

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG TÁCH VÀ LÀM SẠCH CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM KHỎI URAN, THORI, STRONTI VÀ BARI BẰNG PHƯƠNG PHÁP THĂNG HOA PHÂN ĐOẠN CÁC PIVALAT CỦA CHÚNG TRONG CHÂN KHÔNG

Triệu Thị Nguyệt

*Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên
Đại học Quốc gia Hà Nội*

Tóm tắt: Có thể tách các nguyên tố khỏi U, Th, Sr và Ba bằng phương pháp thăng hoa trong chân không hỗn hợp pivalat của chúng: các pivalat uran và thori thăng hoa định lượng trong khoảng nhiệt độ 250°C - 290°C , các pivalat đất hiếm thăng hoa định lượng trong khoảng 330 - 390°C , các pivalat bari và stronti còn lại trong phần không thăng hoa.

Study on the separation and purification of rare – earth elements from uranium, thorium, strontium and barium by the sublimation under vacuum of their pivalates.

Trieu Thi Nguyet, Trinh Ngoc Chau

Department of Chemistry, University of Natural Science, VNU.

The separation of rare – earth elements from U, Th, Sr and Ba by sublimation under vacuum of their mixed pivalates: pivalates of U and Th could be completely sublimated at 250 - 290°C , pivalates of rare - earth elements - at 330 - 390°C , pivalates of Ba and Sr were not sublimate.

1. Mở đầu

Có nhiều phương pháp tách và làm sạch các nguyên tố đất hiếm khác nhau như phương pháp chiết, phương pháp sắc kí trao đổi ion,

phương pháp thăng hoa...[1, 2], trong đó thăng hoa là phương pháp có nhiều ưu điểm do không cần dùng một lượng lớn dung môi và cho phép tách được các nguyên tố có độ tinh khiết cao.

Gần đây, các tác giả [3] đã xác định rằng các pivalat đất hiếm có tính bền nhiệt cao và có khả năng thăng hoa định lượng (85-98%) trong chân không (10^{-2} mm Hg) ở nhiệt độ 360°C , trong khi đó các pivalat của uran và thori thăng hoa định lượng trong chân không nhưng ở nhiệt độ thấp hơn ($200-230^{\circ}$) [4], còn các pivalat bari và stronti đến nhiệt độ phân huỷ ($420-440^{\circ}\text{C}$) vẫn chưa thăng hoa đáng kể [5]. Nhiệt độ thăng hoa của các pivalat uran, thori- các đất hiếm - bari, stronti khác nhau tương đối lớn ($60-100^{\circ}\text{C}$) mở ra khả năng tách các nguyên tố bằng phương pháp thăng hoa trong chân không.

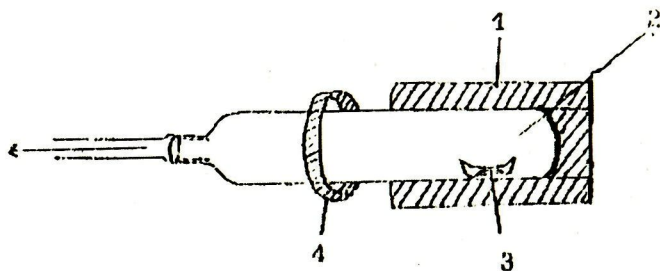
Trên cơ sở đó chúng tôi đặt vấn đề tách và làm sạch các nguyên tố đất hiếm khỏi uran, thori, stronti và bari - các nguyên tố thường cùng tồn tại với các nguyên tố đất hiếm trong tự nhiên, bằng phương pháp thăng hoa phân đoạn trong chân không các pivalat của chúng.

2. Thực nghiệm

1. Tổng hợp hỗn hợp các pivalat đất hiếm (Ln), uran, thori, stronti và bari: Hỗn hợp các pivalat được tổng hợp [6] bằng cách hoà tan hỗn hợp cacbonat tương ứng trong axit pivaloic (HPiV) với tỉ lệ mol M^{n+} : HPiV = 10; $\text{M}^{n+} = \text{Ln}^{3+}$; U^{4+} , Th^{4+} ; Ba^{2+} ; Sr^{2+} . Khi đun nóng trong vài giờ, trong bình cầu có sinh hàn hồi lưu. Làm lạnh hỗn hợp phản ứng sẽ xuất hiện các tinh thể pivalat. Lọc, rửa kết tủa bằng n-hecxa, làm khô trong không khí. Phân tích hàm lượng Ln, U, Th, Sr, Ba trong sản phẩm thu được.

2. Hàm lượng Ln được xác định theo phương pháp chuẩn độ complexon [7], hàm lượng U, Th, Sr, Ba được xác định theo phương pháp trọng lượng [8].

3. Quá trình thăng hoa được thực hiện trong hệ thống thiết bị như ở hình 1.



Hình 1. Thiết bị thăng hoa trong chân không

1. Lò đốt
2. Ống thủy tinh thạch anh
3. Thuyền thạch anh đựng mẫu
4. Làm lạnh (bằng nước)

Quá trình thăng hoa được thực hiện theo hai phân đoạn: phân đoạn I (250-290°C) trong 2 giờ, phân đoạn II (290-360°C) trong 1 giờ.

Tiến hành phân tích xác định hàm lượng các nguyên tố Ln, U, Th, Sr, Ba trong mỗi phân đoạn và trong phần không thăng hoa.

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả tách được đưa ra ở bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1. Kết quả tách hỗn hợp $M'(Piv)_3 - M''(Piv)_4 - M'''(Piv)_2$
(M': Ln³⁺; M'': U⁴⁺, Th⁴⁺; M''': Sr²⁺, Ba²⁺)

Hỗn hợp đầu, mol			Phân đoạn I, mol			Phân đoạn II, mol			Phần không thăng hoa, mol		
M'	M''	M'''	M'	M''	M'''	M'	M''	M'''	M'	M''	M'''
Nd	Th	Sr									
2,4 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻⁴	6,4 10 ⁻⁴	-	1,2 10 ⁻⁴	-	2,4 10 ⁻⁴	-	-	0,5 10 ⁻⁵	-	6,4 10 ⁻⁴
Nd	Th	Sr									
14,4 10 ⁻⁴	9,6 10 ⁻⁴	1,0 10 ⁻⁴	-	9,6 10 ⁻⁴	-	14,4 10 ⁻⁴	-	-	0,1 10 ⁻⁵	-	1,0 10 ⁻⁴
Nd	U	Sr									
2,4 10 ⁻⁴	1,6 10 ⁻⁴	0,5 10 ⁻⁴	-	1,6 10 ⁻⁴	-	2,4 10 ⁻⁴	-	-	0,1 10 ⁻⁵	-	0,5 10 ⁻⁴
Er	U	Ba									
2,4 10 ⁻⁴	1,4 10 ⁻⁴	4,7 10 ⁻⁴	-	1,4 10 ⁻⁴	-	2,1 10 ⁻⁴	-	-	0,3 10 ⁻⁵	-	4,7 10 ⁻⁴

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, các pivalat U và Th thăng hoa rất định lượng trong phân đoạn I, các pivalat Ln thăng hoa định lượng trong phân đoạn II. Trong điều kiện thí nghiệm đã áp dụng các pivalat Sr và Ba hoàn toàn không thăng hoa. Ngoài ra, trong phần không thăng hoa còn chứa một lượng không đáng kể (~ 1% hàm lượng ban đầu) các Ln.

Chúng tôi chọn điều kiện tách (nhiệt độ các phân đoạn) như trên dựa trên các số liệu thu được từ bảng 2.

Theo số liệu thu được từ bảng 2, dưới 250°C từ hỗn hợp pivalat ban đầu không xảy ra quá trình thăng hoa, kể cả các dẫn suất của Th, mặc dù pivalat Th và U tinh khiết thăng hoa ở 200-230°C [4]. Có thể khi tổng hợp đồng thời trong hỗn hợp với Ln và Ba, Sr, các pivalat U và Th đã thay đổi cấu trúc và làm thay đổi tính thăng hoa của chúng (nhiệt độ thăng hoa). Ở nhiệt độ 330°C bắt đầu quá trình thăng hoa các pivalat Ln.

Bảng 2. Tách hỗn hợp $Nd(Piv)_3 - Th(Piv)_4 - Sr(Piv)_2$
ở các nhiệt độ khác nhau

N ^o	Hỗn hợp ban đầu, mol			Phần thăng hoa, mol				Phần không thăng hoa, mol		
	Nd	Th	Sr	T°C	Nd	Th	Sr	Nd	Th	Sr
1.	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	240	-	-	-	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
2.	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	290	-	$0,9 \cdot 10^{-4}$	-	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
3.	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-	$5,0 \cdot 10^{-4}$	390	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-	10^{-6}	$0,1 \cdot 10^{-5}$	-	$5,0 \cdot 10^{-4}$
4.	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-	$5,0 \cdot 10^{-4}$	400	$1,4 \cdot 10^{-4}$	-	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	-	$4,7 \cdot 10^{-4}$

Trong khoảng 330 - 390°C các pivalat Ln thăng hoa định lượng. Khi nhiệt độ cao hơn 390°C, các pivalat Ln bị phân hủy. Ở nhiệt độ này các pivalat Ba và Sr bắt đầu phân hủy và chưa thăng hoa đáng kể. Để quá trình tách có hiệu quả, chúng tôi đã tăng thời gian của mỗi phân đoạn để các pivalat tương ứng thăng hoa hoàn toàn (bảng 1).

4. Kết luận

Đã nghiên cứu khả năng tách các nguyên tố đất hiếm khỏi uran, thori, bari và stronti bằng phương pháp thăng hoa phân đoạn trong chân không: khi đốt nóng trong chân không hỗn hợp pivalat của U,

Th, Ln, Sr và Ba, các pivalat U và Th thăng hoa định lượng trong khoảng nhiệt độ 250-290°C, các pivalat Ln thăng hoa định lượng trong khoảng nhiệt độ 330-390°C, các pivalat Ba và Sr còn lại trong phần không thăng hoa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов, М. Наука, 1982.
2. Д. Н. Сугломов, Г. В. Сидоренко и Е. К. Легин, Летучие органические и комплексные соединения f-элементов. М. Энергоатомиздат, 1987.
3. Н. П. Кузьмина, Л.И. Мартыненко, Зоан Ань Ту, Чьеу Тхи Нгует, С. И. Троянов, А. Н. Рыков, Ю. М. Корнев, Пивалаты редкоземельных элементов, Ж. Неорган. Хим., Т. 39, № 4, с. 583, 1994.
4. И. А. Юранов, Синтез и физико - химические свойства карбоксилатов урана. Дисс. Канд. Хим. Наука. М. 1998.
5. Н. П. Кузьмина, М. В. Чеерникова, Л. И. Мартыненко.
Летучие дикетонаты щелочно—земельных элементов для получения оксидных покрытий. Тез. Докл. Украинская республиканская конференция “Газофазное получение новых функциональных материалов и пленок”. Ужгород,
6. Жан Лорье, Аналитическая химия РЗЭ М, Металлургия, 1970.
7. Г. Шарло, Методы аналитической химии, М. Химия, 1965.