

NGHIÊN CỨU CHIẾT TÁCH VÀ LÀM GIÀU XÊRI TỪ SA KHOÁNG MONAZIT

Đến Tòa soạn 4-4-2009

PHẠM VĂN HAI

Đại học Đà Nẵng

ABSTRACT

In this paper, a synergistic extraction effect that is based on the mixture of triisoamylphosphate (TiAP) and 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid (PC88A) using petroleum as diluent is applied to effectively extract and purify cerium from monazite mineral sand ore located in Nuithanh District, Quangnam Province. Rare earths in monazite are extracted and scrubbed from the organic phase with 6M HNO₃. After that cerium is separated from the rare earths at the purify of 99.05% by the use of the reduction agent of 10% H₂O₂, and 2 stages of scrubbing with 6 M HNO₃.

I - MỞ ĐẦU

Một số kết quả nghiên cứu trước đây [2, 3] cho thấy, việc chiết các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) bằng hỗn hợp triisoamylphosphat (TiAP) và axit 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl photphonic (PC88A) có dung lượng chiết lớn hơn so với các đơn tác nhân chiết TiAP, PC88A. Khi chiết tổng đất hiếm thu được từ quặng monazit bằng phương pháp trên, pha hữu cơ chứa các NTĐH và cả thori, uran [4, 5].

Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tách Ce ra khỏi các NTĐH, Th, U có trong monazit bằng phương pháp giải chiết trong các điều kiện khác nhau nhằm mục đích thu hồi và làm giàu Ce có trong quặng sa khoáng monazit ở vùng ven biển huyện Núi Thành, tỉnh Quảng Nam.

II - PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Quặng sa khoáng monazit Núi Thành được tinh chế làm giàu, sấy khô và trộn đều; sau đó ngâm chiết trong 48 giờ bằng dung dịch HNO₃

10 - 12 M với tỷ lệ axit/quặng là 2/1 [4]. Dung dịch thu được đem pha loãng 5 lần rồi lắng, gạn. Lấy phần dung dịch trong để tiến hành chiết, tách NTĐH.

Các nguyên tố đất hiếm được thu hồi trên phổ chiết có dung tích 20 ml bằng hỗn hợp 2 tác nhân chiết TiAP 0,5 M + PC88A 0,5 M - dầu hoả. Tỷ lệ thể tích của pha nước và pha hữu cơ là 1:1. Thời gian chiết và phân pha là 5 phút. Sau khi tách riêng hai pha, nồng độ NTĐH trong pha nước và pha hữu cơ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch chuẩn DTPA 10⁻² M trong sự có mặt của thuốc thử Arsenazo(III). Hàm lượng Th được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với EDTA trong sự có mặt của xylen da cam [4, 5].

Xác định các NTĐH và các nguyên tố trong mẫu quặng bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử nguồn Plasma ghép nối cảm ứng ICP-AES (Inductively Couple Plasm—Atomic Emission Spectrometry).

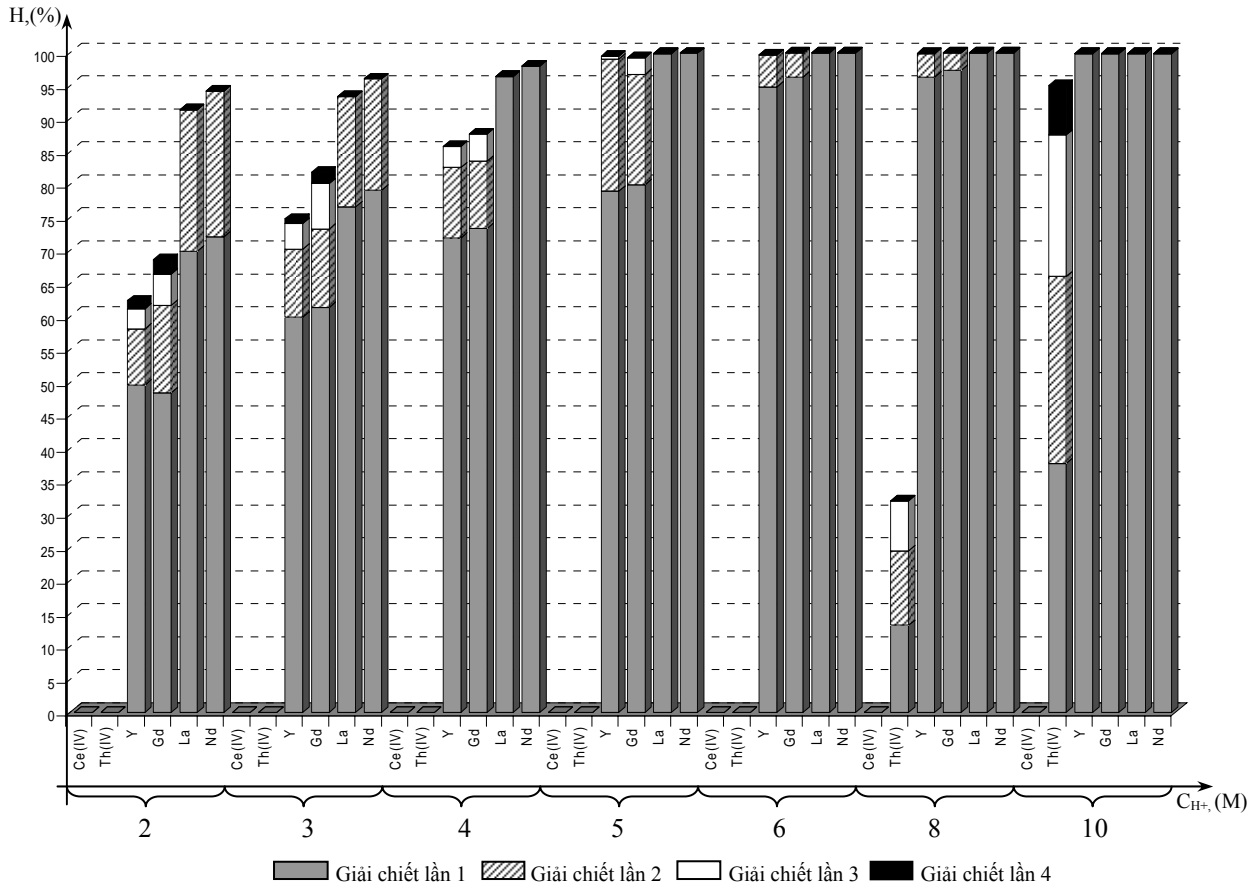
Nồng độ axit được xác định bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp với dung dịch chuẩn NaOH và chỉ thị metyl da cam [1, 2].

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của nồng độ axit nitric đến khả năng rửa giải các NTĐH, Th trong hệ chiết hỗn hợp TiAP-0,5M + PC88A-0,5 M

Dung dịch chứa các muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$,

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ có nồng độ ban đầu 0,1 M được chiết bằng tác nhân chiết hỗn hợp TiAP 0,5 M + PC88A 0,5 M - dầu hoả ở nồng độ HNO_3 0,5 M. Sau khi chiết, pha hữu cơ được rửa giải bằng dung dịch HNO_3 có nồng độ thay đổi từ 2M đến 10M. Khả năng rửa giải của các NTĐH và Th từ pha hữu cơ được trình bày trong biểu đồ dưới đây.



Biểu đồ: Ảnh hưởng của nồng độ axit nitric đến khả năng rửa giải các NTĐH, Th từ pha hữu cơ

Từ biểu đồ trên cho thấy, khi nồng độ axit HNO_3 tăng, khả năng rửa giải các NTĐH(III) tăng, số lần rửa giải giảm. Các NTĐH(III) được rửa giải hoàn toàn khỏi pha hữu cơ ở nồng độ HNO_3 5-6M. Còn Th(IV) được rửa giải ở nồng độ HNO_3 8-10M. Ce(IV) tạo phức rất bền với hỗn hợp tác nhân chiết TiAP và PC88A nên vẫn còn ở trong pha hữu cơ.

Ảnh hưởng của nồng độ axit nitric đến khả năng rửa giải xeri

Ce(IV) trong pha hữu cơ được khử hoàn toàn thành Ce(III) bằng dung dịch H_2O_2 10% [5]. Sau đó, pha hữu cơ được rửa giải bằng dung dịch HNO_3 có nồng độ thay đổi từ 2 M đến 8 M. Khả năng rửa giải Ce(III) từ pha hữu cơ được trình bày trong bảng 1.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, hiệu suất thu hồi Ce khỏi pha hữu cơ đạt rất cao từ 98,62% (HNO_3 6M) đến 99,83% (HNO_3 8 M) trong sự có mặt của H_2O_2 10% và sau 2 lần giải chiết. Tuy nhiên, với nồng độ HNO_3 8 M sẽ ảnh hưởng

đến độ bền của thiết bị. Vì vậy, nồng độ HNO₃ 6M được chọn để rửa giải Ce từ pha hữu cơ.

Chiết, làm sạch các NTĐH(III) từ dung dịch ngậm chiết quặng sa khoáng monazit Núi Thành

Hàm lượng (%) các NTĐH trong tinh quặng monazit Núi Thành được xác định bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion kết hợp chuẩn độ vi lượng với dung dịch DTPA trong sự có mặt của Arsenazo(III) và phương pháp (ICP—AES). Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 1: Khả năng rửa giải Ce(III) từ pha hữu cơ bằng axit nitric

[H ⁺], mol/l	Lần 1, %	Lần 2, %	Lần 3, %	Tổng cộng, %
2	51,21	14,35	3,20	68,76
4	61,76	22,54	7,61	91,91
6	81,73	16,89	vết	98,62
8	89,47	10,36	0	99,83

Bảng 2: Hàm lượng (%) các NTĐH trong tinh quặng monazit Núi Thành

NTĐH	Hàm lượng NTĐH, %	NTĐH	Hàm lượng NTĐH, %
Lu	-	Gd	1,86
Yb	0,10	Eu	0,14
Tm	-	Sm	3,95
Er	0,18	Nd	16,57
Ho	0,15	Pr	5,38
Y	4,87	Ce	39,15
Dy	0,31	La	21,30
Tb	0,23	Th	5,63
		U	0,18

Dựa vào kết quả ở trên, để thu nhận và làm sạch các NTĐH(III) khỏi các tạp chất, chúng tôi đã sử dụng phương pháp chiết bằng hỗn hợp TiAP-0,5M + PC88A-0,5M - dầu hoả ở nồng độ dung dịch HNO₃ 0,5M [4, 5]. Trong pha hữu cơ chứa chủ yếu các NTĐH(III), Ce và Th. Kết quả của quá trình rửa giải thu hồi tổng NTĐH(III) sạch bằng dung dịch HNO₃ có nồng độ từ 1 M đến 6 M được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3: Sự rửa giải thu hồi tổng NTĐH(III) sạch bằng dung dịch HNO₃.

[H ⁺], mol/l	Lần 1, %	Lần 2, %	Lần 3, %	Tổng cộng, %
1	25,60	16,30	8,54	50,44
2	38,23	17,04	6,33	61,60
3	47,90	15,52	5,66	69,08
4	64,35	12,77	4,55	81,67
5	81,20	17,57	0,52	99,29
6	92,12	7,45	0,15	99,72

Từ bảng 3, quá trình rửa giải thu hồi NTĐH(III) thuận lợi khi dùng dung dịch HNO₃ 5

- 6 M. Sau 3 lần rửa hiệu suất đạt 99,72%. Thori chỉ chiếm 1,70 µg/ml và không thấy có uran.

Thu hồi Xeri sạch

Kết quả nghiên cứu ở 3.3 cho thấy, hàm lượng Ce trong tinh quặng monazit Núi Thành chiếm khá cao (39,15%). Tuy nhiên, lượng Ce này vẫn còn lại trong pha hữu cơ sau khi đã chiết và rửa giải để thu hồi NTĐH(III).

Để giải chiết thu hồi Ce sạch, chúng tôi đã dùng H₂O₂ khử Ce(IV) về Ce(III) trong pha hữu cơ, sau đó dùng HNO₃ 6M rửa giải thu hồi

Ce(III). Lần rửa giải thứ nhất tách được 86,44% và lần thứ hai tách được 12,31%. Như vậy qua 1 lần chiết và 2 lần rửa giải, Ce đã được tách ra với hiệu suất 98,75%, độ sạch đạt 97,80%. Lặp lại qui trình này một lần nữa và thu được Ce với độ sạch 99,05%, Thori chỉ chiếm 0,83 µg/ml và không có Uran. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [5]

Kết quả phân tích thành phần NTĐH(III) và Ce sạch được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: Thành phần NTĐH trong sản phẩm Ce sạch

NTĐH	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Y	Dy	Tb
Ce được làm sạch lần 1, (%)	-	0,07	0,09		0,23			0,1
Ce được làm sạch lần 2, (%)	-	-	-	-	Vết			-

NTĐH	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce	La	Th
Ce được làm sạch lần 1, (%)	0,34		0,51		97,8	0,86	1,70 µg/ml	
Ce được làm sạch lần 2, (%)	vết		0,08		99,05	0,22	0,83µg/ml	

IV - KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ HNO₃ đến khả năng rửa giải các NTĐH(III), Ce và Th sau khi chiết bằng hỗn hợp TiAP-0,5 M +PC88A-0,5 M.

- Đã nghiên cứu chiết thu nhận các NTĐH(III) sạch từ pha hữu cơ, hầu như không lẫn Ce, thori và uran bằng hỗn hợp TiAP-0,5 M +PC88A-0,5 M và giải chiết với axit nitric.

- Đã tách thu hồi Ce sạch, sau 1 lần chiết và 2 lần rửa giải, Ce sạch đạt 98,75%. Lặp lại qui trình này một lần nữa đã thu được Ce với độ sạch 99,05%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lưu Minh Đại, Phạm Văn Hai. Tạp chí Hoá học, T. 37(3), 14 - 18 (1999).
2. Phạm Văn Hai. Tạp chí Hoá học, T. 38(1), 72 - 75 (2000).
3. Phạm Văn Hai. Tạp chí Hoá học T. 46(6), 671 - 674 (2008).
4. Võ Văn Tân. Tạp chí Hóa học, T. 42(4), 422 - 425 (2004).
5. Võ Quang Mai. Tách, phân chia đất hiếm từ quặng monazite bằng tributylphosphat và axit 2-etylhexyl 2-etylhexyl photphonic và điều chế xeri dioxit siêu mịn. Luận án Tiến sĩ Hoá học (2004).