

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110245

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

Zgłoszono: 19.05.78 (P. 206975)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 26.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl<sup>2</sup>.

C01F 17/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Sabina Gośławska, Jerzy Kowalczyk, Leokadia Leszczyńska,  
Maksymilian Pająk, Wojciech Skrzypiński, Wanda Tylec

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,  
Wrocław (Polska)

## Ekstrakcyjny sposób oddzielania toru ( $\text{Th}^{4+}$ ) od kwaśnych roztworów soli lantanowców

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania toru ( $\text{Th}^{4+}$ ) od kwaśnych roztworów soli lantanowców, które powstają w procesie trawienia koncentratów lantanowcowych.

Sposób ten ma zastosowanie zwłaszcza w hydrometalurgii do roztworów chlorkowych i azotanowych.

Najbardziej znany sposób oddzielania toru od lantanowców polega na frakcjonowanej neutralizacji kwaśnego roztworu w celu wydzielenia wodorotlenku toru. Innym znanym sposobem jest oddzielanie toru oparte na różnicy rozpuszczalności siarczanów w temperaturze  $45^{\circ}\text{C}$ , w której rozpuszczalność siarczanu toru jest dużo wyższa niż rozpuszczalność siarczanów lantanowców. Znane są również sposoby ekstrakcyjnego oddzielania toru za pomocą ketonów takich jak metylocykloheksanon, metyloizobutyloketon, tlenek mezytylu; amin trzeciorzędowych i soli amin czwartorzędowych oraz związków fosforoorganicznych takich jak tlenek trój-n-oktylofosfiny, eter dwuizooamylowy kwasu fosforowego, trójbutylofosforan, kwas dwu-2-etyloheksylofosforowy.

Niedogodności znanych sposobów polegają na tym, że metody strąceniowe wymagają wielokrotnego stosowania złożonych operacji dla całkowitego oddzielenia toru. W metodach ekstrakcyjnych w większości przypadków stosowane ekstrahenty są mało selektywne, a ponadto niektóre z nich np. tlenek mezytylu rozkładają się z wydzieleniem substancji toksycznych.

Wynalazek dotyczy sposobu oddzielania toru ( $\text{Th}^{4+}$ ) od kwaśnych roztworów soli lantanowców polegającego na wielostopniowej ekstrakcji za pomocą związków fosforoorganicznych.

Istota wynalazku polega na tym, że roztwór o wartości  $\text{pH}=0,5$  do  $2,0$  zawierający sole toru ( $\text{Th}^{4+}$ ) i lantanowców poddaje się ekstrakcji za pomocą mieszaniny trójbutylofosforanu (TBP) i kwasu dwu-2-etyloheksylofosforowego (D2EHPA) rozpuszczonych w węglowodorach od  $\text{C}_6$  do  $\text{C}_8$  w temperaturze pokojowej. Zawartość TBP wynosi nie mniej niż  $0,1$  kmola w  $1\text{ m}^3$  mieszaniny a zawartość D2EHPA nie mniej niż  $8 \cdot 10^{-3}$  kmola w  $1\text{ m}^3$  mieszaniny, ze względu na występowanie w tym zakresie stężeń efektu synergetycznego. W wyniku ekstrakcji otrzymuje się ekstrakt organiczny zawierający tor i pozostałość nieorganiczną zawierającą sole lantanowców.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku polegają na tym, że proces biegnie w fazie ciekłej w szerokim zakresie stężeń i można go wykonać w aparatach, służących do ekstra-

kcji cieczy cieczą, o ogólnie znanej konstrukcji. Użycie mieszaniny TBP i D2EHPA zmieszanych w określonym stosunku ilościowym, na skutek występowania efektu synergetycznego silnie zwiększa efektywność i selektywność ekstrakcji w porównaniu z zastosowaniem każdego z tych ekstrahentów oddzielnie, co znacznie obniża koszty procesu. Sposób według wynalazku i występowanie efektu synergetycznego są bliżej objaśnione w przykładach wykonania.

**Przykład I.**  $2,62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  roztworu chlorków toru i lantanowców w kwasie solnym i wartości  $\text{pH}=1$  i stężeniu toru  $2,29 \text{ kg/m}^3$  oraz stężeniu lantanowców  $100 \text{ kg/m}^3$  poddaje się dwunastostopniowej ekstrakcji współprądowej w temperaturze pokojowej przez okres 600 s w każdym stopniu. Ekstrakcji dokonuje się za pomocą 12 porcji heptanowego roztworu o objętości  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  każda i o zawartości 0,129 kmola TBP w  $1 \text{ m}^3$  mieszaniny. W wyniku procesu otrzymuje się około  $2,62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  rafinatu pozbawionego toru i średnim stężeniu lantanowców równym  $86 \text{ kg/m}^3$  oraz  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  ekstraktu o średnim stężeniu toru wynoszącym około  $0,5 \text{ kg/m}^3$  i stężeniu lantanowców równym  $3,05 \text{ kg/m}^3$ .

**Przykład II.**  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  roztworu chlorków toru i lantanowców w kwasie solnym o wartości  $\text{pH}=1$  i stężeniu toru  $1,24 \text{ kg/m}^3$  oraz stężeniu lantanowców  $100 \text{ kg/m}^3$  poddaje się dziesięciostopniowej ekstrakcji współprądowej w temperaturze pokojowej przez okres 600 s w każdym stopniu. Ekstrakcji dokonuje się za pomocą 10 porcji heksanowego roztworu o objętości  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  każda i o zawartości 0,1 kmola D2EHPA w  $1 \text{ m}^3$  mieszaniny. W wyniku procesu otrzymuje się około  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  rafinatu pozbawionego toru i stężeniu lantanowców równym  $89,0 \text{ kg/m}^3$  oraz około  $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  ekstraktu o średnim stężeniu toru wynoszącym  $0,62 \text{ kg/m}^3$  i stężeniu lantanowców równym  $5,97 \text{ kg/m}^3$ .

**Przykład III.**  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  roztworu chlorków toru i lantanowców w kwasie solnym o wartości  $\text{pH}=1$  i stężeniu toru  $1,24 \text{ kg/m}^3$  oraz stężeniu lantanowców  $100 \text{ kg/m}^3$  poddaje się siedmiostopniowej ekstrakcji współprądowej w temperaturze pokojowej przez okres 600 s w każdym stopniu. Ekstrakcji dokonuje się za pomocą 7 porcji heksanowego roztworu o objętości  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  każda i o zawartości 0,129 kmola TBP i  $8,8 \cdot 10^{-3}$  kmola D2EHPA w  $1 \text{ m}^3$  mieszaniny. W wyniku procesu otrzymuje się około  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  rafinatu pozbawionego toru i stężeniu lantanowców  $99,22 \text{ kg/m}^3$  oraz około  $7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  ekstraktu o średnim stężeniu toru wynoszącym około  $0,866 \text{ kg/m}^3$  i stężeniu lantanowców wynoszącym  $0,55 \text{ kg/m}^3$ .

**Przykład IV.**  $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  roztworu azotanów toru i lantanowców w kwasie azotowym o wartości  $\text{pH}=1$  i stężeniu toru równym  $1,90 \text{ kg/m}^3$  oraz stężeniu lantanowców  $256 \text{ kg/m}^3$  poddaje się czterostopniowej ekstrakcji współprądowej w temperaturze pokojowej przez okres 600 s w każdym stopniu. Ekstrakcji dokonuje się za pomocą czterech porcji heptanowego roztworu o objętości  $1 \cdot 10^{-4}$ , każda i o zawartości 0,129 kmola TBP i  $2,65 \cdot 10^{-2}$  kmola D2EHPA w  $1 \text{ m}^3$  mieszaniny. W wyniku ekstrakcji otrzymuje się około  $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  rafinatu pozbawionego toru i stężeniu lantanowców wynoszącym  $254,02 \text{ kg/m}^3$  oraz około  $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  ekstraktu o średnim stężeniu toru wynoszącym  $1,90 \text{ kg/m}^3$  i stężeniu lantanowców  $1,98 \text{ kg/m}^3$ .

**Przykład V.**  $2,62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  roztworu chlorków toru i lantanowców w kwasie solnym o wartości  $\text{pH}=1,60$ , stężeniu toru  $2,36 \text{ kg/m}^3$  oraz stężeniu lantanowców  $147 \text{ kg/m}^3$  poddaje się czterostopniowej ekstrakcji współprądowej w temperaturze pokojowej przez okres 600 s w każdym stopniu. Ekstrakcji dokonuje się za pomocą czterech porcji heptanowego roztworu o objętości  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  każda i składzie podanym w przykładzie IV. W wyniku procesu otrzymuje się  $2,62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  rafinatu pozbawionego toru i stężeniu lantanowców  $145,2 \text{ kg/m}^3$  oraz  $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  ekstraktu o średnim stężeniu toru wynoszącym około  $1,55 \text{ kg/m}^3$  i stężeniu lantanowców  $1,17 \text{ kg/m}^3$ .

Jak widać z przykładów oddzielanie toru od roztworów soli lantanowców, stosowanie mieszaniny TBP i D2EHPA (przykłady III, IV i V) w porównaniu z zastosowaniem jako ekstrahenta roztworu TBP (przykład I) lub D2EHPA (przykład II) znacznie zwiększa efektywność i selektywność ekstrakcji.

W przypadku stosowania samego TBP lub D2EHPA równolegle z torem ekstrahuje się odpowiednio 14% i 11% lantanowców, natomiast przy stosowaniu mieszaniny TBP i D2EHPA, zmieszanych w stosunku określonym w istocie wynalazku, straty te wynoszą poniżej 1%.

#### Zastrzeżenie patentowe

Ekstrakcyjny sposób oddzielania toru ( $\text{Th}^{4+}$ ) od kwaśnych roztworów soli lantanowców, polegający na wielostopniowej ekstrakcji za pomocą związków fosforoorganicznych, z n a m i e n n y, t y m, że roztwór o wartości  $\text{pH}=0,5-2,0$  zawierający sole toru ( $\text{Th}^{4+}$ ) i lantanowców, ekstrahuje się w temperaturze pokojowej za pomocą roztworu mieszaniny trójbutylofosforanu i kwasu dwu-2-etyloheksylofosforowego w węglowodorach zawierających od sześciu do ośmiu atomów węgla w łańcuchu, przy czym zawartość trójbutylofosforanu wynosi nie mniej niż 0,1 kmola w  $1 \text{ m}^3$  mieszaniny, a zawartość kwasu dwu-2-etyloheksylofosforowego wynosi nie mniej niż  $8 \cdot 10^{-3}$  kmola w  $1 \text{ m}^3$  mieszaniny.