



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.I.1964 (P 103 575)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.II.1966

Kl. 12m, 17/00 *JP*

MKP C 01 f 17/00



Właściciel patentu: VEB Stickstoffwerk Piesteritz Lutherstadt Wittenberg-Piesteritz (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób odzyskiwania miedzi i kwasu nitrylotrójowego lub pierwiastków ziem rzadkich i kwasu nitrylotrójowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu odzyskiwania miedzi, pierwiastków ziem rzadkich oraz kwasu nitrylotrójowego z roztworów jakie otrzymuje się przy rozdzielaniu ziem rzadkich przez wymywanie z wymiennicza kationowego, w obecności związku kompleksotwórczego.

Najbardziej skutecznym ze wszystkich znanych sposobów jest rozdzielanie pierwiastków ziem rzadkich przez wymywanie (eluowanie) z wymiennicza kationowego. Na tej zasadzie otrzymuje się większe ilości czystych tlenków lantanu, prazeodymu, neodymu, samaru, gadolinu, terbu, dysprozu, hormu, elbu, tulu, iterbu, lutetu i itru. Jako środki wymywające stosuje się przede wszystkim roztwory soli amonowych i sodowych kwasu aminowielooctowego. Do rozdzielania ziem rzadkich coraz częściej stosuje się kwas nitrylotrójowy, który jest łatwo dostępny i tani.

Przy rozdzielaniu, kolumna wymiennika kationowego załadowana przeznaczoną do rozdzielania mieszaniną ziem rzadkich, jest wymywana 0,5%-owym roztworem kwasu nitrylotrójowego, którego pH jest ustalone za pomocą amoniaku lub ługu sodowego. Najczęściej wybiera się zakres pH między 5 i 8. Kwas nitrylotrójowy występuje wtedy w roztworze w postaci soli dwuamonowej lub soli dwusodowej. Najpierw desorbuje się te pierwiastki, które tworzą najtrwalsze kompleksy z kwasem nitrylotrójowym.

2

Ponieważ trwałość kompleksów w grupie pierwiastków ziem rzadkich wzrasta z malejącym promieniem jonu czyli z wzrastającą liczbą porządkową (lutet tworzy najtrwalszy ze związków zespolonych), więc poszczególne pierwiastki są desorbowane z wymiennika w kolejności wzrastających promieni jonowych. W roztworze metale istnieją tylko jako związki kompleksowe.

Dla poprawienia stopnia rozdzielania roztwory przepuszczane są bezpośrednio przez drugą kolumnę wymiennicza kationowego, nasyconą jonami miedzi. Ponieważ związki zespolone miedzi i kwasu nitrylotrójowego są trwalsze niż odpowiednie związki pierwiastków ziem rzadkich, więc w drugiej kolumnie zachodzi wymiana jonów miedzi związanych w wymienniczu jonowym na metale ziem rzadkich istniejących w roztworze.

Miedź, jako roztwór związku kompleksowego z kwasem nitrylotrójowym odpływa z drugiej kolumny. Dopiero, gdy wszystka miedź opuści kolumnę, zaczynają występować w eluacie pierwiastki ziem rzadkich jako związki kompleksowe z kwasem nitrylotrójowym.

Przy takim sposobie postępowania otrzymuje się z początku znaczne ilości roztworu związku kompleksowego miedzi z kwasem nitrylotrójowym. Otrzymane następnie roztwory zawierają związki kompleksowe pierwiastków ziem rzadkich z kwasem nitrylotrójowym.

Aby sposób rozdzielania był ekonomiczny konieczne jest odzyskanie użytego kwasu nitrylotrój-
octowego.

Przy roztworach zawierających miedź i kwas nitrylotrój-
octowy odzyskanie kwasu nitrylotrój-
octowego było dotychczas niemożliwe. Wskutek
dużej trwałości związku kompleksowego miedzi
z kwasem nitrylotrój-
octowym, przy zakwaszeniu
go kwasem nieorganicznym związek ten nie zostaje
w pełni rozłożony. Przy zakwaszeniu otrzymuje
się tylko kwas nitrylotrój-
octowy silnie zanieczysz-
czony miedzią (do 14% Cu), który w tej postaci nie
nadaje się do ponownego użycia.

W roztworach zawierających pierwiastki ziem
rzadkich i kwas nitrylotrój-
octowy pewną część
kwasu nitrylotrój-
octowego można uzyskać w ten
sposób, że zakwasza się je kwasem solnym aż do
pH 1,2, a następnie po dłuższym czasie odfiltrowu-
je wykrystalizowany kwas nitrylotrój-
octowy. W przesączu pierwiastki ziem rzadkich strąca-
ne są jako szczawiany. Zupełne odzyskanie kwasu ni-
trylotrój-
octowego jest niemożliwe, gdyż pozostaje
co najmniej tyle roztworu, ile wynika z rozpusz-
czalności w danych warunkach (przy 20°C roz-
puszcza się około 1,47 g kwasu nitrylotrój-
octowego w litrze wody).

Istnieje również możliwość, aby z roztworów te-
go drugiego typu, najpierw strącić w temperaturze
wrzenia metale ziem rzadkich jako szczawiany i po
odfiltrowaniu ich na gorąco, spowodować krystali-
zację kwasu nitrylotrój-
octowego w przesączu przez
zakwaszenie i ochłodzenie.

Również i tutaj pełne odzyskanie jest niemożli-
we. Poza tym ujemnym zjawiskiem jest to, że w
obecności tak silnego środka tworzącego związki
zespolone jak kwas nitrylotrój-
octowy pierwiastki
ziem rzadkich jako szczawiany nie są w pełni strą-
cane. Szczególnie przy ciężkich pierwiastkach ziem
rzadkich mogą z tego powodu wystąpić duże stra-
ty, dochodzące do 10% metali zawartych w roz-
tworze.

Zadaniem wynalazku jest usunięcie wymienio-
nych wad oraz stworzenie sposobu, który umożli-
wia pełne odzyskanie kwasu nitrylotrój-
octowego z roztworów otrzymywanych przy rozdzielaniu
pierwiastków ziem rzadkich przez eluowanie. Spo-
sób umożliwia również całkowite odzyskiwanie
pierwiastków ziem rzadkich lub miedzi z poszcze-
gólnych roztworów.

Stwierdzono, że przy przepuszczaniu roztworu
związku kompleksowego miedzi z kwasem nitrylo-
trój-
octowym lub roztworu zawierającego pierwiast-
ki ziem rzadkich i kwas nitrylotrój-
octowy przez
kolumny wymienników jonowych, które są napeł-
nione silnie kwaśnym wymiennicem kationowym,
w formie wodorowej, miedź zostaje wchłonięta
przez wymiennicę, a przy dobraniu odpowiedniej
szybkości przepływu, kolumnę opuszcza roztwór
czystego kwasu nitrylotrój-
octowego. Przy prze-
puszczaniu przez kolumny roztworów komplekso-
wych pierwiastków ziem rzadkich z kwasem ni-
try-
lotrój-
octowym, pierwiastki ziem rzadkich zostają
wchłonięte przez wymiennicę, a kolumnę opuszcza
roztwór czystego kwasu nitrylotrój-
octowego. Po

pewnym czasie czysty kwas nitrylotrój-
octowy wy-
krystalizowuje w postaci grubych kryształów.

Jeżeli prędkość przepływu roztworu przez ko-
lumnę obniży się poniżej określonej wartości kry-
tycznej, to kwas nitrylotrój-
octowy krystalizuje już
w kolumnie wymiennicza. Jak wykazały doświad-
czenia, przy prędkości przepływu od 0,5 do 1,5
ml/cm²/min kwas nitrylotrój-
octowy krystalizuje
w każdym wypadku w kolumnie wymiennika, przy
prędkości 2 do 4 ml/cm²/min występuje tylko spo-
radycznie niewielka krystalizacja, a przy prędko-
ściach 5, 7,5 i 10 ml/cm²/min w żadnym wypadku
nie zaobserwowano krystalizacji kwasu nitrylo-
trój-
octowego w kolumnie wymiennicza.

Jeżeli chce się z zupełną pewnością uniknąć kry-
stalizacji w kolumnie wymiennika, to konieczna
jest praca przy prędkościach między 5 i 10
ml/cm²/min.

Roztwory kwasu nitrylotrój-
octowego otrzymane
przy tym sposobie pracy, z których po pewnym
czasie wydzielają się kryształy kwasu nitrylotrój-
octowego — po ustaleniu żądanej wartości pH za
pomocą amoniaku lub ługu sodowego mogą być
bezpośrednio ponownie użyte do rozdzielania pier-
wiastków ziem rzadkich. Wydzielanie krystalicz-
nego kwasu nitrylotrój-
octowego jest zbędne, gdyż
roztwór nie zawiera niepożądanych jonów.

Miedź związana w wymienniczu kationowym po
przeróbce roztworów zawierających związek mie-
dź z kwasem nitrylotrój-
octowym może być wy-
mywana kwasem i otrzymywana w postaci roztwo-
ru soli miedzi. Równie dobrze wymiennicę katio-
nowy zawierający miedź można zastosować do roz-
dzielania metali ziem rzadkich, jako dodatkową
kolumnę. W tym przypadku nasycenie wymienia-
cza jonami miedzi, może być uzupełnione przez
działanie pewną ilością świeżego roztworu soli
miedzi.

Pierwiastki ziem rzadkich adsorbowane przy
przeróbce w wymienniku kationowym roztworu
kwasu nitrylotrój-
octowego zawierającego ziemie
rzadkie, są eluowane stężonym roztworem elektro-
litu na przykład z 20%-owym roztworem chlorku
amonu lub 35%-owym roztworem azotanu sodowe-
go. Z tych eluatów pierwiastki ziem rzadkich moż-
na otrzymać bez trudności ilościowo jako wodo-
rotenki, szczawiany lub węglany. Gdy wszystkie
pierwiastki zostały wymyte, nasycę się ponownie
wymiennicę kationowy jonami wodorowymi przez
działanie silnym kwasem.

Przykład I. Roztwór, który został otrzymany
przy rozdzielaniu mieszaniny pierwiastków ziem
rzadkich przez eluowanie 0,5%-owym roztworem
kwasu nitrylotrój-
octowego o pH = 8 uzyskanym
za pomocą amoniaku, zawierał 1,718 g Cu i 5 g
kwasu nitrylotrój-
octowego w litrze i posiadał pH
2,38. Roztwór ten został przepuszczony przez ko-
lumnę wymiennika jonowego o średnicy 1,8 cm na-
pełnioną 50 ml syntetycznego wymiennicza jono-
wego (Wofatit KPS 200). Wymiennicę został nasy-
cony jonami wodorowymi. Szybkość przepływu wy-
nosiła około 5 ml/cm²/min. Po przepuszczeniu oko-
ło 1200 ml poczęły występować pierwsze ślady
miedzi.

Proces przerwano i określono przez miareczkowanie ilości kwasu nitrylooctowego zawarte w eluacie. Również miedź związana w wymienniaczu została wymyta kwasem siarkowym i ilość jej oznaczona elektrolitycznie. Eluat zawierał 5,950 g kwasu nitrylotrójowego. W roztworze wyjściowym zawierającym miedź znajdowało się 6,000 g kwasu nitrylotrójowego. W ten sposób 99% kwasu nitrylotrójowego zostało oddzielone od miedzi. W wymienniaczu znajdowało się 2,040 g Cu. W roztworze wyjściowym było 2,060 g Cu.

Wymienniacz zatrzymał więc 99% miedzi zawartej w roztworze wyjściowym. Zdolność wymienna wymienniacza została ustalona na 1,68 milivali/ml. Przez przepuszczenie 1200 ml roztworu kwasu nitrylooctowego zawierającego miedź, 79,2% wymienniacza zostało nasycone miedzią. Aby nasycić miedzią pozostałą część wymienniacza, działa się na niego małą nadwyżką rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego. Przygotowany w ten sposób wymienniacz można ponownie użyć do rozdzielania ziem rzadkich.

Przykład II. Roztwór otrzymany przy oczyszczaniu koncentratu neodymu przez eluowanie 0,5%-owym kwasem nitrylotrójowym o pH 8 ustalonym za pomocą amoniaku, zawierał 2,028 g Nd_2O_3 i 5 g kwasu nitrylotrójowego w litrze. Posiadał on pH 3,25. Roztwór ten został przepuszczony przez kolumnę wymiennika jonowego o średnicy 1,9 cm wypełnioną 30 ml syntetycznego wymienniacza jonowego (Wofatit KPS 200 w postaci H^+). Prędkość przepływu wynosiła około 5 ml/cm²/min. Po przepuszczeniu około 905 ml wystąpiły pierwsze ślady neodymu. Neodym związany w wymienniaczu został wypłukany 10%-owym chlorkiem amonu i strącony w postaci szczawianu a następnie oznaczony jako Nd_2O_3 .

Eluat zawierał 4,680 g kwasu nitrylotrójowego. W ten sposób odzyskuje się 98,5% kwasu nitrylo-

trójowego zawartego w pierwotnym roztworze. Z wymienniacza eluowano 1,951 Nd_2O_3 . W ten sposób uzyskuje się 99% Nd_2O_3 zawartego w roztworze wyjściowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania miedzi i kwasu nitrylotrójowego lub pierwiastków ziem rzadkich i kwasu nitrylotrójowego z roztworu zawierającego związek kompleksowy miedzi z kwasem nitrylotrójowym lub odpowiednio związki kompleksowe pierwiastków ziem rzadkich z kwasem nitrylotrójowym, który to roztwór został otrzymany w procesie rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich przez eluowanie w obecności kwasu nitrylotrójowego jako czynnika kompleksotwórczego, **znamienny tym**, że roztwór przepuszcza się z prędkością przepływu 5—10 ml/cm² przez kolumnę wymiennika jonowego, zawierającego silnie zakwaszony wymienniacz kationowy w formie wodorowej, przy czym wymienniacz kationowy powoduje rozkład związku kompleksowego i zatrzymuje miedź, względnie pierwiastki ziem rzadkich, a kolumnę opuszcza roztwór czystego kwasu nitrylotrójowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do otrzymanego roztworu czystego kwasu nitrylotrójowego dodaje się amoniak lub ług sodowy dla uzyskania żadanego pH i stosuje się go ponownie jako kompleksotwórczy środek wymyjący do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany wymienniacz kationowy, nasycony częściowo jonami miedzi nasycy się zupełnie przez działanie roztworem soli miedzi i stosuje się go ponownie do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich w dodatkowej kolumnie.