



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 731

(21) PV 655-89.U
(22) Přihlášeno 01 02 89

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 06 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 25/04

(75) Autor vynálezu MATOUŠ VACLAV,
TYMPL MILAN,
JAKEŠ DUŠAN ing. CSc., PRAHA
VÉBR ZDENĚK ing., BOREK U ČESKÝCH BUDĚJOVIC,
STEFFAN OTTO ing.,
VANĚK JIRÍ prom.chem., ČESKÁ LÍPA

(54) Způsob výroby oxichloridu zirkonia

(57) K filtrátu, získanému rozpuštěním kalu v kyselině sírové a následnou filtrací, se přidá roztok síranu železitého, obsahující 10 až 15 g Fe vztaženo na 1 kg hmotnosti sušiny kalu a takto upravený výluh se smísí s vodným roztokem uhličitanu sodného, který se přidá do pH 7 až 8. Suspenze se zfiltruje, filtrát se okyselí s výhodou H_2SO_4 do pH nižšího než 1 a za přídavku křemelin se srazí roztokem hydroxidu sodného do pH 10,5 až 11,0. Vzniklá sraženina se promyje vodou s přidaným koagulantem, až obsah iontů Cl^- a SO_4^{2-} klesne na úroveň obvyklou v běžné pitné nebo užitkové vodě. Oddělená sraženina se louží zatepla v koncentrované HCl a po filtraci se roztok přivede ke krystalizaci na $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Takto získaný produkt se může ještě promýt na filtru bezvodým acetonem.

Vynález se týká způsobu výroby oxichloridu zirkonia z kalů po zpracování uranových rud loužením a po získání hlavního podílu uranu.

Při zpracování roztoků z loužení uranových rud a po jejich chemickém zpracování a oddělení většiny uranu ve formě roztoku zůstane v usazených kalech vedle zbytků strženého uranu řada prvků jako zirkonium, železo, vápník, vanad, molybden a mnoho dalších v malých koncentracích. Co do množství a technického významu je důležité zirkonium. Je účelné je získat v podobě oxichloridu zirkonia.

Postupuje se většinou tak, že na kal se působí kyselinou sírovou a takto získaný roztok se suspendovanými komponentami se zfiltruje přes křemelinu. Filtrát se potom zpracovává různými postupy jako srážením extrakčně, frakční krystalizací atp. Přitom se musí přihlížet k druhu loužené rudy, koncentraci a stupni kyselosti eluátu a brát v úvahu i ostatní doprovodné komponenty.

Nevýhodou je, že každé řešení je specifické pro každý konkrétní případ. Ani jedno řešení nelze beze zbytků použít jinde při odlišném mineralogickém složení rud, ani pro jiné varianty postupu hlavní technologie separace uranu.

Tato nevýhoda se odstraní způsobem výroby oxichloridu zirkonia podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že k filtrátu se přidá roztok síranu železitého, obsahující 10 až 15 g Fe vztaheno na 1 kg sušiny původního kalu a takto upravený kyselý vodný výluh se smísí s vodným roztokem uhličitanu sodného, jehož množství se řídí podle sledované hodnoty pH, přičemž výsledná hodnota pH se upraví na 7 až 8. Získaná suspenze se zfiltruje s výhodou za sníženého tlaku přes skleněný sintr převrstvený křemelinou, filtrát z této filtrace se okyslí s výhodou H_2SO_4 do pH nižšího než 1, přidá se křemelinu v množství alespoň 200 g vztaheno na 1 kg sušiny původního kalu a sráží roztokem hydroxidu sodného do pH 10,5 až 11,0, vzniklá sraženina se promývá buď vodou na filtru, nebo opakovanou dekantací vodou s přidáním koagulantem, například akrylátového typu, do snížení obsahu Cl^- a SO_4^{2-} na hodnotu obvyklou v užitkové vodě. Oddělená sraženina se louží zatepla koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, zfiltruje a takto získaný roztok se přivede ke krystalizaci na $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Takto získaný produkt se může promýt na filtru bezvodým acetonem.

Jak ukázala provedená analýza, je způsobem podle vynálezu připravený oxichlorid zirkonia chemicky i radiačně velmi čistý. Dále uvedené hodnoty jsou v jednotkách ppm. As.. 22, Ge.. pod 10, Bi.. pod 10, Zn.. pod 20, Ni.. pod 50, Ba.. 392, Mo.. pod 10, U.. pod 10, Th.. 8 a další prvky se pohybují většinou v desítkách ppm. Analýza byla provedena pro 31 doprovodných prvků.

Radioaktivita takto získaného krystalického produktu nepřesahuje 10 Bq na 1 gram.

Postup výroby oxichloridu zirkonia podle vynálezu je blíže vysvětlen na příkladu provedení, který však možnosti využití vynálezu neomezuje.

Příklad

K 63,6 g kalu bylo přidáno za míchání postupně celkem 22,2 ml technické kyseliny sírové o koncentraci 96 % hmotnostních, čímž se teplota zvýšila cca na 110 °C. Po dalším přidání 14 ml užitkové vody klesla teplota na cca 80 °C. Vzniklá horká kyselá suspenze byla míchána po dobu 30 až 40 minut. Po této době bylo k suspenzi přidáno 50 ml užitkové vody a vzniklá suspenze byla zfiltrována za sníženého tlaku přes skleněný sintr S1, převrstvený křemelinou. Filtrační rychlost odpovídala cca 0,15 až 0,25 ml za minutu na 1 cm² filtrační plochy při použití vodní vývěvy.

K cca 100 ml filtrátu bylo přidáno 20 ml 0,1 M vodního roztoku síranu železitého a takto upravený kyselý roztok byl smíšen s vodným roztokem uhličitanu sodného, připraveným rozpuštěním 93 g bezvodého Na_2CO_3 v 0,5 l užitkové vody. Výsledné pH bylo 7,0 až 8,0. Získaná suspenze byla zfiltrována přes skleněný sintr převrstvený křemeli-

nou za sníženého tlaku. Filtrační rychlost odpovídala cca 4,6 ml za minutu na 1 cm² filtrační plochy. Z takto oddělených nerozpustných podílů je možno izolovat ještě zbytky uranu.

Filtrát byl okyselen za intenzivního míchání zředěnou H₂SO₄ do pH nižšího než 1. K získanému kyselému roztoku bylo přidáno 5 g křemeliny a za míchání byl přidáván 40% vodný roztok NaOH, až pH dosáhlo hodnoty 11. Vzniklá suspenze byla nalita do 1,2 litru užitkové vody, která obsahovala 10 ml 0,1% roztoku koagulačního činidla. Po pomalém promíchání se nechal kal sedimentovat a vzniklá usazenina byla opakovaně vypírána užitkovou vodou až úroveň obsahu iontů Cl⁻ a SO₄²⁻ iontů dosáhla hodnoty běžné u užitkové vody. Vypraný kal byl zfiltrován přes skleněný sintr překrytý papírovým filtrem. Takto získaný hydratovaný oxid zirkoničitý byl dále zpracován na ZrOCl₂·8H₂O dále uvedeným postupem.

75 g ZrO₂·n H₂O bylo rozpuštěno za tepla ve 37% HCl a získaný roztok byl zfiltrován přes skleněný sintr převrstvený křemelinou. Čirý filtrát byl ponechán krystalizaci při 20 °C. Krystalický produkt ZrOCl₂·8 H₂O byl oddělen od matečného roztoku filtrací za sníženého tlaku přes skleněný sintr, ostře odsát a nakonec přelit bezvodým acetonem. Matečný roztok po krystalizaci se může přidat do kalu, zpracovávaného při další šarži. Tak bylo získáno 4,11 g ZrOCl₂·8 H₂O, tj. cca 20 % hmotnosti, vztaženo na sušinu vstupního kalu. Radioaktivita produktu nepřesahovala 10 Bq na 1 gram.

Veškeré pevné odpady, například křemelina, nerozpuštěné podíly z loužení apod., lze zpracovat podle autorského osvědčení č. 211 181.

Vynález lze využít při rafinaci zirkoniového kalu získaného při chemické úpravě rud frakčním srážením kyselého eluátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby oxichloridu zirkonia z kalů po zpracování uranových rud loužením a dalšími operacemi, jimiž se získá většina uranu ve formě roztoku a ostatní doprovodné prvky, zvláště zirkonium, zůstávají v kalech, vyznačující se tím, že k filtrátu získanému rozpuštěním kalu v kyselině sírové a zředěním vodou s následnou filtrací se přidá roztok síranu železitého, obsahující 10 až 15 g Fe vztaženo na 1 kg sušiny kalu, a takto upravený kyselý vodný výluh se smísí s vodným roztokem uhličitanu sodného, jehož množství se řídí podle sledované hodnoty pH, přičemž se tato hodnota upraví na 7 až 8 a získaná suspenze se zfiltruje, s výhodou za sníženého tlaku, přes skleněný sintr převrstvený křemelinou, filtrát z této filtrace se okyselí, s výhodou H₂SO₄, do pH nižšího než 1, přidá se křemelina v množství alespoň 200 g na 1 kg sušiny kalu a sráží roztokem hydroxidu sodného do pH 10,5 až 11,0, vzniklá sraženina se promývá buď vodou na filtru, nebo opakovanou dekantací s přidáním koagulantem, například akrylátového typu do snížení obsahu iontů Cl⁻ a SO₄²⁻ na hodnotu obvyklou v běžné užitkové vodě, oddělená sraženina se louží zatepla koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou zfiltruje a takto získaný roztok se přivede ke krystalizaci na ZrOCl₂·8H₂O a takto získaný produkt se případně oddělí filtrací.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že po filtraci se ZrOCl₂·8H₂O promyje na filtru bezvodým acetonem.