

Seltenerd-Trennung durch verbesserte Craig-Verteilung mit einer vollautomatischen, erweiterten Apparatur

Craig-Verteilung von Seltenerdelementen im System Tributylphosphat-Salpetersäure, 13. Mitt.

Kurt Rossmannith* und Peter Unfried

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

Improved Distribution Using a Fully Automatic, Extended Apparatus. Craig Distribution of Rare Earth Elements in the System Tributylphosphate-Nitric Acid, XIII

Summary. For the separation of mixed rare earth (*RE*) nitrates by Craig-distribution between nitric acid and tri-*n*-butylphosphate an improved apparatus was used: 200 elements (tubes) and automatic operation instead of 160 elements and operation by hand. A comparison of the separation was made and the efficiency characterised by the practical separation coefficients β_{eff} and the effective distribution number *n*. The new apparatus yielded a better separation of the same quantity of *RE*-nitrates or the same separation of a bigger quantity. The conditions seem especially apted for the separation of the heavier yttrium earths.

Keywords. Craig distribution, improved apparatus; Rare earth elements, Craig distribution.

Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe konnte gezeigt werden, daß die Craig-Verteilung im System Tributylphosphat-Salpetersäure zur präparativen Seltenerd-trennung im Labormaßstab gut geeignet ist. So konnten bisher die Oxide von Lanthan [1], Praseodym [1], Neodym [1], Samarium [2], Gadolinium [2], Terbium [3], Dysprosium [4], Yttrium [5] sowie zuletzt das des Erbiums [6] in größeren Mengen mit Reinheiten besser als 99.9% hergestellt werden, wobei sich für die Trennung des Erbiums von Yttrium 4 M HNO₃, für alle übrigen Trennungen jedoch 11 M HNO₃ als Unterphase am zweckmäßigsten erwies [7, 8]. Um die Trennarbeiten auf die schwersten Yttererden Thulium, Ytterbium und Lutetium ausdehnen zu können, werden zunächst entsprechende Konzentrate benötigt (an deren Gewinnung derzeit gearbeitet wird). Da diese jedoch wegen der Seltenheit der genannten Erdelemente immer noch wenig enthalten werden, wäre es wichtig, die Kapazität der Apparatur steigern zu können.

Die bisher verwendete Craig-Apparatur hatte 160 Röhrchen (Elemente) und mußte von Hand betrieben werden (nur das Schütteln erfolgte mit Hilfe eines Motors). Der optimale Einsatz lag bei

80–100 g Erdoxid in Nitratform; bei Grobtrennversuchen [6] wurden (bei entsprechend schlechterer Trennwirkung) bis 250 g eingesetzt.

Eine Erhöhung der Röhrenchenzahl würde einen größeren Einsatz gestatten und gleichzeitig die Trennwirkung vergrößern, insbesondere bei den schwersten Yttererden, wo bei der Methode der Unterphasenentnahme eine bedeutende Erhöhung der effektiven Stufenzahl eintreten müßte. Allerdings würde aber bei Bedienung von Hand der Arbeitsaufwand beträchtlich ansteigen. Es wurde daher die Apparatur von 160 auf 200 Röhren erweitert und gleichzeitig vollautomatisch gestaltet. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß dieser Erweiterung auf Durchsatz und Trennwirkung zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Die verwendete Apparatur

Es wurde eine nicht mehr funktionstüchtige, aber für 200 Röhren und vollautomatischen Betrieb ausgelegte Apparatur generalüberholt (wir danken dem Vorstand des Instituts für Organische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. K. Schlögl sowie Herrn Prof. Dr. E. Zbiral für die Überlassung der genannten Apparatur).

Die Mechanik wurde wiederhergestellt, die Motoren ausgetauscht und eine Drehstromversorgung eingeleitet. Da die Glaselemente denen der bisher verwendeten Apparatur weitgehend entsprachen, war es möglich, fehlende bzw. zerbrochene Elemente der neuen Apparatur durch solche der alten zu ersetzen und so eine funktionierende, vollautomatisch arbeitende Craig-Apparatur mit 200 Elementen zu gewinnen. Die Schüttelbewegung wird durch einen motorbetriebenen Keilriemen über eine Drehscheibe, die mittels exzentrisch angebrachter Stange mit dem Rahmen verbunden ist, erzeugt, wobei die Schütteldauer (-zahl) durch einen verstellbaren Zeitschalter vorgegeben wird. Nach Beendigung des Schüttelvorganges (Wippen um die Horizontalachse) erfolgt Entmischung der Phase, wobei die Dauer der Ruhephase durch einen weiteren Zeitschalter eingestellt werden kann. Ein Relais entkoppelt sodann den Rahmen vom Schüttelmotor und startet einen zweiten Motor, der über eine Gewindestange mit zwei Laufkontakten und angekoppeltem Gestänge den Rahmen mit den darauf befindlichen Gefäßen langsam in die vertikale Überlaufstellung und nach Umpolung des E-Motors durch Berühren des unteren Laufkontaktes zurück in die Horizontalstellung bewegt. Bei Berühren des oberen Laufkontaktes wird das Relais, welches den Rahmen wieder an den Schüttelmotor koppelt, betätigt, wodurch der gesamte Vorgang von Neuem beginnt. Durch Entleeren des letzten Zwischengefäßes in der Horizontalstellung und automatisches Füllen des ersten Zwischengefäßes in der Vertikalstellung mit jeweils 25 ml Oberphase wird wie üblich der schubweise Weitertransport der Oberphase gewährleistet. Zur Aufnahme der Oberphasen stand ein Fraktionensammler zur Verfügung.

Durchführung der Versuche

Es wurde mit der Methode der Oberphasenentnahme gearbeitet. Die Aufarbeitung der erhaltenen Oberphasen (zu geeigneten Sammelfraktionen vereinigt) erfolgte wie üblich durch Ausschütteln mit Wasser, Abdestillieren des Hauptteils der Säure, Fällen als Oxalat und Verglühen zum Oxid. Die Unterphasen wurden, nachdem die letzte Oberphase entnommen war, durch Kippen des Rahmens über die Horizontale hinaus mittels des an jedem Glasröhrchen befindlichen Hahnes entnommen und ebenfalls aufgearbeitet.

Die Bestimmung der Maxima erfolgte aus der Gewichtskurve, beim Tb aus der Oxidfarbe; die Absorptionsspektralanalyse wurde unterstützend eingesetzt. Die Berechnung des effektiven Verteilungskoeffizienten (K_{eff}) erfolgte in gewohnter Weise aus den Substanzmaxima, der Trennfaktor β_{eff} ergab sich als Quotient benachbarter K_{eff} (vgl. frühere Arbeiten).

Es wurden 5 Trennversuche mit einheitlichem Material durchgeführt, wobei unter sonst gleichen Bedingungen die Menge des Einsatzes sowie die maximale Verteilungszahl (n_{max}) variiert wurde. Ein Versuch wurde zu Vergleichszwecken mit der alten Apparatur in 160 Röhrrchen (V-1), die restlichen 4 Versuche (V-2 bis V-5) mit der vollautomatischen Apparatur durchgeführt, wobei mit 150 g Einsatz bei V-1 bewußt ein Bereich jenseits des Optimums der Apparatur ausgesucht wurde.

Die maximale Stufenzahl wurde so gewählt, daß der Übergang Oberphasenentnahme/Entleerung der in der Apparatur verbliebenen Unterphasen in der Nähe der Neodyms zu liegen kam, sodaß Nd stets gerade noch in der Unterphase verblieb.

Das verwendete Erdmaterial

Das bei den 5 Trennversuchen verwendete Material umfaßte insgesamt 1 kg SE_2O_3 folgender Zusammensetzung: 37% Y + Dy (+ schwere YE, Tb), 17% Gd, 29% Sm, 8% Nd, 0,8% Pr, 8,2% Rest (Ce, La) (die Gehalte wurden aus den Verteilungskurven erhalten).

Die gewählten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Schüttelzahl wurde auf 24 eingestellt (beim Start weniger, um rasches Anfahren zu gewährleisten). Die konzentrierten Erdnitratlösungen wurden heiß als Unterphase zu je 25 ml in die ersten Röhrrchen der Apparatur gefüllt.

Ergebnisse und Diskussion

Die praktische Durchführung von Trennungen mit hohen Stufenzahlen erwies sich durch die Einführung der Vollautomatisierung als sehr einfach, da sich der Experimentator nicht mehr auf die Trennung selbst, sondern einzig auf das Aufarbeiten der anfallenden Fraktionen konzentrieren mußte. Der beträchtliche Unterschied in der Trennwirkung bei gleichem Einsatz (150 g) aber mit 200 Elementen gegen 160 geht aus Abb. 1 (K_{eff} -Werte), aus dem Vergleich von Abb. 2 und 3 sowie aus Tabelle 2 hervor (β_{eff} -Werte); diese sind bei 200 Elementen höher, gleichzeitig auch die wirksamen Stufenzahlen n , das heißt die Trennung ist entsprechend besser.

In den weiteren Versuchen wurde unter den neuen Bedingungen der Einsatz stufenweise erhöht. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß eine Steigerung des Einsatzes, wie zu erwarten, ein Absinken der K_{eff} -Werte, also eine Verlangsamung der Wanderungsgeschwindigkeit der Elemente in der Oberphase zur Folge hatte. Diese Verlangsamung wirkte sich bei den schnell wandernden Erden Dy und Tb am stärksten, bei den langsamer laufenden Erden Gd und Sm am geringsten aus.

Das Zusammenrücken der Kurven entspricht einer Verringerung der β_{eff} -Werte bzw. einer Verringerung der Trennqualität. Dieser Effekt ist wieder für die Paare

Tabelle 1. Bedingungen bei den 5 durchgeführten Trennversuchen

	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5
Einsatz (g SE_2O_3)	150	150	190	230	270
gef. Röhrrchen (a)	17	17	19	25	30
$n_{max} \cdot c^*$	652	797	841	848	825,5
$c(HNO_3)/M$	11	11	11	11	11
Temp./°C	20	21	20	20	20

* $c = (a - 1)/2$ (entspricht dem Substanzschwerpunkt am Anfang der Verteilung)

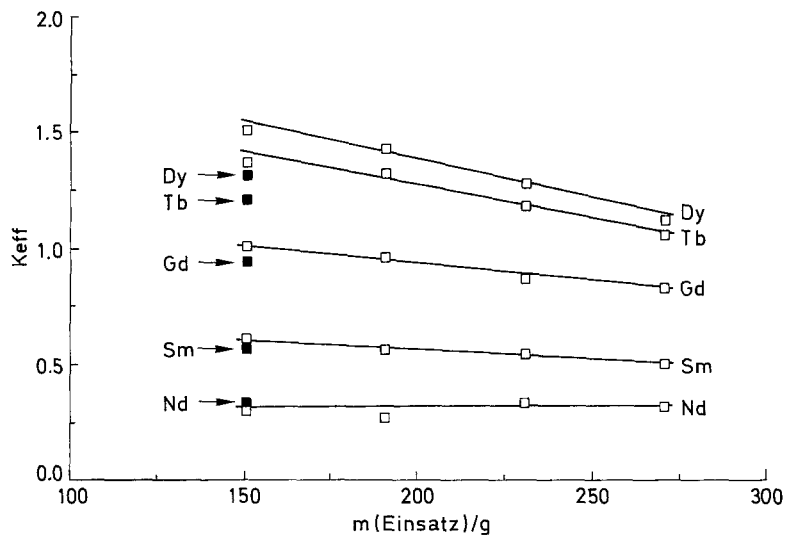


Abb. 1. K_{eff} gegen Einsatz für die Einzelerden mit verbesserter Apparatur

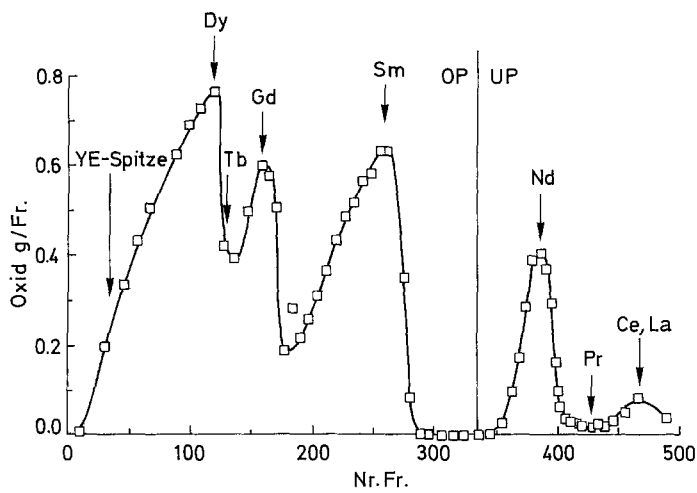


Abb. 2. Trennversuch V-1 mit der alten Apparatur (160 Elemente, halbautomatisch) 150 g Einsatz

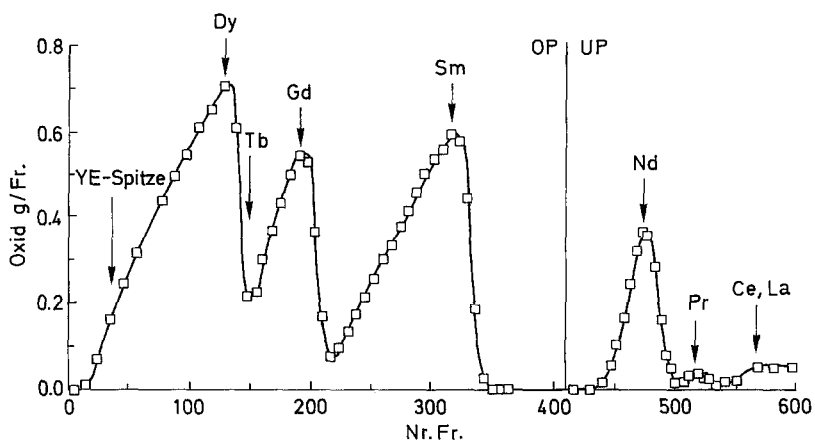


Abb. 3. Trennversuch V-2 mit der neuen Apparatur (200 Elemente, vollautomatisch) 150 g Einsatz

Tabelle 2. β_{eff} -Werte für V-1 bis V-5

	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5
β (Dy/Tb)	1.087	1.103	1.083	1.075	1.054
β (Tb/Gd)	1.280	1.356	1.374	1.254	1.287
β (Gd/Sm)	1.594	1.663	1.699	1.607	1.646
β (Sm/Nd)	1.842	2.000	2.043	1.595	1.580

Dy/Tb und Tb/Gd am deutlichsten. Der Vergleich mit den Daten aus Versuch 1 (von Hand bediente Apparatur mit 160 Gefäßen) zeigt, daß ein Einsatz von 220 g unter den neuen Bedingungen etwa gleich gut getrennt werden kann wie ein solcher von 150 g unter den alten, d. h. eine Steigerung der Röhrenchenzahl um 25% erlaubt ohne Verlust an Trennqualität (die durch K_{eff} und β_{eff} charakterisiert wird) eine Erhöhung des Einsatzes um fast 50%. Die Umstellung auf vollautomatischen Betrieb dürfte außerdem durch die Gleichmäßigkeit, mit der die große Anzahl an Operationen ausgeführt wird, zu diesem günstigen Ergebnis beigetragen haben.

Die erweiterte, vollautomatisch arbeitende Craig-Apparatur bietet also für die Trennung der Seltenerd-nitrate beträchtliche Vorteile, die sie zur Feinreinigung besonders der schweren Yttererdelemente sehr geeignet erscheinen lassen.

Dank

Wir danken der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Rossmannith K. (1973) Monatsh. Chem. **104**: 515
- [2] Rossmannith K. (1973) Monatsh. Chem. **104**: 758
- [3] Rossmannith K. (1974) Monatsh. Chem. **105**: 1025
- [4] Rossmannith K., Mecl R. (1978) Monatsh. Chem. **109**: 245
- [5] Rossmannith K. (1982) Monatsh. Chem. **113**: 705
- [6] Unfried P. (1985) Reindarstellung von Erbiumoxid durch Craig-Verteilung im System Tri-*n*-Butylphosphat-Salpetersäure. Dissertation, Universität Wien
- [7] Rossmannith K. (1977) Monatsh. Chem. **108**: 681
- [8] Rossmannith K., Tschepalak H. (1981) Monatsh. Chem. **112**: 553

Eingegangen 25. Januar 1990. Angenommen 26. Februar 1990