



(12) PATENT

(11) 343675

(13) B1

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

C01D 17/00 (2006.01)

C01D 1/20 (2006.01)

C01D 5/16 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20034392	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.03.29 PCT/US2002/10063
(22)	Inng.dag	2003.10.01	(85)	Videreføringsdag	2003.10.01
(24)	Løpedag	2002.03.29	(30)	Prioritet	2001.04.02, US, 824623
(41)	Alm.tilgj	2003.12.01			
(45)	Meddelt	2019.05.06			
(73)	Innehaver	Cabot Corp, Two Seaport Lane, Suite 1300, Boston, MA 02210-2019, USA			
(72)	Oppfinner	Bart F Bakke, P O Box 1982, Lac du Bonnet, MB R0E 1A0, Canada			
(74)	Fullmektig	TANDBERG INNOVATION AS, Postboks 1570 Vika, 0118 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåter for fremstilling av cesiumsalt			
(56)	Anførte publikasjoner	US 3207571 A, DE 3801382 A1			
(57)	Sammendrag				

En fremgangsmåte for fremstilling av et cesiumsalt er beskrevet, og innebærer å reagere en cesiumsulfatholdig løsning med kalk for å danne en 1) en løsning inneholdende i det minste cesiumhydroksid og 2) en rest omfattende kalsiumsulfat. Fremgangsmåten innebærer videre å fjerne resten fra løsningen og omdanne cesiumhydroksidet som foreligger i løsningen til minst én type av cesiumsalt. Oppfinnelsen vedrører videre anvendelser av cesiumsaltet så vel som fremgangsmåter for fremstilling av cesiumhydroksid ved bruk av kalk. Også fremgangsmåter for fremstilling av alkalimetallsalter og alkalimetallhydroksider er beskrevet.

Oppfinnelsens bakgrunn

Den foreliggende oppfinnelse vedrører fremgangsmåter for fremstilling av cesiumsalter.

Cesiumsalter, slik som cesiumformiat, er i økende grad blitt funnet å være
5 anvendbare tilsatzstoffer for et antall industrielle anvendelser, slik som ved
hydrokarbonutvinning. Følgelig er det et behov for å utvikle prosesser som gir produksjon av
relativt rene cesiumsalter på en utbytterik og økonomisk måte.

US 3207571 angår fremstilling av cesiumsulfat ved å reagere cesiumalun med
kalsiumhydroksid i et vandig medium for å danne en løsning av cesiumsulfat og utfelt
10 aluminiumhydroksid og kalsiumsulfat. Cesiumsulfatløsningen reageres med bariumhydroksid
for å danne en løsning av cesiumhydroksid og utfelt bariumsulfat. Cesiumhydroksid
omdannes deretter til cesiumkarbonat eller andre cesiumsalter ved behandling med syre.

Tidligere er bariumhydroksid og løselige bariumsalter blitt benyttet som reaktanter
med cesiumsulfatløsninger for dannelsen av cesiumsalter. Imidlertid er bariumforbindelser
15 meget kostbare reaktanter og derfor uhensiktsmessige.

Andre prosesser har forsøkt å unngå bruken av bariumforbindelsene og benytter
cesium-aluminium-alun som reageres i nærvær av vann med kalsiumhydroksid og et
vannløselig cesiumsalt. Imidlertid krever en slik prosess anvendelse av et løselig syresalt av
kalk, slik som kalsiumformiat, og hjelper ikke til å fjerne mange urenheter som eksisterer i
20 cesiumsaltløsningen som dannes. Det er også en meget reell risiko ved å ha løselige
cesiumsaltforurensninger i det resulterende produkt, selv ved en liten overskridelse av den
eksakte støkiometri.

Det er følgelig et behov for å utvikle forbedrede fremgangsmåter for fremstilling av
cesiumsalter, med hvilke én eller flere av de ovennevnte ulemper unngås.

25

Oppsummering av oppfinnelsen

Et trekk med den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for
fremstilling av cesiumsalter, hvorved det unngås å utelukkende bruke kostbare
bariumforbindelser.

30 Et annet trekk med den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en
fremgangsmåte for fremstilling av cesiumsalter, hvorved det benyttes cesiumsulfat som én
av utgangsreaktantene.

Et ytterligere trekk ved den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en
fremgangsmåte som medfører relativt rene cesiumsalter uten store mengder urenheter.

35 Ytterligere trekk og fordeler med oppfinnelsen vil fremsettes delvis i beskrivelsen
som følger og delvis være nærliggende fra beskrivelsen, eller kan læres ved utøvelse av
oppfinnelsen. Målene og fordelene med den foreliggende oppfinnelse vil realiseres og oppnås
ved hjelp av elementene og kombinasjonene som især er påpekt i beskrivelsen og de
tilhørende krav.

For å oppnå disse og andre fordeler, og i henhold til formålet med den foreliggende oppfinnelse, slik det bredt er redegjort for hittil, vedrører den foreliggende oppfinnelse fremgangsmåter for fremstilling av et cesiumsalt. I henhold til oppfinnelsen er det tilveiebrakt en framgangsmåte som angitt i krav 1, for fremstilling av et cesiumsalt, hvor

5 fremgangsmåten omfatter:

- a) å reagere en cesiumsulfatholdig løsning med kalk for å danne 1) en løsning omfattende i det minste cesiumhydroksid og 2) en rest omfattende kalsiumsulfat;
- b) å fjerne resten fra løsningen; og
- c) å omdanne cesiumhydroksidet i nevnte løsning til minst én type cesiumsalt.

10 Disse trinn kan repeteres én eller flere ganger med løsningen resulterende i det siste trinn til omdannelse av ethvert resterende cesiumsulfat, om ønsket, hvilket forblir i løsningen.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre en fremgangsmåte for fremstilling av cesiumformiat. Ved fremgangsmåten blir en cesiumsulfatholdig løsning reagert med kalk for å danne en løsning inneholdende cesiumhydroksid og en rest inneholdende kalsiumsulfat blir

15 også dannet. Resten ble fjernet fra løsningen. Deretter blir cesiumhydroksidet i løsningen omdannet til cesiumformiat ved innføring av maursyre.

Det er intensjonen at både den foregående generelle beskrivelse og den følgende detaljerte beskrivelse tjener som eksempel og forklaring og er ment å gi en ytterligere forklaring av den foreliggende oppfinnelse slik denne er definert i henhold til patentkravene.

20

Detaljert beskrivelse av den foreliggende oppfinnelse

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av et cesiumsalt.

I den foretrukne fremgangsmåte for å fremstille cesiumsalter blir en

25 cesiumsulfatholdig løsning reagert med kalk for å danne en løsning omfattende i det minste cesiumhydroksid. En rest omfattende kalsiumsulfat blir også dannet i reaksjonen, hvilket typisk foreligger i form av et bunnfall. Resten omfattende kalsiumsulfat blir deretter fjernet fra løsningen og cesiumhydroksidet i løsningen omdannes til minst ett cesiumsalt.

Reaksjonen av den cesiumsulfatholdige løsning med kalk kan foregå ved i hovedsak

30 enhver temperatur og finner fortrinnsvis sted ved en temperatur fra 0 °C til 100 °C, og mer foretrukket ved temperatur fra 0 °C til 50 °C, og enda mer foretrukket ved en temperatur fra 0 °C til 30 °C. Lavere reaksjonstemperaturer er foretrukket ved den foreliggende oppfinnelse fordi løseligheten av kalk er signifikant høyere ved lavere temperaturer. For eksempel er kalkløseligheten i den cesiumsulfatholdige løsning dobbelt så

35 høy ved ca. 20 til ca. 25 °C sammenlignet med kalkløseligheten ved 95 °C.

Den cesiumsulfatholdige løsning eller slurry er typisk en vandig løsning som inneholder enhver løselig mengde av cesiumsulfat i løsning. For formålet med den foreliggende oppfinnelse kan suspenderte faste stoffer være til stede i løsningen. For eksempel fra ca. 0 ppm til ca. 3000 ppm suspenderte faste stoffer kan være til stede i

løsningen. Fortrinnsvis er de suspenderte faste stoffer ikke potensielt løselige kalsiumsalter. Følgelig, for formålet med den foreliggende oppfinnelse, kan den cesiumsulfatholdige løsning også bli ansett som en slurry. Fortrinnsvis er fra 1 vekt% til 50 vekt% cesiumsulfat til stede i den cesiumsulfatholdige løsning, og mer foretrukket fra 1 til 10 vekt%, og enda mer foretrukket ca. 5 vekt% cesiumsulfat i den cesiumsulfatholdige løsning. Cesiumsulfatet kan oppnås fra et antall kilder, inkludert men ikke begrenset til, filtrering av nøytralisert cesiumalun avledet fra pollucittmalmdigereringer, filtrering av nøytraliserte cesiumaluner hensiktsmessig dannet ved resirkulering av ulike cesiumsaltskrapmaterialer, reprosessering til cesiumsulfatsalt fra forbrukte katalysatorer, og lignende. Ekstremt rene eller urene cesiumsulfatløsninger kan konverteres til det ønskede cesiumssalt.

Kalken benyttet for reagering med den cesiumsulfatholdige løsning kan være enhver type kalk og er fortrinnsvis et kalsiumoksid eller et kalsiumhydroksid (også kjent som en lesket kalk). Dersom kalsiumoksid benyttes, vil typisk denne kalk danne et kalsiumhydroksid ved kombinasjon med vann og ved innføringen i løsningen inneholdende cesiumsulfatet. Mengden kalk tilført reaksjonen med den cesiumsulfatholdige løsning kan være enhver mengde og fortrinnsvis en mengde tilstrekkelig til å heve pH i hele løsningen til en pH på ca. 12,5 til ca. 13,5, og fortrinnsvis til en så høy pH som mulig. Tilførsel av kalsiumoksid rett inn i cesiumsulfatløsningen kan benyttes for den foreliggende oppfinnelse. Den foretrukne kilde er enten en lesket kalkslurry før tilsats til cesiumsulfatet, eller tilsats av en tørr hydrert kalk (hydratkalk).

Generelt, med en løsning inneholdende cesiumsulfat og den maksimale tilsats av kalk nødvendig til fullt ut å reagere med den cesiumsulfatholdige løsning, kan fra ca. 8 vekt% til ca. 25 vekt% av det opprinnelig inneholdt cesiumsulfat omdannes til cesiumhydroksid. Disse verdier er basert på det opprinnelig inneholdte cesiumsulfat i løsning etter fjerning av resten inneholdende kalsiumsulfat. Resten kan også inneholde strontium, magnesium, kalsium, barium, og/eller metalliske urenheter eller andre urenheter. Resten kan fjernes ved enhver standard teknikk for å fjerne presipitater, inkludert, men ikke begrenset til filtrering og lignende.

Straks resten er fjernet inneholder den resterende løsning det omdannede cesiumhydroksid så vel som eventuelt resterende løselig cesiumsulfat i løsning. Det er typisk cesiumsulfat igjen i løsningen ettersom fra ca. 8 vekt% til ca. 25 vekt% av det opprinnelig inneholdte cesiumsulfat er omdannet til cesiumhydroksid etter hver reaksjonssyklus. Straks resten er fjernet, kan cesiumhydroksidet i løsningen deretter omdannes til minst én type cesiumsalt. Den foretrukne metode for omdanning av cesiumhydroksidet er ved anvendelse av en hensiktsmessig syre. For eksempel, dersom det ønskede cesiumsalt er cesiumformiat, blir maursyre benyttet til å nøytralisere cesiumhydroksidet som er blitt generert og som er tilstede i løsningen. Maursyren bevirker dannelse av løselig cesiumformiat. Andre cesiumsalter kan dannes ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse, inkludert men ikke begrenset til, cesiumacetat, cesiumsitrat, cesiumklorid, cesiumbromid,

cesiumnitrat, cesiumjodid, cesiumpropionat, cesiumoksalat, cesiumbutyrater, cesiumsalisylat, eller høyere renhet av cesiumsulfat. Den hensiktsmessige syre benyttes til å danne hver av disse cesiumsalter, slik som eddiksyre for cesiumacetat. Andre syrer inkluderer sitronsyre, saltsyre, bromsyre, jodsyre, salpetersyre, smørsyre, propionsyre, oksalsyre og salisylsyre.

Som indikert ovenfor kan den ovennevnte fremgangsmåte repeteres ethvert antall ganger inntil cesiumsulfatet i løsning er nær utbrukt eller totalt utbrukt. Følgelig, etter det første reaksjonsforløp som beskrevet ovenfor, er cesiumhydroksidet blitt omdannet til et cesiumsalt og følgelig inneholder løsningen det løselige cesiumsalt og det resterende cesiumsulfat i løsning. Løsningen blir deretter fortrinnsvis kombinert med ytterligere kalk for å danne en løsning inneholdende i det minste cesiumhydroksid, det tidligere dannede cesiumsalt, og enhver resterende mengde cesiumsulfat sammen med dannelsen av ytterligere rest inneholdende kalsiumsulfat. Resten fjernes deretter på samme måte som tidligere beskrevet. Cesiumhydroksidet blir deretter omdannet til et cesiumsalt, hvilket kan være det samme eller forskjellig fra det første cesiumsalt som ble dannet. Fortrinnsvis blir det samme cesiumsalt dannet gjennom repetisjon av fremgangsmåtetrinnene beskrevet tidligere. Denne fremgangsmåte kan repeteres så mange ganger som det er ønskelig og fortrinnsvis inntil cesiumsulfatet er oppbrukt eller nær oppbrukt. Syren og/eller kalken benyttet etter hver sekvens av repeterte trinn kan være den samme eller forskjellig.

I én utførelsesform blir fortrinnsvis ikke alt cesiumhydroksidet omdannet til eller umiddelbart omdannet til et cesiumsalt ettersom cesiumhydroksidet opprettholder den totale løsning inneholdende cesiumsaltet ved en høyere pH hvilket øker fjerningen av mange urenheter, inkludert men ikke begrenset til, toverdige kationer av kalsium, barium, magnesium, strontium og metalliske urenheter som jern, nikkel, krom, mangan og silisium. Kalk har evnen til å utfelle metalliske urenheter fra cesiumsulfatløsningen. De metalliske urenheter angitt ovenfor blir vanligvis utfelt ved forhøyelse av pH. I tillegg, selv om pH alene ikke alltid vil gi utfelling av toverdige kationer, gir forhøyelsen av pH, konsistent med hva som oppnås ved fremgangsmåten, til tilstrekkelig høyt nivå, slik at påfølgende innføring av minst én løselig karbonatkilde, slik som karbondioksid, gjør at de toverdige kationer fortrinnsvis utfelles som uløselige karbonater og/eller andre urenheter. Andre eksempler på en løselig karbonatkilde inkluderer, men er ikke begrenset til karbonater og/eller bikarbonater av cesium, rubidium, kalium, natrium og litium eller kombinasjoner derav.

Med hensyn til syre som fortrinnsvis benyttes for å omdanne cesiumhydroksidet til det ønskede cesiumsalt, er mengden syre tilført tilstrekkelig til å omdanne opp til alt cesiumhydroksidet til det ønskede cesiumsalt. Fortrinnsvis blir opp til, og ikke mer enn, en støkiometrisk mengde syre nødvendig for å omdanne cesiumhydroksidet til det ønskede cesiumsalt tilført. Generelt, når cesiumhydroksidet er blitt fullt omdannet til cesiumsaltet, har løsningen inneholdende det løselige cesiumsalt og eventuelt resterende cesiumsulfat i løsning en pH typisk fra ca. 7 til ca. 9; med andre ord er løsningen i hovedsak nøytralisert.

5

Den foreliggende oppfinnelse kan beskrives nærmere ved det følgende foretrukne reaksjonsskjema, som kun er et eksempel:

TRINN 1: Første kalktilsetning for å nøytralisere 5 % cesiumsulfatløsning.

Reaksjon 1: $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CsOH} + \text{CaSO}_4 \downarrow$ (8-25 % omdannelse av opprinnelig inneholdt $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CsOH}$)

Reaksjon 2: $\text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CaSO}_4 \downarrow$

TRINN 2: Filtrering av utfelt CaSO_4 & $\text{Mg}(\text{OH})_2$ faste stoffer fra CaSO_4 -mettet cesiumlut.

TRINN 3: Nøytralisering av CsOH inneholdt i det klare filtrat med en ønsket syre slik som maursyre.

Reaksjon; $\text{CsOH} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{CsCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ Intet bunnfall.

TRINN 4: Repeter trinn 1 med 2nen kalktilsats til nøytralisert filtratholdig cesiumsulfat og formiat

Reaksjon: $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CsOH} + \text{CaSO}_4 \downarrow$ (En annen 8-25 % omdannelse av opprinnelig inneholdt $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CsOH}$)

TRINN 5: Filtrering for å separere utfelte CaSO_4 -faste stoffer fra CaSO_4 -mettet cesiumlut.

TRINN 6: Nøytralisering av CsOH inneholdt i det klare filtrat med en hensiktsmessig syre slik som maursyre.

Reaksjon: $\text{CsOH} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{CsCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ Intet bunnfall.

TRINN 7: Repeter trinn 1 med 3dje kalktilsats til nøytralisert filtrat inneholdende cesiumsulfat og formiat.

Reaksjon: $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CsOH} + \text{CaSO}_4 \downarrow$ (En annen 8-25 % omdannelse av opprinnelig inneholdt $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CsOH}$)

TRINN 8: Filtrering for å separere utfelte faste stoffer av CaSO_4 fra CaSO_4 -mettet cesiumlut.

TRINN 10: Nøytralisering av CsOH inneholdt i det klare filtrat med en hensiktsmessig syre slik som maursyre.

Reaksjon: $\text{CsOH} + \text{HCOH} \rightarrow \text{CsCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ Intet bunnfall

TRINN 11: Repeter trinnene 7 til 10 inntil alt cesium er omdannet fra sulfat til formiat, eller inntil ønsket nivå.

Slik det tidligere er indikert er fortrinnsvis i hovedsak intet, eller mer foretrukket intet løselig kalsiumhydroksid til stede i det kalsiumsulfatmettede filtrat og fortrinnsvis har kalken helt omdannet dens maksimale mengde av cesiumsulfat til cesiumhydroksid. Utbyttet av cesiumsalt som benyttes for et antall formål slik som, men ikke begrenset til, oljefeltfluider, katalysatorer, organiske synteser, spesiell glassfremstilling, medisinske anvendelser og for mange andre anvendelser kjente for fagpersoner.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører i tillegg en fremgangsmåte for fremstilling av cesiumhydroksid som deretter kan omdannes til andre ønskede cesiumholdige produkter, hvorved fremgangsmåten innebærer reagering av en cesiumsulfatholdig løsning med kalk slik det er beskrevet ovenfor for å danne en løsning inneholdende i det minste cesiumhydroksid og også danne en rest omfattende kalsiumsulfat. Som beskrevet ovenfor

kan resten omfattende kalsiumsulfat fjernes og en løsning inneholdende løselig cesiumhydroksid utvinnes sammen med eventuelt resterende cesiumsulfat i løsning. Cesiumhydroksidet kan deretter omdannes til ethvert ønskelig cesiumholdig produkt, inkludert cesiumsulfat, for eksempel, ved tilsats av den ønskede syre. Metoden kan også
5 benyttes for eksempel for å rense cesiumsulfatløsning. Virkningen av forhøyelsen av pH ved tilsats av kalk, gir produksjon av cesiumhydroksid og en rest omfattende i det minste kalsiumsulfat, og separasjon av resten fra løsningen, rensing av løsningen. En løselig karbonatkilde kan eventuelt tilføres når pH er forhøyet for videre å rense løsningen, for utfelling av flere urenheter. Cesiumhydroksidet kan deretter nøytraliseres med svovelsyre
10 for å danne en cesiumsulfatløsning av høy renhet.

Den foreliggende oppfinnelse vil fremstå klarere i lys av de etterfølgende eksempler, hvilke kun er ment å være eksempler på oppfinnelsen.

EKSEMPLER:

15 De følgende eksempler er tilveiebrakt for å illustrere fordelene med den foreliggende oppfinnelse. Hvert eksempel kommer fra en identisk filtrert råløsning av pH-nøytral og fortynnet, nominelt 6 % cesiumsulfatløsning. Det bemerkes videre at i Eksempel 4 ble maursyre benyttet som den ønskede syre, men fremgangsmåten er definitivt anvendbar også for andre syrer. Eksempel 1 gir de relevante egenskaper for utgangsløsningen av
20 ubehandlet cesiumsulfatløsning.

Eksempel 1

Filtrert og pH-nøytral fortynnet cesiumsulfatløsning, av ca. 6 vekt%, ble undersøkt for å undersøke de relevante egenskaper, inkludert løselige ikke-alkaliurenhetsnivåer.

25 Prøven ble benyttet i hver av de etterfølgende eksempler. Inkludert i g/l-cesium, er de merkbare ikke-alkaliløselige urenheter ved større nivå eller lik 1 ppm, gitt som følger:

47 g/l cesium

476 ppm kalsium

30 2470 ppm magnesium

57 ppm mangan

33 ppm silisium

3 ppm aluminium

1 ppm bor

35 5 ppm thallium

Eksempel 2

15 gram bariumhydroksidmonohydrat ble tilført til 250 ml råløsningsulfatløsning ifølge Eksempel 1. Denne mengde fjernet alle løselige sulfater som var til stede ved å utfelle uløselig bariumsulfat. Løsningen ble filtrert for å fjerne den uløselige utfelte rest. Den
5 fortynnede cesiumhydroksidfiltratløsning ble analysert til å inneholde < 10 ppm sulfat og 370 ppm barium. Justert for det lille 1 % overskudd av barium som ble benyttet, ble innført løselig sulfat i utgangscesiumsulfatløsningen beregnet til å inneholde 28253 ppm løselig sulfat. Dette sulfatnivå og bariumhydroksidbehovet for denne felles fortynnede cesiumsulfatråløsning ble benyttet som referanse for prosesseringstrinnene benyttet i
10 eksemplene angitt nedenfor.

Eksempel 3

Løselig kalsiumformiatsalt ble tilført til 250 ml av cesiumsulfatråløsningen i en mengde konsistent med omdannelse av de inneholdte løselige alkalisulfater, inkludert
15 cesium, til løselige alkaliformiater. Ekvivalensen på 6,3 gram kalsiumformiat ble tilført til den pH-nøytrale cesiumsulfatløsning. Utfellingsresten omfattende uløselig kalsiumsulfat ble filtrert for å fjerne den uløselige rest fra den fortynnede og pH-nøytrale løselige alkaliformiatløsning. Denne i hovedsak cesiumformiatløsning ble analysert til sammenligning og kontrast mot innføringscesiumsulfatløsningen analysert ovenfor i Eksempel 1 og de andre
20 eksempler, inkludert Eksemplene 4A og 4B. Inkludert g/l cesium, er de bemerkelsesverdige ikke-alkali-løselige urenheter ved nivå større enn eller lik 1 ppm angitt som følger:

47 g/l cesium

1088 ppm kalsium

25 2021 ppm magnesium

25 ppm mangan

46 ppm silisium

347 ppm aluminium

1 ppm bor

30 2 ppm jern

1 ppm strontium

2 ppm fosfor

4 ppm thallium

12646 ppm sulfat

Eksempel 4A

Til 500 ml av 12 °C cesiumsulfatråløsning ble det tilført 6,4 g kalsiumhydroksid, hvilket ga en maksimal pH i løsningen på 13,26. Løsningen ble filtrert, og det ble tatt ut
465 ml filtrat med pH 13,21. Løsningen ble filtrert på ny neste morgen for å fjerne de

særpregede overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller som dannes over natten på grunn av både den høye pH i løsningen og eksponering for atmosfæren. Karbonatflakene ble fullt oppløst og bruste ved behandling i et minimalt volum fortynnet HCl-løsning ved en pH på 3,2, med frigivelse av karbondioksid som forventet. Full oppløsning av flakene indikerte et fravær av kalsiumsulfat.

Løsningen ble nøytralisert med 2,05 ml maursyre. Ingen utfelling ble dannet. Tilsatsen av maursyre var konsistent med 4500 ppm alkalisulfat omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering.

Fremgangsmåten ble gjentatt en annen gang ved bruk av det tidligere 465 ml nøytralisert filtrat bortsett fra å reagere 1,8 g kalsiumhydroksid med løsningen ved en temperatur på ca. 45 °C. Slurryen ble filtrert ved 45 °C for å separere ut den uløselige rest. Løsningen ble avkjølt over natten. Etter at overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller var blitt fjernet neste dag, ble løsningen på ny nøytralisert med maursyre. Totalt 1,4 ml var nødvendig for å nøytralisere 460 ml høyt pH-filtrat. Ingen utfelling ble dannet. Mengden maursyre benyttet var konsistent med at 3137 ppm alkalisulfat hadde blitt omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering.

Fremgangsmåten ble gjentatt en tredje gang ved bruk av det 450 ml tidligere nøytraliserte filtrat bortsett fra reagering med 1,7 g kalsiumhydroksid med løsningen ved en temperatur på ca. 60 °C. Slurryen ble filtrert ved 60 °C for å separere ut uløselig rest. Løsningen ble avkjølt over natten. Etter at overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller var blitt fjernet neste dag, ble løsningen nøytralisert på nytt med maursyre. Totalt 0,95 ml var nødvendig for å nøytralisere 415 ml høyt pH-filtrat. Bunnfall ble ikke dannet. Mengden maursyre som ble benyttet var konsistent med 2360 ppm alkalisulfat omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering.

Fremgangsmåten ble gjentatt en fjerde gang ved bruk av 415 ml av det tidligere nøytraliserte filtrat bortsett fra reagering av 1,7 g kalsiumhydroksid med løsningen ved en temperatur på ca. 60 °C. Slurryen ble filtrert ved 60 °C for å separere ut den uløselige rest. Løsningen ble avkjølt over natten. Etter at overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller var blitt fjernet neste dag, ble løsningen på ny nøytralisert med maursyre. Totalt 0,85 ml var nødvendig for å nøytralisere 410 ml høyt pH-filtrat. Ingen utfelling ble dannet. Mengden maursyre benyttet var konsistent med 2137 ppm alkalisulfat omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering.

Fremgangsmåten ble gjentatt en femte gang ved bruk av 400 ml av det tidligere nøytraliserte filtrat bortsett fra reagering av 1,7 g kalsiumhydroksid med løsningen ved en temperatur på ca. 65 °C. Slurryen ble filtrert ved 65 °C for å separere ut uløselig rest. Løsningen ble avkjølt over natten. Etter at overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller var blitt fjernet neste dag, ble løsningen på ny nøytralisert med maursyre. Totalt 0,8 ml var nødvendig for å nøytralisere 320 ml av høyt pH-filtrat. Ingen utfelling ble dannet. Mengden

maursyre benyttet var konsistent med 2577 ppm alkalisulfat først omdannet til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering.

Fremgangsmåten ble repetert en sjette gang ved bruk av 310 ml av det tidligere nøytraliserte filtrat bortsett fra reagering av 1,5 g kalsiumhydroksid med løsningen ved temperatur på ca. 95 °C. Vann ble tilført for å holde et konstant volum. Slurryen ble filtrert ved 90-95 °C for å separere ut uløselig rest. Løsningen ble avkjølt. Etter at overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller var blitt fjernet de påfølgende to dager, var den målte pH i løsningen 12,67. Denne pH syntes noe lav selv ved 90-95 °C reaksjonstemperatur, hvilket kanskje indikerte at det meste av alkalisulfatene allerede var blitt omdannet. Løsningen ble analysert til å inneholde 1390 ppm kalsium.

Kaliumkarbonat ble tilført for å utfelle urenheter fra luten, inkludert løselig kalsiumsulfat som uløselig kalsiumkarbonat. Totalt 1,2 g ble reagert med 250 ml løsning. Det klare filtrat ble umiddelbart blakket ved tilførselen. Løsningen ble filtrert for å separere ut det uløselige presipitat. Filtratet ble nøytralisert ved bruk av 0,15 ml maursyre, hvilket indikerte at kun 619 ppm alkalisulfat hadde blitt omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering. Ingen utfelling ble dannet. Inkludert g/l cesium ble de merkbare ikke-alkaliløselige urenheter ved nivå større enn eller lik 1 ppm funnet som følger:

51 g/l cesium
19 ppm kalsium
1 ppm bor
2 ppm thallium
3962 ppm sulfat

Eksempel 4B

Til 500 ml 10 °C cesiumsulfatløsning ble det tilført 6,4 g kalsiumhydroksid. Slurryen fikk reagere i 30 minutter. Ett ytterligere gram ble deretter tilført slurryen for å ta hensyn til eventuelt kalsiumkarbonat som måtte være dannet på grunn av den høye pH og atmosfærisk omrøring. Reaksjonen fikk forløpe ytterligere 10 minutter. Slurryens pH før filtrering var 13,42. Filtratets pH var 13,33. Løsningen ble umiddelbart nøytralisert med maursyre. Ingen utfelling ble dannet. Det 480 ml utvungne filtrat krevde 2,3 ml for nøytralisering. Tilsatsen av maursyre var konsistent med 4940 ppm alkalisulfat omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering.

Til det nøytraliserte filtrat ble 1,9 g kalsiumhydroksid tilført. Løsningstemperaturen ble gradvis økt til ca. 50 °C i løpet av 30 minutter. Ytterligere 0,6 g kalsiumhydroksid ble deretter tilført, igjen for å avbøte eventuell potensiell kalkomdannelse til uløselig kalsiumkarbonat. Reaksjonen fikk forløpe i ytterligere 10 minutter ved 50 °C. Løsningen ble filtrert varmt og ble avkjølt til romtemperatur før fortsettelsen med nøytralisering med maursyre.

Ved avkjøling til romtemperatur ble et meget lett nærvær av overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller observert, som forventet. Disse ble fjernet ved filtrering like før nøytralisering for å sikre at det ble observert at ingen utfelling ble dannet under nøytraliseringen. 457 ml filtrat ble nøytralisert med 1,45 ml maursyre. Ingen utfelling ble dannet. Tilsatsen av maursyre var konsistent med 3302 ppm alkalisulfat først omdannet til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering.

Den nøytraliserte løsning ble satt over natten for å observere eventuelt bunnfall. Luten forble helt klar etter observasjon den følgende dag.

Til 450 ml nøytralisert filtrat ble det tilført 1,8 g kalsiumhydroksid.

Løsningstemperaturen ble gradvis økt til 50 °C over 30 minutter. Ytterligere 0,6 g kalsiumhydroksid ble deretter tilført, igjen for å avbøte eventuell potensiell kalkomdannelse til uløselig kalsiumkarbonat. Ytterligere 10 minutters reaksjon ved 50 °C fulgte deretter. Løsningen ble filtrert og fikk stå for avkjøling til romtemperatur før fortsettelsen med nøytralisering med maursyre.

Ved avkjøling til romtemperatur ble det observert at litt overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller var blitt dannet, slik som forventet. Disse ble fjernet ved filtrering like før nøytralisering for å sikre at det kunne observeres at intet presipitat ble dannet under nøytralisering. 433 ml filtrat ble nøytralisert med 1,2 ml maursyre. Ingen utfelling ble dannet. Tilsatsen av maursyre var konsistent med 2884 ppm alkalisulfat omdannet først til oksid og deretter til formiat ved nøytraliseringen.

Til det nøytraliserte filtrat ble 1,7 g kalsiumhydroksid tilført, løsningstemperaturen ble gradvis økt til 55 °C over 30 minutter. Ytterligere 0,6 g kalsiumhydroksid ble tilført, igjen for å avbøte potensiell kalkomdannelse til uløselig kalsiumkarbonat. Reaksjonen fikk forløpe ytterligere 10 minutter ved 55 °C. Løsningen ble filtrert og avkjølt til romtemperatur før fortsettelsen med nøytralisering med maursyre.

Ved avkjøling til romtemperatur ble et meget lett nærvær av overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller observert, hvilket hadde blitt dannet som forventet. Disse ble fjernet ved filtrering like før nøytralisering for å sikre at det kunne observeres at ingen utfelling ble dannet under nøytraliseringen. 416 ml filtrat ble nøytralisert med 1,0 ml maursyre. Ingen utfelling ble dannet. Tilsatsen av maursyre var konsistent med 2490 ppm alkalisulfat omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering.

Den nøytraliserte lut fikk stå i 2 dager før fortsettelsen. Luten ble observert å være helt klar etter disse to dager.

Til 388 ml nøytralisert filtrat ble det tilført 1,5 g kalsiumhydroksid.

Løsningstemperaturen ble gradvis økt til 65 °C over 30 minutter. Ytterligere 0,5 g kalsiumhydroksid ble deretter tilført, igjen for å avbøte eventuell potensiell kalkomdannelse til uløselig kalsiumkarbonat. Reaksjonen fikk forløpe ytterligere 10 minutter ved 65 °C. Løsningen ble filtrert og fikk avkjøles til romtemperatur før fortsettelsen med nøytralisering med maursyre.

Ved avkjølingen til romtemperatur ble det observert et meget lett nærvær av overflateplater av kalsiumkarbonatkrystaller som var blitt dannet, slik som forventet. Disse ble fjernet ved filtrering like før nøytralisering for å sikre at det kunne observeres at ingen utfelling ble dannet under nøytraliseringen. Totalt 377 ml filtrat ble nøytralisert med 0,73 ml maursyre. Ingen utfelling ble dannet. Tilsatsen av maursyre var konsistent med 2015 ppm alkalisulfat omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytraliseringen.

Den nøytraliserte lut fikk stå fire dager før fortsettelsen. Luten ble observert å være helt upåvirket etter disse fire dager.

Til 350 ml nøytralisert filtrat ble det tilført 1,4 g kalsiumhydroksid.

Løsningstemperaturen ble gradvis økt til 80-85 °C over 30 minutter. Ytterligere 0,5 g kalsiumhydroksid ble deretter tilført, igjen for å avbøte eventuell potensiell kalkomdannelse til uløselig kalsiumkarbonat. Eventuell videre reaksjon fikk forløpe ytterligere 10 minutter ved 80-85 °C. Løsningen ble filtrert og avkjølt til romtemperatur før fortsettelsen.

Kaliumkarbonat ble tilført til 323 ml av pH 12,87 filtrat for å utfelle urenheter inkludert løselig kalsiumsulfat som uløselig kalsiumkarbonat. En mengde ansett å være noe i overskudd ble tilført for å ta i betraktning andre løselige urenheter som fordelaktig kunne fjernes som uløselige utfellinger. Totalt ble 1,9 g tilført. Det klare filtrat ble umiddelbart blakket ved tilførselen. 30 minutters reaksjonstid ble benyttet. Løsningen ble filtrert, og de uløselige utfellinger ble separert ut.

Filtratet ble nøytralisert med maursyre. Totalt 0,5 ml maursyre var nødvendig for å nøytralisere 306 ml filtrat. Igjen ble det ikke dannet noen utfelling ved nøytraliseringen. Tilsatsen av maursyre var konsistent med 1700 ppm alkalisulfat omdannet først til hydroksid og deretter til formiat ved nøytralisering. Inkludert g/l cesium, ble de merkbare ikke-alkaliløselige urenheter ved nivåer større eller lik 1 ppm funnet å være som angitt nedenfor:

52 g/l cesium

2 ppm kalsium

2 ppm fosfor

1 ppm thallium

4069 ppm sulfat

Eksempel 5A

Kalsiumhydroksid ble tilført til 250 ml 15 °C cesiumsulfatrløsning analysert i Eksempel 1. Totalt 3,2 g kalsiumhydroksid ble tilført. Slurryens pH var 13,30. Den uløselige rest ble separert ut fra reaksjonsslurryen ved filtrering, slik at det ble oppnådd et fortynnet filtrat av løselig cesiumsulfat og cesiumhydroksid. pH'en i det 220 ml utvundne filtrat var 13,20.

Tilført til filtratet ble 0,8 g kaliumkarbonat, en løselig karbonatkilde ment å utfelle urenheter inkludert løselig kalsiumsulfat som uløselig kalsiumkarbonat ved forhøyet pH. Den

resulterende blakkede løsning ble deretter filtrert for å separere ut resten omfattende i det minste kalsiumkarbonat fra det rensede filtrat. Totalt ble 210 ml filtrat utvundet.

Det 210 ml utvundne filtrat ble nøytralisert med svovelsyre til en nøytral pH, hvilket krevde 0,55 ml svovelsyre. Ingen utfelling ble dannet. Det beregnede alkalihydroksid fra nøytraliseringen indikerte 4300 ppm av innført alkalisulfat omdannet til alkalihydroksid. Analyse av cesiumsulfatløsningen indikerte at de 0,8 g kaliumkarbonat tilført til løsningen var litt for lite til å utfelle alle relevante urenheter, slik som løselig kaliumsulfat som uløselig kalsiumkarbonat. Inkludert g/l cesium, var de merkbare ikke-alkaliløselige urenheter ved nivå større eller lik 1 ppm som angitt nedenfor:

53 g/l cesium
122 ppm kalsium
22 ppm magnesium
1 ppm silisium
31 ppm aluminium
1 ppm bor
3 ppm fosfor
2 ppm thallium

Eksempel 5B

Kalsiumhydroksid ble tilført til 250 ml 90-95 °C cesiumsulfatløsning analysert i Eksempel 1. Totalt ble 3,2 g kalsiumhydroksid tilført. En reaksjonstid på 30 minutter ble benyttet, hvorved temperaturen ble holdt i området 90-95 °C. Vann ble tilført etter behov for å holde et konstant volum. Etter 30 minutter ble ytterligere 0,4 g tilført for å avbøte eventuell kalkomdannelse til kalsiumkarbonat. Ytterligere 10 minutters reaksjonstid ved 90-95 °C forløp før varmfiltrering. Vann ble tilført etter behov for å holde et konstant volum. Den uløselige rest ble separert ut fra reaksjonsslurrien ved filtrering, hvorved det ble utvunnet et fortynnet filtrat av løselig cesiumsulfat og cesiumhydroksid. pH'en i det 220 ml utvundne filtrat var 12, 92 ved romtemperatur.

Det var klart merkbart at vekten av filtreringsresten ved denne test ved høy kalkingstemperatur var betydelig mindre enn ved den lavere temperatur benyttet i Eksempel 5A, hvilket indikerte betydelig lavere omdannelse av alkalisulfat til hydroksid ved en høyere reaksjonstemperatur.

Tilført til dette filtrat ble 1,3 g kaliumkarbonat, en løselig karbonatkilde ment å utfelle urenheter slik som løselig kalsiumsulfat som uløselig kalsiumkarbonat ved forhøyet pH. De 1,3 g tilført ble antatt å være i overskudd i forhold til hva som var nødvendig for å utfelle de relevante urenheter. Den resulterende blakkede løsning ble deretter filtrert for å separere ut resten omfattende i det minste kalsiumkarbonat fra det rensede filtrat. Totalt ble 212 ml filtrat utvunnet.

Det 212 ml utvundne filtrat ble deretter nøytralisert med svovelsyre til en nøytral pH. Det var ingen utfelling. Ettersom overskudd av kaliumkarbonat ble tilført, vil enhver omdannelse fra alkalisulfat til hydroksid og deretter tilbake til sulfat være unøyaktig ettersom overskuddet av kaliumkarbonat også ville nøytraliseres til et sulfat. Eksempel 5C nedenfor er ment å gi omdannelsen i prosentandel ettersom intet kaliumkarbonat ble tilført før svovelsyrenøytraliseringen. Inkludert g/l cesium, var de merkbare ikke-alkaliløselige urenheter ved nivå større enn eller lik 1 ppm som gitt nedenfor:

51 g/l cesium

1 ppm kalsium

3 ppm silisium

2 ppm bor

Eksempel 5C

Kalsiumhydroksid ble tilført til 250 ml 90-95 °C cesiumsulfatrløsning analysert i Eksempel 1. Totalt ble 3,2 g kalsiumhydroksid tilført. Det ble benyttet en reaksjonstid på 30 minutter ved temperatur i området 90-95 °C. Vann ble tilført etter behov for å holde et konstant volum. Den uløselige rest ble deretter fjernet fra den 90-95 °C reaksjonsslurrien ved filtrering, hvorved det ble utvunnet et fortynnet filtrat av løselig cesiumsulfat og cesiumhydroksid. pH'en i det 215 ml utvundne filtrat var 12,87 ved romtemperatur.

Det var klart merkbart at vekten av filtreringsresten fra denne test for kalking ved høyere temperatur var betydelig mindre enn ved testen ved lavere temperatur i Eksempel 5A, hvilket indikerte betydelig lavere omdannelse av alkalisulfat til hydroksid ved høyere reaksjonstemperatur.

Et volum på 195 ml utvundet filtrat ble deretter nøytralisert ved bruk av 0,2 ml svovelsyre. Igjen var det ingen utfelling ved nøytraliseringen. Tilførselen av svovelsyre (ikke maursyre) var konsistent med 1716 ppm alkalisulfat omdannet først til hydroksid og deretter til sulfat ved nøytraliseringen.

Det ble ikke tilført kaliumkarbonat for å sikre at graden av omdannelse angitt var nøyaktig og ikke påvirket av eventuelt overskudd av fritt kaliumkarbonat i løsning. Dette er analogt med hva som ble gjort i trinn 1 i Eksempelene 4A og 4B. I tillegg kan Eksempel 5A ovenfor anses som nøyaktig ettersom et lite underskudd av kaliumkarbonat ble tilført for å utfelle alle de relevante urenheter, slik det fremgår av de resulterende kjemiske renhetsnivåer.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et cesiumsalt,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten omfatter:
 - 5 a) å reagere en cesiumsulfatholdig løsning med kalk for å danne 1) en løsning omfattende i det minste cesiumhydroksid og 2) en rest omfattende kalsiumsulfat;
 - b) å fjerne resten fra løsningen; og
 - c) å omdanne cesiumhydroksidet i nevnte løsning til minst én type cesiumsalt.
- 10 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, som videre omfatter å repetere trinnene a) til c) én eller flere ganger med løsningen hver gang resulterende i trinn c).
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, som videre omfatter å repetere trinnene a) til c) inntil i hovedsak intet cesiumsulfat foreligger i løsningen resulterende i trinn c).
- 15 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor trinnet med omdannelse omfatter tilførsel av minst én syre til løsningen.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, hvor syren er maursyre.
- 20 6. Fremgangsmåte ifølge krav 4, hvor syren er valgt blant eddiksyre, sitronsyre, saltsyre, hydrogenbromidsyre, jodsyre, salpetersyre, smørsyre, propionsyre, oksalsyre og salisylysyre.
- 25 7. Fremgangsmåte ifølge krav 4, hvor syren foreligger i en mengde tilstrekkelig til å omdanne i hovedsak alt cesiumhydroksid til et cesiumsalt.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 4, hvor mengden syre benyttet er tilstrekkelig til å nøytralisere nevnte løsning.
- 30 9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor nevnte cesiumsulfatholdige løsning foreligger ved en temperatur fra ca. 0 °C til ca. 100 °C.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor nevnte cesiumsulfatholdige løsning foreligger
35 ved en temperatur fra 0 til 50 °C.
11. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor cesiumsulfatholdige løsning foreligger ved en temperatur fra 0 til 30 °C.

15

12. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor den cesiumsulfatholdige løsning inneholder fra ca. 1 vekt% til ca. 50 vekt% cesiumsulfat som er løselig i nevnte løsning.
13. Fremgangsmåte ifølge krav 12, hvor nevnte cesiumsulfatholdige løsning inneholder
5 fra 1 vekt% til 10 vekt% cesiumsulfat som er løselig i løsningen.
14. Fremgangsmåte ifølge krav 12, hvor den cesiumsulfatholdige løsning inneholder ca. 5 vekt% cesiumsulfat som er løselig i nevnte løsning.
- 10 15. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor fra ca. 8 vekt% til ca. 25 vekt% av cesiumhydroksidet dannes og foreligger i nevnte løsning i trinn b) hvorved vektprosentandelen er basert på det opprinnelig inneholdte cesiumsulfat i løsningen.
- 15 16. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor pH i løsningen i trinn b) er fra ca. 12,5 til ca. 13,5, som målt ved romtemperatur.
17. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor kalken er lesket kalk, hydrert kalk eller begge.
18. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor nevnte kalk er kalsiumoksid.
- 20 19. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor nevnte løsning omfattende i det minste cesiumhydroksid videre omfatter cesiumsalter forskjellig fra cesiumhydroksid.
20. Fremgangsmåte ifølge krav 19, hvor nevnte cesiumsalter er valgt blant
25 cesiumsulfat, cesiumformiat eller kombinasjoner derav.
21. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor nevnte rest videre omfatter magnesiumhydroksid, overskudd av kalsiumhydroksid, metallurenheter eller kombinasjoner derav.
- 30 22. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor den videre omfatter å tilføre minst én løselig karbonatkilde til løsningen fra trinn b), for å utfelle urenheter, og å fjerne nevnte urenheter før fortsettelse med trinn c).
- 35 23. Fremgangsmåte ifølge krav 22, hvor den løselige karbonatkilde omfatter karbondioksid, karbonater og/eller bikarbonater av cesium, rubidium, kalium, natrium eller litium, eller kombinasjoner derav.