

NGHIÊN CỨU HIỆU ỨNG TĂNG CƯỜNG CHIẾT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG (Gd, Tb, Dy, Ho, Er) BẰNG HỖN HỢP TRIPHENYLPHOTPHIN OXIT (TPPO) VÀ AXIT 2-ETYL HEXYL 2-ETYL HEXYL PHOTPHONIC (PC88A) TỪ DUNG DỊCH AXIT NITRIC

Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm

Viện Khoa học Vật Liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn

Abstract

The extraction of heavy rare earth elements (Gd, Tb, Dy, Ho, Er) by mixture of triphenylphosphin oxide and 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid from nitric acid solutions has been developed. The influence of various factors such as the nitric acid concentration, triphenylphosphin oxide concentration, 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid concentration, triphenylphosphin oxide /2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid ratio,... on the S_k has been reported.

1. MỞ ĐẦU

Chiết là một phương pháp chủ yếu thu nhận các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) riêng rẽ vì dễ tự động hóa, dễ triển khai mở rộng sản xuất và hiệu quả kinh tế cao. Hiện nay, trong công nghệ chiết tồn tại hai xu hướng. Xu hướng thứ nhất là tổng hợp và nghiên cứu các tác nhân chiết mới. Xu hướng thứ hai là xác định các điều kiện thích hợp để sử dụng các tác nhân chiết truyền thống. Không nằm ngoài xu hướng đó trong thời gian qua chúng tôi đã tập trung nghiên cứu các hệ chiết có sử dụng tác nhân chiết mới và các tác nhân chiết truyền thống ở những điều kiện thích hợp để phân chia, làm sạch các NTĐH. Trong các công trình trước cơ chế chiết, thành phần của phức chất triphenylphosphin oxit-Ytri, hiệu ứng tăng cường chiết của một số NTĐH nhẹ với triphenylphosphin oxit (TPPO) và axit 2-etyl hexyl 2-etyl hexyl photphonic (PC88A) từ dung dịch axit nitric đã được nghiên cứu [4,5].

Trong bài báo này, thông báo một số kết quả chiết các NTĐH nặng (Gd, Tb, Dy, Ho, Er) bằng hỗn hợp triphenylphosphin oxit (TPPO) và axit 2-etyl hexyl 2-etyl hexyl photphonic (PC88A) từ dung dịch axit nitric.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

- Các dung dịch muối nitrat đất hiếm được điều chế bằng cách hoà tan các oxit đất hiếm tương ứng có độ sạch 99,9% trong HNO_3 (PA).

- Tác nhân chiết là triphenylphosphin oxit, sản

phẩm của hãng BDH Chemicals Ltd Poole (Anh) có độ sạch 99%; axit 2-etyl hexyl 2-etyl hexyl photphonic (PA) là sản phẩm của hãng Daihachi chemical Industry Co. Ltd (Nhật Bản).

- Các loại hoá chất khác như: HNO_3 , NaOH, DTPA, Arsenazô (III), toluen đều có độ sạch PA.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp chiết các NTĐH bằng các tác nhân chiết TPPO, PC88A hoặc hỗn hợp TPPO + PC88A được tiến hành trên phễu 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 NTĐH trong pha nước và pha hữu cơ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch chuẩn DTPA (10^{-2} M) trong sự có mặt của thuốc thử Arsenazo (III).

- Xác định nồng độ axit được chuẩn độ bằng dung dịch NaOH với chỉ thị metyl da cam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit nitric cân bằng đến hiệu ứng tăng cường chiết tecbi của hệ TPPO+PC88A

Hệ số tăng cường chiết đất hiếm của hệ gồm hỗn hợp hai tác nhân chiết 1 và 2 (TPPO, PC88A), có hệ số phân bố D_1 , D_2 được xác định bằng biểu thức sau:

$$S_k = \lg \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2}$$

$D_{1,2}$ – Hệ số phân bố đất hiếm bằng hỗn hợp 2 tác nhân chiết.

Hiệu ứng tăng cường chiết xảy ra khi hệ số phân bố tecbi bằng hỗn hợp 2 tác nhân chiết lớn hơn hệ số phân bố đơn tác nhân chiết.

Thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ban đầu của Tb^{3+} - 0,1 M, hỗn hợp tác nhân chiết TPPO-0,5 M + PC88A-0,5 M-Toluen. Nồng độ axit nitric cân bằng: 0,25 M; 0,5 M; 0,75 M; 1 M. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit nitric cân bằng đến hệ số tăng cường chiết S_k được trình bày ở bảng 1. Từ bảng 1 có thể nhận thấy trong phạm vi nồng độ axit nitric khảo sát, hệ số tăng cường chiết của Tb^{3+} tăng khi nồng độ axit cân bằng tăng. Để thuận tiện cho những thí nghiệm sau nồng độ $[H^+]_{cb} = 0,5$ M đã được lựa chọn.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết đến hiệu ứng tăng cường chiết tecbi.

Thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ban đầu của Tb^{3+} - 0,1 M, nồng độ axit nitric cân bằng là 0,5 M, nồng độ tác nhân chiết hỗn hợp TPPO + PC88A thay đổi từ 0,1 M đến 1 M Với tỷ lệ thể tích của TPPO : PC88A là 1:1. Kết quả nghiên cứu ảnh

hưởng của nồng độ tác nhân chiết được trình bày ở bảng 2.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ axit nitric cân bằng đến hệ số cường chiết S_k của Tb^{3+}

Nồng độ axit nitric, M	Hệ số phân bố	Tb^{3+}	
		D	S_k
0,25	D (TPPO)	0,005	0,519
	D (PC88A)	0,018	
	D(TPPO+PC88A)	0,076	
0,50	D (TPPO)	0,011	0,552
	D (PC88A)	0,012	
	D (TPPO+PC88A)	0,082	
0,75	D (TPPO)	0,0032	0,688
	D (PC88A)	0,004	
	D (TPPO+PC88A)	0,035	
1,00	D (TPPO)	0,0047	0,699
	D (PC88A)	0,0021	
	D(TPPO+ PC88A)	0,034	

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân chiết đến hệ số cường chiết S_k của Tb^{3+}

Nồng độ tác nhân chiết	D	S_k
TPPO - 0,1 M	0,003	0,176
PC88A - 0,1 M	0,005	
TPPO- 0,1 M +PC88A - 0,1 M	0,012	
TPPO - 0,25 M	0,005	0,377
PC88A - 0,25 M	0,008	
TPPO - 0,25 M +PC88A - 0,25 M	0,031	
TPPO - 0,5 M	0,011	0,552
PC88A - 0,5 M	0,012	
TPPO - 0,5 M +PC88A - 0,5 M	0,082	
TPPO - 0,75 M	0,016	0,563
PC88A - 0,75 M	0,016	
TPPO - 0,75 M + PC88A - 0,75 M	0,117	

Qua bảng 2 thấy rằng khi tăng nồng độ tác nhân chiết thì hệ số phân bố và hiệu ứng tăng cường chiết cũng tăng (điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết). Thời gian phân pha của các hệ chiết với nồng độ tác nhân chiết cao chậm hơn so với các hệ có nồng độ tác nhân chiết loãng. Vì vậy, hỗn hợp tác nhân chiết TPPO- 0,5 M + PC88A-0,5 M đã được lựa chọn CHO Các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Hiệu ứng tăng cường chiết S_k của NTĐH bằng tác nhân chiết hỗn hợp TPPO + PC88A

Thí nghiệm được tiến hành với nồng độ ban đầu

của dung dịch $Ln(NO_3)_3$ là 0,1 M0, nồng độ dung dịch HNO_3 cân bằng 0,5 M. Tác nhân chiết là hỗn hợp TPPO-0,5 M + PC88A-0,5 M-Toluen (theo thể tích với tỷ lệ 1:1). Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 3.

Kết quả bảng 3 cho thấy hiệu ứng tăng cường chiết giảm dần từ Gd đến Er. Đối với hệ đơn tác nhân chiết PC88A, quá trình chiết theo cơ chế trao đổi ion nên các NTĐH ở cuối dãy có bán kính ion nhỏ hơn sẽ tạo phức bền hơn SẼ có hệ số phân bố D lớn hơn; trong khi đó đối với hệ đơn tác nhân chiết TPPO tạo solvat có giá trị hệ số phân bố D nhìn chung kém hơn.

3.4. Ảnh hưởng tỉ lệ TPPO/PC88A đến hệ số tăng cường chiết S_k của các NTĐH nặng

Điều kiện thí nghiệm như sau: nồng độ ban đầu của dung dịch $Ln(NO_3)_3$ là 0,1 M, nồng độ dung

dịch HNO_3 cân bằng là 0,5 M. Tác nhân chiết hỗn hợp TPPO-0,5 M + PC88A-0,5 M được pha loãng trong Toluene với tỉ lệ TPPO/PC88A thay đổi: 1/6; 1/3; 1/1; 3/1; 6/1 (theo thể tích). Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng 4.

Bảng 3: Hiệu ứng tăng cường chiết S_k của NTĐH nặng bằng hỗn hợp TPPO + PC88A.

NTĐH	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
D hoặc S_k					
D (TPPO)	0,008	0,011	0,015	0,013	0,004
D (PC88A)	0,029	0,012	0,409	0,415	0,431
D (TPPO+PC88A)	0,142	0,082	0,664	0,667	0,439
S_k	0,584	0,552	0,195	0,192	0,004

Bảng 4: Ảnh hưởng của tỷ lệ TPPO/PC88A đến hệ số cường chiết S_k của các NTĐH

TPPO/PC88A	6/1	3/1	1/1	1/3	1/6
S_k của NTĐH					
S_k (Gd)	0,558	0,575	0,584	0,570	0,563
S_k (Tb)	0,531	0,546	0,552	0,544	0,527
S_k (Dy)	0,174	0,177	0,195	0,183	0,161
S_k (Ho)	0,157	0,163	0,192	0,179	0,153
S_k (Er)	0,007	0,020	0,004	0,023	0,008

Từ bảng 4 có thể nhận thấy tỉ lệ TPPO/PC88A thay đổi ảnh hưởng đến hiệu ứng tăng cường chiết khá mạnh và hiệu ứng cường chiết cực đại khi tỉ lệ TPPO/PC88A là 1:1. Các NTĐH có hiệu ứng tăng cường chiết giảm dần theo thứ tự Gd, Tb, Dy, Ho, Er khi có cùng tỉ lệ TPPO/PC88A, điều này tương tự với nghiên cứu trước đây của hệ TBP/PC88A [2].

3.5. Đường đẳng nhiệt chiết Tb^{3+} của hệ TPPO, PC88A và hỗn hợp TPPO+PC88A trong môi trường axit nitric

Đường đẳng nhiệt chiết là đại lượng đánh giá dung lượng của hệ chiết, qua đó có thể xác định hiệu suất của quá trình chiết. Trong bài báo này đã xây dựng đường đẳng nhiệt chiết của $Tb(NO_3)_3$ với hệ TPPO - 0,5M, PC88A-0,5 M và hỗn hợp TPPO-0,5 M + PC88A-0,5 M dung môi pha loãng là toluen. Thí nghiệm được tiến hành ở nồng độ axit cân bằng 0,5 M, nồng độ tác nhân chiết 0,5 M và nồng độ $Tb(NO_3)_3$ thay đổi từ 0,1M đến 2,5 M. Kết quả được trình bày trên hình 1.

Từ hình 1 có thể nhận thấy dung lượng chiết của Tb^{3+} lớn nhất khi tác nhân chiết là hỗn hợp của TPPO và PC88A (vì ở đây xảy ra quá trình chiết tăng cường).

4. KẾT LUẬN

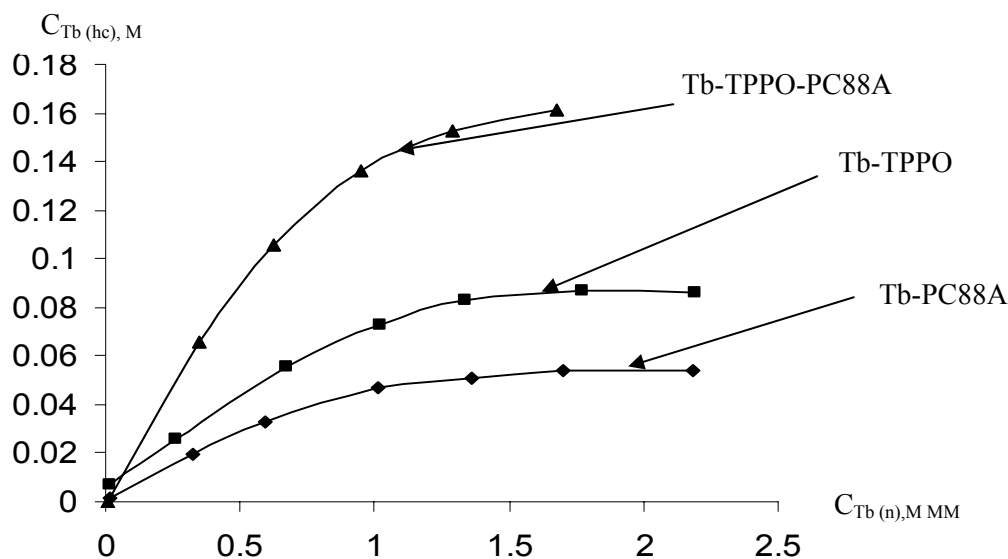
Lần đầu tiên đã nghiên cứu khả năng chiết các NTĐH nặng (Gd, Tb, Dy, Ho, Er) bằng hỗn hợp triphenylphosphin oxit và axit 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl photphonic từ dung dịch axit nitric.

- Đã khảo sát ảnh hưởng của nồng độ HNO_3 và nồng độ tác nhân chiết đến hệ số cường chiết S_k của Tb^{3+} và nhận thấy HỒ số S_k tăng theo chiều tăng nồng độ của chúng.

- Đã xây dựng đường đẳng nhiệt chiết tecbi trong các hệ chiết đơn và hỗn hợp tác nhân chiết. Dung lượng chiết tecbi bằng hỗn hợp tác nhân chiết lớn hơn dung lượng chiết tecbi của hệ đơn tác nhân chiết.

- Đã khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ TPPO/PC88A đến hệ số cường chiết S_k của các NTĐH nặng (Gd, Tb, Dy, Ho, Er). Tại tỉ lệ TPPO/PC88A 1:1 hệ số cường chiết S_k của GD, TB, DY, HO, ER là đạt cực đại.

- Đã thiết lập đường đẳng nhiệt của Tb^{3+} với TPPO-0,5 M, PC88A-0,5 M và hỗn hợp (TPPO-0,5 M + PC88A-0,5 M) từ môi trường axit nitric. Dung lượng chiết lớn nhất khi dùng hỗn hợp tác nhân chiết TPPO + PC88A.



Hình 1: Đường đẳng nhiệt chiết của Tb^{3+} với TPPO, PC88A và hỗn hợp TPPO-0,5 M + PC88A-0,5 M

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Luu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Phạm Văn Hai. Tạp chí Hoá học, T. 36(4), 62 - 66 (1998).
2. Võ Quang Mai. Luận án Tiến sĩ Hoá học (2003).
3. John S. Preston & Anna C. du Preez. Synergistic Effects in the Solvent Extraction of Some Divalent Metals by Mixtures of Versatic 10 Acid and Pyridinecarboxylate Esters. J.Chem.Tech. Biotechnol., 61, 159 - 165 (1994).
4. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm. Tạp chí Hóa học, T. 40(ĐB), 116 - 122 (2005).
5. Luu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức. Tạp chí Hóa học, T. 46(2), 201 - 204 (2008).
6. Đào Ngọc Nhiệm. Luận văn thạc sỹ Hóa học (2006).
7. S. D. Pawar and P. M. DHADKE. Rxttraction and separation studies of Ga(III), In(III) and Tl(III) using the neutral organophosphorous extractant, cyanex - 923. Inorganic Chemical Laboratory, Institute of Chemical Techology University of Mumbai, Matunga, Mumbai - 400 019 India, (2003).
8. Halina Hubicka, Dorota Kołodyn'ska. Hydrometallurgy, 62, 107 - 113 (2001).

Liên hệ: **Luu Minh Đại**

Viện Khoa học Vật liệu
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.