



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11) 
2-0001839

(51)⁷ **C22B 59/00, 60/02, 3/0005**

(13) **Y**

(21) 2-2015-00290

(22) 24.09.2015

(45) 25.10.2018 367

(43) 25.03.2016 336

(73) **VIỆN CÔNG NGHỆ XẠ HIẾM (VN)**
48 Láng Hạ, quận Đống Đa, thành phố Hà Nội

(72) Lê Bá Thuận (VN), Nguyễn Trọng Hùng (VN)

(54) **QUY TRÌNH CHIẾT DUNG MÔI ĐỂ TÁCH LOẠI ĐỒNG THỜI URANI VÀ
THORI RA KHỎI DUNG DỊCH THỦY LUYỆN TINH QUẶNG ĐẤT HIẾM**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chiết dung môi để tách loại đồng thời U, Th ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm bao gồm các bước:

đưa dung dịch nước chứa urani, thori và các nguyên tố đất hiếm thu được từ quá trình thủy luyện tinh quặng đất hiếm bằng axit sulfuric và dung môi hữu cơ đồng thời vào bình chiết nhiều giai đoạn;

chiết urani và thori ra khỏi dung dịch nước nêu trên trong bình chiết nhiều giai đoạn theo kiểu chiết ngược dòng liên tục nhiều giai đoạn để nhờ đó urani và thori đi vào dung môi hữu cơ còn các nguyên tố đất hiếm được giữ lại trong pha nước; và

tách dung môi hữu cơ ra khỏi dung môi nước để thu được dung môi hữu cơ giàu urani và dung dịch nước chứa các nguyên tố đất hiếm đã được loại bỏ urani và thori, trong đó dung môi hữu cơ là dung môi isoparafin IP2026 chứa amin bậc một N1923 với lượng 0,1M, amin bậc ba TOA với lượng 0,05M, và chất biến tính n-decanol với lượng 5% thể tích.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình chiết dung môi để tách loại đồng thời U và Th ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Các nguyên tố đất hiếm được sử dụng để chế tạo vật liệu từ tính vĩnh cửu, vật liệu phát quang, vật liệu điện tử, v.v., dùng trong các lĩnh vực khác nhau như chế tạo mô tơ, nam châm điện, ổ cứng máy tính, đèn compact, ắc quy, v.v.. Chúng không thể thiếu trong các ngành công nghệ cao. Vì vậy, nhu cầu đất hiếm trên thế giới ngày càng tăng.

Việt Nam có nguồn tài nguyên đất hiếm phong phú vẫn chưa được khai thác. Mỏ đất hiếm Yên Phú, với trữ lượng khoảng 33.000 tấn tổng oxit đất hiếm (TRE_2O_3), sẽ là mỏ đầu tiên được đưa vào khai thác trên quy mô công nghiệp trong tương lai không xa.

Quặng đất hiếm Yên Phú có dạng đất hiếm photphat (REPO_4), sau quá trình tuyển sẽ thu được tinh quặng với hàm lượng đất hiếm chiếm 16,09% có chứa một số tạp chất như Fe, Mn, Al, Ca, trong đó Fe có hàm lượng lớn nhất chiếm 16,79%. Đặc biệt, trong quặng đất hiếm Yên Phú còn chứa các nguyên tố phóng xạ như urani (U) và thori (Th) với hàm lượng lần lượt là 0,04% và 0,16%. Đây là các nguyên tố có tính phóng xạ, vì vậy cần tách loại triệt để trong quá trình chế biến đất hiếm để thu được sản phẩm thương mại đất hiếm không chứa chất phóng xạ.

Quá trình chế biến sâu nguồn tài nguyên đất hiếm để thu được sản phẩm là các oxit đất hiếm riêng rẽ có độ sạch cao, có giá trị kinh tế cao thường phải trải qua ba giai đoạn: giai đoạn tuyển quặng để thu được tinh quặng đất hiếm, giai đoạn thủy luyện phân hủy tinh quặng đất hiếm để thu được tổng đất hiếm và giai đoạn phân chia - tinh chế các nguyên tố đất hiếm để thu được các sản phẩm là các oxit đất hiếm riêng rẽ có độ sạch cao, có giá trị kinh tế cao. Trong quặng đất hiếm thường chứa các nguyên tố phóng xạ là U và Th đi kèm. Hàm lượng U và Th trong tinh quặng đất hiếm Yên Phú lần lượt là 0,04% và 0,16%. Trong ba giai đoạn của quá trình chế biến sâu quặng đất hiếm, chỉ có giai đoạn thủy luyện sẽ tách loại U và Th ra khỏi các nguyên tố đất hiếm. Việc tách loại U và Th là rất quan trọng để đảm bảo các sản phẩm thương mại là các oxit đất hiếm riêng rẽ có độ sạch cao không chứa các nguyên tố phóng xạ, được thị trường chấp nhận.

Đã biết tài liệu “Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – A review” của Zhaowu Zhu, Yoko Pranolo và Chu Yong Cheng đã trình bày tổng quan về một số phương pháp tách loại U và Th trong quá trình thủy luyện đất hiếm và hiệu quả của chúng. Trong đó, phương pháp tách loại U và Th thường được sử dụng nhất là phương pháp kết tủa hay còn gọi là phương pháp trung hòa. Trong dung dịch hòa tách của quá trình thủy luyện phân hủy tinh quặng đất hiếm bằng axit H_2SO_4 sẽ có lượng dư lớn axit H_2SO_4 . Lượng axit dư này cần được trung hòa, tác nhân trung hòa thường là các muối cacbonat của kim loại kiềm (Na_2CO_3) hoặc oxit của kim loại kiềm thổ (CaO , MgO) ở độ $\text{pH} \geq 4$. Khi thực hiện quá trình trung hòa, một số tạp chất kim loại sẽ được tách loại dưới dạng hydroxit, U và Th cũng được tách loại. Ưu điểm của phương pháp này là quá trình tách loại tương đối đơn giản, khả năng tách loại Th cao (hiệu suất tách loại Th $\geq 99\%$) và sử dụng tác nhân có sẵn và giá thành rẻ. Nhược điểm của phương pháp là việc tách loại U không triệt để (hiệu suất tách loại U $\leq 55\%$) và sự thất thoát đất hiếm là rất lớn, có khi lên đến 6% (lượng đất hiếm mất đi trong quá trình trung hòa) sẽ khiến cho tổng hiệu suất thu hồi đất hiếm của quá trình thủy luyện giảm làm thất thoát tài nguyên đất hiếm.

Phương pháp thứ hai được nghiên cứu sử dụng là phương pháp tách chiết dung môi. Trong phương pháp này, U và Th được tách loại chọn lọc bằng các tác nhân chiết khác nhau. Trong đó, các tác nhân chiết là axit phosphoric hữu cơ như axit Di-(2-ethylhexyl) phosphoric, (D2EHPA, tên thương mại ở Trung Quốc là P204), 2-ethylhexyl phosphoric mono-2-ethylhexyl ester (EHEHPA, tên thương mại ở Trung Quốc là P507), bis-2,4,4-trimethylpentyl phosphinic (Cyanex 272); tác nhân chiết là phosphoric hữu cơ trung tính như tri-*n*-butylphosphate (TBP), Di(1-Methyl-Heptyl)Methyl Phosphonat (DMHMP, tên thương mại ở Trung Quốc là P350); tác nhân chiết là amin như tri-octyl/dodecyl amin (Alamin 336), tri-dodecyl amin (Alamin 304), tri isooctyl amin (Alamin 308), tri-*n*-octylamin (TOA), 16,16-dimethylheptadecan-1-amin (Primene JMT, N₁₉₂₃). Ưu điểm của phương pháp này là có hiệu quả tách loại cao và chọn lọc đối với U và Th (hiệu suất tách loại đều đạt gần như 100% đối với U và Th), lượng đất hiếm bị thất thoát trong quá trình tách loại hầu như không đáng kể. Các tác nhân được sử dụng để tách chiết đều được thương mại hóa, vì vậy có thể dễ dàng mua trên thị trường. Tuy nhiên, phương pháp này được áp dụng khác nhau đối với từng đối tượng là các dung dịch đất hiếm của các loại quặng khác nhau, do ảnh hưởng tương hỗ giữa các

thành phần trong dung dịch đất hiếm. Do đó, phương pháp này sẽ được nghiên cứu áp dụng cho đối tượng cụ thể là quặng đất hiếm Yên Phú.

Tài liệu “Separation of thorium (IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method” của Dequian Li, Yong Zuo, Shulan Meng đã sử dụng N_{1923} làm tác nhân tách chiết Th ra khỏi dung dịch đất hiếm của quá trình thủy luyện chế biến quặng đất hiếm. Quá trình chiết sử dụng bảy bậc chiết và chín bậc rửa chiết. Kết quả thu được là hiệu suất tách chiết Th lên đến 99%, sự thất thoát đất hiếm gần như không đáng kể. Tuy nhiên, tài liệu này chỉ tách riêng rẽ Th ra khỏi dung dịch đất hiếm chứ chưa đề cập đến việc tách chiết U.

Tài liệu “Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction” của Janúbia C.B.S.Amaral, Carlos A.Morais mô tả quá trình tách chiết đồng thời U và Th từ quá trình xử lý monazit bằng axit sunphuric bằng dung môi chứa hỗn hợp của hai tác nhân chiết Primene JM-T và Alamin 336. Các ảnh hưởng của các yếu tố như tác nhân chiết và nồng độ dung môi, thời gian tiếp xúc pha, nồng độ dung dịch và tỷ lệ thể tích pha nước/hữu cơ đều được đánh giá. Quá trình chiết được tiến hành gồm bốn bậc chiết và năm bậc giải chiết. Kết quả cho thấy khả năng chiết xuất đồng thời U và Th rất cao, hiệu suất đối với Th là 99,9% và U là 99,4%. Tuy nhiên, nồng độ dung môi được sử dụng là khá cao do tác nhân chiết Primene JM-T và Alamin 336 có dung lượng hấp thụ Th và U thấp, chất pha loãng bằng kerosen có tính bay hơi cao, do đó dung môi bị thất thoát trong quá trình chiết, nên cần phải bổ xung khi vận hành trên thiết bị chiết liên tục với quy mô công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Do đó, mục đích của giải pháp hữu ích là khắc phục các nhược điểm của các phương pháp đã biết nêu trên. Để đạt được mục đích này, các tác giả giải pháp hữu ích đã tiến hành nghiên cứu kỹ lưỡng và ứng dụng phương pháp chiết dung môi, sử dụng hỗn hợp dung môi là amin bậc một và bậc ba, để tách loại đồng thời urani và thori ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm. Nhờ kết quả của nghiên cứu này, các tác giả giải pháp hữu ích đã đề xuất quy trình chiết dung môi để tách loại đồng thời U, Th ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm được áp dụng trên quy mô công nghiệp, bao gồm các bước sau:

đưa dung dịch nước chứa U, Th và các nguyên tố đất hiếm thu được từ quá trình thủy luyện tinh quặng đất hiếm bằng axit sulfuric và dung môi hữu cơ đồng thời vào bình chiết nhiều giai đoạn;

chiết U và Th ra khỏi dung dịch nước nêu trên trong bình chiết nhiều giai đoạn theo kiểu chiết ngược dòng liên tục nhiều giai đoạn để nhờ đó U và Th đi vào dung môi hữu cơ, còn các nguyên tố đất hiếm được giữ lại trong pha nước; và

tách dung môi hữu cơ ra khỏi dung dịch nước để thu được dung môi hữu cơ giàu U và Th, và dung dịch nước chứa các nguyên tố đất hiếm đã được loại bỏ U và Th, trong đó dung môi hữu cơ là dung môi isoparafin IP2026 chứa amin bậc một N1923 (16,16-dimethylheptadecan-1-amin) với lượng 0,1M, amin bậc ba TOA (tri-*n*-octylamin) với lượng 0,05M và chất biến tính *n*-decanol với lượng 5% thể tích.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ kèm theo

Hình 1: thể hiện nguyên lý chiết ngược dòng liên tục;

Hình 2: thể hiện sơ đồ chiết đồng thời U và Th từ dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm theo giải pháp hữu ích.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Kỹ thuật chiết dung môi để tách hai hoặc nhiều cấu tử ra khỏi nhau hay tách (tinh chế) một cấu tử khỏi các tạp chất có thể được diễn giải như sau:

Chiết dung môi là kỹ thuật chiết liên quan đến hai pha lỏng không trộn lẫn. Đó là kỹ thuật tách không trực tiếp do hai cấu tử không được tách một cách trực tiếp. Một chất lỏng không trộn lẫn (dung môi) được đưa vào trong dung dịch chứa các cấu tử cần tách (dung dịch) để tạo thành pha thứ hai. Phương pháp này trái ngược với các phương pháp tách trực tiếp khác, ví dụ như phương pháp chưng cất mà ở đó quá trình dùng nhiệt để tạo thành một pha hơi, phương pháp kết tinh nóng chảy sử dụng quá trình làm lạnh để tạo thành một pha rắn. Phương pháp chiết có lợi thế là có thể tách các cấu tử khó tách một cách dễ dàng. Ví dụ điển hình nhất là tách hai cấu tử là các ion kim loại mà không thể tách bằng phương pháp chưng cất, nhưng có thể tách dễ dàng bằng quá trình chiết lỏng – lỏng.

Quá trình tách các cấu tử bằng phương pháp chiết lỏng – lỏng phụ thuộc vào sự phân bố của các cấu tử (các chất tan) giữa hai pha (cụ thể là pha hữu cơ và pha nước).

Dung môi và dung dịch phải không được trộn lẫn hoặc chỉ trộn lẫn một phần sao cho hai pha phải thể hiện rõ rệt. Trong trường hợp đơn giản nhất, một chất tan có mặt trong dung dịch nạp vào (feed), sau đó một dung môi chiết không trộn lẫn được thêm vào (solvent) và hỗn hợp dung môi và dung dịch được khuấy trộn để chất tan được phân bố trong hai pha (pha hữu cơ và pha nước). Sự khuấy trộn được tiếp tục cho đến khi nồng độ các chất tan trong pha dung môi và pha nước đạt trạng thái cân bằng (cân bằng được thiết lập), khi đó các chất lỏng trong hệ được để lắng hoặc ly tâm sao cho sự phân pha xảy ra. Hệ chiết ở trạng thái này được gọi là trạng thái cân bằng, trạng thái lý thuyết hoặc trạng thái lý tưởng. Pha lỏng của dung môi nạp vào (pha nước) lúc này được gọi là pha lỏng sau chiết (raffinate). Pha lỏng còn lại (pha hữu cơ) được gọi là phần chiết (extract). Như vậy hai cấu tử đã được tách ra khỏi nhau, một cấu tử nằm trong pha nước và cấu tử thứ hai nằm trong pha dung môi.

Sự lựa chọn dung môi cho quá trình chiết lỏng – lỏng có ảnh hưởng quan trọng đến tính kinh tế của quá trình. Cân bằng lỏng – lỏng trong một quá trình chiết bao gồm rất nhiều tương tác trong và giữa hai pha không trộn lẫn hoặc trộn lẫn một phần. Chính vì thế nên sự lựa chọn dung môi phụ thuộc rất nhiều vào quá trình thu thập bộ số liệu thực nghiệm phù hợp từ sự kiểm tra rất nhiều dung môi trước khi quyết định chọn một dung môi phù hợp nhất.

Áp dụng kỹ thuật chiết dung môi cho quá trình tách loại U, Th ra khỏi dung dịch hòa tách đất hiếm, các khảo sát cơ bản được thực hiện tại Viện Công nghệ xạ hiếm đã cho thấy dung môi chiết là amin bậc một (loại N1923 có bán trên thị trường) chiết Th rất hiệu quả, phần trăm chiết của amin bậc một tên thương phẩm N1923 đối với Th lên tới 95% (trong khi % chiết của amin bậc một này đối với đất hiếm chỉ là 0,8%). Dung môi amin bậc ba (loại TOA có bán trên thị trường) chiết U rất hiệu quả, phần trăm chiết của amin bậc ba TOA đối với U lên tới > 80% (trong khi % chiết của amin bậc ba này đối với đất hiếm chỉ là 0,3%). Cụ thể, các tác giả giải pháp hữu ích đã đề xuất hệ dung môi được dùng để tách chiết đồng thời U và Th ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm bao gồm: N1923 0,1M, TOA 0,05M, chất biến tính n-decanol và chất pha loãng là dầu hỏa không bay hơi IP-2028. Thành phần của dung môi được chỉ ra trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần của dung môi chiết

TT	Tác nhân	Công thức	M	d (g/ml)	Độ tinh khiết	V(ml)	Nồng độ
1	TOA	$C_{24}H_{51}N$	353	0,81- 0,83	98%	66	0,05 M
2	N_{1923}	$C_{10}H_{22}N$	156	0,8	98%	60	0,1 M
3	n- decanol	$C_{10}H_{21}OH$	158,3	0,822	98%	150	5% V
4	Isoparafin IP-2028	C_nH_{2n+2} (n=12-16)	-	0,789	>99%	Định mức 3000ml	

Có rất nhiều tác nhân chiết khác có thể được sử dụng để tách chiết U và Th ra khỏi dung dịch đất hiếm như Alamin 336, HDE2P, v.v.. Tuy nhiên, TOA và N_{1923} là các tác nhân được sử dụng rộng rãi do chúng có một số ưu điểm như dung lượng hấp thụ U và Th cao, có tính chọn lọc cao và thị trường cung cấp lớn, không bị biến tính sau thời gian sử dụng kéo dài.

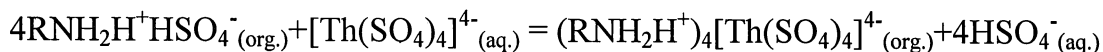
n-decanol là chất biến tính được sử dụng để giảm thời gian phân tách pha giữa pha nước và pha hữu cơ, giúp quá trình phân tách pha diễn ra nhanh chóng và dễ dàng hơn trong quá trình chiết tách, giúp giảm ngắn thời gian của quá trình chiết tách.

Isoparafin IP-2028 là một chất pha loãng được sử dụng để pha loãng tác nhân chiết. Trước kia quá trình chiết tách hay dùng dầu hỏa làm chất pha loãng, tuy nhiên dầu hỏa là một chất bay hơi, do đó sau quá trình chạy dung môi sẽ bị hao hụt đi và nồng độ các chất sẽ thay đổi, không đảm bảo tính ổn định cho quá trình chiết tách và không thân thiện với môi trường. Isoparafin IP-2028 có ưu điểm là không bay hơi, do đó dung môi chiết luôn được đảm bảo ổn định trong suốt thời gian dài, và không làm ô nhiễm môi trường.

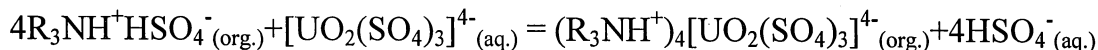
Dựa vào dung lượng hấp thụ của TOA và N_{1923} cùng với hàm lượng ban đầu của các chất trong dung dịch chiết tách (feed), các tác giả giải pháp hữu ích đã tính toán được nồng độ các chất cần thiết phù hợp cho quá trình chiết tách như nêu trong bảng 1. Để kiểm chứng lại, một số thí nghiệm đã được tiến hành để kiểm tra với nồng độ các chất thay đổi. Kết quả thu được cho thấy nồng độ các chất như trong bảng 1 là điều kiện tối ưu cho quá trình tách chiết urani và thori ra khỏi dung dịch đất hiếm.

Cơ chế của quá trình chiết tách loại U, Th ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm bằng dung môi hỗn hợp amin bậc một và bậc ba có thể được diễn giải như sau:

Amin bậc 1 chiết Th:



Amin bậc 3 chiết U:



Quá trình chiết tách được thực hiện trong bình chiết liên tục nhiều giai đoạn. Dung dịch chiết tách là dung dịch thu được từ quá trình thủy luyện tinh quặng đất hiếm chứa đất hiếm và U, Th và dung môi hữu cơ là hỗn hợp amin bậc một và bậc ba đi vào hệ chiết tại vùng chiết theo nguyên lý chiết ngược dòng liên tục nhiều bậc như được thể hiện trên hình 1.

Tại vùng chiết, dung dịch cấp vào chứa RE (đất hiếm) và U, Th sẽ tiếp xúc với dung môi là hỗn hợp chất chiết amin bậc một và bậc ba, U và Th sẽ được chiết lên pha hữu cơ do khả năng chiết của amin bậc một (đối với Th) và amin bậc ba (đối với U) lớn hơn của RE và khi đó RE sẽ ở lại pha nước. Quá trình pha hữu cơ (dung môi) và pha nước (dung dịch) vận chuyển ngược chiều nhau sẽ diễn ra quá trình chiết cạnh tranh nhau, dung môi đã tải bão hòa U, Th tiếp xúc với dung dịch nạp vào sẽ tiếp tục đẩy các RE trên pha hữu cơ xuống pha nước, kết quả là dung môi bão hòa U, Th đi ra khỏi vùng chiết và sang vùng rửa chiết. Dung môi sạch tiếp xúc với dung dịch đã bị chiết U, Th nên tiếp tục chiết hết U, Th lên pha hữu cơ, kết quả là dung dịch sau chiết đi ra sẽ không còn các nguyên tố U, Th.

Sau quá trình chiết, U và Th được chiết lên pha hữu cơ, tuy nhiên đi kèm theo đó là một số nguyên tố đất hiếm như Ce, La, v.v., cũng sẽ chuyển lên pha hữu cơ. Để triệt để thu hồi các nguyên tố đất hiếm, cần phải sử dụng quá trình rửa chiết nhằm tách hết phần đất hiếm còn lại trong pha hữu cơ ra khỏi pha hữu cơ để trên pha hữu cơ chỉ còn lại hoàn toàn là U và Th.

Tại vùng rửa chiết, dung môi đi vào đã tải bão hòa U, Th sẽ tiếp xúc với dung dịch chứa RE và U, Th bị rửa xuống từ pha hữu cơ, khi đó các RE còn lại trên pha hữu cơ sẽ tiếp tục bị đẩy xuống pha nước và U, Th trong pha nước tiếp tục được chiết lên pha hữu cơ. Quá trình pha hữu cơ và pha nước vận chuyển ngược chiều nhau trong vùng rửa chiết sẽ diễn ra quá trình rửa chiết cạnh tranh, dung môi sẽ tiếp tục đẩy RE xuống pha nước và chiết tiếp U, Th lên pha hữu cơ. Kết quả là pha hữu cơ đi ra khỏi vùng rửa chiết sẽ không chứa RE và RE trong pha nước sẽ được chuyển sang vùng chiết để từ đó sẽ ra khỏi vùng chiết trong dung dịch sau chiết.

Vùng giải chiết là giải chiết U, Th ra khỏi dung môi để thu hồi U, Th và tái sinh dung môi quay trở lại vùng chiết.

Kết thúc quá trình chiết, U và Th được tách ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm và được thu hồi sau quá trình giải chiết; tổng đất hiếm đã được tách loại U, Th sẽ được thu nhận từ dung dịch sau chiết.

Phương pháp chiết theo giải pháp hữu ích được thực hiện trên hệ thống dần chiết được thiết kế theo nguyên tắc ngược dòng liên tục dạng khuấy – lắng. Hệ thống chiết này bao gồm 3 vùng:

- Vùng chiết U, Th: gồm 6 bậc. Tốc độ dung môi sạch, dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm và nước rửa từ vùng rửa chiết đi vào lần lượt là 60, 30 và 10 ml/phút. Vùng này là vùng chiết đất hiếm từ dung dịch lên dung môi.

- Vùng rửa chiết: gồm 4 bậc. Tốc độ dung môi đi từ vùng chiết sang, dung dịch H_2SO_4 0,2M đi vào tương ứng là 60 và 10 ml/phút. Do sau quá trình chiết, trong dung môi ngoài U và Th còn chứa một lượng nhỏ các tạp chất kèm theo như các nguyên tố đất hiếm, các kim loại nặng v.v.. Do đó, cần phải rửa chiết để loại bỏ các nguyên tố tạp chất đi kèm trước khi giải chiết để thu được sản phẩm giải chiết có độ sạch cao.

- Vùng giải chiết: gồm 6 bậc. Tốc độ dung môi đi từ vùng rửa chiết sang và dung dịch HCl 3M đi vào lần lượt là 60 và 15ml/phút. Vùng này là vùng giải chiết, tách U và Th khỏi dung môi, chuyển U và Th từ dung môi vào dung dịch để thu được sản phẩm U và Th sạch.

- Ngoài ra còn vùng rửa dung môi trước khi quay vòng trở lại hệ thống chiết. Dung dịch rửa dung môi là dung dịch Na_2CO_3 2M.

Tổng số bậc chiết của dần chiết là 16 bậc (chưa kể 4 bậc rửa dung môi). Các bậc có kích thước đồng nhất và có các thông số như sau:

- Thể tích buồng khuấy: $V1 = 210 \text{ cm}^3$
- Diện tích đáy buồng khuấy: $S1 = 40 \text{ cm}^2$
- Thể tích buồng lắng: $V3 = 870 \text{ cm}^3$
- Diện tích buồng lắng: $S2 = 110 \text{ cm}^2$

Khi đó thời gian lưu tại các vùng chiết, rửa, giải chiết tính được lần lượt là 2,1; 3,0 và 2,8 phút. Sau khi kết thúc quá trình chiết - rửa - giải chiết, dung môi được tiến hành tái sinh bằng dung dịch Na_2CO_3 2M với tỷ lệ thể tích O/A=4/1. Sơ đồ của quá trình chiết U, Th được thể hiện trên hình 2.

Quá trình vận hành hệ chiết là như sau:

Vùng chiết: nạp dung dịch H_2SO_4 0,2 M và dung môi sạch vào các bậc: 1, 2 và 3 (bậc một là đầu dung môi vào) sao cho tỷ lệ thể tích H_2SO_4 /dung môi tại mỗi bậc là 1/1. Nạp dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm (feed) và dung môi sạch vào các bậc: 4, 5 và 6 (bậc 6 là bậc dung dịch nạp vào) sao cho tỷ lệ thể tích dung dịch nạp vào/dung môi tại mỗi bậc là 1/1.

Vùng rửa chiết: nạp dung dịch H_2SO_4 0,2 M và dung môi sạch vào tất cả các bậc chiết sao cho tỷ lệ thể tích H_2SO_4 /dung môi là 1/1.

Vùng giải chiết: nạp dung dịch HCl 3M và dung môi sạch vào tất cả các bậc chiết sao cho tỷ lệ thể tích HCl/ dung môi là 1/1.

Thời gian lưu được tính toán sao cho quá trình phân tách pha giữa pha hữu cơ và pha nước diễn ra hoàn toàn. Dựa vào tính toán thời gian lưu tại mỗi bậc chiết có thể tích cố định như trên và tỷ lệ dung môi và dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm nạp vào (pha hữu cơ và pha nước) và dung lượng hấp thụ cực đại của dung môi đối với U và Th các tác giả giải pháp hữu ích đã tính toán được số bậc cần thiết cho các quá trình chiết tách và tốc độ nạp dung dịch (Feed) và dung môi như trên.

Để xác định thời gian hệ chiết đạt cân bằng, các mẫu pha nước (mẫu dung dịch) trong các bậc được lấy ở các thời điểm khác nhau (cách nhau từ 4 đến 12h) để tiến hành phân tích thành phần vật chất. Trong quá trình chạy dần chiết, các mẫu cũng được đo hoạt độ phóng xạ γ để đánh giá nhanh hiệu quả chiết đặc biệt là hiệu quả rửa chiết và tái sinh dung môi (bảng 2).

Bảng 2. Hoạt độ phóng xạ γ của các dung dịch và dung môi của quá trình chiết

Dung dịch đo	Đơn vị	Hoạt độ γ
Dịch hòa tách (Feed)	nSv/h	200 – 205
Sản phẩm sau giải chiết	nSv/h	175 – 180
Dịch ra sau giải chiết	nSv/h	175 – 180
Dịch HCl và H_2SO_4	nSv/h	150 – 155
Dung môi trước tái sinh	nSv/h	160 – 165
Dung môi sau tái sinh	nSv/h	155 – 160

Kết quả đo được cho thấy quá trình chiết đã tách loại được các nguyên tố U, Th ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm, dung môi sau khi giải chiết và tái sinh

có hoạt độ phóng xạ thấp. Điều này được chứng minh qua việc so sánh giá trị hoạt độ phóng xạ của dung dịch HCl và H_2SO_4 và coi đây là giá trị môi trường. Sau khi hệ chiết đạt cân bằng, sản phẩm dung dịch đi ra từ vùng chiết là dung dịch tổng đất hiếm đã được tách loại U, Th và là nguyên liệu cho quá trình kết tủa thu nhận tổng oxit đất hiếm sạch các nhân phóng xạ U, Th. U, Th sẽ thu hồi từ dung dịch đi ra từ vùng giải chiết và được quản lý theo tiêu chuẩn quản lý nguyên tố phóng xạ.

Quá trình tách loại U, Th bằng phương pháp chiết sẽ được thực hiện liên tục. Các hóa chất cơ bản tiêu thụ là H_2SO_4 , HCl và Na_2CO_3 .

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

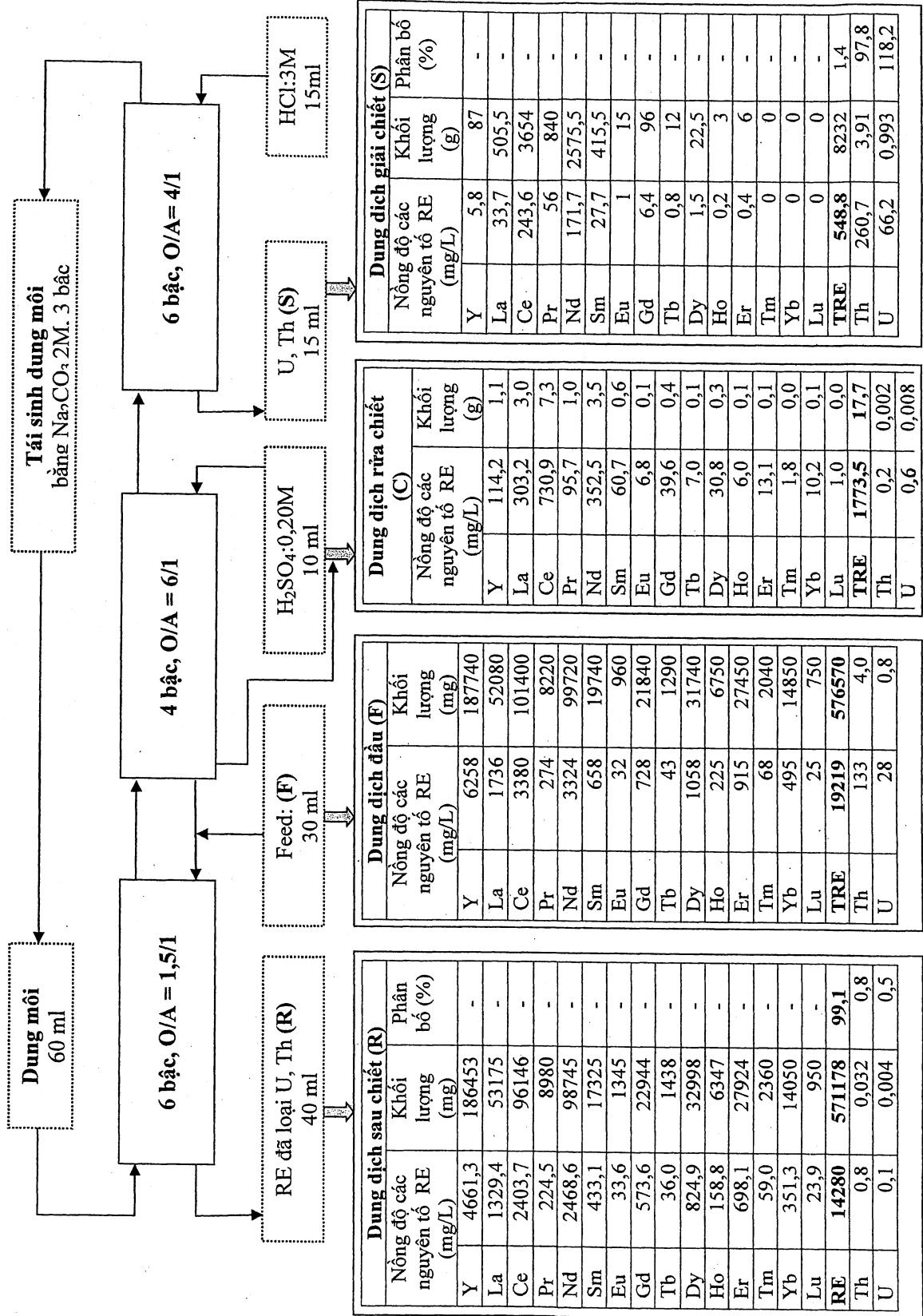
Ví dụ cụ thể được thực hiện với 100 lit dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm Yên Phú bằng axit sulfuric với nồng độ tổng đất hiếm là 19219 mg/l, nồng độ urani là 28 mg/l, nồng độ thori là 133 mg/l. Ví dụ được thực hiện với hệ thiết bị chiết ngược dòng liên tục dạng khay lắng với số bậc vùng chiết là 6 bậc, vùng rửa chiết là 4 bậc và vùng giải chiết là 6 bậc. Bảng 3 biểu diễn thành phần vật chất của các mẫu lấy tại những thời điểm khác nhau sau khi bắt đầu quá trình chiết. Cân bằng vật chất của quá trình chiết và sự phân bố của đất hiếm, phóng xạ và tạp chất khác được trình bày trong bảng 4. Từ kết quả nghiên cứu có thể đưa ra nhận xét sau:

- U, Th đã được tách một cách tương đối triệt để (từ 98 – 99,5%), quá trình tách loại U, Th trên dàn chiết hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu đề ra.
- Thời gian để hệ đạt trạng thái cân bằng là > 18h.
- Sự thất thoát các nguyên tố đất hiếm <1%.

Bảng 3. Thành phần vật chất của các mẫu lấy tại những thời điểm sau khi chiết khác nhau

Chỉ tiêu	Đơn vị	Mẫu 1 (t = 4h)				Mẫu 2 (t = 10h)				Mẫu 3 (t = 18h)				Mẫu 4 (t = 30h)			
		Feed	R1	C1	S1	R2	C2	S2	R3	C3	S3	R4	C4	S4			
Tốc độ	ml/ph	30	40	-	15	40	-	15	40	-	15	40	-	15			
Y	mg/l	6258	3996,7	-	2,8	4360,5	-	3,6	4661,3	-	5,8	4720	-	9,5			
La	mg/l	1736	1057,8	-	67,7	1267,8	-	142,4	1329,4	-	33,7	1270,5	-	30,6			
Ce	mg/l	3380	1835,4	-	211,4	2120,2	-	239,4	2403,7	-	243,6	2482,9	-	272,2			
Pr	mg/l	274	106,7	-	40,7	165,8	-	61,1	224,5	-	56	196,2	-	51,5			
Nd	mg/l	3324	2033,6	-	112,7	2002,4	-	180,4	2468,6	-	171,7	2467,2	-	175,4			
Sm	mg/l	658	438,8	-	23,7	461,6	-	19,0	433,1	-	27,7	489,7	-	28,7			
Eu	mg/l	32	27,5	-	1,2	21,5	-	0,9	33,6	-	1	28,4	-	1,5			
Gd	mg/l	728	547	-	18,9	510,6	-	15,3	573,6	-	6,4	548,5	-	3,9			
Tb	mg/l	43	35,5	-	1,1	27,9	-	0,9	36,0	-	0,8	37,8	-	1,1			
Dy	mg/l	1058	659,5	-	1,8	760	-	1,4	824,9	-	1,5	763,1	-	1			
Ho	mg/l	225	98,5	-	0,2	153,2	-	0,2	158,8	-	0,2	172,5	-	0,6			
Er	mg/l	915	683	-	0	662,8	-	0,9	698,1	-	0,4	716,1	-	0,5			
Tm	mg/l	68	46,8	-	0	46,3	-	0,1	59,0	-	0	59,0	-	0			
Yb	mg/l	495	254,2	-	0	322,9	-	0,3	351,3	-	0	391,4	-	0			
Lu	mg/l	25	27,7	-	0	12	-	0	23,9	-	0	28,6	-	0			
ΣREEs	mg/l	19219	11849	-	482,2	12895,5	-	566	14280	-	548,8	14372	-	576,5			
Th	mg/l	133	1,7	-	227,8	1,3	-	232,0	0,8	-	260,7	-	-	-			
U	mg/l	28	0,1	-	67,0	0,3	-	64,0	0,1	-	66,2	-	-	-			
Phân bố REEs	%	100	82,2	-	1,3	89,5	-	1,5	99,1	-	1,4	99,7	-	1,5			
Phân bố Th	%	100	1,7	-	85,3	1,3	-	87,2	0,8	-	98,0	-	-	-			
Phân bố U	%	100	0,5	-	119,6	1,5	-	114,3	0,5	-	118,2	-	-	-			
Hiệu suất tách Th	%		98,3			98,7			99,2								
Hiệu suất tách U	%		99,5			98,5			99,5								

Bảng 4. Thành phần vật chất của các mẫu lấy tại thời điểm cân bằng.



Những lợi ích có thể đạt được

Giải pháp hữu ích tách U, Th bằng phương pháp chiết dung môi, sử dụng chất chiết là dung môi hỗn hợp amin bậc một và bậc ba đã tách loại đồng thời U, Th trong cùng một quy trình, hiệu suất tách loại U, Th ra khỏi tổng đất hiếm đạt >99%, đảm bảo hoạt độ phóng xạ của tổng oxit đất hiếm đạt tiêu chuẩn thương mại. Quá trình tách loại thực hiện liên tục, không phải qua nhiều giai đoạn kết tủa, lọc – rửa như phương pháp trung hòa. Đảm bảo năng suất và hiệu quả, có tiềm năng lớn triển khai trên quy mô lớn (quy mô công nghiệp).

Mặt khác, các nguyên tố phóng xạ U, Th đã được thu hồi hiệu quả là nguồn tài nguyên urani, thori quý giá, phục vụ cho chu trình nhiên liệu hạt nhân.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chiết dung môi để tách loại đồng thời urani, thori ra khỏi dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm bao gồm các bước sau:

đưa dung dịch nước chứa urani, thori và các nguyên tố đất hiếm thu được từ quá trình thủy luyện tinh quặng đất hiếm bằng axit sulfuric và dung môi hữu cơ đồng thời vào bình chiết nhiều giai đoạn;

chiết urani và thori ra khỏi dung dịch nước nêu trên trong bình chiết nhiều giai đoạn theo kiểu chiết ngược dòng liên tục nhiều giai đoạn để nhờ đó urani và thori đi vào dung môi hữu cơ còn các nguyên tố đất hiếm được giữ lại trong pha nước; và

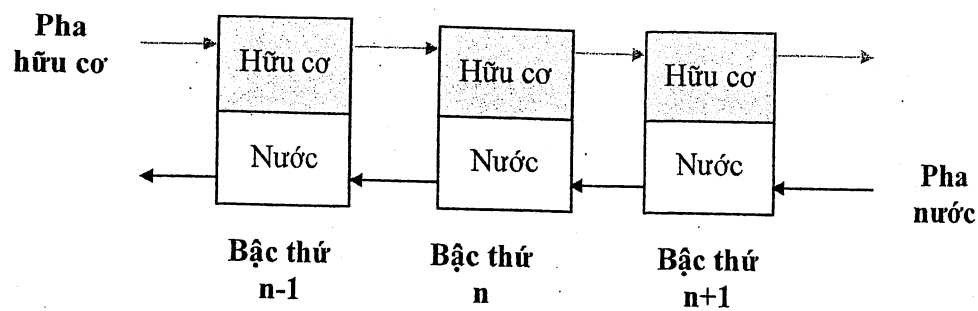
tách dung môi hữu cơ ra khỏi dung môi nước để thu được dung môi hữu cơ giàu urani và dung dịch nước chứa các nguyên tố đất hiếm đã được loại bỏ urani và thori, trong đó dung môi hữu cơ là dung môi isoparafin IP2026 chứa amin bậc một N1923 với lượng 0,1M, amin bậc ba TOA với lượng 0,05M, và chất biến tính n-decanol với lượng 5% thể tích.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó ở bước chiết urani và thori ra khỏi dung dịch nước:

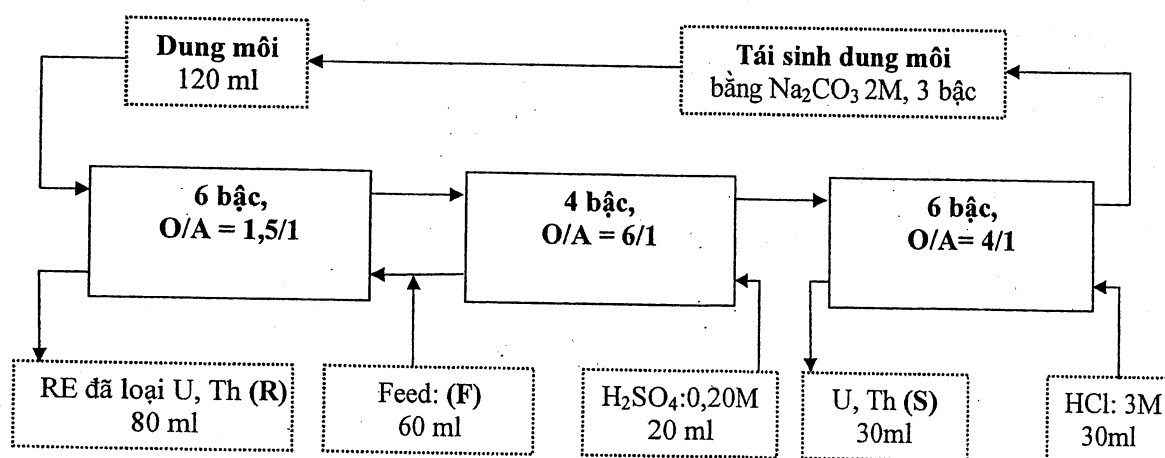
số bậc vùng chiết là 6 bậc, vùng rửa chiết là 4 bậc và vùng giải chiết là 6 bậc;

tỷ lệ pha vùng chiết, rửa chiết và giải chiết lần lượt là 1,5, 6 và 4; và

tốc độ dòng dung môi là 1 đơn vị thì tốc độ dòng nạp vào là 0,5 đơn vị so với dung môi, tốc độ dòng rửa chiết là 1/6 đơn vị so với dung môi, tốc độ dòng giải chiết là 1/4 đơn vị so với dung môi.



Hình 1. Nguyên lý chiết ngược dòng liên tục.



Hình 2. Sơ đồ chiết U, Th từ dung dịch thủy luyện tinh quặng đất hiếm.