



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 268 925 A1

4(51) C 01 D 17/00

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 D / 297 672 8	(22)	16. 12. 86	(44)	14. 05. 89
(71)	Bergakademie Freiberg, Direktorat für Forschung, Akademiestraße 6, Freiberg, 9200, DD				
(72)	Müller, Armin, Dipl.-Chem.; Emons, Hans-Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dr. h. c. Dipl.-Chem.; Walter, Holger; Horlbeck, Wolfgang, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Pollmer, Kirsten, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Hofmann, Andreas, Dipl.-Ing.; Sommer, Klaus, Dipl.-Ing., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Caesiumhydroxid aus Caesiumalaun				

(55) Caesiumgewinnung aus Pollucit, Caesiumverbindungen, Caesiumhydroxid, Caesiumalaun, Ionenaustauschverfahren, basischer Anionenaustauscher, Ionenaustauschersäule

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Caesiumhydroxid aus Caesiumalaun, das insbesondere bei der Caesiumgewinnung aus Pollucit Anwendung findet. Ziel der Erfindung ist es, den energetischen Aufwand bei der Herstellung von Caesiumhydroxid aus Caesiumalaun zu senken sowie die Ausbeute an Caesiumhydroxid zu erhöhen. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Caesiumhydroxidgewinnungsverfahren aus Caesiumalaun zu entwickeln, bei dem schwer filtrierbare Niederschläge vermieden werden und unter Normaltemperaturbedingungen Caesiumhydroxidlösungen hoher Reinheit und mit einem gegenüber bekannten Verfahren höheren Caesiumhydroxidgehalt erhalten werden. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß kristalliner Caesiumalaun mit der Suspension eines basischen Anionenaustauschers in einem wäßrigen Medium versetzt, die Suspension 20–60 Minuten lang bei 0–70 °C gerührt, die sulfatfreie Lösung abgetrennt und über eine mit einem basischen Anionenaustauscher gefüllte Ionenaustauschersäule gegeben wird.

### Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Caesiumhydroxid aus Caesiumalaun unter Verwendung von Ionenaustauschern, **gekennzeichnet dadurch**, daß kristalliner Caesiumalaun mit der Suspension eines basischen Anionenaustauschers in einem wäßrigen Medium versetzt, die Suspension 20 bis 60 Minuten lang bei 0–70°C gerührt, die sulfatfreie Lösung abgetrennt und über eine mit einem basischen Anionenaustauscher gefüllte Ionenaustauschsäule gegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß in beiden Verfahrensstufen mit dem gleichen basischen Anionenaustauscher gearbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der basische Anionenaustauscher in Wasser oder einer verdünnten Caesiumhydroxidlösung suspendiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß kristalliner Caesiumalaun in einer Menge, die dessen Löslichkeit in Wasser um ein Vielfaches übersteigt, vorzugsweise die 10 bis 25fache Menge, eingesetzt wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Caesiumhydroxid aus Caesiumalaun, das insbesondere bei der Caesiumgewinnung aus Pollucit Anwendung findet. Caesiumhydroxid ist für die Herstellung der meisten Caesiumverbindungen ein wichtiges Zwischenprodukt.

### Charakteristik des bekanntesten Standes der Technik

Bei der Aufarbeitung des Caesiumalauns zu Caesiumhydroxid macht sich die Abtrennung des Aluminiums und des Sulfates erforderlich. In den meisten bekannten Verfahren wird dies durch Fällung schwer löslicher Verbindungen, wie Aluminiumhydroxid und Bariumsulfat und der nachfolgenden Abtrennung durch Filtration realisiert. Nachteilig dabei ist, daß im Niederschlag relativ viel Caesium als anhaftende Lösung eingeschlossen bleibt. Zur Verringerung der Caesiumverluste müssen aufwendige Waschstufen nachgeschaltet werden.

Zur Umgehung der Fällung und vor allem der technisch problematisch zu handhabenden Filtration von Aluminiumhydroxid und Bariumsulfat wird die Anwendung von Ionenaustauschern vorgeschlagen. Nach US-PS 2925323 wird aus einer caesiumhaltigen Lösung ein Caesium-Ammonium-Aluminium-Sulfat auskristalliert, das erneut gelöst und in diese Lösung Ammoniak eingeleitet wird, was mit einer Fällung von Aluminiumhydroxid verbunden ist. Das Aluminiumhydroxid wird abgetrennt und die Anionen werden aus der aluminiumfreien Lösung über ein Ionenaustauscherverfahren abgetrennt. Nach US-PS 3554709 werden die mehrwertigen Kationen durch ein Komplexmierungsmittel maskiert, was zur Folge hat, daß die Alkalimetallkationen an einem Kationenaustauscher adsorbiert werden, während die komplexierten mehrwertigen Ionen den Austauscher passieren. Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß entweder nach wie vor die Fällung und Abtrennung des Aluminiumhydroxides erforderlich ist oder ein zusätzlicher Verfahrensschritt für die Gewinnung des Hydroxids aus den Sulfaten notwendig ist. Die DE-OS 2651228 beinhaltet ein Verfahren, bei dem eine wäßrige Lösung von Caesiumalaun bei 60–70°C über einen mit einer Kombination von Hydroxidionen und einem anionischen Komplexbildner vom Typ der Iminoessigsäure beladenen Anionenaustauscher gegeben wird, wobei die entstehende, aluminiumfreie Caesiumhydroxidlösung als solche weiter verwendet oder zur Trockene gebracht wird. Von Nachteil ist, daß die anfallende Caesiumhydroxidlösung auf Grund der relativ geringen Löslichkeit des Caesiumalauns in Wasser eine sehr niedrige Konzentration von etwa 0,2% besitzt.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den energetischen Aufwand bei der Herstellung von Caesiumhydroxid aus Caesiumalaun zu senken sowie die Ausbeute an Caesiumhydroxid zu erhöhen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Caesiumhydroxidgewinnungsverfahren aus Caesiumalaun zu entwickeln, bei dem schwer filtrierbare Niederschläge vermieden werden und unter Normaltemperaturbedingungen Caesiumhydroxidlösungen hoher Reinheit und mit einem gegenüber bekannten Verfahren höheren Caesiumhydroxidgehalt erhalten werden. Unter Anwendung von Ionenaustauschern wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß kristalliner Caesiumalaun mit einer Suspension eines basischen Anionenaustauschers in einem wäßrigen Medium versetzt, die Suspension 20–60 Minuten lang gerührt, die sulfatfreie Lösung abgetrennt und über eine mit einem basischen Anionenaustauscher gefüllte Ionenaustauschersäule gegeben wird. Dabei findet vorteilhafterweise der gleiche basische Anionenaustauscher Anwendung. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es günstig, wenn mit einer Caesiumalaunmenge gearbeitet wird, die die Löslichkeit von Caesiumalaun in Wasser um ein Vielfaches übersteigt, vorzugsweise um das 10 bis 25fache.

Das Rühren verhindert das Absetzen von intermediär gebildetem Aluminiumhydroxid am Ionenaustauscher und damit eine Blockierung dessen aktiver Oberfläche. Der pH-Wert ist so groß, daß Aluminiumhydroxid in der Suspension unter Aluminatbildung wieder aufgelöst wird. Das Aluminat wird dann am basischen Anionenaustauscher teilweise gebunden. Die nutzbare Volumenkapazität des Ionenaustauschers beträgt max. 70%.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens ist darin zu sehen, daß der basische Anionenaustauscher nicht im Wasser, sondern mit einer verdünnten Caesiumhydroxidlösung aufgeschlemmt wird, wodurch als Endprodukt Caesiumhydroxidlösungen höherer Konzentration erhalten werden können.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Caesiumhydroxidlösungen sind sulfatfrei, weisen einen Restaluminatgehalt von weniger als  $10^{-5}$ % auf und die Caesiumhydroxidgehalte liegen bei etwa 1,6%. Es werden etwa 95% des als Caesiumalaun eingesetzten Caesium in der Caesiumhydroxidlösung wiedergewonnen. Die verwendeten basischen Anionenaustauscherharze sind gut mit 5%iger Natronlauge regenerierbar.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß schwer abtrennbare Niederschläge vermieden werden und trotzdem bei Normaltemperatur Caesiumhydroxidlösungen mit einer relativ hohen Konzentration und hoher Reinheit erhalten werden. Dadurch werden erhebliche Energiemengen für die Aufkonzentrierung bzw. das Eindampfen eingespart.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1:

Anionenaustauscher Wofatit SBW, ein Harz auf Polystyrenbasis, vernetzt mit Divinylbenzen, wird mit 6%iger Natronlauge mehrmals in kleinen Portionen behandelt und anschließend solange gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist. 600 ml des mit Hydroxidionen beladenen Ionenaustauschers werden bei Raumtemperatur im Becherglas mit 400 ml Wasser und mit 44,9 g kristallinem Caesiumalaun (79 mmol) versetzt. Die Suspension wird 50 min gerührt, anschließend die Lösung vom Austauscherharz getrennt. Durch Waschen mit 100 ml Wasser kann am Austauscher adsorbiertes Caesium noch gewonnen werden. Die mit dem Waschwasser vereinigte Reaktionslösung enthält 10,4 g Caesium (78,25 mmol), das sind 99% des eingesetzten Caesiums sowie 44% des eingesetzten Aluminiums. Sulfationen sind in der Lösung qualitativ nicht nachweisbar. Die im Badverfahren erhaltene Lösung wird in der zweiten Stufe über eine Austauschersäule, gefüllt mit Wofatit SBW, der ebenfalls mit 6%iger Natronlauge regeneriert wurde, gegeben. Die Fließgeschwindigkeit beträgt 1–2 Liter je Stunde. Durch ein abschließendes Waschen kann die Caesium-Ausbeute von 95% auf 97% der eingesetzten Menge erhöht werden.

##### Beispiel 2:

Ein Rührreaktor wird mit 3 Liter Anionenaustauscher Wofatit SBW gefüllt. Das Harz wird mit 5%iger Natronlauge regeneriert und anschließend alkalifrei gewaschen.

Zu dem in 2,4 Liter Wasser aufgeschwemmten Ionenaustauscher werden 225 g Caesiumalaun in feinkristalliner Form gegeben. Die Löslichkeit des Caesiumalauns in Wasser beträgt bei 18°C 6,2 g/l. Die Suspension wird 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird die Lösung abgefrittet und der Ionenaustauscher mit 1 Liter Wasser gewaschen. Waschwasser und Reaktionslösung werden gereinigt. Die auf diese Weise erhaltene Caesiumhydroxidlösung ist sulfatfrei und enthält 99,6% des eingesetzten Caesiums sowie 43% des eingesetzten Aluminiums als Aluminat.

Eine Austauschersäule wird mit 2,5 Liter Wofatit SBW gefüllt. Das Harz wird auf die gleiche Weise regeneriert. Mit einer Fließgeschwindigkeit von 3–4 Liter je Stunde wird die in der ersten Stufe erhaltene Lösung über die Säule gegeben. Die Ausbeute beträgt 55,6 g CsOH in etwa 3,4 Liter Lösung, was 93,7% des eingesetzten Caesiums entspricht.

##### Beispiel 3:

Analog dem Beispiel 1 wurden 300 ml Ionenaustauscher mit 170 ml Wasser bei Raumtemperatur suspendiert, mit 20 g kristallinem Caesiumalaun versetzt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Abtrennung der Caesiumhydroxidlösung vom Austauscherharz wurde diese erneut mit frisch regeneriertem Ionenaustauscher versetzt, weitere 20 g kristalliner Caesiumalaun zugegeben und unter gleichen Bedingungen umgesetzt. Nach fünfmaligem Durchlauf konnte die Konzentration der Caesiumhydroxidlösung auf 3,7% erhöht werden.