



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0041857

(51)^{2020.01} C22B 59/00; C22B 60/02; C22B 3/08;
C22B 3/26

(13) B

(21) 1-2021-05359

(22) 30/08/2021

(45) 25/12/2024 441

(43) 25/11/2021 404

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Viện Khoa học vật liệu, số 8 Hoàng quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Đào Ngọc Nhiệm (VN); Nguyễn Thị Hà Chi (VN); Phạm Ngọc Chức (VN); Cao Văn Hoàng (VN); Đoàn Trung Dũng (VN); Nguyễn Quang Bắc (VN); Nguyễn Thị Diệu Cẩm (VN); Nguyễn Vũ Ngọc Mai (VN); Dương Thị Lịm (VN); Đinh Quang Khiếu (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ BIẾN QUẶNG MONAZIT

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình chế biến quặng monazit thành các dung dịch nitrat bao gồm các bước:

tạo ra dung dịch muối nitrat của tổng các nguyên tố hiếm, urani và thori có nồng độ axit nitric từ 0,3M đến 0,7M và xeri tồn tại ở dạng Ce^{4+} ;

tiến hành chiết tách thu hồi urani, thori và tổng nguyên tố hiếm bằng chiết với tác nhân chiết là tri-n-butylphosphin oxit (TBPO) trong dung môi toluen với tỷ lệ pha vô cơ/pha hữu cơ từ 1/1 đến 1/4 (theo tỷ lệ thể tích) để thu được pha hữu cơ chứa xeri, urani, thori và tổng nguyên tố hiếm; và

rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 với các nồng độ khác nhau để thu được nitrat tổng đất hiếm (III), $Ce(NO_3)_4$, $U(NO_3)_4$ và $Th(NO_3)_4$ có độ tinh sạch cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến lĩnh vực chế biến khoáng sản, cụ thể là chế biến quặng monazit thành các dung dịch nitrat chứa các nguyên tố hiếm và nguyên tố xạ, làm nguyên liệu cho các quá trình chế biến sâu phía sau. Quy trình này đặc biệt thích hợp để chế biến quặng monazit Việt Nam.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trên thế giới quặng monazit có trữ lượng khoảng 14 triệu tấn, tập trung nhiều nhất ở Mỹ, Sri Lanka, Úc, Brazil và Ấn Độ. Tại Việt Nam quặng monazit được tìm thấy tại các tỉnh ven biển miền trung. Quặng monazit ở nước ta là quặng cát ven biển thường đi kèm với các khoáng vật như ilmenit, zircon và rutil. Khoáng vật monazit của nước ta là khoáng vật Ce-monazit, thành phần chính là khoảng 45-48% xeri, 24% lantan và khoảng 17% neodim, ngoài ra còn chứa khoảng 4% thori và lượng rất nhỏ urani. Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Công nghệ xạ hiếm đã nghiên cứu về công nghệ phân hủy monazit bằng kiềm hoặc axit ở quy mô pilot. Tuy nhiên, hiệu suất thu hồi nguyên tố hiếm phụ thuộc rất nhiều vào kích thước hạt, hạt càng nhỏ thì hiệu suất cao, kích thước hạt vào khoảng (0,14 – 0,17 mm) thì hiệu suất thu hồi chỉ đạt hai phần ba so với kích thước hạt 0,04 mm. Thời gian phản ứng dài lên đến hơn 8 giờ hiệu suất phân hủy mới đạt có 93%. Tổng hiệu suất thu hồi nguyên tố hiếm từ quá trình phân hủy cho đến muối nguyên tố hiếm clorua đạt 70% và hàm lượng Th vẫn còn trong sản phẩm là 0,05%. Trong quá trình xử lý một tấn quặng còn phát thải lượng lớn đặc biệt là thải Th – U, việc chôn chất thải này là một vấn đề lớn và phức tạp. Việc chiết tách thu hồi thori và urani trong quá trình xử lý quặng monazit là rất cần thiết và có ý nghĩa đặc biệt đối với môi trường và xã hội. Hơn nữa, trong các quy trình đã biết các chất cần thu hồi thường có độ tinh sạch thấp, dẫn đến giảm hiệu quả kinh tế của quá trình chế biến quặng.

Cũng đã biết quy trình chiết gián đoạn ngược dòng để chiết tách nguyên tố hiếm với các tác nhân chiết khác nhau như triphenylphosphin oxit (TPPO), axit 2 – ethylhexyl 2 – ethylhexyl photphonic (PC88A), axit di-(2-ethylhexyl) phosphoric, v.v., từ tổng oxit đất hiếm. Quy trình chiết tách đã thể hiện được các ưu điểm nổi bật so với các quy trình phân tách khác, tuy nhiên các quy trình chiết tách này có điều kiện vận hành phức tạp, phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu đầu vào. Điều này làm cho mỗi quy trình chiết tách thường luôn cần sự khảo sát kỹ nguyên liệu đầu vào và hiệu chỉnh trong vận hành.

Do đó, có nhu cầu đối với quy trình chế biến quặng monazit đơn giản, tách riêng ra được các nguyên tố xạ urani và thori để thuận lợi cho quá trình bảo quản/lưu trữ nguyên tố phóng xạ, tránh ô nhiễm môi trường, và thu được các nguyên tố hiếm có độ tinh sạch được cải thiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình chế biến quặng monazit, đặc biệt thích hợp là monazit Việt Nam nhằm khắc phục hạn chế của các quy trình đã biết.

Để đạt được mục đích trên sáng chế đã tập trung nghiên cứu đặc tính của thori, urani và xeri. Từ đó tìm ra được điều kiện tối ưu của quá trình chiết tách thu hồi thori, urani và xeri sạch để hoàn thành sáng chế. Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình chế biến quặng monazit thành các dung dịch nitrat bao gồm các bước:

- (i) tạo ra dung dịch muối nitrat của tổng các nguyên tố hiếm, urani và thori có nồng độ axit nitric từ 0,3M đến 0,7M và xeri tồn tại ở dạng Ce^{4+} ;
- (ii) tiến hành chiết tách thu hồi urani, thori và tổng nguyên tố hiếm bằng chiết với tác nhân chiết là tri-n-butylphosphin oxit (TBPO) trong dung môi toluen với tỷ lệ pha vô cơ/pha hữu cơ từ 1/1 đến 1/4 (theo tỷ lệ thể tích) để thu được pha hữu cơ chứa xeri, urani, thori và tổng nguyên tố hiếm;
- (iii) rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 1M đến 3,5M để thu tổng nguyên tố hiếm trong pha nước và urani, thori và xeri trong pha hữu cơ;

(iv) tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng hỗn hợp dung dịch H_2O_2 và axit HNO_3 4M đến dưới 6M, để thu được pha nước chứa xeri tồn tại ở dạng Ce^{3+} và pha hữu cơ chứa urani và thori.

Theo một phương án khác, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(v) tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 6M đến dưới 8M để thu được pha nước chứa thori và pha hữu cơ chứa urani;

Theo một phương án khác, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước:

(vi) tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 8M đến 10M để thu được pha nước chứa urani.

Theo một phương án khác, bước (i) được thực hiện bằng cách:

- hòa tách tinh quặng monazit bằng axit H_2SO_4 đặc bằng cách bổ sung tinh quặng monazit vào axit sulfuric với tỷ lệ quặng/axit sulfuric từ 1/2 đến 1/6 (theo tỷ lệ khối lượng); tiến hành khuấy và gia nhiệt ở 170°C đến 200°C trong thời gian từ 4 đến 6 giờ để hòa tách tổng các nguyên tố hiếm, urani và thori;
- chuyển hỗn hợp dung dịch thu được vào bể hòa tách chứa nước, hỗn hợp dung dịch tổng nguyên tố hiếm với nước theo tỷ lệ về thể tích từ 1/1 đến 1/5, sau đó lọc để thu dung dịch chứa tổng nguyên tố hiếm, urani và thori;
- tạo ra tinh thể sulfat chứa tổng nguyên tố hiếm, urani và thori bằng cách thêm Na_2SO_4 vào dung dịch chứa tổng nguyên tố hiếm, urani và thori, vừa thêm vừa khuấy đều cho đến khi pH bằng 1,0 đến 1,5 thì dừng lại, giữ phản ứng trong 1 giờ, sau đó tiến hành lọc bỏ phần dung dịch và thu phần tinh thể sulfat nguyên tố hiếm, urani và thori;
- bổ sung tinh thể sulfat nguyên tố hiếm, urani và thori vào cho dung dịch NaOH có nồng độ 1,5M đến 3,5M để tạo ra hydroxit nguyên tố hiếm, hydroxit urani và hydroxit thori, sau đó lọc thu phần kết tủa hydroxit; và
- tiến hành hòa tách kết tủa hydroxit bằng axit HNO_3 , sau khi tan hết kết tủa điều chỉnh nồng độ axit HNO_3 trong dung dịch về 0,3M đến 0,7M bằng dung dịch NH_4OH .

Theo một phương án khác, lượng TBPO trong toluen nằm trong khoảng từ 15 đến 25% thể tích, tốt nhất là 20% thể tích.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong các giải pháp đã biết, xeri được tách ra cùng với nhóm lanthanit (các tổng hiếm hoá trị III), các thori và urani được thải bỏ do có hàm lượng thấp, điều kiện tách loại khắc nghiệt. Giải pháp của sáng chế có thể khắc phục các nhược điểm này, trong đó quặng monazit được chế biến thành các muối nitrat riêng biệt có độ sạch cao, để sẵn sàng cho các bước chế biến sâu tiếp theo, cụ thể, quặng sẽ được chế biến theo hướng tập trung thu xeri, các nguyên tố xạ bao gồm urani, thori; và tổng các đất hiếm (III).

Quy trình theo sáng chế bao gồm các bước cơ bản:

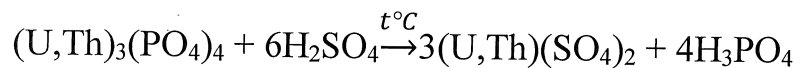
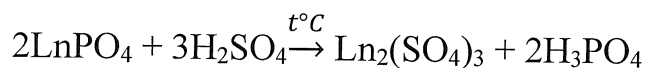
- (i) tạo ra dung dịch muối nitrat của tổng các nguyên tố hiếm, urani và thori có nồng độ axit nitric từ 0,3M đến 0,7M và xeri tồn tại ở dạng Ce^{4+} ;
- (ii) tiến hành chiết tách thu hồi xeri, urani, thori và tổng nguyên tố hiếm bằng cách chiết với tác nhân chiết là tri-n-butylphosphin oxit (TBPO) trong dung môi toluen với tỷ lệ pha vô cơ/pha hữu cơ từ 1/1 đến 1/4 (theo tỷ lệ thể tích) để thu được pha hữu cơ chứa urani, thori và tổng nguyên tố hiếm;
- (iii) rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 1M đến 3,5M để thu tổng nguyên tố hiếm trong pha nước và urani, thori và xeri trong pha hữu cơ;
- (iv) tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng hỗn hợp dung dịch H_2O_2 và axit HNO_3 4M đến dưới 6M, để thu được pha nước chứa xeri tồn tại ở dạng Ce^{3+} và pha hữu cơ chứa urani và thori.

Tạo ra dung dịch muối nitrat của tổng các nguyên tố hiếm, urani và thori

Thông thường, trong các quy trình thuỷ luyện với axit, xeri được hoà tách ra ở dạng ion (III) và thu cùng hỗn hợp các lanthanit khác. Trong sáng chế này, xeri cần được đưa lên hoá trị (IV) để thuận lợi cho quá trình làm tinh sạch, tuy nhiên để ổn định dung dịch này, nồng độ axit nitric trong dung dịch cần được giữ ở khoảng từ 0,3M đến 0,7M, tốt nhất là 0,5M. Nếu nồng độ axit dưới 0,3M thì một lượng xeri sẽ tồn tại ở trạng thái hoá trị (III) và không được tách ra triệt để, dẫn đến hiệu suất thu hồi xeri thấp. Nếu nồng độ axit trên 0,7M, đặc biệt là trên 1M thì sẽ gây khó khăn cho quá trình chiết tách phía sau.

Việc tạo ra dung dịch nitrat chứa tổng các nguyên tố hiếm, urani và thori có thể được thực hiện theo cách bất kỳ đã biết miễn sao tạo ra dung dịch theo yêu cầu. Tốt nhất, để tăng độ tinh sạch của các sản phẩm, việc hoà tách tinh quặng monazit thành dung dịch nitrat như trên được thực hiện theo cách sau.

Tinh quặng monazit, thường có hàm lượng nguyên tố hiếm khoảng 55 – 60% khối lượng, được nghiền mịn có kích hạt < 74 μm , được khuấy trộn liên tục với axit sulfuric đặc. Nồng độ axit lớn hơn 90%, tốt nhất là 93%. Thông thường, một lượng nhỏ nước được bổ sung trước vào tinh quặng để làm ướt trước khi bổ sung từ từ axit sulfuric đặc. Tỷ lệ khối lượng giữa quặng và dung dịch axit sunphuric nằm trong khoảng từ 1/2 đến 1/6 (theo tỷ lệ khối lượng); tốt nhất là tỷ lệ 1/3. Hỗn hợp được khuấy liên tục và gia nhiệt trong khoảng nhiệt độ từ 170°C đến 200°C trong thời gian từ 4 đến 6 giờ, tốt nhất là khuấy trong 6 giờ. Phản ứng chuyển hóa tinh quặng monazit theo phương trình phản ứng chính như sau:



Hỗn hợp bùn thu được sau đó được chuyển qua bể hòa tách, sau đó thêm nước có nhiệt độ khoảng 30°C vào bể hòa tách. Tỷ lệ nước thêm vào cho quá trình hòa tách nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1/5 (theo tỷ lệ thể tích) so với hỗn hợp bùn thu được, tỷ lệ hỗn hợp bùn/nước tốt nhất là 1/5. Khấy trộn đều hỗn hợp rồi để yên trong khoảng 6 đến 14 giờ.

Qua các khảo sát thực nghiệm, điều kiện hòa tách tối ưu để được hiệu suất hòa tách từ 88,68 đến 90,52% là ở nhiệt độ 200°C, tỷ lệ quặng monazit/axit sulfuric là 1/3, thời gian phản ứng là 6 giờ.

Kết thúc quá trình phản ứng để yên dung dịch từ 6 đến 14 giờ, tốt nhất là 8 giờ, sau đó tiến hành lọc trên máy ép khung bản để tách riêng phần dung dịch tổng nguyên tố hiếm, urani và thori và phần bùn thải. Lượng nước bổ sung vào hỗn hợp phản ứng có thể chia nhỏ và làm nhiều lần để thu hồi tối đa các nguyên tố hiếm và nguyên tố xạ.

Từ dung dịch chứa tổng các nguyên tố đất hiếm, urani và thori, tiến hành tạo ra tinh thể sulfat chứa tổng nguyên tố hiếm, urani và thori bằng cách thêm Na_2SO_4 vào dung dịch chứa tổng nguyên tố hiếm, urani và thori, vừa thêm vừa khuấy đều cho đến khi pH bằng 1,0 đến 1,5 thì dừng lại, giữ phản ứng trong 1 giờ, sau đó tiến hành lọc bỏ phần dung dịch và thu phần tinh thể sulfat nguyên tố hiếm, urani và thori. Tuỳ ý, để bảo vệ môi trường, dung dịch này có thể được sơ chế để quay vòng trong các chu trình hoà tách. Tuỳ ý, các tinh thể được rửa để làm sạch tạp chất.

Phần tinh thể sulfat nguyên tố hiếm, urani và thori được cho vào dung dịch NaOH có nồng độ từ 1,5M đến 3M, tốt nhất là 2M để chuyển kết tủa về dạng hydroxit nguyên tố hiếm, urani và thori. Kết tủa thu được trong khoảng nồng độ này dễ tách, có kích thước lớn nên dễ tách, nhiễm ít tạp chất. Nếu nồng độ dưới 1,5M thì phản ứng vẫn xảy ra nhưng lượng nước dùng trong quy trình tăng làm tăng chi phí xử lý. Nếu nồng độ trên 3M thì phản ứng quá nhanh, kết tủa có kích thước nhỏ, lơ lửng sẽ khó thu tách, nhiễm nhiều tạp chất. Tuỳ ý, các kết tủa hydroxit được rửa để làm sạch tạp chất.

Hòa tách kết tủa hydroxit nguyên tố hiếm, urani và thori bằng dung dịch HNO_3 để tạo ra các muối nitrat của xeri (IV), urani, thori và các nguyên tố hiếm (III) còn lại. Nồng độ của dung dịch axit nitric không bị hạn chế, tốt hơn nếu có nồng độ từ 1M đến 3 M, tốt nhất là 2M. Sau đó, bổ sung dung dịch kiềm, tốt nhất là NH_4OH để đưa nồng độ axit HNO_3 về 0,3M đến 0,7M, tốt nhất là 0,5M. Trong bước này không dùng các axit khác, mà ưu tiên dùng HNO_3 do có tính oxy hoá nhằm đưa xeri về trạng thái hoá trị 4 (chuyển từ 3 thành 4) để tách cùng urani và thori trong bước tiếp theo.

Tiến hành chiết tách thu hồi xeri, urani, thori và tổng nguyên tố hiếm với tác nhân chiết là tri-n-butylphosphin oxit (TBPO)

Dung dịch chứa xeri, urani, thori và các nguyên tố hiếm thu được ở trên được đem chiết với tác nhân chiết là tri-n-butylphosphin oxit (TBPO) trong dung môi toluen, với tỷ lệ pha vô cơ/pha hữu cơ từ 1/1 đến 1/4 (theo tỷ lệ thể tích) để

thu được pha hữu cơ chứa xeri, urani, thori và tổng nguyên tố hiếm. Pha nước còn lại chứa các muối và axit, được xử lý để quay vòng làm dung dịch hoà tách hoặc mục đích khác. Lượng TBPO trong toluen nằm trong khoảng từ 15 đến 25% thể tích, tốt nhất là 20% thể tích.

Pha hữu cơ được đem rửa giải bằng axit HNO_3 1M đến 3,5M để thu tổng nguyên tố hiếm trong pha nước và urani, thori và xeri trong pha hữu cơ. Tổng nguyên tố hiếm trong pha nước có độ tinh sạch cao về dễ dàng để chế biến tiếp thành các nguyên tố hiếm riêng biệt cho các mục đích khác nhau.

Sau bước trên, pha hữu cơ còn lại là xeri (IV), urani và thori. Tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng hỗn hợp dung dịch H_2O_2 và axit HNO_3 4M đến dưới 6M, để thu được pha nước chứa xeri tồn tại ở dạng Ce^{3+} và pha hữu cơ chứa urani và thori. Pha nước chứa xeri (III) có độ tinh sạch cao, phù hợp làm nguyên liệu đầu vào cho các quy trình đòi hỏi độ tinh sạch cao như mỹ phẩm, v.v.. Pha hữu cơ chỉ còn chứa 2 nguyên tố xạ là urani và thori. Tùy theo nhu cầu sử dụng, chúng có thể được lưu trữ dưới dạng nguyên liệu để chế biến tiếp hoặc có thể được tách riêng ra khỏi nhau và đem lưu trữ, làm giàu.

Nếu cần, tiếp tục rửa giải để thu hồi riêng các nguyên tố urani và thori. Tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 6M đến dưới 8M để thu được pha nước chứa thori và pha hữu cơ chứa urani. Pha hữu cơ chỉ còn lại urani, do lượng của nó trong quặng monazit rất thấp, nên pha hữu cơ có thể gộp nhiều lần rồi mới tiến hành rửa giải. Việc rửa giải được thực hiện với axit HNO_3 8M đến 10M để thu được pha nước chứa urani.

Trong sáng chế này, quá trình chiết và rửa giải tốt nhất nếu được thực hiện dạng ngược dòng, liên tục. Số bậc chiết và rửa giải được đề xuất tùy vào điều kiện vận hành cụ thể, thường là từ 2 đến 4 bậc. Việc vận hành, điều chỉnh quá trình chiết, rửa giải dễ dàng được thực hiện bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này mà không nằm ngoài phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Urani và thori dưới dạng nitrat thu được có thể đem bảo quản lưu trữ như các nguyên liệu phóng xạ, kỹ thuật này đã được biết đến rộng rãi và không cần thiết phải mô tả ở đây.

Như vậy, quy trình theo sáng chế đã chế biến tinh quặng monazit thành các muối nitrat của từng nguyên tố có giá trị cao như xeri, urani, thori và tổng nguyên tố hiếm còn lại, với độ tinh sạch cao, đáp ứng các nhu cầu ngày càng khắt khe của các ngành công nghiệp.

Quy trình của sáng chế sẽ được rõ hơn khi kết hợp phần mô tả nêu trên với các ví dụ minh họa dưới đây. Các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa mà không giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Tách thu nhận nguyên tố hiếm, U và Th từ quặng monazit Việt Nam được thực hiện như sau:

Cân 5 kg tinh quặng monazit Việt Nam (có hàm lượng nguyên tố hiếm khoảng 60%) vào thiết bị phản ứng, thêm 0,5 lít nước để thấm ướt tinh quặng. Cho từ từ 15 lít H_2SO_4 (nồng độ 93%) vào thiết bị phản ứng và trộn đều với tinh quặng.

Tiến hành gia nhiệt đến 180°C và giữ ở nhiệt độ này trong 6 giờ. Sau đó lấy sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng và chuyển sang bồn chứa. Thêm từ từ 20 lít nước khuấy đều và lọc bằng máy lọc ép khung bản. Thu phần dung dịch và loại bỏ phần kết tủa.

Thêm từ từ Na_2SO_4 vào dung dịch lọc thu lại ở bồn chứa với tỷ lệ $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ln}_2\text{O}_3$ là 3/1 để kết tủa sunphat kép. Sau đó tiến hành lọc thu hồi kết tủa bằng máy lọc ép khung bản và loại bỏ phần dung dịch;

Cho kết tủa vào dung dịch NaOH 2M để chuyển hoàn toàn kết tủa về dạng hydroxit nguyên tố hiếm, urani và thori. Thêm 20 lít nước vào trong thùng phản ứng và để yên trong 1 giờ. Lọc thu phần kết tủa chứa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ và $\text{Th}(\text{U, Ce})(\text{OH})_4$.

Hòa tan kết tủa bằng 25 lít dung dịch HNO_3 2M để thu dung dịch $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Th}(\text{U, Ce})(\text{NO}_3)_4$. Tiến hành phân tích tổng nồng độ nguyên tố hiếm, sau đó chỉnh nồng độ nguyên tố hiếm về nồng độ 0,1 đến 0,25M, tốt nhất là nồng

độ 0,125M với nồng độ dung dịch HNO_3 trong dung dịch là 0,5M. Dung dịch này là nguyên liệu cho quá trình chiết có thành phần nguyên tố hiếm, urani và thori ban đầu như bảng 1:

Bảng 1: Thành phần nguyên tố trong dung dịch chiết được điều chế từ quặng monazit Việt Nam

TT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)	TT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)
1	Er	0,38	10	Pr	2,09
2	Eu	0,13	11	Tb	0,35
3	Gd	3,22	12	Dy	1,15
4	Ho	0,15	13	Yb	0,16
5	La	19,91	14	Lu	0,02
6	Nd	16,05	15	Ce	44,04
7	Sm	3,35	16	U	0,05
8	Y	1,46	17	Th	4,6
9	Tm	0,03			

Để tách nguyên tố đất hiếm (III), urani và thori chúng tôi sử dụng phương pháp chiết gián đoạn với 4 bậc chiết và 4 bậc giải chiết thu được lần lượt là (quy đổi ra nguyên tố kim loại): 1,68 kg Ln (III), 1,3 kg Ce (IV), 250 mg U (IV) và 2,3 g Th (IV) với độ tinh sạch > 99%.

Ví dụ 2: Ảnh hưởng của nồng độ axit HNO_3 đến khả năng rửa giải các nguyên tố hiếm, Urani và Thori trong hệ chiết TBPO – toluen

Điều kiện chiết như sau: nồng độ nguyên tố hiếm, urani và thori ban đầu là 0,125M; nồng độ tác nhân chiết TBPO là 0,5M; nồng độ axit HNO_3 là

0,5M; tỷ lệ pha hữu cơ/vô cơ là 1/1; tỷ lệ rửa giải chiết với tỷ lệ pha nước/hữu cơ là 1/1.

Kết quả chiết với tác nhân TBPO cho thấy nồng độ chất chiết sau 4 lần nạp liệu, nồng độ chất chiết trong pha hữu cơ đã đạt bão hòa với nồng độ là 0,088M. Sau tiến hành giải chiết với dung dịch bằng dung dịch HNO_3 với nồng độ 3M để thu hồi các nguyên tố hiếm. Sau 2 bậc giải chiết hàm lượng nguyên tố hiếm thu hồi đạt 99,90%. Ce vẫn còn trong dung dịch hữu cơ vì $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ tạo phức rất bền với tác nhân chiết TBPO nên chỉ có thể chiết thu hồi Ce bằng cách sử dụng H_2O_2 để khử chúng về Ce(III). Sau đó sử dụng dung dịch HNO_3 4M giải chiết với 2 bậc chiết để thu hồi Ce với hiệu suất là 99,90%. Thu hồi Th và U bằng việc tiếp tục giải chiết với nồng độ axit lần lượt là HNO_3 6M – 8M và 8M - 10M. Sau 2 bậc giải chiết đã thu hồi được hàm lượng U và Th là 99,90%.

Khả năng giải chiết của các nguyên tố hiếm, Urani và Thori từ pha hữu cơ được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Thành phần các nguyên tố hiếm, U và Th sạch sau khi giải chiết

C_{HNO_3} , M	Lần rửa NTĐH	Lần 1, (%)	Lần 2, (%)	Lần 3, (%)	Tổng, (%)
1	La	65,18	26,17	vết	91,35
	Pr	64,54	24,35	vết	88,89
	Nd	64,68	24,48	vết	89,16
	Gd	60,86	22,12	vết	82,98
	Y	54,04	14,10	4,98	73,12
	Σ nặng	46,18	11,93	3,17	61,28
	Ce(IV)	0	0	0	0
	Th(IV)	0	0	0	0
2	La	92,83	4,39	vết	97,22
	Pr	91,43	3,18	vết	94,61
	Nd	90,68	4,28	vết	94,96
	Gd	84,52	4,01	vết	88,53
	Y	70,11	11,03	5,01	86,15
	Σ nặng	65,19	9,34	4,12	78,65
	Ce(IV)	0	0	0	0

	Th(IV)	0	0	0	0
3	La	98,26	1,64	0	99,90
	Pr	98,65	1,21	0	99,86
	Nd	97,92	1,18	0	99,10
	Gd	95,78	1,09	vết	96,87
	Y	83,42	12,90	1,01	97,33
	Σ nặng	82,16	11,98	0,89	95,03
	Ce(IV)	0	0	0	0
	Th(IV)	0	0	0	0
4	La	99,90	0	0	99,90
	Pr	98,91	0,99	0	99,90
	Nd	98,93	0,97	0	99,90
	Gd	98,94	0,96	0	99,90
	Y	92,15	7,65	vết	99,80
	Σ nặng	91,86	6,30	vết	98,16
	Ce(IV)	0	0	0	0
	Th(IV)	0	0	0	0
	U(IV)	0	0	0	0
5	La	99,90	0	0	99,90
	Pr	99,90	0	0	99,90
	Nd	99,90	0	0	99,90
	Gd	99,90	0	0	99,90
	Y	98,40	1,50	vết	99,90
	Σ nặng	97,71	2,18	vết	98,89
	Th(IV)	0	0	0	0
	U(IV)	0	0	0	0
6	La	99,90	0	0	99,90
	Pr	99,90	0	0	99,90
	Nd	99,90	0	0	99,90
	Gd	99,90	0	0	99,90
	Y	99,34	0,56	vết	99,90
	Σ nặng	99,12	0,78	vết	99,90
	Th(IV)	15,12	11,98	9,23	36,33
	U(IV)	0	0	0	0
7	Th(IV)	65,20	17,50	14,3	97
	U(IV)	0	0	0	0
8	Th(IV)	95,20	4,60	vết	99,80
	U(IV)	0	0	0	0
9	Th(IV)	99,9	vết	vết	99,90
	U(IV)	37,94	34,18	22,14	94,26
10	Th(IV)	99,9	99,90	99,90	99,90
	U(IV)	94	5,9	vết	99,9

Ví dụ 3. Thu xeri có độ sạch cao trên 99,90%

Do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ tạo phức rất bền với tác nhân chiết TBPO, vì vậy muốn giải chiết thu hồi xeri có độ sạch cao cần sử dụng dung dịch H_2O_2 10% để khử Ce^{4+} về Ce^{3+} . $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ được rửa giải bằng axit HNO_3 4M. Khả năng giải chiết thu hồi xeri sạch được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3: Kết quả giải chiết xeri bằng dung dịch HNO_3 4M + 10% H_2O_2

C_{HNO_3} (M)	Lần 1, (%)	Lần 2, (%)	Lần 3, (%)	Tổng, (%)
1	60,62	21,79	2,97	85,38
2	78,99	14,56	0,67	94,22
3	96,61	1,31	vết	98,92
4	98,44	1,46	0	99,90

Kết quả thu được cho thấy xeri được tách và thu hồi với hiệu suất trên 99,90%.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế biến quặng monazit thành các dung dịch nitrat bao gồm các bước:

- (i) tạo ra dung dịch muối nitrat của tổng các nguyên tố hiếm, urani và thori có nồng độ axit nitric từ 0,3M đến 0,7M và xeri tồn tại ở dạng Ce^{4+} ;
- (ii) tiến hành chiết tách thu hồi urani, thori và tổng nguyên tố hiếm bằng chiết với tác nhân chiết là tri-n-butylphosphin oxit (TBPO) trong dung môi toluen với:

- tỷ lệ pha vô cơ/pha hữu cơ từ 1/1 đến 1/4 (theo tỷ lệ thể tích), và
- lượng TBPO trong toluen nằm trong khoảng từ 15 đến 25% thể tích, tốt nhất là 20% thể tích,

để thu được pha hữu cơ chứa xeri, urani, thori và tổng nguyên tố hiếm;

- (iii) rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 1M đến 3,5M để thu tổng nguyên tố hiếm trong pha nước và urani, thori và xeri trong pha hữu cơ; và

- (iv) tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng hỗn hợp dung dịch H_2O_2 và axit HNO_3 4M đến dưới 6M, để thu được pha nước chứa xeri tồn tại ở dạng Ce^{3+} và pha hữu cơ chứa urani và thori;

trong đó bước (i) được thực hiện bằng cách:

- hòa tách tinh quặng monazit bằng axit H_2SO_4 đặc bằng cách bổ sung tinh quặng monazit vào axit sulfuric với tỷ lệ tinh quặng/axit sulfuric từ 1/2 đến 1/6 (theo tỷ lệ khối lượng); tiến hành khuấy và gia nhiệt ở $170^\circ C$ đến $200^\circ C$ trong thời gian từ 4 đến 6 giờ để hòa tách tổng các nguyên tố hiếm, urani và thori;
- chuyển hỗn hợp dung dịch thu được vào bể hòa tách chứa nước, hỗn hợp dung dịch hoà tách với nước theo tỷ lệ về thể tích từ 1/1 đến 1/5, sau đó lọc để thu dung dịch chứa tổng nguyên tố hiếm, urani và thori;
- tạo ra tinh thể sulfat chứa tổng nguyên tố hiếm, urani và thori bằng cách thêm Na_2SO_4 vào dung dịch chứa tổng nguyên tố hiếm, urani và thori, vừa thêm vừa khuấy đều cho đến khi pH bằng 1,0 đến 1,5 thì dừng lại, giữ phản ứng trong 1 giờ, sau đó tiến hành lọc bỏ phần dung dịch và thu phần tinh thể sulfat nguyên tố hiếm, urani và thori;

- bổ sung tinh thể sulfat nguyên tố hiếm, urani và thori vào cho dung dịch NaOH có nồng độ 1,5M đến 3,5M để tạo ra hydroxit nguyên tố hiếm, hydroxit urani và hydroxit thori, sau đó lọc thu phần kết tủa hydroxit; và
 - tiến hành hòa tách kết tủa hydroxit bằng axit HNO_3 , sau khi tan hết kết tủa điều chỉnh nồng độ axit HNO_3 trong dung dịch về 0,3M đến 0,7M bằng dung dịch NH_4OH .
2. Quy trình chế biến quặng monazit theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:
- (v) tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 6M đến dưới 8M để thu được pha nước chứa thori và pha hữu cơ chứa urani;
3. Quy trình chế biến quặng monazit theo điểm 2, trong đó quy trình này còn bao gồm bước:
- (vi) tiếp tục rửa giải pha hữu cơ bằng axit HNO_3 8M đến 10M để thu được pha nước chứa urani.