

CÁN BỘ THAM GIA ĐỀ TÀI

- | | |
|------------------|--|
| 1. Bùi Duy Cam | Trường Đại học tổng hợp, Đại học Quốc gia Hà Nội |
| 2. Vũ Thị Yến | Viện Khoa học Vật liệu, TTKHTN&CNQG |
| 3. Đặng Vũ Lương | Viện Hóa học, TTKHTN&CNQG |

5310-TR

10/5/05.

2005-48-231/KQ

LỜI CẢM ƠN

Tập thể cán bộ tham gia đề tài bày tỏ sự cảm ơn sâu sắc đối với :

- Ban chủ nhiệm Chương trình KC - 05
- Vụ Kế hoạch Tổng hợp Bộ KH&CN & MT

đã hết lòng giúp đỡ và tạo điều kiện cho các cán bộ tham gia đề tài hoàn thành tốt nhiệm vụ được giao.

Chúng tôi xin cảm ơn các bạn đồng nghiệp ở Viện Mỏ - Luyện kim, Viện Hóa học đã giúp đỡ giải quyết các khó khăn khi tiến hành đề tài.

MỤC LỤC

	Trang
Mở đầu	
<u>Chương I</u> : Tổng quan tài liệu	5
1.Những khái niệm cơ bản trong phương pháp chiết	5
1.1 Định nghĩa.	5
1.2 Những đại lượng đặc trưng cơ bản của quá trình chiết	5
2.Các tác nhân chiết	7
2.1 Hợp chất cơ photpho trung tính	7
2.2 Chiết Ytri bằng hợp chất cơ photpho trung tính	8
2.3 Chiết Ytri bằng hợp chất axit cơ photpho	9
<u>Chương II</u> : Kết quả và thảo luận	11
1.Kỹ thuật thực nghiệm	11
2.Làm giàu các NTDH phân nhóm nặng bằng phương pháp chiết với HDEHP	12
2.1 Xác định các thông số cơ bản của quá trình chiết	12
2.2 Làm giàu các NTDH phân nhóm nặng	15
3.Tách làm sạch Ytri từ đất hiếm Yên Phú bằng phương pháp chiết với TBP từ môi trường clorua - tioxyanat.	17
3.1 Nghiên cứu một số thông số cơ bản của quá trình chiết Ytri	17
3.2 Chiết phân chia Ytri từ hỗn hợp Nd - Y,Gd - Y và Nd -Gd - Y	21
3.3 Tách Ytri từ tổng đất hiếm Yên Phú	26
Kết luận	28
Tài liệu tham khảo	29

MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của khoa học và kỹ thuật, các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) ngày càng được ứng dụng rộng rãi trong các ngành kinh tế quốc dân.

Đã từ lâu, một lượng đáng kể NTĐH được sử dụng để sản xuất vật liệu tự cháy "mishmetal" và những hợp kim đặc biệt. Một số hợp kim chứa nguyên tố đất hiếm như SmCo_5 , NdFeB có độ phản từ và mật độ năng lượng từ cao, giá thành rẻ. Các vật liệu từ chứa NTĐH đang được sử dụng trong các động cơ điện, máy gia tốc proton, máy tính và rất nhiều lĩnh vực khác của sản xuất và đời sống.

Trong lĩnh vực công nghệ thủy tinh, các NTĐH được dùng làm bột mài bóng, làm chất khử màu hoặc tạo màu cho thủy tinh. Ngoài ra, NTĐH được sử dụng để sản xuất kính đổi màu, các loại thấu kính và thiết bị quang học đặc biệt khác.

Nguyên tố đất hiếm được sử dụng để sản xuất chất xúc tác trong công nghệ hóa dầu và tổng hợp hữu cơ. Cùng với việc triển khai công nghệ chế biến dầu mỏ, trong những năm sắp tới nhu cầu về chất xúc tác chứa NTĐH ở nước ta chắc chắn sẽ tăng đáng kể.

Trong những năm gần đây, Ytri đã trở thành một trong số những NTĐH được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực kỹ thuật cao, đặc biệt là trong lĩnh vực chế tạo vật liệu siêu dẫn. Để đáp ứng yêu cầu kỹ thuật phải điều chế Y_2O_3 có độ sạch từ 99% đến 99,9999%. Dùng phương pháp trao đổi ion, có thể tách Ytri khỏi các NTĐH với độ sạch đó, song công suất thấp. Bằng việc lựa chọn hệ chiết thích hợp, có thể đáp ứng được cả 2 yêu cầu về công suất và độ sạch của sản phẩm.

Ở nước ta, ngoài những mỏ đã phát hiện như Nậm Xe, Đông Pao, sa khoáng ven biển miền Trung còn có mỏ đất hiếm Yên Phú giàu các NTĐH nặng và Ytri. Từ năm 1987, nước ta đã nhập một lượng lớn dung môi chiết như Tributylphosphat (TBP), axit di (2-etyl hexyl) photphoric (HDEHP) và thiết bị chiết ngược dòng 80 bậc có công suất lớn. Để đáp ứng nhu cầu về NTĐH, đặc biệt là Ytri trong công nghệ chế tạo vật liệu mới ở nước ta, chúng tôi đề ra mục tiêu xây dựng phương pháp thu hồi tổng NTĐH và tách Ytri từ quặng Yên Phú.

Nội dung nghiên cứu được trình bày trong bản báo cáo gồm 2 vấn đề chính :

1. Làm giàu các NTĐH phân nhóm nặng bằng phương pháp chiết với HDEHP.
2. Tách, làm sạch Y từ đất hiếm Yên Phú bằng chiết với TBP từ môi trường clorua-tioxianat.

CHƯƠNG I

TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1. Những khái niệm cơ bản trong phương pháp chiết.

1.1 Định nghĩa:

Chiết là quá trình chuyển chất cần chiết từ pha này sang pha khác được thực hiện qua bề mặt tiếp xúc giữa hai pha nhờ có tương tác hóa học giữa tác nhân chiết với chất cần chiết.

1.2 Những đại lượng đặc trưng cơ bản của quá trình chiết [1].

a. Hệ số phân bố D.

Hằng số phân bố của một NTĐH trong quá trình chiết được tính bằng biểu thức :

$$K_D = \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1 \cdot \gamma_1}{c_2 \cdot \gamma_2}$$

Trong đó : - a_1 , C_2 , γ_1 là hoạt độ, nồng độ, hệ số hoạt độ của NTĐH trong pha thứ nhất ở trạng thái cân bằng.

- a_2 , C_2 , γ_2 là hoạt độ, nồng độ, hệ số hoạt độ của NTĐH trong pha thứ hai ở trạng thái cân bằng.

Trong dung dịch lý tưởng, trong đó không có không có sự liên hợp hoặc phân ly, các pha không trộn lẫn vào nhau và chất tan không phản ứng với dung môi, chúng ta có $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$.

Khi đó :

$$K_D = \frac{C_1}{C_2} = D \quad \text{và được gọi là hệ số phân bố.}$$

Như vậy :

$$D = \frac{\text{Tổng nồng độ cân bằng các dạng chứa ion NTĐH trong pha hữu cơ}}{\text{Tổng nồng độ cân bằng các dạng chứa ion NTĐH trong pha nước}}$$

b. Mức độ chiết E.

Mức độ chiết (hay còn gọi là hiệu suất chiết, phần trăm chiết) được tính theo công thức :

$$E\% = \frac{100D}{D + \frac{V_{(n)}}{V_{(hc)}}}$$

Trong đó: D là hệ số phân bố; $V_{(n)}$, $V_{(hc)}$ là thể tích pha nước và pha hữu cơ lúc cân bằng.

Nếu quá trình chiết được lặp lại nhiều lần và thể tích hai pha được giữ nguyên trong quá trình chiết thì mức độ chiết sẽ là :

$$E\% = 100 - \frac{100}{(G + 1)^n}$$

Ở đây, n là số lần chiết hay còn gọi là số bậc chiết ; G là số phân bố được đo bằng tỉ số khối lượng chất tan trong pha hữu cơ và trong pha nước.

c. Hệ số tách β .

Đây là đại lượng đặc trưng quan trọng nhất của quá trình chiết phân chia 2 nguyên tố ra khỏi nhau .

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{C_{1(hc)} / C_{2(hc)}}{C_{1(n)} / C_{2(n)}}$$

Trong đó: D_1 , D_2 , - hệ số phân bố của nguyên tố thứ nhất và nguyên tố thứ hai trong cùng điều kiện chiết .

$C_{1(hc)}$, $C_{2(hc)}$ - Nồng độ cân bằng của nguyên tố thứ nhất và thứ hai trong pha hữu cơ .

$C_{1(n)}$, $C_{2(n)}$ - Nồng độ cân bằng của nguyên tố thứ nhất và thứ hai trong nước .

Để đánh giá độ chọn lọc của hệ chiết, người ta thường chọn $D_1 > D_2$ và do đó $\beta > 1$ Nếu β càng lớn , khả năng chiết phân chia NTĐH càng tốt . Đa số hệ chiết được sử dụng trong công nghệ chiết NTĐH có $\beta = 1,8 + 3,0$. Trong một số trường hợp cá biệt , phải chiết nhiều bậc thì phương pháp phân chia mới có tính chọn lọc cao .Nếu β càng lớn , số bậc chiết trong hệ chiết càng ít , năng suất của một đơn vị thể tích thiết bị càng lớn , chi phí hóa chất càng nhỏ .Vì vậy , vấn đề quan trọng là phải tìm ra những hệ chiết có hệ số phân chia ... đủ lớn để áp dụng trong công nghệ tách và làm sạch các NTĐH .

2. Tác nhân chiết NTĐH

Các tác nhân chiết dùng để phân chia NTĐH được chia làm 3 nhóm :

- Nhóm 1 : Tác nhân tạo phức Chelat . Hợp chất được chiết là Chelat .
- Nhóm 2 : Tác nhân theo cơ chế trao đổi ion (trao đổi cation và trao đổi anion) .
- Nhóm 3 : Tác nhân theo cơ chế solvat .

Trong công nghệ tách và làm sạch NTĐH, người ta thường sử dụng các tác nhân chiết như : các hợp chất hữu cơ trung tính (TBP) ; các axit hữu cơ (HDEHP ,axit naphthenic, axit versatic) ; các bazơ hữu cơ (muối amoni bậc bốn). Gần đây, người ta đã chú ý nhiều đến các tác nhân chiết hỗn hợp.

Các tác nhân chiết dùng trong công nghệ phân chia NTĐH phải thỏa mãn một số yêu cầu sau đây :

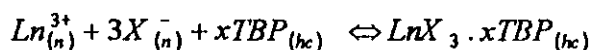
- Có độ tan cao trong dung môi hữu cơ nhưng ít tan trong nước.
- Bền dưới tác dụng của ánh sáng, nhiệt độ, axit và bazơ.
- Có độ chọn lọc cao đối với NTĐH (cho hệ số tách 2 NTĐH kề nhau lớn).
- Giải chiết NTĐH dễ dàng.

2.1 Hợp chất cơ photpho trung tính.

a. Chiết từ môi trường nitrat.

Tributylphosphat là tác nhân chiết trung tính điển hình để thu tổng và phân chia các NTĐH. TBP được dùng ở dạng nguyên chất hoặc được pha loãng bằng các dung môi trơ như dầu hỏa, benzen, n-hexan. TBP có thể chiết các NTĐH từ dung dịch nitrat, tiocyanat, clorua, peclorat... nhưng hiệu quả hơn là từ hai môi trường đầu [2, 3] . Đã có nhiều công trình nghiên cứu khả năng chiết NTĐH từ môi trường nitrat [4] .

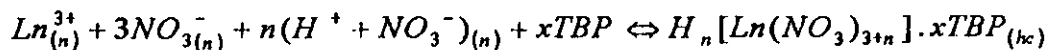
Khi chiết Ln (III) bằng TBP từ môi trường axit, hệ số phân bố phụ thuộc mạnh vào độ axit của pha nước. Khi pha nước có nồng độ axit < 7M, cân bằng chiết xảy ra như sau :



Ở đây, X^{-} : anion đơn điện tích của axit trong pha nước.

Khi chiết Ln(III) từ pha nước có nồng độ $HNO_3 < 7M$, hợp chất được chiết có dạng $Ln(NO_3)_3 \cdot 3TBP$. Hợp chất này không bị ion hóa trong dung môi hữu cơ và không bị hydrat hóa [5] .

Khi dung dịch Ln(III) có nồng độ $\text{HNO}_3 > 7\text{M}$, hợp chất được chiết có dạng phức anion $\text{H}_n [\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n}] \cdot x\text{TBP}$ (n có giá trị từ 1 đến 3) và cân bằng chiết có dạng:



Khi chiết bằng TBP từ môi trường nitrat trung tính hoặc axit yếu (nồng độ $\text{HNO}_3 = 0,01 + 0,5\text{M}$), nồng độ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ trong pha hữu cơ tăng lên khi nồng độ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ trong pha nước tăng và đạt 150 + 180g/l khi nồng độ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ trong pha nước đạt 300 + 400g/l [6]. Dung lượng chiết của TBP đối với các NTĐH khá lớn và đó là ưu điểm của TBP so với HDEHP khi chiết các NTĐH.

b. Chiết các NTĐH từ môi trường khác.

Quá trình chiết các NTĐH từ môi trường tiocyanat xảy ra tốt hơn so với từ môi trường clorua và nitrat. Trong trường hợp này, hợp chất được chiết là $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot x\text{TBP}$ (x = 3, 4, 5 phụ thuộc vào bán kính cation NTĐH và cấu hình không gian của tác nhân cơ photpho). Khác với các actinit, NTĐH có khả năng tạo phức với SCN^{-} mạnh hơn với Cl^{-} . Vì vậy, có thể phân chia các NTĐH khỏi actinit bằng phương pháp chiết với TBP từ dung dịch có nồng độ $\text{SCN}^{-} < 1\text{M}$.

Tác giả công trình [7] đưa ra phương pháp phân chia NTĐH phân nhóm nhẹ khỏi phân nhóm nặng bằng chiết với TBP từ dung dịch Clorua-tiocyanat (dung dịch có pH = 3 + 4 và nồng độ Cl^{-} , SCN^{-} tương ứng là 2M và 5M). Khi đó Y ở vị trí tương đương Sm. Trong những điều kiện nói trên, có thể tách La, Ce, Pr, Nd khỏi các NTĐH từ Sm đến Lu. Hệ chiết này còn được sử dụng để tách Y ra khỏi NTĐH.

Khi chiết các NTĐH từ dung dịch tiocyanat, độ pH có ảnh hưởng mạnh đến quá trình chiết vì khả năng tạo phức của NTĐH với ion SCN^{-} phụ thuộc mạnh vào độ pH dung dịch. Các NTĐH tạo với ion SCN^{-} các phức chất âm hoặc dương $\text{Ln}(\text{SCN})_n^{3-n}$ (n = 1+4). Trong dung dịch clorua-tiocyanat, phức hỗn hợp $\text{Ln}(\text{SCN})_2\text{Cl}$ được tạo thành [8]. Độ bền của các phức này giảm theo thứ tự sau đây:



Ngoài ra, có thể chiết NTĐH bằng TBP từ môi trường peclorat và clorua. Khả năng chiết bằng TBP từ môi trường sunfat nói chung kém.

2.2 Chiết Y bằng hợp chất cơ photpho trung tính

Do tính chất hóa lý (hằng số bền của phức, hệ số phân bố...) mà Ytri được xếp vào dãy các nguyên tố đất hiếm và vị trí nằm ở vùng $\text{H}_0 + \text{Er}$. Phụ thuộc vào hệ chiết, Y có thể nằm ở vùng đất hiếm nặng, trung gian từ Gd đến Dy hoặc đất hiếm nhẹ. Đây là cơ sở cho phép chiết tách Y khỏi các NTĐH. Có hai phương pháp tách Y.

- Phương pháp thứ nhất : sử dụng hai hệ chiết mà vị trí của Y trong thứ tự chiết khác hẳn nhau. Ví dụ với hệ chiết thứ nhất, Y nằm ở phân nhóm nặng, trước hết phải tách Y và phân nhóm nặng khỏi các NTĐH từ La đến Dy. Trong hệ thứ hai, phải đưa Y sang vị trí phân nhóm nhẹ để tách riêng Y khỏi các NTĐH từ Ho + Lu.

- Phương pháp thứ hai : Chọn hệ chiết Y sao cho vị trí của y trong hệ nằm ngoài dãy NTĐH. Muốn vậy, phải dựa vào hoạt động đồng thời của ít nhất là 2 tác nhân trong một hoặc hai pha. Phương pháp này cho phép thu được Ytri có độ sạch cao [9].

Những hệ chiết thường dùng để chiết Y là TBP - NH_4SCN - LnCl_3 , photphonat - LnBr - LiBr , HDEHP- EDTA - LnCl_3 .

Tác giả công trình [10] đã giới thiệu quy trình tách Y từ tinh quặng chứa 60% Y_2O_3 ^{axit} thu được sau khi phân chia nhóm. Trước hết, dùng HDEHP và PC.88A (tác nhân chiết cơ photpho) để chiết Y từ dung dịch clorua với độ sạch 93%. Sau đó, làm sạch Y bằng chiết với TBP 50% trong dầu hỏa từ dung dịch NH_4SCN 1M. Khi đó, Y ở lại trong nước. Hiệu suất thu hồi Y_2O_3 là 90% với độ sạch 99,9%.

Taichi sato [11] đã nghiên cứu quá trình chiết Y bằng TBP và TOPO từ môi trường tioxyanat. Hợp chất được chiết có dạng $\text{Y}(\text{SCN})_3.4\text{TBP}$. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại và cộng hưởng từ hạt nhân cho thấy ion SCN^- phối trí với ion Y^{3+} và Ln^{3+} qua nguyên tử N, còn các ion kim loại liên kết với nguyên tử O của nhóm photphoryl. Hệ số phân bố D tăng khi nồng độ ion SCN^- tăng và giảm khi nồng độ HCl tăng. Khi nhiệt độ tăng từ $10^\circ + 50^\circ\text{C}$, hệ số phân bố D cũng tăng và D_Y lớn đáng kể so với D_{La} .

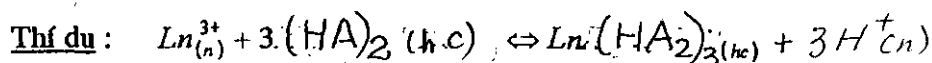
Rosicky và Hala [12] đã thông báo khả năng chiết Y(III) bằng TBP từ dung dịch hỗn hợp axit HNO_3 - HClO_4 . Bằng tác nhân di-n-butylphosphonat chiết từ hai môi trường khác nhau là NaNO_3 và KSCN , có thể tách Y khỏi các NTĐH.

2.3 Chiết Ytri bằng hợp chất axit cơ photpho.

Tác nhân chiết trao đổi cation là một loại tác nhân rất hữu hiệu để phân chia các NTĐH. Tác nhân chiết trao đổi ion được chia làm 2 loại là : axit cơ photpho và axit cacboxylic. Ở đây ta chỉ đề cập đến axit cơ photpho.

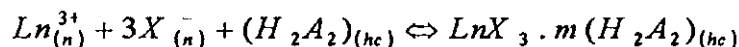
Hai tác nhân được sử dụng nhiều là axit di(2-ethylhexyl) photphoric (HDEHP) và axit bi (etyl-2hexyl) photphoric. Trong hai tác nhân này, HDEHP dễ tổng hợp hơn, bền về mặt hóa học và phóng xạ, ít tan trong nước.

Trong các dung dịch axit vô cơ loãng, các axit cơ photpho chiết các NTĐH theo cơ chế thế một ion H^+ của tác nhân chiết bằng ion NTĐH dẫn tới việc tạo thành một hợp chất phức trung tính tan mạnh trong pha hữu cơ.



Ở đây H_2A_2 - ký hiệu phân tử dime của HDEHP

Từ phương trình trên có thể nhận thấy, hệ số phân bố D phụ thuộc vào độ pH của pha nước. Khi nồng độ axit tăng, hệ số phân bố D giảm. Nếu nồng độ axit tiếp tục tăng đến một giá trị nhất định, quá trình chiết các NTĐH bằng HDEHP sẽ xảy ra theo cơ chế solvat, tương tự như chiết bằng TBP. Cân bằng chiết xảy ra như sau :



$m = 1 + 4$. Theo cơ chế này, hệ số phân bố D tăng khi nồng độ axit hoặc nồng độ tác nhân chiết tăng.

a. Chiết phân chia NTĐH bằng HDEHP

Sự phụ thuộc khá lớn của lgD vào số thứ tự NTĐH cho phép phân chia được các NTĐH bằng HDEHP. Tuy vậy, trong thực tế người ta thường dùng HDEHP để phân chia các NTĐH phân nhóm nặng và trung gian. Việc phân chia các NTĐH phân nhóm nhẹ sẽ kinh tế hơn nhiều nếu chiết bằng hợp chất cơ photpho trung tính.

Nghiên cứu chi tiết sự phụ thuộc của lgD vào số thứ tự Z của các NTĐH, nhiều tác giả phát hiện thấy sự phụ thuộc đó không phải là tuyến tính. Trên đồ thị suất hiện 4 cung cong ứng với 4 nhóm NTĐH : La, Ce, Pr, Nd ; Pm, Sm, Eu, Gd ; Gd, Tb, Dy, Ho, ; Er, Tm, Yb, Lu. Chính vì vậy, khi chiết các NTĐH bằng HDEHP hệ số phân chia β của các cặp Ce-La ; Sm-Pm ; Tb-Gd ; Tm-Er khá lớn (tương ứng bằng 2,98 ; 3,05 ; 4,93 ; 2,49) còn của các cặp Nd-Pr, Ho-Dy, Lu-Yb tương đối nhỏ (tương ứng bằng 1,38 ; 1,43 ; 1,94 ; 1,86) [13].

Thông thường, người ta chiết các NTĐH bằng HDEHP từ môi trường HCl, HNO₃, hoặc từ môi trường HClO₄, H₂SO₄. Khi chiết từ môi trường H₂SO₄, hệ số phân bố D của La, Ce, Pr, Nd tương đối thấp, còn hệ số phân bố D của các NTĐH nặng hơn như Sm, Eu lại khá cao.

b. Chiết Y bằng HDEHP.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu khả năng chiết phân chia Y bằng HDEHP. HDEHP rất có hiệu quả trong việc tách Y khỏi hỗn hợp các sản phẩm phân hạch từ nhiên liệu lò phản ứng hạt nhân. Có thể chiết Y từ dung dịch HCl 0,1M + 0,3M bằng HDEHP 0,75M trong dầu hỏa, giải chiết bằng HCl 8M [14].

F. Villani[15] tách Y khỏi các NTĐH bằng phương pháp chiết với HDEHP 1M pha trong dầu hỏa từ pha nước chứa HCl có độ pH > 1,5, tổng nồng độ NTĐH $\approx$ 0,25M. Lượng chất tạo phức như EDTA, DTPA gấp 0,4 + 1,5 lần tổng hàm lượng NTĐH. Sau 7 lần chiết thu được Y có độ sạch lớn hơn 99% từ dung dịch ban đầu chứa $\approx$ 70% Y₂O₃.

Hệ số phân chia của Y đối với các NTĐH nằm gần là không lớn đối với mọi tác nhân chiết. Vì vậy để tăng hệ số phân chia, công ty Shin - Etsu Chemical Co, đã sử dụng công nghệ chiết từ môi trường hỗn hợp clorua - nitrat [13]. Công ty Nippon Yttrium [16] đã sử dụng 2 tác nhân chiết như HDEHP và axit versatic hoặc axit versatic và muối amoni bậc bốn. Đầu tiên người ta chiết bằng axit versatic, khi đó các NTĐH nặng được chiết lên pha hữu cơ, Y ở lại pha nước. Sau đó chiết bằng HDEHP, bây giờ chỉ có Y được chiết sang pha hữu cơ còn các NTĐH nhẹ ở lại pha nước.

Trong nhiều trường hợp, để tăng khả năng phân chia Y, người ta thường sử dụng các chất tạo phức là những aminopolyaxetat. dựa vào giá trị hằng số bền của phức NTĐH với các chất tạo phức, có thể tìm được tác nhân tạo phức thích hợp cho hệ chiết.

CHƯƠNG II

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kỹ thuật thực nghiệm.

Dung dịch muối clorua, nitrat và sunfat NTĐH được điều chế từ các oxyt tương ứng có độ sạch từ 99,0% ÷ 99,99%.

Tác nhân chiết được dùng là tri n-butyl photphat (TBP) và axit di (2-etyl-hexyl) photphoric (HDEHP), sản phẩm của hãng BDH Chemicals Ltd Poole (Anh), có độ sạch 97% + 98%.

Dung môi pha loãng TBP và HDEHP là các chất hữu cơ không phân cực. Trong các thí nghiệm, phần lớn là dầu hỏa lấy ở phân đoạn nhiệt độ sôi 170°C + 210°C.

Có thể xác định nồng độ NTĐH trong dung dịch nước (pha nước hoặc dung dịch giải chiết NTĐH từ pha hữu cơ sau khi chiết) bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp. phương pháp được tiến hành như sau: Lấy một thể tích chính xác dung dịch NTĐH cần xác định nồng độ cho vào bình nón. Sau đó, thêm dung dịch đệm có pH thích hợp, dung dịch Arsenazo III và lắc đều. Chuẩn độ bằng dung dịch DTPA đã biết nồng độ. Tại điểm tương đương, dung dịch chuyển từ màu xanh của phức NTĐH (III) với Arsenazo III sang màu đỏ của Arsenazo III tự do.

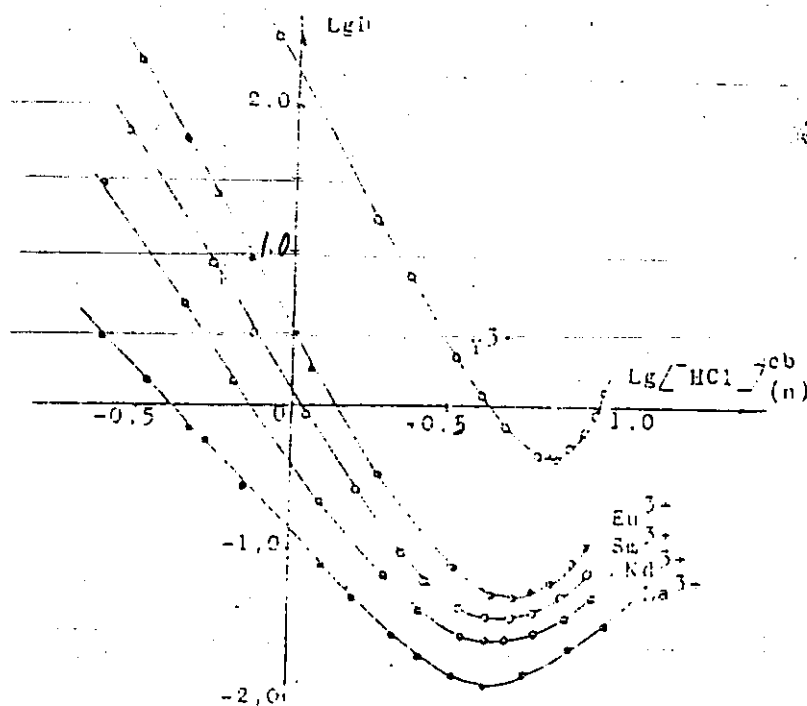
Cột sắc ký trao đổi ion để phân chia các NTĐH (III) có chiều cao 100mm, đường kính trong 0,5mm được nạp nhựa Aminex có kích thước hạt 20 + 50 mesh. nhựa hấp phụ mẫu phân tích là Wolfatit KPS - 200. Hệ sắc ký trao đổi ion hoạt động dưới áp suất 1,4 + 1,5 atm. Dùng các đĩa teflon để hứng các giọt dung dịch rửa. Micropipet được dùng để chuẩn độ vi lượng NTĐH (II) trong dung dịch rửa bằng DTPA với chất chỉ thị Arsenazo III

2. làm giàu các NTĐH phân nhóm nặng bằng phương pháp chiết với HDEHP.

2.1. Xác định các thông số cơ bản của quá trình chiết.

a. nồng độ HCl cân bằng trong pha nước.

Để khảo sát sự phụ thuộc hệ số phân bố D của các NTĐH vào $[HCl]_{(n)}$ khi chiết bằng HDEHP, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm trong điều kiện sau : dung dịch NTĐH ban đầu 0,10M được pha trong HCl có nồng độ khác nhau. Pha hữu cơ là HDEHP 50% trong dầu hỏa. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Sự phụ thuộc lgD vào $lg[HCl]_{(n)}$ khi chiết bằng HDEHP 80% trong dầu hỏa. 1 - Y^{3+} , 2 - Eu^{3+} , 3 - Sm^{3+} , 4 - Nd^{3+} , 5 - La^{3+} .

Từ hình 1 ta thấy, khi nồng độ HCl cân bằng ở pha nước thay đổi từ 0,2M đến 10,0M giá trị D giảm dần và đạt giá trị cực tiểu ở vùng nồng độ HCl cân bằng từ 4,5 đến 7M sau đó D tăng lên. Ở vùng $[HCl]_{(n)}$ thấp ($< 4M$) hệ số phân bố D của các NTĐH giảm mạnh khi $[HCl]_{(n)}$ tăng, sự phụ thuộc lgD vào $lg[HCl]_{(n)}$ gần như là tuyến tính với hệ số góc ≈ 3 . Khi $[HCl]_{(n)}$ tăng lên trên 4M, các đường cong đều có cực tiểu. Sau khi đạt giá trị cực tiểu, hệ số phân bố D của các NTĐH tăng lên khi $[HCl]_{(n)}$ tăng.

Hai nhánh của đường cong biểu diễn sự phụ thuộc $\lg D$ vào $\lg [HCl]_{(a)}$ khi chiết NTĐH (III) bằng HDEHP có thể được giải thích bằng 2 cơ chế chiết khác nhau.

Ở vùng nồng độ HCl cân bằng thấp, các ion La^{3+} trong pha nước tham gia phản ứng với các phân tử HDEHP dime tạo thành các hợp chất nội phức.

Ở vùng nồng độ HCl cân bằng cao, hệ số phân bố D đạt giá trị cực tiểu, sau đó tăng lên khi $[HCl]_{(a)}$ tăng lên. Sở dĩ có hiện tượng đó là do có sự thay đổi của cơ chế chiết. Khi tăng nồng độ HCl, cơ chế chiết tạo hợp chất nội phức chuyển sang cơ chế tạo hợp chất solvat, tương tự như khi chiết NTĐH (III) bằng TBP. Từ hình 1 ta thấy, ở một giá trị $[HCl]_{(a)}$ không đổi hệ số phân bố D tăng khi số thứ tự của các NTĐH tăng. Vấn đề là phải tìm $[HCl]_{(a)}$ thích hợp để có thể chiết tách các NTĐH nặng khỏi các NTĐH nhẹ một cách hiệu quả. ở vùng $[HCl]_{(a)}$ nhỏ, hệ số phân bố D của các NTĐH (III) đều cao, khó loại các NTĐH nhẹ khỏi pha hữu cơ. ở giá trị $[HCl]_{(a)} = 4M$, chỉ có các NTĐH (III) thuộc phân nhóm nặng có $D > 1$ (đại diện là Y^{3+} có $D = 1,5$), trong khi các NTĐH (III) thuộc phân nhóm nhẹ có D khá nhỏ (nhất là các NTĐH nhẹ đầu dãy). Vì vậy, chúng tôi chọn $[HCl]_{(a)} = 4M$ cho quá trình chiết tách các NTĐH nặng khỏi NTĐH nhẹ bằng HDEHP.

b. Nồng độ HDEHP trong pha hữu cơ.

Để khảo sát sự phụ thuộc của hệ số phân bố D và hệ số phân chia β vào nồng độ HDEHP trong pha hữu cơ, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm chiết ở điều kiện như sau : nồng độ NTĐH trong pha nước ban đầu là 0,065M, nồng độ HCl cân bằng trong pha nước là 4M, thể tích 2 pha là 5ml/5ml, nồng độ HDEHP trong pha hữu cơ tính theo thể tích là 100%, 66%, 50%, 33%. Dung môi pha loãng là dầu hỏa cất ở phân đoạn 170-210°C. ở các thí nghiệm này, Y^{3+} và Yb^{3+} đại diện cho các NTĐH nặng, còn Tb^{3+} là NTĐH trung gian gần nhóm nặng nhất đại diện cho các tạp chất cần tách. Số liệu thu được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1 - Giá trị D và β của Yb^{3+} , Y^{3+} và Tb^{3+} khi chiết bằng HDEHP có nồng độ thay đổi trong dầu hỏa

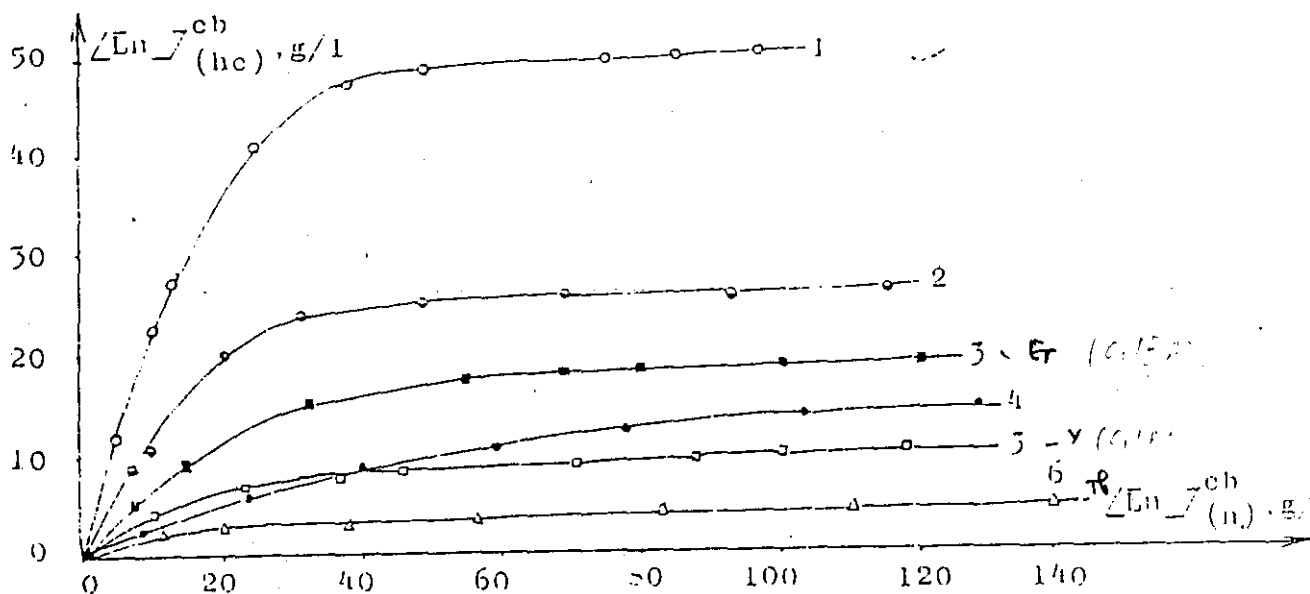
NTĐH	Nồng độ HDEHP trong dầu hỏa, % thể tích							
	100		66		50		33	
	D	$\beta_{Ln2/Ln1}$	D	$\beta_{Ln2/Ln1}$	D	$\beta_{Ln2/Ln1}$	D	$\beta_{Ln2/Ln1}$
Yb^{3+}	39,001		17,182		9,417		5,623	
Y^{3+}	3,505	11,13	1,433	11,99	0,758	12,42	0,437	12,87
Tb^{3+}	0,553	6,34	0,191	7,50	0,096	7,90	0,053	8,25

Từ bảng 1 ta thấy, ở nồng độ HDEHP cố định hệ số phân bố D của các NTĐH tăng lên khi số thứ tự tăng. Điều này có liên quan đến khả năng tạo phức tăng khi số thứ tự của NTĐH tăng. Khi nồng độ HDEHP giảm hệ số phân bố D của NTĐH giảm nhiều, nhưng hệ số phân chia của các cặp NTĐH lại tăng lên chút ít. Điều đó là do khi nồng độ HDEHP trong pha hữu cơ giảm, tốc độ giảm hệ số phân bố ở các NTĐH không như nhau. ở các NTĐH nặng do khả năng tạo phức với HDEHP mạnh hơn so với các NTĐH nhẹ nên tốc độ giảm D nhỏ hơn là ở các NTĐH nhẹ.

Qua khảo sát chúng tôi thấy, khi dùng HDEHP có nồng độ cao, khả năng chiết các NTĐH lớn (D cao). Tuy nhiên, do độ nhớt cao nên thời gian phân pha lâu. Thêm vào đó, do hệ số phân bố của các NTĐH nhẹ cũng cao, chúng đi vào pha hữu cơ với một lượng đáng kể. khi dùng HDEHP pha loãng, thời gian phân pha nhanh và có khả năng tách các NTĐH nặng ra khỏi các NTĐH nhẹ dễ hơn (giá trị β cao hơn) . Tuy nhiên , trong trường hợp này dung lượng chiết của pha hữu cơ nhỏ hơn, hiệu suất của quá trình tách sẽ thấp.

c. Xác định đường đẳng nhiệt chiết trong $\text{LnCl}_3 - \text{HCl} - \text{HDEHP}$.

Để xác định dung lượng chiết của HDEHP đối với các NTĐH (III) và tìm ra nồng độ các NTĐH (III) thích hợp cho quá trình chiết làm giàu các NTĐH nặng, chúng tôi đã xây dựng các đường đẳng nhiệt chiết của hệ $\text{LnCl}_3 - \text{HCl} - \text{HDEHP}$ 100% và 50% trong đầu hòa. Các thí nghiệm được tiến hành với 3 nguyên tố Eu^{3+} , Y^{3+} và Tb^{3+} . Các kết quả thu được trình bày trên hình 2 .



Hình 2. Các đường đẳng nhiệt của các Er^{3+} , Y^{3+} và Tb^{3+} trong hệ $\text{LnCl}_3 - \text{HCl}$ 4M - HDEHP 100% và 50%. 1,2,4 -HDEHP 100%; 3,5,6 -HDEHP 50%; 1,3 - Er^{3+} ; 2,5 - Y^{3+} ; 4,6 - Tb^{3+} .

Từ hình 2 ta thấy, các đoạn đầu đường cong có độ dốc lớn khi nồng độ cân bằng của các NTĐH ở pha nước nhỏ. Điều này chứng tỏ khi nồng độ NTĐH nhỏ, khả năng chiết của HDEHP đối với các NTĐH là cao. Khi tăng nồng độ NTĐH trong pha nước, độ dốc của đường cong giảm dần và sau đó nằm ngang. Đoạn nằm ngang của đồ thị ứng với nồng độ NTĐH bão hòa ở pha hữu cơ và chính là dung lượng chiết NTĐH (III) của HDEHP. Dung lượng chiết của HDEHP 100% gấp khoảng 2,6 lần dung lượng chiết của HDEHP 50% trong dầu hỏa.

Dung lượng chiết của HDEHP đối với các NTĐH (III) tăng dần theo số thứ tự NTĐH. Đối với các NTĐH nhẹ và trung gian dung lượng chiết của HDEHP 100% chỉ khoảng 0,1M + 0,2M. Đối với các NTĐH nặng (đại diện là Er^{3+} và Y^{3+}) dung lượng của các HDEHP 100% khoảng 0,3M. Dung lượng chiết các NTĐH (III) nhỏ là nhược điểm của HDEHP so với TBP.

2.2 . Làm giàu các NTĐH phân nhóm nặng.

Các thí nghiệm được tiến hành như sau: HDEHP được khảo sát ở 2 nồng độ 100% và 50% trong dầu hỏa; dung dịch đầu của NTĐH là 0,10M được pha trong HCl để $[\text{HCl}](n) = 4\text{M}$. Sau khi chiết, pha hữu cơ được tách ra khỏi pha nước và được rửa bằng cùng một thể tích dung dịch HCl có nồng độ khác nhau.

Hệ số phân bố D của NTĐH sau khi rửa được tính bằng tỉ số nồng độ của NTĐH trong pha hữu cơ trên nồng độ tổng cộng của NTĐH trong pha nước khi chiết và rửa.

Hệ số phân chia β của các NTĐH cạnh nhau trong dãy khảo sát (13 nguyên tố) là tỉ số giữa hệ số phân bố của NTĐH đứng sau trên hệ số phân bố của NTĐH đứng ngay trước nó.

Các giá trị thực nghiệm D và β được trình bày trên bảng 2 . Từ bảng 2 ta thấy, khi số thứ tự của NTĐH tăng hệ số phân bố của D cũng tăng lên và đặc biệt ở các NTĐH nặng cuối dãy. Giá trị β của 2 NTĐH đứng cạnh nhau (xem bảng 2) thay đổi khá phức tạp. Đối với các cặp Tb/Gd, Tm/Er giá trị hệ số phân chia khá cao(tương ứng bằng 4,73 và 3,06) . Ngược lại, Giá trị β của các cặp Nd/Pr, Gd/Eu, Ho/Dy lại thấp (tương ứng bằng 1,09 ; 1,30 và 1,63). Còn hệ số phân chia của cặp Er/Ho có giá trị trung bình (2,25).

Từ bảng 2 ta thấy, khi chiết bằng HDEHP 100% pha hữu cơ vẫn còn chứa một lượng nhỏ các NTĐH trung gian và nhẹ. Tuy vậy, phần lớn các NTĐH nặng bị chiết sang pha hữu cơ (đối với Y^{3+} là $\approx 80\%$). Để tách hẳn các NTĐH nhẹ và trung gian ra khỏi NTĐH nặng, chúng tôi đã rửa pha hữu cơ bằng dung dịch HCl có nồng độ khác nhau. Tùy theo yêu cầu về độ sạch, có thể rửa pha hữu cơ 1 lần bằng dung dịch HCl 4M hoặc 2 lần bằng dung dịch HCl 3M và 2M. Sau khi rửa, các NTĐH đứng trước Gd^{3+} đã bị loại hẳn trong khi đó các NTĐH nặng vẫn ở lại pha hữu cơ (hiệu suất chiết của Y^{3+} là 51,3%).

Khi chiết bằng dung dịch HDEHP 50% trong dầu hỏa các NTĐH nhẹ và trung gian chuyển sang pha hữu cơ ít hơn nhiều so với khi dùng HDEHP 100%. Tuy vậy, trong trường hợp này hiệu suất chiết NTĐH nặng cũng giảm nhiều (tính theo Y^{3+} là 43,1%). Để làm sạch pha hữu cơ khỏi các NTĐH phân nhóm nhẹ, chỉ cần rửa một lần bằng dung dịch HCl.2M

Đáng chú ý là trong cả 2 trường hợp, đối với các NTĐH (III) cuối dãy như Yb^{3+} , lượng NTĐH mất theo pha nước khi chiết cũng như khi rửa là không nhiều. Khi chiết bằng HDEHP 100%, lượng Yb^{3+} mất theo pha nước khi chiết và rửa pha hữu cơ 2 lần bằng HCl 4M và 2M là 7%. Khi dùng HDEHP 50% trong dầu hỏa, lượng Yb^{3+} mất mát là $\approx 10\%$.

Bảng 2. Giá trị D và β của các NTĐH khi chiết và rửa pha hữu cơ bằng HCl

NTĐH	HDEHP 100%				
	Sau khi chiết		D Sau khi rửa pha hữu cơ		
	D	$\beta \text{ Ln2 / Ln1}$	HCl 2N HCl 2N	HCl 4N HCl 4N	HCl 4N HCl 2N
La^{3+}	0,015				
Pr^{3+}	0,022	1,47			
Nd^{3+}	0,024	1,09	0,001		
Sm^{3+}	0,048	2,00	0,002		
Eu^{3+}	0,090	1,88	0,003		
Gd^{3+}	0,117	1,30	0,005	0,002	0,003
Tb^{3+}	0,553	4,73	0,172	0,063	0,085
Dy^{3+}	1,160	2,10	0,316	1,192	0,277
Ho^{3+}	1,916	1,65	0,916	0,433	0,686
Er^{3+}	4,405	2,30	2,345	1,237	1,674
Tm^{3+}	13,493	3,06	7,772	5,329	6,300
Yb^{3+}	39,001	2,39	19,408	13,493	16,857
Y^{3+}	3,505		1,577	1,053	1,283

NTĐH	HDEHP 50%				
	Sau khi chiết		D Sau khi rửa pha hữu cơ		
	D	β Ln2 / Ln1	HCl 2N	HCl 4N	HCl 6N
La ³⁺					
Pr ³⁺					
Nd ³⁺	0,003				
Sm ³⁺	0,007	2,33			
Eu ³⁺	0,014	2,00			
Gd ³⁺	0,020	1,43	0,003		
Tb ³⁺	0,096	0,80	0,055	0,013	0,002
Dy ³⁺	0,235	2,45	0,116	0,087	0,026
Ho ³⁺	0,391	1,66	0,306	0,141	0,062
Er ³⁺	1,000	2,56	0,885	0,451	0,189
Tm ³⁺	3,049	3,05	2,438	1,392	0,643
Yb ³⁺	9,417	3,09	9,010	5,323	2,685
Y ³⁺	0,758		0,661	0,339	0,156

3. Tách và làm sạch Ytri từ tổng đất hiếm YÊN PHÚ bằng phương pháp chiết với tributylphosphat từ môi trường clorua-tiocyant

Ytri là một trong số những nguyên tố được dùng rộng rãi. Hệ $\text{LnCl}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP}$ là một trong số những hệ chiết được dùng để tách Y khỏi các NTĐH phân nhóm nặng. Ưu điểm chủ yếu của hệ là sử dụng tributylphosphat, một tác nhân chiết phổ biến đã được dùng rộng rãi để phân chia các NTĐH phân nhóm nhẹ. Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả khảo sát một số thông số cơ bản của quá trình chiết trong hệ $\text{LnCl}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP}$ và áp dụng những kết quả thu được để tách Y từ tổng đất hiếm Yên phú.

3.1. Nghiên cứu một số thông số cơ bản của quá trình chiết Ytri

a. Ảnh hưởng của nồng độ TBP và ion SCN^- đến hệ số phân bố của Y, Gd, Nd và hệ số phân chia giữa chúng.

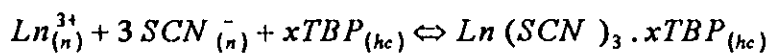
Các NTĐH được chiết bởi TBP từ môi trường tioxyanat mạnh hơn nhiều so với từ môi trường nitrat và clorua. Tuy nhiên, trong trường hợp này hệ số phân chia của các NTĐH đứng cạnh nhau tương đối nhỏ. Chúng tôi đã chọn môi trường clorua-tioxyanat, vì theo các kết quả công bố trước đây [9] cho thấy bằng phương pháp chiết với TBP từ môi trường clorua-tioxyanat có thể tách nguyên Y khỏi các NTĐH phân nhóm nặng và trung gian. Trước hết cần khảo sát hiệu suất chiết các NTĐH trong hệ chiết nói trên.

Thí nghiệm được tiến hành với pha nước có nồng độ NTĐH 0,1M và pH = 2,5. Hai nguyên tố đất hiếm Nd và Gd được chọn vì đặc trưng cho phân nhóm nhẹ và trung gian. Kết quả thu được trình bày trên bảng 3.

Bảng 3. Sự phụ thuộc hệ số phân bố của Gd, Nd, Y vào nồng độ TBP và SCN^- .

Nồng độ	TBP 50%			TBP 80%			TBP 100%		
SCN^-, M	Gd	Y	Nd	Gd	Y	Nd	Gd	Y	Nd
1	6,94	6,04	6,64	8,37	7,90	8,21	23,6	22,7	23,1
0,5	1,25	0,96	1,19	2,80	2,37	2,72	3,68	3,20	3,58
0,3	0,47	0,30	0,45	0,80	0,62	0,77	1,18	0,95	1,15
0,2	0,32	0,19	0,30	0,37	0,26	0,36	0,41	0,30	0,40

Từ bảng 3 có thể nhận thấy, nếu nồng độ TBP và ion SCN^- càng cao thì khả năng chiết các NTĐH càng lớn. Điều này có thể giải thích dựa theo phương trình sau đây :



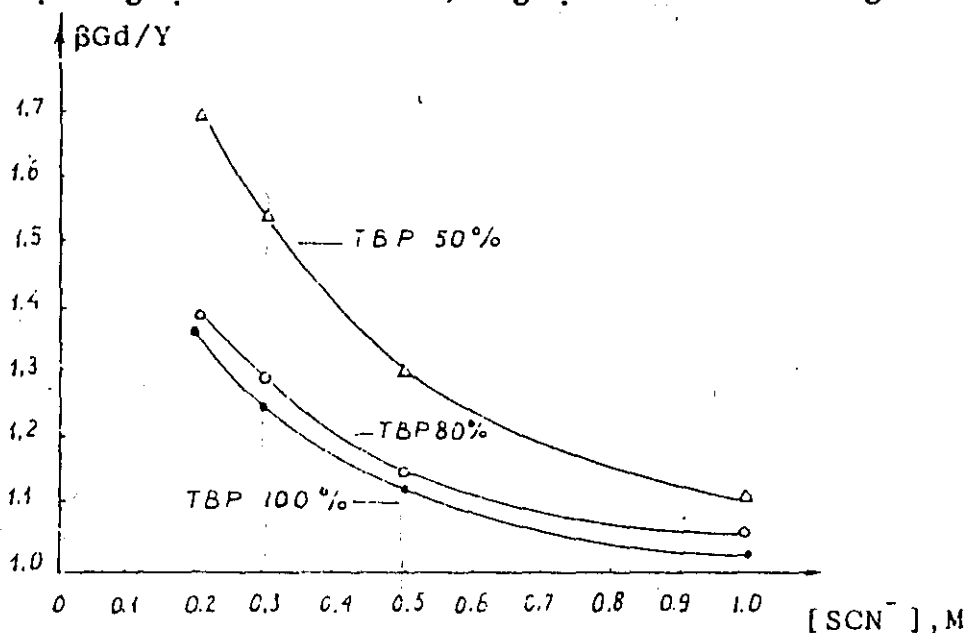
(x thường là 4)

Rõ ràng, khi nồng độ TBP và ion SCN^- tăng, cân bằng phản ứng sẽ chuyển dịch về phía tạo thành hợp chất được chiết và dẫn đến làm tăng hệ số phân bố.

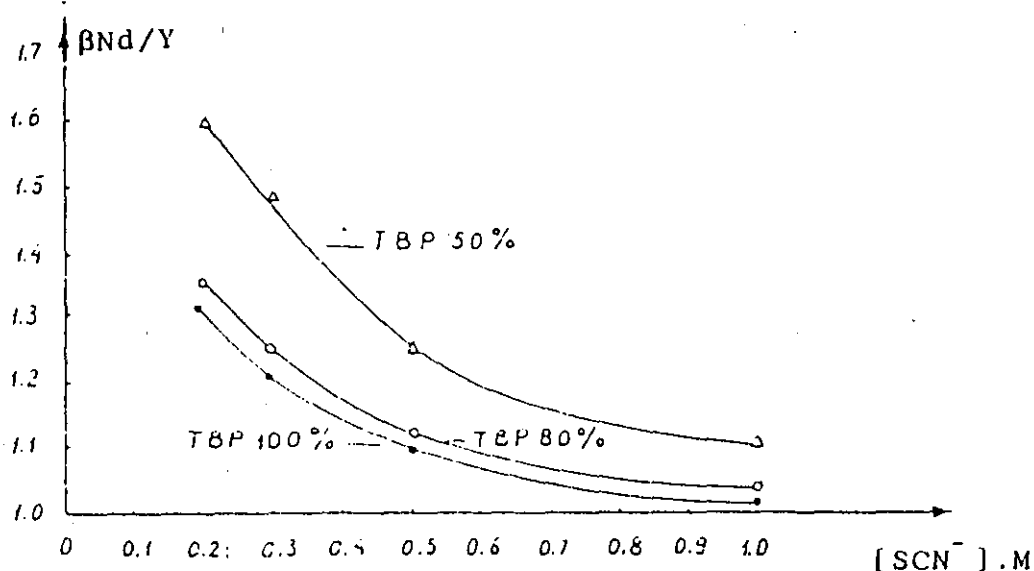
Nhìn chung, hệ số phân bố của Y thấp hơn so với Gd và Nd. Nếu nồng độ TBP và ion SCN^- càng thấp thì sự khác biệt về hệ số phân bố của Y đối với Gd và Nd càng tăng.

Ảnh hưởng của nồng độ TBP và SCN^- đến hệ số phân chia các cặp Gd/Y, Nd/Y được biểu diễn trên hình 3 và 4.

Từ hình 3 và 4, có thể nhận thấy khi nồng độ TBP thấp (50%), hệ số phân chia của hai cặp Gd/Y và Nd/Y tăng lên rõ rệt. Hệ số phân chia hai cặp nói trên tăng khi nồng độ ion SCN^- trong pha nước giảm. Tuy nhiên, khi đó hiệu suất chiết cũng giảm mạnh. Vì vậy, chúng tôi chọn nồng độ TBP tối ưu là 50%, nồng độ ion SCN^- tối ưu trong khoảng 0,3 + 0,5M.



Hình 3 : Sự phụ thuộc hệ số phân chia cặp Gd/Y vào nồng độ TBP và $[\text{SCN}^-]$



Hình 4: Sự phụ thuộc hệ số phân chia cặp Nd/Y vào nồng độ TBP và $[\text{SCN}^-]$.

Sự thay đổi $\beta_{\text{Gd/Y}}$ và $\beta_{\text{Nd/Y}}$ khi nồng độ SCN^- thay đổi có thể giải thích như sau : Trong môi trường có chứa cả ion Cl^- và SCN^- , khi nồng độ SCN^- thay đổi thành phần của phức NTĐH cũng có thể thay đổi. Ngoài SCN^- , ion Cl^- cũng có thể tham gia vào thành phần của phức với NTĐH. Kết quả là không những thành phần mà cả độ bền của phức NTĐH cũng thay đổi. Điều đó dẫn tới sự thay đổi hệ số phân chia của các cặp NTĐH nói

trên. Trong cùng một hệ chiết, số phân tử TBP trong hợp chất dạng chiết có thể khác nhau tùy thuộc vào bản chất NTĐH. Vì lẽ đó khi nồng độ TBP thay đổi có thể kéo theo sự thay đổi của hệ số phân chia.

b. Ảnh hưởng của pH pha nước đến hệ số phân bố của Y, Nd, Gd, và hệ số phân chia giữa chúng.

Thí nghiệm được tiến hành với pha nước chứa NTĐH 0,1M và có độ pH thay đổi từ 2 + 3. Pha hữu cơ chứa 50% TBP. Kết quả thu được trình bày ở bảng 4.

Khi giá trị pH của pha nước giảm, hệ số phân bố D của Nd, Gd và Y cũng giảm theo.

Bảng 4 : Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hệ số phân chia $\beta_{Nd/Y}$, $\beta_{Gd/Y}$

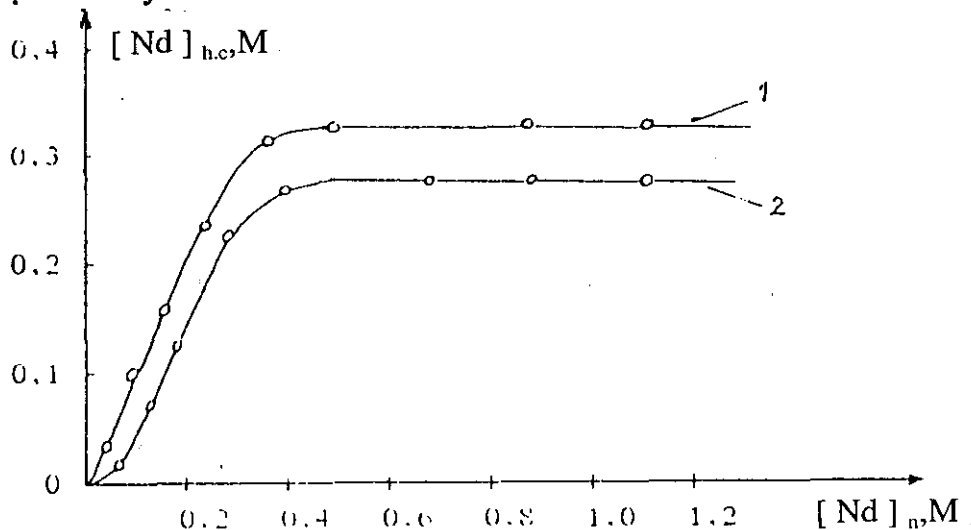
pH	Nồng độ SCN^- , M	Hệ số phân chia	
		$\beta_{Nd/Y}$,	$\beta_{Gd/Y}$
2,0	0,2	1,45	1,64
	0,3	1,39	1,51
	0,5	1,09	1,22
2,5	0,2	1,60	1,69
	0,3	1,50	1,55
	0,5	1,24	1,30
3,0	0,2	1,43	1,48
	0,3	1,35	1,39
	0,5	1,25	1,33

Nguyên nhân là ở chỗ, trong khoảng giá trị pH thấp, độ phân ly của HSCN giảm, nồng độ ion SCN^- trong pha nước cũng giảm theo và chính HSCN cũng bị chiết vào pha hữu cơ. Vì vậy, hệ số phân bố D của Nd, Gd và Y giảm.

Khác với hệ số phân bố D, hệ số phân chia của hai cặp Nd/Y và Gd/Y đạt giá trị cực đại khi pH của pha nước có giá trị 2,5.

c. Đường đẳng nhiệt chiết Nd trong hệ $NdCl_3$ - NH_4SCN - TBP.

Đường đẳng nhiệt chiết Nd biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ Nd^{3+} trong pha hữu cơ vào nồng độ Nd^{3+} trong pha nước ở trạng thái cân bằng. Đây là một thông số cần thiết để tính toán số bậc của hệ chiết. Chúng tôi đã xác định đường đẳng nhiệt chiết Nd đối với trường hợp tỷ lệ nồng độ $[\text{SCN}^-] : [\text{Nd}^{3+}]$ bằng 3 : 1 và 2 : 1 (tính theo mol). Kết quả thu được trình bày trên hình 5.



Hình 5 : Đường đẳng nhiệt chiết Nd trong hệ $\text{NdCl}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP } 50\%$.

1. Tỷ lệ $[\text{SCN}^-] / [\text{Nd}^{3+}]$ trong pha nước bằng 3/1.
2. Tỷ lệ $[\text{SCN}^-] / [\text{Nd}^{3+}]$ trong pha nước bằng 2/1.

Từ hình 5 có thể nhận thấy ở khoảng nồng độ nhỏ, khi nồng độ Nd^{3+} trong pha nước tăng thì nồng độ Nd^{3+} trong pha hữu cơ cũng tăng theo. Sau khi đạt tới giá trị 0,45M, mặc dù nồng độ Nd^{3+} trong pha nước tiếp tục tăng, nồng độ Nd^{3+} trong pha hữu cơ hầu như không đổi và tương ứng với giá trị bão hòa.

3.2 Chiết phân chia Ytri từ hỗn hợp Nd - Y, Gd - Y và Nd - Gd - Y.

Sau khi khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố như nồng độ ion tiocyanat, giá trị pH của pha nước và nồng độ tributylphosphat trong pha hữu cơ tới hệ số phân chia các cặp Nd/Y và Gd/Y, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của ngưỡng yếu tố khác như tỷ lệ Y/Nd và Y/Gd trong các hỗn hợp, nồng độ của muối đẩy tới hệ số phân chia các cặp Nd/Y và Gd/Y trong hệ $\text{LnCl}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP}$.

a. Ảnh hưởng của tỷ lệ Y/Gd trong hỗn hợp hai cấu tử tới hệ số phân chia giữa chúng.

Thí nghiệm được tiến hành với hỗn hợp hai cấu tử có tỷ lệ Y/Nd và Y/Gd thay đổi từ 1 : 9 đến 9 : 1. trước khi đem chiết với TBP, pha nước có tổng nồng độ NTĐH bằng 0,1M ; nồng độ NH_4SCN bằng 0,3M và 0,5M, độ pH = 2,5. Trong tất cả các thí nghiệm, tỷ lệ thể tích pha nước và pha hữu cơ bằng 1 : 1. Kết quả thu được trình bày trên bảng 5.

Bảng 5 : Ảnh hưởng của tỷ lệ Y/Nd , Y/Gd và nồng độ NH_4SCN đến hệ số phân chia các cặp Nd/Y và Gd/Y.

Thông số	[NH_4SCN] , M	Tỷ lệ Y/Nd hoặc Y/Gd				
		9 : 1	7 : 3	5 : 5	3 : 7	1 : 9
D_{Nd}	0,3	0,41	0,40	0,38	0,38	0,37
D_{Y}		0,25	0,28	0,30	0,32	0,33
$\beta_{\text{Nd/Y}}$		1,64	1,42	1,26	1,18	1,12
Mức độ chiết, %		23,00	24,00	25,30	25,60	26,70
D_{Nd}	0,5	1,38	1,31	1,30	1,26	1,24
D_{Y}		0,88	0,92	1,05	1,08	1,12
$\beta_{\text{Nd/Y}}$		1,57	1,42	1,24	1,16	1,11
Mức độ chiết, %		48,50	50,00	52,00	53,60	55,40
D_{Gd}	0,3	0,48	0,45	0,44	0,42	0,41
D_{Y}		0,29	0,30	0,31	0,34	0,35
$\beta_{\text{Gd/Y}}$		1,65	1,50	1,41	1,24	1,17
Mức độ chiết, %		25,00	28,00	29,20	30,40	31,50
D_{Gd}	0,5	1,41	1,35	1,34	1,31	1,30
D_{Y}		0,89	0,91	0,97	1,11	1,14
$\beta_{\text{Gd/Y}}$		1,58	1,48	1,38	1,18	1,14
Mức độ chiết, %		49,10	51,20	52,70	56,20	56,70

Từ bảng 5 có thể nhận thấy khi nồng độ NH_4SCN trong pha nước tăng, hệ số phân bố D của các NTĐH cũng tăng, song hệ số phân chia các cặp Nd/Y và Gd/Y giảm. Điều đó có nghĩa là ion SCN^- đã tạo phức ở mức độ khác nhau với các NTĐH và làm cho khả năng chiết chúng vào pha hữu cơ cũng khác nhau. Tỷ lệ Y/Nd hoặc Y/Gd càng cao thì hệ số phân chia các cặp Nd/Y và Gd/Y càng lớn.

Để khảo sát khả năng phân chia Y khỏi các NTĐH nặng, chúng tôi đã xác định hệ số phân chia của cặp Tb/Y trong hỗn hợp Y-Tb có tỷ lệ Y/Tb = 1 : 1 và nồng độ NH_4SCN bằng 0,5M . Kết quả thu được cho thấy, ở cùng một điều kiện chiết như nhau hệ số phân chia cặp Tb/Y bằng 1,81 và cao hơn hẳn so với Gd/Y và Nd/Y (bảng 5) . Như vậy , bằng phương pháp chiết với TBP từ môi trường clorua-tiocyant, có thể tách Y khỏi các NTĐN nặng dễ dàng hơn so với các NTĐH nhẹ và trung gian.

b. Ảnh hưởng của nồng độ NH_4SCN và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tới hệ số phân chia các cặp Nd/Y và Gd/Y.

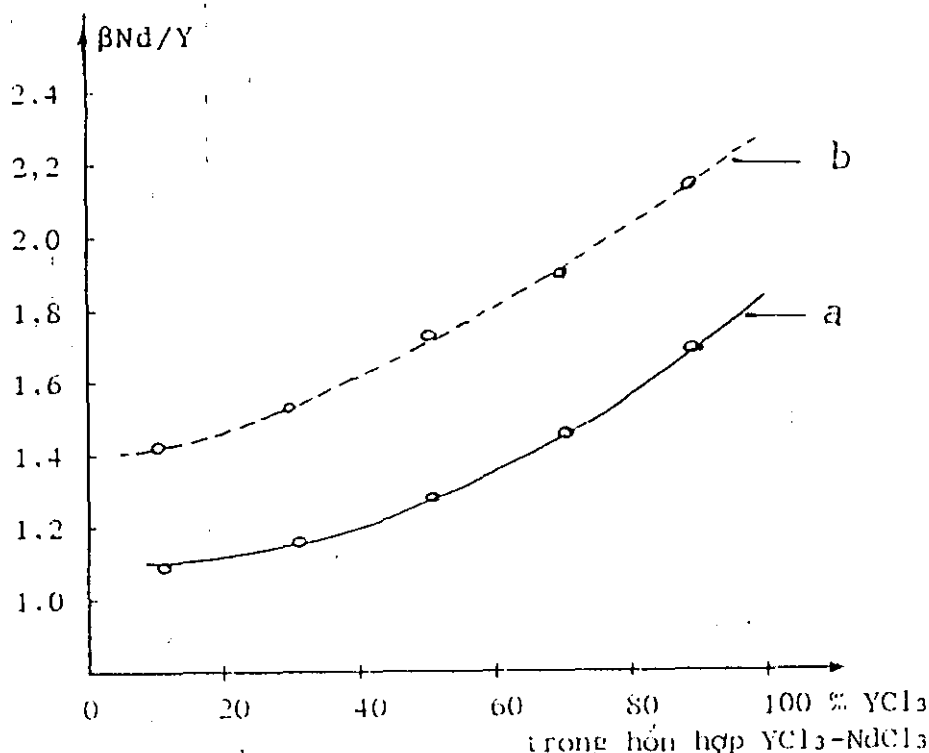
Thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện sau đây : Tỷ lệ Y/Gd và Y/Nd trong hỗn hợp NTĐH ở pha nước bằng 1 : 1. Nồng độ muối đẩy $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ trong pha nước bằng 0,8M. Tỷ lệ thể tích pha nước và pha hữu cơ bằng 1 : 1. Kết quả thu được trình bày trên bảng 6.

Từ bảng 6 có thể nhận thấy, sự có mặt của muối đẩy $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,8M trong pha nước không những làm tăng đáng kể mức độ chiết các NTĐH trong pha hữu cơ mà còn làm tăng hệ số phân chia của các cặp Nd/Y và Gd/Y, đặc biệt là ở vùng nồng độ NH_4SCN cao .

Tiếp theo, chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc hệ số phân chia của cặp Nd/Y vào tỷ lệ Y/Nd trong pha nước khi có mặt muối đẩy $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,8M ; NH_4SCN 0,5M. Kết quả thu được trình bày trên hình 6. Từ hình 6 có thể nhận thấy, nếu tỷ lệ Y/Nd càng cao thì hệ số phân chia cặp Nd/Y càng lớn, khả năng phân chia Y khỏi Nd càng cao.

Bảng 6 : Ảnh hưởng của $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ đến quá trình chiết tách Y từ hỗn hợp hai cấu tử

Hỗn hợp	Thông số	Nồng độ NH_4SCN					
		0,2M		0,3M		0,5M	
		[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] , M		[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] , M		[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] , M	
		0	0,8	0	0,8	0	0,8
Nd-Y	D_{Nd}	0,28	1,78	0,38	2,23	1,30	3,94
	D_Y	0,22	1,30	0,30	1,52	1,05	2,29
	$\beta_{\text{Nd/Y}}$	1,27	1,37	1,26	1,48	1,24	1,72
	Mức độ chiết, %	22,60	59,00	25,30	65,00	52,10	73,40
Gd-Y	D_{Gd}	0,35	2,26	0,44	2,97	1,43	4,98
	D_Y	0,23	1,43	0,31	1,69	0,97	2,43
	$\beta_{\text{Gd/Y}}$	1,43	1,58	1,41	1,76	1,38	2,05
	Mức độ chiết, %	24,20	60,00	29,20	69,00	52,70	79,20



Hình 6 : Ảnh hưởng của tỷ lệ Y/Nd trong pha nước đến hệ số phân chia cặp Nd/Y

a. Không có muối đầy.

b. Al(NO₃)₃ 0,8M

c. Chiết tách Y từ hỗn hợp ba cấu tử Nd - Gd - Y.

Sau khi xác định các yếu tố ảnh hưởng tới hệ số phân chia các cặp Nd/Y và Gd/Y trong các hỗn hợp NTĐH hai thành phần, chúng tôi đã khảo sát khả năng chiết tách Y từ hỗn hợp 3 cấu tử Nd-Gd-Y. Thử nghiệm được tiến hành trong các điều kiện sau đây : Pha nước có pH = 2,5 và tổng nồng độ NTĐH bằng 0,1M với tỷ lệ NdCl₃ : GdCl₃ : YCl₃ = 1 : 1 : 2; nồng độ Al(NO₃)₃ bằng 0,8M; 0,6M; và 0,4M, nồng độ NH₄SCN = 0,5M. Pha hữu cơ : TBP 50% trong dầu hỏa. Quá trình chiết được tiến hành theo 3 bước liên tục với tỷ lệ thể tích pha nước và pha hữu cơ bằng 1 : 1.

Kết quả phân tích NTĐH trong pha nước và pha hữu cơ sau ba lần chiết được trình bày trên bảng 7.

Từ bảng 7 ta có thể nhận thấy, để nâng hiệu suất phân chia Y khỏi Nd và Gd, phải tăng số lần chiết. Rõ ràng, khi số lần chiết tăng, Y càng được làm giàu trong pha nước.

Với nồng độ Al(NO₃)₃ = 0,8M sau ba lần chiết, hàm lượng Y trong pha nước tăng dần từ 44,2% lên 86,3%.

Bảng 7 : Chiết Y từ hỗn hợp ba cấu tử Nd - Gd - Y.

AL(NO ₃) ₃ M	THÔNG SỐ	NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM		
		Nd	Gd	Y
0,4	Thành phần pha nước ban đầu, %	25,20	24,80	50,0
	Thành phần pha nước sau chiết:			
	lần 1, %	22,30	19,70	58,8
	β_{Ln} / Y	1,57	1,80	1,0
	Thành phần pha nước sau chiết:			
	lần 2, %	18,00	15,50	66,5
	β_{Ln} / Y	1,60	1,86	1,0
	Thành phần pha nước sau chiết:			
0,6	lần 3, %	15,70	12,30	72,0
	β_{Ln} / Y	1,76	1,92	1,0
	Thành phần pha nước ban đầu, %	25,90	24,70	49,4
	Thành phần pha nước sau chiết:			
	lần 1, %	22,00	18,80	59,2
	β_{Ln} / Y	1,59	1,82	1,0
	Thành phần pha nước sau chiết:			
	lần 2, %	18,00	15,40	66,6
0,8	β_{Ln} / Y	1,86	1,92	1,0
	Thành phần pha nước sau chiết:			
	lần 3, %	10,90	7,90	81,2
	β_{Ln} / Y	2,08	2,47	1,0
	Thành phần pha nước ban đầu, %	25,10	30,70	44,2
	Thành phần pha nước sau chiết:			
	lần 1, %	21,50	24,00	54,5
	β_{Ln} / Y	1,62	1,84	1,0
	Thành phần pha nước sau chiết:			
	lần 2, %	15,70	17,00	67,3
	β_{Ln} / Y	2,08	2,15	1,0
	Thành phần pha nước sau chiết:			
	lần 3, %	7,50	6,20	86,3
	β_{Ln} / Y	2,30	2,66	1,0

Chúng tôi đã khảo sát thành phần NTĐH trong dung dịch rửa chứa NH₄SCN 0,5M; Al(NO₃)₃ 0,8M, pH = 2,5. Tỷ lệ thể tích pha nước và pha hữu cơ bằng 1 : 1. Kết quả phân

tích thành phần NTĐH trong dung dịch rửa được trình bày trên bảng 8 . Để so sánh, chúng tôi trình bày kết quả phân tích thành phần NTĐH thu được sau khi giải chiết pha hữu cơ bằng 5 thể tích HCl 0,1M.

Bảng 8 : Thành phần NTĐH trong dung dịch rửa pha hữu cơ sau khi chiết lần 1 và dung dịch giải chiết

	THÔNG SỐ	NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM		
		Nd	Gd	Y
Dung dịch rửa pha hữu cơ	Nồng độ, M Thành phần, %	0,00355 23,7	0,00437 29,1	0,00708 47,2
Dung dịch giải chiết	Nồng độ, M Thành phần, %	0,01939 26,2	0,02427 32,8	0,0303 41,0

Từ bảng 8 có thể thấy : Y được làm giàu không đáng kể trong dung dịch rửa. Hàm lượng Y trong tổng NTĐH của dung dịch rửa chiếm vị trí trung gian (47,2 %) giữa pha nước (54,5%) và pha hữu cơ (41,0%) .

3.3. Tách Ytri từ tổng đất hiếm Yên phú.

Sau khi đã khảo sát các thông số cơ bản của quá trình chiết phân chia Y đối với các hỗn hợp NTĐH , chúng tôi áp dụng các thông số thu được để tách Y khỏi tổng đất hiếm Yên phú là một trong số quặng có hàm lượng Y cao nhất ở nước ta.

Sau khi phân hủy tinh quặng bằng H_2SO_4 , các NTĐH phân nhóm nặng (bao gồm cả Y) được tách sơ bộ khỏi các NTĐH phân nhóm nhẹ và trung gian bằng phương pháp kết tủa sunfat kép. tuy nhiên, sau khi phân chia , phân nhóm nặng vẫn còn chứa một lượng đáng kể NTĐH phân nhóm nhẹ và trung gian.

Như vậy, ngoài phân nhóm nặng, mẫu còn chứa một lượng nhất định các NTĐH nhóm trung gian và nhóm nhẹ .Quá trình tách tổng các NTĐH Yên phú thành các nhân nhóm được tiến hành theo ba bước sau đây :

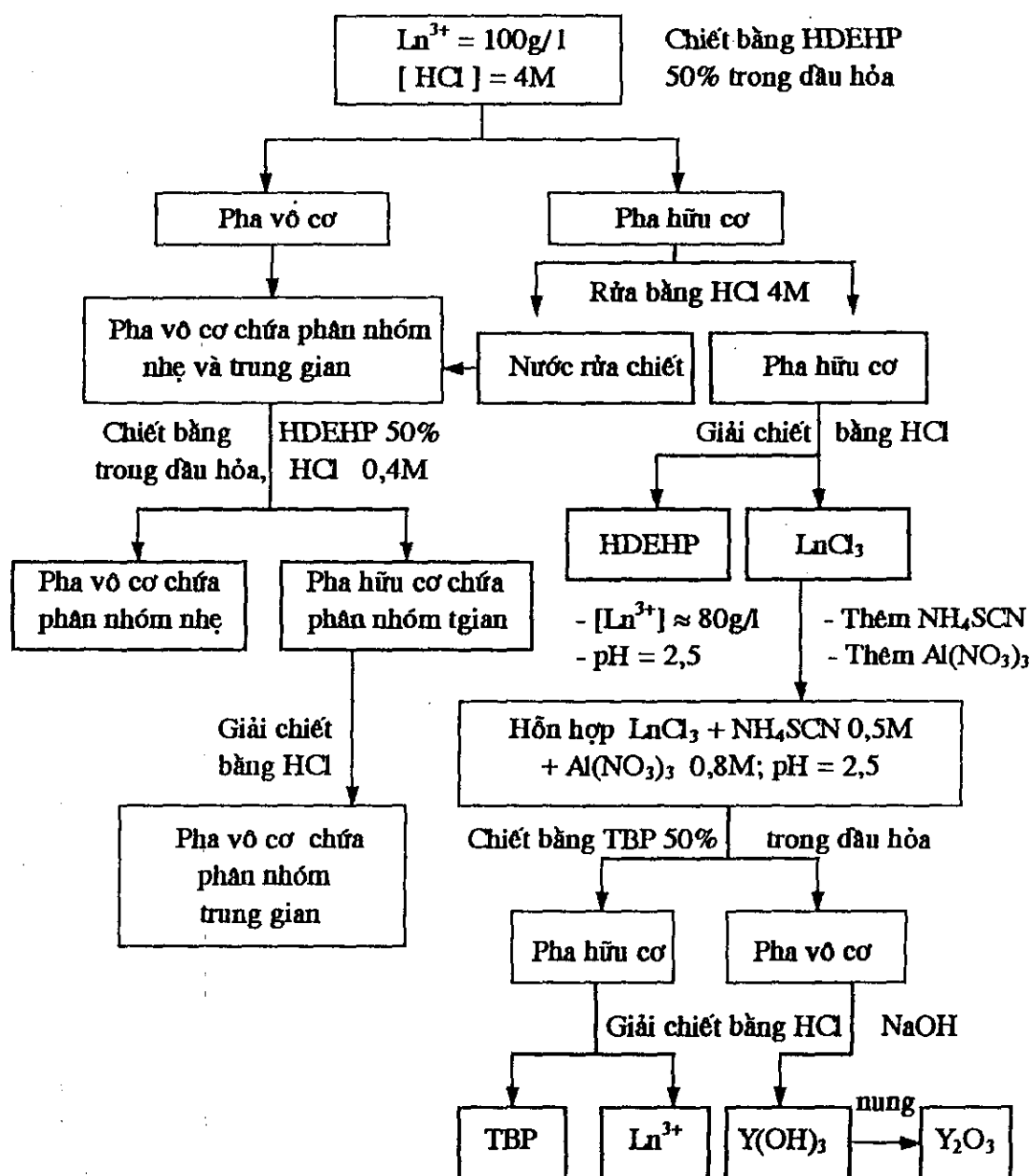
Bước 1: Tách nhóm NTĐH nặng khỏi phân nhóm trung gian và nhẹ

Như các kết quả nghiên cứu ở phần trên chúng tôi áp dụng hệ chiết HDEHP - HCl- $LnCl_3$ để phân chia các phân nhóm nói trên. Sau khi chiết bằng HDEHP (1,5M trong dầu hỏa) từ pha nước chứa HCl 4M và rửa HDEHP bằng dung dịch HCl 4M các NTĐH nặng từ Dy-Lu (kể cả Y) chuyển sang pha hữu cơ. Trong pha nước còn lại chủ yếu là các NTĐH phân nhóm trung gian và phân nhóm nhẹ.

Bước 2: Tách Y khỏi các NTĐH phân nhóm nặng.

Vấn đề này đã được nghiên cứu kỹ lưỡng trong phần trên. Y có thể tách riêng khỏi các NTĐH phân nhóm nặng bằng phương pháp chiết với TBP 50% trong dầu hỏa từ pha nước chứa NH_4SCN 0,5M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,8M và $\text{pH} = 2,5$.

Trên cơ sở các kết quả thu được, chúng tôi đã xây dựng một sơ đồ tổng hợp để tách Y từ tổng NTĐH Yên Phú bằng phương pháp chiết (hình 7).



Hình 7: Sơ đồ tách Ytri chiết từ tổng NTĐH Yên phú bằng phương pháp chiết

Chúng tôi đã áp dụng sơ đồ này để tách Y từ tổng NTĐH Yên Phú. Mẫu tổng NTĐH Yên Phú được hòa tan trong HCl, điều chỉnh nồng độ NTĐH bằng 100g/l, $[HCl] = 4M$, sau đó tiến hành chiết như sơ đồ (hình 7).

Kết quả phân tích thành phần NTĐH ở pha nước trong quá trình chiết được trình bày trên bảng 9.

Bảng 9. Thành phần NTĐH ở pha nước trong quá trình chiết ytri từ tổng NTĐH Yên Phú.

	Thành phần NTĐH , %			
	$\sum Ho + Lu$	Y	$\sum Dy + Sm$	$\sum La + Nd$
Pha nước trước khi chiết với HDEHP	16 , 4	54 , 6	20 , 5	8 , 5
Pha nước trước khi chiết với TBP	22 , 0	75 , 5	2 , 5	—
Pha nước sau khi chiết với TBP	3 , 5	95 , 0	1 , 5	—

Từ bảng 9 có thể nhận thấy : sau khi chiết bằng HDEHP từ pha nước chứa HCl 4M trong pha nước trước khi chiết với TBP, các nguyên tố phân nhóm nhẹ (La - Nd) hầu như không còn lại. Tiếp đó sau khi chiết bằng TBP, trong pha nước còn lại có thể thu Y được làm giàu cho tới 95%. Bằng cách lặp lại quá trình chiết, có thể tăng dần độ sạch của Y trong sản phẩm. Chúng tôi đã tách được 450 g ôxit Ytri có độ sạch 98 - 99%.

KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát điều kiện chiết làm giàu đất hiếm nặng bằng NTĐH từ môi trường HCl 4M. Sau khi chiết rửa pha hữu cơ bằng dung dịch HCl có nồng độ khác nhau để tăng độ sạch của sản phẩm.

2. Đã khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ TBP, nồng độ SCN^- và pH, pha nước đến hiệu suất chiết và khả năng phân chia các nguyên tố Gd, Nd, Y trong hệ TBP - SCN^- . Điều kiện tối ưu cho quá trình này: pH 2,5, $[SCN^-]/[Ln^{3+}] = 2 + 3$, 50%TBP. Nghiên cứu khả năng chiết tách Y từ hỗn hợp Nd - Y, Gd - Y và Nd - Gd - Y với các thông số sau : pH 2,5 ; $Al(NO_3)_3$ 0,8M và NH_4SCN 0,5M.

3. Trên cơ sở các số liệu nghiên cứu đã định hướng công nghệ tách Ytri từ tổng đất hiếm Yên phú và thu được sản phẩm Y_2O_3 có độ sạch khoảng 98% - 99%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. An. N. Nesmeyanov. Radiochemistry. MOSCOW "Mir" , P.222-232, (1974).
2. S.Al. Fared, F. Zantuti, Yu.S.Krulov. Use of complex-forming agents for extraction separation cerium group of rare earth elements in system with neutral organophosphorous extractants. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, Vol 125, No 2, P. 381-391, (1988)
3. G.A. Yadodin, V.v. sergievski, L.v. Evdokimova. J. Inorg. Chem. Vol. 26, No 1, P. 179-182, (1981).
4. G.V. Korpusov. Extraction methods of separation of rare earth elements. Proc. Int. Solv. Ext. Conf. ISEC 88, Moscow, Vol.3, p.126-129, (1988).
5. H.Bostian, M. Smutz. J. Inorg. Nucl. Chem. Vol.26, No 5, p.825, (1964).
6. Г.В. Корпусов, Н.А. Данилов и др. Закономерности экстракции р.з. э нафтеновыми кислотами. Радиохимия, No 3, (1975).
7. USA Patent No 3715424.
8. H. Hamaguchi, R. Kuroda, N. Onuma. Talanta 10. 1. 120 (1963).
9. US Patent No 3757687
10. S.M. Deshpande, S.L. Mishara. Recovery of high purity Y_2O_3 by solvent extraction route using organo-phosphorous extra.ctants.International Conference on advances in Chemical metallurgy. Jan. 9-11, (1991).
11. Taichi Sato. and Keiichi Sato. Extraction of lanthanum and Yttrium from aqueous thioxanate solution by neutal organophosphorous compounds. Preceeding of the International solvent Extration Conferece. Tokyo. part A, p.186-190, (1990).
12. L. Rosicky, J. Hals. Solvent Extraction of Yttrium by TBP from acidic organic-aqueous solution. J. Radioanalytical Chemistry, Vol. 80, No 1-2, p.43-48, (1982).
13. А.И. Михайличанко
Радиохимия, Т.17, No 3, с. 349-355, (1975).
14. K. Rengan, H.C. Griffin . Fast Radiochemical Separation of Yttrium from fission products Radiochemical and Radioanalytical letters. Vol. 24, No 1, p. 1-8, (1976)
15. F. Villami. Rare earth Technology and Applications park Ridge-new Jersey U.S.A p.24-24, (1980).
16. A Eira and M. Inamura. Patent Tokyo Kokoku sho 55-45495