

TÁCH THORI OXIT TỪ QUẶNG MONAZITE THỪA THIÊN – HUẾ BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA CHỌN LỌC

PHAN THỊ HOÀNG OANH*, NGUYỄN HOÀNG VŨ**

TÓM TẮT

Thori oxit tinh khiết được tách từ quặng monazite Thừa Thiên – Huế bằng phương pháp kết tủa chọn lọc. Quá trình tách được chia làm 3 giai đoạn chính: chế hóa quặng với axit sunfuric đặc; dùng phương pháp kết tủa chọn lọc tách Th (IV) từ dung dịch qua 4 giai đoạn; kết tủa Th (IV) dưới dạng hydroxit bằng dung dịch amoniac đặc, sấy và nung ở 800°C để thu sản phẩm.

Từ khóa: Thori oxit, thori, monazite, kết tủa chọn lọc.

ABSTRACT

Separating Thorium oxide from monazite in Thua Thien – Hue by selective precipitation method

Pure thorium oxide is separated from monazite in Thua Thien – Hue province by selective precipitation method. Separation process consists of three main stages: heating ore with concentrated sulfuric acid; separating Th (IV) from the solution by selective precipitation through the 4 stages; precipitating Th (IV) hydroxide by concentrated ammonia solution, drying and calcining precipitate at 800°C to collect the product.

Keywords: Thorium oxide, thorium, monazite, selective precipitation.

1. Giới thiệu

Thori là nguyên tố thuộc họ actinoit (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, Mo, Lr). Trong các actinoit, chỉ Th, U và Pa tồn tại trong vỏ Trái đất. Khoáng vật quan trọng của thori là thorit (ThSiO_4) và monazite [1]. Thori kim loại có màu trắng bạc, hoạt động mạnh, rất dễ bị oxi hóa bề mặt. Thori là vật liệu điều chế chất đốt trong lò phản ứng hạt nhân; trong công nghệ hạt nhân, thori là nguyên tố có ý nghĩa lớn sau urani. [2]

Từ năm 1891, việc khai thác thori từ sa khoáng monazite được phát triển mạnh. Ngày nay, thori kim loại được sản xuất mỗi năm hàng trăm tấn bằng cách khử ThO_2 tách được từ monazite. Nước ta có monazite ở lẫn với ilmenite, zircon, rutil là những sa khoáng ven biển.

Theo ước tính, trữ lượng monazite trên thế giới khoảng 14 triệu tấn. Riêng ở Việt Nam, monazite là quặng có hàm lượng thori lớn nhất và được tìm thấy chủ yếu ở các tỉnh ven biển miền Trung. Thori được nghiên cứu tách từ monazite qua các phương

* TS, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

** CN, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

pháp chế hóa với axit hoặc với kiềm. Sau đó, thông qua phương pháp kết tủa chọn lọc kết hợp chiết tách với các dung môi hữu cơ để tách Th (IV) từ dung dịch. [3], [4], [5]

2. Thực nghiệm

Hóa chất được sử dụng trong giai đoạn chế hóa là axit sunfuric đặc 98%, dung dịch kiềm sử dụng cho quá trình kết tủa chọn lọc là dung dịch NaOH 5 N và dung dịch NH₃ đặc (25 – 28%). Axit nitric 5 N được sử dụng để hòa tan kết tủa photphat.

Các phương pháp được sử dụng trong quá trình thực nghiệm là phương pháp chế hóa quặng với axit, phương pháp kết tủa chọn lọc, phương pháp phân tích trọng lượng, phương pháp XRD xác định thành phần pha, phương pháp XRF xác định thành phần hóa học của sản phẩm, và phương pháp SEM xác định cấu trúc và kích thước hạt.

Mẫu monazite Thừa Thiên – Huế đã nghiền mịn đến kích thước 74 μm được sử dụng cho các quy trình thực nghiệm. Mẫu quặng có màu xám nhạt, dạng hạt mịn. Quy trình tách thori oxit từ tinh quặng monazite được tiến hành qua các giai đoạn sau:

2.1. Chế hóa với axit đặc

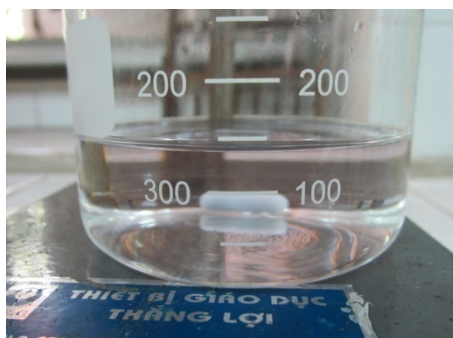
5,00 g tinh quặng được ngâm với axit sunfuric đặc trong cốc thủy tinh đáy bằng mặt kính đồng hồ, đun trên bếp cách cát trong 5 giờ và đặt trong tủ hút. Thu được hỗn hợp bùn nhão màu trắng. Để nguội hỗn hợp. Thêm nước cất, khuấy, để nguội đến nhiệt độ phòng. Lọc, rửa, thu dung dịch (A).



Hình 1. Chế hóa axit quặng monazite

2.2. Kết tủa và hòa tan lại với axit nitric

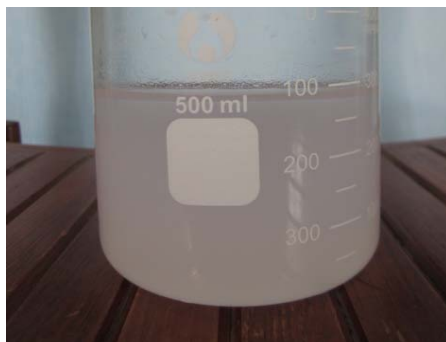
Thêm từ từ dung dịch NaOH 5 N vào dung dịch A để đưa pH của dung dịch về giá trị pH₁, thu được kết tủa trắng là thori photphat và các nguyên tố đất hiếm còn lẫn theo. Lọc, rửa kết tủa, hòa tan trong dung dịch HNO₃ 5 N được dung dịch B.



Hình 2. Dung dịch thu được sau khi hòa tan kết tủa photphat với HNO_3

2.3. Kết tủa lại với dung dịch amoniac

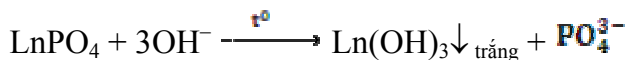
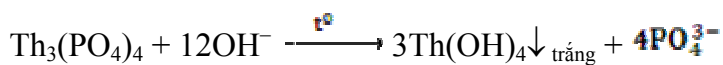
Cho từ từ dung dịch amoniac đặc vào dung dịch B, thu được kết tủa keo trắng là hỗn hợp muối photphat của thori và các nguyên tố đất hiếm còn lẫn theo. Để nguội dung dịch, đồng thời điều chỉnh pH dung dịch đến pH₂. Lọc, rửa, thu kết tủa (C).



Hình 3. Kết tủa dung dịch B với NH_3

2.4. Chuyển hóa kết tủa photphat

Kết tủa C được đun sôi với dung dịch NaOH bão hòa trong 3 giờ. Kết tủa keo trắng photphat sẽ chuyển thành kết tủa hydroxit dạng hạt, màu vàng nhạt. Thêm nước cất, đun tiếp hỗn hợp trong vòng 1 giờ. Lọc nóng kết tủa và rửa kết tủa nhiều lần với nước nóng. Thu được kết tủa D.



2.5. Hòa tan kết tủa với HCl đặc và khử Ce(IV) thành Ce(III)

$\text{Th}(\text{OH})_4$ có tích số tan bằng $3,2 \cdot 10^{-45}$ rất bé hơn tích số tan của các $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (có giá trị từ 10^{-25} ứng với $\text{Ce}(\text{OH})_3$ đến 10^{-21} ứng với $\text{La}(\text{OH})_3$), nên có thể tách $\text{Th}(\text{OH})_4$ khỏi các $\text{Ln}(\text{OH})_3$ bằng cách kết tủa phân đoạn. Nhưng CeO_2 có tích số tan rất bé ($1,6 \cdot 10^{-55}$) [6] sẽ kết tủa theo, do đó phải dùng glucô khử Ce^{4+} về Ce^{3+} trước khi kết tủa phân đoạn.

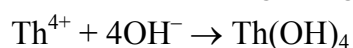
Đun kết tủa D với dung dịch glucô đến 70°C, cho tiếp HCl đặc, đun và khuấy trong 3 giờ ở nhiệt độ không quá 75°C. Kết tủa hydroxit D được hòa tan hoàn toàn, thu được dung dịch có màu vàng sẫm (E).



Hình 4. Dung dịch thu được sau khi phản ứng với glucô và HCl

2.6. Kết tủa lại với dung dịch amoniac lần 2

Cho từ từ dung dịch NH₃ đặc vào dung dịch E ở nhiệt độ phòng, đồng thời tăng dần pH đến pH₃ (< 4, theo điều kiện tích số tan), thu được kết tủa keo. Lọc rửa kết tủa nhiều lần với nước cất, sấy ở 100°C trong 1 giờ, sau đó nung ở 800°C trong 1 giờ. Sau nung thu được ThO₂ màu trắng, dạng hạt.



Hình 5. Sản phẩm ThO₂

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Thành phần quặng monazite Thừa Thiên – Huế

Monazite Thừa Thiên – Huế được phân tích bằng X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF) để xác định hàm lượng các nguyên tố. Kết quả được trình bày trong bảng 1.1.

Bảng 1.1. Thành phần quặng monazite

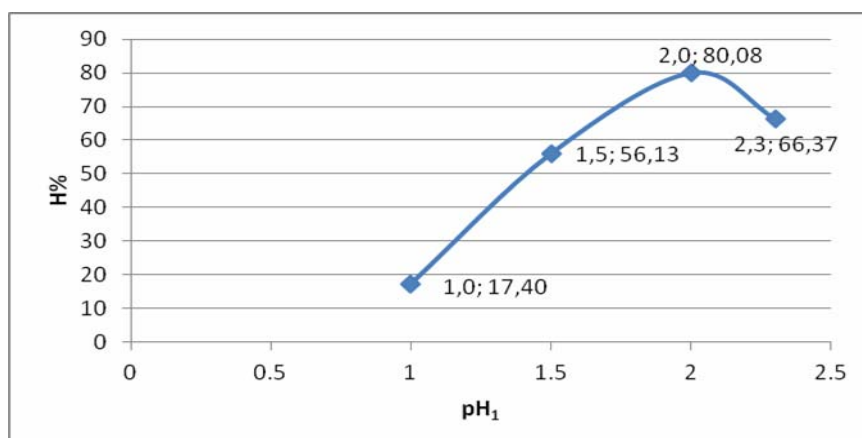
STT	Nguyên tố	Hàm lượng (%)
1	CeO ₂	38,67
2	La ₂ O ₃	10,84
3	Nd ₂ O ₃	10,52
4	P ₂ O ₅	19,61
5	ThO ₂	4,96
6	U ₃ O ₈	0,23
7	Các nguyên tố khác	15,17

Hàm lượng ThO₂ trong quặng được dùng để tính hiệu suất tách.

3.2. Ảnh hưởng của pH₁ đến hiệu suất tách

Khi chế hóa tinh quặng monazite với H₂SO₄ 98%, tỷ lệ thể tích axit (ml): khối lượng quặng (g) = 10 : 5, hiệu suất chế hóa là trên 90% (tính dựa trên lượng chất chuyển vào dung dịch A thu được sau chế hóa và khối lượng phần rắn không tan).

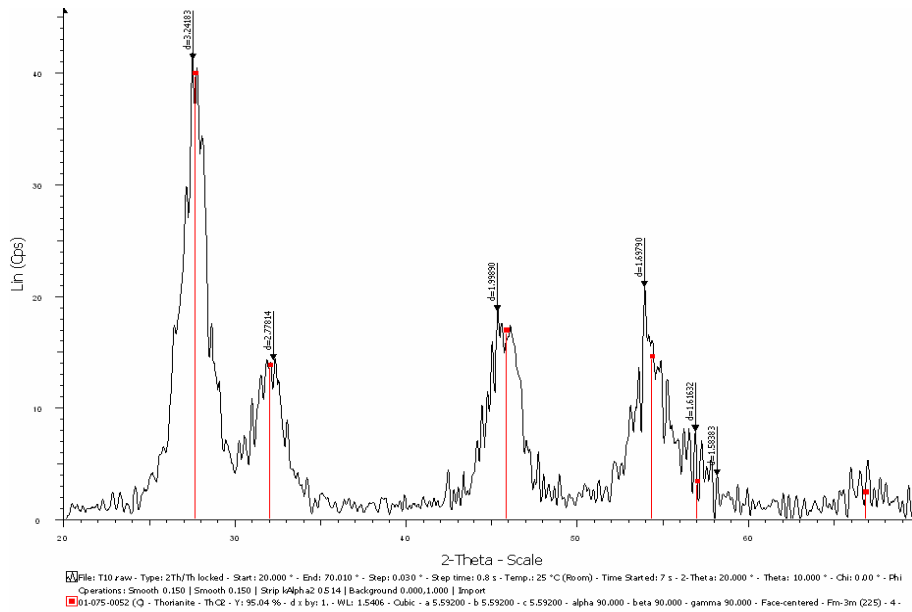
Cố định pH₂ = 2,3; pH₃ = 3, trong quá trình điều chỉnh pH dung dịch về pH₁, hiệu suất thu hồi sản phẩm ThO₂ tăng lên khi tăng pH₁ từ 1,0 đến 2,0. Tuy nhiên, khi pH₁ tăng > 2 thì sản phẩm thu được có màu trắng ngà, như vậy đã lẫn tạp chất (có thể là oxit các nguyên tố đất hiếm, thường gặp là các oxit của xeri). Nên pH₁ được chọn để thực hiện các bước tiếp theo là 2,0.



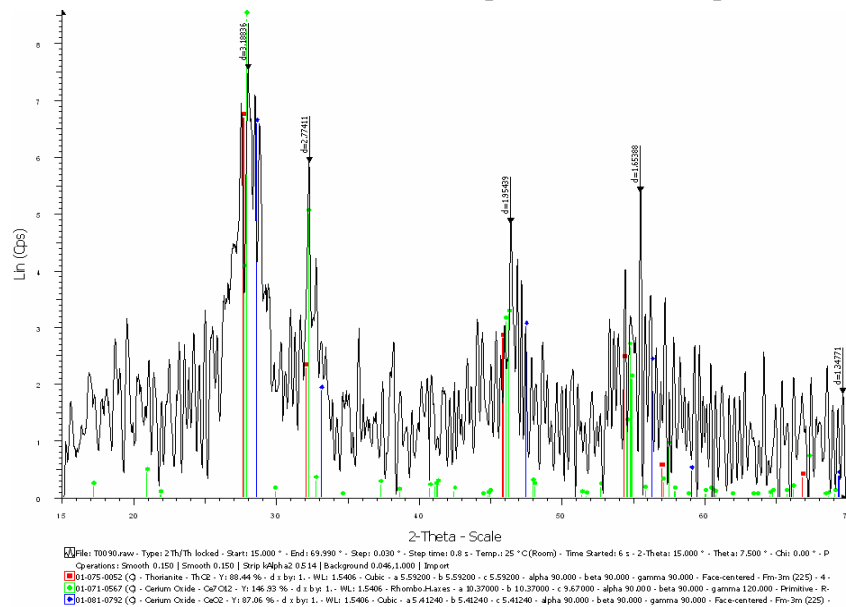
Hình 6. Đường biểu diễn tương quan giữa pH₁ và hiệu suất tách ThO₂ khi pH₂=2,3; pH₃=3

3.3. Ảnh hưởng của pH₃ đến độ tinh khiết của ThO₂

Do điều kiện tích số tan, pH₃ phải ≤ 4. Các giá trị được khảo sát là pH₃ = 3,0 và pH₃ = 4,0. Kết quả cho thấy khi pH₃ = 3, sản phẩm thu được có màu trắng, là ThO₂ tinh khiết (hình 7), hiệu suất thu hồi 80,08%. Ở pH₃ = 4 sản phẩm thu được hơi vàng và giản đồ XRD cho thấy sản phẩm không còn tinh khiết nữa (hình 8).

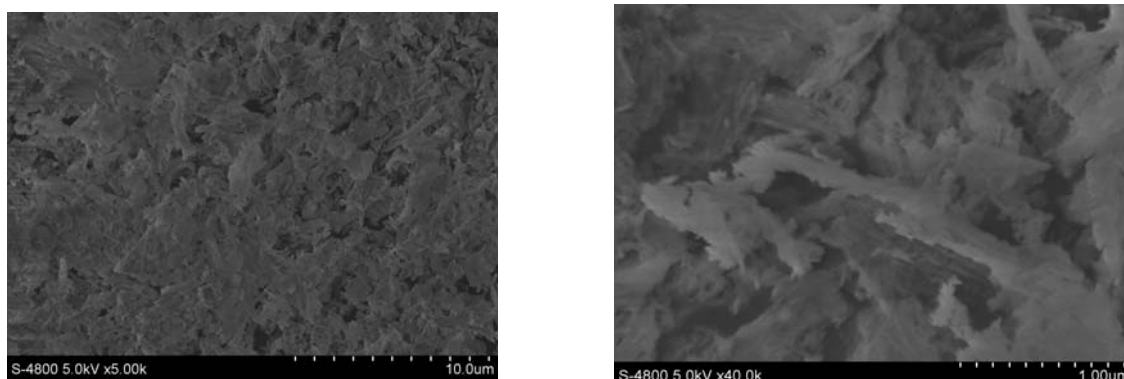


Hình 7. Giản đồ XRD của mẫu sản phẩm thu hồi tại pH₃ = 3,0



Hình 8. Giản đồ XRD của mẫu sản phẩm thu hồi tại pH₃ = 4,0

Ảnh SEM (hình 9) cho thấy sản phẩm có dạng phiến.



Hình 9. Ảnh SEM của sản phẩm ThO_2

4. Kết luận

Đã thu được ThO_2 tinh khiết với phương pháp kết tủa chọn lọc từ quặng monazite Thừa Thiên – Huế: Tinh quặng được chế hóa với H_2SO_4 đặc ở nhiệt độ trên $200^\circ C$. Kết tủa thu được bằng cách dùng $NaOH$ 5 N đưa pH dung dịch về 2. Hòa tan kết tủa với HNO_3 5 N. Kết tủa lại với NH_3 đặc, đưa pH dung dịch về 2,3, sau đó chuyển kết tủa keo trắng photphat thành kết tủa hydroxit với $NaOH$ bão hòa ở $100^\circ C$. Hòa tan kết tủa với HCl đặc, dùng NH_3 tách Th (IV) dưới dạng hydroxit ở pH = 3. Sấy, nung kết tủa ở $800^\circ C$ trong 1 giờ để thu ThO_2 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Nhâm (2000), *Hóa học Vô cơ*, tập 3, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
2. Phạm Đức Roãn – Nguyễn Thế Ngôn (2008), *Hóa học các nguyên tố hiếm và hóa phóng xạ*, Nxb Đại học Sư phạm, Hà Nội.
3. Renata D. Abreu, Carlos A. Morais, *Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide*, Minerals Engineering 23 (2010): 536-540.
4. Janusbia C.B.S. Amaral, Carlos A. Morais, *Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction*, Minerals Engineering 23 (2010): 498-503.
5. Miss Lwin Thuzar Shwe, B. Miss New New Soe, C. Dr Kay Thi Lwin, *Study on extraction of ceric oxide from monazite concentrate*, World Academy of Science, Engineering and Technology 48 (2008): pp. 331-333.
6. Лурье Ю.Ю (1979). Справочник по аналитической химии. 5–е изд., перераб. и доп. М.: Химия, Москва.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 09-8-2012; ngày phản biện đánh giá: 09-9-2012;
ngày chấp nhận đăng: 30-10-2012)