



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.VII.1966 (P 115 450)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.X.1968

Kl. 12 m, 17/00

MKP C 01 f 17/00

UKD 661.88

Twórca wynalazku: dr inż. Wincenty Korpak

Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania ośmiowodnego siarczanu cerawego o wysokiej czystości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ośmiowodnego siarczanu cerawego o wysokiej czystości z roztworów azotanu cerawego wolnego od innych lantanowców.

Dotychczas stosowana metoda otrzymywania krystalicznego ośmiowodnego siarczanu cerawego polega na wytrąceniu wodorotlenku cerowego, z roztworu azotanu amonowo-cerowego, za pomocą amoniaku. Po odsączeniu i przemyciu trudno sączącego się osadu, rozpuszcza się go w rozcieńczonym kwasie siarkowym, czterowartościowy cer redukuje się nadtlenkiem wodoru, a roztwór przesacza i poddaje powolnemu odparowaniu w temperaturze poniżej 55,5°C.

Wadami opisanej metody są: stosowanie drogiego materiału wyjściowego (azotanu amonowo-cerowego), długotrwałe sączenie i przemycanie osadu wodorotlenku cerowego i czasochłonne odparowywanie roztworu siarczanu cerawego w niskiej temperaturze. Dalszą wadą metody jest przechodzenie znacznej ilości zanieczyszczeń wprowadzonych wraz z chemikaliami pomocniczymi do produktu końcowego, który otrzymuje się przez odparowanie roztworu zawierającego te zanieczyszczenia.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór azotanu cerawego, przeprowadza się w znany sposób w czysty pięciowodny siarczan cerawy, a uzyskany produkt uwadnia się do ośmiowodnego siarczanu cerawego. Według wynalazku,

2

do stężonego roztworu azotanu cerawego wolnego od pozostałych lantanowców, otrzymanego przez ekstrakcję organicznymi rozpuszczalnikami, dodaje się stężony kwas siarkowy z 30%-owym nadmiarem w stosunku do ilości stechiometrycznej, roztwór silnie ogrzewa się (reakcja egzotermiczna) i wytrącają się kryształy około pięciowodnego siarczanu cerawego.

W celu oczyszczenia otrzymanych kryształów od jonów azotanowych, przemycia się je dwukrotnie wrzącą wodą, a następnie rozpuszcza je w zimnej wodzie o temperaturze około 0°C. Otrzymany nasycony roztwór siarczanu cerawego, po oddzieleniu od kryształów ogrzewa się do wrzenia, przy czym wytrącają się kryształy czystego siarczanu cerawego o składzie zbliżonym do pięciohydratu. Po odsączeniu, ług macierzysty zawraca się do rozpuszczania następnej porcji zanieczyszczonego siarczanu cerawego, a czyste kryształy wrzuca się do zimnej wody i miesza w ciągu powyżej 4 godzin.

Ilość wody należy uzupełniać tak, aby gąstwa kryształów cały czas była pokryta kilkumilimetrową warstwą wody. Po 4 godzinnym mieszaniu pozostawia się gąstwę na kilka godzin dla dokończenia procesu uwadniania kryształów. Następnie kryształy odsacza się i suszy w temperaturze pokojowej lub w suszarce w temperaturze poniżej 55,5°C. Tak otrzymany produkt zawiera 0,05—0,1% tlenków innych lantanowców oraz 99,5—99,7%

$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Zawartość żelaza, wapnia i ciężkich metali nie przekracza 0,0001%.

Przykład. Roztwór azotanu cerawego otrzymany przez ekstrakcję 30%-owym roztworem fosforanu trójbutylowego o stężeniu 85 g/l Ce, zatężono do zawartości 255 g/l Ce, dodano mieszając stężonego kwasu siarkowego z uwzględnieniem 30%-owego nadmiaru w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Ogrzany wskutek reakcji roztwór utrzymywano w temperaturze bliskiej wrzenia w ciągu 15 minut, po czym odsączono wydzielone kryształy i przemyło je przez dwukrotną repulpację wrzącą wodą. Przemyte kryształy rozpuszczono w zimnej wodzie o temperaturze 2°C, a nasycony roztwór ogrzano do wrzenia uzyskując kryształy około pięciowodnego siarczanu cerawego wolnego od azotanów. Kryształy przeniesiono do naczynia z zimną wodą w ilości wystarczającej do całkowitego pokrycia kryształów i mieszano w ciągu 4 godzin.

W tym czasie nastąpiło energiczne uwadnianie kryształów, a mieszanie zabezpieczało od zbrylenia się masy krystalicznej. Następnie pozostawiono gęstwą krystaliczną na 20 godzin dla dokończenia reakcji, po czym kryształy odsączono i wysuszone w temperaturze pokojowej w ciągu 48 godzin.

Uzyskany produkt zawierał 99,7% ośmiowodnego siarczanu cerawego, 0,06% sumy tlenków lantanu, prazeodymu, neodymu, samaru oraz wapni, żelazo i ciężkie metale w ilościach poniżej 0,0001%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania ośmiowodnego siarczanu cerawego o wysokiej czystości **znamienny tym**, że krystaliczny około pięciowodny siarczan cerawy uwadnia się w ciągu powyżej 4 godzin w temperaturze pokojowej przez kontaktowanie go z taką ilością wody, ażeby po wymieszaniu z nią warstwa zwilżonych kryształów była jeszcze przykryta wodą, po czym kryształy suszy się w temperaturze poniżej 55,5°C, przy czym jako surowiec poddawany uwodnieniu stosuje się siarczan cerawy otrzymany w znany sposób przez zadanie roztworu azotanu cerawego wolnego od innych lantanowców kwasem siarkowym, oddzielenie wytrąconego siarczanu cerawego o przypadkowej liczbie hydratacji, ponowne rozpuszczenie go w wodzie o temperaturze około 0°C aż do uzyskania nasyconego roztworu i następnie ogrzanie roztworu do wrzenia w celu wydzielenia około pięciowodnego siarczanu cerawego.