



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261321

(11)

(81)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 F 17/00

(22) Přihlášeno 19 08 87
(21) PV 6084-87.T

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

JANOŠ PAVEL ing., NOVÁK JAROMÍR prom. chem. CSc., Ústí nad Labem,
BROUL MIROSLAV ing. CSc., NEŠTĚMICE, LOUČKA TOMÁŠ ing. CSc.,
ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy uhličitánů prvků vzácných zemin

Při srážecí reakci se do kontaktu
kontinuálně přivádí roztok solí prvků
vzácných zemin o koncentraci 0,1 až
2,5 mol/litr a v potřebném množství amoniak
a oxid uhličitý. pH této míchané reakční
směsi musí být v rozmezí 3 až 9.

Vynález se týká způsobu přípravy uhličitánů prvků vzácných zemin.

Prvky vzácných zemin rozumíme prvky s atomovým číslem 57 až 71 včetně yttria a skandia. Uhličitany prvků vzácných zemin jsou důležitým meziproduktem při přípravě dalších sloučenin, především oxidů, vhodných například pro přípravu leštících prášků na bázi oxidu ceričitého i při izolaci prvků vzácných zemin. Oblast použití prvků a sloučenin vzácných zemin zahrnuje katalyzátory, jadernou energetiku, metalurgii atd.

Uhličitany prvků vzácných zemin se obvykle připravují srážením roztokem uhličitanu alkalického kovu, bylo popsáno i srážení pevným uhličitánem sodným. Tyto postupy v sobě vždy skrývají nebezpečí znečištění produktu buď samotným srážecím činidlem nebo nečistotami v něm přítomnými. V důsledku lokálního přesycení a zvýšení pH je vzniklá sraženina nehomogenní, což je při některých aplikacích nežádoucí a kromě toho to ztěžuje filtraci a praní sraženiny.

Byl navržen i diskontinuální způsob srážení roztoku solí prvků vzácných zemin plynným oxidem uhličitým a amoniakem podle čs. AO č. 252 287. Tento postup prakticky vylučuje znečištění produktu, nelze však vyloučit nehomogenitu sraženiny vzhledem k proměnným reakčním podmínkám. Pro každou vsáčku je nutno nastavovat počáteční parametry, lze pracovat jen s roztoky prvků vzácných zemin o koncentraci do cca 0,3 mol/l a pro výrobu ve stovkách tun ročně je způsob obtížně realizovatelný. Informace obsažené v citovém vynálezu neumožňují odvodit reakční podmínky pro kontinuální výrobu.

Řešením problému kontinualizace se jeví způsob přípravy uhličitánů prvků vzácných zemin srážením z vodného roztoku solí prvků vzácných zemin amoniakem a oxidem uhličitým podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že při srážecí reakci se do kontaktu kontinuálně přivádí roztok solí prvků vzácných zemin o koncentraci 0,1 až 2,5 mol na litr roztoku, amoniak a oxid uhličitý, vše v množství a poměru dostatečném k udržení hodnoty pH míchané reakční směsi v rozmezí 3 až 9.

Pro účely tohoto vynálezu zahrnujeme pod termín uhličitany prvků vzácných zemin i oxo-uhličitany, zásadité uhličitany a další sloučeniny, které mohou vznikat při realizaci způsobu podle vynálezu, zejména při srážení směsí solí prvků vzácných zemin.

Rozhodujícím pro předkládaný vynález bylo zjištění, že i při kontinualizaci srážení nedochází k neúplnému srážení a že lze pracovat s vyšší vstupní koncentrací solí prvků vzácných zemin v roztoku. Způsob podle vynálezu není příliš citlivý na případné kolísání pH, což snižuje nároky na regulaci a měření.

Realizace způsobu podle vynálezu je jednoduchá. Do reaktoru se stálou rychlostí přivádí roztok obsahující rozpustnou sůl prvku nebo prvků vzácných zemin a odvádí se suspenze sraženiny příslušných uhličitánů. Do reaktoru se současně s roztokem přivádí plynný oxid uhličitý v množství odpovídajícím množství přiváděných solí prvků vzácných zemin a stechiometrii srážecí reakce nebo vyšším. Vzhledem k tomu, že absorpce oxidu uhličitého není za podmínek srážení úplná, je z hlediska provedení nejjednodušší nastavit konstantní průtok oxidu uhličitého, který by odpovídal dostatečnému přebytku oproti stechiometrii srážecí reakce, nejlépe 1,5 až 5násobku.

Plynný amoniak se přivádí minimálně ve stechiometrickém množství a jeho průtok se reguluje tak, aby bylo pH reakční směsi udržováno v požadovaných mezích. Amoniak je možno přivádět společně s oxidem uhličitým, samostatně, případně ředěný vzduchem. K regulaci je možno využívat i průtok kapalně fáze.

Pro úplnost srážení a pro získání dobře filtrovatelné suspenze má rozhodující vliv pH reakční směsi, které musí být udržováno na hodnotě 3 až 9, nejlépe 4,4 až 7. Optimální hodnota pH je závislá na druhu použité soli, v menší míře na koncentraci a době zdržení

v reaktoru. Příznivý vliv na kvalitu produktu má i udržování hodnoty pH v rozmezí nejvýše dvou jednotek pH.

Koncentrace přiváděného roztoku solí prvků vzácných zemin nesmí překročit určitou horní mez, která je dána především velikostí reaktoru a dobou zdržení. Obecně je tato mez mnohem vyšší než při diskontinuálním provedení a činí 0,5 až 2,5 mol/l.

Teplota při srážení ovlivňuje úplnost srážení a kvalitu produktu jen málo. Nejvýhodnějším se jeví provádět srážení za teploty 20 až 50 °C.

Míchání reakční směsi zlepšuje homogenitu produktu.

Způsob podle vynálezu lze použít ke srážení kteréhokoliv z prvků vzácných zemin a jejich směsí.

P ř í k l a d 1

Ke srážení byl použit roztok chloridu ceritého o koncentraci 0,15 mol/l. Tento roztok byl kontinuálně přiváděn do reaktoru o objemu 1 litr stálou rychlostí 0,9 l/h. Současně byl přiváděn plynný oxid uhličitý rychlostí 25 l/h. Amoniak byl přiváděn spolu s oxidem uhličitým, jeho množství bylo regulováno tak, aby pH směsi bylo v rozmezí 5,6 až 5,8. Elektroda k měření pH byla umístěna na výstupu z reaktoru. Suspenze sraženin uhličitá ceritého byla z reaktoru kontinuálně odváděna a filtrována. Filtrát neobsahoval cer. Filtrační koláč byl vysušen při 105 °C. Podle rtg difrakční analýzy byla vysušená sraženina tvořena sloučeninou typu $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a dalšími neidentifikovanými krystalickými a amorfními podíly.

P ř í k l a d 2

Ke srážení byl použit roztok dusičnanů prvků vzácných zemin získaný extrakčním dělením, tzv. cerová frakce, která měla následující složení: obsah prvků vzácných zemin 0,3 mol/l, z toho Ce 87,3 %, La 6,8 %, Nd 2,5 % a Pr 0,6 %, ostatní nebyly stanovovány, obsah volné HNO_3 byl 1,2 mol/l. Roztok těchto dusičnanů byl stálou rychlostí 0,9 l/h přiváděn do míchaného reaktoru o objemu 1 litr. Současně byl přiváděn plynný oxid uhličitý v množství 60 l/h a spolu s ním plynný amoniak, jehož množství bylo regulováno tak, aby pH reakční směsi bylo 5,4 až 5,7. Během srážení se teplota reakční směsi ustálila na 42 °C. Vznikající suspenze byla odváděna z reaktoru a filtrována. Filtrát neobsahoval prvky vzácných zemin. Vysušením a vyžiháním byla připravena směs oxidů, která byla použitelná jako lešticí prášek na leštění skla.

P ř í k l a d 3

Ke srážení byl použit roztok dusičnanů prvků vzácných zemin získaný selektivním rozpouštěním koncentráty vzácných zemin. Roztok obsahoval 0,26 mol/l La^{3+} , 0,21 mol/l Ce^{3+} , 0,17 mol/l Nd^{3+} , 0,05 mol/l Pr^{3+} a další prvky vzácných zemin. Celková koncentrace prvků vzácných zemin byla 0,70 mol/l.

Tento roztok byl přiváděn stálou rychlostí 1,8 l/h do míchaného kontinuálního reaktoru o objemu 2 l, opatřeného zařízením na měření pH. Současně byl přiváděn plynný oxid uhličitý v množství 70 l/h a plynný amoniak, jehož množství bylo regulováno tak, aby pH reakční směsi bylo 7,5 až 8. Suspenze sraženiny byla odváděna z reaktoru a filtrována. Filtrát neobsahoval prvky vzácných zemin. Sraženina byla vysušena při 105 °C. Podle rtg difrakční analýzy a IČ spektrální analýzy je sraženina tvořená směsí uhličitů typu $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ a $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$. (Ln značí obecně prvky vzácných zemin).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy uhličitanů prvků vzácných zemin srážením z vodného roztoku solí prvků vzácných zemin amoniakem a oxidem uhličitým vyznačený tím, že při srážecí reakci se do kontaktu kontinuálně přivádí roztok solí prvků vzácných zemin o koncentraci 0,1 až 2,5 mol prvků vzácných zemin na litr roztoku, amoniak a oxid uhličitý, vše v množství a poměru dostatečném k udržení hodnoty pH míchané reakční směsi v rozmezí 3 až 9.