

THU NHẬN NEODIM TINH KHIẾT QUI MÔ PILOT TỪ HỖN HỢP ĐI-ĐIM (Pr/Nd) BẰNG CHIẾT VỚI DUNG MÔI PC88A

Hoàng Nhuận*, Lưu Xuân Đình, Lê Bá Thuận, Nguyễn Đình Việt, Lê Hải Sơn

Viện Công nghệ xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

Đền Tòa soạn 15-12-2014; Chấp nhận đăng 20-12-2015

Abstract

Solvent extraction experiments have been performed to investigate an optimum condition to separate Nd and Pr from chloride solutions using PC88A and IP2082 solvent applying for the pilot scale extraction system of 120 stages. The extraction process bases on the distribution coefficients of Nd were higher than those of Pr and other reasonable conditions. The effect of various parameters, such as equilibrium time, aqueous pH, extractant concentration, chloride ion concentration, organic solvent, and others on the extraction has been discussed. Results indicated that the conditions including the speed of feed solution with 150 g/L concentration of di-dim is 150 mL/min; rate of 20 % PC88A 20 % is 2L/min; 0.1 mL/min of NaOH 4.5 N and 0.2 L/min of HCl 3 N and the balance of extraction process is obtained in 80 hours. In this study, about 50 Kg product of neodymium 99 % concentrate is obtained by the solvent extraction system including 100 stages of extracted separation and scrubbing; and 20 stages of tripping.

Keywords. Extraction, scrub, trip, di-dim, neodymium, praseodymium.

1. GIỚI THIỆU

Trong công nghiệp Nê-ô-đim kim loại (Nd) là nguyên tố đất hiếm (NTĐH) có giá trị cao, được biết đến trong công nghệ cao chế tạo vật liệu từ dưới dạng hợp kim NdFeB. Nam châm điện làm từ hợp kim Nê ô đim-sắt-bo có cường độ từ trường vượt trội so với các hợp kim từ tính khác [1-4]. Tính chất ưu việt về từ tính của Nd được ứng dụng trong các lĩnh vực: ô tô, máy phát điện, ổ đĩa cứng, v.v. Công nghệ thế giới càng phát triển nhu cầu sử dụng Nd ngày càng tăng, Nd được thu nhận từ quá trình chế biến quặng đất hiếm, sau đó tách chiết tinh chế để thu Nd có độ tinh khiết cao [5-7].

Hiện nay, trong công nghiệp Nd được thu nhận bằng phương pháp chiết với dung môi. Trong các dung môi chiết loại cơ photpho thì PC88A là dung môi có hệ số tách cao nhất [7-10]. Tuy nhiên, đối với cặp nguyên tố Pr/Nd thì hệ số tách của chúng cũng chỉ là 1,2 thấp nhất so với hệ số tách của các nguyên tố đất hiếm khác, nên cặp này được gọi là cặp *đi-đim* do tính chất giống nhau giữa Pr và Nd. Nghiên cứu này tập trung xác định thông số công nghệ tối ưu để thu nhận Nd có độ sạch trên 99% ở qui mô pilot đạt hiệu quả, từ hệ thống chiết liên tục ngược dòng 120 bậc.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Dung môi cơ photpho PC88A và chất pha loãng IP 2028 (Nhật Bản) được chuẩn bị với 20 % PC88A và 80 % IP (về thể tích); và hóa chất khác NaOH (Thái Lan), HCl (Việt Nam).

2.1.2. Thiết bị

Hệ chiết 120 bậc (Nhật Bản) với thể tích 20 L mỗi bậc (hình 1), trong đó có 100 bậc được sử dụng cho quá trình chiết và rửa chiết; 20 bậc còn lại được dùng cho quá trình giải chiết.

2.2. Thực nghiệm nghiên cứu quá trình chiết tách Nd

Nghiên cứu qui trình chiết tách Nd từ hỗn hợp *đi-đim* trong phòng thí nghiệm được thực hiện trên phễu chiết mô phỏng quá trình chiết ngược dòng nhiều bậc gián đoạn để thu nhận số liệu, thông tin về hệ chiết. Sau đó, quá trình tính toán mô phỏng hệ chiết dựa trên các thông số thực nghiệm kết hợp vận hành thử nghiệm trên hệ thiết bị chiết liên tục ngược dòng 120 bậc đã được tiến hành để xây dựng qui trình chiết qui mô pilot.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng các nguyên tố đất hiếm và tạp chất

được xác định bằng phương pháp phân tích quang phổ phát xạ plasma cảm ứng ICP-OES (Ultima 2-Horiba- Nhật Bản) và phổ hấp thụ nguyên tử AAS (Perkilm Elmer-US) được thực hiện tại Viện Công nghệ xạ hiếm.



Hình 1: Thiết bị chiết liên tục ngược dòng 120 bậc

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nguyên liệu đầu cho quá trình chiết phân chia là tổng oxit đất hiếm Đông Pao đã tách La, Ce và phân nhóm đất hiếm nặng (Sm, ... Lu) còn lại là thể giàu *đi-đim* (cặp Pr/Nd). Kết quả phân tích thành phần nguyên liệu cấp, đầu vào của quá trình chiết (feed) được trình bày ở Bảng 1 cho thấy, hàm lượng Nd chiếm tới 86 %; hàm lượng Pr chiếm 12,4 % và trong dung dịch feed còn chứa một lượng nhỏ Xeri (Ce). Vì vậy mục tiêu của quá trình chiết tách Nd ra khỏi hỗn hợp Pr và Nd để thu nhận Nd tinh khiết. Lượng Pr trong dung dịch nhỏ hơn nhiều, nên nếu muốn thu nhận được Pr thì cần sử dụng khối lượng lượng lớn dung dịch ban đầu.

Sơ đồ quá trình vận hành hệ chiết liên tục ngược dòng 120 bậc được trình bày ở Hình 2; trong đó 100 bậc được sử dụng để chiết tách và 20 bậc cho giải chiết; tốc độ cấp dung môi 20 % PC88A là 2 L/phút, tốc độ cấp NaOH 4,5 N vào hệ chiết là 0,1 L/phút, HCl 3N được duy trì ở 0,2 L/phút.

Dung dịch nguyên liệu (feed) được cấp vào 100 bậc đầu tiên của hệ thống chiết với 1/2 thể tích của từng bậc. Axit HCl 3N được cấp vào 20 bậc còn lại của vùng giải chiết với 1/2 thể tích mỗi bậc. Dung môi được cấp vào toàn bộ hệ chiết từ bậc 1 đến bậc 120. Quá trình chiết liên tục ngược dòng hay nói cách khác là dung môi chạy ngược dòng với dung dịch pha nước (dung dịch HCl là dung dịch feed). Khi đó, trong quá trình chạy ngược dòng liên tục thì các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) sẽ được chiết cạnh tranh với nhau, NTĐH nào có khả năng tạo phức

chất bền hơn với PC88A sẽ đẩy NTĐH kém bền hơn ra khỏi phức với dung môi và chuyển xuống pha nước. Dung dịch axit đưa vào hệ chiết có tác dụng giải chiết các nguyên tố đất hiếm ở giai đoạn giải chiết làm sạch dung môi để dung môi quay vòng lại tiếp tục quá trình chiết, ngoài ra axit cũng có tác dụng tạo sự phân tách giữa các nguyên tố đất hiếm với nhau. Nghĩa là dưới tác dụng của proton các NTĐH liên kết với PC88A yếu hơn sẽ bị đẩy khỏi pha hữu cơ đi xuống pha nước và nhường chỗ cho các nguyên tố có khả năng chiết ở nồng độ axit cao hơn. Trong hỗn hợp Pr và Nd thì Nd có khả năng chiết ở vùng có nồng độ axit cao, do vậy Nd sẽ đi về phía có vùng giải chiết và Pr sẽ đi về vùng chiết. Khi hệ chiết đạt cân bằng thì dung dịch feed được cấp vào và sản phẩm sẽ được lấy ra.

Để quá trình chiết tách, thu sản phẩm đạt hiệu quả cần chú ý nghiên cứu, quản lý cân bằng vật chất dịch chuyển trong hệ. Sự phân chia các nguyên tố đất hiếm tại từng bậc chiết và dẫn tích lũy từng NTĐH riêng rẽ tại các vị trí khác nhau trong hệ chiết phụ thuộc chế độ vận hành và thời gian [7, 8]. Nói chung, các NTĐH đứng cạnh nhau cho hệ số tách thấp nên tùy thuộc vào mức độ tinh khiết của sản phẩm muốn thu nhận cần có thời gian đạt cân bằng và số bậc chiết cần thiết đủ để các nguyên tố phân chia và tách khỏi nhau trong hệ. Như vậy, để đảm bảo hiệu quả của quá trình chiết việc nghiên cứu quản lý, kiểm soát chặt chẽ sự phân bố của các NTĐH ở từng bậc chiết là cần thiết.

Để đánh giá sự phân chia trong quá trình chiết của các nguyên tố trong các bậc từ 1 đến 100 thì dung dịch ở các bậc 1, 10, 20 đến 100 được lấy ra khỏi hệ chiết sau đó phân tích thành phần các NTĐH trong đó để biết được sự phân bố của chúng. Kết quả trình bày ở hình 3 cho thấy, trong quá trình chiết nồng độ Pr giảm dần từ bậc 1 cho đến bậc 100, ngược lại nồng độ Nd tăng dần; Pr và Nd đã được tách ra khỏi nhau một cách rõ rệt sau 80 giờ vận hành, hệ chiết đạt cân bằng. Số liệu ở Bảng 2 cho thấy xu hướng ở các bậc cuối, số bậc càng lớn thì hàm lượng của Nd càng tăng; ví dụ tại bậc 90, nồng độ Nd là 147 g/L còn Pr là 0,11 g/L đồng nghĩa với độ sạch của Nd đã đạt trên 99 % so với NTĐH khác, ở đây là Pr. Tiếp tục duy trì chế độ vận hành hệ chiết với thời gian dài hơn lên tới 200 giờ; kết quả ở bảng 3 cho thấy độ sạch của Nd vẫn chỉ đạt ở mức trên 99 % tương tự như trên, ở thời gian vận hành 80 giờ. Như vậy, với các thông số vận hành nêu trên: tốc độ cấp dung môi PC88A = 2 L/phút, tốc độ cấp NaOH 4,5N = 0,1 L/phút; HCl 3N = 0,2 L/phút hệ đạt cân bằng chiết sau 80 giờ, bắt đầu thu nhận sản phẩm Nd đạt độ sạch trên 99 % đạt hiệu quả đối với hệ chiết 120 bậc. Để thu nhận sản phẩm Nd có độ tinh khiết

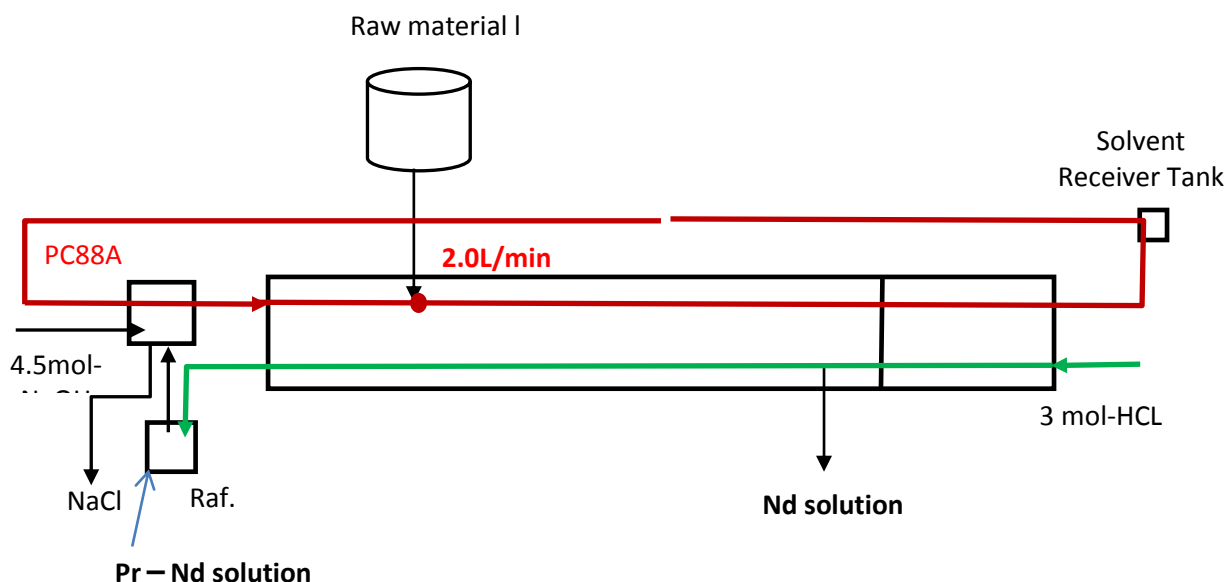
cao hơn 99 đến 99,99 % thì cần tăng thêm số bậc chiết lớn hơn trong hệ.

Bảng 1: Thành phần các NTĐH trong nguyên liệu đầu (đi-đim) của quá trình tách Nd

Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L
Sc	< 0,08	Pr	18478,3	Gd	< 0,08	Er	< 0,07
Y	< 0,27	Nd	131734,3	Tb	< 0,09	Tm	< 0,12
La	< 0,05	Sm	< 0,18	Dy	< 0,05	Yb	< 0,17
Ce	618,2	Eu	< 0,05	Ho	< 0,05	Lu	< 0,01

Bảng 2: Thành phần các NTĐH ở các bậc chiết sau 80 giờ vận hành hệ chiết

TT bậc chiết	La (mg/L)	Ce (mg/L)	Pr (mg/L)	Nd (mg/L)	Sm (mg/L)	Tổng (mg/L)
1	83599,1	7867,1	33568,5	708,7	0,0	125743,4
10	5,5	929,4	145463,7	6762,3	0,0	153160,9
20	2,1	239,9	110282,3	41188,5	0,0	151712,8
30	0,0	50,9	36189,5	120491,8	0,0	156732,2
40	0,0	34,5	15322,6	143545,1	0,0	158902,2
50	0,0	31,6	9596,8	149077,9	0,0	158706,3
60	0,0	27,1	4381,0	150307,4	0,0	154715,5
70	0,0	24,6	1604,8	150102,5	0,0	151731,9
80	0,0	24,3	398,2	149795,1	0,0	150217,6
90	0,0	23,3	107,5	147643,4	0,0	147774,2
100	0,0	0,9	16,1	811,7	20,2	848,9



Hình 2: Sơ đồ qui trình phân chia Pr/Nd trên hệ thống chiết 120 bậc

Việc xác định vị trí bậc để lấy sản phẩm Nd ra khỏi hệ chiết cần tính đến các yếu tố liên quan đến tính hiệu quả và cân bằng vật chất của hệ. Tại các bậc có số thứ tự cao ở cuối dãy từ 1 đến 100 có hàm

lượng Nd cao có thể lựa chọn để rút Nd ra khỏi hệ. Tuy nhiên, tại bậc thứ 100 xuất hiện nguyên tố Sm, tức là thêm tạp chất đất hiếm khác; ngoài ra tại bậc cuối này có chứa hàm lượng axit cao nếu thu sản

phẩm lượng axit theo sản phẩm đi ra, làm mất cân bằng axit của hệ, khiến cho nồng độ axit cấp vào các bậc đầu của hệ chiết giảm và quá trình phân chia Pr và Nd sẽ cần phải bổ sung thêm axit. Do vậy, điểm tối ưu được chọn để lấy sản phẩm Nd là bậc thứ 90,

ở vùng đảm bảo sản phẩm không bị lẫn Sm. Dung dịch feed đất hiếm có nồng độ 150 g/L, được cấp vào bậc thứ 35 với lưu lượng 150 mL/phút, và sản phẩm NdCl₃ được lấy ở bậc thứ 90 với lưu lượng 130 mL/phút.

Bảng 3: Thành phần các NTĐH ở các bậc chiết sau 200 giờ vận hành

TT bậc chiết	La (mg/L)	Ce (mg/L)	Pr (mg/L)	Nd (mg/L)	Sm (mg/L)	Tổng (mg/L)
1	84923,7	4645,4	36133,6	687,0	0,0	126389,7
10	3,9	463,8	123987,8	23282,4	0,0	147737,9
20	0,0	505,3	49190,3	110209,9	0,0	159905,5
30	0,0	510,1	18825,9	142938,9	0,0	162274,9
40	0,0	162,3	14979,3	142224,4	0,0	157366,0
50	0,0	49,2	9473,1	139763,8	0,0	149286,1
60	0,0	27,4	5733,5	145767,7	0,0	151528,6
70	0,0	20,8	2652,0	150885,8	0,0	153558,6
80	0,0	21,7	1141,9	150000,0	0,0	151163,6
90	0,0	18,3	905,4	149803,1	0,0	150726,8
100	0,0	0,8	5,7	1282,2	31,4	1320,1

Bảng 4: Thành phần các NTĐH trong suốt quá trình cấp feed và lấy sản phẩm

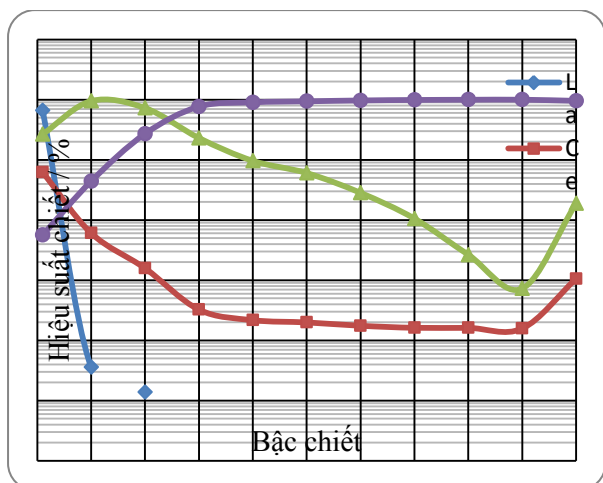
TT bậc chiết	La (mg/L)	Ce (mg/L)	Pr (mg/L)	Nd (mg/L)	Sm (mg/L)	Tổng (mg/L)
1	64924,7	4646,4	36135,6	687,1	0,0	106393,8
10	2,9	463,2	123981,9	23281,4	0,0	147729,4
20	0,0	442,1	49190,3	110209,4	0,0	159841,8
30	0,0	251,0	16825,4	142939,1	0,0	160015,5
40	0,0	163,2	14978,2	142224,2	0,0	157365,6
50	0,0	49,2	14473,1	139761,2	0,0	154283,5
60	0,0	27,0	5733,1	145767,0	0,0	151527,1
70	0,0	20,1	2652,6	150885,5	0,0	153558,2
80	0,0	21,7	1142,0	150000,0	0,0	151163,7
90	0,0	17,3	904,3	149803,3	0,0	150724,9
100	0,0	0,8	5,2	1282,1	32,4	1288,1

Nghiên cứu hành vi, sự dịch chuyển của nguyên tố Pr ở từng bậc chiết cần được lưu ý trong quá trình vận hành liên tục cấp feed vào và lấy sản phẩm Nd ra do trong hệ chiết có sự dịch chuyển và thiết lập lại cân bằng của các NTĐH. Cần kiểm soát thành phần của các NTĐH trong các bậc tiếp theo để chắc chắn

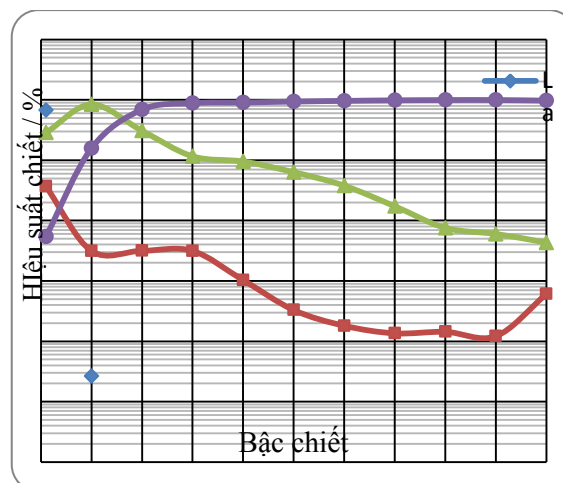
rằng sản phẩm lấy ra không bị lẫn bởi các NTĐH khác. Kết quả chỉ ra ở bảng 4 và hình 4 cho thấy quá trình cấp feed vào và lấy dung dịch NdCl₃ ra vẫn duy trì được cân bằng của hệ chiết. Nd thu được từ quá trình này đạt đến 99%.

Bảng 5: Thành phần đất hiếm trong sản phẩm Nd

Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L
La	< 0,05	Sm	< 0,18	Dy	< 0,05	Yb	< 0,17
Ce	7,7	Eu	< 0,05	Ho	< 0,05	Lu	< 0,01
Pr	185,4	Gd	3,4	Er	< 0,07	Sc	< 0,08
Nd	126107,0	Tb	< 0,09	Tm	< 0,12	Y	< 0,27



Hình 3: Sự phân bố các nguyên tố đất hiếm trong các bậc chiết sau 80 giờ vận hành



Hình 4: Sự phân bố các nguyên tố đất hiếm trong quá trình cấp feed và lấy sản phẩm

Bảng 6: Thành phần tạp chất trong sản phẩm Nd

Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L	Nguyên tố	mg/L
Al	69,8	Cd	< 0,5	Fe	< 0,5	Na	< 0,5	Ti	< 0,5
As	< 0,5	Co	< 0,5	K	< 0,5	Ni	< 0,5	V	< 0,5
Ba	< 0,5	Cr	< 0,5	Mg	0,8	Pb	< 0,5	Zn	< 0,6
Ca	100,2	Cu	5,3	Mn	< 0,5	Si	< 0,5		

Sau thời gian vận hành hệ chiết phân chia cặp Pr/Nd thu được là 350 L dung dịch sản phẩm NdCl_3 có hàm lượng và độ sạch được trình bày ở bảng 5 và bảng 6. Kết quả cho thấy sản phẩm NdCl_3 có độ sạch đạt trên 99,4 % trong sản phẩm chỉ còn lẫn một lượng nhỏ Pr còn các nguyên tố đất hiếm khác không có. Tạp chất không đất hiếm trong dung dịch chủ yếu là nhôm (Al) và Canxi (Ca). Ion Al^{3+} tồn tại trong pha nước của dung dịch chiết sẽ luôn có mặt trong pha hữu cơ PC88A cùng với các NTĐH cũng như đi theo sản phẩm. Quá trình rửa chiết không hạn chế được Al^{3+} vào pha nước, do đó Al cần được tách ngay từ dung dịch nguyên liệu đầu tới ngưỡng cho phép (< 300 mg/L). Sự có mặt của Al trong hệ chiết là một trong những nguyên nhân chính dẫn tới tạo thành pha thứ ba làm cản trở quá trình chiết.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu các điều kiện chiết trong phòng thí nghiệm kết hợp vận hành thử nghiệm quá trình tách chiết đất hiếm bằng dung môi PC88A và sử dụng dung môi pha loãng IP ở qui mô pilot trên thiết bị chiết 120 bậc dung tích mỗi bậc là 20 L do Nhật Bản chế tạo, cho thấy hoàn toàn có thể phân chia tinh chế các nguyên tố đất hiếm từ nguồn đất hiếm Việt Nam

và thu nhận các NTĐH riêng rẽ từ La đến Nd với độ tinh khiết cao. Quá trình chiết phân chia cặp Pr và Nd bằng dung môi PC88A với các thông số: tốc độ cấp dung môi 2L/phút, tốc độ cấp feed (150 g/L) là 150 mL/phút với 0,1 L/phút NaOH 4,5 N và 0,2 L/phút HCl 3N, lưu lượng thu sản phẩm NdCl_3 là 130 mL/phút đã thu được trên 50 Kg Nd_2O_3 đạt độ sạch trên 99 %. Để thu nhận được Nd đạt độ sạch cao hơn với các thông số kỹ thuật nêu trên cần phải sử dụng hệ chiết có số bậc cao hơn, khoảng 200 bậc. Nghiên cứu này đã đưa ra những thông số tách Nd quy mô pilot và được sử dụng làm số liệu cơ bản để tính toán các thông số công nghệ cho hệ thống chiết ở quy mô công nghiệp.

Lời cảm ơn. Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ cho nghiên cứu này từ Nhiệm vụ Hợp tác quốc tế theo Nghị định thư hợp tác với Nhật Bản về nghiên cứu chế biến đất hiếm Đông Pao; theo Hợp đồng số 24/2012/HĐ-NDT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Alonso E., Sherman A. M., Wallington T. J., Everson M. P., Field F. R., Roth R., Kirchain R. E.

- Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies*, Environ. Sci. Technol., **46**, 3406-3414 (2012).
2. Croat J. J., Herbst J. F., Lee R. W., Pinkerton F. E. *High-energy product Nd-Fe-B permanent-magnets*. Appl. Phys. Lett., **44**, 148-149 (1984).
 3. Itoh M., Masuda M., Suzuki S., Machida K. I. *Recycling of rare earth sintered magnets as isotropic bonded magnets by melt-spinning*, Journal Alloys Compd., **374**, 393-396 (2004b).
 4. Itoh M., Miura K., Machida K. *Novel rare earth recovery process on NdFeB magnet scrap by selective chlorination using NH_4Cl* , Journal Alloys Compd., **477**, 484-487 (2009).
 5. J. B. Hedrick. *Mineral Commodity Summaries, January*, U. S. Geological Survey, 132-133 (2004).
 6. M. Kamitani. *Proceedings of International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses*, 181-191 (1991).
 7. Itoh M., Miura K., Machida K.I., *Extraction of rare earth elements from Nd-Fe-B magnet scraps by NH_4Cl* , Chem. Lett., **37**, 372-373 (2008).
 8. Baba Y., Kubota F., Kamiya N., Goto M. *Recent advances in extraction and separation of rare-earth metals using ionic liquids*, J. Chem. Eng. Jpn., **44**, 679-685 (2011a).
 9. Baba Y., Kubota F., Kamiya N., Goto M. *Selective recovery of dysprosium and neodymium ions by a supported liquid membrane based on ionic liquids*, Solvent. Extract. Res. Dev., **18**, 193-198 (2011b).
 10. Preston J. S. *Solvent extraction of the trivalent lanthanides and yttrium by some 2-bromoalkanoic acids*, Solvent Extraction and Ion Exchange, **12(1)**, 29-54 (1994).
 11. Preston J. S. *The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid byproduct, Part 4: The preparation of magnet-grade neodymium oxide from the light rare earth fraction*, Hydrometallurgy, **42**, 151-167 (1996).
 12. Preston J. S., Du Preez A. C. *Solvent extraction processes for the separation of rare earths metals*, In: Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC 90), Japan, **1**, 883 (1990).
 13. Preston J. S., du Preez A. C. *Solvent extraction of the trivalent lanthanides and yttrium by mixtures of 3,5-diisopropylsalicylic acid and neutral organophosphorous compounds*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **60**, 317-325 (1994).

Liên hệ: Hoàng Nhuận

Viện Công nghệ xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam
Số 48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội
E-mail: hoangnhuan2010@gmail.com; Điện thoại: 0903417089.