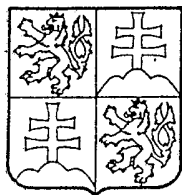


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 530-89.A
(22) Přihlášeno 26 01 89

(40) Zveřejněno 13 12 89
(45) Vydáno 04 07 91

270 775

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁴
C 01 F 17/00

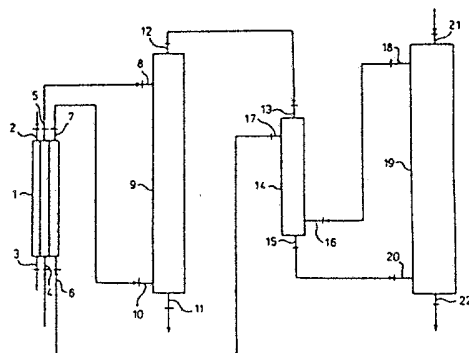
(75) Autor vynálezu

BÍZEK VLADISLAV ing. CSc., MAKOTŘASY,
HORÁČEK JAN prom. chem.,
HEYBERGER ALEŠ ing. CSc.,
PROCHÁZKA JAROSLAV doc. ing. DrSc., PRAHA

(54)

Způsob separace ceru z roztoků dusičnanů vzácných
zemín a zařízení k provádění tohoto způsobu

(57) Řešení využívá okolnosti, že rozdělení dusičnanu ceričitého mezi kyselinu dusičnou a roztok tributylfosfátu v organických ředidlech je silně závislé na teplotě. Kromě toho se dusičnany ostatních, trojmocných prvků vzácných zemín v roztoku tributylfosfátu prakticky nerozpouštějí. Lze tedy extrahovat dusičnan ceričitý za nízké teploty do organické fáze a reextrahovat ho za zvýšené teploty do zředěné kyseliny dusičné. Řešení zahrnuje také zařízení k provádění uvedeného způsobu sestávající z dvou protiproudých extraktorů, chladiče a výměníku tepla, vhodně mezi sebou propojených.

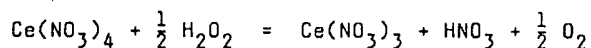


Vynález se týká způsobu separace ceru z roztoků dusičnanů vzácných zemin a zařízení k provádění způsobu.

Cer, jehož kysličník se tradičně používá ve sklářství, nabývá v poslední době stále širšího použití ve výrobě speciálních slitin, keramických materiálů a v dalších oblastech. Je jedním z nejvíce zastoupených prvků tzv. vzácných zemin. Jeho oddělení je proto také obvykle jedním z prvních kroků v technologiích separace prvků vzácných zemin, neboť umožňuje zakoncentrování těch prvků vzácných zemin, které jsou v přírodních zdrojích obsaženy jen ve velmi nízkých koncentracích. Mezi tyto zdroje patří především apatity, monazity a bastnecity, v jejichž koncentrátech tvoří CeO_2 30 až 50 % kysličníků vzácných zemin.

Nejčastěji používaný způsob separace ceru od ostatních prvků vzácných zemin spočívá v tom, že se nejprve převede cer na čtyřmocnou formu, zatímco ostatní prvky vzácných zemin zůstanou ve formě trojmocné. Vlastnosti čtyřmocného ceru se do té míry liší od vlastností trojmocných prvků vzácných zemin, že ho lze od nich snadno oddělit. Tak je např. znám postup, podle kterého se nejprve srazí hydroxidy vzácných zemin, sráž se po odfiltrování a promytí vysuší a vyžihá v proudě vzduchu při 200 až 380 °C, čímž se cer převede na kysličník ceričitý CeO_2 , zatímco ostatní prvky vzácných zemin zůstanou ve formě trojmocných kysličníků. Směs kysličníků se rozpustí v 3 až 5 molární kyselině dusičné a získaný roztok se protiproudě extrahuje tributylfosfátem, (TBP), ve vhodném ředidle. Přitom přejde dusičnan ceričitý téměř úplně do organické fáze, kde vytvoří komplexy s TBP, zatímco dusičnany ostatních prvků vzácných zemin se v organické fázi prakticky nerozpouštějí.

K získání ceru z organické fáze a regeneraci rozpouštědla se využívá okolnosti, že dusičnan ceritý $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ je, podobně jako dusičnany ostatních trojmocných prvků vzácných zemin, v organické fázi prakticky nerozpustný. Redukce se provádí kontaktováním organické fáze s 5% roztokem peroxidu vodíku v maximálně jednomolární kyselině dusičné podle reakce



Právě uvedený postup reextrakce ceru a regenerace rozpouštědla má různé nevýhody. Především je to spotřeba asi 15 % H_2O_2 a 125 % HNO_3 , vztaženo na hmotnost získaného ceru. Dále je třeba rozpouštědlo po reextrakci propírat v dalším extraktoru vodou, aby se z něj odstranil nezreagovaný peroxid vodíku, který by při extrakci redukoval cer.

Tyto nedostatky se podařilo dalekosáhle odstranit způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že extrakce Ce^{IV} z roztoků dusičnanů vzácných zemin v 3 až 5 molární kyselině dusičné obsahujícího 4 až 5 % hmot. CeO_2 se provádí protiproudě roztokem tributylfosfátu (TBP), výhodně v koncentraci 1 mol/l, v alifatickém nebo aromatickém kapalném uhlovodíku, nebo jejich směsi, při teplotě 15 až 25 °C, s výhodou 17 až 20 °C. Poměr hmotnostních průtoků vodné a organické fáze je 0,6 až 1,5, s výhodou 1,0 až 1,2. Pak se organická fáze ohřeje na 40 až 80 °C, s výhodou na 60 až 65 °C a uvede v protiproudý styk s 3 až 5 % kyselinou dusičnou o teplotě 60 až 80 °C, s výhodou 65 až 75 °C. Poměr hmotnostních průtoků kyseliny dusičné a organické fáze je 1,0 až 3,0, s výhodou 1,0 až 1,5. Organická fáze se pak ochladí na 15 až 25 °C, s výhodou na 17 až 20 °C a použije znovu ke kontaktování roztoku dusičnanů vzácných zemin.

Způsob podle vynálezu se zakládá na překvapivém zjištění, že při teplotě 20 °C je rovnovážný poměr koncentrace Ce^{IV} v organické a vodné fázi asi desetkrát větší než při teplotě 60 °C. Lze tedy při nízké teplotě extrahovat Ce^{IV} z vodné do organické fáze a při zvýšené teplotě reextrahovat Ce^{IV} z organické fáze do fáze vodné.

Způsob podle vynálezu odstraňuje zmíněné nevýhody dosavadního způsobu. Navíc se při vypracovávání způsobu podle vynálezu ukázalo, že dosavadní neznalost závislosti rozdělovacího poměru Ce^{IV} na teplotě může snadno způsobit, že při nedodržení nízké teploty při kontaktování roztoků dusičnanů vzácných zemin s roztokem TBP výrazně klesne účinnost o sobě známého extrakčního kroku. Představuje tedy vědomé řízení teploty extrakce a reextrakce nejdůležitější rys nového způsobu podle vynálezu.

Zdánlivou nevýhodu způsobu podle vynálezu spočívající v tom, že je potřeba dodávat tepelnou energii proudům vstupujícím do reextrakce a odnímat tepelnou energii rozpouštědla přecházejícímu z reextrakce do extrakce, lze dalekosáhle potlačit použitím účinné výměny tepla mezi organickou fází vstupující do reextrakce a vystupující z ní. Dále lze jako zdroje tepelné energie pro udržování vysoké teploty reextrakce použít při přípravě kyseliny dusičné pro reextrakci horkého parního kondenzátu. Při takovém uspořádání je jediným zdrojem potřebné tepelné energie laciné odpadní teplo parního kondenzátu.

Zařízení k provádění způsobu separace ceru z roztoků vzácných zemin podle vynálezu je soubor o sobě známých aparátů, které jsou však upraveny a vzájemně propojeny tak, že umožňují provedení způsobu podle vynálezu. Pro vysoce účinné protiproudé kontaktování dvou vzájemně nerozpustných nebo omezeně rozpustných kapalných fází pomocí vibrací se osvědčily vibrační patentové extraktory podle autorského osvědčení č. 106 313, č. 132 022 a č. 139 895.

Zařízení k provádění způsobu separace ceru z roztoků vzácných zemin podle vynálezu se skládá z prvního extraktoru pro extrakci ceru z roztoku vzácných zemin v kyselině dusičné do roztoku TBP v organickém ředidle, dále z druhého extraktoru pro reextrakci ceru z roztoku TBP v organickém ředidle do zředěné kyseliny dusičné, dále z chladiče pro úpravu teploty roztoku vzácných zemin v kyselině dusičné a regenerovaného roztoku TBP v organickém ředidle před jejich vstupem do prvního extraktoru chladicí vodou a konečně z výměníku tepla, ve kterém se ohřívá cerem nasycený roztok TBP vystupující z prvního extraktoru teplem horkého regenerovaného roztoku TBP vystupujícího z druhého extraktoru před svým vstupem do tohoto extraktoru. Do druhého extraktoru vstupuje ještě horká zředěná kyselina dusičná.

Příklad zařízení k provádění způsobu separace ceru z roztoků vzácných zemin podle vynálezu je uveden na výkresu.

Chladič 1 má vstup 2 a výstup 3 chladicí vody, dále vstup 4 a výstup 5 původního roztoku dusičnanů vzácných zemin a vstup 6 a výstup 7 regenerovaného roztoku TBP. Výstupem 5 je chladič 1 spojen se vstupem 8 původního roztoku dusičnanů vzácných zemin protiproudého extraktoru 9 a výstupem 7 je spojen se vstupem 10 regenerovaného roztoku TBP extraktoru 9. Extraktor 9 má výstup 11 roztoku dusičnanů vzácných zemin zbaveného ceru a výstup 12 roztoku TBP nasyceného cerem, který je spojen se vstupem 13 pro roztok TBP nasycený cerem výměníku tepla 14. Výměník tepla 14 má dále výstup 15 roztoku TBP nasyceného cerem, vstup 16 horkého regenerovaného roztoku TBP a výstup 17 regenerovaného roztoku TBP, který je spojen se vstupem 6 chladiče 1. Vstup 16 horkého regenerovaného roztoku TBP výměníku tepla 14 je spojen s výstupem 18 horkého regenerovaného roztoku TBP protiproudého extraktoru 19, který má vstup 20 roztoku TBP nasyceného cerem spojený s výstupem 15 výměníku tepla 14 a vstup 21 horkého roztoku kyseliny dusičné a výstup 22 roztoku kyseliny dusičné nasyceného cerem.

Popsané uspořádání ovšem nevyčerpává všechny možnosti provedení zařízení pro způsob separace ceru z roztoků dusičnanů vzácných zemin podle vynálezu.

Příklad 1

120 g vodné fáze, obsahující 3,3 mol/l HNO_3 , 0,8 mol/l Ce^{IV} a 0,08 mol/l Ce^{III} bylo v jednom stupni uvedeno do rovnováhy s 100 g roztoku 30 % obj. TBP v toluenu. Vodný rafinát obsahoval 0,1 mol/l $\text{Ce}^{\text{III+IV}}$. Extrakt s obsahem 0,52 mol/l Ce^{IV} byl zahřát na 60 °C a v jednom stupni uveden do rovnováhy s 250 g vodného roztoku 4,5 % hmot. HNO_3 , zahříváného na stejnou teplotu. Organický rafinát obsahoval 0,054 mol/l Ce^{IV} , vodný extrakt 0,186 mol/l Ce^{IV} .

Příklad 2

Do extrakční kolony s vibrujícími patry Js 50 a účinné délky 4 m se přivádělo 12,0 g/s vodného roztoku obsahujícího 3,3 mol/l HNO_3 , 0,8 mol/l Ce^{IV} a 0,08 mol/l Ce^{III} a 10 g/s roztoku 30 % obj. TBP v toluenu při 20 °C. Vodný rafinát obsahoval 0,09 mol/l $\text{Ce}^{\text{III+IV}}$. Extrakt s obsahem 0,52 mol/l Ce^{IV} byl zahřát na 60 °C a veden do téhož extraktoru s vibrujícími patry, do kterého byl současně protiproudě přiváděn vodný roztok 4,5 % hmot. HNO_3 , zahřátý na stejnou teplotu. Průtok vodného roztoku byl 20 g/s. Organický rafinát vystupující z extraktoru obsahoval 0,004 mol/l Ce^{IV} , vodný extrakt 0,35 mol/l Ce^{IV} .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob separace ceru z roztoků dusičnanů vzácných zemin, při kterém se veškerý cer nejprve převede na dusičnan ceričitý, který spolu s dusičnany ostatních prvků vzácných zemin v trojmocné formě je rozpuštěn v 3 až 5 molární kyselině dusičné, přičemž roztok obsahuje 4 až 5 % hmot CeO_2 , vyznačující se tím, že se tento roztok uvádí při teplotě 15 až 20 °C, s výhodou 17 až 20 °C, v intenzivní protiproudý styk s roztokem tributylfosfátu v alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, nebo jejich směsi, načež se organický roztok ohřeje na 50 až 70 °C, s výhodou na 60 až 65 °C, a uvede v intenzivní protiproudý styk s 3 až 5% kyselinou dusičnou o teplotě 60 až 80 °C, s výhodou 65 až 75 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že poměr hmotnostních průtoků roztoku dusičnanů vzácných zemin v 3 až 5 mol/l kyselině dusičné a roztoku tributylfosfátu v uhlovodících je 0,6 až 1,5, s výhodou 1 až 1,2.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že poměr hmotnostních průtoků 3 až 5% kyseliny dusičné a organického roztoku tributylfosfátu je 1 až 3, s výhodou 1 až 1,5.

4. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že se skládá z chladiče (1), protiproudého extraktoru (9), výměníku tepla (14) a protiproudého extraktoru (19), kde chladič (1) má vstup (2) a výstup (3) chladicí vody, vstup (4) a výstup (5) původního roztoku dusičnanů vzácných zemin a vstup (6) a výstup (7) regenerovaného roztoku tributylfosfátu extraktoru (9), přičemž extraktor (9) má výstup (11) roztoku dusičnanů vzácných zemin zbaveného ceru a výstup (12) roztoku tributylfosfátu nasyceného cerem, který je spojen se vstupem (13) pro roztok tributylfosfátu nasycený cerem výměníku (14), přičemž výměník (14) má dále výstup (15) roztoku tributylfosfátu nasyceného cerem, vstup (16) horkého regenerovaného roztoku tributylfosfátu a výstup (17) regenerovaného roztoku tributylfosfátu, který je spojen se vstupem (6) chladiče (1), zatímco vstup (16) je spojen s výstupem (18) horkého regenerovaného roztoku tributylfosfátu protiproudého extraktoru (19), který má vstup (20) roztoku tributylfosfátu nasyceného cerem spojený s výstupem (15) výměníku tepla (14) a vstup (21) horkého roztoku kyseliny dusičné a výstup (22) roztoku kyseliny dusičné nasyceného cerem.

1 výkres

