

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110 816

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.09.78 (P. 209767)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C01F 17/00

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

Twórcy wynalazku: Zbigniew Regiewicz, Ryszard Błaszczyk, Zbigniew Bagdach

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

Sposób oczyszczania chlorków i wodorotlenków ziem rzadkich

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania chlorków i wodorotlenków ziem rzadkich od ziem alkalicznych, a w szczególności od wapnia. Otrzymane czyste wodorotlenki są potrzebne do produkcji miszmetalów metodą elektrolizy oraz do produkcji czystych metali ziem rzadkich.

Znany jest sposób oczyszczania chlorków i wodorotlenków ziem rzadkich, który polega na przeprowadzeniu ich do roztworów wodnych przez rozpuszczenie w roztworach kwasów mineralnych, a następnie wytrąceniu w postaci fosforanów ziem rzadkich. Sposób ten znany jest z opisów patentowych 55289 i 55290, w których opisane są sposoby otrzymywania fosforanów i szczawianów o małej zawartości wapniowców. Otrzymane fosforany ługuje się następnie rozcieńczonymi kwasami mineralnymi. Po rozdzieleniu fazy stałej od fazy ciekłej, otrzymuje się produkt w postaci fosforanów ziem rzadkich, pozbawionych w 80% wagowych wapnia, baru i strontu.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 54179 sposób polegający na tym, że otrzymuje się najpierw fosforany ziem rzadkich pozbawione wapnia, które następnie przeprowadza się w wodorotlenki lub tlenki metodą siarczanową i szczawianową.

Niedogodnością tego sposobu jest otrzymywanie związków, które wymagają dalszej przeróbki ze względu na nierozpuszczalność w rozcieńczonych kwasach mineralnych.

- Innym znanym sposobem oczyszczania chlorków i wodorotlenków jest sposób polegający na rozpuszczeniu ich w kwasach, a następnie wytrąceniu ziem rzadkich z tych roztworów w postaci szczawianów przy zachowaniu wartości pH wytrącania równym 3,5. Wytrącanie prowadzone jest przy użyciu 1N kwasu szczawowego w temperaturze 333K przy intensywnym mieszaniu.

Znany jest również sposób z polskiego opisu patentowego nr 64054 według którego oczyszczanie wodorotlenków ziem rzadkich prowadzi się na drodze ługowania w temperaturze 293K nasyconym roztworem wodnym azotanów amonowych. W czasie ługowania utrzymuje się podwyższoną temperaturę rzędu 333K i stałe mieszanie w ciągu 30 minut. Na 1 część wagową wodorotlenków o zawartości 44% fazy ciekłej zużywa się 11

części wagowych nasyconego w temperaturze 293 K, roztworu azotanu amonowego oraz dodatkowo 0,6 części wagowych tego roztworu do przemycia osadu na filtrze. Sposób ten pozwala na usunięcie wapnia w 75%.

Znane sposoby mają szereg niedogodności technicznych. W metodzie fosforanowej otrzymany produkt zawiera jeszcze znaczne ilości zanieczyszczeń pierwiastkami ziem alkalicznych i musi podlegać dalszym procesom eliminującym pozostałe zanieczyszczenia. Procesy te są bardzo trudne do realizacji w skali przemysłowej ze względu na wymogi aparaturowe. W sposobie oczyszczania wodorotlenków i chlorków ziem rzadkich na drodze strąceniowej w postaci fosforanów lub szczawianów otrzymuje się produkty, które wymagają dodatkowych operacji technologicznych, których celem jest otrzymywanie produktów w postaci wodorotlenkowej lub tlenkowej (pozbawionych jonów fosforanowych lub szczawianowych), gdyż tylko te związki mogą być surowcem do otrzymywania misz-metalu. Sposób według patentu nr 64054 pozwala na usunięcie ziem alkalicznych, a w szczególności wapnia tylko w 75%. Zużycie odczynników jest bardzo wysokie, gdyż na 1 część wagową wodorotlenków o zawartości 44% fazy ciekłej zużywa się aż 11 części wagowych nasyconego w temperaturze 293 K roztworu azotanu amonowego oraz dodatkowo 0,6 części wagowych tego roztworu do przemycia osadu. Otrzymany produkt zawiera znaczne ilości nieodmytych jonów oraz wapnia, które to uniemożliwiają zastosowanie go do produkcji miszmetalów.

Sposób oczyszczania chlorków i wodorotlenków ziem rzadkich od ziem alkalicznych według wynalazku polega na tym, że surowiec rozpuszcza się w roztworze wodnym kwasu solnego. W przypadku użycia jako surowca wodorotlenków ziem rzadkich, proces rozpuszczania prowadzi się 18-procentowym roztworem kwasu solnego, przy stosunku wagowym ciała stałego do cieczy wynoszącym 1 : 2,6, a następnie neutralizuje się wodorotlenkami ziem rzadkich aż do wartości pH równego 5. Otrzymany w ten sposób roztwór rozcieńcza się wodą w stosunku objętościowym cieczy do wody jak 1 : 2,3. W przypadku chlorków ziem rzadkich rozpuszczanie prowadzi się 0,05% roztworem kwasu solnego, przy stosunku wagowym ciała stałego do cieczy jak 1 : 4. Otrzymane w ten sposób roztwory filtruje się i zadaje stężonym kwasem azotowym aż do osiągnięcia pH poniżej 1. Przygotowany w ten sposób roztwór podgrzewa się do temperatury 353 K i zadaje się gazowym amoniakiem, wytrącając wodorotlenek lantanowców. Do oddzielenia fazy ciekłej od stałej osad dwukrotnie repulpuje się roztworem amoniaku w wodzie w temperaturze 353 K.

Sposób oczyszczania chlorków i wodorotlenków ziem rzadkich od ziem alkalicznych, a w szczególności od wapnia, według wynalazku charakteryzuje się dużą wydajnością i efektywnością procesu. Otrzymany produkt jest pozbawiony ziem alkalicznych. Sam proces jest bardzo prosty, nie wymagający specjalnej kosztownej aparatury. Produkt otrzymany według opisanego sposobu nie wymaga dodatkowych operacji i przeróbki i w pełni spełnia wymogi stawiane surowcowi do produkcji metalu mieszanego jak i do otrzymywania czystych metali ziem rzadkich.

Sposób oczyszczania chlorków i wodorotlenków ziem rzadkich według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 10 kg wodorotlenków lantanowców zawierających w procentach wagowych 8% wapnia, 6% baru, 6,5% strontu, 60% Ln_2O_3 , 11,5% SO_4 , 8% innych zanieczyszczeń rozpuszcza się 26 dm^3 18-procentowego roztworu kwasu solnego. Otrzymany roztwór neutralizuje się 3,65 kilogramami wodorotlenków ziem rzadkich, otrzymując końcową wartość pH roztworu równe 5. Po zakończeniu tej operacji oddziela się roztwór od fazy stałej na drodze filtracji. Ciało stałe kieruje się do ponownego rozpuszczenia, a roztwór podgrzewa się do temperatury 333 K i wprowadza się 50 dm^3 roztworu 0,5 dm^3 78-procentowego kwasu azotowego, otrzymując roztwór o wartości pH poniżej 1. Do tak otrzymanego roztworu wprowadza się gazowy amoniak, całość intensywnie mieszając. Dozowanie amoniaku do roztworu przerywa się w momencie uzyskania wartości pH równego 8. Po zakończeniu tej operacji oddziela się roztwór od fazy stałej na drodze filtracji. Ciało stałe repulpuje się dwukrotnie wodą. Otrzymany tym sposobem wodorotlenek ziem rzadkich, zawiera $1,1 \times 10^{-2}$ % wagowych wapnia, $1,8 \times 10^{-2}$ % wagowych baru, $2,1 \times 10^{-2}$ % wagowych strontu, pozostałość to wodorotlenki i woda.

Przykład II. 10 kg chlorków ziem rzadkich zawierających w procentach wagowych 6% wapnia, 6% strontu, 5% baru i 38% LnCl_3 (reszta to woda i inne zanieczyszczenia), rozpuszcza się w 40 dm^3 0,05-procentowego kwasu solnego. Następnie postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymany wodorotlenek lantanowców zawiera $1,7 \times 10^{-2}$ % wagowych wapnia, $2,1 \times 10^{-2}$ % wagowych strontu, $1,8 \times 10^{-2}$ % wagowych baru, 48% wagowych chlorków ziem rzadkich, pozostałość to woda.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania chlorków i wodorotlenków ziem rzadkich od ziem alkalicznych, a w szczególności od wapnia, z n a m i e n n y t y m, że wytrącanie wodorotlenków ziem rzadkich prowadzi się gazowym amoniakiem z roztworów zawierających kwas azotowy o stężeniu od 1 do 2% wagowych, w temperaturze od 293 K do 353 K.