



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 m, 17/00

Zgłoszono: 20. VII. 1966 (P 115 722)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 01 f, 17/00

Opublikowano: 30. IV. 1971

UKD 661.863/868

Twórca wynalazku: Wincenty Korpak

Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania czystego azotanu cerawego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego azotanu cerawego przez jego ekstrakcję z roztworu mieszaniny azotanów ziem rzadkich w kwasie azotowym za pomocą roztworu fosforanu trój-n-butyłowego.

Dotychczas dla oddzielenia ceru od pozostałych lantanowców wykorzystuje się zdolność ceru do tworzenia czterowartościowych jonów w roztworach wodnych. W celu utlenienia ceru (III) stosuje się takie utleniacze jak nadsiarczany, bromiany lub nadmanganian potasowy lub też utlenia się go na drodze elektrolizy. Roztwory ceru (IV) otrzymuje się również przez rozpuszczanie tlenków lub utleniowych wodorotlenków lantanowców w kwasie azotowym. Z takich roztworów można wydzielić cer (IV) przez frakcjonowaną krystalizację kompleksu $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, przez frakcjonowane strącanie wodorotlenku, fosforanu lub zasadowego azotanu cerowego lub też przez ekstrakcję w układzie ciecz—ciecz za pomocą takich ekstrahentów jak: eter etylowy, katony, nitrometan i fosforany alkilowe.

Najczystsze preparaty ceru (IV) otrzymuje się przez ekstrakcję fosforanami trójalkilowymi, jak np. fosforanem trój-n-butyłowym (TBP), przy czym ekstrakcję prowadzi się z roztworów zawierających do 8 m HNO_3 , przy zastosowaniu czynników wysalających, takich jak azotany: amonowy, glinowy, manganawy i inne. Stężenie ceru (IV) w takich roztworach może wynosić nawet 2 mole w litrze.

2

Ekstrakcję prowadzi się nierozcieńczonym TBP, a dla reekstrakcji ceru z fazy organicznej stosuje się roztwory reduktorów, najczęściej nadtlenu wodoru, które redukują cer (IV) do ceru (III) i w ten sposób ułatwiają jego przechodzenie do fazy wodnej.

Znany jest również sposób oddzielania ceru promieniotwórczego Ce^{144} od innych promieniotwórczych lantanowców (Ln/III) przez współekstrakcję ceru (III) z roztworu 1—2 m kwasu za pomocą kwasu dwualkilo-fosforowego. Po wyekstrahowaniu ceru (III) i lantanowców Ln(III) do fazy organicznej, oddziela się ją od roztworu rafinatu i ponownie kontaktuje z wodnym roztworem nadsiarczany potasowego i azotanu srebra w celu utlenienia ceru do Ce^{4+} . Równocześnie obecne w ekstrakcie lantanowce Ln(III) ulegają reekstakcji do fazy wodnej. Pozostały w ekstrakcie cer (IV) reekstrahuje się z roztworem rozcieńczonego kwasu. Kwas dwualkilo-fosforowy rozcieńcza się przy tym olejem parafinowym, a w celu zabezpieczenia układu przed tworzeniem się trzeciej fazy dodaje się do fazy organicznej TBP, który w tym przypadku nie ekstrahuje ceru lecz spełnia rolę czynnika solwującego.

Znany jest również sposób oddzielania ceru od pozostałych lantanowców przez ekstrakcję krystalizacyjną za pomocą nierozcieńczonego fosforanu trój-izo-butyłowego (TiBP), który tworzy z cerem (IV) trudno rozpuszczalny kompleks $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TiBP}$. Przez kontaktowanie TiBP z roztworem azo-

tanów lantanowców zawierających cer (IV) następuje wyekstrahowanie ceru połączone z krystalizacją wymienionego kompleksu w fazie organicznej. Przez redukcję ceru (IV) nadtlakiem wodoru rozkłada się oddzielony przez filtrację krystaliczny kompleks, a cer usuwa się z fazy organicznej przez wymywanie wodą przy czym otrzymuje się rozcieńczony roztwór azotanu cerawego. W ten sposób można wydzielić do 97,8% ceru, a otrzymany azotan cerawy zawiera 99—99,5% CeO_2 .

Opisane znane metody oddzielania ceru od pozostałych lantanowców cechuje szereg wad. Sposób frakcjonowanej krystalizacji kompleksu $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ wymaga wielokrotnego powtarzania procesu, przy czym odzysk ceru (IV) z roztworu wyjściowego jest niski. Proces frakcjonowanego strącania soli ceru (IV) cechuje stosunkowo niska czystość otrzymywanych produktów, a sam proces jest pracochłonny z powodu trudno sączących się osadów związków ceru. Ekstrakcję krystalizacyjną cechuje długi kontakt ceru (IV) z ekstrahentem, co wiąże się ze znacznymi stratami drogiego TBP, a uzyskiwany produkt nie odpowiada wymaganiom stawianym dla odczynników chemicznie czystych. Ekstrakcja ceru (IV) za pomocą TBP bez użycia rozcieńczalników nie nadaje się do celów przemysłowych z powodu wysokiej lepkości ekstrahentu i skłonności do tworzenia trudnych do rozdzielania emulsji, które wpływają na obniżenie czystości produktu i zwiększenie strat TBP. Kwasy dwualkilofosforowe nie nadają się do ekstrakcji ceru (IV) z roztworów stężonych, gdyż tworzą one trzecią fazę uniemożliwiającą prowadzenie procesu przeciwprądowej ekstrakcji w sposób ciągły, co ogranicza ich zastosowanie do przerobu roztworów zawierających śladowe ilości ceru, jak np. do wydzielenia promieniotwórczego izotopu ceru. Olej parafinowy stosowany jako rozcieńczalnik kwasów dwualkilofosforowych, choć jest odporny na utlenianie przez cer (IV) nie nadaje się do rozcieńczania TBP, gdyż już przy stężeniu kilkunastu gramów ceru (IV) w fazie organicznej tworzy się trzecia faza.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych wad. Istotą wynalazku jest wprowadzenie jako rozcieńczalnika dla TBP lekkich węglowodorów parafinowych o długości łańcucha poniżej 10 węgli, najdogodniej heptanu lub oktanu, co umożliwia ekstrakcję ceru z roztworów stężonych.

Sposobem według wynalazku roztwór azotanów lantanowców zwłaszcza o zawartości sumy tlenków powyżej 50 g Ln_2O_3 oraz ceru (IV) powyżej 20 g Ce w litrze i przy stężeniu wolnego kwasu azotowego poniżej 6 m HNO_3 poddaje się przeciwprądowej ekstrakcji, za pomocą 20—60% roztworu fosforanu trój-n-butyłowego (TBP) w węglowodorach parafinowych o długości łańcucha poniżej 10 węgli, ko-

rzystnie w heptanie lub oktanie. Ekstrakt zawierający Ce (IV) przemywa się roztworem kwasu azotowego w celu usunięcia zanieczyszczeń, po czym Ce (IV) zawarty w przemytym ekstrakcie poddaje się reekstrakcji roztworem reduktora np. H_2O_2 otrzymując stężony roztwór azotanu cerawego o czystości 99,9% CeO_2 .

Stosowane w sposobie według wynalazku węglowodory parafinowe o długości łańcucha poniżej 10 węgli w szczególności n-heptan cechuje wysoka odporność na utlenianie cerem (IV) w ośrodku kwasu azotowego, a ponadto niska lepkość i gęstość, które zabezpieczają od tworzenia się emulsji. Dodatkową zaletą tych rozcieńczalników jest wysoka zdolność solwatacji ekstrahowanego kompleksu cerowego, co zabezpiecza od tworzenia się trzeciej fazy nawet przy stężeniach powyżej 100 g $\text{Ce}^{4+}/1$ ekstraktu. Dzięki temu umożliwiają one ekstrakcję ceru (IV) z roztworów stężonych w aparaturze przeciwprądowej pracującej w sposób ciągły. W ten sposób, w jednej operacji ekstrakcyjnej otrzymuje się z naturalnej mieszaniny lantanowców roztwory azotanu cerawego o stężeniu około 200 g Ce/l i czystości ponad 99,95% CeO_2 . Z tak otrzymanego roztworu można w znany sposób otrzymywać inne sole, np. siarczany przez działanie kwasu siarkowego itp.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład. Roztwór azotanów lantanowców zawierający 105 g Ce^{4+} , 156 g Ln_2O_3 (nie wliczając ceru) oraz 4,5 mola HNO_3 w litrze poddano ciągłej przeciwprądowej ekstrakcji w urządzeniu według opisu patentowego nr 48502 za pomocą 40% TBP w n-heptanie. Ekstrakt przemyto 4,5 m HNO_3 , a przemyty ekstrakt poddano reekstrakcji roztworem 1,2 m H_2O_2 . Reekstrakt wodny przemyto heptanem w celu usunięcia śladów TBP. Otrzymany w ten sposób roztwór azotanu cerawego zawierał 196 g Ce w litrze o czystości ponad 99,95% CeO_2 . Wydajność procesu w przeliczeniu na cer (IV) zawarty w roztworze wyjściowym wyniosła 98,6%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania czystego azotanu cerawego z roztworu azotanów lantanowców, zwłaszcza o zawartości sumy tlenków powyżej 50 g Ln_2O_3 oraz ceru (IV) powyżej 20 g Ce w litrze oraz o stężeniu wolnego kwasu azotowego poniżej 6 m HNO_3 przez ekstrakcję fosforanem trój-n-butyłowym (TBP) i reekstrakcję środkiem redukującym, **znamienny tym**, że TBP stosuje się w postaci 20—60% roztworu w węglowodorach parafinowych o długości łańcucha poniżej 10 węgli, korzystnie w heptanie lub oktanie.