

**THU HỒI TỔNG OXIT CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM
TỪ QUẶNG MONAZIT QUẢNG TRỊ BẰNG PHƯƠNG PHÁP KIỀM
THE STUDY ON RECOVERING TOTAL OXIDES OF RARE EARTH ELEMENTS
FROM QUANGTRI MONAZITE ORE BY BASE METHOD**

Đào Văn Dũng

Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng

Email: dungvc85@gmail.com

TÓM TẮT

Ngày nay, oxit các nguyên tố đất hiếm giữ một vai trò chiến lược trong sự phát triển kinh tế - xã hội với nhiều ứng dụng, đặc biệt là các ngành công nghệ cao như điện – điện tử. Xuất phát từ tình hình thực tế và dựa trên nguồn tài nguyên có sẵn của đất nước, quá trình nghiên cứu thu hồi tổng oxit các nguyên tố đất hiếm từ quặng monazit Quảng Trị theo phương pháp kiềm đã được nghiên cứu. Hiệu suất thu hồi tổng số các oxit đất hiếm đạt đến 56,30% bằng cách sử dụng phương pháp kiềm được thực hiện theo các điều kiện sau đây: nồng độ kiềm NaOH 8 M trong 3 giờ ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp, tỷ lệ thể tích kiềm/khối lượng quặng = 5:1 và kích thước của tinh quặng <0.074 mm.

Từ khóa: nguyên tố đất hiếm; quặng monazit; phương pháp kiềm; kiềm NaOH; kích thước tinh quặng

ABSTRACT

Nowadays, oxides of the rare earth elements play a strategic part in the socio – economic development for their applications, especially in high – tech industries such as electricity – electronics. Deriving from the actual situation and the available resources of the country, the recovery of the total oxides of the rare earth elements from Quang Tri monazite ore by the base method has been studied. It was found that the recovery of the total oxides of the rare earth reaching up to 56.30% by using the base method should be carried out under the following conditions 8 M NaOH within 3 hours at the boil temperature of mixture, the ratio of base/ore = 5:1 and ore size <0.074 mm.

Key words: rare earth elements; monazite ore; base method; natrihydroxide; ore size.

1. Mở đầu

Ngày nay, các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) đã trở thành vật liệu chiến lược cho các ngành công nghệ cao như: điện - điện tử, hạt nhân, vật liệu phát quang, vật liệu siêu dẫn, nam châm, luyện kim, xúc tác, thủy tinh, gốm sứ kỹ thuật cao, phân bón vi lượng cho nông nghiệp... Do đó, hiện nay nhu cầu tiêu thụ các NTĐH trên thế giới rất lớn [1, 4, 9].

Ở Việt Nam, quặng chứa NTĐH có trữ lượng lớn, bao gồm nhiều chủng loại có ý nghĩa công nghiệp như bastnezit, xenotim,... được phân bố nhiều ở vùng Tây bắc [1, 3]. Đặc biệt monazit trong sa khoáng ven biển Miền Trung như ở các tỉnh Thừa - Thiên - Huế, Quảng Nam, Bình Định có chứa nhiều NTĐH có giá trị kinh

tế cao [2, 5, 6, 7, 8].

Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu thu hồi oxit các NTĐH từ quặng monazit khai thác tại tỉnh Quảng Trị bằng phương pháp với kiềm.

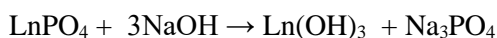
2. Thực nghiệm

Các loại hóa chất đều dùng ở dạng PA bao gồm dung dịch NH_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaOH, HCl, DTPA, các loại dụng cụ thủy tinh chịu nhiệt, máy đo pH, máy nghiền, lò nung 1100°C cần phân tích.

Quặng monazit sau khi khai thác được tiến hành tuyển tĩnh điện và tuyển từ để nâng cao hàm lượng các NTĐH ở trong tinh quặng tại Công ty Khoáng sản Quảng Trị, sau đó được nghiền và phân cấp ở kích thước hạt từ 0,074 đến 0,150 mm.

Xử lý mẫu bằng phương pháp kiềm: lấy 10g tinh quặng sau khi đã được sấy khô và rây phân

chia kích thước xác định vào bình cầu có gắn ống sinh hàn hồi lưu và đũa khuấy, rồi thêm dung dịch NaOH với nồng độ và thể tích xác định vào bình cầu. Sau đó, đặt toàn bộ hệ thống lên bếp điện thực hiện quá trình phân hủy với thời gian xác định. Phản ứng xảy ra như sau:



Sau khi phản ứng kết thúc, hỗn hợp được rửa bằng nước nóng ở 80°C, lọc kết tủa và rửa lại bằng nước nóng. Sau đó đem ngâm trên bếp cách thủy ở nhiệt độ 80°C trong vòng 1 giờ, rồi lọc lấy kết tủa rửa sạch bằng nước cất.

Hòa tan kết tủa hidroxít các NTĐH [Ln(OH)₃] trong dung dịch HCl. Sau đó, dùng dung dịch H₂C₂O₄ bão hòa ở 80°C để kết tủa hết lượng ion đất hiếm trong dung dịch.

Để muối kết tủa Ln₂(C₂O₄)₃ khoảng 12 giờ,

rồi lọc lấy kết tủa và rửa lại bằng dung dịch H₂C₂O₄ 1%. Sấy khô oxalat đất hiếm ở 100°C trong vòng 4 giờ, sau đó cho vào chén sứ và tiến hành nung ở nhiệt độ 900°C trong vòng 2 giờ ta thu được tổng oxít các NTĐH Ln₂O₃.

Sau đó, dùng phương pháp phân tích quang phổ plasma để xác định hàm lượng riêng lẻ của các NTĐH trong tổng lượng oxít thu được.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Thành phần tinh quặng monazit Quảng Trị

Thành phần các nguyên tố có trong tinh quặng monazit Quảng Trị sau khi tinh chế được trình bày ở Bảng 1 (kết quả được tiến hành phân tích tại phòng Plasma – Cục địa chất và Khoáng sản Việt Nam).

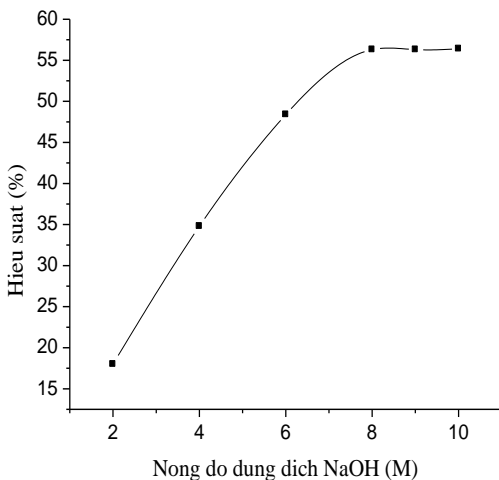
Bảng 1. Thành phần các nguyên tố có trong tinh quặng monazit Quảng Trị

TT	Nguyên tố	Hàm lượng	STT	Nguyên tố	Hàm lượng		
1	Al ₂ O ₃	(%)	< 0,005	19	Cu	(ppm)	< 5
2	CaO		0,54	20	Ga		< 10
3	Fe ₂ O ₃		0,23	21	Ge		< 20
4	K ₂ O		0,47	22	La		102.100,0
5	MgO		0,23	23	Li		< 5
6	MnO		0,01	24	Mo		< 5
7	P ₂ O ₅		26,24	25	Nb		505,4
8	TiO ₂		0,08	26	Ni		< 5
9	Ag	(ppm)	< 2	27	Pb		1.449,0
10	As		4.172,0	28	Sb		< 10
11	B		236,1	29	Sc		< 5
12	Ba		743,7	30	Sn		12.690,0
13	Be		49,7	31	Sr		< 5
14	Bi		< 10	32	Ta		553,2
15	Cd		9,4	33	V		< 2
16	Ce		198.100,0	34	W		40,4
17	Co		11,0	35	Y		11.720,0

18	Cr	175,7	36	Zn	< 5
----	----	-------	----	----	-----

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH

Các thí nghiệm trong phần này được tiến hành như sau: Lấy 10g tinh quặng có kích thước <math><0,074\text{ mm}</math> cho vào các bình cầu có gắn ống sinh hàn hồi lưu, sau đó tiếp tục cho dung dịch NaOH vào với tỷ lệ NaOH/quặng là 5:1 (ml/g) và nồng độ của dung dịch NaOH trong các thí nghiệm thay đổi từ 3 :- 10 M. Thời gian phân hủy quặng khoảng 3giờ ở nhiệt độ 200°C . Kết quả thu được trình bày ở Hình 1



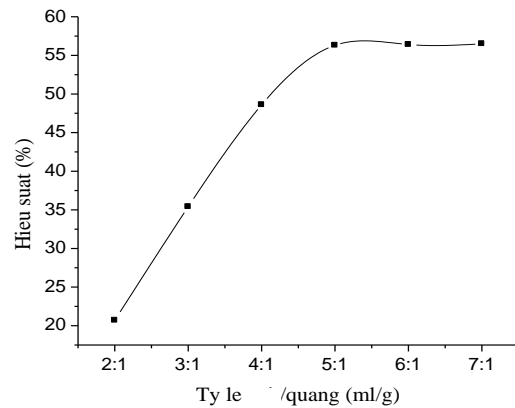
Hình 1. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH

Từ Hình 1 có thể nhận thấy hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH tăng lên nhanh khi nồng độ của dung dịch NaOH tăng lên. Tuy nhiên, khi nồng độ của dung dịch NaOH nằm trong khoảng từ 8 :- 10M thì hiệu suất thu hồi tăng không đáng kể, có thể coi như không tăng. Như vậy, điều kiện tối ưu cho thí nghiệm này là nồng độ dung dịch NaOH 8 M và hiệu suất đạt được là 56,30%.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ dung dịch NaOH/quặng đến hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH

Các thí nghiệm trong phần này được tiến hành với nồng độ dung dịch NaOH là 8 M, thời gian phân hủy tinh quặng là 3giờ ở nhiệt độ 200°C .

Tỷ lệ dung dịch NaOH/quặng thay đổi từ 2:1 đến 7:1. Kết quả thu được trình bày ở Hình 2

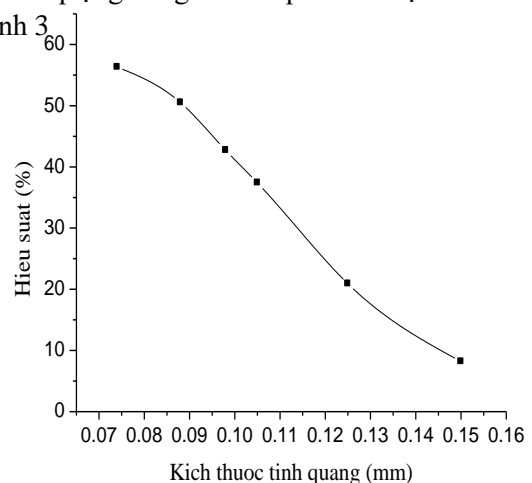


Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ dung dịch NaOH/quặng đến hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH

Với kết quả như trên, hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH từ quặng monazit cũng tỷ lệ thuận với tỷ lệ dung dịch NaOH/quặng. Khi tỷ lệ dung dịch NaOH/quặng tăng thì hiệu suất cũng tăng lên. Hiệu suất tốt nhất đạt được 55,70% khi tỷ lệ dung dịch NaOH/quặng là 5:1(ml/g).

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của kích thước hạt quặng đến hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH

Các thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện dung dịch NaOH có nồng độ 8 M, tỷ lệ dung dịch NaOH/quặng là 5:1 (ml/g), thời gian phân hủy tinh quặng là 3giờ. Kết quả thu được trình bày ở Hình 3



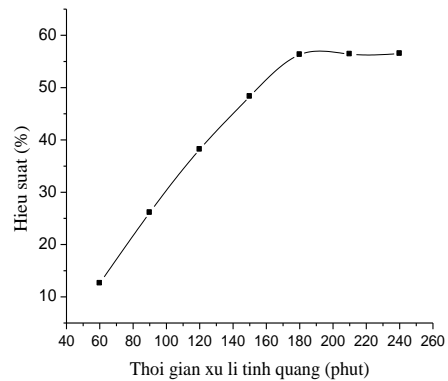
Hình 3. Ảnh hưởng của kích thước hạt tinh quặng đến hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH

tỷ lệ dung dịch NaOH/quặng là 5:1 (ml/g). Kết quả thu được trình bày ở Hình 4

Như vậy, khi xử lý quặng monazit bằng phương pháp kiềm thì hàm lượng oxit các NTĐH giảm dần khi kích thước của tinh quặng tăng dần. Với phạm vi kích thước của tinh quặng khảo sát, hàm lượng oxit các NTĐH cao nhất 55,30% với tinh quặng có kích thước <0,074 mm. Như vậy, điều này cũng phù hợp với phương pháp xử lý tinh quặng monazit bằng phương pháp axit.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phân hủy quặng đến hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH

Các thí nghiệm trong phần này được tiến hành trong điều kiện là kích thước tinh quặng <0,074 mm, nồng độ dung dịch NaOH là 8 M và



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian phân hủy đến hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH

Với kết quả như trên, hiệu suất thu hồi tổng oxit các NTĐH tăng nhanh khi thời gian phân hủy tinh quặng tăng. Và hiệu suất tốt nhất đạt được khoảng 57,80% khi thời gian phân hủy tinh quặng là 3 giờ.

Bảng 2. Thành phần các NTĐH có trong tổng oxit đất hiếm thu hồi được từ monazit Quảng Trị

STT	NTĐH	Hàm lượng, (%)	STT	NTĐH	Hàm lượng, (%)
1	La	25,020	9	Dy	0,979
2	Ce	37,960	10	Ho	0,086
3	Pr	2,720	11	Er	3,174
4	Nd	11,870	12	Tm	0,020
5	Sm	1,870	13	Yb	0,078
6	Eu	0,168	14	Lu	0,024
7	Gd	2,783	15	Y	3,056
8	Tb	0,412			

4. Kết luận

1. Nghiên cứu đã thu hồi tổng oxit đất hiếm từ monazit Quảng Trị bằng phương pháp thủy luyện với kiềm của 15 NTĐH, trong đó có một số NTĐH nhóm nặng có giá trị kinh tế cao như Eu, Er, Yb, Lu có hàm lượng lớn hơn monazit của các

nước trong khu vực [10].

2. Chúng tôi đã xác định được điều kiện tối ưu của phương pháp kiềm là:

- Kích thước của tinh quặng < 0,074 mm,
- Nồng độ của dung dịch NaOH là 8 M,

- Thời gian phân hủy quặng là 180 phút,

- Tỷ lệ NaOH/quặng là 5:1 (ml/g).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Võ Văn Tân (2000), “Nghiên cứu thu tổng oxit đất hiếm từ quặng Mưong Hum bằng phương pháp kiềm ở áp suất cao”, *Tạp chí Hóa học*, 38(4), tr.48-51.
- [2] Võ Văn Tân (2000), “Thu hồi tổng oxit đất hiếm Mưong Hum bằng NaOH”, *Thông báo Khoa học*, Trường Đại học Sư Phạm Huế, 1, tr. 109-114.
- [3] Võ Văn Tân (2002), “Nghiên cứu thu hồi tổng oxit các NTĐH từ monazit Thừa Thiên Huế bằng phương pháp kiềm”, *Kỷ yếu Hội nghị Khoa học Đại học Huế lần thứ nhất*. Tr.104-109
- [4] Võ Văn Tân (2003), “Thu hồi tổng oxit đất hiếm từ monazit Thừa Thiên Huế bằng phương pháp axit”, *Tuyển tập các session Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ tư*, T3(7) tr. 64-68.
- [5] Võ Văn Tân (2004), “Nghiên cứu thu hồi tổng oxit đất hiếm từ monazit Thừa Thiên Huế bằng phương pháp kiềm ở áp suất cao”, *Tạp chí Hóa học*, T.42 (4) , tr. 422-425.
- [6] Vũ Hoàng Thanh (2006) “Nghiên cứu thu hồi tổng oxit đất hiếm từ monazit Bình Định”, *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng* 5(53), tr. 41-46.
- [7] Trương Thị Cao Vinh (2008) “Nghiên cứu thu hồi tổng oxit đất hiếm từ monazit Quảng Nam bằng phương pháp thủy luyện vi sóng với axit”, *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, 7 (79), tr.23-26.
- [8] Trương Thị Cao Vinh (2008) “Nghiên cứu thu hồi tổng oxit đất hiếm từ monazit Quảng Nam bằng phương pháp kiềm thủy luyện vi sóng”, *Tạp chí Hóa học*, T 46 (2A), tr.277-280.
- [9] Habashi F. (1995), “The recovery of lanthanide from phosphate rock”, *J. Chem. Tech. Biotech*, 35A, pp.5-14.
- [10] William T. Pecora, (1967), *The geologic occurrence of monazite. United States Government Printing Office, Washington.*