuyển tinh barit cấp III được thực hiện bằng cách bổ sung  
 không khí làm nổi bột chứa quặng tinh barit nhằm phân tách riêng để xử lý  
 thu quặng tinh, phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

iii) tuyển nổi đất hiếm từ nguyên liệu là các phần bùn trong các bước tuyển  
 chính barit và tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III ở bước ii) trên đây, trong đó việc  
 tuyển đất hiếm được thực hiện qua 5 bước bao gồm 1 bước tuyển chính đất hiếm và  
 4 bước tuyển tinh đất hiếm cấp I, cấp II, cấp III, cấp IV, trong đó:

iii.1) bước tuyển chính đất hiếm được thực hiện bằng cách bổ sung  
 hỗn hợp hóa chất tuyển chính (thuốc tuyển chính) đất hiếm vào nguyên liệu  
 trên đây, trong đó thuốc tuyển chính đất hiếm bao gồm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sô đa), thủy  
 tinh lỏng, lignin, dextrin, dầu hỏa và DH13 mà bao gồm axit béo với lượng  
 từ 20 đến 90%, axit béo được biến tính với lượng từ 15 đến 20%, chất tạo  
 váng với lượng từ 5 đến 15%, trong đó:

tính theo tấn quặng nguyên khai:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  với lượng 2 kg/tấn,  
 thủy tinh lỏng với lượng 0,5 kg/tấn,

lignin với lượng 1 kg/tấn,  
 dextrin với lượng 0,5 kg/tấn,  
 DH13 với lượng 0,6 kg/tấn,  
 dầu hỏa với lượng 0,3 kg/tấn, và  
 phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách  
 riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và phần cặn  
 còn lại được chuyển đến bước tuyển vết đất hiếm để thu hồi tối  
 đa, tránh thất thoát đất hiếm;

iii.2) bước tuyển tinh đất hiếm cấp I được thực hiện bằng cách bổ sung  
 hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp I bao gồm thủy tinh lỏng, lignin,  
 dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.1), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,5 kg/tấn,  
 lignin với lượng 1 kg/tấn,  
 dextrin với lượng 0,5 kg/tấn, và  
 phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách  
 riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp II và phần cặn  
 còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của  
 bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1);

iii.3) bước tuyển tinh đất hiếm cấp II được thực hiện bằng cách bổ  
 sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp II bao gồm thủy tinh lỏng,  
 lignin, dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.2), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,3 kg/tấn,  
 lignin với lượng 0,6 kg/tấn,  
 dextrin với lượng 0,3 kg/tấn, và  
 phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách  
 riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp III và phần cặn  
 còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của  
 bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1);

iii.4) bước tuyển tinh đất hiếm cấp III được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp III bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.3), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,2 kg/tấn,

lignin với lượng 0,4 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,2 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp IV và phần cặn còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của bước tuyển tinh đất hiếm cấp II trong bước iii.3);

iii.5) bước tuyển tinh đất hiếm cấp IV được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp IV bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.4), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,1 kg/tấn,

lignin với lượng 0,2 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,1 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng để xử lý thu quặng tinh đất hiếm thành phẩm;

iv) sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh đất hiếm thu được trên đây.

Cần lưu ý rằng, đối với bước ii.1) tuyển chính barit, sàng chế sử dụng, tính theo tấn quặng nguyên khai, hỗn hợp:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  với lượng 5 kg/tấn,

thủy tinh lỏng với lượng 1 kg/tấn,

$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  với lượng 1 kg/tấn,

lignin với lượng 2 kg/tấn,

hóa chất tập hợp  $\text{Br}_4$  với lượng 0,6 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh barit nổi lên trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp I và phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm.

Hỗn hợp này được xem là có tác dụng hiệp đồng để cho phép tạo ra mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit rất cao (lần lượt là: 30,56 %; 56,87 % và 77,73 %) mà sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây.

Liên quan đến Br4, mà là hỗn hợp hóa chất tập hợp để tuyển barit theo một phương án được ưu tiên theo sáng chế, được chọn trên cơ sở nghiên cứu sâu rộng với sự so sánh với:

- Br1 là axit oleic (100%) đã được biến tính;
- Br2 bao gồm muối sulfonat với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 40%, dầu FO từ 20 đến 30 %; dầu khoáng 15 đến 35%;
- Br3 là chất hoạt động bề mặt natri lauryl sulfat (Sodium lauryl sulfate) có mặt với lượng khoảng 90 đến 100%;

Kết quả cho thấy Br4 cho hàm lượng và thực thu quặng tinh barit cao nhất. Trong trường hợp này cần lưu ý rằng, việc chọn lựa hóa chất tập hợp mà có tác dụng hiệp đồng với các hóa chất khác theo sáng chế được xem là một thách thức rất lớn bởi có quá nhiều các hóa chất tương đồng. Hơn nữa, với thành phần địa chất phức tạp, thành phần hóa chất tập hợp này đòi hỏi cần tăng sự chọn lọc đối với khoáng vật mong muốn.

Theo một phương án khác, lượng hóa chất tập hợp này tốt hơn là khoảng là 600g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh rất cao (lần lượt là: 31,68%; 58,21% và 82,46%) mà sẽ được mô tả chi tiết hơn trong phần ví dụ thực hiện sáng chế.

Liên quan đến  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , cần lưu ý rằng mỗi một loại khoáng vật chỉ nổi tốt trong môi trường có độ pH nhất định. Ở giá trị pH tối ưu, bề mặt khoáng vật cần thu hồi có điện thế zeta phù hợp nhất để tương tác với hỗn hợp hóa chất tập hợp. Hóa chất này và lượng hóa chất tối ưu được điều chỉnh theo cách để điều chỉnh môi trường tối ưu là khoảng 5000g/tấn và do đó tạo ra pH ~8,5 rất thích hợp để làm nổi

khoáng vật theo sáng chế, đồng thời mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 35,2%; 60,18% và 94,73%.

Liên quan đến  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  và lượng tối ưu của nó. Do quặng đầu chứa nhiều mùn sét, để phân tán bùn trong quá trình tuyển nổi, sáng chế sử dụng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Ngoài ra, hóa chất này còn có tác dụng đè chìm một số khoáng vật họ silicat, nhờ đó tăng độ chọn lọc khi tuyển. Theo một phương án cụ thể, sáng chế chọn lượng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  tối ưu là 1000g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 35,2%; 60,18% và 94,73%.

Liên quan đến thủy tinh lỏng và lượng tối ưu của nó. Cần lưu ý rằng, thủy tinh lỏng ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) được sử dụng theo sáng chế để tuyển nổi quặng không sulfua, với hai mục đích: i) đè chìm các khoáng vật thạch anh và ii) phân tán đất nặn (slam). Trong quá trình tuyển nổi, thủy tinh lỏng cần được dùng ở lượng giá trị phù hợp. Nếu thiếu thủy tinh lỏng thì hiệu quả đè chìm kém và giảm chất lượng quặng tinh. Ngược lại, nếu lượng thủy tinh lỏng quá cao thì thực thu và chất lượng quặng tinh cũng sẽ giảm. Theo một phương án cụ thể, sáng chế chọn lượng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  tối ưu là 1000g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh rất cao và đạt được giá trị mong muốn, lần lượt là: 35,2%; 60,18% và 94,73%.

Liên quan đến lignin và lượng tối ưu của nó. Lignin được xác định là có tác dụng đè chìm barit trong quá trình tuyển nổi đất hiếm. Để tránh mất mát những hạt liên tinh barit - basnaesit vào quặng tinh barit, nhằm tăng thực thu cho vòng tuyển đất hiếm, sáng chế đã bổ sung thêm lignin vào vòng tuyển barit. Theo một phương án cụ thể, sáng chế chọn lượng lignin tối ưu là 2000g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 35,2%; 60,18% và 94,73%.

Ngoài ra, cần lưu ý rằng, mẫu quặng nguyên khai được sử dụng theo sáng chế là quặng vào loại khó tuyển nổi do khoáng vật đất hiếm xâm nhiễm mịn và quặng có thành phần phức tạp. Cụ thể, quặng này chứa khoáng vật bao gồm đất hiếm trong mẫu là bastnaesit. Các khoáng vật tạp đi kèm chủ yếu bao gồm mica, thạch anh, gotit và các khoáng vật sét mà sẽ được mô tả chi tiết hơn trong bản mô tả này. Quặng vào loại khó tuyển nổi do khoáng vật đất hiếm xâm nhiễm mịn và quặng có thành phần phức tạp.

Do đó, có thể thấy rằng, giải pháp theo sáng chế đã giúp giải quyết vấn đề tận dụng quặng vào loại khó tuyển nổi do khoáng vật đất hiếm xâm nhiễm mịn và quặng có thành phần phức tạp mà các giải pháp đã biết được xem là không thích hợp sử dụng và vì lý do này các mỏ quặng đất hiếm ở, ví dụ, Lai Châu vẫn chưa thể được khai thác. Giờ đây, với giải pháp theo sáng chế, không những sản xuất đất hiếm mà còn cho phép thu hồi khoáng vật, ví dụ barit, có giá trị thương mại. Do đó, sáng chế được cho là giải quyết cả vấn đề về mặt kinh tế và kỹ thuật.

Theo phương án khác, trong bước i), quặng nguyên khai được làm toi mùn sét bằng sàng tang quay do quặng bị phong hóa chứa nhiều mùn sét, do đó như được mô tả trên đây theo sáng chế, tốt hơn quặng trước khi tuyển đã được đưa qua hệ thống đánh toi, khử mùn sét. Theo một phương án cụ thể, hệ thống này bao gồm:

- Sàng tang quay
- Máy phân cấp ruột xoắn đơn
- Xyclon
- Máy nghiền
- Máy tuyển nổi cơ giới

Quặng sau khi đánh toi được tuyển bằng thiết bị tuyển nổi cơ giới.

Theo phương án khác nữa, trong bước i) việc tiến hành tạo cỡ hạt được thực hiện bằng cách nghiền và sàng phân cấp để thu được cỡ hạt mong muốn nhỏ hơn 0,1 mm. Theo một phương án cụ thể, quặng đất hiếm nguyên khai được thu gom được đánh toi, khử mùn sét; sau đó, được đưa vào sàng tang quay và máy phân cấp ruột xoắn. Sản phẩm trên sàng tang quay được đập đến kích thước (cấp hạt) nhỏ hơn 10mm (-10 mm), rồi phối trộn lại với sản phẩm cát của máy phân cấp ruột xoắn và sản phẩm trên rây 0,1 mm đem đi nghiền đến cấp hạt nhỏ hơn 0,1 mm (-0,1mm). Sản phẩm dưới rây 0,1 mm và sản phẩm sau nghiền được phối trộn trở lại để dùng làm mẫu theo sáng chế.

Như được mô tả trên đây, bước tuyển nổi theo sáng chế được thực hiện để thu được quặng tinh barit, đồng thời phân tách, thu gom phần cặn dùng cho bước tuyển nổi đất hiếm, trong đó việc tuyển nổi để thu được quặng tinh barit đồng thời

phân tách phần cặn được thực hiện qua 4 bước bao gồm 1 bước tuyển chính barit và 3 bước tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III như trên đây.

Bằng các nghiên cứu sâu rộng, các tác giả đã phát hiện ra rằng kích thước hạt (cấp hạt hay cỡ hạt) có ảnh hưởng đến việc hiệu suất thu hồi quặng tinh. Cụ thể độ hạt tối ưu theo sáng chế để thực hiện bước tuyển nổi là nhỏ hơn 0,1 mm (-0,1 mm). Khi đó thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit là cao nhất (lần lượt là: 30,56 %; 56,87 % và 77,73 %). Trái lại, kích thước lớn hơn cấp hạt này thu hoạch, hàm lượng và thực thu đều giảm. Kích thước nhỏ hơn không làm tăng các giá trị này mà còn làm tiêu tốn năng lượng, đòi hỏi sử dụng thiết bị chuyên dụng và do đó làm tăng chi phí sản xuất và vận hành.

Ngoài ra, các tác giả sáng chế còn tập trung nghiên cứu để chọn lựa hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu cho quá trình tuyển nổi barit, và phát hiện ra rằng hỗn hợp hóa chất tập hợp Br4 như được mô tả trên đây kết hợp với nồng độ pha rắn: 250g/L, độ mịn nghiền: 100% cấp hạt nhỏ hơn 0,1 mm (-0,1mm) và lượng hóa chất sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai (g/tấn):

- Hỗn hợp hóa chất tập hợp Br4: 600 g/tấn;
- Hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 4000g/tấn;
- Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1000 g/tấn;
- Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 1000 g/tấn;
- Hóa chất lignin: 2000 g/tấn;

sẽ cho phép thu được hàm lượng và thực thu quặng tinh barit cao nhất. Cụ thể Khi sử dụng hỗn hợp hóa chất tập hợp Br4 để tuyển sẽ thu được quặng tinh có mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu lần lượt là: 31,68%; 58,21% và 82,46%.

Nồng độ pha rắn cũng được xác định là ảnh hưởng đến mức thu hoạch và thực thu quặng tinh tăng. Bằng các nghiên cứu sâu rộng, tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng nồng độ pha rắn tối ưu là 250g/L, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 31,68%; 58,21% và 82,46%. Phần mô tả chi tiết hơn sẽ được mô tả cụ thể sau đây.

Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu theo sáng chế là như được mô tả trên đây. Cần lưu ý rằng, lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp được xác định là ảnh hưởng

đến chất lượng và thực thu quặng tinh. Ở hàm lượng thấp (thiếu hóa chất) hơn so với khoảng giá trị trên đây, sẽ thu được quặng tinh chất lượng cao nhưng thực thu thấp. Ngược lại, nếu thừa hỗn hợp hóa chất tập hợp thì đất đá tạp cũng nổi lên theo làm giảm chất lượng quặng tinh, nhưng thực thu quặng tinh cao hơn. Cả hai phương án này đều không khả thi và hiệu quả về mặt kỹ thuật, hiệu suất thu hồi.

Ngoài ra, cần lưu ý rằng, trong quá trình tuyển nổi quặng đất hiếm theo sang chế, quặng tinh barit chỉ là một sản phẩm phụ, mà cũng đã được xử lý phân tách với hiệu suất rất cao dùng làm thương phẩm. Tuy nhiên, do barit có tính nổi tốt hơn bastnaesit và nổi ở pH thấp hơn, nên cần thực hiện vòng tuyển nổi barit trước vòng tuyển nổi đất hiếm. Trong quá trình tuyển barit, các tác giả sáng chế nhận thấy rằng phần (cặn) còn lại (sản phẩm ngăn máy) của các khâu tuyển chính và quặng tinh chứa lượng oxit đất hiếm gần bằng và cao hơn so với quặng nguyên khai. Vì vậy, không thực hiện tuyển nổi vòng kín cũng như tuyển vết, mà tất cả các sản phẩm ngăn máy của khâu tuyển chính và tuyển tinh được dồn lại cấp cho khâu tuyển chính đất hiếm. Để thu được quặng tinh barit có hàm lượng  $\text{BaSO}_4$  trên 95%, trong quá trình tuyển nổi, tác giả sáng chế đã phát hiện sự cần thiết phải thực hiện 3 cấp (3 vòng) tuyển tinh như được mô tả trên đây.

Tương tự, trong bước tuyển chính và tuyển tinh quặng tinh đất hiếm từ nguyên liệu là các phần bùn trong các bước tuyển chính barit và tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III ở bước ii) trên đây, các sáng chế cũng đã tập trung nghiên cứu để đề xuất hỗn hợp và lượng tương ứng dùng cho bước này theo cách tạo ra hỗn hợp tối ưu ở mức cao nhất có thể mà sẽ được minh họa một cách cụ thể hơn trong phần ví dụ thực hiện sáng chế.

Theo phương án khác nữa, trong bước ii.4) bột chứa quặng tinh barit được phân tách riêng được cô đặc để loại bỏ nước, lọc và thu được quặng tinh barit thành phẩm.

Theo phương án khác nữa, quặng tinh barit thành phẩm có hàm lượng  $\text{BaSO}_4$  lớn hơn 95% với độ ẩm khoảng 15%.

Đối với bước tuyển quặng tinh đất hiếm, hóa chất, lượng và điều kiện là như được mô tả trên đây và sẽ được mô tả một cách cụ thể trong Ví dụ thực hiện sáng chế. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng, lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp ảnh hưởng đến chất

lượng và thực thu quặng tinh. Ở lượng thấp (thiếu hóa chất) thu được quặng tinh chất lượng cao nhưng thực thu thấp. Ngược lại, nếu thừa hỗn hợp hóa chất tập hợp thì đất đá tập cũng nổi lên theo làm giảm chất lượng quặng tinh, nhưng thực thu quặng tinh cao hơn.

Theo phương án khác nữa, trong bước iii.5), phần bột chứa quặng tinh đất hiếm được tách riêng, được cô đặc loại bỏ nước, lọc và thu được quặng tinh đất hiếm thành phẩm. Theo phương án khác nữa, quặng tinh đất hiếm thành phẩm có hàm lượng tổng oxit đất hiếm (TREO) lớn hơn 30% và độ ẩm khoảng 15%.

Theo phương án khác nữa, bước tuyển vét đất hiếm trong bước iii.1) được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển vét (thuốc tuyển vét) đất hiếm bao gồm DH13, dầu hỏa, vào phần cặn còn lại rắn thu được từ bước tuyển chính đất hiếm iii.1), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

DH13 với lượng 0,4 kg/tấn,

dầu hỏa với lượng 0,2 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tuần hoàn trở lại bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1) và phần cặn còn lại được cô đặc để loại bỏ nước, lọc và thu được quặng thải thô.

Theo phương án khác nữa, phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh barit cấp I, cấp II và cấp III được thu gom và chuyển sang bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1) dưới dạng một phần nguyên liệu đầu vào của bước này.

Theo phương án khác nữa, phần cặn còn lại của bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và cấp II được thu gom cùng với phần bột từ bước tuyển vét đất hiếm và được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu đầu vào của bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1). Theo phương án khác nữa, phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và cấp II được thu gom cùng với phần bột từ bước tuyển vét đất hiếm còn được nghiền lại để đạt tới cỡ hạt mong muốn trước khi được tuần hoàn trở lại dưới dạng một phần nguyên liệu đầu vào của bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1).

Theo phương án khác nữa, phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh đất hiếm cấp III và cấp IV được thu gom và được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu đầu vào của tuyển tinh đất hiếm cấp II trong bước iii.3).

Theo phương án khác nữa, quặng đất hiếm nguyên khai có nguồn gốc từ mỏ đất hiếm Bắc Nậm Xe, Nam Nậm Xe và mỏ Đông Pao (Lai Châu).

Theo phương án khác nữa, quặng đất hiếm nguyên khai có nguồn gốc từ mỏ đất hiếm Bắc Nậm Xe.

Theo phương án khác nữa, quặng tinh đất hiếm thu được có thành phần khoáng vật được xác định theo phương pháp Rownghen nhiễu xạ, được thực hiện trên thiết bị phân tích D8-Advance như được thể hiện trong Bảng 4 sau đây.

Bảng 4

| STT | Thành phần khoáng vật                                                     | Hàm lượng (%) |
|-----|---------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1   | Barit – BaSO <sub>4</sub>                                                 | 18-20         |
| 2   | Bastnaesit – Ce(CO <sub>3</sub> )F                                        | 67 – 69       |
| 3   | Gipxit                                                                    | <1            |
| 4   | Gotit – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O                  | 4 – 6         |
| 5   | Kaolinit Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> | 1-3           |
| 6   | Gorceixit                                                                 | 1-3           |
| 7   | Các thành phần khác                                                       | Lượng còn lại |

Theo phương án khác nữa, thành phần hóa học quặng tinh đất hiếm định lượng theo phương pháp ICP- MS, thực hiện trên thiết bị quang phổ phát xạ plasma ICP-MS 7700x như được thể hiện trong bảng 5 sau đây.

Bảng 5

| STT | Thành phần                    | Hàm lượng quặng tinh |   |
|-----|-------------------------------|----------------------|---|
| 1   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 9,39                 | % |
| 2   | Al                            | 4,05                 | % |
| 3   | Na                            | 1,69                 | % |
| 4   | K                             | 0,41                 | % |
| 5   | Ca                            | 1,43                 | % |

| STT | Thành phần | Hàm lượng quặng tinh |     |
|-----|------------|----------------------|-----|
| 6   | Mg         | 0,59                 | %   |
| 7   | P          | 2,54                 | %   |
| 8   | Mn         | 1,18                 | %   |
| 9   | Ba         | 15,39                | %   |
| 10  | Ti         | 0,59                 | %   |
| 11  | Fe         | 6,86                 | %   |
| 12  | Li         | 129,32               | ppm |
| 13  | Be         | 8,07                 | ppm |
| 14  | V          | 234,48               | ppm |
| 15  | Cr         | 389,25               | ppm |
| 16  | Co         | 43,88                | ppm |
| 17  | Ni         | 201,65               | ppm |
| 18  | Cu         | 180,49               | ppm |
| 19  | Zn         | 808,73               | ppm |
| 20  | Ga         | 57,48                | ppm |
| 21  | Ge         | 57,48                | ppm |
| 22  | As         | 191,93               | ppm |
| 23  | Se         | 226,21               | ppm |
| 24  | Rb         | 25,37                | ppm |
| 25  | Sr         | 2142,37              | ppm |
| 26  | Nb         | 523,12               | ppm |
| 27  | Mo         | 111,63               | ppm |
| 28  | Ag         | 2,83                 | ppm |
| 29  | Cd         | 15,51                | ppm |
| 30  | Sn         | 47,52                | ppm |
| 31  | Sb         | 2,58                 | ppm |
| 32  | Ta         | 27,90                | ppm |
| 33  | W          | 17,88                | ppm |

| STT | Thành phần | Hàm lượng quặng tinh |     |
|-----|------------|----------------------|-----|
| 34  | Pb         | 4094,68              | ppm |

Theo phương án khác, thành phần các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố phóng xạ trong quặng tinh đất hiếm là như được thể hiện trong Bảng 6 sau đây.

Bảng 6

| STT                                                      | Thành phần | Hàm lượng    |          |
|----------------------------------------------------------|------------|--------------|----------|
| 1                                                        | Sc         | 0,006        | %        |
| 2                                                        | Y          | 0,103        | %        |
| 3                                                        | La         | 9,563        | %        |
| 4                                                        | Ce         | 12,156       | %        |
| 5                                                        | Pr         | 1,361        | %        |
| 6                                                        | Nd         | 4,052        | %        |
| 7                                                        | Sm         | 0,324        | %        |
| 8                                                        | Eu         | 0,069        | %        |
| 9                                                        | Gd         | 0,266        | %        |
| 10                                                       | Tb         | 0,016        | %        |
| 11                                                       | Dy         | 0,035        | %        |
| 12                                                       | Ho         | 0,004        | %        |
| 13                                                       | Er         | 0,011        | %        |
| 14                                                       | Tm         | 0,001        | %        |
| 15                                                       | Yb         | 0,005        | %        |
| 16                                                       | Lu         | 0,001        | %        |
| 17                                                       | Th         | 0,132        | %        |
| 18                                                       | U          | 0,016        | %        |
| <b>Tổng oxit đất hiếm (TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> |            | <b>33,50</b> | <b>%</b> |

Theo một phương án cụ thể được ưu tiên khác, bước iv) sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh thu được bao gồm các bước sau đây:

iv.1) trộn lẫn quặng tinh đất hiếm với axit sulfuric đậm đặc để phân giải quặng tinh đất hiếm, trong đó tỷ lệ khối lượng của axit sulfuric đậm đặc/quặng tinh đất hiếm nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,8, tốt hơn là trong khoảng từ 1,4 đến 1,6;

iv.2) tiến hành nung hỗn hợp trong bước b) ở nhiệt độ nằm trong khoảng 100 đến 800°C, tốt hơn là trong khoảng 450 đến 650°C;

iv.3) tiến hành hòa tan, phân tách (hòa tách) chất rắn thu được ở bước c) bằng nước dưới điều kiện khuấy, trong đó tỷ lệ chất rắn/nước là khoảng 1/8 đến 1/12;

iv.4) trung hòa hỗn hợp trong bước d) đến pH nằm trong khoảng từ 3 đến 4 bằng cách bổ sung MgO;

iv.5) lọc để loại bỏ chất rắn;

iv.6) phân tách bằng cách tạo kết tủa sử dụng chất tạo kết tủa được chọn từ nhóm bao gồm  $\text{NaHCO}_3$  và  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , trong đó tỷ lệ mol của chất tạo kết tủa/ $\text{TRE}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 4 đến 7,2;

iv.7) lọc để thu được sản phẩm cacbonat đất hiếm;

iv.8) tiến hành nung ở khoảng 900°C để tạo ra tổng oxit đất hiếm.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.1) axit sulfuric 98% được sử dụng là tỷ lệ khối lượng của axit sulfuric đậm đặc/quặng tinh đất hiếm là khoảng 1,4.

Theo một phương án khác nữa, bước iv.2) nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ 450 đến 650°C và thời gian nung là khoảng 2 giờ.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.3) tỷ lệ chất rắn/nước là khoảng 1/10, và nhiệt độ nằm trong khoảng 20 đến 40°C, tốt hơn là 20 đến 30°C và tốc độ khuấy là khoảng 400 vòng/phút.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.4) pH là khoảng 3,5.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.6) chất tạo kết tủa là  $\text{NaHCO}_3$ , tốt hơn là có nồng độ 1,42M, và tỷ lệ mol của chất tạo kết tủa/ $\text{TRE}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 4 đến 7,2, tốt hơn là 6,4.

Theo một phương án khác nữa, bước iv.6) được thực hiện dưới các điều kiện sau đây:

- Nhiệt độ môi trường, tốt hơn khoảng là 30°C,
- Thời gian khuấy khoảng 1,5 đến 2,5 giờ, tốt hơn là 2 giờ,

- Tốc độ khuấy khoảng 300 đến 500 vòng/phút, tốt hơn là 400 vòng/phút,
- Thời gian để lắng khoảng 2 giờ.

Theo một phương án khác nữa, trong bước iv.8), quá trình nung được tiến hành trong khoảng 2 giờ.

Cần lưu ý rằng, các thành phần, tỷ lệ và điều kiện thực hiện các bước trên đây theo sáng chế là kết quả của việc tổng hợp các kiến thức chuyên sâu và thông qua các nghiên cứu sâu rộng trên cơ sở tìm ra hỗn hợp, tỷ lệ và điều kiện thực hiện tối ưu nhằm thu được hiệu suất sản xuất tổng oxit đất hiếm cao nhất từ thành phần quặng đất hiếm phức tạp, khó xử lý do nhiễm mìn và phong hóa, đồng thời cho phép thu hồi các thành phần khoáng vật, ví dụ barit, có giá trị khác mà các giải pháp hiện hành không đề cập đến.

Hiệu quả kỹ thuật và kinh tế của sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết hơn thông qua các Ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây.

#### *Quy trình sản xuất axit sulfuric tại chỗ*

Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất giải pháp chủ động cung cấp nguồn axit. Cụ thể hơn, do khu vực dự kiến xây dựng nhà máy thủy luyện đất hiếm thường đặt tại khu vực đồi núi cao nên sẽ rất khó khăn trong việc vận chuyển, cung cấp nguyên nhiên vật liệu phục vụ sản xuất. Do vậy để thuận lợi và tự chủ trong quá trình sản xuất, hạn chế việc vận chuyển nguyên vật liệu, trong đó đặc biệt axit sulfuric, là hóa chất chính sử dụng trong sản xuất tổng oxit đất hiếm và đòi hỏi an toàn cao trong quá trình vận chuyển, các tác giả sáng chế còn nghiên cứu kết hợp thêm phân xưởng sản xuất axit sulfuric từ nguồn nguyên liệu lưu huỳnh khô.

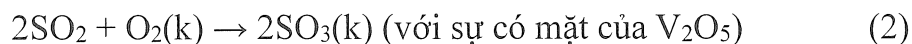
Theo một phương án, axit sulfuric được sản xuất từ lưu huỳnh, oxy và nước theo công nghệ tiếp xúc.

#### *Nguyên lý*

Trong giai đoạn đầu lưu huỳnh bị đốt để tạo ra dioxit lưu huỳnh.



Sau đó nó bị oxy hóa thành triôxit lưu huỳnh bởi oxy với sự có mặt của chất xúc tác oxit vanadi (V).



Cuối cùng trioxit lưu huỳnh được xử lý bằng nước để sản xuất axit sulfuric đậm đặc.



Quy trình sản xuất là như được thể hiện trong Hình 27.

#### *Quy trình kết hợp xử lý chất thải*

Sáng chế không chỉ cho phép thực hiện quá trình tuyển nổi để thu quặng tinh đất hiếm với hàm lượng đất hiếm cao, nhờ đó tăng hiệu suất, chất lượng của quá trình sản xuất tổng oxit đất hiếm mà còn kết hợp xử lý các chất thải.

Cụ thể, theo một phương án, sáng chế còn đề xuất giải pháp kết hợp quy trình xử lý chất thải rắn từ các công đoạn lọc sau khi hòa tách và tách tạp chất được thu gom và xử lý chôn lấp theo đúng các tiêu chuẩn xử lý chất thải nguy hại, chất thải phóng xạ, nhằm đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về đảm bảo an toàn vệ sinh môi trường. Các quy trình xử lý và chôn lấp phải đảm bảo theo các quy chuẩn quốc gia về an toàn phóng xạ.

Theo phương án khác, sáng chế còn đề xuất giải pháp kết hợp quy trình xử lý nước thải của quá trình thủy luyện chủ yếu từ quá trình sau khi kết tủa đất hiếm và lọc. Nước lọc này có độ pH khoảng 6 đến 7, được xử lý bằng công nghệ kết tinh để thu hồi phần chất rắn hòa tan và nước. Nước của công đoạn này được tái sử dụng. Như vậy với công nghệ này, sáng chế sẽ không tạo ra nước thải tại công đoạn thủy luyện.

Theo phương án khác nữa, sáng chế còn đề xuất giải pháp kết hợp quy trình xử lý khí thải, bụi mà quá trình thủy luyện sẽ phát sinh lượng khí thải có thành phần là khí độc hại chủ yếu như  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ , HF,  $\text{CO}_x$  của quá trình phản ứng axit với quặng tinh trong lò nung quặng. Sáng chế áp dụng công nghệ xử lý khí thải, trong đó khí thải sẽ qua thiết bị tách bụi (bụi này theo định kỳ được lấy ra và được sử dụng như nguyên liệu vào quá trình hòa tách), khí thải tiếp tục qua hệ thống tách để thu hồi khí  $\text{SO}_3$  (khí  $\text{SO}_3$  này sẽ được hấp thụ vào nước tạo thành dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  là nguyên liệu cho quá trình nung sulfat hóa). Sau đó khí sẽ qua hệ thống hấp thụ bằng nước để thu hồi khí HF, dung dịch HF sẽ được dùng để sản xuất ra các sản phẩm có giá trị khác. Như vậy khí thải đã được xử lý triệt để trước khi thải ra ngoài môi trường.

Theo phương án khác nữa, sáng chế còn đề xuất giải pháp kết hợp quy trình quản lý chất thải phóng xạ. Các thành phần phóng xạ U, Th sẽ nằm lại phần lớn trong bã thải của quá trình hòa tách, đặc biệt khi nung sulfat hóa. Chúng đã được xi măng hóa vì vậy nó không tan trong nước. Tuy nhiên để đảm bảo tránh những rủi ro về mặt môi trường chất thải phóng xạ sẽ được chôn lấp theo quy tắc sau:

- Chất thải được chôn lấp sâu dưới lòng đất;
- Chia khu vực chôn chất thải ra thành các ô, không tập trung tại một điểm;
- Tạo bức che chắn;
- Cách ly khu vực chôn lấp, bảo quản;
- Bãi chôn lấp, phải được chống rò rỉ nước, chống thấm tốt bằng đất sét và bentonit. Không dùng bê tông vì sẽ gây thấm và nứt vỡ. Chống bay bụi;
- Quản lý bãi thải chặt chẽ sau khi đóng cửa: phủ lớp đất dày > 60cm, chống thấm nước mưa. Trồng cây che phủ;
- Thiết lập các trạm quan trắc cảnh báo phóng xạ đáp ứng quy chuẩn Việt Nam và Quốc tế.

Có thể thấy rằng, sáng chế có rất nhiều ưu điểm về mặt kỹ thuật và kinh tế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, ưu điểm và hiệu quả kỹ thuật sau đây:

- Quy trình theo sáng chế cho phép sản xuất oxit đất hiếm với hiệu quả, hàm lượng thực thu và độ tinh khiết cao thông qua việc tuyển nổi với 1 bước tuyển chính, 4 bước tuyển tinh và 1 bước tuyển vét và đồng thời còn tận dụng tối đa lượng quặng đuôi thông qua việc lựa chọn quặng tinh tuyển vét, đuôi tuyển tinh lần I và II, được nghiền và tuần hoàn trở lại khâu tuyển chính, còn đuôi tuyển tinh lần III và IV được tuần hoàn trở lại bước tuyển tinh lần II;
- Sáng chế còn cho phép sử dụng quặng đất hiếm từ mỏ có thành phần khoáng vật phức tạp, trong đó các khoáng vật đã bị phong hóa vỡ vụn, ít nhiều đã bị biến đổi, hơn nữa chúng còn bị trộn lẫn trong hỗn hợp của sét và các khoáng vật vỡ vụn khác, rất khó tuyển nổi, mà công nghệ hiện hành được xem là không thích hợp;
- Quy trình theo sáng chế còn cho phép thu hồi thành phần khoáng quặng khác, tốt hơn là barit với hàm lượng cao, đạt chất lượng làm thương phẩm thông qua việc tối ưu các điều kiện tuyển nổi, mà các quy trình hiện hành không đề cập

đến;

- Quy trình theo sáng chế cho phép đơn giản hóa việc vận hành, không bao gồm việc tuyển riêng rẽ hai cấp hạt phức tạp và rất khó áp dụng vào thực tế sản xuất của các quy trình hiện hành;
- Quy trình theo sáng chế khắc phục nhược điểm quá trình khuấy gia nhiệt có thể cải thiện hiệu quả tuyển, nhưng lại làm tăng chi phí sản xuất;
- Sáng chế cho phép giảm tải trọng lên môi trường bằng việc kết hợp xử lý khí thải ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$ , hơi  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hơi nước, v.v.), nước thải (công đoạn sau kết tủa đất hiếm) được xử lý để tuần hoàn tái sử dụng, bã thải rắn (chôn lấp theo tiêu chuẩn chôn lấp chất thải phóng xạ). Do đó, sáng chế được xem là công nghệ thân thiện với môi trường;
- Sáng chế chủ động về nguồn nguyên liệu và hóa chất sử dụng bằng việc kết hợp sản xuất axit (axit sulfuric) tại chỗ mà là hóa chất chính sử dụng trong sản xuất tổng oxit đất hiếm và đòi hỏi an toàn cao trong quá trình vận chuyển, nhờ đó tạo thuận lợi và tự chủ trong quá trình sản xuất, hạn chế việc vận chuyển nguyên vật liệu, đồng thời đảm bảo việc cung cấp nguồn nguyên liệu và hóa chất khác, bao gồm việc cung cấp điện nước, thuận lợi cho việc lắp đặt dây chuyền sản xuất.

#### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Sau đây, sáng chế còn được minh họa thông qua các ví dụ cụ thể. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng các ví dụ này chỉ với mục đích minh họa cho sáng chế và không làm giới hạn sáng chế theo bất kỳ cách nào.

***Ví dụ 1: Công đoạn tuyển nổi để thu được quặng tinh đất hiếm có hàm lượng đất hiếm cao từ quặng đất hiếm nguyên khai trong quy trình sản xuất tổng oxit đất hiếm theo sáng chế***

Ví dụ 1-1: Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu trong ví dụ này được lấy tại mỏ đất hiếm Bắc Nậm Xe (Lai Châu), khối lượng 3 tấn. Mẫu sau khi được trộn đều, lấy mẫu phân tích độ hạt và thành phần khoáng. Kết quả phân tích tính chất của mẫu nghiên cứu được thể hiện trong Bảng 7 dưới đây.

**Bảng 7: Kết quả phân tích thành phần độ hạt của mẫu nghiên cứu**

| Cấp hạt<br>(mm) | Thu hoạch<br>(%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%)  |                   |
|-----------------|------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|
|                 |                  | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO           | BaSO <sub>4</sub> |
| +10             | 11,72            | 2,26          | 26,15             | 5,02          | 13,71             |
| 6-10            | 2,64             | 7,71          | 26,60             | 3,86          | 3,14              |
| 3-6             | 8,81             | 5,57          | 38,15             | 9,31          | 15,03             |
| 1-3             | 10,75            | 5,50          | 31,20             | 11,22         | 15,01             |
| 0,5-1           | 4,62             | 6,70          | 32,90             | 5,87          | 6,79              |
| 0,2-0,5         | 7,74             | 5,70          | 31,80             | 8,37          | 11                |
| 0,1-0,2         | 2,95             | 5,62          | 29,50             | 3,15          | 3,89              |
| 0,074-0,1       | 3,08             | 5,89          | 28,80             | 3,45          | 3,97              |
| 0,04-0,074      | 4,12             | 5,79          | 16,51             | 4,52          | 3,04              |
| 0,01-0,04       | 38,14            | 5,86          | 12,95             | 42,40         | 22,08             |
| -0,01           | 5,43             | 2,75          | 9,63              | 2,83          | 2,34              |
| <b>Tổng</b>     | <b>100,00</b>    | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,00</b> | <b>100,00</b>     |

Trong bảng trên đây và trong bản mô tả này,

"+" trước giá trị số riêng rẽ chỉ cỡ hạt (cấp hạt) được dùng để chỉ các giá trị lớn hơn giá trị số đó. Ví dụ, +10 mm được hiểu là cấp hạt (cỡ hạt) lớn hơn 10 mm;

"-" được dùng để chỉ cấp hạt nhỏ hơn giá trị số mà nó đứng trước. Ví dụ, -0,01 mm được hiểu là cấp hạt (cỡ hạt) nhỏ hơn 0,01 mm.

"Thực thu" được dùng để chỉ khối lượng đất hiếm thu được sau quá trình tuyển so với khối lượng đất hiếm có trong quặng nguyên khai ban đầu. Ví dụ, trong 1 tấn quặng nguyên khai ban đầu có 10 kg đất hiếm. Sau quá trình tuyển sẽ cho sản phẩm là 100 kg quặng tinh có hàm lượng 3%, do đó sẽ có  $100 \times 3\% = 3$  kg đất hiếm trong quặng tinh. Do vậy, thực thu sẽ được tính theo công thức sau:

$$\text{Thực thu \%} = 3 \text{ kg (trong 100 kg quặng tinh)} / 10 \text{ kg đất hiếm (trong 1 tấn quặng nguyên khai)} = 30\%$$

Từ kết quả phân tích tính chất của mẫu quặng nguyên khai, có thể thấy rằng:

- Mẫu sử dụng theo ví dụ của sáng chế có hàm lượng oxit đất (REO) hiếm và barit lần lượt là: 5,27% và 22,36%;

- Hàm lượng cấp hạt -0,04 mm trong mẫu nguyên khai rất cao, chiếm đến 43,37% với hàm lượng REO khoảng 5,5%. Cấp hạt +0,1 mm chiếm 49,23%, còn lại cấp hạt 0,04-0,1 chiếm 7,2%;
- Hàm lượng REO phân bố cao nhất vào cấp hạt 6-10 mm, thấp nhất ở hai cấp hạt +10mm và -0,1mm. Các cấp hạt khác còn lại có hàm lượng REO nằm trong khoảng từ 5,5 đến 6,7%;
- Hàm lượng barit trong các cấp -0,074 mm dao động trong khoảng 9-17%; còn trong cấp +0,074mm nằm trong khoảng 26-33% BaSO<sub>4</sub>;
- Khoáng vật chứa đất hiếm trong mẫu là bastnaesit. Các khoáng vật tạp đi kèm chủ yếu là: mica; thạch anh, gotit và các khoáng vật sét;
- Mẫu quặng vào loại khó tuyển nổi do khoáng vật đất hiếm xâm nhiễm mịn và quặng có thành phần phức tạp.

**Bảng 8: Thành phần khoáng vật của mẫu nghiên cứu**

| TT | Mẫu         | Thành phần khoáng vật và khoảng hàm lượng (~%) |             |        |       |           |           |       |             |                          |
|----|-------------|------------------------------------------------|-------------|--------|-------|-----------|-----------|-------|-------------|--------------------------|
|    |             | Barit                                          | Bast-naesit | Gipxit | Gotit | Thạch anh | Fels -pat | Mica  | Kao+ Clorit | Khoáng vật khác          |
| 1  | Nguyên khai | 22-24                                          | 4-6         | 4-6    | 11-13 | 9-11      | -         | 19-21 | 14-16       | 5% Tal; Am; vô định hình |
| 2  | +10         | 38-40                                          | 7-9         | 5-7    | 6-8   | 9-11      | -         | 20-22 | 4-6         | -                        |
| 3  | 6-10        | 35-37                                          | 6-8         | 7-9    | 5-7   | 9-11      | 5-7       | 19-21 | 3-5         | -                        |
| 4  | 3-6         | 36-38                                          | 6-8         | 4-6    | 4-6   | 9-11      | -         | 22-24 | 7-9         | Bomit                    |
| 5  | 1-3         | 35-37                                          | 8-10        | 4-6    | 6-8   | 11-13     | -         | 20-22 | 4-6         | -                        |
| 6  | 0,5-1       | 34-36                                          | 6-8         | 2-4    | 4-6   | 12-14     | 5-7       | 22-24 | 3-5         | -                        |
| 7  | 0,2-0,5     | 31-33                                          | 5-7         | 4-6    | 6-8   | 13-15     | -         | 21-23 | 9-11        | -                        |
| 8  | 0,1-0,2     | 26-28                                          | 6-8         | 7-9    | 4-6   | 14-16     | -         | 20-22 | 8-10        | 3% Am                    |
| 9  | 0,074-0,1   | 28-30                                          | 3-5         | 6-8    | 5-7   | 15-17     | -         | 22-24 | 7-9         | 3% Am                    |
| 10 | 0,04-0,074  | 22-24                                          | 5-7         | 7-9    | 4-6   | 14-16     | 4-6       | 24-26 | 9-11        | -                        |
| 11 | 0,02-0,04   | 4-6                                            | 6-8         | 7-9    | 10-12 | 11-13     | 4-6       | 24-26 | 17-19       | 5% Tal; Am               |
| 12 | 0,01-0,02   | 10-12                                          | 6-8         | 5-7    | 12-14 | 10-12     | 3-5       | 20-22 | 16-18       | 5% Tal ; Am; Lep         |
| 13 | -0,01       | 9-11                                           | 3-5         | 5-7    | 13-15 | 9-11      | 3-5       | 22-24 | 17-19       | 6% Tal; Bomit            |

Ví dụ 1-2: Hệ thống thiết bị đánh toi, khử mùn sét

Do mẫu nghiên cứu là quặng phong hóa chứa nhiều mùn sét, nên quặng trước khi tuyển đã được đưa qua hệ thống đánh toi, khử mùn sét bao gồm:

- Sàng tang quay kích thước 500 x 1000 mm,
- Máy phân cấp ruột xoắn đơn kích thước 200 x 1000 mm,
- Xyclon đường kính 25 mm.
- Máy nghiền bi 3L
- Máy tuyển nổi cơ giới 1L, 3L, 6L.

Quặng sau khi đánh toi được tuyển bằng thiết bị tuyển nổi cơ giới có dung tích 3L.

Ví dụ 1-3: Phương pháp nghiên cứu

Như được thể hiện trên đây, mẫu nghiên cứu chứa hai khoáng vật có ích barit và bastneasit. Do đó, trong ví dụ cụ thể này, sáng chế sử dụng sơ đồ tuyển nổi như thể hiện trên Hình 28.

Đầu tiên tiến hành tuyển nổi barit, sau đó tuyển nổi bastneasit. Các điều kiện thực hiện theo phương truyền thống, nghĩa là cố định các thông số khác ngoài thông số khảo sát. Thông số tối ưu của thử nghiệm trước được sử dụng cho thử nghiệm tiếp theo. Các thông số khảo sát bao gồm độ mịn nghiền, nồng độ pha rắn, chi phí các loại hỗn hợp hóa chất tuyển, v.v. Sau khi xác định được các điều kiện tuyển tối ưu, sẽ tiến hành thử nghiệm tuyển sơ đồ vòng hở và vòng kín.

Sản phẩm của từng thử nghiệm được đem sấy khô, cân xác định trọng lượng và lấy mẫu phân tích hóa. Kết quả của từng thử nghiệm được đánh giá thông qua hàm lượng REO và thực thu REO trong quặng tinh.

Ví dụ 1-4: Chuẩn bị mẫu trước khi tuyển nổi

Do quặng đất hiếm nguyên khai được thu gom từ mỏ quặng đất hiếm chứa nhiều mùn sét nên cần đánh toi mùn sét trước khi nghiền quặng để tuyển nổi. Sơ đồ chuẩn bị mẫu cho quá trình tuyển nổi trong ví dụ này theo sáng chế được thể hiện trên Hình 29.

Khối lượng một mẫu đưa vào sàng tang quay và phân cấp ruột xoắn là 50 kg. Sản phẩm trên sàng tang quay được đập đến kích thước (cấp hạt) nhỏ hơn 10mm (-

10 mm), rồi phối trộn lại với sản phẩm cát của máy phân cấp ruột xoắn và sản phẩm trên rây 0,1 mm đem đi nghiền đến cấp hạt -0,1mm. Sản phẩm dưới rây 0,1 mm và sản phẩm sau nghiền được phối trộn trở lại để dùng làm mẫu.

Ví dụ 1-5: Bước tuyển nổi barit

Trong ví dụ này và như được mô tả trong bản mô tả này, bước tuyển nổi theo sáng chế được thực hiện để thu được quặng tinh barit, đồng thời phân tách, thu gom phần cặn dùng cho bước tuyển nổi đất hiếm, trong đó việc tuyển nổi để thu được quặng tinh barit đồng thời phân tách phần cặn được thực hiện qua 4 bước bao gồm 1 bước tuyển chính barit và 3 bước tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III.

*Lựa chọn điều kiện tuyển nổi*

Các thử nghiệm nhằm lựa chọn, tối ưu điều kiện tuyển nổi barit được tuyển được thực hiện trong thiết tuyển nổi dung tích 3 L và ở một vài điều kiện cố định như sau:

- Thời gian khuấy với hỗn hợp hóa chất tập hợp: 5 phút;
- Thời gian khuấy với các hỗn hợp hóa chất điều chỉnh: mỗi tuyển nổi 3 phút.

*Xác định độ mịn nghiền tối ưu*

Mẫu nghiên cứu tuyển ở các cấp hạt: -0,2; -0,15; -0,1 và -0,074 mm. Để thu được các cấp hạt trên, quặng sau khi được đánh to và khử mùn sét được rây qua các rây tương ứng với mục đích nghiên cứu. Cấp hạt trên rây được đập đến cỡ hạt - 3 mm, tiếp theo đem nghiền ở các thời gian nghiền lần lượt là: 5; 10; 15 và 20 phút, tương ứng với 100 % cấp -0,2; -0,15; -0,1 và -0,074 mm.

Sản phẩm sau nghiền kết hợp với sản phẩm dưới rây được đem đi tuyển nổi ở các điều kiện sau:

- Nồng độ pha rắn: 250 g/L
- Lượng hóa chất sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai (g/tấn):
  - + Hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 4000g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất lignin: 2000 g/tấn

Kết quả thử nghiệm xác định độ mịn nghiền tối ưu được thể hiện trong Bảng 9 và Hình 3.

**Bảng 9: Kết quả thử nghiệm xác định độ mịn nghiền tối ưu**

| Cỡ hạt<br>(mm) | Tên<br>sản phẩm | Thu<br>hoạch<br>(%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------|-----------------|---------------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                |                 |                     | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| -0,2           | Quặng tinh      | 21,55               | 3,13          | 62,75             | 12,78        | 60,49             |
|                | Đuôi            | 78,45               | 5,86          | 11,26             | 87,22        | 39,51             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| -0,15          | Quặng tinh      | 26,42               | 3,22          | 58,31             | 16,1         | 68,9              |
|                | Đuôi            | 73,58               | 6,01          | 9,45              | 83,9         | 31,1              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100</b>        |
| -0,1           | Quặng tinh      | 30,56               | 3,15          | 56,87             | 18,29        | 77,73             |
|                | Đuôi            | 69,44               | 6,2           | 7,17              | 81,71        | 22,27             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100</b>        |
| -0,074         | Quặng tinh      | 33,88               | 3,76          | 50,23             | 24,20        | 76,11             |
|                | Đuôi            | 66,12               | 6,04          | 8,08              | 75,80        | 23,89             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100</b>        |

"Đuôi": phần còn lại sau khi tuyển nổi

Như được thể hiện trong Hình 3 và từ kết quả thử nghiệm xác định độ mịn nghiền trên đây cho thấy:

- Cỡ hạt (độ hạt) đưa vào tuyển giảm dần từ -0,2 đến -0,1 mm, mức thu hoạch và thực thu quặng tinh tăng dần, còn hàm lượng quặng tinh giảm dần. Tiếp tục giảm độ hạt đến -0,074 mm thì mức thu hoạch quặng tinh vẫn tăng, nhưng thực thu và hàm lượng quặng tinh giảm mạnh;
- Do đó, độ hạt tối ưu theo sáng chế được chọn để đưa vào tuyển nổi là -0,1 mm. Khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh barit lần lượt là: 30,56 %; 56,87 % và 77,73 %.

*Xác định loại hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu*

Hỗn hợp hóa chất tập hợp để tuyển barit thường có thành phần chính là sulfonat dầu mỏ, tuy nhiên mỗi một hãng cung cấp hóa chất có tỷ lệ pha chế hỗn

hợp hóa chất tập hợp đặc thù riêng. Để lựa chọn được loại hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu cho quá trình tuyển nổi barit, các tác giả sáng chế đã tiến hành thử nghiệm lựa chọn loại hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu với điều kiện thử nghiệm như sau:

- Nồng độ pha rắn: 250g/L;
- Độ mịn nghiền: 100% cấp hạt nhỏ hơn 0,1 mm (-0,1mm);
- Lượng hóa chất sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai (g/tấn):
  - + Hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 4000g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất lignin: 2000 g/tấn;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: Br1; Br2; Br3 và Br4, trong đó:
  - + Br1 là axit oleic (100%) đã được biến tính;
  - + Br2 bao gồm muối sulfonat với lượng nằm trong khoảng từ 30 đến 40%, dầu FO từ 20 đến 30 %; dầu khoáng 15 đến 35%;
  - + Br3 là chất hoạt động bề mặt natri lauryl sulfat (Sodium lauryl sulfate) có mặt với lượng khoảng 90 đến 100%;
  - + Br4 là như được mô tả trên đây bao gồm alkyl sulfonat (alkyl sulfonate) với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 70%, alkyl succinat (alkyl succinate) với lượng từ 20 đến 40%, chất tạo váng với lượng từ 10 đến 20%;

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 10 và Hình 4.

**Bảng 10: Kết quả thử nghiệm lựa chọn xác định loại hóa chất tập hợp tối ưu**

| Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp | Tên sản phẩm | Thu hoạch (%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|-------------------------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                               |              |               | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| Br1                           | Quặng tinh   | 28,66         | 2,83          | 60,11             | 15,39        | 77,05             |
|                               | Đuôi         | 71,34         | 6,25          | 7,19              | 84,61        | 22,95             |

|     |             |            |             |              |              |              |
|-----|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,27</b> | <b>22,36</b> | <b>100</b>   | <b>100,0</b> |
| Br2 | Quặng tinh  | 31,76      | 3,12        | 57,54        | 18,81        | 81,72        |
|     | Đuôi        | 68,24      | 6,27        | 5,99         | 81,19        | 18,28        |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,27</b> | <b>22,36</b> | <b>100,0</b> | <b>100,0</b> |
| Br3 | Quặng tinh  | 30,56      | 3,15        | 56,87        | 18,3         | 77,73        |
|     | Đuôi        | 69,44      | 6,2         | 7,17         | 81,7         | 22,27        |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,27</b> | <b>22,36</b> | <b>100,0</b> | <b>100</b>   |
| Br4 | Quặng tinh  | 31,68      | 2,77        | 58,21        | 16,65        | 82,46        |
|     | Đuôi        | 68,32      | 6,43        | 5,74         | 83,35        | 17,54        |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,27</b> | <b>22,36</b> | <b>100,0</b> | <b>100,0</b> |

Như được thể hiện trong Hình 4 và từ kết quả thử nghiệm lựa chọn loại hỗn hợp hóa chất tập hợp, các tác giả sáng chế nhận thấy rằng:

- Hỗn hợp hóa chất tập hợp Br1 cho kết quả tuyển kém nhất, sau đó đến hỗn hợp hóa chất Br3. Mặt khác, hỗn hợp hóa chất Br2 và Br4 cho kết quả gần giống nhau, tuy nhiên hóa chất Br4 cho hàm lượng và thực thu quặng tinh barit cao nhất;
- **Do đó, sáng chế ưu tiên sử dụng Br4. Khi sử dụng hỗn hợp hóa chất tập hợp Br4 này để tuyển sẽ thu được quặng tinh có mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu lần lượt là: 31,68%; 58,21% và 82,46%.**

#### *Xác định nồng độ pha rắn tối ưu*

Nồng độ bùn quặng được xác định là ảnh hưởng lớn đến năng suất và hiệu quả tuyển. Nồng độ thấp quặng tinh có chất lượng cao nhưng thực thu và năng suất thấp. Ngược lại, nồng độ pha rắn trong quá trình tuyển nổi quá cao thì chất lượng và thực thu quặng tinh cũng giảm. Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: Br4
- Lượng hóa chất sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai (g/tấn):
  - + Hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 4000g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1000 g/tấn;

+ Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 1000 g/tấn;

+ Hóa chất lignin: 2000 g/tấn;

– Nồng độ pha rắn thay đổi lần lượt là: 200; 250; 300 và 350 g/L.

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 11 và Hình 5.

**Bảng 11: Kết quả thử nghiệm xác định nồng độ pha rắn tối ưu**

| Nồng độ,<br>g/L | Tên sản<br>phẩm | Thu hoạch<br>(%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|-----------------|-----------------|------------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                 |                 |                  | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 200             | Quặng tinh      | 26,78            | 2,93          | 61,33             | 14,87        | 73,44             |
|                 | Đuôi            | 73,22            | 6,13          | 8,11              | 85,13        | 26,56             |
|                 | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 250             | Quặng tinh      | 31,68            | 2,77          | 58,21             | 16,64        | 82,47             |
|                 | Đuôi            | 68,32            | 6,43          | 5,74              | 83,36        | 17,53             |
|                 | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 300             | Quặng tinh      | 35,9             | 3,19          | 50,37             | 21,76        | 80,87             |
|                 | Đuôi            | 64,1             | 6,43          | 6,67              | 78,24        | 19,13             |
|                 | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 350             | Quặng tinh      | 41,21            | 3,55          | 42,21             | 27,73        | 77,79             |
|                 | Đuôi            | 58,79            | 6,48          | 8,45              | 72,27        | 22,21             |
|                 | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |

Như được mô tả trong Hình 5 và kết quả trên đây, khi thay đổi nồng độ pha rắn từ 200 g/L đến 350 g/L trong quá trình tuyển nổi, tác giả sáng chế nhận thấy rằng:

- Nồng độ pha rắn tăng từ 200 đến 250g/L, mức thu hoạch và thực thu quặng tinh tăng dần còn hàm lượng quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng nồng độ pha rắn từ 250g/L đến 350g/L thì thực thu và hàm lượng quặng tinh giảm, còn mức thu hoạch quặng tinh vẫn tiếp tục tăng;
- Do đó, sáng chế sử dụng chọn nồng độ pha rắn tối ưu là 250g/L, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 31,68%; 58,21% và 82,46%.

*Xác định lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu*

Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp được xác định là ảnh hưởng đến chất lượng và thực thu quặng tinh. Ở hàm lượng thấp (thiếu hóa chất) thu được quặng tinh chất lượng cao nhưng thực thu thấp. Ngược lại, nếu thừa hỗn hợp hóa chất tập hợp thì đất đá tạp cũng nổi lên theo làm giảm chất lượng quặng tinh, nhưng thực thu quặng tinh cao hơn.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: Br4
- Nồng độ pha rắn: 250 g/L;
- Lượng hóa chất sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai (g/tấn):
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 4000g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất lignin: 2000 g/tấn;
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai thay đổi lần lượt là: 400; 500; 600 và 700 g/tấn.

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 12 và Hình 6.

**Bảng 12: Kết quả thử nghiệm xác định lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu**

| Hàm lượng<br>(g/tấn) | Tên sản phẩm | Thu hoạch<br>(%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------------|--------------|------------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                      |              |                  | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 400                  | Quặng tinh   | 20,45            | 1,88          | 63,44             | 7,32         | 58,02             |
|                      | Đuôi         | 79,55            | 6,14          | 11,8              | 92,68        | 41,98             |
|                      | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 500                  | Quặng tinh   | 26,82            | 2,64          | 61,71             | 13,45        | 74,02             |
|                      | Đuôi         | 73,18            | 6,23          | 7,94              | 86,55        | 25,98             |

|     |             |            |             |              |               |              |
|-----|-------------|------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,27</b> | <b>22,36</b> | <b>100,0</b>  | <b>100,0</b> |
| 600 | Quặng tinh  | 31,68      | 2,77        | 58,21        | 16,65         | 82,46        |
|     | Đuôi        | 68,32      | 6,43        | 5,74         | 83,35         | 17,54        |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,27</b> | <b>22,36</b> | <b>100,00</b> | <b>100,0</b> |
| 700 | Quặng tinh  | 34,48      | 3,16        | 53,64        | 20,67         | 82,71        |
|     | Đuôi        | 65,52      | 6,38        | 5,9          | 79,33         | 17,29        |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,27</b> | <b>22,36</b> | <b>100,0</b>  | <b>100</b>   |

Như được thể hiện trong Hình 6 và kết quả trên đây, khi thay đổi lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp, tác giả sáng chế nhận thấy rằng:

- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tăng từ 400 đến 600 g/tấn, mức thu hoạch và thực thu quặng tinh tăng, còn lượng quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp lên trên 600g/tấn, mức Thu hoạch và thực thu quặng tinh tiếp tục tăng nhưng chậm hơn, còn lượng quặng tinh giảm với tốc độ cao hơn;
- Do đó, sáng chế chọn lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu là 600g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 31,68%; 58,21% và 82,46%.

*Xác định lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tối ưu*

Mỗi một loại khoáng vật chỉ nổi tốt trong môi trường có độ pH nhất định. Ở giá trị pH tối ưu, bề mặt khoáng vật cần thu hồi có điện thế zeta phù hợp nhất để tương tác với hỗn hợp hóa chất tập hợp.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: Br4
- Nồng độ pha rắn: 250 g/L;
- Lượng hóa chất sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai (g/tấn):
  - + Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 1000 g/tấn;

+ Hóa chất lignin: 2000 g/tấn;

– Lượng hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  thay đổi lần lượt là: 3000; 4000; 5000 và 6000 g/tấn.

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 13 sau đây và Hình 7.

**Bảng 13: Kết quả thử nghiệm xác định lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tối ưu**

| Hàm lượng<br>(g/tấn) | Tên sản phẩm | Thu hoạch<br>(%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------------|--------------|------------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                      |              |                  | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 3000                 | Quặng tinh   | 25,39            | 2,19          | 56,32             | 10,55        | 63,95             |
|                      | Đuôi         | 74,61            | 6,32          | 10,8              | 89,45        | 36,05             |
|                      | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 4000                 | Quặng tinh   | 31,68            | 2,77          | 58,21             | 16,64        | 82,46             |
|                      | Đuôi         | 68,32            | 6,43          | 5,74              | 83,36        | 17,54             |
|                      | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 5000                 | Quặng tinh   | 35,2             | 3,23          | 60,18             | 21,54        | 94,73             |
|                      | Đuôi         | 64,8             | 6,38          | 1,82              | 78,46        | 5,27              |
|                      | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 6000                 | Quặng tinh   | 34,87            | 3,46          | 60,13             | 22,89        | 93,77             |
|                      | Đuôi         | 65,13            | 6,24          | 2,14              | 77,11        | 6,23              |
|                      | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>       | <b>5,27</b>   | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100</b>        |

Như được thể hiện trong Hình 7 và từ kết quả thay đổi lượng hóa chất điều chỉnh môi trường, các tác giả sáng chế nhận thấy rằng:

- Lượng hóa chất điều chỉnh môi trường tăng từ 3000 đến 5000 g/tấn, mức thu hoạch, thực thu và lượng quặng tinh tăng dần. Tiếp tục tăng lượng hóa chất điều chỉnh môi trường lên trên 5000g/tấn, mức thu hoạch, thực thu và lượng quặng tinh giảm dần;
- Do đó, sáng chế chọn lượng hóa chất điều chỉnh môi trường tối ưu là 5000g/tấn (pH ~8,5), khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 35,2%; 60,18% và 94,73%.

*Thử nghiệm xác định lượng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  tối ưu*

Do quặng đầu chứa nhiều mùn sét, để phân tán bùn trong quá trình tuyển nổi, sàng chế sử dụng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Ngoài ra, hóa chất này còn được dùng để đè chìm một số khoáng vật họ silicat.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: Br4
- Nồng độ pha rắn: 250 g/L;
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 5000 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 1000 g/tấn;
- Lượng lignin: 2000 g/tấn;
- Lượng hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  thay đổi lần lượt là: 600; 800; 1000 và 1200 g/tấn.

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 14 sau đây và Hình 8.

**Bảng 14: Kết quả thử nghiệm xác định lượng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  tối ưu**

| Lượng<br>g/tấn | Tên<br>sản phẩm | Thu hoạch<br>(%) | Lượng (%)   |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------|-----------------|------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                |                 |                  | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 600            | Quặng tinh      | 39,48            | 2,04        | 53,22             | 15,28        | 93,97             |
|                | Đuôi            | 60,52            | 7,38        | 2,23              | 84,72        | 6,03              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 800            | Quặng tinh      | 37,85            | 3,17        | 56,42             | 22,76        | 95,5              |
|                | Đuôi            | 62,15            | 6,55        | 1,62              | 77,24        | 4,5               |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 1000           | Quặng tinh      | 35,2             | 3,23        | 60,18             | 21,54        | 94,73             |
|                | Đuôi            | 64,8             | 6,38        | 1,82              | 78,46        | 5,27              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100</b>   | <b>100</b>        |
| 1200           | Quặng tinh      | 32,91            | 2,81        | 62,32             | 17,55        | 91,72             |
|                | Đuôi            | 67,09            | 6,48        | 2,76              | 82,45        | 8,28              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100</b>        |

Như được thể hiện trong Hình 8 và kết quả trên đây, khi thay đổi  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  từ 600 đến 1200g/tấn, tác giả sáng chế nhận thấy rằng:

- Lượng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  tăng từ 600 đến 1000 g/tấn, mức thu hoạch và thực thu quặng tinh giảm dần, còn lượng quặng tinh tăng nhanh. Tiếp tục tăng lượng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  lên trên 1000g/tấn, mức thu hoạch và thực thu quặng tinh giảm nhanh hơn, còn lượng quặng tinh tiếp tục tăng nhưng không đáng kể;
- Do đó, sáng chế chọn lượng  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  tối ưu là 1000g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 35,2%; 60,18% và 94,73%.

#### *Xác định lượng thủy tinh lỏng tối ưu*

Thủy tinh lỏng ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) được sử dụng trong ví dụ này theo sáng chế để tuyển nổi quặng không sulfua, với hai mục đích: i) đè chìm các khoáng vật thạch anh và ii) phân tán đất nặn (slam). Trong quá trình tuyển nổi, thủy tinh lỏng cần được dùng ở lượng giá trị phù hợp. Nếu thiếu thủy tinh lỏng thì hiệu quả đè chìm kém và giảm chất lượng quặng tinh. Ngược lại, nếu lượng thủy tinh lỏng quá cao thì thực thu và chất lượng quặng tinh cũng sẽ giảm.

Điều kiện thực hiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: Br4
- Nồng độ pha rắn: 250 g/L;
- Lượng hóa chất sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai (g/tấn):
  - + Hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 5000 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất lignin: 2000 g/tấn;
- Lượng hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  thay đổi lần lượt là: 600; 800; 1000 và 1200 g/tấn.

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 15 dưới đây và Hình 9.

Bảng 15: Kết quả thử nghiệm lượng hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  tối ưu

|  |  |  | Lượng (%) | Thực thu (%) |
|--|--|--|-----------|--------------|
|  |  |  |           |              |

| Lượng<br>(g/tấn) | Tên<br>sản phẩm | Thu<br>hoạch<br>(%) | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
|------------------|-----------------|---------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|
| 600              | Quặng tinh      | 38,32               | 2,08        | 54,34             | 15,14        | 93,13             |
|                  | Đuôi            | 61,68               | 7,25        | 2,49              | 84,86        | 6,87              |
|                  | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100</b>        |
| 800              | Quặng tinh      | 36,76               | 3,15        | 59,43             | 21,97        | 97,71             |
|                  | Đuôi            | 63,24               | 6,5         | 0,81              | 78,03        | 2,29              |
|                  | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 1000             | Quặng tinh      | 35,2                | 3,23        | 60,18             | 21,54        | 94,73             |
|                  | Đuôi            | 64,8                | 6,38        | 1,82              | 78,46        | 5,27              |
|                  | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100</b>   | <b>100</b>        |
| 1200             | Quặng tinh      | 33,24               | 2,77        | 62,33             | 17,47        | 92,66             |
|                  | Đuôi            | 66,76               | 6,51        | 2,46              | 82,47        | 7,34              |
|                  | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,42</b> | <b>23,1</b>       | <b>100</b>   | <b>100</b>        |

Như được thể hiện trong Hình 9 và kết quả trên đây, khi thay đổi lượng thủy tinh lỏng, các tác giả sáng chế nhận thấy rằng:

- Lượng Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> tăng từ 600 đến 1000 g/tấn lượng và thực thu quặng tinh tăng dần, còn mức thu hoạch quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng lượng thủy tinh lỏng lên trên 1000g/tấn lượng quặng tinh vẫn tiếp tục tăng, nhưng mức thu hoạch và thực thu quặng tinh giảm nhanh;
- Do đó, sáng chế chọn lượng Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> tối ưu là 1000g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 35,2%; 60,18% và 94,73%.

#### *Xác định lượng lignin tối ưu*

Lignin được xác định là có tác dụng đè chìm barit trong quá trình tuyển nổi đất hiếm. Để tránh mất mát những hạt liên tinh barit - basnaesit vào quặng tinh barit, nhằm tăng thực thu cho vòng tuyển đất hiếm, sáng chế đã bổ sung thêm lignin vào vòng tuyển barit.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: Br4
- Nồng độ pha rắn: 250 g/L;
- Lượng hóa chất sử dụng cho một tấn quặng nguyên khai (g/tấn):
- Hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 5000 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ : 1000 g/tấn;
  - + Hóa chất  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 1000 g/tấn;
- Lượng hóa chất lignin thay đổi lần lượt là: 1000; 1500; 2000 và 2500 g/tấn.

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 16 sau đây và Hình 10.

Bảng 16: Kết quả thử nghiệm lượng hóa chất lignin tối ưu

| Lượng<br>g/tấn | Tên sản<br>phẩm | Thu hoạch<br>(%) | Lượng (%)   |                   | Thực thu bộ phận (%) |                   |
|----------------|-----------------|------------------|-------------|-------------------|----------------------|-------------------|
|                |                 |                  | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO                  | BaSO <sub>4</sub> |
| 1000           | Quặng tinh      | 37,12            | 4,22        | 55,63             | 29,72                | 92,35             |
|                | Đuôi            | 62,88            | 5,89        | 2,72              | 70,28                | 7,65              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100</b>           | <b>100</b>        |
| 1500           | Quặng tinh      | 36,28            | 4,07        | 57,11             | 28,05                | 92,67             |
|                | Đuôi            | 63,72            | 5,95        | 2,57              | 71,96                | 7,33              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b>         | <b>100,0</b>      |
| 2000           | Quặng tinh      | 35,2             | 3,23        | 60,18             | 21,54                | 94,73             |
|                | Đuôi            | 64,8             | 6,38        | 1,82              | 78,46                | 5,27              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100</b>           | <b>100</b>        |
| 2500           | Quặng tinh      | 33,41            | 2,77        | 62,54             | 17,6                 | 93,45             |
|                | Đuôi            | 66,59            | 6,52        | 2,2               | 82,4                 | 6,55              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,27</b> | <b>22,36</b>      | <b>100,0</b>         | <b>100</b>        |

Như được thể hiện trong Hình 10 và kết quả trên đây, khi thay đổi lignin từ 1000 đến 2500g/tấn, các tác giả sáng chế nhận thấy rằng:

- Lượng lignin tăng từ 1000 đến 2000 g/tấn lượng và thực thu quặng tinh tăng dần, còn mức thu hoạch quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng lượng lignin lên trên 2000g/tấn lượng quặng tinh vẫn tiếp tục tăng, nhưng mức thu hoạch và thực thu quặng tinh giảm;
- **Do đó, sáng chế chọn lượng lignin tối ưu là 2000g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 35,2%; 60,18% và 94,73%.**

Vì dụ 1-6: Tuyển nổi vòng kín

Trong quá trình tuyển nổi quặng đất hiếm, quặng tinh barit chỉ là một sản phẩm phụ, tuy nhiên cũng đã được thu hồi làm sản phẩm thương mại theo sáng chế. Do barit có tính nổi tốt hơn bastnaesit và nổi ở pH thấp hơn, nên cần thực hiện vòng tuyển nổi barit trước vòng tuyển nổi đất hiếm. Trong quá trình tuyển barit, các tác giả sáng chế nhận thấy rằng phần (cặn) còn lại (sản phẩm ngăn máy) của các khâu tuyển chính và quặng tinh chứa lượng oxit đất hiếm gần bằng và cao hơn so với quặng nguyên khai. Vì vậy, không thực hiện tuyển nổi vòng kín cũng như tuyển vết, mà tất cả các sản phẩm ngăn máy của khâu tuyển chính và tuyển tinh được dồn lại cấp cho khâu tuyển chính đất hiếm. Để thu được quặng tinh barit có hàm lượng BaSO<sub>4</sub> trên 95%, trong quá trình tuyển nổi, tác giả sáng chế đã phát hiện sự cần thiết phải thực hiện 3 cấp (3 vòng) tuyển tinh. Sơ đồ tuyển tuyển tinh barit được thể hiện trên Hình 30.

Kết quả tuyển tinh barit được thể hiện trong Bảng 17.

**Bảng 17: Kết quả thử nghiệm xác định số khâu tuyển tinh barit**

| Tên sản phẩm | Thu hoạch (%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|--------------|---------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
|              |               | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| Quặng tinh   | 19,23         | 4,41          | 95,11             | 16,09        | 81,8              |
| Trung gian 1 | 7,2           | 1,29          | 15,72             | 1,76         | 5,07              |
| Trung gian 2 | 6,12          | 2,16          | 18,17             | 2,51         | 4,98              |
| Trung gian 3 | 2,65          | 2,35          | 24,34             | 1,18         | 2,88              |
| Đuôi         | 64,8          | 6,38          | 1,82              | 78,46        | 5,27              |

|      |     |      |       |     |       |
|------|-----|------|-------|-----|-------|
| Cộng | 100 | 5,27 | 22,36 | 100 | 100,0 |
|------|-----|------|-------|-----|-------|

Theo sáng chế, sau 3 khâu (cấp) tuyển tinh đã thu được quặng tinh barit có mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu lần lượt là: 19,23 %; 95,11% và 81,8%. Như vậy, đã thu được quặng tinh barit có hàm lượng trên 95 % BaSO<sub>4</sub>, đảm bảo yêu cầu để tiêu thụ thương mại.

Ví dụ 1-7: Tuyển đất hiếm

Điều kiện tuyển

Trong ví dụ này, các thử nghiệm tuyển nổi điều kiện được tuyển 1 lần trong máy tuyển nổi dung tích 3L và ở một vài điều kiện cố định như sau:

- Thời gian khuấy với hỗn hợp hóa chất tập hợp: 5 phút;
- Thời gian khuấy với các hóa chất điều chỉnh và dầu hỏa: mỗi hóa chất 3 phút.

*Xác định loại hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu*

Hỗn hợp hóa chất tập hợp để tuyển nổi thường có thành phần chính là axit béo. Tuy nhiên, mỗi một hãng cung cấp hóa chất có thể thêm vào các thành phần bao gồm hydroxamat; este của axit phosphoric, v.v., và hóa chất tạo bọt. Tỷ lệ các loại hỗn hợp hóa chất tập hợp và tạo bọt trong từng hỗn hợp hóa chất tuyển đất hiếm dạng bastnaesit khác nhau. Do đó, cần xác định loại hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu để tuyển quặng đất hiếm.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn;
- Lượng hóa chất Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 2000g/tấn;
- Lượng hóa chất Dextrin: 500 g/tấn;
- Lượng hóa chất Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: 500 g/tấn;
- Lượng hóa chất lignin: 1000 g/tấn;
- Lượng hóa chất dầu hỏa: 300 g/tấn
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: DH6; DH9; DH13; DH21, trong đó:
  - + DH13 là như được mô tả trên đây,
  - + DH6: là hỗn hợp bao gồm các rượu mạch nhánh và mạch dài với lượng số lượng cacbon từ 10 đến 15 (C<sub>10-15</sub>) đã được etoxy hóa với lượng 20 đến

40%; rượu mạch nhánh C<sub>12-16</sub> với lượng 10 đến 30%; este của rượu sotridexylic etoxylat phosphat (sotridecyl alcohol ethoxylate phosphate ester) với lượng 4 đến 8%; dung dịch amoniac (25%) với lượng 1 đến 2%;  
 + DH9: là hỗn hợp bao gồm rượu sotridexylic (sotridecyl alcohol) với lượng 15 đến 25%; rượu tridexylic etoxylat (Tridecyl alcohol ethoxylate) với lượng 15 đến 25%; este của rượu sotridexylic etoxylat phosphat (sotridecyl alcohol ethoxylate phosphate ester) với lượng 15 đến 25%; dung dịch amoniac (25%) với lượng 1,5 đến 3,5%;  
 + DH 21: là hỗn hợp axit béo C<sub>8-20</sub> với lượng từ 20 đến 80%; rượu béo (C<sub>8-12</sub>): 20-40%; alkyl phosphat với lượng từ 10 đến 20%; chất nhũ hóa và chất tạo bọt với lượng từ 5 đến 15%.

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 18 và Hình 11.

**Bảng 18: Xác định loại hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu**

| Loại hỗn hợp | Tên sản phẩm | Thu hoạch (%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu bộ phận (%) |                   |
|--------------|--------------|---------------|---------------|-------------------|----------------------|-------------------|
|              |              |               | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO                  | BaSO <sub>4</sub> |
| DH6          | Quặng tinh   | 39,68         | 9,97          | 11,12             | 72,32                | 87,55             |
|              | Đuôi         | 60,32         | 2,51          | 1,04              | 27,68                | 12,45             |
|              | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>    | <b>5,47</b>   | <b>5,04</b>       | <b>100</b>           | <b>100</b>        |
| DH9          | Quặng tinh   | 36,42         | 9,24          | 10,33             | 61,52                | 74,64             |
|              | Đuôi         | 63,58         | 3,31          | 2,01              | 38,48                | 25,36             |
|              | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>    | <b>5,47</b>   | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b>         | <b>100,0</b>      |
| DH13         | Quặng tinh   | 45,66         | 10,47         | 9,84              | 87,4                 | 89,14             |
|              | Đuôi         | 54,34         | 1,27          | 1,01              | 12,6                 | 10,86             |
|              | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>    | <b>5,47</b>   | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b>         | <b>100,0</b>      |
| DH21         | Quặng tinh   | 42,73         | 10,32         | 9,57              | 80,62                | 81,14             |
|              | Đuôi         | 57,27         | 1,85          | 1,66              | 19,38                | 18,86             |
|              | <b>Cộng</b>  | <b>100</b>    | <b>5,47</b>   | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b>         | <b>100</b>        |

Như được thể hiện trong Hình 11 và kết quả trên đây, khi thay đổi các loại hỗn hợp hóa chất tập hợp, các tác giả sáng chế thấy rằng:

- Hóa chất DH9 cho kết quả tuyển kém nhất, sau đó đến hóa chất DH6. Hóa chất DH13 và DH21 có kết quả gần tương đương, nhưng DH13 cho thu hoạch và thực thu quặng tinh đất hiếm cao hơn và hàm lượng thấp hơn một chút so với khi tuyển bằng hóa chất DH21;
- Do đó, sáng chế chọn hỗn hợp hóa chất tập hợp DH13 cho các thử nghiệm tiếp theo, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm lần lượt là: 45,66 %; 10,47 % và 87,4%.

*Xác định lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu*

Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp được xác định là ảnh hưởng đến chất lượng và thực thu quặng tinh. Ở lượng thấp (thiếu hóa chất) thu được quặng tinh chất lượng cao nhưng thực thu thấp. Ngược lại, nếu thừa hỗn hợp hóa chất tập hợp này thì đất đá tạp cũng nổi lên theo làm giảm chất lượng quặng tinh, nhưng thực thu quặng tinh cao hơn.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: DH13;
- Lượng hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 2000g/tấn;
- Lượng dextrin: 500 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 500 g/tấn;
- Lượng lignin: 1000 g/tấn;
- Lượng dầu hỏa: 300 g/tấn
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp thay đổi lần lượt là: 400; 500; 600 và 700 g/tấn;

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 19 và Hình 12.

**Bảng 19: Kết quả thử nghiệm xác định lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu**

| Lượng<br>g/tấn | Tên sản<br>phẩm | Thu<br>hoạch<br>(%) | Lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------|-----------------|---------------------|-----------|-------------------|--------------|-------------------|
|                |                 |                     | REO       | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 400            | Quặng tinh      | 32,71               | 12,84     | 12,36             | 76,76        | 80,24             |

|     |             |            |             |             |              |              |
|-----|-------------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
|     | Đuôi        | 67,29      | 1,89        | 1,48        | 23,24        | 19,76        |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,47</b> | <b>5,04</b> | <b>100,0</b> | <b>100,0</b> |
| 500 | Quặng tinh  | 39,63      | 11,17       | 11,67       | 80,92        | 91,74        |
|     | Đuôi        | 60,37      | 1,73        | 0,69        | 19,08        | 8,26         |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,47</b> | <b>5,04</b> | <b>100,0</b> | <b>100,0</b> |
| 600 | Quặng tinh  | 45,66      | 10,47       | 9,84        | 87,4         | 89,14        |
|     | Đuôi        | 54,34      | 1,27        | 1,01        | 12,6         | 10,86        |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,47</b> | <b>5,04</b> | <b>100</b>   | <b>100</b>   |
| 700 | Quặng tinh  | 48,11      | 8,32        | 9,36        | 73,16        | 89,37        |
|     | Đuôi        | 51,89      | 2,83        | 1,03        | 26,84        | 10,63        |
|     | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,47</b> | <b>5,04</b> | <b>100,0</b> | <b>100</b>   |

Như được thể hiện trong Hình 12 và kết quả trên đây, khi thay đổi lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp, tác giả sáng chế nhận thấy rằng:

- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tăng từ 400 đến 600 g/tấn, mức thu hoạch và thực thu quặng tinh tăng, còn lượng quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp lên trên 600g/tấn, mức thu hoạch quặng tinh tiếp tục tăng nhưng chậm hơn, còn hàm lượng và thực thu quặng tinh giảm với tốc độ cao hơn;
- **Do đó, sáng chế chọn lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp tối ưu là 600g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đạt hiếm lần lượt là: 45,66 %; 10,47 % và 87,4%.**

#### *Thử nghiệm xác định lượng dầu hỏa tối ưu*

Tác giả sáng chế xác định được rằng dầu hỏa có tác dụng chính theo sáng chế là điều chỉnh bọt trong quá trình tuyển nổi và làm tăng tính tập hợp của hỗn hợp hóa chất tập hợp. Nếu thiếu dầu hỏa lượng bọt trong quá trình tuyển sẽ nhiều, gây khó khăn cho khâu tuyển tinh đồng thời làm giảm tính tập hợp của quá trình tuyển. Ngược lại, nếu thừa dầu nhiều khoáng vật tạp cũng nổi lên theo làm giảm chất lượng quặng tinh.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: DH13;
- Lượng hóa chất  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 2000g/tấn;
- Lượng Dextrin: 500 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 500 g/tấn;
- Lượng lignin: 1000 g/tấn;
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn
- Lượng dầu hỏa thay đổi lần lượt là: 200; 250; 300 và 350 g/tấn;

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 20 và Hình 13.

**Bảng 20: Kết quả thử nghiệm xác định lượng dầu hỏa tối ưu**

| Lượng<br>g/tấn | Tên<br>sản phẩm | Thu<br>hoạch<br>(%) | Lượng (%)   |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------|-----------------|---------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                |                 |                     | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 200            | Quặng tinh      | 40,72               | 11,21       | 12,06             | 83,44        | 97,43             |
|                | Đuôi            | 59,28               | 1,53        | 0,22              | 16,56        | 2,57              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 250            | Quặng tinh      | 43,27               | 10,38       | 11,14             | 82,16        | 95,62             |
|                | Đuôi            | 56,73               | 1,72        | 0,39              | 17,84        | 4,38              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 300            | Quặng tinh      | 45,66               | 10,47       | 9,84              | 87,4         | 89,14             |
|                | Đuôi            | 54,34               | 1,27        | 1,01              | 12,6         | 10,86             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100</b>   | <b>100</b>        |
| 350            | Quặng tinh      | 44,45               | 9,68        | 9,42              | 78,66        | 83,05             |
|                | Đuôi            | 55,55               | 2,1         | 1,54              | 21,34        | 16,95             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |

Như được thể hiện trong Hình 13 và kết quả trên đây, khi thay đổi lượng dầu hỏa có thể thấy rằng:

- Lượng dầu hỏa tăng từ 200 đến 300 g/tấn, mức thu hoạch và thực thu quặng tinh tăng, còn lượng quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng lượng dầu hỏa lên trên 300g/tấn, mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh giảm;

- Do đó, sáng chế chọn lượng dầu hỏa tối ưu là 300g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm lần lượt là: 45,66 %; 10,47 % và 87,4%.

*Thử nghiệm xác định lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tối ưu*

Mỗi một loại khoáng vật chỉ nổi tốt trong môi trường có độ pH nhất định. Ở giá trị pH tối ưu, bề mặt khoáng vật cần thu hồi có điện thế zeta phù hợp nhất để tương tác với hỗn hợp hóa chất tập hợp. Lượng  $\text{NaCO}_3$  tối ưu là lượng giúp tạo ra giá trị pH tối ưu, nhờ đó

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: DH13;
- Lượng hóa chất dầu hỏa: 300g/tấn;
- Lượng dextrin: 500 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 500 g/tấn;
- Lượng lignin: 1000 g/tấn;
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn
- Lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  thay đổi lần lượt là: 1000; 1500; 2000 và 2500 g/tấn;

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 21 và Hình 14.

**Bảng 21: Kết quả thử nghiệm xác định lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tối ưu**

| Lượng<br>g/tấn | Tên sản<br>phẩm | Thu<br>hoạch<br>(%) | Lượng (%)   |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------|-----------------|---------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                |                 |                     | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 1000           | Quặng tinh      | 39,75               | 8,71        | 11,25             | 63,3         | 88,75             |
|                | Đuôi            | 60,25               | 3,33        | 0,94              | 36,7         | 11,25             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 1500           | Quặng tinh      | 42,61               | 9,42        | 10,61             | 73,36        | 89,72             |
|                | Đuôi            | 57,39               | 2,54        | 0,9               | 26,64        | 10,28             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 2000           | Quặng tinh      | 45,66               | 10,47       | 9,84              | 87,4         | 89,14             |
|                | Đuôi            | 54,34               | 1,27        | 1,01              | 12,6         | 10,86             |

|      |             |            |             |             |              |              |
|------|-------------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
|      | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,47</b> | <b>5,04</b> | <b>100</b>   | <b>100</b>   |
| 2500 | Quặng tinh  | 46,75      | 8,11        | 9,47        | 69,33        | 87,85        |
|      | Đuôi        | 53,25      | 3,15        | 1,15        | 30,67        | 12,15        |
|      | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,47</b> | <b>5,04</b> | <b>100,0</b> | <b>100,0</b> |

Như được thể hiện trong Hình 14 và kết quả trên đây, khi thay đổi lượng hóa chất điều chỉnh môi trường, có thể thấy rằng:

- Lượng hóa chất điều chỉnh môi trường tăng từ 1500 đến 2000 g/tấn, mức thu hoạch, thực thu và lượng quặng tinh tăng dần. Tiếp tục tăng lượng hóa chất điều chỉnh môi trường lên trên 2000g/tấn thực thu và hàm lượng quặng tinh giảm dần, còn mức thu hoạch quặng tinh vẫn tiếp tục tăng;
- **Do đó, sáng chế chọn lượng hóa chất điều chỉnh môi trường tối ưu là 2000g/tấn (pH >9), khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đạt hiếm lần lượt là: 45,66 %; 10,47 % và 87,4%.**

*Thử nghiệm xác định lượng thủy tinh lỏng tối ưu*

Thủy tinh lỏng ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) được dùng phổ biến trong quá trình tuyển nổi quặng không sulfua, với hai mục đích: đè chìm các khoáng vật thạch anh và phân tán slam. Trong quá trình tuyển nổi, thủy tinh lỏng được dùng ở giá trị phù hợp. Nếu thiếu thủy tinh lỏng thì hiệu quả đè chìm kém và giảm chất lượng quặng tinh. Ngược lại, nếu lượng thủy tinh lỏng quá cao thì thực thu và chất lượng quặng tinh cũng sẽ giảm.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: DH13;
- Lượng hóa chất dầu hỏa: 300g/tấn;
- Lượng Dextrin: 500 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 2000 g/tấn;
- Lượng lignin: 1000 g/tấn;
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn
- Lượng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  thay đổi lần lượt là: 300; 400; 500 và 600 g/tấn;

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 22 và Hình 15.

**Bảng 22: Kết quả thử nghiệm xác định lượng thủy tinh lỏng tối ưu**

| Lượng<br>g/tấn | Tên sản<br>phẩm | Thu<br>hoạch<br>(%) | Lượng (%)   |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------|-----------------|---------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                |                 |                     | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 300            | Quặng tinh      | 51,23               | 8,34        | 9,35              | 78,1         | 95,05             |
|                | Đuôi            | 48,77               | 2,46        | 0,51              | 21,9         | 4,95              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 400            | Quặng tinh      | 48,17               | 9,42        | 10,07             | 82,94        | 96,22             |
|                | Đuôi            | 51,83               | 1,8         | 0,37              | 17,06        | 3,78              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 500            | Quặng tinh      | 45,66               | 10,47       | 9,84              | 87,4         | 89,14             |
|                | Đuôi            | 54,34               | 1,27        | 1,01              | 12,6         | 10,86             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100</b>   | <b>100</b>        |
| 600            | Quặng tinh      | 43,61               | 10,36       | 9,67              | 82,6         | 83,67             |
|                | Đuôi            | 56,39               | 1,69        | 1,46              | 17,4         | 16,33             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |

Như được thể hiện trong Hình 15 và kết quả trên đây, khi thay đổi lượng thủy tinh lỏng, có thể thấy rằng:

- Lượng Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> tăng từ 300 đến 500 g/tấn lượng và thực thu quặng tinh tăng dần, còn mức thu hoạch quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng lượng thủy tinh lỏng lên trên 500g/tấn, hàm lượng quặng tinh vẫn tiếp tục tăng, nhưng mức thu hoạch và thực thu quặng tinh giảm nhanh;
- Do đó, **sáng chế chọn lượng Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> tối ưu là 500g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đạt hiếm lần lượt là: 45,66 %; 10,47 % và 87,4%.**

#### *Thử nghiệm xác định lượng lignin tối ưu*

Lignin có tác dụng đè chìm barit trong quá trình tuyển nổi bastnaesit. Trái lại, dùng lignin với lượng quá cao thì nó cũng đè chìm đất hiếm.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;

- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: DH13;
- Lượng hóa chất dầu hỏa: 300g/tấn;
- Lượng Dextrin: 500 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 2000 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 500 g/tấn;
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn
- Lượng lignin thay đổi lần lượt là: 600; 800; 1000 và 1200 g/tấn;

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 23 và Hình 16.

**Bảng 23: Kết quả thử nghiệm xác định lượng lignin tối ưu**

| Lượng<br>g/tấn | Tên sản<br>phẩm | Thu<br>hoạch<br>(%) | Lượng (%)   |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------|-----------------|---------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                |                 |                     | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 600            | Quặng tinh      | 48,61               | 8,12        | 10,15             | 72,17        | 97,85             |
|                | Đuôi            | 51,39               | 2,96        | 0,21              | 27,83        | 2,15              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 800            | Quặng tinh      | 46,41               | 9,26        | 10,08             | 78,56        | 92,8              |
|                | Đuôi            | 53,59               | 2,19        | 0,68              | 21,44        | 7,2               |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 1000           | Quặng tinh      | 45,66               | 10,47       | 9,84              | 87,4         | 89,14             |
|                | Đuôi            | 54,34               | 1,27        | 1,01              | 12,6         | 10,86             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100</b>   | <b>100</b>        |
| 1200           | Quặng tinh      | 43,72               | 10,41       | 9,81              | 83,23        | 85,13             |
|                | Đuôi            | 56,28               | 1,63        | 1,33              | 16,77        | 14,87             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>          | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |

Như được thể hiện trong Hình 16 và kết quả trên đây, khi thay đổi lignin từ 600 đến 1200g/tấn, có thể thấy rằng:

- Lượng lignin tăng từ 600 đến 1000 g/tấn thực thu và lượng quặng tinh tăng dần, còn mức thu hoạch quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng lượng lignin lên trên 1000g/tấn, hàm lượng quặng tinh vẫn tiếp tục tăng, nhưng mức thu hoạch và thực thu quặng tinh giảm;

- Do đó, sáng chế chọn lượng lignin tối ưu là 1000g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 45,66 %; 10,47 % và 87,4%.

*Thử nghiệm xác định lượng dextrin tối ưu*

Dextrin theo sáng chế có tác dụng đè chìm mica, sắt oxit trong quá trình tuyển nổi.

Điều kiện thử nghiệm:

- Độ mịn nghiền: 100% cấp -0,1mm;
- Loại hỗn hợp hóa chất tập hợp: DH13;
- Lượng hóa chất dầu hỏa: 300g/tấn;
- Lượng lignin: 1000 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 2000 g/tấn;
- Lượng  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 500 g/tấn;
- Lượng hỗn hợp hóa chất tập hợp: 600 g/tấn
- Lượng Dextrin thay đổi lần lượt là: 300; 400; 500 và 600 g/tấn;

Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 24 và Hình 17.

**Bảng 24: Kết quả thử nghiệm xác định lượng Dextrin tối ưu**

| Lượng<br>g/tấn | Tên sản<br>phẩm | Thu<br>hoạch (%) | Lượng (%)   |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------|-----------------|------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                |                 |                  | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| 300            | Quặng tinh      | 49,32            | 8,55        | 9,25              | 77,1         | 90,54             |
|                | Đuôi            | 50,68            | 2,47        | 0,94              | 22,0         | 9,46              |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 400            | Quặng tinh      | 47,41            | 9,16        | 9,45              | 79,41        | 88,92             |
|                | Đuôi            | 52,59            | 2,14        | 1,06              | 20,59        | 11,08             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100,0</b> | <b>100,0</b>      |
| 500            | Quặng tinh      | 45,66            | 10,47       | 9,84              | 87,4         | 89,14             |
|                | Đuôi            | 54,34            | 1,27        | 1,01              | 12,6         | 10,86             |
|                | <b>Cộng</b>     | <b>100</b>       | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100</b>   | <b>100</b>        |
| 600            | Quặng tinh      | 44,12            | 10,29       | 9,86              | 83,02        | 86,34             |
|                | Đuôi            | 55,88            | 1,66        | 1,23              | 16,98        | 13,67             |

|  |             |            |             |             |              |              |
|--|-------------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
|  | <b>Cộng</b> | <b>100</b> | <b>5,47</b> | <b>5,04</b> | <b>100,0</b> | <b>100,0</b> |
|--|-------------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|

Như được thể hiện trong Hình 17 và kết quả trên đây, khi thay đổi lượng dextrin từ 300 đến 600g/tấn, có thể thấy rằng:

- Lượng dextrin tăng từ 300 đến 500 g/tấn thực thu và lượng quặng tinh tăng dần, còn mức thu hoạch quặng tinh giảm dần. Tiếp tục tăng lượng dextrin lên trên 500g/tấn, hàm lượng quặng tinh vẫn tiếp tục tăng, nhưng mức thu hoạch và thực thu quặng tinh giảm;
- **Do đó, sáng chế chọn lượng dextrin tối ưu là 500g/tấn, khi đó mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh lần lượt là: 45,66 %; 10,47 % và 87,4%.**

Ví dụ 1-8: Tuyển nổi vòng kín

*Xác định số bước (khâu) tuyển tinh và tuyển vớt*

Để đảm bảo thu được quặng tinh đất hiếm có lượng trên 35% của REO với thực thu trên 65%. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng cần phải thực hiện 4 khâu tuyển tinh và 1 khâu tuyển vớt. Sơ đồ tuyển nổi vòng hở với 4 khâu tuyển tinh và 1 khâu tuyển vớt được thể hiện trên Hình 31.

Kết quả tuyển nổi được thể hiện trong Bảng 25.

Bảng 25: Kết quả tuyển nổi vòng hở

| Tên sản phẩm         | Thu hoạch (%) | Lượng (%)   |                   | Thực thu (%) |                   |
|----------------------|---------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                      |               | REO         | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| Quặng tinh đất hiếm  | 9,24          | 39,58       | 19,46             | 66,86        | 35,68             |
| Đuôi tuyển tinh 1    | 19,92         | 2,48        | 6,86              | 9,03         | 27,11             |
| Đuôi tuyển tinh 2    | 8,89          | 3,21        | 7,35              | 5,22         | 12,96             |
| Đuôi tuyển tinh 3    | 5,46          | 4,03        | 8,45              | 4,02         | 9,15              |
| Đuôi tuyển tinh 4    | 2,15          | 5,8         | 9,81              | 2,28         | 4,18              |
| Quặng tinh tuyển vớt | 10,67         | 4,37        | 2,7               | 8,52         | 5,72              |
| Đuôi thải            | 43,67         | 0,51        | 0,6               | 4,07         | 5,2               |
| <b>Cộng</b>          | <b>100</b>    | <b>5,47</b> | <b>5,04</b>       | <b>100</b>   | <b>100</b>        |

Có thể thấy rằng, trong ví dụ này sau khi tuyển bằng sơ đồ tuyển hờ với 01 khâu tuyển chính, 04 khâu tuyển tinh và 01 khâu tuyển vét đã thu được quặng tinh đất hiếm có thu hoạch bộ phận 9,24 %, lượng 39,58 % REO với thực thu đạt 66,86%. Ngoài ra, phần còn lại (đuôi thải) có mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu lần lượt là: 43,67 %; 0,91 % và 4,7 %.

*Nghiên cứu xử lý sản phẩm trung gian*

Các giả sáng chế còn phát hiện ra rằng, các sản phẩm trung gian được quay vòng lại (tuần hoàn trở lại) các khâu tuyển trước đó nhằm tăng thực thu chất có ích. Khi sản phẩm trung gian quay vòng lại sẽ ảnh hưởng đến khâu tuyển và quá trình tuyển. Do đó, việc lựa chọn điểm quay lại của sản phẩm trung gian phải đảm bảo không làm rối loạn khâu tuyển đó, cũng như giảm mất mát tối đa chất có ích vào sản phẩm đuôi thải. Để đánh giá được ảnh hưởng của sản phẩm trung gian, cần tiến hành thử nghiệm vòng kín, nhằm lựa chọn điểm quay lại của sản phẩm trung gian. Trong ví dụ này, các phương án quay vòng (tuần hoàn) sản phẩm trung gian được thực hiện và đã tìm được hai phương án khả thi nhất:

- Phương án 1: các sản phẩm ngăn máy của khâu tuyển tinh đất hiếm I, II và bột của khâu tuyển vét không nghiền lại và quay lại khâu tuyển chính. Sản phẩm ngăn máy của khâu tuyển tinh III và IV quay lại khâu tuyển tinh II (Hình 2);
  - Phương án 2: các sản phẩm ngăn máy của khâu tuyển tinh đất hiếm I, II và bột của khâu tuyển vét nghiền lại rồi quay lại khâu tuyển chính. Sản phẩm ngăn máy của khâu tuyển tinh III và IV quay lại khâu tuyển tinh II (Hình 3).
- Kết quả tuyển theo các phương án này được thể hiện trong Bảng 26 & 27 và

Hình 18 & 19.

**Bảng 26: Kết quả tuyển nổi vòng kín theo phương án 1**

| Tên sản phẩm        | Thu hoạch (%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|---------------------|---------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                     |               | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| Quặng tinh barit    | 19,23         | 4,41          | 95,11             | 16,09        | 81,8              |
| Quặng tinh đất hiếm | 8,56          | 37,49         | 14,2              | 60,89        | 5,44              |

|           |       |      |       |       |       |
|-----------|-------|------|-------|-------|-------|
| Đuôi thải | 72,21 | 1,68 | 3,95  | 23,02 | 12,76 |
| Cộng      | 100   | 5,27 | 22,36 | 100   | 100   |

**Bảng 27: Kết quả tuyển nổi vòng kín theo phương án 2**

| Tên sản phẩm        | Thu hoạch (%) | Hàm lượng (%) |                   | Thực thu (%) |                   |
|---------------------|---------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
|                     |               | REO           | BaSO <sub>4</sub> | REO          | BaSO <sub>4</sub> |
| Quặng tinh barit    | 19,23         | 4,41          | 95,11             | 16,09        | 81,8              |
| Quặng tinh đất hiếm | 10,57         | 35,8          | 15,21             | 71,79        | 7,18              |
| Đuôi thải           | 70,2          | 0,91          | 3,51              | 12,12        | 11,02             |
| Cộng                | 100           | 5,27          | 22,36             | 100,0        | 100,0             |

Từ kết quả trên, có thể thấy rằng:

- Phương án 1 cho thu hoạch, hàm lượng và thực thu quặng tinh đất hiếm lần lượt là: 8,56%; 37,49 % REO và 60,89 %. Còn quặng đuôi có hàm lượng tổng oxít đất hiếm là 1,68%;
- Phương án 2 cho thu hoạch, hàm lượng và thực thu bộ phận quặng tinh đất hiếm lần lượt là: 10,57%; 35,8 % REO và 71,79 %. Quặng đuôi có hàm lượng oxít đất hiếm là 0,91%.

Phương án 1: khi không nghiền lại cho phép thu được quặng tinh đất hiếm chất lượng cao, nhưng thực thu rất thấp chỉ đạt 60,89% và quặng đuôi có hàm lượng trên 1% REO (1,68 %).

Phương án 2: khi nghiền lại sản phẩm trung gian rồi quay lại khâu tuyển chính, tuy cho hàm lượng đất hiếm thấp hơn phương án 1 khoảng 2%, nhưng vẫn đảm bảo hàm lượng trên 35% và thực thu quặng tinh rất cao đạt 71,79% và quặng đuôi có hàm lượng nhỏ hơn 1% REO (0,91%).

**Do đó, để đảm bảo tránh mất mát đất hiếm vào quặng đuôi, phương án 2 được chọn theo sáng chế.**

Ví dụ 1-9: Quy trình tuyển nổi để thu được quặng tinh đất hiếm có hàm lượng đất hiếm cao theo sáng chế

Kết hợp các hóa chất và điều kiện trên đây, khi tuyển nổi vòng kín theo phương án 2, đã thu được các sản phẩm sau:

- *Quặng tinh đất hiếm* có mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu oxit đất hiếm lần lượt là: 10,57%; 35,8% và 71,79%;
- *Quặng tinh barit* có mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu barit lần lượt là: 19,23%; 95,11% và 81,8%;
- *Đuôi thải* có mức thu hoạch, hàm lượng và thực thu oxit đất hiếm lần lượt là: 70,2%; 0,91% và 12,12%.

#### Thảo luận

Có thể thấy rằng, sáng chế đã đề xuất giải pháp cho phép tuyển nổi để thu được quặng tinh đất hiếm từ quặng đất hiếm nguyên khai có hàm lượng thấp, thành phần khoáng vật phức tạp, trong đó các khoáng vật đã bị phong hóa vỡ vụn, ít nhiều đã bị biến đổi, hơn nữa chúng còn bị trộn lẫn trong hỗn hợp của sét và các khoáng vật vỡ vụn khác, rất khó tuyển nổi, mà công nghệ hiện hành được xem là không thích hợp;

Ngoài ra, sáng chế cho phép thu được quặng tinh với hàm lượng trên 35% và thực thu quặng tinh rất cao đạt 71,79% và quặng đuôi có hàm lượng nhỏ hơn 1% REO (0,91%). Nói cách khác, sáng chế đề xuất giải pháp để thu hồi, sản xuất quặng tinh đất hiếm với hiệu suất và chất lượng rất cao.

Quy trình theo sáng chế còn cho phép thu hồi thành phần khoáng barit với hàm lượng cao, đạt chất lượng làm thương phẩm thông qua việc tối ưu các điều kiện tuyển nổi, mà các quy trình hiện hành không đề cập đến.

#### ***Ví dụ 2: Công đoạn sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh thu được trong Ví dụ 1***

Quặng tinh thu được từ Ví dụ 1 được dùng để sản xuất tổng oxit đất hiếm theo quy trình như được mô tả trên đây. Để thuận lợi hơn cho việc đọc hiểu sáng chế trong ví dụ này, các bước tổng hợp về cơ bản như được mô tả trên đây và do đó việc mô tả lại là không cần thiết. Trong ví dụ này, các điều kiện tối ưu để tăng hiệu suất sản xuất sẽ được mô tả để làm nổi bật các dấu hiệu mới và sáng tạo của sáng chế.

Ví dụ 2-1: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự phân giải

Từ kết quả phân tích thành phần khoáng vật như trên đây, có thể thấy rằng đất hiếm nằm ở hai dạng khoáng bastnaesit và monazit. Do vậy, để hiệu suất phân giải quặng cao, nhiệt độ phân giải phải cao.

#### Điều kiện thí nghiệm

- Dung dịch axit  $H_2SO_4$  đậm đặc: 98%
- Tỷ lệ lỏng/rắn (L/R) = 1,4;
- Thời gian: 2 giờ;
- Nhiệt độ nung khảo sát: 150 °C; 300 °C; 400 °C; 600 °C; 700 °C; 800 °C

Kết thúc quá trình khảo sát nhiệt độ, bổ sung nước với tỷ lệ nước/quặng 10:1 và khuấy hòa tách lần 1 ở nhiệt độ phòng trong thời gian 2 giờ, lọc hút chân không. Bã hòa tách lần 2 ở nhiệt độ phòng trong thời gian 2 giờ với tỷ lệ lỏng/rắn là 5:1, sau đó lọc và lấy bã rắn phân tích, dung dịch gộp vào dung dịch hòa tách lần 1 để phân tích. Kết quả thí nghiệm như Bảng 28 và Hình 20.

Bảng 28: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tách đất hiếm

| Nhiệt độ (°C) | Dung dịch                            | Bã rắn                             | Hiệu suất tách đất hiếm (%) |
|---------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
|               | TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L) | TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) |                             |
| 100           | 25,04                                | 14,43                              | 71,55                       |
| 300           | 34,86                                | 1,05                               | 98,21                       |
| 450           | 35,16                                | 0,59                               | <b>97,03</b>                |
| 600           | 34,44                                | 1,95                               | 97,02                       |
| 700           | 34,27                                | 2,34                               | 96,53                       |
| 800           | 30,29                                | 13,04                              | 85,3                        |

Từ kết quả trên nhiệt độ phân giải lớn hơn 300°C (>300°C) thì hiệu suất tách đất hiếm vào dung dịch >96%. Kết quả này đạt yêu cầu thu hồi đất hiếm.

Tuy nhiên khi nhiệt độ phân giải > 800°C thì hiệu suất giảm sâu. Nguyên nhân có thể giải thích một phần do khi nung tại nhiệt độ cao Ce đã chuyển một phần từ hóa trị 3 bị oxy hóa lên hóa trị 4, muối sunfat của Ce hóa trị 4 ít tan trong nước, ngoài ra tại 800 °C một vài muối sunfat kim loại bị phân hủy sang dạng oxit gây

hiện tượng xỉ kết nên gây thất thoát một phần đất hiếm không tan mà nằm lại trong bã thải.

Do vậy trong ví dụ này, các yếu tố ảnh hưởng khác sẽ tiến hành tại 450°C là nhiệt độ có hiệu suất phân giải cao nhất. Với nhiệt độ >700°C dựa theo Bảng trên đây, có thể nhận thấy quá trình nung phân hủy sẽ sinh ra khí SO<sub>2</sub> sẽ gây khó khăn và phát sinh thêm chi phí cho quá trình xử lý khí thải.

**Do đó, khoảng nhiệt độ hợp lý để thiết kế và vận hành công nghệ theo sáng chế là 450 đến 650 °C.**

Ví dụ 2-2: Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và quặng tinh

Tiến hành các thí nghiệm với điều kiện như sau:

- Nhiệt độ phân giải: 450°C;
- Thời gian phân giải: 2 giờ
- Tỷ lệ L/R (axit/quặng tinh): 0,8; 1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,8.

Kết quả ảnh hưởng của tỷ lệ axit/quặng tinh đến hiệu suất tách đất hiếm được thể hiện trong Bảng 29 và Hình 21.

Bảng 29: Ảnh hưởng của tỷ lệ axit/quặng tinh đến hiệu suất tách đất hiếm

| Tỷ lệ L/R | Dung dịch                            | Bã rắn                             | Hiệu suất tách đất hiếm (%) |
|-----------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
|           | TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L) | TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) |                             |
| 0,8       | 18,96                                | 19,26                              | 56,59                       |
| 1         | 23,69                                | 17,31                              | 70,73                       |
| 1,2       | 28,44                                | 9,24                               | 84,90                       |
| 1,3       | 30,80                                | 5,0                                | 91,95                       |
| 1,4       | 32,50                                | 0,64                               | 97,03                       |
| 1,8       | 32,51                                | 0,55                               | 97,06                       |

Từ kết quả trên đây, có thể thấy rằng tại tỷ lệ L/R <1,3 thì hiệu suất phân giải thấp và hiệu suất phân giải có xu hướng tăng lên theo hướng tăng của tỷ lệ axit với quặng tinh. Nguyên nhân này là do lượng axit chưa đủ để phân giải hết các thành phần trong quặng. Tuy nhiên từ khi tỷ lệ >1,4 thì hiệu suất phân giải gần như không

tăng. Như vậy còn khoảng 3% đất hiếm trong tổng số đất hiếm có trong quặng tinh mà phương pháp nung sulfat hóa như trên chưa thể phân giải được.

**Do vậy tỷ lệ axit/quặng tinh (tỷ lệ L/R) theo sáng chế tối ưu là 1,4.**

Ví dụ 2-3: Nghiên cứu nhiệt độ hòa tách

Để xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hòa tan, phân tách (hòa tách) đất hiếm của quặng tinh đã được sulfat hóa với điều kiện như sau:

- Nhiệt độ phân giải: 450°C
- Thời gian phân giải: 2 giờ
- Tỷ lệ axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/quặng tinh: 1,4

Nghiên cứu quá trình hòa tách được tiến hành như sau:

- Tỷ lệ rắn lỏng khi hòa tách L/R: 1/10
- Tốc độ khuấy khi hòa tách: 400 v/p
- Nhiệt độ hòa tách: 20 °C; 30 °C; 40 °C; 50 °C; 60 °C; 100 °C

Kết quả được thể hiện tại Bảng 30 và Hình 22.

**Bảng 30: Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch đến hiệu suất tách đất hiếm**

| Nhiệt độ °C | Dung dịch                            | Bã rắn                             | Hiệu suất tách đất hiếm (%) |
|-------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
|             | TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L) | TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) |                             |
| 20          | 32,55                                | 0,55                               | 97,18                       |
| 30          | 32,50                                | 0,64                               | 97,03                       |
| 40          | 32,12                                | 1,41                               | 95,89                       |
| 50          | 31,03                                | 3,59                               | 92,64                       |
| 60          | 30,78                                | 4,08                               | 91,90                       |
| 100         | 30,06                                | 5,51                               | 89,76                       |

Từ kết quả có thể thấy rằng khi nhiệt độ càng tăng cao thì hiệu suất hòa tách càng giảm. Sở dĩ có hiện tượng này là do quặng tinh sau khi được nung sẽ chủ yếu tồn tại ở các muối sunfat, các muối này khi hòa tan vào nước sẽ xảy ra phản ứng tỏa nhiệt. Do vậy việc tăng nhiệt độ khi hòa tách sẽ không có lợi cho việc thu hồi đất hiếm.

**Nhiệt độ hòa tách theo sáng chế tốt hơn là từ 20 đến 40°C.**

Ví dụ 2-4: Chất/tác nhân kết tủa

Để xem xét ảnh hưởng của tác nhân kết tủa đến khả năng thu hồi đất hiếm trong dung dịch hòa tách bằng phương pháp kết tủa. Sáng chế ưu tiên lựa chọn sử dụng 2 tác nhân kết tủa là  $\text{NaHCO}_3$  và  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ở điều kiện khảo sát như sau:

- Nhiệt độ phân giải: 450°C
- Thời gian phân giải: 2 giờ
- Tỷ lệ L/R (axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /quặng tinh): 1,4

Nghiên cứu quá trình hòa tách được tiến hành như sau:

- Tỷ lệ rắn lỏng khi hòa tách L/R: 10/1
- Tốc độ khuấy khi hòa tách: 400 vòng/phút (v/p)
- Nhiệt độ hòa tách: 30 °C
- Tỷ lệ mol của  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  với số mol của oxit đất hiếm ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ) là 6,4.
- Thời gian khuấy kết tủa: 1 giờ

Kết quả hiệu suất kết tủa của 2 tác nhân được thể hiện ở Bảng 31 và Hình 23.

Bảng 31: Ảnh hưởng của tác nhân kết tủa đến hiệu suất kết tủa đất hiếm

| Tác nhân                  | Nồng độ dung dịch<br>$\text{TR}_2\text{O}_3$ (g/L) | Khối lượng kết tủa<br>( $\text{TRE}_2(\text{CO}_3)_3$ ) | Hiệu suất kết tủa<br>tách đất hiếm (%) |
|---------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $\text{NaHCO}_3$          | 32,56                                              | 44,91                                                   | 99,03                                  |
| $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ | 32,56                                              | 44,98                                                   | 99,18                                  |

Từ kết quả trên đây có thể nhận thấy rằng hai tác nhân theo sáng chế đều có hiệu suất kết tủa rất tốt, lớn hơn 98% (> 98%). Không có sự khác biệt giữa hai tác nhân này, do vậy tùy thuộc vào điều kiện sản xuất và công nghệ thì có thể sử dụng một trong hai tác nhân kết tủa này.

**Trong ví dụ này, sáng chế sử dụng  $\text{NaHCO}_3$ .**

Ví dụ 2-5: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol của tác nhân kết tủa  $\text{NaHCO}_3$  với số mol  $\text{TRE}_2\text{O}_3$  đến hiệu suất kết tủa đất hiếm

Sử dụng 100 g quặng tinh đất hiếm sau khi nung ở nhiệt độ 450 °C đem hòa tách với tỷ lệ rắn lỏng: 1/10, tại nhiệt độ 30 °C, sử dụng MgO điều chỉnh pH đến khoảng 3 đến 4, lọc loại bỏ phần bã rắn đem kết tủa với NaHCO<sub>3</sub> ở các điều kiện tỷ lệ khối lượng (mol) khác nhau. Kết quả được thể hiện trong Bảng 32 và Hình 24.

Điều kiện kết tủa như sau:

- Nhiệt độ: môi trường (~30 °C)
- Thời gian khuấy: 2 giờ
- Tốc độ khuấy: 400 v/p
- Thời gian để lắng: 2 giờ

Bảng 32: Hiệu suất kết tủa đất hiếm phụ thuộc vào tỷ lệ mol của tác nhân NaHCO<sub>3</sub> và TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

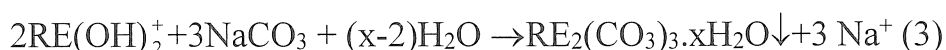
| Tỷ lệ mol | Nồng độ dung dịch TRE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L) | Khối lượng kết tủa TRE <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Hiệu suất tách đất hiếm (%) |
|-----------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 4         | 32,50                                                   | 24,90                                                               | 70,64                       |
| 4,8       | 32,50                                                   | 29,93                                                               | 84,88                       |
| 5,6       | 32,50                                                   | 34,87                                                               | 98,9                        |
| 6,4       | 32,50                                                   | 34,92                                                               | 99,03                       |
| 7,2       | 32,50                                                   | 34,94                                                               | 99,08                       |

Quá trình kết tủa đất hiếm sử dụng amoni bicacbonat xảy ra theo cơ chế sau:

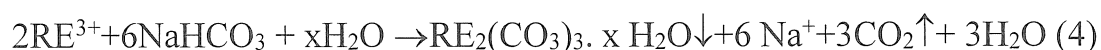
Kỳ đầu của phản ứng:



Kỳ sau của phản ứng: Khi pH~7



Khi nhiệt độ phản ứng không cao, pH<7, thì phản ứng hoá học xảy ra như sau:



Nếu lượng dư chất kết tủa quá nhiều, có thể tạo thành muối phức đất hiếm cacbonat (Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.RE<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. xH<sub>2</sub>O không có lợi cho việc kết tủa.

Theo kết quả trên đây, trong khoảng tỷ lệ mol của tác nhân  $\text{NaHCO}_3$  và  $\text{TRE}_2\text{O}_3$  từ 4 đến 6,4 hiệu suất kết tủa tỷ lệ thuận với tỷ lệ mol và sau khoảng 6,4 gần như hiệu suất không tăng. **Chúng tôi với tỷ lệ >6,4, phản ứng kết tủa đã đạt đến mức cực đại.**

**Do đó, sáng chế trong điều kiện thử nghiệm với dung dịch hòa tách quặng tinh đất hiếm, phản ứng sẽ xảy ra theo phản ứng (4) trên đây.**

Ví dụ 2-6: Quy trình sản xuất tổng oxit đất hiếm theo sáng chế

Căn cứ vào kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng chính đến hiệu quả thu hồi oxit đất hiếm, sáng chế sử dụng công nghệ sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh thu được theo sơ đồ công nghệ như được mô tả trong Hình 25.

Kết quả sản xuất tổng oxit đất hiếm được thể hiện trong Bảng 33.

Bảng 33

| Nguyên liệu<br>(Quặng tinh) |              | Sản phẩm<br>(Oxit đất hiếm) |                 | Hiệu suất<br>thu hồi<br>(%) |
|-----------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| Khối lượng<br>(g)           | Hàm<br>lượng | Khối lượng<br>(g)           | Hàm<br>lượng(%) |                             |
| 100                         | 33,5         | 32,36                       | 95,94(%)        | 92,68                       |

### Thảo luận

Như vậy, theo kết quả trên đây, sáng chế cho phép thu được hàm lượng tổng oxit đất hiếm  $\text{TRE}_2\text{O}_3 > 90\%$  và hiệu suất thu hồi  $> 90\%$ . Do đó, sáng chế đã rất thành công không chỉ trong việc đề xuất công nghệ mà cho phép tận dụng quặng đất hiếm nguyên khai với thành phần và trạng thái nhiễm mìn phức tạp, mà công nghệ khai thác, sản xuất hiện hành không thích hợp, mà công nghệ theo sáng chế còn có hiệu suất và mức thu tổng oxit đất hiếm rất cao.

### ***Ví dụ 3: Quy trình xử lý chất thải***

Ví dụ 3-1: Quy trình xử lý chất thải rắn

Các chất thải rắn từ các công đoạn lọc sau khi hòa tách và tách tạp chất được thu gom và xử lý chôn lấp theo đúng các tiêu chuẩn xử lý chất thải nguy hại, chất thải phóng xạ, nhằm đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về đảm bảo an toàn vệ sinh môi

trường. Các quy trình xử lý và chôn lấp phải đảm bảo theo các quy chuẩn quốc gia về an toàn phóng xạ.

#### Ví dụ 3-2: Quy trình xử lý nước thải

Nước thải của quá trình thủy luyện chủ yếu từ quá trình sau khi kết tủa đất hiếm và lọc.

Nước lọc này có độ pH khoảng 6 đến 7 được xử lý bằng công nghệ kết tinh để thu hồi phần chất rắn hòa tan và nước. Nước của công đoạn này được tái sử dụng. Như vậy với công nghệ này, sáng chế sẽ không tạo ra nước thải tại công đoạn thủy luyện.

#### Ví dụ 3-3: Quy trình xử lý khí thải, bụi

Hình 33 thể hiện sơ đồ xử lý khí thải phát thải từ lò nung.

Quá trình thủy luyện sẽ phát sinh lượng khí thải có thành phần là khí độc hại chủ yếu như  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ , HF,  $\text{CO}_x$  của quá trình phản ứng axit với tinh quặng trong lò nung quặng.

Áp dụng công nghệ xử lý khí thải, trong đó khí thải sẽ qua thiết bị tách bụi (bụi này theo định kỳ được lấy ra và được sử dụng như nguyên liệu vào quá trình hòa tách), khí thải tiếp tục qua hệ thống tách để thu hồi khí  $\text{SO}_3$  (khí  $\text{SO}_3$  này sẽ được hấp thụ vào nước tạo thành dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  là nguyên liệu cho quá trình nung sulfat hóa).

Sau đó khí sẽ qua hệ thống hấp thụ bằng nước để thu hồi khí HF, dung dịch HF sẽ được dùng để sản xuất ra các sản phẩm có giá trị khác. Như vậy khí thải đã được xử lý triệt để trước khi thải ra ngoài môi trường.

#### Ví dụ 3-4: Quy trình quản lý chất thải phóng xạ

Các thành phần phóng xạ U, Th sẽ nằm lại phần lớn trong bã thải của quá trình hòa tách, đặc biệt khi nung sulfat hóa. Chúng đã được xi măng hóa vì vậy nó không tan trong nước. Tuy nhiên để đảm bảo tránh những rủi ro về mặt môi trường chất thải phóng xạ sẽ được chôn lấp theo quy tắc sau:

- Chất thải được chôn lấp sâu dưới lòng đất.
- Chia khu vực chôn chất thải ra thành các ô, không tập trung tại một điểm.
- Tạo bức che chắn.

- Cách ly khu vực chôn lấp, bảo quản.
- Bãi chôn lấp, phải được chống rò rỉ nước, chống thấm tốt bằng đất sét và bentonit. Không dùng bê tông vì sẽ gây thấm và nứt vỡ. Chống bay bụi.
- Quản lý bãi thải chặt chẽ sau khi đóng cửa: phủ lớp đất dày > 60cm, chống thấm nước mưa. Trồng cây che phủ.
- Thiết lập các trạm quan trắc cảnh báo phóng xạ đáp ứng quy chuẩn Việt Nam và Quốc tế.

***Ví dụ 4: Lưu trình công nghệ sản xuất oxit đất hiếm từ quặng tinh thu được kết hợp với quy trình xử lý chất thải***

Từ các kết quả trên đây, sáng chế trong ví dụ này đưa ra lưu trình công nghệ để sản xuất sản phẩm oxit đất hiếm > 90% oxit đất hiếm ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ) kết hợp với quy trình xử lý chất thải như được thể hiện trong Hình 26.

Giải pháp công nghệ theo sáng chế cho phép giảm tải trọng lên môi trường bằng việc kết hợp xử lý khí thải ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , CO, HF, hơi  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hơi nước, v.v.), nước thải (công đoạn sau kết tủa đất hiếm) được xử lý để tuần hoàn tái sử dụng, bã thải rắn (chôn lấp theo tiêu chuẩn chôn lấp chất thải phóng xạ). Do đó, sáng chế được xem là công nghệ thân thiện với môi trường, cùng với các hiệu quả như được mô tả trên đây.

**Khả năng ứng dụng trong công nghiệp**

Sáng chế đề xuất thành công nghệ sản xuất oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm với ưu điểm và hiệu quả kỹ thuật bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, ưu điểm và hiệu quả kỹ thuật sau đây:

- Quy trình theo sáng chế cho phép sản xuất oxit đất hiếm với hiệu quả, hàm lượng thực thu và độ tinh khiết cao thông qua việc tuyển nổi với 1 bước tuyển chính, 4 bước tuyển tinh và 1 bước tuyển vét và đồng thời còn tận dụng tối đa lượng quặng đuôi thông qua việc lựa chọn quặng tinh tuyển vét, đuôi tuyển tinh lần I và II, được nghiền và tuần hoàn trở lại khâu tuyển chính, còn đuôi tuyển tinh lần III và IV được tuần hoàn trở lại bước tuyển tinh lần II;
- Sáng chế còn cho phép sử dụng quặng đất hiếm từ mỏ có thành phần khoáng vật phức tạp, trong đó các khoáng vật đã bị phong hóa vỡ vụn, ít nhiều đã bị

biến đổi, hơn nữa chúng còn bị trộn lẫn trong hỗn hợp của sét và các khoáng vật vụn khác, rất khó tuyển nổi, mà công nghệ hiện hành được xem là không thích hợp;

- Quy trình theo sáng chế còn cho phép thu hồi quặng tinh barit với hàm lượng cao, đạt chất lượng làm thương phẩm thông qua việc tối ưu các điều kiện tuyển nổi, mà các quy trình hiện hành không đề cập đến;
- Quy trình theo sáng chế cho phép đơn giản hóa việc vận hành, không bao gồm việc tuyển riêng rẽ hai cấp hạt phức tạp và rất khó áp dụng vào thực tế sản xuất của các quy trình hiện hành;
- Quy trình theo sáng chế khắc phục nhược điểm quá trình khuấy gia nhiệt có thể cải thiện hiệu quả tuyển, nhưng lại làm tăng chi phí sản xuất;
- Sáng chế cho phép giảm tải trọng lên môi trường bằng việc kết hợp xử lý khí thải ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$ , hơi  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hơi nước, v.v.), nước thải (công đoạn sau kết tủa đất hiếm) được xử lý để tuần hoàn tái sử dụng, bã thải rắn (chôn lấp theo tiêu chuẩn chôn lấp chất thải phóng xạ). Do đó, sáng chế được xem là công nghệ thân thiện với môi trường;
- Sáng chế chủ động về nguồn nguyên liệu và hóa chất sử dụng bằng việc kết hợp sản xuất axit (axit sulfuric) tại chỗ mà là hóa chất chính sử dụng trong sản xuất tổng oxit đất hiếm và đòi hỏi an toàn cao trong quá trình vận chuyển, nhờ đó thuận lợi và tự chủ trong quá trình sản xuất, hạn chế việc vận chuyển nguyên vật liệu, đồng thời đảm bảo việc cung cấp các nguồn nguyên liệu và hóa chất khác, bao gồm việc cung cấp điện nước, cấu tạo địa chất nền móng, thuận lợi cho việc lắp đặt dây chuyền sản xuất.

Ngoài ra, công nghệ theo sáng chế cho phép thực hiện chuỗi sản xuất khép kín từ việc khai thác đến chế biến quặng đất hiếm đủ tiêu chuẩn xuất khẩu đảm bảo phục vụ nhu cầu trong nước và xuất khẩu, do đó có thể khẳng định việc khai thác, chế biến mỏ đất hiếm là bền vững, theo đúng chủ trương của Chính phủ, góp phần phát triển bền vững ngành công nghiệp đất hiếm Việt Nam. Do đó, sáng chế được xem là có khả năng ứng dụng và sản xuất ở quy mô công nghiệp, đặc biệt hữu dụng đối với các mỏ quặng trong nước.

### Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng đất hiếm nguyên khai bị xâm nhiễm mịn, đặc trưng ở chỗ, quy trình này bao gồm các bước sau đây:

i) thu gom, xử lý làm toi mùn sét, tạo cỡ hạt mong muốn từ quặng đất hiếm nguyên khai trước khi tiến hành tuyển nổi, trong đó quặng nguyên khai được làm toi mùn sét, sau đó tiến hành tạo cỡ hạt để thu được cỡ hạt mong muốn nhỏ hơn 0,1 mm;

ii) tuyển nổi để thu được quặng tinh barit, đồng thời phân tách, thu gom phần bùn quặng barit có hàm lượng barit thấp (phần đuôi quặng barit) dùng làm nguyên liệu cho bước tuyển nổi đất hiếm, trong đó việc tuyển nổi để thu được quặng tinh barit đồng thời phân tách phần bùn thải barit (phần đuôi thải barit) được thực hiện qua 4 bước bao gồm 1 bước tuyển chính barit và 3 bước tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III, trong đó:

ii.1) bước tuyển chính barit được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển chính barit (thuốc tuyển chính barit) vào nguyên liệu quặng nghiền khai với cỡ hạt mong muốn của bước i), trong đó thuốc tuyển chính barit bao gồm dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sô đa), thủy tinh lỏng,  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ , lignin, hóa chất tập hợp Br4 bao gồm alkyl sulfonat (alkyl sulfonate) với lượng nằm trong khoảng từ 40 đến 70%, alkyl suxcinat (alkyl succinate) với lượng từ 20 đến 40% và chất tạo váng (frother) mà là phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất nhũ hóa, chất tạo bọt hoặc hỗn hợp của chúng với lượng từ 10 đến 20%, trong đó:

tính theo tấn quặng nguyên khai:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  với lượng 5 kg/tấn,

thủy tinh lỏng với lượng 1 kg/tấn,

$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  với lượng 1 kg/tấn,

lignin với lượng 2 kg/tấn,

hóa chất tập hợp Br4 với lượng 0,6 kg/tấn, và

phần bọt chứa quặng tinh barit nổi lên trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp I và phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

ii.2) bước tuyển tinh barit cấp I được thực hiện bằng cách bổ sung không khí làm nổi bọt chứa quặng tinh barit để phân tách riêng và được chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp II, phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

ii.3) bước tuyển tinh barit cấp II được thực hiện bằng cách bổ sung không khí làm nổi bọt chứa quặng tinh barit để phân tách riêng và được chuyển sang bước tuyển tinh barit cấp III, phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

ii.4) bước tuyển tinh barit cấp III được thực hiện bằng cách bổ sung không khí làm nổi bọt chứa quặng tinh barit nhằm phân tách riêng để xử lý thu quặng tinh, phần bùn được chuyển sang bước tuyển nổi đất hiếm;

iii) tuyển nổi đất hiếm từ nguyên liệu là các phần bùn trong các bước tuyển chính barit và tuyển tinh barit cấp I, cấp II, cấp III ở bước ii) trên đây, trong đó việc tuyển đất hiếm được thực hiện qua 5 bước bao gồm 1 bước tuyển chính đất hiếm và 4 bước tuyển tinh đất hiếm cấp I, cấp II, cấp III, cấp IV, trong đó:

iii.1) bước tuyển chính đất hiếm được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển chính (thuốc tuyển chính) đất hiếm vào nguyên liệu trên đây, trong đó thuốc tuyển chính đất hiếm bao gồm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (sô đa), thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, dầu hỏa, DH13 mà bao gồm axit béo với lượng từ 20 đến 90%, axit béo được biến tính với lượng từ 15 đến 20%, chất tạo váng với lượng từ 5 đến 15%, trong đó:

tính theo tấn quặng nguyên khai:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  với lượng 2 kg/tấn,

thủy tinh lỏng với lượng 0,5 kg/tấn,

lignin với lượng 1 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,5 kg/tấn,

DH13 với lượng 0,6 kg/tấn,

dầu hỏa với lượng 0,3 kg/tấn, và

phần bọt chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và phần cặn

còn lại được chuyển đến bước tuyển vết đất hiếm để thu hồi tối đa, tránh thất thoát đất hiếm;

iii.2) bước tuyển tinh đất hiếm cấp I được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp I bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.1), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,5 kg/tấn,

lignin với lượng 1 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,5 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp II và phần cặn còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1);

iii.3) bước tuyển tinh đất hiếm cấp II được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp II bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.2), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,3 kg/tấn,

lignin với lượng 0,6 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,3 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp III và phần cặn còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1);

iii.4) bước tuyển tinh đất hiếm cấp III được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp III bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin, vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.3), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,2 kg/tấn,

lignin với lượng 0,4 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,2 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng chuyển sang bước tuyển tinh đất hiếm cấp IV và phần cặn còn lại được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu của bước tuyển tinh đất hiếm cấp II trong bước iii.3);

iii.5) bước tuyển tinh đất hiếm cấp IV được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển tinh đất hiếm cấp IV bao gồm thủy tinh lỏng, lignin, dextrin vào phần chất lỏng thu được từ bước iii.4), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

thủy tinh lỏng với lượng 0,1 kg/tấn,

lignin với lượng 0,2 kg/tấn,

dextrin với lượng 0,1 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tách riêng để xử lý thu quặng tinh đất hiếm thành phẩm; và

iv) sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh đất hiếm thu được trên đây.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó trong bước i), quặng nguyên khai được làm to mịn sét bằng sàng tang quay.
3. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước i) việc tiến hành tạo cỡ hạt được thực hiện bằng cách nghiền và sàng phân cấp để thu được cỡ hạt mong muốn nhỏ hơn 0,1 mm.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước ii.1) nguyên liệu quặng nghiền khai với cỡ hạt mong muốn của bước i) được bùn hóa với nồng độ pha rắn nằm trong khoảng từ 200 g/L đến 350 g/L, tốt hơn là 250 g/L trước khi bổ sung hóa chất tuyển chính barit.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước ii.4) bột chứa quặng tinh barit được phân tách riêng được cô đặc để loại bỏ nước, lọc và thu được quặng tinh barit thành phẩm.
6. Quy trình theo điểm 5, trong đó quặng tinh barit thành phẩm có hàm lượng  $\text{BaSO}_4$  lớn hơn 95% với độ ẩm khoảng 15%.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước iii.5), phần bột chứa quặng tinh đất hiếm được tách riêng, được cô đặc loại bỏ nước, lọc và thu được quặng tinh đất hiếm thành phẩm.

8. Quy trình theo 7, trong đó quặng tinh đất hiếm thành phẩm có hàm lượng tổng oxit đất hiếm (TREO) lớn hơn 30% và độ ẩm khoảng 15%.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước tuyển vớt đất hiếm trong bước iii.1) được thực hiện bằng cách bổ sung hỗn hợp hóa chất tuyển vớt (thuốc tuyển vớt) đất hiếm bao gồm DH13, dầu hỏa, vào phần cặn còn lại rắn thu được từ bước tuyển chính đất hiếm iii.1), trong đó:

tính theo 1 tấn quặng nguyên khai:

DH13 với lượng 0,4 kg/tấn,

dầu hỏa với lượng 0,2 kg/tấn, và

phần bột chứa quặng tinh đất hiếm trong bước này được tuần hoàn trở lại bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1) và phần cặn còn lại được cô đặc để loại bỏ nước, lọc và thu được quặng thải thô.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh barit cấp I, cấp II và cấp III được thu gom và chuyển sang bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1) dưới dạng một phần nguyên liệu đầu vào của bước này.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó phần cặn còn lại của bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và cấp II được thu gom cùng với phần bột từ bước tuyển vớt đất hiếm và được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu đầu vào của bước tuyển chính đất hiếm trong bước iii.1).

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh đất hiếm cấp I và cấp II được thu gom cùng với phần bột từ bước tuyển vớt đất hiếm còn được nghiền lại để đạt tới cỡ hạt mong muốn trước khi được tuần hoàn trở lại dưới dạng một phần nguyên liệu đầu vào của bước tuyển tinh đất hiếm trong bước iii.1).

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó phần cặn còn lại rắn của bước tuyển tinh đất hiếm cấp III và cấp IV được thu gom và được tuần hoàn trở lại làm một phần nguyên liệu đầu vào của tuyển tinh đất hiếm cấp II trong bước iii.3).

14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quặng đất hiếm nguyên khai có nguồn gốc từ mỏ đất hiếm Bắc Nậm Xe, Nam Nậm Xe và mỏ Đông Pao (Lai Châu).

15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quặng đất hiếm nguyên khai có nguồn gốc từ mỏ đất hiếm Bắc Nậm Xe.

16. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quặng tinh đất hiếm thu được có thành phần khoáng vật được xác định theo phương pháp Rowngheon nhiễu xạ, được thực hiện trên thiết bị phân tích D8 – Advance như sau:

| STT | Thành phần khoáng vật                                    | Hàm lượng (%) |
|-----|----------------------------------------------------------|---------------|
| 1   | Barit – $\text{BaSO}_4$                                  | 18-20         |
| 2   | Bastnaesit – $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$            | 67 – 69       |
| 3   | Gipxit                                                   | <1            |
| 4   | Gơtit – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 4 – 6         |
| 5   | Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | 1-3           |
| 6   | Gorceixit                                                | 1-3           |
| 7   | Các thành phần khác                                      | Lượng còn lại |

17. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó thành phần hóa học quặng tinh đất hiếm định lượng theo phương pháp ICP- MS, thực hiện trên thiết bị quang phổ phát xạ plasma ICP-MS 7700x như sau:

| STT | Thành phần         | Hàm lượng quặng tinh |   |
|-----|--------------------|----------------------|---|
| 1   | $\text{SO}_4^{2-}$ | 9,39                 | % |
| 2   | Al                 | 4,05                 | % |
| 3   | Na                 | 1,69                 | % |
| 4   | K                  | 0,41                 | % |
| 5   | Ca                 | 1,43                 | % |
| 6   | Mg                 | 0,59                 | % |
| 7   | P                  | 2,54                 | % |
| 8   | Mn                 | 1,18                 | % |

| STT | Thành phần | Hàm lượng quặng tinh |     |
|-----|------------|----------------------|-----|
| 9   | Ba         | 15,39                | %   |
| 10  | Ti         | 0,59                 | %   |
| 11  | Fe         | 6,86                 | %   |
| 12  | Li         | 129,32               | ppm |
| 13  | Be         | 8,07                 | ppm |
| 14  | V          | 234,48               | ppm |
| 15  | Cr         | 389,25               | ppm |
| 16  | Co         | 43,88                | ppm |
| 17  | Ni         | 201,65               | ppm |
| 18  | Cu         | 180,49               | ppm |
| 19  | Zn         | 808,73               | ppm |
| 20  | Ga         | 57,48                | ppm |
| 21  | Ge         | 57,48                | ppm |
| 22  | As         | 191,93               | ppm |
| 23  | Se         | 226,21               | ppm |
| 24  | Rb         | 25,37                | ppm |
| 25  | Sr         | 2142,37              | ppm |
| 26  | Nb         | 523,12               | ppm |
| 27  | Mo         | 111,63               | ppm |
| 28  | Ag         | 2,83                 | ppm |
| 29  | Cd         | 15,51                | ppm |
| 30  | Sn         | 47,52                | ppm |
| 31  | Sb         | 2,58                 | ppm |
| 32  | Ta         | 27,90                | ppm |
| 33  | W          | 17,88                | ppm |
| 34  | Pb         | 4094,68              | ppm |

18. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó thành phần các nguyên tố đất hiếm và nguyên tố phóng xạ trong quặng tinh đất hiếm là như sau:

| STT                                                      | Thành phần | Hàm lượng |   |
|----------------------------------------------------------|------------|-----------|---|
| 1                                                        | Sc         | 0,006     | % |
| 2                                                        | Y          | 0,103     | % |
| 3                                                        | La         | 9,563     | % |
| 4                                                        | Ce         | 12,156    | % |
| 5                                                        | Pr         | 1,361     | % |
| 6                                                        | Nd         | 4,052     | % |
| 7                                                        | Sm         | 0,324     | % |
| 8                                                        | Eu         | 0,069     | % |
| 9                                                        | Gd         | 0,266     | % |
| 10                                                       | Tb         | 0,016     | % |
| 11                                                       | Dy         | 0,035     | % |
| 12                                                       | Ho         | 0,004     | % |
| 13                                                       | Er         | 0,011     | % |
| 14                                                       | Tm         | 0,001     | % |
| 15                                                       | Yb         | 0,005     | % |
| 16                                                       | Lu         | 0,001     | % |
| 17                                                       | Th         | 0,132     | % |
| 18                                                       | U          | 0,016     | % |
| <b>Tổng oxit đất hiếm (TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> |            | 33,50     | % |

19. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước iv) sản xuất tổng oxit đất hiếm từ quặng tinh thu được bao gồm các bước sau đây:

iv.1) trộn lẫn quặng tinh đất hiếm với axit sulfuric đậm đặc để phân giải quặng tinh đất hiếm, trong đó tỷ lệ khối lượng của axit sulfuric đậm đặc/quặng tinh đất hiếm nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,8, tốt hơn là trong khoảng từ 1,4 đến 1,6;

iv.2) tiến hành nung hỗn hợp trong bước b) ở nhiệt độ nằm trong khoảng 100 đến 800°C, tốt hơn là trong khoảng 450 đến 650°C;

iv.3) tiến hành hòa tan, phân tách (hòa tách) chất rắn thu được ở bước c) bằng nước dưới điều kiện khuấy, trong đó tỷ lệ chất rắn/nước là khoảng 1/8 đến 1/12;

iv.4) trung hòa hỗn hợp trong bước d) đến pH nằm trong khoảng từ 3 đến 4 bằng cách bổ sung  $\text{MgO}$ ;

iv.5) lọc để loại bỏ chất rắn;

iv.6) phân tách bằng cách tạo kết tủa sử dụng chất tạo kết tủa được chọn từ nhóm bao gồm  $\text{NaHCO}_3$  và  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , trong đó tỷ lệ mol của chất tạo kết tủa/ $\text{TRE}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 4 đến 7,2;

iv.7) lọc để thu được sản phẩm cacbonat đất hiếm;

iv.8) tiến hành nung ở khoảng  $900^\circ\text{C}$  để tạo ra tổng oxit đất hiếm.

20. Quy trình theo điểm 19, trong đó trong bước iv.1) axit sulfuric 98% được sử dụng là tỷ lệ khối lượng của axit sulfuric đậm đặc/quặng tinh đất hiếm là khoảng 1,4.

21. Quy trình theo điểm 19 hoặc 20, trong đó bước iv.2) nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ  $450$  đến  $650^\circ\text{C}$  và thời gian nung là khoảng 2 giờ.

22. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 21, trong đó trong bước iv.3) tỷ lệ chất rắn/nước là khoảng 1/10, và nhiệt độ nằm trong khoảng  $20$  đến  $40^\circ\text{C}$ , tốt hơn là  $20$  đến  $30^\circ\text{C}$  và tốc độ khuấy là khoảng 400 vòng/phút.

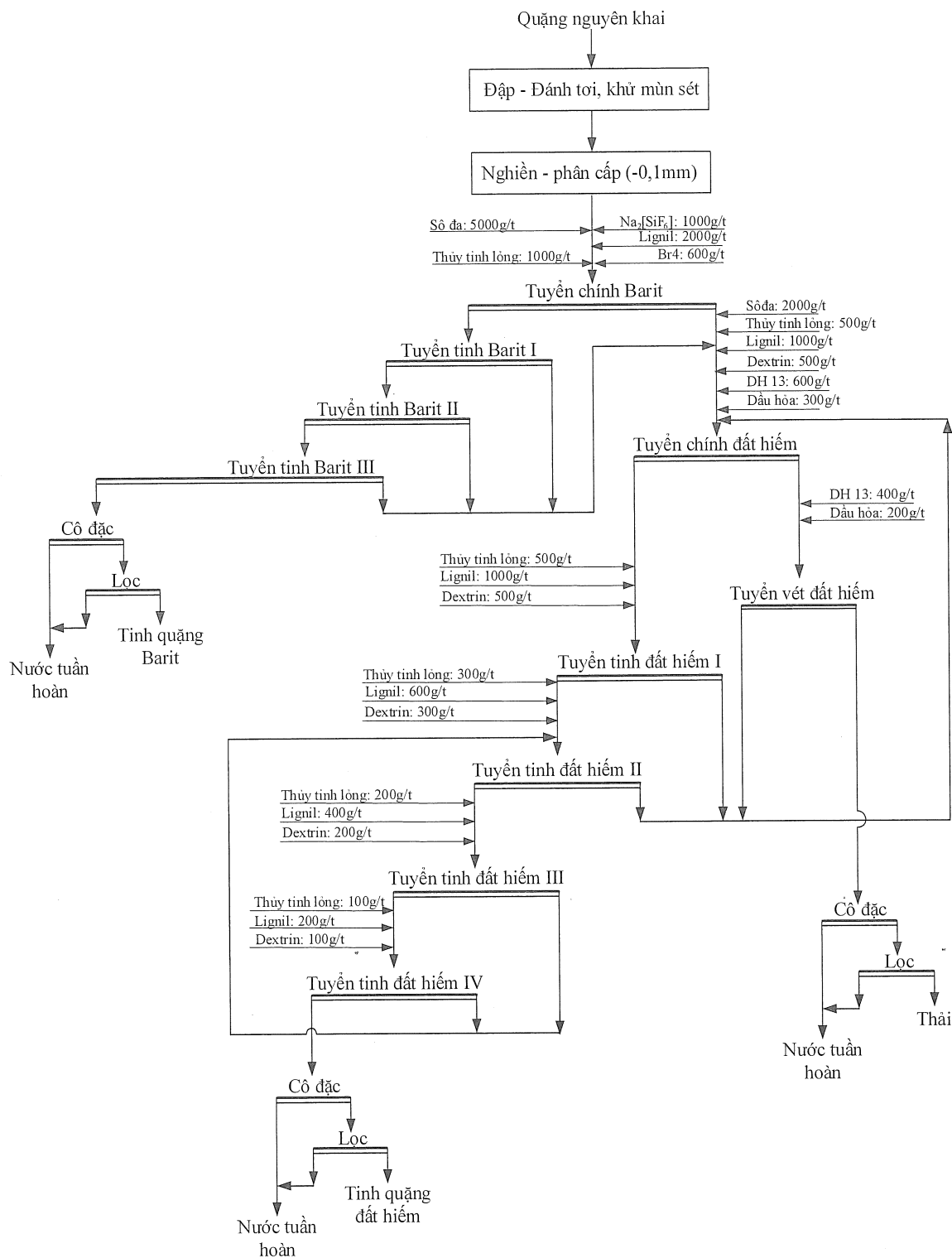
23. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 22, trong đó trong bước iv.4) pH là khoảng 3,5.

24. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 23, trong bước iv.6) chất tạo kết tủa là  $\text{NaHCO}_3$ , tốt hơn là có nồng độ 1,42M, và tỷ lệ mol của chất tạo kết tủa/ $\text{TRE}_2\text{O}_3$  nằm trong khoảng từ 4 đến 7,2, tốt hơn là 6,4.

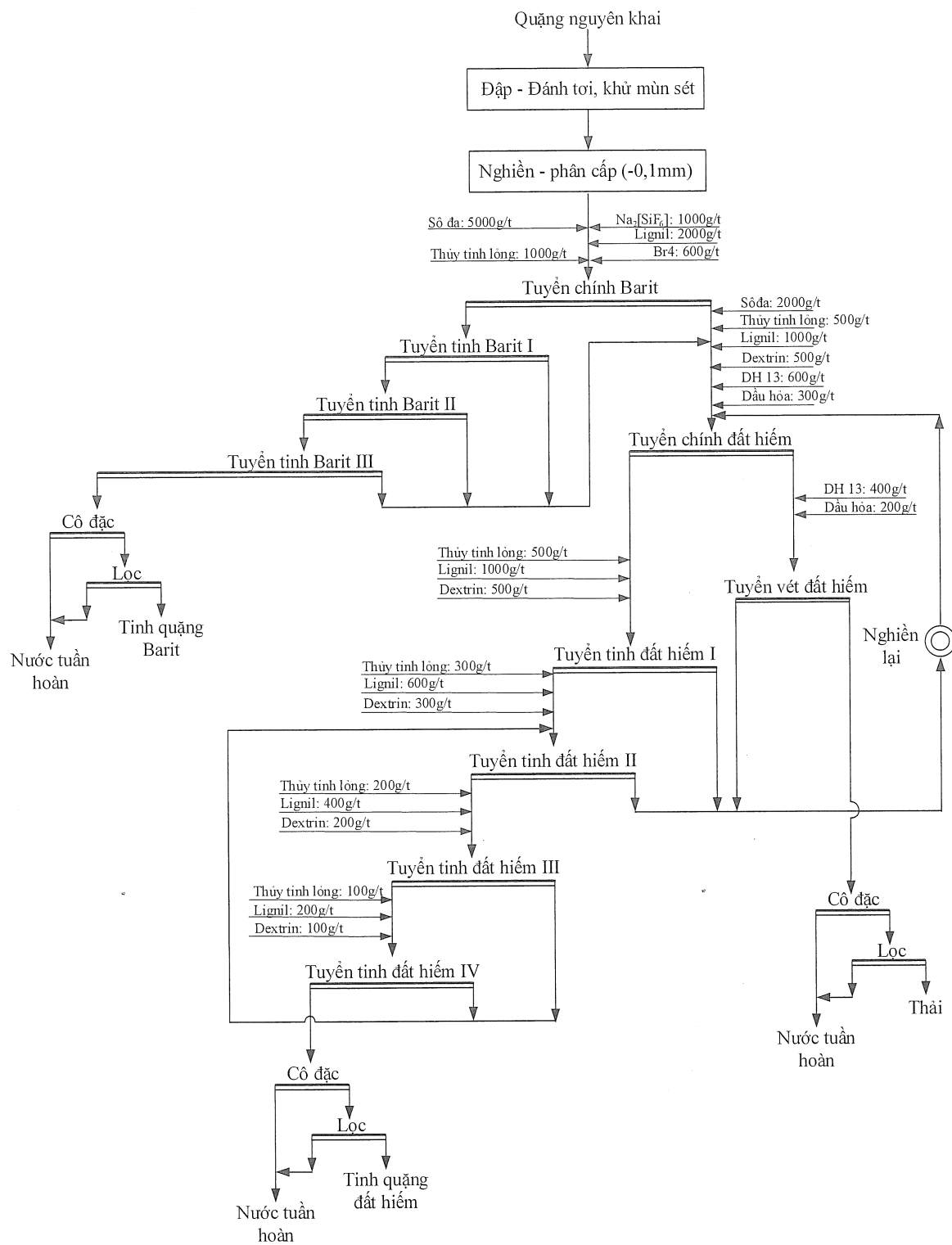
25. Quy trình theo điểm 24, trong đó bước iv.6) được thực hiện dưới các điều kiện sau đây:

- nhiệt độ môi trường, tốt hơn khoảng là  $30^\circ\text{C}$ ,
- thời gian khuấy khoảng 1,5 đến 2,5 giờ, tốt hơn là 2 giờ,
- tốc độ khuấy khoảng 300 đến 500 vòng/phút, tốt hơn là 400 vòng/phút,
- thời gian để lắng khoảng 2 giờ.

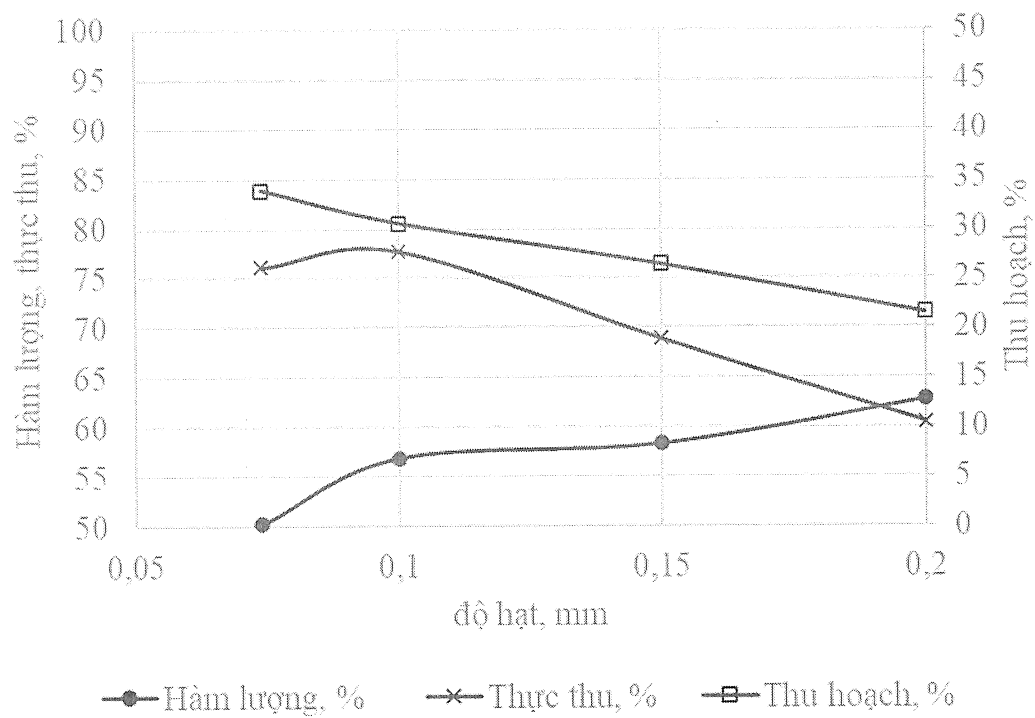
26. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 25, trong đó trong bước iv.8), quá trình nung được tiến hành trong khoảng 2 giờ.



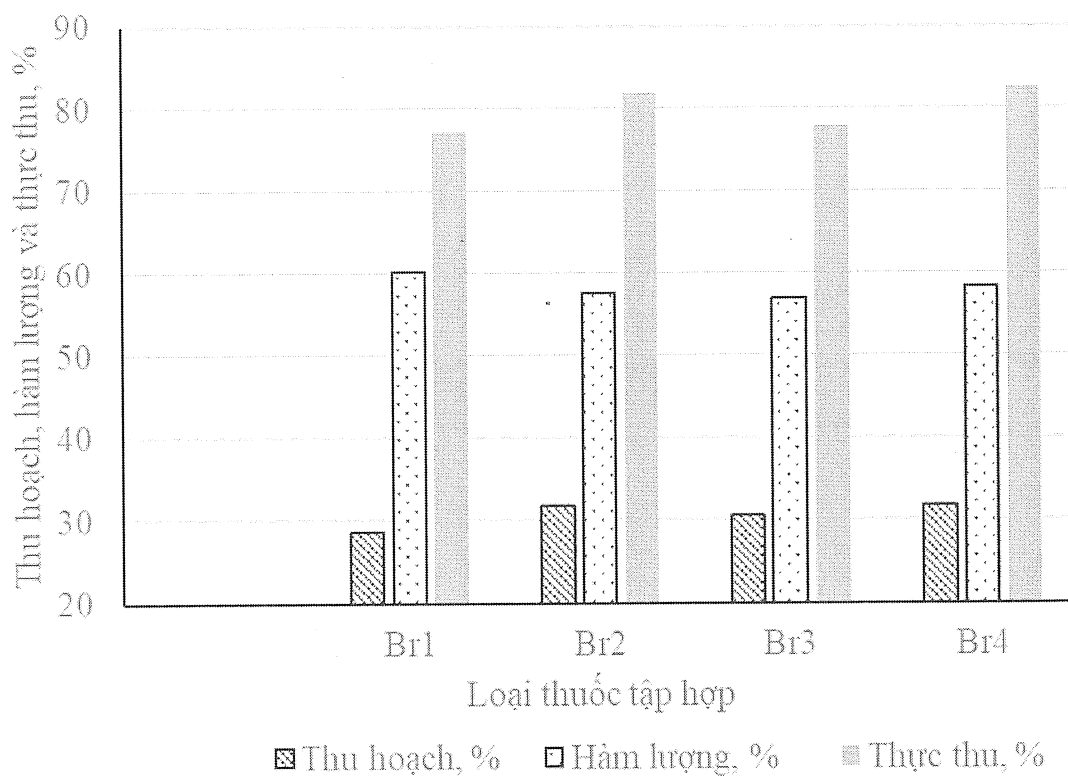
Hình 1



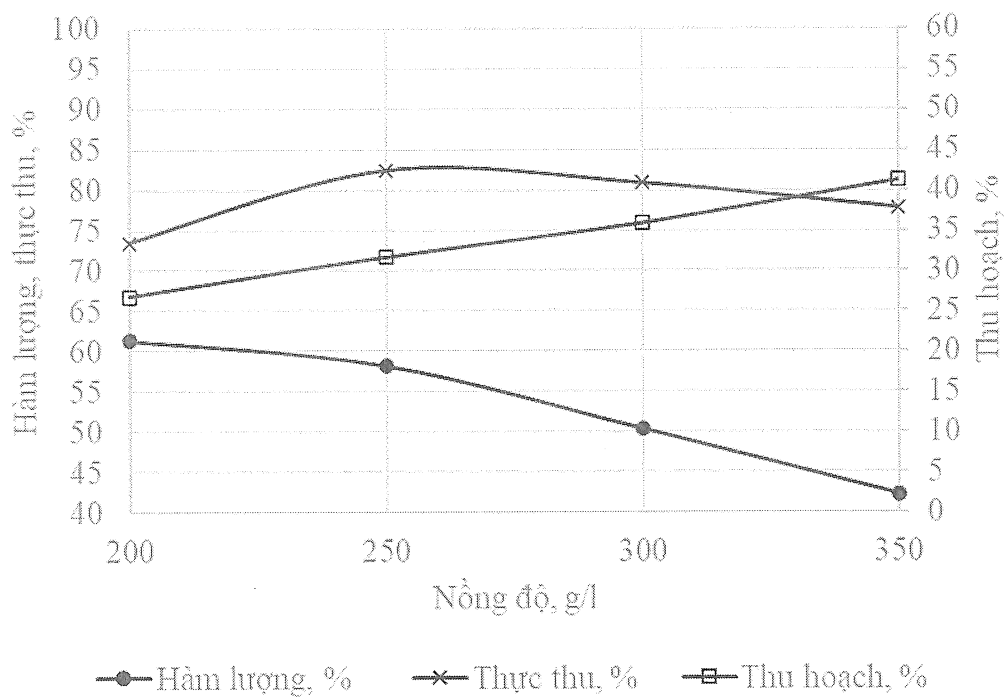
Hình 2



Hình 3



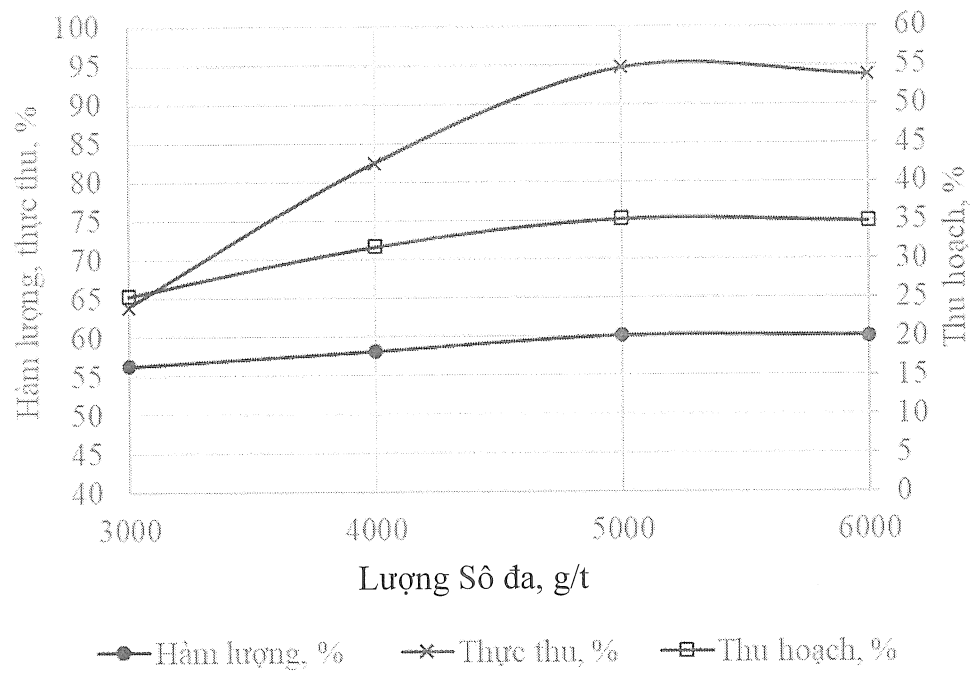
Hình 4



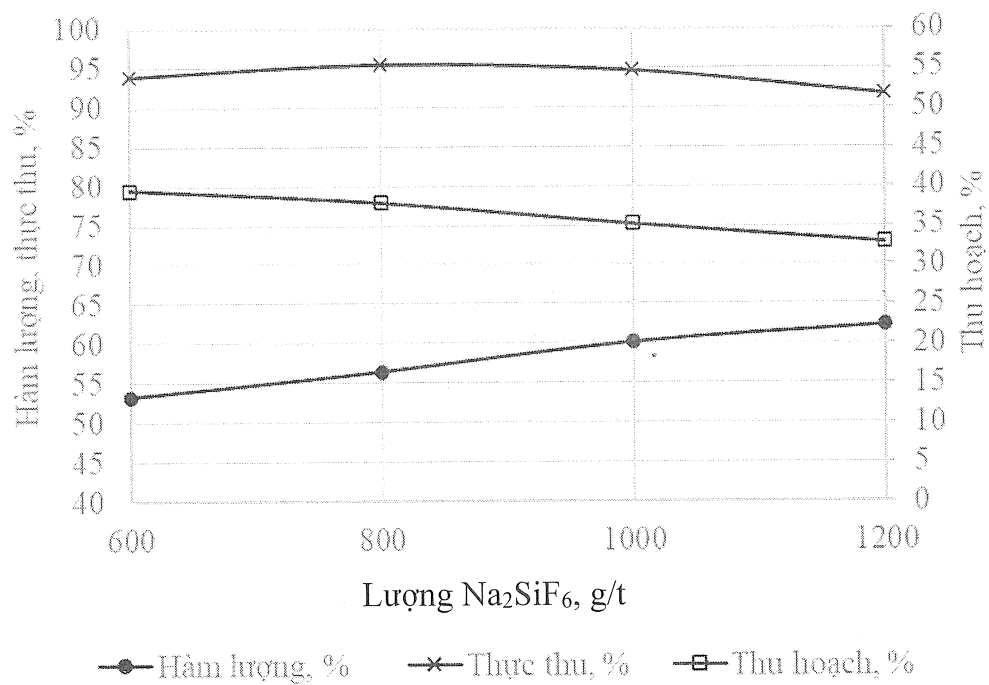
Hình 5



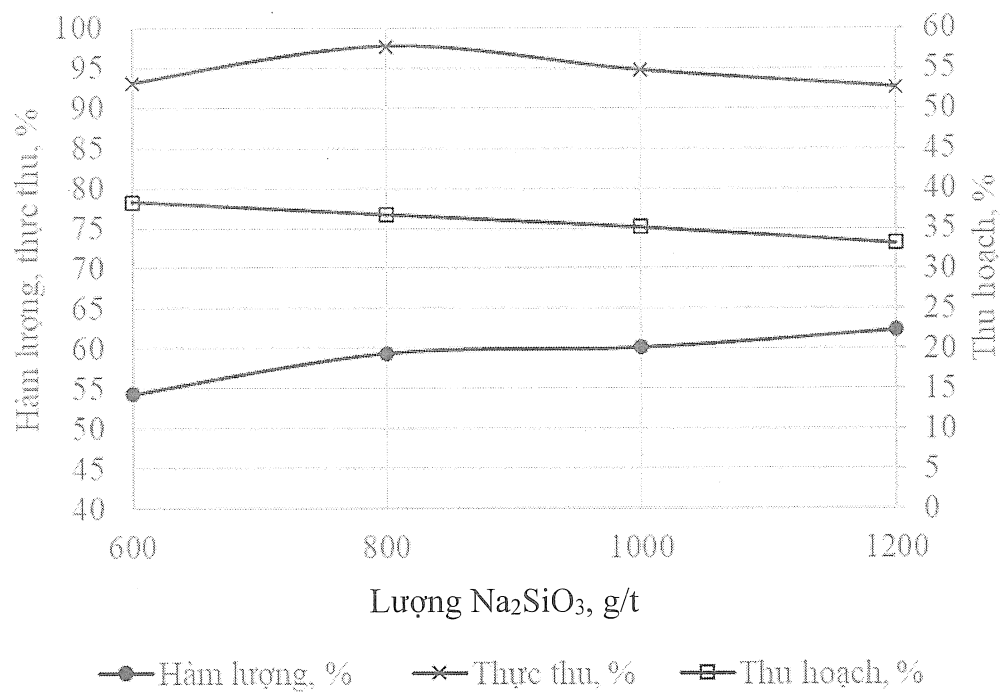
Hình 6



Hình 7



Hình 8



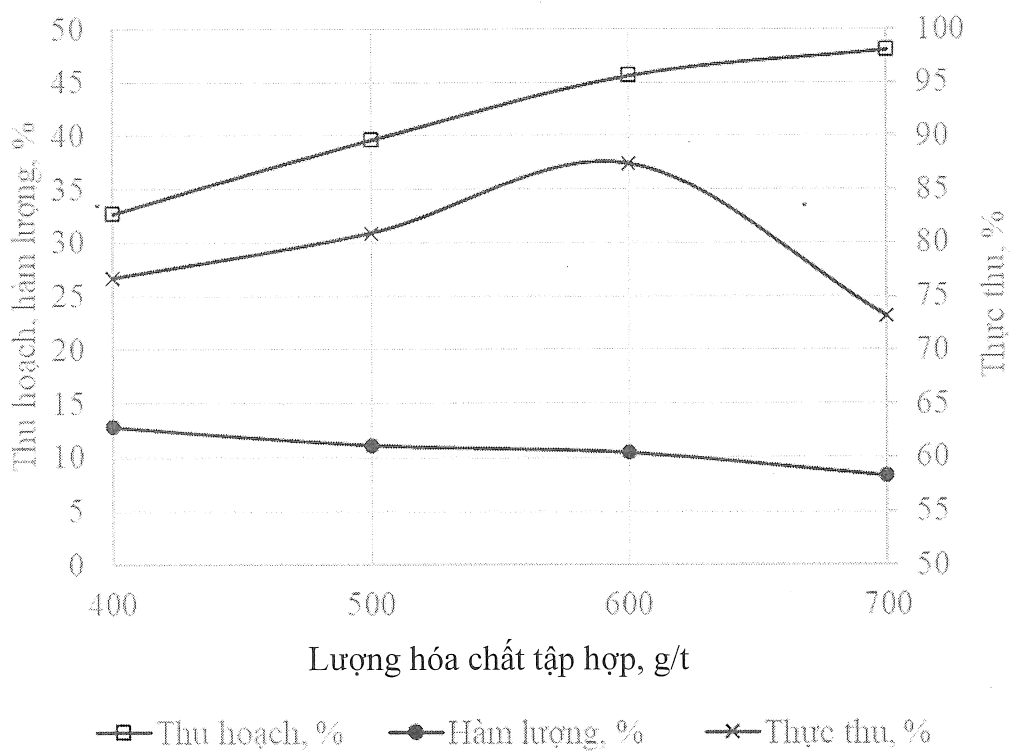
Hình 9



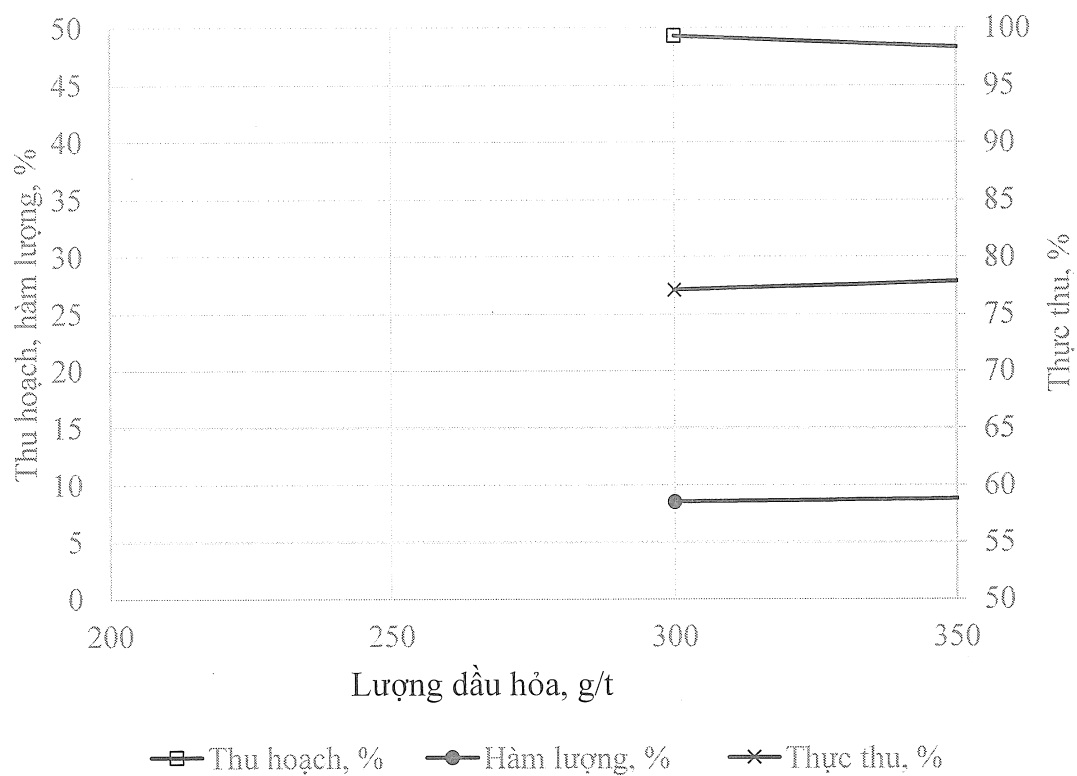
Hình 10



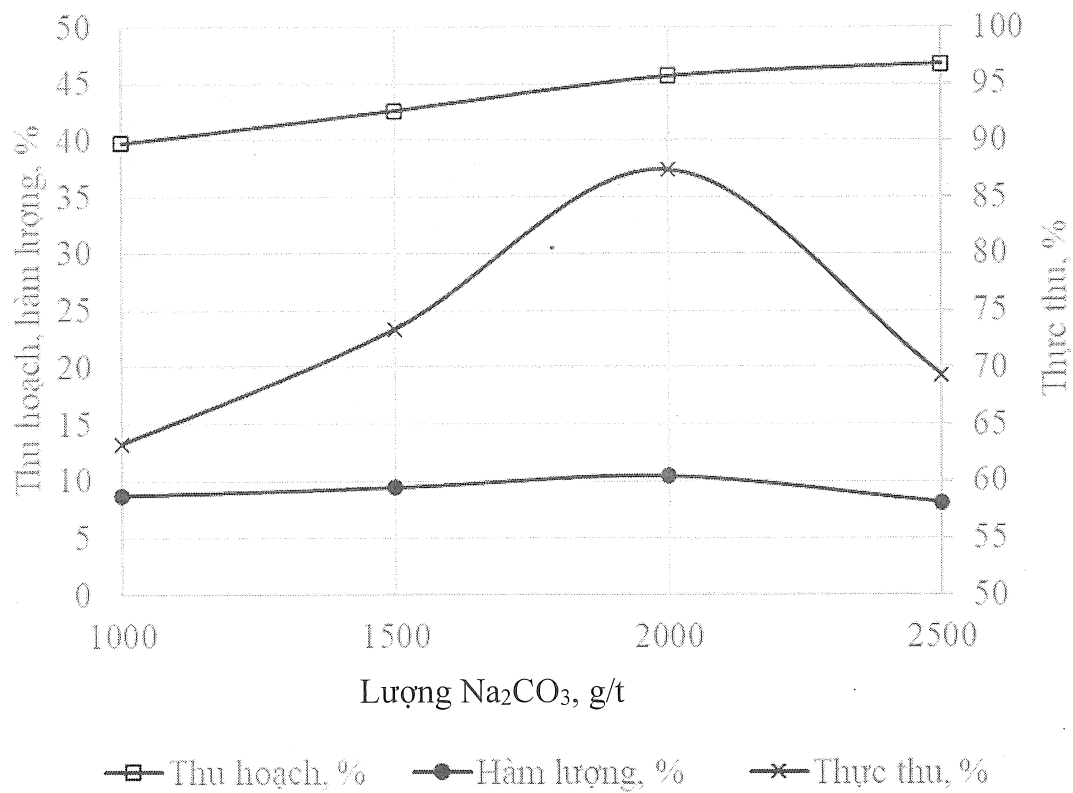
Hình 1



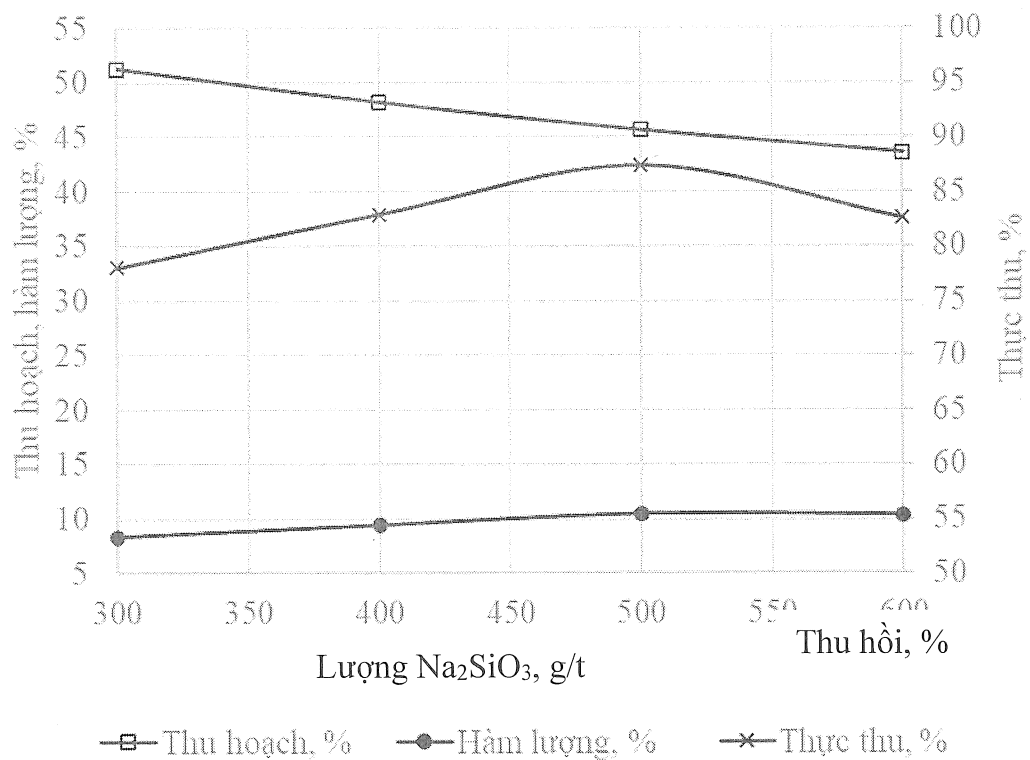
Hình 2



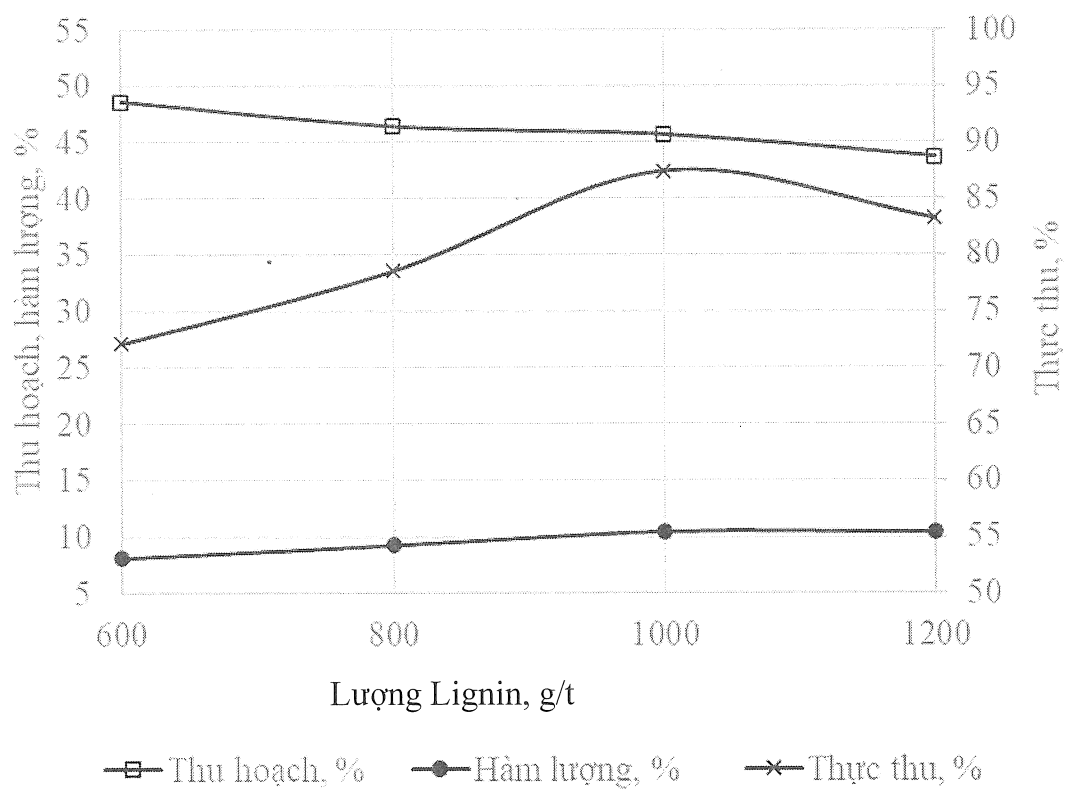
Hình 3



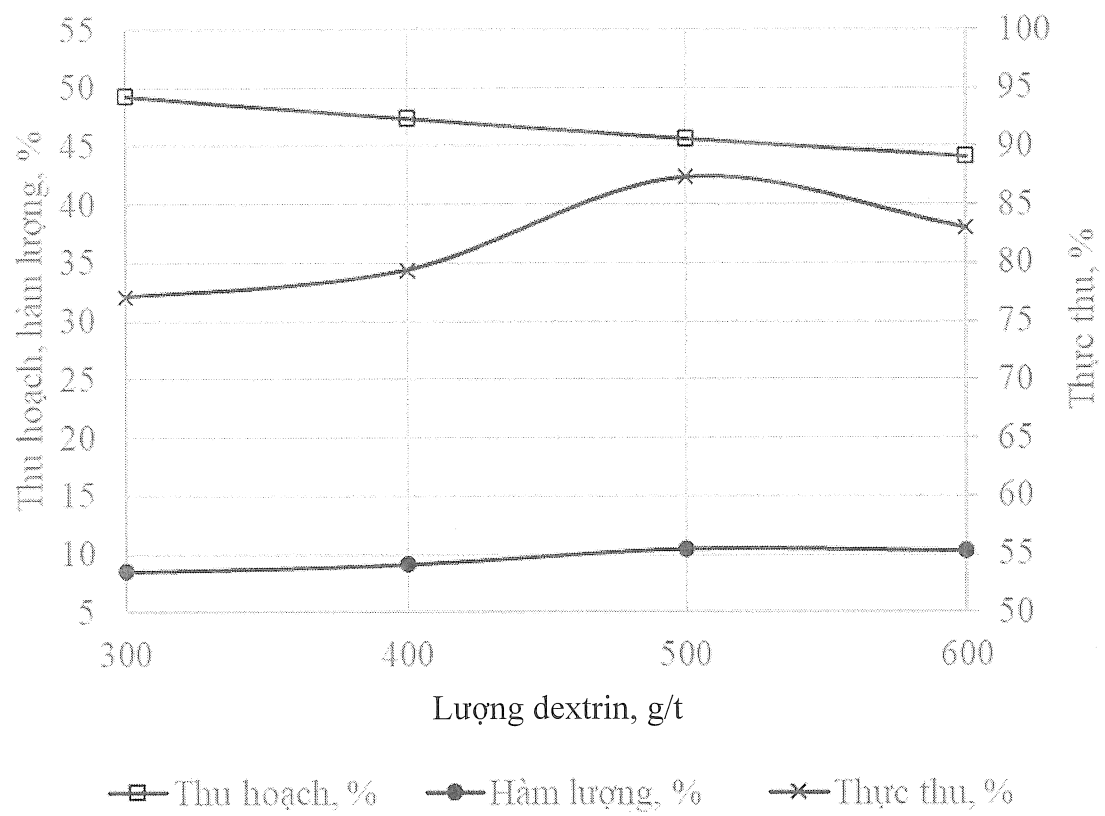
Hình 4



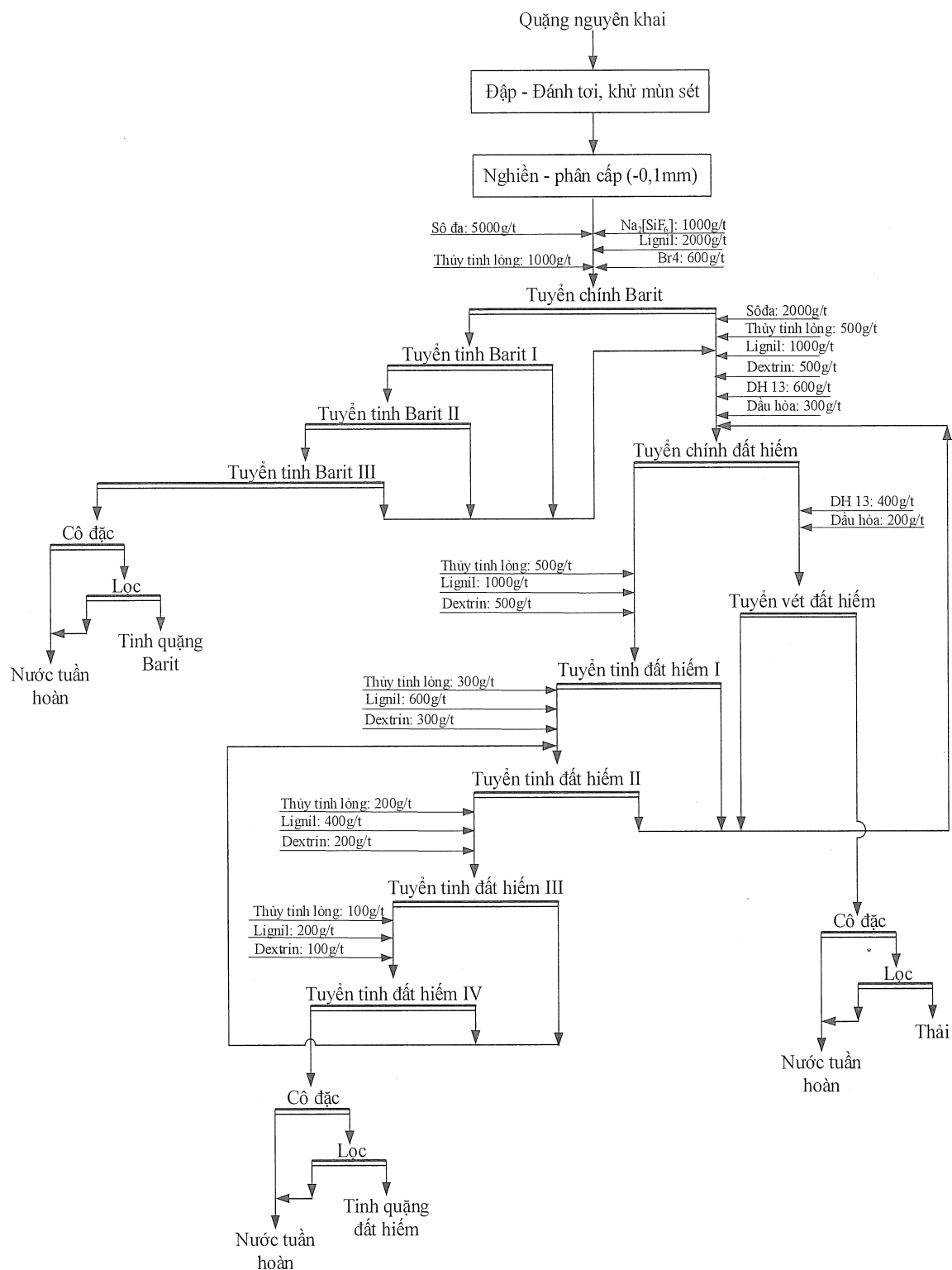
Hình 5



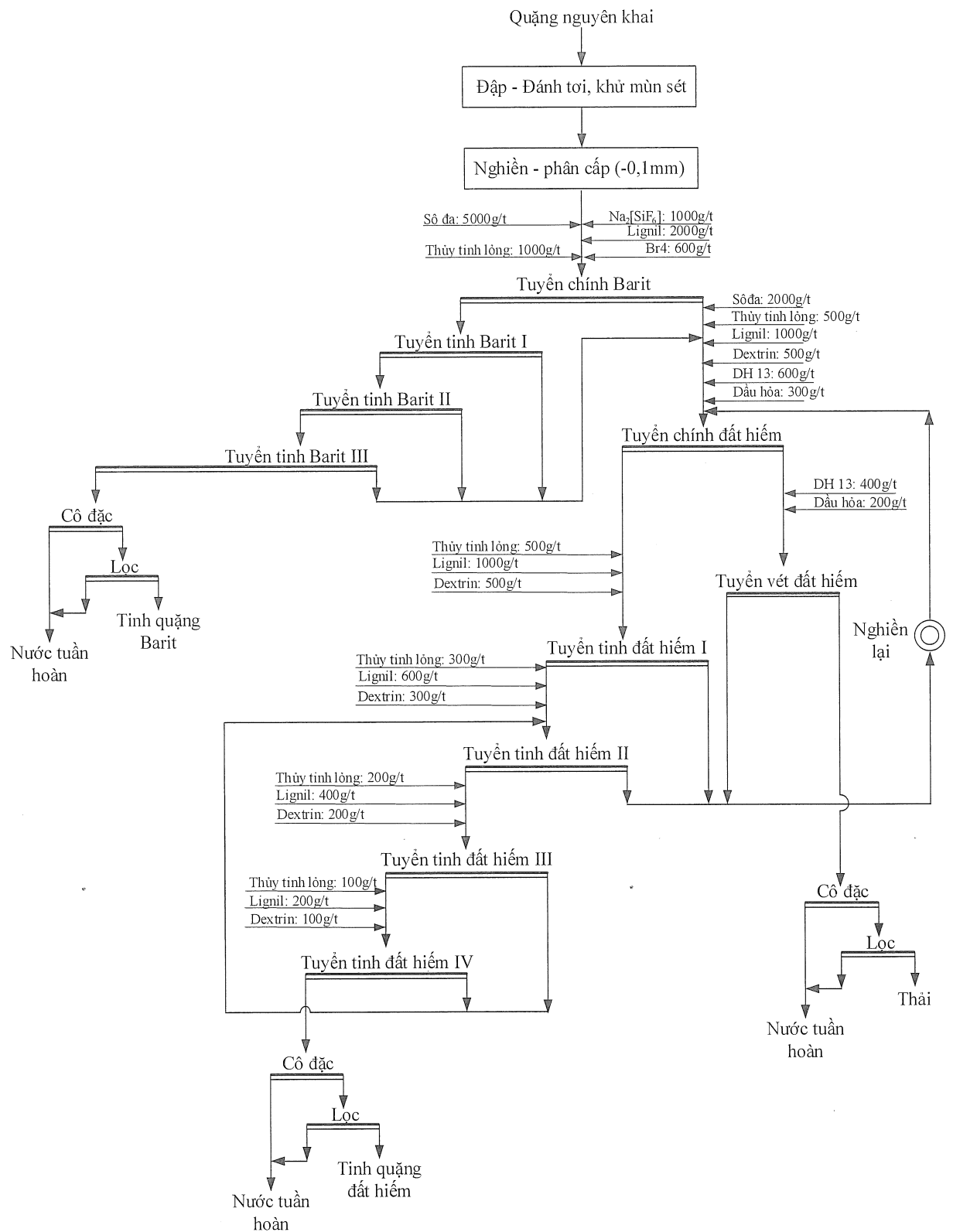
Hình 6



Hình 7

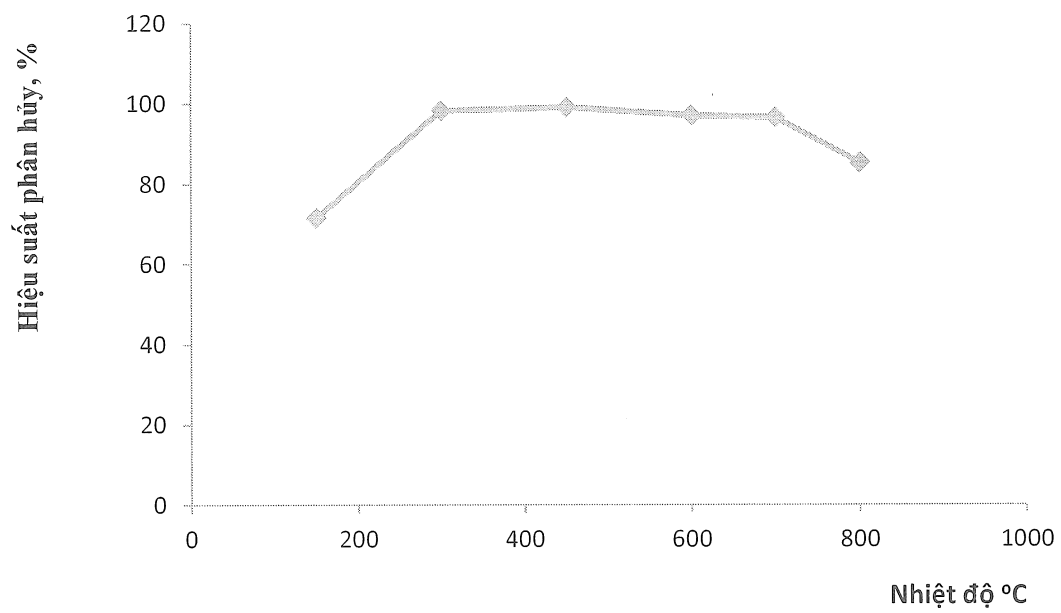


Hình 18

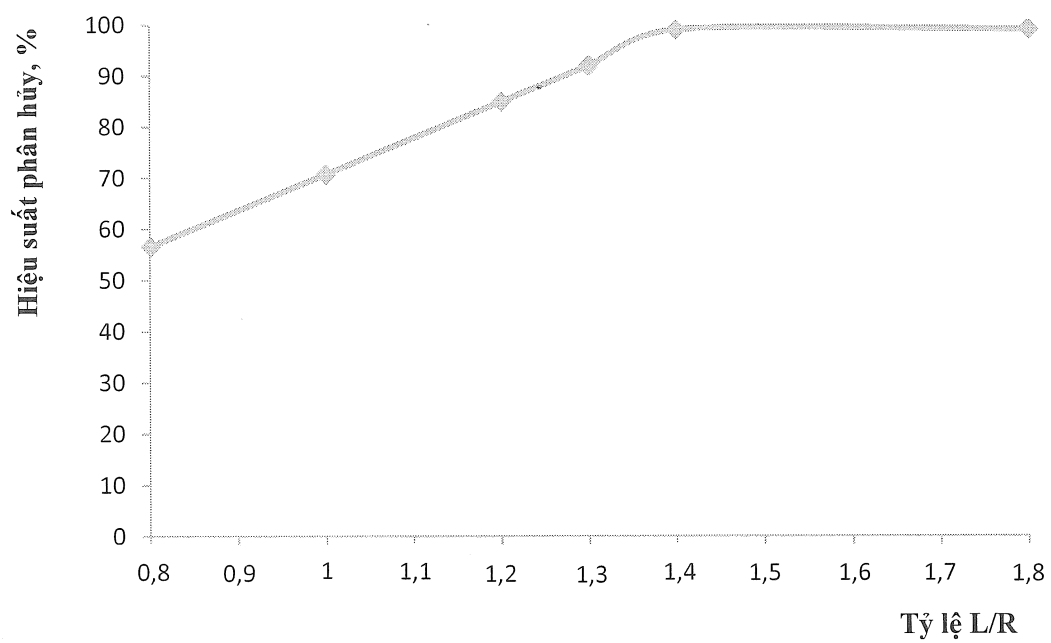


Hình 19

33663

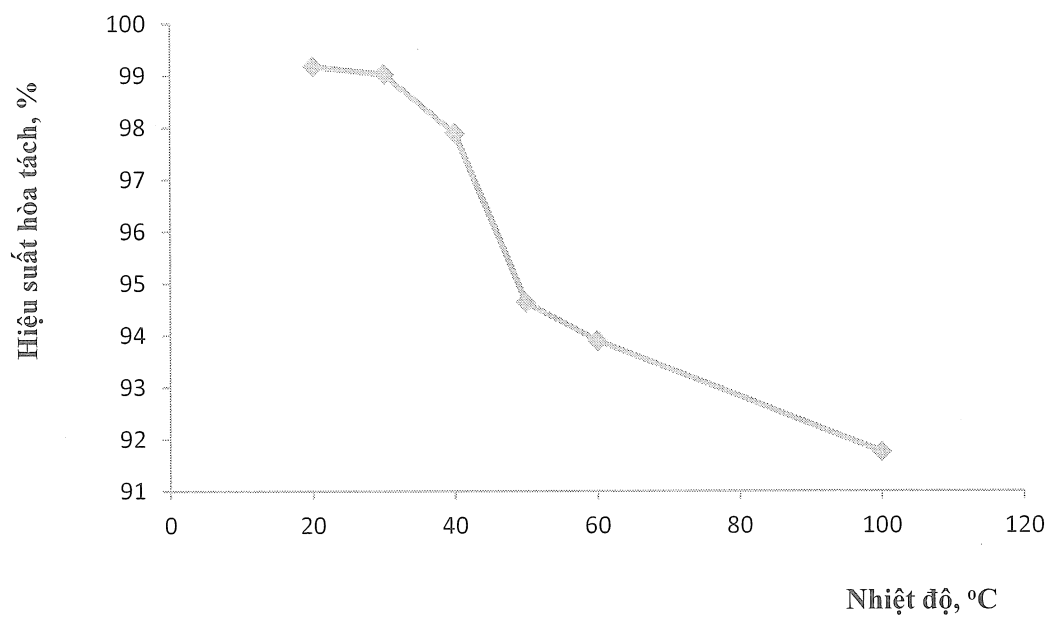


Hình 20

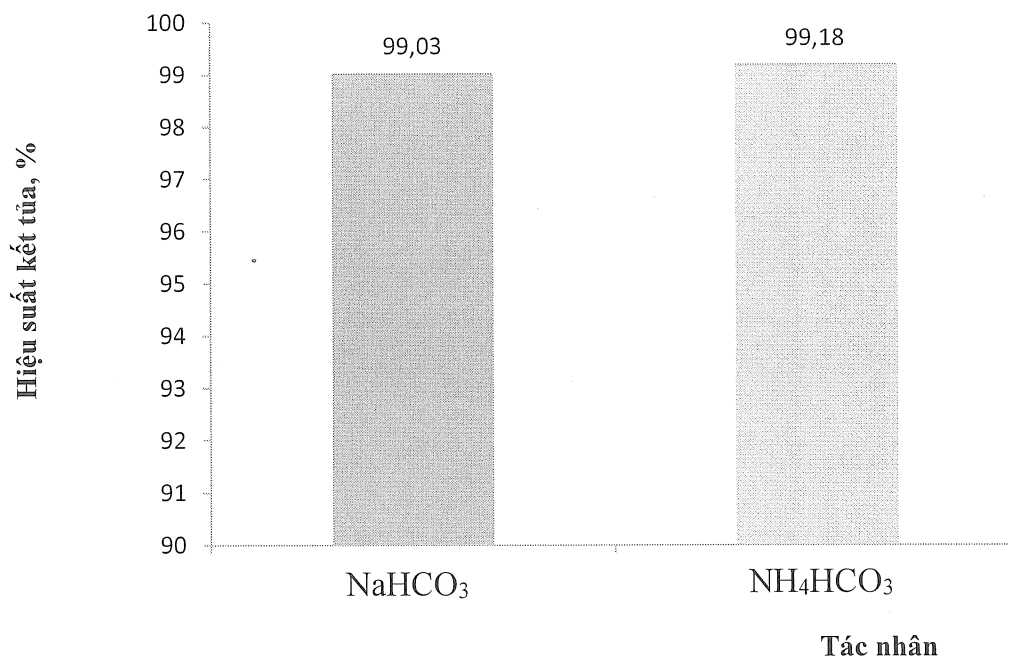


Hình 21

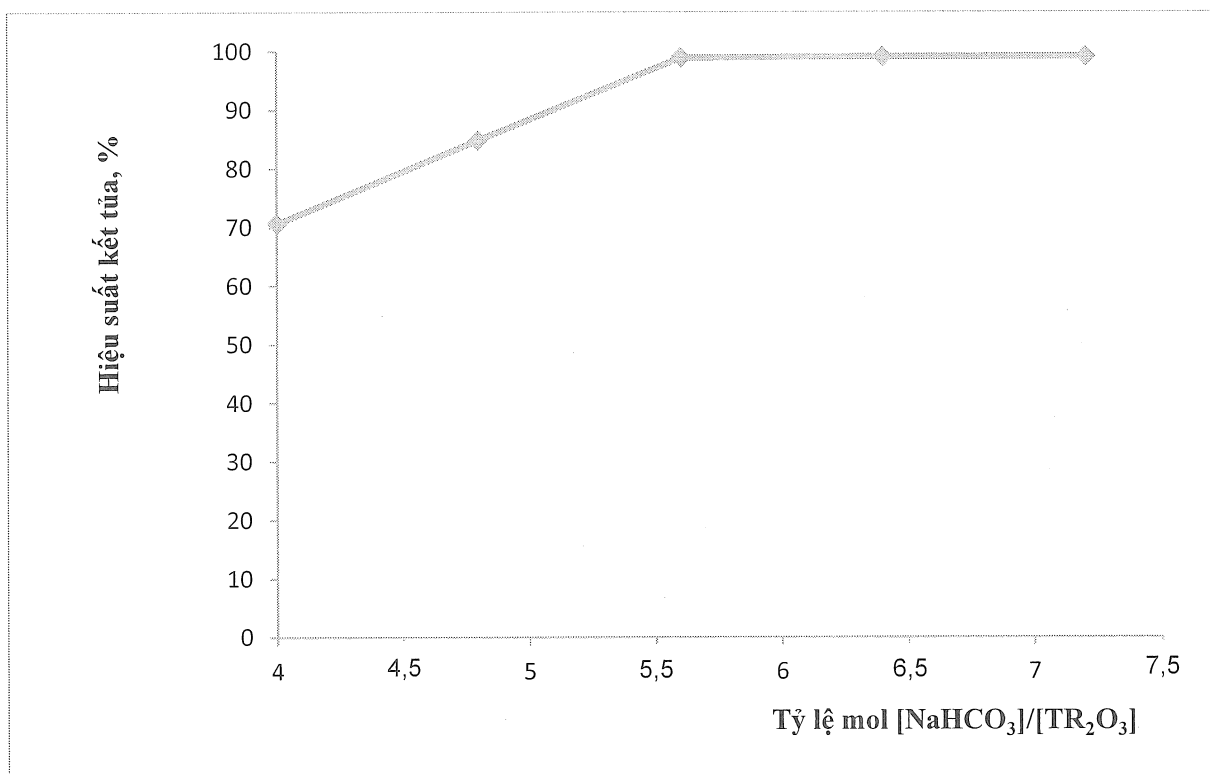
33663



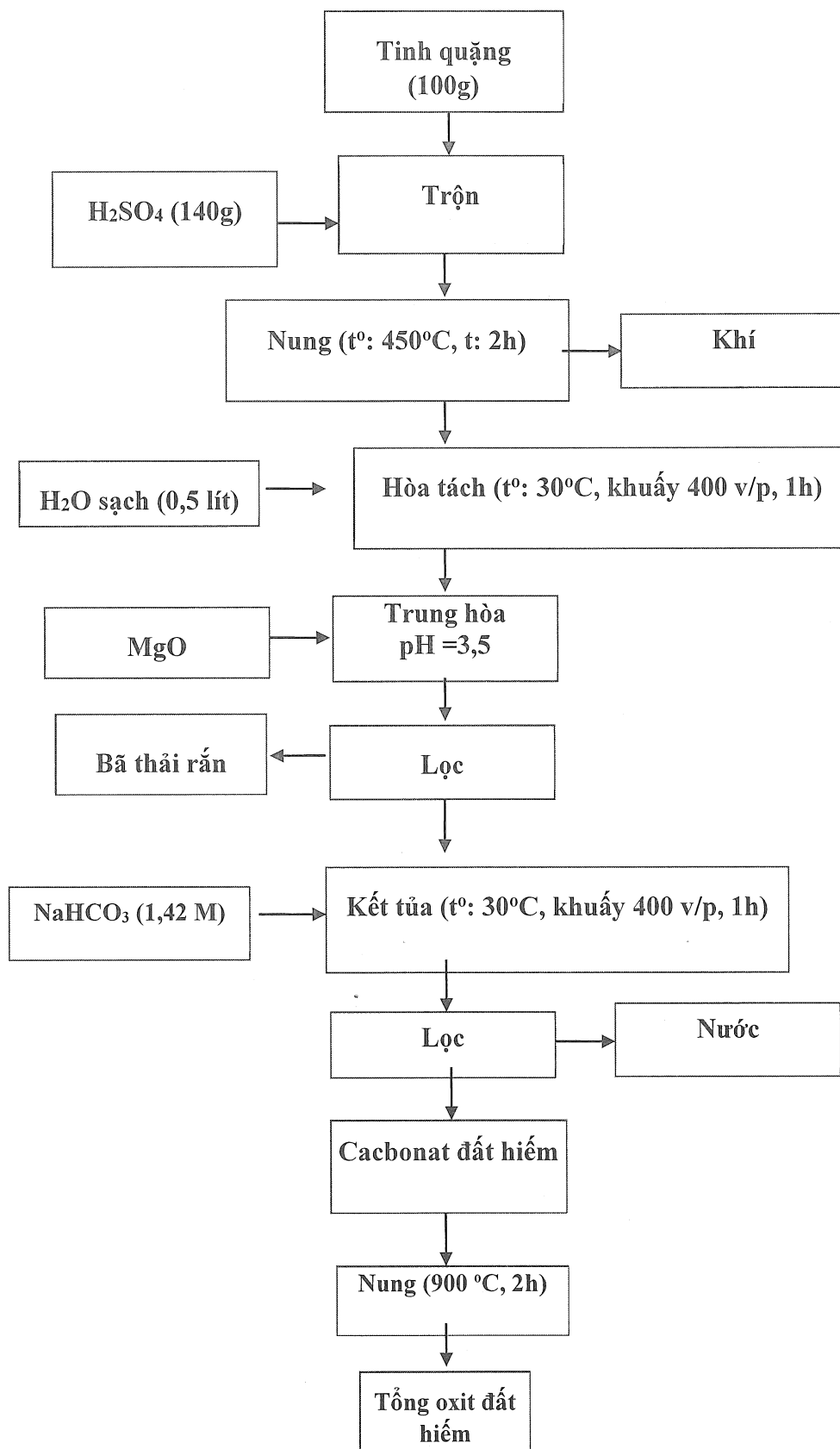
Hình 22



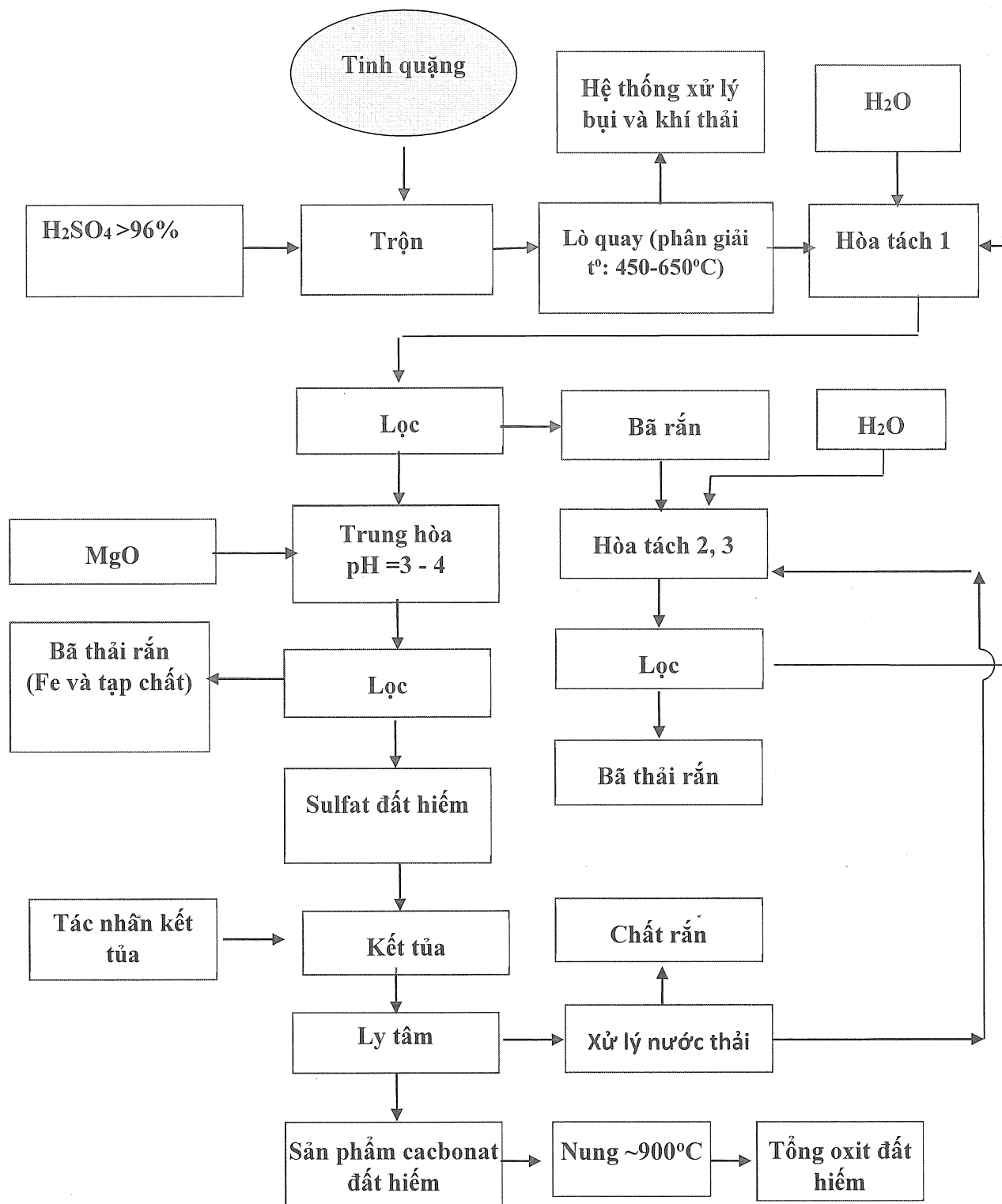
Hình 23



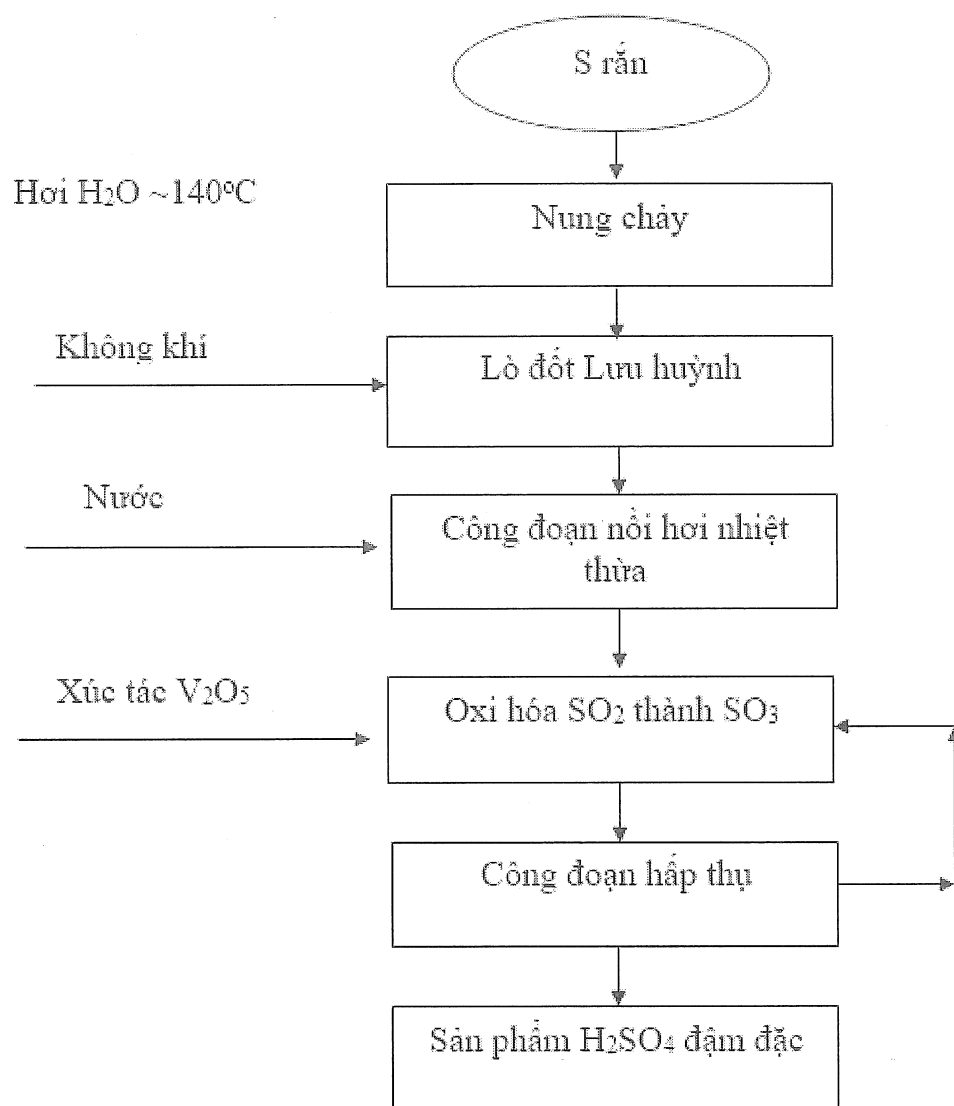
Hình 24



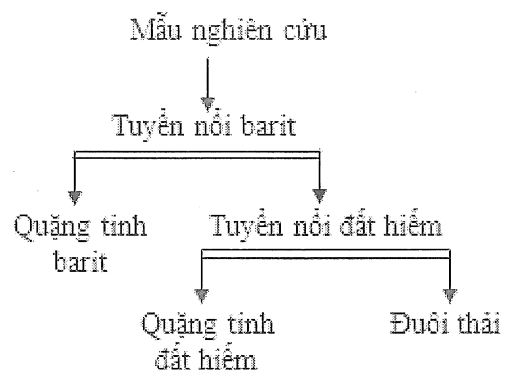
Hình 25



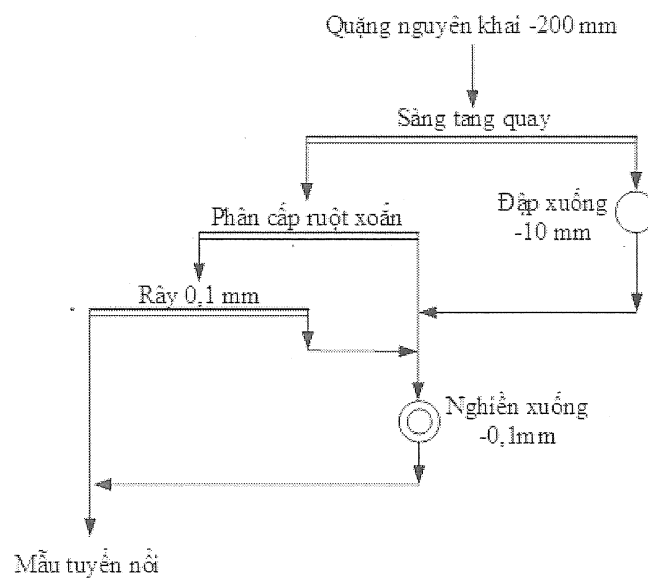
Hình 26



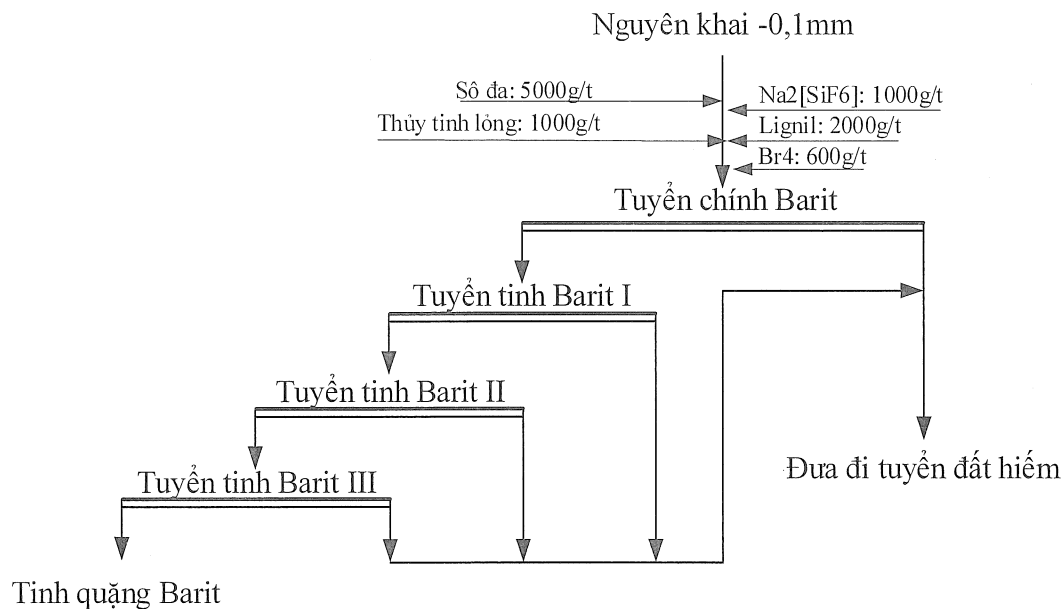
Hình 27



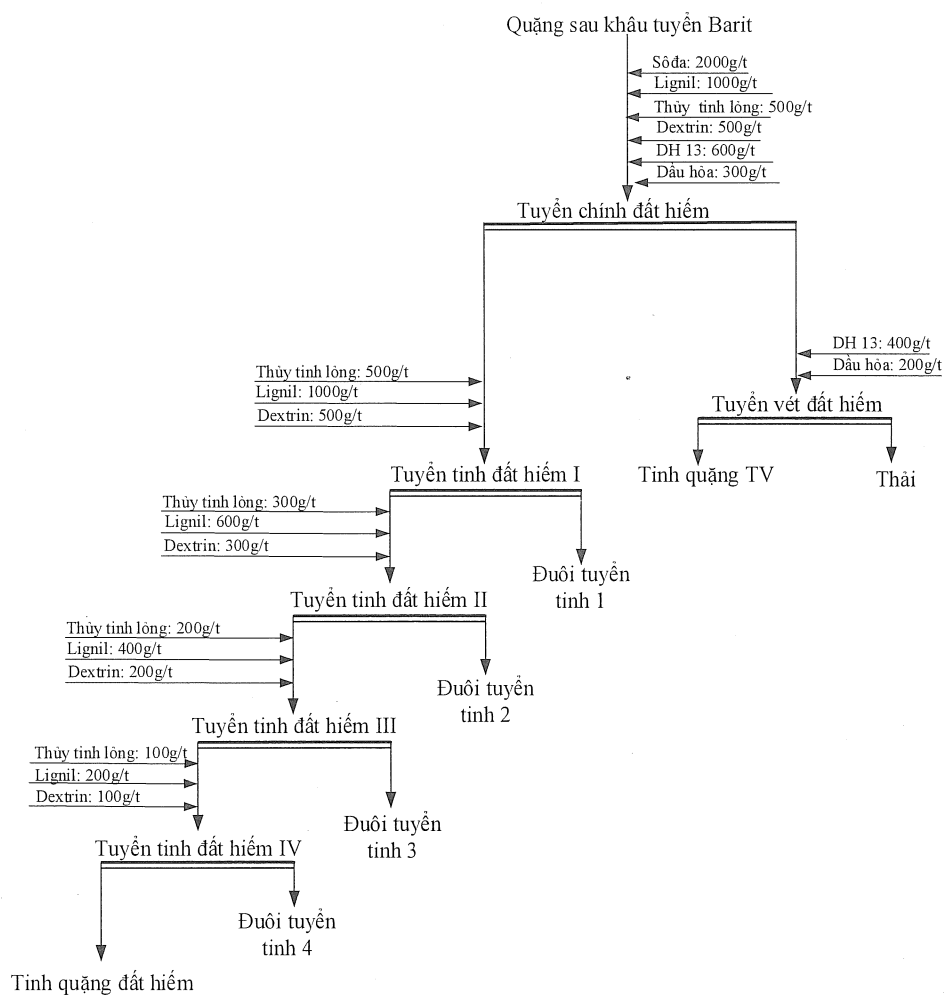
Hình 28



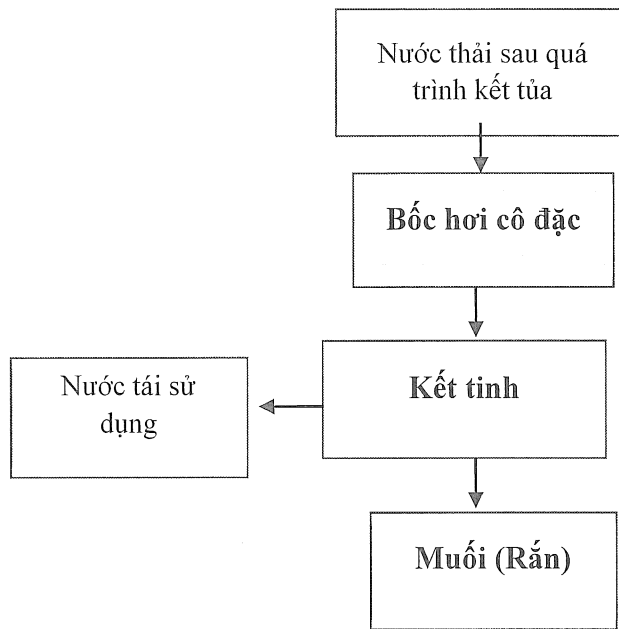
Hình 29



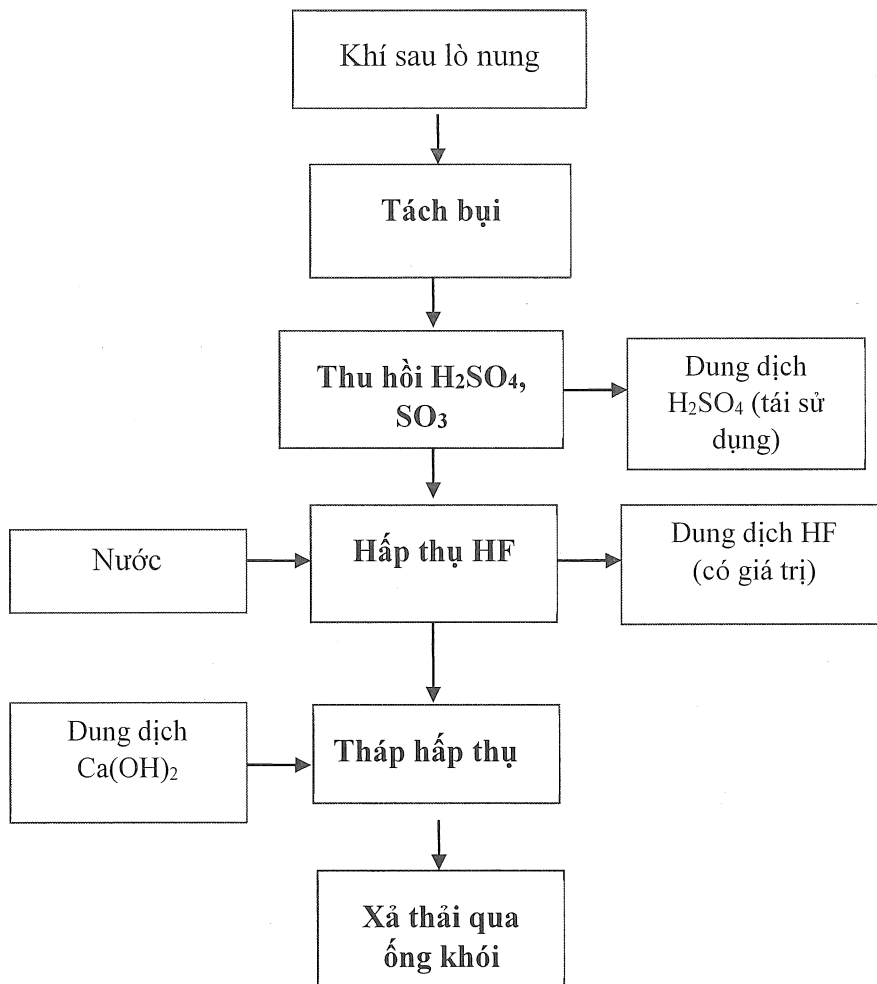
Hình 30



Hình 31



Hình 32



Hình 33