

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM
VIỆN HÓA HỌC**

**“THU HỒI ĐẤT HIẾM TỪ BÃ THẢI TUYỂN QUẶNG
ĐỒNG SIN QUYỀN ỨNG DỤNG LÀM PHÂN BÓN
CHO CÂY CHÈ VÀ MỘT SỐ LOẠI RAU TẠI ĐÀ LẠT, LÂM ĐỒNG”**

Chuyên ngành: Hoá Vô cơ

Mã số: 62.44.01.13

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Tập thể hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Lưu Minh Đại

2. TS. Phạm S

Hà Nội, 2014

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực và chưa được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả luận án

Nguyễn Thành Anh

LỜI CẢM ƠN

Luận án này được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Vật liệu Vô cơ, Viện Khoa học Vật liệu thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Chủ tịch Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Ban lãnh đạo Viện Hóa học, Viện Khoa học Vật liệu, Phòng thí nghiệm Vật liệu Vô cơ và các nhà khoa học đã giúp đỡ, đóng góp ý kiến cho tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn tới gia đình và bạn bè đã động viên, tạo điều kiện giúp đỡ tôi trong quá trình nghiên cứu luận án này.

Đặc biệt, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến PGS.TS. Lưu Minh Đại và TS. Phạm S đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ tôi thực hiện thành công luận án, TS. Đào Ngọc Nhiệm, PGS.TS. Nguyễn Mộng Sinh, PGS.TS. Đào Quốc Hương, PGS.TS. Võ Văn Tân, PGS.TS. Võ Quang Mai đã giúp đỡ, góp ý kiến thảo luận cùng tôi trong quá trình thực nghiệm, viết và hoàn thành luận án.

Hà Nội, ngày 20 tháng 3 năm 2014

Tác giả

Nguyễn Thành Anh

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU	3
1.1. Khoáng sản đất hiếm	3
1.1.1. Khoáng sản đất hiếm ở Việt Nam.....	3
1.1.2. Mỏ quặng đồng Sin Quyền	3
1.1.3. Bã thải tuyển quặng đồng Sin Quyền.....	4
1.2. Công nghệ xử lý quặng đất hiếm	5
1.2.1. Làm giàu quặng đất hiếm.....	5
1.2.2. Tách tổng oxit đất hiếm.....	7
1.2.2.1. Tách tổng oxit đất hiếm từ quặng monazit.....	7
1.2.2.2. Tách tổng oxit đất hiếm từ quặng basnezit	9
1.2.2.3. Tách tổng oxit đất hiếm từ các quặng khác	9
1.3. Khả năng tạo phức của NTĐH	9
1.4. Tách các NTĐH bằng phương pháp chiết lỏng - lỏng	12
1.4.1. Cơ sở lý thuyết của phương pháp chiết lỏng - lỏng.....	12
1.4.1.1. Khái niệm	12
1.4.1.2. Hệ số phân bố.....	12
1.4.1.3. Phần trăm chiết ($E\%$).....	12
1.4.1.4. Hệ số cường chiết (S_k).....	13
1.4.1.5. Hệ số tách β	13
1.4.2. Tác nhân chiết	14
1.4.3. Chiết NTĐH bằng hợp chất cơ photpho trung tính.....	15
1.4.4. Tác dụng của muối đẩy đến hiệu quả chiết.....	17
1.5. Ứng dụng của NTĐH trong nông nghiệp	18
1.6. Giới thiệu về cây chè và một số loại rau phổ biến ở Đà Lạt	20
1.6.1. Giới thiệu về cây chè	20
1.6.2. Giới thiệu về cây cải bắp	21
1.6.3. Giới thiệu về cây xà lách	21

Chương 2: HÓA CHẤT DỤNG CỤ VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	24
2.1. Các loại hóa chất chính	24
2.1.1. Tác nhân chiết và dung môi pha loãng	24
2.1.2. Dung dịch muối đất hiếm	24
2.1.3. Dung dịch đệm axetat	24
2.1.4. Dung dịch chuẩn DTPA	24
2.1.5. Các loại hóa chất khác	25
2.2. Phương pháp nghiên cứu	25
2.2.1. Phương pháp tuyển làm giàu quặng đất hiếm từ bã thải tuyển quặng đồng Sin Quyền	25
2.2.2. Thu hồi tổng oxit đất hiếm từ phân đoạn giàu đất hiếm bằng phương pháp axit	26
2.2.3. Thu hồi tổng oxit đất hiếm từ phân đoạn giàu đất hiếm bằng phương pháp kiềm	27
2.2.4. Phương pháp chiết, tách các NTĐH	28
2.2.5. Phương pháp tổng hợp phức chất đất hiếm với axit lactic	29
2.2.6. Phương pháp bố trí thí nghiệm nghiên cứu kích thích sinh trưởng cây chè và rau ở Đà Lạt, Lâm Đồng của phức lactat đất hiếm	30
2.2.6.1. Đối với cây chè	30
2.2.6.2. Đối với cây cải bắp trồng ngoài trời	31
2.2.6.3. Đối với cây xà lách Corol trồng ngoài trời	32
2.2.6.4. Đối với cây xà lách Rumani trong nhà lưới	33
2.3. Các phương pháp phân tích kiểm tra	34
2.3.1. Xác định nồng độ axit	34
2.3.2. Xác định hàm lượng tổng các NTĐH trong tinh quặng	35
2.3.3. Xác định hàm lượng tổng các NTĐH và thori trong quá trình chiết phân chia	35
2.3.4. Xác định hàm lượng từng NTĐH	36
2.3.4.1. Phương pháp sắc kí trao đổi ion kết hợp với chuẩn độ vi lượng	36
2.3.4.2. Phân tích định lượng các nguyên tố bằng ICP - AES	36
2.3.5. Xác định các thông số của quá trình chiết đất hiếm	37

2.3.5.1. Hệ số phân bố D của NTĐH.....	37
2.3.5.2. Xác định dung lượng chiết.....	37
2.3.6. Phương pháp xác định thành phần và tính chất của phức NTĐH(III) với axit lactic.....	37
2.3.6.1. Thành phần của phức chất.....	37
2.3.6.2. Độ dẫn điện của dung dịch phức.....	38
2.3.6.3. Phương pháp phân tích nhiệt.....	39
2.3.6.4. Phương pháp phổ hồng ngoại.....	40
2.3.7. Phương pháp xử lý và phân tích dữ liệu đánh giá năng suất, chất lượng cây trồng.....	41
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	42
3.1. Nghiên cứu làm giàu đất hiếm từ bã thải tuyển quặng đồng Sin Quyền.....	42
3.1.1. Kết quả phân tích thành phần bã thải.....	42
3.1.2. Kết quả thí nghiệm tuyển làm giàu đất hiếm.....	43
3.1.3. Kết quả phân tích thành phần phân đoạn giàu đất hiếm.....	45
3.2. Nghiên cứu thu hồi đất hiếm bằng phương pháp axit.....	46
3.2.1. Nghiên cứu thu hồi đất hiếm bằng phương pháp ngâm chiết với axit.....	46
3.2.1.2. Phương pháp ngâm chiết bằng axit nitric.....	47
3.2.1.3. Phương pháp ngâm chiết bằng axit sunfuric.....	48
3.2.1.4. Ảnh hưởng của thời gian ngâm chiết đến hiệu suất thu hồi đất hiếm ...	48
3.2.2. Phương pháp thủy luyện có gia nhiệt bằng dung dịch axit sunfuric.....	49
3.2.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit sunfuric đến hiệu suất thu hồi đất hiếm ở nhiệt độ khác nhau.....	50
3.2.2.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ quặng/H ₂ SO ₄ đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	51
3.2.2.3. Ảnh hưởng của thời gian phân hủy đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	52
3.2.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý quặng ban đầu đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	53
3.2.3. Phương pháp thủy luyện bằng axit sunfuric dưới tác dụng của vi sóng.....	54
3.2.3.1. Ảnh hưởng của công suất vi sóng, nồng độ của axit đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	54
3.2.3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ quặng/H ₂ SO ₄ đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	54

3.2.3.3. Ảnh hưởng của thời gian thủy luyện đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	55
3.2.4. Phương pháp thủy luyện bằng axit sunfuric ở nhiệt độ cao	56
3.2.4.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ quặng/ H_2SO_4 đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	56
3.2.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	57
3.2.4.3. Ảnh hưởng của thời gian nung đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	57
3.2.4.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng trong quá trình hòa tách đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	58
3.3. Nghiên cứu thu hồi đất hiếm bằng phương pháp kiềm.....	59
3.3.1. Phương pháp thủy luyện bằng dung dịch NaOH ở áp suất thường.....	59
3.3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH đến hiệu suất thu hồi đất hiếm....	59
3.3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy luyện đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	60
3.3.1.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ quặng/NaOH đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	61
3.3.1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy luyện đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	61
3.3.2. Phương pháp thủy luyện bằng dung dịch NaOH ở áp suất cao.....	62
3.3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	62
3.3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy luyện đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	63
3.3.2.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ quặng/NaOH đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	64
3.3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	64
3.3.2.5. Ảnh hưởng của áp suất bình thủy luyện đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	65
3.4. Chiết La, Ce, Nd và Y bằng TPPO trong dung dịch nước chứa muối đầy.....	67
3.4.1. Chiết La, Ce, Nd bằng TPPO trong dung dịch nước chứa muối đầy.....	67
3.4.1.1. Ảnh hưởng của bản chất muối đầy đến hệ số phân bố của La, Ce, Nd	67
3.4.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ muối đầy đến hệ số phân bố của La, Ce, Nd	68
3.4.1.3. Đường đẳng nhiệt chiết La, Ce, Nd.....	69
3.4.2. Chiết Y bằng TPPO trong dung dịch nước chứa muối đầy	71
3.4.2.1. Ảnh hưởng của bản chất muối đầy đến hệ số phân bố của Y.....	71
3.4.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ muối đầy đến hệ số phân bố của Y.....	72
3.4.2.3. Đường đẳng nhiệt chiết Y.....	73
3.4.2.4. Các điều kiện giải chiết Y.....	74

3.5. Chiết thu nhận xeri và oxit đất hiếm(III) từ tổng oxit đất hiếm Sin Quyền	75
3.5.1. Nghiên cứu điều kiện giải chiết La, Nd, Y, Ce và Th	75
3.5.2. Nghiên cứu giải chiết Ce(IV)	77
3.5.3. Nghiên cứu chiết thu nhận xeri và đất hiếm(III) từ tổng oxit đất hiếm Sin Quyền	78
3.6. Tổng hợp và nghiên cứu cấu tạo phức chất lactat đất hiếm	81
3.6.1. Thành phần của phức chất.....	81
3.6.2. Nghiên cứu phức chất.....	82
3.6.2.1. Độ tan và độ dẫn điện của phức chất	82
3.6.2.2. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt.....	82
3.6.2.3. Nghiên cứu phức chất bằng phổ hồng ngoại	84
3.7. Kết quả thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của phức chất lactat đất hiếm đến năng suất chè và một số loại rau ở Đà Lạt, Lâm Đồng.....	88
3.7.1. Kết quả thí nghiệm trên cây chè.....	88
3.7.1.1. Kết quả theo dõi tốc độ sinh trưởng của búp chè	88
3.7.1.2. Kết quả theo dõi chiều dài búp chè.....	89
3.7.1.3. Kết quả theo dõi mật độ búp chè.....	89
3.7.1.4. Kết quả theo dõi trọng lượng búp chè	90
3.7.1.5. Kết quả nếm cảm quan chè thành phẩm	91
3.7.1.6. Kết quả phân tích sinh hóa mẫu chè.....	92
3.7.2. Kết quả thí nghiệm trên một số loại rau ở Đà Lạt	94
3.7.2.1. Kết quả thí nghiệm trên cây cải bắp trồng ngoài trời	94
3.7.2.2. Kết quả thí nghiệm trên cây xà lách Corol trồng ngoài trời	95
3.7.2.3. Kết quả thí nghiệm trên cây xà lách Rumani trồng trong nhà lưới.....	96
KẾT LUẬN.....	99
CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	100
TÀI LIỆU THAM KHẢO	102
PHỤ LỤC.....	115

CÁC KÍ HIỆU DÙNG TRONG LUẬN ÁN

α -HIB	: Axit α -hydroxyisobutyric
β	: Hệ số phân chia, hệ số tách
C_{HNO_3}	: Nồng độ ban đầu của axit nitric
$C_{\text{Ln}^{3+}}$: Nồng độ ban đầu của ion NTĐH
CDTA	: Axit trans-1,2-điamin xiclohexan tetraaxetic
D	: Hệ số phân bố
DTPA	: Axit dietyltriampentaxetic
EDTA	: Axit etylenđiamintetraaxetic
H ₂ Lac	: axit lactic
Ln^{3+}	: Ion kim loại đất hiếm
NTĐH	: Nguyên tố đất hiếm
NT	: Nghiệm thức
NTA	: Axit Nitritotriaxetic
P	: Tinh khiết
PA	: Tinh khiết phân tích
PC88A	: Axit 2-etylhexyl 2-etylhexyl photphonic
HDEHP	: Axit di(2-etylhexyl)photphoric
S_k	: Hệ số tăng cường chiết
S	: Tác nhân chiết bổ sung
TBP	: Tributylphotphat
TCVN	: Tiêu chuẩn Việt Nam
TPPO	: Triphenylphotphinoxit
$[\text{H}^+]$: Nồng độ cân bằng ion H^+
$[\text{Ln}^{3+}]_n$: Nồng độ cân bằng của ion kim loại đất hiếm trong pha nước
$[\text{Ln}^{3+}]_{hc}$: Nồng độ cân bằng của ion kim loại đất hiếm trong pha hữu cơ

DANH MỤC CÁC HÌNH TRONG LUẬN ÁN

Hình 1.1. Hằng số bền của các phức Ln(EDTA).....	10
Hình 2.1. Sơ đồ thiết bị thu hồi tổng oxit đất hiếm bằng phương pháp NaOH ở áp suất cao	27
Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu quặng nghiên cứu làm giàu đất hiếm.	42
Hình 3.2. Sơ đồ thí nghiệm và kết quả làm giàu đất hiếm từ mẫu nghiên cứu ...	44
Hình 3.3. Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu quặng sau tuyển làm giàu đất hiếm	45
Hình 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl và tỷ lệ quặng/HCl đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	47
Hình 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ axit HNO ₃ và tỷ lệ quặng/HNO ₃ đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	47
Hình 3.6. Ảnh hưởng của nồng độ axit H ₂ SO ₄ và tỷ lệ quặng/H ₂ SO ₄ đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	48
Hình 3.7. Ảnh hưởng của thời gian ngâm chiết đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.	49
Hình 3.8. Hiệu suất thủy luyện quặng ở nhiệt độ và nồng độ H ₂ SO ₄ khác nhau.	51
Hình 3.9. Ảnh hưởng của tỷ lệ quặng/H ₂ SO ₄ đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	52
Hình 3.10. Ảnh hưởng của thời gian phân hủy đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	52
Hình 3.11. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý quặng ban đầu đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	53
Hình 3.12. Ảnh hưởng của tỷ lệ quặng/H ₂ SO ₄ đến hiệu suất thu hồi đất hiếm ..	55
Hình 3.13. Ảnh hưởng của thời gian thủy luyện vi sóng đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	55
Hình 3.14. Ảnh hưởng của thời gian nung đến hiệu suất thu hồi đất hiếm	58
Hình 3.15. Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng trong quá trình hòa tách đến hiệu suất thu hồi đất hiếm.....	58
Hình 3.16. Sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi đất hiếm vào nồng độ dung dịch NaOH .	60
Hình 3.17. Sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi đất hiếm vào thời gian thủy luyện ...	60
Hình 3.18. Sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi đất hiếm vào tỷ lệ quặng/NaOH	61