ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211154
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 01 F 3/00

(22) Přihlášeno 18 04 80
(21) (PV 2720-80)

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 02 84

(75)
Autor vynálezu

URBÁNEK LUDVÍK ing., LIBEREC, MATOUŠEK PAVEL ing., ČESKÁ LÍPA, CHARVÁT JIŘÍ ing., DĚDIČ KAREL ing., RUZIN LEONID IVANOVIČ ing. CSc., LIBEREC, ŠRÝTR ZDENĚK ing., ČESKÝ DUB, TVRDEK JIŘÍ, STRÁŽ POD RALSKEM

(54) Způsob zkoncentrování a oddělení berylia z kyselých roztoků nebo rmutů používaných při hydrochemické těžbě rud.

Vynález se týká zkoncentrování a oddělení berylia z kyselých roztoků nebo rmutů používaných při hydrochemické těžbě rud, zejména z kyselých sorpčních odpadů při těžbě uranu.

V současné době se při hydrochemických metodách těžby kovů, například při kyselém loužení uranových rud, neprovádí ze vzniklých roztoků nebo rmutů separace ostatních naloužených doprovodných prvků, z nichž se některé vyskytují v technologických médiích v poměrně vysoké koncentraci. Při jednorázovém loužení rozpojené rudy, například uranové v chemických úpravnách se po odseparování primárně těženého kovu a případné úpravě pH deponují zbytkové roztoky na kalištích, čímž dochází ke znehodnocování a ztrátám již vytěžených kovů. Při opakovaném využívání loužících roztoků představují doprovodné naloužené složky nepříjemný balast, který způsobuje komplikace při těžbě primárního kovu.

Tento stav je běžný při podzemním loužení uranových rud. Po separaci uranu se kyselé odpadní roztoky doplní loužícími chemikáliemi na požadované koncentraci a takto upravené se vrací k loužení. Postupný nárůst solnosti loužicích roztoků snižuje rychlost podzemního loužení uranu z uranové rudy, zvyšuje nebezpečí kolmatace pórů horniny krystalky vyloučených balastních solí a nepříznivě ovlivňuje proces separace uranu z technologických roztoků. Uvedené nedostatky hydrochemické těžby rud se vztahují ke všem doprovodným prvkům primárně těžkého kovu, zejména však k hliníku, který představuje z hlediska daného procesu hlavní balastní složku kyselého loužení přírodních hlinitokřemičitanů.

Svými chemickými vlastnostmi a chováním se hliník velmi podobá berylium, které ho prakticky v přírodě všude doprovází a vyskytuje se v malých koncentracích i v kyselých roztocích používaných při hydrochemické těžbě uranu. Berylium je jedním z prvků, jehož výskyt ve vyšších využitelných koncentracích je vzácný a lokálně hodně omezený.

Dosavadní způsoby získávání roztoků o vyšší koncentraci berylnatých iontů spojené s jejich oddělením jsou podmíněny dostupností jeho minerálů a vycházejí v podstatě ze zpracování minerálu berylu, respektive jeho koncentrátu. V průmyslové praxi to představuje energeticky značně náročné způsoby, kde je nejdříve koncentrát berylu termicky upraven, ať již žíháním samotného koncentrátu při vysoké teplotě, nebo jeho spékáním s alkaliemi nebo fluorokřemičitanem sodným. Jeho dalším zpracováním se podle jednotlivých, poměrně náročných technologických výrobních postupů získávají koncentrované roztoky síranu nebo fluoridu berylnatého, ze kterých se neutralizací alkalickými činidly oddělí vysrážením hydroxid berylnatý jako výchozí surovina k výrobě berylia a jeho sloučenin.

Využití procesu iontové výměny k získání roztoků obohacených berylnatými ionty se provádí převážně v laboratorním měřítku při analytickém stanovení berylia.

Tyto nevýhody podstatně omezuje způsob zkoncentrování a oddělení berylia z kyselých roztoků rmutů používaných při hydrochemické těžbě rud podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že berylnaté ionty se spolu s ostatními kationty zachycují na kyselém měniči kationtů v rozmezí hodnot pH 0 až 4, následně se elucí roztok obsahujícím síranové a amonné ionty při současném vzniku krystalů kamenců trojmocných kovů, hlavně kamence hlinitoamonného, převádějí do kapalné fáze, která se po oddělení z reakční směsi a po doplnění síranových a amonných iontů na původní koncentraci elučního roztoku použije znovu v elučním procesu k dosažení postupného zvyšování koncentrace berylnatých iontů v opakovaně používané kapalné fázi, ze které se berylium oddělí a dále zkoncentruje jednorázovou neutralizací do sraženiny nebo extrakcí do kapalné organické fáze.

K eluci se použije roztoku kyseliny sírové nebo síranu alkalických kovů, případně jejich vzájemné směsi, a síranu nebo hydrosíranu amonného s výslednou koncentrací síranových iontů v rozmezí 50 až 800 g/l a amonných iontů v rozmezí 2 až 200 g/l. Jednorázová neutralizace se provádí do pH menšího než 9 neutralizačními činidly a při jednorázové extrakci se používají alkylderiváty kyseliny fosforečné rozpuštěné v organických rozpouštědlech.

Výhodou způsobu zkoncentrování a oddělení berylia podle vynálezu je to, že bezprostředně souvisí svou technologickou návazností se způsobem získávání hliníku z kyselých médií hydrochemické těžby rud i se způsobem jejich regenerace. Umožňuje získávat vzácný kov berylium méně obvyklým, ale za to vysoce efektivním způsobem, než je tomu při způsobech vycházejících ze zpracování minerálu berylu, respektive jeho koncentrátu, které jsou komplikovány mnohými těžkostmi spojenými s jeho obohacováním a jsou způsobeny v podstatě tím, že na světě neexistuje tak bohaté naleziště berylu, aby jeho explotace byla dostatečná ekonomická. Způsobem podle vynálezu je možno dosáhnout komplexnějšího využití rud bez nároku na další louží cí reagancie a získat tak výhodně významné množství berylia ve formě průmyslově snadno využitelného beryliového koncentrátu. V následné části popisu je uveden příklad možného způsobu konkrétního provedení způsobu podle vynálezu.

P ř í k l a d

Kyselý roztok po sorpci uranu o koncentraci 4 g/l hlinitých a 1,8 mg/l berylnatých iontů je veden do kolony s náplní silně kyselého měniče kationtů typu sulfonovaný styrendivinyl benzen. Měnič kationtů nasycený hlinitými ionty na kapacitu 12 g/l a obsahující zachycení berylnaté ionty se vyčerpá z kolony a eluuje se roztokem obsahujícím 50 g/l kyseliny sírové a 400 g/l síranu amonného, přičemž hliník se vylučuje ve formě krystalů kamence hlinitoamonného a berylium zůstává v kapalné fázi, která se filtrací na sítě 0,7 mm a následnou filtrací na tkanině oddělí od měniče kationtů a vyloučených krystalů kamence.

Po doplnění kapalné fáze kyselinou sírovou a síranem amonným na původní koncentraci se roztok použije znovu k eluci. Opakovaným použitím dochází v něm k postupnému zvyšování obsahu berylia, takže po 30ti cyklech roztok obsahuje 40 mg/l berylnatých iontů. Takto získaná kapalná fáze se neutralizuje amoniakem do pH 8, přičemž z jednoho litru vznikne sraženina,

která po vysušení při 105 °C představuje výtěžek 3,5 g s obsahem 1,12 % Be. Vynález lze použít všude, kde se získávají kovy hydrochemickým způsobem loužením kyselými roztoky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zkoncentrování a oddělení berylia z kyselých roztoků nebo rmutů používaných při hydrochemické těžbě rud, zejména z kyselých sorpčních odpadů při těžbě uranu, vyznačený tím, že se berylnaté ionty spolu s ostatními kationty zachycují v rozmezí hodnot pH 0 až 4 na kyselém měniči kationtů, následně se elucí roztokem obsahujícím síranové a amonné ionty při současném vzniku krystalů kamenců trojmocných kovů, hlavně kamence hlinitoamonného, převádějí do kapalné fáze, která se po oddělení z reakční směsi a po doplnění síranových a amonných iontů na původní koncentraci elučního roztoku použije znovu v elučním procesu k dosažení postupného zvyšování koncentrace berylnatých iontů v opakovaně používané kapalné fázi, ze které se berylium oddělí a dále zkoncentruje jednorázovou neutralizací do sraženiny nebo extrakcí do kapalné organické fáze.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k eluci použije roztoku kyseliny sírové nebo síranu alkalických kovů, případně jejich vzájemné směsi, a síranu nebo hydrosíranu amonného s výslednou koncentrací síranových iontů v rozmezí 50 až 800 g/l s výhodou 300 až 400 g/l, a koncentrací amonných iontů v rozmezí 2 až 200 g/l, s výhodou 80 až 120 g/l.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se neutralizace berylnatými ionty obohacené kapalné fáze provádí do pH menšího než 9 neutralizačními činidly, s výhodou amoniakem, a k extrakci se používají alkylderiváty kyseliny fosforečné rozpuštěné v organických rozpouštědlech, s výhodou roztok kyseliny di-(2-etylhexyl)fosforečné a tributylfosfátu v tetrachlorethylenu.

Severografia, n. p., závod 7, Most