

1281/96

2014

62.405/MA

71103
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

K I V O N A T

Eljárás cézium- és rubídiumsó-oldat előállítására

A találmány ~~tárgya~~ ^(típusért) eljárás $1,6 - 3,3 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű Cs- és Rb-sóoldat előállítására nem kalcinált pollucit és/vagy kalcinált lepidolit hidrotermális feltárása, az oldhatatlan anyagtól végzett elkülönítése, adott esetben a Ca^+ és Li^+ -ionok CO_2 -vel végzett kezelése, a kicsapódott karbonátok elválasztása, Cs- és Rb-sók sav- vagy savanhidrid hozzáadással végzett képzése útján, ahol a feltárást forgó csőautoklávban végzik, és az SiO_2 CaO-hoz viszonyított aránya 1:2,5 és 1:1,25 között van.

P/

62.405/MA

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Eljárás cézium- és rubídiumsó-oldat előállítására

A találmány tárgya eljárás 1,6 és 3,3 g/cm³ közötti sűrűségű cézium- és rubídiumsó-oldat előállítására nem kalcinált pollucit és/vagy kalcinált lepidolit 0,5-3 órán belül, 200-280°C hőmérsékleten és 15 - 65 bar nyomáson, valamint 8 és 18 tömeg% közötti szuszpenziósűrűség mellett végzett hidrotermális feltárása, az oldhatatlan anyagoktól történő elkülönítése, adott esetben a kalcium- és lítiumionok széndioxid gázzal végzett kezelése és a kicsapódott karbonátoknak a feltárási szűrletből végzett elválasztása, valamint a cézium- és rubídiumsók sav vagy savanhidrid legalább pH = 6 értékig végzett hozzáadásával történő képzése útján, mimellett a cézium- és rubídiumsó-oldat sűrűségének elérésére a kicsapódott karbonátok elválasztása és/vagy a sav vagy savanhidrid hozzáadása után az elegyet bepárlással besűrítjük.

A "Cvetrije metalli" című - nem vastartalmú fémek szovjet folyóirat , II. köt., 5. sz., 57-59. old. (1961) közleményből ismeretes egy módszer cézium-karbonát előállítására pollucit-spodumen koncentrátum hidrotermális feltárására. E módszernél a kalcinált ásványi anyagokat vizes Ca(OH)₂-oldattal 220°C hőmérsékleten és 20 atm. nyomáson 4 órán át hidrotermális feltárásnak vetik alá, aholis az optimális feltárási körülményeket egy mól SiO₂-re számított 3 mól Ca(OH)₂-vel érik el. Az

ásványban jelenlévő cézium 88,3 %-át tudták kinyerni és az alumo-cézium timsó átkristályosításával egy 99 %-nál nagyobb tisztaságú céziumsót tudtak előállítani. A 79/4949 számú Chemical Abstracts referátumból továbbá ismert egy módszer Cs_2CO_3 CsHCO_2 -vé alakítására, melynek során a karbonát hangyasavval reagál vízben.

A 4 237 954.7 számú német szabadalmi bejelentés továbbá eljárást ír le $1,6 - 3,3 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű cézium- és rubídiumsó-oldatok előállítására cézium- és rubídiumtartalmú ásványi anyagok hidrotermális feltárása útján, mely eljárásnak a bevezetőben említett előnyei vannak.

A találmányi feladat abban áll, hogy a technika adott állásából kiindulva olyan eljárást fejlesszünk ki, amely nagy kitermelés mellett és 8 tömeg%-nál nagyobb szuszpenziósűrűség felett a felhasznált ásványi anyag őrlési fokának csökkentését teszi lehetővé szilíciumoxidra számított kisebb kalcium-oxid felesleg mellett.

A feladatot a találmány szerinti úgy oldjuk meg, hogy nem kalcinált 0,5 mm-ig terjedő átlagos szemcseméretű pollucitot és/vagy kalcinált lepidolitot egy forgó csőautoklávban tárunk fel úgy, hogy a SiO_2/CaO molarány 1:2,5 és 1:1,25 között van.

A szuszpenziósűrűséget úgy definiáljuk, hogy az a pollucit és/vagy lepidolit, valamint a nem oldott kalcium-oxid, illetve kalcium-hidroxid koncentrációja a vízben.

Meglepetésszerűen, a megadott eljárási körülmények között, a forgó csőreaktorban végzett hidrotermális feltárás során az ásványi anyagban lévő cézium és rubídium általában több, mint 90

tömeg%-a nyerhető ki és alakítható át gazdaságosan 1,6 és 3,3 g/cm³ közötti sűrűségű cézium- és rubídiumsó-oldattá, ahol úgy a 0,5 mm-ig terjedő átlagos szemcseméretű ásványi anyagok őrlési ráfordítása, mint a kalcium-oxid fölöslege az ásványban lévő szilícium-oxidhoz képest viszonylag kicsi.

Az eljárás további, előnyös foganatosítása a 2. igénypont-ban leírtak szerint történik. A találmány szerinti eljárás ilyen módon történő foganatosítása lehetővé teszi 1,6 - 3,3 g/cm³ sűrűségű rubídiumsó-oldatok oly módon történő előállítását, hogy olyan feltárási oldatokat kapunk, amelyeket kevésbé kell bepárolni, s így az eljárás olcsóbban kivitelezhető.

A cézium- és rubídiumsó-oldatokat előnyös módon úgy állítjuk elő, hogy adott esetben a kalcium-, valamint lítiumionok elválasztása után visszamaradt feltárási oldat reagáltatására savként hangyasavat, ecetsavat, citromsavat, sósavat, brómhidrogént vagy kénsavat vagy savanhidridként szénmonoxidot, molibdén-trioxidot vagy volfrám-trioxidot használunk.

A cézium- és rubídiumsó-oldat sűrűsége tág határok között, előnyös módon úgy variálható, hogy ahhoz alkálifém- vagy földalkálifém-só telített oldatát keverjük hozzá, ahol mindkét sóoldat anionja azonos.

A találmány szerint előállított cézium- és rubídium-formiát oldatokat telített kálium-formiát oldatokkal keverjük össze 1,6 - 2,26 g/ml sűrűség beállítására céljából, és a találmány szerint előállított cézium- és rubídium-bromid oldatokat telített kalcium-bromid oldatokkal keverjük 1,68 - 1,80 g/ml sűrűségű sóoldatokká.

Az egész eljárásnál előnyösnek bizonyult a lítium előállításnál elválasztott karbonátok és a hidrotermális feltárás után visszamaradt oldhatatlan szilárd anyag adalékanyagként történő felhasználása nyers cementörleményekben. Ezáltal a javasolt eljárás csaknem melléktermék nélküli.

A találmány a következő példákkal közelebbről is szemlélítjük.

Összehasonlító anyag

tartalom pollucit nyersanyagban

tömeg%

Cs	23,5
Rb	0,97
Al	8,9
Na	1,07
K	1,09
Li	0,30
Ca	0,08
SiO ₂	51,6

A következő kísérleteket a nem kalcinált pollucittal végeztük.

1. példa

Izapoló tartályban pollucitból, kalcium-hidroxidból és vízből 12 tömeg%-os szuszpenziót állítunk elő és azt előmele-

gítjük. A szilícium-dioxid:kalcium-oxid mólarány 1;1,4. Az adag térfogata 8 cm^3 . Ezt a szuszpenziót egy forgó csőautoklávba tápláljuk. A forgó csőautokláv egy vízszintesen csapágyazott, körülbelül 13 m^3 össztérfogatú és kb. 9 m^3 üzemtérfogatú hengeres nyomás alatti tartály. A forgó csőautoklávot fogaskerék meghajtóművel forgatjuk, aholis az két sebességgel (4, illetve 7 fordulat/perc) működtethető. A melegítés úgy történik, hogy a szuszpenzióba direkt úton gőzt fújunk be. A pollucit feltárását forgatás közben, körülbelül 220°C hőmérsékleten és 21 - 23 bar nyomáson 1,5 órán át végezzük. A reakcióidő elteltével a nyomást leeresztjük és a maradék nyomás segítségével a szuszpenziót a szűrőberendezés tartályába nyomjuk. Az autoklávot vízzel, körülbelül 150°C -on mossuk, és a mosóvizet szintén a szűrőberendezés tartályába nyomatjuk. A feltáró oldatnak az elválasztása az oldhatatlan szilárd anyagoktól egy dobszűrőn történik. A szűrőpogácsát ezután ismét vízzel keverjük és nagynyomású szűrőgyertyákba vezetjük. A kapott szuszpenziót 150 bar-ig terjedő nyomáson a nagynyomású szűrőgyertyákon át víztelenítjük. Az elért maradék-nedvesség kisebb, mint 30 %. A szűrletből és mosóvízből álló átlátszó oldatot bepároljuk. Az előrehaladó vízpárologtatás alatt a feloldott szilárd anyagok kicsapódnak. A kiindulási térfogat kb. 15 %-ára végzett bepárlása után a visszamaradt szuszpenzióba széndioxidot fújunk be a kalcium- és lítiumionok karbonát alakban történő kicsapása érdekében. Ezután a szuszpenziót vízsugárszivattyúval végzett szűréssel átlátszó oldattá szűrjük. A szűrlethez hangyasavat adagolunk, míg 6-os pH-értéket érünk el. Az I. táblázatban szerepeltetett eredményeket egy

0,01 mm átlagos szemcseméretű pollucittal értük el.

2. példa

A hidrotermális feltárást az 1. példa szerint végezzük azzal a különbséggel, hogy a pollucit átlagos szemcsemérete 0,2 mm. Ennek a feltárásnak eredményeit a II. táblázat tünteti fel.

3. példa

A hidrotermális feltárást az 1. példa szerint végezzük azzal a különbséggel, hogy az oldhatatlan szilárd anyagok mosási szűrletét a következő feltárási bekeveréséhez használjuk fel. Az eredményeket a III. táblázat tünteti fel. A III. táblázat 2. oszlopában a mindenkori frissen felhasznált ásványi savban jelenlévő cézium mennyisége, és 3. oszlopában az előző feltárási mosószűrletében lévő céziummennyiség van feltüntetve. A 4. oszlop az eredeti és a mosószűrlet-mennyiségek összegét, a 6. oszlop a tömegszázalékokat, és a 7. oszlop az eredeti és a mosószűrletekből álló feltárási szűrlet abszolút céziumtartalmát tünteti fel. A 8. oszlopban a százalékos céziumkitermelést adjuk meg az ásványi anyagban jelenlévő tartalomhoz viszonyítva.

4. példa

A hidrotermális feltárást a 3. példával analóg módon végezzük, azzal a különbséggel, hogy 0,2 mm átlagos szemcseméretű pollucitot használunk. Az eredményeket a IV. táblázatban foglaljuk össze, ahol az egyes oszlopok jelentése a III. táblázat oszlopaival analóg.

5. példa

1,6 - 2,26 g/ml sűrűségű cézium- és rubídium tartalmú sóoldatokat kapunk oly módon, hogy a találmány szerint előállított, V. táblázat szerinti rubídium-formiát oldatot telített kálium-formiát oldattal keverjük össze.

6. példa

1,58 - 1,80 g/ml sűrűségű, cézium- és rubídium tartalmú sóoldatokat állítunk elő úgy, hogy a VI. táblázat szerinti, találmány szerint előállított cézium-, rubídium oldatokat telített kalcium-bromid oldattal keverjük.

I. T Á B L Á Z A T

Pollucit feltárás kalcium-hidroxiddal

$\text{SiO}_2:\text{CaO} = 1:1,4/12$ %-os szuszpenzió/220°C-on, 1,5 óra reakcióidő/átlagos szemcseméret 0,01 mm.

betáplálás kihozatal kihozatal a betáplált
pollucitra számítva

<u>pollucit</u>	<u>szűrlet</u>	<u>Cs</u>	<u>Cs tömeg%</u>
Cs	kg	tömeg%	kg
102	14760	0,6	93,2 91,4

II. T Á B L Á Z A TPollucit feltárás kalcium-hidroxiddal

$\text{SiO}_2:\text{CaO} = 1:1,4/12$ %-os szuszpenzió/ 220°C -on, 1,5 óra
reakcióidő/átlagos szemcseméret 0,2 mm.

betáplálás kihozatal kihozatal a betáplált
pollucitra számítva

<u>pollucit</u>	<u>szűrlet</u>	<u>Cs</u>	<u>Cs tömeg%</u>	
Cs	kg	tömeg%	kg	
Kg				
89	13250	0,60	80,1	90

III. T Á B L Á Z A T

Pollucit feltárás mosási szűrlet keringetéssel

$\text{SiO}_2:\text{CaO} = 1:1,4/12$ %-os szuszpenzió/220°C-on, 1,5 óra
reakcióidő/átlagos szemcseméret 0,2 mm.

betáplálás		kihozatal		kihozatal a a betáplált pollucitra számítva		
kísérlet	pollucit	oldat	szűrlet	Cs		Cs
száma	Cs	Cs	kg	tömeg%	kg	tömeg%
	kg	kg				
2.	102	6,7	14763	0,67	99,5	91
3.	102	12,8	14753	0,74	108,7	94
4.	102	18,9	14425	0,79	113,7	93
5.	102	15,3	14666	0,72	106,1	89
6.	102	17,0	14522	0,75	108,8	90

IV. T Á B L Á Z A T

Pollucit feltárás mosási szűrlet keringetéssel

SiO₂:CaO = 1:1,4/12 %-os szuszpenzió/220°C-on, 1,5 óra
reakcióidő/átlagos szemcseméret 0,2 mm.

betáplálás		kihozatal			kihozatal a betáplált pollucitra számítva	
kísérlet	pollucit	szűrlet		Cs	Cs	
száma	Cs	Cs	kg	tömeg%	kg	tömeg%
	kg	kg				
A.	89	7,2	13291	0,66	87,3	90
B.	89	10,6	13081	0,69	90,2	89,4
C.	89	14,7	13180	0,70	92,9	87,8
D.	89	16,0	13300	0,73	97,0	91
E.	89	15,2	13424	0,71	95,8	90,6

V. T Á B L Á Z A T

HCOOCs/Rb-oldat keverék; előállítás pollucitból egy
20°C-on telített HCOOK-oldattal

tömeg%		tömeg%		sűrűség 20°C-on
HCOOCs/Rb : HCOOK		HCOOCs/Rb : HCOOK		g/ml

100	: -	100	: -	2,264
90	: 10	92,9	: 7,1	2,194
80	: 20	85,2	: 14,8	2,125
70	: 30	77,1	: 22,9	2,055
60	: 40	68,4	: 31,6	1,986
50	: 50	59,1	: 40,9	1,916
40	: 60	49,0	: 51,0	1,846
30	: 70	38,2	: 61,8	1,777
20	: 80	26,5	: 73,5	1,707
10	: 90	13,8	: 86,2	1,638
-	: 100	-	: 100	1,568

VI. T Á B L Á Z A T

Cs/RbBr-oldat keveréke telített CaBr₂-oldattal

Cs/Rbr : CaBr₂ Cs/RbBr : CaBr₂ sűrűség 20°C-on
g/ml

100	:	-	100	:	-	1,682
90	:	10	89,3	:	10,7	1,695
80	:	20	78,8	:	21,2	1,708
70	:	30	68,4	:	31,6	1,721
60	:	40	58,2	:	41,8	1,734
50	:	50	48,1	:	51,9	1,747
40	:	60	38,2	:	61,8	1,760
30	:	70	28,5	:	71,5	1,773
20	:	80	18,8	:	81,2	1,786
10	:	90	9,3	:	90,7	1,799
-	:	100	-	:	100	1,812

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

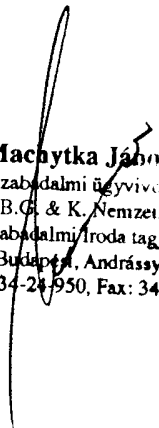
1. Eljárás 1,6 és 3,3 g/cm³ közötti sűrűségű cézium- és rubídiumsó-oldat előállítására nem kalcinált pollucit és/vagy kalcinált lepidolit 0,5-3 órán belül, 200-280°C hőmérsékleten és 15-65 bar nyomáson, valamint 8 és 18 tömeg% közötti szuszpenziósűrűség mellett végzett hidrotermális feltárása útján az oldhatatlan szilárd anyagoktól történő elkülönítése, adott esetben a kalcium- és lítiumionok széndioxid gázzal végzett kezelése és a kicsapódott karbonátoknak a feltárási szűrletből végzett elkülönítése, valamint a cézium- és rubidiumsók sav vagy savanhidrid legalább pH = 6 értékig végzett hozzáadásával történő képzése útján, mimellett a cézium- és rubídiumsó-oldat sűrűségének elérésére a kicsapódott karbonátok elkülönítése és/vagy a sav vagy savanhidrid hozzáadása után az elegyet bepárlással besűrítjük, azzal j e l l e m e z v e, hogy 0,5 mm-ig terjedő átlag-szemcseméretű nem kalcinált pollucitot és/vagy kalcinált lepidolitot forgó csőautoklávban tárunk fel, mimellett a szilícium-dioxid kalcium-oxidhoz viszonyított molaránya az 1:2,5 és 1:1,25 között van.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a karbonátok elkülönítése után kapott első szűrletet és/vagy mosószűrletet, mint hozzákevert folyadékot a következő feltárásban használjuk fel.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hidrotermális feltárást körülbelül 1:1,4 szilícium-dioxid:kalcium-oxid molarány és körülbelül 15 tömeg% szuszpenziósűrűség mellett végezzük.

4. Az 1-3. igénypontok egyike vagy többje szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a cézium- és rubídiumsó-oldathoz egy olyan alkálifém- vagy alkáliföldfém-só telített oldatát keverjük hozzá, ahol a sóoldatok anionja azonos.

A meghatalmazott


Machytka János
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

Mold.
Per