

(19)



(10) **LT 3450 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3450**

(51) Int.Cl.⁵: **C01D 17/00**

(21) Paraiškos numeris: **IP1454**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 10**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 11 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 10 25**

(31,32,33) Prioritetas: **42 37 954.7, 1992 11 11, DE**

(72) Išradėjas:

Horst Prinz, DE
Hartmut Hofmann, DE
Klaus Koebele, DE
Marion Wegner, DE

(73) Patent savininkas:

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, Reuterweg 14, D-60271 Frankfurt am Main, DE

(74) Patentinis patikėtinis:

Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Didelio tankio cezio ir rubidžio druskų tirpalo gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas siejamas su didelio tankio cezio ir rubidžio druskų tirpalo gavimo būdu. Pagal išradimą nekalcinuotą polucitą ir/arba kalcinuotą lepidolitą sumala iki $< 0,1$ mm dalelių dydžio, tada hidrotermiškai tirpina nuo vienos iki trijų valandų 200-280°C temperatūroje, 20-40 barų slėgyje su $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esant suspensijos tankiui nuo 4 iki 15 svorio % bei $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ moliniam santykiui $\geq 1:2$, netirpias kietas medžiagas nufiltruoja ir perplauna, kalcį ir litį pašalina iš filtrato, paleidę per tirpalą anglies dioksido dujas ir nufiltravę iškritusį karbonatą, likusį tirpalą koncentruoja, ir pridėję rūgšties arba rūgšties anhidrido iki pH reikšmės apie 6, gauna cezio ir rubidžio druskas, o po tirpinimo atskirą filtratą apdoroja hidrotermiškai daugelį kartų.

Šis išradimas siejamas su didelio tankio cezio ir rubidžio druskų tirpalų, (t.y. tokių tirpalų, kurių tankis yra nuo 1,6 iki 3,3 g/cm³) gavimo būdu, hidrotermiškai tirpinant cezio ir rubidžio turinčius mineralus.

Žurnale "Cvetnyjie metally" (tarybinis spalvotųjų metalų žurnalas) t. II, Nr.5, p. 57-59 aprašytas polucito ir spodumento koncentrato hidroterminio tirpinimo būdas, naudojamas cezio karbonatui gauti. Pagal šį būdą kalcinuotus mineralus tirpina hidrotermiškai 4 valandas su vandeniniu Ca(OH)₂ tirpalu 220°C temperatūroje 20 atmosferų slėgyje, o optimalios tirpinimo sąlygos yra 3 moliai Ca(OH)₂ vienam moliui SiO₂. Taip iš mineralo galima išgauti 88,3% jame esančio cezio, o perkristalinant aliuminio-cezio alūną, gauti daugiau kaip 99% grynumo cezio druską. Be to, Chemical Abstracts referate 79/4949v (1973) aprašytas Cs₂CO₃ apdorojimo būdas, pagal kurį karbonatas reaguoja vandenyje su skruzdžių rūgštimi.

Šio išradimo tikslas - pateikti nebrangų didelio tankio cezio ir rubidžio druskų tirpalų (t.y. tokių tirpalų, kurių tankis yra nuo 1,6 iki 3,3 g/cm³) gavimo būdą, kuris leistų gerai išimti mineraluose esanti cezių ir rubidių.

Pagal išradimą šis tikslas pasiekiamas taip: nekalcinuotą polucitą ir/arba kalcinuotą lepidolitą sumala iki < 0,1 mm dalelių dydžio, tada hidrotermiškai tirpina nuo vienos iki trijų valandų 200-280°C temperatūroje, 20-40 barų slėgyje su Ca(OH)₂, esant suspensijos tankiui nuo 4 iki 15 svorio % bei SiO₂:CaO moliniam santykiui ≥ 1:2, netirpias kietas medžiagas nufiltruoja ir perplauna, kalcį ir litį pašalina iš filtrato, paleidę per tirpalą anglies dioksido dujas ir nufiltravę iškritusį karbonatą, likusį tirpalą koncent-

ruoja, ir pridėję rūgšties arba rūgšties anhidrido iki pH reikšmės apie 6, gauna cezio ir rubidžio druskas, o po tirpinimo atskirtą filtratą apdoroja hidrotermiškai daugelį kartų. Suspensijos tankis nustatomas kaip polucito arba lepidolito bei neištirpusio CaO arba Ca(OH)_2 koncentracija.

Visai netikėtai, jei filtratą, gautą atskyrus netirpias kietas medžiagas, ne mažiau kaip tris kartus apdoroja hidrotermiškai, iš nekalcinuoto polucito ir/arba kalcinuoto lepidolito, sumalto iki $< 0,1$ mm dalelių dydžio ir po to hidrotermiškai tirpinto nuo vienos iki trijų valandų $200-280^\circ\text{C}$ temperatūroje $20-40$ barų slėgyje su Ca(OH)_2 , išgauna daugiau kaip 80% mineraluose esančio cezio ir rubidžio, kuriuos nebrangiai perdirba į didelio tankio cezio ir rubidžio druskų tirpalą.

Šiame išradime teikiamas būdas turi tą privalumą, kad daugelį kartų hidrotermiškai apdorojus filtratą, gaunamas tirpalas su ne mažiau kaip 3 kartus didesne cezio ir rubidžio hidroksidų koncentracija, kuri reikia mažiau koncentruoti, norint gauti didelio tankio cezio ir rubidžio druskų tirpalą (t.y. tokį tirpalą, kurio tankis yra nuo $1,6$ iki $3,3 \text{ g/cm}^3$), ir todėl šis gavimo būdas yra pigesnis.

Kiti šio būdo privalumai nurodyti išradimo apibrėžties 2-5 punktuose.

Pagal šį išradimą tirpinimo metu suspensija yra maišoma taip, kad užkertamas kelias tiek sedimentacijai, tiek flotacijai. Tai padaroma, tirpinimo metu keičiant tam tikrais intervalais maišiklio sukimosi kryptį, arba paleidžiant maišiklį atskirais laiko intervalais.

Šis cezio ir rubidžio druskų tirpalų gavimo būdas patogus todėl, kad po kalcio ir ličio atskyrimo liku-

siam tirpalui neutralizuoti galima naudoti skruzdžių rūgštį, acto rūgštį, citrinos rūgštį, chloro vandenilio rūgštį, bromo vandenilio rūgštį arba sieros rūgštį, rūgščių anhidridus - anglies monoksida, molibdeno trioksida ar volframo trioksida.

Cezio ir rubidžio druskų tirpalų gavimo požiūriu ypač patogu tai, kad filtratas, atskirtas po hidroterminio tirpinimo, dar iki 6 kartų gali būti hidrotermiškai apdorojamas. Be to, teikiamo gavimo būdo privalumas yra tas, kad atskirti karbonatai naudojami ličiui gauti, o likusios netirpios kietos medžiagos tinka kaip žaliavos cemento gamybai.

Prisotinto cezio ir rubidžio tirpalo tankį galima keisti plačiame intervale, pridėjus tokio šarminio arba žemės šarminio metalo druskos tirpalo, kad abiejų druskų tirpalų anijonai būtų tie patys.

Norint gauti nuo 1,6 iki 2,26 g/ml tankio tirpalus, geriausia pagal šią išradimą gautus sočius cezio ir rubidžio formiato tirpalus maišyti su sočiu kalio formiato tirpalu, o norint gauti nuo 1,68 iki 1,81 g/ml tankio tirpalus, geriausia pagal šią išradimą gautus sočius cezio ir rubidžio bromido tirpalus maišyti su sočiu kalcio bromido tirpalu.

Šią išradimą detaliau paaiškina toliau teikiami pavyzdžiai.

Bandytos medžiagos

Elementas	Pradinis polucitas %	Lepidolitas, kalcinuotas 800°C temperatūroje, %
Cs	23,5	0,56
Rb	0,97	3,3
Al	8,9	15,2
Na	1,07	0,24
K	1,09	7,2
Li	0,30	1,31
Ca	0,08	n.n.*
SiO ₂	51,6	52,3

* n.n. - nenustatyta

5

Toliau aprašomi bandymai, atlikti su nekalcinuotu polucitu ir kalcinuotu lepidolitu.

1 PAVYZDYS

10

Hidroterminiam tirpinimui į 300 l talpos per dvigubą sienelę karšta alyva šildomą autoklavą su maišikliu, kurio temperatūrai matuoti įtaisytas termoelementas, o slėgiui matuoti - manometras, prideda 8,92 kg polucito (dalelių dydis < 0,08 mm), 11,34 Ca(OH)₂ ir 232,5 kg vandens (atitinka 8% suspensiją). Autoklavą kaitina iki nominalios 230°C temperatūros ir išlaiko šioje temperatūroje 3 valandas. Tuo metu reakcijos mišinį maišo su pertrūkiais (maišymas 1 minutė, pertrauka 15 minučių).

15

20

Pasibaigus reakcijai, autoklavą atšaldo iki kambario temperatūros. Suspensiją nufiltruoja pres-filtru, didindami slėgį iki 5 barų. Filtro pyragą perplauna. Viso surenka 251,8 kg filtrato ir perplovimo vandens.

25

Kito bandymo, atlikto tokiu pat būdu, kaip ir pirmasis, metu surenka 286,9 kg filtrato ir perplovimo vandens.

Abiejų bandymų tirpalus sujungia ir analizuoja.

	Kiekis, kg	Išėmimas, %
Cs	4,158	99,2
Rb	0,167	96,4
Na	0,175	91,7
K	0,194	100
Li	0,011	19,9

5 Skaidrų tirpalą, gautą sumaišius filtratą ir plovimo vandenį, gerokai nugarina. Garinant pradeda kristi kietų medžiagų nuosėdos. Išgarinus 517 kg vandens, per gautą suspensiją pučia anglies dioksida, kad kalcio ir ličio karbonatai iškristų į nuosėdas. Po to suspensiją filtruoja per filtrą su vakuumu ir gauna 21,35 kg gelsvai rudos spalvos tirpalo, kurio tankis kambario temperatūroje 1,367 g/ml.

15 Į filtratą porcijomis prideda skruzdžių rūgštis, kol pH reikšmė pasiekia 6. Tam reikia 1,742 g koncentruotos skruzdžių rūgštis (98-100 svorio %). Po to tirpalą vėl garina. Virimo temperatūra, kuri pradžioje yra 108°C, tirpalą garinant, kyla.

20 Kai virimo temperatūra yra 118,6°C, paima tirpalo bandinį ir jį atšaldo. Kambario temperatūroje tirpalo tankis 1,769 g/ml. Nustatytas toks ryšys tarp virimo temperatūros ir tankio:

Virimo temperatūra, °C	Tankis 20°C temperatūroje, g/ml
118,6	1,769
127,0	1,960
145,3	2,261
146,2	2,270
147,0	2,274

Galima gauti 8 kg cezio ir rubidžio druskų tirpalo, kurio tankis 2,27 g/ml. Pagal analizės duomenis tirpale yra tokios medžiagos:

Cs	52,0 %
Rb	2,08 %
Na	2,19 %
K	2,43 %
Ca	32 g/t
Mg	< 5 g/t

5

2 PAVYZDYS

Hidroterminį tirpinimą atlieka taip pat, kaip ir 1 pavyzdyje, tik su tuo skirtumu, kad polucitą sumala iki < 0,04 mm dalelių dydžio, o tirpina 200°C temperatūroje. Rezultatai pateikti 1 lentelėje.

10

3 PAVYZDYS

Hidroterminį tirpinimą atlieka taip pat, kaip 1 pavyzdyje, tik su tuo skirtumu, kad polucitą sumala iki < 0,1 mm dalelių dydžio, o tirpina 280°C temperatūroje. Rezultatai pateikti 2 lentelėje.

15

4 PAVYZDYS

20

Hidroterminį tirpinimą atlieka 2 l talpos autoklave taip pat, kaip 1 pavyzdyje, tik su tuo skirtumu, kad suspensijos tankis yra 15 svorio %. Rezultatai pateikti 3 lentelėje.

25

5 PAVYZDYS

Hidroterminį tirpinimą atlieka 2 l talpos autoklave taip pat, kaip 1 pavyzdyje, tik su tuo skirtumu, kad

30

kaip žaliavą naudoja kalcinuotą lepidolitą (800°C) ir hidroterminį tirpinimą atlieka tokiose sąlygose:

Sumalimas	< 0,1 mm
SiO ₂ : CaO	1 : 3

5 Rezultatai pateikti 4 lentelėje.

6 PAVYZDYS

10 1-5 pavyzdžiuose pademonstruoto nekalcinuoto polucito arba kalcinuoto lepidolito vienkartinį hidroterminį tirpinimą atlieka išradime teikiamu būdu.

15 Hidroterminį tirpinimą atlieka 2 l talpos autoklave taip pat, kaip 1 pavyzdyje, tik su tuo skirtumu, kad filtratą į hidroterminį tirpinimą prideda keletą kartų. Rezultatai pateikti 5 lentelėje.

20 5 lentelės 2 ir 3 stulpeliuose pateikti cezio ir rubidžio kiekiai šviežiai pridedamuose mineraluose. 4 stulpelyje pateikiami kiekiai filtrato, naudojamo kitam tirpinimui. 5-8 stulpeliuose teikiami santykiniai ir absoliutūs cezio ir rubidžio kiekiai, kurie pasiekiami filtrate. 9 ir 10 stulpeliuose teikiamos procentinės cezio ir rubidžio dalys, išimamos iš pridėtų mineralų tame hidroterminiame tirpinime.

7 PAVYZDYS

30 Šiame pavyzdyje didelio tankio cezio ir rubidžio tirpalą gauna, pridedant į 6 pavyzdyje gautą cezio ir rubidžio hidroksidų tirpalą (6,285 kg, 50 svorio %) vandenilio peroksido (30 %) ir apdorojant 2,277 kg volframo trioksidu. Pakaitinus suspensiją iki virimo temperatūros, visas volframo trioksidas ištirpsta. Tirpalą garina, kol prasideda kristalizacija, atšaldo ir

atskiria iškritusius kristalus. Gauna 6,085 kg cezio ir rubidžio volframo tirpalo, kurio tankis 20°C temperatūroje yra 2,95 g/ml.

5 **8 PAVYZDYS**

Šiame pavyzdyje gauna sotų cezio ir rubidžio druskų tirpalą, kurio tankis nuo 1,6 iki 2,25 g/ml, maišant pagal šią išradimą gautą cezio ir rubidžio formiato tirpalą su prisotintu kalio formiato tirpalu taip, kaip parodyta 6 lentelėje.

9 PAVYZDYS

15 Šiame pavyzdyje gauna sotų cezio ir rubidžio druskų tirpalą, kurio tankis nuo 1,68 iki 1,81 g/ml, maišant pagal šią išradimą gautą cezio ir rubidžio bromido tirpalą su prisotintu kalcio bromido tirpalu taip, kaip parodyta 7 lentelėje.

1 lentelė

Polucito tirpinimas su $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 2$, suspensija 8%, 200°C, reakcijos trukmė 3 h, dalelių dydis < 0,04 mm.

Pridejimas		Išeiga						Santykinis išėmimas iš polucito	
Polucitas		Filtratas		Cs		Rb		Cs	Rb
Cs, kg	Rb, kg	kg		%	kg	%	kg	%	%
4,192	0,173	629		0,66	4,146	0,028	0,173	98,9	100

2 lentelė

Polucito tirpinimas su Ca(OH)_2

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 2$, suspensija 8%, 280°C, reakcijos trukmė 3 h, dalelių dydis < 0,1 mm.

Pridėjimas		Išėiga				Santykinis išėimas iš polucito	
Polucitas		Filtratas	Cs		Rb		Rb
Cs, kg	Rb, kg	kg	%	kg	%	kg	%
4,192	0,173	620	0,67	4,158	0,027	0,166	99,2
							96,0

3 lentelė

Polucito tirpinimas su Ca(OH)_2

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 2$, suspensija 15%, 230°C, reakcijos trukmė 3 h, dalelių dydis < 0,063 mm.

Pridėjimas		Išėiga				Santykinis išėimas iš polucito	
Polucitas		Filtratas	Cs		Rb		
Cs, kg	Rb, kg	kg	%	kg	%	kg	%
19,68	0,88	1391,3	1,24	17,31	0,059	0,82	93,5

4 lentelė

Lepidolito tirpinimas su Ca(OH)_2

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 3$, 230°C , reakcijos trukmė 3 h, išdegintas lepidolitas, dalelių dydis $< 0,1 \text{ mm}$.

Pridėjimas		Išėiga				Santykinis išėimas iš polucito	
Polucitas		Filtratas	Cs		Rb		
Cs, kg	Rb, kg	kg	%	kg	%	kg	%
0,168	0,99	1620,5	0,0095	0,154	0,050	0,81	81,8

Polucito tirpinimas su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir cikliniu apdorojimu

$\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 2$, suspensija 8%, 230°C , reakcijos trukmė 3 h, dalelių dydis $< 0,063$ mm.

Bandy- mo Nr.	Pridejimas				Išgaiga						Santykinis išėmimas iš polucito		
	Polucitas		Tirpalas		Filtratas	Cs		Rb		Cs			Rb
	Cs, g	Rb, g	Cs, g	Rb, g		%	g	%	g				
V45/I	12,3	0,55	-	-	1592,0	0,77	12,2	0,033	0,53	99,2	96,4		
V45/II	12,3	0,55	9,81	0,42	1625,6	1,24	20,2	0,056	0,91	84,5	89,1		
V45/III	12,3	0,55	15,81	0,71	1640,9	1,59	26,1	0,071	1,17	83,7	83,6		
V45/IV	12,3	0,55	20,27	0,91	1709,2	1,71	29,3	0,079	1,35	73,4	80,0		
V45/V	12,3	0,55	21,80	1,01	1661,4	1,82	30,3	0,087	1,44	69,1	78,2		

6 lentelė

Pagal šį išradimą iš polucito gauto HCOOC-Rb tirpalo maišymas su HCOOK tirpalu, prisotintu 20°C temperatūroje

5

Tūrio % HCOOC-Rb : HCOOK	Svorio % HCOOC-Rb : HCOOK	Tankis 20°C temperatūroje, 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

7 lentelė

Prisotinto Cs/RbBr tirpalo maišymas su prisotintu CaBr₂ tirpalu

5

Tūrio % Cs/RbBr : CaBr ₂	Svorio % Cs/RbBr : CaBr ₂	Tankis 20°C temperatūroje, 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

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Didelio tankio cezio ir rubidžio tirpalų gavimo būdas, hidrotermiškai tirpinant cezio ir rubidžio turinčius mineralus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nekalcinuotą polucitą ir/arba kalcinuotą lepidolitą sumala iki dalelių dydžio $< 0,1$ mm, tada hidrotermiškai tirpina nuo vienos iki trijų valandų $200-280^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, 20-40 barų slėgyje su $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esant suspensijos tankiui nuo 4 iki 15 svorio % bei $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ moliniam santykiui $\geq 1:2$, netirpias kietas medžiagas nufiltruoja ir perplauna, kalcį ir litį pašalina iš filtrato, paleidę per tirpalą anglies dioksido dujas ir nufiltravę iškritusį karbonatą, likusį tirpalą koncentruoja, ir pridėję rūgšties arba rūgšties anhidrido iki pH reikšmės apie 6, gauna cezio ir rubidžio druskas, o po tirpinimo atskirtą filtratą apdoroja hidrotermiškai daugelį kartų.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nekalcinuotą polucitą ir/arba kalcinuotą lepidolitą sumala iki $< 0,04$ mm dalelių dydžio.
3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad cezio ir rubidžio turinčius mineralus tirpina 200°C temperatūroje su $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
4. Būdas pagal vieną arba kelis nuo 1 iki 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad cezio ir rubidžio turinčių mineralų tirpinimo trukmė yra viena valanda.
5. Būdas pagal vieną arba kelis nuo 1 iki 4 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad cezio ir rubidžio turinčius mineralus tirpina, esant suspensijos tankiui 15 svorio %.

6. Būdas pagal vieną arba kelis nuo 1 iki 5 punktus,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tirpinimo metu
mišinį maišo, keičiant tam tikrais intervalais maišik-
lio sukimosi kryptį, arba paleidžia maišiklį atskirais
5 laiko intervalais.

7. Būdas pagal vieną arba kelis nuo 1 iki 6 punktus,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip rūgštį
naudoja skruzdžių rūgštį, acto rūgštį, citrinos rūgštį,
10 druskos rūgštį, bromo vandenilio rūgštį, sieros rūgštį,
arba kaip rūgšties anhidridą - anglies monoksida, mo-
libdeno trioksida arba volframo trioksida.

8. Būdas pagal vieną arba kelis nuo 1 iki 7 punktus,
15 b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad filtratą,
atskirtą po hidroterminio tirpinimo, dar iki 6 kartų
naudoja hidroterminiam cezio ir rubidžio turinčių mine-
ralų tirpinimui.

9. Būdas pagal vieną arba kelis nuo 1 iki 8 punktus,
20 b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad atskirtą
karbonatą naudoja ličiui gauti.

10. Būdas pagal vieną arba kelis nuo 1 iki 8 punktus,
25 b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad po hidroterminio
tirpinimo gautą netirpią kietą medžiagą naudoja kaip
žaliavą cemento gamyboje.

11. Būdas pagal vieną arba kelis nuo 1 iki 10 punktus,
30 b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad cezio ir rubidžio
druskų tirpalo koncentravimą ir prisotinimą atlieka,
maišant jį su prisotintu šarminio arba žemės šarminio
metalo druskos tirpalu taip, kad abiejų druskų tirpalų
anijonai būtų tokie patys.

12. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad sotų cezio ir rubidžio formiato tirpalą maišo
su sočiu kalio formiato tirpalu.
- 5 13. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad sotų cezio ir rubidžio bromido tirpalą maišo
su sočiu kalcio bromido tirpalu.