



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 834

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 55/07

(21) PV 8337-87.G

(22) Přihlášeno 19 11 87

(40) Zveřejněno 12 05 89

(45) Vydáno 14 12 90

(75)

Autor vynálezu

SVOBODA KAREL ing. CSc., HARTMAN MILOSLAV ing. CSc.,
JAKUBEC KAREL RNDr. CSc., PRAHA, BEJROVÁ VĚRA ing., LITOMĚŘICE

(54)

Způsob tepelného rozkladu směsi štavelanů vzácných zemin s vyšším obsahem ceru

(57) způsob tepelného rozkladu směsi štavelanů vzácných zemin s vyšším obsahem spočívajícím ceru v tom, že vlhká směs oxalátů vzácných zemin je rozkládána dvoustupňově ve fluidní vrstvě inertního materiálu, přičemž v prvním stupni je směs oxalátů vysušena za teploty fluidní vrstvy 100 až 250 °C a ve druhém stupni je za teplot 400 až 600 °C vysušená směs dále rozložena na směs oxidů a oxokarbonátů vzácných zemin s vysokým podílem čtyřmocného ceru, 92 až 98 %, která je rozpuštěna v mírném přebytku koncentrované kyseliny dusičné a dále vedena k selektivní extrakci čtyřmocného ceru. Řešení je možno využít při separaci ceru od ostatních vzácných zemin ze štavelových koncentrátů vzácných zemin z různých surovin, např. kola-apatitu nebo bastnezitu.

Vynález se týká způsobu tepelného rozkladu směsi šřavelanů vzácných zemin s vyšším obsahem ceru, zejména šřavelanových sráží vzácných zemin z Kola-apatitů, s cílem získání oxidického praženice s vysokým obsahem čtyřmocného ceru a dobře rozpustného v koncentrované 30 až 65% kyselině dusičné.

Zpracováním Kola-apatitů s obsahem 0,3 až 0,8 % oxidů vzácných zemin na fosforečná hnojiva lze ve výrobním procesu separovat fosforečnany hlavně lehčích lanthanoidů s výtěžností 70 až 80 %. Fosforečnanový koncentrát je dále z balastních látek rozpouštěním v kyselině dusičné, úpravou pH a vysrážením směsí oxalátů vzácných zemin pomocí kyseliny šřavelové. Podobně při zpracování a čištění jiných surovin, např. bastnezitových, je v určitém stupni dosaženo zkoncentrování vzácných zemin ve formě oxalátové sráže. Obsah ceru v těchto směsích bývá obvykle oproti ostatním prvkům vzácných zemin vyšší, obvykle desítky procent.

Pro další zpracování a oddělení jednotlivých prvků vzácných zemin je důležité separovat cer. Pro extrakční způsob oddělení ceru od ostatních vzácných zemin, např. z vodného roztoku dusičnanů pomocí tributylfosfátu, je nutné převést co největší množství ceru v tuhé fázi na CeO_2 a zároveň zajistit relativně snadnou rozpustnost produktu v koncentrované kyselině dusičné.

Podstatou tohoto vynálezu je dvoustupňový tepelný rozklad vlhké směsi oxalátů vzácných zemin ve fluidní vrstvě inertního materiálu, přičemž v prvním stupni je směs oxalátů vzácných zemin vysušena za teploty fluidní vrstvy 100 až 250 °C a ve druhém stupni je za teplot 400 až 600 °C částečně vysušená směs oxalátů rozložena na směs oxidů a oxokarbonátů vzácných zemin s vysokým podílem čtyřmocného ceru, který činí 92 až 98 % z celkového ceru.

Vzhledem k nízkému stupni sintrace oxidů vzácných zemin je výsledný produkt poměrně dobře rozpustný v mírném přebytku koncentrované kyseliny dusičné.

Sušení vlhkých oxalátů vzácných zemin s 20 až 45 % volné vody či 30 až 60 % celkového obsahu vody, tj. volné i krystalové, se použije fluidní vrstva inertního materiálu, např. písku, zahřívána buď přímo spaliny, odpadními plyny z druhého stupně rozkladu oxalátů nebo nepřímo parním topením umístěným ve vrstvě. Průtok plynů fluidní vrstvou je takový, aby vysušený produkt ulétával z vrstvy a mohl být zachycen v cyklonu a na tkaninovém filtru a zároveň aby neulétávaly inertní částice tvořící fluidní vrstvu. K omezení segregace částic a zlepšení míchání částic ve fluidní vrstvě je vhodný konusový tvar spodní části fluidní sušárny. Podle potřeby je možné část nedostatečně vysušeného produktu recirkulovat.

Druhý stupeň tepelného rozkladu je realizován opět ve fluidní vrstvě inertních částic za teplot 400 až 600 °C. Dávkování směsi vysušených nebo částečně vysušených oxalátů se provádí pneumotransportem do spodní části fluidní vrstvy, do oblasti těsně nad distributorem plynu. Ohřev fluidní vrstvy je možný spaliny zemního plynu nebo jinými horkými plyny s obsahem minimálně 10 % obj. kyslíku a maximálně 10 % obj. oxidu uhličitého. V plynu nesmějí být obsaženy SO_2 , NO ani organické sloučeniny, které by snižovaly stupeň oxidace ceru.

Produkty rozkladu jsou buď jímány jako úlet v cyklonu nebo jako směs materiálů z přepadu fluidní vrstvy. S rostoucí dobou setrvání částic oxalátů a oxidů vzácných zemin ve fluidní vrstvě klesá teplota fluidní vrstvy. Např. pro úletové uspořádání je teplota vrstvy 480 až 600 °C, zatímco při fluidní vrstvě s přepadem a setrváním částic řádově hodiny je vhodná teplota 400 až 480 °C.

Produkty tepelného rozkladu mohou být podle potřeby částečně recirkulovány.

Vyrobený oxidický praženec je dále zpracován rozpouštěním v mírném přebytku koncentrované kyseliny dusičné a po úpravě pH je čtyřmocný cer prakticky kvantitativně extrahován z vodné do organické fáze pomocí tributylfosfátu a takto oddělen od ostatních trojmocných iontů prvků vzácných zemin.

Příklad provedení:

Směs šťavelanů vzácných zemin s obsahem 50 % volné a krystalové vody, obsahem ceru 15 hmotnostních obsahy jiných prvků vzácných zemin na úrovni desetin až jednotek procent, s hlavními balastními látkami CaF_2 , fosforečnany vzácných zemin a TiO_2 na úrovni pod 1 % hmotnostní byla částečně vysušena ve fluidní vrstvě částic písku 0,3 až 0,5 mm při teplotě 210 °C na zbytkový obsah vázané vody 12 až 13 % hmotnostních. Režim sušení byl úletový, s recirkulací poloviny odloučeného produktu sušení.

Ve druhém stupni bylo v úletovém uspořádání tepelného rozkladu ve fluidní vrstvě písku 0,2 až 0,3 mm s recirkulací třetiny odloučeného praženice dosaženo 96% konverze celkového ceru na CeO_2 . Oxidický praženec byl rozpuštěn ve 40% HNO_3 a čtyřmoený cer byl po úpravě pH extrakčně oddělen od ostatních trojmocných prvků vzácných zemin.

Vynález je možno využít při separaci ceru od ostatních vzácných zemin ze šťavelanových koncentrátů vzácných zemin z různých surovin, např. Kola-apatitu nebo bastnezitu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob tepelného rozkladu směsi šťavelanů vzácných zemin s vyšším obsahem ceru vyznačený tím, že tepelný rozklad se provádí dvoustupňově ve fluidních vrstvách částic inertního materiálu nerozpustného v kyselině dusičné, např. písku, přičemž teplota fluidní vrstvy v prvním stupni je 100 až 250 °C a ve druhém stupni 400 až 600 °C, s výhodou 450 až 550 °C.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že plyny ohřívající nebo proudící fluidní vrstvou inertu ve druhém stupni obsahují minimálně 10 % objemových kyslíku a maximálně 10 % objemových oxidu uhličitého a neobsahují plyny a páry redukční povahy, např. SO_2 nebo organické sloučeniny.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že šťavelany vzácných zemin se suší v prvním stupni v úletovém režimu a ve druhém stupni se rozkládají buď v úletovém, nebo fluidačním režimu s částečnou recirkulací produktů.
4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že šťavelany vzácných zemin se ve druhém stupni dávkuje do spodní části fluidní vrstvy.