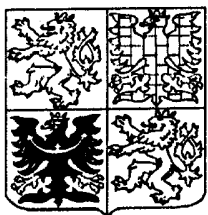


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 02.11.94
(32) 16.11.93
(31) 93/4339062
(33) DE
(40) 16.10.96

(21) 1372-96

(13) A3

6(51)

C 01 D 17/00

C 07 C 51/41

(71) Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main,
DE;

(72) Hofmann Hartmut, Soden, DE;
Köbele Klaus, Dietzenbach, DE;
Prinz Horst, Friedberg, DE;
Schade Klaus, Wiesbaden, DE;

(54) Způsob výroby roztoku solí cesia a rubidia

(57) Způsob výroby roztoku cesia a rubidia s hustotou mezi 1,6 až 3,3 g/cm³ hydrotermálním rozkladem nekalcinovaného pollucitu a/nebo kalcinovaného lepidolithu v časovém rozmezí 0,5 až 3 hodin vodným roztokem Ca/OH/2 při teplotě rozkladu 200 až 280°C, při tlaku 15 až 65 barů a při hustotě suspence mezi 8 až 18 % hmotn. oddělením od iontů vápníku a lithia zaplynováním dioxidem uhličitým s oddělením vyloučených uhličitánů z filtrátu po rozkladu a následující tvorbu solí cesia a rubidia přidavkem kyseliny nebo anhydridu kyseliny až do dosažení hodnoty pH alespoň 6. Dosažení požadované hustoty roztoku solí cesia a rubidia se provede po oddělení vyloučených uhličitánů a/nebo po přidavku kyseliny nebo anhydridu kyseliny odpařením. Nekalcinovaný pollucit a/nebo kalcinovaný lepidolith se střední velikostí zrna až do 0,5 mm se rozkládá v rotačním auklávu, při molárním poměru SiO₂ k CaO v rozmezí mezi 1 : 2,5 až 1 : 1,25.

č.j.	050539
DOŠLO	11. VII. 96
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	Příl. I

Způsob výroby roztoků solí cesia a rubidia

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby roztoku solí cesia a rubidia s hustotou mezi 1,6 až 3,3 g/cm³ hydrotermálním rozkladem nekalcinovaného polucitu a/nebo kalcinovaného lepidolitu v časovém rozmezí 0,5 až 3 hodin s vodným roztokem Ca(OH)₂ při teplotě rozkladu 200 až 230 °C a za tlaku 15 až 65 barů, jakož i při hustotě suspence mezi 3 až 13 % hmot., oddělením nerozpustných pevných látek, popřípadě za odstranění iontů vápníku a lithia za plynováním dioxidem uhličitým a oddělením vyloučených uhličitů z filtrátu po rozkladu, jakož i tvorbou solí cesia a rubidia přidavkem kyseliny nebo anhydridu kyseliny až do hodnoty pH nejméně 6, přičemž se pro dosažení hustoty roztoku solí cesia a rubidia provede po rozkladu, po oddělení vyloučeného uhličitů a/nebo po přidavku kyseliny nebo anhydridu kyseliny, zahuštění odpařením.

Posavadní stav techniky

Z časopisu "Tsvetnye Metally - The Soviet Journal of Non-Ferrous Metals", svazek II, č. 5, str. 57-59 /1961/ je známa metoda hydrotermálního rozkladu koncentráту pollucitu a spodumenu pro získání uhličitů cesného. Kalcinované minerály se při tom podrobují hydrotermálnímu rozkladu vodným roztokem Ca(OH)₂ při 220 °C a 20 atm tlaku po časové rozmezí 4 hodin, přičemž se optimální podmínky rozkladu dosáhnou při 3 molech Ca(OH)₂ na mol SiO₂.

Dá se získat 88,3 % césia obsaženého v minerálu a překrytalováním hlinitocézného kamence se dá vyrobít sůl césia s čistotou větší než 99 %. Dále Je z Chemical-Abstracts-Referat 79/4949v /1973/ známa metoda konverze Cs_2CO_3 na CsHCO_2 , přičemž uhličitan reaguje ve vodě s kyselinou mravenčí.

Dále popisuje německá přihláška vynálezu P 42 37 954.7 způsob výroby roztoků solí cesia a rubidia a hustotou 1,6 až 3,3 g/cm³ hydrotermálním rozkladem minerálů obsahujících cesium a rubidium, který má výše uvedené znaky způsobu.

Podstata vynálezu

Úlohou vynálezu je, vycházející od uvedeného stavu techniky, uvést způsob který by při vysokých výtěžcích a hustotě suspence větší než 3 % hmot. umožnil snížit stupeň rozemletí použitého materiálu při malém přebytku oxidu vápenatého k di-oxidu křemičitému.

Podle vynálezu je úloha vyřešena tím, že se nekalcinovaný pollucit a/nebo kalcinovaný lepidolith se střední velikostí zrna až do 0,5 mm rozloží v rotačním autoklávu, přičemž molární poměr SiO_2 k CaO je v rozmezí mezi 1 : 2,5 až 1 : 1,25.

Hustota suspence je definována jako koncentrace pollucitu a/nebo lepidolithu, stejně tak jako nerozpuštěného CaO popřípadě Ca(OH)_2 ve vodě.

S překvapením se dá za uvedených podmínek způsobu získat při hydrotermálním rozkladu v rotačním autoklávu zpravidla více než 90 % hmot. cesia a rubidia obsaženého v minerálu a levně je

převést na roztok solí cesia a rubidia s hustotou mezi 1,6 až 3,3 g/cm³, přičemž jak náklad na metráž je v důsledku použití minerálů se střední velikostí zrna až do 0,5 mm, tak i přebytek CaO oproti SiO₂, který je obsažen v minerálu, srovnatelně malý.

Další výhodné provedení způsobu se děje tak, jak je to uvedeno v patentovém nároku 2. Toto provedení způsobu dovolí vyrobit roztoky solí cesia a rubidia s hustotou 1,6 až 3,3 g/cm³, přičemž se získají rozkladné roztoky, které se musí méně zahušťovat a tím je možné provádět způsob s příznivějšími náklady.

Výhodné roztoky solí cesia a rubidia se získají tím, že se pro reakci iontů vápníku a lithia, které zůstávají ještě popřípadě v roztoku po rozkladu, použijí jako kyseliny kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina citronová, kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková nebo kyselina sírová nebo anhydridy kyselin monoxid uhelnatý, trioxid molybdenitý nebo trioxid wolframitý.

Hustota roztoku cesia a rubidia je měnitelná výhodným způsobem v širokém rozmezí tím, že se k nasyceným roztokům soli alkalických kovů nebo soli alkalických zemin, přičemž anionty obou roztoků solí jsou stejné.

Zejména se roztoky solí cesia a rubidia, vyrobené podle vynálezu, směšují s nasycenými roztoky mravenčanu draselného pro nastavení hustoty 1,6 až 2,26 g/ml, a roztoky cesia a rubidia, vyrobené podle vynálezu se s nasycenými roztoky

bromidu vápenatého přimíchávají k roztoků solí s hustotami mezi 1,68 až 1,80 g/ml.

Dále se ukázalo, že pro celý postup je výhodné, když se oddělené uhličitany používají k výrobě lithia a jako přísada k cementovým surovinovým směsí pro nerozpustnou látku, zůstávající po hydrotermálním rozkladu. Tím se stane navržený postup téměř prostý odpadních produktů.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je dále blíže vysvětlen pomocí následujících příkladů provedení

Pokusný materiál

obsah	pollucit original % hmot.
-------	---------------------------------

Cs	23,5
Rb	0,97
Al	3,9
Na	1,07
K	1,09
Li	0,30
Ca	0,03
SiO ₂	51,6

Následující pokusy byly provedeny s nekalcinovaným pollucitem.

Příklad 1

V suspenzi nádrží se vyrobí 12% hmot. suspenze z pollucitu, hydroxidu vápenatého a vody a předehřeje se. Molární poměr SiO₂ ku CaO je 1:1,4.

Touto suspensí se naplní rotační autokláv. Rotační autokláv sestává z vodorovně uložené, válcové tlakové nádrže s celkovým objemem asi 13 m^3 a pracovním objemem asi 9 m^3 . Rotační autokláv se uvádí do rotace pomocí ozubeného pohonu, přičemž se mohou používat dvě rychlosti / 4 popřípadě 7 otáček za minutu/. Vytápění se provádí přímým dmycháním páry do suspense. Rozklad pollucitu se provádí za rotace při teplotě asi 220°C a při tlaku 21 až 23 barů po 1,5 hodiny. Po ukončení reakční doby se uvolní tlak a pomocí zbylého tlaku se suspense natlačí do filtrační předlohy. Autokláv se potom promyje asi při 150°C vodou a prací voda se rovněž natlačí do filtrační předlohy. Oddělení rozkladného roztoku od nerozpuštěných látek se provádí v tubnovém filtru. Potom se filtrační koláč opět rozdělá vodou a přivede se do vysokotlaké filtrační svíčky. Získaná suspense se zbaví za tlaku až 150 barů ve vysokotlaké filtrační svíčce vody. Dosažená zbytková vlhkost je nižší než 30 %. Čirý roztok, sestávající z filtrátu a vody, se odpaří. Během pokračujícího odpařování vody dochází k vyloučení rozpuštěných pevných látek. Po zahuštění asi na 15 % výchozího objemu se do zbývající suspense nafouká dioxid uhličitý, aby se vysrážely ionty vápníku a lithia jako uhličitán. Potom se filtruje přes filtrační nuč až do dosažení čirého filtrátu. K filtrátu se nadávkuje kyselina mravenčí až do dosažení hodnoty pH 6. Výsledky uvedené v tabulce 1 byly dosaženy s pollucitem se střední velikostí zrna $0,01 \text{ mm}$.

Příklad 2

Hydrotermální rozklad se provádí podle příkladu 1 s tím rozdílem, že pollucit má střední velikost zrna 0,2 mm. Výsledky tohoto rozkladu jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 3

Hydrotermální rozklad se provádí podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se nyní filtrát po promytí nerozpustných pevných látek použije k rozdělení dalších rozkládaných látek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3. V tabulce 3 znamenají sloupec 2 množství cesia v česrtvě použitém minerálu a sloupec 3 množství cesia ve filtrátu po promývání předchozího rozkladu. Sloupec 4 udává celkové množství původního filtrátu a filtrátu po promývání. Sloupec 6 udává procenta hmotnostní a sloupec 7 absolutní obsah cesia v původním filtrátu a filtrátu po promytí stávajícího filtrátu po rozkladu. Ve sloupci 8 je procentuální výtěžek cesia, vztaheno na obsah obsažený v minerálu.

Příklad 4

Hydrotermální rozklad se provede analogicky jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že se použije pollucit se střední velikostí zrna 0,2 mm. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4, přičemž sloupce mají analogický význam jako v tabulce 3.

Příklad 5

Roztoky solí obsahující cesium a rubidium s hustotou 1,6 až 2,26 g/ml se získají tím, že se roztok solí cesia a rubidia, vyrobený podle vyná-

lezu podle tabulky 5 snísí s nasyceným roztokem mravenčanu draselného.

Příklad 6

Roztoky solí cesia a rubidia s hustotou 1,68 až 1,80 g/ml se získají tím, že se roztoky solí cesia a rubidia, vyrobené podle vynálezu, se podle tabulky 6 snísí s nasyceným roztokem bromidu draselného.

Tabulka 1

rozklad pollucitu s $\text{Ca}/\text{OH}/_2$

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 1,4$ / 12% suspence/220 °C

1,5 h reakční doby/ střední velikost zrna 0,01 mm

vsázka pollucit	výtěžek filtrát		Cs	výtěžek vztaženo na použitý pollucit	
Cu kg	kg	% hmot.	kg	Ca % hmot.	
102	14760	0,63	93,2	91,4	

Tabulka 2

rozklad pollucitu s $\text{Ca}/\text{OH}/_2$

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 1,4/12\%$ suspence /220 °C

1,5 h reakční doba/ střední velikost zrna 0,2 mm

vsázka výtěžek výtěžek vztaženo na
použitý pollucit

pollucit	filtrát	Cs	
Cs kg	kg	% hmot.	kg
Cs %			
89	13250	0,60	80,1
			90

Tabulka 3

rozklad pollucitu s promývacím filtrátem vedeným v okruhu

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 1,4 / 12\%$ suspence/220 °C

1,5 h reakční doby/ střední velikost zrna 0,01 mm

pokus vsázka výtěžek výtěžek vztaženo na vsa-
č. pollucit roztok filtrát Cs zený pollucit

	Cs kg	Cs kg	kg	% hmot.	kg	Cs %
2	102	6,7	14763	0,67	99,5	91
3	102	12,8	14753	0,74	108,7	94
4	102	13,9	14425	0,79	113,7	93
5	102	15,1	14666	0,72	106,1	89
6	102	17,0	14522	0,75	103,8	90

Tabulka 4

Rozklad pollucitu s promývacím filtrátem vedeným v okruhu

SiO_2 : CaO = 1 : 1,4/12% suspence/220 °C

1,5 h reakční doba/ střední velikost zrna 0,2 mm

pokus č.	vsázka		výtěžek		výtěžek vzta- ženo na použitý pollucit	
	pollucit	roztok	filtrát	Cs		
	Cs	Cs				
	kg	kg	kg	% hmot.	kg	Cs % hmot.
A	89	7,2	13291	0,66	87,3	90
B	89	10,6	13081	0,69	90,2	89,4
C	89	14,7	13130	0,70	92,9	87,8
D	89	16,0	13300	0,73	97,0	91
E	89	15,2	13424	0,71	95,8	90,6

Tabulka 5

Směs roztoku HCOOCs/Rb , vyrobeno z pollucitu s roztokem HCOOK nasyceným při 20 °C

% obj. $\text{HCOOCs/Rb} : \text{HCOOK}$		% hmot. $\text{HCOOCs/Rb} : \text{HCOOK}$		hustota při 20 °C g/m
100 :	-	100 :	-	2,264
90 :	10	92,9 :	7,1	2,194
80 :	20	85,2 :	14,8	2,125
70 :	30	77,1 :	22,9	2,055
60 :	40	68,4 :	31,6	1,936
50 :	50	59,1 :	40,9	1,916
40 :	60	49,0 :	51,0	1,846
30 :	70	38,2 :	61,8	1,777
20 :	80	26,5 :	73,5	1,707
10 :	90	13,8 :	86,2	1,638
- :	100	- :	100	1,568

Tabulka 6

Směs roztoku Cs/RbBr s nasyceným roztokem CaBr_2

% obj. $\text{Cs/RbBr} : \text{CaBr}_2$		% hmot. $\text{Cs/RbBr} : \text{CsBr}_2$		hustota při 20 °C g/ml
100 :	-	100 :	-	1,682
90 :	10	89,3 :	10,7	1,695
80 :	20	78,8 :	21,2	1,708
70 :	30	68,4 :	31,6	1,721
60 :	40	58,2 :	41,8	1,734
50 :	50	48,1 :	51,9	1,747
40 :	60	38,2 :	61,8	1,760
30 :	70	28,5 :	71,5	1,773
20 :	80	18,8 :	81,2	1,786
10 :	90	9,3 :	90,7	1,799
- :	100	- :	100	1,812

-11-

č.j.	050539
DOŠLO	11. VII. 96
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
Příl.	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby roztoku solí cesia a rubidia s hustotou mezi 1,6 až 3,3 g/cm³ hydrotermálním rozkladem nekalcinovaného pollucitu a/nebo kalcinovaného lepidolithu v časovém rozmezí 0,5 až 3 hodin s vodným roztokem Ca(OH)₂ při teplotě rozkladu 200 až 280 °C a při tlaku 15 až 65 barů, jakož i při hustotě suspence mezi 8 až 13 % hmot., oddělením nerozpustných pevných látek, popřípadě odstraněním iontů vápníku a lithia zaplynováním dioxidem uhličitým a oddělením vyloučených uhličitů z filtrátu rozkladu, jakož i tvorbou solí cesia a rubidia přidávkou kyseliny nebo anhydridu kyseliny až do dosažení hodnoty pH alespoň 6, přičemž pro dosažení hustoty roztoku solí cesia a rubidia se po rozkladu, po oddělení vyloučených uhličitů a/nebo po přidávku kyseliny a/nebo anhydridu kyseliny provede zahuštění odpařením, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nekalcinovaný pollucit a/nebo kalcinovaný lepidolith se střední velikostí zrna až do 0,5 mm, rozkládá v rotačním autoklávu, přičemž molární poměr SiO₂ k CaO je v rozmezí mezi 1 : 2,5 až 1 : 1,25.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se původní filtrát, získaný po oddělení uhličitů a/nebo filtrát po promytí se použijí jako rozdělovací kapalina pro další rozklad.

3. Způsob podle nároku 2 , v y z n a č u j í -
c í s e t í m , že se hydrotermální rozklad
provádí při molárním poměru SiO_2 k CaO asi 1 : 1,4
a hustotě suspence asi 15 % hmot.

4. Způsob podle jednoho nebo více nároků 1 až
3 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se
k roztoku solí cesia a rubidia přimíchává nasycený
roztok soli alkalického kovu nebo soli alkali-
ckých zemin, přičemž anionty obou solí jsou stej-
né.