

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243399

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 11 04 85
(21) PV 2677-85

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 57/00

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

TRAN DUC HIEP RNDr. GSc., MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, PRAHA

(54) Způsob oxidace ceru

Způsob oxidace ceru vzdušným kyslíkem
ve směsných hydroxidových koncentrátech
vzácných zemin, spočívá v tom, že se pro-
vádí při pH vyšším než 9.
Oxidace ceru je předpokladem jeho oddě-
lení od ostatních prvků vzácných zemin.

243399

Vynález se týká způsobu oxidace ceru, který se nachází v hydroxidových suspenzích vzácných zemin.

Oxidace ceru je předpokladem jeho oddělení od ostatních prvků vzácných zemin, které přitom zůstávají ve trojmocném stavu.

Dosud známé účinné způsoby oxidace ceru požadují náročnější oxidační činidla, jako je ozon, persíran amonný, peroxid vodíku, manganistan draselný nebo chlor atd. Kyslík při tlaku 3 až 15 atm. byl používán při pokusech oxidace ceru ve vodní hydroxidové suspenzi.

V průmyslovém měřítku se provádí způsob oxidace ceru v koncentráte vzácných zemin v tuhé fázi. Při teplotách větších než 120 °C se za 2 až 6 hodin oxiduje 95 až 98 % trojmocného ceru.

Oxidační stupeň při tomto způsobu nepřesahuje 99 %. Oxidace je tím dokonalejší, čím menší je vlhkost hydroxidového čili oxidového koncentráte. Vzhledem k hygroskopičnosti oxidů vzácných zemin a k složitosti jejich vázání se vodou se neočekává větší oxidační stupeň.

Vyšší procento oxidace vzdušným kyslíkem se dosáhne způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se provádí při pH vyšším než 9. Vzduch, který probublává suspenzi, dokonale ji promíchá, takže není třeba míchat mechanickým nebo jiným způsobem.

Teplota reakční směsi se má pro zrychlení procesu oxidace pohybovat od 70 °C do teploty bodu varu suspenze. Při výhodných podmínkách se dosahuje za 30 až 90 minut 100% oxidace ceru.

Experimentální výsledky potvrzují výpočtové úvahy: Ze standardních oxidačních potenciálů $E^0 = 1,61$ V pro proces $Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ a $E^0 = 1,23$ V pro proces $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2 H_2O$ se vypočítá pro daný systém rovnovážní konstanta $K = 2,05 \cdot 10^{-26}$, čímž se zdá, že oxidace ceru vzdušným kyslíkem v roztoku je nemožná. To však platí jen v oblasti $pH < 1$, kde se ionty Ce^{4+} ještě nesráží.

Při $pH > 1$ se hydroxid ceričitý, který má součin rozpustnosti cca $10^{-50,4}$, tzn. $\log/Ce^{4+}/ = 5,6 - 4pH$, začíná srážet. Redoxní rovnováha přechází do formy $4Ce^{3+} + O_2 + 14 H_2O = 4 Ce(OH)_4 + 12 H^+$, pro kterou platí následující Nerstova-Petersova rovnice:

$$E = -0,38 + 1,98 \cdot 10^{-4} T \cdot \log/Ce^{3+}/ + 5,95 \cdot 10^{-4} T \cdot pH.$$

Z toho je zřejmé, že na účinnost oxidace má zvyšování pH větší vliv nežli zvyšování teploty.

P ř í k l a d 1

Ve vzorcích po 250 ml roztoku o pH 3,5, který obsahuje 0,35 N Ln^{3+} /59,0 g TR_2O_3 /l/ v molárním složení La^{3+} 30 %, Ce^{3+} 50 % a Nd^{3+} 20 %, byly při probublování vzduchem sráženy hydroxidy a upravováno pH postupným přidáváním 25% hydroxidu sodného.

Po nastavení teploty reakční směsi na 90 °C se směs probublovala vzduchem 90 minut. Potom se stanovil oxidační stupeň, který je definován jako procentuální podíl Ce^{4+} k celkovému ceru. Následující výsledky jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1

pH reakční směsi	dosažený stupeň oxidace /%/
3,54	57,4
4,68	58,5
5,52	60,1
6,55	64,3
7,33	72,3
8,05	85,6
9,10	95,0
10,52	98,4
11,31	99,8
11,70	100
12,60	100

Příklad 2

Stejně vzorky jako v příkladu 1 byly oxidovány vzduchem při pH 12,5 a teplotě 90 °C, při různé reakční době. Závislost stupně oxidace na době probublování vzduchem je následující:

Doba oxidace /min/:	10	20	30	40	50	60	70	90
Stupeň oxid. /%/:	85,2	93,1	98,0	99,5	99,8	100	100	100

Příklad 3

200 ml roztoku koncentráту vzácných zemin, který obsahuje 0,32 M Ln^{3+} v složení La 22,3 %, Ce 51,1 %, Pr 6,1 %, Nd 15,2 % a ostatní lantanoidy 5,3 % bylo neutralizováno a upraveno na pH 12,5 pomocí 25% roztoku NaOH.

Při teplotě 90 °C byla suspenze probublována vzduchem v době 90 minut. Po skončení reakce se veškerý cer nacházel ve čtyřmocném stavu. Frakčním rozpouštěním byl oddělen všechny cer ze směsi vzácných zemin.

Příklad 4

500 ml roztoku vzácných zemin, který měl stejné složení a koncentraci jako v příkladu 3 bylo neutralizováno a upraveno na pH 12,5 přidáním 25% roztoku NaOH. Suspenze byla ponechána při teplotě místnosti v klidu, přičemž byl zajištěn normální přístup vzduchu a třepalo se každý den jednou 5 minut. Po 11 dnech byla prokázána 100% oxidace ceru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob oxidace ceru vzdušným kyslíkem ve směsných hydroxidových koncentrátech vzácných zemin, vyznačující se tím, že se provádí při pH vyšším než 9.