

LỜI CẢM ƠN

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

- Ban lãnh đạo Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia.
- Ban Kế hoạch - Tài chính Trung tâm KHTN&CNQG đã hết lòng giúp đỡ tạo điều kiện để chúng tôi hoàn thành tốt nhiệm vụ được giao.

Chúng tôi xin cảm ơn các bạn đồng nghiệp trong và ngoài Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia đã giúp đỡ giải quyết các khó khăn khi tiến hành đề tài.

Báo cáo tổng kết đề tài “ Thu hồi ytri, europi từ đất hiếm Yên Phú và một số ứng dụng đất hiếm “ gồm 4 phần chính :

- Phần thứ nhất : Thu hồi europi và ytri từ đất hiếm Yên Phú bằng phương pháp chiết
- Phần thứ hai : Quy trình chế tạo ôxit ytri và ôxit europi sạch bằng phương pháp sắc ký
- Phần thứ ba : Chế tạo monolith - autocatalyst chứa đất hiếm và thiết bị lọc khí thải ô tô (xe máy)
- Phần thứ tư : Nghiên cứu ứng dụng các nguyên tố đất hiếm để bảo vệ kim loại và hợp kim

**TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU**

PHẦN THỨ NHẤT

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI CẤP TRUNG TÂM

**“ THU HỒI YTRI VÀ EUROPI TỪ ĐẤT HIẾM YÊN PHÚ
BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT ”**

Chủ nhiệm đề tài: Lưu Minh Đại

Các cán bộ tham gia đề tài:

Đặng Vũ Minh; Ngô Sỹ Lương

Bùi Duy Cam; Vũ Thị Yến

Nguyễn Đình Luyện; Đặng Vũ Lương

2005-48-237.1KQ

5316-TK

HÀ NỘI 1997

11/5/05.

MỤC LỤC

	TRANG
MỞ ĐẦU	1
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	3
1. Phân chia phân nhóm đất hiếm nặng, nhẹ	3
2. Tách Eu bằng phương pháp khử - chiết	8
2.1. Phân bố một số NTĐH	8
2.2. Đường đẳng nhiệt chiết	9
2.3. Quá trình khử Eu bằng Zn bột	9
2.3.1 Ảnh hưởng nồng độ HCl	9
2.3.2 Ảnh hưởng của lượng Zn bột	10
2.3.3 Tách Eu từ hỗn hợp Sm, Eu, Gd	11
3. Tách chiết Ytri	12
3.1. Tách chiết Ytri trong hệ $\text{LnCl}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP}$	12
3.3.1 Nghiên thông số cơ bản của quá trình chiết	12
3.3.2 Chiết phân chia Ytri từ hỗn hợp Nd-Y, Gd-Y và Nd-Gd-Y	15
3.2. Tách Y trong hệ $\text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP}$	20
3.2.1. Ảnh hưởng nồng độ NH_4SCN đến D và B	20
3.2.2. Đường đẳng nhiệt chiết Y, Gd, Nd	20
3.2.3. Chiết tách Y từ hỗn hợp Y, Nd, Gd	21
4. Chiết tách Ytri và Europi từ đất hiếm Yên Phú	22
KẾT LUẬN	24
TÀI LIỆU THAM KHẢO	24

MỞ ĐẦU

Các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật và đời sống. Một số hợp kim chứa 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 dùng trong các động cơ, máy gia tốc proton, máy tính. Trong lĩnh vực công nghệ thủy tinh, các NTĐH được dùng làm bột mài bóng, làm chất khử màu hoặc chất tạo màu cho thủy tinh cũng như để sản xuất kính đổi màu, các loại thấu kính và thiết bị quang học. NTĐH còn được sử dụng để sản xuất chất xúc tác trong công nghệ hoá dầu và tổng hợp hữu cơ.

Hiện nay nhu cầu sử dụng một số NTĐH sạch tiếp tục tăng, chủ yếu để chế tạo các loại vật liệu đặc biệt. Yttri được sử dụng trong lĩnh vực chế tạo vật liệu siêu dẫn, europi để điều chế vật liệu phát quang. Một số loại quặng đất hiếm của ta có thành phần giàu yttri và cũng có thành phần đáng kể europi - đó là sa khoáng ven biển và đặc biệt là quặng đất hiếm nặng Yên Phú. Vì vậy, việc nghiên cứu áp dụng kỹ thuật thu hồi các kim loại này từ quặng đất hiếm có ý nghĩa không những chỉ về khoa học và cả về thực tiễn.

Do tính chất hoá lý rất gần nhau (hằng số bền của phức, hệ số phân bố ...) mà yttri được xếp vào dãy các NTĐH và vị trí nằm ở vùng Ho - Er. Phụ thuộc vào hệ chiết áp dụng, yttri có thể nằm ở vùng đất hiếm nặng hoặc vùng đất hiếm nhẹ. Đây là cơ sở cho kỹ thuật 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 hoàn toàn khác hẳn nhau : Hệ chiết thứ nhất, Y nằm ở phân nhóm nặng, Y và phân nhóm nặng được tách khỏi các NTĐH nhẹ; trong hệ thứ hai, Y được đưa sang vị trí phân nhóm nhẹ để tách riêng Y khỏi các NTĐH nặng.
- Phương pháp thứ hai sử dụng hệ chiết sao cho vị trí của Y nằm ngoài dãy NTĐH. Muốn vậy, phải đưa vào hệ đồng thời ít nhất là 2 tác nhân chiết ở một hoặc hai pha. Phương pháp này cho phép thu yttri có độ sạch cao [1].

Hệ chiết thường được sử dụng để thu hồi Y là TBP - NH_4SCN - LnCl_3 , photphonat - LiBr - LnBr_3 , HDEHP - EDTA - LnCl_3 . Taichi Sato [2] đã nghiên cứu quá trình chiết Y bằng TBP và TOPO từ môi trường tiocyanat. Hợp chất chiết có dạng $\text{Y}(\text{SCN})_3 \cdot 4\text{TBP}$. Hệ số phân bố D tăng khi nồng độ ion SCN^- tăng và giảm khi nồng độ HCl tăng. Khi nhiệt độ chiết tăng từ 10 - 50°C, hệ số phân bố D cũng tăng và giá trị D_Y lớn hơn đáng kể so với giá trị D_{La} . Rosicky và Hala [3] đã thông báo khả năng chiết Y(III) bằng TBP từ dung dịch hỗn hợp axit HNO_3 - HClO_4 . Y cũng có thể tách khỏi các NTĐH bằng phương pháp chiết với di-n-butylphosphat từ hai môi trường khác nhau NaNO_3 và KSCN .

Trong số các tác nhân chiết axit cơ photpho, axit di(2-etylhexyl) photphoric (HDEHP) được sử dụng rộng rãi hơn cả. HDEHP dễ tổng hợp, bền về hoá học và phóng xạ, ít tan trong nước. Đã có nhiều công trình nghiên cứu khả năng chiết phân chia Y bằng HDEHP. HDEHP rất hữu hiệu trong việc tách Y khỏi hỗn hợp các sản phẩm phân hạch từ nhiên liệu lò phản ứng hạt nhân: Chiết Y từ dung dịch HCl 0,1 - 0,3M bằng HDEHP 0,75M trong dầu

hòa; giải chiết bằng HCl 8M [4]. F. Vallani [5] 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 0,25M. Lượng chất tạo phức như EDTA, DTPA gấp 0,4 - 1,5 lần tổng hàm lượng đất hiếm. Sau 7 lần chiết thu được Y có độ sạch lớn hơn 99% từ dung dịch ban đầu chứa 70% Y_2O_3 . Hệ số phân chia của Y đối với các NTĐH gần như không đổi với mọi tác nhân chiết. Vì vậy để tăng hệ số phân chia, công ty Shin-Estu Chemical Co đã sử dụng môi trường hỗn hợp clorua-nitrat. Công ty Nippon Yttrium [6] sử dụng 2 tác nhân chiết HDEHP và axit versatic hoặc axit versatic và muối amoni bậc bốn. Đầu tiên các NTĐH nặng được chiết lên pha hữu cơ chứa axit versatic, Y ở lại trong pha nước; sau đó Y được chiết sang pha hữu cơ chứa HDEHP, còn các NTĐH nhẹ ở lại pha nước. Tác giả công trình [7] đã giới thiệu quy trình tách Y từ tinh quặng chứa 60% Y_2O_3 thu được sau phân chia phân nhóm. Trước hết dùng HDEHP và PC 88A 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%.

Europi là một trong số các NTĐH hiếm nhất do hàm lượng của Eu trong quặng đất hiếm rất thấp và tính chất hoá học của Eu(III) rất giống với Sm(III), Gd(III), nên việc tách Eu khỏi hỗn hợp các NTĐH gặp nhiều khó khăn. Cho đến nay hầu hết các phương pháp tách Eu từ hỗn hợp đất hiếm đều dựa trên nguyên tắc khử Eu^{3+} về Eu^{2+} , sau đó tách riêng Eu^{2+} khỏi các NTĐH khác bằng phương pháp kết tủa, phương pháp sắc ký trao đổi ion hay phương pháp chiết lỏng-lỏng. Để khử Eu^{3+} về Eu^{2+} , một số tác giả đã dùng các tác nhân khử như: Amalgam kim loại kiềm, amalgam kẽm, bột kẽm hoặc dùng điện phân. Nếu dùng các chất khử mạnh như amalgam kim loại kiềm, ngoài Eu(III) có thể khử được cả Sm(III) và Yb(III) về trạng thái hoá trị (II). Trong dung dịch nước các tác nhân khử yếu hơn như bột kẽm, amalgam kẽm chỉ khử chọn lọc Eu(III). Mức độ bền của một số các NTĐH (II) giảm theo dãy Eu(II) - Yb(II) - Sm(II). Trong dung dịch nước Eu(II) tương đối bền, còn Sm(II) và Yb(II) kém bền hơn do sự khác nhau về thế oxy hoá-khử của chúng. Trong trường hợp này để tách Eu(II) khỏi các NTĐH có thể kết tủa $EuSO_4$ từ dung dịch muối sunfat, $EuCl_2 \cdot 2H_2O$ từ dung dịch chứa HCl hoặc kết tủa $Ln(OH)_3$ trong khi Eu(II) nằm lại trong dung dịch [8]. Phương pháp này cho sản phẩm khá sạch nhưng tiêu thụ nhiều hoá chất, phải lặp lại quá trình nhiều lần. Theo phương pháp khử-trao đổi ion dung dịch clorua đất hiếm được đi qua cột 1 chứa amalgam kẽm để khử Eu(III), sau đó đi qua cột 2 chứa nhựa cationit (Dowex 50x5). Dung dịch rửa là HCl 1M. Sản phẩm europi có độ sạch khá cao [9]. Phương pháp khử - chiết đã được Peppard và các tác giả [8,10] nghiên cứu để tách europi bằng tác nhân khử amalgam kẽm và tác nhân chiết HDEHP, HDOPP, HEHPP. Trong các dung môi chiết nói trên, hệ số phân bố của europi(II) rất nhỏ nên có thể xem như toàn bộ Eu(II) nằm lại trong pha nước vì hệ số phân chia Ln^{3+}/Ln^{2+} cao. Bằng phương pháp này có thể nhận được Eu sạch từ các dung dịch đất hiếm nghèo europi.

Nội dung nghiên cứu được trình bày trong báo cáo gồm 3 điểm chính:

1. Tách phân chia hai phân nhóm đất hiếm.
2. Tách Ytri khỏi các nguyên tố đất hiếm phân nhóm nặng.
3. Tách Europi khỏi các nguyên tố đất hiếm phân nhóm nhẹ.

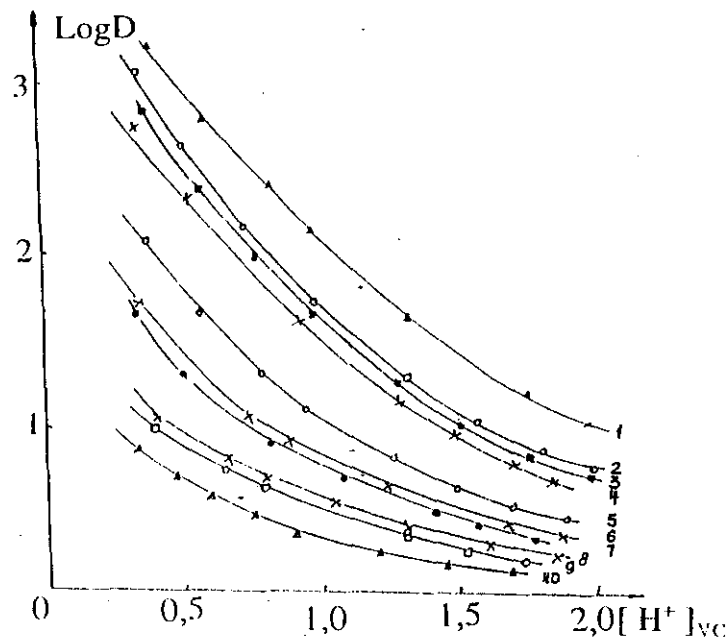
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Dung dịch muối clorua, tricloaxetat của các NTĐH được điều chế bằng phương pháp hoà tan các ôxyt NTĐH sạch trong HCl, CCl_3COOH . Bột kẽm dùng nghiền cứu quá trình khử-chiết có độ sạch 99,9% và cấp hạt 20-50 mesh. Các hoá chất khác được sử dụng đều thuộc loại tinh khiết phân tích PA. Tác nhân chiết sử dụng tri-n-butylphosphat (TBP) và di (2-ethylhexyl) photphoric (HDEHP) - sản phẩm của hãng BDH Chemicals Ltd Poole England. TBP và HDEHP được pha loãng trong dầu hỏa phân đoạn nhiệt độ sôi 170-210°C và nồng độ được tính theo phần trăm thể tích hoặc nồng độ M.

Quá trình chiết các NTĐH bằng TBP, HDEHP trong dầu hỏa được tiến hành trên phễu chiết có dung tích 15-20 ml. Tỷ lệ thể tích pha nước và pha hữu cơ là 1:1. Nồng độ đất hiếm trong pha nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch chuẩn DTPA trong sự có mặt arsenazo III ở vùng đệm thích hợp; đất hiếm trong pha hữu cơ cần được giải chiết rồi mới được chuẩn độ. Thành phần của từng NTĐH trong hỗn hợp được xác định bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion trên cột aminex và phép chuẩn độ vi lượng. Hệ số phân bố của các NTĐH được xác định bằng tỷ số nồng độ đất hiếm ở pha hữu cơ và nồng độ đất hiếm ở dung dịch nước trong trạng thái cân bằng. Hệ số phân chia của hai NTĐH được xác định bằng tỷ số giữa hệ số phân bố của chúng.

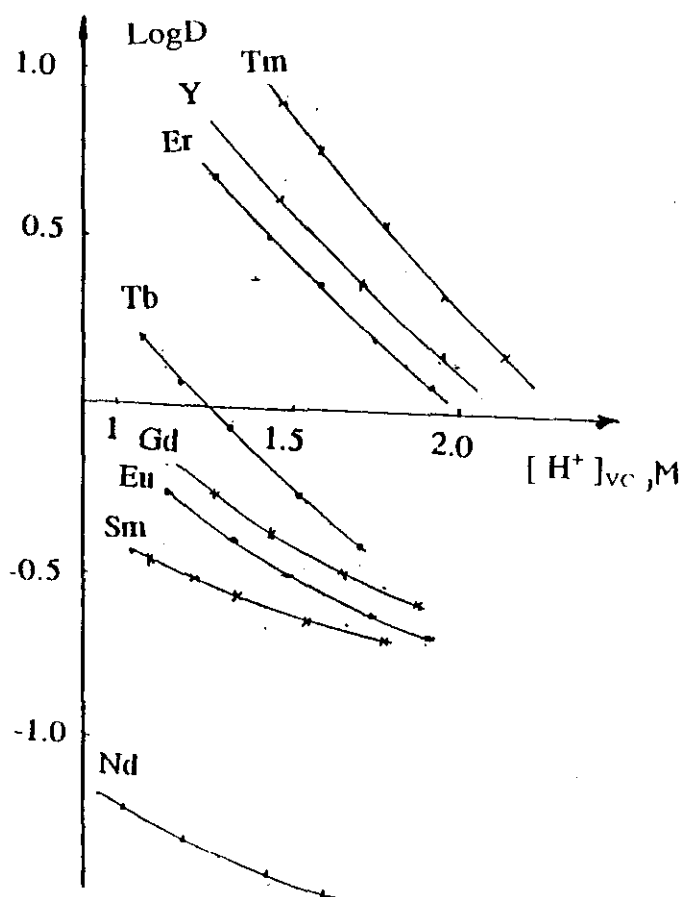
1. Phân chia phân nhóm đất hiếm nặng, nhẹ

Hệ chiết LnCl_3 - HCl - HDEHP thường được sử dụng để thu hồi đất hiếm nặng, tuy vậy vẫn còn một số nhược điểm như: Dung lượng chiết của hệ thấp, dung dịch giải chiết có nồng độ axit cao. Chiết đất hiếm bằng HDEHP từ dung dịch của hỗn hợp axit HCl và CCl_3COOH đã được nghiên cứu nhằm thăm dò khả năng khắc phục những tồn tại này. Trên hình 1 biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị hệ số phân bố các NTĐH vào nồng độ CCl_3COOH cân bằng trong pha nước.

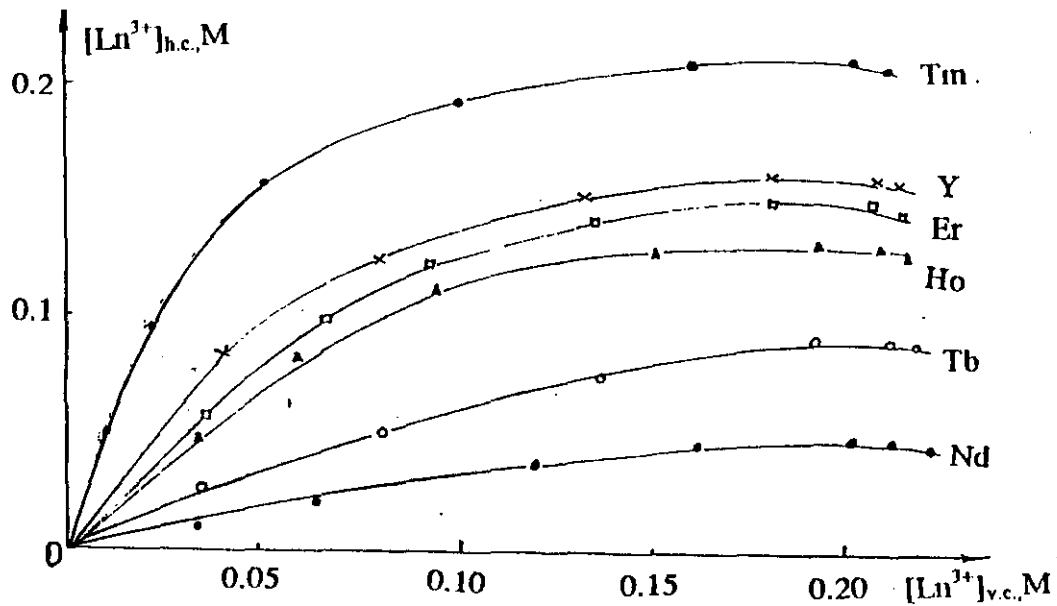


Hình 1. Sự phụ thuộc Log D của Tm(1), Y(2), Er(3), Ho(4), Tb(5), Gd(6), Sm(7), Nd(8), Pr(9), La(10) vào nồng độ CCl_3COOH

Từ những đường cong phân bố trên hình 1 ta thấy, hệ số phân bố của các NTĐH khá lớn (giá trị D của lantan - nguyên tố đứng cuối dãy đất hiếm - trong hệ nghiên cứu lớn hơn giá trị D của lantan trong hệ chiết chỉ có HCl) cho phép thu hồi làm sạch tổng đất hiếm một cách dễ dàng. Tuy nhiên hệ số phân chia các NTĐH và hai phân nhóm nặng, nhẹ còn thấp. Việc sử dụng dung dịch hỗn hợp HCl + CCl_3COOH không những làm tăng khả năng phân chia hai phân nhóm này (xem hình 2) mà còn tăng dung lượng chiết của hệ Ln^{3+} - 1,2M HCl - 0,8M CCl_3COOH - 50% HDEHP lớn hơn gấp khoảng 2 lần dung lượng chiết đất hiếm từ dung dịch HCl (xem hình 3), điều này rất có ý nghĩa trong việc triển khai công nghệ phân chia đất hiếm.



Hình 2 . Sự phụ thuộc LogD của Tm, Y, Er, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd vào nồng độ CCl_3COOH trong hệ chiết: Ln^{3+} - 1,2M HCl - CCl_3COOH - 50% HDEHP



Hình 3. Đường đẳng nhiệt chiết một số NTĐH trong hệ:
 Ln^{3+} - 1,2M HCl - 0,8M CCl_3COOH - 50% HDEHP

Các nguyên tố đất hiếm nặng Tm, Er được làm giàu bằng cách chiết dung dịch chứa hỗn hợp một số đất hiếm bằng HDEHP 50% trong dầu hỏa từ môi trường 2 axit HCl và CCl_3COOH . Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện sau: Nồng độ NTĐH $1,16 \cdot 10^{-2}\text{M}$, HCl 1,2M và CCl_3COOH 0,8M. Dung dịch rửa pha hữu cơ là hỗn hợp HCl 1,2M và CCl_3COOH 2M. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả làm giàu NTĐH nặng Tm, Er từ hỗn hợp một đất hiếm

N/ số đất hiếm	Thành phần ban đầu		Chiết				Rửa pha hữu cơ			
			Pha nước		Pha hữu cơ		Pha nước		Pha hữu cơ	
	$C_M \cdot 10^1$	%	$C_M \cdot 10^1$	%	$C_M \cdot 10^1$	%	$C_M \cdot 10^1$	%	$C_M \cdot 10^1$	%
Tm	0,250	21,53	0	0	0,25	41,95	0,130	32,59	0,120	61,85
Er	0,215	18,55	0,031	5,42	0,178	30,20	0,131	32,81	0,047	24,23
Tb	0,114	9,81	0,056	9,61	0,080	13,59	0,066	16,60	0,014	7,22
Sm	0,131	11,30	0,090	15,45	0,040	6,71	0,034	8,40	0,006	3,10
Nd	0,218	18,76	0,184	31,70	0,031	5,25	0,026	6,45	0,005	2,58
La	0,232	20,04	0,219	37,92	0,015	2,50	0,013	3,15	0,002	1,03
Σ	1,160	100	0,580	100	0,594	100	0,400	100	0,194	100

Qua bảng 1 ta thấy từ dung dịch tổng đất hiếm ban đầu có thành phần NTĐH nặng 40% (Tm, Er) và hỗn hợp axit HCl 1,2M, CCl₃COOH 0,8M các NTĐH nặng này có thể được làm giàu ở pha hữu cơ tới 72% và 86% (sau khi rửa pha hữu cơ). Như vậy bằng phương pháp chiết - rửa chiết có thể phân chia được phân nhóm đất hiếm nặng và phân nhóm đất hiếm nhẹ.

Ytri được làm giàu bằng phương pháp chiết nhiều lần với HDEHP 50% trong dầu hỏa từ pha nước chứa các hợp chất NTĐH có thành phần, nồng độ khác nhau; hợp chất HCl 1,5M và CCl₃COOH 0,8M. Kết quả thử nghiệm được trình bày ở bảng 2,3.

Bảng 2. Kết quả làm giàu Y từ hỗn hợp Y, Tb, Nd, La

C _{1,n}	L _n	Thành phần đất hiếm ban đầu (%)	Thành phần hỗn hợp chiết lần 1 (%)	Thành phần hỗn hợp chiết lần 2 (%)	Thành phần hỗn hợp chiết lần 3 (%)	Thành phần hỗn hợp chiết lần 4 (%)	Thành phần hỗn hợp chiết lần 5 (%)
0,3	Y	48,3	77,9	84,2			
	Tb	18,8	14,5	11,1			
	Nd	20,1	5,6	3,3			
	La	12,8	2,0	1,4			
0,2	Y	49,2	74,8	82,8	83,9	84,8	
	Tb	19,6	15,4	11,8	11,0	10,3	
	Nd	21,2	7,7	3,6	3,5	3,4	
	La	10,0	2,1	1,8	1,6	1,4	
0,1	Y	49,2	71,8	73,8	76,1	79,5	82,2
	Tb	19,6	17,0	16,3	15,2	12,8	11,0
	Nd	21,2	8,4	7,5	6,8	6,2	5,6
	La	10,0	2,8	2,4	1,9	1,5	1,2

Qua bảng 2 ta thấy khi nồng độ ban đầu của NTĐH càng cao thì số lần chiết để đạt được cùng giá trị về hàm lượng Y càng ít. Để đạt được hàm lượng Y khoảng 84% từ hàm lượng ban đầu 48%, cần tiến hành chiết 2 lần từ dung dịch có nồng độ đất hiếm 0,3 M và 4 lần, 5 lần đối với dung dịch có nồng độ đất hiếm ban đầu 0,2 M; 0,1 M.

Bảng 3. Kết quả làm giàu Y, Eu từ hỗn hợp Er, Y, Eu, Nd

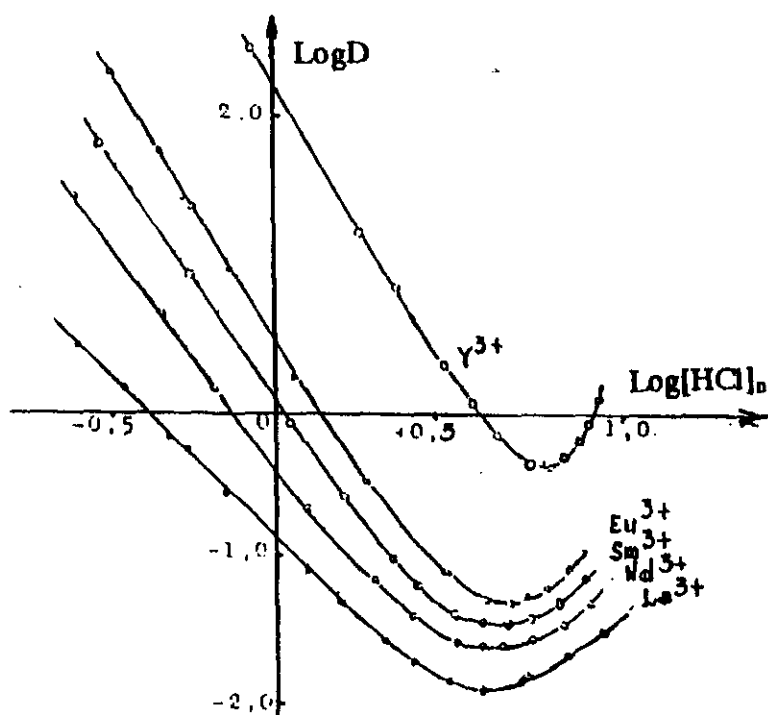
Hỗn hợp đất hiếm		Chiết lần 1		Chiết lần 2		Chiết lần 3	
Ln	%	Vô cơ %	Hữu cơ %	Vô cơ %	Hữu cơ %	Vô cơ %	Hữu cơ %
Er	10,4	3,0	25,0		12,5		
Y	28,8	8,3	69,1		34,4		
Eu	4,8	6,2	1,5	6,6	3,1	3,7	36,4
Nd	56,0	82,5	4,4	93,4	50,0	96,3	63,6
Er	9,3	2,3	21,3		10,0		
Y	26,8	6,7	61,4		26,7		
Eu	10,2	14,9	1,3	9,3	33,3	6,1	40,0
Nd	53,7	76,1	16,0	90,7	30,0	93,9	60,0
Er	8,8	1,7	18,7		6,7		
Y	23,8	5,8	51,3		23,3		
Eu	20,5	24,2	15,0	18,9	40,0	14,0	60,0
Nd	46,9	68,3	15,0	81,1	30,0	86,0	40,0

Các kết quả thu được cho thấy phương pháp chiết, rửa chiết ở những điều kiện thích hợp có thể phân chia hai phân nhóm đất hiếm nặng, nhẹ chứa các phân đoạn giàu Y và Eu để làm nguyên liệu ban đầu cho giai đoạn thu hồi các nguyên tố này.

2. Tách Eu bằng phương pháp khử- chiết

2.1. Phân bố một số NTĐH giữa HCl và HDEHP

Các thí nghiệm được tiến hành với pha hữu cơ - 50% HDEHP trong dầu hỏa, pha nước chứa 0,10 M đất hiếm(Ln) và nồng độ HCl thay đổi trong khoảng 0,2M - 10,0 M. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 4



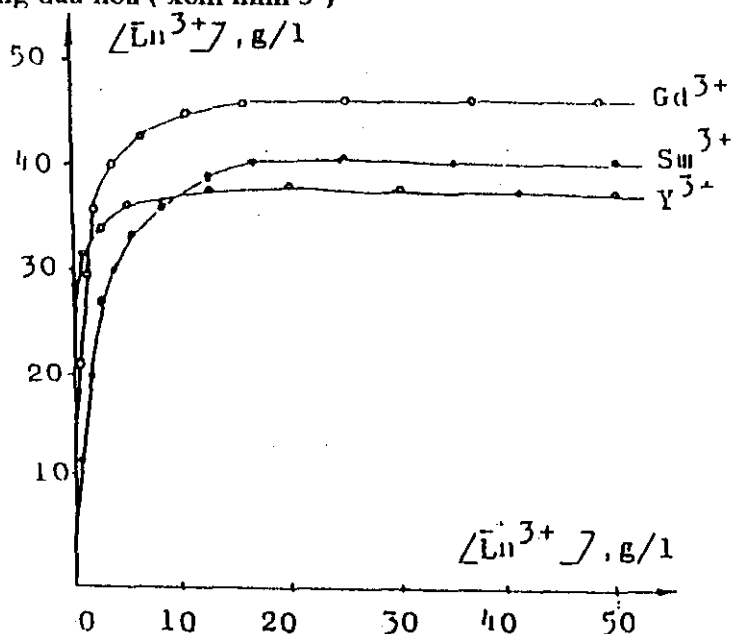
Hình 4 . Sự phụ thuộc LogD vào Log[HCl] của Y^{3+} (1), Eu^{3+} (2), Sm^{3+} (3), Nd^{3+} (4), La^{3+} (5).

Từ hình 4 ta thấy, khi nồng độ HCl cân bằng trong pha nước thay đổi từ 0,2 M đến 10M giá trị D giảm dần và đạt giá trị cực tiểu ở vùng nồng độ HCl_{cb} từ 4,5 M đến 7 M sau đó D tăng lên. Hai nhánh của đường cong biểu diễn sự phụ thuộc LogD vào Log[HCl] khi chiết NTĐH bằng HDEHP có thể được giải thích bằng 2 cơ chế chiết khác nhau.

Khi $[HCl]_{cb}$ trong dung dịch nước < 0,4 M các NTĐH (III) đều có hệ số phân bố cao và hầu hết bị chiết hoàn toàn vào pha hữu cơ. Ngược lại, theo Peppard[1], Eu^{2+} trong hệ này có hệ số phân bố rất nhỏ, không bị chiết vào pha hữu cơ. Vì vậy có thể chọn nồng độ HCl_{cb} trong pha nước là 0,4 M để chiết tách các NTĐH (III) ra khỏi Eu^{2+} bằng HDEHP.

2.2. Đường đẳng nhiệt chiết trong hệ LnCl_3 - HCl - HDEHP

Đường đẳng nhiệt chiết Y, Gd, Sm đã được xây dựng trong hệ LnCl_3 - 0,4 M HCl - HDEHP 80% trong dầu hỏa (xem hình 5)



H.5. Đường đẳng nhiệt chiết Y, Gd, Sm

Kết quả từ hình 5 cho thấy, khi nồng độ NTĐH trong pha nước tăng đến 10 - 15 g/l nồng độ NTĐH trong pha hữu cơ tăng nhanh và không đổi ở khoảng 30 - 45 g/l - đây là giá trị dung lượng chiết của hệ.

2.3. Quá trình khử Eu bằng Zn

2.3.1. Ảnh hưởng nồng độ HCl

Nồng độ HCl ban đầu được thay đổi từ 0,1 M đến 2,0 M trong thể tích 5 ml với 200 mg Zn. Kết quả thu được trình bày trên bảng 4

Bảng 4. Độ hòa tan của Zn bột trong dung dịch HCl

[HCl] ban đầu, M	2,00	1,50	1,00	0,75	0,50	0,25	0,10
Sau khi lắc 10 phút: Phần Zn hoà tan, % [HCl] cuối, M	75,6 1,06	60,1 0,75	52,8 0,33	35,8 0,30	17,9 0,29	12,2 0,11	8,1
Sau khi lắc 15 phút: Phần Zn hoà tan, % [HCl] cuối, M	86,9 0,91	69,1 0,64	65,1 0,30	38,2 0,27	26,0 0,18	14,6 0,06	8,1

Như vậy, trong những thí nghiệm nói trên, nếu nồng độ HCl ban đầu $< 1\text{ M}$ thì nồng độ HCl cuối phản ứng mới là $< 0,4\text{ M}$ - tương ứng với khoảng nồng độ để chiết hoàn toàn các NTĐH (III) vào pha hữu cơ.

Ảnh hưởng của nồng độ HCl ban đầu đến phần Eu nằm lại trong pha nước được tiến hành ở những điều kiện sau : $[\text{Eu}] = 0,1\text{ M}$; $\text{Zn} / \text{Eu} = 2,61\text{ (g/g)}$; $V_{\text{nước}} / V_{\text{hữu cơ}} = 5\text{ml} / 5\text{ml}$; Thời gian khử = 10ph, chiết = 5ph. Kết quả thu được trình bày trên bảng 5 .

Bảng 5. Phân bố Eu giữa 2 pha ở nồng độ HCl khác nhau

$[\text{HCl}]_{\text{bđ}}, \text{M}$	$[\text{HCl}]_{\text{c}}, \text{M}$	Phần Eu ở lại pha nước, %	Phần Eu được chiết vào pha hữu cơ, %
0,05		38,3	61,7
0,10		45,6	54,4
0,20	0,02	52,6	47,4
0,30	0,09	53,4	46,6
0,55	0,10	76,6	23,4
0,80	0,28	93,9	6,1
1,00	0,38	96,2	3,8
1,30	0,42	97,5	2,5
1,55	0,58	96,8	3,2
2,05	0,81	96,0	4,0
2,55	1,05	96,6	3,4

2.3.2. Ảnh hưởng của lượng Zn bột

Các kết quả khảo sát về sự ảnh hưởng của lượng Zn bột đến hiệu suất khử Eu^{3+} về Eu^{2+} (xem bảng 6) cho thấy, để giữ Eu ở lại trong pha nước dưới dạng Eu^{2+} và đồng thời chiết được hoàn toàn các NTĐH hóa trị 3+ vào pha hữu cơ ($[\text{HCl}]_{\text{cb}} < 0,4\text{ M}$), tỷ lệ trọng lượng $\text{Zn} / \text{Eu} = 1,63$ là tối ưu.

Bảng 6. Phân Eu còn lại trong pha nước ở Zn/Eu khác nhau

Tỷ lệ Zn/Eu g/g	0,65	1,31	1,63	1,96	3,92	6,54	10,46
Phần Eu còn lại trong pha nước, %	36,20	87,19	96,35	96,33	97,15	97,46	98,15
$[\text{HCl}]_{\text{n}}, \text{M}$	0,89	0,61	0,40	0,38	0,32	0,24	0,09

2.3.3. Tách Eu từ hỗn hợp Sm, Eu, Gd

Tách Eu từ hỗn hợp 3 thành phần đất hiếm (Sm 0,05M; Eu 0,10M; Gd 0,05M) được tiến hành bằng phương pháp khử - chiết 2 lần. Kết quả được trình bày trên bảng 7.

Bảng 7. Tách Eu từ hỗn hợp Sm, Eu, Gd bằng phương pháp khử - chiết

Lần khử chiết	NTĐH	Pha nước	Pha hữu cơ	[Eu]/[Sm+Gd] _n		
		[Ln], M	%		[Ln], M	%
1	Tổng NTĐH	0,1028	51,4	0,0972	46,6	13,4
	Sm	0,0068	6,6	0,0432	44,4	
	Eu	0,0945	91,9	0,0055	5,7	
	Gd	0,0015	1,5	0,0485	49,9	
2	Tổng NTH	0,0853	90,1	0,0093	10,0	59,9
	Sm	0,0014	1,6	0,0050	53,8	
	Eu	0,0839	98,4	0,0029	31,2	
	Gd			0,0014	15,0	

Từ bảng 7 chúng ta nhận thấy sau lần khử - chiết thứ 1 có thể thu được dung dịch chứa Eu 92% và sau lần khử - chiết thứ 2 độ sạch của Eu đạt được 98% với hiệu suất thu hồi của cả quá trình là 84%.

3. Tách chiết ytri

3.1. Tách chiết ytri trong hệ $\text{LnCl}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP}$

Hệ $\text{LnCl}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP}$ là một trong số những hệ chiết được sử dụng để tách Y khỏi các NTĐH phân nhóm nặng. Ưu điểm chủ yếu của hệ là sử dụng TBP - một tác nhân chiết phổ biến đã được dùng rộng rãi để phân chia các NTĐH phân nhóm nhẹ.

3.1.1. Nghiên cứu thông số cơ bản của quá trình chiết

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

Các NTĐH được chiết bởi TBP từ môi trường tioxyanat mạnh hơn nhiều so với khi chiết 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 (1, 2) cho thấy bằng phương pháp chiết với TBP từ môi trường clorua - tioxyanat có thể tách Y khỏi các NTĐH phân nhóm nhẹ khác. Thí nghiệm được tiến hành với pha nước có nồng độ NTĐH 0,1M và pH 2,5. Hai nguyên tố Nd và Gd được chọn vì chúng đại diện cho đất hiếm phân nhóm nhẹ. Kết quả được trình bày trên bảng 8.

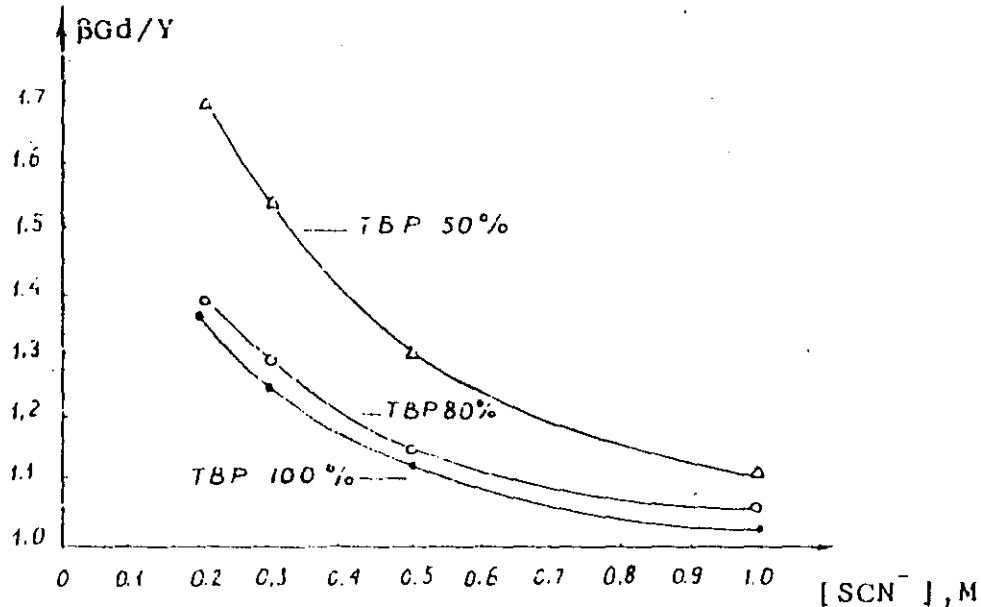
Bảng 8. Ảnh hưởng của nồng độ TBP và SCN^- đến hệ số phân bố Y, Gd, Nd

Nồng độ	TBP 50%			TBP 80%			TBP 100%		
SCN,M	Gd	Y	Nd	Gd	Y	Nd	Gd	Y	Nd
1,0	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

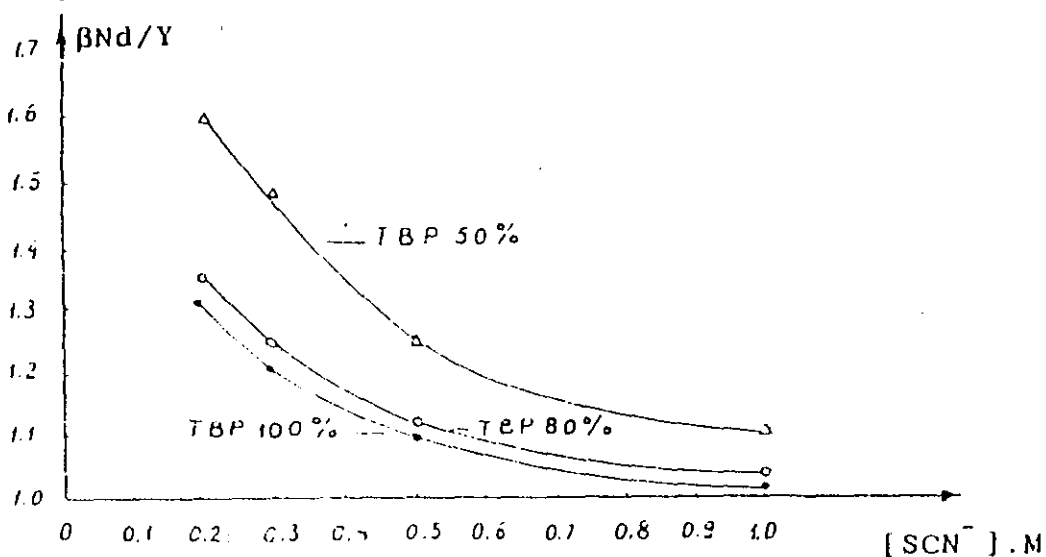
Từ bảng 8 có thể nhận thấy, nếu nồng độ TBP và SCN^- càng cao thì khả năng chiết các NTĐH càng lớn. Nhìn chung, hệ số phân bố của Y thấp hơn hệ số phân bố của Gd, Nd và nồng độ TBP và SCN^- càng thấp thì sự khác biệt về hệ số phân bố của Y càng tăng so với Gd, Nd.

Ảnh hưởng của nồng độ TBP và SCN^- đến hệ số phân chia của cặp Gd/Y và Nd/Y được biểu diễn trên hình 6,7.

Từ hình 6 và 7, 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 6: Sự phụ thuộc hệ số phân chia cặp Gd/Y vào nồng độ TBP và $[\text{SCN}]$



Hình 7: 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 NĐH. 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 NĐH 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 9.

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

Bảng 9 : Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hệ số phân chia $\beta_{Nd/Y}$, $\beta_{Gd/Y}$

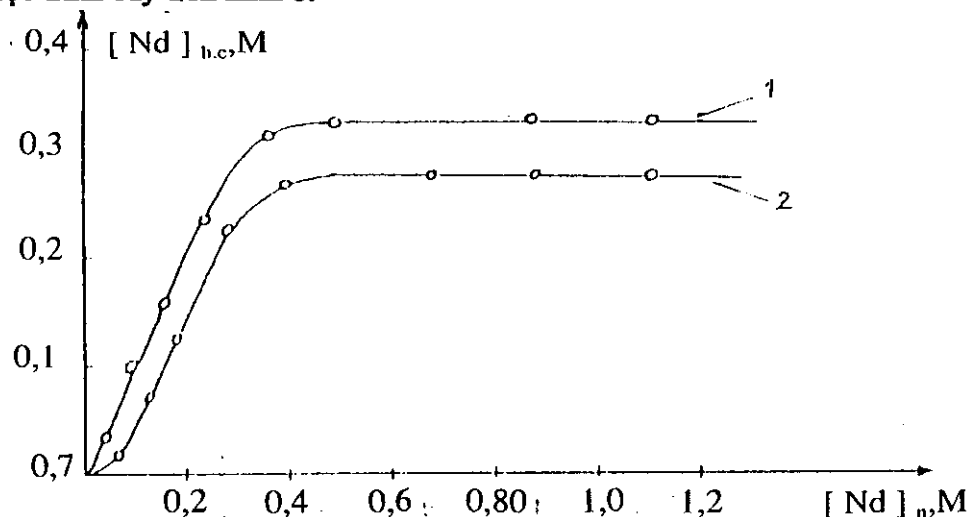
pH	Nồng độ SCN ⁻ , M	Hệ số phân chia	
		$\beta_{Nd/Y}$	$\beta_{Gd/Y}$
2,0	0,2	1,45	1,64
	0,3	1,39	1,51
	0,5	1,09	1,22
2,5	0,2	1,60	1,69
	0,3	1,50	1,55
	0,5	1,24	1,30
3,0	0,2	1,43	1,48
	0,3	1,35	1,39
	0,5	1,25	1,33

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 NdCl₃ - NH₄SCN - 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 8.



Hình 8: 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 8 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.

3.1.2. 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 tioxyanat, 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 10.

Bảng 10. 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 10 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 10). Như vậy , bằng phương pháp chiết với TBP từ môi trường clorua-tioxyanat, 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.

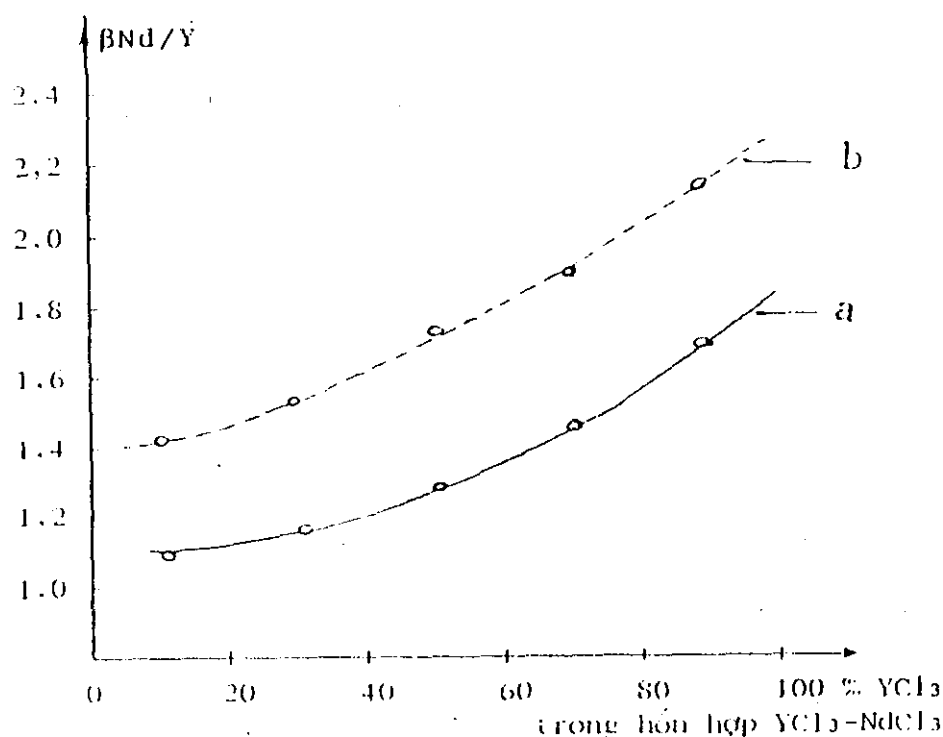
Thí nghiệm được tiến hành trong các điều kiện sau đây : Tỷ lệ Y/Gd và Y/Nd trong hỗn hợp NTDH ở pha nước bằng 1 : 1. Nồng độ muối dầy $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ trong pha nước bằng 0,8M. Tỷ lệ thể tích pha nước và pha hữu cơ bằng 1 : 1. Kết quả thu được trình bày trên bảng 11

Từ bảng 11 có thể nhận thấy, sự có mặt của muối dầy $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,8M trong pha nước không những làm tăng đáng kể mức độ chiết các NTDH 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 dầy $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,8M ; NH_4SCN 0,5M. Kết quả thu được trình bày trên hình 9. Từ hình 9 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 11. 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 9 : Ảnh hưởng của tỷ lệ Y/Nd trong pha nước đến hệ số phân chia cặp Nd/Y

a. Không có muối dấy.

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. Thí 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 12.

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

AL(NO ₃) ₃	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

3.2. Tách Y trong hệ $\text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{TBP}$

3.2.1. ảnh hưởng nồng độ NH_4SCN đến D và β

Thí nghiệm được tiến hành với các dung dịch Y, Tb, Nd có nồng độ ban đầu 0,1M; nồng độ CCl_3COOH 0,1M. Sự phụ thuộc giá trị hệ số phân bố và hệ số phân chia của các NTĐH này vào nồng độ NH_4SCN được trình bày ở bảng 13.

Bảng 13. Giá trị D và β ở một số nồng độ NH_4SCN

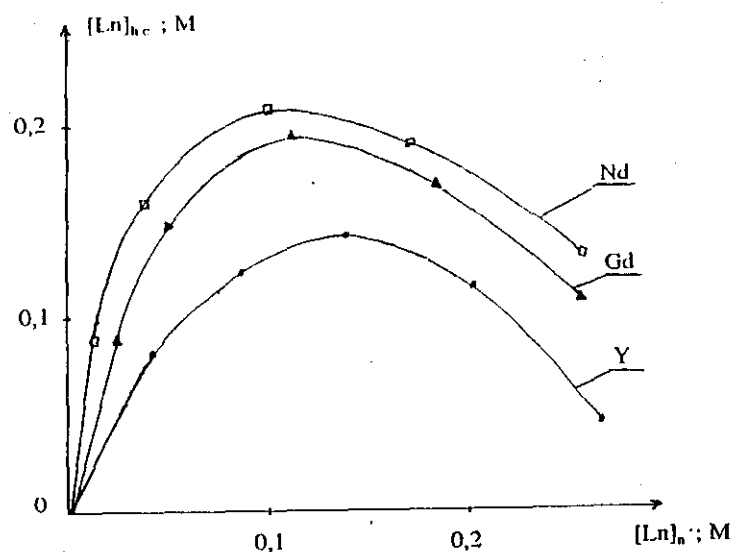
$[\text{NH}_4\text{SCN}]$ M	0,07	0,13	0,21	0,27	0,33	0,42	0,50	0,63
D_{Nd}	2,67	4,10	5,05	6,59	8,22	10,87	15,20	22,50
D_{Tb}	1,56	2,48	3,39	4,47	5,62	7,98	10,51	15,75
D_Y	1,32	1,95	2,34	2,92	3,51	4,48	4,92	6,82
$\beta_{\text{Nd/Y}}$	2,02	2,10	2,16	2,26	2,34	2,43	3,09	3,29
$\beta_{\text{Tb/Y}}$	1,18	1,27	1,45	1,53	1,60	1,78	2,13	2,31

Kết quả trên bảng 13 cho thấy khi nồng độ NH_4SCN tăng, giá trị D và β cũng tăng. Chúng tôi chọn nồng độ NH_4SCN 0,5M cho các thí nghiệm sau vì hệ chiết này có D và β đủ lớn để làm giàu Y.

3.2.2. Đường đẳng nhiệt chiết Y, Gd, Nd

Các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện : $\text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})$ 0,2M; CCl_3COOH 0,5M; NH_4SCN 0,5M và TBP 50%. Kết quả được trình bày trên hình 10.

Các đường cong phụ thuộc nồng độ đất hiếm trong pha hữu cơ vào nồng độ trong dung dịch nước cho thấy NTĐH nào chiết tốt hơn thì có dung lượng chiết lớn hơn và chùng có cực đại do quá trình chiết cạnh tranh của CCl_3COOH .



Hình 10. Đường đẳng nhiệt chiết Y, Gd, Nd

3.2.3. Chiết tách Y từ hỗn hợp Y, Nd, Gd

Ytri được tách từ hỗn hợp Y, Nd, Gd với các điều kiện sau: nồng độ NH_4SCN 0,5M; nồng độ CCl_3COOH 0,5M và 0,8M. Kết quả được trình bày ở bảng 14.

Bảng 14. Chiết tách Y từ hỗn hợp Y, Gd, Nd.

Thông số	NTĐH	Hàm lượng NTĐH, %	
		CCl_3COOH 0,5M	CCl_3COOH 0,8M
Dung dịch ban đầu	Y	45,7	42,1
	Gd	25,1	31,4
	Nd	29,2	26,5
Pha nước sau chiết lần 1	Y	66,3	56,3
	Gd	17,8	22,9
	Nd	15,9	20,8
Pha nước sau chiết lần 2	Y	84,4	81,1
	Gd	8,8	11,0
	Nd	6,8	7,9
Pha nước sau chiết lần 3	Y	95,3	90,5
	Gd	3,7	7,5
	Nd	1,0	2,0

Từ bảng 14 chúng ta thấy, sau 3 lần chiết bằng TBP 50% từ hỗn hợp Y, Gd, Nd trong hệ $\text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - \text{CCl}_3\text{COOH}$ 0,5M - NH_4SCN 0,5M - TBP 50% và hệ $\text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 - \text{CCl}_3\text{COOH}$ 0,8M - NH_4SCN 0,5M - TBP 50%, hàm lượng Y được làm giàu ở dung dịch nước khá cao: 95,3 % và 90,5 % tương ứng khi $C_{\text{II}}^+ = 0,5\text{M}$ và $C_{\text{II}}^+ = 0,8\text{M}$.

4. Chiết tách ytri và europi từ đất hiếm Yên Phú

Sau khi đã khảo sát các thông số cơ bản của quá trình chiết phân chia Y và Eu từ các hỗn hợp đất hiếm khác nhau, chúng tôi áp dụng các kết quả thu được để tiến hành tách chúng khỏi tổng đất hiếm nặng Yên Phú- một loại quặng có hàm lượng ytri cao nhất ở nước ta.

Sau khi phân hủy tinh quặng Yên Phú bằng H_2SO_4 các NTĐH phân nhóm nặng (gồm ytri) được tách sơ bộ khỏi các NTĐH phân nhóm nhẹ bằng phương pháp kết tủa phân đoạn sunfat kép, tuy nhiên sau phân chia phân nhóm nặng vẫn còn chứa một lượng đáng kể NTĐH phân nhóm nhẹ. Do vậy, quá trình tách thu hồi Y và Eu từ đất hiếm Yên Phú được tiến hành theo 3 bước sau đây:

***Bước 1 : Tách phân chia hai phân nhóm đất hiếm**

Như các kết quả nghiên cứu ở phần trên chúng tôi áp dụng hệ chiết $Ln (CCl_3COO)_3$ - 1,2M HCl - 0,8M CCl_3COOH - 50% HDEHP để phân chia 2 phân nhóm nặng, nhẹ chứa phân đoạn giàu Y và Eu.

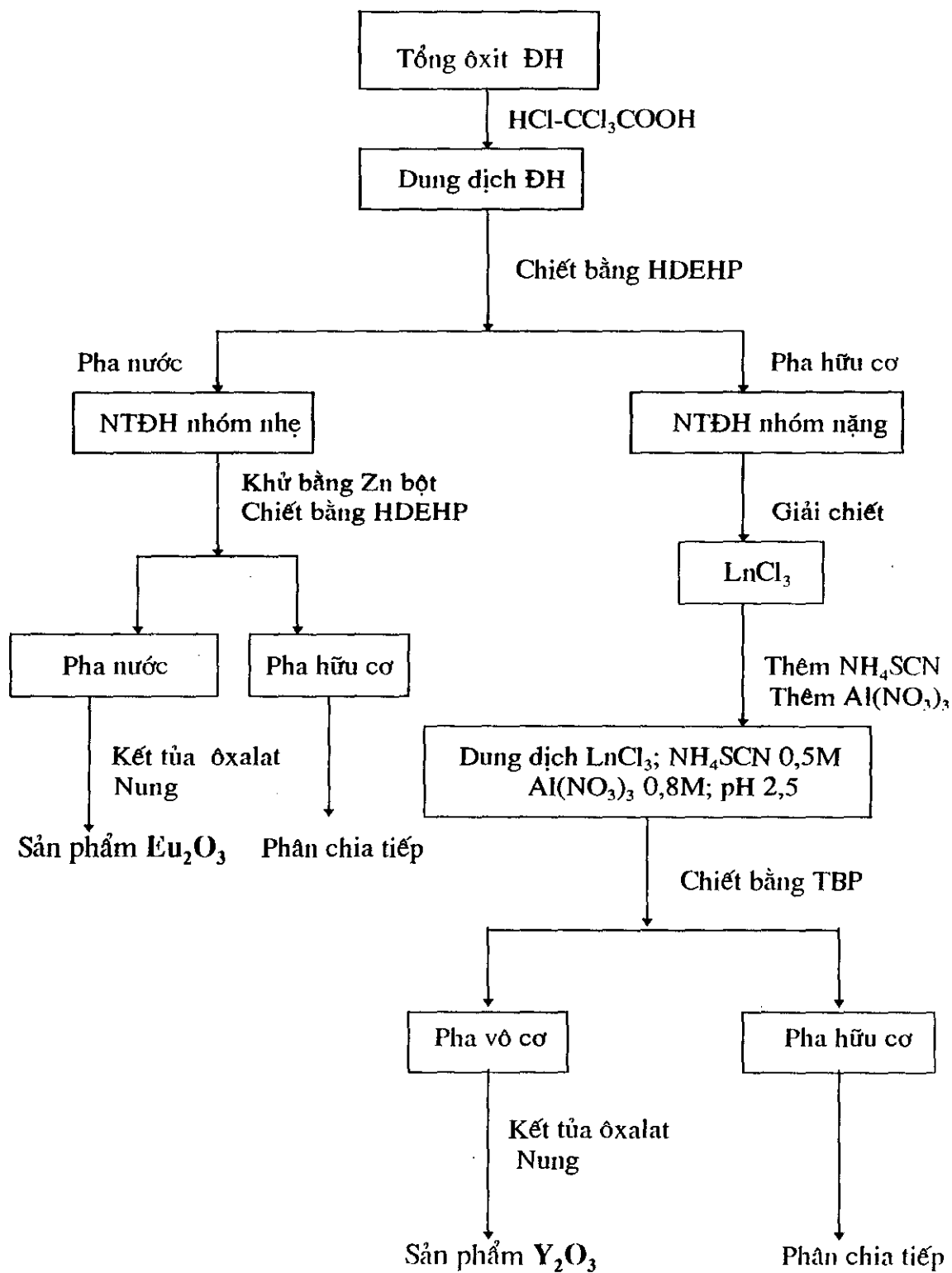
***Bước 2 : Tách Eu khỏi phân nhóm đất hiếm nhẹ**

Europi được tách bằng phương pháp khử - chiết ở những điều kiện sau: HCl 1M; tỷ lệ trọng lượng Zn/Eu= 1,8; HDEHP 50% trong dầu hỏa.

***Bước 3 : Tách Y khỏi phân đoạn đất hiếm nặng**

Vấn đề này đã được nghiên cứu khá kỹ ở phần trên. Y có thể tách khỏi các NTĐH phân nhóm nặng bằng phương pháp chiết với TBP 50% trong dầu hỏa từ pha nước chứa NH_4SCN 0,5M; $Al(NO_3)_3$ 0,8M và pH 2,5.

Trên cơ sở các kết quả thu được, một sơ đồ tổng hợp để chiết tách thu hồi Y và Eu từ tổng đất hiếm Yên Phú đã được xây dựng :



Hình 11. Sơ đồ chiết tách europi và ytri từ đất hiếm Yên Phú

KẾT LUẬN

1. Lần đầu tiên đã nghiên cứu chiết thu hồi các nguyên tố đất hiếm bằng HDEHP từ dung dịch hỗn hợp HCl, CCl_3COOH và hệ chiết này có thể áp dụng để phân chia hai phân nhóm đất hiếm.
2. Đã nghiên cứu áp dụng kỹ thuật khử Eu bằng kẽm bột và chiết các NTĐH bằng hệ $\text{LnCl}_3 - \text{HCl} - \text{HDEHP}$ để tách europi từ đất hiếm Yên Phú. Bằng phương pháp này đã tách thử nghiệm được 50 g Eu_2O_3 .
3. Đã khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ TBP, SCN^- và pH đến hiệu suất chiết và khả năng phân chia hỗn hợp Gd, Nd, Y. Nghiên cứu khả năng chiết tách Y từ hỗn hợp Nd - Y; Gd - Y; Nd - Gd - Y và từ đất hiếm Yên Phú với các điều kiện tối ưu sau: pH 2,5; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,8M và NH_4SCN 0,5M. Bằng phương pháp này đã tách thử nghiệm được 1 kg Y_2O_3 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. US Patent No 3757687
2. Taichi Sato and Keichi Sato. Extraction of Lanthanum and Yttrium from aqueous thioxyanate solution by neutral organophosphorous compounds. Proceeding of the International solvent Extraction Conference. Tokyo. Part A, p. 186-190 (1990).
3. 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).
4. 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).
5. F. Villami. Rare Earth Technology and Applications park Ridge- new Jersey USA, p. 24 (1980).
6. A. Eira and Inamura. Patent Tokyo Kokoku sho 55-45495.
7. S.M.Deshpande, S.L.Misharea. Recovery of high purity of Y_2O_3 by solvent extraction route using organo-phosphorous extractants . International Conference on advances in Chemical metallurgy. Jan. 9-11, 1991 .
8. D.F.Peppard, E.D.Horwitz, G.W.Mason. Inorg. Nucl. Chem., V.24, p. 429-439 (1962).
9. M.Elbanoski, J.Baranoska. Preparation of high purity of Europium oxide using combined reduction-ion exchange method. International Rare Earth Conference. ETH Zurich, Swithzeland, March 4-8, 1985.
10. R. Kopunec, J. Kovalancik. Separation of Cerium and Europium by extraction with TBP and HDEHP in n-alkane from nitrate solutions. J. Radioanal. and Nucl. Chem. , V.129, No 2, p. 295-303, (1989).

**TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU**

PHẦN THỨ HAI

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI CẤP TRUNG TÂM

**“ QUY TRÌNH CHẾ TẠO YTRI VÀ EUROPI ÔXIT
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ ”**

Chủ nhiệm đề tài: PGS, PTS Đỗ Kim Chung

Các cán bộ tham gia đề tài:

**Nguyễn Quang Huấn; Nguyễn Xuân Tín
Lại Xuân Nghiễm; Trần Thị Minh Nguyệt
Đỗ Thế Chân**

HÀ NỘI 1997

A

**QUY TRÌNH CHẾ TẠO Y_2O_3 SẠCH
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ**

MỤC LỤC

	Trang
Tổng quan	1
I. Thực nghiệm	2
1. Nguyên liệu	2
2. Dung dịch	2
3. Thiết bị	3
4. Nạp dung dịch đất hiếm lên cột sắc ký	4
5. Rửa giải đất hiếm	4
II. Kết quả và luận giải	4
III. Sản xuất thử nghiệm	9
IV. Kết luận	10
Tài liệu tham khảo	10

QUY TRÌNH CHẾ TẠO OXIT YT-TRI (Y_2O_3) ĐỘ SẠCH CAO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ

TỔNG QUAN

Yttri là nguyên tố có số thứ tự $Z = 39$ trong bảng tuần hoàn và được xếp vào họ lantanid (đất hiếm). Tài nguyên này có nhiều ở nước ta như Mônazit (trong sa khoáng) basnezit (mỏ Nậm xe, Đông pao) đặc biệt chứa nhiều trong vùng mỏ Yên phú.

Tách Yttri đến độ sạch cao có nhiều phương pháp khác nhau, đáng chú ý hơn cả là phương pháp chiết lỏng-lỏng và phương pháp sắc ký trao đổi ion [1,2].

Yttri là một nguyên liệu cần thiết trong các loại vật liệu cao cấp như trong vật liệu lade (granat nhôm -YAG), vật liệu điện từ (granat sắt-YIG) vật liệu quang (trong đèn compact, thành phần màu trong màn hình), vật liệu siêu dẫn..., và đang được sử dụng để nghiên cứu, chế tạo các loại vật liệu mới.

Phòng Vật liệu Tinh khiết Viện Khoa học Vật liệu được giao nhiệm vụ khảo sát, thiết lập quy trình chế tạo oxit yttri có độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký và chạy thử nghiệm nhằm tạo khả năng chế tạo nguyên liệu đáp ứng vật tư cho nghiên cứu và chế tạo các loại vật liệu mới.

Tách yttri từ hỗn hợp đất hiếm hoặc bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng, hoặc bằng phương pháp sắc ký nói chung gặp rất nhiều khó khăn vì hệ số phân chia giữa Y-Dy hoặc Y-Tb rất nhỏ, tuy nhiên ở một số điều kiện nhất định, yttri trong khi phân chia có thể dịch chuyển mạnh về phía các nguyên tố đất hiếm nhẹ và nhờ vậy việc chế tạo sản phẩm yttri đỡ khó khăn hơn.

Phòng Vật liệu tinh khiết đã có kinh nghiệm dùng sắc ký tuyến rửa giải [3] để tách các nguyên tố đất hiếm nhẹ như La, Nd, Pr, ở một lượng lớn với độ sạch và hiệu suất cao [4] phương pháp này có ưu điểm là hiệu suất thu hồi sản phẩm cao, công suất lớn, và có khả năng điều khiển, vận hành liên tục [5]. Vì lý do đó, hy vọng có thể ứng dụng phương pháp này để tách yttri.

Trong công trình này sẽ trình bày những kết quả khảo sát tách yttri từ hỗn hợp oxit đất hiếm nặng, giàu yttri từ nguồn đất hiếm Yên phú.

I. THỰC NGHIỆM.

1. Nguyên liệu

Nguyên liệu dùng cho khảo sát và thử nghiệm là oxít đất hiếm nặng từ nguồn kể trên do chương trình KC-05 cung cấp. Thành phần nguyên liệu được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1
*Thành phần các nguyên tố đất hiếm
giàu yttri/đất hiếm Yên phú*

Nguyên tố	Thành phần (%)
Lu-Dy	$18,5 \pm 0,5$
Y	$54,5 \pm 0,5$
Sm-Tb	$10,5 \pm 0,5$
Didim	$8,25 \pm 0,25$
Ce	$3,25 \pm 0,25$
La	$4,5 \pm 0,5$

Xác định hàm lượng đất hiếm riêng rẽ và yttri trong tổng các nguyên tố đất hiếm của nguyên vật liệu ban đầu, cũng như trong các phân đoạn rửa giải được thực hiện như trình bày trong các tài liệu [6, 7]

2. Dung dịch

- Chuẩn bị dung dịch đất hiếm.

Tổng oxít đất hiếm được hoà tan bằng HNO_3 loãng, dung dịch thu được, được điều chỉnh đến $\text{pH} = 3-4$ bằng NH_4OH nồng độ thấp. Sau khi để qua ngày, lọc bỏ tạp chất và phần lớn Cêri ra khỏi dung dịch. Nồng độ đất hiếm trong dung dịch được xác định bằng chuẩn độ tạo phức.

- Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{V}$ được chuẩn bị bằng hoà tan H_4V (H_4V - etylendiamintetra axít) axêtic - EDTA) với NH_4OH đến $\text{pH} = 6-7$, lọc bỏ tạp chất. Nồng độ của dung dịch được xác định theo nồng độ của dung dịch đất hiếm chuẩn.

- Chuẩn bị dung dịch hấp phụ lên cột sắc ký.

Từ 2 dung dịch trên, và được thêm vào một lượng axit axetic và ammoni axetat cần thiết để có được dung dịch NH_4LnV - 0,1M tương tự như đã được trình bày ở [3, 4]. Sử dụng axit foóc-mic trong trường hợp này kết quả không cải thiện được nhiều, nên đã không được dùng đến.

- Chuẩn bị dung dịch rửa giải.

Từ dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{V}$ một lượng vừa đủ axit axêtic, ammoni axêtat được thêm vào, như ở [3] và điều chỉnh đến $\text{pH} = 6 \pm 0,5$ để có được dung dịch có nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{V}$ - 0,1M.

- Chuẩn bị dung dịch làm chậm.

Dung dịch làm chậm có thành phần sau:

- MeSO_4 - 0,25M ($\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,25M

và dùng axit axêtic điều chỉnh đến $\text{pH} = 3-4$

3. Thiết bị

a. Cột sắc ký thí nghiệm.

Cột này được chuẩn bị từ cột thủy tinh có chiều cao $h = 700\text{mm}$ tiết diện 260mm^2 . Nạp lớp nhựa Wofatit KPS có kích thước hạt 0,16 - 0,18mm, đến chiều cao 550mm. Cột được nối với hệ thống máy điều chỉnh tốc độ dòng.

b. Hệ thống cột tách thử nghiệm trong điều kiện phòng thí nghiệm. Yttri được phân chia thử nghiệm trên hai hệ thống cột:

1. Cột hấp phụ có chiều cao $H = 1200\text{mm}$; $\phi = 70\text{mm}$, nạp nhựa Wofatit KPS 0,25 - 0,30mm.

- Cột phân chia có chiều cao $H = 800\text{mm}$; $\phi = 40\text{mm}$ nạp nhựa Wofatit KPS 0,2 - 0,25mm.

2. Thử nghiệm trên hệ thống cột lớn.

Cột hấp phụ: $H = 2000\text{mm}$; $\phi = 100\text{mm}$, nạp nhựa Wofatit KPS có kích thước 0,35 - 0,5mm

Cột tách: $H = 1200\text{mm}$; $\phi = 70\text{mm}$, nạp nhựa Wofatit KPS có kích thước: 0,25 - 0,33mm

4. Nạp dung dịch đất hiếm trên cột sắc ký.

Tốc độ nạp dung dịch $\text{NH}_4\text{LnV} - 0,1\text{M}$ lên cột được duy trì trong khoảng $0,6 - 0,7\text{ml/cm}^2$ phút. Sau khi dung dịch hấp phụ nạp hết phần thành cột tự do và nhựa được rửa một lượng nước cất bằng $1/4$ thể tích tự do cột.

5. Rửa giải đất hiếm.

Các nguyên tố đất hiếm hấp phụ được rửa giải ở tốc độ $0,9-1,1\text{ml/cm}^2$ phút. Dung dịch ra được thu theo từng phân đoạn với một thể tích cố định (từ $1/5-1/10$ thể tích tự do của cột). Hàm lượng từng nguyên tố đất hiếm trong mỗi phân đoạn được phân tích và đánh giá chất lượng sản phẩm cần thiết.

II. KẾT QUẢ VÀ LUẬN GIẢI.

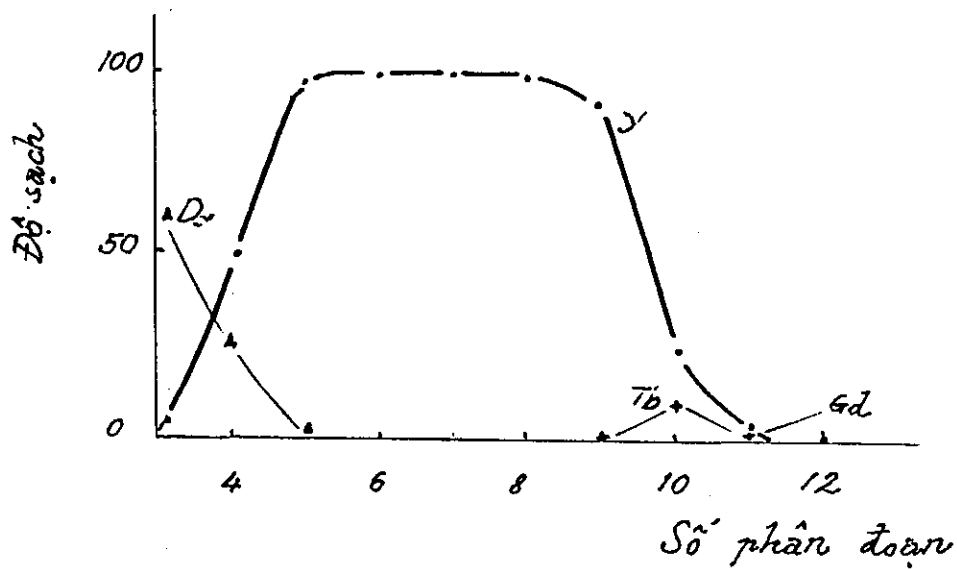
Quá trình nạp complexonat đất hiếm lên cột chứa cationit đưa đến các tuyến dọc theo chiều dài của cột [8].

Thành phần các cấu tử trong mỗi tuyến hoàn toàn khác với thành phần dung dịch nạp. Các tuyến ở phần trên của cột chủ yếu chứa các nguyên tố phân nhóm cêri, các tuyến ở phía dưới cột giàu các nguyên tố nhóm nặng (Lu-Dy), còn vùng giữa là giàu yttri hơn cả. Trong điều kiện thực nghiệm đã nêu, tốc độ dịch chuyển của bien Nd và Cu, do quan sát dễ dàng bằng mắt thường, được xác định tương ứng là $V_{\text{Nd}} = 0,075\text{cm/phút}$ $V_{\text{Cu}} = 0,15\text{cm/phút}$. Trên cơ sở tính toán của Boldman [8]. Thì tỉ số hệ số chọn lọc của nhựa giữa phân nhóm cêri và phân nhóm yttri được xác định là lớn hơn 2. Do đó hệ số tách (α)

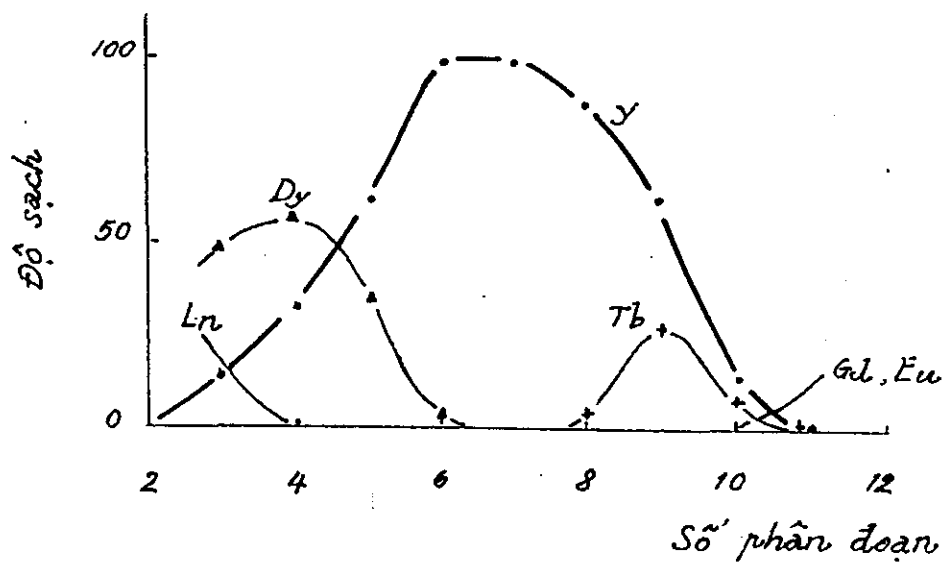
$\alpha \approx 2. (K_{\text{Ln1v}} / K_{\text{Ln2v}})$ (a) trong đó K_{Lnv} - hằng số bền của phức LnV . Từ biểu thức (a), kết hợp với phương pháp tính toán của Spelling [9] và thành phần của nguyên liệu trong bảng 1, có thể biết được tỷ số l_0/l (l_0 - chiều dài của giải hấp thụ, l - chiều dài của phần cột chứa nhựa) từ đó cho phép tính được chiều dài cần thiết của cột tách để thu hồi sản phẩm ở dạng hai phân nhóm hoặc sản phẩm yttri sạch với hiệu suất thu hồi trên 70% (khi $l_0/l \leq 1/3,5$). Kết quả thực nghiệm được trình bày ở bảng 2 và trên các hình 1, 2, 3 là phù hợp với kết quả tính toán.

Bảng 2
 Sự ảnh hưởng của tải trọng cột
 đến hiệu suất ($\eta\%$) thu hồi yttri sạch

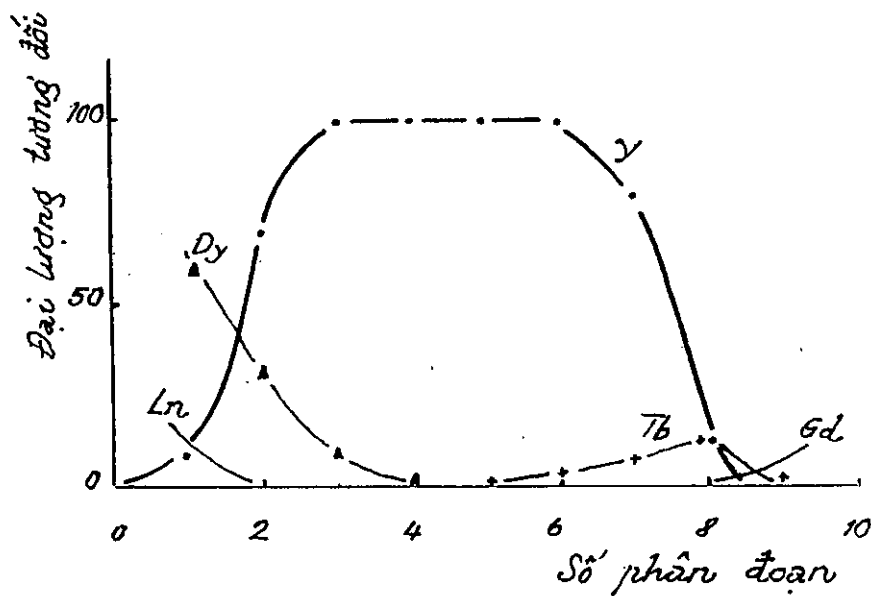
Tải trọng (%)	15	20	25	28,5	40	50,8
Hiệu suất (%)	84,3	81	76	73	40	0



Hình 1. Tải trọng cột 28,5%

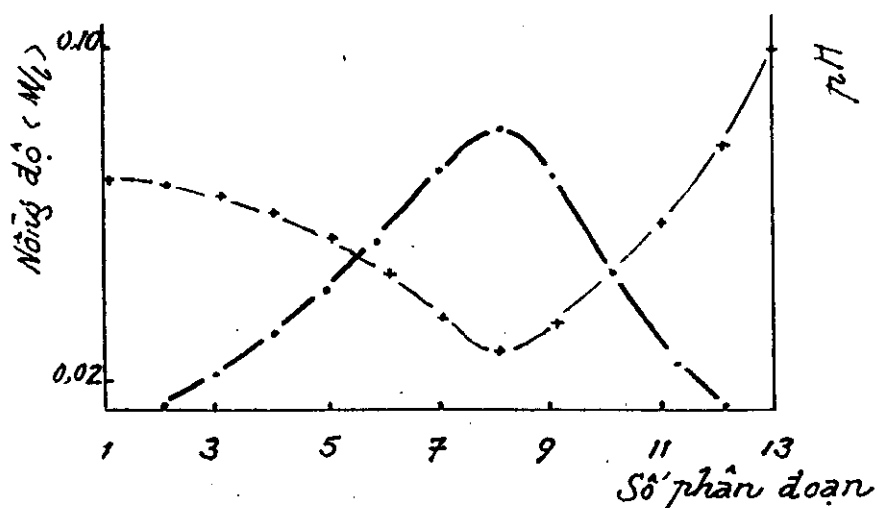


Hình 2. Tải trọng cột 40%

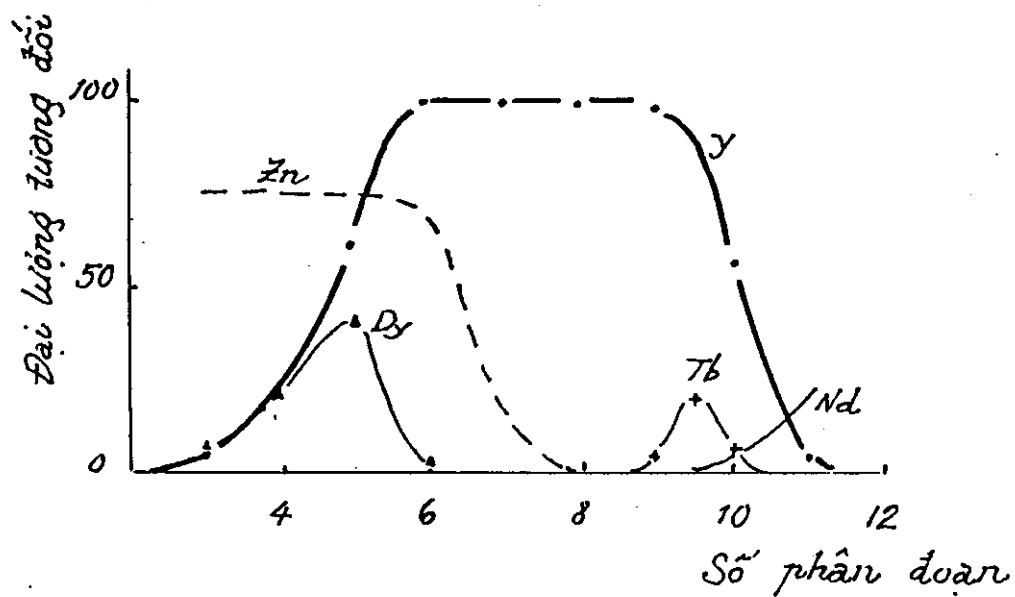


Hình 3. Tải trọng cột 50,8%

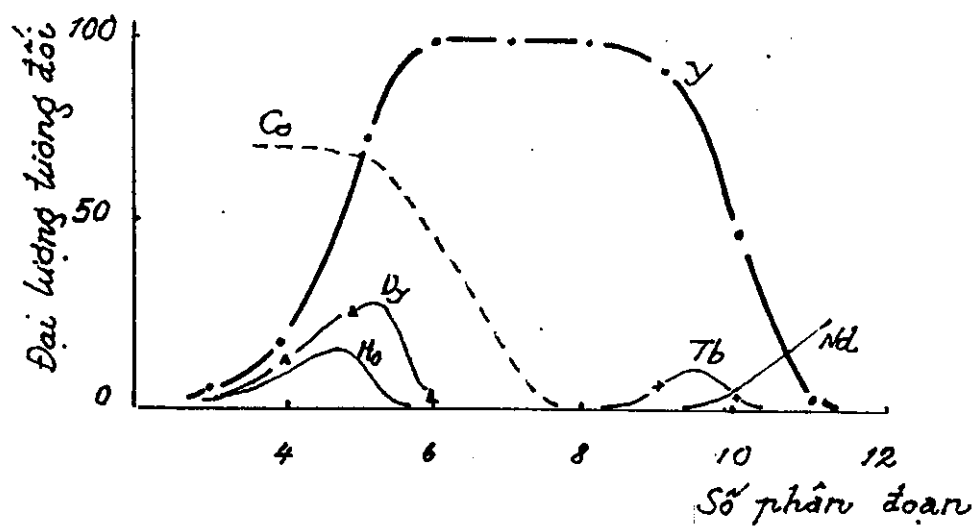
Trong các phân đoạn rửa giải, hàm lượng của từng nguyên tố (ở đây quan tâm là yttri) luôn thay đổi, sự biến đổi cũng quan sát được đối với cả pH của môi trường dung dịch rửa giải ra. Hình 4, trình bày sự thay đổi pH của môi trường và biến đổi nồng độ của yttri trong các phân đoạn rửa giải, khi tải trọng cột là 28,5% và sử dụng chất làm chậm là Cu^{2+}



Hình 4. Biến đổi nồng độ yttri với giá trị pH trong mỗi phân đoạn rửa giải



Hình 6. - Đường cong rửa giải yttri
- Chất làm chậm Zn^{2+}



Hình 7. - Đường cong rửa giải yttri
- Chất làm chậm: Co^{2+}

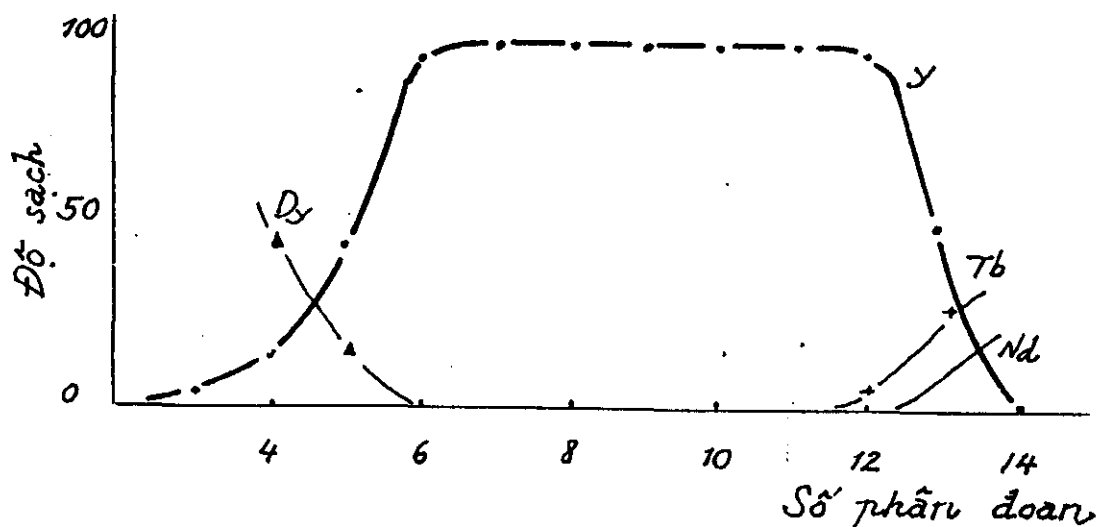
Từ số liệu trên bảng này cho thấy dùng ion làm chậm Cu^{2+} cho hiệu suất thu hồi cao hơn khi sử dụng Zn^{2+} . Tuy nhiên khi tính đến thu hồi chất rửa giải EDTA, và giảm chi phí sản xuất người ta vẫn có thể sử dụng Zn^{2+} cho mục đích này. Còn khi sử dụng rượu metylic và acêton trong hấp phụ và rửa giải, kết quả cho thấy độ hấp phụ tăng lên nhưng chất lượng sản phẩm có phần kém đi khi không có mặt những chất hữu cơ này.

III. SẢN XUẤT THỬ NGHIỆM YTTRI TRONG ĐIỀU KIỆN PHÒNG THÍ NGHIỆM.

Từ những kết quả khảo sát thu được trên, yttri đã được sản xuất thử nghiệm trong điều kiện sau:

- Trên hai loại cột sắc ký vừa và to
 - + H.1200mm, $\phi 70\text{mm}$
 - + H.2000mm, $\phi 100\text{mm}$
- Chất làm chậm: Zn^{2+}
- Nồng độ complexonat hấp phụ 0,1M; pH hấp phụ $\approx 3,5$
- Nồng độ chất rửa giải 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{V}$, pH dung dịch rửa giải: $6,3 \pm 0,5$
- Tốc độ hấp phụ và rửa giải tương ứng với điều kiện nghiên cứu.
- Tải trọng cột $\approx 30\%$

Đường cong rửa giải yttri sản xuất thử được trình bày ở hình 8



Hình 8. Đường cong rửa giải yttri trên cột sắc ký
 - Cột hấp phụ H-1200mm ; $\phi 70\text{mm}$
 - Cột tách và làm sạch H - 800mm ; $\phi 40\text{mm}$

Kết quả cũng thu được tương tự khi tiến hành phân chia trên hệ cột sắc ký lớn hơn 11.2000mm , $\phi-100\text{mm}$. Những số hiệu này cho thấy kết quả khảo sát và thử nghiệm hoàn toàn phù hợp.

IV. KẾT LUẬN.

1. Với các kết quả thực nghiệm và tính toán đã trình bày ở trên, có thể có được ghi nhận là:

- Có thể sản xuất yttri có độ sạch cao $>99\%$ với hiệu suất thu hồi sản phẩm $\approx 70\%$ bằng phương pháp sắc ký, dùng chất rửa giải là EDTA, chất làm chậm là Zn^{2+} và nhựa trao đổi ion Wofatit KPS trong điều kiện:

- Tốc độ nạp khi hấp phụ $0,6 - 0,7\text{ml/cm}^2.\text{phút}$

- Tốc độ rửa giải $0,9 - 1,1\text{ml/cm}^2.\text{phút}$

2. Trong điều kiện này đã tiến hành sản xuất thử nghiệm và thu hồi sản phẩm Y_2O_3 với khối lượng $1,0\text{kg}$, có độ sạch $>99\%$; phù hợp với các chỉ tiêu đã đăng ký.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Marsh I.K., J. Chem. Soc 979-982 (1957)

Bản dịch tiếng nga: Mars . Izutrenie ionnovo~~y~~ obmena x-pômosiu êtylendiamintetraukxyxnôi kixloty primênitel'no k tiagiôlym i xređnim redkozemel'nyx êlémentam i yttriu.

Trong Métody razdelenia redkozemel'nyx êlémentov Izd-vo innoxtrannôi literatury M. 1961 trang 204.210

2. S. Léchopiez, R. Harlé, B. Phelip.

Procédé de seprtion de l'yttrium dans les lanthanides.

Brevet d'invention (R. France) N° 7301979

3. Brunisholz G., Helv. chim. Acta 40, 2004 1957

Bản dịch tiếng Nga. Metody razdelenia redkozemel'nykh elementov. Izd-vo innostrannoi literatury

M. 1961 trang 199-202

4. Đỗ Kim Chung, Đào Đình Cường, Nguyễn Quang Huấn, Lại Xuân Nghiễm, Nguyễn Xuân Tín, Trần Thanh Vân.

Quy trình phân chia các nguyên tố phân nhóm cêri. Chương trình 24C

Hội đồng Nhà nước đánh giá 24-10-1986

5. D.I. Mikhailitrenko, E.B. Mikhlin, Iu.B. Patrikiev

Redkozemel'nyie metally M. "metallurghia" 1987 trang 100

6. Đỗ Kim Chung, Phạm Thu Nga.

Làm giàu và phân tích các nguyên tố đất hiếm nặng

Tạp chí Hoá học T20 số 1, trang 10-14 (1982)

7. Đỗ Kim Chung, Nguyễn Quang Huấn, Trần Thị Minh Nguyệt

Phân tích vàng, niobi, yttri bằng huỳnh quang tia X

Tạp chí Hoá học T33, số 4, trang 21-25 (1995)

8. F.H. Spedding. J.E. Powel

Basic principles involved in the macroseparation of adjacent rare earths from each other by means of ion exchange. "Adsorption, ion exchange and dialysis". V55, N° 24, 101-111 (1954)

9. G.M. Boldman

Osnovy ekstraktsionnykh i ionoobmennyykh protsessov gidrometallurghii. "Metallurghia" M. 1982 tr 199-202.

B

**QUY TRÌNH CHẾ TẠO Eu_2O_3 SẠCH
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ**

MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
I. MỞ ĐẦU	3
II. THỰC NGHIỆM	5
<i>A. Khảo sát tách ovrôpi bằng sắc ký trao đổi ion dùng cationit</i>	5
<i>B. Khảo sát tách ovrôpi bằng sắc ký trao đổi ion dùng anionit.</i>	13
<i>C. Quy trình kỹ thuật chế tạo oxit ovrôpi đến độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký dùng cationit.</i>	16
<i>D. Quy trình kỹ thuật chế tạo oxit ovrôpi đến độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký dùng anionit .</i>	18
	19
III. KẾT LUẬN	
TÀI LIỆU THAM KHẢO	21

CHẾ TẠO ÔXIT ƠVRÔPI (Eu_2O_3) ĐỘ SẠCH CAO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ

I. MỞ ĐẦU :

Ơvrôpi là nguyên tố thứ 7 trong họ lantanit, và là nguyên tố thứ 63 trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố.

Ơvrôpi có trong tài nguyên nước ta như trong các quặng đất hiếm basnêzit, mônazit và trong đất hiếm Yên - Phú với hàm lượng nhỏ tương ứng (% ĐH) 0,11; 0,07. 0,13. hầu như phù hợp với tài liệu đã công bố [1].

Trong họ đất hiếm, ơvrôpi có một tính chất rất quan trọng đó là tương đối dễ đưa về trạng thái hóa trị +2, khác hẳn tính chất chung của họ đất hiếm là hóa trị + 3, điều này cho phép dễ tách ơvrôpi khỏi các nguyên tố đất hiếm khác.

Ơvrôpi được sử dụng nhiều trong các loại vật liệu hiện đại như lade, siêu dẫn, nhưng sử dụng nhiều hơn cả là trong kỹ thuật chiếu sáng: trong chế tạo màn hình màu.

Chế tạo ơvrôpi có nhiều phương pháp như chiết sắc ký, nhưng đáng lưu ý hơn cả là phương pháp khử $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ hoặc bằng dòng điện dùng catod thủy ngân, hoặc ở dạng hỗn hống. Bằng phương pháp này, ơvrôpi từ dung dịch sẽ chuyển về nằm trên bề mặt tương rắn, còn các nguyên tố khác vẫn nằm trong dung dịch, dễ dàng loại bỏ.

Riêng chế tạo ơvrôpi bằng phương pháp sắc ký ít được nhắc tới trong các tài liệu.

Có thể vì lý do hàm lượng rất nhỏ, lại khó tách khỏi các nguyên tố đất hiếm khác; mặt khác lại được ứng dụng rất nhiều trong các vật liệu hiện đại nên giá ơvrôpi rất đắt; thí dụ giá Eu_2O_3 có độ sạch 99,99 năm 1985 là 10 USD/g, hiện nay giá có thể giảm đi, nhưng vì hai lý do trên, nên vẫn còn khá đắt so với giá bán của các nguyên tố khác.

Trong bản báo cáo này trình bày những khảo sát về tách ơvrôpi bằng phương pháp sắc ký, bao gồm cả sắc ký dùng cationit lẫn anionit.

Các hóa chất, nguyên liệu và thiết bị dùng trong nghiên cứu bao gồm :

- Nguyên liệu chứa ơrôpi có hàm lượng trong các đất hiếm khác là 26% và $\approx 91\%$.

Trong sắc ký trao đổi ion dùng cationit người ta thường dùng :

- Chất tạo complexonat - đất hiếm là etylendiamintetra axit axêtic và đất hiếm chứa ơrôpi.

- Nhựa trao đổi ion là cationit Wofatit KPS (của CHDC Đức cũ)

- Chất làm chậm dùng khảo sát là Zn^{2+} và Cu^{2+}

- Dung dịch complexonat đất hiếm dùng nghiên cứu hấp phụ có nồng độ 0,1M pH = 3,4 ÷ 3,5

- Dung dịch rửa giải đất hiếm khỏi cột là $(NH_4)_2H_2V$ (V là gốc của etylendiamintetra axit axêtic- EDTA), có nồng độ 0,1M; pH= 5.5

- Cột sắc ký bằng thủy tinh có kích thước $\Phi = 18mm$; H= 480 mm

* Trong sắc ký trao đổi ion dùng anionit thường sử dụng

- Nhựa trao đổi ion là Wofatit SBW (của CHDC Đức cũ)

- Tác nhân hấp thụ và rửa giải bao gồm đất hiếm, rượu metylic, axit axêtic; trong đó axit nitric là chất tạo phức âm với đất hiếm. là tác nhân hấp phụ lên anionit, axit axêtic đóng vai trò gia tăng độ hấp phụ. rượu metylic làm giảm hằng số điện môi của dung dịch có nước tham gia. tạo sự ổn định của hấp phụ- rửa giải.

- Cột sắc ký khảo sát có đường kính Φ 7mm; H= 380mm. cột tách lượng lớn hơn Ơrôpi được thực hiện trên cột sắc ký $\Phi = 40mm$. H=60mm.

- Nguyên liệu dùng để khảo sát để thiết lập quy trình phân chia Ơrôpi có độ sạch cao là phân dung dịch đầu giàu Ơrôpi khi chế tạo oxit Nêôdim từ đề tài KC - O5, và được đưa về dạng Nitrat. Dung dịch này có thành phần là (tính theo % trong tổng đất hiếm):

+ Các đất hiếm nặng hơn	3
-------------------------	---

+ Ơrôpi	26
---------	----

+ Sammari	30
+ Nêôđim	41

Nguyên liệu chứa Ôvrôpi có hàm lượng như vậy để tách Ôvrôpi đến độ sạch cao với một số lượng đáng kể là không được thuận lợi. Tuy nhiên so với hàm lượng Ôvrôpi rất nhỏ từ các nguồn đất hiếm kể trên thì với nội dung chứa đến 26% cũng đã rất quý.

Dưới đây là những kết quả khảo sát

II. THỰC NGHIỆM

A. KHẢO SÁT TÁCH ÔVRÔPI BẰNG SẮC KÝ TRAO ĐỔI ION DÙNG CATIONIT

Trên cơ sở những kinh nghiệm phân chia Nêôđim, Prazêôđim đến độ sạch cao và nhất là yttri, Sammari nên khảo sát được tiến hành trên cột mô hình để thu nhập số liệu kỹ thuật và trên cơ sở này tiến hành tách trên cột lớn để thu sản lượng Ôvrôpi.

- Các khảo sát được tiến hành với 2 ion làm chậm là Zn^{2+} và Cu^{2+} , nhằm thu nhận tối đa sản phẩm có chất lượng cao, và giảm giá thành thấp nhất.

- Nồng độ dung dịch hấp phụ và rửa giải trong cả hai trường hợp, giống như đã được trình bày ở phần trên, những sản phẩm thử nghiệm trong điều kiện phòng thí nghiệm với hệ cột lớn có một số thay đổi nhỏ.

Với cột mô hình, chất hấp phụ được chọn là 15% tải trọng cột, và đảm bảo tỷ lệ chiều cao phần cột phân chia đối với chiều cao phần cột hấp phụ ≥ 3 lần.

Các kết quả khảo sát được trình bày như sau:

Sản phẩm có hàm lượng Ôvrôpi cao nhất

a. Làm chậm bằng $Zn^{2+} \approx 55\%$

b. Làm chậm bằng $Cu^{2+} \approx 63,5\%$

Giảm tải trọng cột xuống 10% lượng sản phẩm Ôvrôpi trong các phân đoạn có độ sạch cao nhất cũng chỉ $\approx 70\%$.

Tham khảo những thông số kỹ thuật thu được trên cột mô hình, tiến hành phân chia thu sản phẩm trên hệ cột lớn hơn.

* Hệ thống cột tách thu sản lượng Ôvrôpi sạch có các kích thước sau:

- Cột hấp thụ có kích thước $\Phi 46\text{mm}$, $h = 450\text{ mm}$
- Cột làm sạch có kích thước $\Phi 16\text{ mm}$; $h = 500\text{ mm}$
- Nhựa trao đổi ion sử dụng trong trường hợp này nhựa là Wofatit KPS có kích thước tương ứng là 300 và 120 micron.

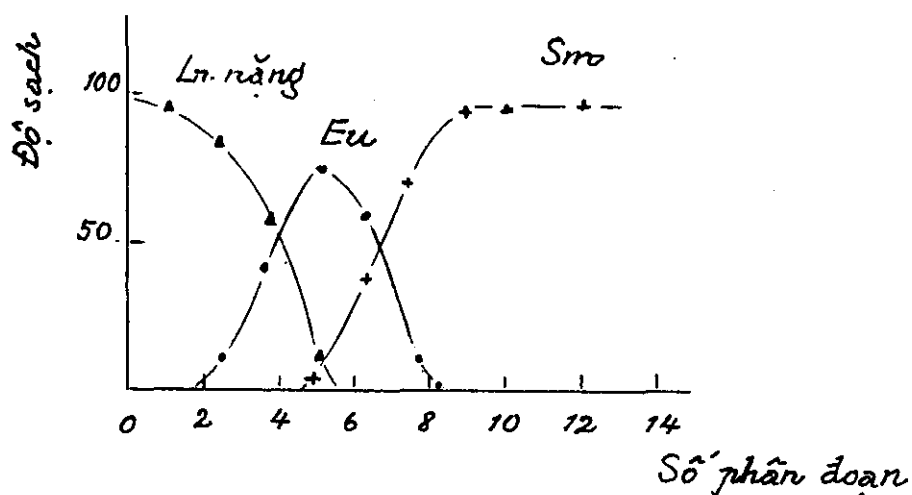
Nguyên liệu dùng trong phân chia là hai loại vật tư một loại có thành phần như đã được nêu ở phần trên, một loại là Ôvrôpi đã được làm sạch đến độ làm sạch kỹ thuật qua khâu chiết với hàm lượng $\sim 90\%$.

* Các chất làm chậm cũng được sử dụng là Zn^{2+} và Cu^{2+} nhằm đánh giá các chỉ tiêu kinh tế là thu sản phẩm sạch tối đa và có giá thành sản phẩm thấp nhất.

Cũng như thí nghiệm với mô hình trên, trên cột sản xuất cũng khảo sát các tải trọng khác nhau 10 và 15%.

Nhưng trong trường hợp này cũng đã thay đổi một số thông số: nồng độ hấp phụ đất hiếm dạng complexonat giảm xuống còn 0.05M. với giá trị $\text{pH} = 3,4$, tốc độ hấp phụ giữ trong khoảng $\approx 0,25\text{ ml/ cm}^2\text{.phút}$, và nồng độ rửa giải $C_{\text{EDTA}} = 0,1\text{M}$ ở giá trị $\text{pH} = 7,8$. Các dung dịch rửa giải được thu từng phân đoạn, và phân tích thành phần đất hiếm trong từng phân đoạn này. Kết quả phân tích được thể hiện trên các hình vẽ được trình bày dưới đây:

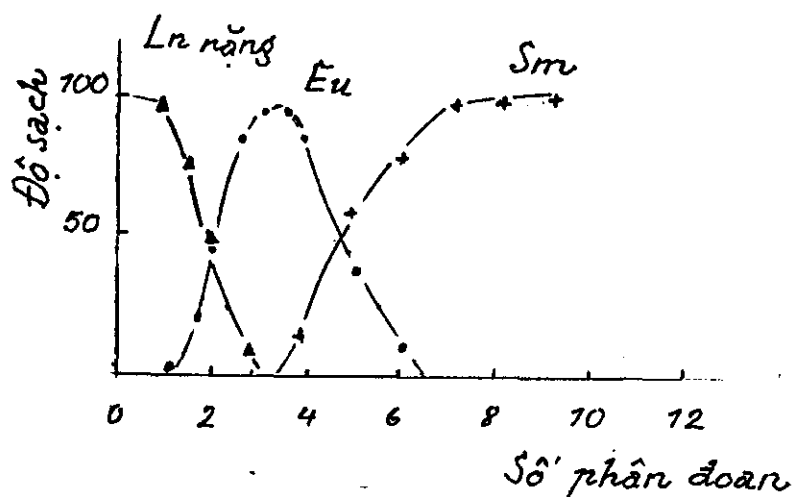
Ở trường hợp dùng ion làm chậm là Zn^{2+} và hàm lượng Ôvrôpi trong tổng đất hiếm $\approx 26\%$, phân chia và thu hồi sản phẩm được trình bày như ở hình 1.



**Hình 1: Đường cong rửa giải phân chia đất hiếm chia hàm lượng
Ôvrôpi: 26%. Chất làm chậm Zn^{2+} .**

Từ đường cong rửa giải này cho thấy trong điều kiện kỹ thuật như đã được trình bày ở trên, Ôvrôpi chưa tách được hoàn toàn khỏi các nguyên tố đất hiếm nặng cũng như Sammari liên kề; phân đoạn chứa Ôvrôpi có hàm lượng cao nhất cũng không quá 80%.

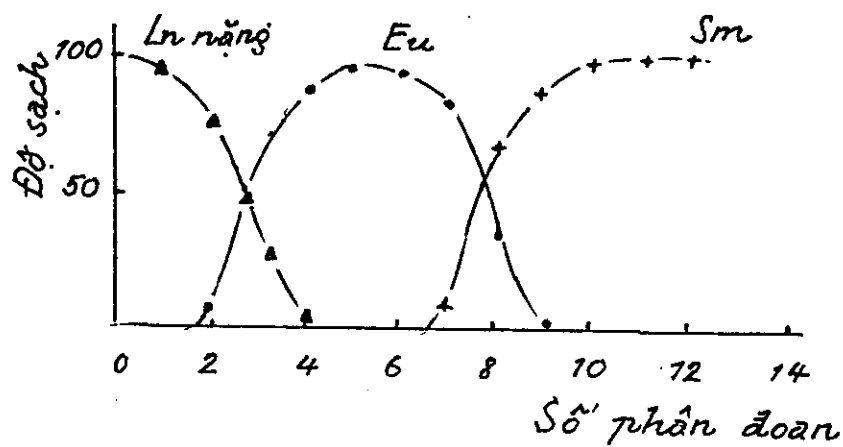
Nhưng cũng trong điều kiện tương tự, chất làm chậm được thay thế bằng Cu^{2+} , sẽ có được một bức tranh khác hẳn, như được trình bày ở hình 2.



Hình 2: Đường cong rửa giải, phân chia đất hiếm chứa hàm lượng Ôvôpi 26%. Chất làm chậm Cu^{2+} .

Qua phân tích hàm lượng đất hiếm trong các phân đoạn thể hiện tại hình vẽ trên cho thấy đã thu được một phân đoạn Ôvôpi có độ sạch $\approx 100\%$, tuy nhiên vùng chồng chéo giữa Ôvôpi- đất hiếm nặng, Ôvôpi-Sammari cũng còn nhiều.

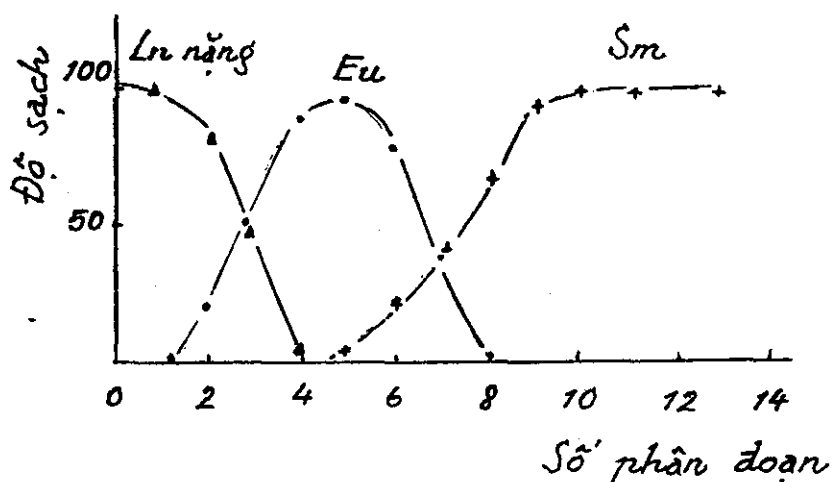
Các kết quả trình bày ở trên là khi thực hiện phân chia 15g đất hiếm. (22% tải trọng cột), còn khi giảm nồng độ đất hiếm xuống còn 10g (15% tải trọng cột) ta thu được đường cong rửa giải phân chia như được trình bày ở hình 3.



Hình 3. Đường cong nửa giải phân chia đất hiếm chứa 10g tổng đất hiếm (hàm lượng ovrôpi 26%) chất làm chậm Cu^{2+} .

Các kết quả thu nhận được trình bày trên hình 3 cho thấy, ovrôpi tách rất tốt khỏi các nguyên tố khác, số phân đoạn chứa ovrôpi sạch thu được là 3. Các kết quả phân tích cũng cho thấy hàm lượng chất rửa giải tập trung phần đỉnh phổ của chất phân chia nên hiệu suất thu hồi sản phẩm có thể đạt đến $\approx 90\%$.

Cũng trong điều kiện tương tự, nhưng khi tăng độ tải lên đến 25g tổng đất hiếm (37% tải trọng cột), thu được đường cong rửa giải như ở hình 4.



Hình 4. Đường cong rửa giải, phân chia đất hiếm chứa 25g tổng đất hiếm (hàm lượng ovrôpi 26%) chất làm chậm Cu^{2+}

Qua kết quả phân tích và được trình bày trên hình này cho thấy phân đoạn có độ sạch cao nhất cũng chỉ đạt ~ 97%, miền chồng chéo lớn. có ý nghĩa là tải trọng lớn ảnh hưởng đến quá trình phân chia làm sạch ovrôpi.

Qua các khảo sát và trình bày trên các hình 1,2,3,4 cho phép có được nhận xét là :

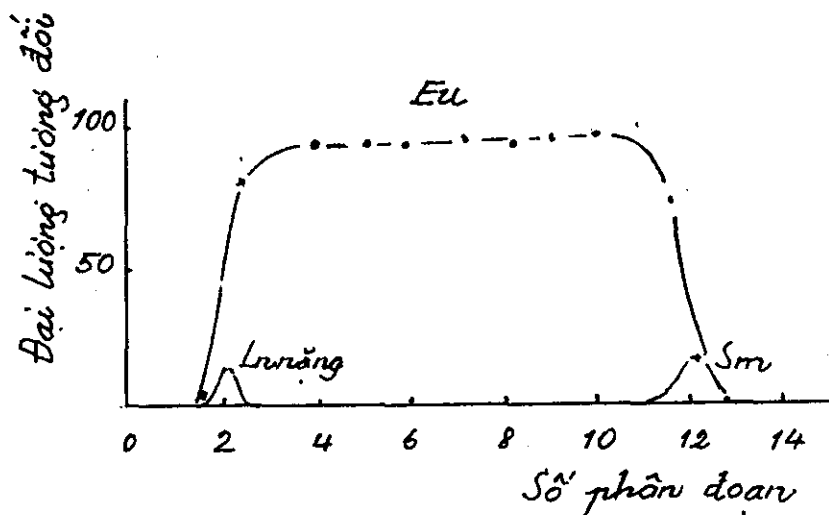
- Đối với ovrôpi, quá trình tách và làm sạch bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion dùng cationit, hiệu quả hơn cả là dùng chất làm chậm là Cu^{2+} là.

- Lượng đất hiếm giàu ovrôpi, tối ưu dùng để tách $\approx 15\%$ tổng giá trị tài cột.

- Dung dịch hấp phụ có giá trị tốt nhất khi nồng độ complexonaat $\approx 0,05M$, $pH = 3,4$; nồng độ rửa giải là $0,1M$. ở giá trị $pH = 7.8$.

- Tốc độ hấp phụ $0,25 \text{ ml/cm}^2$ phút, tốc độ rửa giải $0,5 \text{ ml/cm}^2$ phút.

Từ kết quả thực nghiệm này đã tiến hành làm sạch ovrôpi có độ sạch $\sim 90\%$ trong điều kiện tối ưu như đã được trình bày ở trên, thu được đường cong rửa giải như đã được trình bày ở hình 5.



Hình 5. - Đường cong tách và làm sạch ovrôpi 90%

- Chất làm chậm Cu^{2+}

- Tốc độ hấp phụ $0,25 \text{ ml/cm}^2$ phút, tốc độ rửa giải $0,5 \text{ ml/cm}^2$ phút.

Từ các số liệu thu được và thể hiện trên hình 5 cho thấy, sản phẩm trên có chứa các tạp chất đất hiếm nặng và samarium. Sau khi thu các phân đoạn không chứa vết tạp chất, axit HCl đã được dùng để kết tủa EDTA. tủa để qua đêm lọc, thu dung dịch và đưa ovrôpi về dạng oxalat, tủa được

giữ qua đêm để đảm bảo tua hình thành đến mức tối đa : tua được rửa kỹ bằng nước cất, được lọc rồi sấy khô và thiêu kết về dạng Eu_2O_3 .

Sản phẩm được phân tích và đánh giá lại cho thấy chỉ phát hiện thấy vết Sm với hàm lượng $< 0,01\%$; như thế ovrôpi có thể đạt đến độ sạch của đất hiếm trên đất hiếm đạt $\geq 99,9\%$

Cân lại sản phẩm thu hoạch được và so với lượng ovrôpi đưa vào có độ sạch $\sim 90\%$, thu được hiệu suất thu hồi sản phẩm $\approx 90\%$.

Việc mất mát có thể được giải thích là tạp chất được loại bỏ, mất mát trong quá trình thao tác và mất mát do không thu được hết trong hai quá trình kết tua loại bỏ EDTA và tua thu oxalat.

Từ những kết quả thu nhận được qua quá trình phân chia ovrôpi đến độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký dùng cationit từ hai sản phẩm : a) sản phẩm giàu ovrôpi trong sản phẩm đất hiếm ; b) sản phẩm ovrôpi có độ sạch kỹ thuật, có được một nhận xét là :

Có khác với các trường hợp tách và làm sạch neodim, prazeodim, sammari, yttri, tánh và làm sạch ovrôpi đến độ sạch cao bằng sắc ký cationit, có hiệu quả hơn cả là dùng ion làm chậm là Cu^{2+} . nồng độ hấp phụ phứcônát ovrôpi chỉ $\approx 0,05 \text{ M}$ ở giá trị $\text{pH} = 3,4$, còn nồng độ rửa giải có thể vẫn dùng $0,1 \text{ M}$ ở $\text{pH} = 7,8$.

Mức hấp phụ đất hiếm chứa ovrôpi để đảm bảo tách phân chia, làm sạch sản phẩm không quá 15% độ tải cột. Ở mức độ hấp phụ này, sản phẩm kỹ thuật có thể nâng độ sạch đến mức độ rất cao, hiệu suất thu hồi sản phẩm lớn; và ngay cả nguyên liệu chỉ chứa một lượng nhỏ ovrôpi trong các đất hiếm khác ($\sim 26\%$) cũng có thể phân chia, thu hồi sản phẩm ovrôpi đến độ sạch đòi hỏi (hình 3).

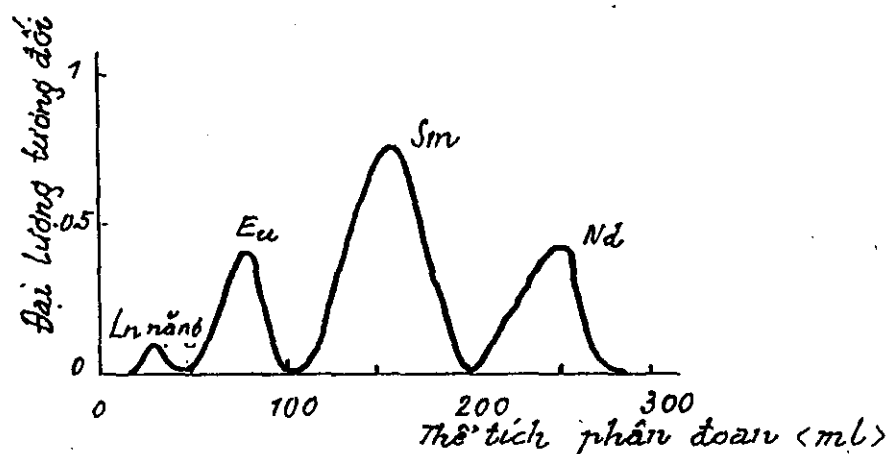
- Để đảm bảo quá trình hấp phụ - rửa giải - phân chia ovrôpi ở mức tối ưu, tốc độ hấp phụ giữ trong khoảng $0,25 \text{ ml/cm}^2$ phút và tốc độ rửa giải giữ trong khoảng $0,5 \text{ ml/cm}^2$ phút ; khác với các thông số tương ứng 1 ml/cm^2 phút và $1,5 \text{ ml/cm}^2$ phút khi phân chia, làm sạch Na, Pr. Sm, Y.

Ngoài sắc ký cationit tách và làm sạch ovrôpi, nguyên tố này cũng có thể được tách và làm sạch bằng sắc ký dùng anionit trong môi trường rượu metylic - hỗn hợp axit HNO_3 - CH_3COOH .

B. KHẢO SÁT TÁCH ƠVRÔPI BẰNG SẮC KÝ TRAO ĐỔI ION DÙNG ANIONIT.

Dựa trên những kết quả đã có [2], việc phân chia và làm sạch ơvrôpi đến độ sạch cao bằng sắc ký trao đổi ion dùng anionit từ môi trường rượu - nước cũng đã được khảo sát kỹ hơn, và thực hiện tách thực nghiệm ở một lượng lớn hơn.

Khảo sát được thực hiện trên cột thực nghiệm Φ 7 mm, $h = 380$ mm. chiều cao hấp phụ đất hiếm được tiến hành ở 1/20 chiều cao cột ; sau đó các nguyên tố được rửa giải khỏi cột và thu sản phẩm theo từng phân đoạn có thể tích như nhau. Hàm lượng từng nguyên tố đất hiếm trong từng phân đoạn được xác định, và được thể hiện trên hình 5.



Hình 5. Phổ phân chia Eu, Sm, Nd trên cột anionit Wofatit SBW

Công việc hấp phụ, rửa giải phân chia các nguyên tố đất hiếm trên nhựa anionit được tiến hành trên các dung dịch sau :

- *Dung dịch hấp phụ* : $\text{Ln}-0,05\text{M}$ ($\text{Ln} = \sum \text{Nd, Sm, Eu}$ đất hiếm nặng)

CH_3OH - 20,8 M

HNO_3 - 1,6M

CH_3COOH - 0,85 M

- *Dung dịch rửa giải* :

CH_3OH - 20,8 M

HNO_3 - 0,35 M

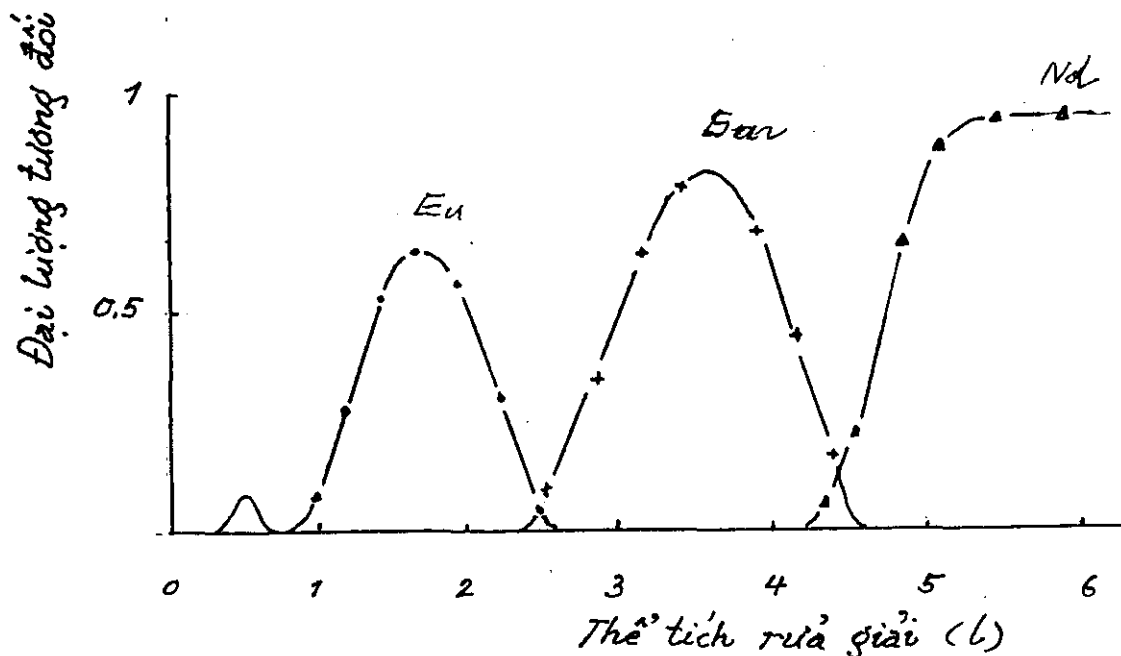
CH_3COOH - 0,85 M

Từ các số liệu thu nhận được trên cột mô hình và được trình bày ở hình 5 cho thấy ở nồng độ thấp và phần hấp phụ so với toàn bộ chiều dài của cột nhỏ, nguyên tố ovrôpi có thể phân chia triệt để khỏi các nguyên tố. mức độ chồng chéo rửa giải là không đáng kể.

Từ kết quả tách trên cột mô hình, ovrôpi đã được tách thử nghiệm trên hệ 3 cột sắc ký $\Phi = 40$ mm, $h = 600$ mm được nối tiếp, trong đó một cột dành cho hấp phụ, hai cột còn lại dùng cho phân chia. (nghĩa là chiều cao phần hấp phụ đối với toàn bộ chiều dài cột là 1/3) thành phần dung dịch hấp phụ và rửa giải vẫn được giữ nguyên như khi khảo sát thử nghiệm.

Từ các phân đoạn thu được, sau khi phân tích thành phần tham gia vào sản phẩm của từng nguyên tố, phổ rửa giải các nguyên tố đất hiếm được trình bày trên hình 6.

Từ kết quả nhận được này cho thấy khi tăng lượng hấp phụ đất hiếm trên cột sắc ký, tức là giảm tỉ lệ chiều cao hấp phụ/phân chia, nhưng trên cột sắc ký dùng anionit ovrôpi vẫn được tách tốt khỏi các nguyên tố khác, và có thể thu được sản phẩm đến độ sạch cao.



Hình 6. Phổ phân chia Eu, Sm, Nd trên cột sắc ký dùng anionit Wofatit SBW.

Từ hai kết quả khảo sát và tách thử nghiệm như được trình bày ở trên, có thể có được nhận xét là :

- Từ môi trường rượu mêtýlic, có chứa axít nitric và axetic, trên cột sắc ký chứa anionit mạnh, ovrôpi có thể được phân chia và thu sản phẩm có độ sạch cao, với một lượng đáng kể.

- Qua thực nghiệm cho thấy hấp dung riêng của anionit Wofatit SBW là ~ 3,1 mili đương lượng/g nhựa khô nhỏ hơn hấp dung riêng của cationit Wofatit KPS ~ 4,6 mili đương lượng /g nhựa khô. ảnh hưởng đến số lượng của một lần tách, để thu được một đơn vị sản phẩm độ sạch cao. Nhưng dùng anionit cũng có lợi thế là chỉ làm việc trong môi trường rượu, nước, nên việc tham gia các tạp chất, trong đó có các ion kim loại vào sản

b. Chuẩn bị dung dịch hấp phụ

Nguyên liệu giàu ơrôpi hoặc ơrôpi kỹ thuật dưới dạng oxit được hòa tan bằng một lượng HNO_3 6M tối thiểu, sau đó lọc qua giấy lọc để loại bỏ cặn, từ dung dịch nguyên liệu được pha trộn với EDTA theo tỉ lệ 1:1 tiếp theo điều chỉnh đến giá trị $\text{pH} \approx 3,4$ và nồng độ chung 0,05 M. Dung dịch complexonat trên được tiến hành hấp phụ trên cột với tốc độ $\approx 0,25 \text{ ml/cm}^2$ phút, lượng đất hiếm hấp phụ duy trì trong khoảng 15% tải trọng cột, sau quá trình hấp phụ kết thúc, thành cột chứa dung dịch hấp phụ được rửa bằng một lượng nước ít nhất, lượng nước này cho chảy tiếp xuống lớp nhựa trước khi tiến hành hấp phụ.

c. Dung dịch rửa giải được pha từ EDTA tinh khiết bằng một lượng NH_4OH tối thiểu cho đến khi EDTA rắn tan hết. Sau đó dung dịch được điều chỉnh đến $\text{pH} = 7,8$ và pha loãng đến nồng độ 0,1 M. Trước khi rửa giải, dung dịch được lọc qua giấy lọc để loại bỏ những vẩn tạp chất trong dung dịch. Rửa giải được tiến hành ở tốc độ $\approx 0,5 \text{ ml/cm}^2$ phút. Phần rửa giải đất hiếm được thu thành từng phân đoạn dung tích bằng nhau. Kiểm tra giá trị pH của từng phân đoạn rửa giải cho thấy, giá trị này có sự thay đổi, và khi đạt đến giá trị pH đầu vào cũng là lúc đất hiếm đã rửa hết khỏi cột sắc ký, quá trình rửa giải coi như kết thúc.

Sau khi phân tích hàm lượng đất hiếm trong từng phân đoạn, sản phẩm ơrôpi đạt yêu cầu được thu gom riêng, các phân đoạn giàu ơrôpi được thu gom riêng, xác định hàm lượng và được dùng như một phân nguyên liệu đầu vào cho khâu tách và làm sạch ơrôpi kế tiếp.

Từ phân đoạn chứa ơrôpi đạt yêu cầu, axit HCl sạch được sử dụng để kết tủa EDTA ở $\text{pH} = 1,6 \div 1,8$, tủa được giữ qua đêm để quá trình này được thực hiện đến mức tối đa. Tủa EDTA được lọc và rửa qua bằng nước cất. ơrôpi trong dung dịch được kết tủa về dạng oxalat đã tái kết tinh và loại bỏ các nguyên tố nặng, cũng như trên, tủa cũng được giữ qua đêm để kết tủa đạt mức tối đa. Oxalat đất hiếm được lọc, rửa đến hết EDTA, rồi được sấy khô và thiêu kết ở $950 - 1000^\circ\text{C}$ để thu thành phẩm Eu_2O_3 . Sản phẩm một lần nữa được phân tích và đánh giá sự có mặt của các tạp chất.

d. Qui trình kỹ thuật chế tạo oxit ovrôpi đến độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký dùng anionit,

a) Chuẩn bị cột tách.

- Cột sắc ký trao đổi ion dùng anionit Wofatit SBW để tách ovrôpi đến độ sạch cao có kích thước.

- Cột hấp phụ : Φ - 40 mm, h - 600 mm

- Cột tách : là hai cột có kích thước như cột hấp phụ.

Kích thước nhựa chứa trong cột có kích thước bằng 1/120 - 1/150 đối với đường kính cột. Vì là nhựa anionit nên sau mỗi công đoạn phân chia, cột chỉ cần rửa bằng nước cất để loại bỏ các tạp chất. Trước công đoạn tách phân chia, cột hấp phụ cũng như cột tách được rửa bằng dung dịch có thành phần tương tự như dung dịch hấp phụ với tốc độ ≈ 1.5 ml/cm² phút.

b) Chuẩn bị dung dịch hấp phụ

Nguyên liệu giàu ovrôpi ($\geq 26\%$) không chứa Ce, hoặc ovrôpi kỹ thuật được hoà tan bằng HNO₃ 6M nhỏ nhất, sau đó được lọc qua giấy lọc để loại bỏ những cặn có thể. Từ nguyên liệu này, dung dịch hấp phụ được chuẩn bị theo thành phần sau :

- Ln - 0,05M (Ln - Kí hiệu các nguyên tố trong nguyên liệu, trừ La,Ce,Pr)

- CH₃OH - 20,8M

- HNO₃ - 1,6 M

- CH₃COOH- 0,85M

Dung dịch cho chảy qua cột với tốc độ ≈ 1 ml/cm². phút cho đến hết cột. Sau hấp phụ, phần thành cột chứa dung dịch hấp phụ được rửa kỹ bằng một lượng ít nhất dung dịch trên, nhưng không chứa đất hiếm, sau đó cột hấp phụ được nối với hai cột tách và tiến hành rửa giải các nguyên tố đất hiếm ra khỏi cột sắc ký.

c. Dung dịch rửa giải

Dung dịch này có thành phần sau :

CH_3OH - 20,8 M

HNO_3 - 0,35 M

CH_3COOH - 0,85 M

Các nguyên tố đất hiếm hấp phụ trên nhựa trao đổi anionit được rửa giải với tốc độ $1-1,2 \text{ ml/cm}^2$. phút và thu vào từng phân đoạn thể tích bằng nhau. Sau khi phân tích, xác định chất lượng sản phẩm. các phân đoạn chứa ovrôpi đạt yêu cầu kỹ thuật được thu gom riêng, các phân đoạn giàu ovrôpi thu riêng, gom với nguyên liệu dùng cho đợt phân chia sau. Các phân đoạn chứa sản phẩm ovrôpi đạt yêu cầu kỹ thuật, sau khi đã chưng cất thu hồi phần rượu metylic, được lọc qua giấy lọc và ovrôpi được kết tủa về dạng oxalat, tủa được rửa bằng nước cất, nhằm loại bỏ axit oxalic dư, được sấy khô và thiêu kết về oxit Eu_2O_3 . Sản phẩm cuối cùng được kiểm tra chất lượng lần cuối trước khi đóng gói.

III. KẾT LUẬN

Ovrôpi từ nguyên liệu giàu học từ sản phẩm kỹ thuật được phân chia khỏi các nguyên tố đất hiếm đến độ sạch cao bằng phương pháp sắc ký kể cả dùng cationit, cũng như dùng anionit.

a. Khi dùng cationit, để thu được kết quả tối ưu, ion làm chậm được dùng tốt nhất là Cu^{2+} .

- Nguyên liệu chế tạo ovrôpi đến độ sạch cao, để có được hiệu suất thu hồi lớn, hàm lượng ovrôpi trong đất hiếm càng cao càng tốt. Với oxit ovrôpi kỹ thuật, hàm lượng $> 90\%$, sản phẩm cuối cùng có thể thu được đến độ sạch $\geq 99,9\%$ với hiệu suất thu hồi $\approx 90\%$.

- Khác với qui trình phân chia, làm sạch các nguyên tố đất hiếm khác, nồng độ ovrôpi trong dung dịch complexon hấp phụ duy trì $\approx 0.05 \text{ M}$, nồng độ dung dịch rửa giải $0,1 \text{ M}$, với tốc độ hấp phụ và rửa giải tương ứng là 0.25 và $0,5 \text{ ml/cm}^2$. phút.

- Lượng đất hiếm trong nguyên liệu hấp phụ lên nhựa tối ưu ở $\leq 15\%$ tải trọng cột.

b. Khi dùng nhựa trao đổi ion là anionit để tách, phân chia ơrôpi đến độ sạch cao, để quá trình phân chia được thuận lợi, nguyên liệu giàu ơrôpi cần không chứa các nguyên tố dễ tạo tủa trong môi trường rượu - nước đó là các nguyên tố Ce, Pr và hàm lượng La trong nguyên liệu không lớn.

- Lượng đất hiếm hấp phụ lên cột không quá $\frac{1}{3}$ chiều cao cột (tính ~ 20 % tải trọng cột)

- Tốc độ giải hấp phụ, rửa giải giữ trong khoảng 1-1,2 ml/phút,

Bằng sắc ký, dùng cả cationit lẫn anionit, đã tách thử nghiệm trong điều kiện phòng thí nghiệm một lượng sản phẩm $\approx 50\text{gr.}$ với độ sạch $\geq 99,9\%$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H.Helgorsky, M. Laveque. Séparation des terres rare par extraction liquide-liquide.

Science et technique No52, 1978, 19-27

2. Đỗ Kim Chung, Đào Đình Cương, Lưu Minh Đại, Lại Xuân Nghiêm.

Làm sạch samari.

Viện Khoa học Việt Nam. Thông báo khoa học 1-1992, 57 - 70.

**TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU**

PHẦN THỨ BA

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI CẤP TRUNG TÂM

**“CHẾ TẠO MONOLITH - AUTOCATALYST CHỨA ĐẤT HIẾM VÀ
THIẾT BỊ LỌC KHÍ THẢI Ô TÔ, XE MÁY ”**

Chủ nhiệm đề tài: PTS Lê Văn Huân

Các cán bộ tham gia đề tài:

Nguyễn Doãn Thái

Trần Quốc Chi

Đoàn Văn Ro

Ng. Thanh Minh

HÀ NỘI 1997

BÁO CÁO KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI (CẤP TRUNG TÂM) NĂM 1997

Tên đề tài :

CHẾ TẠO MONOLITH - AUTOCATALYST CHỨA ĐẤT HIẾM
VÀ THIẾT BỊ LỌC KHÍ THẢI Ô TÔ (XE MÁY).

Chủ trì đề tài :

PTS. Lê Văn Huân - Phòng vật liệu xúc tác. Viện khoa học vật liệu.

I. TÓM TẮT NỘI DUNG ĐỀ TÀI (THAY LỜI MỞ ĐẦU)

Ngày nay nhiều ở nước phát triển, trên 70% nguồn gây ô nhiễm không khí chủ yếu là khí thải ô tô, gồm 3 thành phần chủ yếu, đó là : CO, NO_x, HC (nhiên liệu dư và khói) /1/. Thiết lập thiết bị làm sạch có xúc tác và hoàn thiện chúng là phương pháp có hiệu quả làm giảm mức ô nhiễm /2/, do đó nhu cầu autocatalyst ngày một tăng /3,4/. Có rất nhiều Patent nói về sản xuất autocatalyst /5/, mà phần lớn cho thấy rằng autocatalyst chứa đất hiếm có nhiều tính chất mong muốn như : bền hóa, bền nhiệt, độ hoạt tính bề mặt cao và đặc biệt giá thành hạ so với xúc tác chứa kim loại quý hiếm. Do những ưu điểm trên mà autocatalyst chứa đất hiếm ngày một được quan tâm nghiên cứu hoàn thiện /6,11/.

Cần phải nhấn mạnh rằng, autocatalyst chứa đất hiếm có công thức hóa học RA₃O₃, kết tinh ở dạng Perovskite, hoặc K₂NiF₄ kết tinh ở dạng Spinel, trong đó R - đất hiếm, A - kim loại chuyển tiếp, hoặc dung dịch rắn trên cơ sở của chúng, ví dụ R_{1-x}M_xM_{1-y}A_yO₃, trong đó M - kim loại kiềm thổ hoặc một kim loại chuyển tiếp khác /6/. Ngoài ra họ hợp chất này còn có khác tính dẫn điện tốt nên còn được dùng vào lĩnh vực khác như chế tạo sensor hoặc làm điện cực và nhiều công dụng khác /7,8/.

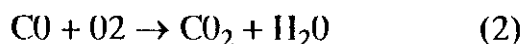
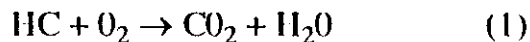
Ở nước ta có trữ lượng và chủng loại đất hiếm dồi dào, ngoài ra đội ngũ cán bộ nghiên cứu công nghệ đã đạt được trình độ cao và đa dạng /7/ nên nghiên cứu chế tạo autocatalyst có ý nghĩa kinh tế - xã hội rất lớn. Ngoài ra theo Trung tâm thông tin đất hiếm Mỹ còn cho biết tỷ trọng

thương mại của oxide đất hiếm chiếm 44% trong việc chế tạo xúc tác khí thải ô tô trong năm 1996 /9/. Do đó, ta thấy rằng hướng phát triển chế tạo autocatalyst chứa đất hiếm là đúng đắn. Trong những năm qua phòng vật liệu xúc tác đã tiến hành nghiên cứu công nghệ chế tạo xúc tác khí thải ô tô (autocatalyst) chứa đất hiếm chủ yếu trên hệ Ce - La với một số kim loại chuyển tiếp khác và công nghệ định hình cho monolith tạo tiền đề để năm 1997 chế tạo bộ lọc khí thải ô tô (xe máy), vì loại hình xe cộ tham gia giao thông này rất phổ biến ở nước ta và đóng góp đáng kể vào việc gia tăng khí thải độc hại vào khí quyển /10, 11/.

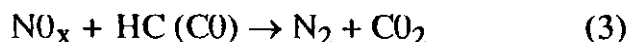
II. KHÁI NIỆM VỀ XÚC TÁC BA CHỨC NĂNG - AUTOCATALYST VÀ CƠ CHẾ LÀM VIỆC.

Trong phần này chúng tôi muốn đưa ra khái niệm (định nghĩa) trên cơ sở tổng hợp tài liệu nước ngoài để Việt hóa và thống nhất danh từ về loại xúc tác này bằng tiếng Việt.

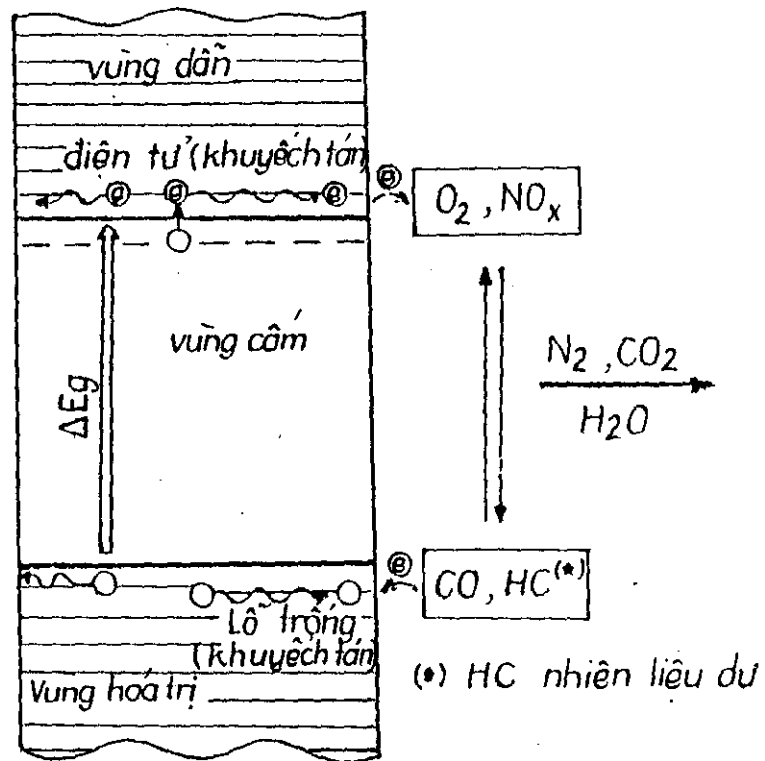
Nếu nói về xúc tác không thôi thì có nghĩa là xúc tác ấy chỉ đóng vai trò xúc tiến cho một quá trình duy nhất nào đấy ví dụ như quá trình tổng hợp amonia /12/ để làm phân bón và chế tạo Axide Nitric. Đối với việc làm giảm thiểu khí độc hại ở ống xả ô tô (xe máy) thì xúc tác bắt buộc đồng thời phải xúc tiến ba quá trình đó là : oxy hóa nhiên liệu dư HC và CO bằng các phản ứng :



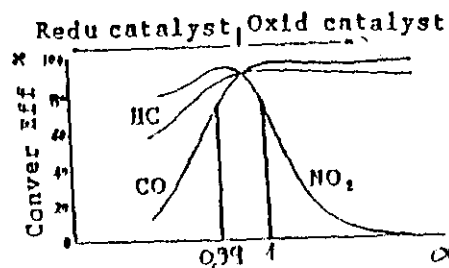
và bằng khử NO, bằng phản ứng



Ba phản ứng (1), (2) và (3) là ba phản ứng đặc trưng cho quá trình làm giảm thiểu khí độc hại ở ống xả ô tô, nhờ có xúc tác đặt trong đó nên người ta gọi là xúc tác ba chức năng và lại đặc trưng cho ô tô nên còn gọi là autocatalyst, hoặc là xúc tác khí thải ô tô. Tuy thế ba phản ứng trên là ba phản ứng rút gọn. Rõ ràng xúc tác này là xúc tác oxy hóa - khử do đó cơ chế làm việc có thể giải thích được bằng thuyết "điện tử" của Volkellhtein /13/.



Hình 1. Sự phân chia điện tích trong hỗn hợp khí của autocatalyst



Hình 2. The schematic diagram of three-way catalysis

Thật vậy các xúc tác ba chức năng này chứa đất hiếm và phần lớn có tính bán dẫn và có dạng dẫn là n , khi chúng được "ngâm" trong hỗn hợp khí thì được phân chia diện tích : một ở vùng dẫn giàu điện tử và một phía là vùng hóa trị giàu lỗ trống và chúng được khuếch tán ra bề mặt. Hai vùng này, một vùng muốn cho điện tử còn vùng kia muốn nhận điện tử do đó làm giảm đáng kể năng lượng kích hoạt của phản ứng có trao đổi điện tử - đặc trưng chủ yếu của phản ứng oxy hóa - khử (xem H.1) /14/. Các quá trình phát sinh và tiêu thụ điện tử xảy ra liên tục và khép kín trong quá trình phản ứng cháy giúp phản ứng được hoàn và đưa đến khả năng làm sạch khí thải chống ô nhiễm môi trường, phù hợp với ba phản ứng đặc trưng đã nêu ở phần trên. Trên thực tế quá trình phản ứng xảy ra phức tạp hơn nhiều, như các chất khí phải khuếch tán qua lớp bề mặt, hấp phụ lên bề mặt xúc tác vv... Tuy thế nếu mô hình hoàn toàn đúng dẫn thì nó có ý nghĩa to lớn trong công nghệ chế tạo. Ví dụ : nếu muốn giảm nhiệt độ làm việc của xúc tác chỉ cần chọn hợp chất có vùng cấm hẹp, tạo nhiều defect và tăng thiết diện bề mặt /15/. Đối với bất kỳ một xúc tác ba chức năng nào cũng đều làm việc ở hai vùng oxy hóa và vùng khử phụ thuộc vào hệ số nạp α (hệ số dư lượng không khí) trong hỗn hợp nổ. Hệ số tối ưu cho cả oxy hóa và khử là $0,99 < \alpha < 1$ (xem H.2). Các xe mới xuất xưởng của Nhật và Mỹ với hệ thống điều khiển tự động, luôn luôn bắt buộc hệ số nạp α làm việc ở vị trí như trên.

III. KẾT QUẢ CHẾ TẠO VÀ THỬ NGHIỆM XÚC TÁC KHÍ THẢI CHỨA ĐẤT HIẾM.

Một số kết quả nghiên cứu chế tạo, tính chất hóa lý và cấu trúc tinh thể được công bố trong các công trình /6,8,14 và 16/. Đối với một số hợp chất có thành phần cố định như $\text{La Cu}_{0,5} \text{Mn}_{0,5} \text{O}_3$ kết tinh ở dạng Perovskite, hằng số mạng $a = 3,88 \text{ \AA}$, dẫn điện theo cơ chế bán dẫn, dạng dẫn là n chứa nhiều vacancy oxy. Để tăng mật độ bề mặt (hạt siêu mịn) sử dụng phương pháp Sol - gel để chế tạo.

1. Kết quả chế tạo monolith và bộ lọc khí thải ô tô (xe máy).

Muốn chế tạo bộ lọc khí thải ô tô (xe máy) trước hết phải tạo được monolith - autocatalyst có độ thoát khí đáng kể để không cản dòng khí

thoát khí động cơ tăng tải. Chúng tôi đã thiết kế hai loại monolith cho ô tô du lịch 4 bánh và xe máy từ 50cc đến 150cc với đường kính hiệu dụng là 67% đường kính của bộ bộ lọc (xem H.3 và H.4)

2. Kết quả đo độ bền cơ học và bền ẩm.

Đối với xúc tác dạng monolith đặt trong ống xả ô tô (xe máy) cần phải có độ bền cơ học nhất định nhưng vẫn bảo đảm độ xốp để tăng thiết diện bề mặt nên phải có chế độ ép và thiêu kết phù hợp và bền ẩm vì phản ứng luôn sinh ra hơi nước (xem hai phản ứng (1) và (2) phần II).

Mẫu sau khi thiêu kết chúng tôi ngâm trong nước nhiều ngày, sau đó sấy khô lại ngâm lặp lại nhiều lần nhưng vẫn không bị nứt, nát, vụn vv... Trên H.5 là ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu sau khi thiêu kết, thấy rằng bề mặt chứa nhiều lỗ hổng và cỡ hạt từ 5 đến 10 μm . Kết quả đo độ bền cơ học trên thiết bị máy ép hai mặt song TP - 5006 với lực kế 3000N của Trung tâm Đo lường Tiêu chuẩn quốc gia cho thấy lực nén vỡ của chúng tôi tương đương mẫu monolith của Nhật trong xe Mazda (xem bảng 1).

Bảng 1: Lực nén vỡ (đơn vị đo N)

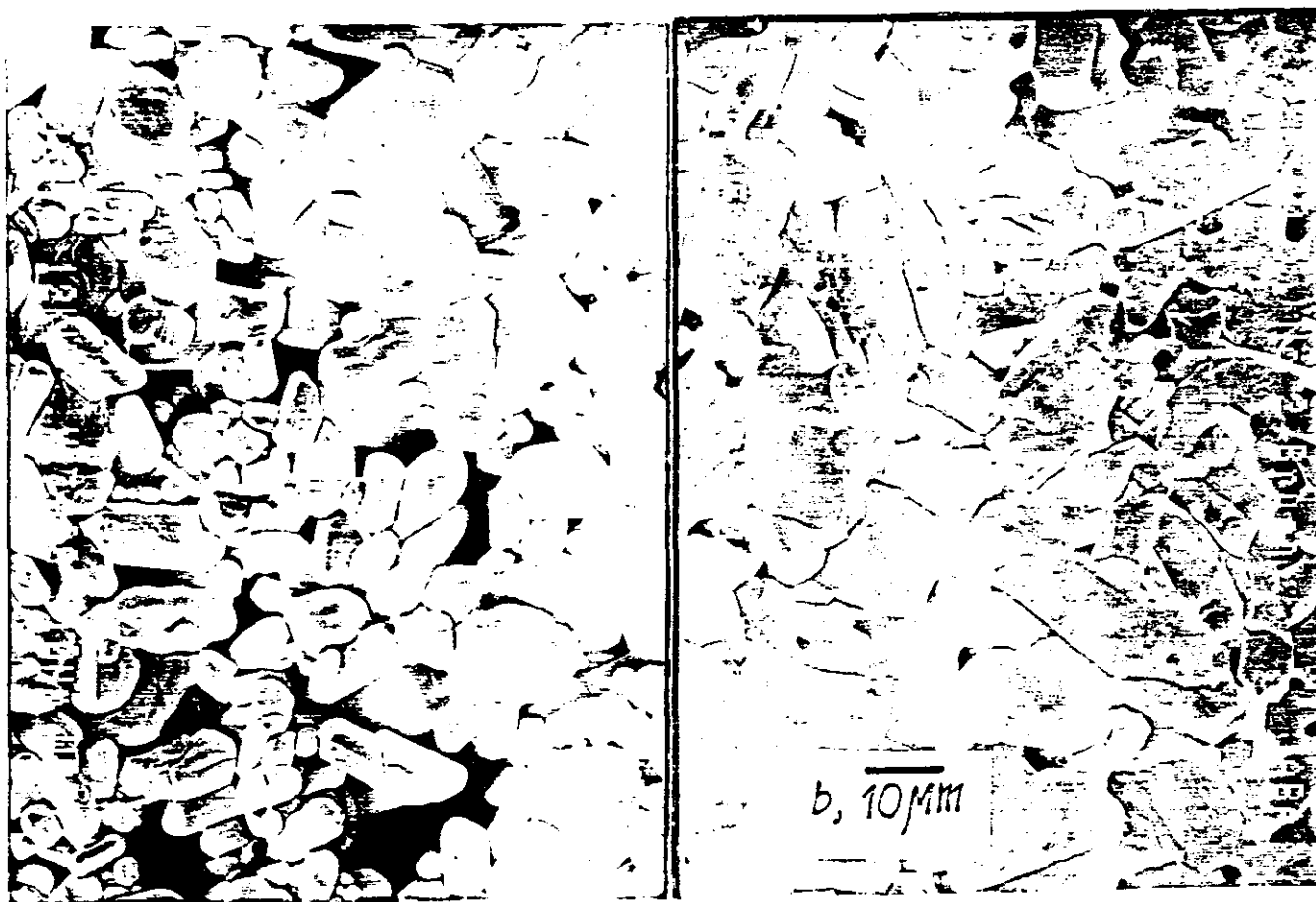
N	Mẫu Nhật	1 - M	2 - M	3 - M
ĐL	1.500	1.485	1.485	1.485

3. Kết quả xác định hiệu suất của bộ xử lý khí thải

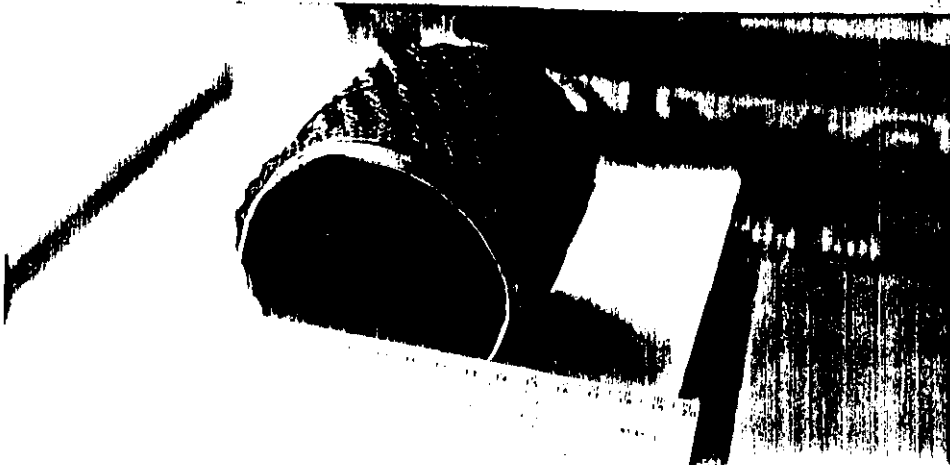
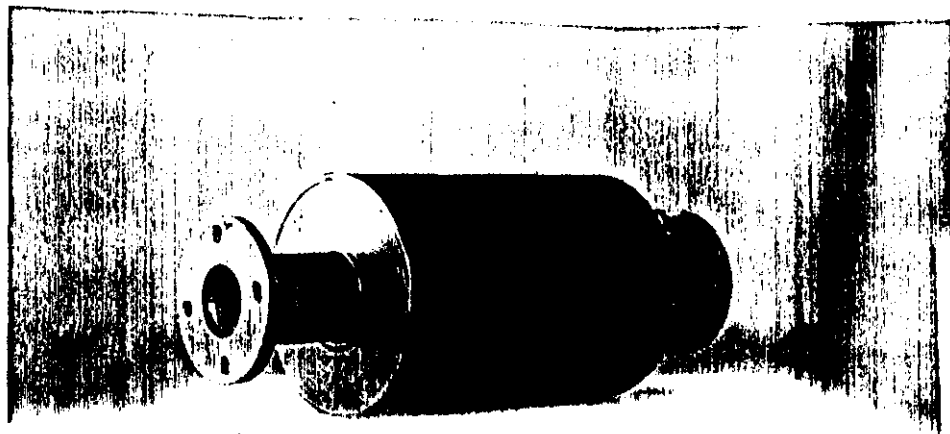
Hiệu suất của bộ xử lý khí thải được xác định bằng cách đo nồng độ khí thải trước và sau bộ lọc có autocatalyst sơ đồ đo xem H.6 tại trạm Đăng kiểm phương tiện cơ giới đường bộ 29 - 04V, thuộc Cục Đăng kiểm Việt Nam trên máy Gasetester IMR, hãng Hermann Electric GmbH.

Hiệu suất được đánh giá như sau:

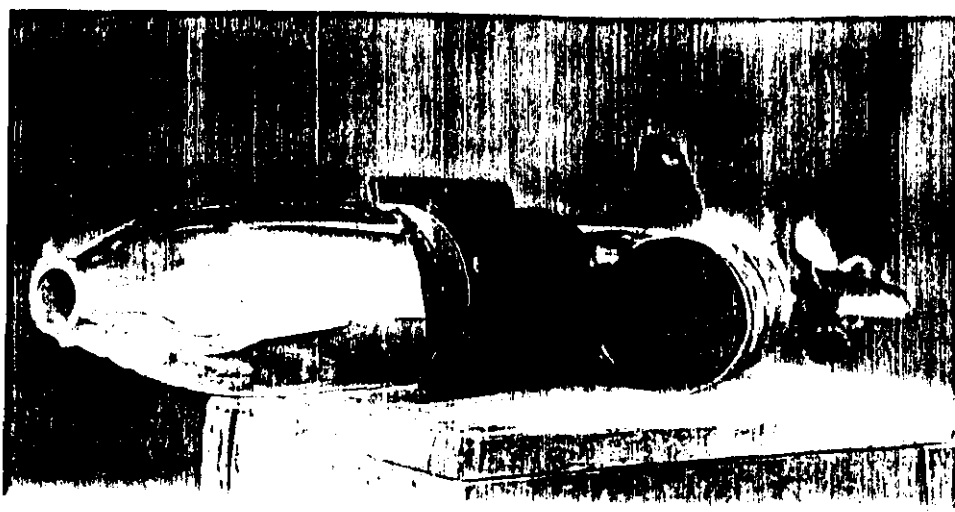
$$\zeta = \frac{\text{Nồng độ trước lọc} - \text{Nồng độ sau lọc}}{\text{Nồng độ trước lọc}} \%$$



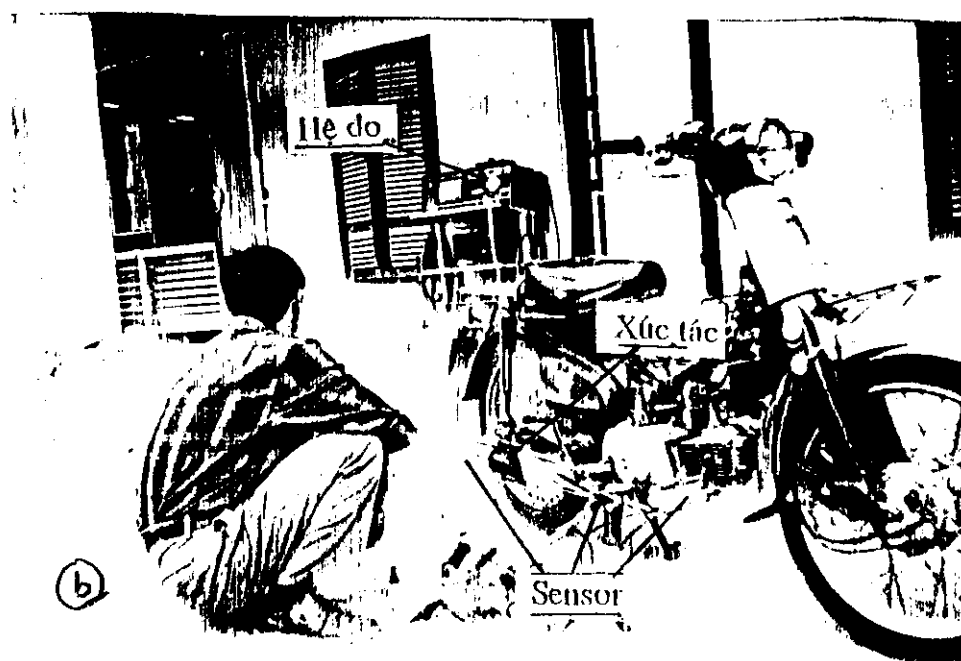
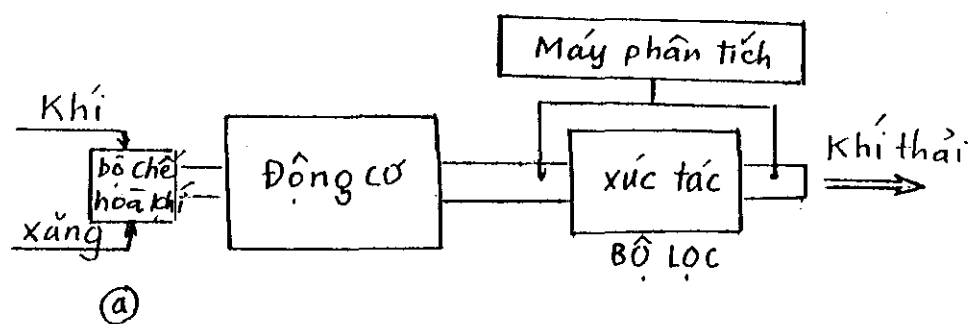
Hình 5 : Ảnh hiển vi điện tử quét của xúc tác sau khi ép và
thiêu kết



Hình 3 : Bộ lọc khí thải ô tô và monolith - auto catalyst chưa đạt
hiệu (Viện KH Vật liệu chết tạo)



Hình 4 : ống xả xe máy có chứa xúc tác khí thải (Viện KH vật
liệu chết tạo)



Hình 6 : Đo nồng độ khí thải xe máy trước và sau bộ lọc khí thải trên thiết bị Gasetester IMR BmbH, CHLB - Đức.

a. Sơ đồ nguyên lý, b. Đo trên xe 50cc (dời 81)

Kết quả đo đạc được liệt kê ở bảng 2

Bảng 2

CO (% V)			HC (ppm)		
Trước	Sau	ζ	Trước	Sau	ζ
6,8	2,89	60	4908	1383	72

IV. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Các kết quả đo lường cho thấy hiệu quả sử dụng bộ lọc khí thải ô tô theo nguyên lý xúc tác chứa đất hiếm là tốt. Song để nâng cao hiệu quả và tính lặp lại chúng tôi mong muốn được tiếp tục nghiên cứu thêm nữa để thử được nhiều loại xe hơn, lấy thêm kết quả xác đáng hơn.

TÀI LIỆU

1. O.V Krylov, Kh.M. Minachev and V.J. Panchishny, J. Nheptjechimija, T. XXIX (1989), 379 - 359.
2. New ways to reduce automobile pollution, in J. Industry and Enviroment, July - December 13 (1990), 3 - 4, 48.
3. T. Ezawa, Proc. Int. Conf. on "Rare - Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses", Hatyai, ThaiLand, January 1991, 138 - 45.
4. M. O'Driscoll, Proc. Int. Conf. on "Rare - Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses", Hatyai, ThaiLand, January 1991, 407 - 420.
5. Patents US: 3929671, 3914290, 3914380.
6. Le Van Huan, Comm. in Physics, V.2, N3, Hanoi (1993), 85 - 89.

7. Đặng Vũ Minh, Tổng luận phân tích "Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm", Viện khoa học Việt Nam xuất bản, Hà Nội 1992.
8. Le Van Huan, NITK - SX, NCSR Vietnam, HaNoi, 2(1990), 5 - 8.
9. Ric - News, N2, TXXXII, Iowa State University, USA, 1997.
10. Accidental Releases of air toxics, Noyes Data Corp. USA, 1990.
11. Catalysis and Automotive Pollution Control II, Ed. A. Cruick, Elsevier, 1991.
12. Catalyst Handbook, Springer - Verlag New York Inc, 1990.
13. M.S. Zakhar'evskij, Kinetics and Catalysis, Leningrad University, Leningrad, 1963, 227 - 233.
14. Lê Văn Huân, Nguyễn Doãn Thái, "Về cơ chế xúc tác khí thải ô tô họ Perovskite chứa đất hiếm", Báo cáo Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ 4, Hà Nội, tháng 10, 1993, tr.367 - 371.
15. Preparation of Catalyst, Eds: B.Delmon, P.A Jacobs and G.Poncelet, Elsevier, 1976.
16. Le Van Huan, Investigation of preparation and crystal Chemistry of rare - earth based catalyst Proc. of 2- Int. Conf. On "Rare - Earth Development and Application" Beijing, May 1991, V.2, PP 347 - 350.

**TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU**

PHẦN THỨ TƯ

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI CẤP TRUNG TÂM

**“ NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM
ĐỂ BẢO VỆ KIM LOẠI VÀ HỢP KIM ”**

Chủ nhiệm đề tài: PGS, PTS Nguyễn Việt Huệ

Các cán bộ tham gia đề tài:

Trần Bích Thu; Nguyễn Tuyết Mai
Nguyễn Tuấn Anh

HÀ NỘI 1997

ỨNG DỤNG CÁC NGUYÊN TỐ HIẾM (NTH) ĐỂ BẢO VỆ KIM LOẠI VÀ HỢP KIM.

Báo cáo sơ kết đề tài nhánh cấp trung tâm KHTN & CNQG năm 1997

Chủ trì đề tài: PGS.PTS. Nguyễn viết Huệ, TT Nghiên cứu ăn mòn, V. KHVL
Tham gia: Trần Bích Thu, Nguyễn Tuyết Mai, Nguyễn Tuấn Anh.
Kinh phí 1997: 10 triệu đồng

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các NTH đã được sử dụng rộng rãi trong thực tế. Theo G.S. Đặng vũ Minh, NTH được sử dụng phổ biến làm phân bón, chất tạo mẫu cho thuỷ tinh, nguyên tố luyện trong các hợp kim đặc biệt như hợp kim sắt từ Ne - Fe - Bo.

Nhờ khả năng phản ứng cao, các NTH được dùng làm nguyên tố luyện để tăng khả năng chống ăn mòn của các hợp kim chứa Crom ở nhiệt độ cao. Đây là những nguyên tố từ lanthanum đến Lutetium trong nhóm III B của bảng hệ thống tuần hoàn. Yttrium và Scandium cũng có tính chất hoá học tương tự.

NTH làm tăng tính bền ăn mòn của hợp kim ở nhiệt độ cao nhờ:

- tạo ra các oxyt như là các chốt tinh thể trong hợp kim
- ưu tiên xúc tiến khuếch tán anionic hơn là catrionic trong xỉ (scal), nhờ vậy oxyt phát triển mạnh ở các ranh giới hạt.
- tạo các lớp oxyt lưỡng tiến tuần tự, hoặc các lớp giữa pha
- làm giảm các lỗ trống ở các lớp trung gian hợp kim / xỉ
- làm tăng độ dẻo của xỉ (scale) nhờ thay đổi cấu trúc
- là những trung tâm tạo xỉ.

Đối với các vật liệu kim loại thông thường như sắt, nhôm, kẽm, NTH cũng được sử dụng để làm tăng độ bền ăn mòn của chúng. Dung dịch NTH được dùng để mạ một lớp bảo vệ trên bề mặt kim loại, để biến tính gi hoặc là ức chế quá trình ăn mòn

Người ta đã nghiên cứu công nghệ mạ NTH lên bề mặt kim loại tạo màng bảo vệ. Những dung dịch muối NTH trong nước, có thể tạo màng bề mặt, nhưng hiệu quả bảo vệ không cao. Dung dịch muối NTH trong dung môi hữu cơ như Butylcellulo cũng có thể dùng để mạ kim loại. Tuy nhiên ưu việt nhất cả về mặt kinh tế và công nghệ là quy trình mạ hoá học các NTH lên kim loại của hãng Boeng. Các chi tiết từ hợp kim nhôm sau xử lý khử oxyt được nhúng vào dung dịch sunfat NTH, rồi mạ trong dung dịch muối Clorua NTH có chứa chất oxy hoá ở 43°C và pH=1,9. Lớp mạ sau đó được phủ một lớp silicat để tăng độ bền. Lớp phủ tổ hợp này có độ bền trong tủ muối khắc nghiệt là 336 giờ, trong khi các lớp phủ khác hiện đang sử dụng rộng rãi chỉ có thể chịu được 168 giờ trong cùng điều kiện.

Trong những năm gần đây, các muối NTH được sử dụng hiệu quả như là một chất ức chế ăn mòn để bảo vệ kim loại Al, thép, Zn, thép mạ kẽm ... Các Catrion kim loại như Zn, Sn được dùng như một chất ức chế ăn mòn từ những năm 1924 (Evans). Tuy nhiên hiệu quả bảo vệ không cao. Muối của các NTH không độc, cho hiệu quả bảo vệ cao, không đắt vì nồng độ sử dụng thấp do vậy có nhiều triển vọng sử dụng tốt trong công nghệ bảo vệ kim loại.

*** Đối với nhôm và hợp kim nhôm:**

Những nghiên cứu quá trình ăn mòn trên nhôm và hợp kim của nó cho thấy các muối sunfat NTH làm giảm tốc độ ăn mòn 50 lần trong dung dịch NaCl 0,6M. Nếu nồng độ NTH trên 1000 ppm, hiệu quả ức chế ăn mòn lại giảm bởi vì màng bảo vệ hình thành trên kim loại trong dung dịch muối NTH ở nồng độ cao có nhiều khuyết tật hơn. Tính chất của màng phụ thuộc vào loại cation và anion trong dung dịch.

Ngoài ra muối các NTH còn có thể hạn chế sự phát triển quá trình ăn mòn. Các mẫu sau khi cho ăn mòn sơ bộ rồi mới xử lý trong dung dịch muối NTH cho thấy tốc độ phát triển tốc độ ăn mòn của hợp kim nhôm 7075 trong CeCl_3 giảm đi 10 lần, trong YCl_3 giảm đi 5 lần.

*** Đối với quá trình ăn mòn kim điện:**

Với các hợp kim, ví dụ hợp kim nhôm chế tạo máy bay 7075, thường xảy ra sự ăn mòn galvanic - ăn mòn pin điện giữa các nguyên tố có bản chất điện hoá rất khác nhau (Cu và Al)

Sau khi xử lý trong dung dịch muối NTH, các mẫu hợp kim này đã được thử nghiệm và đo lường trong dung dịch NaCl 0.1M. Kết quả cho thấy dòng ăn mòn Galvanic giảm đi 20 lần. Sau 20 giờ nhúng trong dung dịch muối NTH, dòng ăn mòn galvanic chỉ còn 0.0001 A/m^2 (gần bằng 0).

*** Ước chế ăn mòn thép.**

Các muối NTH có hiệu quả bảo vệ thép trong NaCl 3.5% đạt 80-100% (Goldie-1984)

Nồng độ bảo vệ của các muối NTH đối với thép không thấp hơn 100 ppm. Bề mặt sắt sau khi nhúng trong dung dịch NTH thường có màu xanh, nếu thời gian nhúng dài hơn, một màng phủ màu vàng đặc xít, mịn có thể được tạo ra, điều này chẳng những làm tăng độ bền ăn mòn của thép mà còn tạo màng trang trí.

*** Ước chế ăn mòn kẽm**

Sự ăn mòn kẽm sạch và thép mạ kẽm cũng đã được nghiên cứu trong dung dịch ức chế muối NTH. Tốc độ ăn mòn kẽm và thép mạ kẽm trong dung dịch NaCl 0.1 M chứa lớn hơn 100ppm muối NTH, ở nồng độ chất ức chế là 1000 ppm, tốc độ ăn mòn giảm đi 10 lần.

Sau khi thử nghiệm, bề mặt kẽm và thép mạ kẽm được phủ một màng trong màu vàng trong suốt.

Những nghiên cứu của Hin ton và các tác giả khác cho thấy nói chung, trong dung dịch chất ức chế NTH, trên bề mặt kim loại hình thành màng oxyt hỗn hợp giữa NTH và kim loại nền. Trên bề mặt hợp kim nhôm máy bay 7075, màng chủ yếu là tạo thành bởi oxyt NTH Hidrat hoá. Trong màng bảo vệ NTH tồn tại cả ở dạng hoá trị cao và thấp. Davenport đã chỉ ra rằng, hoá trị của NTH trong màng bề mặt phụ thuộc vào thời gian xử lý mẫu trong dung dịch ức chế muối NTH, chẳng hạn, sau 5 ngày nhúng trong dung dịch CeCl_3 , trên bề mặt Ce tồn tại chủ yếu ở dạng hoá trị 3, nhưng sau khi 7 ngày nhúng chủ yếu lại là hoá trị 4.

KẾT QUẢ THỰC HIỆN ĐỀ TÀI

Nguyên tố hiếm (NTH) và đất hiếm (ĐH), các muối và các oxyt của chúng đã được sử dụng tới trong một số lĩnh vực của nền kinh tế quốc dân. NTH cũng đã được nghiên cứu nhằm nâng cao độ bền của các loại thép Crom (các tài liệu của Phân viện NTH, Viện Khoa học Vật Liệu). Tuy nhiên, ở Việt Nam cho đến nay chưa có nghiên cứu nào nhằm sử dụng NTH để bảo vệ kim loại. Nghiên cứu của đề tài nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng của NTH và ĐH, nhưng cũng đồng thời là giải pháp bảo vệ kim loại ưu việt.

Nhằm khảo sát khả năng ức chế ăn mòn kim loại của NTH Việt nam cho một số kim loại như Fe, Al, Cu. Chưa có tác giả nào công bố về khả năng ức chế ăn mòn Cu của NTH. Điều này sẽ rất có ý nghĩa trong việc bảo trì các chi tiết và tượng bằng Cu. Việc khảo sát khả năng ức chế ăn mòn Al cũng sẽ rất có ý nghĩa trong việc bảo quản máy bay, đặc biệt là máy bay quân sự trong điều kiện Việt nam. Quy trình bảo quản sẽ được nghiên cứu trong các bước tiếp theo của đề tài.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Trong phạm vi khuôn khổ của đề tài, chúng tôi đã khảo sát hiệu quả ức chế của muối LaCl_3 và YCl_3 đối với Fe, Al, Cu. (Hiện nay chưa có muối CeCl_3)

Khả năng ức chế ăn mòn được khảo sát trên máy potentiostat STANDFORD với chương trình software CMS 100. Từ đo lường trên máy đã tính ra tốc độ ăn mòn kim loại. Dung dịch đo là NaCl 3.5%, 0.5% và 0.1% ứng với các điều kiện khí quyển Việt nam. Thép nghiên cứu là thép xây dựng 0.17 C; Nhôm là hợp kim máy bay; Đồng là loại của Nga có thành phần.....

Các muối NTH do phân viện NTH Viện khoa học vật liệu cung cấp, có độ sạch cao. Muối NTH hút ẩm mạnh. Để chuẩn bị dung dịch nghiên cứu, các muối NTH được sấy khô ở 110°C . Pha dung dịch NTH 1%, sau đó dung dịch được chuẩn lại để kiểm tra nồng độ vì muối clorua hút ẩm mạnh và các muối này ngậm nước (5 hoặc H_2O). Các dung dịch muối NTH 0.001% và 0.01% được pha từ dung dịch 1% theo phương pháp thể tích.

Hai phương pháp đã được sử dụng để nghiên cứu khả năng ức chế của các muối clorua NTH: Đo đường cong phân cực và đo điện trở phân cực. Phương pháp trọng lượng cũng đã được sử dụng, nhưng vì thời gian thử nghiệm chưa đủ nên chúng tôi sẽ bổ sung kết quả sau. Tuy nhiên kết quả nhận được bằng phương pháp trọng lượng cũng chỉ là để kiểm tra lại những kết quả đo điện hoá. Phương pháp đo điện trở phân cực có thể xác định trực tiếp tốc độ ăn mòn kim loại trong dung dịch nghiên cứu, sự thay đổi tốc độ đó theo nồng độ và theo thời gian. Đường cong phân cực cho thấy vùng ảnh hưởng của các chất nghiên cứu: ảnh hưởng Catot hay Anot, mức độ ảnh hưởng. Đường cong phân cực cũng cho thấy ăn mòn, mà dựa vào đó ta có thể đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn của các chất nghiên cứu.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1) KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN ĐỐI VỚI THÉP (CT3)

Ví dụ về một số kết quả đo lường được nêu trên hình vẽ 5.6. Từ 160 phép đo, một số số liệu tổng hợp được nêu trên bảng. Từ bảng và các đồ thị 1,2,3,4 ta thấy: Trong NaCl 0.1%, LaCl_3 và YCl_3 đều không có hiệu quả bảo vệ thép rõ rệt trong khoảng nồng độ nghiên cứu. Cần tiếp tục khảo sát ở những khoảng nồng độ khác.

Trong NaCl 1%, YCl_3 kìm hãm tốc độ ăn mòn thép, ngược lại LaCl_3 không có hiệu ứng này. Cần được nghiên cứu thêm ở nồng độ cao hơn.

2) KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN ĐỐI VỚI NHÔM

Hiệu quả bảo vệ nhôm của cả LaCl_3 và YCl_3 đều thể hiện rõ trong NaCl 1%. Tốc độ ăn mòn nhôm giảm đi 6 lần khi nồng độ các muối này là 0.01%. ở những nồng độ lớn hơn tốc độ ăn mòn gần như không giảm nữa. ở nồng độ NaCl 0.1%, các chất nghiên cứu không có tác dụng ức chế ăn mòn nhôm. Như vậy cần nghiên cứu trong các môi trường có độ muối cao hơn. Cũng có thể do trong dung dịch NaCl quá loãng, tốc độ ăn mòn nhôm không đáng kể và do vậy các muối này không phát huy được vai trò của mình. Cũng cần quan tâm là có lẽ các ion NTH chỉ đi vào các lỗ trống sau khi bề mặt nhôm đã bị hoà tan?

3) KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN ĐỒNG

Trong khoảng nồng độ chất ức chế 0.01 và 0.001 (%), và nồng độ NaCl đã chọn, các muối này không thể hiện hiệu quả bảo vệ rõ rệt. Cần mở rộng miền nghiên cứu.

KẾT LUẬN

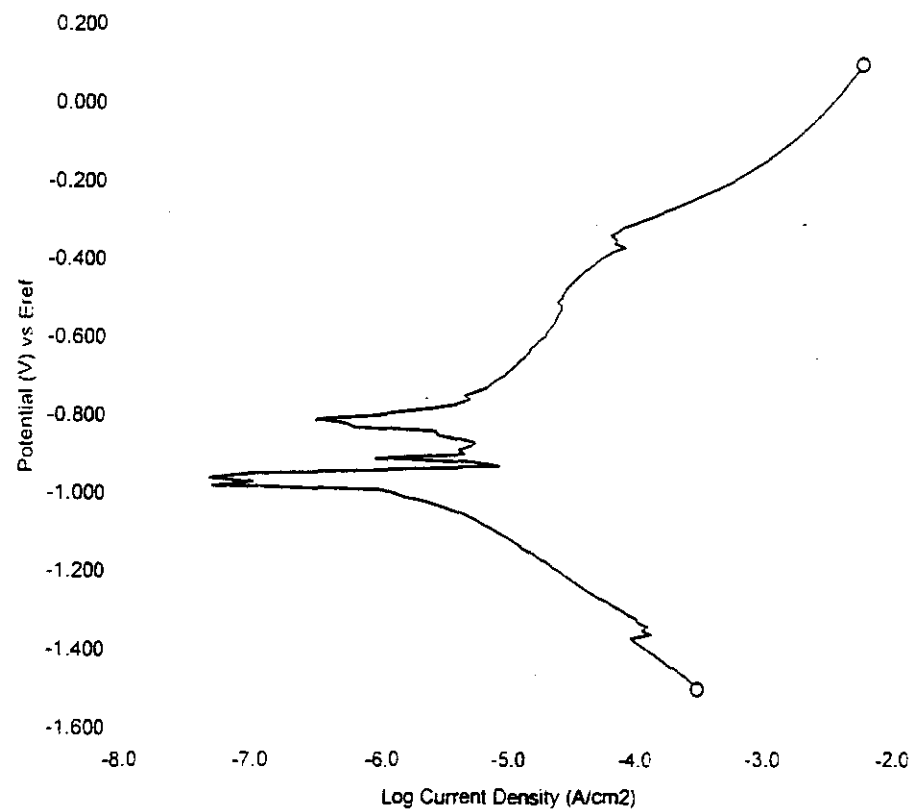
Qua nghiên cứu sơ bộ phát hiện rằng YCl_3 có hiệu quả bảo vệ nhôm đáng kể trong môi trường có độ muối trung bình (1%). Hiệu quả bảo vệ là 80%

Cần tiếp tục nghiên cứu trong những miền rộng hơn của nồng độ chất ức chế và nồng độ muối, cũng như nghiên cứu thêm khả năng ức chế ăn mòn của các muối NTH khác. Cũng có thể là do các muối này chưa khở khi pha dung dịch, nên nồng độ thực còn quá nhỏ hiệu ứng ức chế chưa thể hiện rõ ràng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1- Đặng vũ Minh, GS. TS Nguyên tố hiếm và khả năng ứng dụng.
Tổng luận phân tích, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia, 1995
- 2- Proceedings of 10th APCC conference, Bali- Indonesia 1997
- 3- Proceedings of 13 International Corrosion conference, Melbourne 1996
- 4- Documentations of Marintime Research Center Melbourne- Australia
- 5- Hilton
- 6- Yu zong sen The rare earth elements and their application , Beijing 1995

Potentiodynamic Scan
'pal3y001.dta' 11/8/1997-15:42:13

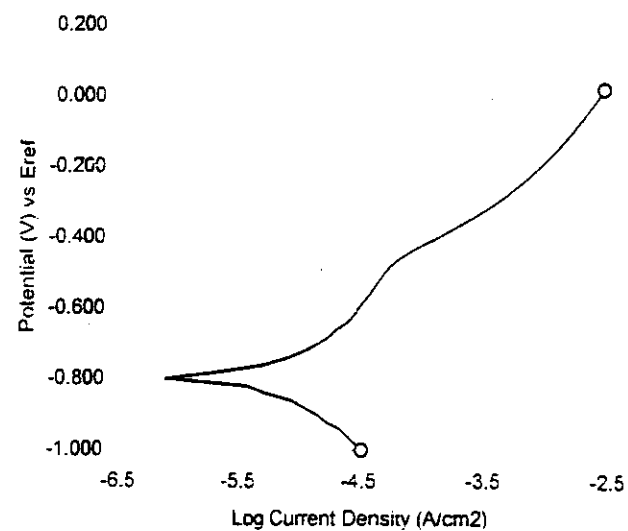


Pstat #1
Scan: -1.5 V to 0.2 V, 10 mV/s, 1 s/pt
EOC: -0.707701 V
Area: 1 cm²
Electrode: 7.87 gm/cm³, 56 g/Equv
Conditioning: ON, 15 s, 0V
Delay: ON, 300 s
IR Comp.: ON

NOTES

ANALYSIS

Potentiodynamic Scan
'pal2y001.dta' 11/8/1997-15:28:18

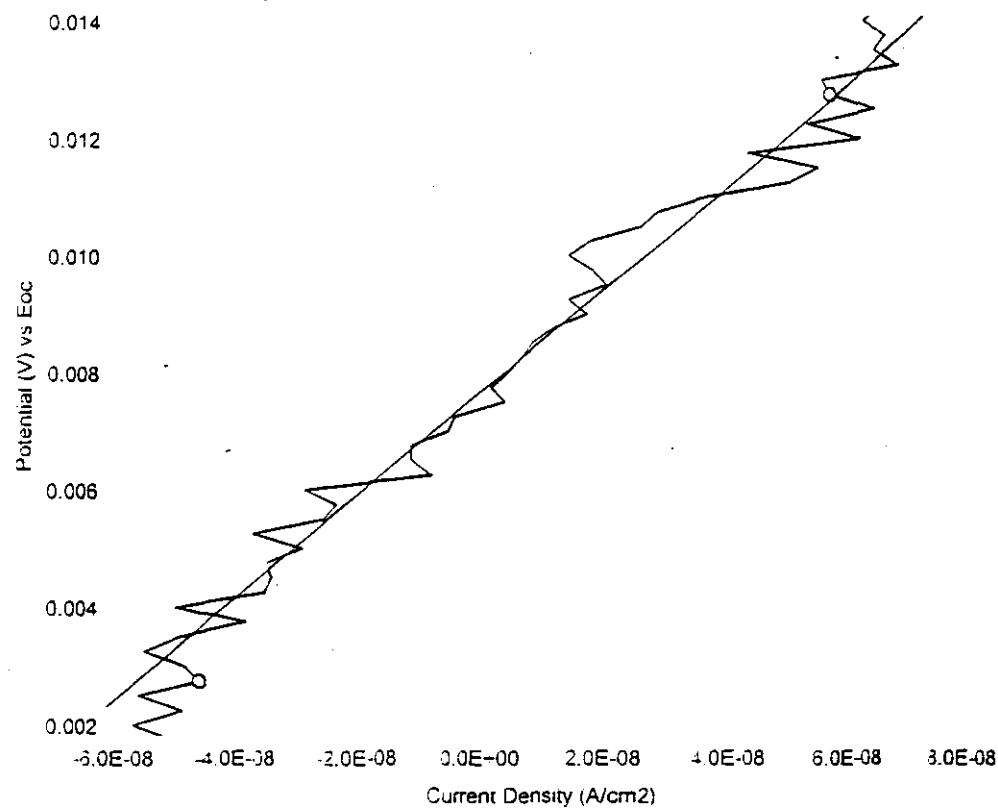


Pstat #1
Scan: -1 V to 1.5 V, 20 mV/s, 1 s/pt
EOC: -0.714708 V
Area: 1 cm2
Electrode: 7.87 gm/cm3, 56 g/Equiv
Conditioning: ON, 15 s, 0V
Delay: ON, 300 s
IR Comp.: ON

NOTES

ANALYSIS

Polarization Resistance
'ral2101m.dta' 11/12/1997-10:4:42

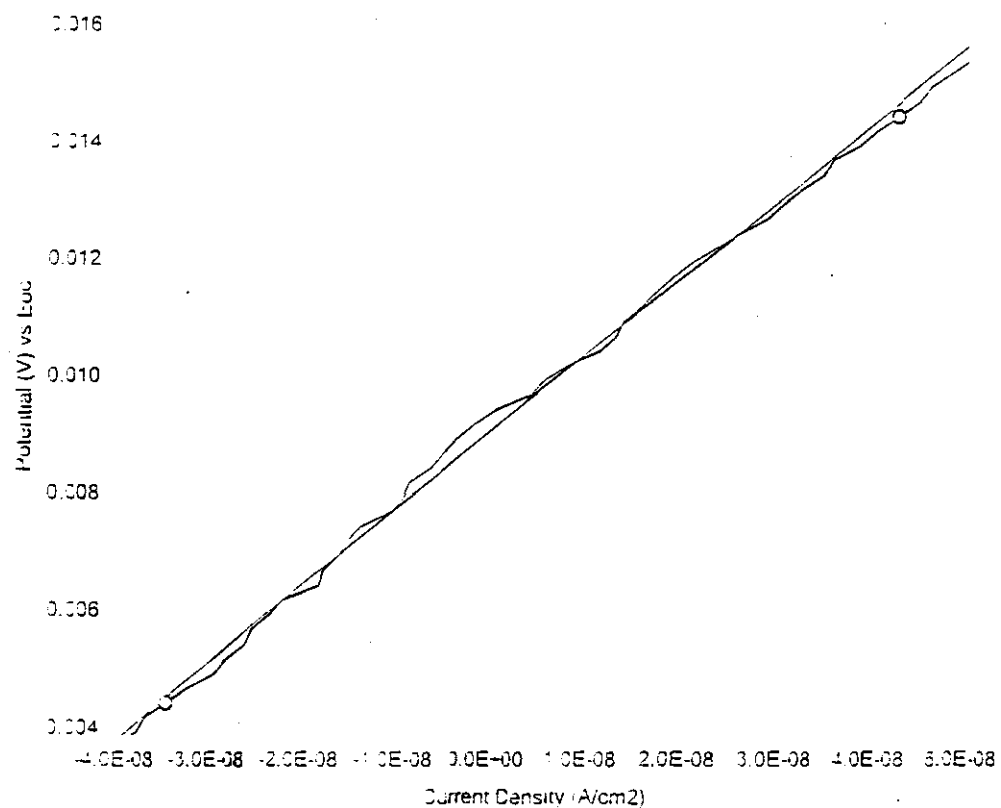


Pstat #1
Scan: -0.02 V to 0.02 V, 0.125 mV/s, 2 s/pt
EOC: -0.586545 V
Area: 1 cm²
Electrode: 2.7 gm/cm³, 27 g/equiv
Conditioning: OFF
Delay: ON, 300 s
IR Comp.: ON

NOTES

POLRES RESULTS
Region = 2.8 mV to 12.8 mV
BetaC = 120.0 mV/Decade
BetaA = 120.0 mV/Decade
Ecorr = -578.8 mV
Icorr = 2.969E-07 A/cm²
Rp = 8.777E+04 Ohm cm²
CorrRate = 0.010 mpy

Polarization Resistance 'ra6I001m.dta' 11/19/1997-15:20:9



Pstat #1
Scan: -0.02 V to 0.02 V, 0.125 mV/s, 2 s/pt
EOC: -0.643677 V
Area: 1 cm2
Electrode: 7.96 gm/cm3, 55.6 g/eq/eqv
Conditioning: OFF
Delay: OFF
R Comp.: OFF

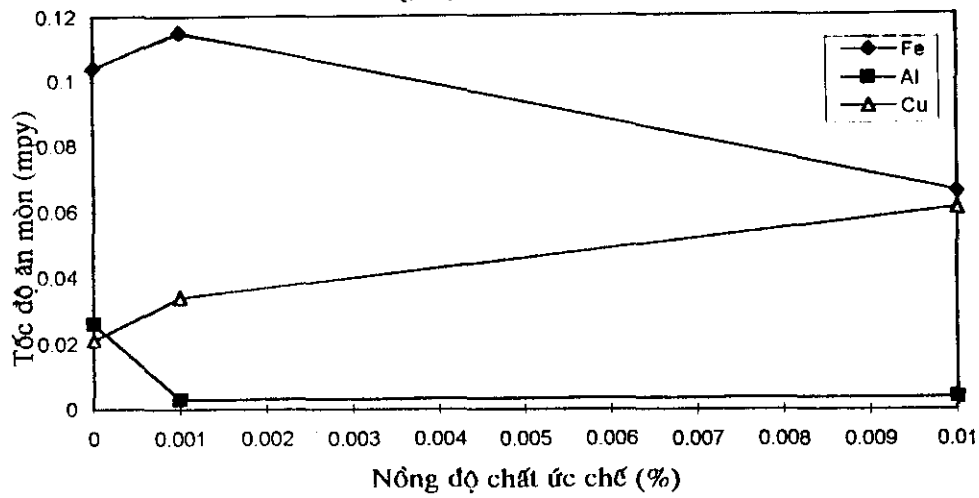
NOTES

POLRES RESULTS
Region = 4.4 mV to 14.4 mV
BetaC = 120.0 mV/Decade
BetaA = 120.0 mV/Decade
Ecorr = -634.7 mV
icorr = 2.000E-07 A/cm2
Ro = 1.303E-05 Ohm cm2
CorrRate = 0.005 moy

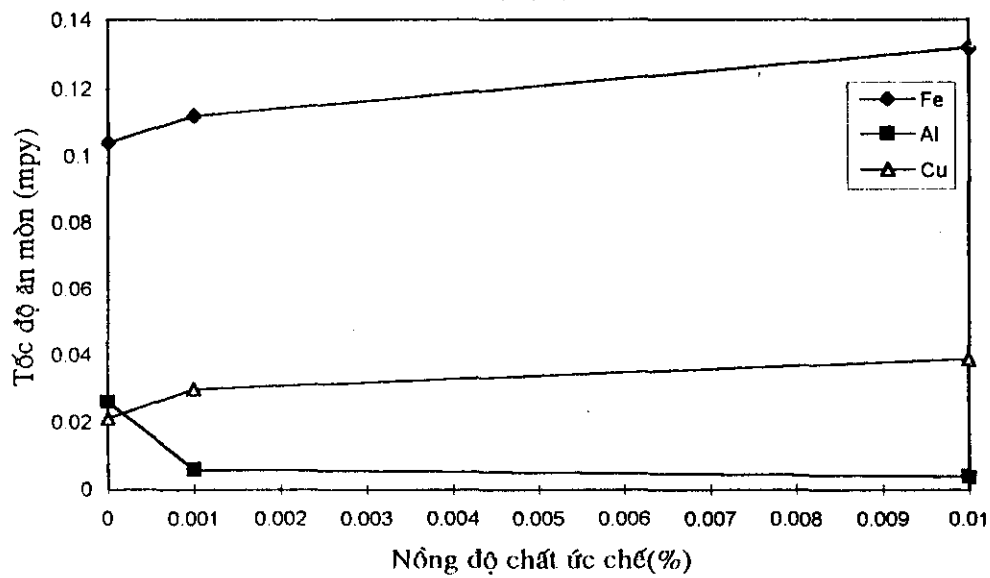
TỐC ĐỘ ẨM MÒN KIM LOẠI TRONG NaCl CÓ MUỐI NTH

KL	NaCl <i>1%</i>	LaCl ₃ (%)		YCl ₃ (%)	
		<i>0.001</i>	<i>0.01</i>	<i>0.001</i>	<i>0.01</i>
Fe	0.104	0.112	0.132	0.115	0.066
Al	0.026	0.006	0.004	0.003	0.004
Cu	0.021	0.0295	0.0385	0.034	0.061
KL	NaCl <i>0.1%</i>	LaCl ₃ (%)		YCl ₃ (%)	
		<i>0.001</i>	<i>0.01</i>	<i>0.001</i>	<i>0.01</i>
Fe	0.206	0.206	0.176	0.539	0.191
Al	0.005	0.013	0.015	0.015	0.007
Cu	0.021	0.019	0.042	0.036	0.039

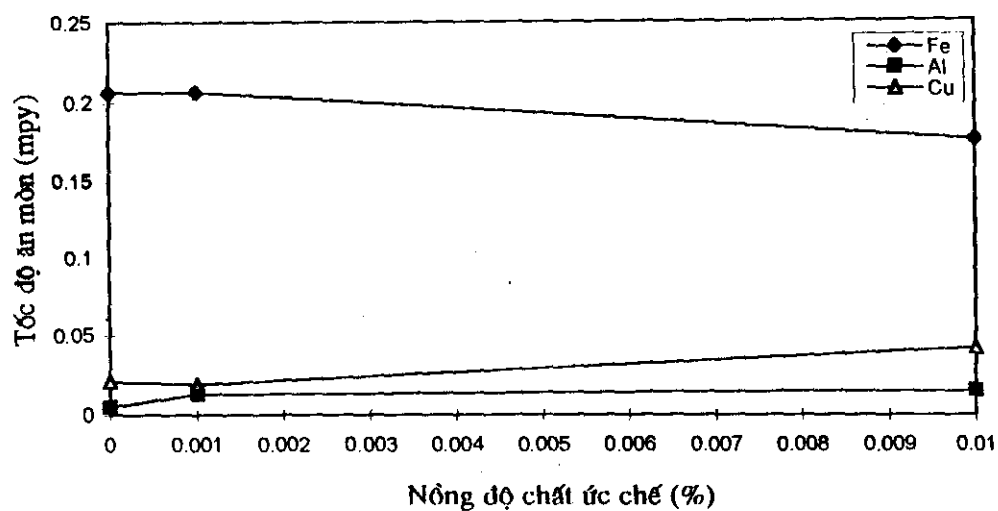
Đồ thị 1: Sự phụ thuộc tốc độ ăn mòn kim loại vào nồng độ YCl_3 trong $NaCl$ 1%



Đồ thị 2: Sự phụ thuộc tốc độ ăn mòn vào nồng độ $LaCl_3$ trong $NaCl$ 1%



Đồ thị 3: Sự phụ thuộc tốc độ ăn mòn kim loại vào nồng độ LaCl_3 trong NaCl 0.1%



Đồ thị 4: Sự phụ thuộc tốc độ ăn mòn kim loại vào nồng độ YCl_3 trong NaCl 0.1%

