

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 858

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 F 17/00

(21) PV 2380-86.W
(22) Přihlášeno 03 04 86

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

TRAN DUC HIEP RNDr., CSc.--- HANOI, VN
VOKŘÁL VÁCLAV ing., - LIBOCHOVICE, CS
MOSTECKÝ JIRÍ akademik, - PRAHA, CS

(54)

Způsob odstranění trojmocného železa z roztoku
sloučenin trojmocných lanthanidů a yttria

(57) Provádí se selektivní sorpce Fe^{3+}
v koloně naplněné perlovou celulózą ane-
bo jiným nosičem na bázi celulózy se sku-
pinami dietylentriamintetraoctovými ane-
bo jím podobnými s chelatačními účinky
na postranním řetězci při pH 0,5 až
3,5 a teplotě menší než 50 °C. Regene-
race funkčních skupin se provádí desorp-
cí Fe^{3+} minerálními kyselinami o kon-
centraci 1 až 3 mol/l.

Vynález se týká způsobu odstraňování trojmocného železa z roztoků sloučenin trojmocných lanthanidů a yttria (tak zvaných prvků vzácných zemin - PVZ) na základě jeho selektivní sorpce na perlové celulóze s chelatační skupinou dietylenetriamintetraoctovou (DTTA) na postranním řetězci.

Oddělení trojmocného železa od iontů lanthanidů a yttria je zvláště žádoucí, když se při dalším dělení jednotlivých prvků VZ postupuje cestou vytěšňovací chromatografie pomocí kombinace iontoměničů s chelatačními elementy, jako etylendiamintetraoctová (EDTA) nebo nitrilotrioctová kyselina (NTA). Jak známo činí rozdíl logaritmů konstant stability koordinačních sloučenin EDTA s iontem Fe^{3+} na jedné straně a s ionty VZ^{3+} (VZ - vzácné zeminy) na straně druhé cca 6 až 8 v prospěchu Fe^{3+} . Proto se železité zbytky v sloučeninách VZ přednostně reagují s chelatačními ionty v eluentu, čímž se snižují jeho účinnost při vlastním procesu dělení PVZ.

Ve většině jiných systémů se však trojmocný iont železa chová velmi podobně trojmocným iontům VZ. Proto představuje úkol jeho oddělení od PVZ nelehký problém. Účinné metody pro uvedený účel se zatím nenajdou v publikacích.

Způsob odstranění trojmocného železa z roztoků sloučenin PVZ, který tvoří předmět tohoto vynálezu, spočívá v tom, že se využívá stejného principu chelatace s EDTA - podobnými koordinačními ligandy - jako při procesu dělení PVZ na iontaměničích, avšak se přitom mobilní a stacionární fáze obrací, protože chelatační skupiny jsou vázány na pevném nosiči. Navíc se ionty Fe^{3+} za určitých podmínek selektivně zachycují z roztoku do pevné fáze, čímž se oddělují od iontů VZ.

S úspěšným výsledkem se používá perlové celulózy s chelatačními skupinami DTTA na postranním řetězci. Odstranění trojmocného železa pod hranici 1 ppm pro různé sloučeniny VZ bylo dosaženo i pro podmínky blízké reálným technologickým parametrům. Přitom se roztok sloučenin PVZ s určitým obsahem trojmocného železa propouští přes kolonu naplněnou perlovou celulózou s chelatačními skupinami DTTA. Hodnota pH roztoku se udržuje od 0,5 do 3,5. Pracovní teplota nesmí překročit 50 °C. Dosažitelná sorpční kapacita je závislá na kvalitě sorbentu, jakož i na konkrétních pracovních podmínkách. Regenerace funkčních skupin se snadno provádí desorpcí iontů Fe^{3+} minerálními kyselinami o koncentraci 1 až 3 mol/l, například kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou. Po regeneraci se chelatační sorbent znovu používá.

Následující příklady blíže objasňují, ale neomezují předmět vynálezu.

Příklad 1

Pokus vyšel z podvojných dusičnanů trojmocných iontů vzácných zemin získaných z kolíského apatitu. Procentuální zastoupení jednotlivých PVZ je následující:

La 49 %, Nd 31 %, Pr 8,5 %, Sm 4,2 %, Y 3 %, Gd 2,4 %, Eu 1 % a ostatní PVZ cca 1 %.

Roztok podvojných dusičnanů PVZ byl nejprve zčištěn protékáním kolony naplněné perlovou celulózou s funkčními skupinami DTTA při pH 2,5 a teplotě 23 °C. Potom bylo dopováno žádoucí množství trojmocného železa a postupovalo se ke kvantitativnímu sledování procesu jeho odstraňování.

1 000 ml roztoku obsahujícího 167,4 g $\text{VZ}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /l a 0,000 05 M Fe^{3+} bylo puštěno přes kolonu ($\phi = 15$ mm) naplněnou perlovou celulózou s funkčními skupinami DTTA na postranním řetězci (výška náplně 150 mm) rychlostí 3,2 ml/min při pH 2,2 a teplotě 23 °C. Původní obsah železa 17 ppm (vztažený na $\text{VZ}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) byl snížen pod hranici 1 ppm.

Příklad 2

Ze vzorku čištěného podle příkladu 1 byl připraven roztok o koncentraci 167,4 $\text{VZ}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /l a 0,0001 M Fe^{3+} , t.j. 33 ppm Fe^{3+} vztaženo na původní podvojnou dusičnanovou sůl.

Při pH 2,2 a teplotě 23 °C bylo prováděno sorbování rychlostí 3,3 ml/min na koloně naplněné perlovou celulózou se zakotvenou fází DTTA (ϕ = 15 mm, L = 150 mm). Z 500 ml tohoto roztoku bylo zbaveno Fe^{3+} až pod 1 ppm.

Příklad 3

Roztok $\text{VZ}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 167,4 g/l připravený způsobem popsaným v příkladu 1 byl dopován Fe^{3+} na koncentraci 0,0005 M Fe^{3+} , tj. 165 ppm Fe vztaženo na podvojnou dusičnanovou sůl PVZ.

Při pH 2,5 a teplotě 24 °C bylo prováděno sorbování rychlostí 3,3 ml/min přes kolonu naplněnou perlovou celulózou s funkčními skupinami DTTA (ϕ = 15 mm, L = 150 mm). Z 500 ml tohoto roztoku bylo zbaveno Fe^{3+} až na cca 1 ppm.

Příklad 4

Z roztoku čištěného podle příkladu 1 byl připraven vzorek o koncentraci 725,4 tetrahydrátu podvojných dusičnanů VZ/l, do kterého bylo dopováno 0,0005 M Fe^{3+} , tj. 38 ppm.

Při pH 2,4 a teplotě 23 °C bylo prováděno sorbování rychlostí 2,2 ml/min na koloně (ϕ = 16,5 mm, L = 150 mm) naplněné perlovou celulózou s DTTA na postranním řetězci. Z 500 ml tohoto roztoku bylo zbaveno Fe^{3+} pod 3 ppm.

Příklad 5

Bylo připraveno z čistých oxidů umělý roztok chloridů PVZ o koncentraci 0,5 m (tj. cca 123 g VZCl_3 /l). Procentuální zastoupení jednotlivých PVZ je:

La 50 %, Pr 10 %, Nd 37 %, Eu 1 %, Yb 2 %, bylo dopováno 0,0001 M Fe^{3+} tj. 45,5 ppm vztaženo na VZCl_3 .

Sorpce na perlové celulóze s DDTA na postranním řetězci byla prováděna rychlostí 4,0 ml/min při pH 2,4 a teplotě 23 °C. Z 500 ml tohoto roztoku bylo železo odstraněno na obsah 1 ppm.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob odstranění trojmocného železa z roztoků sloučenin trojmocných lanthanidů a yttria, vyznačující se tím, že selektivní sorpce Fe^{3+} se provádí v koloně naplněné perlovou celulózou, nebo nosičem na bázi celulózy se skupinami dietylen-triamintetraacetovými nebo skupinami s obdobnými chelatačními účinky na postranním řetězci při pH 0,5 až 3,5 a teplotě nižší než 50 °C.