

TUYỂN TẬP BÁO CÁO

HỘI NGHỊ KHOA HỌC CÔNG NGHỆ TUYỂN KHOÁNG TOÀN QUỐC LẦN THỨ VI

CHẾ BIẾN VÀ SỬ DỤNG KHOÁNG SẢN Ở VIỆT NAM
GẮN VỚI PHÁT TRIỂN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ
VÀ ĐỔI MỚI SÁNG TẠO



NHÀ XUẤT BẢN THANH NIÊN

TT	Họ và tên người viết	Tên báo cáo	Trang
		xuất phương án đầu tư chế biến quặng đất hiếm Đông Pao đến tổng oxit đất hiếm 95% để tiêu thụ trong nước	
23	Trịnh Nguyên Quỳnh Trương Thị Ái Bùi Ba Duy và nkk	Nghiên cứu khả năng tách hấp phụ các nguyên tố La, Fe, Al, & Ca từ dung dịch axit phosphoric sử dụng nhựa trao đổi ion	233
24	Nguyễn Hồng Quân Trần Thị Hiến	Nghiên cứu nung và hòa tách quặng tinh liti vùng Đông Răm La Vi tỉnh Quảng Ngãi	239
25	Vũ Thị Thu Hà	Đánh giá tổng quan về công nghệ chế biến quặng tinh zircon	247
IV	CHẾ BIẾN, SỬ DỤNG KHOÁNG SẢN PHI KIM VÀ THAN		
26	Lê Việt Hà Phạm Văn Luận	Một số giải pháp phát triển bền vững ngành công nghiệp khai thác và chế biến quặng apatit tại Việt Nam	265
27	Nguyễn Hoàng Sơn Phùng Tiến Thuật Trần Văn Đước	Nghiên cứu tuyển nổi quặng apatit loại III Lào Cai trên thiết bị tuyển nổi cột dạng tấm nghiêng	279
28	Nguyễn Thị Quỳnh Liên Nguyễn Thị Minh Giang Nguyễn Thu Thủy	Nghiên cứu áp dụng thuốc tuyển nổi mới để tuyển quặng fenspat Lập Thạch	287
29	Nguyễn Thị Quỳnh Liên Hồ Ngọc Hùng Nguyễn Thị Minh Giang	Nghiên cứu công nghệ tuyển nổi chọn riêng quặng sericit Sơn La	293
30	Nguyễn Thu Thủy Nguyễn Văn Trọng Thái Thị Thu Thủy	Nghiên cứu công nghệ tuyển nhằm thu hồi một số khoáng vật đi kèm từ quặng fenspat Vĩnh Phúc	298
31	Đông Văn Đông Hồ Ngọc Hùng Nguyễn Văn Trọng	Nghiên cứu tuyển nổi chọn riêng quặng illit Sơn La	304
32	Mai Thị Phượng và nkk	Chế tạo vật liệu graphene ít lớp từ graphite bằng phương pháp siêu âm mật độ công suất lớn	309

MỘT SỐ GIẢI PHÁP PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG NGÀNH CÔNG NGHIỆP KHAI THÁC VÀ CHẾ BIẾN QUẶNG APATIT TẠI VIỆT NAM

Lê Việt Hà, Phạm Văn Luận

Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Quặng apatit là nguyên liệu chính cung cấp phospho cho các nhà máy sản xuất phân bón và thức ăn chăn nuôi. Có thể nói quặng apatit là nguồn tài nguyên quan trọng nhất cho việc phát triển ngành nông - lâm nghiệp và chăn nuôi của nước nhà. Mặc dù, trữ lượng quặng apatit của Việt Nam được dự báo lên đến 2,45 tỷ tấn nhưng ngành công nghiệp khai thác và chế biến quặng apatit tại Việt Nam đang phải đối mặt với nhiều khó khăn như: Quặng giàu (loại I) và dễ tuyển (loại III) gần như đã cạn kiệt; chưa có công nghệ khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật để tuyển quặng khó tuyển (loại II và IV); những vấn đề về đuôi thải của nhà máy tuyển nổi và đặc biệt là phosphogypsum của các nhà máy DAP. Bài báo này giới thiệu các phương pháp tuyển quặng apatit khó tuyển, cũng như các phương pháp tái chế và tái sử dụng phế thải của ngành công nghiệp chế biến quặng apatit. Từ đó, đưa ra các giải pháp nhằm định hướng phát triển bền vững ngành công nghiệp khai thác và chế biến quặng apatit của Việt Nam.

1. Thực trạng và xu hướng tuyển quặng phosphat trên thế giới và Việt Nam

1.1. Thực trạng và xu hướng tuyển quặng phosphat trên thế giới

Apatit là khoáng vật chính chứa phosphat, thuộc nhóm phosphat canxi bao gồm cloapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2$), hydroxyapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), và fluorapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}$) [1]. Chúng là nguyên liệu chính để sản xuất phospho và các hợp chất của phospho, được ứng dụng rộng rãi trong nền kinh tế quốc dân. Ngành công nghiệp phân bón sử dụng khoáng 90% nhu cầu về phospho; các ngành công nghiệp luyện kim, hóa chất, giấy, thức ăn chăn nuôi... sử dụng 10% [2, 3].

Quặng phosphat chủ yếu được sử dụng làm các loại phân bón như: super lân, DAP (di-amoni phosphat), MAP (mono - amoni phosphat) ... một phần nhỏ khác được sử dụng để sản xuất phospho và mục đích khác. Tỷ lệ sử dụng quặng phosphat nêu ở Bảng 1. Ngày nay, phân bón DAP và MAP trở nên phổ biến hơn so với super lân. Bước đầu tiên để sản xuất DAP và MAP là tạo ra axit phosphoric từ quặng phosphat bằng quá trình nhiệt hoặc quá trình "axit ướt". Nhưng, kể từ năm 1950, quá trình axit ướt đã nhanh chóng trở thành công nghệ chính trong sản xuất axit phosphoric. Theo Bảng 1, ngày nay chỉ có khoảng 5% quặng phosphat trên thế giới được xử lý bằng quá trình nhiệt. Phản ứng hóa học chính trong quá trình "axit ướt" như phương trình (1), khoáng vật fluorapatit đại diện cho quặng phosphat phản ứng với axit sulfuric [1]:



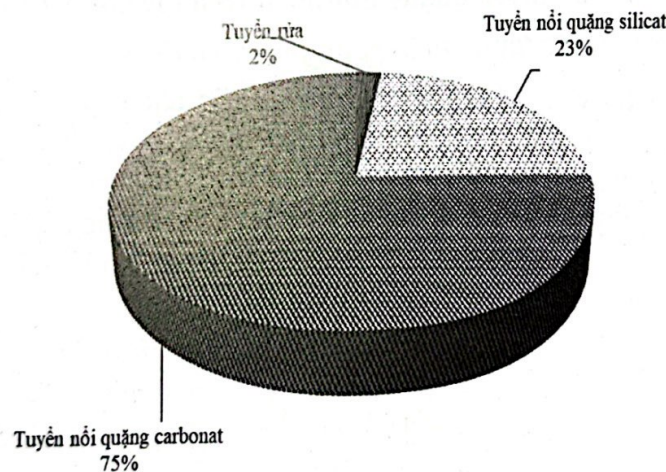
Phương pháp khai thác quặng phosphat trên thế giới chủ yếu là khai thác lộ thiên. Tổng sản lượng khai thác quặng phosphat trên thế giới năm 2021 đã đạt 220 triệu tấn. Dự

báo, sản lượng khai thác quặng phosphat sẽ tăng lên 261 triệu tấn vào năm 2024, do nhu cầu sử dụng P_2O_5 làm phân bón trên thế giới ngày càng tăng.

Bảng 1. Lĩnh vực sử dụng quặng phosphat trên thế giới [4]

Lĩnh vực	Tỷ lệ, %
Sản xuất axit phosphoric ướt	71
Sản xuất super lân	13,5
Các loại khác, bao gồm thức ăn chăn nuôi, magie phosphat nung chảy (FMP), supe lân ba lần (TSP), monopotassium phosphat (MKP), nitơ-kali-phốt pho (NPK) và nitơ-phốt pho (NP)	10
Sản xuất phốt pho nguyên tố	5
Ứng dụng trực tiếp	0,5

Tuyển nổi là công nghệ chủ đạo để tuyển quặng phosphat. Tuy nhiên, vẫn có một số quốc gia như: Maroc, Trung Quốc, Tunisia và Jordan sử dụng phương pháp đánh toại, rửa mùn sét và phân loại theo cỡ hạt để làm giàu quặng phosphat. Nhưng phương pháp này sẽ sớm kết thúc, bởi vì trên thế giới chỉ có khoảng 2 % quặng phosphat có thể làm giàu được bằng phương pháp này (xem Hình 1) [4].



Hình 1. Phân loại quặng phosphat theo phương pháp tuyển [4]

Quặng apatit - silicat được làm giàu bằng phương pháp tuyển nổi. Trong quá trình này, thạch anh và các khoáng đất đá bị đè chìm còn khoáng vật apatit được thu hồi vào sản phẩm bột bằng thuốc tập hợp axit béo. Nếu sản phẩm bột còn chứa nhiều thạch anh, có thể sử dụng thêm quá trình tuyển nổi cation để giảm bớt hàm lượng thạch anh [1].

Trong các đối tượng quặng apatit thì quặng apatit - cacbonat là loại quặng khó tuyển hơn cả. Đối với quặng xâm nhiễm thô có thể dùng quá trình nung kết hợp với phương pháp tuyển trọng lực trong môi trường nặng để làm giàu quặng. Nhưng đối với quặng xâm nhiễm mịn, tuyển nổi vẫn là công nghệ chính để tuyển quặng apatit - cacbonat, với ba biến thể sau [1, 5-8]:

- Tuyển nổi thạch anh ở pH cao bằng thuốc tập hợp amin, tiếp theo là tuyển nổi cacbonat trong môi trường axit yếu bằng thuốc tập hợp axit béo;
- Tuyển nổi cacbonat trong môi trường axit yếu bằng thuốc tập hợp axit béo, tiếp theo là tuyển nổi thạch anh trong môi trường trung tính bằng thuốc tập hợp amin;
- Tuyển nổi trực tiếp apatit bằng thuốc tập hợp có tính chọn riêng cao, trong quá trình này các khoáng vật cacbonat và silicat bị đè chìm còn apatit được thu hồi vào sản phẩm bọt.

Trong ba biến thể trên thì biến thể thứ 3 khó thực hiện hơn cả, vì quá trình này đòi hỏi thuốc tập hợp và đè chìm có tính chọn riêng cao do tính nổi giống nhau của apatit và đolômit trong môi trường kiềm.

1.2. Thực trạng và xu hướng tuyển quặng apatit tại Việt Nam

Quặng apatit Việt nam là loại quặng trầm tích biến chất, về cơ bản có 4 loại: Quặng loại I là loại quặng apatit đơn khoáng ở trong vùng phong hóa, hàm lượng 28 - 37% P_2O_5 ; Quặng loại II là quặng apatit - carbonat ở vùng không phong hóa, hàm lượng từ 7 - 28% P_2O_5 ; Quặng loại III là quặng apatit - silicat ở vùng phong hóa, hàm lượng từ 9 - 25% P_2O_5 ; Quặng loại IV là quặng apatit - carbonat - silicat ở vùng không phong hóa, hàm lượng từ 4 - 15% P_2O_5 . Trữ lượng quặng apatit đã được thăm dò và xác định trữ lượng là 778 triệu tấn, trong đó quặng loại I là 31 triệu tấn, quặng loại II là 234 triệu tấn, quặng loại III là 222 triệu tấn và quặng loại IV là 291 triệu tấn. Trữ lượng đã được thăm dò và dự báo khoảng 2,45 tỷ tấn [9].

Từ năm 1978, khu mỏ apatit - Lào Cai chính thức đi vào hoạt động bằng phương pháp khai thác lộ thiên. Sản lượng khai thác trong những năm gần đây vào khoảng 4,5 - 5 triệu tấn. Tính đến nay, về cơ bản quặng loại I đã được khai thác gần hết, trữ lượng quặng loại III ngày càng giảm và khó tuyển hơn. Trong khi đó, trữ lượng quặng loại II và IV còn nhiều, nhưng Việt Nam chưa phát triển được công nghệ tuyển có tính khả thi về mặt kinh tế và kỹ thuật cho các loại quặng này.

Quặng apatit loại I và quặng sau tuyển được sử dụng làm nguyên liệu cho các nhà máy sản xuất phospho vàng, super lân, DAP, NPK... một phần quặng II giàu được sử dụng làm nguyên liệu cho nhà máy làm phân lân nung chảy và sản xuất phospho. Nhu cầu nguyên liệu hàng năm cho các nhà máy chế biến apatit tại Việt Nam, cụ thể như sau: sản xuất phospho vàng khoảng 500 ngàn tấn; DAP-1 khoảng 450 ngàn tấn; DAP-2 khoảng 450 ngàn tấn; Super phốt phát và hóa chất Lâm Thao khoảng 350 ngàn tấn; Hóa chất Đức Giang khoảng 700 ngàn tấn; phân lân nung chảy Văn Điển khoảng 300 ngàn tấn.

Hiện nay, Công ty Apatit Việt Nam có 3 nhà máy tuyển quặng apatit loại III: Tầng Loóng, Cam Đường và Bắc Nhạc Sơn với công suất thiết kế theo quặng tinh lần lượt là: 900 ngàn tấn/năm; 120 ngàn tấn/năm và 350 ngàn tấn/năm. Các nhà máy tuyển này đều được thiết kế để tuyển quặng apatit loại III với đất đá chủ yếu là thạch anh và một phần rất nhỏ là đolômit. Trong dây chuyền công nghệ luôn có sàng tang quay đánh toi và rửa bùn sét, quặng được nghiền một giai đoạn đến 70 - 80 % cấp -0,074 mm và khử slam trước khi tuyển. Ở khâu tuyển nổi, đất đá được đè chìm bằng thủy tinh lỏng trong môi trường pH =

8 - 9 (điều chỉnh bằng xút hoặc soda) và sử dụng axit béo làm thuốc tập hợp apatit. Sau khi qua một khâu tuyển chính, 2 - 3 khâu tuyển tinh và 1- 2 khâu tuyển vét sẽ thu được quặng tinh có hàm lượng xấp xỉ 32 % P_2O_5 với thực thu khoảng 72 % và đuôi thải có hàm lượng 4 -10 % P_2O_5 [10]. Tuy nhiên, công nghệ này gần như không còn phù hợp với những đối tượng quặng khó tuyển, có thành phần phức tạp và xậm nhiễm mịn hơn. Hiện nay, tại nhà máy tuyển Bắc Nhạc Sơn, từ 5 – 6 tấn quặng nguyên khai hàm lượng 12 – 13 % P_2O_5 mới thu được 1 tấn quặng tinh có hàm lượng 29 – 30 % P_2O_5 . Bởi vậy, để nâng cao hiệu quả tuyển các nhà máy tuyển hiện nay cần phải có những thay đổi về sơ đồ công nghệ tuyển và chế độ thuốc tuyển.

Gần đây, tại Việt Nam đã có nhiều nghiên cứu tập trung vào việc làm giàu quặng apatit loại II. Nghiên cứu tuyển quặng loại II quy mô và bài bản nhất được Công ty Apatit Việt Nam thực hiện năm 2012, các thí nghiệm tuyển nổi thuận quặng apatit loại II vùng mỏ Cóc bằng thuốc tập hợp Berol 2014 (Azko Nobel) được tiến hành ở cả quy mô phòng thí nghiệm, bán công nghiệp và công nghiệp. Kết quả nghiên cứu thu được các chỉ tiêu công nghệ tuyển khả quan, cụ thể: từ quặng đầu có hàm lượng khoảng 18 % P_2O_5 sau khi tuyển thu được quặng tinh và đuôi thải có hàm lượng lần lượt vào khoảng 30 % P_2O_5 và 6 % P_2O_5 [11]. Tuy nhiên, chi phí thuốc tuyển Berol 2014 cho quá trình tuyển khoáng 600 g/t khả năng sẽ làm tăng chi phí sản xuất và không có hiệu quả kinh tế. Ngoài ra, thuốc tập Berol 2014 cũng được thí nghiệm với các đối tượng quặng loại II ở các vùng khác, nhưng hiệu quả tuyển kém không khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật.

Để giảm giá thành của thuốc tập hợp Berol 2014, năm 2014 tác giả Nguyễn Hoàng Sơn đã phối trộn thuốc tập hợp Berol 2014 với thuốc tập hợp khác có giá thành rẻ hơn như: natri oleat và dầu hòa, để tuyển quặng apatit loại II vùng mỏ Cóc. Kết quả nghiên cứu cho thấy: ở chi phí hỗn hợp thuốc tập hợp khoảng 600 g/t, sau khi tuyển thu được quặng tinh có hàm lượng và thực thu P_2O_5 xấp xỉ lần lượt là: 32 % và 80 % [7]. Cũng theo tác giả Nguyễn Hoàng Sơn đối với quặng loại II giàu vùng mỏ Cóc xậm nhiễm thô có thể phân chia thành hai cấp hạt -0,2 mm và 0,2 – 0,5 mm. Cấp hạt thô đem tuyển nổi trọng lực, còn cấp hạt mịn -0,2 mm tuyển nổi thông thường. Từ quặng đầu có hàm lượng 24,5 % P_2O_5 , sau khi tuyển hai giai đoạn thu được quặng tinh tổng có hàm lượng khoảng 32 % P_2O_5 với mức thực thu đạt khoảng 88 % [12]. Nhưng đến nay các công nghệ này vẫn chưa được áp dụng vào thực tế sản xuất.

Còn nhiều nghiên cứu tuyển quặng loại II khác, tuy nhiên các nghiên cứu này thường tập trung vào quặng vùng mỏ Cóc hoặc vùng trung tâm có hàm lượng trên 20 % P_2O_5 . Những nghiên cứu này phần lớn thuộc các nghiên cứu cơ bản nên chưa được áp dụng vào thực tế sản xuất. Có thể khẳng định, đến nay chưa có nghiên cứu tuyển quặng loại II có tính khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật để áp dụng vào thực tế sản xuất. Ngoài ra, theo thực tế nhu cầu sử dụng nguyên liệu quặng apatit hiện nay loại quặng II giàu có hàm lượng trên 20 % P_2O_5 có thể dùng phối trộn với loại quặng giàu hoặc sử dụng trực tiếp cho quá trình sản xuất phospho vàng hoặc phân lân nung chảy. Do đó, các nghiên cứu tuyển quặng loại II trong giai đoạn tới nên tập trung vào đối tượng quặng nghèo có trữ lượng lớn với hàm lượng dưới 15 (18) % P_2O_5 .

Theo thực tế tuyển và sử dụng quặng apatit hiện nay, các nghiên cứu tuyển quặng apatit tại Việt Nam cần tập trung vào các đối tượng quặng sau:

- Quặng apatit loại III tại các kho lưu, loại quặng này thường có hàm lượng dưới 13 % P_2O_5 có tính chất khác hoàn toàn so với quặng phong hóa nên sơ đồ công nghệ và chế độ thuốc tuyển đang sử dụng trong các nhà máy tuyển hiện nay không còn phù hợp;
- Nghiên cứu phát triển công nghệ tuyển có tính khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật cho quặng apatit loại II hàm lượng dưới 15 % P_2O_5 .

2. Xử lý và tái sử dụng phế thải của quá trình tuyển và chế biến quặng phosphat

2.1. Đuôi thải của nhà máy tuyển

Phần lớn các mỏ quặng phosphat trên thế giới và Việt Nam đều sử dụng quá trình tuyển để nâng cao chất lượng quặng phosphat. Quá trình này tạo ra một lượng lớn bùn thải. Tại các nhà máy tuyển quặng apatit ở Việt Nam, để thu được 1 tấn quặng tinh sẽ thải ra khoảng 2 tấn bùn thải. Nếu các nhà máy này hoạt động hết công suất để sản xuất 1,5 triệu tấn quặng tinh/năm, thì hàng năm sẽ thải ra khoảng 3 triệu tấn bùn thải. Bùn thải của các nhà máy tuyển được lắng đọng tự nhiên tại hồ lắng ngoài trời. Bùn thải thường ở dạng mịn, nồng độ pha rắn thấp nên yêu cầu diện tích lắng lớn. Do đó, tốn nhiều diện tích sử dụng đất và tiềm ẩn nguy cơ với môi trường. Ví dụ: Nhà máy tuyển quặng apatit Bắc Nhạc Sơn sử dụng hồ thải có diện tích 85 ha, nhà máy tuyển Cam Đường sử dụng hai hồ thải có tổng diện tích 18 ha.

Mặc dù phương án xử lý bùn thải bằng các hồ lắng tự nhiên tiết kiệm nhất về chi phí, nhưng có một số nhược điểm: Các hồ lắng có diện tích lớn và khó có thể sử dụng lại sau khi cải tạo; tiềm ẩn rủi ro về môi trường. Để phát triển bền vững cần có những giải pháp thân thiện với môi trường cho vấn đề bùn thải. Hiện nay, trên thế giới có hai cách tiếp cận là: phát triển công nghệ để giảm hoặc loại bỏ các hồ lắng, thu hồi và tái sử dụng bùn thải.

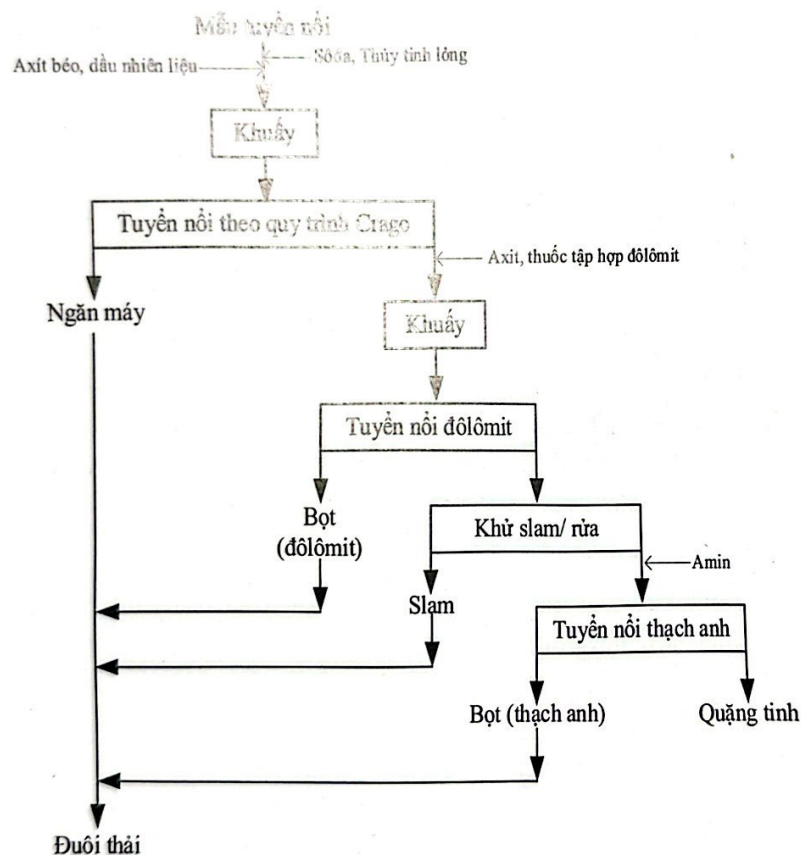
2.1.1. Giảm diện tích hồ thải

Do bùn thải của các nhà máy tuyển có nồng độ pha rắn thấp và chủ yếu là các hạt mịn và siêu mịn, nên khi lắng đọng tự nhiên bằng các hồ thải sẽ tốn diện tích lắng. Để giảm diện tích hồ thải bùn thải cần được lắng đọng sơ bộ để tăng nồng độ pha rắn trước khi bơm ra hồ thải. Hiện nay, đã có nhiều nghiên cứu sử dụng bể lắng Hình côn sâu (Deep Cone) kết hợp với thuốc trợ lắng (polymer cao phân tử anion và cation) để cô đặc sơ bộ bùn thải. Các kết quả nghiên cứu đều cho thấy đây là giải pháp có tính khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật. El-Shall, J. Hazen, P. Zhang và các cộng sự nghiên cứu lắng đọng bùn thải của nhà máy tuyển quặng phosphat tại Florida (Mỹ) ở quy mô bán công nghiệp. Từ bùn đầu có nồng độ pha rắn 12 – 18 % được khuấy với thuốc trợ lắng trước khi bơm vào xyclon. Sản phẩm bùn tràn của xyclon quay lại thùng khuấy thuốc kết bông, sản phẩm cát được bổ sung thêm chất trợ lắng rồi đưa vào bể lắng Hình côn. Bằng công nghệ này, các tác giả đã thu hồi được trên 80 % nước tuần hoàn và sản phẩm cặn lắng có nồng độ pha rắn trên 56 % [13]. Tương tự, Daniel Tao, Maoming Fan và các cộng sự cũng tiến hành thí nghiệm lắng đọng bùn thải của một nhà máy tuyển tại Florida (Mỹ) bằng bể lắng Hình côn sâu ở quy mô bán

công nghiệp. Từ bùn đầu có nồng độ pha rắn 1,88 – 3,04 %, sau khi lắng đọng đã thu được cặn lắng có nồng độ pha rắn trên 35 %. Như vậy, với sự phát triển của thiết bị lắng đọng và các chất trợ lắng (polymer cao phân tử) đã cho phép cải tiến tốc độ lắng đọng bùn thải và thu được cặn lắng có nồng độ pha rắn cao hơn. Công nghệ này, nếu được áp dụng vào thực tế sẽ làm giảm diện tích hồ thải và giảm nguy cơ rủi ro với môi trường

2.1.2. Thu hồi khoáng vật phosphat

Thu hồi khoáng vật phosphat từ đuôi thải của các nhà máy tuyển cũng được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Năm 2001, P. Zhang và M. Bogan đã công bố nghiên cứu về thu hồi phosphat từ đuôi thải của một nhà máy tuyển tại Florida (Mỹ). Bùn thải trước khi tuyển nổi được khử slam (cấp -0,02 mm) bằng xyclon. Sản phẩm cát của xyclon có hàm lượng 7,81% P_2O_5 được đưa đi tuyển nổi. Sau quá trình tuyển nổi bằng axit béo thu được quặng tinh có hàm lượng 29,53 % P_2O_5 với thực thu đạt 85,3 % [14].



Hình 2. Sơ đồ xử lý bùn thải của Charles Guan [5]

Năm 2019, Charles Guan cũng đã đề xuất một quy trình xử lý bùn thải tương tự như của P. Zhang và M. Bogan. Charles Guan đã dùng quy trình tuyển nổi Crago sửa đổi để tuyển sản phẩm cát của xyclon cô đặc, sơ đồ tuyển như Hình 2. Từ sản phẩm cát của xyclon cô đặc có hàm lượng từ 11 – 12 % BPL (Bone Phosphate of Lime, trong đó $2,1853 \cdot P_2O_5 = 1 \text{ BPL}$), sau khi tuyển theo sơ đồ Hình 2 đã thu được quặng tinh có hàm lượng 51 – 64 % BPL với thực thu BLP đạt từ 56 – 83 % [5].

Các nhà máy tuyển quặng apatit tại Việt Nam hàng năm thải ra hồ thải khoảng 2 - 3 triệu tấn bùn thải với hàm lượng P_2O_5 dao động từ 4 - 12 %. Nhà máy tuyển Tầng Loòng đã hoạt động được gần 30 năm, Cam Đường gần 20 năm và Bắc Nhạc Sơn được 11 năm, nên lượng bùn thải của các nhà máy trên rất lớn. Nếu lựa chọn được công nghệ tuyển phù hợp sẽ tận thu được lượng lớn tài nguyên, giảm diện tích các hồ thải và giảm thiểu nguy cơ với môi trường.

2.1.3. Tái sử dụng bùn thải làm vật liệu xây dựng

Đã có nhiều nghiên cứu trên thế giới sử dụng bùn sét của nhà máy tuyển quặng phosphat làm gạch men, trong đó nghiên cứu hoàn thiện nhất là của Grandall, W. B. Trong nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng các mẫu đất sét phosphat từ bùn thải của nhà máy tuyển quặng phosphat ở trung tâm Florida (Mỹ) kết hợp với tro bay, phospho hoặc gros để làm thân gạch men. Với phần thân gạch men chứa 55 % đất sét phosphat, 40 % tro bay và 5 % gros đã cho tính chất cơ lý đạt yêu cầu cho sản xuất thương mại. Mặc dù, phần thân này sau khi nung vẫn có độ xốp và độ hút nước lớn, tuy nhiên vấn đề này sẽ được khắc phục sau khi tráng men [15].

Trong đất sét phosphat chứa nhiều thành phần hóa học giống như vật liệu pozzolan (tro bay, silicat fume và xi lò cao). Vật liệu pozzolan có tác dụng làm tăng độ bền và dẻo của bê tông. Điều này, đã thúc đẩy Boyd, A., Birgisson và các cộng sự nghiên cứu sử dụng đất sét phosphat làm chất phụ gia cho bê tông. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc bổ sung đất sét thải có thể cải thiện đáng kể cường độ nén của bê tông. Kết hợp đất sét thải với một loại polymer thích hợp sẽ cải thiện đáng kể độ dẻo của bê tông [16].

2.2. Phosphogypsum

Tùy thuộc vào giá trị của n trong phản ứng (1), quá trình sản xuất axit photphoric 'ướt' được định nghĩa là quá trình Dihydrat (DH) ($n = 2$), Hemihydrat (HH) ($n = 1/2$) và quy trình Anhydrate. $CaSO_4 \cdot nH_2O$ trong phương trình (1) được gọi đơn giản là Phosphogypsum (PG). Phần lớn các nhà máy sản xuất axit phosphoric trên thế giới sử dụng quy trình DH, một số ít nhà máy sử dụng quy trình HH và Hemidihydrate (HDH). Quá trình HDH là sự kết hợp của quá trình DH và HH. Số tấn PG được tạo ra trên một tấn P_2O_5 lần lượt là 4,9, 4,3 và 4,9 từ quá trình DH, HH và HDH [17]. Nếu dùng khoảng 120 triệu tấn quặng phosphat để sản xuất axit phosphoric theo phương pháp ướt thì sẽ tạo ra khoảng 160 triệu tấn PG [17].

Tại Việt Nam: Nhà máy Đức Giang 1 năm dùng hết khoảng 700.000 tấn quặng apatit loại I, thải ra khoảng 1,2 triệu tấn PG; nhà máy DAP 2 dùng hết khoảng 450.000 tấn quặng apatit loại I, thải ra khoảng 760.000 tấn PG; Nhà máy DAP 1, theo số liệu năm 2021 đang tồn đọng khoảng 3,5 triệu tấn PG. Hiện tại, chỉ một phần nhỏ PG của các nhà máy trên được tái sử dụng làm phụ gia cho xi măng hoặc thạch cao. Phần lớn PG tại Việt Nam được chôn lấp tại các bãi thải.

Mặc dù phương pháp pháp đồ thải đánh đồng đang được áp dụng trên toàn thế giới để xử lý PG và khả năng vẫn được sử dụng chính trong nhiều năm tới. Tuy nhiên, phương pháp này không hiệu quả về kinh tế và không thân thiện với môi trường. Trên thực tế, đồ thải PG theo phương pháp này có những vấn đề sau:

- Nước từ bãi thải có tính axit làm ô nhiễm môi trường và nguồn nước mặt;
- Tiềm ẩn nguy cơ ô nhiễm nước ngầm, đặc biệt khi xảy ra sự cố sụt lún;
- Bãi thải PG chiếm nhiều diện tích sử dụng đất;
- Có khả năng nằm gần các khu vực nhạy cảm và ngày càng đông dân cư;
- Chi phí xây dựng, vận hành và đóng cửa cao.

Có lẽ phương pháp duy nhất phù hợp với môi trường và phát triển bền vững trong vấn đề xử lý PG là tìm ra các giải pháp tái sử dụng hoặc tái chế PG. Vấn đề này đã có nhiều nghiên cứu và thực tiễn chứng minh có thể tái sử dụng PG cho nhiều ngành công nghiệp và PG có thể trở thành sản phẩm thương mại.

2.2.1. Sử dụng PG trong nông nghiệp

Trong số các nguyên tố cần thiết cho cây trồng thì PG có ba nguyên tố chính là canxi, lưu huỳnh và phospho (xem Bảng 2 và 3). Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng việc sử dụng PG giúp rễ cây phát triển nhanh hơn. Do đó, giúp cây trồng hấp thụ các chất dinh dưỡng khác, đặc biệt là N [17]. PG hòa tan trong đất cung cấp các chất điện giải cần thiết để duy trì độ dẫn nước và tăng tốc độ thẩm thấu, do đó ngăn ngừa sự đóng cặn và giảm xói mòn. Ca trong PG có thể cải thiện độ chua của đất và giảm độc tính của Al_3^+ và cải tạo đất chua. Lưu huỳnh đóng ba vai trò quan trọng đối với cây trồng: (1) là nguyên tố cần thiết cho sự phát triển của cây trồng, (2) là thành phần cấu tạo của một số axit amin và (3) lưu huỳnh cần thiết cho quá trình tổng hợp protein. Ngoài ra PG còn được biết đến với khả năng cải thiện cấu trúc của đất bằng cách kết tụ sét trong đất [17].

Bảng 2. Thành phần hóa học của một số loại PG [17]

Thành phần	Hàm lượng		
	Di-hydrate	Hemi-hydrate	Hemi- di-hydrate
CaO	32,5	26,9	32,2
SO ₃	44,0	50,3	46,5
P ₂ O ₅	0,65	1,5	0,25
F	1,2	0,8	0,5
SiO ₂	0,5	0,7	0,4
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1	0,5
Al ₂ O ₃	0,1	0,3	0,3
MgO	0,1	-	-
Tinh thể H ₂ O	19,0	9,0	20,0

Vì PG có giá trị đối với cây trồng và đất, nên chưa thể ước tính hết tiềm năng sử dụng PG trong nông nghiệp. Diện tích cây trồng trên thế giới là hơn 4,5 tỷ ha. Giả sử tỷ lệ sử dụng PG là 0,1 tấn mỗi ha mỗi năm, 450 triệu tấn PG có thể được tiêu thụ mỗi năm, vượt xa tốc độ phát sinh PG hiện tại của thế giới. Hàng năm, các nhà máy phân bón của Việt Nam cũng tạo ra trên 2 triệu tấn PG, đây cũng là nguồn nguyên liệu tiềm năng cho sản xuất nông nghiệp.

Bảng 3. Thành phần hóa học trong PG của Đức Giang sau khi rửa

STT	Thành phần	Hàm lượng, %
1	CaSO ₄ .2H ₂ O	> 82
2	SO ₃	> 38,5
3	pH	7-9
4	CaO	29
5	SiO ₂	13
6	Al ₂ O ₃	0,4
7	Fe ₂ O ₃	1,2
8	P ₂ O ₅ hòa tan	0,1
9	Tổng P ₂ O ₅	< 1
10	F	< 0,02

Các ví dụ sau đây nói lên tác dụng của PG trong nông nghiệp: [4, 17]

- Sử dụng 500 pound PG trên mỗi mẫu Anh giúp năng suất đậu phộng NCS31 ở Georgia, Hoa Kỳ tăng gấp ba lần;
- Sử dụng PG giúp tăng gấp đôi năng suất và hàm lượng canxi trong táo ở Brazil;
- Sử dụng 176 pound PG trên mỗi mẫu Anh năng suất cỏ ba lá đỏ thẫm ở Florida, Hoa Kỳ đã tăng gần gấp đôi;
- Việc áp dụng 4,5 tấn PG / ha trên đất chua đã làm tăng năng suất bông ít nhất 40% ở Kazakhstan.

2.2.2. Sử dụng PG trong xây dựng

PG đã được sử dụng để làm vật liệu xây dựng, chẳng hạn như: chất làm chậm xi măng, ván tường, tấm thạch cao, gạch, vữa, vật liệu nền đường ... Ngoài trừ vật liệu nền đường, các loại vật liệu khác làm từ PG đều yêu cầu xử lý ở nhiệt độ cao, thường là nung để chuyển dehydrat PG thành hemihydrat PG.

Xi măng

Có ba cách tiếp cận chính để sử dụng PG trong sản xuất xi măng: [4, 17]

- Sử dụng trực tiếp hemihydrate PG làm vữa xi măng.
- Xử lý dehydrat PG ở nhiệt độ cao để chuyển thành hemihydrat PG, sau đó PG được sử dụng làm chất làm chậm xi măng. Do tiêu tốn nhiều năng lượng, nên phương pháp này giá thành sản xuất cao hơn so với thạch cao tự nhiên. Đồng thời hàm lượng phosphat trong PG cao làm chậm thời gian lắng và giảm cường độ bê tông
- Một cách tiếp cận khác là thu hồi lưu huỳnh từ PG để làm clinke trong sản xuất xi măng.

Ván tường hoặc thạch cao

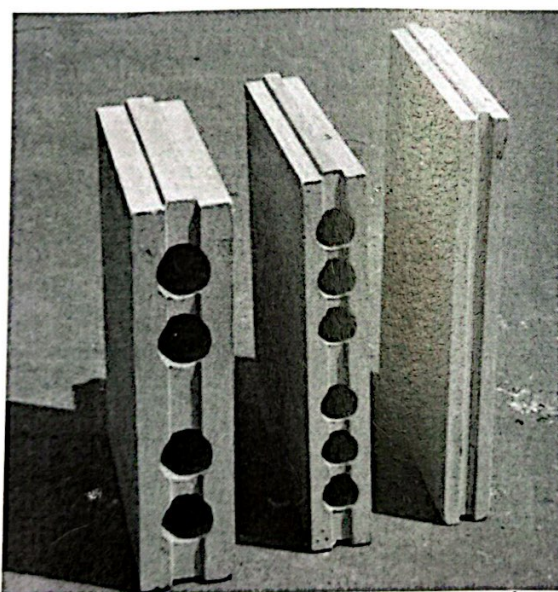
Để làm ván tường hoặc thạch cao, trên thế giới thường dùng quy trình CdF Chemie. Quy trình này gồm 4 bước: (1) Chuyển PG sang dạng bùn, tiếp theo khuấy và sàng để loại

bò phosphat và thạch anh hạt thô, sau đó dùng xyclon để khử slam; (2) sản phẩm cát của xyclon được làm khô trong máy sấy flash; (3) PG khô được tiếp tục được sấy ở máy sấy số 2 để tạo ra hemihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) và một ít anhydrat; và (4) sản phẩm từ máy sấy số 2 được xử lý trong máy sấy số 3 để tạo ra hemihydrat tinh khiết để làm ván tường hoặc thạch cao. Phương pháp này, hiện đang được sử dụng rộng rãi ở Trung Quốc [4, 17].

Làm gạch

Nung nóng dehydrat PG thành hemihydrat PG để làm nguyên liệu chính, sau đó kết hợp với các chất phụ gia khác như: phụ gia giảm nước; tro bay, xi măng, cốt liệu nhẹ và nước để sản xuất gạch (xem Hình 3) [17]

Gạch sản xuất từ PG có thể được xếp vào loại vật liệu xây dựng xanh, không chỉ vì nó được làm từ vật liệu phế thải, mà còn có nhiều lợi ích về môi trường. Việc sản xuất gạch PG tạo ra 0,50 kg CO_2 trên mỗi mét vuông, so với 6,26 kg đối với gạch làm từ đất sét và 10,8 kg đối với gạch bê tông. Gạch PG có hệ số dẫn nhiệt là 0,20 w/mK, so với 0,79 w/mK đối với gạch làm từ đất sét và 1,25 w/mK đối với gạch bê tông. Do đó, có thể giảm thất thoát năng lượng cho các tòa nhà. Các ưu điểm khác của gạch PG như trọng lượng nhẹ hơn, khả năng chống động đất và chống cháy tốt hơn. Do gạch PG có tính chịu nước thấp nên trong quá trình làm trong quá trình sản xuất cần phải thêm vật liệu hoạt tính pozzuolan như tro bay và xi măng; vật liệu không ưa nước (như một số loại bột silicon) và xử lý bề mặt bằng chất chống thấm nước.



Hình 3. Ảnh một số loại gạch sản xuất từ PG

Sử dụng PG làm vật liệu nền đường

Viện Nghiên cứu phosphat Florida (FIPR) đã nghiên cứu và chứng minh hiệu quả của việc sử dụng PG làm vật liệu nền đường trong 30 năm qua và họ đưa ra những kết luận sau: (1) Sử dụng PG làm vật liệu nền đường không gây ra các vấn đề về môi trường và sức khỏe con người; (2) PG là vật liệu nền đường cao cấp và (3) sử dụng PG kinh tế hơn rất nhiều so với vật liệu thông thường khác (xem Bảng 4) [17].

Bảng 4. Chi phí làm đường bằng PG và vật liệu truyền thống tại Mỹ

Danh mục	USD/dặm		
	Đường Tanner	Đường Parrish	Đường làm bằng PG
Vật liệu	35009	47719	0
Nhân công	28912	38408	9511
Thiết bị	34418	43193	13974
Tổng	98339	129320	23845

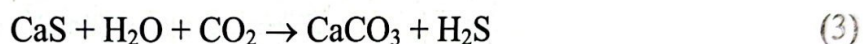
Tiềm năng sử dụng PG làm vật liệu nền đường rất lớn. Tại Mỹ 1 dặm đường có thể tiêu thụ hơn 4000 tấn PG. Nếu nước Mỹ mỗi năm làm thêm 34000 dặm đường sẽ tiêu thụ khoảng 140 triệu tấn PG [17].

2.2.3. Sử dụng PG làm nguyên liệu hóa học

Mặc dù nhiều hóa chất có thể thu hồi được từ PG, nhưng hiện nay trên thế giới chỉ có quy trình thu hồi S và sản xuất amoni sunfat được nghiên cứu nghiêm túc và được thương mại hóa.

Thu hồi lưu huỳnh

Tùy thuộc vào nhu cầu thị trường và giá của các sản phẩm phụ, việc thu hồi lưu huỳnh từ PG có thể theo hai quy trình. Quy trình 1 tạo ra canxi cacbonat (CaCO_3) là sản phẩm phụ chính thông qua các phản ứng hóa học sau: [4, 17]



Quy trình 2 tạo ra vôi (CaO) là sản phẩm phụ chính thông qua phản ứng sau:



Tuy nhiên, quy trình thực tế và kinh tế nhất là kết hợp thu hồi lưu huỳnh với sản xuất xi măng. Trong quá trình này PG khô, than cốc, cát và đất sét được trộn, nghiền và tạo viên; các viên được đưa vào lò quay Krubb; SO_2 từ lò nung được xử lý và chuyển hóa thành axit sunfuric; còn clinker từ lò nung được trộn với thạch cao để tạo thành xi măng [4, 17].

Sản xuất amoni sunfat

Quá trình sản xuất amoni sunfat có thể được biểu diễn bằng hai phản ứng hóa học sau:



Tập đoàn Wengfu của Trung Quốc đã xây dựng một nhà máy sử dụng PG với công suất 500.000 tấn amoni sunfat mỗi năm. Nhà máy bắt đầu sản xuất vào đầu năm 2011 và có thể tiêu thụ 171.000 tấn PG hàng năm [4, 17]

2.3. Xi của nhà máy sản xuất phospho nguyên tố

Mặc dù, chỉ có khoảng 5% quặng phosphat được sử dụng để sản xuất phospho nguyên tố bằng quá trình nhiệt. Nhưng vẫn có một lượng lớn xi được tạo ra trong quá trình này. Xi từ các nhà máy sản xuất phospho tại Mỹ đã được sử dụng rộng rãi cho các mục đích xây dựng như cốt liệu trong bê tông, nền đường, nền và dẫn đường sắt. Nhưng, những ứng dụng này đã giảm đáng kể từ những năm 1990, nguyên là do nhận thức của công chúng về bức xạ. Tuy nhiên, một số nhà máy vẫn tiêu thụ hết lượng xi được tạo ra. Ví dụ, Tập đoàn Kailin không có xi tích tụ trong quá trình sản xuất, một phần được sử dụng để cải tạo mỏ và phần còn lại được sử dụng để sản xuất gạch xi - PG [4].

Trong quá trình sản xuất phospho vàng tại Việt Nam (các nhà máy của Đức Giang) sinh ra bùn thải phospho và xi. Bùn phospho có màu đen chứa nhiều slam mịn và hàm lượng P_2O_5 dao động từ 15 – 30 %. Bùn này đã được Đức Giang làm nguyên liệu phụ cho sản xuất phân lân. Chất thải chính trong quá trình sản xuất phospho vàng là xi, thành phần hóa học xi thải của Đức Giang cho ở Bảng 5. Hiện nay, xi này đang được bán cho các nhà máy xi măng làm chất phụ gia.

Bảng 5. Thành phần hóa học trong xi tại các nhà máy sản xuất phospho của Đức Giang

STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng, %
1	P_2O_5	2,18
2	CaO	50,21
3	Fe_2O_3	0,19
4	MgO	2,81
5	Al_2O_3	2,93
6	SiO_2	36,81

3. Kết luận

Căn cứ thực trạng công nghệ tuyển và chế biến quặng apatit tại Việt Nam cũng như các phương pháp tiếp cận tiên tiến trên thế giới về vấn đề xử lý tài nguyên phosphate, theo tác giả, để phát triển bền vững ngành công nghiệp khai thác và chế biến quặng apatit tại Việt Nam trong giai đoạn hiện nay, cần tập trung vào các lĩnh vực sau:

- Hiện nay, quặng apatit loại III như thiết kế ban đầu đã cạn kiệt, các nhà máy tuyển bắt đầu phải sử dụng quặng từ các kho lưu và những đối tượng quặng loại III khác có hàm lượng P_2O_5 thấp hơn và tính chất hoàn toàn khác biệt so với quặng thiết kế, dẫn đến hiệu quả tuyển hiện tại của các nhà máy rất thấp. Vì vậy, cần gấp rút nghiên cứu đưa ra sơ đồ và chế độ công nghệ tuyển phù hợp cho đối tượng quặng loại III nghèo để nâng cao chỉ tiêu công nghệ tuyển cho các nhà máy.

- Trong tương lai gần, Việt Nam sẽ khai thác và chế biến quặng loại II và IV, nhưng trước mắt sẽ là quặng loại II. Theo tình hình sử dụng quặng loại II hiện nay thì quặng giàu (hàm lượng trên 18 (20) % P_2O_5) đang được sử dụng để phối trộn với quặng loại I hoặc dùng trực tiếp. Do vậy, cần tập trung nghiên cứu để đưa ra công nghệ tuyển có tính khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật cho những quặng loại II nghèo có hàm lượng dưới 15 % P_2O_5 .

- Phát triển công nghệ tái chế và tái sử dụng phế thải, đặc biệt là PG và bùn thải (đuôi tuyển nổi và slam). PG có thể được sử dụng thu hồi lưu huỳnh kết hợp với sản xuất xi măng, sản xuất amoni sunfat và làm vật liệu xây dựng... Bùn thải của các nhà máy tuyển là nguồn tài nguyên tiềm năng để thu hồi khoáng vật apatit, ngoài ra, bùn thải có thể sử dụng làm vật liệu xây dựng. Việc tái chế và tái sử dụng PG và bùn thải sẽ làm giảm diện tích các hồ thải và bãi thải, giảm diện tích sử dụng đất, giảm thiểu ô nhiễm môi trường, tích kiệm tài nguyên và phát triển bền vững./.

Tài liệu tham khảo

1. S. Komar Kawatra and J.T. Carlson, 2014, *Beneficiation of phosphate ore*, SME.
2. Jessica Elzea Kogel, 2006, *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*, SME.
3. FAO, 2004, *Use of phosphate rocks for sustainable agriculture*.
4. Patrick Zhang, 2014, *Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources*, Procedia Engineering, vol 83, page 37 – 51.
5. C. Guan, 2009, *Theoretical background of the Crago phosphate flotation process, minerals & metallurgical processing*, Vol. 26 No.2, page 55 – 64.
6. Nguyễn Hoàng Sơn, 2014 *Một số vấn đề cần xem xét trong đánh giá và lựa chọn công nghệ tuyển nổi quặng apatit loại 2 Lào Cai*, Tuyển tập báo cáo hội nghị khoa học kỹ thuật mỏ toàn quốc lần thứ XXIV- Vũng Tàu 2014, tr401-408.
7. Nguyễn Hoàng Sơn, 2014, *Nghiên cứu tuyển nổi quặng apatit loại 2 vùng mỏ Cóc – Lào Cai bằng hỗn hợp thuốc tập hợp có chứa thuốc berol 2014*, Hội nghị khoa học lần thứ 21 Trường Đại học Mỏ - Địa chất.
8. Patrick Zhang, Jan Miller, Guven Akdogan, Ewan Wingate, Neil Snyders, 2019, *Beneficiation of phosphates sustainability critical materials smart processes*, SME.
9. Quy hoạch thăm dò, khai thác và tuyển quặng apatit giai đoạn 2008 - 2020 có tính đến sau năm 2020, Quyết định số 28/2008/QĐ-BCT ngày 18/8/2008 của Bộ trưởng Bộ Công Thương.
10. Luan Pham VAN, Phu Nguyen NGOC, Ha Le VIET, (2019) *Rational grinding circuit for siliceous apatite ore type III of Lao Cai Vietnam*, Inżynieria Mineralna, Journal of the Polish Mineral Engineering Society, 164 – 173.
11. Công ty Apatit Việt Nam, 2013, *Báo cáo thử nghiệm tuyển nổi quặng apatit loại 2 bằng thuốc Thủy Điển*. Tài liệu nội bộ của Công ty.
12. Nguyễn Hoàng Sơn, 2018, *Nghiên cứu tuyển quặng Apatit loại II Mỏ Cóc – Lào Cai kết hợp tuyển nổi tầng sôi và tuyển nổi thông thường*, Hội nghị KHCN Tuyển khoáng toàn quốc lần thứ V, trang 312 – 320.
13. Patrick Zhang, Karen Swager, Laurindo Leal Filho I Hassan El-Shall, 2010, *Beneficiation of phosphates _ technology advance and adoption*, SME.
14. Zhang, P., Snow, R., Yu, Y., Bogan, M., 2001, *Recovery of Phosphate from Florida Phosphatic Clays*, Final report, FIPR Publication #02-096-179.