

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



URZĄD  
PATENTOWY  
RP

# OPIS PATENTOWY 153 836

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 87 11 18 /P. 268915/

Pierwszeństwo ----

Zgłoszenie ogłoszono: 89 05 30

Opis patentowy opublikowano: 1991 11 29

Int. Cl.<sup>5</sup> C01F 17/00  
B01D 15/04  
C22B 59/00

CZYTELNI  
OGÓLNA

Twórca wynalazku: Bolesław Brandel

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej,  
Lublin /Polska/

## SPOSÓB OTRZYMYWANIA TLENKÓW PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH I ITRU WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich i itru wysokiej czystości oraz otrzymywanie tlenków tych pierwiastków o wysokiej czystości /4 N i 4 N/ z naturalnych mieszanin tych pierwiastków lub z mieszanin powstających podczas przemysłowego przetwarzania związków pierwiastków ziem rzadkich i itru.

Indywidualne pierwiastki ziem rzadkich i itr otrzymuje się głównie metodami separacji jonowymiennej rugowaniem z użyciem kompleksujących eluentów /EDTA, CDTA, NTA, HMDTA, IMDTA itp./ z równoczesnym użyciem jonów pewnych metali przejściowych, tworzących z kompleksotwórczymi eluentami trwalsze, aniżeli wymienione pierwiastki i itr kompleksy /Cu/II/, Fe/III/, Zn/II/, Cd/II/. Do wyodrębniania ceru i itru lub wyodrębniania grup niektórych tych pierwiastków stosuje się metody ekstrakcji przeciwprądowej /Pat. ang. nr 1180921 i 1180922/. Proces jonowymiennej separacji pierwiastków ziem rzadkich i itru prowadzi się zazwyczaj tak, że zatrzymane na kolumnie z jonitem sulfonowym jony wymienionych pierwiastków eluuje się roztworem kompleksonu, a wyciekający z kolumny roztwór kompleksów tych pierwiastków przepuszcza się przez drugą kolumnę z jonitem sulfonowym zawierającym jon silniej wiążący się z kompleksonem, aniżeli pierwiastki ziem rzadkich i itr. Proces separacji kończy się, gdy para pierwiastków mieszaniny posiadająca najniższy współczynnik separacji /OC A/B/ utworzy oddzielne pasma czystych pierwiastków. Jednakże zatrzymanie jonów wymienionych pierwiastków na kationicie sulfonowym nie prowadzi do analizy czołowej, z uwagi na bardzo zbliżone powinowactwo jonów tych pierwiastków do jonitu. Analiza czołowa zachodzi jedynie wówczas, gdy na kolumnę z jonitem sulfonowym zawierającym jony tworzące silniejsze kompleksy z danym kompleksonem, aniżeli jony pierwiastków ziem rzadkich i itr, wprowadza się roztwór kompleksów tych pierwiastków, nie zawierający wolnych kationów innych pierwiastków, które zmniejszają pojemność jonitu w stosunku do wymienionych pierwiastków.

Otrzymanie roztworów skompleksowanych pierwiastków ziem rzadkich i itru z większością związków kompleksotwórczych przydatnych do separacji jonowymiennej jest trudne lub

niemożliwe ze względu na bardzo niską rozpuszczalność większości ważnych kompleksonów, z którymi osiąga się wysokie współczynniki separacji, niski stopień dysocjacji kwasowej kompleksonów jako wolnych kwasów, niską zasadowość tych pierwiastków i tworzenie trudno-rozpuszczalnych zasadowych związków podczas rozpuszczania ich tlenków w słabych kwasach oraz obecność niektórych pierwiastków na IV stopniu utleniania w tlenkach / $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ /, praktycznie nierozpuszczalnych w kwasach nieredukujących. Wytwarzanie związków kompleksowych pierwiastków ziem rzadkich i itru przez dodanie do rozpuszczalnej soli prostej tych pierwiastków łatwo rozpuszczalnej soli amonowej lub sodowej, na przykład kwasu wersenowego, powoduje pojawienie się czterech równoważników, na przykład jonów  $\text{NH}_4^+$  na trzy równoważniki wymienionych pierwiastków. Jony amonowe zajmą wówczas ponad połowę pojemności jonitu i nie osiągnie się zamierzonego celu. Jedną z prób uzyskania roztworów związków kompleksowych pierwiastków ziem rzadkich i itru z ich tlenków jest zastosowanie ligandów zawierających oprócz grupy chelatującej dodatkowo grupę silnie kwaśną, na przykład sulfonową /Pat. pol. nr 137 469/. Jednakże tlenki pierwiastków ziem rzadkich i itru nie mogą zawierać zbyt dużych ilości  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  i  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , a oprócz tego konieczne jest wyodrębnianie wymienionych pierwiastków z ich roztworów w postaci tlenków.

Wynalazek rozwiązuje zagadnienie otrzymywania wygodnym i prostym sposobem kompleksów pierwiastków ziem rzadkich i itru nie zawierających innych jonów rodzaju tych pierwiastków oraz otrzymywania tlenków tych pierwiastków z naturalnych mieszanin lub z mieszanin powstających podczas przemysłowego przetwarzania związków pierwiastków ziem rzadkich.

Według wynalazku do sorpcji jonowymiennej pierwiastków ziem rzadkich i itru zastosowano żywice zawierające jonit karboksylowy, do analizy czołowej jonit sulfonowy w formie wodorowej, dla bardzo trwałych kompleksów, wodorowej lub amonowej dla słabych kompleksów oraz dwa odrębne związki kompleksotwórcze, to jest do rugowania pierwiastków z jonitu karboksylowego i separacji analizy czołowej na jonicie sulfonowym oraz do ostatecznej separacji rugowaniem pierwiastków ziem rzadkich na jonicie sulfonowym w formie miedziowej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór zawierający jony pierwiastków ziem rzadkich i itru oraz zawierający ewentualnie kationy jednowartościowe, aniony prostych kwasów mineralnych, a także wolne kwasy mineralne rozcieńcza się wodą zdejonizowaną do stężenia do  $100 \text{ g Ln}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$ , korzystnie  $15-30 \text{ g Ln}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$  i doprowadza się pH do wartości 3-5, korzystnie 4,5, po czym roztwór przepuszcza się przez kolumnę zawierającą kationit karboksylowy w formie jednowartościowego kationu identycznego z jednowartościowym kationem zawartym w roztworze macierzystym. Roztwór przepuszcza się z prędkością do 20 cm/minutę do momentu pojawienia się pierwiastków ziem rzadkich w wycieku, po czym kolumnę przemywa się wodą zdejonizowaną, a w przypadku pojawienia się jonów  $\text{Ln}^{3+}$  w roztworze, roztwór ten zbiera się oddzielnie i zawraca do rozcieńczania roztworu macierzystego, a kolumnę dalej przemywa się wodą zdejonizowaną do zaniku w wycieku jonów pierwiastków ziem rzadkich i itru, a następnie przez kolumnę przepuszcza się roztwór kwasu kompleksującego, korzystnie hydroksyetyloetylenodwuaminotrójoctowego HEDTA lub octowego o stężeniu 0,01 M - 1 M. Wyciek z kolumny bezpośrednio lub po rozcieńczeniu kieruje się na kolumnę drugą wypełnioną kationitem sulfonowym w formie wodorowej dla bardzo trwałych kompleksów, wodorowej lub amonowej dla słabych kompleksów, o pojemności równoważnej kolumnie z jonitem karboksylowym. Wyciek z kolumny stanowiący wolny kwas kompleksujący, korzystnie uzupełnia się kwas wprowadzany na kolumnę pierwszą z jonitem karboksylowym. Proces prowadzi się do momentu przeniesienia wszystkich pierwiastków ziem rzadkich z kolumny pierwszej na kolumnę drugą sulfonową, co stwierdza się brakiem tych pierwiastków w wycieku z kolumny pierwszej.

Uwolniony na kolumnie sulfonowej kwas kompleksujący zbiera się do ponownego użycia, natomiast kolumny przemywa się wodą zdejonizowaną i łączy się wycieki zawierające kwas kompleksujący, zaś na kolumnę drugą - z jonitem sulfonowym wprowadza się roztwór soli amonowej kwasu etylenodwuamino-czterooctowego /EDTA/ o stężeniu do 0,015 M i o pH 8,0 - 8,2, a wyciek z tej kolumny wprowadza się na kolumnę trzecią wypełnioną kationitem sulfonowym

w formie miedziowej, o pojemności równej 1/2 pojemności kolumny poprzedniej. Wyciek z kolumny trzeciej wprowadza się na kolumnę czwartą o średnicy 1,7 - 2 krotnie mniejszej od średnicy kolumn poprzednich, zawierającą jonit sulfonowy w formie miedziowej o uziarnieniu 2-3 krotnie mniejszym od uziarnienia wypełnienia kolumn poprzednich i w ilości 0,15 ilości jonitu w kolumnie drugiej. Pierwsza partia wycieku z kolumny ostatniej stanowiąca kompleks miedzi z EDTA kieruje się do regeneracji a z chwilą pojawienia się pierwiastków ziem rzadkich i itru podwyższa się pH roztworu EDTA do 8,3 - 8,5 i zbiera się go we frakcjach o objętościach proporcjonalnych do zawartości poszczególnych tych pierwiastków w mieszaninie. Do otrzymanych frakcji dodaje się stężony kwas azotowy lub solny cz. d. a w 60-100% nadmiarze w stosunku do ilości potrzebnej do strącenia EDTA, roztwory pozostawia się na okres około 24 godzin, mieszając, po czym odsącza się osad, zaś do przesącza dodaje się nasycony roztwór kwasu szczawiowego wysokiej czystości w 10-20% nadmiarze w stosunku do zawartości pierwiastków ziem rzadkich i itru. Wytrącone osady pozostawia się na okres około 12 godzin, sączy się, przemywa wodą podwójnie zdejonizowaną, suszy się w 150-170°C, a następnie spala się, stosując wzrost temperatury od 150 do 300°C na godzinę do osiągnięcia temperatury 900°C i utrzymując tę temperaturę przez okres 2-6 godzin. Uzyskany produkt studzi się i przechowuje bez dostępu H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>. Uzyskuje się tlenki o czystości 99,9 dla pierwiastków występujących w mieszaninie w ilości poniżej 10% i o czystości 99,99 dla pierwiastków występujących w ilościach wyższych. Wydajność procesu odpowiednio w granicach 60-80%. Jako wodę zdejonizowaną stosuje się wodę przepuszczoną przez kationit sulfonowy w formie wodorowej i amonit silnie zasadowy w formie wodorotlenowej, natomiast jako wodę podwójnie zdejonizowaną, stosuje się wodę dodatkowo przepuszczoną przez kationit chelatujący w formie amonowej i przez złożo mieszane zawierające kationit sulfonowy w formie wodorowej oraz anionit w formie wodorotlenowej. Woda ta zawiera poniżej 0,01 p.p.m metali ciężkich, wapnia i magnezu. Stosowany kwas szczawiowy specjalnej czystości otrzymuje się przez 4-krotną krystalizację kwasu szczawiowego czystego z 1 M kwasu solnego, otrzymanego z kwasu solnego stężonego cz. d. a i wody podwójnie zdejonizowanej.

Sposób według wynalazku umożliwia wykorzystanie roztworów zawierających pierwiastki ziem rzadkich i itru, powstających podczas przemysłowej przeróbki surowców zawierających te pierwiastki innymi metodami, pozwala ponadto na oddzielenie tych pierwiastków od dużych stężeń jonów jednowartościowych bez konieczności strącania trudno rozpuszczalnych osadów, ich spalania i prażenia, a tym samym omięcie kosztownych procesów chemicznych i termicznych. Wytwarzanie kompleksów na jonicie karboksylowym umożliwia wstępny rozdział pierwiastków ziem rzadkich i itru, co zmniejsza ilość jonitu sulfonowego konieczną do pełnej separacji tych pierwiastków, zmniejsza czas i ilość odczynników potrzebnych do separacji.

P r z y k ł a d I. 20,4 kg roztworu azotanów pierwiastków ziem rzadkich i itru będącego pozostałością po ekstrakcji ceru za pomocą TBD i oddzielenie zasadniczej części lantanu metodą krystalizacji podwójnej azotanu lantanowo-amonowego, o stężeniu w przeliczeniu na tlenki lantanowców /Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 0,27 kg Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i stężeniu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,414 kg/kg roztworu rozcieńczonego wodą zdejonizowaną do stężenia p.z.rz. 20 g Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. Do tego roztworu dodano roztworu wody amoniskalnej do uzyskania pH = 4,5. Roztwór ten przepuszczono przez kolumnę o średnicy 200 mm i wysokości 2 m, zawierającą 50 dm<sup>3</sup> kationitu karboksylowego Amberlite IRC-50 w formie amonowej. Liniowa prędkość przepływu roztworu wynosiła 0,6 cm/minutę, objętościowa 11 dm<sup>3</sup>/godzinę. Wyciek z kolumny stanowił roztwór NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Następnie kolumnę przemyto 100 dm<sup>3</sup> wody zdejonizowanej. Przez przemytą kolumnę przepuszczono 950 dm<sup>3</sup> roztworu kwasu hydroksyetyloetylenodwuaminotrójocowego /HEDTA/ o stężeniu 0,25 M. Wyciekający z tej kolumny roztwór kompleksu p.z.rz. i itru przepuszczono bezpośrednio z prędkością liniową 0,21 cm/minutę i objętościową 1 dm<sup>3</sup>/godzinę przez zestaw połączonych szeregowo trzech kolumn o średnicy 100 mm i wysokości 2 m każda, zawierających łącznie 45 dm<sup>3</sup> kationitu sulfonowego Wofatyt KPSx 8, 20-40 mesh, w formie wodorowej. W tych kolumnach zachodziła separacja p.z.rz. grupy cerowej, analizą czołową. Przed czołem pasma p.z.rz. tworzyło się poszerzające się pasmo HEDTA. Z chwilą pojawienia się u wylotu

kolejnej kolumny roztworu 0,05 M HEDTA, roztwór ten kierowano na kolumnę karboksylową, po jego rozcieńczeniu do stężenia HEDTA 0,025 M. Stężenie HEDTA w wycieku kontrolowano alkacymetrycznie. Po przeniesieniu całości p.z.rz. i itru z kationitu karboksylowego na kolumnę z kationitem sulfonowym, kolumny przemyto 200 dm<sup>3</sup> wody zdejonizowanej. Łącznie zebrano 340 dm<sup>3</sup> 0,05 M roztworu HEDTA i 200 dm<sup>3</sup> roztworów HEDTA o zmniejszającym się do zera stężeniu. Roztwory te odparowano do objętości 30 dm<sup>3</sup>, dodano węgla aktywnego, przesączono i z przesączu wykrystalizowano 4,73 kg czystego HEDTA /ok. 71% odzysku/. Po zainicjowaniu w wycieku z kolumn z kationitem sulfonowym HEDTA, przez te kolumny przepuszczono 0,015 M roztwór soli amonowej kwasu etylenodwuaminoczworocentowego /EDTA/ o pH = 8,1 w ilości 3400 dm<sup>3</sup>, kierując wyciekający roztwór kompleksów p.z.rz. i itru z EDTA bezpośrednio na zestaw kolumn połączonych szeregowo: pierwszej o średnicy 100 mm i wysokości 2 m zawierającej 15 dm<sup>3</sup> kationitu sulfonowego Wofatyt KPSx 8, 20-40 mesh w formie miedzianej i drugiej o średnicy 50 mm zawierającej także 15 dm<sup>3</sup> kationitu sulfonowego Dowex 50 W x 8, 50-100 mesh w formie miedzianej. Wyciekający z tych kolumn roztwór kompleksu miedzi z EDTA kierowano do odzyskania Cu/NO<sub>3</sub>/<sub>2</sub> i EDTA. Z chwilą pojawienia się u wylotu ostatniej kolumny roztworu kompleksów p.z.rz. z EDTA, roztwór ten zbierano frakcjami o objętości 5-50 dm<sup>3</sup>, a pH roztworu EDTA wprowadzanego na kolumny, podwyższono do wartości 8,4.

Do roztworów kompleksów p.z.rz. z EDTA dodawano 65% HNO<sub>3</sub> w ilości 6 cm<sup>3</sup> na 1 dm<sup>3</sup> eluatu i roztwory pozostawiono na 24 godziny przy ciągłym mieszaniu. Wytrącony wolny EDTA odsączono. Zużyto 8,8 kg EDTA, odzyskano 7,1 kg to jest 80%. Do filtratu po EDTA zawierającego azotany lantanowców i nadmiar HNO<sub>3</sub>, dodawano 40,0 cm<sup>3</sup> nasyconego w temperaturze pokojowej roztworu kwasu szczawowego na 1 dm<sup>3</sup> filtratu. Kwas szczawowy wysokiej czystości otrzymano za pomocą 4-krotnej krystalizacji z 1 M HCl przygotowanego ze stężonego roztworu HCl cz.d.a i wody podwójnie zdejonizowanej. Wodę podwójnie zdejonizowaną otrzymano z wody zdejonizowanej w układzie kationit sulfonowy w formie wodorowej, anionit silnie zasadowy w formie wodorotlenowej. Wodę zdejonizowaną przepuszczano przez kationit chelatujący Wofatyt MC-50 w formie amonowej i następnie przez słoże mieszane kationitu silnie kwaśnego z anionitem silnie zasadowym. Woda podwójnie zdejonizowana zawierała poniżej 0,01 ppm metali ciężkich, wapnia i magnezu. Strącone za pomocą kwasu szczawowego szczawiany indywidualnych p.z.rz. i itru i ich mieszaniny pozostawiano na 24 godziny, dekantowano i sączono przez lejek Büchnera z wkładem filtracyjnym z bibuły ilościowej miękkiej. Osad na sączku przemywano wodą podwójnie zdejonizowaną, aż pH wycieku z sączka wzrosło do wartości 3,5. Osad odwodniono dokładnie próżnią, suszono w 160°C w tyglach kwarcowych przez 10 godzin, następnie spalono w piecu, stosując przyrost temperatury 200°C/godzinę, a po osiągnięciu temperatury 900°C prażono przez 3-6 godzin w zależności od masy tlenków z danej frakcji.

Otrzymano następujące produkty:

1. HEDTA: 4,73 kg - 71% odzysku lecz wzięto 6,7 kg HEDTA /73% zamiast koniecznej stechiometrycznie ilości 9,1 kg /100%/.
2. EDTA: 7,1 kg - 80% odzysku.
3. Pierwiastki ziem rzadkich i itru według zestawienia zilustrowanego w tabeli.

T a b e l a 1

Skład rozdzielanej mieszaniny p.z.rz. i itru	Ilość otrzymanego $\text{Ln}_2\text{O}_3$ o czystości 99,9%	Wydajność $\text{Ln}_2\text{O}_3$ o czyst. 99,9%	Ilość otrzymanego $\text{Ln}_2\text{O}_3$ o czystości 99,9%	Wydajność $\text{Ln}_2\text{O}_3$ o czystości 99,9%
$\text{Ln}_2\text{O}_3$ : 5,5%	0,26 kg	86,6%	-	-
$\text{CeO}_2$ : 0,8%	-	-	-	-
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ : 21,1%	-	-	0,83 kg	71%
$\text{Nd}_2\text{O}_3$ : 65,5%	-	-	2,96 kg	82%
$\text{Sm}_2\text{O}_3$ : 3,0%	0,132 kg	80,0%	-	-
$\text{Y}_2\text{O}_3$ : 2,5%	0,101 kg	75,0%	-	-
$\text{Ln}_2\text{O}_3$ : 1,4%	0,129 kg koncentratu /Sm, Gd, Tb, Dy, $\text{Y}/_2\text{O}_3$			
Ln = Gd, Tb, Dy				

Przykład II. 25 kg roztworu azotanów p.z.rz. i itru o stężeniu około 0,27 kg/kg  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  i stężeniu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  około 0,4 kg/kg przygotowano jak w przykładzie I-szym. Roztwór zawierający około 20 g  $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$  przepuszczono przez kolumnę zawierającą 67  $\text{dm}^3$  kationitu karboksylowego Amberlit IRC-50 w formie amonowej. Zatrzymane na kolumnie p.z.rz. i itr wymyto z tej kolumny, przepuszczając 180  $\text{dm}^3$  0,8 M kwasu octowego. Wyciek z kolumny stanowiący roztwór octanów p.z.rz. i itru o stężeniu około 0,26 M rozcieńczano 5-krotnie wodą zdejonizowaną i przepuszczano przez zestaw 4-oh kolumn o średnicy 100 mm i długości 2 m, zawierających 60  $\text{dm}^3$  kationitu sulfonowego Wofatyt KPS, X 8, 20-40 mesh, w formie amonowej. Po przeniesieniu p.z.rz. i itru z kolumny z jonitem karboksylowym na kolumny z jonitem sulfonowym, kolumny przemyto 100  $\text{dm}^3$  wody zdejonizowanej, połączono z zestawem kolumn składających się z 2-oh kolumn o średnicy 100 mm i wysokości 2 m, zawierających 30  $\text{dm}^3$  Wofatytu KPS, X 8, 20-40 mesh w formie miedziowej i dwóch kolumn o średnicy 60 mm i długości 1,25 m, zawierających kationit sulfonowy Dowex 50 W, X 8, 50-100 mesh, w formie miedziowej. Następnie przez zestaw wszystkich kolumn z kationitami sulfonowymi przepuszczano roztwór EDTA o pH = 8,2 i stężeniu 0,015 M. Po pojawieniu się u wylotu ostatniej kolumny jonów lantanowców, pH roztworu EDTA podwyższono do wartości 8,4 a wyciek zbierano frakcjami i postępowano dalej analogicznie jak w przykładzie I-szym.

Czystość i wydajność otrzymanych tlenków p.z.rz. i itru otrzymanych w tym przykładzie podaje tabela 2.

T a b e l a 2

Skład rozdzielanej mieszaniny p.z.rz. i itru	Ilość otrzymanego $\text{Ln}_2\text{O}_3$ o czystości 99,9%	Wydajność $\text{Ln}_2\text{O}_3$ o czyst. 99,9%	Ilość otrzymanego $\text{Ln}_2\text{O}_3$ o czystości 99,9%	Wydajność $\text{Ln}_2\text{O}_3$ o czyst. 99,9%
$\text{Ln}_2\text{O}_3$ : 5,0%	0,28 kg	78,8%	-	-
$\text{CeO}_2$ : 0,9%	-	-	-	-
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ : 13,1%	-	-	0,52 kg	59%
$\text{Nd}_2\text{O}_3$ : 74,3%	-	-	4,20 kg	84%
$\text{Sm}_2\text{O}_3$ : 1,8%	0,07 kg	58,3%	-	-
$\text{Gd}_2\text{O}_3$ : 0,8%	-	-	-	-
$\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ : 0,05%	-	-	-	-
$\text{Dy}_2\text{O}_3$ : 1,4%	0,047 kg	50%	-	-
$\text{Y}_2\text{O}_3$ : 1,7%	0,09 kg	69%	-	-

Otrzymano ponadto 0,09 kg koncentratu /Sm, Gd, Tb/ $_2\text{O}_3$ .

## Z a s t r z e ż e n i a   p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania tlenków pierwiastków ziem rzadkich i itru wysokiej czystości przez separację pierwiastków ziem rzadkich i itru na jonicie sulfonowym elucję roztworem kompleksonów oraz uwalnianie pierwiastków ziem rzadkich i itru na kolumnie sulfonowej przez jon silniej wiążący kompleksony aniżeli te pierwiastki, z n a m i e n n y i y m, że roztwór zawierający jony pierwiastków ziem rzadkich i itru oraz ewentualnie kationy jednowartościowe, aniony prostych kwasów mineralnych, a także wolne kwasy mineralne, rozcieńcza się wodą zdejonizowaną do stężenia do  $100 \text{ g Ln}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$  i doprowadza się pH do wartości 3-5, korzystnie 4,5, po czym roztwór przepuszcza się przez kolumnę zawierającą kationit karboksylowy w formie jednowartościowego kationu identycznego z jednowartościowym kationem zawartym w roztworze macierzystym, przy czym roztwór przepuszcza się z prędkością do 20 cm/minutę, do momentu pojawienia się pierwiastków ziem rzadkich w wycieku, po czym kolumnę przemywa się wodą zdejonizowaną, a w przypadku pojawienia się jonów  $\text{Ln}^{3+}$  w roztworze, roztwór ten zbiera się oddzielnie i zwraca do rozcieńczenia roztworu macierzystego, zaś kolumnę dalej przemywa się wodą zdejonizowaną do zaniku w wycieku jonów pierwiastków ziem rzadkich i itru, a następnie przez kolumnę przepuszcza się roztwór kwasu kompleksującego, korzystnie hydroksyetyloetylenodwuaminotrójoctowego o stężeniu 0,01M-1M, wyciek z kolumny bezpośrednio kieruje się na kolumnę drugą wypełnioną kationitem sulfonowym w formie wodorowej dla bardzo trwałych kompleksów, wodorowej lub amonowej dla słabych kompleksów, o pojemności równoważnej kolumnie z jonitem karboksylowym, a wyciekiem z tej kolumny stanowiącym wolny kwas kompleksujący, korzystnie uzupełnia się nim kwas wprowadzany na kolumnę pierwszą z jonitem karboksylowym i proces prowadzi się do momentu przeniesienia wszystkich pierwiastków ziem rzadkich i itru z kolumny pierwszej na kolumnę drugą, co stwierdza się brakiem tych pierwiastków w wycieku z kolumny pierwszej, natomiast uwolniony na kolumnie drugiej z jonitem sulfonowym kwas kompleksujący zbiera się do ponownego użycia, kolumny przemywa się wodą zdejonizowaną i łączy się wycieki zawierające kwas kompleksujący, zaś na kolumnę drugą z jonitem sulfonowym wprowadza się roztwór soli amonowej kwasu etylenodwuamino-4-octowego /EDTA/ o stężeniu do 0,015 M i o pH 8,0 - 8,2 a wyciek z tej kolumny wprowadza się na kolumnę trzecią wypełnioną kationitem sulfonowym w formie miedziowej, o pojemności równej 1/2 pojemności kolumny poprzedniej, a wyciek z tej kolumny wprowadza się na kolumnę czwartą o średnicy 1,7-2-krotnie mniejszej od średnicy kolumn poprzednich, zawierającą jonit sulfonowy w formie miedziowej w ilości 0,15 ilości jonitu zawartego w kolumnie drugiej o uziarnieniu 2-3-krotnie mniejszym od uziarnienia wypełnienia kolumn poprzednich, zaś pierwsze partie wycieku z kolumny ostatniej stanowiące kompleks miedzi z EDTA kieruje się do regeneracji, a z chwilą pojawienia się pierwiastków ziem rzadkich i itru podwyższa pH roztworu EDTA do wartości 8,3-8,5 i zbiera się wyciek we frakcjach o objętościach proporcjonalnych do zawartości poszczególnych tych pierwiastków w mieszaninie, po czym do frakcji dodaje się stężony kwas azotowy lub solny cz.d.a w 60-100% nadmiarze w stosunku do ilości potrzebnej do strącenia EDTA, roztwory pozostawia się na okres około 24 godzin mieszając, po czym odsącza się osad, do przesącza dodaje się nasycony roztwór kwasu szczawowego wysokiej czystości w 10-20% nadmiarze w stosunku do zawartości wymienionych pierwiastków, a wytrączone osady pozostawia się na okres około 12 godzin, sączy się, przemywa wodą podwójnie zdejonizowaną i suszy się w temperaturze 150-170°C, a następnie spala się stosując wzrost temperatury od 150°C do 300°C na godzinę do osiągnięcia temperatury 900°C i utrzymując tę temperaturę przez 2-6 godzin, po czym uzyskany produkt studzi się i przechowuje bez dostępu  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ .

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wodę zdejonizowaną stosuje się wodę przepuszczoną przez kationit sulfonowy w formie wodorowej i anionit silnie zasadowy w formie wodorotlenowej, zaś jako wodę podwójnie zdejonizowaną stosuje się wodę dodatkowo przepuszczaną przez kationit chelatujący w formie amonowej i przez złożo mieszane zawierające kationit sulfonowy w formie wodorowej oraz anionit w formie wodorotlenowej.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kwas szczawowy specjalnej czystości otrzymany przez 4-krotną krystalizację kwasu szczawowego czystego z 1 M kwasu solnego, otrzymanego z kwasu solnego stężonego i wody podwójnie zdejonizowanej.