

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG KHOÁNG APATIT ĐỂ XỬ LÝ CÁC KIM LOẠI NẶNG TRONG Bùn THẢI QUẶNG ĐUÔI CHÌ-KẼM

KS. NGUYỄN THỊ LÀI, ThS. MAI VĂN ĐỊNH
Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim

Khai thác, chế biến khoáng sản nói chung và khai thác chế biến quặng chì-kẽm nói riêng là ngành công nghiệp mang tính động lực thúc đẩy sự phát triển kinh tế-xã hội của quốc gia, của vùng khoáng sản. Tuy nhiên, tác động tiêu cực của nó là nguy cơ và trực tiếp ảnh hưởng tới môi trường của các vùng khoáng sản. Khai thác, chế biến chì-kẽm có nhiều nguy cơ tác động tiêu cực tới môi trường như việc đưa lên mặt đất các khoáng vật sẽ bị nhiệt độ, độ ẩm tác động làm tăng khả năng hòa tan vào nước của các chất độc hại; quá trình làm giàu quặng chì-kẽm đưa ra môi trường một lượng lớn bùn thải có chứa các hóa chất dùng trong tuyển quặng,.... Việc xử lý để giảm thiểu các chất có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường nêu trên là nhiệm vụ bắt buộc trong ngành công nghiệp khai khoáng. Có nhiều phương pháp xử lý các chất gây ô nhiễm, song, việc sử dụng các loại nguyên liệu có sẵn trong tự nhiên là một phương pháp có nhiều ưu điểm.

Năm 2014, trong khuôn khổ chương trình khoa học công nghệ của Bộ Công Thương, Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim (VIMLUKI) đã đề xuất và được chấp thuận cho triển khai Đề tài "Nghiên cứu sử dụng khoáng apatit để xử lý các kim loại nặng trong bùn thải quặng đuôi". Mục tiêu của đề tài là nghiên cứu khả năng ứng dụng khoáng apatit của Việt Nam để xử lý kim loại trong bùn thải quặng đuôi từ quá trình chế biến quặng. Cụ thể Đề tài đã thử nghiệm xử lý quặng đuôi của nhà máy tuyển quặng chì-kẽm.

1. Mẫu nghiên cứu

Mẫu sử dụng trong quá trình nghiên cứu của đề tài gồm: quặng đuôi chì-kẽm và khoáng apatit lấy tại mỏ apatit Lào Cai.

1.1. Mẫu quặng đuôi chì-kẽm

Mẫu quặng đuôi chì-kẽm được lấy tại 2 hồ thải

quặng đuôi thuộc Xí nghiệp chì-kẽm Làng Hích (Thái Nguyên) và Xí nghiệp chì-kẽm Chợ Đồn (Bắc Kạn). Sau khi lấy mẫu và phân tích các thành phần khoáng vật, thành phần hóa của mẫu quặng đuôi Xí nghiệp chì-kẽm Làng Hích và Xí nghiệp chì-kẽm Chợ Đồn cho thấy quặng đuôi chì-kẽm Làng Hích và chì-kẽm Chợ Đồn có thành phần khoáng, thành phần hóa tương tự. Do thời gian và kinh phí có hạn, nên Nhóm nghiên cứu đã lựa chọn quặng đuôi chì-kẽm Chợ Đồn làm đối tượng nghiên cứu.

1.2. Mẫu vật liệu khoáng Apatit

Vật liệu apatit bao gồm apatit I, apatit II, apatit III, apatit IV và Tầng sót được lấy tại khai trường và nhà máy tuyển của Công ty TNHH MTV Apatit Việt Nam, Lào Cai.

2. Thiết bị, vật tư sử dụng trong nghiên cứu

Thiết bị, vật tư chính sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: máy lắc/trộn VIMLUKI - CIE32; bộ thiết bị nghiên cứu dạng cột; máy khuấy gia nhiệt UniEquip (Mỹ); máy phân tích quang phổ Drell 2800 (Mỹ); máy đo pH (Mỹ); máy đo độ dẫn điện (Ý); cân kỹ thuật; tủ sấy (Đức)...

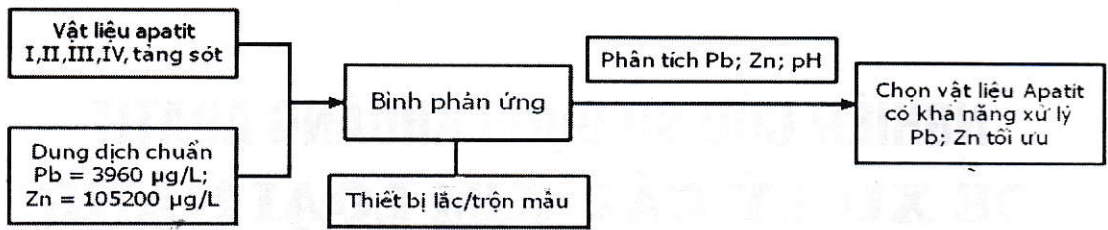
3. Thiết kế nghiên cứu và các phương pháp nghiên cứu

Theo nghiên cứu của các nước trên thế giới, apatit có khả năng xử lý tốt các ion Pb; Cd; Zn; Mn... Tuy nhiên trong khuôn khổ thời gian và kinh phí có hạn, Đề tài tập trung xử lý hai ion chính trong quặng đuôi chì-kẽm là ion Pb và ion Zn.

3.1. Nghiên cứu lựa chọn vật liệu apatit

Mục tiêu nghiên cứu: nhằm lựa chọn loại vật liệu apatit có khả năng xử lý các ion Pb và Zn hiệu quả nhất và kinh tế nhất.

Phương án nghiên cứu: sơ đồ mô phỏng phương án nghiên cứu lựa chọn loại vật liệu apatit có khả năng xử lý các ion Pb và Zn được trình bày ở H.1.



H.1. Sơ đồ mô phỏng quy trình nghiên cứu lựa chọn vật liệu apatit có khả năng xử lý ion Pb; Zn tối ưu trong phòng thí nghiệm

Pha dung dịch chuẩn có nồng độ Pb: 3960 µg/L; Zn: 105200 µg/L từ hóa chất Lead (II) acetate trihydrate ($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O \geq 98\%$; Zinc chloride ($ZnCl_2 \geq 98\%$). Sử dụng 30g apatit (khô) mỗi loại và 150 mL dung dịch chuẩn, đưa vào bình phản ứng (sử dụng chai thủy tinh dung tích 300 mL, có nắp đậy). Dung dịch chuẩn, vật liệu apatit được tiếp xúc đều trong bình phản ứng bằng thiết bị lắc. Thí nghiệm tiến hành trong thời gian khoảng 8 giờ để đảm bảo phản ứng diễn ra hoàn toàn. Mẫu nước sau đó được lấy ra đem phân tích pH; ion Pb; ion Zn. Dựa trên kết quả nghiên cứu sẽ lựa chọn loại apatit có khả năng xử lý các ion Pb và Zn tối ưu.

3.2. Nghiên cứu khả năng xử lý quặng đuôi chì-kẽm bằng vật liệu apatit tự nhiên đã chọn

Mục tiêu nghiên cứu: nhằm khảo sát khả năng xử lý các ion Pb và Zn bằng vật liệu apatit tự nhiên đã chọn ở mục 4.1 (apatit IV; tầng sét); xác định lượng apatit tối ưu để xử lý quặng đuôi chì-kẽm và thời gian xử lý tối ưu.

Phương pháp nghiên cứu: quá trình nghiên cứu khả năng xử lý các ion Pb và Zn có trong quặng đuôi chì-kẽm bằng vật liệu apatit IV và tầng sét tự nhiên được tiến hành theo cả hai phương pháp: (i) Phương pháp mẻ và (ii) Phương pháp cột.

a) Phương pháp mẻ

Phương án thí nghiệm: để xác định khả năng xử lý các ion Pb và Zn có trong quặng đuôi bằng các vật liệu khoáng apatit tự nhiên (apatit IV và tầng sét), Nhóm đề tài tiến hành 4 phương án thí nghiệm, chi tiết các phương án thí nghiệm được trình bày trong Bảng 1.

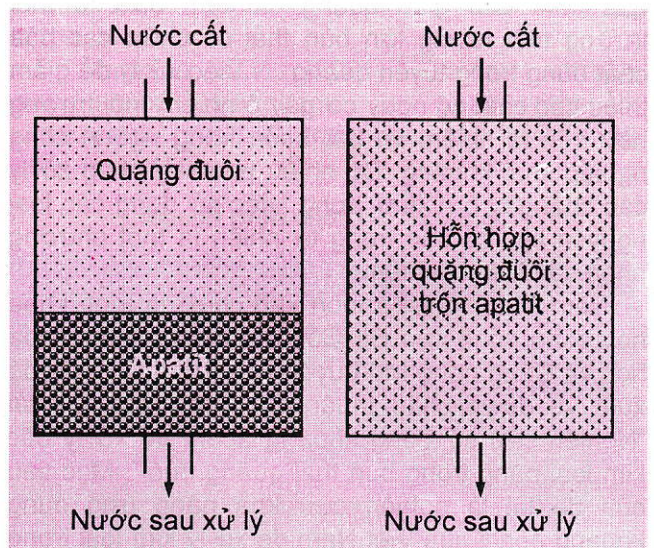
Bảng 1. Các phương án nghiên cứu khả năng xử lý ion Pb, Zn bằng vật liệu apatit tự nhiên

| Phương án nghiên cứu (tỷ lệ 0 %) | Khối lượng quặng đuôi (g, khô) | Khối lượng apatit IV/tầng sét (g, khô) |
|----------------------------------|--------------------------------|--|
| Phương án 0 | 30 | 0 |
| Phương án 1 | 30 | 0,6 |
| Phương án 2 | 30 | 3 |
| Phương án 3 | 30 | 6 |
| Phương án 4 | 30 | 15 |

Ghi chú: Tần suất lấy mẫu bằng 0; 24; 48; 96 giờ; thông số phân tích là pH; Pb; Zn.

Sử dụng 30 g mẫu quặng đuôi Chợ Đồn (tính theo trọng lượng khô), và tỷ lệ phần trăm tương ứng như tại Bảng 1 và 150 mL nước cất đưa vào bình phản ứng (sử dụng chai thủy tinh dung tích 300 mL, có nắp đậy). Hỗn hợp quặng đuôi, apatit, nước cất được tiếp xúc đều trong bình phản ứng bằng thiết bị lắc/trộn VIMLUKI - CIE 32. Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 96 giờ. Mẫu nước sau đó được lấy ra phân tích tại các thời điểm 24 giờ; 48 giờ; 72 giờ và 96 giờ. Dựa trên kết quả nghiên cứu này đánh giá được khả năng xử lý các ion Pb và Zn trong quặng đuôi chì-kẽm của vật liệu apatit tự nhiên (apatit IV; tầng sét).

b) Phương pháp cột



H.2. Sơ đồ mô phỏng quy trình nghiên cứu dạng cột khả năng xử lý ion Pb, Zn trong quặng đuôi bằng apatit IV/tầng sét tự nhiên

Mục tiêu nghiên cứu: sau khi nghiên cứu khả năng xử lý ion Pb và Zn theo phương pháp mẻ, lựa chọn phương án tỷ lệ tiến hành nghiên cứu dạng cột để mô phỏng điều kiện gần với thực tế hơn.

Phương án nghiên cứu: có hai phương án nghiên cứu đối với phương pháp cột là: (i) Mô phỏng phương

pháp xử lý trực tiếp bằng trộn hỗn hợp quặng đuôi và vật liệu apatit và (ii) Mô phỏng phương pháp sử dụng apatit như một lớp chống thấm.

4. Kết quả và bình luận

4.1. Kết quả nghiên cứu lựa chọn vật liệu apatit tự nhiên

Ở bước thí nghiệm này đã tiến hành khảo sát khả năng xử lý ion Pb và Zn bằng các loại vật liệu apatit I; apatit II; apatit III; apatit IV và tầng sót trên mẫu giả định dung dịch Pb: 3690 $\mu\text{g/L}$; Zn: 105200 $\mu\text{g/L}$.

Kết quả cho thấy rằng: hiệu suất xử lý ion Pb và Zn của các loại vật liệu apatit sau 8 giờ xử lý đều cao, cụ thể Pb > 97 %; Zn > 80 %, tuy nhiên xét về giá trị kinh tế quặng apatit I; apatit II; apatit III có giá trị kinh tế cao. Quặng apatit loại I sau khi khai thác được đưa vào sử dụng ngay cho công nghiệp sản xuất phân bón, quặng apatit loại II sau khi khai thác được đưa vào sử dụng cho sản xuất phân lân nung chảy, còn quặng apatit loại III được đưa vào xưởng tuyển nâng hàm lượng để đưa vào sản xuất phân bón. Quặng apatit IV và tầng sót hiện nay chưa được sử dụng, giá trị kinh tế không cao do đó Nhóm nghiên cứu lựa chọn apatit IV và tầng sót để nghiên cứu làm vật liệu xử lý ion Pb; Zn.

4.2. Kết quả nghiên cứu khả năng xử lý quặng đuôi chì-kẽm bằng vật liệu apatit tự nhiên

4.2.1. Đối với apatit IV tự nhiên

Kết quả nghiên cứu theo phương pháp mẻ cho thấy:

(i) Hàm lượng ion Pb giảm từ 50 $\mu\text{g/L}$ xuống dưới ngưỡng phát hiện (không phát hiện được) từ sau 72 giờ thí nghiệm và duy trì ổn định đến hết 96 giờ nghiên cứu ở ngưỡng không phát hiện được, điều đó cho thấy hiệu quả xử lý ion Pb cao, đạt trên 90 % ở tất cả các phương án tỷ lệ.

(ii) Kết quả cho thấy ngay sau 24 giờ, hàm lượng ion Zn không phát hiện được, tuy nhiên tăng nhẹ sau 48h. Tại 72 giờ và 96 giờ nghiên cứu, hàm lượng ion Zn ổn định ở khoảng 200÷400 $\mu\text{g/L}$. Điều đó cho thấy hàm lượng ion Zn đã giảm trên 60 % so với hàm lượng ion Zn ban đầu ở tất cả các phương án tỷ lệ theo mẻ tương đương nhau.

Kết quả nghiên cứu theo phương pháp cột cho thấy:

(i) Với các tỷ lệ 2 %, 10 %, 20 % và 50 % thì đến hết ngày thứ 11 hàm lượng ion Pb đều giảm ở mức không phát hiện được (< 1 mg/L).

(ii) Về cơ bản kết quả nghiên cứu mô phỏng kỹ thuật trộn trực tiếp hay sử dụng apatit làm lớp chống thấm không có sự khác nhau rõ rệt đối với vật liệu apatit IV tự nhiên, với các phương án tỷ lệ cũng không thấy có sự khác biệt về hiệu quả xử lý;

(iii) Với các phương án tỷ lệ khác nhau (2 %; 10 %; 20 % và 50 %) và áp dụng cả kỹ thuật trộn trực tiếp và làm lớp chống thấm thì kết quả sau 9 ngày

thí nghiệm hiệu suất xử lý ion Zn > 50 % và đến 11 ngày nghiên cứu thì hiệu suất xử lý Zn đạt trên 90 % ở tất cả các phương án tỷ lệ.

(iv) Kết quả này cũng phù hợp với các phương án nghiên cứu xử lý ion Pb và Zn trong quặng đuôi bằng Apatit IV theo phương pháp mẻ.

4.2.2. Đối với tầng sót tự nhiên

Kết quả nghiên cứu theo phương pháp mẻ cho thấy:

(i) Chỉ sau 24h thí nghiệm, hàm lượng ion Pb đã giảm xuống mức không phát hiện được và duy trì kết quả này cho đến 96 giờ nghiên cứu. Kết quả này cho thấy hiệu suất xử lý ion Pb bằng tầng sót cũng cao tương tự như với xử lý bằng apatit IV tự nhiên, hiệu suất xử lý ion Pb đều đạt trên 90 % sau 96 giờ nghiên cứu.

(ii) Hàm lượng ion Zn giảm từ 1130 $\mu\text{g/L}$ xuống mức 100÷500 $\mu\text{g/L}$ chỉ sau 24 giờ thí nghiệm (hiệu suất đạt trên 50 %). Tuy nhiên sau 48 giờ, hàm lượng ion Zn đã giảm xuống mức không phát hiện được và duy trì cho đến hết 96 giờ nghiên cứu. Như vậy có thể thấy rằng hiệu suất xử lý đã đạt trên 90 % ở toàn bộ các phương án tỷ lệ.

Kết quả nghiên cứu theo phương pháp cột cho thấy:

(i) Sau 9 ngày nghiên cứu ở các phương án tỷ lệ khác nhau và kỹ thuật xử lý mô phỏng khác nhau đều cho kết quả; hàm lượng ion Pb đều dưới ngưỡng phát hiện hoặc xấp xỉ ngưỡng phát hiện. Sau 11 ngày nghiên cứu thì hàm lượng ion Pb ở mức không phát hiện đối với các phương án nghiên cứu và kỹ thuật xử lý, điều đó cho thấy hiệu quả xử lý ion Pb cao (≥ 90 %) sau 11 ngày nghiên cứu khi sử dụng Tầng sót tự nhiên.

(ii) Sau 9 ngày nghiên cứu, hàm lượng ion Zn đã giảm nhưng còn dao động chưa ổn định. Tuy nhiên sau 11 ngày thì hàm lượng ion Zn đều ở mức không phát hiện ở toàn bộ các phương án tỷ lệ và kỹ thuật xử lý (trộn trực tiếp hay làm lớp chống thấm). Kết quả này tương tự đối với apatit IV tự nhiên cho thấy kết quả xử lý ion Zn cao (> 90 %) chỉ sau 11 ngày nghiên cứu. Kỹ thuật trộn trực tiếp và làm lớp chống thấm không ảnh hưởng tới kết quả xử lý.

5. Kết luận

Kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm về khả năng sử dụng vật liệu khoáng apatit Lào Cai để xử lý các ion kim loại linh động có trong bùn thải quặng đuôi chì-kẽm đã thu được một số kết quả sau:

❖ Đã lựa chọn được 2 trong số 5 loại vật liệu apatit có sẵn trong nước để làm vật liệu xử lý ion Pb và Zn trong quặng đuôi chì-kẽm đó là apatit IV và Tầng sót;

❖ Đã khảo sát được khả năng xử lý các ion Pb và Zn trong quặng đuôi chì-kẽm bằng vật liệu apatit

IV và tăng sót. Quá trình nghiên cứu tiến hành theo phương pháp mẻ trong 4 ngày và theo phương pháp cột trong 11 ngày;

❖ Hiệu quả xử lý ion Pb và Zn: Ở cả phương pháp nghiên cứu (mẻ và cột) đều cho hiệu quả xử lý các ion Pb và Zn có trong quặng đuôi chì-kẽm cao, hiệu suất xử lý ion Pb, Zn đều trên 90 %. Đối với phương pháp mẻ thì thời gian xử lý nhanh hơn (4 ngày) còn đối với phương pháp cột là khoảng 11 ngày trên cả vật liệu apatit tự nhiên và biến tính. Tuy nhiên quá trình xử lý ion Pb diễn ra nhanh hơn ion Zn;

❖ Tỷ lệ xử lý: Với tỷ lệ 2÷10 % vật liệu apatit/quặng đuôi (tính theo trọng lượng khô) là đủ khả năng xử lý hàm lượng các ion Pb và Zn linh động có trong quặng đuôi chì-kẽm với hiệu suất đạt ≥90 %.

Nhóm nghiên cứu cũng đã mô phỏng quá trình xử lý các ion kim loại trong quặng đuôi chì-kẽm bằng vật liệu apatit tự nhiên theo hai kỹ thuật: trộn trực tiếp và phân tầng. Kết quả nghiên cứu cho thấy triển vọng ứng dụng vào thực tế là rất lớn. Nếu được đầu tư thử nghiệm trên quy mô lớn thì có thể xử lý các ion kim loại trong bùn thải quặng đuôi bằng vật liệu apatit tự nhiên theo hai kỹ thuật chính: (i) Kỹ thuật xử lý trực tiếp bằng cách trộn trực tiếp vật liệu khoáng apatit vào bãi thải quặng đuôi bị ô nhiễm kim loại nặng, và (ii) Kỹ thuật sử dụng vật liệu khoáng apatit làm lớp chống thấm như một lớp lót đáy và thành hồ thải quặng đuôi. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Xuân Hải. Nghiên cứu động thái và cố định kim loại nặng có độc tính cao (Cd và Pb) trong đất ô nhiễm bằng những hợp chất xử lý tự nhiên. Báo cáo kết quả đề tài Hợp tác theo nghị định thư cấp nhà nước với Liên bang Nga. ĐHQGHN (2012).

2. Trần Tuấn Anh và nkk. Đặc điểm khoáng vật-địa hóa và nguồn gốc các mỏ chì-kẽm cấu trúc Lô Gâm, miền Bắc Việt Nam. Tạp chí Khoa học về trái đất, tr393-408.

3. Richard F.McFarlin et al (1994), Immobilization of Pb from contaminated water, soils, and wastes by phosphate rock.

4. James Conca et al. "Treatability Study of Reactive Materials to Remediate Ground Water contaminated with Radionuclides, Metals and Nitrates in a Four-Component Permeable Reactive Barrier". Groundwater Remediation of Trace Metals, Radionuclides, and Nutrients, with Permeable Reactive Barriers, eds. D.L. Naftz, S.J. Morrison, J.A. Davis, and C.C. Fuller, Academic Press, (2002) 16. P 5, 23.

5. James L. Conca. PIMS - Remediation of metal contaminated waters and soils.

6. Judith V. Wright, và nkk. Project title: In Situ immobilization of heavy metals in apatite mineral formulation.

7. Judith Wright, Ph.D.PIMS Using Apatite II™. How it works to remediate soil & water.

8. Judith wright; Bryony Hansen, and James Conca. PIMS: an Apatite II Permeable Reactive Barrier to Remediate Groundwater Containing Zn, Pb and Cd.

Người biên tập: Trần Văn Trạch

SUMMARY

The paper shows the study results using the apatite mineral to treat the heavy metals in the dismissing mud of the zinc-lead ores.

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG...

(Tiếp theo trang 80)

4. Lê Ngọc Bích và nhóm IPSI Báo cáo giữa kỳ về "Quy hoạch thăm dò và khai thác quặng sắt Việt Nam đến năm 20120, có xét đến năm 2030". Bộ Công Thương, Hà Nội. 2013.

5. Quyết định số 694/QĐ-BCT ngày 31/01/2013 của Bộ Công Thương phê duyệt "Quy hoạch phát triển hệ thống sản xuất và hệ thống phân phối thép giai đoạn đến 2020, có xét đến năm 2025". Hà Nội. 2013.

6. Nghiêm Gia, Trần Thi Hiền và nhóm tác giả. Nghiên cứu công nghệ tuyển và luyện quy mô phòng thí nghiệm và sản xuất thử nghiệm quy mô bán công nghiệp quặng sắt Laterit Tây Nguyên. Hà Nội. 2014;

7. Nguyễn Văn Thuấn. Tài nguyên Khoáng sản Việt Nam. Diễn đàn Hợp tác Khoáng sản bền vững Australia-Vietnam 2015. Hà Nội 19-3-2015.

Người biên tập: Trần Văn Trạch

SUMMARY

The paper presents some study results of using Tây Nguyên iron ore laterit resources supplying for the demands of Vietnam steel branch in period 2020-2030.