

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257043

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 F 17/00

(22) Přihlášeno 13 08 86

(21) PV 5980-86.J

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 16 01 89

(75)

Autor vynálezu

JANOŠ PAVEL ing., HLOŽNÝ LADISLAV ing., NOVÁK JAROMÍR prom. chem. CSc.,
Ústí nad Labem

(54) Způsob přípravy hydrátu oxidu ceričitého

Cílem je nalézt účinnou technologii přípravy meziprojektu pro výrobu leštících prášků, čehož se dosáhne tak, že do vodného roztoku hydroxidu či uhličitanu alkalického kovu nebo hydroxidu či uhličitanu amonného se přidá pevná krystalická ceričitá sůl, jako je síran či dusičnan ceričitý, resp. amonno-ceričitý. Reakce probíhá za míchání. Množství hydroxidu či uhličitanu je větší nebo rovno stechiometrii. Ceričitá sůl může obsahovat nejvýše 50 % jiných prvků vzácných zemin.

Vynález se týká způsobu přípravy hydrátu oxidu ceričitého.

Hydroxid ceričitý, resp. hydrát oxidu ceričitého je důležitým meziproduktem při přípravě oxidu ceričitého, který se pak používá především jako leštící prášek při leštění skla nebo jako katalyzátor. Výsledný produkt přitom může obsahovat i jiné prvky vzácných zemin než jenom cer. Kromě chemického složení hrají významnou úlohu fyzikální vlastnosti produktu, které jsou do značné míry určeny fyzikálními vlastnostmi hydroxidu ceričitého.

Hydroxid ceričitý lze připravit srážením roztoku ceričité soli roztokem hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu, roztokem hydroxidu amonného nebo plynným amoniakem. Srážení probíhá při pH větším než jedna. Při tomto způsobu vzniká objemná, obtížně filtrovatelná sraženina, která se při srážení spéká a není vhodná pro přípravu práškového oxidu ceričitého.

Je rovněž znám způsob přípravy hydrátu oxidu ceričitého podle kterého se působí chlorem na roztok cerité soli a při kontrolovaném pH se vylučuje hydrát oxidu ceričitého ve formě vhodné k přípravě leštících prášků.

Podle jiného způsobu se k roztoku cerité soli přidá trochu hydrátu oxidu ceričitého jako krystalizační zárodky, roztok se zalkalizuje a mícháním za zvýšené teploty dojde k oxidaci ceru a vyloučení hydrátu oxidu ceričitého. Tento postup byl zdokonalen tak, že oxidace se provádí peroxidem vodíku v alkalickém prostředí.

Použití chloru ve výše popsaném způsobu vytváří řadu komplikací, neboť chlor je třeba použít v přebytku - účinnost oxidace je nízká. Při oxidaci vzdušným kyslíkem je zapotřebí značně dlouhé doby reakce, zvýšené teploty a intenzivního míchání. Při oxidaci peroxidem vodíku vznikají peroxosloučeniny ceru, které se jen obtížně rozkládají na hydrát oxidu ceričitého a je rovněž zapotřebí dlouhodobého zahřívání i intenzivního míchání.

Ve všech případech, kdy se provádí vylučování z roztoku ceričité nebo cerité soli, vzniká obtížně filtrovatelná sraženina, jejíž zpracování na práškový produkt vyžaduje další, poměrně náročné operace - drcení, mletí, třídění.

Výhodnějším se jeví způsobu přípravy hydrátu oxidu ceričitého podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se za míchání nechá reagovat vodný roztok hydroxidu či uhličitanu alkalického kovu nebo hydroxidu či uhličitanu amonného s pevnou krystalickou ceričitou solí jako je síran či dusičnan ceričitý či síran a dusičnan amonoceričitý, přičemž množství hydroxidu či uhličitanu je větší nebo rovno stechiometrii. Ceričitá sůl může obsahovat až 50 % jiných prvků vzácných zemin.

Chemické složení produktu získaného způsobem podle vynálezu odpovídá přibližně vzorci $Ce(OH)_4$ nebo $CeO_2 \cdot 2H_2O$. Podle termické analýzy obsahuje produkt vodu vázanou různým způsobem, může tedy obsahovat jak hydroxid ceričitý, tak hydráty oxidu ceričitého. Pro jednoduchost je produkt označován jako hydrát oxidu ceričitého, čímž se míní sloučenina se vzorcem $CeO_2 \cdot xH_2O$, kde x se blíží 2.

Podstata vynálezu je založena na zjištění, že hydrát oxidu ceričitého připravený přidáváním pevné krystalické ceričité soli do vodného roztoku, jenž má alkalickou reakci, si ponechává do jisté míry strukturu (práškový charakter, granulometrické složení) výchozí pevné soli.

Výhodnost způsobu podle vynálezu spočívá v jednoduchosti provedení a nízké energetické náročnosti. Způsob může navazovat na oddělování ceru frakční krystalizací. Způsob podle vynálezu může být použit jako finální operace při přípravě hydroxidového cerového koncentráту nebo jako mezistupeň při přípravě oxidu ceričitého. Suspenze hydrátu oxidu ceričitého je dobře filtrovatelná, vysušením a kalcinací filtračního koláče se získá práškový produkt, vhodný zejména jako leštící prášek na sklo.

Způsob podle vynálezu nevyžaduje nákladné zařízení. Do vodného roztoku srážecího činidla, například roztoku hydroxidu amonného o koncentraci 5 až 25 %, s výhodou 10 až 20 % se za míchání nasype pevná krystalická sůl, například síran ceričitý, síran amonno-ceričitý nebo dusičnan amonno-ceričitý. V případě, kdy ve finálním produktu není na závadu přítomnost ostatních prvků vzácných zemin (lešticí prášky), může ceričitá sůl obsahovat až 50 % hmot. ostatních vzácných zemin, vztaheno na sumu oxidů prvků vzácných zemin. Srážecím činidlem může být rovněž roztok hydroxidu alkalického kovu nebo roztok uhličitane alkalického kovu či uhličitane amonného, případně jejich směs o takovém složení, aby alkalita roztoku byla stejná jako u výše zmíněného roztoku hydroxidu amonného.

Množství srážecího činidla musí být vyšší nebo rovno stechiometricky potřebnému množství, nejlépe je použít 5 až 20 % přebytku. Během několika minut dojde k vytvoření světle žluté sraženiny hydrátu oxidu ceričitého. K dosažení homogenního produktu je vhodné reakční směs určitou dobu míchat, nejlépe 15 až 60 minut. Reakce probíhá za obyčejné teploty, je však možno změnou teploty ovlivňovat vlastnosti produktu. K těmto účelům je možno využít i změny koncentrace srážecího činidla, změny doby míchání atd. Vlastnosti produktu, tj. hydrátu oxidu ceričitého, resp. oxidu ceričitého jsou však především ovlivněny granulometrickým složením použité ceričité soli. Kvalitní produkt z hlediska filtrovatelnosti, resp. kvalitní oxid ceričitý z hlediska lešticích vlastností lze získat způsobem podle vynálezu jen zpracováním ceričité soli, která má co nejužší granulometrické spektrum a průměrná velikost jednotlivých krystalů je blízká velikosti 0,1 až 0,7 mm. Přítomnost velkých krystalů je nežádoucí.

Příklady provedení

P ř í k l a d 1

Byl použit krystalický dusičnan amonno-ceričitý, který byl získán z hydroxidového koncentráty prvků vzácných zemin frakční krystalizací. Jeho složení odpovídalo přibližně vzorci $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obsah prvků vzácných zemin byl 30,7 % hmot. (vyjádřeno ve formě oxidů), z toho asi 97 % hmot. CeO_2 . Granulometrické složení: střední velikost částic byla 0,3 mm, 80 % částic mělo velikost v rozmezí 0,25-0,4 mm, nebyly přítomny částice větší než 0,5 mm.

650 g tohoto krystalického dusičnanu amonno-ceričitého bylo za míchání nasypáno do 1 700 ml 12,5% vodného roztoku hydroxidu amonného. Po 60 minutách míchání byla světle žlutá sraženina odfiltrována a vysušena při 110 °C. Bylo získáno 283 g práškového produktu, v němž bylo stanoveno 72,3 % prvků vzácných zemin, vyjádřeno ve formě oxidů. Kromě hydrátu oxidu ceričitého obsahoval produkt i hydráty oxidů ostatních vzácných zemin. Kalcinací při teplotě 1 100 °C po dobu 2 hodin se získala směs oxidů, použitelná jako lešticí prášek na leštění skla.

P ř í k l a d 2

100 g krystalického síranu ceričitého s obsahem CeO_2 41,9 % hmot., jehož granulometrické složení bylo stejné jako u dusičnanu amonno-ceričitého v příkladu 1, bylo za míchání nasypáno do 220 ml 20% vodného roztoku hydroxidu amonného a směs byla 15 minut míchána. Vznikla světle žlutá sraženina hydrátu oxidu ceričitého. Po filtraci a vysušení se získalo 41,1 g práškového produktu, který obsahoval 83,5 % hmot. CeO_2 , což přibližně odpovídá sloučenině se stechiometrickým vzorcem $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy hydrátu oxidu ceričitého vyznačený tím, že se za míchání nechá reago-
vat vodný roztok hydroxidu či uhličitanu alkalického kovu nebo hydroxidu či uhličitanu amon-
ného s pevnou krystalickou ceričitou solí jako je síran či dusičnan ceričitý či síran a dusič-
nan amonno-ceričitý, přičemž množství hydroxidu či uhličitanu je větší nebo rovno stechiometrii.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že ceričitá sůl obsahuje nejvýše 50 % jiných prvků
vzácných zemin.