

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 8/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03106769.7

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1295295C

[22] 申请日 1996.4.5 [21] 申请号 03106769.7
分案原申请号 96194325.4

[30] 优先权

[32] 1995.4.6 [33] US [31] 08/417,562

[32] 1995.4.6 [33] US [31] 08/417,563

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 巴特·F·巴克

帕特里克·M·布朗

迈克尔·C·诺思拉普

[56] 参考文献

US 3489509A 1970.1.13 C01D11/04

EP 0572113A1 1993.4.15 C09K7/02

审查员 李 杰

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 宋 莉 贾静环

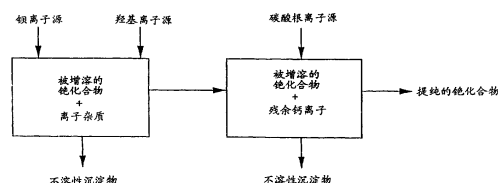
权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 4 页

[54] 发明名称

钻井流体

[57] 摘要

一种钻井流体，包括按干盐基重计 10 ~ 100% 的钡化合物；低于 0.5% 重量的氯离子或硫酸根离子，按干盐基重计；和低于 0.3% 重量的包括化合物的铝、钡、钙和镁，按干盐基重计，其中该钻井流体具有约 1.2 - 2.5 克/cm³ 的比重。



1. 一种钻井流体, 包括
按干盐基重计 10~100%的铯化合物;
- 5 低于 0.5%重量的氯离子或硫酸根离子, 按干盐基重计; 和
低于 0.3 % 重量的包括化合物的铝、钡、钙和镁, 按干盐基重计,
其中该钻井流体具有 1.2-2.5 克/cm³ 的比重。
2. 权利要求 1 的钻井流体, 其中该铯化合物为甲酸铯。
3. 权利要求 1 的钻井流体, 进一步包括按干盐基重计, 总量低于 0.2
10 % 重量的其他多价阳离子化合物。
4. 权利要求 2 的钻井流体, 其中甲酸铯对钙的重量比大于 50000: 1。
5. 权利要求 2 的钻井流体, 其中甲酸铯对氯离子的重量比大于 2000: 1
。
6. 权利要求 2 的钻井流体, 其中甲酸铯对硫酸根离子的重量比大于
15 10000: 1。
7. 权利要求 6 的钻井流体, 其中甲酸铯对硫酸根离子的重量比大于
12500: 1。
8. 权利要求 2 的钻井流体, 其中甲酸铯对钙、铝、钡、铁和镁的总和的
重量比大于 5618: 1。
- 20 9. 权利要求 8 的钻井流体, 其中甲酸铯对钙、铝、钡、铁和镁的总和的
比大于 8000: 1。
10. 权利要求 1 的钻井流体, 其中甲酸铯对钙的重量比大于 22222: 1。
11. 权利要求 1 的钻井流体, 其中含少于 1000ppm 的硫酸根离子, 按干
盐基重计。
- 25 12. 权利要求 1 的钻井流体, 其中含少于 1000ppm 的钙, 按干盐基重
计。
13. 权利要求 1 的钻井流体, 其中含少于 1000ppm 的钡, 按干盐基重
计。
14. 权利要求 1 的钻井流体, 其中含少于 1000ppm 的镁, 按干盐基重
30 计。

钻井流体

5

本申请是 1996 年 4 月 5 日提交的发明名称为“铯化合物的生产方法”即中国专利申请 96194325.4 的分案申请。

发明领域

10 本发明涉及铯化合物的提纯方法。本发明也涉及从含铯材料中生产或回收铯的工艺方法，优选地是以一种所希望的铯化合物如铯盐的形式进行生产或回收的方法。

发明背景

15 一些以铯化合物形式从含铯材料中，诸如从铯榴石中及其它含铯原材料中，回收铯的工艺方法，在技术文献中均有报道。

有一种报道的方法，涉及使用浓硫酸浸提研磨的铯榴石矿，得到一种包含铯矾的萃取液，再用结晶的方法加以回收。

铯矾是一种水合硫酸铯铝。其化学式可以用经验表达为
20 $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，或 $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。含于铯榴石硫酸萃取液中的铯矾或从铯榴石硫酸萃取液中结晶出来的铯矾，一般都掺杂有其它金属离子如铷、钠、钾、镁及铁。

然后于升高的温度下，将铯矾再溶解于水中，使之与碱土金属氢氧化物反应，如与氢氧化钡或氢氧化钙反应，生成氢氧化铝沉淀，与沉淀的硫酸钡或硫酸钙混在一起。还可以另外使铯矾与氨反应，使铝沉淀为
25 氢氧化铝。使硫酸铯保留在上层清液中。就可从上层清液中回收铯，并使之转化为其它铯化合物。

Berthold 在 US 专利 3,207,571 中披露了一种由硅铝酸盐矿生产铯化合物的方法。在德国专利 DE 43 13 480 中，Hoffmann 等人披露了一种在由铯矾生产铯盐中避免使用钡化合物的方法。该方法得到的产物包括
30 硫酸钙及硫酸镁。

有一篇有关如甲酸铯的铯化合物报道，属于油田及气井用的高比重

钻井流体。钻井铍屑被认为会减慢或终止钻井过程，在某些时候还会堵塞井下孔隙岩层。在被堵塞的岩层区域内，井孔条件的反馈数据也受到限制，从而降低了钻井操作的效率。比重在约 1.8 及以上的高密度流体已被用于输送铍屑至表面。对于深度一英里以上的油井，采用溴化铯与其它盐的混合物来改善流体的性能。但是，这些材料的性质使它们出现了某些不足之处。前述的用以替代溴化铯的一种材料是甲酸铯。甲酸铯与甲酸的其它碱金属盐的混合物也有提及的。见欧州专利 572 113。

可能出现的一个问题是，在如甲酸铯的铯化合物中发现含有的杂质，与用于钻井流体中的各种溶液、增稠剂及添加剂等不相容的问题。例如，铯化合物中存在如钙的两价杂质时，就可能使流体增稠剂中的聚合物发生降解。通常，在深井钻探时发现，在高温及高压条件下的应用中，存在两价杂质特别有害，在深中钻探中流体增稠剂的作用在于悬浮钻井铍屑和起到钻井润滑剂的作用。

但是，由上述方法生产的铯化合物，不能避免在两价及多价阳离子杂质与钻井环境中存在的碳酸盐之间形成的副反应沉淀，或由硫酸根离子杂质引起的钻井设备材料的腐蚀效应的问题。因此，提供一种提纯由工业生产的铯化合物的方法是有益处的。

此外，对于铯化合物，大大降低其两价及多价阳离子杂质和硫酸盐离子含量，改善其制备方法，已经成为一种公认的需求。

20 发明概述

前述优点及其它各点，通过本发明方法均可达到。

本发明提供几种对由现今已知铯生产方法生产的铯化合物进行提纯的方法，和几种这里描述的本发明方法。本发明提纯方法也可用于对再生铯化合物进行提纯，如包括甲酸铯的钻井/井下维护流体的提纯。

25 本发明提纯方法可应用于生产一种铯化合物，包括但不限于：甲酸铯、硝酸铯、氯化铯、碘化铯、溴化铯及醋酸铯，按干基重计，包括：

0.5%以下的硫酸基团、0.3%以下的包括化合物的钡、钙或镁，以及 0.2%以下的其它多价阳离子杂质。优选该铯化合物还包括按干基重计的 0.50%以下的氯离子和 0.3%以下的铝。本发明提纯方法也可以用于生产一种化合物，包括但不限于：甲酸铯、硝酸铯、氯化铯、碘化铯、溴化铯及醋酸铯，按干基重计，包括：

1000ppm 以下, 优选 500ppm 以下, 更优选 30ppm 以下的硫酸根;
1000ppm 以下, 优选 500ppm 以下, 更优选 30ppm 以下的钙;
1000ppm 以下, 优选 500ppm 以下, 更优选 30ppm 以下的钡; 和
1000ppm 以下, 优选 500ppm 以下, 更优选 30ppm 以下的镁。

- 5 在一组优选的实施方案中, 已提纯的甲酸铯的杂质含量低会使作为钻井流体的材料性能特别优越。

此外本发明还可应用于生产一种硫酸铯化合物, 该化合物包括:

- 0.3%以下的包括化合物的钡、钙或镁, 以及 0.2%以下的其它多价阳离子的杂质。优选地是, 该硫酸铯还包括按干基重计的 0.50% 以下的氯离子及 0.3%以下的铝。本发明提纯方法也可应用于生产一种提纯的硫酸铯化合物, 该化合物包括:

1000ppm 以下, 优选 500ppm 以下, 更优选 30ppm 以下的钙;
1000ppm 以下, 优选 500ppm 以下, 更优选 30ppm 以下的钡; 和
1000ppm 以下, 优选 500ppm 以下, 更优选 30ppm 以下的镁。

- 15 本发明还提供生产一种预定铯化合物的方法, 包括: 用一种适宜的材料处理含铯材料, 来溶解至少一部分在该材料中含有的铯, 形成一种浆液; 再往此浆液中加入一种包括熟石灰或碳酸钙的碱, 以及一定数量的包含预定铯化合物阴离子的一种酸, 如果需要来产生一种预定铯化合物; 并分离预定铯化合物, 分离时尚有残余起始含铯材料(初始含铯材料的残渣)存在。用本发明提纯铯化合物的方法, 还可以进一步提纯预定铯化合物。

- 这里所用术语“预定铯化合物”, 指的是由游离的铯离子与一种阴离子结合形成的化合物。可以用本发明方法生成的铯化合物实例, 包括但不限于: 甲酸铯、硫酸铯、氯化铯、碘化铯及硝酸铯。如以下详述的, 在本发明方法的实施方案中, 硫酸铯均可直接由铯矾来产生, 无需添加另外的阴离子。在利用本发明生产甲酸铯、氯化铯、碘化铯、硝酸铯及其它预定铯化合物(不同于硫酸铯)的实施方案中, 要利用一定数量的包含预定铯化合物的阴离子的一种酸。

- 按照本发明的另一方面, 还提供一种包括一种铯化合物的流体, 其比重在约 1.2g/cm^3 ~约 2.5g/cm^3 之间, 含有按干盐基重计的 10~100%铯化合物及按溶液计的 85%(重)以下的铯化合物。优选地是, 铯化合物以

干基重计包括:

0.50%以下的氯离子或硫酸根基团、0.3%以下的包括化合物的铝、钡、钙或镁,以及0.2%以下的其它多价阳离子杂质。在另一泥浆实施方案中,铯化合物按干基重计包括:

- 5 1000ppm 以下,优选 500ppm 以下,更优选 30ppm 以下的硫酸根;
1000ppm 以下,优选 500ppm 以下,更优选 30ppm 以下的钙;
1000ppm 以下,优选 500ppm 以下,更优选 30ppm 以下的钡;以及
1000ppm 以下,优选 500ppm 以下,更优选 30ppm 以下的镁。

本发明提纯方法可有利地用于提纯用目前已知铯生产方法和按照

- 10 本发明的铯生产方法生产的铯化合物。

本发明提纯方法可以经济和高效的方式有利地用于生产铯化合物。
有关本发明进一步的细节描述于以下发明详述之中。

附图概述

在附图中:

- 15 图 1 是提纯本发明铯化合物的方法的实施方案的方框流程图。
图 2 是提纯本发明铯化合物的方法的实施方案的方框流程图。
图 3 是本发明生产铯的方法的实施方案的方框流程示意图。

图 4A-4C 说明本发明铯生产方法各个方面的另外实施方案的方框流程示意图。

- 20 图 5 是本发明铯生产方法的另一实施方案的方框流程示意图。

发明详述

- 25 本发明者发现了一种提纯铯化合物的改良方法。此提纯方法特别有利地用于提纯由一种用石灰工艺生产的铯化合物。可利用常规工业规模的混合器及设备来处理含铯材料(如矿石)和强酸及强碱溶液,来大规模进行本发明的提纯方法。可以相信,实施本发明方法所用的个别设备,都在本领域内一般技术人员所熟悉范围之内,因此下面不予赘述。

- 30 按照本发明,由包含离子杂质如钙、硫酸根、镁或其混合物的起始铯化合物中对铯化合物进行提纯的实施方案包括:采用适宜的沉淀剂,使之与在含有被增溶的初始铯化合物的溶液中存在的杂质(包括:钙、硫酸根、镁及其混合物)进行反应,形成一种包括杂质或多种杂质的不溶性沉淀。优选的沉淀剂,包括钡离子,来沉淀硫酸根离子(SO_4^{2-})杂质成为

硫酸钡；羟基离子，来沉淀镁离子杂质成为氢氧化镁，以及沉淀钙离子杂质成为氢氧化钙；以及二氧化碳或碳酸根离子，来沉淀钙离子杂质成为碳酸钙。可以用常规技术诸如过滤及/或其它适宜的物理分离技术如离心分离，来分离该不溶性沉淀物。在图 1 流程示意说明的本发明实施方案中，在包括被增溶的铯化合物的溶液中的杂质，首先与钡离子及羟基离子沉淀剂进行反应，得到的溶液再与二氧化碳或碳酸根离子反应，以沉淀任何其余的钙离子杂质。

钡离子源和羟基离子源可以相同或不同。适宜的钡离子源包括：氢氧化钡及与被提纯铯化合物具有共同离子的可溶性钡盐，如在提纯甲酸铯方法中用甲酸钡。优选的钡离子源是氢氧化钡。钡离子源用量要足够，在反应条件下要足以至少沉淀一部分杂质。优选地是，钡离子源的用量要在反应条件下足以沉淀所有的或基本上全部的杂质。在本发明中的一组更优选的提纯方法实施方案中，加入的钡离子源的量近似等于在该溶液中测定的硫酸根离子的化学计量。在利用氢氧化钡作为钡离子源时，不溶性沉淀物可包括硫酸钡、氢氧化钙及/或氢氧化镁，这要取决于在起始铯材料中是否有硫酸根、钙及镁离子。本发明人注意到：对在该溶液中每含 1 千克起始铯化合物的溶液中，加入 0.12 千克以下的氢氧化钡，就有可能形成不溶性沉淀物。

适宜羟基离子源包括：氢氧化钡、碱金属氢氧化物和氢氧化钙，而氢氧化钡是优选的。羟基离子源用量要足够，在反应条件下要足以沉淀至少一部分杂质。优选地是，羟基离子源用量在反应条件下足以沉淀所有或基本上全部杂质。在本发明的一组提纯方法优选实施方案中，羟基离子添加量足以使所得溶液的 pH 上升至 11.5 或以上。按照本发明的方法，在所得溶液 pH 上升至 11.5 或以上时，溶液中的镁离子会沉淀，在所得溶液 pH 上升超过 13 时，溶液中钙离子沉淀。

如上所述，本发明提纯方法可进一步包括用含有被增溶的铯化合物的溶液与碳酸根离子或二氧化碳进行反应，来形成一种包括至少一部分在该溶液中剩余的任何钙离子的不溶性沉淀物。适宜碳酸根离子包括，但不局限于，碱金属碳酸盐如碳酸铯、碳酸钾或碳酸钠。碳酸根离子源用量要足够，并在反应条件下足以使至少一部分该溶液中剩余的钙离子沉淀。优选地是，碳酸根离子源用量要足够，并要在反应条件下足以使

所有的或基本上全部该溶液中剩余的钙离子沉淀。

一般来说，该铯化合物纯化所达到的程度取决于提纯的铯化合物的最终应用。

5 提纯本发明铯化合物的方法的前述工艺步骤特别好地适宜于提纯铯化合物，诸如甲酸铯、氯化铯、碘化铯、硝酸铯、溴化铯或醋酸铯。可以通过从含铯材料，包括天然存在的矿物或矿石如铯榴石、包含硫酸铯铝的溶液、以及其它材料如包括氟化铯或硫酸铯的废催化剂或废渣等，来生产这些铯化合物和其它诸如硫酸铯的化合物。

10 一种包含被增溶的甲酸铯、氯化铯、硝酸铯、溴化铯或醋酸铯的溶液，可以通过本发明的方法来生产，包括：

用适宜的试剂处理含铯的材料，来溶解至少一部分该材料中所含的铯，并形成一种包括铯矾、硫酸铯或氟化铯的浆液；

15 向此浆液中加入一种包括熟石灰或碳酸钙的碱和一种包括甲酸铯、氯化铯、碘化铯、硝酸铯、溴化铯、或醋酸铯的阴离子的酸，以形成被增溶的甲酸铯、氯化铯、碘化铯、硝酸铯、溴化铯、或醋酸铯；以及在有剩余的起始含铯材料存在的条件下分离该被增溶的铯化合物。

本发明提纯方法的另一实施方案，对于提纯硫酸铯化合物是优选的。这个实施方案流程示意说明于图 2 中。

20 按照本发明，从包含离子杂质(钙、镁及其混合物)的一种起始硫酸铯化合物中提纯硫酸铯的工艺方法包括：采用适宜的沉淀剂，与包含被增溶的起始硫酸铯化合物的溶液中存在的杂质(包括钙、镁及其混合物)进行反应，来形成一种包含这些杂质的不溶性沉淀物。优选的沉淀剂包括羟基离子，来沉淀镁离子杂质为氢氧化镁且沉淀钙离子杂质为氢氧化钙；以及二氧化碳或碳酸根离子，来沉淀钙离子杂质为碳酸钙。不溶性
25 沉淀物可以用常规的技术使之与提纯的铯化合物进行分离，如过滤及/或其它适宜的物理分离技术(如离心分离)。在本发明方法的一组实施方案中，流程示意说明见图 2，在包括被增溶的铯化合物的溶液中的杂质，首先与羟基沉淀剂进行反应，得到的溶液再与二氧化碳或碳酸根离子进行反应，来沉淀出任何余下的钙离子杂质。

30 适宜的羟基离子(碱类)源包括选自元素周期表中第 IA 及第 2A 族金属的氢氧化物及其混合物。例如羟基离子(碱类)源可以包括石灰、熟石

灰、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯或其混合物，并优选熟石灰。羟基离子源的用量要足够，在反应条件下要足以调节溶液 pH 值达到使至少一部分杂质沉淀出来的程度。按照本发明方法，在所得溶液 pH 值上升至 11.5 或更高时，溶液中镁离子会沉淀下来。

- 5 如上所述，本发明提纯方法的这个实施方案还可进一步包括：用含被增溶的起始硫酸铯的溶液与碳酸根离子或二氧化碳进行反应，来形成一种包含至少一部分残留在该溶液中的任何钙离子的不溶性沉淀物。适宜的碳酸根离子源包括，但不局限于：碱金属碳酸盐诸如碳酸铯、碳酸钾或碳酸钠。碳酸根离子源用量要足够，并在反应条件下足以使至少一部分残余在该溶液中的钙离子沉淀。优选地是，碳酸根离子源用量要足够，并在反应条件下要足以使该溶液中余下的所有的或基本上全部的钙离子沉淀。

包括被增溶的硫酸铯的溶液可以通过本发明方法制备，该方法包括：

- 15 用一种适宜的试剂处理含铯的材料，来溶解至少一部分该材料中的铯，并形成包括铯矾的浆液；

往包括已溶解的铯的浆液中加入一种包括熟石灰或碳酸钙的碱，来形成一种被增溶的硫酸铯化合物；以及

在有剩余起始含铯材料存在条件下，分离被增溶的硫酸铯化合物。

- 20 可以利用本发明提纯方法，来提纯由本发明方法或由其它铯化合物制备方法生产的铯化合物。在许多铯生产方法中，包括被增溶的铯化合物的溶液，存在在分离和回收铯化合物之前的生产过程的某个阶段。可在作为铯生产过程一部分的这个阶段来完成本发明的提纯方法。如果需要，在本发明提纯方法的另外一些应用中，可以利用使铯化合物增溶的已知技术，来形成包括被增溶的铯化合物的溶液。

本发明提纯方法可用于生产铯化合物，包括但不限于：甲酸铯、硝酸铯、氯化铯、碘化铯、溴化铯、或醋酸铯，按干基重计，包括：

- 0.50%以下的硫酸根、0.3%以下的包括化合物的钡、钙及镁，以及 0.2%以下的其它多价阳离子杂质。优选地是，铯化合物还包括按干基重量计的 0.50%以下的氯离子和 0.3%以下的铝。

本发明提纯方法也可以用于生产铯化合物，包括但不限于：甲酸

铯、硝酸铯、氯化铯、碘化铯、溴化铯、及醋酸铯，按干基重计包括：
1000 (ppm)以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的硫酸根；

- 1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的钙；
5 1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的钡；
1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的镁。

此外，本发明提纯方法可以用于生产硫酸铯化合物，包括：

- 0.3%以下包括化合物的钡、钙或镁，以及 0.2%以下的其它多价阳离子的杂质。优选地是，硫酸铯还包括按干基重量计的 0.50%以下的氯离子
10 和 0.3%以下的铝。本发明提纯方法还可应用于生产一种硫酸铯化合物，包括：

1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的钙；
1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的钡；和
1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的镁。

- 15 按照本发明的另一方面，提供了一种包括水溶液混合物的高比重流体，该流体包括按干基重计 10~100%按照本发明的一种提纯方法进行了提纯的铯化合物的含水混合物。生产的这种高比重的流体有各种各样的用途，包括用作钻井流体或用于矿物萃取过程。本发明所考虑的这种高比重流体，按干盐基重计比重在 1.2~约 2.5 g/cm³，并包括 0.50%(重)以下的氯化物及硫酸盐的阴离子；
20 0.3%(重)以下的包括化合物的诸如铝、钡、钙及镁的材料；以及总量为 0.2%(重)以下的其它多价阳离子杂质。在一组优选实施方案中，铯化合物包括：

- 1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的硫酸根。
1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的钙；
25 1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的钡；以及
1000ppm 以下，优选 500ppm 以下，更优选 30ppm 以下的镁。

- 在本发明的另一方面，本发明人还发现一种从含铯材料中制备铯化合物的改良方法，该含铯材料包括：天然存在的矿物或矿石(诸如铯榴石)、包括硫酸铯铝的溶液、以及其它材料如包括氟化铯或硫酸铯的废催化
30 剂或废渣。

实现本发明铯生产方法，可以利用常规工业规模的混合容器及设

备，来处理含铯材料(如矿物或矿石)和强酸以及强碱溶液。可以相信，对于实施本发明的方法所用个别设备的选择，均在本领域一般技术人员熟悉的范围内，因此下面未予赘述。

本发明方法实施方案之一包括采用用适宜试剂，处理含铯材料，来溶解至少一部分其中所含的铯，优选是溶解全部或基本全部所含的铯，并形成浆液，向该包括已溶解的铯的浆液中加入包括熟石灰或碳酸钙的碱，加入包含预定铯化合物的阴离子的酸，如果必要，来制备一种所需的铯化合物，使该混合物进行反应，来制备该预定铯化合物并在有剩余的起始含铯材料存在下分离该预定铯化合物。优选作为分离步骤或若干分离步骤的部分，此预定铯化合物还可进一步加以提纯，来除去至少一部分余下的痕量杂质。

参照图 3 说明的本发明的一组实施方案，将一种含铯材料(如铯榴石矿)和适宜于蒸煮矿石及溶解至少其中存在的铯的一种酸结合在一起，形成一种浆液。适宜的酸包括但不限于：矿物酸(如硫酸)及氢氟酸、氢溴酸及盐酸。也可以加入水，帮助溶解铯和该矿石中可能存在的任何铝及其它碱金属。为了进一步促进对铯及该矿石中存在的任何其它碱金属及铝的溶解，于加酸之前可以将矿石研磨成粉。在优选的实施方案中，矿石经球磨成为约 200 目大小的颗粒。

在一组实施方案中，用于与该矿石混合的酸的量等于或超过、优选大于 110% 溶解矿石中存在的所有铯和任何铝及/或其它碱金属理论上所需酸的化学计算量，(该矿石中的铯、铝、及碱金属量可以根据矿石化验来充分测定)。在本发明方法另一组实施方案中，采用浓度 93%(重) 的硫酸 45%(重) 的溶液，其比例为每升酸溶液有 0.2~0.8 千克的矿石。

正如本领域技术人员将会考虑到的，用于形成浆液的酸，可以是单一的酸或几种酸的混合物。加酸的及/或酸或酸混合物的选择，取决于矿石或从其萃取铯的残余材料的组成。下述实施例及讨论涉及的是铯榴石矿，这里所用的术语“含铯材料”包括任何天然形成的含铯矿或矿石、以及其它包括铯的固含物或液体材料，包括诸如废催化剂材料的工艺残渣。

在一组优选的实施方案中，铯矾是作为该方法中的中间产物而形成的。铯矾中间产物的生成要求有硫酸根离子和铝离子存在。如果酸或酸

混合物不包括硫酸，则可以加入硫酸根离子源，以利于铯矾中间产物的生成。

如图 4A 所示，可以将酸再循环回蒸煮容器中，借以降低所用酸的量。

- 5 矿石与酸混合物的蒸煮，优选在条件及时间都足以从该矿石中萃取充分量的铯下进行，以使整个方法工业上更为有效。更优选地是，使反应持续到至少约 90% 的铯从矿石中被溶解出来，这可以根据对废矿石的分析加以确定。在本发明的一组实施方案中，该矿石与酸的反应是在约 115~约 200℃、优选约 120℃ 的温度范围内用热硫酸进行的。反应(或蒸
10 煮)时间，优选地是至少 4 小时，更优选地是约 16 小时。蒸煮期较短或硫酸温度较低，铯从矿石中的溶解也就不够完全。在该反应进行期间，热蒸煮液逐渐变得粘稠更似糊状。可以另外加水，维持混合物原有体积。如果不补加已被蒸发的水，浆液最后会固化。任选地是，可通过回流保持混合物的原有体积。在矿石中有铝存在时，矿石/硫酸浆液包括由矿
15 石溶解下来的铯形成的被增溶的硫酸铯铝(这里也指的是铯矾)。在达到理想蒸煮水平后存在过量酸时，该浆液可以任意用水稀释并冷却到约 30℃，以便结晶铯矾。该混合物中余下的硫酸优选滗去并加以循环；余下的废矿石及铯矾可任选地进行再打浆。(亦见图 2 A)。

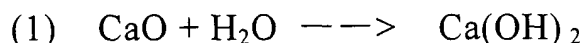
- 向废矿石及铯矾中加水，可进行再打浆。铯矾在再打浆液中的溶解
20 度主要与所用的水容积及温度相关，因此对于熟悉本领域技术人员，铯矾重结晶的条件是易于确定的。在一组优选实施方案中，加入水后重打浆的温度约 100℃。

- 参照图 4-B，本领域一般技术人员可认识到，此时的铯矾及最终的
25 预定铯化合物均可在进一步处理的浆液中用重结晶已被增溶的硫酸铯铝的方法中，进一步地加以提纯。当需要对铯矾进行进一步的提纯时，此种重结晶过程可以重结晶多次。

- 再参照图 3，向浆液或废矿石中加入包括熟石灰或碳酸钙的碱，和
30 任选地加入其中包括预定铯化合物的阴离子的酸，一起或者按任何次序顺序相继加入，来调节 pH 值到约 4~约 9。如果硫酸铯化合物是该方法所希望的产物，就不必加酸，因为硫酸铯可以直接从铯矾中分离出来。

熟石灰是通过石灰(氧化钙)与水接触(熟化)而制备的。这种“熟化”

反应以反应式(1)表达:



通过对石灰预熟化,可以使 pH 值控制到能使在被增溶的铯矾化合物中铝及钙杂质含量达到最低。

- 5 在一组优选实施方案中,此碱包括熟石灰。可以使熟石灰在条件充分时与浆液及酸进行反应,并充分反应一段时间,以便使溶于该浆液的液体成分中的铝、任何二氧化硅及/或铁得以沉淀。如上所述,为使氢氧化铝沉淀,向混合物中加入足够量的碱,使其 pH 值达到约 4~约 9 的范围。在一组更优选的实施方案中,加入的碱使 pH 值达到约 7~约 8
- 10 。在更优选的 pH 值范围内,可以使被增溶的铝基本上完全沉淀。

在加入熟石灰之后,从包括被增溶的铯离子的混合物中分离出废矿石、沉淀的氢氧化铝及沉淀的硫酸钙。这种分离可以采用任何已知方法如过滤来进行。

- 按照本发明,废矿石或含铯材料的未溶解部分被用作为助滤剂,来
- 15 分离在往用酸蒸煮的矿石或处理的含铯材料中添加碱来生成的氢氧化铝。利用废矿石或未溶解的材料提高对生成的氢氧化铝的过滤速率,并使固含物易于洗涤,来达到铯回收率最大。掺入废矿石也改善了固含物的压缩性及脱水过程。

- 在另一优选实施方案中,熟石灰及碳酸钙都在一起使用。熟石灰及
- 20 碳酸钙,单独地或者结合一起使用,也可以与一种或多种包括选自元素周期表第 1A 族(碱金属)和第 2A 族(碱土金属)的金属离子及其混合物的另外碱结合使用。这些另外的碱的例子包括 KOH、NaOH、K₂CO₃、Na₂CO₃、RbOH、Rb₂CO₃、LiOH、Li₂CO₃、Mg(OH)₂、MgCO₃、Cs₂CO₃ 及 CsOH。

- 25 选择用于加到浆液(及任何重打的浆液)中来制备预定铯化合物的酸,取决于所需的特定铯化合物。例如,如果需要制备硝酸铯,就组合加入熟石灰和硝酸,其数量足以使混合物的 pH 值调节至约 7~8。可以认为该反应是按照方程式(2)进行,而且使用其它的酸也会进行同样的反应:

- 30 (2) $\text{CsAl(SO}_4)_2 + 2\text{Ca(OH)}_2 + \text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CsNO}_3 + \text{Al(OH)}_3 + 2\text{CaSO}_4$
 ● $2\text{H}_2\text{O}$

如前面所讨论的那样，对于生成硫酸铯，没有必要添加酸性的硫酸根阴离子，因为硫酸根离子已经存在于包括溶液的铯矾中。

制备预定铯化合物(或铯盐)适用的酸的例子，包括但不限于表 1 中所列的酸：

5 表 1: 酸/铯化合物

加入的酸	铯化合物产物
硝酸(HNO_3)	硝酸铯 (CsNO_3)
甲酸(HCOOH)	甲酸铯(CsCOOH)
甲酸(甲酸钙 $\text{Ca}(\text{OOCH})_2$)	甲酸铯(CsCOOH)
盐酸(HCl)	氯化铯(CsCl)
溴氢酸(HBr)	溴化铯(CsBr)
醋酸($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)	醋酸铯($\text{Cs C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)
氢碘酸(HI)	碘化铯(CsI)

本领域一般技术人员都认识到，表 1 提供的是一种能够使用的酸的实施例表，但并非包括全部或所有适宜酸。更确切地说，适宜的酸包括能够与铯离子反应生成所需目的产物的铯化合物的任何酸。

10 根据表 1，本领域一般技术人员也都认识到，有可能用某些盐来替代酸。例如，如前所述，甲酸钙就可以加入，以替代甲酸，来生成甲酸铯的目的产物。

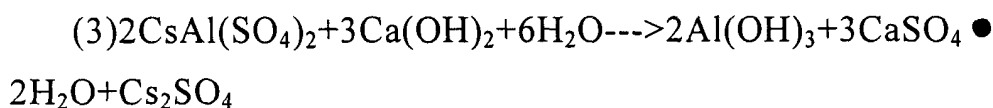
参照图 4C，作为分离和回收步骤的部分，按照本发明提纯方法的一组实施方案，还可以提纯或“精加工”被增溶的铯化合物，以脱出痕量
 15 杂质。如图 4C 所示，可溶性钡化合物及可溶性碳酸盐化合物(或二氧化碳)均可加入至包括被增溶的铯离子及预定铯化合物阴离子的溶液混合物中。一般地是，对于精加工，每含 1 千克铯化合物的溶液中，添加 0.12 千克以下的氢氧化钡。由于精加工步骤结果生成的不溶性硫酸钡、氢氧化钙、氢氧化镁用过滤方法加以脱出。溶液中的残余钙离子，则可通过
 20 添加碱金属碳酸盐如碳酸铯、碳酸钾或碳酸钠，或用二氧化碳处理，使之沉淀为不溶性碳酸钙，来加以脱出。碱金属碳酸盐用量要足以使该溶液混合物中的钙离子全部沉淀。提纯预定铯化合物所要达到的程度，取决于该铯化合物最终应用的场合。

在精加工之后,把包含溶解铯化合物的溶液 pH 值升至 11 以上。为了改善铯化合物的回收,可以添加另外数量的酸(用于生成预定铯化合物的类型的酸),来调节溶液的 pH 达到所需数值。所希望的 pH 值取决于其所需用途及应用场合。接着再分离或回收铯化合物,如采用加热脱水的方法。

按照本发明方法,回收的预定铯化合物可以为固体或溶液,或为包含预定铯化合物和包括不同金属(如碱金属)及预定铯化合物阴离子的一种或多种化合物的固体或溶液混合物。

现参照图 5,这里说明本发明的一组实施方案,其中在用第一份量的碱处理矿石/酸蒸煮浆液之后,加入包括熟石灰或碳酸钙的碱和包括预定铯化合物阴离子的酸。如上所讨论的和图 3 所示,将已被优选地研磨成为-200 目的矿石与一种适宜的酸(如硫酸)及水在处理罐内进行混合或接触,来从矿石中溶解铯及铝。在这一步所用的酸量,优选是至少为矿石所含元素周期表中第 1A 族元素和铝的化学计算量。加入的水要保持原有的容积。图 5 所说明的本发明实施方案还可以包括,冷却热蒸煮浆液以得到铯矾和废矿石以便使铯矾结晶,倾出可能包括过量未反应酸的上清液,以及对在水中结晶了的铯矾及废矿石进行再打浆步骤,但未加标明。即使在没有过量的酸存在时,也可进行结晶及再打浆的步骤。

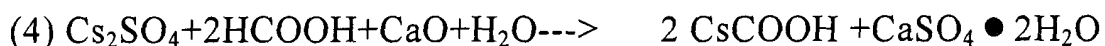
再参照图 5,第一份量的碱与热蒸煮浆液混合,或另外地与铯矾及废矿石重打浆液进行混合,以调节 pH 值到约 4~约 9。此碱包括一种选自元素周期表第 1A 及第 2A 族金属的离子(如熟石灰、碳酸钙、石灰、氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠)及其混合物。此种碱可以与浆液反应,或另外在条件充分下与重打浆液反应,并反应足够的时间,以使铝沉淀为氢氧化铝 ($Al(OH)_3$);使任何溶解于浆液或重打浆液中的二氧化硅和铁沉淀,以及使其生成被增溶的硫酸铯。可以认为,沉淀过程一般是按照反应式(3)所示反应进行:



在添加熟石灰及形成被增溶的硫酸铯后,分离该混合物液体组分中的主要未溶固体,如沉淀的氢氧化铝、沉淀的硫酸钙和废矿石。液体组分包括粗硫酸铯。可用任何该领域的已知技术完成分离,如过滤。

本发明人业已发现，废矿石有利于沉淀的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的滤饼的过滤、洗涤及脱水特性，非常像通过加入颗粒二氧化硅作为助滤剂所达到的增强过滤器一样。

接着再向被增溶的硫酸铯中加入包括熟石灰或碳酸钙的第二份碱，
5 和加入包括预定铯化合物阴离子的酸。反应机理按照下述方程式(4)定义的进行：



可加入略微过量的熟石灰，使 pH 值足以达到使在该混合物中存在的任何痕量可溶性镁如氢氧化镁沉淀出来，至少部分地，优选是所有或
10 几乎全部地沉淀出来，以利于采用已知分离技术使之脱出。

选择的酸要含有作为目的产物的铯化合物所需的阴离子。例子列于表 1 中。

第二份碱还可包括一种选自元素周期表第 1A 及第 2A 族金属的离子及其混合物的碱。例如，第二份碱可以包括熟石灰或碳酸钙、或熟石灰
15 及/或碳酸钙和一种或多种下述碱：氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾及碳酸钠。

可以按上述讨论的同样方式，利用本发明提纯方法的一种实施方案，来进一步提纯按本实施方案所得的铯化合物。

在精加工(提纯)之后，把包括溶解铯化合物的溶液 pH 值升至 11 以
20 上。为了改善对铯化合物的回收，加入另外量的酸(用于形成预定铯化合物类型的酸)，以调节溶液达到所需的 pH 值。所需 pH 值的大小取决于所需用途及应用场合。接着再回收或分离铯化合物，如采用加热脱水方法。

在本发明方法中，回收的预定铯化合物可以是固体或溶液，或者是
25 包括预定铯化合物及一种或多种包括不同金属(如碱金属)及预定铯化合物阴离子的化合物的固体或溶液混合物。

按照本发明经过提纯或生产及提纯的具有各种不同组成及纯度范围的铯化合物，均适宜用于钻井流体或重介质分离流体。另一方面，在本方法任何步骤将这样的离子加入到包括被增溶的铯的溶液混合物中
30 时，其它诸如钠或钾的金属盐可以与该预定铯化合物共同生成。例如，在一组实施方案中，为了得到一种混合的盐产物，甲酸铯是用本发明方

法产生的，而甲酸钠或甲酸钾同时共生。产生的盐或盐的混合物组成，取决于所用酸的阴离子和碱的阳离子以及其与被增溶的硫酸铯或与被增溶铯矾进行反应的数量。

下述非限制性的实施例，进一步公开或表示了本发明的特征。高比重流体可进一步包括钠或钾化合物，其阴离子与流体中包含的铯化合物的阴离子相同。

采用本领域技术人员所熟知的常规重量分析、发射光谱分析及原子吸收等技术对铯化合物进行化学分析。

实施例 1

10 本实施例说明应用本发明一种方法，经过一步反应生产甲酸铯并对甲酸铯进行提纯。

取 4 升玻璃烧杯，装入 444 克研磨成名义上为-200 目的铯榴石矿粉、670 毫升水、及 310 毫升 98%(重)的硫酸。这表示约有 82%的过剩酸，超过从矿石中溶解碱金属及铝所需的化学计量。不断地进行混合同时约 115℃下加热混合物 16 小时。添加水，保持浸提容积。

16 小时之后，用水稀释此浆液至容积 2200 毫升，再加热至 约 80~90℃，而后再冷却至室温。滗折澄清液 940 毫升，以脱出大部分其余未反应的硫酸。再加入 900 毫升水，对废矿石及结晶的铯矾重打浆，而后再搅拌下加热重打浆液至 80℃。

20 把由 185 克氧化钙及 700 毫升水配制成的熟石灰浆液加入到经过加热的铯矾与废矿石的重打浆液中，同时加入 30 毫升 88%(重)的甲酸。加入这些东西之后，所得混合物的 pH 值为 7.5。再加热此混合物至约 70℃并搅拌 1 小时。

用过滤方法从废矿石及 $\text{A}(\text{OH})_3$ 及 3CaSO_4 的沉淀物中分离出混合物的液体成分(含被增溶的甲酸铯)。过滤残渣称重为干基重 736 克。用沸腾水 600 毫升洗涤过滤的固体物。合并包含被增溶的甲酸铯滤液，再首先与 38 克 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 混合，以脱出残余 SO_4^{2-} ；接着用 15 克 Cs_2CO_3 脱出残余的钙离子。再过滤被增溶的甲酸铯产物，来分离硫酸钡、碳酸钙、氢氧化钙、以及氢氧化镁。接着分析滤液，发现含有如下化学组成(以甲酸铯的干基重百万分之一份计，来记录数值)：

Rb 9500 ppm

	K	500 ppm
	Na	7900 ppm
	Li	90 ppm
	Ca	20 ppm
5	Cl	500 ppm
	SO ₄	<100 ppm
	Al	50 ppm
	Ba	50 ppm
	Fe	4 ppm
10	Mg	1 ppm

总萃取收率约 85%.

再将包括过滤液的甲酸铯与最小量的 88%(重)的甲酸(不足 1 毫升)混合, 来调节溶液 pH 值约 6 至约 7。再将甲酸铯滤液进行蒸发, 最终
15 容积为 53 毫升; 其密度为 2.20 克/毫升(约 79% 的 CsCOOH)。

实施例 2

本实施例也说明应用本发明的方法生产甲酸铯及提纯甲酸铯的过程。

取 4 升玻璃烧杯, 装入 444 克研磨-200 目的粉状铯榴石、670 毫升
20 水、310 毫升 98%(重)的硫酸。混合及加热此混合物至约 115℃ 16 小时。加水保持浸提容积。

16 小时后, 用水稀释此浆液至容积 2200~2500 毫升, 再加热, 接着再冷却至室温。倾出上清液 1135 毫升以脱出大部分剩余的硫酸。再加入 800 毫升水对余下的铯矾及废矿石重打浆, 并于搅拌下加热至约 70
25 ℃。

再加入由 150 克氧化钙于 500 毫升水中配制成的熟石灰浆液, 所得的 pH 值为 7~8。于 90℃ 下混合此浆液 1.5 小时, 冷却至 60℃。再过滤分离包括氢氧化铝、硫酸钙及废矿石的不溶性固体物。称量从浆液中分离出的不溶物, 按干基重计, 得 675 克。

30 再将得到的 Cs₂SO₄ 滤液加上洗涤水进行加热, 至 70℃, 并在搅拌下加入 100 毫升水中有氧化钙 20 克的混合物, 和 28 毫升 88%(重)的甲

酸。再加入另外含水量最少的有 2 克氧化钙的浆液,使 pH 值上升至 11.5 以上,以沉淀氢氧化镁。

加热此混合物至 70℃,并混合 1.5 小时,此后再过滤和用水洗涤收集的固体物。接着按以下步骤提纯甲酸铯滤液:

- 5 用 20 克 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与甲酸铯滤液混合,脱出残余 SO_4^{2-} 离子为 BaSO_4 ,并用 20 克 Cs_2CO_3 脱出残余钙为 CaCO_3 。在用 Cs_2CO_3 处理之前,过滤出 BaSO_4 沉淀。在过滤 CaCO_3 之后;对最后提纯及或精加工的 CsCOOH 滤液进行分析及测定,得到下列化学组成:

	Rb	6000 ppm
10	K	270 ppm
	Na	4500 ppm
	Li	25 ppm
	Ca	45 ppm
	Cl	415 ppm
15	SO_4	<80 ppm
	Al	25 ppm
	Fe	5 ppm
	Ba	100 ppm
	Mg	3 ppm

- 20 总萃取收率约 80%。

将甲酸铯滤液与最少量的 88%(重)甲酸(不足 1 毫升)混合,调节溶液 pH 值在 6~7 之间。蒸发甲酸铯滤液,到最终容积 42 毫升;其密度为 2.34 克/毫升(约 83% CsCOOH)。

实施例 3

- 25 本实施例说明利用本发明方法生产硫酸铯及提纯硫酸铯的过程。

- 30 取 4 升玻璃烧杯,装入 444 克研磨成一 200 目的粉状铯榴石、670 毫升水、310 毫升 98%(重)的硫酸。混合及加热此混合物至约 115℃ 16 小时。加水保持浸提容积,使之固液比维持在可接受的水平上。16 小时之后,用水稀释此浆液至容积 1800 毫升,再加热,接着再冷却至室温。倾出澄清液 960 毫升以脱出大部分剩余的硫酸。再加入约 1000 毫升水,对余下的铯矾及废矿石进行重打浆,而后再于搅拌下加热重

打浆液，再加热至约 80℃。取由 160 克氧化钙及约 300 毫升水组成的熟石灰浆液，加入到加热的铯矾及废矿石的溶液中，pH 值达到 7.5。该浆液于 80℃ 下混合 2 小时，冷却至 60℃，再加以过滤。称量氢氧化铝、硫酸钙及废矿石，按干基计。得到重量 723 克。加热所得的

5 Cs₂SO₄ 加洗涤水至 70℃，并加 25 克的 Cs₂CO₃ 进行混合，以脱出残余钙为碳酸钙。加入 CsOH 取代氢氧化钙，来提高溶液 pH 至 12，以沉淀 Mg 为 Mg(OH)₂。在 CaCO₃ 及 Mg(OH)₂ 沉淀过滤出后，分析最后的 Cs₂SO₄ 滤液。总萃取收率约 80%。按干硫酸铯基准计分析的最后 Cs₂SO₄ 母液，具有下述化学组成：

10	Rb	7350 ppm
	K	1020 ppm
	Na	5640 ppm
	Li	85 ppm
	Ca	17 ppm
15	Al	5 ppm
	Fe	1 ppm
	Mg	170 ppm
	Si	75 ppm
	Ba	<10 ppm

20 加入几滴氢氧化铯溶液(50%重)至滤液中，进一步处理最后的硫酸铯滤液，再用 Whatman 细过滤纸重过滤所处理的滤液。对过滤液这样的附加处理，使镁含量进一步降低，从 170ppm 降至 10ppm 以下。

实施例 4

此实施例说明利用本发明方法生产硝酸铯及提纯硝酸铯的过程。

25 在 2500 加仑工艺罐中，装入 350 加仑水和 175 加仑 93%(重)工业级的硫酸。加入两千磅-200 目研磨铯榴石粉末，并进行混合。此混合物在约 115~120℃ 下反应 16 小时。另加水保持浸提容积。16 小时之后，用水稀释此浆液至容积约 2000 加仑，再加热至 90℃，接着再冷却至室温。倾出上清液 1500 加仑以脱出大部分余下的硫酸。再用约

30 1400 加仑水对余下的铯矾及废矿石进行重打浆，于搅拌下加热至约 90℃。并通过压滤器脱出废矿石。再送入 200 加仑水通过压滤器即为

洗涤步骤。蒸发包括洗涤水的热铯矾溶液，至容积约 1300 加仑，再使之冷却至室温。倾出约 1000 加仑上清液。对铯矾进行第二次重结晶，以便进一步加以提纯。提纯的铯矾在 1000 加仑水中再打浆和加热。向此提纯的重打浆液中加入 266 磅的经在约 125 加仑水中熟化的氢氧化钙浆液，pH 值达到 8.1。在 80℃ 下混合此浆液约 1 小时，冷却至 60℃，并进行过滤。加热所得 Cs_2SO_4 滤液加上水，至约 80℃，并加入在 125 磅水中有 80 磅氢氧化钙的熟石灰浆液，和 199 磅的 70% HNO_3 ，同时进行混合，经测定该混合物 pH 值为 >11.5。搅拌此混合物 2 小时，接着加以过滤，以除去不溶物如硫酸钙、氢氧化钙及氢氧化镁。蒸发 CsNO_3 滤液至约 400 加仑。再加入 65 磅 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 除去残余 SO_4^{2-} ，为 BaSO_4 ，再加 30 磅 Cs_2CO_3 ，除去残余钙为 CaCO_3 。在过滤除去硫酸钡、氢氧化钙及碳酸钙沉淀物后，用 HNO_3 调节 CsNO_3 滤液 pH 值至约 7，并加热蒸发脱出水。得到产物为 312 磅 CsNO_3 的晶体。干燥后的 CsNO_3 含有下列化学组成：

15	Rb	225 ppm
	K	1 ppm
	Na	2 ppm
	Li	< 1 ppm
	Al	< 1 ppm
20	Ba	25 ppm
	Ca	8 ppm
	Mg	< 1 ppm
	Si	1 ppm
	SO_4	< 100ppm
25	Cl	< 50ppm

实施例 5

本实施例说明利用本发明方法生产硫酸铯和提纯硫酸铯的过程。

在 2500 加仑工艺罐中，装入 350 加仑水和 175 加仑 93%(重)工业级的硫酸。该加入量使硫酸过剩，超过化学计量需求量 80%。加入两千磅-200 目研磨铯榴石粉，并进行混合。在约 115~120℃ 下使此混合物反应 16 小时。同时加水保持浸提容积。16 小时之后，用水稀释此

浆液至容积约 2000 加仑，并加热至 90℃，接着再冷却至室温。倾出上清液 1500 加仑，脱出大部分剩余硫酸。再用 1400 加仑水，对剩余的铯矾加废矿石进行重打浆，而后再于搅拌下加热至约 90℃，通过压滤器脱出废矿石。再送入 300 加仑约 100℃的水，通过压滤器进行洗涤。蒸发包含洗涤水的热硫酸铯矾溶液，至容积约 1300 加仑，并使之冷却至室温。倾出约 1000 加仑上清液。(第一次重结晶提纯)。对铯矾进行第二次重结晶，以进一步提纯。将提纯的铯矾用 1000 加仑水进行混合并加热至 80~90℃之间。向经提纯并加热的铯矾中，加入在约 125 加仑水中有 264 磅氢氧化钙的熟石灰浆液，使 pH 值上升到 9 以上。再加入 2 升硫酸试剂，调节 pH 值至 8.5。于 80℃下混合此浆液约 1 小时、再冷却至约 60℃，并进行过滤。加入约 4 磅量的第二份石灰，使 pH>12。蒸发 Cs_2SO_4 母液至约 300~400 加仑，再加入 15 磅 Cs_2SO_4 ，以除去残余钙为碳酸钙。在过滤除去不溶物后，蒸发 Cs_2SO_4 溶液至 50%的溶液。总收率约 70%。经分析，按干硫酸铯计，此 Cs_2SO_4 含有：

	Rb	475 ppm
	K	38 ppm
	Na	165 ppm
	Li	4 ppm
20	Al	10 ppm
	Ca	7 ppm
	Cr	20ppm
	Fe	5ppm
	Mg	<1 ppm
25	Si	20 ppm

实施例 6

本实施例说明按照本发明方法对硫酸铯的溶液进行提纯，该溶液包括每升约 0.6 克钙及每升约 0.1 克的镁。按干硫酸铯计，这表示约有 7000ppm 的钙和约 1000ppm 的镁。

30 将大约 1600 加仑的稀释硫酸铯溶液(5~10% Cs_2SO_4)与 8 磅石灰(熟化的)混合，pH 值从 7.4 上升至 12.8。蒸发此混合物至容积 300~400

加仑，从沉降的固体沉淀物上方倾出澄清的硫酸铯母液。加入 18 磅碳酸铯，使残余钙离子沉淀为碳酸钙。过滤此经提纯的硫酸铯溶液，除去 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 CaCO_3 。蒸发硫酸铯，至最终容积近似 150 加仑。经分析，按干硫酸铯计，最终硫酸铯母液具有下述化学组成：

5 Ca 16 ppm
 Ma 1 ppm

实施例 7

本实施例说明按照本发明方法对包括硫酸根 >5 克/升、钙 >1 克/升及镁大约 0.05 克/升的甲酸铯溶液的提纯过程。按干基甲酸铯计，这
10 表示有硫酸根 >5%、钙 >1% 及约 600ppm 的镁。

将近似 1300 加仑的稀释甲酸铯溶液(5 ~ 10 % CsCOOH)与 30 磅石灰(熟化的)进行混合，pH 值从 7.1 上升至 >12。蒸发此混合物至容积大约 500 加仑，并过滤此甲酸铯母液，以脱出沉淀的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 CaSO_4 。
15 加热甲酸铯滤液至 >60℃，并加入 110 磅 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。经过滤除去沉淀的 BaSO_4 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。加入 2 磅的碳酸钾，使残余可溶钙离子成为碳酸钙，从甲酸铯滤液中沉淀出来。再经过滤，脱出沉淀的碳酸钙，并蒸发甲酸铯至比重约 2.3 克/毫升(~82%的甲酸铯)。加入少量的 90% 的甲酸，调节最终硫酸铯母液的 pH 值至 8~9 之间。经分析，按干基甲酸铯计，最终甲酸铯母液具有下述化学组成：

20 Ca <10 ppm
 Mg <1 ppm
 SO_4 200 ppm

应当清楚地理解到，这里所述本发明的形式仅仅是说明性的，并非对于本发明范围的任何限制。

