Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Sử dụng chất mang rắn tẩm chất lỏng ion aliquat cho quá trình thu hồi Pt từ dung dịch clorua

Using aliquat 336 impregnated solid carriers for platinum recovery from chloride solution

Uông Thị Ngọc Hà[1,2,3], Bùi Thị Lệ Thủy[4*], Phạm Công Ngọc[5], Nguyễn Khắc Duy[4], Tăng Khắc Vinh[6], Vũ Khắc Tuấn[7], Nguyễn Văn Vinh[4]

[1]*Viện Công nghệ Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*
[2]*Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*
[3] *Đại học Y Dược TPHCM*
[4]*Đại học Mỏ Địa chất*
[5]*Trường THPT chuyên ĐH Sư Phạm Hà Nội*
[6]*Trường THPT chuyên Lê Hồng Phong*
[7]*Công ty TNHH Samsung Display Việt Nam*
**Email: thuykhai2001@gmail.com*

ARTICLE INFO

Received: 17/5/2019
Accepted: 20/8/2019

Keywords:
Platinum recovery, supported ionic liquid phase, ionc liquid.

ABSTRACT

Six sorbents formed by impregating ionic liquid (IL) aliquat 336 on different solid carriers such as SiO_2-100, SiO_2-60, Al_2O_3, Al-HMS, and amberlite XAD-4 and amberlite XAD-7 exchange resins were used to recover platinum from chloride solution with high yield (over 99%). The influence of some factors such as structure of solid carriers, the content of ionic liquid loading (% pore volume), and molar ratio IL/Pt on platin sorption was investigated. The Pt recovery yield reached 96% when molar ratio of IL to platinum of 10 and IL loading of 20% pore volume. The sorption capacity of sorbents with different V_{IL}/V_{por} ratio and IL/Pt ratio was also investigated. The results of investigation of influence of some factors and of maximum sorption capacity show that the molar ratio of IL to platinum of 10-10.5 and V_{IL}/V_{por} ratio of 50% should be used for Pt recovery process from chloride solution.

Giới thiệu chung

Hàng năm, ngành công nghiệp lọc hóa dầu tạo ra một lượng lớn chất xúc tác thải chứa một số kim loại quí (chủ yếu là platin) mang trên oxit nhôm (Al_2O_3) [1]. Theo cách phân loại của Hiệp hội bảo vệ môi trường Bắc Mỹ (EAP), chất xúc tác thải được xếp vào loại nguy hại vì chúng có thể cháy và tạo ra khí độc.

Ở Việt nam, ngoài khu Công nghiệp lọc hóa dầu Dung Quất công suất 6,5 triệu tấn dầu thô/năm còn một số khu Công nghiệp đang và sẽ xây dựng như Nghi Sơn công suất 10 triệu tấn dầu thô/năm. Các khu công nghiệp này thải ra một lượng lớn xúc tác thải. Toàn bộ lượng xúc tác này hiện nay vẫn chưa xử lý được. Việc tận thu được nguồn xúc tác thải nhằm thu hồi các kim loại quý và chất mang oxit nhôm để phục vụ cho quá trình chế tạo xúc tác mới sẽ đem lại nguồn lợi không nhỏ và giảm ô nhiễm môi trường. Do đó, việc tìm ra quy trình thu hồi platin và oxit nhôm trong xúc tác thải

và ứng dụng nó trong công nghiệp lọc dầu là một yêu cầu cấp bách.

Để tách Pt từ dung dịch, thường sử dụng các phương pháp: kết tủa [2], điện hóa [3], chiết lỏng-lỏng với dung môi [4-8] và chiết rắn-lỏng hay hấp thu [9-12]. Tuy nhiên, phương pháp kết tủa không thu hồi được hoàn toàn Pt và chỉ thích hợp khi thu hồi Pt ở dung dịch có nồng độ cao. Phương pháp điện hóa cần chi phí cao, cần xử lý dung dịch thải sau quá trình điện phân. Phương pháp chiết lỏng-lỏng có hệ số phân bố không cao, mất mát dung môi, khó khăn trong việc tách pha. Một phương pháp được nghiên cứu nhiều là hấp thu sử dụng chất mang rắn tẩm tác nhân chiết.

Chất lỏng ion có khả năng tách pha tốt đã được nghiên cứu làm dung môi chiết nhiều kim loại trong đó có các kim loại quí [13-17]. Tuy nhiên, mới chỉ có một số ít công bố về lĩnh vực này. Một chất lỏng ion (ionic liquid, IL) dạng photphoni đã được sử dụng cho quá trình tẩm lên polymer sinh học và nhựa để hấp thu Pt [18,19].

Trong nghiên cứu này chất lỏng ion aliquat 336 được tẩm lên một số chất mang khác nhau để thu hồi Pt từ dung dịch clorua. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình hấp thu và dung lượng hấp thu cực đại cũng được nghiên cứu từ đó lựa chọn được điều kiện tối ưu cho quá trình.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Xúc tác thải R-134 được thu từ phân xưởng reforming của nhà máy lọc dầu Dung Quất. Aliquat 336, SiO_2-100, Al_2O_3, Al-HMS, nhựa amberlite XAD-4 và amberlite XAD-7 được mua từ công ty Merck Schuchardt OHG, Đức.

Thiourea, H_2O_2, axeton, NaOH khan, diethyl ether, bột Mg, etanol, $Na_2S_2O_3.5H_2O$, pyridine,dung dịch HCl 36 - 38 %, methanol được cung cấp bởi nhà máy hóa chất Guangdong Guanghua, Trung Quốc.

2.2. Quá trình tẩm IL lên các chất mang rắn

Các chất lỏng ion được tẩm lên 6 loại chất mang khác nhau là: nhựa amberlite XAD-4, nhựa amberlite XAD-7, SiO_2-100, SiO_2-60, Al_2O_3 và Al-HMS.

Quá trình tẩm IL lên các chất mang rắn : Pha 250 mL dung dịch aliquat 336 nồng độ 0,5M trong dung môi. Cho 5g chất mang rắn vào 25 ml dung dịch chất lỏng ion vừa pha. Khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau đó bay hơi dung môi được các chất mang rắn tẩm chất lỏng ion.

2.3. Hấp thu Pt sử dụng chất mang rắn tẩm chất lỏng ion

Cân lượng vừa đủ chất mang đã tẩm IL cho vào lọ thủy tinh có chứa 10 mL dung dịch H_2PtCl_6, 510,9 ppm, khuấy nhẹ ở nhiệt độ thường trong 48 giờ. Màu vàng của dung dịch nhạt dần, sau 48 giờ dung dịch trở nên không màu. Sau đó lấy dung dịch còn lại đi đo hàm lượng Pt bằng phương pháp quang phổ phát xạ Plasma ICP-MS PE7300DV - Perken – Elmer theo tiêu chuẩn TCNB-ICP01/04 tai Trung tâm PT TN Địa chất , Tổng cục Địa chất và Khoáng sản để tính hiệu suất quá trình hấp thu Pt bằng chất mang tẩm IL.

Kết quả và thảo luận

3.1 Ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình hấp thu Pt trên chất mang rắn tẩm aliquat 336

3.1.1 Khả năng hấp thu Pt sử dụng aliquat tẩm trên một số chất mang khác nhau

Các thí nghiệm sau được thực hiện ở cùng điều kiện : T = 30^o C; t = 48 giờ, 10 mL dung dịch có chứa 510,9 mg/L [H_2PtCl_6]; tỷ lệ V_{IL}/V_{por} = 50%; tỉ lệ mol IL/Pt = 37. Kết quả được trình bày ở Bảng 1.

Từ bảng kết quả, với các chất mang có kích thước mao quản, đường kính mao quản, diện tích bề mặt khác nhau khá lớn tuy nhiên hiệu suất của quá trình hấp thu có sự chênh lệch nhau không quá lớn. Điều này chứng tỏ khi dùng nhiều IL thì hiệu suất của quá trình hấp thu chịu ảnh hưởng chủ yếu của 2 yếu tố là tỷ lệ V_{IL}/V_{por} và tỉ lệ mol IL/Pt.

Bảng 1. Khả năng hấp thu Pt sử dụng aliquat tẩm trên một số chất mang khác nhau

Nhựa	Tỷ lệ V_{IL}/V_{por} (%)	Tỉ lệ chất lỏng IL/Pt (mol)	Đường kính mao quản (A^o)	Diện tích bề mặt (m^2/g)	Kích thước mao quản	Hiệu suất (%)
SiO_2 - 100	50	37	105,5	307	0,9	99,5
SiO_2 - 60	50	37	60	510	0,79	99,8
XAD-4	50	37	90	450	1,14	96,3
XAD-7	50	37	90	750	1,14	98,47
Al_2O_3	50	37	68,9	126	0,27	99,47
Al-HMS	50	37	28	727	1,00	99,78

Trong quá trình khuấy để hấp thu Pt, SiO_2 -100, nhựa XAD-7 và XAD-4 có kích thước hạt khá lớn nên có hiện tượng vỡ hạt, điều này không xảy ra với SiO_2-60, hơn nữa, SiO_2-60 có diện tích bề mặt 510 (m^2/g) lớn hơn nhiều so với các chất mang rắn khác (chỉ thấp hơn nhựa XAD-7) nên chúng tôi chọn nhựa SiO_2-60 để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.2 Ảnh hưởng của tỷ lệ mol IL/Pt tới quá trình hấp thu Pt sử dụng aliquat 336/SiO_2-60 với tỷ lệ lấp mao quản là 50%

Các thí nghiệm sau được thực hiện ở cùng điều kiện: T = 30° C; t = 48 giờ; 10 mL dung dịch có [H_2PtCl_6] = 510,9 mg/L, tỷ lệ V_{IL}/V_{por} = 50%; thay đổi tỷ lệ mol IL/Pt lần lượt là 37, 20, 10. Kết quả được trình bày ở bảng 2 và hình 1.

Công thức tính hiệu suất:

$$H = \frac{Vđ*Ptđ - Vs*Pts}{Vđ*Ptđ} *100\%$$

Trong đó:

$V_đ$: thể tích ban đầu của dung dịch (mL)

$Pt_đ$: nồng độ Pt ban đầu (mg/L)

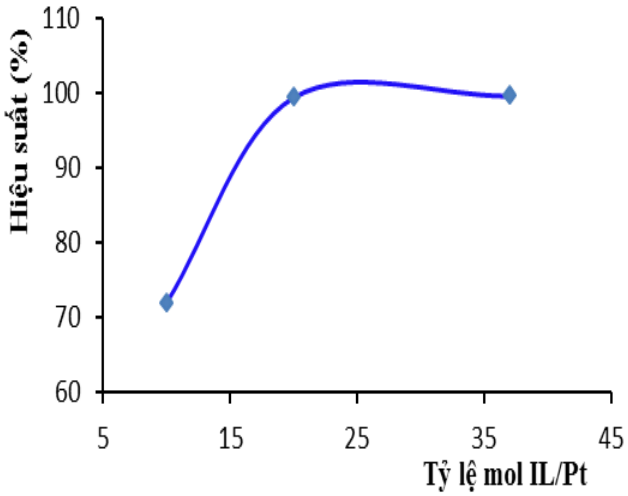
V_s: thể tích sau của dung dịch(mL)

Pt_s: nồng độ Pt sau (mg/L)

Với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} = 50% cố định, ta thấy rằng tỷ lệ IL/Pt có ảnh hưởng rất lớn tới hiệu suất quá trình, nếu tỷ lệ IL/Pt càng cao thì hiệu suất quá trình càng cao. Hiệu suất đều đạt trên 99 % tại các tỷ lệ IL/Pt là 37 và 20, hiệu suất giảm mạnh khi tỷ lệ này là 10 chỉ còn 72,01%, do chất lỏng IL đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp thu, quyết định tới hiệu suất hấp thu. Tuy hiệu suất cao nhưng tỉ lệ IL quá cao dẫn tới tiêu tốn nhiều IL, gây tốn kém và ô nhiễm môi trường khi đem ra áp dụng với quy mô công nghiệp.

Bảng 2 . Ảnh hưởng của tỷ lệ mol IL/Pt với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} = 50%.

STT	Tỷ lệ IL/Pt (mol)	Nồng độ Pt ban đầu (mg/L)	Nồng độ Pt sau khi hấp thu (mg/L)	Hiệu suất hấp thu (%)
1	37	510,9	2,52	99,62
2	20	510,9	3,59	99,42
3	10	510,9	166,3	72,01



Hình 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol IL/Pt với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} = 50%.

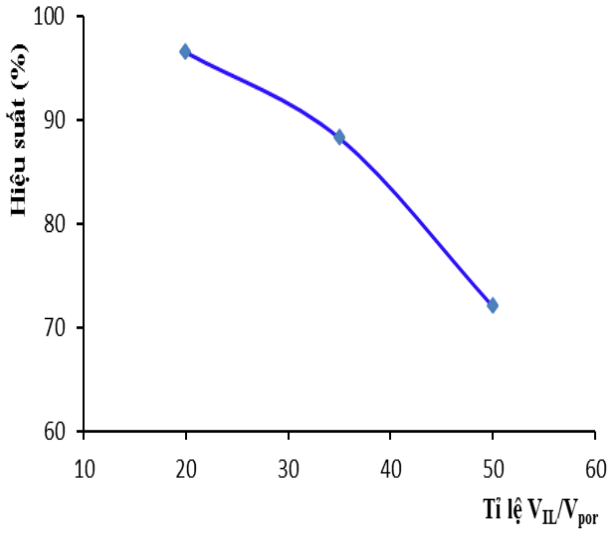
Với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} = 50% cố định, ta thấy rằng tỷ lệ IL/Pt có ảnh hưởng rất lớn tới hiệu suất quá trình, nếu tỷ lệ IL/Pt càng cao thì hiệu suất quá trình càng cao. Hiệu suất đều đạt trên 99 % tại các tỷ lệ IL/Pt là 37 và 20, hiệu suất giảm mạnh khi tỷ lệ này là 10 chỉ còn 72,006%, do chất lỏng IL đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp thu, quyết định tới hiệu suất hấp thu. Tuy hiệu suất cao nhưng tỉ lệ IL quá cao dẫn tới tiêu tốn nhiều IL, gây tốn kém và ô nhiễm môi trường khi đem ra áp dụng với quy mô công nghiệp.

Khi cố định tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 50%, ta thấy rằng tỷ lệ IL/Pt là 37,20 cho hiệu suất rất cao (trên 99 %) nên ta rất khó để so sánh được hiệu suất giữa các tỷ lệ lấp mao quản khác nhau. Hiệu suất bắt đầu có sự thay đổi mạnh ở tỷ lệ IL/Pt là 10 nên chúng tôi sẽ cố định tỷ lệ IL/Pt = 10 để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ V_{IL}/V_{por} tới hiệu suất của quá trình hấp thu.

3.1.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ V_{IL}/V_{por} tới quá trình hấp thu sử dụng aliquat 336/SiO_2-60

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ V_{IL}/V_{por}

STT	Tỷ lệ V_{IL}/V_{por} (%)	Nồng độ Pt ban đầu(mg/L)	Nồng độ Pt sau khi hấp thu (mg/L)	Hiệu suất hấp thu (%)
1	50	510,9	166,3	72,01
2	35	510,9	73,33	88,23
3	20	510,9	23,6	96,49



Hình 2. Sự ảnh hưởng của tỷ lệ V_{IL}/V_{por} tới hiệu suất

Các thí nghiệm sau được thực hiện ở cùng điều kiện: T = 30° C; t = 48 giờ; 10 mL dung dịch có $[Pt^{4+}]$ = 510,9 mg/l và được cố định tỷ lệ chất lỏng IL/Pt = 10. Tỷ lệ V_{IL}/V_{por} thay đổi lần lượt là 50%; 35%; 20%. Kết quả được trình bày ở Bảng 3 và Hình 2.

Hình 2 cho thấy với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 20% cho hiệu suất tốt nhất là 96,5 %, đồng thời với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 50% ta sẽ thu được hiệu suất thấp nhất là 72 %. Nguyên nhân do tỷ lệ V_{IL}/V_{por} cao tức là tỷ lệ lấp mao quản cao thì phần thể tích mao quản còn trống nhỏ, diện tích tiếp xúc giữa chất lỏng ion có trong mao quản với dung dịch Pt thấp. Ngoài ra, khi lượng IL chui vào các mao quản lớn, có hiện tượng IL bịt kín các lỗ phía ngoài mao quản , điều này góp phần làm ngăn cản ion $PtCl_6^{2-}$ tiến vào sâu bên trong mao quản. Khi ta cố định tỷ lệ chất lỏng IL/Pt = 10 ta thấy rằng hiệu suất của quá trình hấp thu tăng dần từ 72% đến 96,5 % khi tỷ lệ V_{IL}/V_{por} giảm từ 50 % đến 20 %. Hiệu suất của quá trình sẽ tăng khi tỷ lệ lấp mao quản giảm.

Do hiệu suất của quá trình hấp thu tại tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20% là lớn nhất (96,5%) nên chúng tôi chọn tỷ lệ lấp mao quản này trong quá trình tiếp theo là thay đổi tỷ lệ (mol) IL/Pt trong dung dịch.

3.1.4 Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ chất lỏng IL/Pt đến quá trình hấp thu sử dụng aliquat 336/SiO_2-60 với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 20%

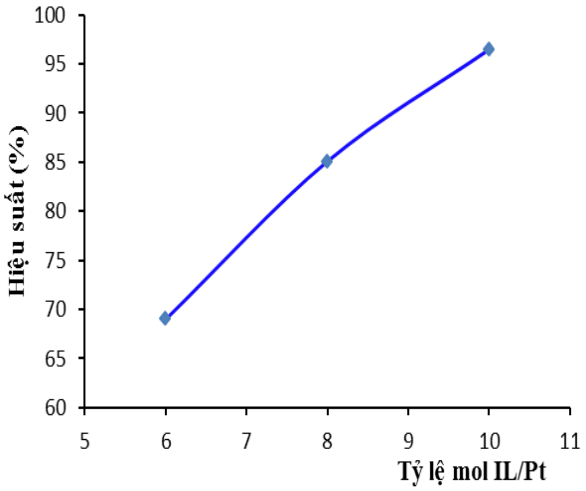
Tỷ lệ lấp mao quản 20%

Các thí nghiệm sau được thực hiện ở cùng điều kiện: T = 30° C, t = 4 ngày, 10ml dung dịch có $[Pt^{4+}]$ = 510,9 mg/L và được cố định tỷ lệ lấp mao quản = 20%, tỷ lệ IL/Pt lần lượt là 10; 8 và 6.

Kết quả được trình bày ở Bảng 4 và Hình 3.

Bảng 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất lỏng IL với tỷ lệ lấp mao quản 20%

STT	Tỷ lệ IL/Pt (mol)	Nồng độ Pt ban đầu(mg/L)	Nồng độ Pt sau khi hấp thu (mg/L)	Hiệu suất hấp thu (%)
1	10	510,9	23,6	96,49
2	8	510,9	97,67	85,09
3	6	510,9	190,83	68,99



Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất lỏng IL/Pt với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20%

Với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 20 %, ta thấy rằng với tỷ lệ mol IL/Pt = 10 cho hiệu suất tốt nhất (96,489 %), hiệu suất này giảm mạnh khi tỷ lệ mol IL/Pt giảm. Đặc biệt tại tỷ lệ mol IL/Pt = 6 hiệu suất chỉ đạt gần 69 %. Điều này chứng tỏ với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20 % và tỷ lệ mol IL/Pt = 10 là điểm tối ưu cho quá trình hấp thu, nó vừa đảm bảo việc sử dụng tối thiểu lượng IL mà vẫn đảm bảo được hiệu suất của quá trình.

3.2 Nghiên cứu xác định dung lượng hấp thu Pt tối đa của aliquat 336/SiO_2-60

Mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b*Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} = b+ax$$

Trong đó

C_e: nồng độ cân bằng của ion $PtCl_6^{2-}$ còn lại trong dung dịch sau hấp thu (mg/L)

Q_e: lượng kim loại bị hấp thu lên một đơn vị khối lượng của chất hấp thu (mg/g)

b: hằng số Langmuir (L/mg)

Q_{max}: khả năng hấp thu cực đại của chất hấp thu (mg/g)

3.2.1. Kết quả nghiên cứu mô hình Langmuir cho quá trình thay đổi tỉ lệ mol IL/Pt

Tỷ lệ V_{IL}/V_{por} *50%*

Khi tỷ lệ V_{IL}/V_{por} cố định là 50% mao quản, nếu tỉ lệ mol IL/Pt thay đổi sẽ dẫn đến lượng chất mang sử dụng thay đổi và lượng chất hấp thu aliquat 336/SiO_2-60 thay đổi. Trong phần này dung lượng hấp thu cực đại được tính theo 2 cách:

Cách 1: tính theo công thức

$$Q_e = \frac{\text{lượng Pt bị hấp thu}}{\text{lượng IL}}$$

Từ số liệu Bảng 5 trên ta vẽ được đồ thị hình 4. Từ đồ thị ta có:

$\frac{1}{Q_{max}}$ = 0,0294 $\Rightarrow$ Q_{max} = 34,014 (mg Pt/ g IL)

$\frac{1}{b*Q_{max}}$ = 0,0826 $\Rightarrow$ b = 0,356 (l/mg)

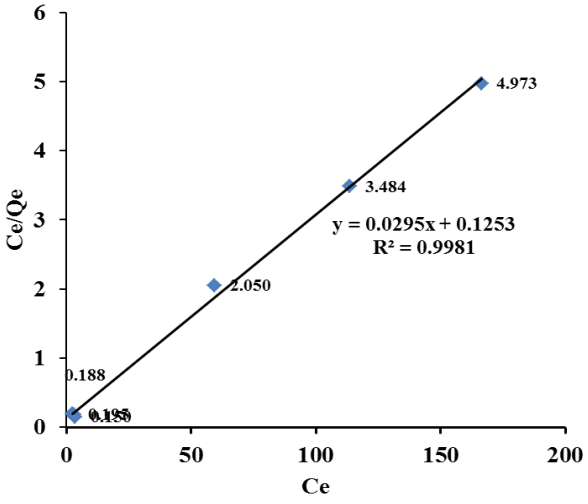
Bảng 5. Số liệu cho mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir (nồng độ Pt ban đầu C_o= 510,9 mg/L, tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 50%, tính theo IL)

STT	Khối lượng IL/SiO_2-60 (g)	Tỉ lệ mol IL/Pt	Hiệu suất hấp thu (%)	C_e (mg/g)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e (g/L)
1	1,521	37.2	99,62	2,52	3,347	0,753
2	1,227	30	99,53	3,01	4,143	0,727
3	0,818	20	99,42	3,59	6,208	0,578
4	0,614	15	90,22	59,50	7,510	7,922
5	0,491	12	81,10	113,60	8,439	13,461
6	0,410	10	72,01	166,3	8,973	18,534

Từ số liệu Bảng 5 trên ta vẽ được đồ thị hình 4. Từ đồ thị ta có:

$\frac{1}{Q_{max}}$ = 0,0294 $\Rightarrow$ Q_{max} = 34,014 (mg Pt/ g IL)

$\frac{1}{b*Q_{max}}$ = 0,0826 $\Rightarrow$ b = 0,356 (l/mg)



Hình 4. Mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir *(Tỷ lệ* V_{IL}/V_{por} *50%, tính IL)*

Ta thấy hệ số bình phương hồi quy R^2 thu được khi tiến hành hồi quy phương trình Langmuir (R^2 = 0,9991) gần bằng giá trị 1. Từ đó ta nhận thấy mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với quá trình hấp thu.

Giá trị Q_{max} là 34,014 mg Pt/g IL tương ứng với tỉ lệ mol IL/Pt khoảng 9,8:1. Đây chính là tỉ lệ mol IL/Pt cho khả năng hấp thu Pt của chất hấp thu (Aliquat 336/SiO_2-60) cao nhất. Ta dễ nhận thấy khi giảm tỉ lệ mol IL/Pt (từ 37 xuống 10) trong khi vẫn giữ tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 50%, giá trị hấp thu Qe lại tăng. Vì vậy ta có thể tối ưu hoá lượng IL cần sử dụng ít nhất mà vẫn cho khả năng hấp thu Pt tối ưu.

Cách 2: tính theo công thức :

$$Q_e = \frac{\text{lượng Pt bị hấp thu}}{\text{lượng aliquat 336/SiO2}-60}$$

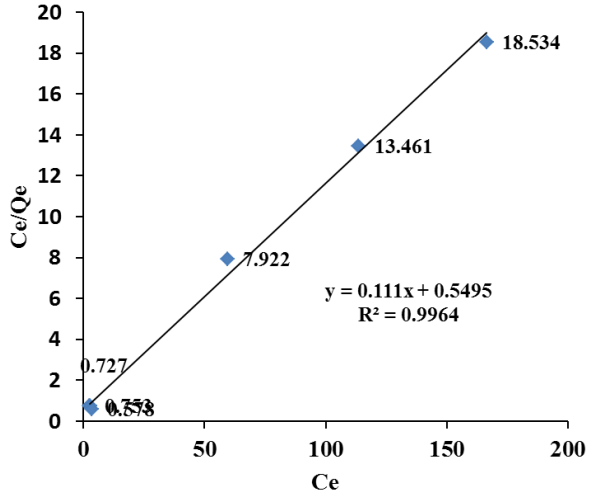
Từ số liệu Bảng 6 trên ta vẽ được đồ thị hình 5. Từ đồ thị ta có

$\frac{1}{Q_{max}}$ = 0,1094 $\Rightarrow$ Q_{max} = 9,140 (mg Pt/g aliquat 336/SiO_2-60)

$\frac{1}{b*Q_{max}}$ = 0,3318 $\Rightarrow$ b = 0,330 (L/mg)

Bảng 6. Số liệu cho mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir (*tỷ lệ* V_{IL}/V_{por} *50%, tính theo chất hấp thu)*

STT	Khối lượng IL (g)	Tỉ lệ mol IL/Pt	Hiệu suất (%)	C_e mg/L	Q_e mg/g	C_e/Q_e g/L
1	0,394	37,2	99,62	2,52	12,930	0,195
2	0,318	30	99,53	3,01	16,007	0,188
3	0,212	20	99,42	3,59	23,985	0,150
4	0,159	15	90,22	59,50	29,019	2,050
5	0,127	12	81,0	113,60	32,608	3,484
6	0,110	10	72,01	166,30	33,444	4,973



Hình 5. Mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir (*tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 50%, tính theo chất hấp thu)*

Ta thấy hệ số bình phương hồi quy R^2 thu được khi tiến hành hồi quy phương trình Langmuir (R^2 = 0.9998) gần bằng giá trị 1. Từ đó ta nhận thấy mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với quá trình hấp thu.

Giá trị Q_{max} là 9,140 mg Pt/g chất hấp thu tương ứng với tỷ lệ IL/Pt khoảng 9,8:1. Đây chính là tỷ lệ cho khả năng hấp thu Pt của Aliquat 336/SiO_2-60 cao nhất. Ta dễ nhận thấy khi giảm lượng aliquat 336/SiO_2-60 (từ 1,521g xuống 0,410g) trong khi vẫn giữ tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 50%, giá trị hấp thu Qe lại tăng. Từ việc nghiên cứu mô hình Langmuir với sự cố định tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 50% khi tỷ lệ chất lỏng IL/Pt lần lượt là 37; 20; 10, ta nhận thấy rằng để đạt Q_{max} thì tỷ lệ chất lỏng IL/Pt theo 2 cách đều là 9,8:1, ở tỉ lệ này hiệu suất thu hồi Pt đạt 96%. Muốn tăng hiệu suất thu hồi thì có thể tăng tỉ lệ IL/Pt lên 11.

Tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20%

Trong phần này dung lượng hấp thu cực đại cũng được tính theo 2 cách:

Cách 1: tính lượng Pt hấp thu bởi 1 g IL

Từ số liệu bảng 7 và hình 6 ta có

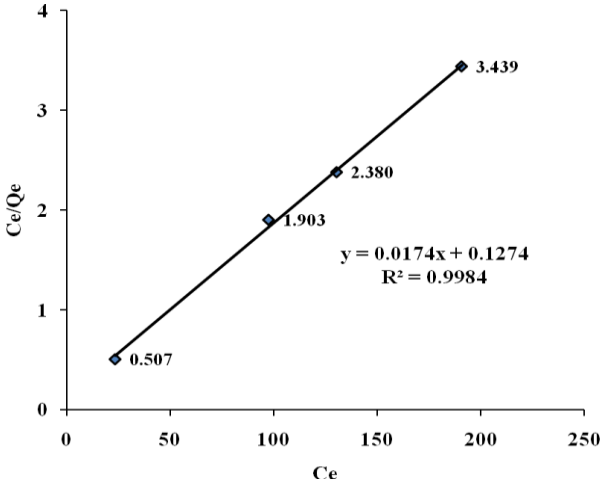
$$\frac{1}{Q_{max}} = 0{,}0177 \Rightarrow Q_{max} = 56{,}497 \text{ (mg Pt/ g IL)}$$

$$\frac{1}{b*Q_{max}} = 0{,}1256 \Rightarrow b = 0{,}41 \text{ (l/mg)}$$

Ta thấy hệ số bình phương hồi quy R^2 thu được khi tiến hành hồi quy phương trình Langmuir (R^2 = 0,9915) gần bằng giá trị 1. Từ đó ta nhận thấy mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với quá trình hấp thu.

Bảng 7. Số liệu cho mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir (tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20%, tính theo IL)

STT	Khối lượng IL (g)	Tỉ lệ mol IL/Pt	Hiệu suất (%)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e (g/L)
1	0,106	10	96,49	23,60	46,506	0,507
2	0,085	8	85,09	97,67	51,317	1,903
3	0,074	7	79,56	130,52	54,839	2,380
4	0,064	6	68,99	190,83	55,484	3,439



Hình 6. Mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir *(tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20%, tính theo IL)*

Giá trị Q_{max} là 56.497 (mg Pt/ g IL) tương ứng với tỉ lệ mol IL/Pt khoảng 6:1. Đây chính là tỉ lệ mol IL/Pt cho khả năng hấp thu Pt của chất hấp thu (Aliquat 336/SiO_2-60) cao nhất. Tuy nhiên, khi đó hiệu suất thu hồi Pt lại giảm. Vì vậy, nên dùng tỉ lệ mol IL/Pt là 10 hoặc 10,5.

Cách 2: tính lượng Pt hấp thu bởi 1 g chất mang rắn tẩm IL (bảng 8 và hình 7).

Từ đồ thị ta có

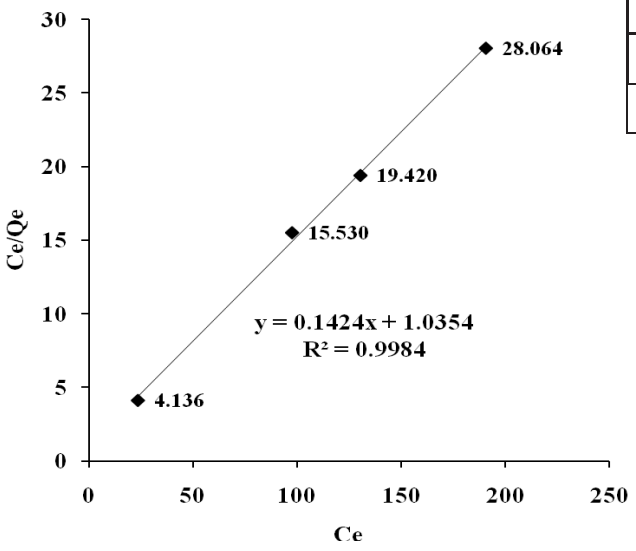
$$\frac{1}{Q_{max}} = 0,1447 \Rightarrow Q_{max} = 6,911 \text{ (mg Pt/g chất hấp thu)}$$

$$\frac{1}{b*Q_{max}} = 1,0223 \Rightarrow b = 0,142 \text{ (L/mg)}$$

Ta thấy hệ số bình phương hồi quy R^2 thu được khi tiến hành hồi quy phương trình Langmuir (R^2 = 0,9915) gần bằng giá trị 1. Từ đó ta nhận thấy mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với quá trình hấp thu.

Bảng 8. Số liệu cho mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir (tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20%, tính theo chất hấp thu

TT	Khối lượng aliquat 336/SiO_2-60 (g)	Tỷ lệ V_{IL}/V_{por}	Hiệu suất (%)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e (g/L)
1	0,410	50	72,01	166,3	8,973	18,534
2	0,539	35	88,23	73,33	8,361	8,770
3	0,864	20	96,49	23,6	5,706	4,136



Hình 7. Mô hình hấp thu đẳng nhiệt *Langmuir (tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20%, tính theo chất hấp thu).*

Giá trị Q_{max} là 6.911 (mg Pt/ g EIR) tương ứng với tỷ lệ IL/Pt khoảng 6:1. Đây chính là tỷ lệ cho khả năng hấp thu Pt của aliquat 336/SiO_2-60 cao nhất. Tuy nhiên, theo lý luận như trên thì nên dùng tỉ lệ mol IL/Pt là 10 hoặc 10,5.

3.2.2 Kết quả nghiên cứu dung lượng hấp thu khi thay đổi tỷ lệ V_{IL}/V_{por}

Do đã cố định tỉ lệ mol IL/Pt là 10:1 nên chỉ áp dụng phương pháp tính dung lượng hấp thu của chất mang rắn tẩm IL (bảng 9 và hình 8). Từ đồ thị ta có

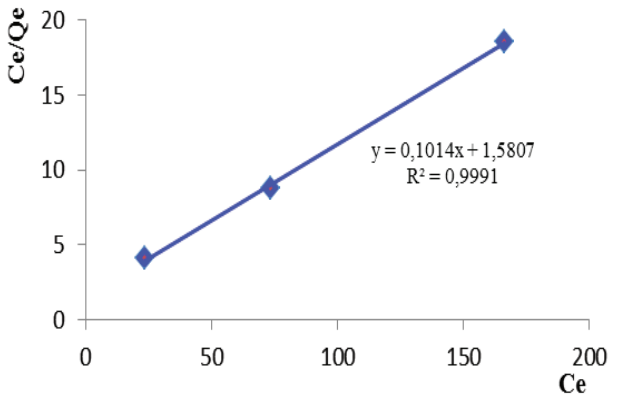
$$\frac{1}{Q_{max}} = 0,1014 \Rightarrow Q_{max} = 9,862 \text{ (mg Pt/ g EIR)}$$

$$\frac{1}{b*Q_{max}} = 1,581 \Rightarrow b = 0,064 \text{ (l/mg)}$$

Ta thấy hệ số bình phương hồi quy R^2 thu được khi tiến hành hồi quy phương trình Langmuir (R^2 = 0,9991) gần bằng giá trị 1. Từ đó ta nhận thấy mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với quá trình hấp thu.

Bảng 9. Số liệu cho mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir (thay đổi tỷ lệ V_{IL}/V_{por}).

TT	Khối lượng aliquat 336/SiO_2-60 (g)	Tỉ lệ mol IL/Pt	Hiệu suất (%)	C_e (mg/luL)	Q_e (mg/g)	C_e/Q_e (g/L)
1	0,864	10	96,49	23,60	5,706	4,136
2	0,691	8	85,09	97,67	6,289	15,530
3	0,605	7	79,56	130,52	6,721	19,420
4	0,518	6	68,99	190,83	6,800	28,064



Hình 8. Mô hình hấp thu đẳng nhiệt Langmuir (thay đổi tỷ lệ V_{IL}/V_{por})

Giá trị Q_{max} là 9,862 mg Pt/g EIR tương ứng với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} trên 50%. Đây chính là tỉ lệ cho khả năng hấp thu Pt của aliquat 336/SiO_2-60 cao nhất. Ta dễ nhận thấy khi tăng tỷ lệ V_{IL}/V_{por} (từ 20% lên 50%) trong khi vẫn giữ tỉ lệ mol IL/Pt là 10:1, giá trị hấp thu Qe lại tăng, lượng chất mang và chất hấp thu đều giảm.

Tuy nhiên, khi tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 50% ta thấy rằng hiệu suất tương tự như kết quả ở mục 3.3 rất thấp chỉ khoảng 72%, trong khi đó với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 20% thì hiệu suất đạt tới trên 96%. Vì thế chúng tôi chọn tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 20% và tỉ lệ mol IL/Pt là 10-10,5 để nghiên cứu hấp thu Pt.

3.3 Kết luận của các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất và quá trình nghiên cứu xác định dung lượng hấp thu tối đa.

Khi nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất của quá trình hấp thu, ta thấy rằng với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 20% và tỷ lệ chất lỏng IL/Pt là 10 là điểm tối ưu, điều này đảm bảo sử dụng lượng IL nhỏ nhưng vẫn đạt hiệu suất cao (> 96%).

Khi nghiên cứu xác định dung lượng hấp thu tối đa, với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} là 20% ta được Q_{max} = 56,497 (mg Pt/ g IL) lớn hơn nhiều so với tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 50% (34,014 mg Pt/ g IL).

Vậy khi xét cả 2 yếu tố trên ta sẽ chọn được tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20% là tối ưu nhất.

Từ kết quả của nghiên cứu xác định dung lượng hấp thu tối đa khi tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 50%, ta được kết quả với tỷ lệ mol IL/Pt khoảng 9,8:1 sẽ đạt Q_{max} = 34,014 (mg Pt/ g IL). Còn kết quả của nghiên cứu xác định dung lượng hấp thu tối đa khi tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20%, ta được kết quả với tỷ lệ mol IL/Pt khoảng 6:1 sẽ đạt Q_{max} = 56,497 (mg Pt/ g IL).Tuy nhiên, khi xét đến hiệu suất của quá trình hấp thu, với tỷ lệ chất lỏng IL/Pt = 6:1 hiệu suất chỉ đạt hơn 68%. Để đảm bảo hiệu suất của quá trình hấp thu và dung lượng hấp thu cực đại ta sẽ chọn tỷ lệ 9:1, khi đó ta có hiệu suất ≈ 96 % và Q ≈ 46,506 (mg Pt/ g IL).

Tổng hợp các nghiên cứu của hai mục 3.3 và 3.4, chúng tôi đề xuất với hệ chất hấp thu aliquat 336/SiO_2-60 thì nên sử dụng tỉ lệ mol IL/Pt là 10-10,5 và tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20%.

Kết luận

Kết quả nghiên cứu quá trình hấp thu Pt sử dụng 6 chất mang rắn gồm nhựa amberlite XAD-4, nhựa amberlite XAD-7, SiO_2-100, SiO_2-60, Al_2O_3 và Al-HMS tẩm chất lỏng ion aliquat 336 đề cho hiệu suất thu hồi Pt cao (trên 99%).

Ảnh hưởng của một số yếu tố đến hiệu suất của quá trình hấp thu Pt trên chất mang rắn tẩm aliquat 336 như: chất mang có cấu trúc khác nhau, tỉ lệ IL/Pt và tỷ lệ V_{IL}/V_{por} đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy tỉ lệ IL/Pt là 10 và tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20% cho hiệu suất 96%

Dung lượng hấp thu tối đa khi thay đổi tỉ lệ IL/Pt và tỷ lệ V_{IL}/V_{por} cũng được nghiên cứu. Kết quả tổng hợp các nghiên cứu của ảnh hưởng của một số yếu tố và tỷ lệ V_{IL}/V_{por} cho thấy với hệ chất hấp thu aliquat 336/SiO_2-60 thì nên sử dụng tỉ lệ mol IL/Pt là 10-10,5 và tỷ lệ V_{IL}/V_{por} 20% để thu được hiệu suất thu hồi Pt cao nhất.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quĩ Phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia Nafosted, Bộ Khoa học và Công nghệ trong đề tài mã số 104.01-2016.57.

Tài liệu tham khảo

1. P.P. Sun , M.S. Lee, Recovery of Platinum from Chloride Leaching Solution of Spent Catalysts by Solvent Extraction, Materials Transactions 54 (2013) 74-80.
2. T. Phetla, E. Muzenda, M Belaid, A Study of the Variables in the Optimization of a Platinum Precipitation Process, World Academy of Science, Engineering and Technology 69 (2010) 248-254.
3. Z. Yoshida, H. Aoyagi, H. Mutoh, H Takeishi, Y. Sasaki, S. Uno, E. Tachikawa, Spent fuel reprocessing based on electrochemical extraction process (SREEP), J Alloys Compd 213 (1994) 453–455.
4. J. Alguacil, A. Cobo, A.G. Coedo, M.T. Dorado, A. Sastre, Extraction of platinum(IV) from hydrochloric acid solutions by amine alamine 304 in xylene, Estimation of the interaction coefficient between $PtCl_6^{2-}$and H^+, Hydrometallurgy 44 (1997) 203–212.
5. C. Nowottny , W. Halwachs, K. Schugerl, Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction, Sep. Purif. Technol. 12 (1997) 135–144.
6. A.A. Mhaske , P.M. Dhadke, Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene - a possible application to recovery from spent catalysts, Hydrometallurgy 61 (2000) 143–150.
7. A.A. Bhandare, A.P. Argekar, Separation and recovery of platinum and rhodium by supported liquid membranes using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) as a mobile carrier, J Membr Sci 201 (2002) 233–237.
8. M.V. Rane, V. Venugopal, Study of the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 84I, Hydrometallurgy 84 (2006) 54–59.
9. K. Shams, M.R. Beiggy, A.G. Shirazi, Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange Appl Catal A: Gen 258 (2004) 227–234.
10. A. Pinheiro , T.S. de Lima, P.C. Campos, J.C. Afonso,

Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride-containing medium, Hydrometallurgy 74 (2004) 77–84.

11. M. Iglesias, E. Antico, V. Salvado, Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73, Anal Chim Acta 381 (1999) 61–67.
12. O.N. Kononova, A.G. Kholmogorov, E.V. Mikhlina, Palladium sorption on vinylpyridine ion exchangers from chloride solutions obtained from spent catalysts, Hydrometallurgy 48 (1998) 65–72.
13. Martyna Rzelewska, Monika Baczyn´ska, Maciej Wis´niewski, Magdalena Regel-Rosocka1, Phosphonium ionic liquids as extractants for recovery of ruthenium(III) from acidic aqueous solutions, Chem. Pap. (2017) 71:1065–1072
14. Yu Tong, Chen Wang, Yixian Huang, and Yanzhao Yang, Extraction and Stripping of Platinum from Hydrochloric Acid Medium by Mixed Imidazolium Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, *54* (2), 705–711
15. Mochamad L Firmansyah, Fukiko Kubota, Masahiro Goto, Solvent extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid trioctyl(dodecyl) phosphonium chloride, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 93(6), 2018, 1714-1721.
16. Shoichi Katsuta, Junko Tamura, Extraction of Palladium(II) and Platinum(IV) from Hydrochloric Acid Solutions with Trioctylammonium Nitrate Ionic Liquid without Dilution, *Journal of Solution Chemistry* 2018 *48*,1-16
17. Yan Yan, Qi Wang, Zeyang Xiang, Yanzhao Yang, Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III), and Rh(III) from chloride medium using liquid–liquid extraction with mixed imidazolium-based ionic liquids, *Separation Science and Technology* 2018 , 1-10
18. K. Campos, T. Vincent, P. Bunio, A. Trochimczuk, E. Guibal, Gold recovery from HCl solutions using Cyphos IL-101 (a quaternary phosphonium ionic liquid) immobilized in biopolymer capsules, Solvent Extr Ion Exch 26 (2008) 570–601.
19. Ricardo Navarroa, Imelda Saucedo, Carmen Gonzalez, Eric Guibalb, Amberlite XAD-7 impregnated with Cyphos IL-101 (tetraalkylphosphonium ionic liquid) for Pd(II) recovery from HCl solutions, 185– 186 (2012) 226–235.