

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 091

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 1120 - 87.Y
(22) Přihlášeno 20 02 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 30 07 90

(11)

(13) 8 1

(51) Int. Cl.
C 22 B 34/12

(75)
Autor vynálezu

MATOUŠ VÁCLAV
TYMPL MILAN
JAKEŠ DUŠAN, ing., CSc., PRAHA

(54)

Způsob výroby oxichloridu zirkonia z odpadních
kalů

(57) Způsob výroby oxichloridu zirkonia z odpadních kalů po zpracování uranových rud loužením kyselinou sírovou, při němž se kal upraví zředěním vodou až na pětonásobný objem a po rozmíchání se nechá krátce sedimentovat, ionexová usazená tříšť se odstraní a jemný nad ní vytvořený kapalný podíl, obsahující zirkonium se koaguluje za přidání koagulačního činidla s výhodou akrylátového typu, a po koagulaci se dekantuje a za přidání kyseliny sírové se za varu odpařuje, tím se odstraňuje vápník jako CaSO_4 a vyvločkový produkt se promývá kontinuálně vodou ve vznosu, načež po oddělení filtrací nebo odstředěním se produkt zpracuje nejlépe podle čs. autorského osvědčení č. 255488 na $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Vynález se týká způsobu výroby oxichloridu zirkonia z odpadních kalů, vznikajících při zpracování uranových rud kyselinou sírovou.

Izolace oxichloridu zirkonia z odpadních kalů, které vznikají při zpracování uranových rud extrakcí kyselinou sírovou a které obsahují i zirkonium ve formě směsných kyselých a bazických fosfátů se provádí tak, že od vodné fáze oddělený hustý kal o obsahu sušiny vyšším než 40 % hmotnostních se smísí s roztokem hydroxidu sodného, ze směsi se za horka oddělí pevná fáze, ta se za varu rozpustí v kyselině chlorovodíkové, načež po zahuštění se získá krystalický produkt oxichloridu zirkonia $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Přitom se z alkalických matečných louhů krystalizací získá jako vedlejší produkt fosforečnan sodný a matečný roztok se po separaci vrátí do výrobního cyklu, stejně tak oddestilovaná kyselina chlorovodíková, takže při postupu se pracuje bezodpadově až na nerozpuštěné vstupní látky.

Nevýhodou tohoto postupu je, že vápník obsažený ve vstupujícím kalu snižuje účinnost alkalické konverze a znemožňuje dosáhnout přijatelných výtěžků. Ionexová tříšť, rovněž z kalu obsažená, vadí jednak mechanicky, tj. prochází jako balast až do filtrace, navíc při působení roztoku hydroxidu sodného zátepla, respektive kyseliny chlorovodíkové v dalším stupni, se degraduje a znečišťuje produkt, pokud se množství této ionexové tříšťa nepodaří radikálně snížit. Produkty degradace také působí nepříznivě při destilaci i při filtraci.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob výroby oxichloridu zirkonia z odpadních kalů, vznikajících při zpracování uranových rud kyselinou sírovou podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že kyselý kal obsahující zirkonium se upraví zředěním vodou, s výhodou na pětinašobný objem, promíchá se a nechá 15 až 30 min. sedimentovat. Tím se usadí ionexová tříšť, jemný rozptýlený kal nad ní se stáhne do jiné nádoby, přidá se k němu koagulační činidlo, například akrylátového typu, a když se zkoagulovaný kal usadí a kapalina nad ním se vyčechá, stáhne se tato v podstatě čirá kapalina a usazený kal se rozmíchá s kyselinou sírovou zředěnou vodou například v poměru 1 : 1, čímž obsah kyseliny sírové nabude hodnoty 7 až 15 % hmotnostních, a směs se varem odpařuje tak dlouho, až objem klesne asi na polovinu, koncentrace H_2SO_4 tedy vzroste až na cca 30 % hmotnostních, směs doplní vodou zhruba na původní objem, přičemž se do této vody nebo do směsi přidá koagulační činidlo, s výhodou akrylátového typu, a po zamíchání a po vyvlóčkování se vymývá sraženina nejlépe kontinuálně užitkovou vodou, přiváděnou spodem, takže se produkt promývá ve vzhledu, a to tak dlouho, že obsah iontů SO_4^{2-} klesne na hodnotu obvyklou u užitkové vody. To se dá nejlépe zjistit občasnou kontrolou během promývání. V tomto stadiu postupu má získaná pevná fáze, oddělená ze směsi filtrací nebo odstředěním, složení $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, čili jde o hydratovaný oxid zirkoničitý. Ten se na konečný produkt oxichlorid zirkonia převede postupem podle autorského osvědčení č. 255 488 nebo jiným podobným postupem.

Při postupu podle vynálezu se kal upraví vhodným naředěním na takovou hustotu, při které je možno sedimentací oddělit převážný podíl ionexové tříšťa, která sedimentuje za těchto podmínek podstatně rychleji než jemný kal obsahující zirkonium. Získaný zředěný kal sedimentuje za přídavku koagulačního činidla. Tím se proces koagulace urychlí. V následujícím stupni se působením kyseliny sírové za varu konvertuje vápník, obsažený v kalu, na síran vápenatý, který odchází při promývání koagulovaného kalu. Prací roztok obsahuje také fosforečnanové ionty, které lze převést na fosforečnany sodné, tvořící vedlejší produkt krystalizace filtrátu podrobeného před krystalizací alkalické hydrolyze.

Postupem, při kterém se oxichlorid zirkoničitý připravuje ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se získá hydratovaný oxid zirkoničitý, a postupuje se podle autorského osvědčení č. 255 488, se dosahuje vyššího a nového technického účinku v tom, že se odstraní nežádoucí vliv organické fáze na technologické operace destilace i filtrace a zřetelně se sníží zbytková radioaktivita vstupující suroviny až o cca 50 % vzhledem k proměnnému složení kalů z podzemního loužení, kde je různý například obsah vápníku, normalizuje zavedení kyselé konverze kyselinou sírovou stav kalu před alkalickou konverzí a zvýší se její účinnost. Vedle toho lze způsobem podle vynálezu zpracovat i kaly neutralizované vápnem před jejich uložením. Kyselý zpracování kalu při vyšších obsazích vápníku, okolo 4 % hmotnostních, podmiňuje alkalickou konverzi, lze ji tedy uplatnit pak i tam, kde by to jinak nebylo možné vůbec.

Příklad

1 litr kalu se zředí 4 litry užitkové vody, rozmíchá a nechá 5 min. usazovat, kapalná fáze se stáhne a usazený ionex se vypere ještě dvakrát po 2 litrech vody a sedimentace se opakuje, vypraný ionex se odstraní a oddělený kal se nechá usadit za přídavku akrylátového koagulačního činidla. Do kalu se přidá 0,1 litru koncentrované kyseliny sírové o koncentraci 96 % hmotnostních, doplní se na 2,6 l recyklovanou zředěnou kyselinou z předešlé konverze, ohřeje se k varu a odpaří na objem 1 litru, zředí na 2 litry a dekantuje. Takto upravený kal, ze kterého byly odstraněny ionty Ca^{2+} , se může dále zpracovat na $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ podle autorského osvědčení č. 255 488.

Způsobem výroby oxichloridu zirkonia z odpadních kalů podle vynálezu se dají zpracovat různé kaly, které odpadají při zpracování uranových rud, i když mají velký obsah vápníku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby oxichloridu zirkonia z odpadních kalů, vznikajících při zpracování uranových rud kyselým loužením i kalů neutralizovaných vápnem, vyznačující se tím, že kyselý kal nebo kal neutralizovaný vápnem obsahující zirkonium se upraví zředěním vodou například na pětinašobný objem, promíchá se a nechá se 15 až 30 min. sedimentovat a jemný v kapalně fázi nad usazeninou obsažený kal se stáhne do nádoby a po koagulaci koagulačním činidlem, když se zkoagulovaný kal usadí, kapalina nad ním se stáhne, usazený kal se dekantuje a odpařuje za varu se zředěnou kyselinou sírovou na zhruba poloviční objem, potom se doplní vodou zhruba na původní objem a po koagulaci se sraženina promývá nejlépe kontinuálně užitkovou vodou přiváděnou spodem ve vznosu a sraženina se po dekantaci převede na oxichlorid zirkonia.