



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255488

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 10 03 86
(21) PV 1634-86.W

(51) Int. Cl.⁴
C 22 B 34/12

(40) Zveřejněno 16 07 87
(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

MATOUŠ VÁCLAV, PECÁK VÁCLAV ing. CSc., TYMPL MILAN, PRAHA

(54) **Způsob výroby oxychloridu zirkonia z odpadních kalů po zpracování
uranových rud extrakcí kyselinou sírovou**

Řešení se týká přípravy oxychloridu zirkonia, určeného jako surovina pro výrobu čistého zirkonia, nebo pro výrobu některých anorganických pigmentů, nebo sloužící jako zdroj pro některé keramické výrobky apod. Po zpracování některých uranových rud extrakcí kyselinou sírovou a dalším zpracování fosforečnanem amonným odpadaly až dosud obtížné kaly, obsahující převážnou směs kyselého a zásaditého fosforečnanu zirkonia, jež bylo nutno vhodně blokovat a zajistit ve zvláštních uložistích.

Podstatou je konverze zmíněného fosforečnanového kalu, obsahujícího zirkonium, v roztoku vroucího hydroxidu sodného, odfiltrováním nerozpustné pevné fáze, v podstatě hydroxidu zirkoničitého, přičemž z filtrátu vykrystaluje jako vedlejší produkt fosforečnan sodný; pevný fáze se rozpustí ve zředěné kyselině chlorovodíkové a po zkoncentrování získaného roztoku se krystalizací připravuje produkt oxychloridu zirkonia. Efluenty jak z hydrolýzy, tak i azeotropický destilát z konečného koncentráту se vrací vždy na začátek operace v následující šarži, a tvoří tak uzavřenou technologii.

Vynález se týká způsobu výroby oxychloridu zirkonia z odpadních kalů, po zpracování uranových rud extrakcí kyselinou sírovou a dalším zpracování extraktu silně bazickými anexy a konečně fosfátem amonným, obsahujících zirkonium ve formě směsných kyselých a bazických fosfátů; získaný oxychlorid zirkonia je určen zejména jako surovina pro výrobu čistého zirkonia, dále pro výrobu některých anorganických pigmentů, jako zdroj pro některé keramické teplotně odolné výrobky apod.

Současný celosvětový trend stálého rozšiřování nejrůznějších velkopřmyslových výroby a využívání i méně hodnotných surovin, projevuje se velmi neblahými účinky na stálé zhoršování životního prostředí. Toxické exhalace otravují vzduch, kapalně odpady znečišťují a otravují vodní toky a pevné odpady na skládkách znečišťují často nejen ovzduší, ale jsou i potenciálním zdrojem znečištění povrchových i spodních vod.

Proto zavádění nových výroby a ve značné míře i výroby již existující, jsou postihovány stále se zpřísnujícími se předpisy, jež vyžadují neškodnost vznikajících plyných, kapalných i pevných odpadů. V poslední době vznikají tak dokonce požadavky na tzv. uzavřené a bezodpadové technologie, jež jsou zaváděny zpravidla za cenu i vedlejších, tržně uplatnitelných výrobků a zvláště pak s uplatněním uzavřených recirkulací pomocných médií v cyklu výroby.

Příkladem takové výroby, z hlediska zajišťování energetických zdrojů - výroby uranových paliv - dnes životně mimořádně důležité, je zpracování chudých uranových rud. Rychlý rozvoj techniky a neprodleně nutné zajišťování výroby základních uranových koncentrátů, neposkytuje vždy dostatek času, aby se současně mohly zpracovat i některé, s uranem v rudě spolupřítomné a průmyslově důležité další prvky. Podle charakteru rudy jde zpravidla o hliník, železo, o příměsi prvků skupiny vanadu, skupiny wolframu a prvky vzácných zemin, zvláště thorium nebo zirkonium. Velmi často nejsou posud vypracovány vhodné technologie, jež by dovolily i výrobu zmíněných prvků či jejich sloučenin a odpad se hromadí na skládkách, kdy mnohdy je nutno jej obtížným a nákladným způsobem zajišťovat proti možnému znečištění životního prostředí.

Způsob podle vynálezu se dotýká jednoho z takových odpadů, kdy zpracováním uranových rud obsahujících zirkonium a to metodou extrakce kyselinou sírovou, následnou fixací komplexních kyselin uranyl-poly-sírových na silně bazických anexech a dalším zpracováním fosforečnanem amonným, rezultuje vedle žádaných uranových koncentrátů i odpadní kal, v podstatě směs kyselého a zásaditého fosforečnanu zirkoničitého. Zneškodnění kalu se obvykle provádí jeho alkalizací hydroxidem vápenatým a uložením v předepsaných skládkách.

Zmíněné nedostatky odstraňuje technologické zpracování zmíněného kalu způsobem preparace oxidu zirkonia podle vynálezu.

Podstatou vynálezu je způsob výroby oxychloridu zirkonia z odpadních kalů, po zpracování uranových rud extrakcí kyselinou sírovou a dalším zpracováním anexy a fosfátem amonným, obsahujících zirkonium ve formě směsných kyselých a bazických fosfátů, vyznačený tím, že od vodné fáze oddělený pevný kal o sušině vyšší než 40 % se smísí s roztokem hydroxidu sodného, z vařicí směsi se oddělí pevná fáze a rozpustí se za varu v kyselině chlorovodíkové, načež po zahuštění se získá krystalický produkt oxychloridu zirkonia $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Přitom z alkalických matečných louhů se krystalizací získá jako vedlejší produkt fosforečnan sodný a efluent po separaci se vrátí do výrobního cyklu. Stejně tak oddestilovaná kyselina chlorovodíková se vrátí zpět do výrobního cyklu, takže postup, s výjimkou nerozpuštěných vstupních látek, pracuje bezodpadově. Postup je velmi blízký čsl. aut. osv. 195 888, který je určen jako "Způsob zpracování železotitanových rud".

Způsob preparace oxychloridu zirkonia ze zmíněných kalů je dále ilustrován podrobněji v příkladech provedení, jež však možnosti preparace zcela nepokrývají a obměnou např. hydroxidu sodného za draselný aj. nebo obměnou kyseliny chlorovodíkové za sírovou nebo např. fluorovodíkovou apod. lze výrobu, s rezultujícím příslušným produktem rovněž realizovat.

P ř í k l a d

200 g ostře odsátého kalu, po anexové izolaci uranu metodou komplexních kyselin uranyl-poly-sírových a následným zpracováním fosforečnanem amonným, se sušinou vyšší než 40 % hmot. a o hrubém složení $\text{Zr}/\text{OH}/\text{PO}_4 \cdot \text{Zr}/\text{HPO}_4/2$, rozmícháno v 800 cm^3 roztoku hydroxidu sodného o hmotné koncentraci 10 až 14 % a získaná suspenze o celkovém objemu $1\,000 \text{ cm}^3$ přivedena k varu a zahuštěna na objem 300 cm^3 .

Získaný koncentrát zředěn alkalickou vodnou promývkou filtračního koláče Zr/OH_4 z minulé šarže o celkovém množství 700 cm^3 . Směs povařena, sraženina zfiltrována a filtrační koláč promyt 1,5 objemem horké vody.

Z filtrátu po ochlazení získáno 95 g fosforečnanu sodného, efluent po oddělení krystalů vrácen do fáze alkalické hydrolyzy na počátku operace, po doplnění obsahu hydroxidem sodným (další šarže).

Filtrační koláč po promytí vodou suspendován v 100 cm^3 vody + 50 cm^3 koncentrované kyseliny chlorovodíkové za vzniku 250 cm^3 kyselé suspenze. Zahřáto k varu a nerozpustné podíly odstraněny a vymyty 25 ml vody.

Čirý filtrát zahuštěn asi na 80 cm^3 , azeotropicky oddestilovaná kyselina chlorovodíková vrácena zpět do fáze rozpouštění filtr. koláče (další šarže) a koncentrát podroben krystalizací. Získáno celkem $41,2 \text{ g ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, což podle hrubých analytických bilancí (počítáno na vstupní surový odpad fosfátů zirkonia) odpovídá výtěžku asi 86 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby oxychloridu zirkonia z odpadních kalů, po zpracování uranových rud extrakcí kyselinou sírovou a dalším zpracováním anexy a fosfátem amonným, obsahujících zirkonium ve formě směsných kyselých a bazických fosfátů, vyznačený tím, že od vodné kyselé fáze oddělený pevný kal o sušině vyšší než 40 % se smísí se tří- až pětinasobným množstvím roztoku hydroxidu sodného o vyšší koncentraci než 10 % hmot., směs se za varu za míchání zkoncentruje na 1/3 objemu, zředí se znovu vodou na původní objem a z vařící směsi se oddělí pevná fáze, jež se promyje až trojnásobkem objemu vody, načež se promytá pevná fáze rozpustí za varu v 1/2 až 1/5 objemu kyseliny chlorovodíkové o koncentraci výhodně 10 % hmot., nerozpustný zbytek se oddělí a čirý efluent se zahustí až na 1/3 svého objemu a z koncentráту se získá produkt krystalizací.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že z filtrátu po alkalické hydrolyze se krystalizací získá jako vedlejší produkt fosforečnan sodný a odpadní matečný louh se recykluje do fáze rozpouštění vstupního kalu v roztoku hydroxidu sodného.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že z roztoků v kyselině chlorovodíkové azeotropicky oddestilovaná kyselina se recykluje zpět do fáze rozpouštění surového hydrolyzovaného produktu.