

Ricerche sull'impiego di EDTA come eluente in un impianto pilota per la separazione di elementi delle terre rare mediante scambio ionico^(*)

Riassunto: Viene studiato l'impiego di EDTA come agente eluente per la separazione di elementi delle terre rare mediante scambio ionico in un impianto a colonne multiple già utilizzato per separazioni condotte con soluzioni citriche.

L'esame comparativo dei risultati ottenuti indica che l'impiego di EDTA comporta una sensibile diminuzione del consumo di soluzione eluente, un notevole aumento della concentrazione in terre rare nella soluzione defluente e la possibilità di utilizzare direttamente le frazioni impure come alimentazione in una successiva separazione.

Résumé: On a étudié l'utilisation de l'acide EDTA comme agent d'éluant pour la séparation des éléments des terres rares cériques par échange d'ions sur colonnes placées en série qu'on a déjà utilisé pour des séparations avec des solutions d'acide citrique.

Les résultats indiquent que l'utilisation de l'acide EDTA comporte une remarquable diminution de la concentration des terres rares dans la solution diffuente. Cette méthode montre aussi la possibilité d'utilisation directe des fractions contenant des impuretés comme alimentation pour les séparations suivantes.

Summary: This work has been carried out to study the use of EDTA as eluant for macro-scale separation of Pr-Nd mixtures by ion-exchange technique on a multistage column plant, previously used for separations performed with citric acid.

The comparative examination of the results shows that the use of EDTA allows a noteworthy decrease in the eluant amount, a remarkable increase of the rare earth concentration in the eluate and the possibility of direct utilisation of impure fractions as column load for a next separation.

Abbiamo svolto una serie di studi allo scopo di stabilire quali miglioramenti si possano ottenere nelle separazioni per scambio ionico di miscele di terre rare mediante l'impiego, come agente eluente, di acido etilendiamminotetracetico (EDTA) in luogo dell'acido citrico, comunemente usato negli impianti di separazione industriale.

^(*) Memoria presentata dall'Accademico GIOVANNI BATTISTA BONINO.

L'impiego di EDTA (che è oggi un prodotto chimico di uso corrente, il cui prezzo è dell'ordine di quello dell'acido citrico), come eluente nelle separazioni per scambio ionico degli elementi delle terre rare, procura una serie di vantaggi notevoli: l'EDTA forma con questi elementi dei complessi, la cui stabilità presenta differenze molto sensibili anche fra due elementi contigui della serie⁽¹⁾; le separazioni possono essere portate a termine in un tempo molto più breve e con minor consumo di eluente rispetto a quelle condotte con acido citrico, in quanto le soluzioni defluenti sono molto più concentrate in terre rare; inoltre tali soluzioni sono stabili e poco sensibili agli agenti di fermentazione, per cui non richiedono aggiunte di fenolo.

Fra le tecniche proposte per l'utilizzazione dell'EDTA come agente eluente nelle separazioni degli elementi delle terre rare per scambio ionico [fissaggio selettivo⁽²⁾, impiego di elementi separatori⁽³⁾, impiego di ioni trattenenti⁽⁴⁾], abbiamo adottato quello che sfrutta come ione trattenente il rame.

PARTE SPERIMENTALE.

Le esperienze sono state effettuate con un impianto a colonne multiple già utilizzato per precedenti separazioni condotte con soluzioni citriche, allo scopo anche di mettere in evidenza i miglioramenti ottenibili con l'impiego di EDTA per separare notevoli quantità di terre rare in miscela.

Sia l'impianto a colonne multiple, sia il sistema di raccolta automatica delle frazioni sono stati descritti in una precedente nota⁽⁵⁾. Per questo lavoro, l'impianto ha però subito qualche modificazione. Esso è schematizzato in Figura 1.

La miscela di terre rare, con la quale è stata preparata la soluzione cloridrica necessaria per saturare le quattro colonne della batteria di saturazione (A, A', B, B'), proveniva da una precedente separazione per cristallizzazione frazionata secondo il metodo di DROSSBACH, cioè dei nitrati doppi con il magnesio. Tale miscela è risultata così costituita all'analisi, eseguita per via cromatografica con resina a scambi ionico di grado cromatografico Dowex 50 W × 8, 200 — 400 mesh:

Sm ₂ O ₃	0,06%
Nd ₂ O ₃	33,68%
Pr ₆ O ₁₁	65,11%
CeO ₂ — La ₂ O ₃	1,15%

Come eluente è stata impiegata una soluzione di EDTA 0,02 M, portata a pH = 7,75 mediante aggiunta di ammoniacca.

Prima di dare inizio all'eluizione, le nove colonne della batteria di separazione e la colonna C (che ha lo scopo di realizzare una prima distribuzione degli ioni delle terre rare), inizialmente in fase H⁺, sono state messe in forma Cu²⁺ eluendole con una soluzione 0,1 M di CuSO₄ · 5 H₂O.

Le colonne A, A', B, B' della batteria di saturazione invece, anch'esse inizialmente in forma H⁺, sono state prima messe in fase NH₄⁺, per evitare la precipitazione in colonna di EDTA libero durante la prima fase di eluizione; quindi sono

state alimentate, per la saturazione, con la soluzione cloridrica della miscela di terre rare da separare.

L'operazione, condotta con una velocità di flusso di 1 l/h, è stata proseguita fino alla comparsa di ioni delle terre rare nel defluente. Dopo lavaggio con acqua distillata, sono risultati fissati sulla resina 529,60 g di miscela di ossidi. A questo punto ha avuto inizio l'operazione di eluizione con soluzione di EDTA 0,02 M a pH = 7,75. Per tutta la durata dell'eluizione la velocità del flusso dell'eluente è

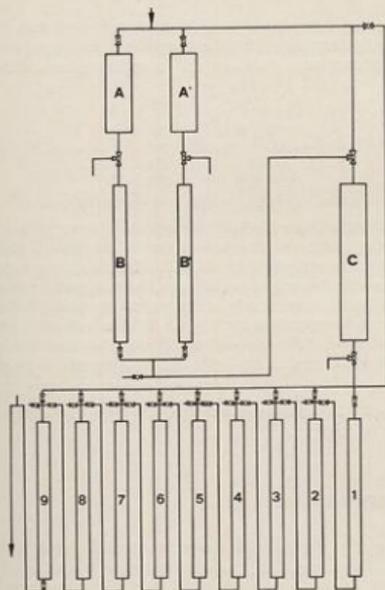


Fig. 1. - Schema dell'impianto a colonne multiple per la separazione di terre rare mediante resine a scambio ionico:

- A, A', B, B' : colonne di saturazione
- C : colonna di separazione preliminare
- 1, 2, 3, 4, 5, }
6, 7, 8, 9 } colonne di separazione.

stata mantenuta costante (1,5 l/h) regolando opportunamente la quantità di eluente introdotto e controllando frequentemente la quantità di defluente.

Sono state raccolte 69 frazioni utili, da 4 l. e ciascuna, delle quali le prime tre risultavano impure per rame. Le singole frazioni sono state sottoposte a precipitazione con acido ossalico bollente; gli ossalati degli elementi delle terre rare così ottenuti sono stati filtrati, lavati, calcinati a ossidi e pesati. Parte degli ossidi di ogni singola frazione è stata disciolta nella minor quantità possibile di HCl 1:1 e le soluzioni cloridriche, opportunamente diluite, sono state sottoposte ad esame spettrofotometrico.

Le misure spettrofotometriche sono state eseguite con uno spettrofotometro Bausch e Lomb «Spectronic», mod. 505 a doppio reticolo e doppio raggio. Le determinazioni quantitative sono state eseguite in corrispondenza delle seguenti lunghezze d'onda:

401,6 m μ	per il Sm
521,8 m μ	per il Nd
444,5 m μ	per il Pr
255,0 m μ	per il Ce

utilizzando coefficienti di assorbimento determinati impiegando soluzioni a concentrazioni note, ottenute con campioni di elevata purezza, di cloruri di Sm, Nd, Pr, Ce. Per le frazioni corrispondenti ai limiti delle zone di sovrapposizione di due bande contigue e che alla prima analisi sono risultate pure, sono state registrate ulteriori curve di assorbimento nelle stesse regioni spettrali, utilizzando soluzioni a concentrazione molto superiore onde poter rivelare con esattezza i limiti delle zone di sovrapposizione delle bande stesse. L'individuazione del lantanio è stata eseguita per via spettrografica mediante uno spettrografo a reticolo «Bausch e Lomb» da 1,5 m, in corrispondenza delle righe analitiche (3790,83 Å; 3988,52 Å; 4086,72 Å; 4238,38 Å) che non sono perturbate da righe di altri elementi delle terre rare del gruppo del cerio (*).

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Con i dati relativi al peso e alla composizione delle singole frazioni è stata costruita la curva di eluizione (Fig. 2), avente in ascisse le frazioni di eluato e in ordinate le quantità in peso corrispondenti di ossidi delle terre rare.

Nella Tabella I sono riportati i risultati ottenuti nel corso di questa esperienza: complessivamente sono stati frazionati 517,15 g di ossidi; la differenza tra il quantitativo introdotto nell'impianto ed il valore riportato corrisponde al peso espresso in ossidi dei campioni prelevati per seguire l'avanzamento del fronte della banda degli elementi delle terre rare durante la fase di eluizione. Dall'esame della curva di eluizione e della Tabella I si può osservare che sono stati isolati a un grado di

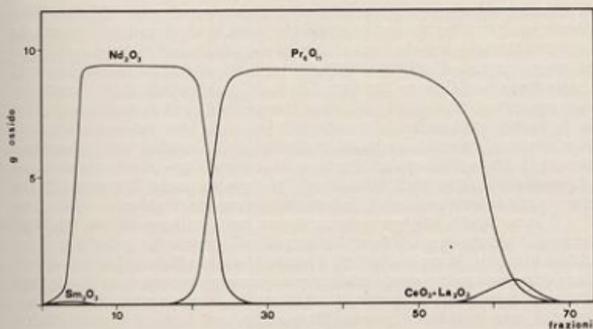


Fig. 2. - Curva di eluizione relativa alla separazione di 517,15 g di miscela di terre rare del gruppo del cerio.

purezza superiore al 99,9% quasi il 50% dell'ossido di neodimio e il 68% dell'ossido di praseodimio contenuti nella miscela di partenza.

TABELLA I

RISULTATI OTTENUTI NEL CORSO DELLA SEPARAZIONE DI 517,15 g DI TERRE RARE DEL GRUPPO DEL CERIO.

N° di frazioni	Volume di eluato in l	Peso ossidi in g	Composizione in g e % dedotta dall'analisi spettrofotometrica
6	24	20,70	{ 0,39 g pari a 1,45% di Sm_2O_3 { 20,40 g pari a 98,55% di Nd_2O_3 Nd_2O_3 puro
9	36	84,09	
14	56	131,66	{ 66,43 g pari a 50,55% di Nd_2O_3 { 65,23 g pari a 49,45% di Pr_2O_3 Pr_2O_3 puro
25	100	233,39	
14	56	47,22	{ 41,48 g pari a 87,85% di Pr_2O_3 { 5,74 g pari a 12,15% di $CeO_2 + La_2O_3$ $La_2O_3 + CeO_2$
1	4	0,09	

Date le esigue quantità presenti, né il samario né il cerio e il lantanio hanno potuto riunirsi in bande caratteristiche ben nette, ma si sono notevolmente distribuiti rispettivamente fra le frazioni di testa e quelle di coda, riducendo in tal modo la resa percentuale di Nd_2O_3 e di Pr_2O_3 puri. Nonostante ciò, sono stati ottenuti risultati paragonabili a quelli riportati da T. R. BRAT e Coll. (7), che hanno realizzato separazioni di elementi delle terre rare su scala semi-industriale con tecniche analoghe. L'inquinamento delle frazioni di testa e di coda era comunque prevedibile in quanto, operando con resina di tipo industriale, sebbene accuratamente selezionata, è impossibile evitare fenomeni di « channeling » che compromettono la nitidezza dei bordi estremi delle singole bande e mantenere il fronte delle bande stesse perfettamente orizzontale per tutto il corso dell'eluizione.

È noto, infatti, che, per poter realizzare una buona separazione fra due ioni contigui, è necessario che le bande dei singoli ioni separatesi, siano alte in rapporto al loro diametro, in modo che tutti i fenomeni che modificano il fronte di separazione delle due bande possano influenzare una zona percentualmente piccola rispetto all'altezza della banda di ognuno di essi. Pertanto, se, come nel caso dell'esperienza descritta, uno degli ioni è presente in quantità assai limitata rispetto all'altro (e quindi l'altezza della banda di assorbimento che ad esso dovrebbe corrispondere in colonna è della stessa entità dell'altezza di colonna interessata dai fenomeni di « channeling ») non si potrà effettuare una vera e propria separazione, ma un semplice arricchimento in testa o in coda alla banda principale, a seconda delle affinità relative dei due ioni verso la resina e la stabilità dei loro complessi con l'agente eluente, a meno di non fare uso di colonne con diametro molto piccolo, accorgimento che comporterebbe perdite di carico assai sensibili con conseguente diminuzione della velocità di eluizione. Risulta quindi più opportuno utilizzare le frazioni costituite da miscele di elementi delle terre rare, provenienti dall'impianto di separazione, come alimentazione in un impianto indipendente costituito da una o più colonne di resina scambiatrici di tipo cromatografico, saturate in forma di Cu^{2+} . Poiché la soluzione è costituita da complessi elementi delle terre rare-EDTA, si ottiene, già in fase di saturazione, un fissaggio selettivo degli ioni delle terre rare che permette di ridurre l'altezza della colonna di sviluppo.

CONCLUSIONE.

Un confronto diretto fra i risultati di questa esperienza e quelli precedentemente ottenuti con acido citrico (4) non è possibile perché le due separazioni sono state realizzate in condizioni operative che differivano nella composizione della miscela da frazionare, nel quantitativo di elementi delle terre rare fissati sulle colonne della batteria di saturazione, nella velocità di eluizione, nella sensibilità dell'apparecchiatura di controllo della purezza delle singole frazioni.

Tuttavia è possibile constatare che l'impiego di EDTA comporta alcuni notevoli vantaggi, quale, per esempio, la diminuzione del consumo di soluzione eluente; infatti sono risultati necessari 81 l di eluente per far spostare il fronte della banda degli ioni delle terre rare attraverso una delle colonne della batteria di separazione,

mentre nell'esperienza condotta con soluzione citrica lo stesso spostamento si otteneva dopo un deflusso di 300 l.

Si deve inoltre tener presente che, operando con EDTA, non si verifica alcuna espansione della banda originaria degli ioni delle terre rare durante l'intero corso dell'eluizione. L'impiego di EDTA consente dunque di ottenere un eluato in cui la concentrazione in elementi delle terre rare è molto maggiore e rende quindi inutile la concentrazione delle soluzioni prima della precipitazione con acido ossalico. D'altra parte, però, la mancata espansione della banda rende più critico l'isolamento di uno ione presente in tracce e riduce sensibilmente la percentuale di frazioni pure ottenibili. Per realizzare separazioni con rese elevate in prodotti puri, risulta pertanto necessario operare con il massimo carico consentito dalla capacità dell'impianto.

Infine, l'impiego di EDTA presenta il non trascurabile vantaggio di permettere la diretta utilizzazione delle frazioni di eluato, risultate impure all'analisi, come alimentazione in una successiva separazione, rendendo pertanto inutile la precipitazione degli elementi delle terre rare presenti come complessi con EDTA e quindi la loro ridissoluzione, prima del successivo fissaggio.

Genova - Istituto di Chimica Generale dell'Università.

Ottobre 1969.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) G. SCHWARZENBACH, R. GUT e G. ANDEREGG: *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937 (1954).
- (²) J. WHEELWRIGHT e F. H. SPEDDING: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2529 (1953).
- (³) R. C. VICKERY: *J. Chem. Soc. London*, **835**, 4357 (1952).
- (⁴) F. H. SPEDDING, J. C. POWELL e E. J. WHEELWRIGHT: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2557 (1954).
- (⁵) L. MAZZA e N. E. GOTTELLI: *Gazz. Chim. It.*, **89**, 1496 (1959).
- (⁶) Ch. KERREKEN: *Tables for emission spectrographic analysis of Rare Earth Elements* - Pergamon Press Oxford (1964).
- (⁷) T. R. BHAT, T. V. RAO e G. M. PHATK: (*At. Energy Estab. Trombay, Bombay*) India *At. Energy Comm.*, *At. Energy Estab. A.E.E.T.* 253 (1966) (C.A. **66**, 30560 n).