

NGHIÊN CỨU THU HỒI ĐẤT HIẾM TỪ QUẶNG ĐẤT HIẾM HẤP PHỤ ION BẰNG CÁC TÁC NHÂN HÒA TÁCH KHÁC NHAU

Đến toà soạn 15-05-2024

Nguyễn Văn Tùng*, Cao Duy Minh, Bùi Ba Duy, Nguyễn Thị Liên, Ngô Quang Huy,
Nguyễn Thị Mến, Lưu Xuân Đình

Viện Công nghệ xạ hiếm

* Email: tungnv.88@gmail.com

SUMMARY

STUDY ON RARE EARTHS RECOVERY FROM ION-ADSORPTION RARE EARTH ORE BY DIFFERENCE LIXIVIANT LEACHING

This report presents the results of study on rare earth recovery from ion adsorption rare earth ores using ammonium sulfate and magnesium sulfate as agents leaching. The obtained results showed that, at the same concentration, ammonium sulfate agent has rare earth recovery efficiency higher than magnesium sulfate with corresponding values of 85% (without Ce) and 82% (without Ce) at liquid/solid ratio 0.8/1 and 0.6/1 respectively. Heavy rare earth elements have higher leaching efficiency than medium and light rare earth elements. Magnesium sulfate is an alternative leaching agent to ammonium sulfate to minimize environmental impacts during mining. However, comprehensive research is needed to evaluate the economic efficiency of the mining process using magnesium sulfate.

Keywords: ion adsorption rare earth ores, leaching, ammonium sulfate, magnesium sulfate ...

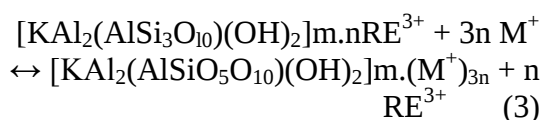
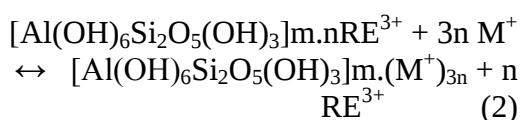
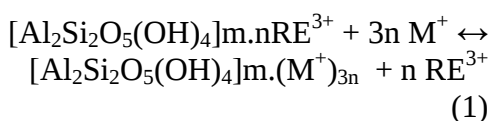
1. MỞ ĐẦU

Quặng đất hiếm hấp phụ ion là một loại quặng đất hiếm có hàm lượng các nguyên tố đất hiếm nhóm nặng cao, có giá trị kinh tế và công nghệ khai thác đơn giản hơn so với các loại quặng đất hiếm khác, cung cấp đến 90% các nguyên tố đất hiếm nhóm nặng trên thế giới [1]. Quặng được hình thành do quá trình phong hóa các loại đá gốc chứa các nguyên tố đất hiếm. Trong đó, khoảng 80-90% đất hiếm được hấp phụ vào lớp phong hóa mạnh, trong khi một lượng nhỏ hơn 15% được tìm thấy trong lớp bán phong hóa [2]. Do các điều kiện thời tiết khác nhau (như bản chất của đá gốc, nước và pH đất, nhiệt độ, áp suất, điều kiện oxy hóa khử), các nguyên tố đất hiếm tồn tại ở 3 dạng khác nhau trong quặng bao gồm [3,4]:

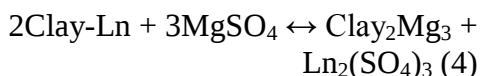
- Pha ion: Đất hiếm tồn tại dưới dạng cation tự do hòa tan/cation ngậm nước hoặc là một phần của phức chất tích điện dương trong các dung dịch hấp phụ trên đất sét. Những dạng này chiếm 60-90% tổng hàm lượng đất hiếm trong quặng và có thể thu hồi đất hiếm bằng phương pháp trao đổi ion với muối đơn trị.
- Pha keo: Đất hiếm lắng đọng dưới dạng các oxit hoặc hydroxit không hòa tan hoặc là một phần của các hợp chất polyme cơ kim. Những dạng này xuất hiện ít trong quặng ở điều kiện tự nhiên có tính axit và chỉ có thể thu hồi đất hiếm bằng cách hòa tách với axit.
- Pha khoáng: Đất hiếm là một thành phần của các hạt mịn dạng rắn có thành phần khoáng tương tự như đá gốc (đất hiếm

nằm trong mạng tinh thể). Pha này có thể ảnh hưởng đến cân bằng của pha trao đổi ion và đất hiếm và chỉ có thể thu hồi đất hiếm bằng kiềm hoặc axit mạnh.

Do sự tồn tại đặc biệt của quặng đất hiếm hấp phụ ion, phương pháp trao đổi ion là phương pháp duy nhất được sử dụng để thu hồi đất hiếm từ quặng đất hiếm hấp phụ ion [5-7]. Thông thường, kích thước của hạt quặng rất mịn và trên 50% đất hiếm tồn tại trong lớp vỏ đã phong hóa, đạt kích cỡ 0,78 mm phân bố với 24% ~ 32% khối lượng. Các ion đất hiếm sẽ được trao đổi khi quặng đất hiếm được lắng đọng trong lớp vỏ phong hóa được tách rửa bằng dung dịch trao đổi. Một loại phức chất trao đổi ion không đồng nhất và phức tạp được hình thành bởi các khoáng sét hấp phụ các ion đất hiếm như $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]m.nRE^{3+}$. Đồng thời, các ion đất hiếm có thể bị hấp phụ và các cation của tác nhân trao đổi ion cũng có thể trao đổi thêm nhiều lần nữa. Phản ứng trao đổi ion là một phản ứng thuận nghịch và cũng là một phản ứng không đồng nhất. Các phương trình phản ứng được biểu diễn như sau:



Trong đó M có thể là H^+ , Na^+ , NH_4^+ ... hoặc



Hiện nay, công nghệ hòa tách đồng (*heap leaching*) và hòa tách tại chỗ (*in-situ*) bằng $(NH_4)_2SO_4$ vẫn là công nghệ chủ yếu được sử dụng để khai thác quặng đất

hiếm hấp phụ ion [8-10]. Tuy nhiên, việc sử dụng $(NH_4)_2SO_4$ cũng phát sinh các vấn đề ô nhiễm môi trường như ô nhiễm nguồn nước ngầm và ô nhiễm đất trong khai thác tại chỗ, yêu cầu rửa trôi quặng sau hòa tách trong khai thác hòa tách đồng ... Do vậy, các nghiên cứu nhằm tìm kiếm tác nhân hòa tách mới vẫn đang được thực hiện trên thế giới [11-15]. Trong đó, magie sunphat là một tác nhân hòa tách thay thế tiềm năng, có khả năng ứng dụng trong thực tế. Tại Việt Nam, vấn đề nghiên cứu công nghệ khai thác quặng đất hiếm hấp phụ ion còn rất mới và mỏ đất hiếm Bến Đền cũng là một mỏ đất hiếm hấp phụ ion có trữ lượng có thể khai thác đang được đánh giá, đây là loại quặng đất hiếm hấp phụ ion tương tự cũng có tại Trung Quốc, Lào ... [16]. Do vậy, nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá khả năng hòa tách của quặng đất hiếm hấp phụ ion bằng các tác nhân khác nhau như amoni sunphat và magie sunphat để tìm hiểu về công nghệ khai thác cũng như đánh giá các tác nhân hòa tách hiệu quả có thể được sử dụng trong tương lai.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và nguyên liệu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết được mua từ Hãng Guanzhou, Trung Quốc bao gồm: $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$. Nước cất 2 lần được sử dụng làm dung môi pha chế dung dịch hòa tách. Nồng độ dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ và $MgSO_4$ được sử dụng đều là 0,25 M.

Quặng đất hiếm hấp phụ ion được lấy từ tỉnh Hòa Bình, Cộng hòa dân chủ nhân dân Lào. Quặng được nghiền xuống kích thước < 250 μm , sấy khô ở 110°C trong 2 giờ để làm mẫu thí nghiệm.

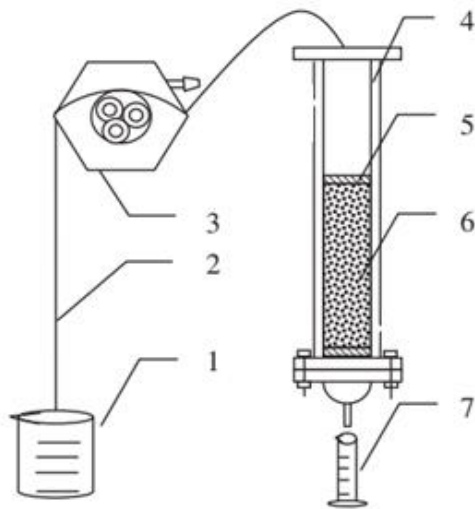
2.2. Phương pháp thực nghiệm

Phương pháp hòa tách cột thường được sử dụng làm phương pháp nghiên cứu nhằm

xác định các thông số cho quá trình hoà tách đồng và hoà tách tại chỗ [5-7]. Mô hình phương pháp hoà tách cột được thể hiện trong hình 1. Cột có chiều cao 50 cm, làm bằng PVC, đường kính ngoài 48 mm. Trong mỗi thí nghiệm, 500 g quặng được đổ vào trong thân cột. Thể tích dung dịch tự do là 140 ml và dung dịch hoà tách được bơm lên đầu cột bằng bơm định lượng với lưu lượng xác định là 0,9 ml/phút, dung dịch sau khi chảy qua cột được thu hồi lại và phân tích xác định hàm lượng đất hiếm để đánh giá hiệu suất thu hồi [19]. Hiệu suất thu hồi đất hiếm được xác định như sau:

$$H = \frac{\sum REE_{dl}}{\sum REE_q} \times 100\% \quad (5)$$

trong đó: $\sum REE_{dl}$ là tổng lượng đất hiếm trong dịch lọc sau hoà tách, $\sum REE_q$ là tổng lượng đất hiếm trong mẫu quặng ban đầu.



Hình 1. Mô hình hoà tách cột

1- Dung dịch hoà tách, 2 - Dây bơm, 3 - Bơm định lượng, 4- Cột chứa mẫu, 5 - Lớp bông lọc, 6 - Mẫu quặng, 7 - Bình hứng dung dịch sau hoà tách.

2.3 Phương pháp phân tích

Phân tích thành phần khoáng vật và hàm lượng khoáng vật bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen trên thiết bị D8-Brucker Advance tại Trung tâm thí nghiệm địa chất.

Phân tích hàm lượng các nguyên tố trong mẫu quặng ban đầu, các mẫu dung dịch sau hoà tách cũng được phân tích xác định hàm lượng và thành phần các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp ICP-MS trên thiết bị ICP-MS 8900QQQ Agilent tại Viện Công nghệ xạ hiếm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của mẫu quặng đất hiếm hấp phụ ion

Kết quả nhiễu xạ Ronghen cho thấy, thành phần khoáng vật chủ yếu là thạch anh (32 - 34%) và các khoáng vật nhóm sét-kaolin (mica, kaolinit, clorit với khoảng 40 - 46% khối lượng) - sản phẩm của quá trình phong hóa phân hủy các khoáng vật alumosilicat (chủ yếu là khoáng vật Felspat), một phần Felspat chưa bị phong hóa hoàn toàn (20 - 22%) (bảng 1). Trong đó, các khoáng vật nhóm sét-kaolin là các khoáng vật chủ yếu chứa đất hiếm hấp phụ ion.

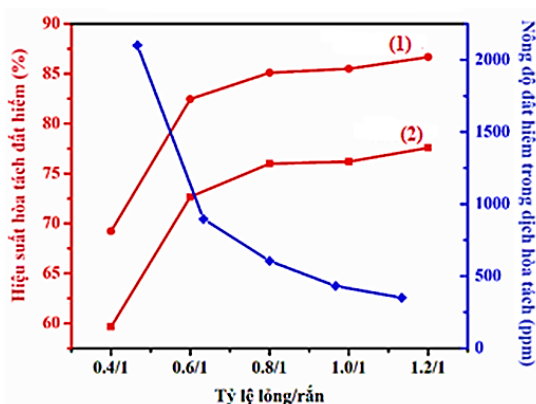
Bảng 1. Thành phần khoáng vật và thành phần hóa học mẫu quặng đất hiếm hấp phụ ion

Hàm lượng và thành phần các nguyên tố đất hiếm			Thành phần khoáng vật	
	ppm	%		%
Sc	6,09	1,41	Mica	23 - 25
Y	101,55	23,52	Kaolinit	15 - 17
La	64,71	15,14	Clorit	2 - 4
Ce	81,88	19,62	Quazt	32 - 34
Pr	17,69	4,14	Felspat	20 - 22
Nd	63,73	14,93	Hêmatit	-
Sm	15,08	3,53	Gotit	-
Eu	2,05	0,48		
Gd	18,87	4,43		
Tb	3,11	0,72		
Dy	18,91	4,39		
Ho	3,94	0,91		
Er	12,53	2,89		
Tm	1,94	0,45		
Yb	12,94	2,99		
Lu	1,89	0,44		
REEs	426,90	100,00		

Tổng hàm lượng các nguyên tố đất hiếm là 426,90 ppm. Trong đó phân bố đất hiếm nhẹ từ 49% đến 57%, phân bố đất hiếm nhóm trung từ 8% đến 9%, phân bố đất hiếm nhóm nặng từ 11,75% đến 14%, thành phần Y khoảng 21,39% đến 26,75%, thành phần Dy lớn, khoảng 4% đến 5%. Đây là loại đất hiếm giàu các nguyên tố đất hiếm nhóm nặng Tb, Dy như nhận định của các nhà khoa học Nhật Bản và Trung Quốc [17,18].

3.2. Nghiên cứu thu hồi đất hiếm từ quặng đất hiếm hấp phụ ion bằng tác nhân amoni sunphat

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hòa tách thu hồi đất hiếm từ quặng đất hiếm hấp phụ ion bao gồm nồng độ tác nhân hòa tách, tỷ lệ lỏng/rắn, quá trình chuyển khối ... Trong nghiên cứu trước, chúng tôi đã xác định nồng độ tác nhân hòa tách tối ưu đối với mẫu quặng đất hiếm hấp phụ ion được nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm [19]. Do vậy, dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25 M được lựa chọn làm tác nhân hòa tách trong nghiên cứu này.



Hình 2. Hiệu suất hòa tách đất hiếm bằng dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25 M ở các tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) khác nhau. (1)- Hiệu suất thu hồi với tổng các nguyên tố đất hiếm hoá trị III, (2)- Hiệu suất thu hồi tổng các nguyên tố đất hiếm.

Kết quả hòa tách bằng amoni sunphat cho thấy, hiệu suất thu hồi tổng các nguyên tố đất hiếm đạt khoảng 75% khi tỷ lệ lỏng/rắn lớn hơn 0,8/1 và nếu chỉ tính

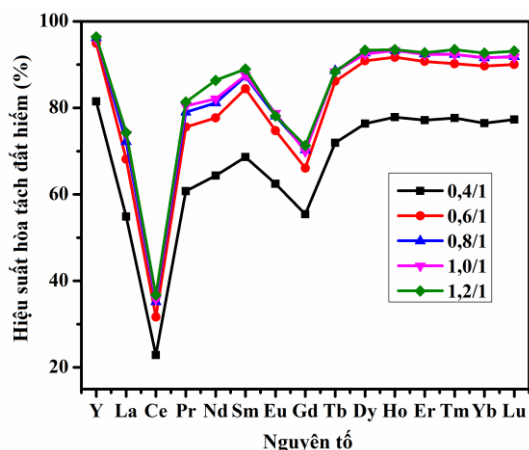
riêng đất hiếm hóa trị 3 (trừ Ce) thì hiệu suất hòa tách lên đến 85% (hình 2). Hiệu suất thu hồi tổng đất hiếm cũng tăng lên khi tỷ lệ lỏng/rắn tăng lên. Khi tỷ lệ lỏng/rắn tăng lên hơn 0,8/1 thì hiệu suất thu hồi tăng không nhiều. Ngoài ra, nồng độ đất hiếm trong dịch hòa tách cũng giảm theo tỷ lệ hòa tách. Trong thực tế, việc lựa chọn tỷ lệ hòa tách cần đảm bảo tính kinh tế. Khi nồng độ dịch hòa tách đất hiếm thấp sẽ ảnh hưởng đến quá trình kết tủa đất hiếm sau này do hàm lượng đất hiếm thấp và tạp chất cao.

Hơn nữa, việc tăng tỷ lệ hòa tách cũng làm tăng thời gian hòa tách. Quá trình chuyển khối phụ thuộc vào tính thấm tự nhiên của dung dịch hòa tách. Thông thường, tốc độ thấm của dung dịch hòa tách thường rất nhỏ, do đó tốc độ hòa tách thường diễn ra chậm, có thể mất vài tháng cho một chu trình hòa tách đồng hoặc hòa tách tại chỗ trong thực tế. Việc kéo dài thời gian hòa tách để tăng một lượng nhỏ hiệu suất có thể làm giảm tính kinh tế của quá trình hòa tách.

Mặt khác, đối với tác nhân amoni sunphat, sau khi hòa tách cần phải rửa trôi để thu hồi lại amoni trong đất trước khi xử lý thải rắn để tránh ảnh hưởng môi trường. Trong quá trình rửa trôi amoni, lượng đất hiếm hàm lượng thấp cũng được rửa trôi theo và được quay vòng lại quá trình hòa tách tiếp theo như một dung dịch hòa tách mới. Dịch hòa tách sẽ được kết tủa đất hiếm bằng amoni cacbonat để thu hồi đất hiếm và tái sinh dung dịch hòa tách cho quá trình hòa tách tiếp theo. Dung dịch hòa tách sẽ được tái sử dụng nhiều lần và chỉ phải xử lý sau cùng khi dừng hoạt động khai thác.

Kết quả thu được cũng cho thấy, các nguyên tố đất hiếm nhóm nặng có hiệu suất thu hồi cao hơn so với các nguyên tố đất hiếm nhóm trung và nhẹ (hình 3). Các nguyên tố Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb và Lu

có hiệu suất thu hồi lên đến 90%, đặc biệt hiệu suất thu hồi Y lên đến 95%. Trong khi đó các nguyên tố nhóm nhẹ và trung chỉ từ 55% đến 85% (hình 3). Các nghiên cứu khác nhau được thực hiện về quá trình thu hồi đất hiếm từ đất sét thông qua quá trình hòa tách trao đổi ion chỉ ra rằng, các nguyên tố đất hiếm có hiệu suất thu hồi khác nhau không phụ thuộc vào hàm lượng ban đầu. Coppin và cộng sự đã báo cáo rằng lượng ion đất hiếm hóa trị ba hấp phụ trên smectit và kalinite tỷ lệ nghịch với bán kính ion và chỉ ra một phân đoạn trong quá trình hấp thụ chọn lọc của đất hiếm, với các nguyên tố nhóm nặng (ví dụ, từ Tb đến Lu) được hấp phụ mạnh hơn những nguyên tố nhóm nhẹ (tức là La đến Gd) [20]. Điều này được giải thích là do sự biến đổi bán kính ion của các nguyên tố đất hiếm từ nhóm nhẹ đến nhóm nặng. Dựa trên những kết quả nghiên cứu này, các tác giả đã suy ra rằng việc giải hấp phải cũng có xu hướng tương tự, nghĩa là các nguyên tố nhóm nặng có khả năng giải hấp khó hơn, trình tự khả năng giải hấp có thể như sau: La < Pr < Nd < Sm < Eu < Gd < Tb < Dy < Ho < Er < Tm < Yb < Lu < Y. Kết quả thực nghiệm phù hợp với giả thiết của các nghiên cứu khác.

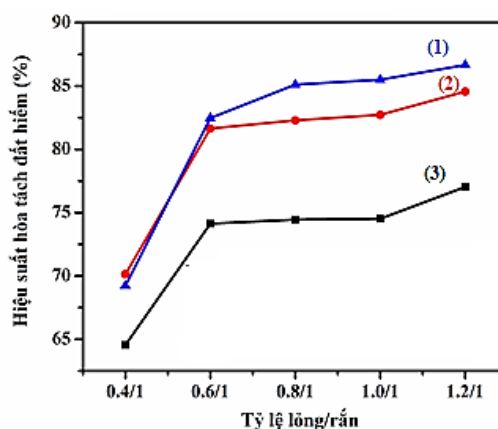


Hình 3. Hiệu suất hòa tách các nguyên tố đất hiếm riêng rẽ bằng dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25 M ở các tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) khác nhau.

Riêng đối với Ce, hiệu suất hoà tách chỉ khoảng 20 - 30%, thành phần Ce trong dung dịch hoà tách chỉ khoảng 3%, thấp hơn nhiều so với các nguyên tố khác (bảng 2).

3.3. Nghiên cứu thu hồi đất hiếm từ quặng đất hiếm hấp phụ ion bằng tác nhân magie sunphat

Quá trình hòa tách bằng amoni sunphat sẽ phát sinh một lượng chất thải chứa amoni cần phải xử lý để tránh gây ảnh hưởng đến môi trường, đặc biệt đối với quá trình khai thác tại chỗ. Do vậy, việc nghiên cứu sử dụng các tác nhân hòa tách khác nhằm giảm thiểu tác động môi trường trong quá trình khai thác đất hiếm hấp phụ ion vẫn đang được nghiên cứu và phát triển. Magie sunphat là một trong những tác nhân hòa tách có nhiều triển vọng. Hiệu suất thu hồi đất hiếm bằng magie sunphat so với amoni sunphat được thể hiện trong hình 4.



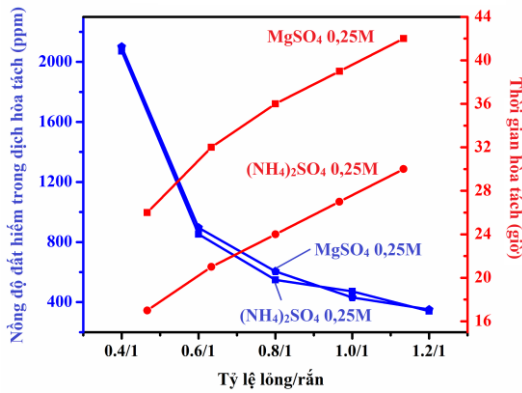
Hình 4. So sánh hiệu suất hòa tách đất hiếm bằng MgSO_4 0,25M và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M ở các tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) khác nhau.

- 1- Hiệu suất thu hồi tổng các nguyên tố đất hiếm hoá trị III bằng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25 M;
- 2- Hiệu suất thu hồi tổng các nguyên tố đất hiếm hoá trị III bằng MgSO_4 0,25 M;
- 3- Hiệu suất thu hồi tổng các nguyên tố đất hiếm bằng MgSO_4 0,25 M.

Kết quả thu được cho thấy, hiệu suất hòa tách đất hiếm bằng tác nhân magie sunphat thấp hơn so với amoni sunphat ở cùng tỷ lệ

lỏng/rắn. Điều này là do pH của dung dịch MgSO_4 0,25M (pH = 7) cao hơn so với dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M (pH = 5,6) nên khả năng hòa tách thấp hơn.

Hiệu suất hòa tách đất hiếm cũng tăng lên khi tỷ lệ lỏng/rắn tăng lên. Hiệu suất hòa tách đất hiếm đạt khoảng 75% khi tỷ lệ lỏng/rắn từ 0,6/1 trở lên và tăng rất chậm khi tỷ lệ lỏng/rắn tăng lên. Như vậy, đối với tác nhân magie sunphat, tỷ lệ lỏng/rắn khoảng 0,6/1 cho hiệu suất hòa tách tương đối ổn định (hình 4).



Hình 5. So sánh hàm lượng đất hiếm trong dịch hòa tách và thời gian hòa tách bằng MgSO_4 0,25M và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M ở các tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) khác nhau.

Kết quả thể hiện trong hình 5 cho thấy hàm lượng các nguyên tố đất hiếm trong dịch hòa tách của cả 2 tác nhân đều tương đương nhau. Tuy nhiên, thời gian hòa tách của magie sunphat dài hơn nhiều so với amoni sunphat do sự khác biệt về độ nhớt và độ pH của các dung dịch khác nhau. Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M có pH thấp hơn và ion NH_4^+ linh động hơn so với ion Mg^{2+} do đó tốc độ trao đổi ion cao hơn.

Riêng Ce có hiệu suất thu hồi thấp nhất đối với cả hai loại tác nhân hòa tách, chỉ từ 20 đến 35%. Điều này phù hợp với các nghiên cứu trước đó do Ce tồn tại ở dạng khoáng CeO_2 do quá trình oxi hóa của không khí, do đó nó không thể thu hồi bằng phương pháp trao đổi ion [5-7,19].

Đối với quặng đất hiếm hấp phụ ion, dịch sau hòa tách có thành phần Ce thấp, khoảng 3% trong dung dịch hòa tách bằng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M và 9% trong dung dịch hòa tách bằng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M với cùng tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) là 0,8/1 sẽ giúp cho quá trình chiết phân chia các nguyên tố riêng rẽ sau này diễn ra thuận lợi và kinh tế hơn do Ce là sản phẩm có giá trị kinh tế thấp tuy nhiên chi phí cho việc chiết tách Ce lại tương đối cao (bảng 2).

Bảng 2. Thành phần các nguyên tố đất hiếm trong dịch và bã sau hòa tách với tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) là 0,8/1

Nguyên tố	Tác nhân hòa tách			
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,25M		MgSO_4 0,25M	
	Dịch hòa tách (%)	Bã sau hòa tách (%)	Dịch hòa tách (%)	Bã sau hòa tách (%)
Y	29,04	8,79	29,87	12,38
La	18,70	18,11	17,56	13,07
Ce	2,48	40,50	9,25	43,13
Pr	5,11	3,43	4,26	3,26
Nd	18,44	11,63	15,28	11,28
Sm	4,36	2,23	4,07	2,50
Eu	0,60	0,32	0,34	0,36
Gd	5,47	5,80	4,90	6,74
Tb	0,89	0,46	0,93	0,56
Dy	5,42	1,93	5,18	2,46
Ho	1,13	0,39	1,05	0,49
Er	3,57	1,25	3,17	1,55
Tm	0,56	0,20	0,49	0,25
Yb	3,69	1,34	3,18	1,72
Lu	0,54	0,19	0,46	0,25

Magie sunphat là một tác nhân tiềm năng đầy hứa hẹn để thay thế amoni sunphat trong quá trình hòa tách thu hồi đất hiếm từ quặng đất hiếm hấp phụ ion do tác nhân này không gây ảnh hưởng đến môi trường, không cần quá trình tẩy rửa sau hòa tách, giúp giảm bớt thời gian tổng thể của quá trình. Tuy nhiên, tính hiệu quả về kinh tế cần được đánh giá thêm.

4. KẾT LUẬN

Quá trình nghiên cứu thu hồi đất hiếm từ quặng đất hiếm hấp phụ ion bằng các tác nhân amoni sunphat và magie sunphat đã được thực hiện. Các kết quả thu được như sau:

1. Tác nhân amoni sunphat cho hiệu suất hòa tách đất hiếm cao hơn so với magie sunphat với hiệu suất hòa tách lần lượt là 85% (không tính Ce) và 82% (không tính Ce) ở tỷ lệ lỏng/rắn 0,8/1 và 0,6/1 tương ứng.
2. Hiệu suất hòa tách đất hiếm tăng lên khi tỷ lệ lỏng/rắn tăng lên đối với cả 2 tác nhân.
3. Khả năng hòa tách của các nguyên tố đất hiếm nhóm nặng cao hơn so với các nguyên tố nhóm trung và nhẹ.
4. Thời gian hòa tách bằng magie sunphat dài hơn nhiều so với amoni sunphat ở cùng tỷ lệ lỏng/rắn. Tuy nhiên, tổng thời gian hòa tách lại thấp hơn do tác nhân amoni cần tẩy rửa sau khi hòa tách để đảm bảo vấn đề tác động môi trường trong khai thác.
5. Hiệu suất hòa tách với Ce thấp, chỉ khoảng 25 - 30%, thành phần Ce trong dịch hòa tách thấp, từ 3 đến 9% tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chiết phân chia sau này.

Magie sunphat là tác nhân hòa tách có tiềm năng thay thế amoni sunphat cho quá trình hòa tách thu hồi đất hiếm từ quặng đất hiếm hấp phụ ion để giảm thiểu tác động môi trường trong quá trình khai thác. Tuy nhiên cần đánh giá tổng thể hơn nữa trong đó có khả năng tái sử dụng dung dịch hòa tách, quá trình kết tủa thu hồi sản phẩm đất hiếm, khả năng tăng tốc độ thấm của dung dịch

LỜI CẢM ƠN: Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp bộ mã số ĐTCB.07/23/VCNXH - Bộ Khoa

học và Công nghệ. Trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ của Viện Công nghệ xạ hiếm - Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Zhenxiao Wu, Yu Chen, Yang Wang, Yuan Xu, Zhuoling Lin, Xiaoliang Liang, Hongfei Cheng, (2023). Review of rare earth element (REE), adsorption on and desorption from clay minerals: Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits. *Ore Geology Reviews*, **157**, 105446.
- [2] Z. Bao, Z. Zhao, (2008). Geochemistry of Mineralization with Exchangeable REY in the Weathering Crusts of Granitic Rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, **33**, 519-535.
- [3] W. Piasecky, D. A. Sverjensky, (2008). Speciation of Adsorbed Yttrium and Rare Earth Elements on Oxide Surfaces. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **72**, 2325-2334
- [4] R. Chi, J. Tian, (2008). Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores. *Nova Science Publishers, NY*
- [5] G. Moldoveanu, V. Papangelakis, (2012). Recovery of Rare Earth Elements Adsorbed on Clay Minerals: I. Desorption Mechanism. *Hydrometallurgy*, **117-118**, 71-78
- [6] G. Moldoveanu, V. Papangelakis, (2013). Recovery of Rare Earth Elements Adsorbed on Clay Minerals: II. Leaching with Ammonium Sulphate. *Hydrometallurgy*, **131-132**, 158-166
- [7] Xiao Yanfei, Feng Zongyu, Huang Xiaowei, Huang Li, Chen Yingying, Wang Liangshi, Long Zhiqi, (2015). Recovery of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore without ammonia-nitrogen pollution: I. leaching with magnesium sulfate. *Hydrometallurgy*, **153** 58-65.
- [8] Zhengyan He, Rong Zhang, Wenrui Nie, Zhenyue Zhang, Ruan Chi, Zhigao Xu, Ming Wu, Jun Qu, (2019). Leaching Process and Mechanism of Weathered Crust Elution-

Deposited Rare Earth Ore. *Mining, Metallurgy & Exploration*, **36**, 1021-1031

[9] X. Jin Yang, Aijun Lin, Xiao-Liang Li, Yiding Wu, Wenbin Zhou, Zhanheng Chen, (2013). China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environmental Development*, **8**, 131-136

[10] G. A. Moldoveanu, V. G. Papangelakis, (2016). An overview of rare-earth recovery by ion-exchange leaching from ion-adsorption clays of various origins. *Mineralogical Magazine*, **80(1)**, 63-76

[11] Kaihua Chen, Jiannan Pei, Shaohua Yin, Shiwei Li, Jinhui Peng, Libo Zhang, (2018). Leaching behaviour of rare earth elements from low-grade weathered crust elution-deposited rare earth ore using magnesium sulfate, *Clay Minerals*, **53**, 505-514

[12] Thriveni Thenepalli, Ramakrishna Chilakala, Lulit Habte, Lai Quang Tuan and Chun Sik Kim, (2019). A Brief Note on the Heap Leaching Technologies for the Recovery of Valuable Metals, *Sustainability*, **11**, 33-47.

[13] Cody BJ, Sfiso M, Megan B, et al, (2018). Study of the deportment of REEs in ion adsorption clays towards the development of an insitu leaching strategy [J]. *The Minerals, Metals & Materials Series*, **27(3)**, 2329-2439.

[14] Luo, X.; Feng, B.; Wang, P.; Zhou, H.; Chen, X, (2015). The Effect of Fulvic Acid

on the Leaching of a Weathered Rare-Earth Ore. *Metall.Mater. Trans. B*, **46**, 2405-2407

[15] Zhang, Y.; Zhang, B.; Yang, S.; Zhong, Z.; Zhou, H.; Luo, X, (2021). Enhancing the leaching effect of an ion-absorbed rare earth ore by ameliorating the seepage effect with sodium dodecyl sulfate surfactant. *Int. J. Min. Sci. Technol.*, **31**, 995-1002.

[16] Báo cáo mẫu công nghệ: Báo cáo kết quả nghiên cứu mẫu công nghệ thu hồi đất hiếm, (2021). Viện Công nghệ xá hiếm

[17] Lü Liang, Wang Side, Zu Bo, Liu Jiangtao, Zhang Guangqiang, (2022). Rare earth resources in Laos: Characteristics and the prospects for exploration and development. *Bulletin of Geological Science and Technology*, **41(3)**, 20-31, (in Chinese).

[18] Shuho Noda, Yuu Kawakami and Shuichi Miyatake, (2020). SamNua Heavy Rare Earth Project, Laos February 2020 Site Visit Result, *Metals Exploration Department JOGMEC*

[19] Nguyen Van Tung, Bui Ba Duy, Cao Duy Minh, Nguyen Thi Lien, Luu Xuan Dinh, (2024). Study on column leaching process of rare earths from ion adsorption clays by ammonium sulfate, *Journal of nuclear science and Technology*, (Accepted).

[20] F. Coppin, G. Berger, A. Bauer, S. Castet and M. Loubet, (2002). Sorption of Lanthanides on Smectite and Kaolinite. *Chemical Geology*, **182** 57-68.