

TỔNG QUAN VỀ CÔNG NGHỆ MỚI LÀM GIÀU QUẶNG MOLIPĐEN TRÊN THẾ GIỚI VÀ VIỆT NAM

TS. LƯU QUANG THỦY, ThS. NGUYỄN THỊ KIM TUYẾN
Trường Đại học Công nghiệp Quảng Ninh

Molipđen là kim loại quý và có giá cao, nên quặng molipđen có hàm lượng Mo khoảng $0,07\div0,1$ trở lên đã được xem là quặng có giá trị công nghiệp. Khoáng vật chứa molipđen phổ biến hơn cả là molipđenit (MoS_2) có cấu trúc mạng tinh thể dạng sáu mặt; độ cứng $1,0\div1,5$; tỷ trọng $4,7\div4,8$ và là khoáng vật có tính kỵ nước tự nhiên. Quặng molipđen thường tồn tại dưới dạng xâm nhiễm tổ hợp; trong quá trình đập nghiền dễ tạo mùn; các khoáng vật đi kèm thường là khoáng vật của đồng, chì, niken, talc, sắt, vonfram,... Ở Việt Nam, trữ lượng và tài nguyên dự báo quặng molipđen khoảng 28,4 ngàn tấn molipđen kim loại, trong đó đã xác định đến cấp C₂ khoảng 7 ngàn tấn; tài nguyên dự báo khoảng 21,4 ngàn tấn tập trung chủ yếu ở Lào Cai và An Giang.

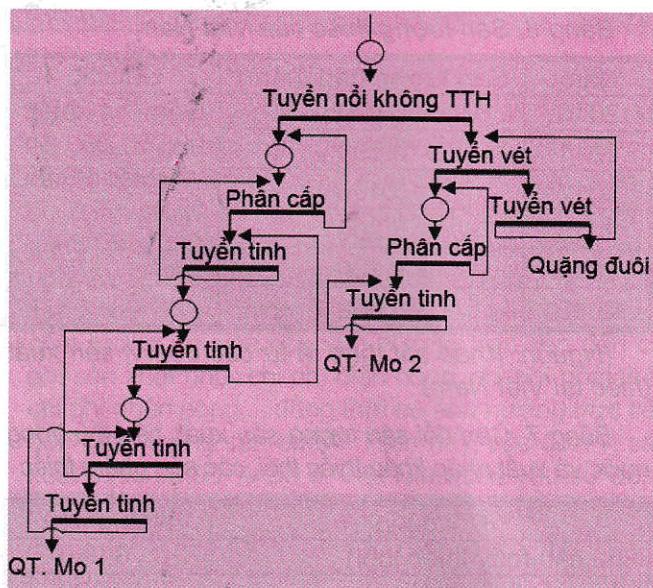


H.1. Quặng molipđenit

Theo truyền thống, quặng molipđen được tuyển nổi bằng thuốc tập hợp không cục; thuốc tạo bọt là dầu thông và các chất thay thế; thuốc đe chìm là xianua, natrisunfua,... và được tuyển nổi theo sơ đồ nhiều giai đoạn với một số khâu tuyển tinh. Những năm gần đây, đã có nhiều các nghiên cứu về làm giàu và nâng cao giá trị sử dụng quặng molipđen. Trong bài báo này, tác giả xin giới thiệu một số công nghệ mới diễn hình để làm giàu quặng molipđen.

1. Công nghệ tuyển quặng molipđen không thuốc tập hợp

Công nghệ do Decpak Malhotra thuộc Công ty Amax nghiên cứu và phát minh. Trong công nghệ này, quặng molipđenit được tuyển nổi không thuốc tập hợp ở khâu tuyển chính và các khâu tuyển tinh; chỉ sử dụng thuốc tập hợp ở các khâu tuyển vét. Sơ đồ nêu ở H.2.



H.2. Sơ đồ tuyển quặng molipđen không thuốc tập hợp

Từ quặng nguyên molipđen có hàm lượng: Mo=0,18 %; FeS₂=2,2 %; Cu=0,007 %; Pb=0,003 %; Zn=0,012 %; nghiền xuống D₈₀=0,1mm đem tuyển nổi chính với thuốc tạo bọt là methyl isobutyl carbinol (MBC) ở môi trường pH=8 được tạo ra bởi vôi và không sử dụng bất kỳ thuốc tập hợp nào. Kết quả thu được quặng tinh tuyển chính có hàm lượng Mo=11 % và thực thu là 76,8 %. Sau đó, quặng tinh này tiếp tục nghiền qua 3 giai đoạn kết hợp với 5 khâu tuyển tinh, thu được quặng tinh cuối cùng có hàm lượng MoS₂=97,5÷98 % và được nghiền xuống 0,5÷1 µm để làm chất bôi trơn. Trong

các khâu tuyển tinh chỉ sử dụng thuốc tạo bọt và thuốc đè chìm (thủy tinh lỏng chi phí 140g/t) và cũng không sử dụng bất kỳ loại thuốc tập hợp nào.

Quặng đuôi của khâu tuyển chính có tính nồng kém, do đó được tuyển vét bằng thuốc tập hợp (Dodecyl mercaptat $C_{12}H_{23}SH$ và tetradecyl mercaptat $C_{14}H_{27}SH$) qua 2 công đoạn; kết quả thu được tại đây quặng tinh có hàm lượng Mo=55,8 % và thực thu $\varepsilon=98,9\%$.

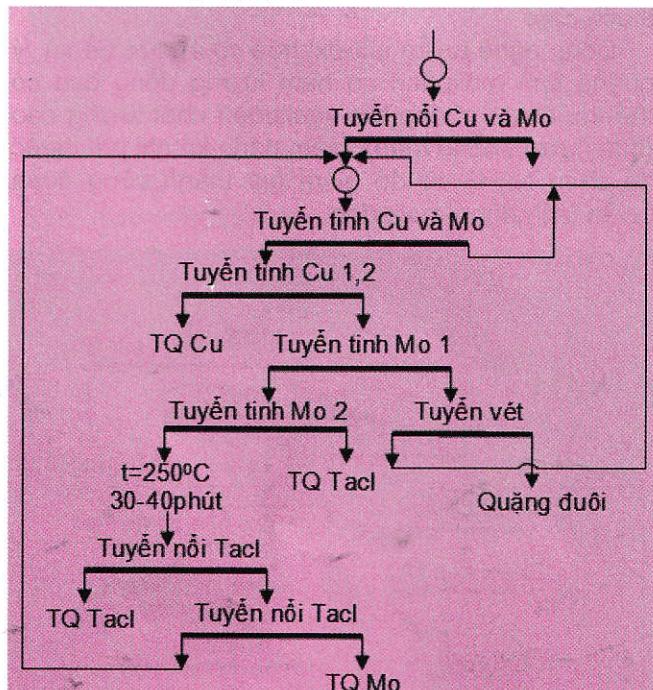
2. Công nghệ tuyển quặng Cu-Mo có chứa khoáng vật talc

Công nghệ do Martine Kuhn nghiên cứu đề ra, công nghệ này hoàn toàn khác so với công nghệ tuyển quặng molipđen truyền thống; sơ đồ công nghệ nêu ở H.3. Quặng đầu có hàm lượng: Cu=0,64 %; Mo=0,013 %; Fe=6,35 %; Mg=1,7 %. Thành phần khoáng vật trong quặng chủ yếu tồn tại ở dạng: molipđenit, covelin, chancopyrit, bornit (Cu_5FeS_4), pyrit, manhetit..., khoáng vật không có ích chủ yếu là thạch anh, fenspat, talc,... được đưa tuyển nồng với chế độ tuyển như sau:

- ❖ Thuốc tập hợp (quặng Mo và Cu): kali amyl xantat (10 g/t);
- ❖ Thuốc xúc tác: aerofloat-238 (12 g/t);
- ❖ Thuốc tập hợp (quặng Mo): dầu hỏa (19 g/t);
- ❖ Thuốc tạo bọt: AF-6547 (100 g/t);
- ❖ Thuốc tạo bọt: methyl isobutyl carbinol (32÷72 g/t);
- ❖ Thuốc điều chỉnh độ pH: vôi (pH=10-10,5);
- ❖ Thuốc đè chìm Mo và talc trong tuyển nồng Cu: CMC-Cacboxy cellulose (10÷40 g/t);
- ❖ Thuốc kích động Mo: hơi nước nóng (65 °C).

Quặng đầu được nghiền xuống $D_{80}=150 \mu m$, sau đó sử dụng thuốc tập hợp là kali amyl xantat và dầu hỏa thu được quặng tinh tập hợp Cu-Mo. Quặng tinh tập hợp qua 1 lần tuyển tinh thu được quặng tinh có thành phần chủ yếu bao gồm: chancopyrit, chancozin, molipđenit và lượng nhỏ khoáng vật talc; quặng đuôi của tuyển chính và tuyển tinh đem thải. Quặng tinh tập hợp được nghiền xuống $D_{80}=38 \mu m$ đưa tuyển chọn riêng quặng đồng (2 lần) bằng thuốc tập hợp xantat; trong đó khoáng vật molipđenit và talc được đè chìm bởi CMC (10÷40 g/t); thu được quặng tinh đồng có hàm lượng Cu=39,9 %, Mo=0,029 %. Quặng đuôi của hai lần tuyển tinh Cu đưa tuyển chọn riêng molipđen với chế độ thuốc tuyển: thuốc kích động molipđen là hơi nước nóng (thời gian tiếp xúc 30÷60 phút); thuốc tập hợp là xantat, thuốc tạo bọt là AF-6547 với chi phí nhỏ; quặng đuôi quay lại khâu nghiền; quặng tinh tiếp tục được tuyển tinh (2 lần) trong môi trường axit có pH=1,3÷1,9 thu được quặng đuôi là khoáng vật

talc; quặng tinh là molipđen và lượng nhỏ khoáng vật talc dễ nồng. Để tiến thêm một bước tách triệt để khoáng vật talc ra khỏi molipđenit, đưa quặng tinh nung ở nhiệt độ 250 °C (khoảng 30÷40 phút) làm cho tính ky nước của molipđenit giảm xuống, sau đó dùng methyl isobutyl carbinol thu được quặng tinh là talc. Quặng đuôi của tuyển talc được đưa tuyển tinh (3 lần) ở pH=9 thu được quặng tinh molipđen có hàm lượng Mo=55,64 %, Cu=3,68 %, tổng thực thu của molipđen khoáng 85 %.



H.3. Sơ đồ tuyển quặng Cu-Mo và talc

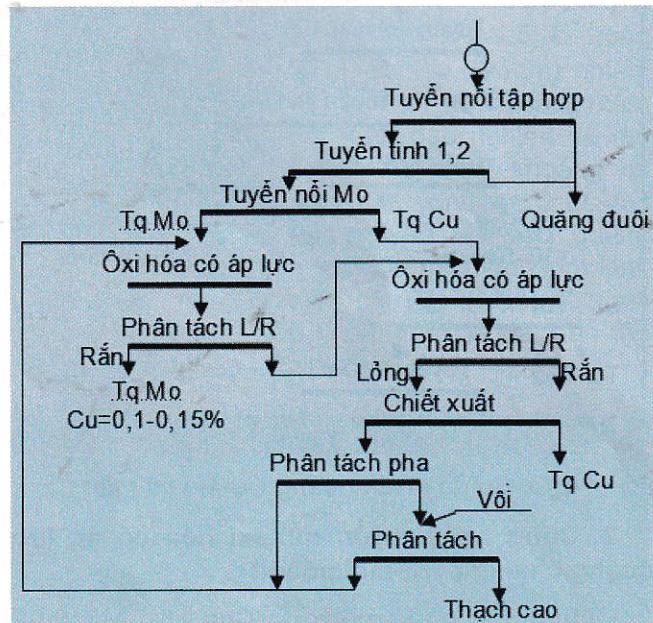
3. Công nghệ tuyển nồng-ôxi hóa có áp lực quặng chancopyrit-molipđenit

Quặng đầu có hàm lượng Cu=1 %, Mo=0,02 % được tuyển nồng tập hợp bằng thuốc tập hợp xantat (thường là Kali iso propyl xantat) và dầu diezen; thuốc tạo bọt là methyl iso butyl carbinol và iso octanol; thuốc điều chỉnh môi trường là vôi để thu được quặng tinh tập hợp Cu-Mo. Sau đó tuyển chọn riêng molipđen từ quặng tinh tập hợp bằng thuốc tập hợp dầu diezen; thuốc đè chìm chancopyrit là NaHS với chi phí khoảng 10÷17 kg/t. Sau tuyển chọn riêng, thu được quặng tinh molipđen có chất lượng không cao, hàm lượng đồng tương đối cao (0,5÷10 %), gây lãng phí tài nguyên đồng. David L. Jones đã đề xuất phương án công nghệ tuyển nồng- ôxi hóa có áp lực đối với quặng chancopyrit- molipđenit này; sơ đồ nêu ở H.4.

Từ quặng tinh molipđen có hàm lượng Mo=45,2 %; Cu=3,6 %; Fe=3,6 %; S=34,2 %, pha thêm nước

để tạo ra bùn quặng có hàm lượng rắn 500 g/l. Sau đó tra thêm 15 g/l Cu; 12 g/l CuCl₂ và 20 g/l axit; khi đó ở nhiệt độ 150 °C, áp suất 1480 kPa dùng ôxi để ôxi hóa trong 1 giờ. Vật liệu từ nồi cao áp được đưa đi lọc; bã lọc là quặng tinh molipden chất lượng cao (có hàm lượng đồng khoảng 0,1 %); nước lọc có hàm lượng Cu=31,34 g/l, Mo=3,64 g/l, Fe=5,87 g/l; độ pH=0,91 gộp với quặng tinh đồng và cũng đưa đi ôxi hóa ở áp lực cao, sau đó qua quá trình chiết suất thu được quặng tinh đồng và thạch cao.

Công nghệ tuyển nổi-ôxi hóa có áp lực để xử lý quặng tinh molipden có hàm lượng đồng cao có thể thu được quặng tinh molipden chất lượng cao (hàm lượng đồng thấp), giảm đáng kể chi phí thuốc đe chìm NaHS từ đó giảm giá thành công đoạn tuyển tách đồng-molipden.

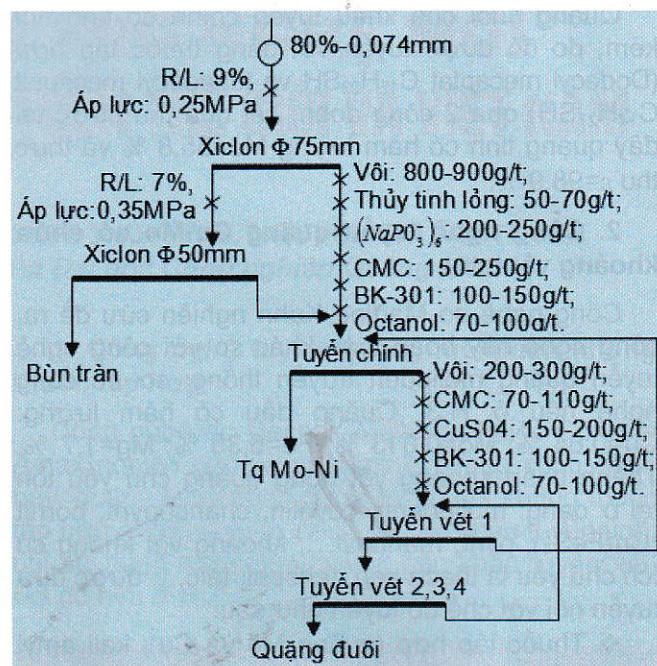


H.4. Sơ đồ tuyển nổi-ôxi hóa có áp lực quặng Cu-Mo

4. Công nghệ tuyển nổi quặng molipden-niken nghèo

Quặng molipden-niken là loại nghèo chứa nhiều tạp chất (V, Cu, Se, Zn, Ca, Fe, Mg, Al), các nguyên tố quý hiếm khác và phân bố ở cấp hạt mịn. Đối với quặng nghèo molipden-niken thường sử dụng phương pháp làm giàu truyền thống để thu hồi Mo-Ni như: lò luyện Mo-Fe, nhiệt luyện, thủy luyện, cao áp thủy luyện,... Tuy nhiên, các phương pháp này tiêu hao năng lượng lớn, giá thành sản phẩm cao và chỉ có giá trị kinh tế và công nghệ khi hàm lượng nguyên liệu đầu >3 %, còn đối với loại quặng nghèo này rất khó thu hồi quặng tinh tập hợp Mo-Ni có chất lượng cao. Do đó, Lạc Vĩnh Cường (LuoYongQiang)-Trung Quốc đã nghiên cứu và phát minh ra công nghệ phân

cấp- tuyển nổi dùng để thu hồi quặng Mo-Ni có hàm lượng quặng đầu thấp.



H.5. Sơ đồ tuyển nổi quặng Mo-Ni nghèo

Quặng đầu có hàm lượng molipden là 2,45%; niken là 2,13 % được nghiền xuống $D_{80}=74 \mu\text{m}$, sau đó qua hai lần phân cấp trong xiclon; sản phẩm cát đưa đi tuyển nổi còn sản phẩm bùn tràn $\alpha_{\text{Mo}}=0,29\%$; $\varepsilon_{\text{Mo}}=3,57\%$; $\alpha_{\text{Ni}}=0,48\%$, $\varepsilon_{\text{Ni}}=6,79\%$ đem thải. Sử dụng thuốc tập hợp là BK-301; thuốc tạo bọt là Octanol; thuốc đe chìm là CMC, thủy tinh lỏng, $(\text{NaPO}_3)_6$; thuốc điều chỉnh độ pH môi trường là vôi và đồng sunfat là thuốc kích động Mo-Ni trong khâu tuyển vét. Thông qua, một lần tuyển chính và 4 lần tuyển vét (theo sơ đồ công nghệ nêu ở H.5) thu được quặng tinh tập hợp có $\alpha_{\text{Mo}}=9,06\%$, $\varepsilon_{\text{Mo}}=87,6\%$; $\alpha_{\text{Ni}}=7,36\%$, $\varepsilon_{\text{Ni}}=81,86\%$.

5. Khai thác và chế biến quặng molipden ở Việt Nam

Theo Quyết định số 11/2008/QĐ-BCT của Bộ Công Thương "Phê duyệt Quy hoạch phân vùng thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng quặng vàng, đồng, niken, molipden Việt Nam đến năm 2015, có xét đến năm 2025" thì trữ lượng và tài nguyên dự báo quặng molipden khoảng 28,4 ngàn tấn molipden kim loại, trong đó đã xác định đến cấp C₂ khoảng 7 ngàn tấn; tài nguyên dự báo khoảng 21,4 ngàn tấn tập trung chủ yếu ở Lào Cai và An Giang. Dự kiến sau khi hoàn thành công tác đánh giá, điều tra cơ bản (năm 2012), sẽ triển khai công tác thăm dò 02 điểm mỏ có triển vọng là Kin Chang Hồ và Ô Quy Hồ (Lào Cai) vào giai đoạn 2016-2020 để đảm bảo trữ lượng tin cậy cho khai

thác vào giai đoạn sau 2020.

Trên cơ sở kết quả thăm dò trữ lượng tin cậy của 2 mỏ Kin Chang Hồ và Ô Quy Hồ (Lào Cai) đầu tư 01 cơ sở chế biến Ferro molipđen với sản lượng 20-40 tấn/năm vào giai đoạn 2016-2020, mở rộng lên 40-80 tấn/năm vào giai đoạn 2021-2025.

Tổng mức đầu tư cho công tác khai thác, chế biến quặng molipđen quy mô công nghiệp trong giai đoạn quy hoạch dự kiến khoảng 85 tỷ đồng, trong đó công tác khai thác, tuyển khoáng khoảng 20 tỷ đồng; công tác chế biến khoảng 65 tỷ đồng.

Molipđen có các dạng khoáng hoá chủ yếu sau: molipđen-đồng, molipđen-vonfram, molipđen, do đó áp dụng tuyển nổi để thu hồi từ quặng đồng hoặc tách ra từ vonfram.

6. Kết luận

Cùng với sự phát triển nhanh chóng của khoa học công nghệ, ngành khai thác và chế biến quặng molipđen cũng không ngừng phát triển. Trên thế giới ngày càng có nhiều nghiên cứu, công nghệ mới tiên tiến về làm giàu và thu hồi các thành phần có ích khác trong quặng molipđen, qua đó nâng cao hiệu quả và giá trị sử dụng của loại kim loại quý hiếm này. Tuy nhiên, ở Việt Nam ngành công nghiệp molipđen chưa được đầu tư nghiên cứu thích đáng, do đó cần có thêm nhiều các nghiên cứu và áp dụng công nghệ mới tiên tiến trên thế giới để nâng cao chất lượng và giá trị sử dụng quặng molipđen ở Việt Nam. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Quyết định số 11/2008/QĐ-BCT của Bộ Công Thương: Phê duyệt Quy hoạch phân vùng thăm dò, khai thác, chế biến và sử dụng quặng vàng, đồng, nikten, molipđen Việt Nam đến năm 2015, có xét đến năm 2025.
- <https://vi.wikipedia.org/wiki/Molypden>.
- David. L. Jones. Process for the treatment of molybdenum concentrate [P]. US 20030124040.
- Lạc Vĩnh Cường. Phương pháp thu hồi quặng tinh tập hợp Mo-Ni từ quặng Molipđen-Niken nghèo bằng tuyển nổi, năm 2013 (bản tiếng Trung).
- Trương Văn Tranh. Nghiên cứu và phát triển công nghệ tuyển quặng Molipđen, Tạp chí Công nghiệp Molipđen Trung Quốc, số 5, năm 2009 (bản tiếng Trung).
- Lý Lâm, Lã Hiền Tuấn, Lịch Bằng. Thực trạng nghiên cứu và phát triển công nghệ tuyển quặng Molipđen, Tạp chí Công nghiệp Trung Quốc, số 2, năm 2012 (bản tiếng Trung).
- Trương Văn Tranh, Phát triển kỹ thuật tuyển quặng Molipđen, Tạp chí Công nghiệp Molipden Trung Quốc, số 1, năm 2008 (bản tiếng Trung).

8. Thang Nhạn Bân, Kỹ thuật mới tuyển quặng Molipđen trong và ngoài nước, Tạp chí Công trình công nghiệp đồng, số 1, năm 2010 (bản tiếng Trung).

Người biên tập: Trần Văn Trạch

Từ khóa: quặng molipđen, công nghệ tuyển quặng, làm giàu, thu hồi các thành phần có ích

Ngày nhận bài: 18 tháng 11 năm 2015

SUMMARY

This paper presents some of the results of research and new technologies of enrichment and recovery of other useful components in molybdenum ores such as: the molybdenum ore processing technology without medication; technology processing for Cu-Mo ore minerals containing talc; flotation-oxidation technology with pressure for molipdenit-chancopyrit ore. These technologies are improving efficiency and the use value of these precious metals.

1. LỜI KHÓA KHẨU

- Biết đủ trong cái đù của mình thì luôn đù. *Lão Tử*.
- Dở nhất trong cái đạo xử thế là không thấy cái lỗi của mình. *Không Tử*.
- Chín phần mười của giáo dục là động viên khích lệ. *Anatole France*.
- Nếu bấy giờ ta chịu làm điều dở, điều ta không muốn, không thích thì về sau ta mới có thể làm được điều hay. *Mạnh Tử*.
- Biết những giới hạn của hạnh phúc và trân trọng nó, đó chính là hạnh phúc. *Rolland*.
- Nuốt được cái cay đắng trong cái cay đắng mới làm được hạng người trên loài người. *Lục Tài Tử*.
- Để tâm nghiên ngẫm mãi thì lẽ gì mà không nghĩ ra, kiên gan bền chí mãi thì việc gì mà làm chẳng nổi. *Lã Khôn*.
- Người thầy trung bình chỉ biết nói, người thầy giỏi biết giải thích, người thầy xuất chúng biết minh họa, người thầy vĩ đại biết cách truyền cảm hứng. *William A. Ward*.

VTH sưu tầm