

CHIẾT THU NHẬN NIKEN(II) TỪ TINH QUẶNG NIKEN BẢN PHÚC, SƠN LA BẰNG AXIT 2-ETHYLHEXYL 2-ETHYLHEXYL PHOTPHONIC

Đào Ngọc Nhiệm^{1*}, Đoàn Trung Dũng¹, Nguyễn Thị Hà Chi¹, Phạm Ngọc Chức¹, Dương Thị Lịm²,
Lưu Minh Đại¹

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Địa lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 12-8-2014; Chấp nhận đăng 4-12-2014

Abstract

The study on solvent extraction of nickel(II) from sulfuric acid solutions with 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid (PC88A) has been studied. The influence of various factors such as concentrations of PC88A, sulfuric acid, pH and nickel(II) on the distribution coefficient has been studied. It was found that the recovery of nickel up to 99.72 % from Ban Phuc, Son La ore nickel by using 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid should be carried out under the following conditions at pH > 6 extracts washed 3 times with H₂SO₄ 5 M.

Keywords. Ore nickel, 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid, distribution coefficient, solvent extraction.

1. MỞ ĐẦU

Niken là một kim loại màu trắng bạc, cứng, dễ mài mòn và dát mỏng, có khối lượng nguyên tử 58,69; tỷ trọng 8,9; nhiệt độ nóng chảy 1455 °C và nhiệt độ sôi 2990 °C. Niken được phát hiện từ năm 1751 và ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp từ thế kỷ XIX: như sản xuất ô tô, máy kéo, tàu thủy, máy bay, thiết bị y tế,... [1]. Hàm lượng niken trung bình cho cả trái đất là 2,8 % nhưng hàm lượng trung bình của niken ở lớp vỏ trái đất chỉ là 0,02 % [1]. Trong tự nhiên có 45 khoáng vật niken cùng hàng chục khoáng vật có chứa niken ở dạng tạp chất thay thế đồng hình [1]. Niken kim loại nguyên sinh được khai thác chủ yếu (80 %) từ quặng niken sunfua, phần còn lại được khai thác từ quặng niken silicat. Do đặc điểm địa hoá, kết quả của quá trình tạo quặng luôn thay có sự đồng hành của các kim loại màu (Cr, Cu, Co,...), kim loại quý hiếm (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir,...) trong quặng niken [1].

Ở Việt Nam, nguồn khoáng sản niken đã được phát hiện, thăm dò ở Sơn La, Cao Bằng [1]. Đó là các mỏ quặng sunfua niken-đồng có nguồn gốc liên quan đến các khối đá dunit bị xecpentin hoá thuộc phức hệ Bàn Xang hay các khối đá siêu mafic thuộc phức hệ Cao bằng [1].

Việc nghiên cứu chiết, tách làm giàu các kim loại màu như Ni(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Fe(III) bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng với các tác nhân chiết khác nhau đang được nghiên cứu rất mạnh mẽ

bởi các nhà khoa học trên thế giới [2-6]. Mặc dù Việt Nam là một quốc gia có nguồn tài nguyên khoáng sản chứa niken khá phong phú nhưng việc khai thác chế biến sâu kim loại này thì vẫn chưa được nghiên cứu một cách có hệ thống. Trong bài báo này sẽ nghiên cứu dùng phương pháp chiết lỏng-lỏng sử dụng tác nhân chiết PC88A để chiết, làm sạch niken(II) từ tinh quặng niken Bản Phúc, Sơn La.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và dụng cụ

Tác nhân chiết PC88A là sản phẩm của Daihachi Chemical Industry Co. Ltd. (Nhật Bản) có độ sạch 99,8 %; quặng niken Bản Phúc, Sơn La (15,60 %). dung dịch NiSO₄, Fe₂(SO₄)₃, CuSO₄ và các dung môi pha loãng đều có độ sạch phân tích.

Phiễu chiết dung tích 20 ml, bình nón tam giác 250 ml, máy lắc R.P.M (Anh) và một số dụng cụ cốc, pipet thủy tinh khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp chiết niken(II) bằng tác nhân chiết PC88A được tiến hành trên phiếu chiết có dung tích 20 ml. Tỷ lệ thể tích của pha nước và pha hữu cơ là 1:1. Thời gian chiết và phân pha là 5 phút. Sau khi tách riêng hai pha, nồng độ các nguyên tố trong pha

nước và pha hữu cơ được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử nguồn Plasma ghép nối cảm ứng (Inductively Couple Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)).

Hệ số phân bố (D) là đại lượng cơ bản đánh giá hệ tác nhân chiết. Hệ số phân bố phụ thuộc vào nồng độ theo hệ thức:

$$D_B = \frac{[C_B]_{hc}}{[C_B]_{nc}}$$

Ở đây: $[C_B]_{hc}$ là nồng độ chất B ở pha hữu cơ
 $[C_B]_{nc}$ là nồng độ chất B ở pha nước

Xác định nồng độ axit bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp bằng dung dịch chuẩn NaOH với chỉ thị methyl da cam [9].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

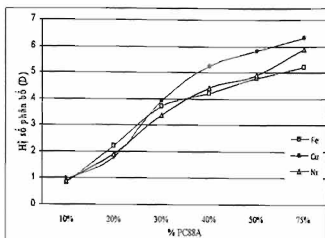
3.1. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết đến hệ số phân bố của Fe(III), Ni(II) và Cu(II) trong hỗn hợp PC88A - Dầu hỏa

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết đến hệ số phân bố của Fe(II), Ni(II) và Cu(II) các thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ion kim loại là 0,1 M, tỷ lệ pha nước/pha hữu cơ là 1/1. Với nồng độ tác nhân chiết PC88A được pha loãng bằng dầu hỏa thay đổi lần lượt là 10, 20, 30, 40, 50 và 75 % Kết quả phân tích tính toán được ghi lại ở bảng 1 và hình 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết đến hệ số phân bố của Fe(III), Ni(II) và Cu(II)

PC88A \ D	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	75 %
D_{Fe}	0,82	2,22	3,71	4,20	4,80	5,21
D_{Cu}	0,97	1,79	3,93	5,25	5,84	6,32
D_{Ni}	0,89	1,89	3,38	4,41	4,92	5,89

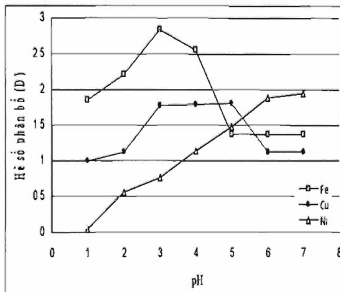
Từ kết quả bảng 1 và hình 1 cho thấy khi nồng độ tác nhân chiết PC88A tăng thì hệ số phân bố của Fe(III), Ni(II) và Cu(II) cũng tăng. Khi nồng độ tác nhân chiết PC88A tăng từ 10 đến 75% thì hệ số phân bố tăng từ 0,82 đến 5,21 đối với Fe(III); từ 0,97 đến 6,32 đối với Cu(II) và đối với Ni(II) tăng từ 0,89 đến 5,89. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ tác nhân chiết thì thời gian phân pha xảy ra chậm hơn và khả năng giải chiết khó khăn hơn. Để thuận lợi cho việc nghiên cứu triển khai sau này nồng độ tác nhân chiết PC88A (20%) - Dầu hỏa (80%) đã được lựa chọn.



Hình 1: Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết đến hệ số phân bố của Fe(III), Ni(II) và Cu(II)

3.2. Ảnh hưởng của pH đến hệ số phân bố của Fe(III), Ni(II) và Cu(II) trong hỗn hợp PC88A (20%) - Dầu hỏa (80%)

Các thí nghiệm được tiến hành với tác nhân chiết PC88A (20%) - Dầu hỏa (80%), nồng độ ion kim loại là 0,1 M, thay đổi từ pH 1 đến pH 7. Kết quả thực nghiệm được biểu diễn ở trên hình 2.



Hình 2: Ảnh hưởng của pH đến hệ số phân bố của Fe(III), Ni(II) và Cu(II) trong hỗn hợp PC88A (20%) - Dầu hỏa (80%)

Từ kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hệ số phân bố của Fe(III), Ni(II) và Cu(II) thấy rằng các nguyên tố được chiết khá tốt bằng hỗn hợp PC88A (20%) - Dầu hỏa (80%). Ở pH > 6 thì khả năng chiết, tách niken(II) tốt với hệ số phân bố $D \approx 2$ và hệ số tách $\beta > 1$. Muốn tách làm sạch niken cần chiết ở môi trường pH > 6. Trong các nghiên cứu tiếp theo để làm sạch niken từ dung dịch cần chiết ở môi trường pH > 6.

3.3. Chiết thu niken(II) từ dung dịch sau hòa tách tinh quặng niken Bản Phúc bằng hỗn hợp PC88A (20 %) – Dầu hỏa (80 %)

Từ các điều kiện nghiên cứu ở trên làm cơ sở cho việc tiến hành chiết thu niken(II) từ dung dịch sau hòa tách tinh quặng niken Bản Phúc. Để rửa giải thu niken Fe(III), Ni(II) và Cu(II) sau khi chiết trên pha hữu cơ bằng axit H_2SO_4 (thể tích pha hữu cơ và pha rửa chiết là 1/1, nồng độ axit H_2SO_4 tăng từ 1 đến 7 M). Kết quả phân tích nồng độ các nguyên tố sau mỗi lần rửa giải chiết được phân tích tính toán ghi lại ở bảng 2.

Bảng 2: Khả năng rửa giải Fe(III), Ni(II) và Cu(II) bằng H_2SO_4

Nồng độ axit	Số lần rửa Nguyên tố	Lần 1,	Lần 2,	Lần 3,	Tổng,
		%	%	%	%
1M	Fe(III)	0	0	0	0
	Cu(II)	0	0	0	0
	Ni(II)	0	0	0	0
2M	Fe(III)	8,70	4,89	1,10	14,69
	Cu(II)	15,80	2,84	0,27	18,91
	Ni(II)	16,06	2,85	0,36	19,27
3M	Fe(III)	53,50	16,28	1,62	71,40
	Cu(II)	69,78	3,92	0,47	74,17
	Ni(II)	70,01	3,97	1,07	75,05
4M	Fe(III)	68,91	25,80	1,75	96,46
	Cu(II)	89,57	5,90	1,08	96,55
	Ni(II)	91,80	5,25	0,87	97,92
5M	Fe(III)	79,52	9,51	1,05	90,08
	Cu(II)	92,05	2,39	1,12	95,56
	Ni(II)	94,10	1,92	0,45	96,47
7M	Fe(III)	92,90	5,71	Vết	98,86
	Cu(II)	96,89	2,98	Vết	99,87
	Ni(II)	96,95	2,95	Vết	99,90

Từ kết quả bảng 2 cho thấy, Fe(III), Ni(II) và Cu(II) không bị giải chiết khỏi pha hữu cơ ở nồng độ axit H_2SO_4 1 M. Sau 3 lần rửa, giải chiết bằng axit H_2SO_4 2 M các nguyên tố Fe(III), Ni(II) và Cu(II) bắt đầu được giải chiết với hàm lượng thấp (< 20 %). Khi tăng nồng độ axit H_2SO_4 thì hàm lượng các nguyên tố Fe(III), Ni(II), Cu(II) cũng tăng và để rửa giải gần như hoàn toàn (> 98 %) ở nồng độ axit \geq 5 M.

Tinh quặng niken Bản Phúc, Sơn La (hàm lượng Ni = 15,60 %) sau khi được hòa tan kết tủa sơ bộ tách loại sắt và SiO_2 . Dung dịch sau hòa tách được

đem phân tích thành phần nguyên tố. Kết quả phân tích được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3: Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của Fe, Ni và Cu trong dung dịch hòa tách

Đơn vị	Nguyên tố	Cu	Fe	Ni
%		32,58	1,59	65,71

Từ kết quả phân tích bảng 3 là cơ sở cho việc tính toán tiến hành chiết làm sạch niken(II).

Để rửa giải Fe(III), Ni(II) và Cu(II) trong dung dịch hòa tách ra khỏi nhau một cách riêng rẽ bằng phương pháp chiết dung môi. Các điều kiện nghiên cứu khảo sát như phần trên đã được lựa chọn. Dung dịch hòa tách với thành phần như ở bảng 3 được chiết trong 5 phút với hỗn hợp tác nhân chiết PC88A (20 %)–Dầu hỏa (80 %), để phân pha 10 phút. Rửa chiết 3 lần bằng axit sunfuric 5 M với tỷ lệ thể tích là 1/1. Dung dịch rửa chiết được đem phân tích xác định thành phần nguyên tố kết quả phân tích được ghi lại ở bảng 4.

Bảng 4: Thành phần các nguyên tố Fe, Ni và Cu sau khi được rửa chiết 3 lần bằng H_2SO_4 5 M

Nguyên tố	Thành phần phần trăm nguyên tố, %
Fe	0,01
Cu	0,057
Ni	98,72

Qua kết quả bảng 4 cho thấy, dung dịch sau khi hòa tách từ nguồn quặng niken Bản Phúc, Sơn La chứa niken có lẫn ion Fe (III), Cu(II). Khi được chiết bằng tác nhân chiết PC88A (20 %)-Dầu hỏa (80 %) và rửa chiết bằng H_2SO_4 5M thu được niken có độ sạch là 98,72 %. Sau quá trình chiết làm giàu niken bằng PC88A -Dầu hỏa niken đã được làm giàu từ 65,71 % lên 98,72 %. Đây là nguyên liệu rất phù hợp cho quá trình điện phân niken kim loại.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình chiết, làm sạch niken(II) từ môi trường axit sunfuric như: ảnh hưởng của pH, ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết, khả năng rửa giải chiết và sử dụng hỗn hợp tác nhân chiết PC88A (20 %)-Dầu hỏa (80 %). Để chiết tách, làm sạch dung dịch sau hòa tách từ tinh quặng niken Bản Phúc từ 65,71 % lên 98,72 % cần chiết với PC88A (20 %) ở pH > 6 rửa chiết 3 lần bằng H_2SO_4 5 M.

Lời cảm ơn. Công trình này nằm trong khuôn khổ của đề tài cơ sở thường xuyên cấp Viện Khoa học vật liệu, mã số CSTX 10.14. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Văn Trị và cộng sự. *Tài nguyên khoáng sản Việt Nam*, Viện nghiên cứu Địa Chất và khoáng sản, Bộ Công nghiệp, 2, 32-35 (1998).
2. J. Kalemkiwicz et al. *Synergic effects in extraction of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions with mixtures of aromatic carboxylic acids with amines into benzene*, International Committee Solvent Extraction Chemistry and Technology, USSR Academy of Sciences, 3, 290-293 (1988).
3. A. I. Kholkin et al. *Extraction of Ni, Co, Cu with di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid and its salts*, International Committee Solvent Extraction Chemistry and Technology, USSR Academy of Sciences, 3, 215-218 (1988).
4. M. Tanaka and M. Kobayashi. *Recycling of Nickel from Spent Electroless Nickel Plating Baths Using Solvent Extraction*, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 29(5), 1773-1775 (2004).
5. M. Tanaka, M. Kobayashi, T. Seki. *Separation of the Metal in the Spent Electroless Nickel plating Baths by Solvents Extraction*, Shigen-to-Sozai, 118(12), 751-755 (2002).
6. Rashmi Kumar, Dahyalal J. Shah, Krishna Kant Tiwari. *Separation of Copper and Nickel by Solvent Extraction Using LIX 664N*, Journal of Environmental Protection, 4, 315-318 (2013).
7. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm. *Chiết thu nhận đất hiếm và xêri từ tinh quặng đất hiếm nhóm nhẹ Yên Phú bằng hỗn hợp triphenylphosphin oxit và axit 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl photphonic*, Tạp chí Hóa học, 51(1), 13-17 (2013).
8. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chừ. *Nghiên cứu hiệu ứng tăng cường chiết của các nguyên tố đất hiếm nhẹ (La, Nd, Sm, Eu) bằng hỗn hợp triphenyl phosphin oxit (TPPO) và axit 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl photphonic (PC88A) từ dung dịch axit nitric*, Tạp chí Hóa học, 46(2), 201-204 (2008).
9. G. Schwarzenbach, H. Flaschka. *Chuẩn độ phức chất*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1979).
10. G. Bancon and I. Mihaylov. *Solvent extraction as an enabling technology in the nickel industry*, The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 435-444 (2002).

Liên hệ: Đào Ngọc Nhiệm

Viện Khoa học vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: nhiemdn@ims.vast.ac.vn

Điện thoại: 0466747816.