

Einfluß von Magnesiumnitrat auf die Trennung von Yttererdnitraten in großem Maßstab durch thermische Zersetzung mit nachfolgender stufenweiser Hydrolyse

Kurt Rossmannith* und **Peter Unfried**

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

Separation of Yttrium Earth-Magnesium Nitrate Mixtures in Great Measure by Thermal Decomposition Followed by Stepwise Hydrolysis

Summary. The separation was studied in the presence of magnesium nitrate and compared with the separation in its absence. As a useful criterion served the expression A/Z (part of Er in precipitate divided by the degree of decomposition). Under all conditions the separation was significantly better in the presence of magnesium nitrate. The method was used to concentrate the heavy yttrium earths (YE) Er, Tm, Yb and Lu from 38 kg to 10 kg YE_2O_3 .

Keywords. Rare earth nitrates, separation by thermal decomposition; Thermal decomposition of yttrium earth nitrate in the presence of magnesium nitrate; Separation of yttrium earth nitrate by thermal decomposition and hydrolysis.

Einleitung

Um die Reindarstellung der schwersten Yttererden Thulium-, Ytterbium- und Lutetiumoxid (Ytterbinerden) untersuchen zu können, ist es nötig, Konzentrate von ausreichendem Gehalt an den gesuchten Erden bei möglichst niedrigem Yttriumgehalt zu erzeugen. Wie in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben wurde [1], eignet sich die von uns völlig neu überarbeitete klassische Methode der thermischen Zersetzung von Seltenerdinitraten ausgezeichnet zur präparativen Anreicherung der Ytterbinerden aus Erdgemischen, die bis zu 95% Yttrium enthalten können. Der die Trennqualität bestimmende Schritt ist hier, entgegen der Auffassung aller bisher zu diesem Thema erschienenen Beiträge, nicht der Vorgang der thermischen Zersetzung selbst, sondern die diesem nachfolgende Hydrolyse der Zersetzungsprodukte. Diese verläuft in zwei Schritten, die getrennt ausgeführt und für die präparative Trennung genutzt werden können. Sie ist vollkommen reversibel und wird ausschließlich vom Ausmaß des vorangegangenen Zersetzungsschrittes, dem Zersetzungsgrad Z beeinflusst. Es konnte gezeigt werden, daß der Verteilungskoeffizient des Erbiums zwischen zersetztem, teilweise hydrolysiertem Niederschlag und dem unzersetzten Anteil in Lösung mit Z zunimmt (Das leichter bestimmbare Erbium wurde stets als „Indikatorelement“ für die schwersten Erden verwendet). Der Zer-

setzungsgrad konnte jedoch nur bis $Z=0.35$ gesteigert werden, wo also etwa $\frac{1}{3}$ des Ausgangsmaterials thermisch zersetzt und somit hydrolysiert vorliegt, da sich dann Yttriumnitrat, welches den Hauptteil der Schmelze bildet, ab etwa 285°C Schmelztemperatur zu zersetzen beginnt und das Reaktionsgut rasch erstarrt.

Um eine breite Rohstoffbasis zu erhalten, wurde durch einen von uns (K. R.) die klassische Methode der fraktionierten Kristallisation neu untersucht und in verbesserter Form zur Anreicherung von Yttererden aus Erdgemischen verwendet. Hierbei resultierten große Mengen von Yttererdnitratlösungen, welche das im Ausgangsgemisch enthaltene Erbium (und die Ytterbinerden) sehr weitgehend enthielten, daneben reichlich Magnesiumnitrat. Bei der weiteren Auftrennung dieser Lösungen nach der Methode der thermischen Zersetzung und Hydrolyse bot sich nun die Gelegenheit, die thermische Zersetzung in einer durch Magnesiumnitrat verdünnten Schmelze auszuführen, dabei den Zersetzungsgrad über die oben genannte Grenze von 0.35 hinaus zu steigern und die Verhältnisse hierbei genau zu untersuchen (Magnesiumnitrat beginnt sich erst ab etwa 330°C zu zersetzen [2] und verhält sich, im Gegensatz zum gleichfalls untersuchten Ammonnitrat, unter den gegebenen Versuchsbedingungen thermisch stabil). Insbesondere sollte ein Vergleich der Trennwirkung mit der in einer reinen Nitratschmelze angestellt werden.

Experimenteller Teil

Das verwendete Material

Aus dem schon früher beschriebenen [1] umfangreichen Seltenerdmaterial wurden die yttererdhaltigen Fraktionen mit insgesamt 112 kg SE_2O_3 soweit nötig in die Nitratschmelze verwandelt, die entsprechende Menge Magnesiumnitrat zugesetzt und durch sorgfältige Kristallisation der größte Teil des Nd und Sm sowie ein Teil der Terbinerden als Doppelnitrate ausgeschieden (über die bei diesen Kristallisationen gewonnenen Erfahrungen wird gesondert berichtet werden). Aus der Hauptmenge der resultierenden Lösung, die 68.9 kg SE_2O_3 enthielt, wurde durch weitere Kristallisation ein großer Teil der Terbinerden als Nitratschmelze ausgeschieden, wobei Er und wiederum die Ytterbinerden sehr weitgehend in der Lösung bleiben. Die so erhaltenen, stark Mg-nitrathaltigen Restlösungen enthielten 30.5 kg YE_2O_3 .

Zum Vergleich dienten praktisch Mg-nitratfreie YE-Nitrate mit 3 kg YE_2O_3 aus der thermischen Nitratschmelze [1] sowie solche mit 4.5 kg aus einer basischen Fällung mit MgO, welche parallel zur fraktionierten Kristallisation mit dem kleineren Teil der Mg-nitrathaltigen Lösung ausgeführt wurde.

Die 35 kg Oxid in Form von Nitrat aus fraktionierter Kristallisation und fraktionierter Fällung hatten im Mittel 1.5% Er, 1.1% Ho, etwas über 0.2% Nd und etwa 5–10% Terbinerden. Die oben erwähnten 3 kg YE_2O_3 in Form von Nitrat hatten unterschiedliche Zusammensetzung in Bezug auf schwere Yttererden (0.8–12.2% Er); zum Vergleich dienten die Anteile mit Er-Gehalten bis etwa 2%, die anderen wurden mit entsprechenden Fraktionen der laufenden Trennarbeit vereinigt.

Methodik

Es wurde folgende Arbeitsweise angewendet, aufbauend auf den Erkenntnissen bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung von Seltenerd-Nitratlösungen und darauffolgender zweistufiger Hydrolyse:

2–2.5 kg YE_2O_3 als stark Mg-nitrathaltige Lösung werden in einem 5 l Becherglas der thermischen Zersetzung unterworfen. Wie wegen des hohen Mg-Nitratanteils zu erwarten, bleibt die Reaktionschmelze bei höherer Temperatur dünnflüssig als eine reine Nitratschmelze: während letztere einen oberen Grenzwert von 285°C hatte, konnte in der Mg-nitrathaltigen Schmelze die Temperatur wesentlich gesteigert werden, in einigen Fällen sogar bis 335°C . Die derart teilweise zersetzte Schmelze

wird sodann durch vorsichtiges Eingießen in vorgelegtes Wasser gleichen Volumens abgeschreckt, nach etwa vierstündigem Rühren am Magnetrührer bei ca. 120 °C noch heiß zentrifugiert (3 000 U., 3 min) und die überstehende Lösung (Restlösung-1; *RL-1*), die vorwiegend die unzersetzten Anteil enthält, vom Niederschlag (Niederschlag-I; *Nd-I*) abdekantiert.

Niederschlag-I: $SE(OH)_x(NO_3)_{3-x}$ (x etwa 1.35) [1].

(Die genaue Zusammensetzung dieses Niederschlages, insbesondere im Hinblick auf vorhandenes Kristallwasser, wird derzeit näher untersucht.)

Nach Lösen des *Nd-I* in etwa 5 l Wasser wird die so erhaltene klare Lösung kurz aufgekocht, woraufhin ein neuerlicher Niederschlag (Niederschlag-II; *Nd-II*) fällt, der von der überstehenden Lösung (Restlösung-2; *RL-2*) abzentrifugiert wird.

Niederschlag-II: $SE(OH)_x(NO_3)_{3-x}$ (x etwa 1.6–2.5) [1].

Die drei derart erhaltenen Lösungen *RL-1* (Y und *CE* angereichert), *RL-2* (entspricht etwa der Ausgangszusammensetzung) und in Salpetersäure gelöster *Nd-II* (Er und schwerste *YE* angereichert) werden gegebenenfalls auf dem Sandbad eingengt, mit bereits vorhandenen Fraktionen ähnlicher Zusammensetzung entsprechend dem bei diesem Trennverfahren üblichen Fraktionierungsschema [1] vereinigt und einer neuerlichen Zersetzung zugeführt.

Die bei der Zersetzung anfallenden nitrosen Gase werden in gewohnter Weise dem Prozeß wieder zugeführt, indem sie in Wasser gelöst werden und die so erhaltene verdünnte Salpetersäure zum Lösen des *Nd-II* verwendet wird.

Analysen

Die Ermittlung des SE_2O_3 -Anteils der anfallenden Erdnitrat- bzw. Doppelnitratlösungen erfolgte durch gravimetrische Bestimmung des zum Oxid verglühten Erdoxalats. Die Er-, Ho- und Nd-Gehalte wurden wie früher in Gewichtsprozenten aus Absorptionsspektren direkt aus den Lösungen erhalten [1], wobei der zu erwartende Meßfehler je nach zu bestimmendem Element und Gehalt zwischen 2 und 10% abgeschätzt werden kann.

Das Mg-Nitrat verblieb bei den jeweiligen Trennoperationen fast quantitativ im löslichen Anteil der nach dem Abschrecken der teilweise zersetzten Schmelze erhaltenen Fraktion (*RL-1*).

Ergebnisse und Diskussion

Festlegung eines Trennkriteriums

Zum Vergleich verschiedener Ausführungsformen der thermischen Zersetzung, insbesondere wenn der Zersetzungsgrad Z stärker variieren kann, ist es zweckmäßig, die Trennwirkung genauer zu charakterisieren.

Wir legen der Behandlung ein einfaches Modell zugrunde, nach dem die Verteilung des vorhandenen Erbiums zwischen Niederschlag und Restschmelze dem Nernstschen Verteilungssatz gehorcht und durch K_{Er} charakterisiert werden kann. Diese Art der Behandlung hat sich für die fraktionierte Kristallisation zur Erdtrennung [3] sowie für geochemische Fragestellungen [4] bewährt, ebenso wie bei den oben erwähnten Arbeiten zur Herstellung des verwendeten Ausgangsmaterials durch fraktionierte Kristallisation. Solange die Er-Konzentration in den beiden Phasen klein bleibt, entspricht K näherungsweise dem Trennfaktor β , der als Verhältnis von K_{Er}/K_Y definiert ist (Y steht hier für die Hauptmenge Y und die Summe der restlichen Erden; ist die Er-Konzentration klein gegen letztere, so wird der Nenner praktisch gleich 1).

Der Wert K_{Er} gibt das Verhältnis der Konzentrationen an, nicht aber das der Mengen. Bei einer guten präparativen Trennung müßte zunächst der Anteil des Er (vom gesamten) Niederschlag möglichst groß sein.

Für diesen Anteil ergibt sich:

$$A = ZK/[1 - Z + ZK].$$

Herleitung: Setzt man zur Formulierung von K anstatt der Er-Konzentration im Niederschlag den ihr proportionalen Quotienten aus Anteil A durch Zersetzungsgrad Z ein und verfährt analog für die Restschmelze, so ergibt sich

$$K = \frac{A/Z}{(1-A)/(1-Z)}.$$

Auflösung nach A ergibt dann die obige Formel.

Trägt man für verschiedene K -Werte A gegen den Zersetzungsgrad Z auf (Abb. 1), so erhält man eine Kurvenschar mit gemeinsamen Punkten in $A=Z=0$ und $A=Z=1$ und abnehmendem Krümmungsradius der Einzelkurven für zunehmendes K .

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß A zwar ansteigt, wenn es gelingt, den Zersetzungsgrad weiter zu treiben, daß aber schließlich die praktische Trennwirkung kleiner werden muß, im Extremfall der vollständigen Zersetzung ($Z=1$) sogar verschwinden, da dann mit der ganzen Substanz auch alles Er ausgefällt wird. A allein ist daher als Kriterium noch nicht geeignet.

Die optimale Trennung wird jedoch erreicht sein, wenn ein möglichst großer Anteil des gesuchten Stoffes in möglichst wenig Niederschlag vorliegt; es erscheint daher zweckmäßig, den Quotienten A/Z als Trennkriterium zu verwenden, sobald Z eine größere Variationsbreite besitzt. A/Z ist nach obigem gleich $K/[1 - Z + ZK]$; Abb. 2 zeigt den Verlauf in Abhängigkeit von Z und K . Bemerkenswert ist, daß der Einfluß von K auf die Trennqualität mit zunehmendem Z abnimmt.

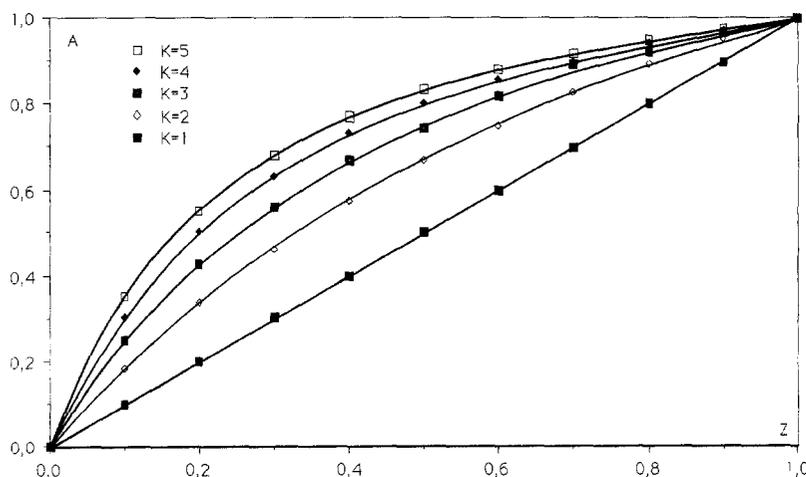


Abb. 1. Verlauf von A gegen den Zersetzungsgrad Z für verschiedene K (berechnet)

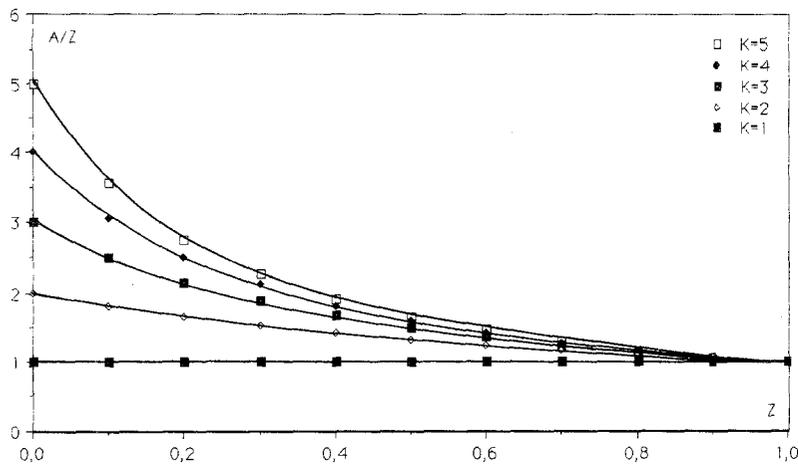


Abb. 2. Verlauf des Trennkriteriums A/Z gegen Z für verschiedene K (berechnet) (Z ungleich 0)

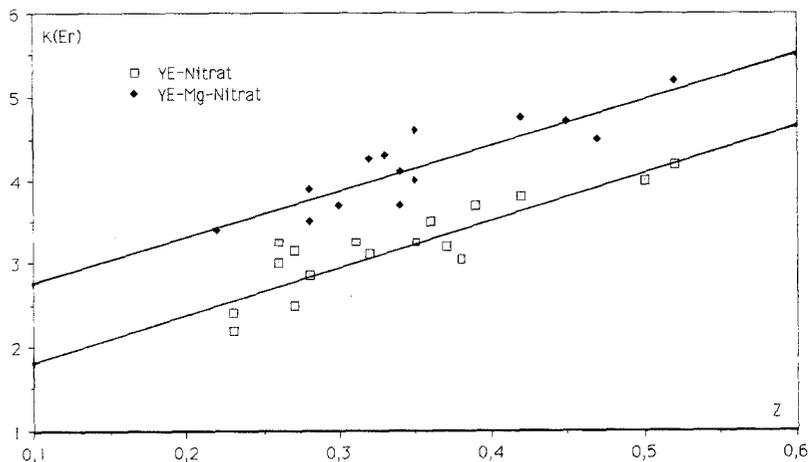


Abb. 3. K (Er) gegen den Zersetzungsgrad Z für die thermische Zersetzung von YE -Mg-Nitratgemisch und Mg-freiem YE -Nitrat (Er-Gehalt von YE etwa 0,5–2%)

Der Einfluß von Magnesiumnitrat

In Anwendung dieser Überlegungen auf die durchgeführten Versuche zeigt Abb. 3 zunächst die gefundenen K -Werte für thermische YE -Nitrat-Zersetzungen ohne bzw. in Gegenwart von Mg-Nitrat.

Die K -Werte für die Mg-nitrat-haltigen Schmelzen sind für jedes Z höher als die für die reinen Erdnitratschmelzen; die Trennung in Gegenwart von Magnesiumnitrat verläuft also wesentlich besser.

Jedoch kann Z , insbesondere in Gegenwart von Magnesiumnitrat, in weiten Grenzen variiert werden. Ein Optimum für die praktische Trennung würde durch ein Maximum des Wertes A/Z angezeigt; ein solches ist jedoch wegen der beiden gegenläufigen Einflüsse auf die Trennqualität, nämlich die schon früher gefundene [1] experimentell bedingte Zunahme von K mit Z (Abb. 3) und die rasche Abnahme

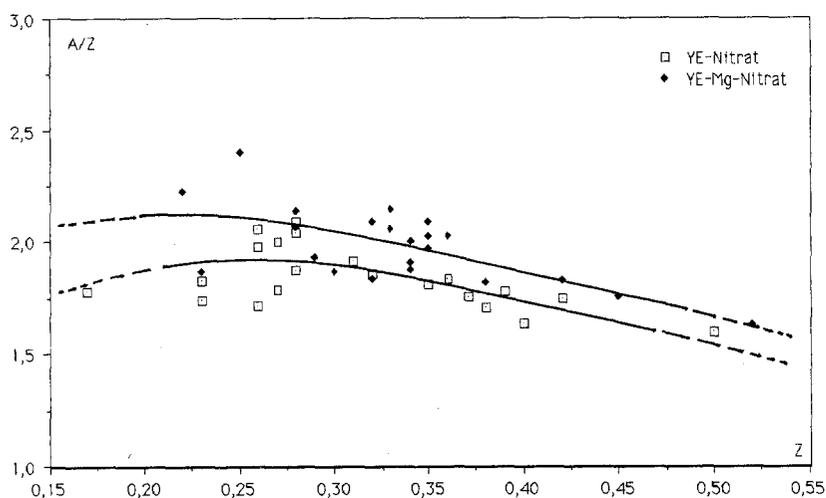


Abb. 4. Verlauf des Trennkriteriums A/Z gegen Z für die thermische Zersetzung von YE - Mg -Nitratgemischen und Mg -freiem YE -Nitrat (Er-Gehalt von YE etwa 0.5–2%)

von A/Z mit steigendem Z (Abb. 2) zu erwarten. Abb. 4 zeigt eine derartige Auswertung der durchgeführten Trennversuche.

Es zeigt sich wieder, daß die Trennung (hier ausgedrückt durch A/Z) in Magnesiumnitrat-Mischschmelze bei allen Z besser ist als für die reine Erdnitratschmelze; ob dies auf dem Zersetzungs- und/oder dem Hydrolyseschritt beruht, wird noch untersucht werden. Obgleich die Werte in Abb. 4 aus experimentellen Gründen stark streuen, läßt sich doch für beide Verfahren ein Optimum der praktischen Trennung bei Z etwa 0.25 erkennen.

Bei den durchgeführten Trennungen (insgesamt 98 thermische Zersetzungen unterschiedlicher Art nebst den zugehörigen Hydrolyseschritten) wurden Nitratlösungen erhalten, die in etwa 10 kg YE_2O_3 praktisch das gesamte, ursprünglich vorhandene Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium enthielten; der Anreicherungsfaktor betrug also fast 3.8. Diese Konzentrate sollen als Ausgangsmaterial für weitere Trennungen dienen. Andererseits fielen an den genannten Erden weitgehend abgereicherte Lösungen mit rund 28 kg SE_2O_3 (ihre durchschnittliche Zusammensetzung betrug: Y mit 0.2% Er, 0.5% Ho, 0.9% Nd und etwa 10% Terbinerden).

Ergänzend muß bemerkt werden, daß Vergleiche von Trennmethode unter Zuhilfenahme des oben beschriebenen Trennkriteriums nur für ähnliche Zusammensetzungen von YE , besonders in Hinblick auf Er und die schweren YE zulässig sind. So zeigte sich bei genaueren Untersuchungen, daß A/Z bei Zersetzung von hochangereichertem Material wesentlich geringer wird als bei Zersetzung von YE -Gemischen mit einem Gehalt von etwa 0.5–2% (s. o.). Über eine nähere Untersuchung dieser Abhängigkeit soll demnächst berichtet werden.

Dank

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

Literatur

- [1] Rossmannith K., Unfried P. (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 849
- [2] Weast R. C. (Hrsg.) (1977) *Handbook of Chemistry and Physics*, 57th Ed. CRC Press, Cleveland, B-128
- [3] Smetana O. (1959) *Österr. Chemiker Ztg.* **60**: 44
- [4] Schroll E. (1976) *Analytische Geochemie*, Bd. II. Enke, Stuttgart, S. 61

Eingegangen 6. September 1990. Angenommen 11. Oktober 1990