



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255434

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 F 17/00

(22) Přihlášeno 22 10 85

(21) PV 7553-85

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

JANOŠ PAVEL ing., VALAŠSKÉ MEZIRŘÍČÍ, NOVÁK JAROMÍR prom. chem. CSc.,
LOUČKA TOMÁŠ ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem, MATUŠEK MIROSLAV ing. CSc.,
JABLONEC nad Nisou, DUŠEK BOHUSLAV ing. CSc., PRAHA,
ŽEMLIČKA JAN ing. CSc., MALÁ SKÁLA

(54) Způsob získávání solí prvků vzácných zemin

Účelem je nalézt metodu znovuzískání solí prvků vzácných zemin z použitých leštících prášků, čehož se dosáhne tak, že na kal nebo suspenzi použitého leštícího prášku se působí směsí anorganické kyseliny a peroxidu vodíku při pH menším než 6. Anorganickou kyselinou se rozumí kyselina dusičná, fosforečná, sírová či chlorovodíková. Množství peroxidu vodíku je větší nebo rovno stechiometricky potřebnému.

Vynález se týká způsobu získávání solí prvků vzácných zemin z použitých leštících prášků na bázi oxidů vzácných zemin.

Leštící prášky jsou tvořeny směsí oxidů prvků vzácných zemin. Z těchto oxidů má leštící schopnost pouze oxid ceričitý nebo směs oxidů prvků vzácných zemin obsahující minimálně 50 % oxidu ceričitého, často bývá obsah oxidu ceričitého vyšší než 90 %. Z ostatních prvků vzácných zemin je nejvíce zastoupen lanthan, neodym a praseodym. Leštící prášky se připravují žíháním různých sloučenin prvků vzácných zemin při poměrně vysokých teplotách. Vzhledem k obsahu oxidu ceričitého a způsobu přípravy jsou leštící prášky nerozpustné v běžných kyselinách. K jejich rozkladu pro analytické účely se obvykle doporučuje alkalické tavení nebo dlouhodobý var s přebytkem kyseliny sírové.

Leštící prášky se používají převážně ve formě vodných suspenzí, které cirkulují v leštících strojích a po vyčerpání leštící schopnosti jsou odváděny do odpadu, čímž jsou nevratně znehodnoceny. Odpadní kaly obsahují kromě oxidů prvků vzácných zemin také určité množství odleštěného skla a v malé míře i zbytky leštících podložních materiálů, zpravidla organického původu. Mají alkalickou reakci.

Odpadní kaly se mohou stát významným zdrojem prvků vzácných zemin jednak pro přípravu leštících prášků, případně pro jiné aplikace - příprava sloučenin ceru nebo v některých případech i dalších prvků, např. neodymu, jehož význam v současné době prudce vzrůstá.

Překážkou při získávání prvků vzácných zemin z odpadních kalů je obtížný rozklad leštících prášků, jak bylo uvedeno výše.

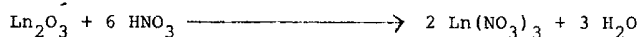
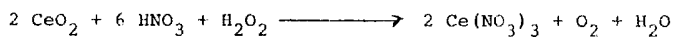
Je znám způsob, podle něhož se provádí žíhání odvodněných odpadních kalů, rozklad vyžíhaných odpadních kalů kyselinou sírovou, redukce čtyřmocného ceru a krystalizace podvojných síranů prvků vzácných zemin. Následuje konverze na hydroxidy a další zpracování známými metodami.

Jiný způsob spočívá v žíhání odpadních kalů spolu s uhličitánem amonným (15 až 30 %) při teplotě 400 až 500 °C po dobu 2 až 4 hodin. Tavenina se rozkládá kyselinou dusičnou zbavenou redukcujícími látkami při teplotě 100 až 120 °C.

Další navržený způsob rozkladu spočívá v reakci odpadních kalů s koncentrovanou kyselinou dusičnou. Tato reakce probíhá ovšem velmi obtížně. Rozklad se provádí za varu po dobu několika hodin.

Výhodnějším se jeví způsob získávání solí prvků vzácných zemin z odpadních kalů vznikajících při leštění skla leštivou na bázi oxidů prvků vzácných zemin podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na již použitý leštící prášek, obvykle ve formě suspenze či zahuštěného kalu, se působí směsí anorganické kyseliny, zvolené ze skupiny zahrnující kyselinu dusičnou, fosforečnou, sírovou či chlorovodíkovou, a peroxidu vodíku při pH menším než 6, přičemž množství peroxidu vodíku je větší nebo rovno stechiometricky potřebnému množství.

Podstatou tohoto vynálezu je zjištění, že peroxid vodíku podstatně urychluje rozklad odpadních kalů kyselinami. Lze použít např. směsi kyseliny dusičné s peroxidem vodíku, rozklad lze sumárně popsat rovnicemi:



Ln zde značí obecně některý z prvků vzácných zemin, pokud tvoří oxid uvedeného složení. Jak je vidět, peroxid vodíku zde působí jako redukční činidlo redukcující čtyřmocný cer.

Bylo zjištěno, že tento rozklad probíhá mnohem snadněji, než všechny předchozí postupy. Ve většině případů stačí k dosažení a udržení potřebné reakční teploty neutralizační, směšovací a vlastní reakční teplo, takže není potřeba dodávat energii. Pokud samovolný rozklad neprobíhá dostatečně rychle, stačí k zahájení reakce zahřátí, nejméně na 50 až 120 °C. Další výhodou tohoto postupu je, že odpadní kaly není třeba před zpracováním nijak upravovat, kromě případného částečného odvodnění např. usazováním. Po rozkladu se filtrací odstraní nerozložený podíl, tvořený převážně odleštěným sklem. Filtrát lze přímo zpracovat na leštici prášky, případně s použitím některého ze známých postupů na jiné sloučeniny prvků vzácných zemin.

K rozkladu lze použít zařízení, běžných v chemickém průmyslu. Odpadní kaly, případně částečně odvodněné, např. sedimentací, se smísí s peroxidem vodíku a pH směsi se upraví na hodnotu nižší než 6. Nejvhodnější je použití přebytku minerální kyseliny. Vhodná např. je směs peroxidu vodíku s kyselinou dusičnou. Není nutné, aby kyselina dusičná byla koncentrovaná (65%), ale ředění kyseliny není neomezené a souvisí především se stupněm odvodnění odpadních kalů. Totéž platí o peroxidu vodíku. Smísením uvedených složek dojde ke zvýšení teploty, což obvykle stačí k zahájení rozkladu, který pak probíhá samovolně. Doba rozkladu závisí na mnoha faktorech, mj. na složení suspenze odpadních kalů, koncentraci kyseliny, účinnosti míchání apod., pohybuje se v rozmezí od pěti minut do několika hodin, je však v každém případě kratší než při rozkladu kyselinou dusičnou bez peroxidu vodíku za jinak stejných podmínek. Pokud samovolný rozklad neprobíhá dostatečně rychle, lze jej urychlit zahřátím.

Hlavními výhodami uvedeného postupu jsou nízká energetická náročnost, jednoduché provedení v běžných zařízeních, minimální předběžné úpravy odpadních kalů.

P ř í k l a d 1

Byly použity odpadní kaly bez jakékoliv úpravy kromě sedimentace a odstranění části vody. Složení: voda - 63,9 %, obsah vzácných zemin v sušině 68,1 %, zbytek je především odleštěné sklo. pH suspenze bylo 10,2.

735,3 g odpadních kalů bylo smícháno v kádince se 75 ml 30% peroxidu vodíku a po částech bylo přilito 440 ml 65% kyseliny dusičné. Směs byla míchána bez zahřívání. Během 30 minut došlo ke zvýšení teploty na 60 °C, po hodině teplota opět poklesla. Po 2 hodinách bylo míchání ukončeno, směs byla ponechána ustát a pak zfiltrována. Bylo získáno 895 ml filtrátu, obsah vzácných zemin 188,8 g/l.

P ř í k l a d 2

Byly použity odpadní kaly o složení: voda 61,5 %, obsah vzácných zemin v sušině - 69,4 %. pH suspenze bylo 10,5.

701 g odpadních kalů bylo v kádince smícháno s 65 ml 30% peroxidu vodíku a po částech bylo přilito 400 ml 65% kyseliny dusičné. Směs byla zahřata na 80 °C, pak bylo zahřívání přerušeno a směs byla míchána hodinu. Po 4 hodinách stání byla směs zfiltrována, filtrát i filtrační koláč byly analyzovány. Bylo získáno 775 ml filtrátu, obsah vzácných zemin 225,8 g/l. Do filtrátu přešlo 93,4 % vzácných zemin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob získávání solí prvků vzácných zemin z odpadních kalů vznikajících při leštění skla leštivy na bázi oxidů prvků vzácných zemin vyznačený tím, že na již použitý leštící prášek, obvykle ve formě suspenze či zahuštěného kalu, se působí směsí anorganické kyseliny, zvolené ze skupiny zahrnující kyselinu dusičnou, fosforečnou, sírovou či chlorovodíkovou, a peroxidu vodíku při pH menším než 6, přičemž množství peroxidu vodíku je větší nebo rovno stechiometricky potřebnému množství.