

(19) **DANMARK**

(10) **DK/EP 1843977 T3**



Patent- og
Varemærkestyrelsen

(12) Oversættelse af
europæisk patentskrift

-
- (51) Int.Cl.: **C 01 D 17/00 (2006.01)**
- (45) Oversættelsen bekendtgjort den: **2020-07-06**
- (80) Dato for Den Europæiske Patentmyndigheds bekendtgørelse om meddelelse af patentet: **2020-04-01**
- (86) Europæisk ansøgning nr.: **06703807.5**
- (86) Europæisk indleveringsdag: **2006-01-25**
- (87) Den europæiske ansøgnings publiceringsdag: **2007-10-17**
- (86) International ansøgning nr.: **EP2006000634**
- (87) Internationalt publikationsnr.: **WO2006079514**
- (30) Prioritet: **2005-01-27 DE 102005003999**
- (84) Designerede stater: **AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
- (73) Patenthaver: **Albemarle Germany GmbH, Industriepark Höchst , Gebäude G 879, 65926 Frankfurt am Main, Tyskland**
- (72) Opfinder: **HARMS, Gerd, J., Goldene Aue 18, 38640 Goslar, Tyskland**
SCHIEDT, Alexander, Neuekrug 32, 38729 Hahausen, Tyskland
BICK, Manfred, Eichenstr. 23, 61440 Oberursel, Tyskland
HILDEBRANDT, Wolfgang, Unterer Schmiedekamp 12, 38685 Langelsheim, Tyskland
- (74) Fuldmægtig i Danmark: **Budde Schou A/S, Dronningens Tværgade 30, 1302 København K, Danmark**
- (54) Benævnelse: **Fremgangsmåde til fremstilling af cæsiumhydroxidopløsninger**
- (56) Fremdragne publikationer:
DD-A1- 268 925
DE-C1- 4 313 480
US-A- 3 207 571
US-A1- 2002 143 209

Beskrivelse

Nærværende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af cæsiumhydroxidopløsninger.

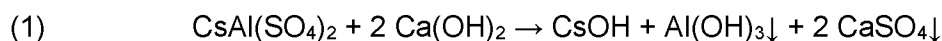
5

De sædvanlige fremgangsmåder til fremstilling af cæsiumforbindelser starter med cæsiumholdigt malm, såsom pollucit. Således beskriver US-Patent 6 015 535 en fremgangsmåde til fremstilling af koncentrerede og rensede cæsiumsulfatopløsninger. Disse fremgangsmåder omfatter oplukning af malmen med en overstøkiometrisk

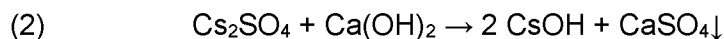
- 10 mængde af svovlsyre, rensningen af det således tilvejebragte cæsiumaluminiumsulfat-hydrat ved rekrystallisering, udfældningen af aluminium med opslæmmet kalk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og/eller calciumcarbonat og udskillelsen af det af calciumsulfathydrat (gips) og aluminiumhydroxid bestående bundfald fra cæsiumsulfatopløsningen. Der efterfølger en omsætning af denne opløsning med en calciumhydroxidopslæmning og en syre
- 15 under fastholdelse af en pH-værdi på 7 til 8. Efterfølgende sker udskillelsen af den af calciumsulfat bestående rest fra den af anionen af syren bestemte cæsium-saltopløsning. Rensningen af cæsium af saltopløsningen sker ved en flertrins "polering", ved hvilken opløsningen med bariumhydroxid gøres alkalisk og efterfølgende tilsættes kuldioxid henholdsvis carbonat, hvorved jordalkalierne samt sulfat
- 20 udfældes og udskilles. Den indtil da kraftigt fortyndede cæsiumsulfatopløsning bliver efterfølgende opkoncentreret ved fordampning, hvorved opkoncentreringen kan forløbe til udvinding af et fast stof.

Patent DE 43 13 480 C1 beskriver fremstillingen af en cæsiumhydroxidopløsning ved

25 omsætning af cæsiumaluminiumsulfathydrat henholdsvis en cæsiumsulfatopløsning med calciumhydroxid i overensstemmelse med ligningerne



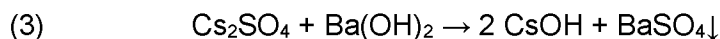
30



Under alle omstændigheder er de opnåede udbytter meget utilfredsstillende. I US-patentansøgningen 2002/0143209 A1 forsøges dette afhjulpet ved at gentage reaktionen i overensstemmelse med ligning (2) flere gange, hvorved det i en blanding med

35 cæsiumsulfat foreliggende til hver en tid opstående cæsiumhydroxid neutraliseres med den ønskede syre.

Betinget af den forholdsvis bedre opløselighed af hydroxidet af barium, men den meget ringe opløselighed af sulfatet er omsætningen



5

tilnærmelsesvis fuldstændigt forskud til cæsiumhydroxidsiden. I US-Patent 3 207 571 beskrives reaktionen af en cæsiumsulfatopløsning med en vandig bariumhydroxidopløsning. Der opnås en fortyndet cæsiumhydroxidopløsning, som adskilles fra fast bariumsulfat. Denne opløsning kan direkte med syre omformes til den tilsvarende cæsiumsaltopløsning; eller ud fra denne opløsning bliver der ved tilførsel af CO₂ fremstillet en carbonatopløsning, idet der ud fra denne ved opkoncentrering kan udfældes og udskilles overskydende barium som bariumcarbonat.

De beskrevne fremgangsmåder har en række ulemper: Således kan der i overensstemmelse med den i US-patentansøgning 2002/0143209 A1 foreslåede vej kun fremstilles cæsiumhydroxid i blanding med andre cæsiumsalte. Den i US Patent 3 207 571 angivne fremstillingsfremgangsmåde fører til kraftigt fortyndede cæsiumhydroxidopløsninger med højt, ikke-defineret indhold af sulfat og/eller barium eller har en cæsiumcarbonatopløsning som slutprodukt. Denne fremgangsmåde leverer ikke nogen cæsiumhydroxidopløsninger.

Cæsiumhydroxidopløsninger finder talrige anvendelser, eksempelvis som katalysatorer og tjener som udgangsprodukt til fremstilling af alle neutrale og basiske cæsiumsalte, samt af fast cæsiumhydroxid og yderligere cæsiumforbindelser. Imidlertid ønskes en efterfølgende rensning af forbindelserne af cæsiumhydroxidopløsningerne. Yderligere tilstræbes en høj koncentration af cæsiumhydroxidopløsningerne.

Det er hensigten med nærværende opfindelse, at overvinde ulemperne ved den kendte teknik og udvikle en fremgangsmåde til fremstilling af en vandig cæsiumhydroxidopløsning, som har en cæsiumhydroxidkoncentration på i det mindste 45 vægt-% og udmærker sig ved et så ringe som muligt indhold af flervalente kationer i al almindelighed og især jordalkalikationer, samt lave indhold af sulfat og carbonat. Dette opnås ved en fremgangsmåde til fremstilling af cæsiumhydroxidopløsninger, ved hvilken

35

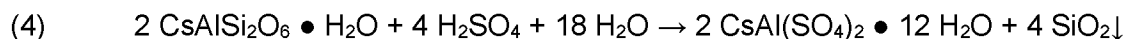
- A) cæsiumholdigt malm oplukkes med svovlsyre under dannelse af et i kold tilstand tungt opløseligt cæsiumaluminiumsulfathydrat (cæsiumalun),
- B) det dannede cæsiumalun udskilles som opløsning fra den faste malmrest,
- C) fra cæsiumalunopløsningen udfældes aluminiumet under dannelse af en cæsiumsulfatopløsning,
- D) den dannede cæsiumsulfatopløsning omsættes med bariumhydroxid eller strontiumhydroxid under dannelse af en cæsiumhydroxidopløsning og
- E) den dannede cæsiumhydroxidopløsning opkoncentreres og renses, på den måde, at oplukningen A) gennemføres med en overstøkiometrisk mængde af svovlsyre (i forhold til den anvendte mængde malm), idet, ved oplukningen, udgør blandingsforholdet mellem cæsiumholdig malm (som har en cæsiumandel på 20 til 24 vægt-%) og vand, og koncentreret svovlsyre = 1,0 : (1,2 til 1,6) : (1,2 til 1,6), og det dannede cæsiumalun B) efter udskillelse af den faste malmrest renses ved 6 omkrystalliseringer og anvendelsen af moderluden med den 1., 2. og 3. omkrystallisation og gennemføringen af den 4., 5. og 6. omkrystallisation med fuldt afsaltet vand, den ved C) dannede cæsiumsulfatopløsning opkoncentreres til et indhold på 20 til 70 vægt-% cæsiumsulfat og renses under tilsætning af aktivt kul som filterhjælpemiddel, idet den tilsatte mængde af aktivt kul udgør 0,5 til 5 vægt-% refereret til den opløste mængde cæsiumsulfat, omsætningen D) gennemføres først støkiometrisk og efterfølgende under tilførsel af yderligere base (fortrinsvis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eller $\text{Sr}(\text{OH})_2$) til den stadig imellem 80 og 100°C varme reaktionsblanding, idet tilførselsmængden af basen - refereret til mængden af cæsiumhydroxid - udgør 0,7 til 3,5 vægt-% og den under E) dannede cæsiumhydroxidopløsning opkoncentreres ved inddampning til et CsOH -indhold på 45 til 55 vægt-% samt tilsættes kuldioxid eller et i hydroxidopløsningen opløseligt carbonat eller hydrogencarbonat, idet den mængde af kuldioxidet, som i den forbindelse skal anvendes, i forhold til 1000 kg cæsiumhydroxid, udgør imellem 2,5 til 10 kg, og tilførslen af carbonatet eller hydrogencarbonat svarer til tilførslen af kuldioxid og skal omregnes tilsvarende.

Ved omsætningen af den dannede cæsiumsulfatopløsning til cæsiumhydroxidopløsning foretrækkes anvendelsen af bariumhydroxid.

Som cæsiumholdig malm kan enhver cæsiumholdig malm eller materiale anvendes. Fortrinsvis anvendes imidlertid pollucit. En foretrukken pollucit har et cæsiumindhold på 20 til 24 vægt-%. Kornstørrelsen for den anvendte malm ligger fortrinsvis ved 90 vægt-%, <100 µm og bliver i givet fald opnået ved formaling af malmen.

5

For oplukningsreaktionen kan følgende reaktionsligning angives:



- 10 Fortrinsvis bliver oplukningen gennemført med en overstøkiometrisk mængde svovlsyre (i forhold til den anvendte mængde malm). Fortrinsvis udgør blandingsforholdet mellem cæsiumholdig malm (med et Cs-indhold på 20 til 24 vægt-%) : vand : koncentreret svovlsyre = 1,0 : (1,0 til 1,8) : (1,0 til 1,8), fortrinsvis 1,0 : (1,2 til 1,6) : (1,2 til 1,6) og særligt foretrukket 1,0 : (1,3 til 1,5) : (1,3 til 1,5).

15

Oplukningen udføres fortrinsvis således, at blandingen af cæsiumholdig malm, vand og svovlsyre i et tidsrum på i det mindste 2 timer opvarmes til en temperatur på >90°C. Foretrukket en oplukningsvarighed på i det mindste 3 timer. Den foretrukne mindste temperatur udgør 100°C, især foretrukket 120°C. En foretrukken maksimal tem-
 20 peratur svarer til kogepunktet for reaktionsblandingen. Foretrukket bliver eventuelt fordampet vand erstattet. Reaktionen kan også gennemføres under overtryk, eksempelvis ved 0,5 til 6 bar overtryk, fortrinsvis 1 til 6 bar overtryk.

- Hvis det cæsiumholdige malm som sådan ikke råder over et tilstrækkeligt højt alu-
 25 miniumindhold eller hvis der ved oplukningen ikke medoplukkes og opløses tilstrækkeligt meget aluminium, kan der i en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden under eller efter oplukningen tilsættes aluminium i form af aluminiumsulfat, således at der til dannelsen af cæsiumalunen står en tilstrækkelig høj mængde aluminium til rådighed. Uden tilstrækkeligt meget til rådighed stående aluminium kunne der ske et
 30 udbyttetab, men gennemførelsen af fremgangsmåden som sådan bliver ikke negativt påvirket af en ikke-tilstrækkelig mængde af aluminium. Fortrinsvis udgør molforholdet Al til Cs i det mindste 1:1. Særligt foretrukket bliver der arbejdet med et let aluminiumoverskud, idet Al : Cs molforholdet udgør 1,5 : 1.

- 35 Efter afslutning af oplukningsreaktionen og afkøling af reaktionsblandingen udkrystalliseres et, af andre alkalielamenter kraftigt forurenset, cæsiumaluminiumsulfat-

hydrat. Fortrinsvis bliver reaktionsblandingen tilsat vand eller procesopløsninger fra senere fremgangsmådetrin (eksempelvis moderlud fra den efterfølgende udskillelse af Cs-alun og/eller den efterfølgende krystallisering), med henblik på at forbedre hastigheden og fuldstændigheden af krystalliseringen. Den tilsatte vandmængde eller
5 mængde af procesopløsning udgør fortrinsvis i det mindste 1,2 vægtandele pr. vægtandel anvendt malm.

Syreoverskudet bliver fortrinsvis efter afslutning af reaktionen og afkøling af reaktionsblandingen samt i givet fald fortynding af reaktionsblandingen udskilt. Udskilnin-
10 gen kan eksempelvis ske ved dekantering, filtrering eller centrifugering. Det udskilte syreoverskud kan i givet fald efter opkoncentrering, genanvendes ved den efterfølgende oplukning. De nævnte blandingsforhold inkluderer andelen af tilbageført syre.

15 Udskillelsen af det dannede cæsiumalun fra de faste malmrester kan fortrinsvis gennemføres som følger:

Reaktionsblandingen omslæmmes i vand og/eller procesopløsninger under omrøring og opvarmes til en temperatur på $>80^{\circ}\text{C}$. Den foretrukne mindste temperatur udgør 95°C , især foretrukket 100°C . En foretrukken maksimal temperatur svarer til kogepunktstemperaturen for reaktionsblandingen.
20

Fortrinsvis bliver eventuelt fordampet vand erstattet. Opløsningen kan også gennemføres under overtryk, eksempelvis ved 0,5 til 6 bar overtryk, fortrinsvis 1 til 6 bar overtryk. Efterfølgende bliver den varme opløsning af cæsiumalun adskilt fra malmrester; adskillelsen kan eksempelvis ske ved dekantering, filtrering eller centrifugering. Fortrinsvis bliver denne proces gentaget flere gange, med henblik på såvidt muligt fuldstændigt at adskille cæsiumalunen fra malmresterne. Den varme cæsiumalunopløsning kan overføres til en yderligere reaktor.
25

30 Alternativt kan fremgangsmåden gennemføres således, at efter oplukningen, før afkølingen, adskilles det opløste cæsiumalun sammen med svovlsyren fra malmresten. Efterfølgende kan cæsiumalun udkrystalliseres fra oplukningssyren (svovlsyren). I den forbindelse kræves der, på grund af den kraftigt korrosive virkning af den varme opløsning, særlige materialer.

35

I en foretrukken fremgangsmådevariant bliver der ud fra den for de faste malmrester

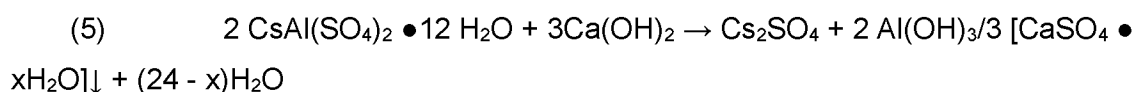
befriede cæsiumalunopløsning, ved afkøling, udkrystalliseret fast cæsiumalun og særligt foretrukket renses ved omkrystallisering. Omkrystalliseringen kan gentages én eller flere gange. I den forbindelse bliver især forureningerne med andre alkalimetallforbindelser fjernet. Moderluden fra omkrystalliseringen kan videre frem i fremgangsmåden atter anvendes som procesopløsninger. Moderluden med for højt indhold af alkalimetalsalte bortfjernes fortrinsvis.

I den forbindelse bliver cæsiumalun opløst i varm tilstand i en til opløsning af alt saltet tilstrækkelig mængde af vand, og efterfølgende afkølet til ca. 20°C, idet den overskydende moderlud fraskilles og i givet fald atter anvendes på et andet sted i fremgangsmåden. Denne omkrystallisering bliver fortrinsvis gennemført flere gange. I den forbindelse kan de første omkrystalliseringer gennemføres med moderlud og de yderligere omkrystalliseringer med vand, fortrinsvis med fuldt afsaltet vand (VE-vand).

På overraskende måde blev det fundet, at ved eksempelvis 6 omkrystalliseringer og anvendelsen af moderluden ved den 1., 2. og 3. omkrystallisering og ved gennemføring af den 4., 5. og 6. omkrystallisering med fuldt afsaltet vand (VE-vand) kunne indholdet af eksempelvis Rb sænkes til <10 ppm, refereret til det som cæsiumhydroxid beregnede indhold af cæsiumalun. Fortrinsvis blev der i forhold til malm-mængden anvendt 3 til 4 vægt-dele VE-vand i tilsvarende omkrystalliseringsstrin.

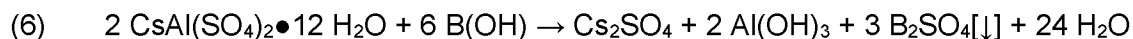
I mange tilfælde kan der til omkrystallisering anvendes ultrarent vand med en specifik modstand på >10 MΩ. Dette er især tilfældet, når indholdet af fra naturlige og antropogene kilder stammende radioaktive kationer såsom ⁸⁷Rb hhv. ¹³⁷Cs skal reduceres.

I det næste fremgangsmådetrin sker adskillelsen af aluminiumet fra cæsiumaluminiumsulfat-hydratet (cæsiumalun) ved udfældning af fast aluminiumhydroxid ved hjælp af en base, eksempelvis calciumhydroxid, hvortil følgende reaktionsligning kan angives:



For udfældningen af aluminiumhydroxid kan der principielt anvendes enhver basisk forbindelse, hvormed der i reaktionsblandingen kan indstilles en for fældningen af

aluminiumhydroxid egnet pH-værdi (ligning (6)). En egnet pH-værdi ligger imellem 4 og 9, fortrinsvis på 7 til 8.



5

Som basisk forbindelse anvendes fortrinsvis ét eller flere af hydroxiderne, carbonaterne eller hydrocarbonaterne af elementerne i 1. og 2. hovedgruppe i det periodiske system, men er dog ikke indskrænket hertil. En så ren som mulig cæsiumsulfatopløsning, dvs. en opløsning, som indeholder så ringe som muligt andele af sulfatet af den anvendte base, kan fremstilles jo bedre, jo ringere opløseligheden af denne sulfatforbindelse er. Dette er især tilfældet ved sulfaterne af jordalkalielementerne calcium, strontium og barium, idet der af økonomiske grunde fortrinsvis anvendes læsket kalk (calciumhydroxid) eller også kalk (calciumcarbonat).

10

15

Omsætningen bliver gennemført i vandig opløsning således, at cæsiumalun og den basiske forbindelse (eksempelvis læsket kalk eller kalk) bringes indbyrdes til reaktion, således at efter afslutning af omsætningen har reaktionsblandingen, indeholdende en cæsiumsulfatopløsning, aluminiumhydroxid og sulfatet af den tilsatte base (eksempelvis gips), en pH-værdi på 4 til 9, fortrinsvis fra 6,5 til 7,5. Fordelagtigt er det, før omsætningen, at bringe cæsiumalunet i opløsning. Særligt foretrukket bliver reaktionen gennemført ved en temperatur på $>60^\circ\text{C}$, særligt foretrukket ved 90 til 110°C . Eksempelvis kan en til en temperatur på $\geq 100^\circ\text{C}$ opvarmet mættet opløsning af cæsiumaluminiumsulfat (cæsiumalun) foreligge og omsættes med en suspension af læsket kalk eller kalk under god gennemblanding, indtil den ønskede pH-værdi er nået.

20

25

Med henblik på for det første at opnå en så fuldstændig omsætning som muligt, og for det andet at forbedre filtrerbarheden af bundfaldet, kan reaktionsblandingen fortrinsvis opkoges i et tidsrum på i det mindste 1 time under omrøring ved en temperatur på $\geq 100^\circ\text{C}$. Denne fremgangsmådevariant har i forhold til den i Patent US 3 207 571 beskrevne fremgangsmåde (tilsætning af cæsiumalun til en kalk-suspension) den fordel, at den anvendte basiske forbindelse tilnærmelsesvis fuldstændigt omsættes og dannelsen af et udfældningslag på partiklerne af den anvendte basiske forbindelse (eksempelvis calciumhydroxid) undgås.

30

35

Yderligere blev det fundet, at ved anvendelse af læsket kalk (calciumhydroxid) under de beskrevne reaktionsbetingelser dannes der ikke - som i Patent US 6 015 535 formodet - calciumsulfat-dihydrat ($x = 2$ i ligning (5)), men calciumsulfat-hemihydrat ($x = 0,5$ i ligning (5)), hvilket fører til en reduktion af massen af det bundfald, som skal

5 udskilles.

For udskillelsen af cæsiumsulfatopløsningen kommer de sædvanlige, indenfor den kendte teknik tilsvarende fremgangsmåder for fast-flydende-adskillelse til anvendelse. Ved valget skal der især tages hensyn til, at det ved den beskrevne fremstillingsvej

10 fremkomne røntgenamorfe aluminiumhydroxid kun meget besværligt kan afvandes og vaskes.

Den på den beskrevne måde fremstillede cæsiumsulfatopløsning kan bl.a. på grund af en høj fortynding have et forholdsvis ringe indhold af cæsium, nemlig som regel

15 <5 vægt-%, overvejende 2,5 til 3,0 vægt-%. Den høje fortynding kan bero på, at eksempelvis ved omkrystallisering til cæsiumalun tilføjes den 2 til 3-gange vægt-mængde vand, at eksempelvis den basiske forbindelse (fældningsmiddel, eksempelvis læsket kalk) tilføjes som suspension til cæsiumalunopløsningen, og at eksempelvis ved eventuelt foretagne rensningsoperationer forenes vaskeopløsninger med første

20 filtratet.

I en foretrukken variant for fremgangsmåden ifølge opfindelsen bliver den opnåede cæsiumsulfatopløsning opkoncentreret. Dette kan eksempelvis ske ved inddampning. Fortrinsvis bliver opløsningen opkoncentreret til et indhold på 20 til 70 vægt-%, især

25 foretrukket 40 til 60 vægt-% cæsiumsulfat. På overraskende måde blev det fundet, at i den forbindelse udfældes yderligere foreliggende forureninger (eksempelvis Mg, Ca, Sr, Ba). Rensningsvirkningen kan forbedres ved, at opløsningen, som filterhjælpemiddel, tilføres aktiv kul. Den tilsatte mængde aktivt kul udgør foretrukket 0,5 til 5 vægt-%, særligt foretrukket 1 til 1,5 vægt-%, refereret til den opløste mængde

30 cæsiumsulfat. På denne måde opnås cæsiumsulfatopløsninger, hvis forureninger af jordalkalielementer, refereret til indholdet af cæsiumsulfat, antager følgende værdier: $Mg \leq 0,25$ vægt-%, $Ca \leq 0,1$ vægt-%, $Sr \leq 0,01$ vægt-% og $Ba \leq 0,01$ vægt-%.

Den opnåede cæsiumsulfatopløsning bliver i et efterfølgende fremgangsmådetrin overført til en cæsiumhydroxidopløsning. Den støkiometriske omsætning af en

35 cæsiumsulfatopløsning til en cæsiumhydroxidopløsning kan principielt gennemføres med enhver base $M(OH)$. Forudsætning er, at forskellen mellem opløseligheden af

basen $M(OH)$ og det tilsvarende sulfat M_2SO_4 er tilstrækkelig stor og således forskydes ligevægten i overensstemmelse med ligning (7) i tilstrækkelig omfang imod siden med produktet $CsOH$ og M_2SO_4 :



Cæsiumsulfatopløsningen bliver (fortrinsvis støkiometrisk) omsat med batriumhydroxid eller strontiumhydroxid (foretrukket er bariumhydroxid). I den forbindelse dannes en cæsiumhydroxidopløsning. Det udfældede barium- eller strontiumsulfat og yderligere ved denne omsætning ("kaustificering") fremkommende tungtoopløselige forureninger (eksempelvis chrom-, jern- og/eller magnesiumhydroxid) udskilles på kendt måde. Der opnås en cæsiumhydroxidopløsning.

Gennemføringen af kaustificeringen kan gennemføres således, at en til indholdet i
15 cæsiumsulfatopløsningen støkiometrisk tilsvarende mængde bariumhydroxid frem-
stilles som suspension, idet vægtforholdet bariumhydroxid i form af monohydratet til
vand udgør 1 : (1,5 til 4), fortrinsvis 1 : 2,0, denne suspension opvarmes til en tem-
peratur imellem 80 og 100°C, fortrinsvis imellem 95 og 100°C og derefter under
intensiv blanding tilsættes den ligeledes til en temperatur imellem 80 og 100°C,
20 fortrinsvis imellem 95 og 100°C opvarmede cæsiumsulfatopløsning. Erfaringsmæssigt
kan indholdet af cæsiumsulfatopløsningen svinge, således at det har vist sig som
hjælpsomt, at angive en bufferfremgangsmåde til bestemmelse af ækvivalenspunktet
for reaktionen i overensstemmelse med ligning (7).

25 Til denne bufferfremgangsmåde fremstilles to bufferopløsninger, idet det i forbindelse med den ene opløsning drejer sig om en carbonatholdig cæsiumopløsning, fortrinsvis en cæsiumhydrogencarbonatopløsning, ved den anden bufferopløsning drejer sig om en bariumsaltopløsning. Testen bliver nu gennemført således, at en prøve af reaktionsblandingen befriet for faststofandel og henholdsvis én del af opløsningen blandes
30 med bufferopløsningen. Ud fra den visuelt evaluerede eller målte uklarhed af blandingen af prøve- med reaktionsopløsningerne bestemmes ækvivalenspunktet. Den på den ovenfor beskrevne måde fremstillede rå cæsiumhydroxidopløsning er, med en koncentration imellem 1 og 5 vægt-%, meget fortyndet og kan indeholde en række af forureninger, eksempelvis strontium, calcium, barium og sulfat, hvor på
35 overraskende måde opløseligheden af bariumsulfat i cæsiumhydroxidopløsninger med

højere koncentration tiltager. Den rå, fortyndede cæsiumhydroxidopløsning kan fortrinsvis yderligere renses. Dette kan ske ved ét eller flere af følgende fremgangsmådetrin.

- 5 Efter afslutning af den ovenfor beskrevne fældningsreaktion (ved hvilken cæsium-sulfatopløsning reagerer med $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eller $\text{Sr}(\text{OH})_2$) kan den opnåede blanding af cæsiumhydroxidopløsning og fældede sulfater tilføres en yderligere base (fortrinsvis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eller $\text{Sr}(\text{OH})_2$); fortrinsvis sker denne tilførsel til den stadig imellem 80 og 100°C, fortrinsvis imellem 95 og 100°C varme reaktionsblanding. Tilførselsmængden af denne base udgør - refereret til mængden af cæsiumhydroxid - fortrinsvis 0,7 til 3,5 vægt-% og særligt foretrukket 1,5 til 2,5 vægt-%. Efter afkøling af suspensionen bliver så det udfældede barium- henholdsvis strontiumsulfat samt forekommende tungt opløselige forureninger, som ovenfor beskrevet, udskilt fra cæsiumhydroxidopløsningen.

15

Gennemføringen af kaustificeringen er ikke indskrænket til det angivne temperaturområde, men kan under passende overtryk også ske ved højere temperaturer.

- Den opnåede cæsiumhydroxidopløsning kan eksempelvis opkoncentreres ved inddampning, eksempelvis til et CsOH -indhold på 10 til 80 vægt-%, fortrinsvis 45 til 55 vægt-%. I den forbindelse dannes der under visse omstændigheder meget findelte faste stoffer (eksempelvis carbonater og/eller hydroxider), som i overensstemmelse med den kendte teknik kan udskilles. Ved udskillelsen kan der anvendes aktivt kul som filterhjælpemiddel.

25

- Den opnåede cæsiumhydroxidopløsning (foretrukket er en opkoncentreret cæsiumhydroxidopløsning) kan tilsættes et i hydroxidopløsningen opløseligt carbonat eller hydrogencarbonat, fortrinsvis af alkalimetaller, særligt foretrukket af cæsium. Den i den forbindelse anvendte mængde af kuldioxid udgør (til hver en tid refereret til 1000 kg cæsiumhydroxid) imellem 2,5 til 10 kg, fortrinsvis imellem 3 og 6 kg og særligt foretrukket imellem 4 og 4,5 kg; tilsætningen af carbonat eller hydrogencarbonat svarer til tilsætningen af kuldioxid og skal omregnes tilsvarende. De forekommende, under visse omstændigheder meget findelte fældningsprodukter bliver på kendt måde udskilt fra opløsningen. I den forbindelse kan aktivt kul anvendes som filterhjælpemiddel.

35

- Ved hjælp af ét eller flere af disse valgfrie fremgangsmådetrin er det muligt at opnå cæsiumhydroxidopløsninger, som har en foretrukken koncentration på 45 til 55 vægt-% CsOH. Forureningerne udgør, hver især refereret til indholdet af vandfrit cæsiumhydroxid: Flervalente kationer (eksempelvis Al, Fe, Cr, Mn) med en sum ≤ 20 ppm, 5 individuelt hver især ≤ 5 ppm; jordalkalikationer Mg ≤ 2 ppm, Ca ≤ 10 ppm, Sr ≤ 5 ppm, Ba ≤ 15 ppm; alkalikationer Li ≤ 10 ppm, Na ≤ 200 ppm, K ≤ 300 ppm, Rb ≤ 10 ppm; chlorid ≤ 200 ppm; SiO₂ ≤ 50 ppm; P₂O₅ ≤ 5 ppm; sulfat ≤ 100 ppm; carbonat som CO₂ $\leq 0,5$ vægt-%.
- 10 En yderligere fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er, at de ved de nævnte fremgangsmådetrin fremkomne og udskilte faste stoffer, som har et ikke uvæsentligt indhold af cæsiumforbindelser, indenfor fremgangsmåden på egnet sted atter kan indsættes, og således kan tabet af cæsium i den samlede proces minimeres. Som 15 egnede steder til indsætningen af faste stoffer kan omsætningen af cæsiumsulfat- til cæsiumhydroxidopløsning og/eller oplukningen af malmen angives.

Genstanden for opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af de følgende eksempler:

Eksempel 1:

20

- I en 1-l-glaskolbe blev en opløsning, bestående af 328 ml fuldt afsaltet vand (VE-vand) og 186 ml 96% svovlsyre anbragt og denne blev under omrøring tilsat 219 g formålet pollucitmalm. Reaktionsblandingen blev opvarmet og kogt med tilbagestrømning i 4 timer. Under afkølingen til rumtemperatur blev reaktionsblandingen fortyndet med 350 25 ml VE-vand. Det dannede cæsiumalun blev sammen med malmresten via et sugefilter adskilt fra den overliggende syre og 3 gange vasket syrefrit med hver gang 100 ml VE-vand. Efterfølgende blev det faste stof overført til et 1-l-bægerglas og opløst i 700 ml VE-vand. Den varme opløsning blev via et glasfiberfilter filtreret til et 2-l-bægerglas og filterresten vasket to gange hver gang med 500 ml varmt VE-vand, hvor stærk- og 30 vaskeopløsninger blev forenet. Opløsningerne blev afkølet til rumtemperatur under omrøring. Efter standsning af omrøreren og sedimentationen af alunet blev den overstående moderlud dekanteret. Cæsiumalunet blev omkrystalliseret i 850 ml VE-vand og moderluden dekanteret; omkrystalliseringen blev gentaget 5 gange.
- 35 Det således rensede cæsiumalun blev opløst i 500 ml VE-vand i varm tilstand. I et yderligere bægerglas blev en suspension af 150 ml VE-vand og 40 g calciumoxid med

lavt vandindhold fremstillet, som blev tilsat cæsiumalunopløsningen under omrøring ved kogevarme, indtil reaktionsblandingen havde en pH-værdi på ca. 6,5. Efter kort opkogning blev blandingen afkølet, indtil det havde nået en temperatur på ca. 40°C. Suspensionen blev via et foldefilter filtreret og 3 gange vasket med 100 ml ca. 40°C varmt VE-vand. Opløsningerne blev forenet og reduceret til et volumen på 65 ml, 800 mg aktivt kul tilført og opløsningen via et sugefilter befriet for de faste andele.

Analysen af den således tilvejebragte sulfatopløsning gav de i tabellen angivne værdier, idet indholdet af elementer er refereret til cæsiumsulfatet:

10

<u>Prøveegenskab</u>	<u>Prøveværdi</u>	
Indhold af Cs_2SO_4	50,3	vægt-%
Li	0,3	ppm
Na	65,0	ppm
K	110,0	ppm
Rb	4,0	ppm
Ca	525,0	ppm
Mg	0,11	vægt-%
Sr	22,0	ppm
Ba	3,3	ppm
Al	0,3	ppm
Cl	51,0	ppm

Eksempel 2

150 ml af den i eksempel 1 fremstillede 50% cæsiumsulfatopløsning blev fortyndet med VE-vand til 2500 ml og med tilbagestrømning opvarmet til kogning. I et bægerglas blev en suspension, bestående af 75 g bariumhydroxid-monohydrat og 200 g VE-vand opvarmet til ca. 95°C og 265 g af suspensionen af den varme fortyndede cæsium-sulfatopløsning tilsat under intensiv omrøring ved kogepunktet. En lille prøve af reaktionsblandingen blev udtaget, filtreret og hhv. én halvdel af den klare opløsning tilsat en dråbe af en cæsiumhydrogencarbonatopløsning hhv. en bariumsaltopløsning. Ved samme uklarhed for begge opløsninger var omsætningen sket støkiometrisk. Derpå

- blev endnu engang 6 g af bariumhydroxidsuspensionen tilsat, reaktionsblandingen afkølet til 40°C og filtreret via et foldefilter. Filterresten blev 6 gange vasket med hver gang 100 ml 40 til 50°C varmt VE-vand, alle opløsninger forenet og efterfølgende afmålt til et volumen på 120 ml og afkølet til rumtemperatur. Under omrøring blev 2,2 g
- 5 cæsiumcarbonat i form af en 50%'s opløsning samt 1,5 g aktivt kul tilsat og efterfølgende blev cæsiumhydroxidopløsningen via et sugefilter filtreret. Analysen af den således tilvejebragte 50%'s cæsiumhydroxidopløsning gav følgende værdier (hver især refereret til cæsiumhydroxidindholdet)

<u>Prøveegenskab</u>	<u>Prøveværdi</u>	
Indhold af CsOH	51,0	vægt-%
Li	0,25	ppm
Na	76,0	ppm
K	108,0	ppm
Rb	3,3	ppm
Ca	0,5	ppm
Mg	0,2	ppm
Sr	2,0	ppm
Ba	8,0	ppm
Al	0,6	ppm
Fe	0,2	ppm
Cr	0,3	ppm
Mn	0,1	ppm
Sulfat	15,0	ppm
Cl	59,0	ppm
SiO ₂	11,0	ppm
P ₂ O ₅	0,6	ppm
Carbonat beregnet som CO ₂	0,18	vægt-%

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af cæsiumhydroxidopløsninger, ved hvilken

- 5 - A) cæsiumholdigt malm oplukkes med svovlsyre under dannelse af et i kold tilstand tungt opløseligt cæsiumaluminiumsulfathydrat (cæsiumalun),
- B) det dannede cæsiumalun adskilles som opløsning fra den faste malmrest,
- 10 - C) fra cæsiumalunopløsningen udfældes aluminiumet under dannelse af en cæsiumsulfatopløsning,
- D) den dannede cæsiumsulfatopløsning omsættes med bariumhydroxid eller strontiumhydroxid under dannelse af en cæsiumhydroxidopløsning og
- 15 - E) den dannede cæsiumhydroxidopløsning opkoncentreres og renses, **kendetegnet ved, at** oplukningen A) gennemføres med en overstøkiometrisk mængde af svovlsyre (i forhold til den anvendte mængde malm), idet, ved oplukningen, blandsforholdet mellem cæsiumholdigt malm (som har et Cs-indhold på 20 til 24 vægt-
- 20 %), vand, og koncentreret svovlsyre = 1,0 : (1,2 til 1,6) : (1,2 til 1,6), og den dannede cæsiumalun B) efter udskillelse af de faste malmrester renses ved 6 omkrystalliseringer og anvendelsen af moderluden ved den 1., 2. og 3. omkrystallisering og udførelse af den 4., 5. og 6. omkrystallisering med fuldt afsaltet vand, den i C) dannede cæsiumsulfatopløsning opkoncentreres til et indhold på 20 til 70 vægt-% cæsiumsulfat
- 25 og renses yderligere under tilsætning af aktivt kul som filterhjælpemiddel, idet den tilsatte mængde af aktiv kul udgør 0,5 til 5 vægt-% refereret til den opløste mængde cæsiumsulfat, omsætningen D) gennemføres først støkiometrisk og efterfølgende ved tilførsel af yderligere base (fortrinsvis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eller $\text{Sr}(\text{OH})_2$) til den stadig imellem 80 og 100°C varme reaktionsblanding, idet tilførselsmængden af base - refereret til
- 30 mængden af cæsiumhydroxid - udgør 0,7 til 3,5 vægt-% og den i E) dannede cæsiumhydroxidopløsning opkoncentreres ved inddampning til et CsOH-indhold på 45 til 55 vægt-% samt tilsættes kuldioxid eller et i hydroxidopløsningen opløseligt carbonat eller hydrogencarbonat, idet den i den forbindelse tilsatte mængde af kuldioxid refereret til
- 35 1000 kg cæsiumhydroxid, udgør imellem 2,5 og 10 kg, og tilsætningerne af carbonat eller hydrogencarbonat svarer til tilsætningen af kuldioxid og skal omregnes tilsvarende.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved, at** den cæsiumholdige malm har et cæsiumindhold på 20 til 24 vægt-%.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, **kendetegnet ved, at** den cæsiumholdige malm har en kornstørrelse for 90 vægt-% < 100 µm.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved, at** blandingsforholdet udgør 1,0 : (1,3 til 1,5) : (1,3 til 1,5).
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 4, **kendetegnet ved, at** oplukningen udføres således, at blandingen af cæsiumholdig malm, vand og svovlsyre opvarmes i et tidsrum på i det mindste 2 timer ved en temperatur på > 90°C.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, **kendetegnet ved, at** oplukningsvarigheden udgør i det mindste 3 timer.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 5 eller 6, **kendetegnet ved, at** mindstetemperaturen udgør 100°C.
8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, **kendetegnet ved, at** mindstetemperaturen udgør 120°C.
9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 8, **kendetegnet ved, at** den maksimale oplukningstemperatur svarer til kogepunktstemperaturen for reaktionsblandingen.
10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 9, **kendetegnet ved, at** ved oplukningen erstattes eventuelt fordampet vand.
11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 10, **kendetegnet ved, at** oplukningsreaktionen gennemføres under overtryk.
12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, **kendetegnet ved, at** overtrykket udgør 0,5 til 6 bar.
13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, **kendetegnet ved, at** overtrykket udgør 1 til 6 bar.

14. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 13, **kendetegnet ved, at** under eller efter oplukningen tilsættes reaktionsblandingen aluminium i form af aluminiumsulfat.
15. Fremgangsmåde ifølge krav 14, **kendetegnet ved, at** molforholdet mellem Al og Cs udgør i det mindste 1 : 1.
16. Fremgangsmåde ifølge krav 14, **kendetegnet ved, at** aluminiumet tilsættes i overskud i forhold til det foreliggende cæsium, og at molforholdet Al til Cs maksimalt udgør 1,5 : 1.
17. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 16, **kendetegnet ved, at** efter afslutning af oplukningsreaktionen afkøles reaktionsblandingen og ved den indgående krystallisering af cæsiumaluminiumsulfathydrat (cæsiumalun) tilsættes vand eller procesopløsninger fra senere fremgangsmådetrin (eksempelvis moderlud fra den efterfølgende udskillelse af Cs-alun og/eller den efterfølgende krystallisering).
18. Fremgangsmåde ifølge krav 17, **kendetegnet ved, at** den tilsatte vandmængde eller mængde af procesopløsning udgør i det mindste 1,2 vægtandele pr. vægtandel anvendt malm.
19. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 18, **kendetegnet ved, at** syreoverskudet efter afslutning af oplukningsreaktionen og afkøling af reaktionsblandingen samt i givet fald fortynding af reaktionsblandingen, udskilles.
20. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 19, **kendetegnet ved, at** til udskillelse af den dannede cæsiumalun fra de faste malmrester, opslæmmes den efter udskillelse af syreoverskudet opnåede reaktionsblanding i vand og/eller procesopløsninger ved temperaturer på i det mindste 80°C, og den varme, cæsiumalun indeholdende opløsning adskilles fra malmresterne.
21. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 19, **kendetegnet ved, at** efter oplukningsreaktionen og før afkølingen af reaktionsblandingen adskilles det opløste cæsiumalun sammen med svovlsyren fra malmresten.
22. Fremgangsmåde ifølge krav 21, **kendetegnet ved, at** ud af den udskilte opløsning, indeholdende cæsiumalun og oplukningssyre, udkrystalliseres cæsiumalunet.

23. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 21, **kendetegnet ved, at** ud fra den for faste malmrester befriede cæsiumalunopløsning udkrystalliseres fast cæsiumalun ved afkøling.
- 5 24. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved, at** moderluden fra omkrystalliseringen længere frem i fremgangsmåden atter anvendes som procesopløsninger.