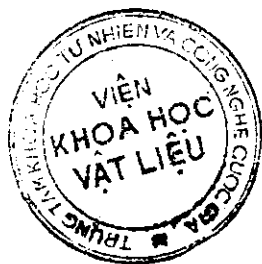


TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU



BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI : THU NHẬN ÔXÍT ĐẤT HIẾM TỪ QUẶNG YÊN PHÚ

CHƯƠNG TRÌNH : VẬT LIỆU MỚI KC-05

MÃ SỐ : KC-05-18

HÀ NỘI- 1994

5311-TR

19/5/05.

2005-48-2321/KQ

MỞ ĐẦU

Mỏ Yên Phú (Yên Bái) cách Hà Nội khoảng 200 Km về phía Tây Bắc là một trong số những mỏ đất hiếm nặng đầu tiên được phát hiện ở nước ta.

Năm 1990, ngay sau khi xác định được sự có mặt của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) nặng trong các khoáng vật mỏ Yên Phú, Ban Chủ nhiệm Chương trình nghiên cứu cấp Nhà nước 24-C " Kim loại màu " đã mở đề tài thăm dò khả năng thu NTĐH từ mỏ Yên Phú. Kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm cho phép khẳng định : bằng các phương pháp tuyển cơ học như tuyển từ, tuyển nổi kết hợp với phương pháp thuỷ luyện có thể thu được tổng ôxít đất hiếm, trong đó các NTĐH nặng chiếm trên 80%.

Đầu năm 1992, Ban Chủ nhiệm Chương trình nghiên cứu Khoa học- Công nghệ cấp Nhà nước KC-05 " Vật liệu mới " đã mở đề tài " Thu hồi ôxít đất hiếm từ quặng Yên Phú ". Mục tiêu của đề tài là :

1. Nghiên cứu công nghệ tuyển và thuỷ luyện quặng đất hiếm Yên Phú ở quy mô bán sản xuất.

2. Hoàn chỉnh các phương pháp phân chia NTĐH nhẹ nhằm điều chế một lượng các ôxít đất hiếm phục vụ nghiên cứu vật liệu mới.

Để thực hiện hai mục tiêu nói trên , Ban Chủ nhiệm đề tài KC-05-18 đã xác định nội dung của đề tài gồm bốn phần sau đây :

Phần 1 . Nghiên cứu công nghệ tuyển quặng đất hiếm Yên Phú

- Chủ nhiệm : Ks Nguyễn Văn Hạnh
- Người tham gia : Tập thể cán bộ khoa học Viện Mỏ- Luyện kim, Bộ Công nghiệp nặng.

Phần 2 . Nghiên cứu thuỷ luyện quặng tinh đất hiếm Yên Phú

- Chủ nhiệm : Ks Nguyễn Văn Mạn
- Người tham gia : Tập thể cán bộ khoa học Viện Mỏ- Luyện kim, Bộ Công nghiệp nặng.

Phần 3 . Phân chia Neodym và Praxeodym trên hệ chiết nhiều bậc

- Chủ nhiệm : Pgs, Pts Lưu Minh Đại
- Người tham gia : Ks Đào Văn Tiến
Ks Nguyễn Gia Hưng
Ks Vũ Thị Yến
Ks Phạm Minh Sơn
Ks Đặng Vũ Lương

Viện Khoa học Vật liệu, Trung tâm KHTT và CNQG.

Phần 4 . Chế tạo Neodym ôxít và Praxeodym ôxít độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký

- Chủ nhiệm : Pgs, Pts Đỗ Kim Chung

Ks Lại Xuân Nghiễm
Ks Trần Thị Minh Nguyệt
Ks Nguyễn Xuân Tín
Pts Nguyễn Công Tráng
Viện Khoa học Vật liệu, Trung tâm KHTN và CNQG.

Ban Chủ nhiệm đề tài KC-05-18 xin chân thành cảm ơn :

- Ban Chủ nhiệm Chương trình KC-05
- Vụ Kế hoạch Tổng hợp Bộ KHCN và MT
- Ủy ban nhân dân tỉnh Yên Bái
- Viện Mỏ- Luyện kim, Bộ CNN
- Viện Khoa học Vật liệu, Trung tâm KHTN và CNQG
- Liên đoàn 10, Cục Địa chất Việt Nam, Bộ CNN

đã hết lòng giúp đỡ và tạo điều kiện cho Tập thể cán bộ tham gia đề tài hoàn thành các nhiệm vụ được trao.

Hà Nội, ngày 1 tháng 12 năm 1994
TM/ Ban Chủ nhiệm đề tài KC-05-18

Gs, Ts Đặng Vũ Minh



VIỆN MỎ - LUYỆN KIM INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY

30^B Đoàn Thị Điểm - Hà Nội Tel : 256983 - 256994 Fax :



PHẦN I

BAO CAO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI
" NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TUYỂN QUANG
ĐẠT HIỆM YÊN PHU ".

°
°) °

M U C L U C

	Trang
Lời nói đầu	4
PHẦN I :	4
Nghiên cứu thí nghiệm kiểm chứng công nghệ tuyển quặng đất hiếm Yên Phú trong phòng thí nghiệm .	
I . Mục đích của thí nghiệm	5
II . Mẫu và gia công chuẩn bị mẫu thí nghiệm	5
III . Phương pháp và kết quả thí nghiệm	6
III.1. Phương pháp nghiên cứu	6
III.2. Kết quả nghiên cứu thí nghiệm	7
III.2.1.Thí nghiệm tuyển trọng lực và tuyển từ	7
III.2.2. Thí nghiệm tuyển nổi	9
III.2.2.1.Thí nghiệm xác định các điều kiện và chế độ tuyển.	9
III.2.2.2. Nghiên cứu xác định sơ đồ công nghệ tuyển thô.	18
III.2.2.3. Thí nghiệm xác định các chỉ tiêu công nghệ.	24
IV . Kết luận	27
PHẦN II.	
Thí nghiệm bán công nghiệp.	29
I . Mục tiêu thí nghiệm bán công nghiệp	29
II . Mẫu nghiên cứu	29
III. Thí nghiệm bán công nghiệp	31
III.1. Lưu trình công nghệ và dây chuyền thiết bị thí nghiệm.	
IV. Kết quả thí nghiệm	37
IV.1 Độ mịn nghiền	37
IV.2 Xác định mức chi phí thuốc tuyển	37
IV.3 Xác định sơ đồ công nghệ hợp lý	39
IV.4 Các chỉ tiêu KT của dây chuyền công nghệ	41
V. Sơ đồ đề nghị và các chỉ tiêu CN dự kiến	41

LỜI MỞ ĐẦU

Khoáng sàng đất hiếm Yên phú là khoáng sàng có trữ lượng nhỏ. Quặng đã bị phong hoá rất mạnh, hàm lượng tổng Oxyt đất hiếm thấp (hàm lượng trung bình $\approx 1\%$). Song tỉ lệ đất hiếm nhỏ nặng khá cao (từ 30 + 40 % trong tổng Oxyt đất hiếm có trong quặng). Vì vậy nó vẫn có giá trị công nghiệp.

Công tác thăm dò địa chất, đánh giá trữ lượng và nghiên cứu tính khả tuyển đã được tiến hành từ năm 1989 đến năm 1992. Kết quả thí nghiệm đã xác định công nghệ tuyển phù hợp với quặng đất hiếm Yên phú là công nghệ tuyển nổi. Các chỉ tiêu kỹ thuật đã đặt được là : Từ quặng nguyên khai có hàm lượng tổng Oxyt đất hiếm là : 1,2 %. Sau khi tuyển đã nhận quặng tinh có hàm lượng tổng Oxyt đất hiếm là 26 %, thực thu 76 %.

Để nhanh chóng đưa vào khai thác và ứng dụng quặng đất hiếm Yên phú, Bộ Công nghệ và môi trường đã quyết định triển khai công tác nghiên cứu công nghệ trên quy mô phòng thí nghiệm đến bán công nghiệp.

Đề tài " Nghiên cứu công nghệ tuyển quặng đất hiếm Yên phú trên quy mô bán công nghiệp " là một phần của đề tài " Thu nhận đất hiếm riêng rẽ từ quặng đất hiếm Yên phú " trong chương trình " vật liệu mới " của nhà nước. Đề tài do viện mỏ luyện kim thực hiện theo hợp đồng nghiên cứu khoa học công nghệ được ký kết giữa viện vật lý viện KHTN và Viện Mỏ luyện kim ngày 05/9/1992.

Đề tài được tiến hành theo hai bước :

Bước 1 : Thí nghiệm xác lập sơ đồ công nghệ trên quy mô phòng thí nghiệm với máy tuyển nổi cơ khí kiểu Mechanop.

Bước 2 : Thí nghiệm bán công nghiệp trên dây chuyền thiết bị của xưởng Pilot Thái nguyên với 75 tấn mẫu do liên đoàn địa chất 10 lập phương án và lấy mẫu.

Công tác phân tích được tiến hành tại phòng phân tích hoá viện mỏ - Luyện kim và phân tích kiểm tra tại viện vật lý viện KHTN và liên đoàn địa chất 10 Bộ Công nghiệp nặng.

I - Mục đích của thí nghiệm

Công tác nghiên cứu xác định công nghệ do viện vật lý viện khoa học Việt nam thực hiện trong năm 1991 vừa qua đã nhận được kết quả rất khả quan. Từ quặng nguyên khai có hàm lượng tổng Oxyt đất hiếm là 1,2 %, bằng công nghệ tuyển nổi đã thu được tinh quặng đất hiếm có hàm lượng tổng Oxyt đất hiếm là 26 % thực thu 76 %. Trong công tác nghiên cứu thí nghiệm viện đã sử dụng máy tuyển nổi khí nén dạng cột. Đây là loại thiết bị có ưu điểm đối với loại quặng có độ hạt rất mịn. Song trong điều kiện hiện tại ở trong nước chưa có thiết bị này ở quy mô bán công nghiệp cũng như trong sản xuất công nghiệp. Mặt khác trong sơ đồ công nghệ đề nghị đề chưa xác định chính xác các điều kiện và chỉ tiêu tuyển cho từng khâu.

Do vậy cần thiết phải tiến hành công tác thí nghiệm để xác lập các điều kiện và các chỉ tiêu kỹ thuật cụ thể trong từng khâu với máy tuyển nổi cơ khí kiểu Mechanop ở quy mô trong phòng, làm cơ sở cho việc lập phương án và thí nghiệm xác định công nghệ trên quy mô bán công nghiệp.

II - Mẫu và gia công chuẩn bị mẫu phân tích.

Mẫu nghiên cứu là mẫu được lấy từ mẫu công nghệ của viện vật lý viện khoa học Việt nam. Mẫu có khối lượng khoảng 50 kg, đã được đập đến độ hạt - 10 mm. Mẫu có thành phần hoá học như trong bảng 1. (Kết quả phân tích của viện vật lý):

Bảng 1 : Thành phần hoá học mẫu công nghệ.

Thành phần	Hàm lượng (%)	Thành phần	Hàm lượng (%)	Thành phần	Hàm lượng (%)
SiO_2	45,0	MgO	0,05	Ln_2O_3	1,20
Fe_2O_3	45,6	Mn	0,40	Nb_2O_5	0,16
Al_2O_3	2,8	Na_2O	0,05	ThO_2	0,04
TiO_2	0,15	K_2O	0,08	M.K.N	3,70
CaO	0,10	P_2O_5	0,08		

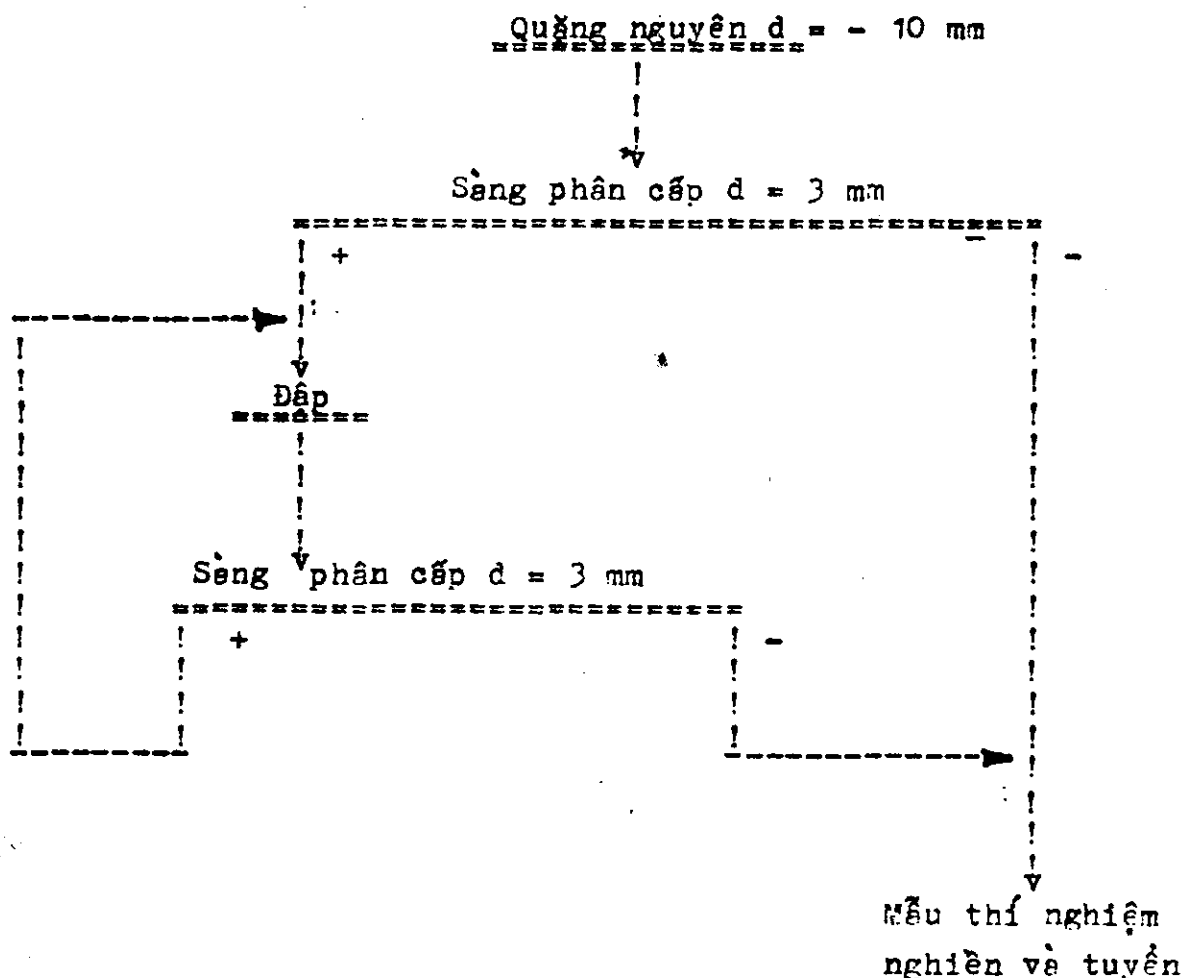
Quá trình gia công chuẩn bị mẫu cho thí nghiệm được tiến hành như sơ đồ hình 1.

III - Phương pháp và kết quả nghiên cứu thí nghiệm.

III.1 - Phương pháp nghiên cứu.

Với mục tiêu của đề tài là nghiên cứu kiểm chứng công nghệ tuyển quặng đất hiếm Yên Phú với máy tuyển nổi cơ khí kiểu Mechanop để xác định sơ đồ và chỉ tiêu kỹ thuật, làm cơ sở cho việc lắp đặt các dây chuyền thiết bị thí nghiệm bán công nghiệp.

Công tác nghiên cứu thí nghiệm không đi sâu vào xác định điều kiện tuyển tối ưu của từng khâu mà chỉ tập trung vào một số chế độ tuyển cần thiết như : mức chi phí thuốc tuyển, sơ đồ công nghệ phù hợp. Các điều kiện khác như :



Hình 1 : Sơ đồ gia công chuẩn bị mẫu thí nghiệm.

nghiên cứu thành phần vật chất, thời gian khuấy tiếp xúc thuốc tuyển; tỉ lệ rắn lỏng, thời gian tuyển của từng khâu, độ mịn nghiền ... lấy theo số liệu trong báo cáo của viện vật lý trước đây. Ngoài ra còn tiến hành nghiên cứu thí nghiệm tuyển trọng lực và tuyển từ trên các thiết bị tuyển cho cấp hạt mịn.

Thí nghiệm tuyển nổi được tiến hành trên máy tuyển nổi cơ khí Den ver dung tích là 2,5 lít và máy tuyển nổi của Trung quốc dung tích là 0,5 lít. Thí nghiệm tuyển trọng lực thực hiện trên máy tuyển ly tâm của Anh và tuyển từ với máy tuyển từ ướt từ trường thấp của Anh và tuyển từ ướt từ trường cao do viện Mỏ - luyện kim tự chế tạo.

III.2 - Kết quả nghiên cứu thí nghiệm.

III.2.1 - Thí nghiệm tuyển trọng lực và tuyển từ :

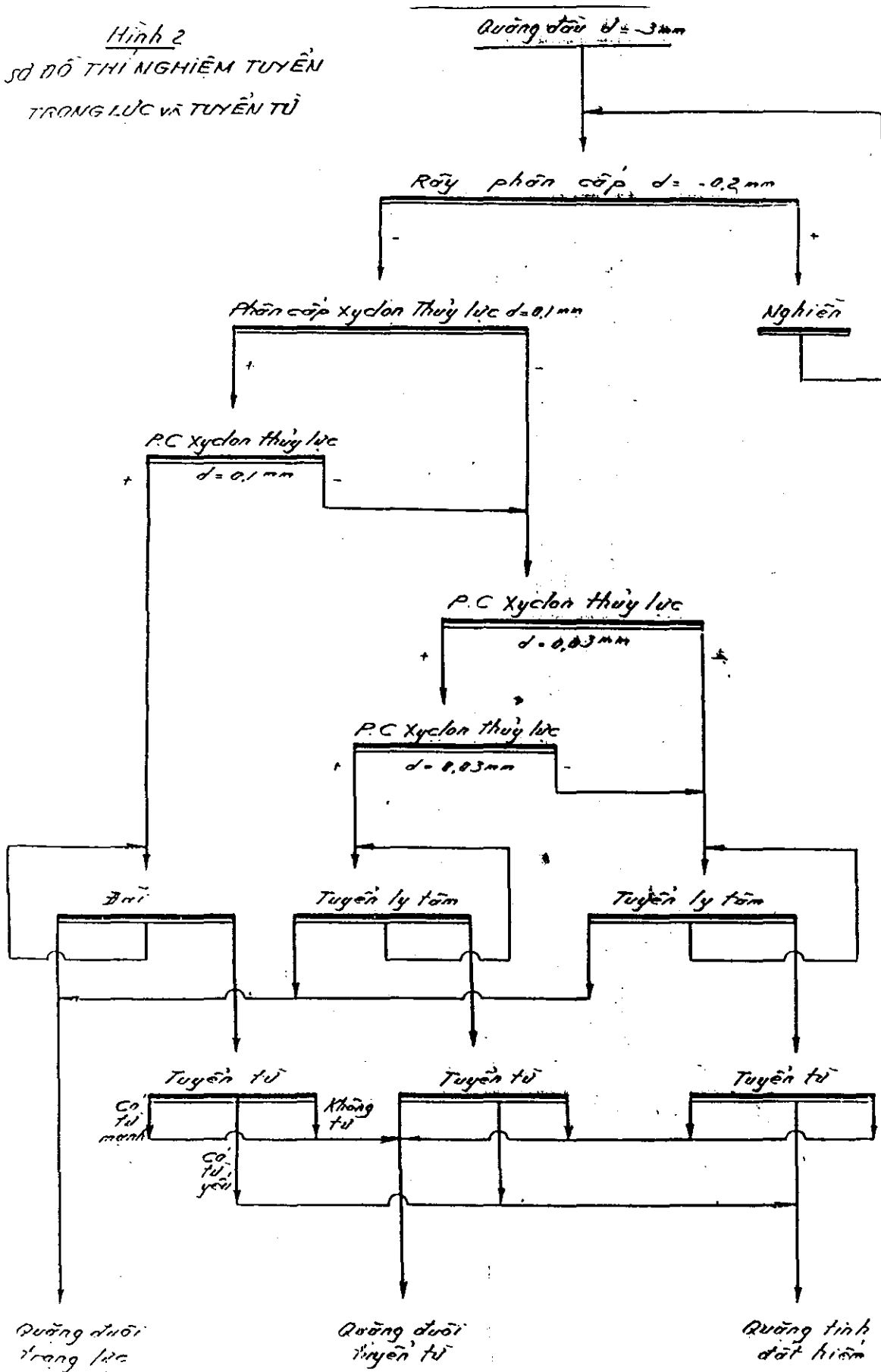
Kết quả nghiên cứu thành phần vật chất của Viện Vật lý cho thấy trong quặng Yên Phú có thành phần thạch anh và các khoáng vật sắt với tỷ lệ rất lớn. So với các khoáng vật đất hiếm chúng có sự khác biệt về tỉ trọng và từ tính (lý thuyết) khá cao. Do vậy đã tiến hành thí nghiệm xác định khả năng dùng phương pháp tuyển trọng lực kết hợp với tuyển từ để tuyển quặng đất hiếm Yên Phú .

Thí nghiệm tiến hành theo sơ đồ hình 2 với các thiết bị tuyển cho cấp hạt mịn là máy tuyển ly tâm và máy tuyển từ ướt từ trường thấp của Anh và máy tuyển từ ướt từ trường cao của Viện Mỏ - luyện kim tự chế tạo .

Kết quả thí nghiệm ghi trong bảng 2 cho thấy hiệu quả phân tuyển rất kém. Quặng tinh đất hiếm có hàm lượng và thực thu tổng ôxyt đất hiếm rất thấp . Lượng đất hiếm đi vào các sản phẩm quặng đuôi của tuyển trọng lực và tuyển từ rất lớn. Có thể do ảnh hưởng của quá trình phong hóa đã làm biến đổi tính chất của các khoáng vật sắt và đất hiếm nguyên sinh dẫn đến việc tuyển tách chúng bằng phương pháp tuyển trọng lực và tuyển từ không có hiệu quả, ngay cả đối với các thiết bị tuyển trọng lực có ưu thế cho tuyển cấp hạt mịn .

Từ kết quả thí nghiệm này có thể kết luận rằng không có

Hình 2
SƠ ĐỒ THÍ NGHIỆM TUYỀN
TRONG LỰC VÀ TUYỀN TỬ



khả năng dùng tuyển trọng lực phối hợp với tuyển từ để tuyển quặng đất hiếm Yên phú.

Bảng 2 : Kết quả thí nghiệm tuyển trọng lực
phối hợp với tuyển từ.

!	!	!	!	!
!	Tên sản phẩm	!	Thu hoạch (%)	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	Quặng tinh đất hiếm	!	5,68	!
!	!	!	!	!
!	Quặng đôi ly tâm	!	69,12	!
!	!	!	!	!
!	Quặng đuôi tuyển từ	!	25,20	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	Quặng đầu	!	100,00	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!

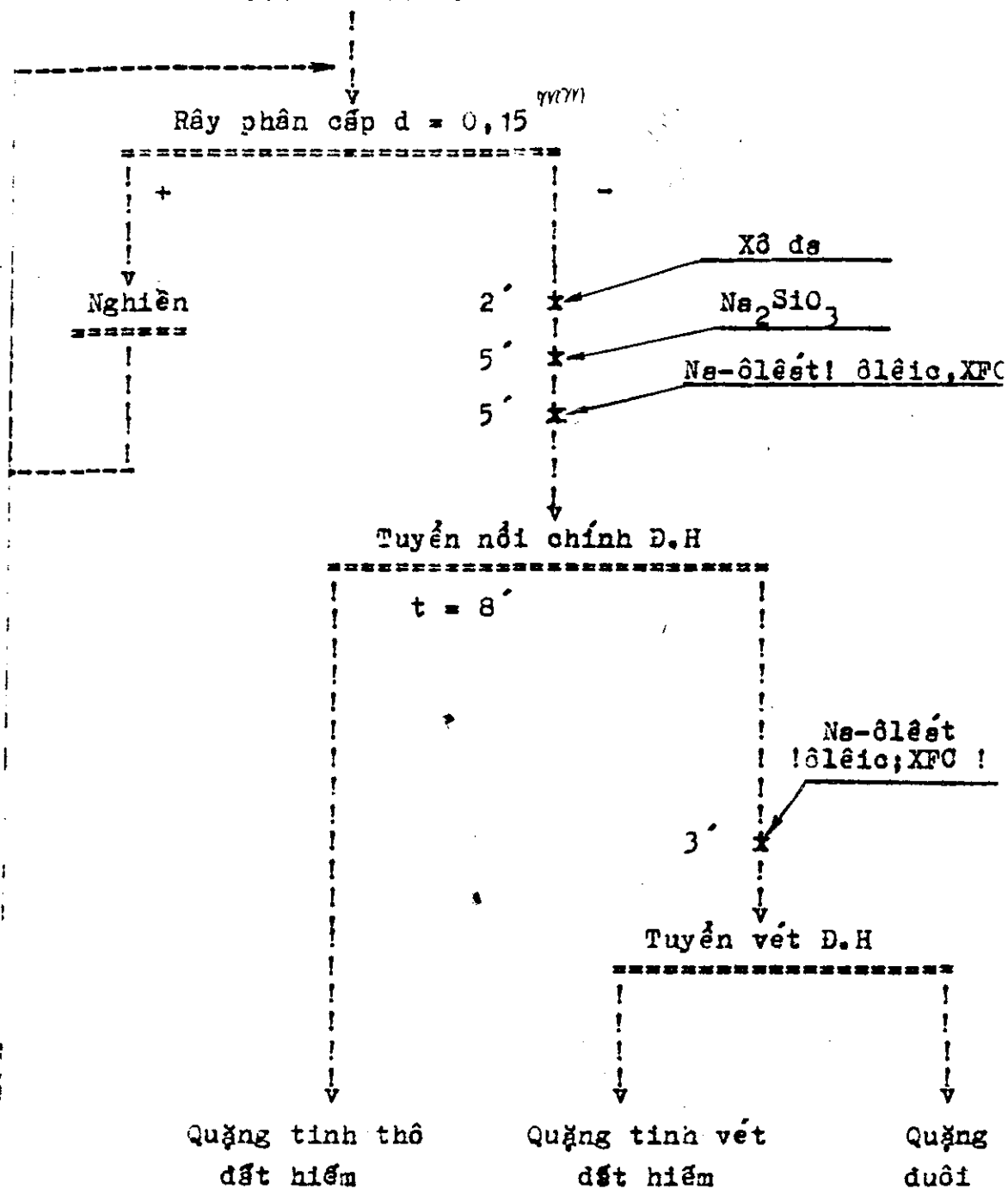
III.2.2 - Thí nghiệm tuyển nổi.

III.2.2.1 - Thí nghiệm xác định các điều kiện và chế độ tuyển.

Thí nghiệm tiến hành sơ đồ hình 3 với việc thay đổi các mức bhi phí của các thuốc điều chỉnh môi trường, thuốc dè chìm và thuốc tập hợp. Các thuốc đã được sử dụng là : xô da, thủy tinh lỏng, axit ôlêích, xà phòng dầu cá và Na-ôlêát.

= 10 =

Quặng dầu : $d = - 3 \text{ mm}$



Hình 3 : Sơ đồ thí nghiệm xác định điều kiện và chế độ tuyển nổi dất hiểm Yên phú.

Trong các loại thí nghiệm xác định mức chi phí của xô đa, thủy tinh lỏng đã dùng ôlêic và XPC là thuốc tập hợp. Kết quả thí nghiệm ảnh hưởng của mức chi phí xô đa đến kết quả tuyển đất hiếm ghi trong phụ lục 1 và 2 biểu thị trên hình 4 và 5. Mức chi phí xô đa tối ưu khi dùng ôlêic là 2000 g/tấn, khi dùng XPC là 1000 g/tấn. Quặng tinh nhận được có thực thu tổng Oxyt đất hiếm là 60,68 %. Khi tăng mức chi phí xô đa cho phép nhận được quặng tinh có hàm lượng tăng khá cao (đến 21 %) song thực thu kim loại lại giảm rất lớn (gần 20 %).

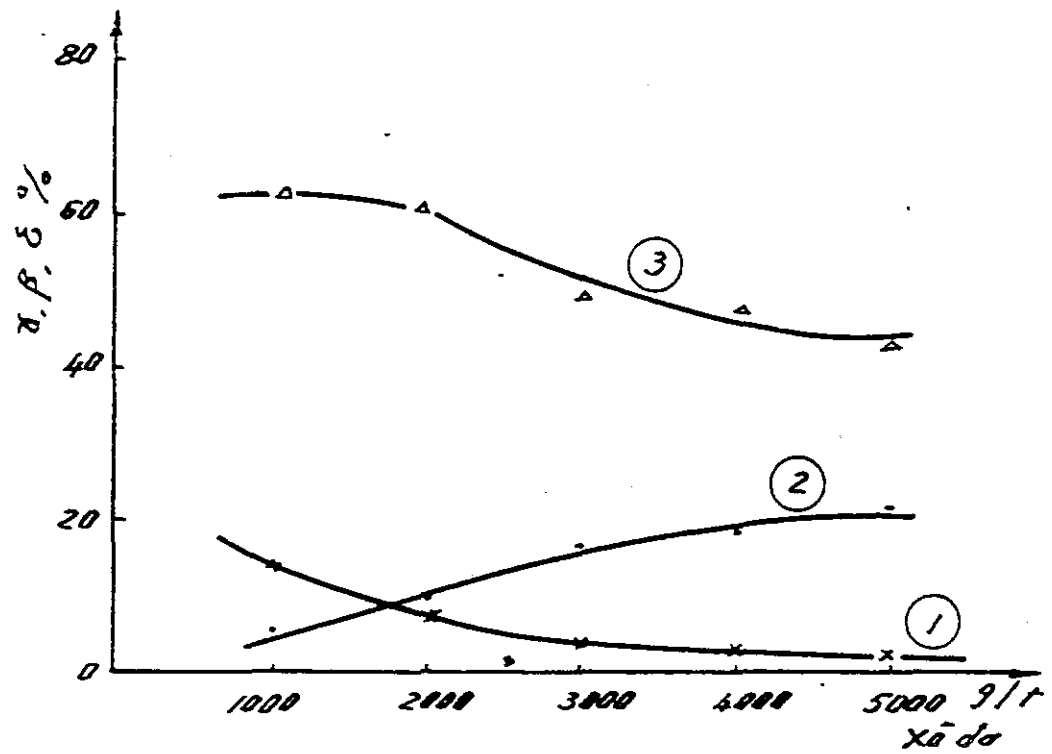
Kết quả thí nghiệm xác định ảnh hưởng của thủy tinh lỏng ghi trong phụ lục số 3 và biểu thị trên hình 6. Mức chi phí Na_2SiO_3 tối ưu là 4.000 gam/tấn là khá lớn, do quặng đất hiếm Yên phú dễ bị phong hoá rất mạnh dẫn đến lượng Siem rất lớn; Vì vậy lượng thủy tinh lỏng cần thiết ngoài việc đè chìm các khoáng vật sắt còn giữ vai trò làm phân tán, chống sự keo tụ của các cấu tử rất mịn với nhau. Khi tăng mức chi phí Na_2SiO_3 đến 5000 g/t có hàm lượng tổng ôxyt trong tinh quặng tăng thêm gần 2 % song lại làm giảm thực thu đất hiếm trên 8 %.

Kết quả thí nghiệm xác định ảnh hưởng của các chi phí thuốc tập hợp đến tuyển nổi đất hiếm Yên phú ghi trong phụ lục số 4, 5 và 6 và biểu thị trên hình 7, 8 và 9.

Trong nghiên cứu thí nghiệm trước đây tại viện vật lý đã sử dụng exit ôlêic là thuốc tập hợp, tuy vậy trong thí nghiệm này vẫn xem xét khả năng sử dụng các thuốc tập hợp khác.

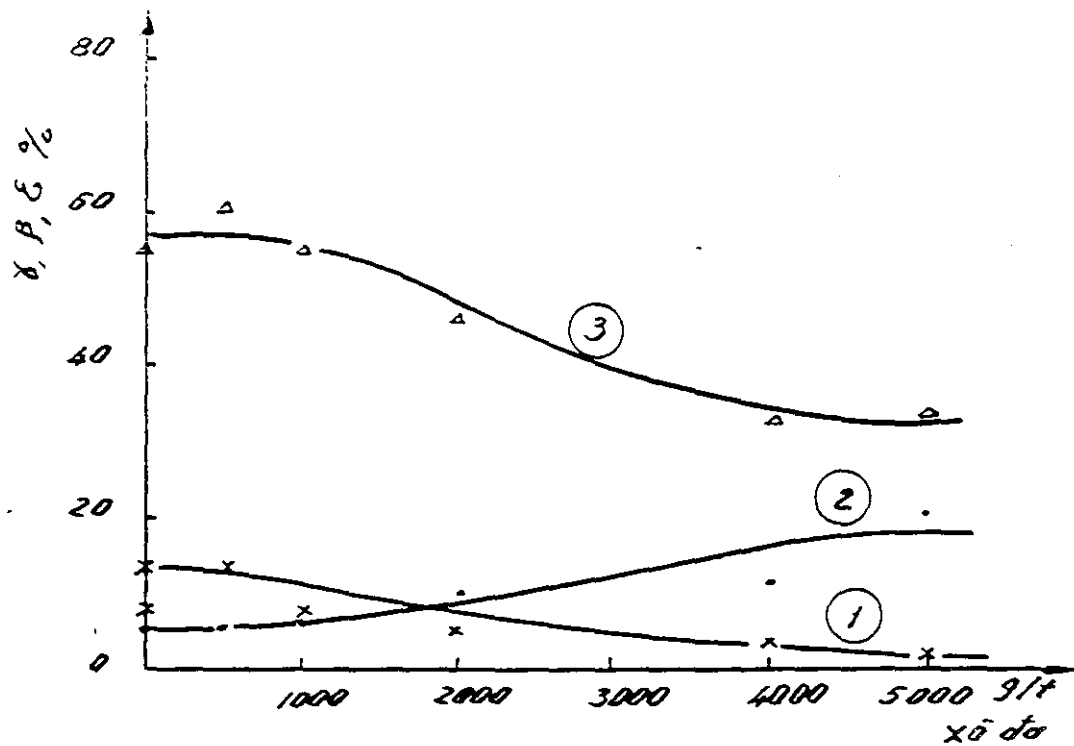
Khi dùng ôlêic là thuốc tập hợp, mức chi phí tối ưu là 600 g/t đã tăng mức thực thu đất hiếm trong quặng tinh thô lên gần 70 %. Ở mức chi phí tối ưu của XPC là 900 g/t đã nhận được quặng tinh với mức thực thu là 58,56 %. Với Na-ôlêic mức chi phí tối ưu là 600 g/t cũng có thực thu đất hiếm tương tự như dùng exit ôlêic (xấp xỉ 70 %).

Ta nhận thấy trong ba loại thuốc tập hợp trên đây Na-ôlêic là thuốc tập hợp tốt hơn cả với đất hiếm Yên phú. (xem phụ lục



- 1 : Mức thu hoạch ; 2 : Hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm
quặng tinh thô trong quặng tinh thô.
- 3 : Thực thu đất hiếm trong quặng tinh thô.

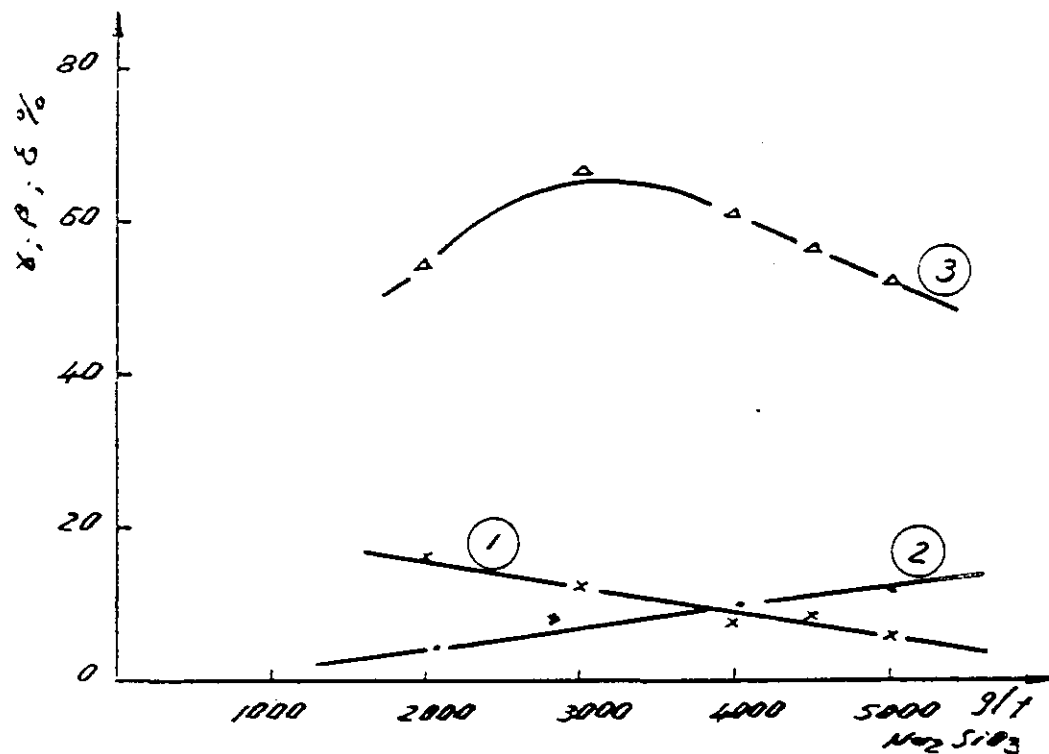
Hình 4. Ảnh hưởng của mức chi phí xô đa tới kết quả tuyển nổi đất hiếm bằng axit ôlêíc.



- 1 : Mức thu hoạch quặng tinh thô
 2 : Hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong quặng tinh.
 3 : Thực thu đất hiếm trong quặng tinh thô.

Hình 5. Ảnh hưởng của xô đa đến kết quả tuyển nổi đất hiếm bằng XFC.

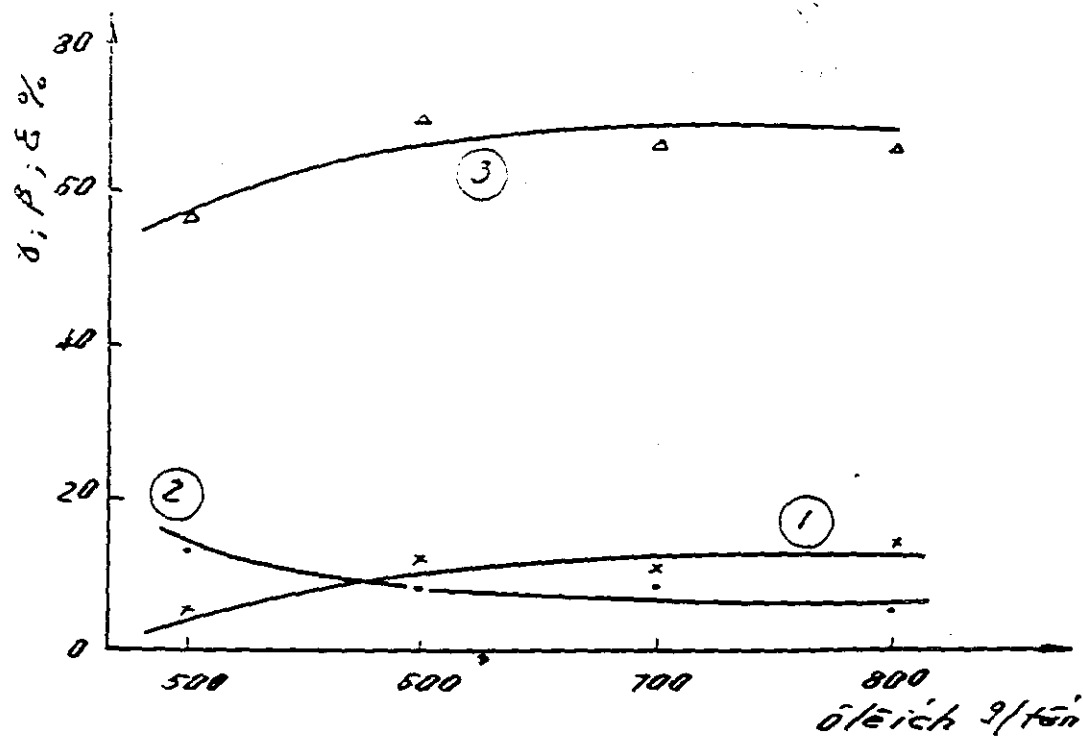
$$= \frac{16}{14} =$$



- 1 : Thu hoạch quặng tinh thô.
- 2 : Hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong quặng tinh thô.
- 3 : Thực thu đất hiếm trong quặng tinh thô.

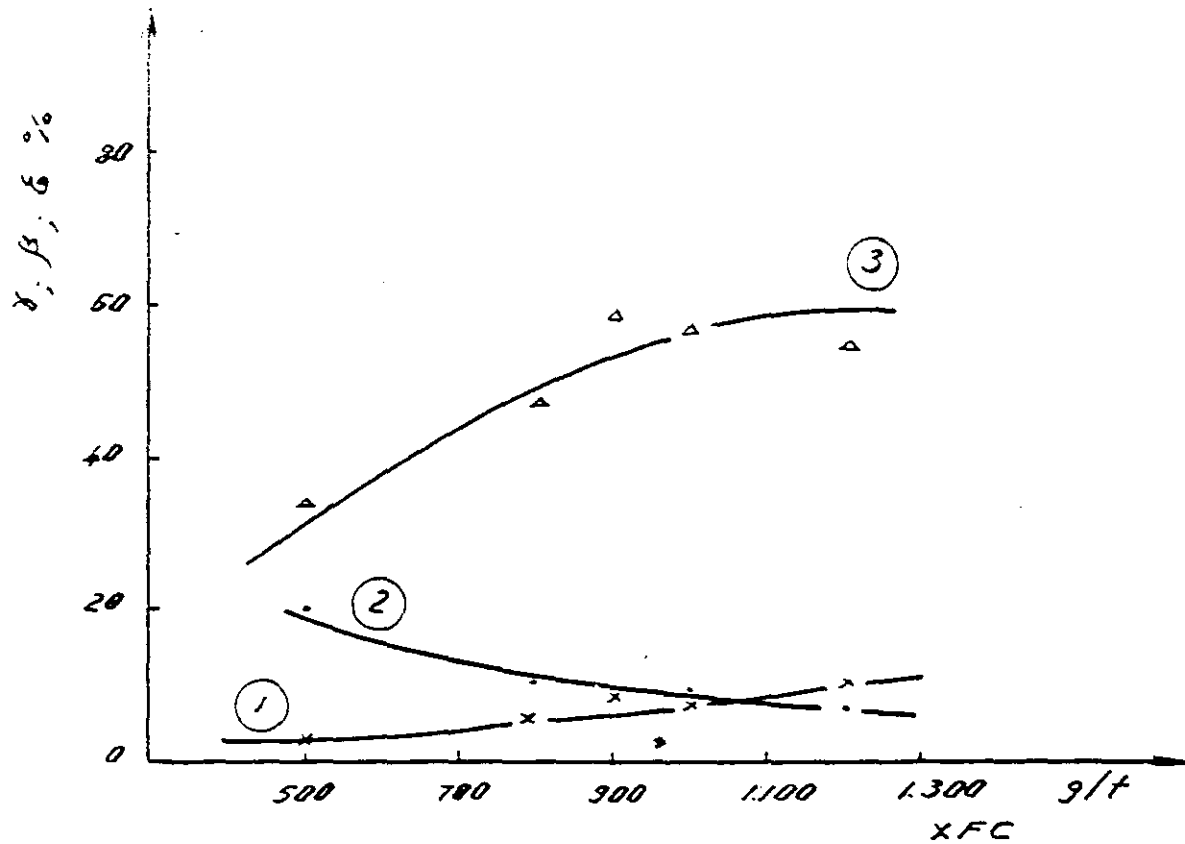
Hình 6. Ảnh hưởng của mức chi phí Na_2SiO_3 , đến kết quả tuyển nổi đất hiếm bằng axit ôlêíc.

$$= \frac{15}{15} =$$



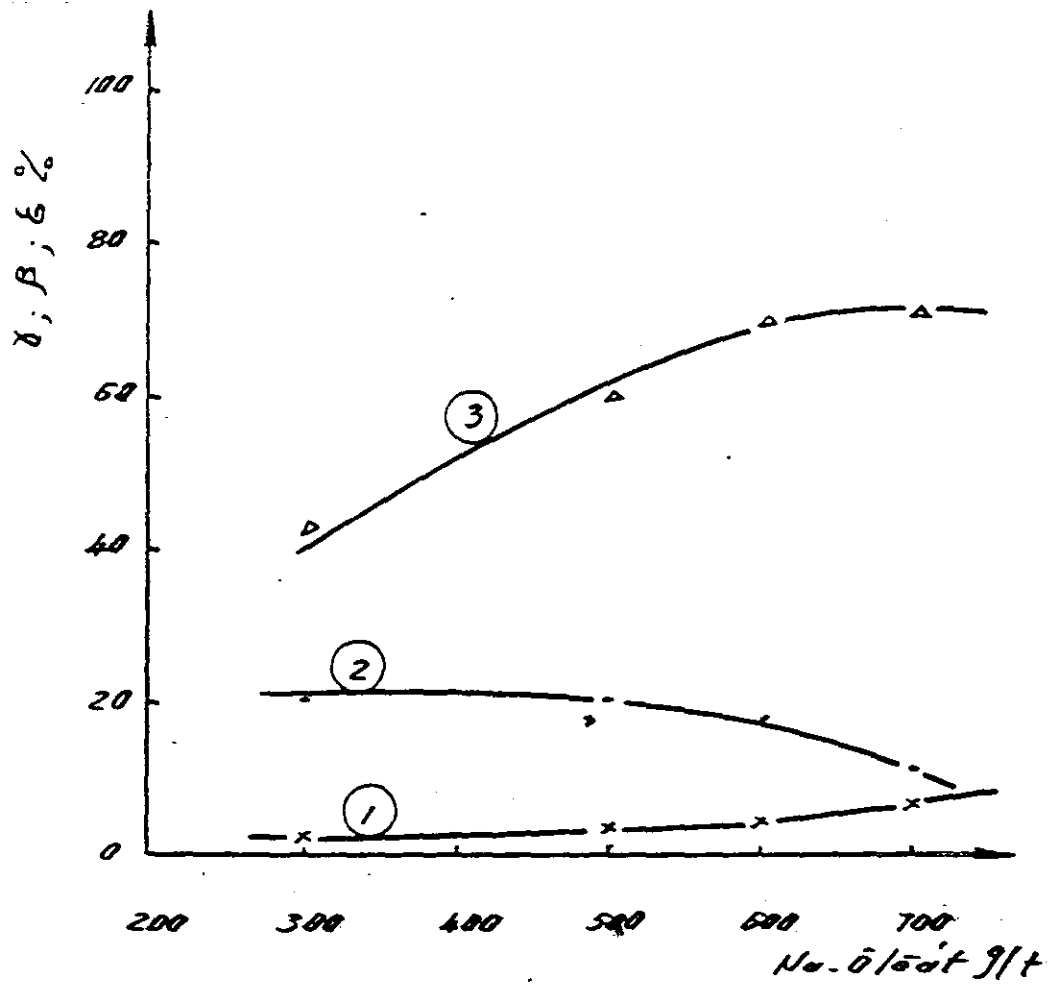
- 1 : Mức thu hoạch quặng tinh thô
- 2 : Hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong tinh quặng.
- 3 : Thụ thu đất hiếm trong tinh quặng.

Hình 7 - Ảnh hưởng của mức chi phí axit ôlêic đến kết quả tuyển nổi đất hiếm.



- 1 - Mức thu hoạch quặng tinh thô.
- 2 - Hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong tinh quặng.
- 3 - Thực thu đất hiếm trong tinh quặng.

Hình 6. Ảnh hưởng mức chi phí của XFC đến kết quả tuyển nổi đất hiếm.



- 1 - Mức thu hoạch quặng tinh thô
- 2 - Hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong tinh quặng.
- 3 - Thực thu đất hiếm trong tinh quặng.

Hình 9 - Ảnh hưởng của mức chi phí Na-ôlêát đến kết quả tuyển nổi đất hiếm.

So với ôlêic, hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong quặng tinh lớn gấp hơn 2 lần khi mức thực thu đất hiếm đạt tương đương. So với XFC quặng tinh đất hiếm có mức thực thu tăng 10 %, hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm gấp hai lần (xem hình 10).

Từ kết quả thí nghiệm đã dẫn ra trên đây đi đến kết luận Na-ôlêat là thuốc tập hợp tốt cho tuyển quặng đất hiếm Yên phú.

Thí nghiệm xác định mức chi phí Na_2SiO_3 tối ưu khi dùng Na-ôlêat là thuốc tập hợp đã nhận được kết quả như trong phụ lục 7 và biểu thị trên hình 11A. Mức chi phí tối ưu là 3.500 g/t. (thấp hơn khi dùng ôlêic và XFC là 5000 g/t). Tăng mức chi phí Na_2SiO_3 sẽ làm giảm thực thu đất hiếm khá lớn (từ 70 xuống 59 %), trong khi hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong tinh quặng tăng rất ít. Ngược lại khi giảm mức chi phí thủy tinh lỏng xuống 3000 g/t không làm tăng thực thu đất hiếm, song hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong tinh quặng lại giảm xuống rất lớn (từ 18 % xuống 11,8 %).

III.2.2.2 - Nghiên cứu xác định sơ đồ công nghệ tuyển thô.

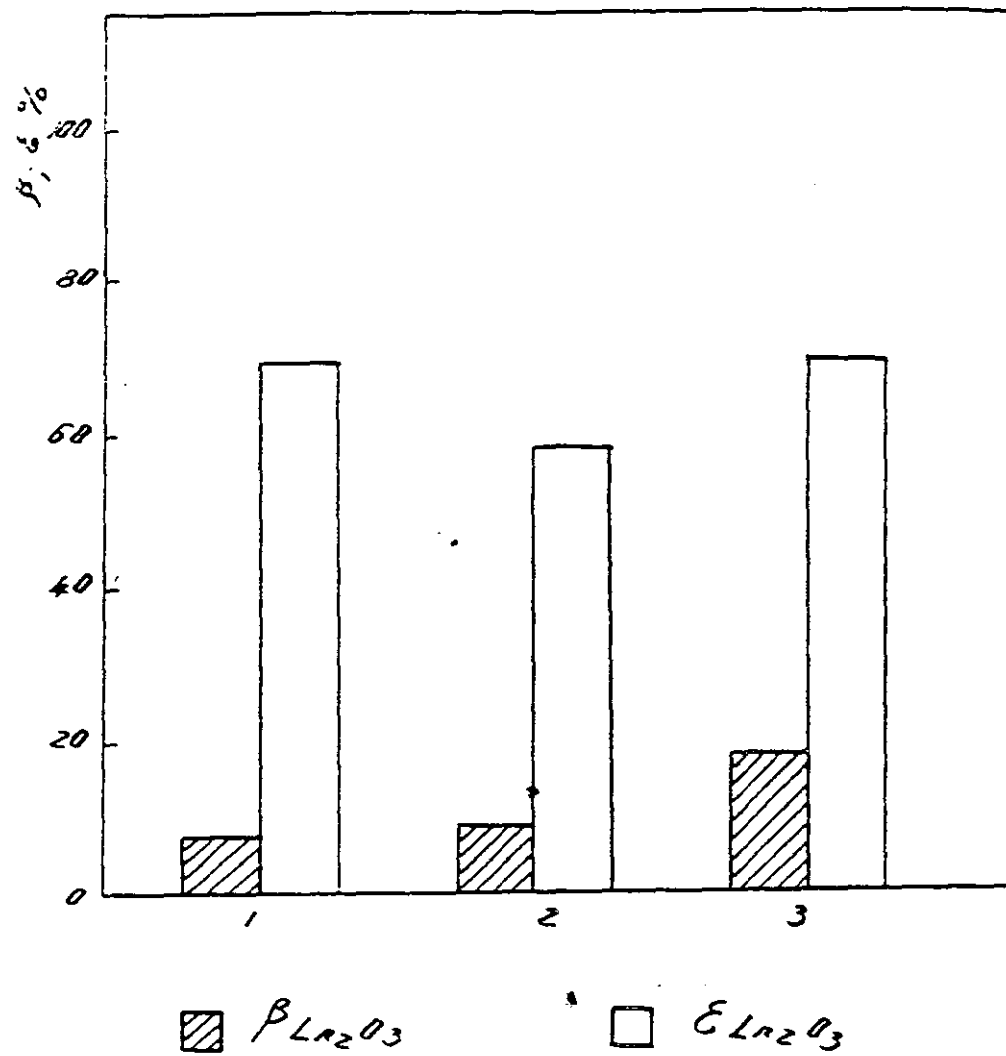
Do quặng đất hiếm Yên phú là loại quặng đã bị phong hoá rất mạnh dễ bị vỡ vụn tạo Slime trong quá trình gia công và nghiền. Vì vậy đã tiến hành thí nghiệm tuyển thô theo các sơ đồ công nghệ khác nhau để lựa chọn sơ đồ công nghệ hợp lý cho tuyển quặng đất hiếm Yên phú bằng máy tuyển nổi cơ khí kiểu Mechanop.

Thí nghiệm tiến hành theo các sơ đồ hình 11, 12 và 13.

Ở thí nghiệm theo sơ đồ hình 11 đã tiến hành cấp thuốc tập hợp phân đoạn thành hai lần nhằm hạn chế ảnh hưởng của Slime đến chất lượng tinh quặng.

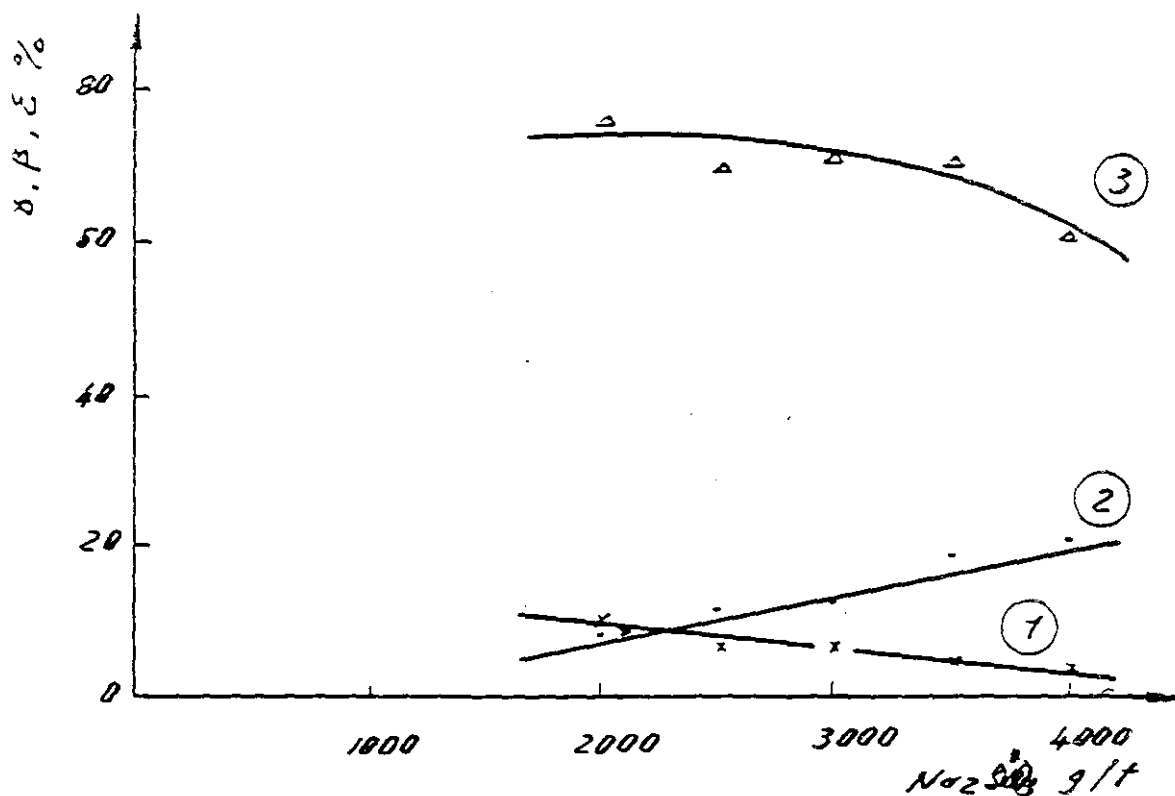
Sơ đồ hình 12 tiến hành nghiền và tuyển theo hai giai đoạn với mục tiêu giảm sự bùn hoá của quặng trong khi nghiền và hạn chế ảnh hưởng của slime.

Sơ đồ thí nghiệm hình 13 là sơ đồ phối hợp giữa tuyển từ và tuyển nổi để tách các khoáng vật sắt từ trước khi đưa vào tuyển nổi hạn chế ảnh hưởng của chúng đối với tuyển nổi đất



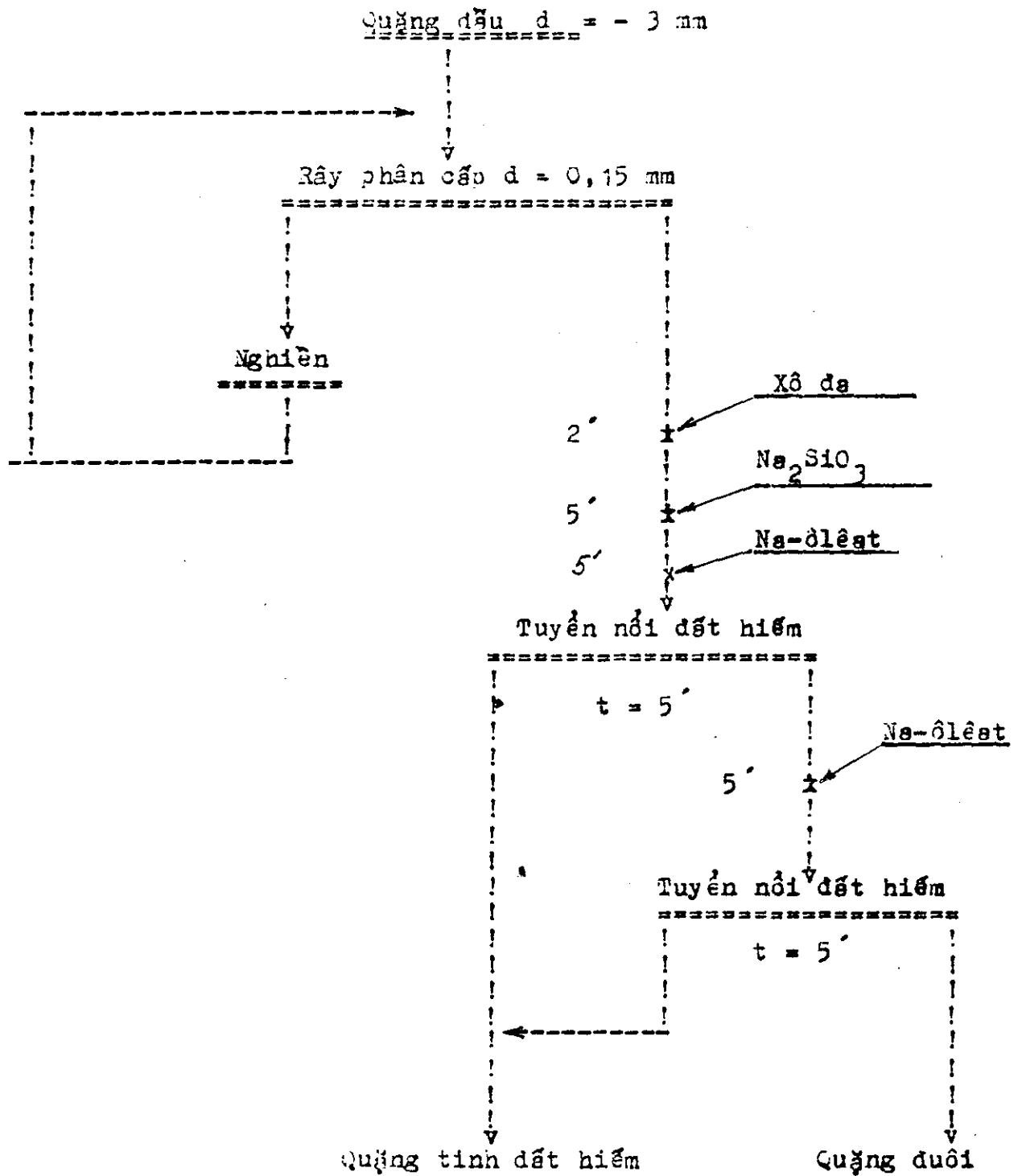
- | | |
|--------------|----------|
| 1 - ôlêic | 600 g/t. |
| 2 - XFC | 900 g/t. |
| 3 - Na-ôlêst | 600 g/t. |

Hình 10. Biểu đồ so sánh ảnh hưởng của các thuốc tập hợp khác nhau.

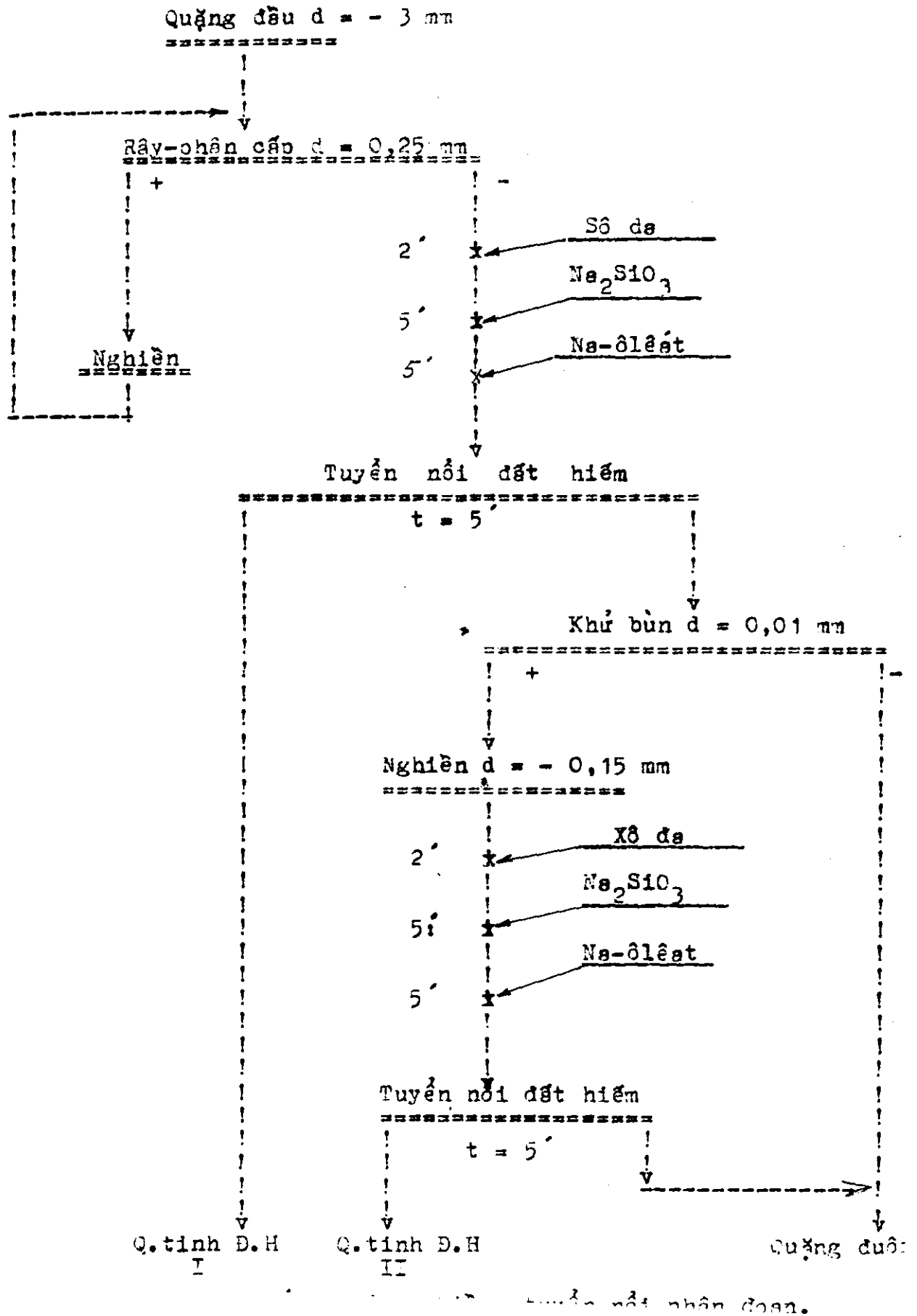


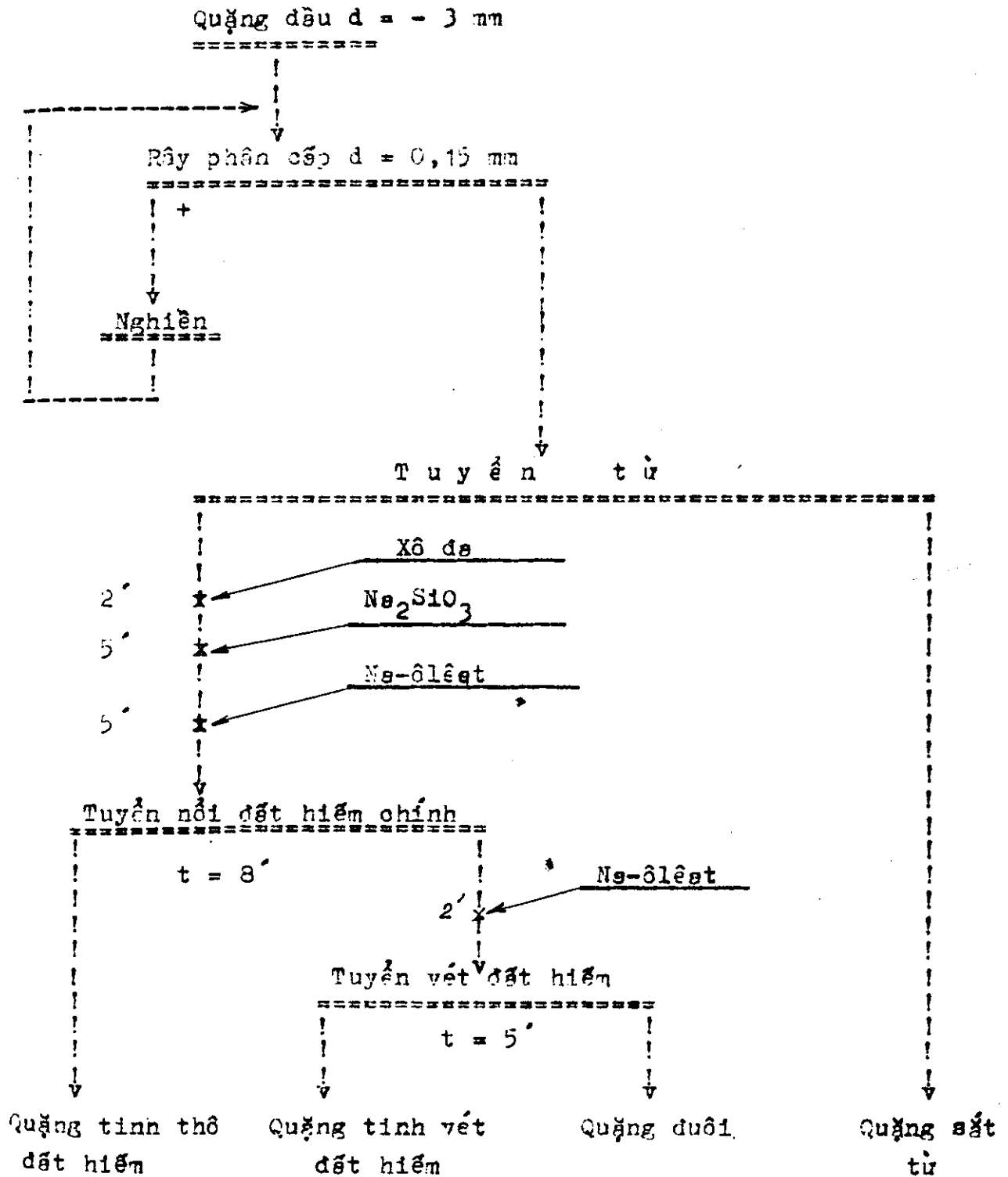
- 1 - Mức thu hoạch quặng tinh thô.
- 2 - Hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong tinh quặng.
- 3 - Thặng thu đất hiếm trong tinh quặng.

Hình 11a. Ảnh hưởng của mức chi phí Na_2SiO_3 đến kết quả tuyển nổi đất hiếm bằng Na-ôlêct.



Hình 11 : Sơ đồ thí nghiệm cốt thuốc và tuyến nối phân đoạn.





Hình 13 : Sơ đồ thí nghiệm phối hợp tuyến từ, tuyến nối.

Kết quả thí nghiệm đã nhận được ghi trong phụ lục 5 cho thấy cả 3 sơ đồ đều làm tăng được tính tuyển nổi chọn riêng của đất hiếm dẫn đến làm tăng hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong tinh quặng lên đáng kể (từ 2 - 4 %) song thực thu đất hiếm đã giảm xuống từ 6 - 17 %.

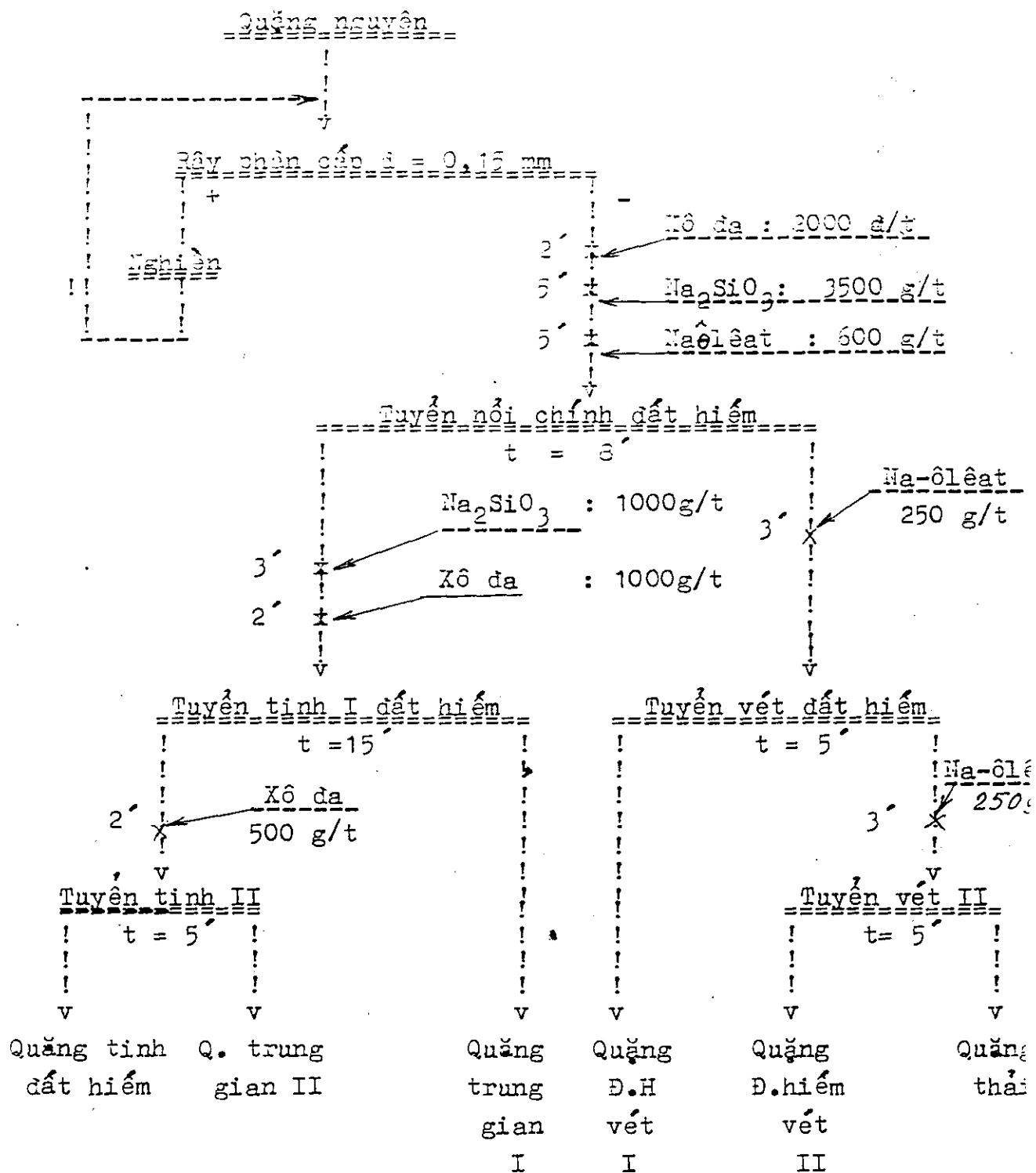
Ở sơ đồ thí nghiệm hình 13, sản phẩm sắt từ còn lẫn hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm tới gần 20 %, chứng tỏ rằng trong quặng Yên Phú có một số khoáng vật đất hiếm có tính khá mạnh.

Từ kết quả thí nghiệm này đi đến kết luận sơ đồ công nghệ tuyển hợp lý cho quặng Yên Phú là tuyển nổi đất hiếm một giai đoạn. Song trong công đoạn nghiền cần kết hợp với phân cấp nhiều giai đoạn để hạn chế đến mức thấp nhất khả năng bị bùn hóa của quặng.

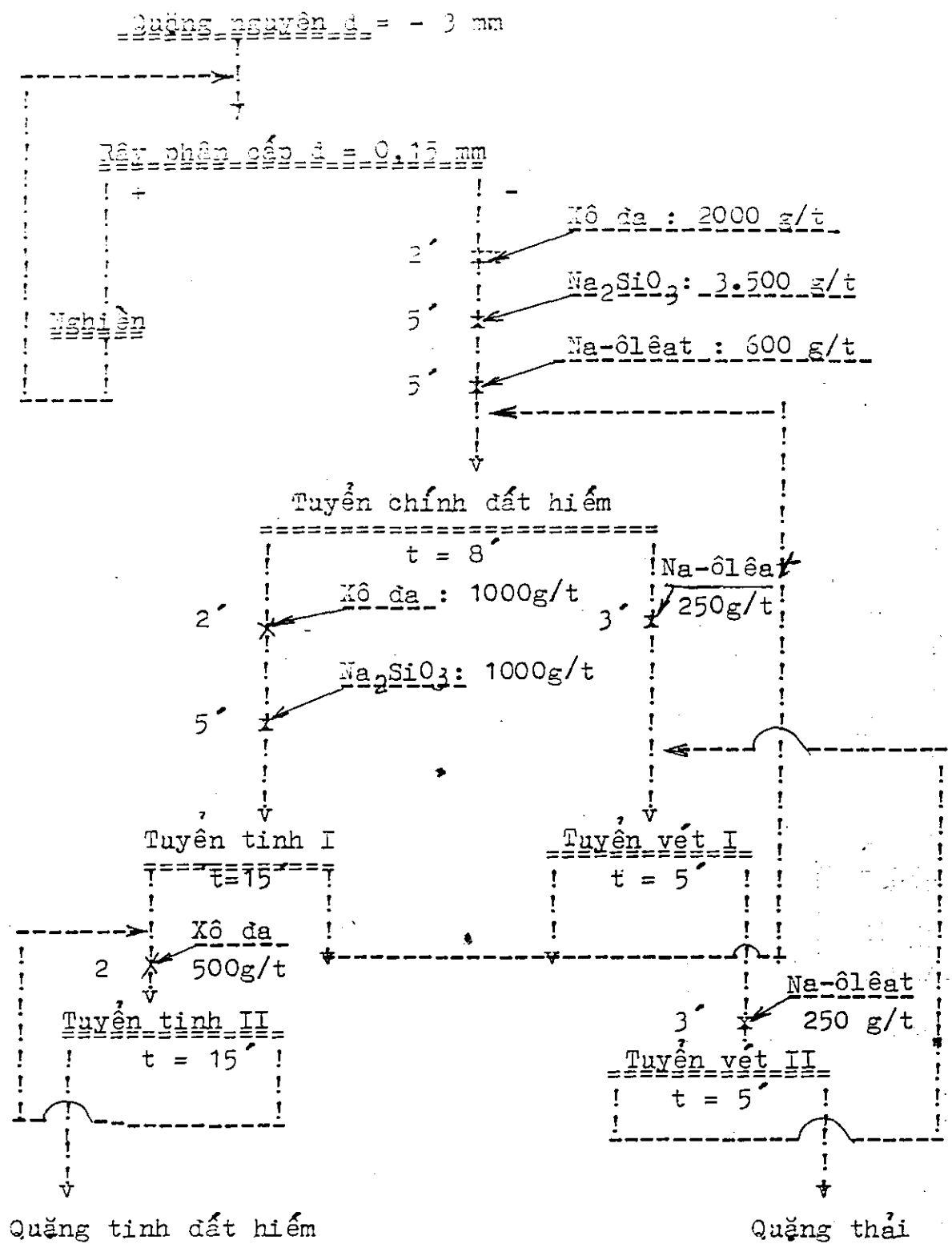
IV.2.2.3 Thí nghiệm xác định các chỉ tiêu công nghệ.

Đã tiến hành thí nghiệm theo sơ đồ tuyển hở (hình 14) và sơ đồ tuyển vòng kín (hình 15) với các điều kiện và chế độ tuyển tối ưu. Kết quả thí nghiệm ghi trong phụ lục 9 và 10. Trong thí nghiệm sơ đồ hở, đã nhận được quặng tinh sau hai lần tuyển tinh có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm là 31 %. Mức thực thu là 44,29 %. Khâu tuyển vét đã có tác dụng rất tốt, sau lần tuyển vét đã làm giảm mất mát đất hiếm trong quặng thải tới mức rất thấp. Hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong quặng thải là 0,02 %.

Thí nghiệm sơ đồ vòng kín đã nhận được kết quả khá tốt. Sau vòng thứ 10 đã nhận được tinh quặng đất hiếm có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm 29 %, ứng với mức thu là 84 %. So với thí nghiệm sơ đồ hở, khi có sự quay vòng của các sản phẩm trung gian, đã nâng cao được mức thực thu đất hiếm thêm 40 %, trong khi hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm chỉ giảm 2%.



Hình 14 : Sơ đồ thí nghiệm tuyến (sơ đồ hồ)
quặng đất hiếm Yên Phú



Hình 15 : Sơ đồ thí nghiệm tuyến vòng kín

IV - Đất hiếm :

Trên cơ sở đất hiếm, thí nghiệm trong phòng có thể kết luận như sau :

1. Có thể ở dạng máy nghiền đối với đất hiếm Mekanop đã tuyển nổi được đất hiếm theo phủ có hiệu quả tốt trong tự nhiên, máy tuyển nổi có khí nén dạng cột.

2. Công nghệ tuyển hợp lý đối với quặng Tén phủ là tuyển nổi chọn riêng đất hiếm bằng Na-ôlêat trong môi trường có độ pH bằng 1 - 1,5 được điều chỉnh bằng soda và H_2SiO_3 .

3. Trong 3 loại thuốc tập hợp có thể sử dụng để tuyển đất hiếm Tén phủ, Na-ôlêat có tính chọn lọc cao hơn cả vì vậy có các chỉ tiêu tuyển tốt nhất.

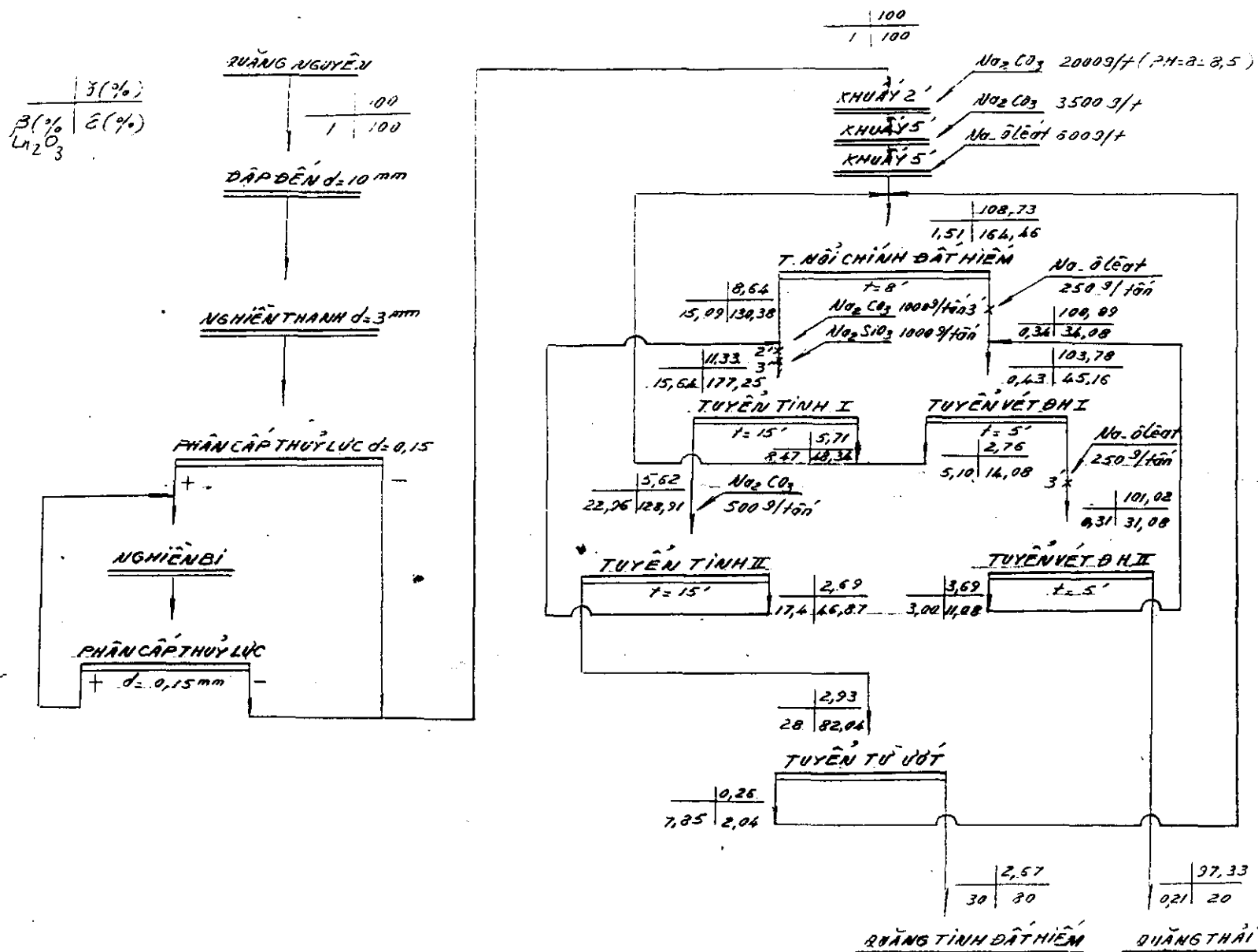
4. Quặng Tén phủ đã bị phong hóa mạnh, vỡ vụn và có sự xâm nhấm của vôi vữa nên phải nghiền mịn song cần kết hợp với phân cấp theo nhiều giai đoạn để giảm dần kích thước hạt và hạn chế mất mát bị rửa trôi của đất hiếm trong quá trình nghiền.

5. Các chỉ tiêu công nghệ có thể đạt được trên quy mô phòng thí nghiệm là :

Độ quặng nguyên khai có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm 12% sau khi nghiền đến cỡ hạt 100 μ - 0,15 mm, tuyển nổi đất hiếm qua 1 khâu tuyển chính, hai khâu tuyển tinh, hai khâu tuyển v và tuyển từ tính quặng tuyển nổi sẽ nhận được tinh quặng đất hiếm có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm là 29 %, với mức thực thu là 84 %.

6. Do ảnh hưởng của quá trình phong hóa đã làm biến đổi một số tính chất vật lý của các khoáng vật đất hiếm và sắt có trong quặng (tỉ trọng và từ tính) dẫn đến việc tuyển quặng đất hiếm Tén phủ bằng phương pháp tuyển trọng lực và tuyển từ không có hiệu quả.

7. Do đó cần nghiên cứu thêm các chỉ tiêu kỹ thuật được xác lập trên cơ sở đất hiếm thí nghiệm trong phòng như sau để nâng cao.



Hình 16 : Sơ đồ công nghệ dự kiến và các chỉ tiêu kỹ thuật
tuyển quặng đất hiếm Yên Phú.

Phần II - THI NGHIỆM SẢN CÔNG NGHIỆP .

I - Mục tiêu của thí nghiệm sản công nghiệp :

Mục tiêu của thí nghiệm sản công nghiệp là :

- 1 - Xác lập sơ đồ công nghệ và các chỉ tiêu kỹ thuật hợp lý trên dây chuyền sản công nghiệp .
- 2 - Thu hồi sản phẩm phục vụ cho công tác nghiên cứu tiếp theo (1.700 kg quặng tinh có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm là 26 %) .

Các chỉ tiêu công nghệ dự kiến cần đạt được là :

- Quặng dầu : $\alpha \text{ Ln}_2\text{O}_3 = 2 - 2,5 \%$
- Quặng tinh đất hiếm : $\beta \text{ Ln}_2\text{O}_3 = 26 \%$
 $\epsilon \text{ Ln}_2\text{O}_3 = 75 \%$

II - Mẫu nghiên cứu :

Mẫu nghiên cứu do Liên đoàn địa chất 10 Bộ Công nghiệp nặng lập phương án và lấy mẫu. Mẫu được lấy theo phương pháp đào hào theo ba nhóm đại diện cho ba loại quặng :

- 1 - Quặng đất hiếm phong hóa mạnh .
- 2 - Quặng đất hiếm đi kèm thạch anh - manhêtit bị phong hóa .
- 3 - Quặng đất hiếm kiểu tiêm nhập, xâm tán trong đá kẹp và đá vây quanh .

Trong quá trình thi công đã lấy mẫu kiểm tra hàm lượng tổng ô xyt đất hiếm của các công trình bằng phương pháp lấy mẫu rãnh. Kết quả phân tích ghi trong phụ lục số 11 .

Toàn bộ khối lượng mẫu được nhập thành bốn nhóm tương đương nhau, đập dòn 15 mm và vận chuyển lên Danke chứa quặng dầu trước khi tiến hành thí nghiệm .

Bảng 2 - Thành phần vật chất mẫu nghiên cứu :

Ký hiệu		Thành phần hóa học (%)							
mẫu nhóm		Ln_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3				
MN - 1	!	1,95	!	39,60	!	40,93	!	5,91	
MN - 2	!	3,99	!	27,66	!	50,18	!	5,60	
MN - 3	!	1,29	!	42,44	!	48,49	!	2,34	
Tổng cộng		!	2,84	!	34,10	!	47,74	!	4,32

Các thành phần khoáng vật chính trong quặng là : Thạch anh, manhêtit, limônit và sét. Quặng đã bị phong hóa hoàn toàn, màu vàng nâu, vàng. Các khoáng vật đất hiếm chủ yếu là nhóm photphat và Niobat. Nhóm photphat gồm Cherchit, Rabdoplanit là sản phẩm thứ sinh của quá trình phong hóa. Nhóm Niobat gồm : Fergusonit, Samarskit và các sản phẩm thứ sinh. Ngoài ra còn một ít khoáng vật đất hiếm thuộc nhóm Silicat dạng ortthit .

Thành phần độ hạt quặng nguyên khai và sau khi đập - 15 mm ghi trong bảng 3 cho thấy phần lớn quặng đã bị phong hóa vỡ vụn được gắn kết với nhau bằng sét và keo sắt. Vì vậy chỉ sau khi ^{đập} tới - 15 mm đã có tới 35,58 % quặng nhỏ xuống dưới 0,074 mm .

Bảng 3 : Thành phần độ hạt quặng Nguyên khai và sau khi đập - 15 mm .

Cấp hạt		Tỷ lệ (%)		
(mm)		Quặng nguyên khai	Quặng đập - 15 mm	
+ 2,5	!	58,76	!	29,12
- 2,5 + 1	!	9,77	!	11,92
- 1 + 0,5	!	8,02	!	5,92
- 0,5 + 0,2	!	8,95	!	7,69
- 0,2 + 0,1	!	5,30	!	5,77
- 0,1 + 0,074	!	1,20	!	4,00
+ 0,074	!	8,00	!	35,58

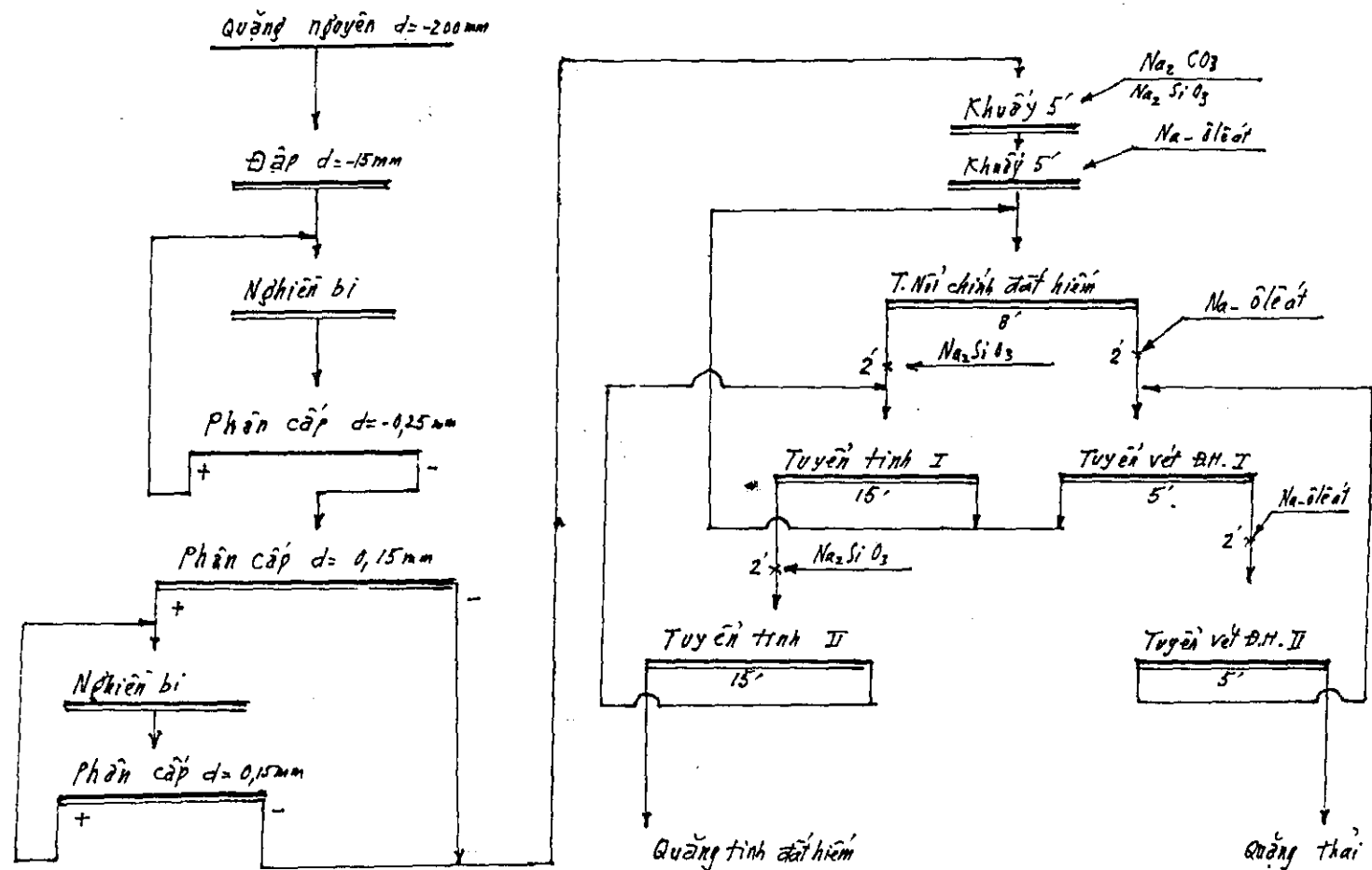
III - Lưu trình công nghệ và dây chuyền thiết bị thí nghiệm :

Trên cơ sở sơ đồ và các chỉ tiêu công nghệ tuyển dự kiến đã được xác lập trong phòng thí nghiệm, đã tiến hành thí nghiệm bốn công nghiệp tuyển quặng đất hiếm Yên Phú như sơ đồ hình 17, 18 và 19. Sơ đồ hình 17 là sơ đồ đã được thí nghiệm và xác lập trong phòng thí nghiệm.

Sơ đồ hình 18 có thêm khâu tuyển từ để xem xét khả năng nâng cao hàm lượng quặng tinh tuyển nổi. Sơ đồ hình 19 quặng được khử bùn trước khi đưa vào tuyển nổi để đánh giá ảnh hưởng của Slime đến kết quả tuyển trong dây chuyền liên tục.

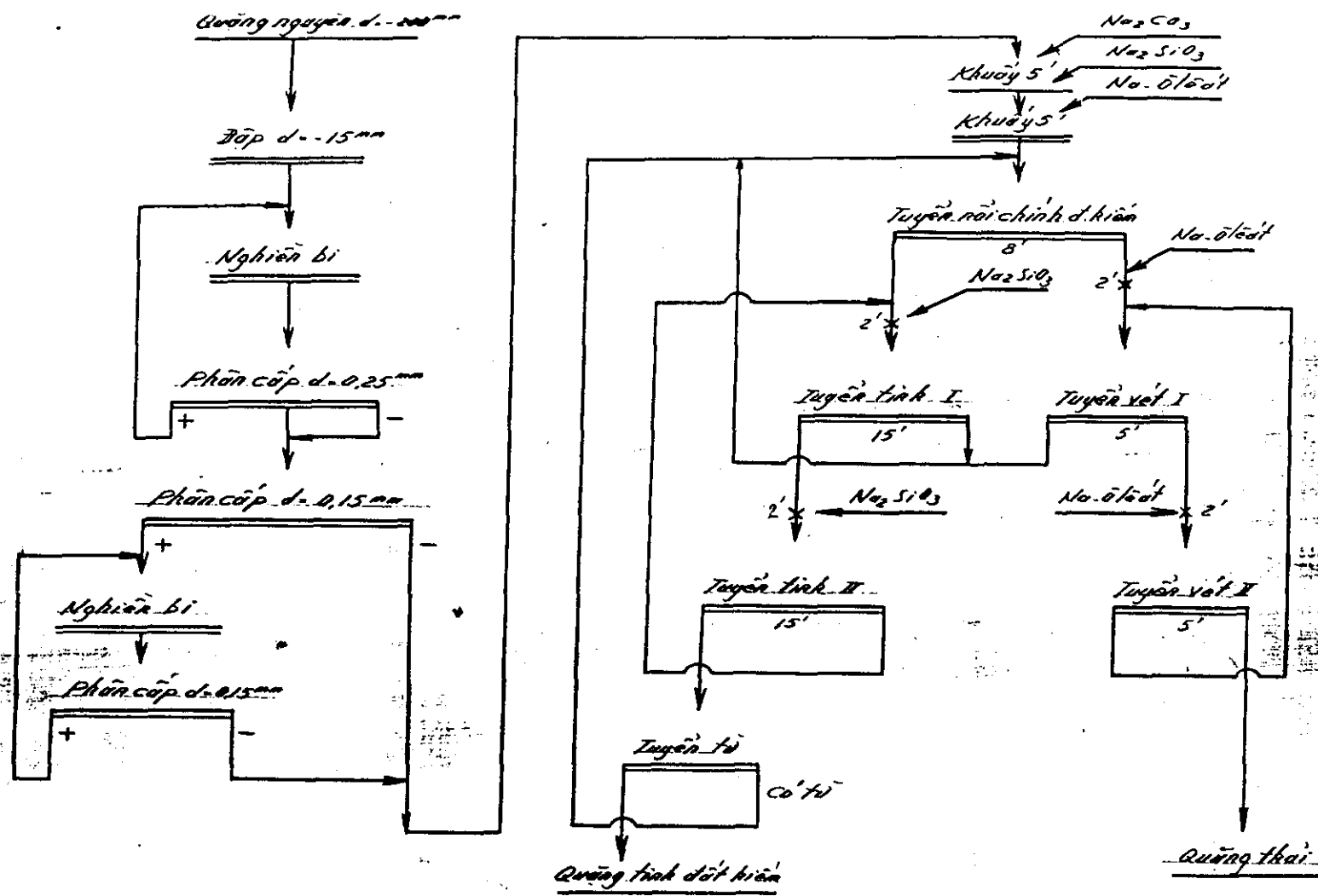
Dây chuyền thiết bị thí nghiệm bao gồm máy đập hàm 400 x 250, đập cân Ø 600, nghiền bi Ø 900 và 500, phân cấp xoắn Ø 300 và 120, Xyclon thủy lực Ø 75 và 50, máy tuyển nổi 30 lít và máy tuyển từ ướt kiểu tang trống Ø 300 và một số thiết bị phụ trợ khác như bơm, thùng khuấy tiếp xúc, máy cấp thuốc... được lắp đặt trong dây chuyền như hình 20, với năng suất dự kiến là 400 kg/h.

Quặng nguyên khai được chuyển bằng hệ thống băng tải que đập hàm, đập cân để giảm kích thước hạt xuống - 15 mm, sau đó chuyển lên bunka chứa quặng đều bằng băng tải. Quặng từ bunka được cấp liệu vào máy nghiền bi Ø 900 nhờ cấp liệu lắc vào băng tải. Máy nghiền bi Ø 900 làm việc trong chu trình kín với máy phân cấp xoắn Ø 300 để nghiền vật liệu xuống cỡ hạt - 0,25 mm. Tiếp đó được phân cấp bằng Xyclon thủy lực ở độ hạt phân chia là 0,15 mm. Phần cát quặng +0,15mm

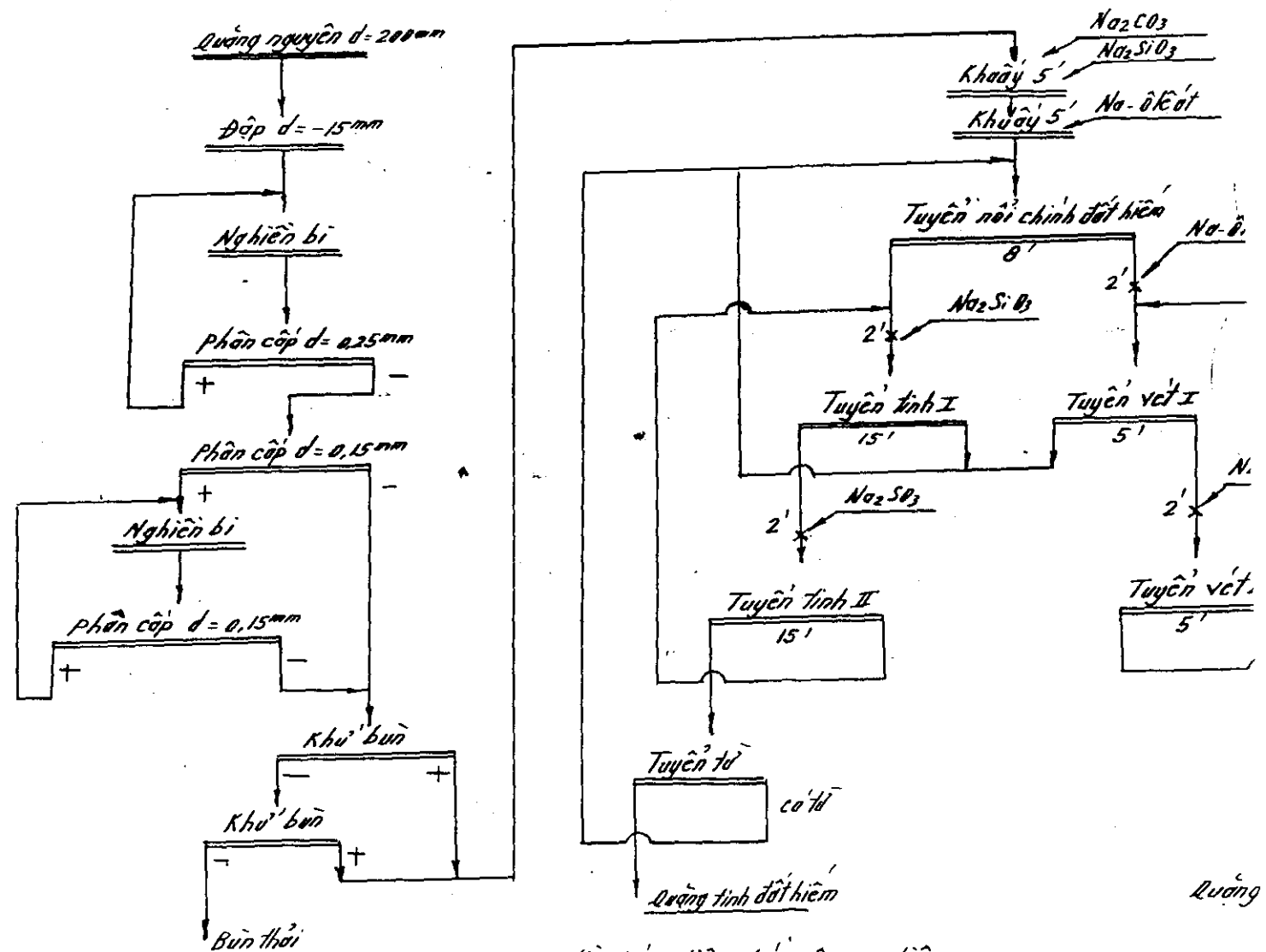


Hình 17

Sơ đồ thí nghiệm bán công nghiệp
công nghệ tuyền quăng đất hiêm Yên - Phú



Hình 10: Sơ đồ thí nghiệm bài công nghiệp
Công nghệ tuyển quặng sắt kiêm Yếu Phú



Hình 19 : Sơ đồ thí nghiệm bán công nghiệp
công nghệ Tuyền quặng đất hiêm Yên Phú

được nghiền tiếp trong máy nghiền bi Ø 500 làm việc trong chu trình kín với máy phân cấp ruột xoắn Ø 120 xuống -0,15mm. Sau đó được bơm lên thùng khuấy tiếp xúc thuốc tuyển rồi vào các ngăn máy tuyển nổi chính. Sản phẩm tinh quặng được bơm lên tuyển tinh I, sản phẩm tinh quặng I được bơm tiếp lên tuyển tinh II. Sản phẩm tinh quặng II được bơm qua bể chứa hoặc được bơm qua tuyển từ uớt từ trường thấp, sau đó sản phẩm không từ là tinh quặng đất hiếm cũng sẽ được bơm vào bể chứa như trên, để lắng và khử nước và sấy khô. Phần quặng đuôi của tuyển chính (sản phẩm giàu máy) được cấp thêm thuốc tập hợp để tuyển vết đất hiếm 2 lần. Các sản phẩm trung gian được cấp vào các vị trí phù hợp trong dây chuyền bằng bơm hoặc tự chảy. Quặng đuôi của khâu tuyển vết lần 2 được bơm ra bãi thải.

Khi thí nghiệm theo sơ đồ hình 19, có lắp thêm Xyclon Ø 75 và Ø 50 vào giữa khâu nghiền và phân cấp với thùng khuấy tiếp xúc để khử bùn hai lần. Bùn quặng sau khi nghiền được bơm vào xyclon Ø 75, bùn trên của xyclon Ø 75 được bơm tiếp vào xyclon Ø 50. Đất quặng của cả hai xyclon tự chảy vào thùng khuấy. Bùn trên xyclon Ø 50 tự chảy ra bãi thải.

IV - Kết quả thí nghiệm :

IV.1 - Độ mịn nghiền :

Trong khâu nghiền đã sử dụng máy nghiền bi làm việc với phân cấp xoắn và xyclon thủy lực trong chu trình kín để đạt độ mịn nghiền 100 % - 15 mm như đã xác định trong phòng thí nghiệm và hạn chế sự bùn hoá của vật liệu. Kết quả phân tích xây các sản phẩm nghiền sau mỗi giai đoạn nghiền ghi trong

bảng 4 cho thấy đã đạt được độ mịn trong từng giai đoạn như mong muốn. Sau hai giai đoạn nghiền và phân cấp, gần 97 % vật liệu nghiền đã có độ mịn $- 0,16 \text{ mm}$, xấp xỉ như độ mịn trong phòng thí nghiệm.

Bảng 4 : Kết quả phân tích rây sản phẩm nghiền

Sau nghiền giai đoạn I		Sau nghiền giai đoạn II	
mm	%	mm	%
+ 0,25	3,33	+ 0,16	3,22
- 0,25 + 0,074	38,33	- 0,16 + 0,074	17,34
- 0,074	58,34	- 0,074	79,44

IV.2 - Xác định chi phí thuốc tuyển :

Trên cơ sở các điều kiện và chế độ tuyển đã được nghiên cứu xác lập tối ưu trong phòng thí nghiệm, các thí nghiệm trên dây chuyền thiết bị tuyển liên tục cỡ bán công nghiệp đã được tiến hành trong điều kiện cố định các chế độ : độ mịn nghiền, tỷ lệ rắn lỏng của bùn quặng trong các khâu tuyển, độ PH môi trường và thời gian tuyển mỗi. Các điều kiện được xem xét hiệu chỉnh cho phù hợp là mức chi phí thuốc tuyển trong từng khâu.

IV.3 - Xác định sơ đồ công nghệ hợp lý :

Thí nghiệm đã được tiến hành theo ba sơ đồ hình 17, 18 và 19. Sự khác biệt giữa sơ đồ hình 17 và hình 18 là trong sơ đồ hình 18 có thêm khâu tuyển từ sản phẩm tinh quặng tuyển nổi II để đánh gín khả năng tách sâu Fe còn lại trong tinh quặng tuyển nổi, nâng cao chất lượng sản phẩm. Ở sơ đồ hình 19 còn có thêm khâu khử bùn vật liệu đã nghiền trước khi đưa vào tiếp xúc thuốc và tuyển nổi.

Kết quả thí nghiệm ghi trong bảng 4. Khi có thêm khâu tuyển từ để tách Fe trong sản phẩm tinh quặng tuyển tinh II đã làm tăng hàm lượng tổng Sxyt đất hiếm lên 2 % song cũng làm giảm thực thu tới 1,59 %. Có thể do ảnh hưởng của sự quay vòng sản phẩm trung gian (phần có từ) của khâu tuyển từ vào khâu tuyển nổi. Các hạt manhêtit khi qua khâu tuyển từ đã bị nhiễm từ trở thành những hạt man châm nhỏ và tạo nên sự bám dính, keo tụ của các hạt khoáng vật đất hiếm có từ tính trung bình xung quanh các hạt nhân manhêtit đã bị nhiễm từ để tạo thành các hạt kết bông có kích thước lớn, cản trở đến khả năng bám vào bóng khí và nổi của chúng.

Ở sơ đồ thí nghiệm hình 19 khi vật liệu đã được khử bùn trước khi đưa vào tuyển nổi có giảm bớt được mức chi phí thuốc tuyển và tăng hàm lượng tổng Sxyt đất hiếm trong tinh quặng 3,47 % song lại làm giảm thực thu đi rất lớn (tới 15,1 %).

Từ kết quả thí nghiệm đã dẫn ra cho thấy sơ đồ hình 18 là phù hợp hơn so với hai sơ đồ còn lại trong công nghệ tuyển quặng đất hiếm Việt Nam. Tuy nhiên cũng cần xem xét thêm việc đưa khâu tuyển từ vào dây chuyền công nghệ cho phù hợp hơn để có thể giảm sự mất mát đất hiếm ít hơn nữa. Có thể là quặng đuôi quá tuyển từ (sản phẩm có từ) không quay vòng vào tuyển nổi chính mà được tuyển tiếp với máy tuyển từ ướt từ trường thấp khác để tách manhêtit sạch thải bỏ, còn sản phẩm trung gian (không từ) được quay trở lại tuyển từ lần I.

Bảng 4 : Kết quả thí nghiệm theo sơ đồ hình 17, 18 và 19 :

Sơ đồ	Mức chi phí thuốc tuyển/tỉ sản phẩm	Tên	Thu hoạch δ (%)	Hàm lượng Ln_2O_3 (%)	Thực thu Ln_2O_3 (%)
	Na_2SiO_3				
	TC : 3000	Quặng tinh	7,79	27,61	30,25
17	TT1 : 1000				
	TT2 : 500	Quặng thái	32,21	0,57	19,75
	Ôlôic				
	TC : 550				
	TV1 : 110	Quặng dầu	100,00	3,68	100,00
	TV2 : 110				
		Quặng tinh	7,02	29,62	78,66
18	nt	Quặng thái	92,98	0,62	21,34
		Quặng dầu	100,00	2,70	100,00
	Na_2SiO_3				
	TC : 3000				
	TT1 : 500	Quặng tinh	5,11	33,05	62,32
	TT2 : 500				
19	Ôlôic :	Quặng Thái	70,96	0,35	9,07
	TC : 475	Bùn thái	23,93	3,24	28,61
	TV1 : 100				
	TV2 : 100	Quặng dầu	100,00	2,71	100,00

IV.4 - Các chỉ tiêu kỹ thuật của dây chuyền công nghệ

Trong phụ lục 14 và 15 là kết quả thí nghiệm của nhiên ca với cùng điều kiện và chế độ tuyển với thuốc tập hợp là SiO_2 và Na- O_2 at. Các chỉ tiêu đã nhận được trong nhiên ca đã thể hiện lưu trình công nghệ có sự ổn định khá cao. Khi dùng Na- O_2 at làm thuốc tập hợp, quặng tinh tuyển nổi có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm dao động từ 29,63 đến 31,02 % trung bình là 30,43 %. Mức thực thu đất hiếm dao động từ 81,18 % đến 83,53 %, trung bình là 82,03 %.

Với SiO_2 là thuốc tập hợp, quặng tinh đất hiếm có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm dao động từ 26,99 % đến 31,61% trung bình là 29,62 %. Mức thực thu dao động từ 75,48 % đến 80,53 %, trung bình đạt 78,66 %.

Kết quả lấy mẫu kiểm tra định tính và định lượng toàn sơ đồ trình bày trong phụ lục số 16. Kết quả cũng cho thấy rằng các điểm quay vòng của các sản phẩm trung gian trong dây chuyền công nghệ là hợp lý, không làm giảm hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm của dòng bùn quặng đi vào mỗi khâu.

Trong quá trình thí nghiệm xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của dây chuyền công nghệ đã thu hồi được xấp xỉ 3,6 3.600 kg quặng tinh đất hiếm có hàm lượng Ln_2O_3 là 29,7 %.

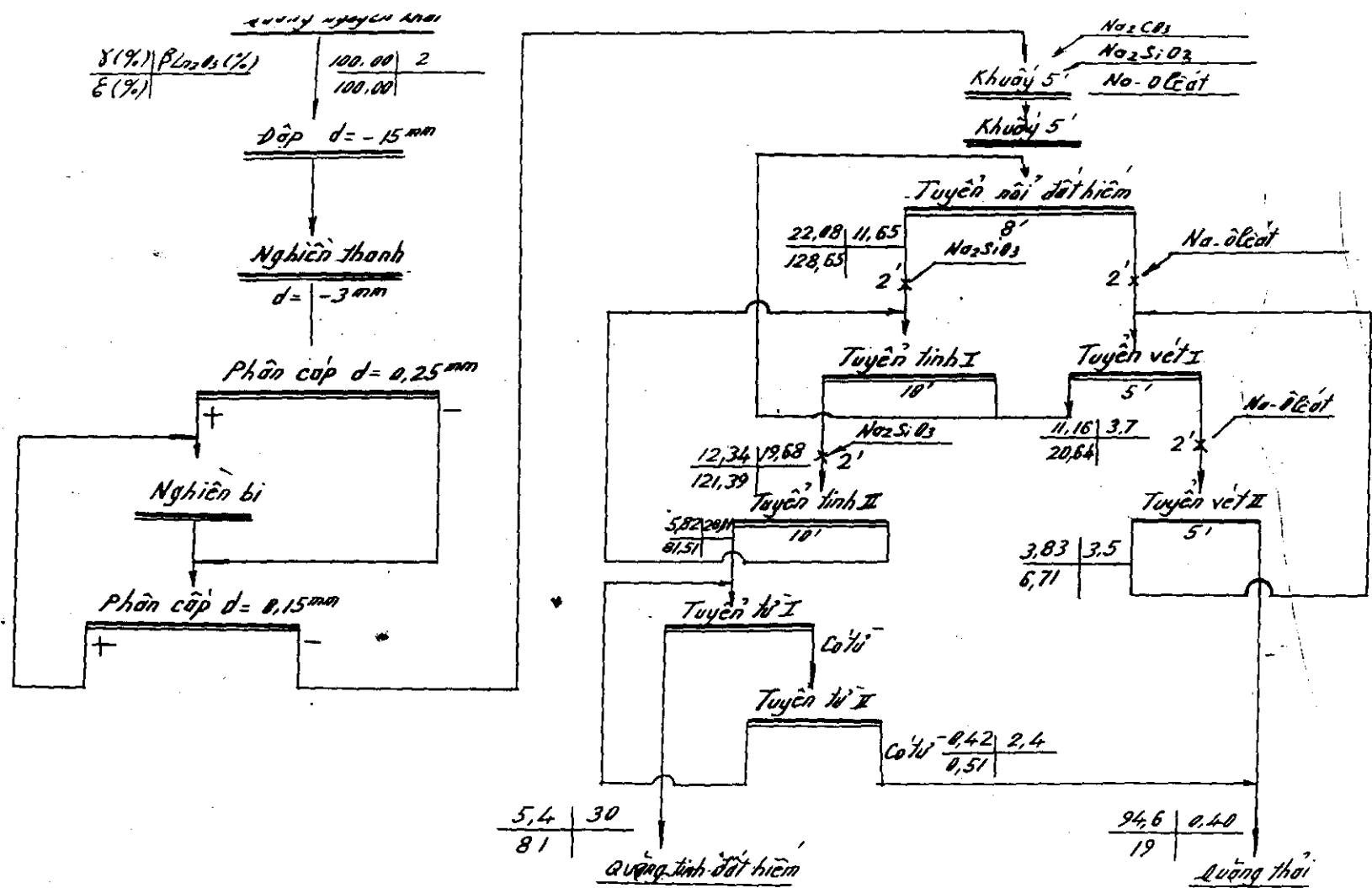
Kết quả phân tích hóa thành phẩm vật chất của quặng tinh đất hiếm ghi trong phụ lục 17.

V - Sơ đồ đề nghị và các chỉ tiêu công nghệ dự kiến :

Từ kết quả thí nghiệm bán công nghiệp đề nghị áp dụng công nghệ tuyển quặng đất hiếm Yên Phú với các chỉ tiêu kỹ thuật dự kiến như sơ đồ hình 21, gồm các công đoạn sau :

1 - Chuẩn bị nguyên liệu :

Quặng nguyên được đập đến cỡ hạt - 15 mm, sau đó được nghiền trong máy nghiền thanh để giảm kích thước hạt tới - 3mm. Sản phẩm sau nghiền thanh được phân cấp và nghiền tiếp trong máy nghiền bi cùng làm việc trong chu trình kín



Hình 21: Sơ đồ đề nghị và các chỉ tiêu kỹ thuật dự kiến công nghệ tuyển quặng đất hiếm Yên - Phú

với máy phân cấp ruột xoắn để nghiền đến cỡ hạt 100 % -0,15mm

2 - Tuyển nổi đất hiếm :

Quặng đã nghiền được tiến hành tuyển nổi đất hiếm bằng Na-ôlêít trong môi trường được điều chỉnh bằng xôđa và thủy tinh lỏng gồm một khâu tuyển chính, hai khâu tuyển tinh và hai khâu tuyển vết .

Mức chi phí thuốc tuyển là :

Xô đa : 5000 g/t

Na_2SiO_3 : 5400 -

Na-ôlêít: 1150 -

Các sản phẩm trung gian được vòng lại khâu tuyển trước đó .

3 - Tuyển từ :

Quặng tinh tuyển nổi được tuyển tiếp trên máy tuyển từ ướt từ trường yếu với hai khâu, tuyển tinh và tuyển vết. Sản phẩm sắt từ ở khâu tuyển tinh sẽ được tuyển vết ở cường độ từ trường thấp hơn để tách Fe sạch thải bỏ. Sản phẩm không từ của khâu tuyển vết sẽ được quay vòng trở lại khâu tuyển từ lần I .

Từ quặng dân có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm 2 % sau khâu tuyển nổi đất hiếm và tuyển từ tách Fe sẽ nhận được tinh quặng đất hiếm có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm là : 30 % với mức thực thu kim loại là 81 % .

VI - Kết luận chung và đề nghị :

Với kết quả thí nghiệm trong phòng và bán công nghiệp có thể kết luận như sau :

1 - Quặng Yên Phú có sự xâm nhiễm mịn và đã bị phong hóa mạnh vì vậy cần phải tiến hành nghiền kết hợp với phân cấp theo nhiều giai đoạn để giảm dần kích thước hạt tới độ mịn 100 % - 0,15 mm và hạn chế sự bầm hóa của đất hiếm trong quá trình nghiền .

2 - Công nghệ tuyển phù hợp với quặng Yên Phú là tuyển nổi chọn riêng đất hiếm trong môi trường có độ PH=8-8,5 được điều chỉnh bằng Xôda và Na_2SiO_3 . Tiếp đó là tuyển từ ướt từ trường yếu để tách sâu Fe và nâng cao hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong tinh quặng.

3 - Trong ba loại thuốc tập hợp đã sử dụng chủ thí nghiệm Na-ôliat có tính chọn lọc cao hơn ôlêat và xà phòng dầu cá, vì vậy đã nhận được tinh quặng có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm và mức thực thu đất hiếm cao hơn.

4 - Các chỉ tiêu công nghệ có thể đạt được trên quy mô bán công nghiệp là :

Từ quặng Nguyên khai có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm là 2,72 %, sau khi nghiền đến độ hạt 100 % - 0,15 mm và tuyển nổi đất hiếm với một khâu tuyển chính, hai khâu tuyển tinh và hai khâu tuyển vết và tuyển tinh quặng tuyển nổi nhận được tinh quặng đất hiếm có hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm là 30,48 % thực thu 82,03 %.

5 - Các chỉ tiêu kỹ thuật đã nhận được trong nhiều thí nghiệm (trên 20 ca) với dây chuyền thiết bị tuyển liên tục cỡ bán công nghiệp có sự dao động nhỏ (hàm lượng tổng ôxyt đất hiếm trong quặng tinh là 29,6 % $\pm$ 2 % thực thu đất hiếm là 78,66 % $\pm$ 2%) và sản phẩm tinh quặng đất hiếm hỗn hợp ($\approx$ 3.600 kg) đã thu hồi được trong quá trình thí nghiệm bán công nghiệp có hàm lượng tổng ôxyt Đất hiếm là 29,7 % đã thể hiện lưu trình công nghệ đã được xác lập và thử nghiệm có tính ổn định cao.

6-Để ngai áp dụng công nghệ tuyển quặng đất hiếm Yên Phú với các chỉ tiêu kỹ thuật dự kiến như sơ đồ hình 21 để làm cơ sở cho việc lập đề án thiết kế công nghệ xưởng tuyển quặng đất hiếm Yên Phú sau này, các chỉ tiêu công nghệ chính như sau :

Mức chi phí thuốc tuyển : Xôda : 5000 g/t
 Na_2SiO_3 : 5400 g/t
 Na-ôliat : 1.150 g/t

Thực thu In_2O_3 = 81,6

7 - Do ảnh hưởng của quá trình phong hóa đã làm biến đổi một số tính chất vật lý của các khoáng vật đất hiếm và sắt có trong quặng (tỉ trọng và từ tính) dẫn đến việc tuyển quặng đất hiếm Yên Phú bằng phương pháp tuyển trọng lực và tuyển từ không có hiệu quả .

8.- Để chủ động việc cung cấp thuốc tập hợp cho sản xuất sau này cần tiến hành công tác nghiên cứu tìm kiếm các loại dầu thực vật ở trong nước có chứa lượng axit ôlêic cao và tiến hành tách ôlêic kỹ thuật để tự tổng hợp Na-ôlêat bằng các nguyên liệu sẵn có ở trong nước./.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

(1) : Phạm Minh Sơn - Đặng Vũ Minh .

Báo cáo tổng kết đề tài "Nghiên cứu công nghệ xử lý quặng đất hiếm Yên Phú" - 1991 Tài liệu lưu trữ của Viện Vật lý - Viện KHVN .

(2) : H.Schubert .

Tuyển khoáng vật rắn - tập I và II nhà xuất bản công nghiệp then chốt C.H.D. Đức - Leipzig - 1967 .

(3) : Trần Thanh Tùng .

" Báo cáo kết quả lấy mẫu bán công nghiệp quặng đất hiếm Yên Phú (Yên Bái)" - Liên đoàn địa chất 10 - 1992

Phụ lục 1 : Ảnh hưởng của PH môi trường đến kết quả tuyển
nội quặng đất hiếm Yên Phú bằng axit ôlêic

Điều kiện thí nghiệm : Na_2SiO_3 : 4.000g/t

ôlêic : 400 g/t

Số T.T	PH Môi trường	Tên sản phẩm	Thu hoạch			Ln_2O_3	
			γ (%)	β (%)	ϵ (%)	γ (%)	ϵ (%)
1	pH = 11	Q. tinh thô	2,43	21,2	42,93		
		Q. đuôi	97,57	0,7	57,07		
		Quặng dầu	100,00	1,2	100,00		
2	pH = 10	Q. tinh thô	3,14	18,00	47,1		
		Q. đuôi	96,86	0,66	52,9		
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00		
3	pH = 9	Q. tinh thô	3,57	16,4	48,79		
		Q. đuôi	96,43	0,64	51,21		
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00		
4	pH = 8	Q. tinh thô	7,43	9,8	60,68		
		Q. đuôi	92,57	0,51	39,32		
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00		
5	pH = 7,5	Q. tinh thô	13,86	5,4	62,37		
		Q. đuôi	86,14	0,52	37,63		
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00		

Ảnh hưởng của pH môi trường đến kết quả tuyển nổi quặng
đất hiếm Yên Phú

Điều kiện thí nghiệm : Thuốc tập hợp : xà phòng dầu cá
500 g/t ; Na_2SiO_3 : 4000 g/t

T.T	Độ pH	Tên sản phẩm	Thu hoạch γ (%)	Ln_2O_3		
				β (%)	ϵ (%)	
		Q. tính thô	2,0	20,0	33,33	
6	pH = 11	Q. đuôi	98,0	0,41	66,67	
		Quặng dầu	100,00	1,2	100,00	
		Q. tính thô	3,43	11,20	32,01	
7	pH = 10	Q. đuôi	96,57	0,84	67,99	
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00	
		Q. tính thô	5,57	10,0	46,42	
8	pH = 9	Q. đuôi	94,43	0,68	53,58	
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00	
		Q. tính thô	9,22	7,10	54,55	
9	pH = 8	Q. đuôi	90,78	0,60	45,45	
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00	
		Q. tính thô	14,64	5,00	61,0	
10	pH = 7,5	Q. đuôi	85,36	0,55	39,0	
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00	
		Q. tính	13,36	5,0	55,67	
11	pH = 7	Q. đuôi	86,64	0,62	44,33	

Phụ lục 3

Ảnh hưởng của Na_2SiO_3 đến kết quả tuyển nổi quặng đất hiếm
Yên Phú

Điều kiện thí nghiệm : ôlêic : 400 gam/ tấn

Xô đa : 2000 g/tấn

T.T	Mức chỉ phí Na_2SiO_3 g/t	Tên sản phẩm	Thu hoạch γ (%)	CaO β (%)	Ln_2O_3 ε (%)
12	5000	Q. tinh thô	5,43	11,60	52,49
		Q. đuôi	94,57	0,60	47,51
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00
13	4500	Q. tinh thô	8,43	8,00	56,2
		Q. đuôi	91,57	0,57	43,8
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00
14	4000	Q. tinh thô	7,43	9,80	60,68
		Q. đuôi	92,57	0,54	39,32
		Quặng dầu	100,00	1,20	100,00
15	3000	Q. tinh thô	12,43	6,40	66,29
		Q. đuôi	87,57	0,46	33,71
		Q. dầu	100,00	1,20	100,00
16	2000	Q. tinh thô	16,21	4,0	54,03
		Q. đuôi	83,79	0,66	45,97
		Q. dầu	100,00	12,00	100,00

Phụ lục 4

Ảnh hưởng của mức chi phí axit ôlêic đến kết quả tuyển nổi đất hiếm Yên Phú

Điều kiện thí nghiệm : Xô đa : 2000 g/t
 Na_2SiO_3 : 4000 g/tấn

T.T	Mức chi phí ôlêic g/t	Tên sản phẩm	Thu hoạch Ln_2O_3		
			γ (%)	β (%)	ϵ (%)
17	500	Q. tính thô	5,29	12,81	56,47
		Q. đuôi	94,61	0,55	43,53
		Quặng dần	100,00	1,20	100,00
18	600	Q. tính thô	11,57	7,2	69,42
		Q. đuôi	83,43	0,42	30,58
		Q. Dầm	100,00	1,20	100,00
19	700	Q. tính thô	9,57	8,20	65,60
		Q. đuôi	90,43	0,46	34,60
		Q. dần	100,00	1,20	100,00
20	800	Q. tính thô	14,0	5,6	65,33
		Q. đuôi	86,0	0,48	34,67
		Q. dần	100,00	1,20	100,00

Phụ lục 5

Ảnh hưởng của mức chi phí xà phòng dầu cán đến kết quả tuyển nổi đất hiếm Yên Phú

Điều kiện thí nghiệm : Xô đa : 5000 g/t

Na_2SiO_3 : 4000 g/tấn

Mức chi phí			Thu hoạch		Ln_2O_3	
T.T	S.F dầu cá	Tên sản phẩm	γ (%)	β (%)	ϵ (%)	
	g/T					
		Q. tinh thô	2,0	20,0	33,33	
21	500	Q. đuôi	98,0	0,41	66,67	
		Q. dầu	100,0	1,20	100,00	
		Q. tinh thô	5,5	10,04	46,02	
22	800	Q. đuôi	94,5	0,69	53,98	
		Q. dầu	100,0	1,20	100,00	
		Q. tinh thô	8,57	8,2	58,56	
23	900	Q. đuôi	91,43	0,54	41,44	
		Q. dầu	100,00	1,20	100,0	
		Q. tinh thô	7,29	9,20	55,89	
24	1 000	Q. đuôi	92,71	0,57	44,11	
		Q. dầu	100,00	1,20	100,00	
		Q. tinh thô	9,86	6,5	53,41	
25	1200	Q. đuôi	90,14	0,62	46,59	
		Q. dầu	100,00	1,20	100,00	

Ảnh hưởng của mức chi phí Na-glêat đến kết quả tuyển nổi
quặng đất hiếm Yên Phú

Điều kiện thí nghiệm : Na_2SiO_3 : 3.000 g/t ăn

Nô đa : 2.000 g/ tấn

Mức chi phí		Tên sản phẩm	Thu hoạch		Ln_2O_3	
1.2	Na - glêat		γ (%)	β (%)	ϵ (%)	
	(g/t)					
		Quặng tinh thô	3,00	19,80	60,61	
26	500	Quặng đuôi	97,00	0,40	39,39	
		- - - - -				
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00	
		Quặng tinh thô	3,76	18,17	69,72	
27	600	Quặng đuôi	96,24	0,31	30,28	
		- - - - -				
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00	
		Quặng tinh thô	6,12	11,29	70,43	
28	700	Quặng đuôi	93,88	0,31	29,57	
		- - - - -				
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00	
		Quặng tinh thô	2,12	19,87	42,98	
29	300	Quặng đuôi	97,88	0,57	57,02	
		- - - - -				
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00	

Điều kiện thí nghiệm : Hô tả : 2.000 g/t
Na-Glôat : 500 g/t

T.Đ	Mức chi phí Na_2SiO_3 (g/t)	Tên sản phẩm	Thu hoạch!		
			γ (%)	β (%)	ϵ (%)
		Quặng tinh thô	3,0	19,80	59,40
30	4.000	Quặng đuôi	97,0	0,40	40,60
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00
		Quặng tinh thô	3,76	18,17	69,72
31	3.500	Quặng đuôi	96,24	0,31	30,28
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00
		Quặng tinh thô	5,82	11,80	70,08
32	3.000	Quặng đuôi	94,18	0,31	29,92
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00
		Quặng tinh thô	6,20	10,80	68,33
33	2.500	Quặng đuôi	93,80	0,33	31,67
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00
		Quặng tinh thô	9,88	7,60	76,62
34	2000	Quặng đuôi	90,12	0,25	23,38
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00

Kết quả thí nghiệm tuyển quặng đất hiếm Yên Phú theo sơ đồ
đình 11 - 12 và 13

			Thu hoạch	Ln_2O_3	
I.2	Cơ sở hình	Tên sản phẩm	γ (%)	β (%)	ϵ (%)
		Quặng tinh thô	4,42	14,00	63,14
35	11	Quặng đuôi	95,58	0,38	36,86
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00
		Quặng tinh thô I	2,60	16,20	42,98
36	12	Q. tinh thô II	0,26	7,40	1,96
		Q. đuôi	97,14	0,56	55,06
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00
		Quặng sắt từ	24,00	0,80	19,59
		Q. tinh thô	3,24	14,40	47,61
37	13	Q. tinh vết	5,63	4,20	24,13
		Q. đuôi	67,13	0,13	8,67
		Quặng dầu	100,00	0,98	100,00

Kết quả thí nghiệm sơ đồ hồ công nghệ
tuyển quặng sắt hiếm Yên Phú

			Ln_2O_3	
Tên sản phẩm	Thu hoạch	-	-	-
	γ (%)	β (%)	δ (%)	
Quặng tinh II	1,40	31,00	44,29	
Quặng trung gian II	0,73	17,40	12,96	
Quặng tinh I	2,13	26,34	57,25	
Quặng trung gian I	1,63	7,50	12,47	
Quặng tinh thô	3,76	18,17	69,72	
Quặng tinh vết I	2,58	7,00	18,43	
Quặng tinh vết II	2,98	3,40	10,34	
Quặng đuôi	90,68	0,02	1,51	
Quặng dầu	100,00	0,98	100,00	

Kết quả thí nghiệm sơ đồ kính công nghệ tuyển quặng
sắt hiem Yên Phú (trong phòng thí nghiệm) .

Tên sản phẩm	Thu hoạch γ (%)	Ln_2O_3	
		β (%)	ϵ (%)
Quặng tinh đất hiem	2,84	29,00	84,04
Quặng thải	97,16	0,16	15,96
Quặng dầu	100,00	0,98	100,00
Sản phẩm			
trung gian			
Quặng trung gian I	5,64	8,40	48,34
Quặng trung gian II	2,64	17,40	46,87
Quặng tinh tuyển vết I	2,76	5,00	14,08
Quặng tinh tuyển vết II	3,62	3,00	11,08

Kết quả phân tích mẫu kiểm tra
trong khi thi công hào lấy mẫu nghiên cứu

T.T	!	Ký hiệu mẫu	!	Hàm lượng Ln_2O_3 (%)
1	!	MR - 1	!	2,14
2	!	MR - 2	!	3,15
3	!	MR - 3	!	5,59
4	!	MR - 4	!	3,62
5	!	MR - 5	!	3,49
6	!	MR - 6	!	5,30
7	!	MR - 7	!	1,78
8	!	MR - 8	!	2,28
9	!	MR - 9	!	3,73
10	!	MR - 10	!	3,45
11	!	MR - 11	!	2,21
12	!	MR - 12	!	4,33
13	!	MR - 13	!	5,55
14	!	MR - 14	!	5,19
15	!	MR - 15	!	4,31
16	!	MR - 16	!	3,92
17	!	MR - 17	!	1,26
18	!	MR - 18	!	1,13
19	!	MR - 19	!	1,29
20	!	MR - 20	!	1,49
21	!	MR - 24	!	1,39
22	!	MR - 25	!	2,90
23	!	MR - 26	!	0,50
	!		!	

Kết quả thí nghiệm theo sơ đồ hình 17 phụ thuộc vào mức chi phí ôlêic và Na_2SiO_3 cho các khâu tuyển

T.T	Thuốc tuyển	Mức chi phí $\times$	Tên	Thu hoạch	Hàm lượng	Thực thu	Ghi chú
		(g/t)	sản phẩm	(%)	Ln_2O_3 (%)	Ln_2O_3 (%)	
1	2	3	4	5	6	7	8
TN-1	Na_2SiO_3	TC : 4250	Quặng tinh II	10,74	21,52	84,66	
	ôlêic	TT ₁ : 1200	Q. thái	89,26	0,47	15,34	
		TC : 1300	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	
		TV1 : 250	Q. dầu	100,00	2,73	100,00	
		TV2 : 250					
TN - 2	Na_2SiO_3	TC : 3400	Q. tinh II	9,05	24,38	81,72	
		TT1 : 1000	Q. thái	90,95	0,54	18,28	
	ôlêic	TC : 725	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	
		TV1 : 155	Q. dầu	100,00	2,70	100,00	
		TV2 : 155					
TN - 3	Na_2SiO_3	TC : 3900	Q. tinh II	9,25	25,75	82,99	
	TT1	TT1 : 1200	Q. Thái	90,75	0,54	17,01	
		TV1 : 175	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	
	ôlêic	TC : 650	Q. dầu	100,00	2,87	100,00	
		TV2 : 175					

2	!	3	!	4	4	!	5	!	6	!	7	!	8	!
Na_2SiO_3	!	TC: 4250	!	Quảng tỉnh II	!		8,23	!	27,21	!	81,99	!		!
	!	TT1: 1200	!	Quảng thái	!		91,77	!	0,54	!	18,01	!		!
Olêic	!	TC : 750	!		!			!		!		!		!
	!	TV1: 125	!	Quảng dầu	!			!	2,73	!	100,00	!		!
	!	TV2: 125	!		!			!		!		!		!
	!		!		!			!		!		!		!
Na_2SiO_3	!	TC : 3900	!	Quảng tỉnh	!		7,79	!	27,61	!	80,25	!		!
	!	TT1 : 1000	!		!			!		!		!		!
	!	TT2 : 500	!	Quảng thái	!		92,21	!	0,57	!	19,75	!		!
Olêic	!	TC : 650	!		!			!		!		!		!
	!	TV1 : 110	!	Quảng dầu	!		100,00	!	2,68	!	100,00	!		!
	!	TV2 : 110	!		!			!		!		!		!

Kết quả thí nghiệm theo sơ đồ hình 17 phụ thuộc vào mức chi phí
 $\text{Na} - \text{ôlênit}$ và Na_2SiO_3 cho các khâu tuyển

ST	Thuốc	Mức chi phí (g/t)	Tên sản phẩm	Thu hoạch γ (%)	Hàm lượng Ln_2O_3 (%)	Thực thu Ln_2O_3 (%)	Ghi chú
1.6	Na_2SiO_3	TC : 4000	Q. tỉnh II	6,58	30,65	76,68	
		TT1 : 1200					
		TT2 : 500					
	$\text{Na} - \text{ôlênit}$	TC : 900	Q. thái	93,42	0,66	23,32	
		TV1 : 200					
		TV2 : 200					
1.7	Na_2SiO_3	TC : 3500	Q. tỉnh II	9,60	23,0	84,92	
		TC1 : 750					
		TT2 : 250					
	$\text{Na} - \text{ôlênit}$	TC : 800	Q. thái	90,40	0,43	15,08	
		TV1 : 180					
		TV2 : 180					
1.8	Na_2SiO_3	TC : 3900	Q. tỉnh II	7,04	31,02	81,18	
		TT1 : 1000					
		TT2 : 500					
	$\text{Na} - \text{ôlênit}$	TC : 800	Q. Thái	92,96	0,54	18,82	
		TV1 : 180					
		TV2 : 180					

KẾT QUẢ THI NGHIỆM THEO SƠ ĐỒ Hình 18

Bảng ô liêc

	Tên sản phẩm	Thu hoạch (%)	Hàm lượng Ln_2O_3 (%)	Thực thu Ln_2O_3 (%)
1	2	3	4	5
N.9	Q. tỉnh	6,93	29,93	76,26
	Q. thái	93,07	0,69	23,74
	Q. dầu	100,00	2,72	100,00
N.10	Q. tỉnh	7,38	29,66	78,74
	Q. thái	92,62	0,64	21,26
	Q. dầu	100,00	2,78	100,00
N.11	Q. tỉnh	7,23	20,63	80,53
	Q. Thái	92,77	0,58	19,47
	Q. dầu	100,00	2,75	100,00
N.12	Q. Tỉnh	7,34	30,47	79,87
	Q. thái	92,66	0,61	20,13
	Q. dầu	100,00	2,80	100,00
N.13	Q. tỉnh	6,36	30,50	75,48
	Q. thái	93,64	0,67	24,52
	Q. dầu	100,00	2,57	100,00
N.14	Quặng tỉnh	7,75	26,99	79,84
	Q. thái	92,25	0,57	20,16
	Q. dầu	100,00	2,62	100,00

	2	3	4	5
! Q. tỉnh	7,30	27,98	30,53	
! Q. thái	92,20	0,57	19,47	
! Q. Dầu	100,00	2,71	100,00	
! Q. tỉnh	7,20	27,69	78,49	
! Q. thái	92,80	0,59	21,51	
! Q. dầu	100,00	2,54	100,00	
! Q. tỉnh	7,10	31,61	79,87	
! Q. thái	92,90	0, 48	20,13	
! Q. dầu	100,00	2,81	100,00	
! Q. tỉnh	6,64	30,69	75,75	
! Q. thái	93,36	0,70	24,25	
! Q. dầu	100,00	2,69	100,00	
! Q. tỉnh	7,17	29,62	78,66	
! Q. thái	92,83	0,62	21,34	
! Q. dầu	100,00	2,70	100,00	

Kết quả thí nghiệm theo sơ đồ hình 18
bằng Na - ôlêít

Tên sản phẩm	Thu hoạch (%)	Hàm lượng Ln_2O_3 (%)	Thực thu Ln_2O_3 (%)
Q. tinh	7,04	31,02	81,18
Q. thái	92,96	0,54	18,82
Q. dầu	100,00	2,69	100,00
Q. tinh	7,64	29,63	82,53
Q. thái	92,36	0,48	16,47
Q. dầu	100,00	2,71	100,00
Q. tinh	7,28	30,79	81,51
Q. thái	92,72	0,55	18,49
Q. dầu	100,00	2,75	100,00
Q. tinh	7,32	30,48	82,03
Q. thái	92,68	0,53	17,97
Q. dầu	100,00	2,72	100,00

Kết quả kiểm tra định tính và định lượng
toàn sơ đồ

Dân sản phẩm	Thu hoạch γ (%)	Hàm lượng Ln_2O_3 (%)	Phân bố Ln_2O_3 (%)
2. tinh tuyến chính	27,64	12,8	128,65
2. tinh tuyến vết I	15,34	3,7	20,64
2. tinh tuyến vết II	5,27	3,5	6,71
2. tinh tuyến tinh I	15,44	21,62	121,62
2. tinh đất hiếm	7,28	30,79	81,51
Quặng thái			
Quặng nguyên	100,00	2,75	100,00

Thành phần hóa học quặng tinh đất hiếm

Thành phần	Hàm lượng (%)	Thành phần	Hàm lượng (%)
Ln_2O_3	29,7	CaO	0,58
P_2O_5	14,5	Fe_2O_3	22,10
Al_2O_3	3,50	Th O_2	0,20
SiO_2	14,10		



VIỆN MỎ - LUYỆN KIM INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY

30^B Đoàn Thị Điểm - Hà Nội

Tel : 256983 - 256994 Fax :



PHẦN 2

BAO CAO KẾT QUẢ ĐỀ TÀI
"NGHIÊN CỨU THUY LUYỆN QUANG TINH
ĐÁT HIEM YÊN PHU"

o
o) o

Mở đầu

- I - Nghiên cứu kiểm chứng thủy luyện ở quy mô phòng thí nghiệm.
 - I.1 - Nghiên cứu phân hủy quặng tinh đất hiếm
 - I.1.1 - Nghiên cứu phân hủy quặng bằng axit Sunfuric
 - I.1.2 - Nghiên cứu định hướng phân hủy quặng tinh đất hiếm bằng axit Sunfuric ở nhiệt độ cao.
 - I.2 - Nghiên cứu quá trình tách nhóm bằng phương pháp Sunfat kép.
- II - Nghiên cứu thủy luyện quặng tinh đất hiếm Yên phú ở quy mô BCN.
 - II.1 - Sơ đồ thiết bị thủy luyện quặng tinh đất hiếm
 - II.2 - Các kết quả nghiên cứu
 - II.2.1 - Nghiên cứu phân hủy quặng bằng Axit Sunfuric
 - II.2.2 - Nghiên cứu tách nhóm ở quy mô BCN
 - II.2.3 - Nghiên cứu thực thu nhóm trung và nặng trong quá trình tách sắt và thôri.
- III - Sản phẩm Oxyt đất hiếm nhóm trung và nặng trong quá trình sản xuất BCN.
- IV - Một số nhận xét qua đợt sản xuất thử quy mô BCN.

Kết luận chung và kiến nghị.

= < =
M Ỏ Đ Ầ U

Quặng đất hiếm Yên phú tồn tại chủ yếu dạng khoáng Xenotim nên chiếm tỉ lệ nhóm trung gian và nặng tương đối lớn (trên 40% trong tổng của chúng). Các nguyên tố đất hiếm này có giá trị kinh tế cao và được ứng dụng rộng rãi trong rất nhiều các lĩnh vực khoa học - kỹ thuật.

Vì vậy việc chế biến quặng đất hiếm Yên phú để thu đất hiếm nhóm trung gian và nặng là vấn đề đang được quan tâm.

Trong những năm 1990 - 1991 các tác giả của Viện vật lý thuộc Viện khoa học Việt nam (Nay là Trung tâm tự nhiên và công nghệ quốc gia) đã tiến hành xử lý quặng tinh đất hiếm. (Thành phần như sau : Ln_2O_3 : 25 %; SiO_2 = 10,2%; Fe_2O_3 : 25,5 % Al_2O_3 : 3,8 %, mất trọng lượng khi nung : 9%. Hàm lượng Oxit các nguyên tố từ Sm - Lu và Y chiếm xấp xỉ 50 % trong tổng Oxit đất hiếm) bằng phương pháp axit Sunfuric và tách đất hiếm bằng phương pháp sunfat kép và đã đưa ra các thông số phân hủy quặng:

Nhiệt độ phân hủy 150°C

Thời gian phân hủy 4 giờ

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (g)} \\ \text{Tỉ lệ } \frac{\text{QT (g)}}{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (g)}} = 2 \text{ với axit } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad 93 \% \\ \frac{\text{QT (g)}}{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (g)}} = 3 \quad " \quad " \quad 80 \% \end{array}$$

độ lớn hạt quặng 0,074 mm

Mỗi mẫu thí nghiệm 100 g quặng tinh

Ở các điều kiện này cho hiệu suất phân hủy trên 98 %.

Đồng thời đã nghiên cứu tách nhóm ở dạng muối sunfat kép bằng hai tác nhân Natri sunfat và natri cacbonat và đưa ra các thông số :

Nhiệt độ kết tủa 30°C

Thời gian 1 giờ

$$\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{Tỉ lệ } \frac{\text{Ln}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 6 \text{ (theo trọng lượng)} \\ \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Ln}_2\text{O}_3} = 9 \end{array}$$

Ở các điều kiện này có thể kết tủa xấp xỉ 50 % các nguyên tố đất hiếm trong dung dịch.

Dung dịch sau kết tủa sunfat kép được trung hoà bằng dung dịch natri hydroxyt đến pH = 4 để kết tủa hydroxyt sắt và hydroxyt thori. Các nguyên tố đất hiếm được tách ra dưới dạng Oxalat. Oxyt sau khi nung độ sạch 90 %, tỉ lệ thu hồi 85 %.

Để tiến hành nghiên cứu BCN và đưa ra các số liệu chính xác cho quá trình sản xuất loại quặng này, Viện Mỏ luyện kim đã tiến hành nghiên cứu kiểm chứng ở quy mô phòng thí nghiệm trên cơ sở lưu trình công nghệ và các thông số kỹ thuật mà các tác giả thuộc trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia đã đưa ra.

Mẫu quặng tinh đất hiếm để nghiên cứu kiểm chứng ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô bán công nghiệp được lấy từ mẫu 80 T quặng Yên phú, sau quá trình nghiên phân cấp, tuyển nổi kết hợp tuyển từ thu được khoảng 3400 kg quặng tinh có thành phần hoá học như ở bảng 1.

Bảng 1

Thành phần hoá học quặng tinh đất hiếm

!	Thành phần các nguyên tố chính %								!									
!	-----																	
!	!Nhóm	!	Nhóm	!	!	!	!	!	!!									
!	Ln ₂ O ₃	!	nhẹ	!	trung+	!	Fe ₂ O ₃	!	Al	!	SiO ₂	!	Ca	!	P ₂ O ₅	!	ThO ₂	!
!	!	!	nặng	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
!	-----																	
!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
!	29,1	!	15,9	!	13,2	!	20,2	!	3,5	!	14	!	0,58	!	14,5	!	0,17	!
!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
!	-----																	

Các kết quả nêu ở bảng 1 là do Viện hoá thuộc TTKHTN và CNQG phân tích.

I - Nghiên cứu kiểm chứng thủy luyện quặng đất hiếm ở quy mô phòng thí nghiệm.

I.1 - Nghiên cứu phân hủy quặng tinh đất hiếm

I.1.1 - Nghiên cứu phân hủy quặng bằng axit Sunfuric

Việc nghiên cứu thủy luyện được tiến hành trong bình cầu thủy tinh 3 cổ dung tích 2 lít. Mỗi thí nghiệm 300 g quặng. Nhiệt của bình phân hủy được đun trực tiếp bằng bếp điện. Nhiệt độ phân hủy được đo trực tiếp bằng nhiệt kế.

Việc khuấy trộn hỗn hợp phản ứng nhờ máy khuấy trục mềm. Vừa khuấy vừa cho từ từ quặng tinh vào bình phân hủy cho đến khi có sẵn lượng axit đã tính sẵn.

Sau khi kết thúc phân hủy, cho nước vào hoà tách. Tỷ lệ nước hai lần hoà tách là 12 lần so với trọng lượng quặng tinh.

Các kết quả nghiên cứu kiểm chứng nêu ra ở bảng 2.

Bảng 2.

STT	Nồng độ H_2SO_4 , %	Nhiệt độ phân hủy, °C	Hiệu suất phân hủy, %
1	60	120 ± 2	60,1
2	60	140 ± 2	75,3
3	80	140 ± 2	74,5
4	70	150 ± 2	82,5
5	70	160 ± 2	87,0
6	80	150 ± 2	82,2
7	80	150 ± 2	83,1
8	80	155 ± 2	85,3
9	80	160 ± 2	88,0
10	85	160 ± 2	87,5
11	90	150 ± 2	83,0
12	90	160 ± 2	88,3
13	92	150 ± 2	83,1

Điều kiện thí nghiệm.

Thời gian phân hủy : 4 giờ

Tỷ lệ $\frac{H_2SO_4}{QT} = 2,2$ (tính theo axit H_2SO_4 92 %)

Từ các kết quả nêu ra ở bảng 2 thấy rằng khi tiến hành phân hủy loại quặng tinh được sản xuất từ quá trình tuyển khoáng ở Viện Mỏ luyện kim ở nhiệt độ 150 - 160°C ở nồng độ axit sunfuric từ 60 - 92 % đều chỉ cho hiệu suất phân hủy đất hiếm < 90 %.

Vì vậy chúng tôi tiến hành nghiên cứu bổ sung để xác định nhiệt độ tối ưu của quá trình phân hủy quặng bằng axit sunfuric.

Kết quả nghiên cứu được nêu ra ở bảng 3 và đồ thị 1.

Bảng 3

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy đất hiếm.

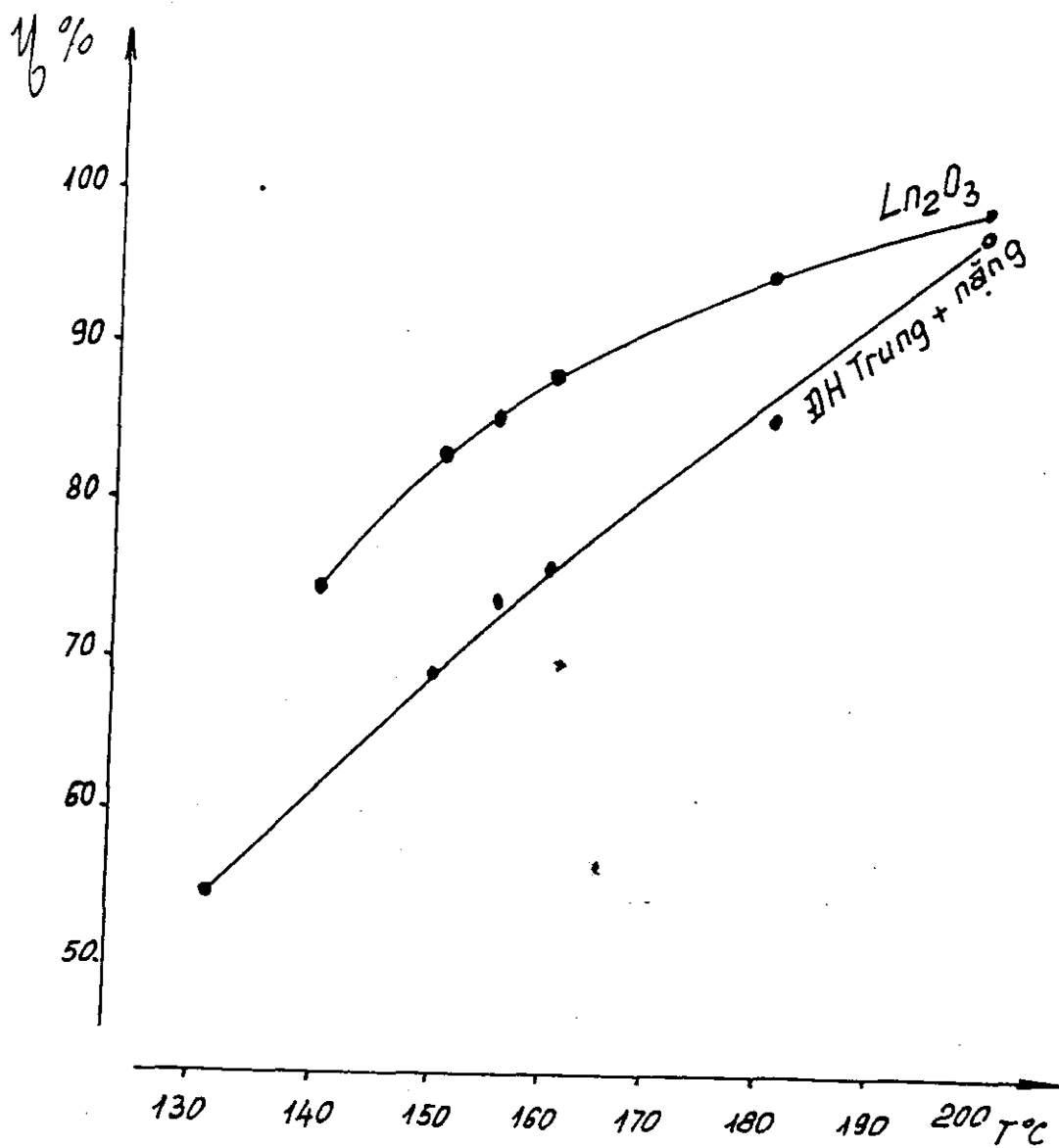
STT	Nhiệt độ °C	Đất hiếm trong bã %	Tỉ lệ phân bố %	Hiệu suất phân hủy đất hiếm %	Hiệu suất phân hủy nhóm trung + nặng %
1	130 ± 2	30,4	18,9	81,1	56,5
2	140 ± 2			74,5	
3	150 ± 2	22,0	14,5	85,5	68,2
4	155 ± 2	19,1	15,0	85,0	73,0
5	160 ± 2			88,0	75,6
6	180 - 2	12,2	13,0	87	85,2
7	170 ± 2	1,0		99,0	98,5

Điều kiện phân hủy :

Tỉ lệ $\frac{H_2SO_4(g)}{QT(g)} = 2,2$ theo axit 92 %

Nồng độ H₂SO₄ : 80 %

Thời gian phân hủy 4 giờ



Từ kết quả nêu ra ở bảng 3 và đồ thị 1 thấy rằng để phân hủy quặng tinh đất hiếm Yên phú với cỡ hạt như chúng ta đang nghiên cứu phải tiến hành ở nhiệt độ trên 200°C . Ở điều kiện này hiệu suất phân hủy đất hiếm nặng và trung đạt ~ 98 %.

I.1.2 - Nghiên cứu định hướng phân hủy quặng tinh đất hiếm bằng axit sunfuric ở nhiệt độ cao.

Do trong quặng tinh đất hiếm Yên phú có hàm lượng sắt cao nên đã tiến hành nghiên cứu phân hủy quặng bằng axit sunfuric ở nhiệt độ cao. Mục đích là để loại sắt từ đầu.

Các kết quả nghiên cứu được nêu ra ở bảng 4.

Bảng 4

Kết quả phân hủy quặng tinh đất hiếm bằng axit Sunfuric ở nhiệt độ cao.

! STT !	! Tỷ lệ H_2SO_4 !	! $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$!	! Nhiệt độ !	! Thời gian !	! Hiệu suất th !
! !	! QT (g) !	! QT (g) !	! $^{\circ}\text{C}$!	! (giờ) !	! đất hiếm % !
! 1 !	! 1,2 !	! !	! 350 !	! 3 !	! 88,2 !
! 2 !	! 1,2 !	! !	! 350 !	! 3 !	! 87,4 !
! 3 !	! 1,0 !	! !	! 250 !	! 3 !	! 70,1 !
! 4 !	! 1,5 !	! !	! 650 !	! 3 !	! 64,5 !
! 5 !	! 1,2 !	! !	! 650 !	! 3 !	! 60,5 !
! 6 !	! 1,0 !	! !	! 650 !	! 3 !	! 27,0 !
! 7 !	! 1,0 !	! 1,5 !	! 650 !	! 3 !	! 19,0 !
! 8 !	! 1,1 !	! 1,1 !	! 650 !	! 3 !	! 21,0 !
! 9 !	! 1,36 !	! 0,5 !	! 650 !	! 3 !	! 35,0 !
! !	! !	! !	! !	! !	! !

Từ các kết quả nêu ra ở bảng 4 thấy rằng khi dùng hỗn hợp axit Sunfuric và amoni Sunfat cho hiệu suất phân hủy đất hiếm rất thấp. Khi tiến hành phân hủy quặng tinh đất hiếm bằng axit sunfuric ở nhiệt độ chưa phân hủy sunfat sắt thành Oxyt sắt cho hiệu suất thu hồi đất hiếm ~ 90 %, nhưng có nhược điểm là dung dịch sau hoà tách bằng nước tồn tại dạng keo axit Silixic rất khó lắng. Nâng nhiệt độ cao trên 650°C thì hiệu

suất thu hồi đất hiếm lại giảm đi rất lớn (còn 70 %), mà chưa rõ vì lý do gì. Cần tiến hành nghiên cứu một cách đầy đủ mới có kết luận chính xác.

Nếu tiến hành phân hủy quặng tinh đất hiếm Yên phú bằng phương pháp này thành công sẽ làm đơn giản hơn về công nghệ và thiết bị, đồng thời giảm được một lượng lớn hoá chất : axit Sunfuric giảm đi được một phần ba, đặc biệt giảm được một lượng rất lớn amoni hydroxyt trung hoà dung dịch sau kết tủa sunfat kép để tách sắt và thori.

I.2 Nghiên cứu quá trình tách nhóm bằng phương pháp sunfat kép.

Cho đến nay đã có rất nhiều tài liệu nêu ra việc tách nhóm bằng phương pháp sunfat kép ! 2, 3, 4 !.

Dựa vào các tài liệu đã nghiên cứu trước đây đối với quặng Nam Nậm xe ! 5 ! để tiến hành nghiên cứu trên quặng đất hiếm Yên phú. Đã dùng hai tác nhân chủ yếu để tách nhóm là Natri clorua và natri cacbonat.

Thành phần của dung dịch tiến hành tách nhóm được nêu ra ở bảng 5.

Bảng 5

Thành phần các nguyên tố chính g/l						
Ln ₂ O ₃	Nhóm nhẹ	Nhóm nặng	Fe	Al	Ca	
	!	!	!	!	!	!
	!	!	!	!	!	!
24,2	14,76	9,44	13,2	3,2	0,3	
!	!	!	!	!	!	!
!	!	!	!	!	!	!

Việc nghiên cứu tách nhóm được tiến hành trong cốc thủy tinh, khuấy bằng máy khuấy trục mềm. Sau khi đun đạt nhiệt độ xác định cho từ từ chất kết tủa và khuấy trong thời gian 15 phút và để lắng 15 phút. Sau khi lắng, lọc trên phễu lọc chân không. Nước lọc trung hoà bằng dung dịch amoni hydroxyt (hoặc dung dịch natri hydroxyt) đến pH = 1 - 4 - lọc bỏ kết tủa. dung dịch kết tủa bằng axit axetic với lượng dư

Kết tủa nhóm nhẹ, tiến hành kèm hoá bằng dung dịch natri hydroxyt ở các điều kiện nêu ra trong công trình ! 6 !.

Các kết tủa nghiên cứu được nêu ra ở bảng 6.

Từ kết quả nêu ra ở bảng 6 thấy rằng, có thể dùng muối natri clorua hoặc natri cacbonat để kết tủa tách nhóm các nguyên tố đất hiếm ở dạng muối sunfat kép.

Nếu dùng muối Natri clorua thì tốt nhất là kết tủa từ dung dịch với lượng muối natri clorua 18 - 20g/lít trong dung dịch nghiên cứu, ở nhiệt độ 50 - 60°C và khuấy trộn 15 phút lắng 15 phút - còn khi dùng Natri cacbonat thì tiến hành tách ở nồng độ Natri cacbonat 16 g/l trong dung dịch nghiên cứu và nhiệt độ 50 - 55°C. Từ các kết quả cho thấy rằng khi dùng lượng chất kết tủa lớn (tỷ lệ $\frac{Na_2CO_3}{Ln_2O_3} > 3$) thì nhóm trung và nhóm nặng kết tủa cùng nhóm nhẹ rất lớn. Điều đó cũng phù hợp với công trình nghiên cứu trước đây ! 5 ! và phù hợp với lý thuyết. Vì các muối sunfat kép đất hiếm có tính chất đồng hình và độ tan của chúng không khác nhau lớn trong dung dịch chất kết tủa.

Từ các thí nghiệm 6,7 (dùng natri cacbonat làm chất kết tủa) khi trung hoà dung dịch sunfat kép đất hiếm sau khi kết tủa sunfat kép bằng dung dịch natri hydroxyt, đất hiếm nhóm trung và nặng vào kết tủa hydroxyt rất lớn. Vì vậy trong công nghiệp nên dùng amoni hydroxyt để trung hoà và pH nên bằng 1 - 2.

Tóm lại để xử lý quặng tinh đất hiếm Yên Phú bằng axit sunfuric và tách nhóm bằng phương pháp sunfat kép cần tiến hành ở các điều kiện sau :

- Để phân hủy quặng tinh đất hiếm cần tiến hành với các thông số : Nhiệt độ phân hủy lớn hơn hoặc bằng 200°C, nồng độ axit sunfuric : 80 %, tỉ lệ axit sunfuric 92 % trên quặng tinh bằng 2,2, thời gian phân hủy là 4 giờ, độ hạt quặng < 0,15 mm. Ở các thông số này cho hiệu suất phân hủy trên 98 %.

- Khi kết tủa đất hiếm dạng muối Sunfat kép để tách nhóm có thể dùng natri clorua hoặc natri cacbonat, khi dùng

Kết quả tách nhóm từ dung dịch sunfat bằng các tác nhân natri clorua và natri cacbonat.

ST	Chất kết tủa	Lượng chất! ! kết tủa ! g/lít ! dung dịch ! nghiền cứu !	Nhiệt độ ! kết tủa ! °C !	pH tách ! Fe, Th !	Chất trung hoà	Phân bố đất hiếm ! trong nhóm nhẹ % ! Nhóm nhẹ ! + nặng	Phân bố đất hiếm trong! ! nhóm trung + nặng % ! Nhóm nhẹ ! Nhóm trung ! + nặng	Hiệu suất thu hồi ! nhóm trung + nặng trong ! dung dịch tách %		
1	NaCl	18	60	1	NH ₄ OH	13,6	86,4	63,0		
2		18	60	4	-	20,0	80,0	53,0		
3		18	50	1	-	88,5	11,5	15,5	84,5	72,0
4		30	35	2	NaOH	82,6	17,6	12,7	87,3	37,0
5		20	60	1	NH ₄ OH	13,0	87,0	60,0		
	Na ₂ CO ₃									
1		16	55	1	NH ₄ OH	88,1	11,9	15,1	84,9	67,7
2		20	55	1	NH ₄ OH	11,1	88,9	62,0		
3		20	60	1	NH ₄ OH	82,5	17,5	13,0	87,0	54,0
4		30	30	1	NH ₄ OH	11,5	88,5	61,0		
5		80	30	1	NH ₄ OH	82,6	17,4	12,7	87,3	40,0
6		20	60	1	NaOH	85,0	15,0	13,7	86,3	48,0
7		136	30	4	NaOH	85,3	14,7	18,4	81,6	37,0

- Điều kiện tách nhóm : Thời gian khuấy 15 phút, thời gian lắng 15 phút
- Điều kiện trung hoà dung dịch sau kết tủa sunfat kép. Nhiệt độ trung hoà : 50 - 60°C
- Điều kiện kết tủa Oxalat đất hiếm từ dung dịch sau trung hoà tách sắt, thori : Nhiệt độ : 80 - 90°C
Thời gian 1 giờ, lượng axit Oxalic dư 40 - 50 % theo lý thuyết.

natri clorua là 18 - 20 g/l trong dung dịch nghiên cứu, thời gian khuấy là 15 phút, thời gian lắng 15 phút. Nếu dùng Natri cacbonat thì tiến hành ở nhiệt độ 50 - 55°C, nồng độ muối natri cacbonat : 16 g/l trong dung dịch nghiên cứu.

- Khi trung hoà dung dịch muối sunfat đất hiếm để tách sắt và thori tiến hành ở nhiệt độ : 50° - 60°C, pH trung hoà 1 - 2 và dùng amoni hydroxyt để trung hoà.

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu của các tác giả thuộc trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia cũng như các kết quả nghiên cứu kiểm chứng và nghiên cứu bổ sung của Viện Mỏ luyện kim, lưu trình công nghệ để xử lý thủy luyện quặng đất hiếm Yên phú bằng phương pháp axit Sunfuric được đề nghị như ở hình 2.

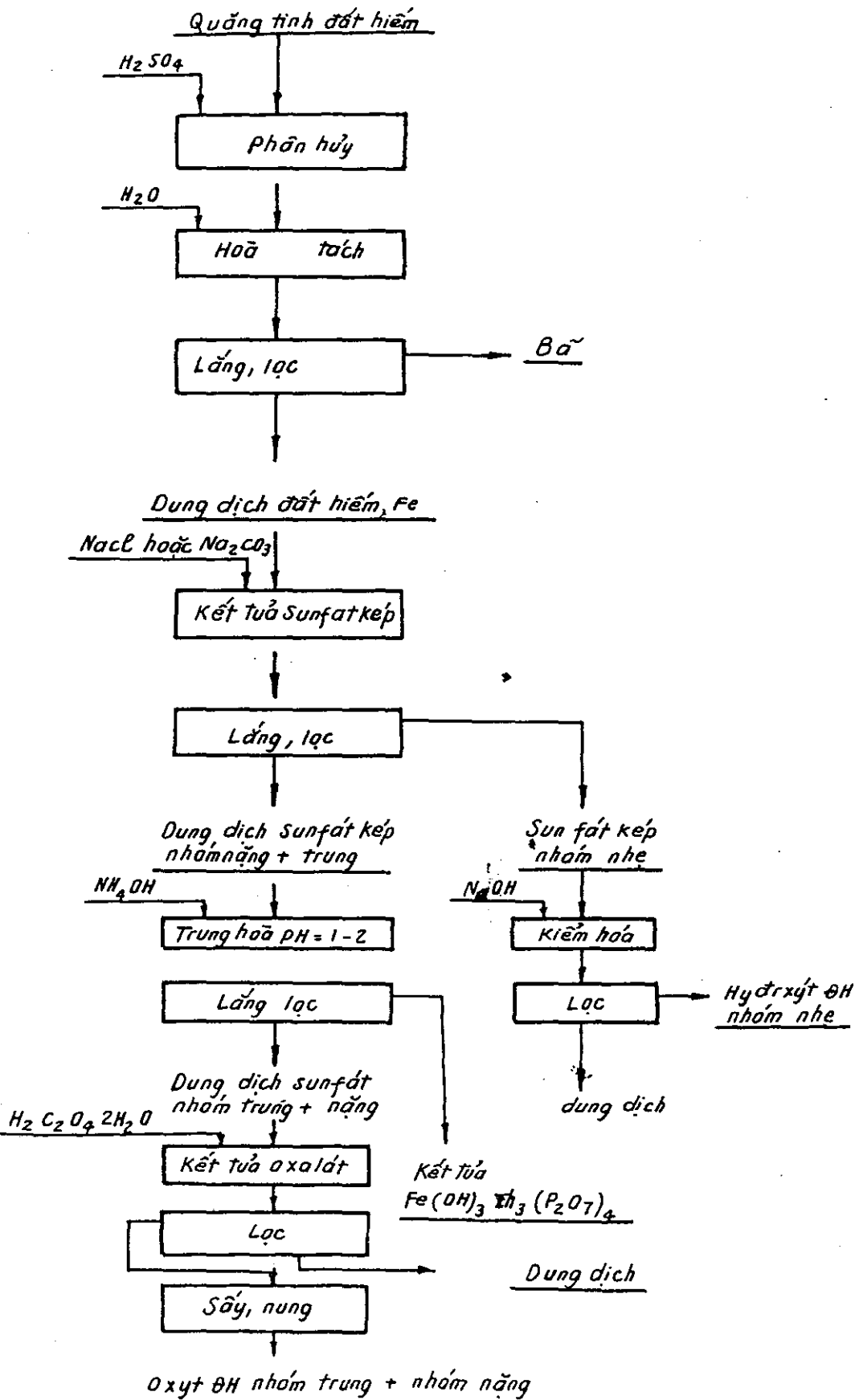
II - Nghiên cứu thủy luyện quặng tinh đất hiếm Yên phú ở quy mô bán công nghiệp.

Như đã trình bày phần nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm muốn xử lý thủy luyện quặng tinh đất hiếm Yên phú bằng axit Sunfuric cần tiến hành phân hủy ở nhiệt độ trên 200°C, lúc đó muốn đạt được hiệu suất phân hủy trên 98 % ở các điều kiện tối ưu khác.

Nhưng do thiết bị nghiên cứu ở quy mô bán công nghiệp (tại xưởng thực nghiệm Thái - nguyên) không thể nâng nhiệt độ lên trên 150°C. Lý do chủ yếu là các bình thép bọc chì không thể chịu được nhiệt độ cao. Vì vậy trong phạm vi bán công nghiệp chỉ tiến hành nghiên cứu phân hủy quặng trong khoảng 145-150°C. Do nhiệt độ thấp chỉ cho hiệu suất phân hủy trong khoảng 80-85% hiệu suất phân hủy đất hiếm trung và nặng chỉ đạt trong khoảng 70 - 75 %.

Để đáp ứng nhu cầu về sản phẩm cũng như nghiên cứu những chỉ tiêu công nghệ của các công đoạn tiếp theo ở quy mô bán công nghiệp, lãnh đạo viện Mỏ và chủ trì đề tài nghiên cứu bán công nghiệp đã thống nhất với các đồng chí lãnh đạo chương trình KC-05 và chủ nhiệm đề tài KC-05-18 thuộc trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia, cần thiết phải đưa ra nghiên cứu ở quy mô bán công nghiệp thủy luyện quặng đất hiếm Yên phú.

SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ THỦY LUYỆN QUẶNG TÍNH ĐẤT HIẾM YÊN PHU



Vì vậy lưu trình công nghệ của các công đoạn tiếp theo sau phân hủy quặng vẫn dựa trên các kết quả nghiên cứu kiểm chứng và nghiên cứu bổ sung ở phòng thí nghiệm của Viện Mỹ luyện kim.

Riêng trong công đoạn phân hủy quặng bằng axit sunfuric nhiệt độ phân hủy không phải là 200°C mà phải tạm chấp nhận khoảng $145 - 150^{\circ}\text{C}$.

II.2 - Sơ đồ thiết bị bán công nghiệp thủy luyện quặng tinh đất hiếm Yên phú.

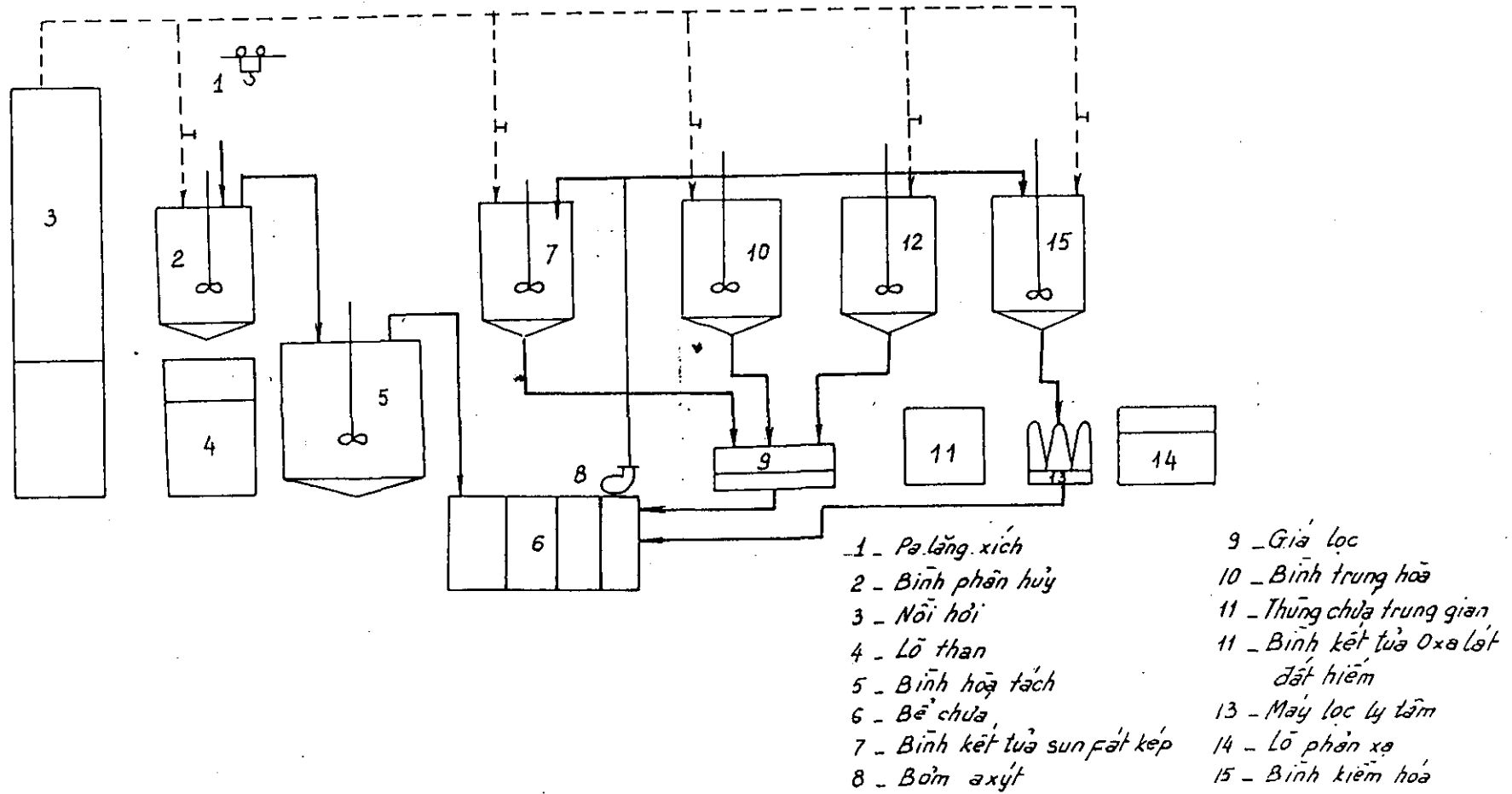
Trên cơ sở xưởng thực nghiệm thủy luyện Thái nguyên, để phù hợp hơn việc xử lý thủy luyện quặng tinh đất hiếm Yên phú bằng axit Sunfuric, ở công đoạn phân hủy quặng ngoài phương pháp cấp nhiệt bằng sức hơi quá nhiệt trực tiếp vào bình phân hủy (bằng phương pháp sức hơi trực tiếp chỉ đạt nhiệt độ cao nhất trong bình phản ứng là 130°C), phải cung cấp thêm nhiệt ở đáy lò để nâng toàn bộ dung dịch trong bình phản hủy đạt 150°C . Phương pháp hợp lý nhất có thể chấp nhận được là xây lò than dưới đáy bình phân hủy, đun qua lớp cát.

Dây chuyền thiết bị nêu ra ở hình 3.

Quặng sau khi chuyển lên sàn bằng pa lăng xích cho vào bình phân hủy (2) mà trong đó đã có sẵn 1 lượng axit nồng độ 85 % đã tính trước. Thời gian cấp 250 kg quặng tinh là 60-70 phút (vì cấp nhanh sẽ vốn cục). Đồng thời sức hơi quá nhiệt trực tiếp vào bình phân hủy từ nồi hơi (3) bằng các đường ống dẫn. Đồng thời cấp nhiệt từ đáy bình phân hủy bằng lò than (4). Nhiệt độ cấp từ lò than được xác định bằng đồng hồ can nhiệt lắp qua lớp cát của đáy bình phản ứng.

Bùn quặng sau khi phân hủy được xifon xuống bình hoà tách (5), khuấy hoà tách 1 giờ với lượng nước 10 - 12 lần lượng quặng đồng thời để lắng cách đêm. Sau khi đã lắng được lọc ximon xuống bể chứa (6). Dung dịch sunfat đất hiếm được bơm lên bình kết tủa sunfat kép (7) bằng bơm axit (8). Kết tủa và dung dịch sunfat kép đất hiếm được xifon xuống giá lọc (9). Dung dịch sunfat đất hiếm nhóm trung và nặng được bơm lên bình trung hoà (10) để trung hoà tách sắt và thori.

Hình 3 **SỞ ĐỒ THIẾT BỊ THỦY LUYỆN**



Để lắng dung dịch trong suốt, xifon xuống bình chứa trung gian (11) để bơm lên bình kết tủa Oxalat (12), đồng thời cho kết tủa xuống giá lọc để lấy phần dung dịch còn lại, kết tủa bỏ. Kết tủa Oxalat đất hiếm nhóm trung và nặng ở bình kết tủa (12) bằng axit Oxalic. Kết tủa Oxalat đất hiếm nhóm trung và nặng cho lên máy lọc ly tâm (13). Kết tủa sấy và nung ở lò phản xạ (14). Sản phẩm Oxyt nhóm trung và nặng được nghiền và đóng bao.

Kết tủa sunfat kép nhóm nhẹ cho vào bình kiểm hoá(15) trong đó đã có sẵn natri hydroxyt. Tiến hành kiểm hoá 1 giờ ở nhiệt độ 80 - 90°C. Sản phẩm lọc trên máy lọc ly tâm (13), sấy và đóng bao.

Nhiệt độ các bình kết tủa sunfat kép, trung hoà, kết tủa Oxalat đất hiếm, kiểm hoá đất hiếm nhóm nhẹ được sực trực tiếp bằng hơi quá nhiệt từ nồi hơi (3) qua các ống dẫn.

Danh mục thiết bị xưởng thủy luyện BCN được nêu ra ở bảng 7.

Bảng 7

Danh mục thiết bị xưởng thủy luyện tổng Oxyt đất hiếm

! STT !	Danh mục	! Đặc tính kỹ thuật !	Số lượng	Ghi chú
! 1 !	2	! 3 !	! 4 !	5
! 1 !	!Pa lắng xích	! 500 kg	! 01 !	
! 2 !	!Bình phân hủy	! Ø 1000 : V=1,1m ³	! !	
! !		!vỏ thép lót chì,	! !	
! !		!gia nhiệt hơi trực	! !	
! !		!tiếp+ gia nhiệt ở	! 02 !	
! !		!đáy	! !	
! 3 !	! Nồi hơi	! 0,4 tấn/giờ	! 01 !	
! 4 !	! Lò than	! T°C : 300°C(đáy)	! !	
! 5 !	! Bình hoà tách	! Ø 1500: V:2,7m ³ vỏ	! 02 !	
! !		!thép lót chì	! !	
! 6 !	! Bể chứa dung dịch	! 1500x2000x1500	! !	

(Bảng 7 tiếp theo)

1	2	3	4	5
7	Bình kết tủa	$\varnothing 1000: V: 1,1 m^3$ vỏ	!	!
	Sunfat kép	thép lót chì	01	!
8	Bom axit	$Q: 4-5 m^3 / \text{giờ}$	01	!
	!	$H = 10 \text{ mm } H_2O$	!	!
9	Giá lọc	$2000 \times 600 \times 300$	03	!
10	Bình trung hoà	$\varnothing 1000 : V = 1,1 m^3$	!	!
	!	vỏ thép, lót chì	01	!
11	Thùng chứa trung	$V = 220 l$, bằng nhựa	!	!
	gian	!	!	!
12	Bình kết tủa	$\varnothing 1000 \quad V = 1,1 m^3$	01	!
	Oxalat đất hiếm	vỏ thép, lót chì	!	!
13	Máy lọc ly tâm	$\varnothing 800, 50 \text{ kg/m}^2$	01	!
	!	không chịu được	!	!
	!	axit	!	!
14	Lò phản xạ	$600 \times 500 \times 300$	!	!
	!	Nhiệt độ $800^\circ C$	!!	!
15	Bình kiểm hoá	$\varnothing 1000 \quad V = 1 m^3$	!	!
	!	thép không rỉ	!	!
	!	!	!	!

II.2 - Các kết quả thí nghiệm

II.2.1 - Nghiên cứu phân hủy quặng bằng axit Sunfuric

Các kết quả nghiên cứu nêu ở bảng 8.

Bảng kết quả thí nghiệm phân hủy quặng ở quy mô 100g																
STT	Quặng	Độ ẩm	H_2SO_4	Nhiệt độ	Thời gian	Hàm lượng DH trong dung dịch			Hàm lượng DH trong bã			Hiệu suất phân hủy		Hiệu suất phân hủy		Ghi chú
(tấn)	(kg)	(%)	(89%, 90 %)	(°C)	(giờ)	Ln_2O_3 g/l	Nhóm trung + nhẹ	Nhóm nặng	Ln_2O_3 %	Nhóm trung + nhẹ	Nhóm nặng	dất hiếm	nhóm trung + nặng			
1	220	10	469	120-125	6	15	30	70	23	90	10	54,3	36,6			
2	220	10	504	130-135	6	14	36	64				57,	46,0			
3	333	10	756	145-150	6	18	40,5	59,5	21	89,1	10,9			Nổ bình		
4	270	1,6	612	145-148	6	20	37,8	62,2				68,9	58,5			
5	240	9,6	540	145-150	6	21,4	37,6	62,4				73,9	62,4			
6	270	9,6	612	145-150	6	26,2	37,8	62,2				79,5	67,5			
7	270	9,6	612	145-150	6	23,8	38,2	61,8		84	16	77,8	66,7			

Từ các kết quả nêu ra ở bảng 8 thấy rằng, khả năng phân hủy quặng tinh Yên phú là rất khó. Ở nhiệt độ 150°C, hiệu suất phân hủy đất hiếm chỉ đạt 80 %, còn hiệu suất phân hủy nhóm trung và nặng chỉ đạt cao nhất là 67 %, mặc dù đã kéo dài thời gian là 6 giờ kể từ lúc nạp quặng và tỉ lệ axit Sunfuric trên quặng là 2,5 (tính theo axit Sunfuric 89 - 90 %). Tiến hành phân hủy ở nồng độ axit sunfuric lúc đầu là 85 %, quá trình phân hủy có thể giảm nồng độ axit do sự hơi quá nhiệt vào.

I.2.2 - Nghiên cứu tách nhóm ở quy mô BCN

Các kết quả nêu ra ở bảng 9.

Bảng 9.

Kết quả nghiên cứu tách nhóm

Ký hiệu	Dung dịch trước kết tủa				Chất kết tủa	Dung dịch sau kết tủa sunfat kép				Hiệu suất tách nhóm trung và nặng				
	Tỉ lệ phân bố %					Lượng chất	Nhiệt độ	Thời gian	Tỉ lệ phân bố %					
	Thể tích	Ln ₂ O ₃	Nhóm	Nhóm		chất kết tủa	chất kết tủa	độ kết tủa	gian khuấy (phút)		Thể tích dung dịch	Ln ₂ O ₃	Nhóm	Nhóm
	g/l		trung + nhẹ			g/l	°C				(lít)	g/l	trung + nhẹ	
	(lít)		nặng			dung							nặng	
						dịch								
						N/cứu								
DI	800	14	30	70	NaCl	20	50	30	880	3,5	87,2	12,8	80	
II	800	13	36	64		18	60	30	880	3,3	85,8	14,2	66,6	
III	800	18	38,5	61,5		20	55	30	850	5,76	85,3	14,7	75,3	
III	800	18	38,0	62,0		17,5	55	30	850	6,0	85,5	14,5	79,0	
IV	800	20	37,7	62,3		17,5	50	30	845	6,2	84,0	16,0	73,3	
V	800	18,7	37,6	62,4		17,5	55	30	845	5,36	82,0	18	66,0	
VI	800	15,0	37,5	62,5		17,0	55	30	845	4,20	85,5	14,5	67,4	
VII	800	26,0	37,8	62,2		17,0	50	15	845	6,78	76,3	23,7	55,0	
VIII	800	23,8	37,7	62,3		16,0	50	15	840	8,68	67,1	32,9	68,5	
VIII	800	23,8	37,8	62,2		16,0	55	15	830	8,00	85,8	14,2	78,45	
IX	800	21,3	37,6	62,4	Na ₂ SO ₄	17,5	50	15	840	4,32	84,4	15,6	47,8	
X	800	18,3	37,6	62,4		17,0	50	15	840	4,90	85,7	14,3	65,2	
XI	800	14,9	37,8	62,2		17,5	50	15	840	3,6	83,5	16,5	60,0	

Từ kết quả ở bảng 9 thấy rằng hiệu suất tách nhóm trung và nặng 1 lần chỉ đạt ~ 80 %. Nếu tiến hành lặp lại nhiều lần thì năng hiệu suất tách nhóm trung và nặng khỏi nhóm nhẹ.

II.2.3 - Nghiên cứu thực thu nhóm trung và nặng trong quá trình trung hoà để tách sắt và thori.
Các kết quả nghiên cứu nêu ra ở bảng 10.

Bảng 10.

Kết quả thu nhóm trung và nặng trong quá trình trung hoà tách sắt và thori.

Ký hiệu	Dung dịch trước lúc trung hoà					Dung dịch sau trung hoà					Hiệu suất thu đất hiếm
	Thể tích	Ln_2O_3 g/l	Tỉ lệ phân bố đất hiếm %	N.trung + nặng	Nhóm	Nhiệt độ trung hoà $^{\circ}\text{C}$	Thể tích	Ln_2O_3 g/l	Tỉ lệ phân bố DH %	N.trung + nặng	Nhóm
	(lít)						(lít)				
I	800	5,76	85,3	14,7	1	50	1050	4,32	84,4	15,6	97,4
II	800	7,10	55,8	14,2	1 - 2	50	1100	4,90	85,3	14,7	96,5
III	800	5,5	84,3	15,7	1 - 2	50	1100	3,7	84,5	15,5	92,7
IV	840	5,36	84,5	15,5	1 - 2	50	1000	4,36	85,	15	97,3
V	800	3,6	83,5	16,5	1 - 2	50	1010	2,74	84,5	15,5	97,4

Từ các kết quả nêu ra ở bảng 10 thấy rằng sự mất mát nhóm trung và nặng trong quá trình trung hoà tách sắt và thori là không lớn. Nếu tiến hành trung hoà cẩn thận bằng dung dịch amoni hydroxyt loãng có thể giữ lại được trên 97 % đất hiếm nhóm trung và nặng trong dung dịch.

Tất cả các kết quả phân tích của quá trình sản xuất thử là do Viện hoá thuộc trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia phân tích.

Vì vậy khi tiến hành sản xuất lớn cần lưu ý đến những yếu tố này.

Ngoài sản phẩm Oxyt nhóm trung + nặng, còn thu được 450 kg hydroxyt đất hiếm nhóm nhẹ ở dạng ẩm. Khi sấy ở nhiệt độ $100 - 110^{\circ}\text{C}$, hao trọng lượng $\sim 35\%$. Hydroxyt đất hiếm lúc chưa sấy có hàm lượng Oxyt đất hiếm là: $45,6\%$ tỉ lệ nhóm nhẹ trong đó là: $37,1\%$ nhóm trung + nặng là: $12,9\%$ (Kết quả do Viện hoá thuộc trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia phân tích). Sau khi sấy khô ở nhiệt độ $100 - 110^{\circ}\text{C}$ phân tích hydroxyt có hàm lượng tổng Oxyt đất hiếm $71,2\%$ (Kết quả do phòng hoá hiếm viện Mỏ luyện kim phân tích).

IV - Một số nhận xét qua đợt sản xuất thử quy mô BCN.

Do thiết bị nghiên cứu bán công nghiệp chưa hoàn chỉnh nên chưa đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật cần thiết để xử lý quặng tinh đất hiếm Yên Phú như đã tiến hành nghiên cứu ở phòng thí nghiệm. Yếu tố quan trọng để xử lý quặng tinh Yên Phú bằng axit Sunfuric là nhiệt độ, ở quy mô BCN mới đạt được $\sim 150^{\circ}\text{C}$. Vì vậy trong cả bảy mẻ phân hủy, hiệu suất phân hủy đất hiếm mới đạt $\sim 80\%$, trong đó hiệu suất phân hủy đất hiếm nhóm trung và nặng mới đạt $\sim 67\%$, mặc dù đã kéo dài thời gian phân hủy 6 giờ (ở phòng thí nghiệm 4 giờ). Mặt khác thiết bị thí nghiệm đã hỏng hóc quá lớn, các lớp chì lót bị rò rỉ nhiều, vì vậy sự mất mát cơ học rất lớn.

Nếu tính toán hiệu suất thu hồi, thì thực thu của đất hiếm nhẹ trong toàn bộ quá trình đạt $\sim 70\%$ trong lúc đó hiệu suất thu nhóm trung + nặng chỉ đạt $\sim 36\%$. Điều đó cũng rất phù hợp với thực tiễn vì nhóm nhẹ sau kết tủa sunfet kép thì sự mất mát tiếp là không đáng kể, nhưng nhóm trung và nặng phải qua 2 công đoạn ở dạng dung dịch: Dung dịch sau kết tủa sunfet kép, dung dịch sau trung hoà tách sắt và thori.

Mặt khác nhóm trung và nặng còn lại trong nhóm nhẹ tương đối lớn ($12,8\%$). Nếu chúng ta tiến hành tách lặp lại

hoàn toàn.

Bảng 12 : Tổng hợp các chỉ tiêu KTKT định hướng cho thiết kế)

! N° !	! Chỉ tiêu !	! Đơn vị !	! Rút ra từ ! Rút ra từ !	
			! Nghiên cứu !	! thực nghiệm !
			! trong phòng !	! BOM !
			! và kiểm !	
			! chúng !	
! 1 !	! 2 !	! 3 !	! 4 !	! 5 !
! 1 !	! Phẩm vị quặng tinh !	! % REO !		
	! - Tổng đất hiếm !		! 29,1 !	! 29,1 !
	! - Nhóm nhẹ !		! 15,9 !	! 15,9 !
	! - Nhóm trung + nặng !		! 13,2 !	! 13,2 !
! 2 !	! Phân hủy !			
	! - Nhiệt độ !	! °C !	! 200 !	! - !
	! - Thời gian !	! (h) !	! 4 !	! 4 !
	! - Nồng độ H_2SO_4 !	! % !	! 80 - 85 !	! 80 - 85 !
	! H_2SO_4 !			
	! - Tỷ lệ $\frac{QT}{QT}$!	! kg/kg !	! 2,2 !	! 2,5 !
	! - Hiệu suất phân hủy !	! % !	! 98 !	! - !
	! - Hiệu suất phân hủy !			
	! nhóm trung + nặng !	! % !	! 97- 98 !	! - !
	! - Tiêu hao H_2SO_4 !	! T/TREO !	! 7,9 !	! - !
	! (90 - 92 %) !			
! 3 !	! Hoà tan !			
	! - Tỷ lệ nước/QT !	! kg/kg !	! 10 - 12 !	! 10-12 !
	! - Nhiệt độ !	! °C !	! Phòng !	! Phòng !
	! - Thời gian hoà tách !	! h !		
	! lần 1 !		! 1 !	! 1 !
	! - Thời gian hoà tách 2 !	! h !	! 0,5 !	! 0,5 !
	! - Thời gian lắng lần 1 !	! h !	! 12 - 14 !	! 12 - 14 !
	! - Hiệu suất hoà tách !			
	! cả 2 lần !		! 99 !	! 96 !
! 4 !	! Tách nhóm !			
	! - Nhiệt độ !	! °C !	! 50 - 60 !	! 50 - 55 !

(Bảng 12 tiếp theo)

1	2	3	4	5
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!-Thời gian khuấy	! phút	! 15	! 15
!	!-Thời gian lắng	! phút	! 15	! 15
!	!-Nồng độ NaCl trong	!	!	!
!	! dung dịch nghiền cứu	! g/l	! 18	! 17 - 18
!	!(hoặc Na_2CO_3)	! -	! 16	!
!	!-Hiệu suất tách	! %	!	! ~ 80
5	!Trung hoà $\text{d}^2=\text{NH}_4\text{OH}$	!	!	!
!	!- Nhiệt độ	! $^{\circ}\text{C}$	! 50 - 60	! 50 - 60
!	!- pH d^2	!	! 1 - 2	! 1 - 2
!	!- Tiêu hao $\text{NH}_4\text{OH}/\text{REO}$	! l/kg	! 9-10	! 10 - 11
!	!- Hiệu suất thu	! %	! 97-98	! 93 - 94
!	!(kể cả mất mát do quá	!	!	!
!	!trình lọc lắng)	!	!	!
6	!Kết tủa Oxalat nhôm	!	!	!
!	!nặng + trung	!	!	!!
!	!- Nhiệt độ	! $^{\circ}\text{C}$	! 80 - 90	! 70 - 80
!	!- Thời gian khuấy	! h	! 0,5	! 0,5
!	!- Thời gian lắng	! h	! 1	! 2
!	!- Tỷ lệ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{REO}$	! kg/kg	! 2	! 2,5
!	!-Thực thu	! %	! ~ 98	! 96
7	! Kiểm hoá nhôm nhẹ	!	!	!
!	!- Nhiệt độ	!! $^{\circ}\text{C}$	! 80	! 70 - 80
!	!- Thời gian	! h	! 1	! 1
!	!-Tiêu hao NaOH/REO	! T/T	! 1	! 1
!	!-Thực thu	! %	! 99	! 98
8	!Nung	!	!	!
!	!-Nhiệt độ	! $^{\circ}\text{C}$	! 700-750	! 700 - 750
!	!-Thời gian	! (h)	! 2	! 4
9	!Tiêu hao điện năng	!Kwh/T	!	! 5 - 5,5
10	!Tiêu hao nước	! m^3/T	!	! 0,5
11	!Tiêu hao than	! T/T	!	! 15,0
12	!Tiêu hao nhân công	! T/c	!	!
13	! Thực thu nhôm nhẹ	! %	! 36-89	! ~ 70
!	! Thực thu nhôm nặng+	! %	! 70-72	!
!	! trung	!	!	!

Kết luận chung và kiến nghị.

1 - Đã nghiên cứu xử lý thủy luyện quặng tinh đất hiếm Yên phú bằng axit Sunfuric và đã xác định được hiệu suất phân hủy ở phòng thí nghiệm trên 98 % ở các thông số : nhiệt độ phân hủy trên 200°C , thời gian phân hủy 4 giờ, tỉ lệ axit Sunfuric (92 %) trên quặng tinh là 2,2, nồng độ axit Sunfuric: 80 %. Đồng thời đã tiến hành thí nghiệm BCN ở xưởng thủy luyện Thái nguyên cho hiệu suất phân hủy ~80 % ở nhiệt độ 150°C , thời gian 6 giờ, tỉ lệ axit sunfuric (89 - 90 %) trên quặng là 2,5.

2 - Đã nghiên cứu định hướng phân hủy quặng tinh đất hiếm ở nhiệt độ cao bằng axit Sunfuric và xác định được rằng, ở điều kiện trước lúc phân hủy sunfat sắt thành Oxyt sắt cho hiệu suất ~ 90 % ở tỷ lệ axit Sunfuric (92 %) trên quặng là 1,2, thời gian phân hủy 3 giờ. Còn ở nhiệt độ trên 600°C cho hiệu suất nhỏ hơn 70 %.

3 - Đã nghiên cứu ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô BCN tách nhóm bằng phương pháp sunfat kép bằng natriclorua và natri cacbonat. Khi dùng natriclorua, tiến hành ở điều kiện nồng độ Natri clorua 18 g/l dung dịch nghiên cứu ở nhiệt độ $50 - 55^{\circ}\text{C}$, còn dùng natri cacbonat thì tiến hành ở nồng độ natri cacbonat 16 g/l dung dịch nghiên cứu, nhiệt độ 50°C . Đồng thời khi trung hòa dung dịch sau kết tủa sunfat kép để tách sắt và thời có thể dùng amoni hydroxyt và pH cuối của dung dịch 1 - 2.

4 - Từ các kết quả nghiên cứu nêu ra trên cho thấy rằng, có thể dùng phương pháp axit Sunfuric để thủy luyện quặng đất hiếm Yên phú và tiến hành tách nhóm bằng phương pháp sunfat kép bởi vì hiệu suất thu hồi ở các công đoạn trong lưu trình đều cao, đồng thời sản phẩm Oxyt nhóm nặng và trung thu được có tỉ lệ của chúng trong đó cao. Nhược điểm của phương pháp là chi phí hoá chất tương đối lớn, đặc biệt là lượng amoniac để trung hòa.

5 - Đề nghị đề tài được tiếp tục nghiên cứu để hoàn thiện các điểm sau :

- Nghiên cứu đầy đủ hơn việc tách nhóm để nâng hiệu suất tách cao hơn.

- Nghiên cứu một cách đầy đủ, có hệ thống việc xử lý quặng tinh đất hiếm bằng axit Sunfuric ở nhiệt độ cao. Nếu phương pháp thành công thì sẽ giảm được chi phí hoá chất, làm giảm giá thành sản phẩm.

TAI LIEU THAM KHẢO

1. GS.TS Đặng Vũ Minh, PGS.PTS Lưu Minh Đại, Lê Tiến Dược, Phạm Minh Sơn, Vũ Thị Yên.
Thủy luyện tinh quặng đất hiếm Xenotim
Viện Vật lý, Viện KHVH 1990 - 1991
2. Котляров Р.З., Кожемяко Г.П. , Редкоземельные элементы.
Изд. АН СССР 1958 Ст. 55-62
3. Зеликман А.Н. , Металлургия РЗЭ и Тория.
Изд. Науч.Инс. Москва 1960.
4. Nghiên cứu chế biến khoáng vật bằng axit Sunfuric
Sản xuất Oxyt đất hiếm bằng phương pháp sunfat kép
Tài liệu phối hợp nghiên cứu Việt nam-Ba lan, Tập 1. 1977
5. Nguyễn Văn Mận
Thu hồi nhóm nặng và thiôri trong lưu trình Sunfat kép.
Viện luyện kim màu 1979 - 1980
6. Nguyễn Văn Mận.
Nghiên cứu lưu trình công nghệ xử lý quặng đất hiếm bằng
axit sunfuric và kết tủa đất hiếm bằng phương pháp sunfat
kép.
P-70 . 1976

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU



BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI KC-05-18
THUỘC CHƯƠNG TRÌNH CẤP NHÀ NƯỚC KC- 05, " VẬT LIỆU MỚI "

PHẦN 3

PHÂN CHIA NEODYM VÀ PRAZEODYM TRÊN HỆ CHIẾT NHIỀU BẬC

Chủ nhiệm đề tài:

PGS,PTS Lưu Minh Đại

Cán bộ tham gia :

KS Đào Văn Tiến
KS Nguyễn Gia Hưng
KS Vũ Thị Yến
KS Phạm Minh Sơn
KS Đặng Vũ Lương
GS,TS Đặng Vũ Minh

HÀ NỘI - 1994

MỤC LỤC

	Trang
Mở đầu	2
Chương I: Tổng quan tài liệu.	2
1. Phân chia NTĐH bằng phương pháp oxy hoá khử chọn lọc.	3
2. Phân chia NTĐH bằng phương pháp trao đổi ion .	3
3. Phân chia NTĐH bằng phương pháp chiết.	4
3.1. Một số khái niệm về chiết.	4
3.2. Các tác nhân sử dụng trong chiết.	7
3.3. Phương pháp chiết liên tục ngược dòng.	10
3.4. Các loại thiết bị chiết.	12
Chương II: Phương pháp nghiên cứu.	13
1. Hoá chất.	13
2. Phương pháp phân tích.	13
3. Phương pháp xác định hệ số phân bố D.	13
4. Phương pháp tính toán số bậc của thiết bị chiết.	14
Chương III: Kết quả nghiên cứu và triển khai.	20
1. Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình chiết NTĐH.	20
1.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit.	20
1.2. Ảnh hưởng của nồng độ NTĐH.	26
2. Triển khai phân chia các NTĐH La, Pr và Nd.	27
2.1. Tách La khỏi các NTĐH.	27
2.2. Làm sạch La.	28
2.3. Phân chia Nd và Pr.	30
3. Chế tạo hệ chiết nhiều bậc.	31
3.1. Chọn vật liệu chế tạo bậc chiết.	31
3.2. Chế tạo hệ chiết.	32
Kết luận	35
Phụ lục	36
Tài liệu tham khảo	38
Các công bố khoa học	39

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) có độ sạch cao ngày càng chiếm một vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực khoa học, kỹ thuật và sản xuất. Ở nước ta, trữ lượng NTĐH khá lớn và đa dạng. Mỏ Nam Nậm Xe, Đông Pao giàu các NTĐH nhẹ, mỏ Yên Phú giàu các NTĐH nặng. Vì vậy, việc khai thác và chế biến quặng NTĐH đang được quan tâm đến.

Hiện nay, ở nước ta các NTĐH riêng rẽ chủ yếu được điều chế bằng phương pháp kết tủa phân đoạn, oxy hoá khử chọn lọc. Một lượng nhỏ các NTĐH có độ sạch cao được điều chế bằng phương pháp trao đổi ion. Từ năm 1988 phương pháp chiết bắt đầu được nghiên cứu để phân chia các NTĐH. So với các phương pháp khác, chiết phân chia các NTĐH có một số ưu điểm: dễ tự động hoá, dễ triển khai mở rộng sản xuất, hiệu quả kinh tế cao...

Phần 3 của đề tài KC 05-18 "Phân chia Neodym và Praseodym trên hệ chiết nhiều bậc" thuộc Chương trình cấp Nhà nước "Vật liệu mới" có những nhiệm vụ sau:

1. Xây dựng quy trình phân chia Pr và Nd bằng phương pháp chiết.

2. Điều chế một số sản phẩm oxyt NTĐH dùng để nghiên cứu chế tạo vật liệu mới:

- 120 kg La_2O_3 (99%).
- 10 kg Nd_2O_3 (98%).
- 2 kg Pr_6O_{11} (98%).

3. Chế tạo hệ chiết 64 bậc, dung tích mỗi bậc 2 lít.

Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

Trước khi tiến hành thực hiện các nhiệm vụ của đề tài, chúng tôi đã tìm hiểu các tài liệu có liên quan đến các phương pháp phân chia các NTĐH đã được công bố trong Chemical Abstract cho đến tháng 1 năm 1992.

Theo các tài liệu hiện có /1 ÷ 12/, người ta thường chia các phương pháp tách các NTĐH ra 3 nhóm. Nhóm thứ nhất dựa trên hoá trị dị thường của một số NTĐH. Nhóm thứ hai sử dụng nhựa trao đổi ion. Nhóm thứ ba sử dụng các tác nhân chiết.

1. Phân chia NTĐH bằng phương pháp oxy hoá- khử chọn lọc.

Phương pháp này dựa trên khả năng chuyển một số NTĐH về mức hoá trị dị thường : +2 (Eu, Sm, Yb) và +4 (Ce, Tb, Pr). Ở mức hoá trị dị thường, các nguyên tố này dễ tách khỏi các NTĐH khác và nhất là Ce (IV), Eu(II) vì chúng bền trong dung dịch nước. Trong thực tế, phương pháp oxy hoá khử chọn lọc được dùng để tách Ce, Eu, Sm và Yb. Ce là nguyên tố chiếm tỷ lệ phần trăm lớn nhất trong quặng chứa NTĐH. Vì vậy, trong các quy trình công nghệ phân chia NTĐH, người ta thường tách Ce ở giai đoạn đầu tiên bằng quá trình oxy hoá Ce(III) thành Ce(IV) và sau đó sử dụng các phương pháp khác để tách Ce như phương pháp kết tủa /1/, phương pháp sắc ký trao đổi ion /2/ phương pháp chiết với Tributylphosphat (TBP) /2/. Eu là một trong số những NTĐH có giá trị nhất. Hầu hết các phương pháp tách Eu từ hỗn hợp NTĐH đều dựa trên quá trình khử Eu (III) thành Eu (II). Người ta thường dùng phương pháp khử-kết tủa /3/, phương pháp khử trao đổi ion /4/ và phương pháp khử-chiết /5/.

2. Phân chia các NTĐH bằng phương pháp trao đổi ion.

Phương pháp này dựa trên việc sử dụng các loại nhựa trao đổi ion là các hợp chất hữu cơ có phần tử lượng cao, chứa các nhóm chức năng khác nhau không hoà tan trong nước và trong dung môi hữu cơ.

Nhựa trao đổi ion ít lựa chọn với các NTĐH. Vì vậy, chúng thường được sử dụng với các chất tạo phức tan trong nước.

Để phân chia các NTĐH, người ta thường sử dụng các loại nhựa trao đổi ion : Wofatit, Amberlit, IR-120, Dowex-50, Xecarb-225, KY-1 và KY-2.

Cuối những năm 40 và đầu những năm 50, cùng với việc sử dụng các chất tạo phức mạnh như axit Etylendiamin tetraaxêtic (EDTA), Nitritotriaxêtic (NTA), Dietylen triaminpentaaxêtic (DTPA). Trong lĩnh vực trao đổi ion để phân chia NTĐH đã có

những bước phát triển quan trọng . Trong số các phương pháp sắc ký, phương pháp trao đổi ion dựa theo cơ chế đẩy và sử dụng các ion làm chậm là phương pháp có hiệu quả nhất / 6 / .

Khi triển khai sản xuất lớn , phương pháp sắc ký bị hạn chế vì không thể thực hiện được quá trình phân chia ngược dòng liên tục. Vì vậy , cho đến nay phương pháp này được sử dụng chủ yếu để điều chế một lượng không lớn các NTBH có độ sạch cao.

Nhược điểm kể trên có thể khắc phục được nếu sử dụng phương pháp chiết . Cho đến nay, phương pháp chiết là phương pháp chủ yếu dùng trong công nghệ phân chia NTBH .

3. Phân chia các NTBH bằng phương pháp chiết.

3.1. Một số khái niệm về chiết:

Chiết là quá trình phân bố các chất giữa hai pha lỏng không trộn lẫn . Bản chất của quá trình chiết là sự chuyển chất được chiết từ pha này vào pha khác chứa tác nhân chiết qua bề mặt tiếp xúc giữa hai pha. Phương pháp này được dùng để tách một hay nhiều cấu tử từ pha nước sang pha hữu cơ không tan trong nước khi cần phân chia hỗn hợp của chúng.

Các NTBH có số phối trí khá lớn . Vì vậy , các vị trí phối trí của chúng còn trống nhiều và được lấp đầy bằng các lưỡng cực phân tử nước . Để tạo khả năng chiết , các phân tử của tác nhân chiết phải thay thế các lưỡng cực nước ở các cấu phối trí hoặc ở vùng hydrat thứ cấp và tạo thành những dạng chiết kỵ nước.

Như vậy , khả năng chiết của các cation phụ thuộc vào hai yếu tố : Năng lượng phá lớp hydrat và độ bền các hợp chất tạo thành trong pha hữu cơ . Nếu bán kính cation càng bé và điện tích càng lớn, hợp chất tạo thành càng bền và khả năng chiết vào pha hữu cơ càng lớn. Những ion nhỏ có điện tích lớn đòi hỏi năng lượng lớn để phá vỡ lớp hydrat . Vì vậy , khả năng chiết của chúng giảm . Hai yếu tố nói trên biến đổi ngược chiều nhau. Đối với các cation khác điện tích, ảnh hưởng chủ yếu là do độ bền của hợp chất tạo thành . Khi so sánh khả năng của các cation cùng điện tích , cần chú ý hơn cả tới năng lượng hydrat hoá.

Sự phân bố của bất kỳ chất nào giữa hai pha đều tuân theo định luật phân bố :

$$K = \frac{a_o}{a_n} \quad (1)$$

Trong đó a_o - hoạt độ của chất trong pha hữu cơ.

a_n - hoạt độ của chất trong pha nước.

K - hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ chất được chiết và được gọi là hằng số phân bố.

Hoạt độ của chất được xác định bằng phương trình :

$$M_n = M_n^o + RT \ln a_n \quad (2)$$

$$M_o = M_o^o + RT \ln a_o \quad (3)$$

Trong đó M - thế hoá.

M^o - thế hoá tiêu chuẩn.

R - hằng số khí.

T - nhiệt độ tuyệt đối.

Cân bằng hoá học đạt được khi thế hoá của hai pha bằng nhau

$$M_n = M_o \quad (4)$$

$$\text{Ta có : } M_n^o + RT \ln a_n = M_o^o + RT \ln a_o \quad (5)$$

$$\text{Từ đó rút ra : } \frac{a_o}{a_n} = \exp \left(\frac{M_n^o - M_o^o}{RT} \right) = K \quad (6)$$

Trong thực tế người ta thường thay hằng số K bằng hệ số phân bố D để đánh giá khả năng chiết của các tác nhân và các chất cần chiết.

Như vậy, hệ số phân bố của các NĐH được xác định bằng tỷ số tổng nồng độ các dạng chứa ion đất hiếm trong pha hữu cơ với tổng nồng độ các dạng chứa ion đất hiếm trong pha nước:

$$D = \frac{C_o}{C_n} \quad (7)$$

Hệ số phân bố D phụ thuộc vào thành phần của dung dịch nước (nồng độ ion NTBH , bản chất và nồng độ axit vô cơ sự có mặt của muối đầy , chất tạo phức) và thành phần của pha hữu cơ (bản chất của dung môi hữu cơ pha loãng, nồng độ tác nhân chiết...) .

Nếu ký hiệu G là tỷ số khối lượng chất tan trong pha hữu cơ và pha nước (G được gọi là số phân bố) và E là hiệu suất chiết của chất tan, thì D sẽ có dạng :

$$D = G \frac{V(a)}{V_o} = \frac{E}{100-E} \cdot \frac{V_a}{V_o} \quad (8)$$

$$\text{hoặc} \quad E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_a}{V_o}} = \frac{100 \cdot G}{1 + G} \quad (9)$$

Ở đây V_a và V_o là thể tích pha nước và pha hữu cơ tương ứng trong quá trình chiết.

Nếu 1 dung dịch chất tan đem chiết nhiều lần với V_a và V_o không đổi , hiệu suất chiết E của chất tan có thể biểu diễn như sau:

$$E = 100 - \frac{100}{(1+G)^n} \quad (10)$$

Ở đây n là số lần chiết.

Đặc trưng quan trọng nhất của quá trình chiết phân chia các NTBH là hệ số phân chia β . Đó chính là tỷ số giữa hệ số phân bố của hai chất cần phân chia :

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{C_{1a} \cdot C_{2o}}{C_{1o} \cdot C_{2a}} \quad (11)$$

Giá trị β càng lớn thì số bậc chiết phân chia càng ít , công suất mỗi đơn vị thể tích của thiết bị càng lớn , tiêu hao hoá chất , năng lượng càng ít. Điều đó có nghĩa là β càng lớn thì

Ngoài ra, hệ chiết cần hoạt động được ở nồng độ cao của NTBH trong pha nước và pha hữu cơ. Điều này rất quan trọng vì nó ảnh hưởng đến năng suất thiết bị, giảm chi phí về hoá chất và năng lượng. Đồng thời, hệ chiết phải đảm bảo các yếu tố: tốc độ đạt cân bằng chiết đủ lớn, độ nhớt của pha hữu cơ đủ thấp, độ hoà tan của tác nhân chiết trong nước thấp, dung môi chiết phải có nhiệt độ bén lửa cao, độ độc hại thấp.

3.2. Các tác nhân sử dụng trong chiết.

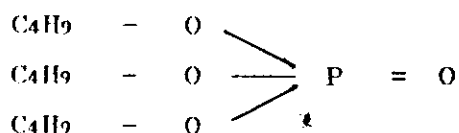
Trong công nghệ phân chia NTBH người ta thường chia các tác nhân chiết ra ba loại: hợp chất hữu cơ trung tính, hợp chất axit hữu cơ và hợp chất bazơ hữu cơ.

3.2.1. Hợp chất hữu cơ trung tính.

Trong số các loại hợp chất có photpho trung tính quan trọng nhất là các photphát $(RO)_3PO$, photphonát $(RO)_2RPO$, photphin $(RO)R_2PO$, photphin oxyt R_3PO .

Trybutylphosphat (TBP) là tác nhân chiết trung tính được sử dụng rộng rãi để tách các NTBH.

TBP có công thức cấu tạo:



Đặc tính nổi bật của TBP là nó bền vững trong các môi trường axit, bazơ và môi trường có tính oxy hoá khử mạnh. Tuy vậy, sau nhiều lần sử dụng TBP bị thủy phân tạo thành dibutylphosphat và monobutylphosphat làm ảnh hưởng tới độ sạch của sản phẩm phân chia. Vì vậy, cần làm sạch TBP khỏi các hợp chất này. TBP tan không đáng kể trong nước (0,3 g/l), song rất dễ tan trong các dung môi có độ phân cực yếu.

Nhược điểm chủ yếu của TBP là độ nhớt và tỷ trọng khá cao ($d^{20}_4 = 0,977$ g/l) gây trở ngại cho việc tách pha. Trong thực tế, người ta thường sử dụng TBP pha loãng trong dung môi: hexen, benzen, dầu hỏa ...

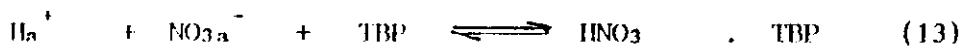
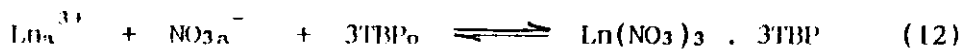
TBP được sử dụng rộng rãi để tách tổng NTBH, phân chia hai phân nhóm nặng, nhẹ và từng NTBH. Hệ số phân chia của các NTBH hóa trị 13 đứng cạnh nhau không lớn, khoảng 1,5 - 2,5 / 7/.

Do đó , để phân chia các NTĐH cần sử dụng thiết bị chiết nhiều bậc . Trong hệ chiết (NTĐH - TBP) , quy luật phân bố của các NTĐH rất phức tạp . Hệ số phân bố của các NTĐH phụ thuộc vào nhiều yếu tố : bản chất nồng độ và thành phần của NTĐH, độ axit của pha nước ... / 8 / .

Đối với TBP , rất đặc trưng là ảnh hưởng của quá trình hydrat hóa , solvat hóa trong pha hữu cơ đến cân bằng chiết . Vì vậy , tùy thuộc vào sự tương quan giữa thế đẳng áp - đẳng nhiệt hydrat của các chất (Gh) và sự tương tác của nó với các phân tử tác nhân (Gtd) , cơ chế chiết được chia làm hai loại : hydrat hóa - solvat hóa (Gh > Gtd) và solvat hóa hay phối trí (Gh < Gtd) .

Theo cơ chế hydrat hóa - solvat hóa , quá trình chiết được thực hiện nhờ tác dụng của phân tử - tác nhân chiết với lớp hydrat hóa của chất điện ly. Vì vậy, quá trình chiết sẽ làm tăng dần lượng nước trong pha hữu cơ . Cơ chế này đặc trưng cho quá trình chiết các axit vô cơ (HCL, HNO₃...) bằng TBP. Ngược lại, theo cơ chế solvat hóa, mỗi liên kết phối trí trực tiếp giữa nguyên tử " cho " của nhóm chức năng tác nhân chiết với ion kim loại hay proton của axit sẽ đẩy dần nước ra khỏi pha hữu cơ . Cơ chế này đặc trưng cho quá trình chiết Uran, Thôri, Nitrat NTĐH bằng TBP.

Vì vậy , trong hệ chiết Ln(NO₃)₃ - HNO₃ - TBP quá trình chiết có thể biểu diễn bởi phương trình :



Quá trình thay thế các phân tử nước trong cầu phối trí hoặc lớp hydrat thứ cấp của ion phức hydrat NTĐH bằng các phân tử TBP đã dẫn tới việc tạo thành phức chất solvat kỵ nước , dễ dàng tan vào pha hữu cơ .

Khi chiết bằng TBP từ dung dịch nitrat trung tính hoặc axit yếu , nồng độ Ln(NO₃)₃ trong pha hữu cơ tăng lên khi nồng độ Ln(NO₃)₃ trong pha nước tăng và đạt tới 150 ÷ 180 g/l khi nồng độ Ln(NO₃)₃ trong pha nước đạt 300 ÷ 400 g/l .

Khi dùng TBP , ngay cả trong dung dịch NTĐH gần bão hòa và

Quá trình chiết NTĐH bằng TBP từ dung dịch SCN^- tốt hơn so với từ dung dịch chứa Cl^- và NO_3^- . Tuy nhiên, trong trường hợp này, hệ số phân chia của các NTĐH cạnh nhau nhỏ.

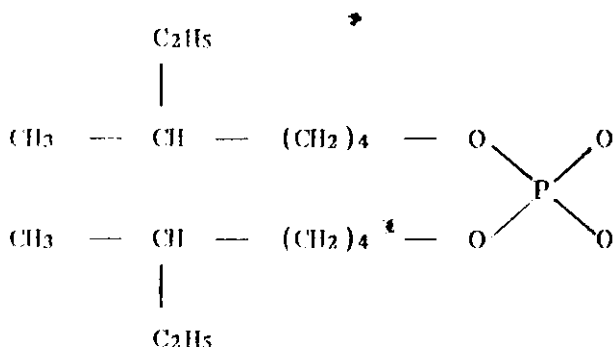
Để làm tăng hệ số phân bố và hệ số phân chia các NTĐH, nhiều tác giả đã sử dụng các chất muối đẩy (LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3) và các chất tạo phức (NTA, DTPA).

3.2.2. Hợp chất axit hữu cơ.

Có nhiều công trình nghiên cứu chiết NTĐH bằng tác nhân axit hữu cơ. Đó là các axit yếu, có thể tạo thành các muối bền hay các hợp chất nội phức với các NTĐH.

Axit Di-2-ethylhexylphosphoric (HDEHP) là một trong số các tác nhân chiết ưu việt nhất hiện nay đối với các NTĐH.

Tính lựa chọn của HDEHP đối với các NTĐH cao hơn đối với TBP. Hệ số phân chia trung bình của các NTĐH đứng cạnh nhau đạt tới $2,5 \pm 2,6 / 5 /$. HDEHP có công thức hóa học như sau:



HDEHP có độ nhớt khá cao, vì vậy người ta thường pha loãng bằng các dung môi hữu cơ như benzen, octan, dầu hỏa...

Trong những dung môi này, phân tử HDEHP thường tạo thành các dime được ký hiệu là H_2A_2 . Quá trình chiết NTĐH bằng HDEHP được biểu diễn bởi phương trình:



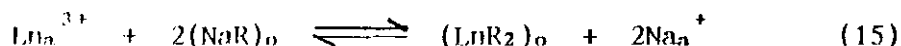
Hệ số phân bố của NTĐH tỷ lệ thuận bậc ba với nồng độ của tác nhân chiết và tỷ lệ nghịch bậc ba với nồng độ H^+ .

Trong công nghệ phân chia, HDEHP được sử dụng để tách tổng NTĐH, phân chia các nhóm và từng NTĐH riêng rẽ.

Các NTĐH phân nhóm nặng có hệ số phân bố rất lớn trong HDEHP gây khó khăn cho quá trình giải chiết ra khỏi pha hữu cơ. Để dễ giải chiết, cần sử dụng dung dịch HDEHP loãng và axit vô cơ có nồng độ cao. Vì vậy, hàm lượng NTĐH trong pha hữu cơ nhỏ, năng suất thấp, tiêu hao axit lớn.

Rẻ và dễ kiếm hơn cả là các axit cacboxylic (có chứa nhóm $-COOH$). Các axit cacboxylic mạch thẳng có độ lựa chọn thấp đối với NTĐH (hệ số phân chia không quá 1,4) và chỉ được sử dụng trong công nghiệp để tách tổng NTĐH. Các axit cacboxylic phân nhánh loại versatic có độ lựa chọn lớn hơn so với axit mạch thẳng. Axit naphthenic ($C_{12}-C_{13}$) có giá thành thấp hơn và độ lựa chọn lớn hơn so với axit mạch thẳng / 6 /.

Để chiết các NTĐH bằng axit cacboxylic cần cho kiềm pha vào nước. Người ta tiến hành như sau: đầu tiên điều chế dung dịch xà phòng Natri (tác dụng giữa dung dịch NaOH và axit cacboxylic) sau đó dùng dung dịch xà phòng điều chế được để chiết NTĐH.



ở đây R là gốc axit cacboxylic.

3.2.2. Hợp chất bazơ hữu cơ.

Nhìn chung, các hợp chất bazơ hữu cơ được sử dụng trong công nghệ phân chia NTĐH so với các tác nhân chiết khác. Trong số này, các muối axit bậc 4 thường được sử dụng nhiều hơn cả. Kết hợp sử dụng muối amin bậc 4 với chất tạo phức (EDTA), có thể đạt được hệ số phân chia khá cao, ngay cả đối với cặp khó phân chia như Nd - Fe.

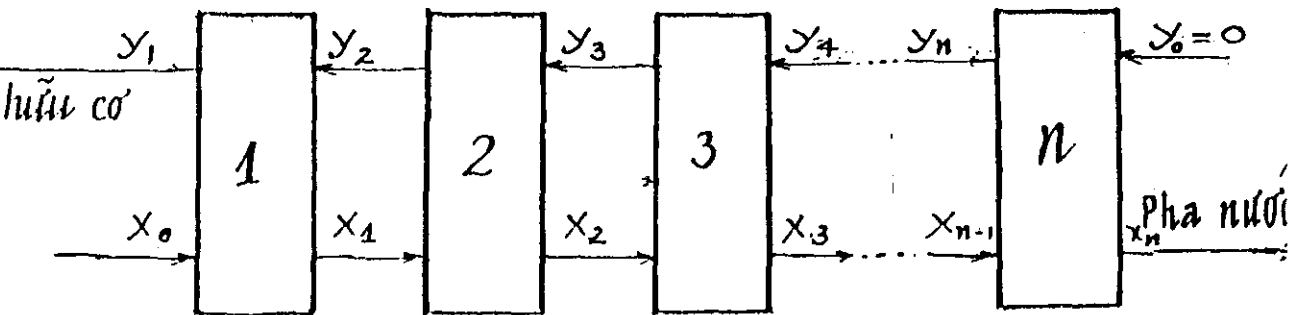
1.3. Phương pháp chiết liên tục ngược dòng.

Để phân chia các NTĐH bằng phương pháp chiết, trước hết cần chọn hệ chiết, tác nhân chiết, phương pháp triển khai (ngược dòng hay bán ngược dòng), dạng thiết bị chiết (khuấy - lỏng, đĩa, ly tâm...) và sơ đồ công nghệ.

Khi phân chia các NTBH hoá trị (+3), người ta thường dùng phương pháp chiết nhiều bậc. Trong thực tế, phổ biến hơn cả là hai quy trình chiết: ngược dòng và bán ngược dòng. Quá trình chiết ngược dòng với cấp liệu (hỗn hợp phân chia) vào phần giữa thiết bị chiết là phương pháp chủ yếu để phân chia lượng lớn NTBH.

Để tách lượng nhỏ NTBH, có thể dùng quy trình bán ngược dòng.

Các thiết bị chiết liên tục ngược dòng hoạt động theo sơ đồ sau:



Hình 1: Sơ đồ chiết liên tục ngược dòng nhiều bậc.

Theo sơ đồ này, quá trình chiết được thực hiện như sau:
Pha nước chứa hỗn hợp phân chia được đưa vào bậc chiết 1 và đưa ra ở bậc chiết n . Pha hữu cơ được đưa vào hệ ở bậc n di chuyển ngược chiều với pha nước và đi ra ở bậc chiết thứ 1.

Dựa trên sơ đồ , có thể tính các thông số của quá trình công nghệ chiết liên tục ngược dòng như số bậc , tỷ lệ dòng chảy của các pha hữu cơ và vô cơ để đạt được độ sạch cần thiết của sản phẩm.

Trong công nghệ phân chia NTĐH các bậc chiết được bố trí thành bốn khoang : khoang bão hòa , khoang chiết phân chia , khoang rửa và khoang giải chiết .

3.4. Các loại thiết bị chiết .

Tổng quan về các loại thiết bị chiết đã được trình bày khá đầy đủ trong công trình / 11 /. Về cơ bản , thiết kế các thiết bị chiết liên tục ngược dòng nhiều bậc đều dựa trên nguyên tắc ngăn khuấy - ngăn lắng . Cho đến nay loại thiết bị này được dùng rộng rãi nhất để phân chia NTĐH trong nông nghiệp .

Như vậy , sau khi tìm hiểu các tài liệu đã công bố có liên quan đến công nghệ phân chia các NTĐH , có thể rút ra những kết luận sau:

1. Trong vòng 10 năm gần đây , mặc dù số công trình nghiên cứu trong lĩnh vực công nghệ phân chia NTĐH được công bố khá nhiều , song các phương pháp chiết và phương pháp trao đổi ion vẫn đóng vai trò chủ yếu.

2. Nhiều loại dung môi hữu cơ khác nhau đã được dùng để phân chia các NTĐH bằng phương pháp chiết , song hai dung môi chính được triển khai sử dụng ở quy mô sản xuất là tributylphosphat(TBP) và axit đi-(2-ethylhexyl)-phosphoric(HDEHP).

Tuy nhiên , một số thông số kỹ thuật của quá trình chiết NTĐH còn chưa được công bố đầy đủ.

3. Để triển khai công nghệ phân chia NTĐH ở quy mô sản xuất , thiết bị được dùng rộng rãi là thiết bị chiết liên tục ngược dòng, nhiều bậc.

Xuất phát từ những kết luận nói trên , chúng tôi đã quyết định chọn phương pháp chiết với TBP trên hệ chiết liên tục ngược dòng nhiều bậc để triển khai phân chia các NTĐH La, Pr và Nd.

Chương 11. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Hoá chất:

Dung dịch muối nitrat NTĐH được điều chế từ các ôxyt tương ứng có độ sạch 99,9%.

Tác nhân chiết được dùng là TBP và HDEHP do hãng BDH sản xuất có độ sạch 97% - 98% . nồng độ TBP và HDEHP trong pha hữu cơ được tính theo tỷ lệ phần trăm thể tích . Chất pha loãng là dầu hỏa (phân đoạn có nhiệt độ sôi $170^{\circ}\text{C} \pm 210^{\circ}\text{C}$).

Các hóa chất khác dùng trong thí nghiệm thuộc loại P hoặc PA.

2. Phương pháp phân tích .

Phương pháp chuẩn độ thể tích xác định nồng độ NTĐH bằng DTPA với chỉ thị Arsenazo III có độ nhạy cao hơn và chính xác hơn so với EDTA. Để xác định chính xác điểm tương đương của phép chuẩn độ , phải dùng dung dịch đệm axit axêtic natri axêtat có PH khác nhau đối với các NTĐH khác nhau, Đối với các NTĐH nhẹ , dùng dung dịch đệm có PH = 4,2 , đối với các NTĐH phân nhóm trung gian và nặng dùng dung dịch đệm có PH = 3,8 .

Thành phần NTĐH trong hỗn hợp và trong sản phẩm phân chia được xác định bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion với dung dịch rửa tạo phức, amoni - α oxyisobutirat.

Độ sạch của sản phẩm (La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 được phân tích bằng phương pháp ICP tại Trung tâm Dịch vụ phân tích và thí nghiệm (Thành phố Hồ Chí Minh) và khoa Hoá vô cơ, Đại học Bách khoa München (CHLB Đức).

3. Phương pháp xác định hệ số phân bố D.

Quá trình nghiên cứu chiết được tiến hành trong phễu chiết dung tích 15ml. 50ml. Thể tích hai pha bằng nhau. Thời gian đạt cân bằng 5 phút. Sau khi phân lớp , nồng độ NTĐH trong hai pha được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với DTPA. Pha hữu cơ được gải chiết 5 lần bằng dung dịch 0,1M HNO_3 .

Hệ số phân bố được xác định bằng tỷ số nồng độ NTĐH hoặc bằng tỷ số hoạt độ của đồng vị phóng xạ ở pha hữu cơ và pha nước.

Hệ số phân chia β của hai NTBH cần tách được xác định bằng tỷ số hai hệ số phân bố tương ứng. Trong quá trình nghiên cứu chúng tôi thường chọn $\beta > 1$. Do vậy, β bằng tỷ số hệ số phân bố NTBH được chiết nhiều hơn so với hệ số phân bố NTBH được chiết ít hơn.

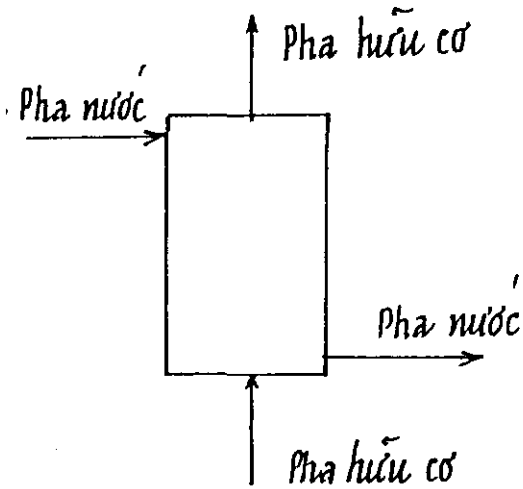
4. Phương pháp tính toán số bậc của thiết bị chiết.

Trong công nghệ phân chia NTBH, người ta thường sử dụng thiết bị chiết liên tục, ngược dòng, nhiều bậc. Có 3 phương pháp tính toán số bậc chiết: Phương pháp giải tích, phương pháp giải tích - đồ thị và phương pháp đồ thị. Các phương pháp này đều dẫn đến phương trình tính số bậc chiết (n):

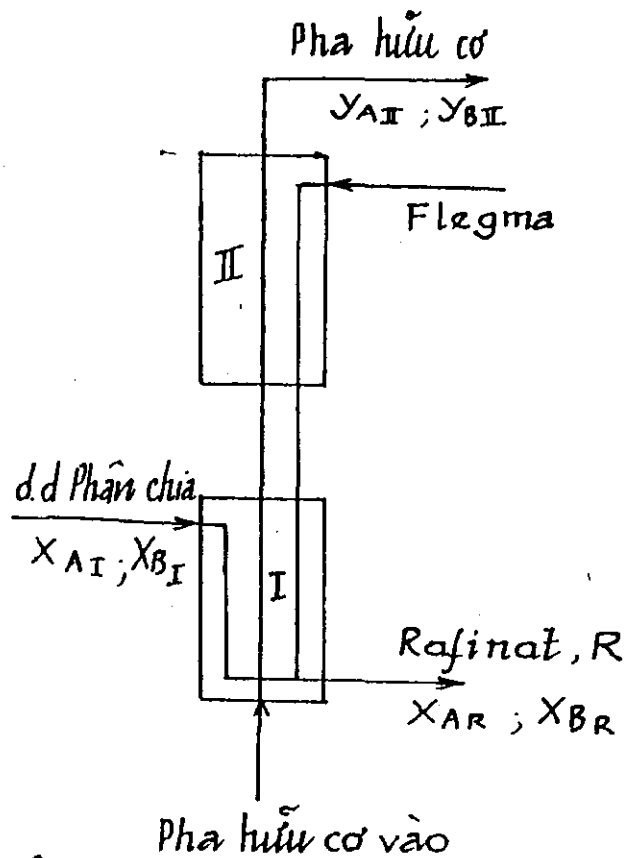
$$n = \frac{\lg \left[q - \left(\frac{\lambda}{D} \right) (q - 1) \right]}{\lg \left(\frac{D}{X_0} \right)} \quad (16)$$

ở đây $q = \frac{X_0}{X_n}$, X_0 , X_n - thành phần dung dịch pha nước ban đầu và ở bậc cuối cùng (n).
 $\lambda = \frac{V_a}{V_o}$, V_a , V_o - thể tích pha nước và pha hữu cơ.
 D - hệ số phân bố của NTBH.

Chúng ta hãy xem xét quá trình phân chia hai cấu tử A và B. Dung dịch ban đầu có chứa cấu tử A và B được đưa vào hệ chiết (hình 2): Giả sử cấu tử B tạo thành với tác nhân chiết hợp chất có khả năng chiết tốt hơn với cấu tử A ($D_B \gg D_A$). Dùng phương pháp cấp liệu như trên có thể tập trung vào pha hữu cơ toàn bộ chất B. Tuy nhiên, không chỉ cấu tử B mà cấu tử A cũng chuyển sang pha hữu cơ. Vì vậy, rafinat (dung dịch nước sau khi chiết) có thể sạch đối với cấu tử B, nhưng cấu tử A sẽ không được tách hoàn toàn. Để khắc phục nhược điểm nói trên,



Hình 2: Sơ đồ chiết
không có flegma.



Hình 3: Sơ đồ chiết
có flegma.

Sơ đồ chiết với flegma (dung dịch dùng rửa pha hữu cơ sau khi chiết) được trình bày trên (hình 3).

Trong khoang I là khoang chiết, hầu như tất cả cấu tử B, tập trung vào pha hữu cơ ($D_B \gg D_A$). Cùng với cấu tử B, còn có một lượng đáng kể cấu tử A chuyển sang pha hữu cơ.

Trong khoang II là khoang rửa, flegma (thường là nước hay dung dịch chất B) sẽ rửa cấu tử A ra khỏi pha hữu cơ làm cho hàm lượng cấu tử A trong sản phẩm B xuống tới mức thấp nhất. Tất nhiên, một phần cấu tử B cũng bị rửa theo, nhưng phần này sẽ được đưa trở lại khoang I.

Để thu được sản phẩm phân chia có độ sạch cao, cần chú ý các điều kiện sau: Tác nhân chiết (pha hữu cơ) đưa vào khoang I không được chứa cấu tử B; flegma đưa vào khoang II không được chứa cấu tử A. Như vậy, trong khoang I các thông số kỹ thuật sẽ được tính theo quá trình chiết của cấu tử B. Trong khoang II,

Trong sơ đồ công nghệ phân chia , cần tính toán cả các thông số của quá trình giải chiết cấu tử B ở khoang III là khoang giải chiết .

4.1. Khoang chiết.

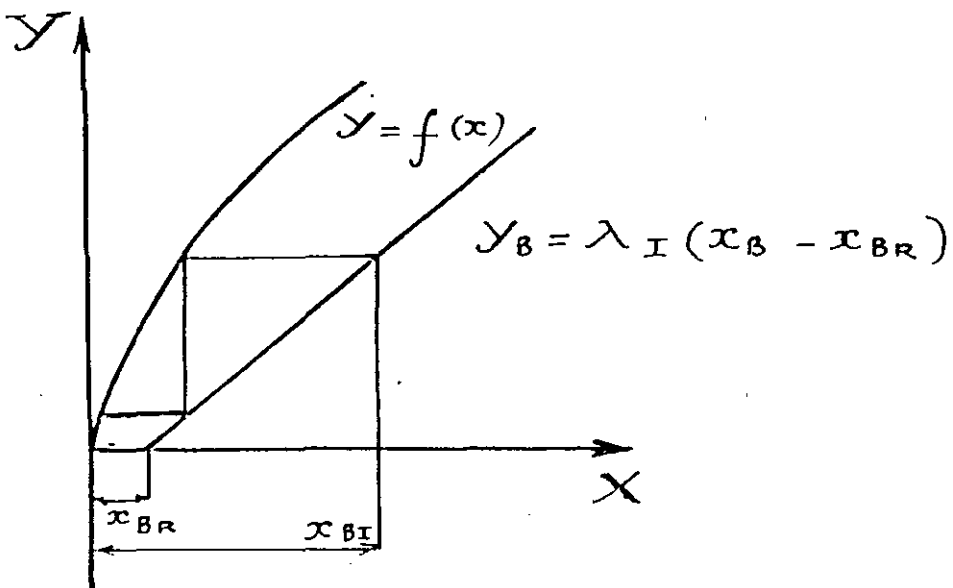
Để tính số bậc khoang chiết, chúng ta giả thiết , sau khi ra khỏi khoang II để vào khoang I , flegma có thành phần giống thành phần dung dịch đầu . Khi đó :

$$q_I = \frac{X_{BI}}{X_{BR}} ; \quad \lambda_I = \frac{V_a + V_f}{V_o} \quad (16)$$

Số bậc lý thuyết được tính theo công thức (16). Sau khi biến đổi ta có :

$$n_I = \frac{\lg \left[q_I \left(1 - \frac{\lambda_I}{D_B} \right) \right]}{\lg \left(\frac{\lambda_I}{D_B} \right)} \quad (17)$$

Giá trị n cũng có thể được xác định bằng phương pháp đồ thị (hình 4).



Phương trình đường làm việc:

$$Y_B = \lambda_I (X_B - X_{BR})$$

Số bậc được tính trong giới hạn $X_{BI} - X_{BR}$

4.2. Khoảng rửa.

Độ làm nghèo của pha hữu cơ được tính theo công thức :

$$q_{II} = \frac{Y_{AI}}{Y_{AII}}$$

Trong đó , Y_{AI} - hàm lượng cấu tử A trong pha hữu cơ ở phần dưới khoang II (tương ứng với phần trên của khoang I)

Ở sai số cho phép , có thể viết :

$$Y_{AI} = D_A \cdot X_{AI}$$

$$\text{Như vậy : } D_A \cdot X_{AI}$$

$$q_{II} = \frac{Y_{AII}}{Y_{AII}}$$

Ở đây, số bậc tính theo lý thuyết sẽ bị giảm đi một đơn vị. Số bậc lý thuyết trong khoảng rửa được tính theo công thức (xem phần giải chiết).

$$\left(\frac{\lambda_{II}}{D_A} \right)^n_{II} = \left(\frac{D_A \cdot X_{AI}}{Y_{AII}} \right) \left(1 - \frac{D_A}{\lambda_{II}} \right)$$

Sau khi bố chính sự giảm bậc , ta có:

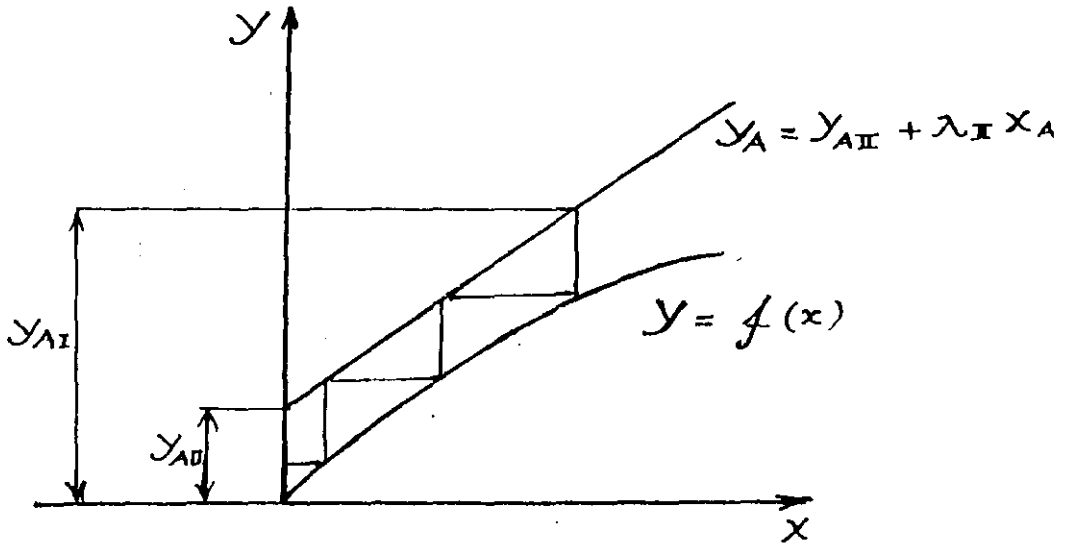
$$n_{II} = \frac{\lg \left(\frac{D_A \cdot X_{AI}}{Y_{AII}} \right) \left(1 - \frac{D_A}{\lambda_{II}} \right)}{\lg \left(\frac{\lambda_{II}}{D_A} \right)} + 1 \quad (18)$$

Số bậc khoang rửa được xác định bằng phương pháp đồ thị theo phương trình đường làm việc:

$$Y_A = Y_{AII} + \lambda_{II} \cdot X$$

và đường cân bằng

$Y = f(x)$ nhận được từ thực nghiệm (hình 5).

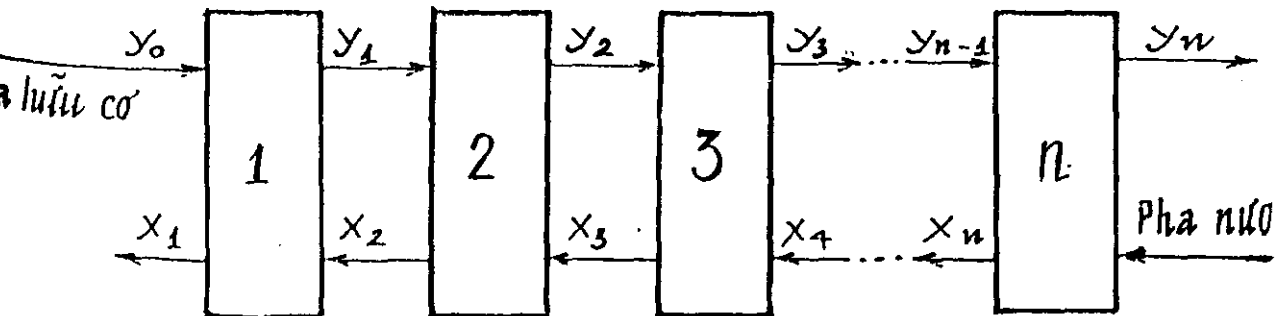


Hình 5. Tính n trong khoảng rửa

Số bậc được tính trong giới hạn $y_{AI} - y_{AII}$.

4.3. Khoảng giải chiết:

Sơ đồ giải chiết được trình bày trên hình 6.



Đối với quá trình chiết , chúng ta có phương trình :

$$\left(\frac{D}{\lambda}\right)^n = \left(1 - \frac{\lambda}{D}\right) \quad (19)$$

Giải chiết là quá trình ngược lại với chiết , vì vậy có thể coi giải chiết là quá trình chiết từ pha hữu cơ sang pha nước . Ta gọi nước là pha " hữu cơ " và hữu cơ là pha " nước " .

Khi đó :

$$X' = Y \quad ; \quad Y' = X \quad ; \quad D' = \frac{Y'}{X'} = \frac{X}{Y} = \frac{1}{D}$$

Thay các giá trị này vào phương trình (19):

$$\left(\frac{\lambda}{D}\right)^n = q_{III} \left(1 - \frac{D}{\lambda}\right) \quad (20)$$

$$\text{Trong đó} \quad q_{III} = \frac{Y_0}{Y_0}$$

Phương trình (20) cho phép tính toán các thông số của quá trình giải chiết .

Số bậc giải chiết được xác định bằng phương pháp đồ thị .

Theo phương trình cân bằng vật chất :

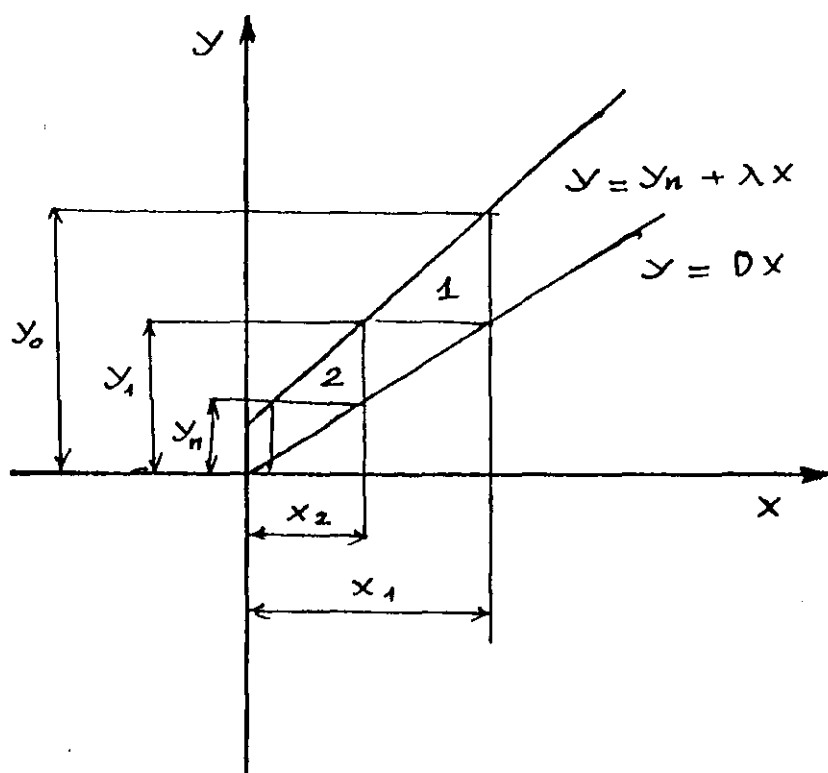
$$V_0 \cdot Y_0 = V_0 \cdot Y_n + V_n \cdot X_1$$

$$Y_0 = Y_n + \lambda \cdot X_1$$

Dưới dạng tổng quát:

$$Y = Y_n + \lambda \cdot X \quad (21)$$

Thứ tự xây dựng số bậc giải chiết cũng giống như quá trình chiết (xem hình 7).



Hình 7. Biểu diễn quá trình giải chiết bằng đồ thị.

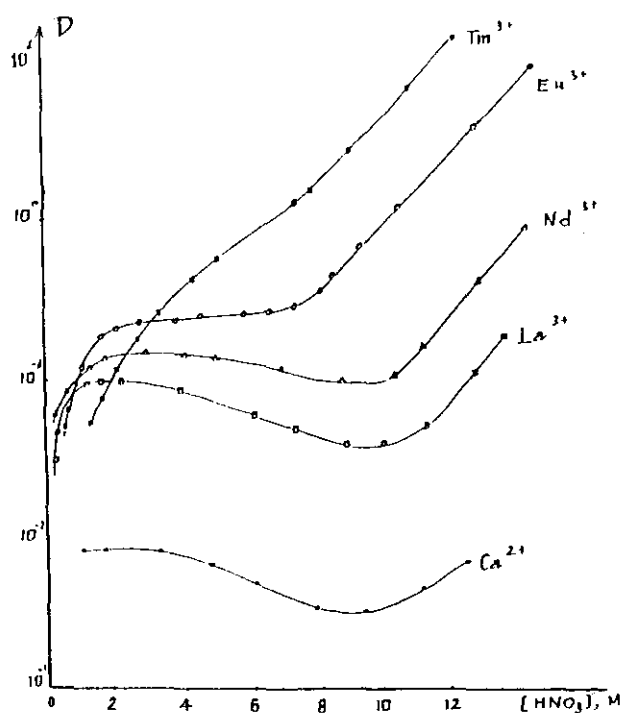
Chương III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ TRIỂN KHAI

1. Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình chiết NTĐH

1.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit.

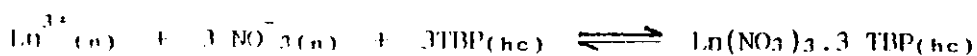
Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ HNO_3 trong pha nước đối với hệ số phân bố D của các NTĐH trong hệ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{TBP}$, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm trong những điều kiện sau đây : pha nước chứa 0,1M NTĐH và 0,2M - 12M HNO_3 . Riêng đối với Eu và Tm, pha nước chứa một lượng nhỏ các đồng vị phóng xạ $^{152}, ^{154}\text{Eu}$ và ^{170}Tm sản xuất tại viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt.

Pha hữu cơ là TBP 100% . Thể tích pha nước và pha hữu cơ đều bằng 5ml. Thời gian chiết 5 phút . Sau khi chiết , để phân pha , tách pha nước khỏi pha hữu cơ, xác định nồng độ NTĐH trong pha nước và pha hữu cơ bằng phương pháp chuẩn độ thể tích như đã nêu ở mục trên . Nồng độ HNO_3 cân bằng trong pha nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ dùng dịch NaOH với chất chỉ thị



Hình 8. Sự phụ thuộc hệ số phân bố D của một số NTĐH vào nồng độ HNO_3 cân bằng trong pha nước khi chiết bằng TBP 100% .

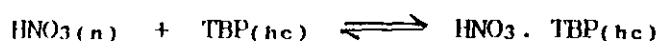
Ở vùng nồng độ HNO_3 nhỏ hơn 2M , quá trình chiết các NTĐH hóa trị III xảy ra theo phương trình :



Theo phương trình này , khi tăng nồng độ HNO_3 trong pha nước , cân bằng chuyển dịch về phía phải , tạo thành hợp chất được chiết . Vì vậy , khi tăng nồng độ HNO_3 , hệ số phân bố D tăng.

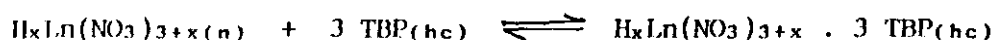
Khi nồng độ HNO_3 tăng từ 2M đến 9M , hệ số phân bố của các Ln^{3+} đầu dãy (La^{3+} và Nd^{3+}) giảm xuống , của Eu^{3+} (đại diện cho NTĐH trung gian) hầu như không đổi , còn của Tm^{3+} (đại diện cho NTĐH phân nhóm nặng) tăng lên.

Sở dĩ có hiện tượng này là do trong vùng nồng độ HNO_3 từ 2M đến 9M, có sự cạnh tranh giữa $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ và HNO_3 để tạo hợp chất solvat với TBP. Ở vùng nồng độ này của HNO_3 , quá trình chiết HNO_3 cạnh tranh với quá trình chiết Ln^{3+} theo phản ứng:



Theo chiều tăng của số thứ tự nguyên tử khả năng tạo phức của các ion Ln^{3+} tăng lên và do đó sự cạnh tranh chiết của HNO_3 đối với các Ln^{3+} cũng giảm dần.

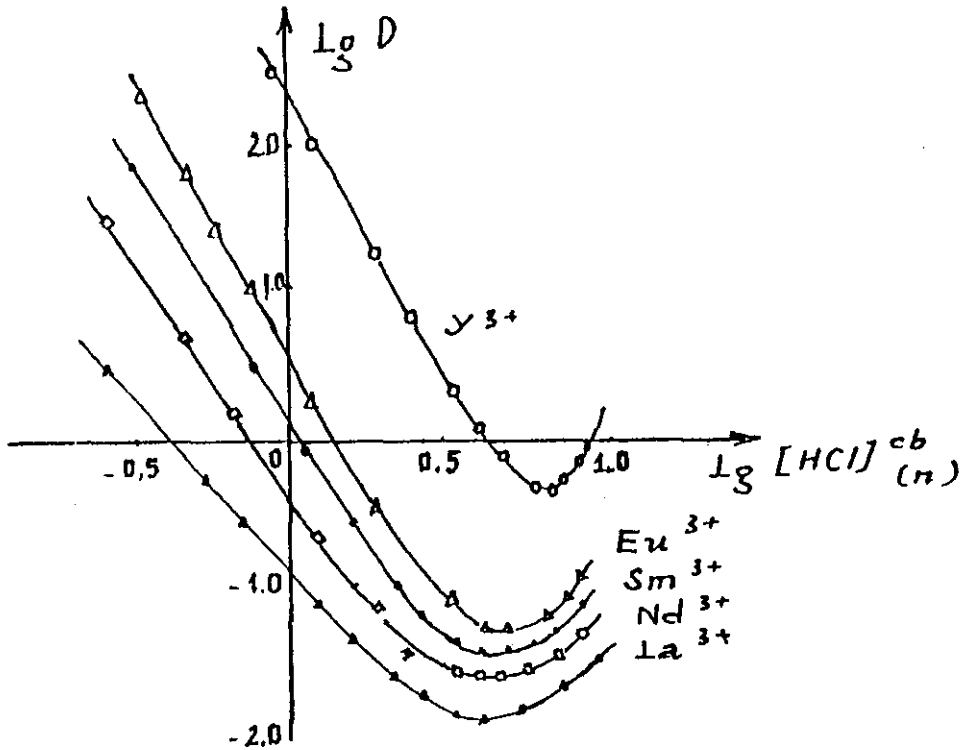
Khi nồng độ HNO_3 cao hơn 9M, trong pha nước tồn tại phức $\text{H}_x\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+x}$. Phức này chiết vào pha hữu cơ theo phản ứng:



Khi nồng độ HNO_3 tăng, phức anion tạo ra càng nhiều và quá trình chiết Ln^{3+} dưới dạng phức anion càng mạnh. Do đó, ở vùng nồng độ HNO_3 cao ($> 9\text{M}$), hệ số phân bố D của các Ln^{3+} tăng lên khi nồng độ HNO_3 tăng.

Để khảo sát sự phụ thuộc hệ số phân bố D của các NTĐH vào nồng độ HCl trong pha nước khi chiết bằng HDEHP, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm trong điều kiện sau: dung dịch NTĐH 0,1M được pha trong HCl có nồng độ khác nhau. Pha hữu cơ là HDEHP 80% trong dầu hoả. Các điều kiện khác được duy trì như ở mục trên. Nồng độ HCl cân bằng trong pha nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch NaOH với chất chỉ thị methyl da cam. Nồng độ HCl cân bằng được khảo sát từ 0,2M đến 10M. Các NTĐH được dùng để nghiên cứu là Y^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} và La^{3+} .

Ở đây, γ^{3+} đại diện cho các NTĐH phân nhóm nặng. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 9.

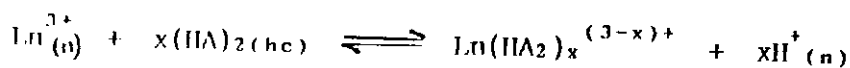


Hình 9. Sự phụ thuộc $\lg D$ vào $\lg [HCl] / (n)$ khi chiết bằng HDEHP 80% trong dầu hỏa.

Từ hình 9 ta thấy, khi nồng độ HCl cân bằng ở pha nước tăng từ 0,2M đến 10M, giá trị D giảm dần và đạt giá trị cực tiểu ở vùng nồng độ HCl cân bằng từ 4,5M đến 7M sau đó D tăng lên. Ở vùng $[HCl] / (n)$ thấp ($< 4M$) hệ số phân bố D của các NTĐH giảm mạnh khi $[HCl] / (n)$ tăng. Sự phụ thuộc $\lg D$ vào $\lg [HCl] / (n)$ gần như là tuyến tính với hệ số góc ≈ 3 . Khi $[HCl] / (n)$ tăng lên trên 4M, các đường cong đều có cực tiểu. Sau khi đạt giá trị cực tiểu, hệ số phân bố D của các NTĐH tăng lên khi $[HCl] / (n)$ tăng.

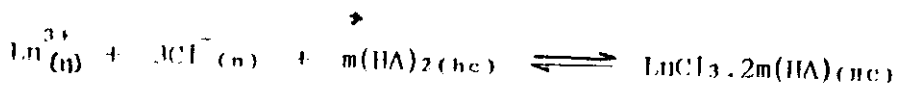
Hai nhánh của đường cong biểu diễn sự phụ thuộc $\lg D$ vào $\lg / HCl / (n)$ khi chiết các NTHI bằng HDEHP có thể được giải thích bằng hai cơ chế chiết khác nhau :

Ở vùng nồng độ HCl cân bằng thấp, các ion Ln^{3+} trong pha nước tham gia phản ứng với các phân tử HDEHP dime tạo thành các hợp chất nội phức. Phản ứng chiết xảy ra theo phương trình sau :



Ở đây, $(HA)_2(he)$ ký hiệu phân tử HDEHP ở dạng dime, (n) và (he) là ký hiệu pha nước và pha hữu cơ.

Ở vùng nồng độ HCl cân bằng cao, hệ số phân bố D đạt giá trị cực tiểu, sau đó tăng lên khi $/ HCl / (n)$ tăng. Điều này được giải thích bằng sự thay đổi cơ chế chiết. Khi tăng nồng độ HCl, cơ chế chiết tạo hợp chất nội phức chuyển sang cơ chế tạo hợp chất solvat, tương tự như khi chiết NTHI bằng TBP:



Trong trường hợp này các phân tử HDEHP thay thế các lưỡng cực nước trong cấu phối trí. Liên kết cho-nhận hình thành giữa oxy của nhóm $P=O$ có đôi điện tử tự do và các ion NTHI có các quỹ đạo d và f còn trống. Theo cơ chế này, khi tăng nồng độ Cl^- , cân bằng chuyển dịch về phía phải, tạo ra dạng hợp chất được chiết và làm cho hệ số phân bố D tăng lên khi nồng độ HCl tăng. Từ hình 8 ta thấy, ở giá trị $/ HCl / (n)$ không đổi, hệ số phân bố D tăng khi số thứ tự của các NTHI tăng.

Để khảo sát điều kiện tối ưu nhằm tách 2 phân nhóm NTHI trung gian và nhẹ, chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm tách Sm khỏi Nd (hai nguyên tố biên của hai phân nhóm này) từ môi trường HCl và HNO. Kết quả được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ HCl và HNO₃ trong pha nước đến giá trị $\beta_{Sm/Nd}$ khi chiết với HDEHP.

Nồng độ HCl cân bằng trong pha nước	0,37M		0,50M		0,67M		0,98M	
Hệ số phân bố D	Sm	Nd	Sm	Nd	Sm	Nd	Sm	Nd
	9,02	1,49	3,95	0,68	1,44	0,36	0,45	0,23
Hệ số phân chia $\beta_{Sm/Nd}$	6,17		5,81		4,00		1,96	
Mức độ chiết, %	75,2		59,5		40,1		24,6	
Nồng độ HNO ₃ cân bằng trong pha nước	0,39M		0,55M		0,68M		1,00M	
Hệ số phân bố D	Sm	Nd	Sm	Nd	Sm	Nd	Sm	Nd
	6,70	1,22	2,93	0,57	1,54	0,39	0,64	0,28
Hệ số phân chia $\beta_{Sm/Nd}$	5,49		5,14		3,95		2,28	
Mức độ chiết, %	70,4		50,3		42,3		29,7	

Từ bảng 1 có thể nhận thấy ở vùng nồng độ axit thấp ($\sim 0,4M$), hệ số phân chia cặp Sm/Nd và mức độ chiết đạt giá trị cao. Sau khi chiết, phân nhóm trung gian (Sm + Tb) sẽ chuyển sang pha hữu cơ còn phân nhóm đất hiếm nhẹ (La + Nd) sẽ ở lại trong pha nước. Như vậy, có thể tách riêng 2 phân nhóm NĐH này.

1.2. Ảnh hưởng nồng độ NTHH đến hệ số phân chia của La, Pr, Nd, Sm.

Ngoài ảnh hưởng của nồng độ axit, cần đến ảnh hưởng của nồng độ NTHH đến hệ số phân chia (xem bảng 2,3).

Bảng 2. Hệ số phân chia Pr và La trong hệ
 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - 0,2\text{M HNO}_3 - \text{TBP}$.

Nồng độ NTHH g/l	45,1	116,3	190,4	273,2	319,1	404,2
$\beta_{\text{Pr/La}}$	2,72	2,81	2,97	2,99	3,05	3,06

Bảng 3. Hệ số phân chia Nd và Pr trong hệ
 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - 0,2\text{M HNO}_3 - \text{TBP}$.

Nồng độ đất hiếm g/l	82,1	116,0	216,7	279,1	352,4	461,9
$\beta_{\text{Nd/Pr}}$	1,26	1,31	1,33	1,39	1,43	1,47

Từ bảng 2,3 có thể rút ra kết luận: Quá trình phân chia các NTHH nhẹ cần được tiến hành ở nồng độ NTHH - bão hòa trong pha nước sao cho giá trị β đủ lớn. Trong trường hợp phân chia cặp Pr - La, nồng độ NTHH trong pha nước khoảng 400 g/l ($\beta \approx 3,0$), trong trường hợp phân chia cặp Nd - Pr khoảng 450 g/l ($\beta \approx 1,5$).

2. Triển khai phân chia các NTĐH La, Pr và Nd.

2.1. Tách La khỏi các NTĐH:

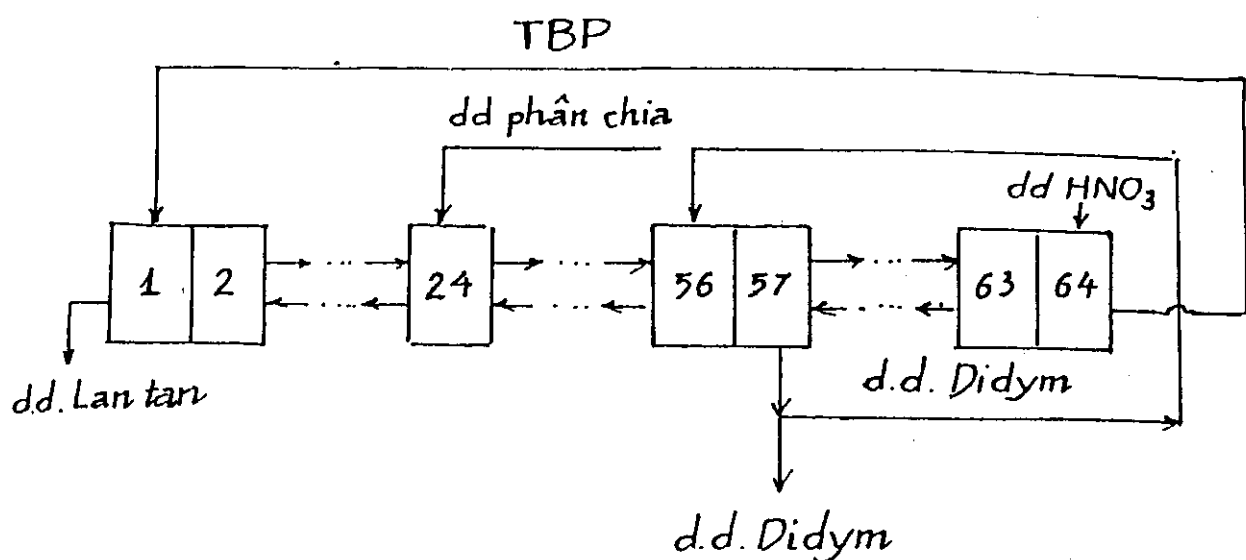
Hiện nay, việc phân chia các NTĐH phân nhóm nhẹ thường được tiến hành theo 3 giai đoạn : giai đoạn đầu - tách Ce khỏi các NTĐH, giai đoạn 2 - tách, làm sạch La khỏi các NTĐH còn lại và giai đoạn 3 - phân chia Nd và Pr. Trong phần này, chúng tôi sử dụng các số liệu đã thu được trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu thuộc chương trình " Kim loại màu " 24-C 1986 ÷ 1990.

Có thể tách Ce khỏi tổng NTĐH bằng phương pháp chiết hoặc phương pháp hòa tan phân đoạn tổng hydroxít NTĐH. Dung dịch chứa các NTĐH hóa trị 3+ còn lại sau khi tách Ce được phân chia tiếp để thu nhận La, Nd và Pr.

Tổng hydroxít NTĐH được sấy ở $130^{\circ}\text{C} \pm 150^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ, sau đó được hòa tách bằng dung dịch HNO_3 4M sao cho sau khi kết thúc phản ứng, độ pH của dung dịch khoảng 3,5 ÷ 4. Lọc, tách riêng phần không tan. Dung dịch thu được có nồng độ đất hiếm $\approx 100 \pm 110 \text{ g/l}$, nồng độ Ce $\approx 5 \pm 7 \text{ g/l}$. Bước tiếp theo là tách triệt để Ce. Đun nóng dung dịch đến $70^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$, cho dung dịch KMnO_4 từ từ vào và khuấy đều. Điều chỉnh pH ≈ 4 bằng Na_2CO_3 . Tiếp tục cho thêm KMnO_4 cho đến khi dung dịch có màu hồng nhạt. Để phân huỷ KMnO_4 dư, thêm cồn vào dung dịch nóng. MnO_2 kết tủa cùng với $\text{Ce}(\text{OH})_4$. Để lắng, lọc dung dịch và cô đến nồng độ tổng NTĐH 400 g/l. Điều chỉnh nồng độ HNO_3 trong dung dịch khoảng 0,2M.

Để thu nhận La sạch và tổng Didym có nồng độ cao làm nguyên liệu đầu cho quá trình phân chia Nd và Pr, chúng tôi đã sử dụng hệ chiết 64 bậc để tách La khỏi hỗn hợp Didym (24 bậc chiết, 32 bậc rửa và 8 bậc giải chiết). Sơ đồ công nghệ chiết nhiều bậc ngược dòng được trình bày trên hình 10.

64 bậc chiết (dung tích mỗi bậc 1 lít) được lắp nối tiếp nhau sao cho hai pha (pha vô cơ - dung dịch $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 400 g/l; 0,2M HNO_3 , pha hữu cơ - 80% TBP trong dầu hỏa) di chuyển ngược chiều nhau.



Hình 10. Sơ đồ công nghệ chiết nhiều bậc ngược dòng.

Dung dịch nitrat NTĐH được đưa vào hệ chiết ở bậc 24 và đi ra ở bậc 1 dưới dạng nitrat lantan còn chứa một lượng nhỏ tạp chất .

Pha hữu cơ được đưa vào bậc 1 và di chuyển ngược dòng với pha nước . Sau khi được giải chiết , pha hữu cơ đi ra khỏi hệ ở bậc thứ 64 dưới dạng TBP sạch không chứa NTĐH rồi được đưa trở lại hệ .

Dung dịch 0,1M HNO_3 được đưa vào hệ ở bậc 64 sau khi tiếp xúc với pha hữu cơ để giải chiết NTĐH đi ra ở bậc 57 dưới dạng nitrat Didym chứa một lượng nhỏ NTĐH nhóm trung và nặng (Σ_m).

Để nâng cao hàm lượng của Didym trong pha hữu cơ , một phần dung dịch sản phẩm Didym được cô đặc đến nồng độ 400 g/l rồi được đưa vào hệ ở bậc 56 (flegma).

Trên hệ chiết này , chúng tôi đã thu nhận được ôxyt lantan độ sạch 99% so với NTĐH khác và hỗn hợp Didym 96,4% .

2.2. Làm sạch La khỏi Ca, Ba, Mg, Mn, Fe.

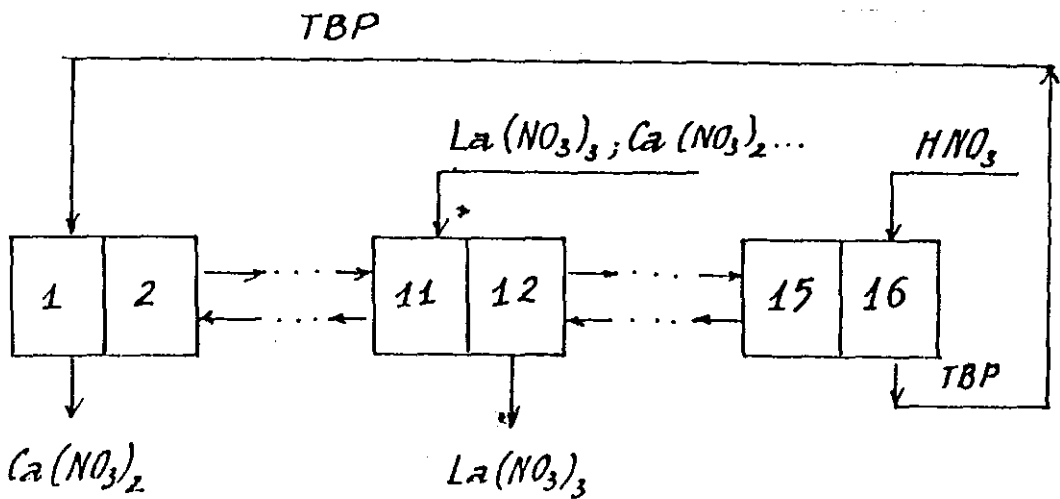
Trong tổng NTĐH có chứa một lượng nhỏ các nguyên tố khác (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}). Sau khi chiết bằng TBP, các nguyên tố này ở lại cùng với La^{3+} trong pha nước . Hàm lượng tạp chất

trong La_2O_3 thu được sau khi tách khỏi các NTĐH khác bằng phương pháp chiết được trình bày trên bảng 4.

Bảng 4. Hàm lượng tạp chất trong La_2O_3 sau khi tách khỏi các NTĐH khác.

Tạp chất	Ca	Ba	Mg	Mn	Fe
Hàm lượng, %	3,3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$

Để làm sạch các NTĐH nói chung và La nói riêng khỏi các tạp chất khác, chúng tôi sử dụng hệ chiết 16 bậc (hình 11).



Hình 11. Sơ đồ chiết làm sạch La khỏi Ca và các kim loại khác bằng TBP.

Theo sơ đồ này, dung dịch nước ban đầu chứa 124g La_2O_3 /l (cùng tạp chất) và 1,6M HNO_3 được đưa vào bậc 11. Dung dịch nước đi ra ở bậc 1 chứa các tạp chất Ca, Mg, Ba, Mn, Fe. Pha hữu cơ chứa 80% TBP Trong dầu hoả được đưa vào bậc 1 và di chuyển ngược dòng với pha nước. sau khi đi qua khoang giải chiết, TBP sạch

được đưa trở lại chu trình mới. Dung dịch giải chiết 0,1M HNO_3 được đưa vào hệ ở bậc 16 và đi ra ở bậc 12 chứa $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ sạch.

Thành phần tạp chất trong La_2O_3 thu được sau khi làm sạch được trình bày trên bảng 5.

Bảng 5. Hàm lượng tạp chất trong La_2O_3 sau khi làm sạch.

Tạp chất	Ca	Ba	Mg	Mn	Fe
Hàm lượng, %	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Sau khi làm sạch, La chỉ chứa một lượng tạp chất rất nhỏ. So với phương pháp kết tủa, phương pháp chiết nhiều bậc cho phép thu nhận La chứa tạp chất Ca nhỏ hơn 6 lần. Theo tính toán sơ bộ thì giá thành cho 1 kg La_2O_3 sạch vào khoảng 250.000đ (phụ lục 1).

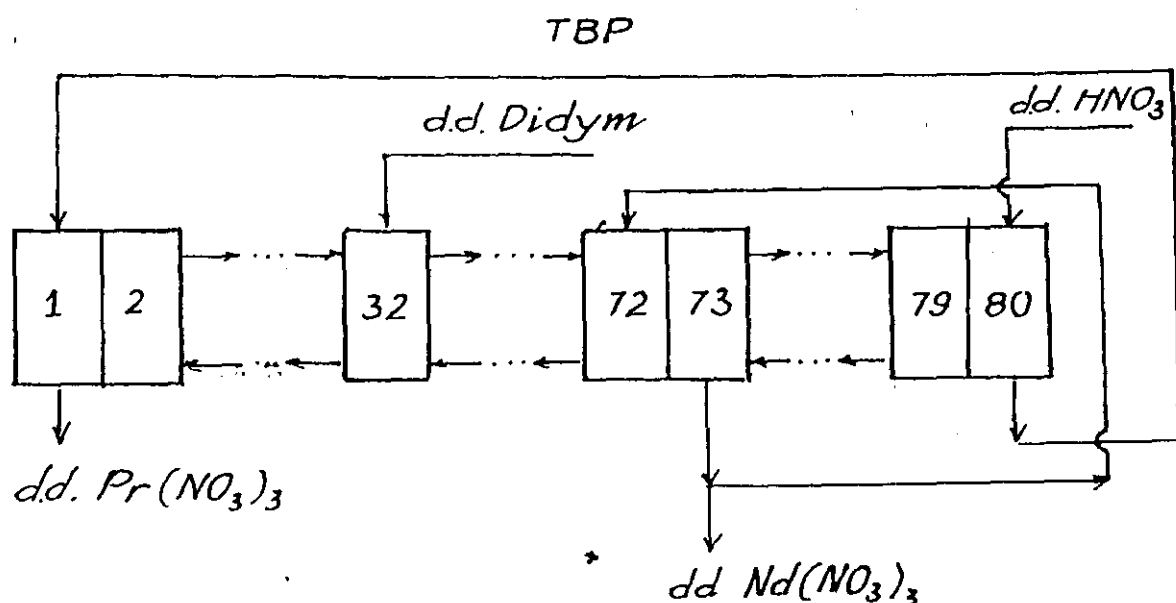
2.3. Phân chia Nd và Pr trên hệ chiết nhiều bậc.

Phân chia Nd và Pr từ hỗn hợp NTBH còn lại sau khi tách La bao gồm hai quá trình: tách Nd và Pr khỏi các NTBH khác và tách Nd khỏi Pr.

Quá trình tách Nd và Pr khỏi các NTBH trung gian và nặng ($\sum \text{Sm}$) được thực hiện trên thiết bị chiết 64 bậc giống như trong trường hợp tách La. Dung dịch ($\text{Bidym} + \sum \text{Sm}$) có chứa 450g $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{l}$ (96,3% Bidym; 3,5% $\sum \text{Sm}$; 0,2% $\sum \text{Ce, La}$) và có nồng độ HNO_3 0,2M được đưa vào bậc 24. Dung dịch Bidym còn chứa một lượng nhỏ tạp chất các NTBH khác được thu nhận ở bậc 1.

Quá trình phân chia Nd và Pr từ hỗn hợp Bidym sạch (99,2% Bidym; 0,6% $\sum \text{Sm}$ và 0,2% $\sum \text{Ce, La}$) được thực hiện trên thiết bị chiết 80 bậc gồm 3 khoang mắc nối tiếp, trong đó khoang chiết 32 bậc, khoang rửa 40 bậc và khoang giải chiết 8 bậc. Pha nước chứa 450 g $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{l}$, 0,2M HNO_3 . Pha hữu cơ là 80% TBP trong dầu hoả.

Dung dịch nitrat Didym được đưa vào hệ chiết ở bậc thứ 32, chuyển động ngược chiều với pha hữu cơ và đi ra ở bậc thứ 1 dưới dạng $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$. Flegma chứa 450g Ln_2O_3 g/l vào bậc thứ 72, chuyển động ngược chiều với pha hữu cơ, và tác dụng như một dung dịch rửa Pr nhằm nâng cao độ sạch của Nd. Để giải chiết chúng tôi sử dụng 8 bậc từ bậc 72 đến bậc 80 với dung dịch 0,1M HNO_3 (hình 12).



Hình 12. Sơ đồ phân chia Nd và Pr.

Sản phẩm của giai đoạn phân chia bao gồm 2kg Pr_6O_{11} và 10kg Nd_2O_3 với độ sạch 98% phân tích bằng phương pháp ICP. Để nhận được ôxyt có độ sạch cao hơn, có thể dùng phương pháp chiết hoặc phương pháp trao đổi ion.

Giá thành sơ bộ cho 1kg sản phẩm Nd_2O_3 và Pr_6O_{11} (98%) là 800.000đ (phụ lục 2).

3. Chế tạo hệ chiết nhiều bậc.

3.1. Lựa chọn vật liệu làm bậc chiết.

Năm 1988, hệ chiết nhiều bậc với dung tích mỗi bậc 1 lít được chế tạo tại Nga sau đó được chuyển sang Việt Nam và lắp đặt tại Viện Vật lý. Sau một thời gian vận hành thử, chúng tôi đã cho hệ chiết 80 bậc hoạt động liên tục để phân chia La, Pr và Nd. Trong quá trình vận hành, chúng tôi đã phát hiện một số điểm cần cải tiến trong thiết kế của hệ như:

1. Các ống dẫn ở đáy các bậc chiết quá mỏng không chịu được độ rung của máy. Vì vậy, cần tăng cường độ dày các ống dẫn ở đáy các bậc chiết.

2. Cánh khuấy đúc bằng nhựa PE mềm : sau một thời gian hoạt động thường bị tròn ren. Cần gia cố lõi bằng thép không rỉ.

Để chế tạo hệ chiết mới bao gồm 64 bậc chiết với dung tích 2 lít, chúng tôi đã thử dùng 4 loại vật liệu làm bậc chiết:

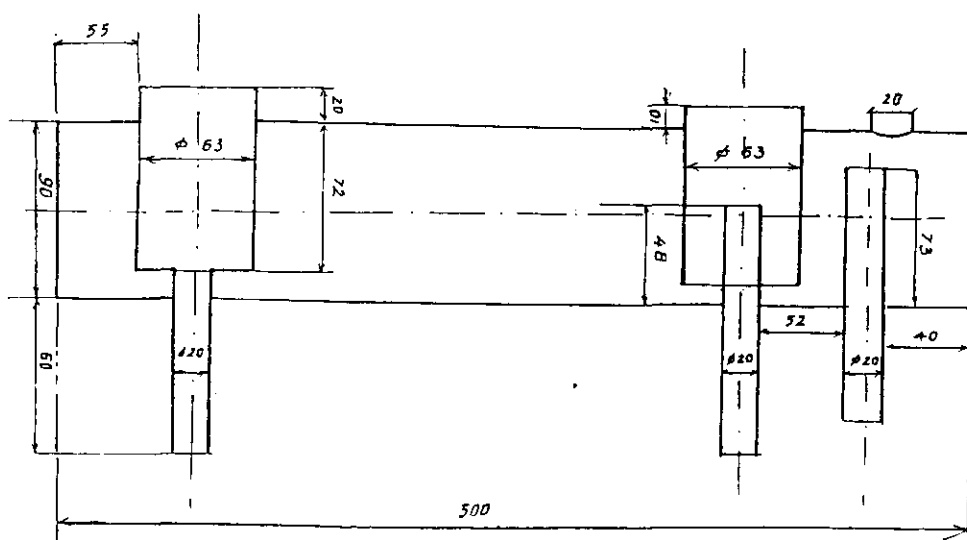
- Thủy tinh hữu cơ
- Nhựa PVC
- Nhựa PE
- Nhựa HDPE

Yêu cầu đối với các loại vật liệu dùng chế tạo bậc chiết là phải có độ bền cơ học và bền hoá học đối với một số môi môi hữu cơ như TBP hoặc HDEHP. Kết quả thử nghiệm cho thấy, trong số 4 loại vật liệu nói trên, chỉ có thủy tinh hữu cơ và nhựa HDPE là thoả mãn các yêu cầu về độ bền cơ học và độ bền hoá.

Sau khi so sánh giá thành, chúng tôi chọn nhựa HDPE để chế tạo bậc chiết.

3.2. Chế tạo thiết bị chiết.

Bậc chiết : Thiết kế bậc chiết được thiết kế theo tài liệu /12/. Sơ đồ bậc chiết được mô tả trên hình 13 sau khi chế tạo bậc chiết có dạng như hình 14.



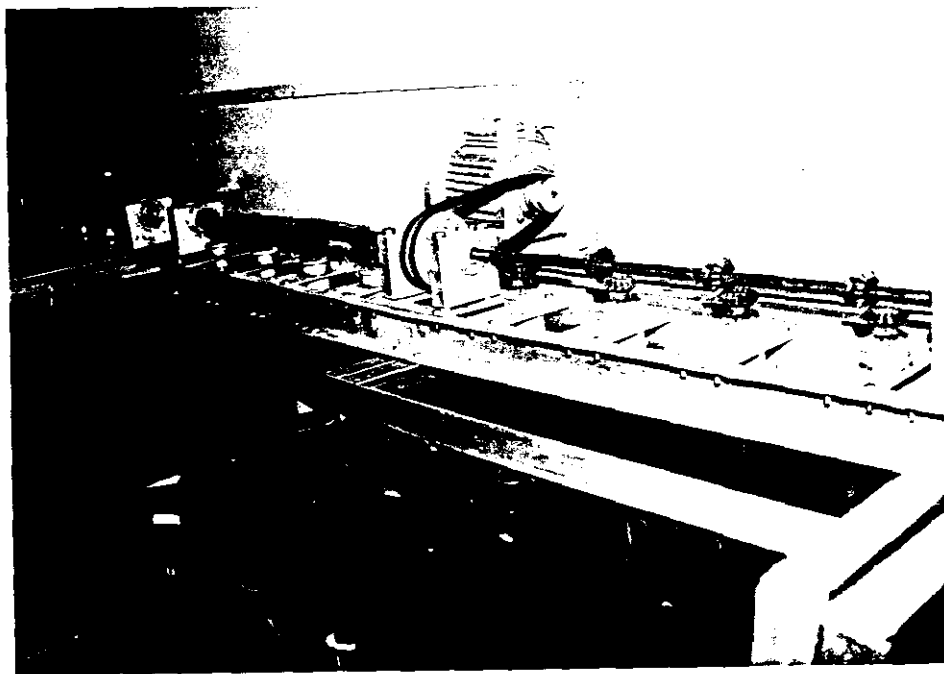
Hình 14. Bậc chiết chế tạo bằng nhựa HDPE.

Hệ thống truyền lực: hệ thống này được chế tạo bằng hợp kim nhôm và thép không rỉ, bảo đảm 64 cách khuấy trong các bậc chiết quay với tốc độ đủ nhanh để hút hỗn hợp pha nước và pha hữu cơ từ bậc chiết bên cạnh sang.

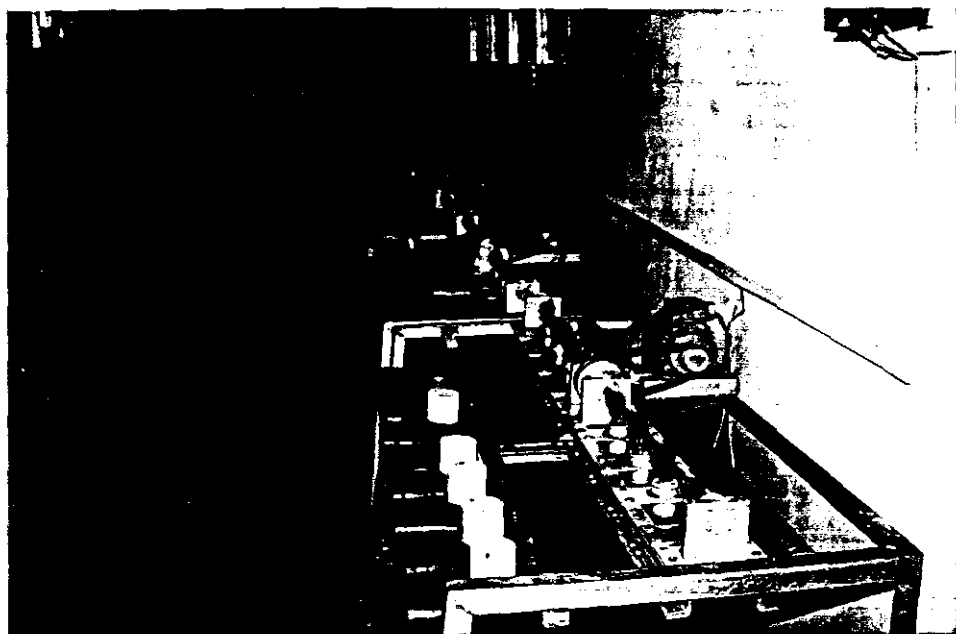
Hệ chiết 64 bậc: Hệ chiết 64 bậc được chế tạo thành 8 dàn, mỗi dàn có 8 bậc chiết. Có thể tháo rời từng dàn, rút ngắn hoặc tăng thêm bậc chiết theo yêu cầu của công nghệ. Hình 15, 16 trình bày dàn chiết và cả hệ chiết đủ 64 bậc.

Sau khi chế tạo và lắp đặt, chúng tôi đã cho hệ chiết 64 bậc chạy thử. Sau khi điều chỉnh, hệ chiết đã sẵn sàng hoạt động để phân chia La, Pr, Nd và các NĐH khác với công suất cao gấp 2 lần so với hệ chiết trước đây chế tạo ở Nga.

Với các kinh nghiệm thu được trong quá trình thiết kế, chế tạo và vận hành thử hệ chiết này, trong thời gian sắp tới chúng tôi hoàn toàn có thể tiếp tục chế tạo những hệ chiết nhiều bậc mới với công suất cao hơn.



Hình 15. Dàn chiết gồm 8 bậc chiết.



Hình 16. Toàn cảnh thiết bị chiết 64 bậc.

KẾT LUẬN

1. Đã thu thập các tài liệu về phương pháp chiết để phân chia các NTĐH và khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ axít , nồng độ NTĐH trong pha nước tới quá trình chiết các NTĐH bằng tributylphosphat. Trên cơ sở các số liệu thu được , đã đề xuất quy trình phân chia Nd và Pr bằng phương pháp chiết với TBP trên hệ chiết liên tục , ngược dòng , nhiều bậc .
2. Đã sử dụng quy trình công nghệ nói trên để sản xuất 120 kg La_2O_3 (Độ sạch 99%), 10 kg Nd_2O_3 (Độ sạch 98%) và 2 kg Pr_6O_{11} (Độ sạch 98%).
3. Đã chọn vật liệu , thiết kế , chế tạo và vận hành thử hệ chiết liên tục, ngược dòng , 64 bậc (dung tích mỗi bậc 2 lít). Kết quả này mở ra khả năng tự chế tạo các thiết bị chiết có công suất cao hơn.

PHỤ LỤC 1

Chi phí cho sản xuất 100 kg La_2O_3

1. Nguyên liệu 300 kg tổng hydroxyt đất hiếm (15.000 đ/kg)	4.500.000 đ
2. Hoá chất	
- TBP (tiêu hao) 20 lít (100.000đ/1lít)	2.000.000 đ
- HNO_3 360 lít (10.000đ/1lít)	3.600.000 đ
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 200 kg (15.000đ/kg)	3.000.000 đ
- NH_4OH 200 lít (4.000đ/1lít)	800.000 đ
- Các loại hoá chất khác	500.000 đ
3. Năng lượng 6.000 KW (500 đ/KW)	3.000.000 đ
4. Hao mòn thiết bị	1.200.000 đ
5. Tiền công lao động 310 công (15.000 đ/1C)	4.650.000 đ
6. Quản lý phí 5% (1 ÷ 5) →	1.162.500 đ
Tổng chi phí	24.412.500 đ

Giá thành tính sơ bộ cho 1kg La_2O_3 (99%) là 250.000 đ

PHỤ LỤC 2

Chi phí cho sản xuất 10 kg Nd_2O_3 , Pr_6O_{11}

1. Nguyên liệu 12 kg Didym ôxyt (350.00đ/1kg)	4.200.000 đ
2. Hoá chất	
- TBP (tiêu hao) 5 lít (100.000đ/1lít)	500.000 đ
- HNO_3 30 lít (10.000đ/1lít)	300.000 đ
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 20 lít (15.000đ/1kg)	300.000 đ
- NH_4OH 30 lít (4.000đ/1lít)	120.000 đ
- Các hoá chất khác	200.000 đ
3. Năng lượng 1.000 KW (500 đ/1KW)	500.000 đ
4. Hao mòn thiết bị	500.000 đ
5. Tiền công lao động 50 công (15.000 đ/1C)	750.000 đ
6. Quản lý phí 5% (1 : 5)	368.500 đ
Tổng chi phí	7.738.000 đ

Giá thành sơ bộ cho 1 kg Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} (98%) là 800.000 đ

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Д.И.Рябчиков, В.А.Рябухин, Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия, М. "Наука", С. 294 (1966)
2. А.И.Михайличенко, Е.В.Михлин, Ю.Б.Патрикеева, редкоземельные металлы, М. "Металлургия", С. 76-93 (1987)
3. М.Т.Саюн, К.Х.Царева, Цементация редкоземельных, элементов амальгамами щелочных металлов, ЖНХ, Т.7, № I, С.227-232(19
4. M. E. Banowski, J. Baranowska, Preparation of high-purity Europium oxide using combined reduction-in charge method, International rare earth Conference, ETH Zurich, Swithzeland, March. 4 - 8 , (1985).
5. D.F.Peppard, E.P.Horwith, G.W. Mason, J.Inong. Nucl. Chem., V.24, 429 - 439 (1962).
6. P.H. Spedding, J.E.Powell, E.J.Whoelwright, The use of copper as the retaining ion in the elution of rare earths with amonium ethylen diamino tetraacetate solutions; J-Amer.Chem. Soc, V.76, No 9, P.2557 - 2560 (1954)
7. Г.В.Коргиусов, Е.Н.Патрушева, Экстракционные методы разделения РЗЭ. В КН.: редкоземельные металлы. М.: Изв-во АН СССР, С. 196-208 (1963)
8. А.И.Михайличенко, Е.Б.Михлин, Ю.Б.Патрикеев , Редкоземельные металлы. М.: Metallurgia (1987).
9. Pierce, P.Peck. Analyst, V.88, P.217 (1963).
10. G.V.Korpusov, N.A.Danilov, Y.S.Krulov, et al. Investigation of rare elements extraction with different carboxylic acids:Proceedings international solvent extraction conference, V.2, P1109 - 1129 (1974).
11. Берестовой А.М., Белоглазов И.Н. Жидкостные экстракторы, "Химия", Ленинградское отделение, 1982, 206 стр.
12. Chemical Abstracts từ năm 1980 đến 1991.

CÁC CÔNG BỐ KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN BÁO CÁO

1. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Vũ Thị Yến. Ảnh hưởng của một số yếu tố tới hiệu suất phân chia La bằng phương pháp chiết trong hệ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{TBP}$.
Tập chí Hoá học, T. 30, Số 1, tr. 34 -36, 1992.
2. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Vũ Thị Yến. Tách và làm sạch La, trên hệ chiết nhiều bậc. Tập chí Hoá học t.31, số 2, tr.14-16, 1993.
3. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Lương, Vũ Thị Yến, Phạm Minh Sơn, Đào Văn Tiến, Nguyễn Gia Hưng, Đặng Vũ Minh.
Phân chia Nd và Pr bằng Phương pháp chiết với Tributylphosphat.
Tập chí Hoá học, T.32, Số 2, tr.44 -47.

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

PHẦN 4

QUY TRÌNH

Chế tạo OXIT NEODIM (Nd_2O_3) và OXIT PRÆZEODIM

(Pr_6O_{11}) độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký

Chương trình KC-O5

Các cán bộ tham gia :

Dỗ Kim Chung - PGS PTS : Chủ nhiệm

Nguyễn Quang Huấn - KS

Lại Xuân Nghiễm - KS

Trần Thị Minh Nguyệt - KS

Nguyễn Xuân Tín - DH

Nguyễn Công Tráng - PTS

Hà nội 3. 1994

MỤC LỤC

Trang

I. TỔNG QUAN

II. PHẦN THỰC HÀNH

- 2.1. Nguyên liệu sản xuất
- 2.2. Các hoá chất sử dụng
- 2.3. Thiết bị
- 2.4. Quy trình công nghệ phân chia
 - 2.4.1. Hấp phụ các nguyên tố đất hiếm lên 5
cột chứa nhựa trao đổi ion cationit
Wofatit KPS
 - 2.4.2. Rửa giải các nguyên tố đất hiếm 9
 - 2.4.3. Phân chia , làm sạch tiếp từng 9
nguyên tố đất hiếm trong sản phẩm
trung gian .
 - 2.4.4. Tạo mẫu , phân tích kiểm tra chất lượng 11
sản phẩm từng phân đoạn .
 - 2.4.5. Thu hồi sản phẩm

III. KẾT LUẬN

Chế tạo oxit neodim (Nd_2O_3) và oxit praezeodim (Pr_6O_{11}) độ sạch cao

I. TỔNG QUAN :

Đất hiếm là một trong những tài nguyên to lớn của nước ta :

Trong sa khoáng , một trữ lượng đất hiếm lớn suốt dải bờ biển từ Quảng Ninh đến vùng biển Nam bộ .Đất hiếm ở đây nằm ở dạng khoáng mônazit.

- Vùng tây bắc , trữ lượng theo đánh giá của các nhà địa chất có thể tới 20 triệu tấn . Đất hiếm vùng này nằm ở khoáng bas-nêzit , mà điển hình là hai khu mỏ Nậm xe (bắc và nam) , và Đông Pao .

- Hai khoáng kể trên hàm lượng đất hiếm nhẹ chiếm ưu thế . Những năm gần đây , ở nước ta đã phát hiện vùng mỏ Yên phú ; đất hiếm ở vùng này chứa một lượng đất hiếm nặng cao hơn hẳn hai vùng đất hiếm được nêu ở trên.

Những năm gần đây , việc tham gia các nguyên tố đất hiếm , đã tạo nên nhiều loại vật liệu mới và đã được ứng dụng như : vật liệu laser (Nd , Sm , Er) , vật liệu siêu dẫn (La , Y , ...) , vật liệu từ vĩnh cửu (La , Nd , Pr , Sm) , tinh thể vật liệu phát sóng cực ngắn (La) , vật liệu gốm trong lĩnh vực điện tử như tụ điện (La , Ce , Nd , Pr , ...) , vật liệu làm termistor (La , Y) , vật liệu giữ số liệu , giữ quang (Y , Pr , Nd , La ...) v.v... Trong hoá học , đất hiếm được dùng chế tạo xúc tác cracking (La , Ce , Nd , Pr) , chế tạo các hợp kim không rỉ (Y) . Trong quang học , đất hiếm được dùng chế tạo thuỷ tinh chất lượng cao (La) , thuỷ tinh ngăn tia tử ngoại (La , Ce) , thuỷ tinh màu (Ce , Nd , Pr) , chế tạo gốm màu (Ce , Y , ...) , chế tạo vật liệu tạo nguồn phát sáng màu (Ce , Tb , Eu , Y , ...) v.v...

Ở nước ta , một số nguyên tố đất hiếm đang được sử dụng trong công tác nghiên cứu như nghiên cứu vật liệu siêu dẫn (Y , La , ...) , nghiên cứu vật liệu phát màu (Ce , Eu , Tb) , nghiên cứu và ứng dụng trong chế tạo các vật liệu từ vĩnh cửu (La , Nd , Didim - hỗn hợp Nd - Pr) .

Những nguyên tố riêng rẽ đất hiếm thường phải mua với giá rất cao , trong khi nhu cầu ở trong nước là có một mặt khác cho đến nay nước ta vẫn chưa có được quy trình kỹ thuật để chế tạo các nguyên tố đất hiếm đến độ sạch , và số lượng cần thiết . Mục đích của bản báo cáo này là trình bày những kết quả nhằm đáp ứng những nhu cầu đó .

Việc phân chia và làm sạch từng nguyên tố đất hiếm hiện nay trên thế giới được tiến hành theo hai quy trình công nghệ :

1. Chiết lỏng - lỏng .
2. Phương pháp sắc ký .

Với công nghệ chiết người ta dùng nhiều tác nhân khác nhau như cơ photpho mà điển hình là hai chất tributylphosphat (TBP) , di-2-ethylhexyl axit photphoric (HDEHP) , các hợp chất amin hữu cơ mà điển hình là trioctylamin , methyltricaprylamin , và nhiều loại khác nữa .

Công nghệ sắc ký là công nghệ cổ điển , sau kết quả nghiên cứu của Spedding , những thập kỷ 50 , 60 việc phân chia đất hiếm chủ yếu dựa trên công nghệ này . Công nghệ sắc ký có nhược điểm là không sản xuất được liên tục , nhưng có ưu điểm là tạo được vật liệu sạch , hiệu suất cao , không đòi hỏi thiết bị phức tạp .

Trong kỹ thuật sắc ký , cũng có nhiều nghiên cứu nhằm nâng cao hiệu suất , chất lượng sản phẩm như nghiên cứu các loại sắc ký : sắc ký trao đổi ion dùng cationit , sắc ký trao đổi ion dùng anionit , sắc ký chiết . Các chất rửa giải cũng được khảo sát nhiều trong sắc ký trao đổi ion nhằm chống tạo tủa , nâng cao hiệu suất phân chia .

Các chất rửa giải trong sắc ký trao đổi ion đáng chú ý là các complexon: axit citric , nitrilotriaxit axêtic (NTA) , etylenđiamin tetraaxit axêtic (EDTA) , N - (hydroxy-etyl) etylenđiamin N,N,N' triaxit axêtic (HEDTA) ; và một trong những yếu tố quan trọng trong kỹ thuật sắc ký trao đổi ion là sử dụng các ion làm chậm , nhiều ion kim loại có các hoá trị khác nhau đã được khảo sát , nhưng trong kỹ thuật hai trong số những ion được dùng rộng rãi là Cu^{2+} và Zn^{2+} .

Về phương pháp sắc ký trao đổi ion để phân chia đất hiếm , tồn tại hai phương án :

- Phương án của Spedding , và
- Phương án của Brunisholz .

Phương án của Brunisholz [1] có được ưu điểm là tận dụng được độ tải của cationit và nâng được nồng độ rửa giải các nguyên tố đất hiếm trong từng phân đoạn rửa giải , điều đó cho phép vừa tiết kiệm thời gian phân chia , vừa thu hồi được lượng sản phẩm cao hơn trong mỗi quá trình phân chia các nguyên tố .

Trong điều kiện thực tại của nước ta , các chủng loại vật tư không đầy đủ , chất lượng không bảo đảm , để thực hiện được mục tiêu đã nêu ở trên , nhiều nghiên cứu , khảo sát trong điều kiện cụ thể cũng phải đặt ra.

Sau đây sẽ trình bày những khảo sát và kết quả thu nhận được , từ đó thiết lập quy trình phân chia Nêodim , Prazêodim đến độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion .

II. PHẦN THỰC HÀNH .

2.1. Nguyên liệu sản xuất .

Nguyên liệu để phân chia Nêôđim và Prazêôđim là nguyên liệu hỗn hợp đất hiếm giàu Đidim , do Viện Công nghệ xạ hiếm , thuộc Viện nguyên tử Việt Nam (từ một đơn vị cũ của Viện 481 . Bộ Quốc phòng) cung cấp thành phần đất hiếm trong nguyên liệu được xác định như được trình bày ở bảng 1 .

Bảng 1

Thành phần các nguyên tố đất hiếm
trong nguyên liệu ban đầu

(Tỉ lệ $\frac{\text{Ln}_2\text{O}_3}{\text{Ln}_2\text{O}_3}$, tính ra phần trăm)

- Nguyên tố nặng + Sm -	7,20
- Nd ₂ O ₃	54,80
- Pr ₆ O ₁₁	18,60
- CeO ₂	3,50
- La ₂ O ₃	15,90

Sản phẩm được cung cấp ở dạng oxit hoặc cacbonat . Trong quá trình sản xuất , nước được dùng từ giếng , nên ngoài các nguyên tố đất hiếm , còn chứa nhiều silic , các nguyên tố kiềm thổ , sắt... Vì vậy trước khi phân chia riêng rẽ ra sản phẩm nêôđim , prazêôđim , nguyên liệu được hoà tan bằng một lượng axit nitric nhỏ nhất , sau đó được pha loãng , và loại bỏ sắt và silic , sau đó mới được đưa về dung dịch có nồng độ và thành phần hấp phụ như sau :

- Nồng độ Complexonat đất hiếm (LnHV - V ở đây là gốc của EDTA) có nồng độ 0,1M ; thêm vào cho mỗi lít dung dịch hấp phụ 50 ml NH₄CH₃COO : 150 ml CH₃COOH 1M để chống tạo tủa .

- Điều chỉnh pH đến giá trị tối ưu . Giá trị này đã được khảo sát và trình bày sau này . Nó có giá trị pH = 3,5-3.6.

2.2. Các hoá chất sử dụng .

- Chất rửa giải complexon . Etylendiamintêtra axit axêtic (EDTA) có độ sạch kỹ thuật . Complexon được tinh chế trước khi sử dụng làm chất rửa giải bằng cách hoà tan và tái kết tinh từ môi trường axit tinh khiết

và nước cất .

- ZnSO_4 - chất làm chậm , có độ sạch công nghiệp , được tái kết tinh và xác định nồng độ trước khi dùng .

- Axit axêtic CH_3COOH ; amoni axêtat $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ cũng được làm sạch lại .

- Axit oxalic được hoà tan , kết tủa các kim loại nặng , sau khi lọc bỏ , axit được tái kết tinh .

- Nước sử dụng là nước cất có chất lượng cao .

- Nhựa trao đổi ion .

Nhựa trao đổi ion dùng trong mục đích này là nhựa cationit Wafatit KPS (do CHDC Đức cũ sản xuất) . Nhựa trao đổi ion được nghiền , phân cấp hạt .

- Với cột hấp phụ Ø 100 mm , nhựa có kích thước 350-500 micromet .

- Với cột phân chia Ø 70 mm , nhựa có kích thước 200-350 micromet .

- Cột phân chia làm sạch các sản phẩm trung gian Ø 40 mm , có kích thước 150-200 micromet .

- Hấp dung của cột của xác định tại phòng thí nghiệm là 4,8 meq/g hoặc 1,6 meq/ml .

Trước khi hấp phụ , hoặc phân chia , các nhóm chức của cationit được chuyển về dạng $\text{NH}_4^+ - \text{Zn}^{2+}$ bằng dung dịch có thành phần $\text{ZnSO}_4 - 0,25\text{M} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0,25\text{M}$ và 100 ml CH_3COOH IM cho một lít dung dịch . Lượng nhóm chức của cationit cần chuyển là 3/4 cột sắc ký .

2.3. Thiết bị .

Thiết bị sắc ký dùng phân chia Nêodim , Prazêodim là thiết bị tự lắp đặt .

2.3.1 - Cột phân chia được tạo từ thủy tinh hữu cơ có đường kính trong Ø 100 mm , cao H-2000 mm , chứa đầy cationit kích thước 350-500 micromet . Mỗi cột loại này có dung lượng đất hiếm tới 1200 gr ; nhưng trong phân chia để có hiệu quả , người ta chỉ sử dụng 75 % tổng dung lượng tức tối đa 900 gr .

2.3.2 - Cột phân chia phụ đóng vai trò phân chia , làm sạch sản phẩm . Cột được chế tạo từ thủy tinh có kích thước Ø 700 mm ; chiều cao H-1200 mm , dày 4 mm . Cột được chứa đầy nhựa có kích thước 200-350 micromet .

Hệ thống phân chia được lắp 4 dây cột $\varnothing$ 100 , 4 dây cột $\varnothing$ 70 . Khi phân chia , 2 cột làm việc , còn 2 cột khác , chuẩn bị cho đợt phân chia kế tiếp .

2.3.3 - Cột phân chia các sản phẩm trung gian .

Hệ cột phân chia các sản phẩm trung gian giàu Nêodim hoặc Prazêodim bao gồm :

- 2 cột $\varnothing$ 70 mm ; H - 1200 mm .

- 2 cột $\varnothing$ 40 mm ; H - 800 mm .

2.4. Quy trình công nghệ phân chia .

Công nghệ phân chia được tiến hành theo các bước sau :

2.4.1 - Hấp phụ các nguyên tố đất hiếm lên cột chứa nhựa trao đổi ion cationit .

2.4.2 - Rửa giải các ion hấp phụ . Thu nhận các sản phẩm đạt độ sạch yêu cầu .

2.4.3 - Phân chia , làm sạch tiếp từng nguyên tố trong sản phẩm trung gian .

2.4.4 - Tạo mẫu , phân tích kiểm tra chất lượng từng phân đoạn sản phẩm

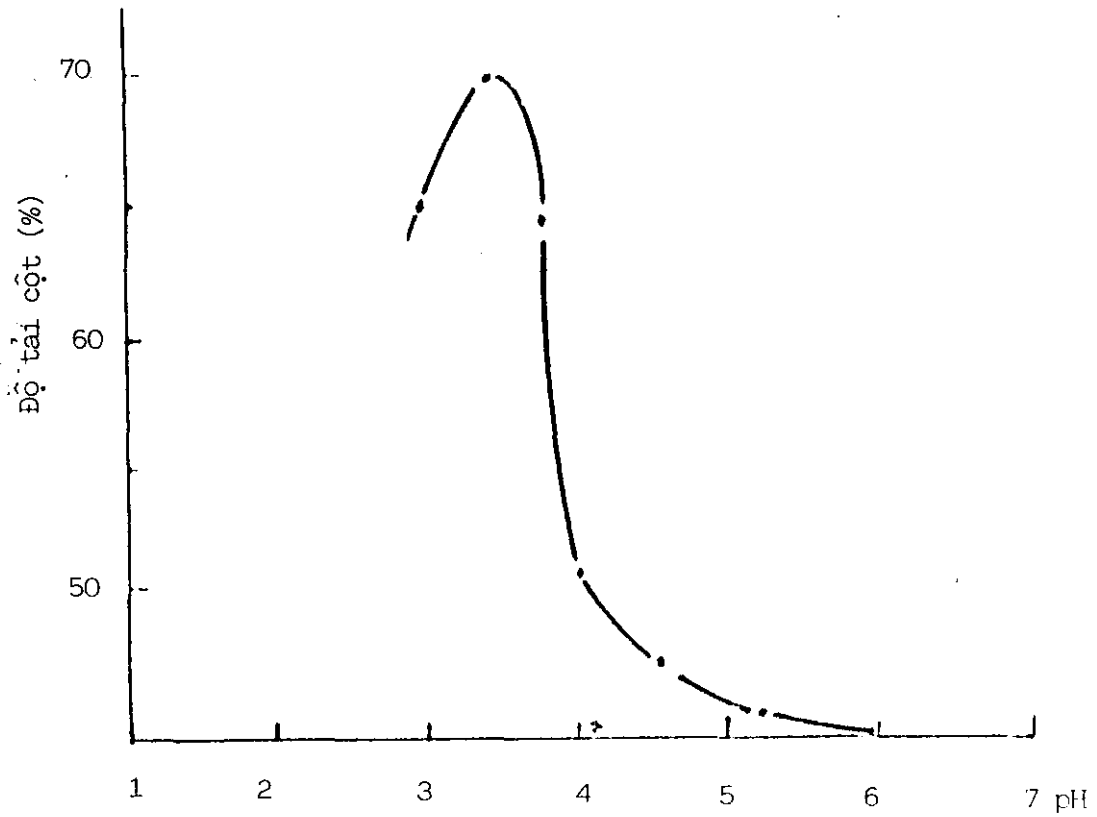
2.4.5 - Thu hồi sản phẩm đáp ứng yêu cầu chất lượng .

2.4.1 - Hấp phụ các nguyên tố đất hiếm lên cột chứa nhựa trao đổi ion cationit Wofatit KPS .

a. Xác định điều kiện hấp phụ tối ưu .

Để xác định được thông số này , người ta tiến hành hấp phụ đất hiếm với nồng độ xác định , như trong trường hợp này là Ln^{3+} -0,1M , EDTA-0,1M (Ln là ký hiệu đất hiếm) lần cột sắc ký ở những giá trị pH khác nhau cho đến khi phức ZnH_2V ra hết và xuất hiện vết đất hiếm .

Biết được thể tích cột sắc ký , hấp dung riêng của nhựa , từ đó tính ra được độ tải của cột và mức độ hấp phụ đất hiếm . Các số liệu thực nghiệm thu được trình bày ở hình 1. Từ hình này cho thấy độ hấp phụ lớn nhất của dung dịch complexonat đất hiếm có thành phần như trên ở giá trị pH = 3,5 . Ngoài giá trị này , mức hấp phụ đều giảm .



Hình 1 : Sự phụ thuộc của hấp phụ đất hiếm vào giá trị pH của dung dịch .

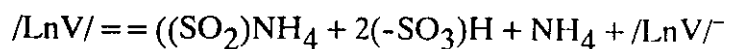
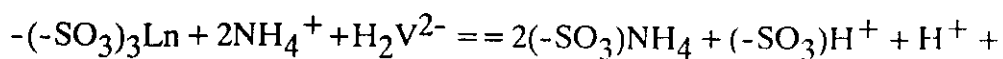
b. Xác định môi trường tối ưu .

Như đã đề cập ở trên , hấp phụ và phân chia các nguyên tố đất hiếm rất phụ thuộc vào môi trường . Như kết quả khảo sát , phân chia lantan cho thấy , trong quá trình phân chia , làm sạch giá trị pH luôn thay đổi , như cho thấy ở bảng 2.

Bảng 2
Kết quả phân chia và làm sạch
lantan trên cột sắc ký chứa
cationit Wofatit KPS

các thông số		
số thứ tự phân đoạn	pH	Độ sạch La (%)
1	2,9	50
2	3,3	90
3	3,4	99
4	3,4	99,5
5	3,5	100
6	3,5	100
7	3,6	100
8	3,5	100
9	3,6	100
10	3,7	100
11	3,8	100
12	4,1	100
13	5,2	100
14	8,5	100
15	8,7	100

Điều này xảy ra vì trong quá trình rửa giải phân chia có thể xảy ra quá trình sau : /1/ .



và như vậy trong quá trình này , trong cột luôn xảy ra hiện tượng axit hoá , giá trị pH trong dung dịch giảm đi , dẫn đến việc tạo tủa H_4V hoặc $\text{H}/\text{LnV}/.6\text{H}_2\text{O}$ và hậu quả là dẫn đến tắc cột .

Một mặt qua các khảo sát cũng cho thấy , complexonat ở dạng dung dịch cũng phụ thuộc vào nồng độ , pH , nhất là đối với La , Ce .

Phân tích tủa hình thành trong cột , ở quá trình rửa giải cho thấy như ở bảng 3 .

Bảng 3
Thành phần đất hiếm của tủa hình thành
trong quá trình rửa giải (%)

La	: 57
Ce	: 40
Pr	: 2
Nd	: Vết

Như vậy , trong quá trình phân chia và làm sạch Nd , Pr , điều cần tránh là càng giảm thành phần La , Ce càng nhiều càng tốt .

c. Chuẩn bị nhựa trước quá trình phân chia .

Như đã được trình bày ở trên , việc phân chia đất hiếm có hiệu quả khi sử dụng các ion làm chậm , với Nd , Pr , dùng ion Zn^{2+} có nhiều ưu việt hơn vì thực nghiệm cho thấy hiệu quả tách không khác biệt nhiều , nhưng lại dễ thu hồi complexon (ở đây là EDTA) từ complexonat kẽm , điều đó cũng cho phép giảm giá thành sản phẩm .

d. Chuẩn bị cột phân chia .

Nhựa cationit trong cột trước khi phân chia cần phải chuyển dạng nhóm chức . Nhựa loại này ở dạng thương phẩm , các nhóm chức thường ở dạng H^+ , hoặc sau mỗi lần phân chia ở dạng $NH_4^+ - Zn^{2+}$ bằng dung dịch có thành phần sau :

- $ZnSO_4 - 0,25M$
- $(NH_4)_2SO_4 - 0,25M$

và 100 ml CH_3COOH cho 1 lít dung dịch . Lượng nhóm chức của cationit cần chuyển là 3/4 cột sắc ký .

e. Hấp thụ các nguyên tố đất hiếm lên cột trao đổi ion cationit Wofatit KPS .

Dung dịch của hỗn hợp Neodim-Prazêodim (Didim) được pha với dung dịch EDTA theo tỷ lệ 1: 1 , sau đó pha loãng tới nồng độ lớn hơn 0,1M . thêm vào đó 50 ml NH_4CH_3COO 1M ; 150 ml axit axêtic CH_3COOH 1M cho 1 lít dung dịch hấp phụ nhằm chống tạo tủa trong quá trình rửa giải . Sau khi thêm các chất xong , môi trường được điều chỉnh đến pH 3.5 , cuối cùng complexonat đất hiếm được pha đến nồng độ 0,1M .

Dung dịch hấp phụ này cho chạy qua cột sắc ký với tốc độ 1-1,2ml/cm² phút , cho đến khi vết đất hiếm xuất hiện . Sau khi hấp phụ cột sắc ký được rửa bằng nước cất với một thể tích bằng một phần tư thể tích tự do của cột .

2.4.2 - Rửa giải các nguyên tố đất hiếm .

Dung dịch rửa giải được pha phù hợp với thành phần và nồng độ sau :

Nồng độ EDTA / $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{V}$ / -0,12M và được thêm vào cho mỗi lít dung dịch rửa giải 165ml CH_3COOH 1M ; 50 ml dung dịch $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1M và điều chỉnh đến giá trị pH = 8.5 8,7 .

Các nguyên tố đất hiếm được rửa giải với tốc độ trong khoảng 1,2 - 1,5 ml/cm² phút , cho đến khi ion làm chậm Zn^{2+} ra hết khỏi cột hấp phụ và xuất hiện những ion đất hiếm nặng và samari . Sau đó dung dịch từ cột này được nối với cột phân chia , làm sạch tiếp . Cột này như mô tả ở trên cũng chứa cationit Wofatit KPS , các nhóm chức cũng được đưa về dạng $\text{NH}_4^+ - \text{Zn}^{2+}$, nhưng có kích thước nhỏ hơn để nâng hiệu quả phân chia và đồng thời nâng độ sạch . Sau khi kèm ở độ này ra hết , các sản phẩm đất hiếm được thu theo từng phân đoạn :

- Phân đoạn chứa samari sạch và giàu samari .
- Phân đoạn chứa Neodim sạch và các sản phẩm trung gian Sm-Nd , Nd-Pr .
- Phân đoạn chứa Prazêodim sạch và các sản phẩm trung gian giàu Pr .
- Sản phẩm giàu lantan .

Dường cong rửa giải Neodim , Prazêodim được trình bày ở hình 2 .

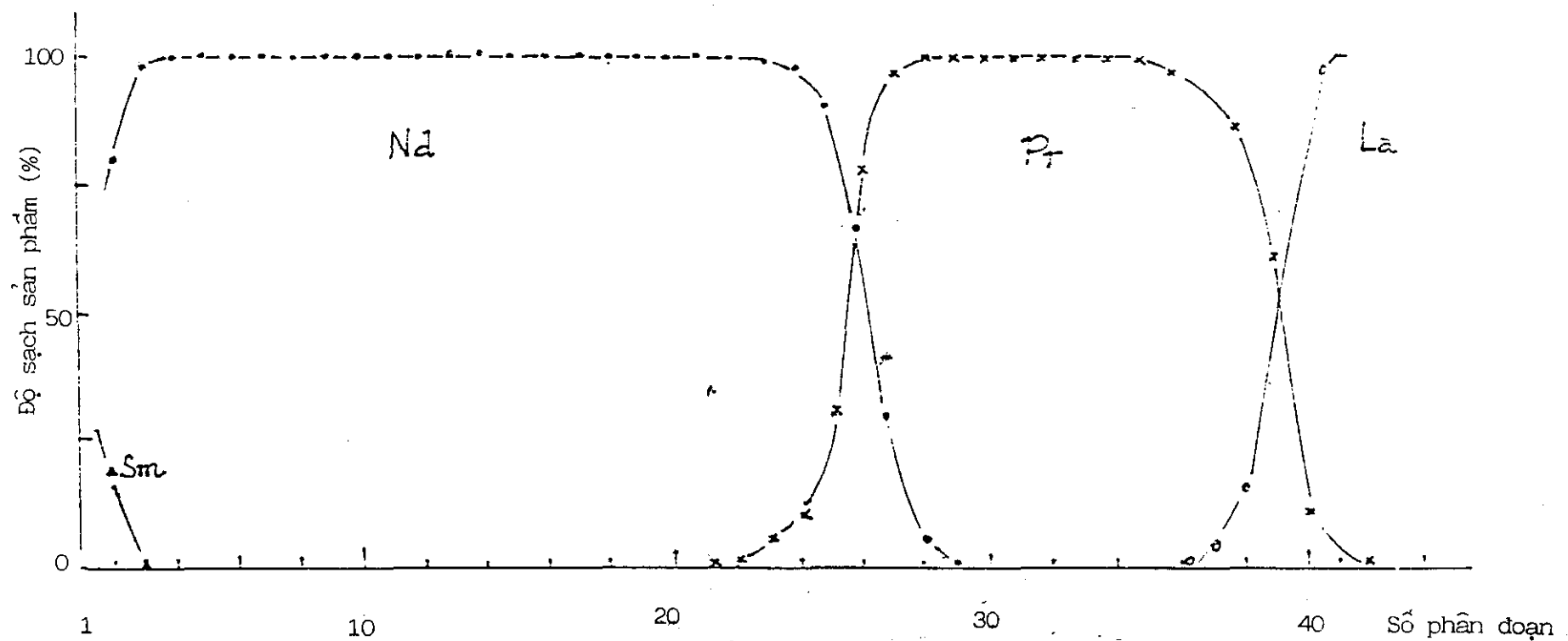
2.4.3 - Phân chia , làm sạch tiếp từng nguyên tố đất hiếm trong sản phẩm trung gian .

Các sản phẩm trung gian của sản phẩm Neodim và Prazêodim cần chú ý là :

- Neodim giàu , và trong các sản phẩm trung gian có chứa samari và prazêodim .

- Prazêodim giàu , và trong sản phẩm trung gian có chứa neodim , lantan và ít vết cêri .

Như đã đề cập trong nghiên cứu trước /2/ , mặc dù dung dịch rửa giải $(\text{NH}_4)_2\text{HV}$ là 0,12M , nhưng nồng độ đất hiếm rửa ra , ở nhiều phân đoạn > 0,12M/l , thậm chí ở những phân đoạn cực đại có thể đạt đến 28g/l tức là 0,138M do vậy khi làm sạch sản phẩm trung gian , nồng độ neodim được điều chỉnh xuống còn cỡ 0,1M/l , và nồng độ prazêodim do thực tế complexonat prazêodim dễ kết tủa ở nồng độ cao , nên trong quá trình làm sạch , nồng độ complexonat prazêodim được điều chỉnh đến 0,8-0,9M/l .



Hình 2 . Đường cong rửa giải Néodim , Prazéodim trên cột sắc ký :

- Cột hấp phụ ϕ 100 mm , H 2000 mm
- Cột cách ϕ 70 mm , H 1200 mm

Quá trình làm sạch các sản phẩm trung gian cũng được tiến hành tương tự như quá trình phân chia didim đã được mô tả trong quá trình 2.4.1.

Các đường cong rửa giải của sản phẩm được trình bày ở các hình 3 và 4 .

2.4.4 - Tạo mẫu , phân tích kiểm tra chất lượng sản phẩm trong từng phân đoạn .

Phân tích chất lượng sản phẩm đất hiếm trong mỗi phân đoạn rửa giải được tiến hành bằng hai phương pháp .

a. Phương pháp hoá học .

Phương pháp được tiến hành như đã trình bày ở /3/; nội dung cơ bản của phương pháp là hấp phụ một lượng nhỏ đất hiếm lên một cationit trong môi trường 0,2M /HCl/ , sau đó phân chia riêng từng nguyên tố trên cột sắc ký Ø 2 mm , H 120 mm chứa cationit Aminex A.5 bằng dung dịch -oxyisobutirat amôni . Lượng đất hiếm trong từng phân đoạn được định lượng bằng chuẩn độ tạo phức với diethylentriaminpenta axit axêtic (DTPA) và dùng chỉ thị Arsênazo III. Qua hàm lượng từng nguyên tố đất hiếm có trong phân đoạn và tỷ lệ giữa chúng , cho phép xác định được chất lượng sản phẩm .

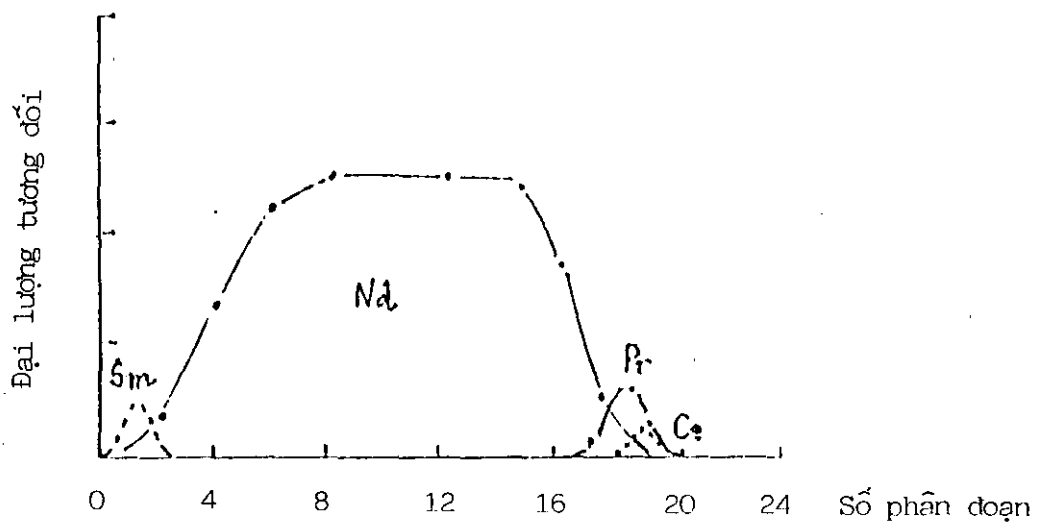
Trong trường hợp nguyên tố đất hiếm có độ sạch cao , vết tạp chất được làm giàu trên cột anionit tương tự như ở /4/ , sau đó tạp chất đã được làm giàu lại được phân chia và định lượng như đã mô tả ở trên . Kết quả cuối cùng cũng cho phép xác định được chất lượng sản phẩm .

b. Xác định chất lượng sản phẩm bằng phương pháp huỳnh quang tia X . (HQ - X) .

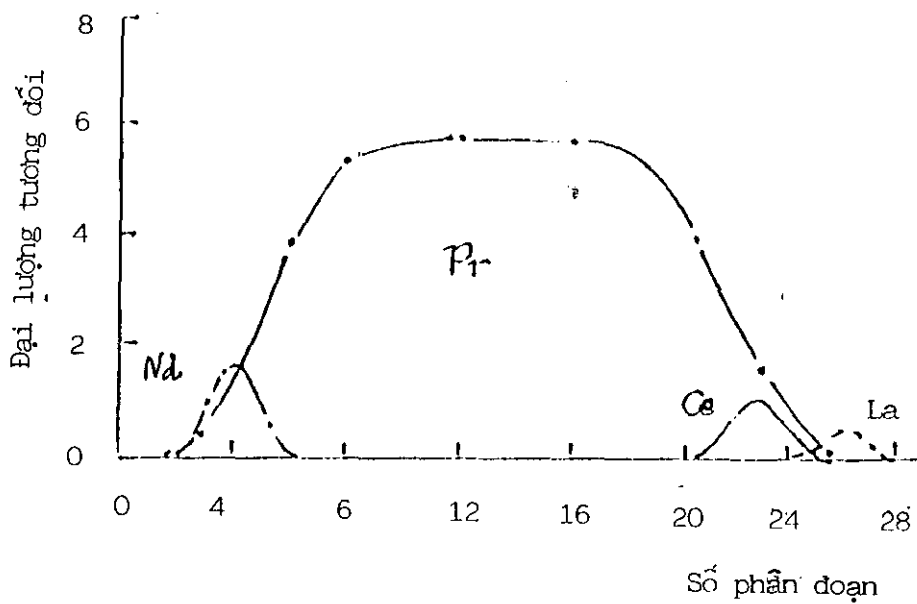
Bằng thiết bị phân tích do Viện Vật lý chế tạo , các nguyên tố đất hiếm được phân tích nhanh và có độ chính xác cao .

Để nâng độ nhạy , lượng đất hiếm trong từng phân đoạn được tẩm lên một miếng giấy lọc định lượng chứa ít tạp chất : có đường kính bằng đường kính của detector (Ø 8 mm) . Qua diện tích phổ và lượng chuẩn cho phép định lượng và chất lượng sản phẩm . Kỹ thuật phân tích này đã được ứng dụng và công bố trong /5/ .

Ở hình 5,6,7,8 trình bày phổ các nguyên tố nhẹ La , Ce , Ne , Pr và phổ của các sản phẩm sạch của Nd , Pr , Sm .



Hình 3. Đường cong rửa giải sản phẩm trung gian giàu Nêôđim .
Cột hấp phụ ϕ 70 mm , H 1200 mm
Cột tách và làm sạch ϕ 40 mm , H 800 mm .



Hình 4 . Đường cong rửa giải sản phẩm trung gian giàu Prazêôđim .
Cột hấp phụ ϕ 70 mm , H 1200 mm
Cột tách và làm sạch ϕ 40 mm , H 800 mm

2.4.5 - Thu hồi sản phẩm .

Sau kết quả phân tích , đánh giá chất lượng sản phẩm trong từng phân đoạn rửa giải , các sản phẩm đạt yêu cầu chất lượng sẽ được phân loại riêng để thu hồi đất hiếm sạch . các sản phẩm trung gian giàu Nd , Pr , và Sm được phân loại riêng để tách lại như đã mô tả ở trên .

a. Thu hồi sản phẩm đất hiếm .

Sản phẩm Nêodim , Prazêodim được thu vào từng thùng riêng . Bước đầu dùng HCl có độ sạch cho phân tích để thu hồi EDTA , rửa để lắng qua đêm sau đó được lọc và rửa bằng nước cất . EDTA được sử dụng lại trong khâu tạo dung dịch hấp phụ của lần phân chia sau , dung dịch chứa đất hiếm được kết tủa dưới dạng oxalat . Tủa được ngoáy rửa nhiều lần trong nước cất theo tỷ lệ rắn : lỏng 1 : 10 để loại bỏ vết tạp chất cả cation lẫn anion.

Sau khi rửa , tủa được lọc , sấy khô và nung trong bát thạch anh riêng ở nhiệt độ 850°C trong 2 giờ . Sản phẩm thu được , được cất giữ trong những bao bì sạch .

b. Thu hồi EDTA từ complexonat kẽm .

Nhằm thu hồi EDTA từ complexonat kẽm để giảm lượng EDTA tiêu hao trong mỗi quá trình phân chia đất hiếm , và đó cũng là một trong các khâu giảm giá thành sản phẩm .

Complexonat kẽm thu hồi được gom vào các bồn chứa , từ đó EDTA được kết tủa khi axit hoá complexonat kẽm . Bằng phương pháp này 70 % EDTA đã nhận được , và được dùng lại trong khâu hấp phụ .

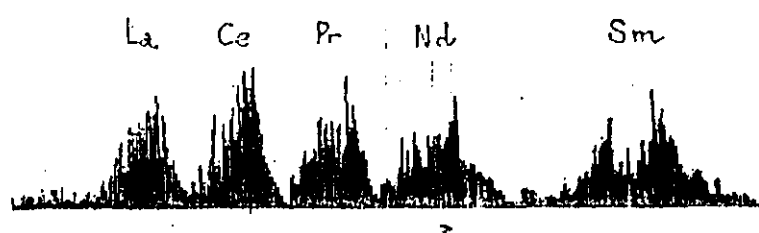
III. KẾT LUẬN .

Qua những kết quả nghiên cứu từ các thời gian trước đây , và mang ứng dụng để phân chia một lượng đáng kể trong điều kiện sản xuất tại phòng thí nghiệm và đã thu được .

1. Sản phẩm Nêodim dưới dạng oxit có độ sạch 99,9 % đối với các tạp chất đất hiếm , các ion khác .

2. Sản phẩm prazêodim dưới dạng oxit có độ thông dụng 99 % .

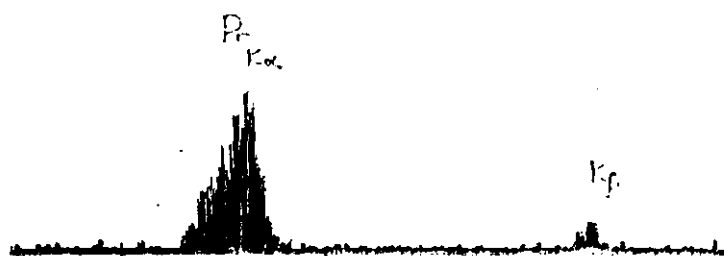
3. Ngoài ra cũng thu được một lượng đáng kể oxit samari 99 % , để khi cần thiết có thể tái chế thành sản phẩm có độ sạch cao hơn .



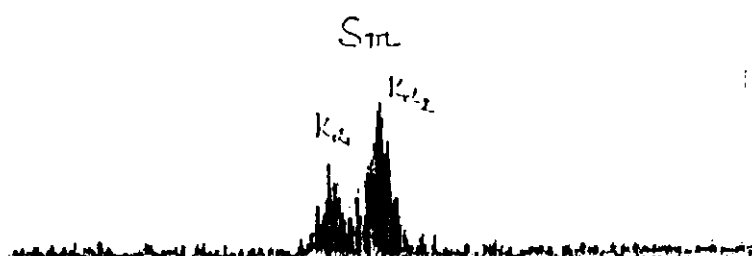
Hình 5. Phổ HQ-X của La , Ce , Pr , Nd , Sm



Hình 6. Phổ HQ-X của Nd sạch 99,9 %



Hình 7. Phổ HQ-X của Pr sạch 99 %



Hình 8. Phổ HQ-X của Sm sạch 99 %

TÀI LIỆU TÀI KHẢO

1. Brunisholz G.K Razdeleniia redkozenel'nykh elementov X-pomzshu etylendiamintetraukxunoi kisloty metodom ionovo obmena . Metody razdeleniia redkozemel'nykh metallov : I₂-vo inoxtrannoi literatyry . Moxkva 1961 , 199-202 .
2. Đỗ Kim Chung , Nguyễn Quang Chung , Đào Đình Cường , Nguyễn Quang Huấn , Lại Xuân Nghiêm , Nguyễn Xuân Tín , Trần Thanh Vân .

Quy trình phân chia các nguyên tố đất hiếm phân nhóm céri .

Chương trình 24-02

Đề tài 24-02-02-04A

Đánh giá tháng 11. 1986

3. Đỗ Kim Chung , Nguyễn Huỳnh Mai .

Làm giàu và phân tích các nguyên tố đất hiếm trong quặng .

Tạp chí Hoá học T19 , N3 , (1981) 26-30

4. Đỗ Kim Chung , Lưu Minh Đại , Nguyễn Quang Huấn , Phạm Thu Nga .

Quy trình kỹ thuật phân tích các nguyên tố đất hiếm , tórit và uran trong quặng .

Chương trình 24C

Đề tài 24-02-05-05

Đánh giá 1985

5. Đỗ Kim Chung , Nguyễn Quang Chung .

Phân tích đất hiếm bằng huỳnh quang tia X dùng phương pháp tẩm mẫu trên giấy lọc .

Thông báo khoa học Viện Khoa học Việt Nam 1987 , 2 .