Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.

NGHIÊN CỨU TÁCH THU HỒI Ni^{2+} BẰNG DUNG DỊCH DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC AXIT (HDEHP) TRONG N-HEPTAN

Trần Mai Phương, Nguyễn Huy Cảnh, Ngô Mạnh Thắng
Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM
(Bài nhận ngày 18 tháng 04 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 18 tháng 09 năm 2008)

TÓM TẮT: *Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu trích ly tách thu hồi Ni^{2+} trong một số hệ hai và ba pha lỏng, sử dụng dung dịch HDEHP/n-heptan. Ảnh hưởng của thời gian trích ly, giá trị ban đầu của pH và nồng độ Ni^{2+} trong pha nước, cũng như của HDEHP trong pha hữu cơ đã được đánh giá, thảo luận. Trích ly trong các hệ hai pha phân tán diễn ra rất nhanh, cân bằng được thiết lập sau không quá 10 phút. Dạng phức Ni(II) tạo thành chủ yếu là $\overline{Ni(DEHP)_2}$. Hiệu suất trích ly Ni^{2+} giảm khi nồng độ $[Ni^{2+}]_0$ tăng, khi pH_0 và/hoặc nồng độ $[\overline{(HDEHP)_2}]_0$ giảm. Ở pH thấp, HCl cũng bị trích ly vào pha hữu cơ. Kết quả trích ly Ni^{2+} qua màng lỏng thể tích được mô tả bởi phương trình động học phản ứng bậc một biểu kiến. Hằng số tốc độ thu được cho vùng nồng độ $[Ni^{2+}]_0 \sim 10^{-3} \div 10^{-2}$ mol/L có giá trị ~ $2{,}30.10^{-2} \div 2{,}68.10^{-2}$ phút^{-1}.*

1. GIỚI THIỆU

Trích ly là một trong các phương pháp được quan tâm nghiên cứu để tách, thu hồi ion kim loại nặng từ các dung dịch có nguồn gốc, tính chất khác nhau [1-9]. Hiệu quả kinh tế của phương pháp trích ly được nâng cao khi kết hợp hai giai đoạn trích ly và giải trích ly trong một hệ ba pha lỏng. Trong các hệ này, pha hữu cơ đóng vai trò màng lỏng trung gian cho quá trình chuyển chất, nên có thể ứng dụng các hoạt chất trích ly đắt tiền nhưng có độ chọn lọc cao theo yêu cầu. Có ba dạng pha màng lỏng được nghiên cứu: 1/ dạng nhũ tương – emulsion liquid membranes [10-12]; 2/ dạng cố định trên nền chất mang rắn – supported liquid membranes [13-16]; 3/ dạng thể tích (hữu hạn) – bulk liquid membranes [17, 18]. Trong đó, dạng màng lỏng thể tích ít được chú ý do khả năng ứng dụng qui mô công nghiệp còn hạn chế. Tuy nhiên, ở qui mô vừa và nhỏ, dạng màng lỏng thể tích có những ưu thế riêng như đầu tư thiết bị không cao, không cần tạo / phá nhũ tương, không cần cố định màng lỏng lên nền chất mang rắn thích hợp, và đặc biệt quan trọng là không có hạn chế về độ bền màng.

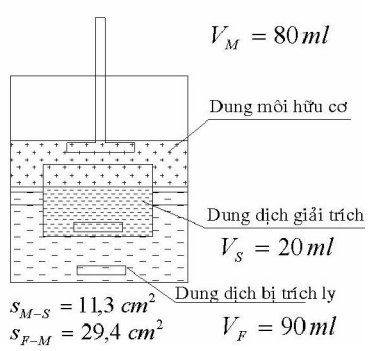
Báo cáo này trình bày một số kết quả nghiên cứu thu hồi Ni^{2+} bằng phương pháp trích ly và trích ly qua màng lỏng thể tích là dung dịch HDEHP trong n-heptan.

2. THỰC NGHIỆM

HDEHP (độ tinh khiết > 98%, Merck), n-heptan (độ tinh khiết p.a., Baker), muối $NiCl_2.6H_2O$ và các hoá chất khác (độ tinh khiết p.a., Trung Quốc) được sử dụng không qua giai đoạn làm tinh sạch thêm. Dùng nước cất để pha chế các dung dịch vô cơ, pH các dung dịch này đo bằng pH kế METTLER TOLEDO, sử dụng điện cực thuỷ tinh. Các thí nghiệm đều tiến hành ở nhiệt độ phòng.

Trích ly trong các hệ hai pha được tiến hành trong các bình Erlen cổ mài, với tỷ lệ thể tích $V_{hữu\ cơ}$: $V_{nước}$ = 30 ml : 30 ml, khuấy trộn bằng cá từ, sử dụng máy khuấy HEIDOLPH MR 3001K, tốc độ ~ 100 vòng/phút. Tách pha tiến hành trong phễu chiết, thời gian ~ 20 phút. Sau khi tách pha, đo pH và phân tích nồng độ Ni^{2+} trong pha nước.

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.



Hình 1. Bình trích ly dạng beaker-in-beaker

Nồng độ Ni(II) trong pha hữu cơ tính theo điều kiện cân bằng vật chất. Do thể tích hai pha nước và hữu cơ là như nhau, hiệu suất trích ly Ni^{2+} tính theo phương trình (1), hệ số phân bố biểu kiến của Ni^{2+} tính theo phương trình (2)

$$R_{Ni^{2+}}(\%) = \frac{\overline{[Ni(II)]}_{equil.}}{[Ni^{2+}]_0} \cdot 100 = \frac{[Ni^{2+}]_0 - [Ni^{2+}]_{equil.}}{[Ni^{2+}]_0} \cdot 100 \qquad (1)$$

$$D_{Ni^{2+},\,obs.} = \left(\frac{\overline{[Ni(II)]}}{[Ni^{2+}]}\right)_{equil.} = \frac{[Ni^{2+}]_0 - [Ni^{2+}]_{equil.}}{[Ni^{2+}]_{equil.}} \qquad (2)$$

vạch ngang bên trên chỉ các nồng độ trong pha hữu cơ

Trích ly trong các hệ ba pha được tiến hành trong bình trích ly tự tạo phỏng theo tài liệu tham khảo [18] – Hình 1. Pha màng lỏng hữu cơ được khuấy với máy khuấy đũa, cánh khuấy thuỷ tinh. Pha nước bị trích và giải trích được khuấy bằng cá từ. Tốc độ khuấy các pha ~ 60 vòng phút. Bề mặt phân chia pha ổn định, không quan sát thấy hiện tượng xáo trộn bề mặt. Sau các khoảng thời gian xác định (5 ÷ 480 phút), lấy 0,1 ml mẫu từ pha F và pha S đi phân tích nồng độ Ni^{2+}, nồng độ Ni(II) trong pha màng lỏng tính theo điều kiện cân bằng vật chất.

Tuỳ theo thành phần các mẫu, nồng độ Ni^{2+} được xác định bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp với EDTA, hoặc cho Ni^{2+} tạo phức với Dimethylglyoxim (DMG) rồi chiết vào cloroform và so màu ở bước sóng 375 nm, hoặc bằng phương pháp quang phổ hấp thu nguyên tử (AAS) [19].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

HDEHP dễ hoà tan trong các dung môi hữu cơ, dạng tồn tại trong các hydrocacbon mạch thẳng là dimer $(HDEHP)_2$. Trong n-octan ở nhiệt độ 20°C , hằng số dimer hoá có giá trị logK = 4,47 [20]. Do đó, trích ly Ni^{2+} có thể mô tả hình thức bởi hai phản ứng dị thể sau:

$$Ni^{2+} + \overline{(HDEHP)_2} = \overline{Ni(DEHP)_2} + 2H^+ \qquad (3)$$

$$Ni^{2+} + 2\,\overline{(HDEHP)_2} = \overline{Ni\{H(DEHP)_2\}_2} + 2H^+ \qquad (4)$$

vạch ngang bên trên công thức phân tử chỉ các phần tử trong pha hữu cơ.

Phương trình (3) được củng cố bởi thông báo của Kolarik [21] cho rằng các cation Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} tạo phức với HDEHP theo tỷ lệ mol 1 : 2 trong mỗi phức. Như vậy dimer

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.

$\overline{(HDEHP)_2}$ đóng vai trò ligand 2 càng. Các ion họ Lantan và họ Actini (M^{n+} , n ≥ 3) tạo phức chất trích ly dạng $\overline{M\{H(DEHP)_n\}_2}$ [16], trong đó dimer $\overline{(HDEHP)_2}$ đóng vai trò ligand một càng. Phương trình (4) mở rộng kết quả này cho trường hợp ion Ni^{2+}.

Trạng thái cân bằng trích ly được đặc trưng bởi hằng số cân bằng $K_{extr.}$ hoặc bởi hệ số phân bố biểu kiến $D_{Ni^{2+},obs.}$.

$$K_{extr.}(3) = \left(\frac{[\overline{Ni(DEHP)_2}]\cdot[H^+]^2}{[Ni^{2+}]\cdot[\overline{(HDEHP)_2}]}\right)_{equil.} = D_{Ni^{2+},obs.}\cdot\left(\frac{[H^+]^2}{[\overline{(HDEHP)_2}]}\right)_{equil.} \quad (5)$$

$$K_{extr.}(4) = \left(\frac{[\overline{Ni\{H(DEHP)_2\}_2}]\cdot[H^+]^2}{[Ni^{2+}]\cdot[\overline{(HDEHP)_2}]^2}\right)_{equil.} = D_{Ni^{2+},obs.}\cdot\left(\frac{[H^+]^2}{[\overline{(HDEHP)_2}]^2}\right)_{equil.} \quad (6)$$

Khi giải trích ly Ni^{2+} từ pha hữu cơ trở lại pha nước thích hợp, phản ứng (3) và (4) diễn ra theo chiều ngược lại.

Trích ly Ni^{2+} trong các hệ hai pha lỏng

Trong các hệ trích ly hai pha phân tán (dispersive solvent extraction), bề mặt phân chia pha (hữu cơ – nước) không ổn định, nhưng có giá trị lớn. Ảnh hưởng của giai đoạn khuếch tán tác chất và sản phẩm có thể bỏ qua. Tốc độ trích ly chỉ bị khống chế bởi tốc độ phản ứng dị thể trên bề mặt phân chia pha.

Ảnh hưởng của thời gian khuấy trộn hai pha

Cân bằng trích ly Ni^{2+} trong các hệ khảo sát được thiết lập tương đối nhanh. Số liệu trong Bảng 1 cho thấy chỉ sau 10 phút khuấy trộn hai pha, hiệu suất trích ly Ni^{2+} không thay đổi theo thời gian. Kết quả này phù hợp với thảo luận nêu trên và các tài liệu tham khảo[vd. 15]. Tuy vậy, để giảm thiểu sai số thực nghiệm, thời gian khuấy trộn được ấn định là 20 phút cho tất cả các hệ trích ly hai pha lỏng trong các thí nghiệm còn lại.

Bảng 1. Ảnh hưởng thời gian khuấy trộn tới hiệu suất trích ly Ni^{2+}; 30 ml 10^{-4} mol/l $NiCl_2$, pH ~ 5,0; 30 ml 10^{-1} mol/l HDEHP/n-heptan;

Thời gian , phút	10	20	30
Hiệu suất Ni^{2+} , %	94,8 ± 3,6	95,9 ± 2,4	96,1 ± 2,9

Ảnh hưởng của pH và nồng độ Ni^{2+} ban đầu trong pha nước.

Kết quả thu được khi thành phần ban đầu của pha nước thay đổi trong vùng nồng độ $[Ni^{2+}]_0 = 10^{-4} \div 10^{-1}$ mol/l, pH_0 ~ 5,0 ÷ 2,0 thể hiện trong Bảng 2.

Hiệu suất trích ly Ni^{2+} tăng khi pH_0 tăng và / hoặc $[Ni^{2+}]_0$ giảm. Các kết quả này phù hợp với cả hai phương trình phản ứng (3), (4). Xét góc độ ứng dụng thực tế, để xử lý Ni^{2+} trong nước thải, trích ly nên được áp dụng khi nồng độ $[Ni^{2+}]_0$ thấp, và pH_0 hiệu chỉnh tới giá trị ≥ 5,0.

Đồ thị Hình 2 thể hiện mối tương quan giữa hệ số phân bố biểu kiến của Ni^{2+} với pH pha nước khi cân bằng được thiết lập trong hệ trích ly. Phù hợp với lý thuyết cân bằng phản ứng, số liệu thực nghiệm cho các tương quan tuyến tính $\log D_{Ni^{2+},obs.} \div pH_{equil.}$ với hệ số tin cậy

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.

cao, phù hợp với cả hai phương trình phản ứng (3) và (4). Các hệ số góc thu được ~ 1,79, 1,88 và 2,15 cho sai số tương đối không quá 10% so với giá trị lý thuyết (= 2,0).

Bảng 2. Ảnh hưởng của pH và nồng độ Ni^{2+} ban đầu trong pha nước 30 ml $NiCl_2$; 30 ml 10^{-1} mol/l HDEHP / n-heptan

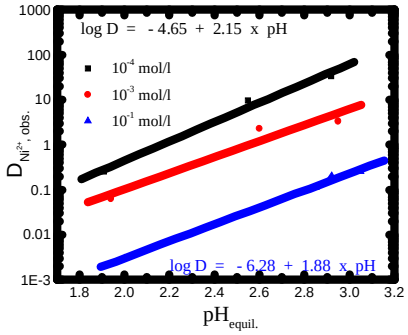
Pha nước		$R_{Ni^{2+}}$ (%)	$pH_{equil.}$ (thực nghiệm)	$\Delta[H^+]$, mol/l $\Delta[H^+] = [H^+]_{do} - [H^+]_{tính}$	$D_{Ni^{2+},obs.}$
pH_0	$[Ni^{2+}]_0$, mol/l				
5	10^{-4}	97,1	2,92	+ ~ 1,0 x 10^{-3}	33,72
	10^{-3}	77,0	2,95	– ~ 4,1 x 10^{-4}	3,35
	10^{-2}	55,2	2,98	– ~ 1,0 x 10^{-2}	1,23
	10^{-1}	20,1	3,05	– ~ 4,0 x 10^{-2}	0,25
4	10^{-4}	90,5	2,55	+ ~ 2,8 x 10^{-4}	9,53
	10^{-3}	69,7	2,60	– ~ 1,2 x 10^{-3}	2,30
	10^{-2}	50,2	2,49	– ~ 7,0 x 10^{-4}	1,01
	10^{-1}	17,0	2,92	– ~ 3,3 x 10^{-2}	0,20
3	10^{-4}	80,2	2,11	+ ~ 1,0 x 10^{-3}	4,05
	10^{-3}	50,1	2,21	+ ~ 2,1 x 10^{-3}	1,01
	10^{-2}	30,0	2,25	– ~ 1,5 x 10^{-3}	0,43
	10^{-1}	10,0	2,85	– ~ 1,9 x 10^{-2}	0,11
2	10^{-4}	20,1	1,91	-	0,25
	10^{-3}	6,0	1,94	-	0,06
	10^{-2}	1,0	1,97	-	0,01
	10^{-1}	0,3	2,0	-	0,003

Tuy nhiên, các sai lệch hệ số góc trên đồ thị Hình 2 không chỉ đơn thuần là sai số thực nghiệm. Theo cả hai phản ứng (3) và (4), mỗi ion Ni^{2+} phải được trao đổi bởi 2 ion H^+. Do đó, trên cơ sở hiệu suất trích ly Ni^{2+} , có thể tính lượng ion H^+ đã trao đổi theo phản ứng và đối chiếu với kết quả đo thực nghiệm. Số liệu trong Bảng 2 cho thấy, ở điều kiện $pH_0 \geq 3{,}0$ và $[Ni^{2+}]_0 = 10^{-4}$ mol/l, giá trị $pH_{equil.}$ thực nghiệm thấp hơn giá trị tính toán tới ~ 1 đơn vị. Kết quả này có thể giải thích bởi quá trình phân bố HDEHP và điện ly HDEHP vào pha nước [20], do HDEHP tan trong nước ~ < $0{,}3.10^{-4}$ mol/L và hằng số phân ly $pK_a = 3{,}95$ ở 20°C [7].

$$\overline{(HDEHP)_2} \leftrightarrow 2\ HDEHP \leftrightarrow 2\ DEHP^- + 2\ H^+ \qquad (7)$$

Với $[Ni^{2+}]_0$ cao hơn, ví dụ $10^{-2} \div 10^{-1}$ mol/l, các giá trị $pH_{equil.}$ thực nghiệm lại lớn hơn tính toán. Kết quả này cho thấy không những quá trình (5) bị đẩy lùi hoàn toàn, mà một lượng H^+ còn bị trích ly vào pha hữu cơ. Để đảm bảo điều kiện cân bằng điện tích, anion Cl^- phải đồng trích ly với H^+ và tạo phức với HDEHP, tương tự như trường hợp trích ly axit HNO_3 đã mô tả trong tài liệu tham khảo [16] – phương trình (8). Quá trình này sẽ chiếm ưu thế trong vùng pH đủ thấp. Ngược lại, khi pH cao, quá trình (7) sẽ chiếm ưu thế.

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.



Hình 2:. Tương quan $\log D_{Ni^{2+},\,obs.} \div pH_{equil.}$ 30 ml $NiCl_2$; 30 ml 10^{-1} mol/l HDEHP

$$H^+ + NO_3^- + 2\,H_2O + \overline{(HDEHP)_2} = \overline{(HDEHP.H_2O)_2.HNO_3} \qquad (8)$$

Các quá trình (7) và (8) không chỉ ảnh hưởng tới giá trị $pH_{equil.}$ của pha nước. Nếu xảy ra riêng rẽ, chúng đều làm giảm nồng độ dimer $\overline{(HDEHP)_2}$ tự do trong pha hữu cơ. Tuy nhiên, khi cùng xảy ra trong hệ, hiệu ứng của hai quá trình này có thể triệt tiêu lẫn nhau. Khi đó, nồng độ dimer $\overline{(HDEHP)_2}$ tự do được tính theo cân bằng vật chất, tùy thuộc vào phản ứng trích ly như sau:

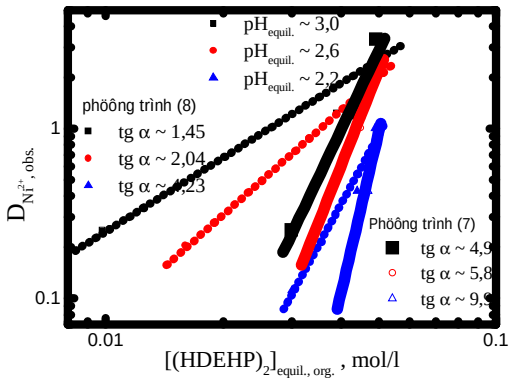
Theo (3) $$\overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.} = \overline{[(HDEHP)_2]}_0 - \overline{[Ni(DEHP)_2]}_{equil.} \qquad (9)$$

Theo (4) $$\overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.} = \overline{[(HDEHP)_2]}_0 - 2\cdot\overline{[Ni\{H(DEHP)_2\}_2]}_{equil.} \qquad (10)$$

Kết quả thực nghiệm được đánh giá theo phương trình (9) và (10). Đường biểu diễn trong hệ trục tọa độ $\log D_{Ni^{2+},obs.} \div \log\overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.}$ đều có dạng tuyến tính với hệ số tin cậy cao – Hình 3. Khi tính nồng độ $\overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.}$ theo phương trình (9), hệ số góc thu được đều vượt xa giá trị 1. Các giá trị này có thể coi là hệ quả của hai quá trình (7) và (8) làm giảm nồng độ thực của $\overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.}$. Khi giá trị pH cân bằng giảm, hệ số góc tăng nhanh, thể hiện vai trò lấn át của quá trình (8) so với (7) ở vùng pH thấp.

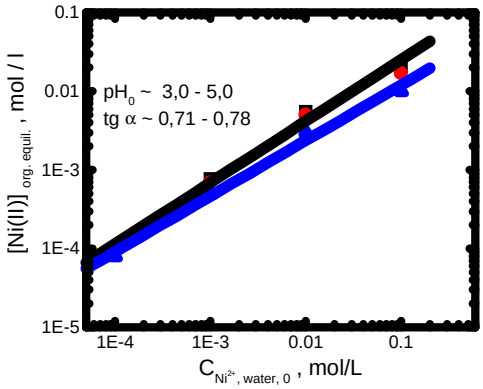
Khi tính nồng độ $\overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.}$ theo phương trình (10), hệ số góc thu được sai lệch so với giá trị dự kiến (= 2) ít hơn. Với pH cân bằng ~ 2,2 , hệ số góc ~ 4,2 có thể giải thích tương tự như trường hợp trên. Hệ số góc ~ 2,0 ở pH cân bằng ~ 2,6 có thể cho là hệ quả của sự cân đối ảnh hưởng của hai quá trình (7) và (8). Tuy nhiên, hệ số góc ~ 1,45 thu được với pH cân bằng ~ 3,0 cho thấy trong pha hữu cơ hình thành phức $\overline{Ni(DEHP)_2}$.

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.



Hình 3. Tương quan

$$\log D_{Ni^{2+},\,obs.} \div \log \overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.}$$



Hình 4. Tương quan

$$\log \overline{[Ni(DEHP)_2]}_{equil.} \div \log [Ni^{2+}]_0$$

$$(\text{ khi } \overline{[(HDEHP)_2]}_0 : [Ni^{2+}]_0 \geq 5)$$

Theo kết quả đã thảo luận phần a), cân bằng trích ly trong các hệ khảo sát được thiết lập rất nhanh. Với giả thiết phản ứng trích ly đạt cân bằng tức thời, tương quan $\log \overline{[Ni(DEHP)_2]}_{equil.} \div \log [Ni^{2+}]_0$ cho biết bậc biểu kiến theo Ni^{2+} của phản ứng trích ly. Đồ thị Hình 4 cho thấy giả thiết này tương đối gần với thực tế. Do $\overline{[(HDEHP)_2]}_0 >> [Ni^{2+}]_0$, phản ứng trích ly (3) và (4) đều có thể coi là bậc 1 biểu kiến theo Ni^{2+}.

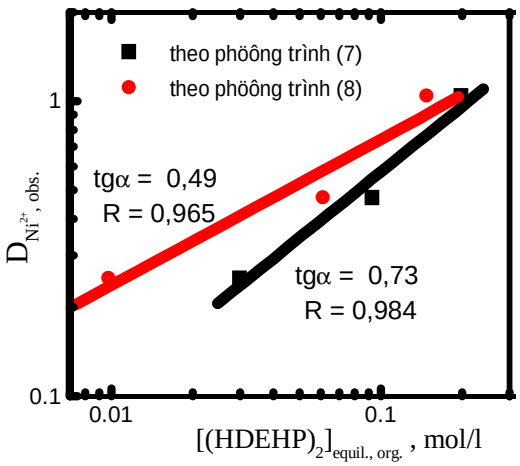
Ảnh hưởng của nồng độ HDEHP ban đầu trong pha hữu cơ.

Khi tăng nồng độ ban đầu của HDEHP trong pha hữu cơ từ 0,1 mol/l đến 0,5 mol/l, hiệu suất trích ly Ni^{2+} tăng, phù hợp với nguyên lý dịch chuyển cân bằng phản ứng. Trong hệ trục toạ độ $\log D_{Ni^{2+},obs.} \div \log \overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.}$, hệ số góc 0,73 thu được khi tính nồng độ dimer tự do theo phương trình (9) cho thấy khả năng Ni^{2+} trích ly vào pha hữu cơ theo phản ứng (3) chiếm ưu thế hơn – Hình 5

Kết quả này đạt được với tỷ lệ các nồng độ ban đầu $\overline{[(HDEHP)_2]}_0 : [Ni^{2+}]_0 \leq 2{,}5$. Khi tỷ lệ này tăng – như đã nêu trên ở mục b) – bên cạnh dạng phức ưu tiên $\overline{Ni(DEHP)_2}$ còn có dạng $\overline{Ni\{H(DEHP)_2\}_2}$ và các dạng phức tạp hơn, các phức của HCl, H_2O với HDEHP. Các luận điểm này được củng cố bởi kết quả trích dẫn từ tài liệu tham khảo [22-24].

Một số tác giả cho rằng các phức của Ni(II) và nước trong pha hữu cơ hình thành các aggregat, các dạng polymer và các dạng mixen đảo phức tạp [22-24]. Neuman [22,23] thông báo Ni^{2+} hiện diện trong pha hữu cơ ở dạng phức $\overline{Ni(DEHP)_2 . 2H_2O}$, phù hợp với thông báo của Kolarik [21] cho rằng các phân tử dung môi, nước, và cả các phân tử HDEHP tự do trong pha hữu cơ có thể chiếm các vị trí phối trí còn lại trong phức $\overline{Ni(DEHP)_2}$.

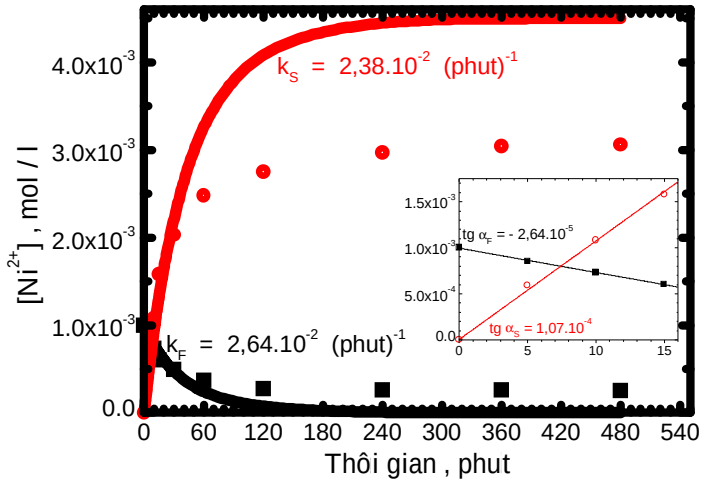
Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.



Hình 5. Tương quan $\log D_{Ni^{2+},\,obs.} \div \log \overline{[(HDEHP)_2]}_{equil.}$ (khi $\overline{[(HDEHP)_2]}_0 : [Ni^{2+}]_0 \leq 2{,}5$)
30 mL 10^{-1} mol/l $NiCl_2$, pH 4,0; 30 mL 10^{-1} mol/l HDEHP

Trích ly Ni^{2+} qua màng lỏng thể tích

Kết quả trích ly Ni^{2+} với nồng độ ban đầu 10^{-3} mol/l thể hiện trên đồ thị Hình 6. Sau khoảng 7 phút trích ly, dòng ion Ni^{2+} từ pha cấp (F) sang pha nhận (S) có chiều ngược lại so với chênh lệch nồng độ Ni^{2+} giữa hai pha này. Nồng độ Ni^{2+} trong pha F tiếp tục giảm nhanh trong khoảng 60 phút đầu rồi tiến dần tới giá trị ổn định – trạng thái cân bằng trong hệ ba pha. Kết quả trích ly Ni^{2+} với nồng độ ban đầu 10^{-2} mol/l thu được cũng tương tự.



Hình 6. Nồng độ Ni(II) trong hệ trích ly qua màng lỏng thể tích
M - Pha màng: 80 ml 10^{-1} mol/l HDEHP / n-heptan
S – Pha nhận: 20 ml 10^{-2}M HCl; F - Pha cấp: 90 ml 10^{-3} mol/l $NiCl_2$, pH 5,0

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.

Kết quả này có thể giải thích trên cơ sở lý thuyết quá trình vận chuyển đối dòng (counter-current transport) [11, 16, 18]. Động lực chính của quá trình vận chuyển ion Ni^{2+} trong các hệ khảo sát là chênh lệch hoạt độ của ion H^+ giữa hai pha F và S. Sau khoảng 60 phút, chênh lệch hoạt độ ion H^+ giữa hai pha F – S cơ bản đã bị san bằng, dòng Ni^{2+} ra khỏi pha F ngưng lại. Mức độ tăng nhẹ nồng độ Ni^{2+} trong pha S sau 60 phút đầu thể hiện tốc độ chậm hơn của giai đoạn giải trích ly Ni(II) từ pha M sang pha S.

Tính toán cân bằng vật chất cho thấy lượng Ni^{2+} chuyển từ pha F sang pha S trong các hệ này khác nhau, lượng ion H^+ tương ứng đã trao đổi là khác nhau. Như vậy, để có cân bằng hoạt độ ion H^+ trong hệ, phải có dòng H^+ bổ xung từ pha S sang pha F. Dạng phức và phản ứng tạo thành phức của HCl – như trên đã nêu – tạm thời coi tương tự như của HNO_3.

Như vậy, có thể viết các phản ứng trên bề mặt phân chia pha F-M :

$$Ni_F^{2+} + \overline{(HDEHP)_2} \rightarrow \overline{Ni(DEHP)_2} + 2\,H_F^+ \quad (11)$$

$$\overline{(HDEHP.H_2O)_2.HCl} \rightarrow H_F^+ + Cl_F^- + 2\,(H_2O)_F + \overline{(HDEHP)_2} \quad (12)$$

và trên bề mặt phân chia pha M-S:

$$\overline{Ni(DEHP)_2} + 2\,H_S^+ \rightarrow \overline{(HDEHP)_2} + Ni_S^{2+} \quad (13)$$

$$H_S^+ + Cl_S^- + 2\,(H_2O)_S + \overline{(HDEHP)_2} \rightarrow \overline{(HDEHP.H_2O)_2.HCl} \quad (14)$$

Do điều kiện $[\overline{(HDEHP)_2}] >> [Ni^{2+}]_F$ luôn được thoả mãn trên bề mặt phân chia pha F-M nên phản ứng (11) có thể coi là bậc một biểu kiến.

$$[Ni^{2+}]_{F,t} = [Ni^{2+}]_{F,0} \cdot e^{-k_F \cdot t} \xrightarrow{t \to 0} [Ni^{2+}]_{F,t} \approx [Ni^{2+}]_{F,0} \cdot (1 - k_F \cdot t) \quad (15)$$

Với điều kiện các giai đoạn chuyển pha và khuyếch tán phức $\overline{Ni(DEHP)_2}$ qua màng lỏng diễn ra rất nhanh, lượng phức tồn đọng trong màng lỏng không đáng kể, Ni^{2+} trong pha S trở thành sản phẩm trực tiếp của phản ứng (11) – bậc một biểu kiến. Sau khi hiệu chỉnh theo tỷ lệ thể tích hai pha F và S trong hệ, biểu thức nồng độ Ni^{2+} trong pha S theo thời gian có dạng:

$$[Ni^{2+}]_{S,t} = \frac{V_F}{V_S} \cdot [Ni^{2+}]_{F,0} \cdot \left(1 - e^{-k_S \cdot t}\right) \xrightarrow{t \to 0} [Ni^{2+}]_{S,t} \approx \frac{V_F}{V_S} \cdot [Ni^{2+}]_{F,0} \cdot k_S \cdot t \quad (16)$$

Như vậy, khi thời gian trích ly còn đủ nhỏ, các đường biểu diễn $[Ni^{2+}]_{F,t}$ và $[Ni^{2+}]_{S,t}$ theo thời gian có dạng tuyến tính. Hình 6 thể hiện kết quả thực nghiệm phù hợp với phương trình (15), (16) trong 15 phút ban đầu, với chênh lệch giá trị $k_s < k_F$ khoảng 10%.

Bảng 3. Hằng số tốc độ biểu kiến của các phản ứng trên bề mặt phân chia pha.

$[Ni^{2+}]_{F,0}$, mol/l	10^{-2}	10^{-3}
k_F , (phút)$^{-1}$	$2{,}30.10^{-2}$	$2{,}64.10^{-2}$
k_S , (phút)$^{-1}$	$2{,}01.10^{-2}$	$2{,}38.10^{-2}$

Đường liền nét trong Hình 6 là kết quả tính toán theo phương trình (15), (16), sử dụng các hằng số tốc độ biểu kiến k_F và k_s trong Bảng 3. Sai lệch lớn giữa các giá trị thực nghiệm và tính toán cho pha S chủ yếu do lượng Ni(II) tồn đọng trong pha màng hữu cơ không thể bỏ qua

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.

được. Mặt khác, giả thiết vận tốc lớn của cả hai giai đoạn khuếch tán và giải trích phức $\overline{Ni(DEHP)_2}$ cũng không còn phù hợp sau 15 phút trích ly. Lúc này, pha màng hữu cơ không chỉ chứa $\overline{Ni(DEHP)_2}$, $\overline{(HDEHP)_2}$, mà còn có $\overline{(HDEHP.H_2O)_2.HCl}$ và các dạng mixen đảo, aggregat, polymer với thành phần không rõ ràng [22-24]. Độ nhớt của pha màng tăng lên, làm giảm tốc độ khuyếch tán phức Ni(II) tới bề mặt phân chia pha M-S. Trên bề mặt này, cấu trúc phức tạp của các mixen đảo, aggregat, polymer làm giải trích Ni^{2+} vào pha S bị chậm lại.

4.KẾT LUẬN

Có thể tách, thu hồi ion Ni^{2+} bằng phương pháp trích ly sử dụng dung dịch HDEHP trong n-heptan. Trong các hệ trích ly hai pha lỏng, hiệu suất trích ly Ni^{2+} có thể dễ dàng hiệu chỉnh thông qua giá trị pH của pha nước. Khi tỷ lệ nồng độ $[\overline{(HDEHP)_2}]_0 : [Ni^{2+}]_0 \leq 2,5$, dạng phức $\overline{Ni(DEHP)_2}$ chiếm ưu thế trích ly vào pha hữu cơ. Khi tỷ lệ nồng độ này tăng lên, hình thành thêm phức $\overline{Ni\{H(DEHP)_2\}_2}$ và các dạng khác phức tạp hơn trong pha hữu cơ. Mặt khác, tuỳ theo thành phần pha nước ở mỗi thời điểm, quá trình đồng trích ly hoặc giải trích ly ion H^+ có thể diễn ra bên cạnh quá trình trích ly Ni^{2+}. Trong các hệ trích ly qua màng lỏng thể tích, các phản ứng trên bề mặt phân chia pha có thể mô tả bởi động học phản ứng bậc một biểu kiến trong khoảng 15 phút đầu. Phản ứng giải trích Ni(II) vào pha nhận gặp trở ngại, có thể do sự hình thành các mixen đảo, các aggregat của phức Ni(II) với nhau và với các thành phần khác trong pha này. Cần tìm hiểu khả năng khắc phục bằng cách thay đổi thành phần, nâng cao nồng độ axit trong pha nhận.

RECOVERY OF NI^{2+} BY DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID (HDEHP)

Tran Mai Phuong, Nguyen Huy Canh, Ngo Manh Thang
University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: *This paper dealts with solvent and bulk liquid membrane extraction of Ni^{2+} from its chloride solutions by HDEHP in n-heptane. Effects of extraction time, initial pH and Ni^+ concentration in the feed as well as HDEHP concentration in the organic phase were investigated. Solvent extraction equilibrium was established within 10 minutes. Ni^{2+} showed to be extracted into the organic phase preferentially as $\overline{Ni(DEHP)_2}$ complexes. The Ni^{2+} extraction yield decreased with increasing initial Ni^{2+} concentration, with decreasing pH and/or HDEHP concentration. The later is not only due to shifting equilibrium of Ni^{2+} extraction reaction, but also due to concurent extraction of HCl. Results of bulk liquid membrane extraction could be described by the kinetics of interfacial pseudo-first order reactions. Observed rate constants were determined ~ $2,30.10^{-2} \div 2,68.10^{-2}$ min^{-1} for concentration range $[Ni^{2+}]_0 \sim 10^{-3} \div 10^{-2}$ mol/l.*

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. M.J. Jung, P. Venkateswaran, Y.S. Lee, *Solvent extraction of nickel(II) ions from aqueous solutions using triethylamine as extractant*. J. Ind. Eng. Chem. 14(1), 110-115, (2008).

[2]. Giannopoulou, D. Panias, *Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions.* Minerals Engineering 20(8), 753-760, (2007).

[3]. Y-F. Shen, W-Y. Xue, W. Li, S-D. Li, X-H. Liu, *Recovery of Mn^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} from manganese nodules by redox leaching and solvent extraction*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17, 1105-1111, (2007).

[4]. K.H. Park, B.R. Reddy, S.H. Jung, D. Mohapatra, *Transfer of cobalt and nickel from sulphate solutions to spent electrolyte through solvent extraction and stripping.* Sep. & Purification Technol. 51, 265-271, (2006).

[5]. J.E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, F. Castro, *Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge*. J. Hazardous Materials 120(1-3), 113-118, (2005).

[6]. B.R. Reddy, D.N. Priya, *Process development of the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I*. Sep. & Purification Technol. 45, 163-167, (2005).

[7]. L Gotfryd, *Solvent extraction of nickel(II) sulphate contaminants*. Physicochemical Problems of Mineral Processing 39, 114-128, (2005).

[8]. D.B. Warren, F. Grieser, J.M. Perera, G.W. Stevens, *Effect of Surfactants on the Kinetics of Nickel(II) Extraction by 2-Hydroxy-5-nonylacetophenone Oxime (LIX 84) in an n-Heptane/Water System.* Langmuir 22 (1), 213 -218, (2006).

[9]. K. Soldenhoff, M.Shamieh, A. Manis, *Liquid–liquid extraction of cobalt with hollow fiber contactor*. J. Membr. Sci. 252, 183-194, (2005).

[10]. N.N. Li: *US Patent 3410794*, (1968).

[11]. P. Rajec, T.M. Ngo, *Liquid Membrane Extraction of Anions Facilitated by Aliquat 336*, Proc. Intern. Solv. Extr. Conf., ISEC'88, Vol. III, Moscow, 107-110, (1988).

[12]. S. Bouranene, M.El-Hadi Samar, A. Abbaci, *Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion. Acta Chim. Slov. 50, 663-675, (2003).*

[13]. N. Bukhari, M.A. Chaudry, M. Mazhar, *Triethanolamine–cyclohexanone supported liquid membranes study for extraction and removal of nickel ions from nickel plating wastes*. J. Membr. Sci. 283, 182-189, (2006).

[14]. R. Molinari, T. Poerio, P. Argurio, *Selective removal of Cu^{2+} versus Ni^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+} by using a new carrier in a supported liquid membrane.* J. Membr. Sci. 280, 470-477, (2006).

[15]. Van de Voorde, L. Pinoy, R.F. De Ketelaere, *Recovery of nickel ions by supported liquid memrane (SLM) extraction*. J. Membr. Sci. 234, 11-21, (2004).

[16]. R. Kopunec, T.M. Ngo, *Carrier-mediated transport of rare earth elements through supported liquid membranes. III. Transport of Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Tm, Yb through supported liquid membrane containing DEHPA*. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 170(1), 51-66, (1993).

Generated by Foxit PDF Creator © Foxit Software
http://www.foxitsoftware.com For evaluation only.

[17]. G. Leon, M.A. Guzman, *Kinetic study of the effect of carrier and stripping agent concentrations on the facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes.* Desalination 184(1-3), 79-87, (2005).

[18]. P. Rajec, V. Mikulaj, J. Macková, *Pertraction of strontium in bulk liquid membrane systems using crown ether as a carrier*. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 150(2), 315-323, (1991).

[19]. Nguyễn Thị Thu Vân và cộng sự, *Thí nghiệm phân tích định lượng*. NXB ĐHQG Tp Hồ Chí Minh, (2006).

[20]. J. Starý, M. Kyrs, M. Marhol, *Separacní metody v radiochemii*. Akademia, Praha, (1980).

[21]. R. Grimm, Z. Kolarik, *Acidic organophosphorus extractants – XXV Properties of complexes formed by Cu(II), Co(II), Ni(II), and Cd(II) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in organic solvents.* J. Inorg. Nucl. Chem. 38(8), 1493-1500, (1976).

[22]. R.D. Neuman, *Interfacial chemistry in solvent extraction systems*, DOE reports Nr. 13357—20 và 13357—22, US Department of Energy, (1992, 1993).

[23]. T.H. Ibrahim, R.D. Neuman, *Molecular modeling study of the aggregation behavior of nickel(II), Co(II), lead(II) and zinc(II) bis(2-ethylhexyl) phosphate complexes*. J. Colloid & Interfacial Sci. 294, 321-327, (2006).

[24]. Q. Li, T. Li, J. Wu, *Electrical conductivity of water/sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate/n-heptane and water/sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate/n-heptane systems: The influences of water content, bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, and temperature*. J. Colloid & Interfacial Sci. 239, 522-527, (2001).