



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 92905

(13) C2

(51) МПК (2009)
C01D 17/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ РОЗЧИНІВ ГІДРОКСИДУ ЦЕЗІЮ

1

2

(21) а200709677

(22) 25.01.2006

(24) 27.12.2010

(86) РСТ/ЕР2006/000634, 25.01.2006

(31) 10 2005 003 999.5

(32) 27.01.2005

(33) DE

(46) 27.12.2010, Бюл.№ 24, 2010 р.

(72) ХАРМС ГЕРД Ю., DE, ШІДТ АЛЕКСАНДЕР,
DE, БІКК МАНФРЕД, DE, ХІЛЬДЕБРАНДТ ВОЛЬФ-
ГАНГ, DE

(73) ХЕМЕТАЛЛЬ ГМБХ, DE

(56) US 3207571 A 21.09.1965

DD268925 A1 14.06.1989

US 2002143209 A1 03.10.2002

DE 4313480 C1 14.04.1994

(57) 1. Спосіб одержання розчинів гідроксиду це-
зію, який **відрізняється** тим, що

- руду, що містить цезій, розкладають сірчаною кислотою з утворенням слабозначного на холоді гідрату цезійалюмінійсульфату (цезієвих галунів),
- утворені цезієві галуни як розчин відділяють від твердих залишків руди,
- із розчину цезієвих галунів осаджують алюміній з утворенням розчину сульфату цезію,
- одержаний розчин сульфату цезію піддають взаємодії з гідроксидом барію або гідроксидом стронцію з утворенням розчину гідроксиду цезію,
- у одержаний розчин гідроксиду цезію додають діоксид вуглецю або розчинний у гідроксидному розчині карбонат або гідрокарбонат лужних металів, а одержані продукти осадження відділяють з розчину, та
- очищений таким чином розчин гідроксиду цезію концентрують.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що утворений розчин сульфату цезію піддають взаємодії з гідроксидом барію.3. Спосіб за пп.1 або 2, який **відрізняється** тим, що як руду, що містить цезій, використовують поліцит.4. Спосіб за одним із пп.1-3, який **відрізняється** тим, що руда містить від 20 до 24мас.% цезію.5. Спосіб за одним із пп.1-4, який **відрізняється** тим, що вміст частинок розміром <100мкм в руді, що містить цезій, становить 90мас.%.6. Спосіб за одним із пп.1-5, який **відрізняється** тим, що розкладання здійснюють надстехіометри-

чною кількістю сірчаної кислоти (у перерахунку на витратну кількість руди).

7. Спосіб за одним із пп.1-6, який **відрізняється** тим, що при розкладанні співвідношення компонентів руда, що містить цезій (вміст Cs в якій становить від 20 до 24мас.%):вода:концентрована сірчана кислота становить 1,0:1,0 - 1,8:1,0 - 1,8.8. Спосіб за п.7, який **відрізняється** тим, що співвідношення компонентів становить 1,0:1,2 - 1,6:1,2 - 1,6.9. Спосіб за п.7, який **відрізняється** тим, що співвідношення компонентів становить 1,0:1,3 - 1,5:1,3 - 1,5.10. Спосіб за одним із пп.1-9, який **відрізняється** тим, що розкладання здійснюють таким чином, що суміш руди, що містить цезій, води та сірчаної кислоти протягом щонайменше 2 годин нагрівають при температурі >90°C.11. Спосіб за п.10, який **відрізняється** тим, що реакція розкладання триває щонайменше 3 години.12. Спосіб за п.10 або 11, який **відрізняється** тим, що мінімальна температура становить 100°C.13. Спосіб за п.10, який **відрізняється** тим, що мінімальна температура становить 120°C.14. Спосіб за одним із пп.1-13, який **відрізняється** тим, що максимальна температура реакції розкладання відповідає температурі кипіння реакційної суміші.15. Спосіб за одним із пп.1-14, який **відрізняється** тим, що при розкладанні компенсують втрати води, яка може випаровуватись.16. Спосіб за одним із пп.1-15, який **відрізняється** тим, що реакцію розкладання здійснюють при надлишковому тиску.17. Спосіб за п.16, який **відрізняється** тим, що надлишковий тиск становить від 0,5 до 6 бар.18. Спосіб за п.16, який **відрізняється** тим, що надлишковий тиск становить від 1 до 6 бар.19. Спосіб за одним із пп.1-18, який **відрізняється** тим, що в процесі або після розкладання у реакційну суміш додають алюміній у формі сульфату алюмінію.20. Спосіб за п.19, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення Al:Cs становить щонайменше 1:1.21. Спосіб за п.19, який **відрізняється** тим, що алюміній, у перерахунку на цезій, додають у над-

(13) C2

(11) 92905

(19) UA

лишку, а молярне співвідношення Al:Cs становить максимально 1,5:1.

22. Спосіб за одним із пп.1-21, який **відрізняється** тим, що після завершення реакції розкладання реакційну суміш охолоджують та на початковому етапі кристалізації гідрату цезійалюмінійсульфату (цезієвих галунів) додають воду або технологічні розчини з наступних стадій способу, наприклад, маточні розчини зі стадії виділення галунів Cs та/або подальшої кристалізації.

23. Спосіб за п.22, який **відрізняється** тим, що витратна кількість води або кількість технологічного розчину становить щонайменше 1,2 мас. частини на масову частину використовуваної руди.

24. Спосіб за одним із пп.1-23, який **відрізняється** тим, що надлишок кислоти виділяють після завершення реакції розкладання та охолодження реакційної суміші, а також в разі потреби, після розрідження реакційної суміші.

25. Спосіб за одним із пп.1-24, який **відрізняється** тим, що для виділення твердих залишків руди із одержаних цезієвих галунів реакційну суміш, одержану після виділення надлишку кислоти, розчи-

няють у воді та/або технологічних розчинах при температурі щонайменше 80°C, та із гарячого розчину, що містить цезієві галуни, виділяють залишки руди.

26. Спосіб за одним із пп.1-23, який **відрізняється** тим, що після завершення реакції розкладання та перед охолодженням реакційної суміші розчинені цезієві галуни разом із сірчаною кислотою відокремлюють від залишку руди.

27. Спосіб за п.26, який **відрізняється** тим, що із виділеного розчину, що містить цезієві галуни та кислоту для розкладання, викристалізують цезієві галуни.

28. Спосіб за одним із пп.1-26, який **відрізняється** тим, що із розчину цезієвих галунів, очищеного від твердих залишків руди, шляхом охолодження викристалізують тверді цезієві галуни.

29. Спосіб за п.28, який **відрізняється** тим, що цезієві галуни очищують перекристалізацією.

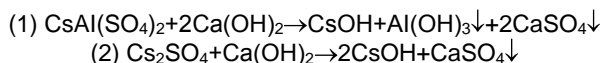
30. Спосіб за п.29, який **відрізняється** тим, що маточні розчини стадії перекристалізації повторно використовують у способі як технологічні розчини.

Винахід стосується способу одержання розчинів гідроксиду цезію.

Звичайні способи одержання цезієвих сполук виходять із руд, що містять цезій, таких як поллюцит. Так, наприклад, в патенті США № 6 015 535 описаний спосіб одержання концентрованих та очищених розчинів солі цезію. Цей спосіб включає розкладання руди у надстехіометричній кількості сірчаної кислоти, очищення одержаного таким чином гідрату цезійалюмінійсульфату перекристалізацією, осадження алюмінію суспензією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та/або карбонатом цезію та виділення осаду, утвореного із гідрату сульфату кальцію (гіпсу) і гідроксиду алюмінію, із розчину сульфату цезію. Потім здійснюють взаємодію цього розчину із суспензією гідроксиду кальцію та кислотою при збе-

реженні значення pH від 7 до 8. Після цього із розчину цезію з відповідним аніоном кислоти виділяють залишок, що утворюється із сульфату кальцію. Очищення розчину солі цезію здійснюють багатшаровим "поліруванням", при якому розчин підлужнюють гідроксидом барію та змішують із діоксидом вуглецю або карбонатом, причому лужноземельні гідроксиди, а також сульфат осаджують та виділяють. Сильно розріджений розчин солі цезію концентрують випарюванням, причому концентрування може доходити до одержання твердої речовини.

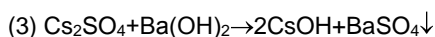
Патент DE 43 13 480C1 описує одержання розчину гідроксиду цезію шляхом взаємодії гідрату цезійалюмінійсульфату або розчину сульфату цезію з гідроксидом цезію відповідно до рівнянь:



Однак одержані виходи речовин є дуже незадовільними. В заявці на патент США 2002/0143209 А1 спробували усунути ці недоліки шляхом кількаретового повторення реакції за рівнянням (2), причому відповідно одержаний гідроксид цезію, який

входить до складу тієї ж суміші, що і сульфат цезію, нейтралізується бажаною кислотою.

Обумовлене порівняно кращою розчинністю гідроксиду барію, однак дуже незначною розчинністю сульфату, рівняння



майже повністю наближається до гідроксиду цезію. У патенті США №3 207 571 описана реакція розчину сульфату цезію з водним розчином гідроксиду барію. Одержують розріджений розчин гідроксиду цезію, який відділяють від твердого сульфату барію. Цей розчин шляхом безпосередньої взаємодії з кислотою може бути перетворений на відповідний розчин солі цезію; або із цього розчину шляхом додавання CO_2 одержують карбонатний

розчин, причому із цього розчину шляхом концентрування може бути осаджений та виділений надлишковий барій у формі карбонату барію.

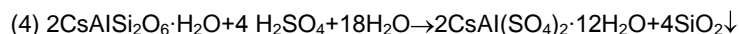
Описані способи мають ряд недоліків: так, наприклад, запропонованим в заявці на патент США №2002/0143209 А1 способом гідроксид цезію може бути одержаний лише у суміші з іншими солями цезію. Описаний в патенті США №3 207 571 метод одержання приводить до одержання сильно розрі-

джених розчинів гідроксиду цезію з високим незначним вмістом сульфату та/або барію, або в результаті здійснення цього методу як кінцевий продукт утворюється розчин карбонату цезію. Цей спосіб не дає можливості одержати розчини гідроксиду цезію.

Розчини гідроксиду цезію знаходять різноманітне застосування, наприклад, як каталізатори, або служать вихідним продуктом для одержання всіх нейтральних та основних солей цезію, а також твердого гідроксиду цезію та інших сполук цезію. Оскільки дуже часто подальше очищення сполук є неможливим або можливим лише з високими затратами, то бажаною є висока чистота розчинів гідроксиду цезію. Крім того намагаються одержати розчини гідроксиду цезію високої концентрації.

Задача даного винаходу полягала в усуненні недоліків рівня техніки та розробці способу одержання водного розчину гідроксиду цезію, концентрація гідроксиду цезію в якому становить щонайменше 45ваг.% та яких характеризується якомога нижчим вмістом багатозарядних катіонів загалом та катіонів лужноземельних металів зокрема, а також містить незначну кількість сульфату та карбонату.

Задача вирішується за допомогою способу одержання розчинів гідроксиду цезію, при якому



Переважно розкладення здійснюють з використанням надстехіометричної кількості сірчаної кислоти (по відношенню до використовуваної кількості руди). Співвідношення компонентів суміші руда, що містить цезій (вміст Cs в якій становить від 20 до 24ваг.%):вода:концентрована сірчана кислота становить переважно 1,0:(від 1,0 до 1,8):(від 1,0 до 1,8), особливо переважно 1,0:(від 1,2 до 1,6):(від 1,2 до 1,6) та найбільш переважно 1,0:(від 1,3 до 1,5):(від 1,3 до 1,5).

Розкладення переважно здійснюють таким чином, що суміш руди, що містить цезій, води та сірчаної кислоти протягом щонайменше 2 годин нагрівають при температурі $>90^\circ\text{C}$. Тривалість розкладення становить переважно щонайменше 3 години. Переважна мінімальна температура становить 100°C , особливо переважна 120°C . Переважна максимальна температура відповідає температурі кипіння реакційної суміші. Переважно компенсують втрати води, яка може випаровуватись. Реакцію здійснюють також при надлишковому тиску, наприклад, при надлишковому тиску від 0,5 до 6бар, переважно від 1 до 6бар.

Якщо руда, що містить цезій, не повинна містити досить велику кількість алюмінію або якщо в процесі розкладення не повинна розкладатися та перетворюватися на розчин значна кількість алюмінію, то згідно з переважною формою здійснення способу алюміній можна додавати в процесі або після розкладення у формі сульфату алюмінію, так щоб для утворення цезієвих галунів була доступна достатньо велика кількість алюмінію. У випадку недостатньої кількості алюмінію це може призвести до втрат на виході реакції, однак недостатня

- руду, що містить цезій, розкладають у сірчаній кислоті з утворенням слабозрозчинного на холоді гідрату цезійалюмініюсульфату (цезійалюмінієві галуни),

- утворені цезієві галуни як розчин відділяють від твердих залишків руди,

- із розчину цезієвих галунів осаджують алюміній з утворенням розчину сульфату цезію,

- одержаний розчин сульфату цезію піддають взаємодії з гідроксидом барію або гідроксидом стронцію з утворенням розчину гідроксиду цезію (цю стадію способу називають також "каустифікацією") та

- одержаний розчин гідроксиду цезію концентрують та очищують.

При перетворенні утвореного розчину сульфату цезію на розчин гідроксиду цезію переважно використовують гідроксид барію.

Як руду, що містить цезій, може бути використана будь-яка руда або матеріал, що містить цезій. Однак перевагу надають поллюцити. Вміст цезію в переважному поллюциті становить від 20 до 24ваг.%. Розмір частинок використовуваної руди становить $<100\text{мкм}$, їх вміст становить переважно 90ваг.%, та, в разі потреби, може бути досягнутий подрібненням руди.

Реакція розкладення може бути відображена таким рівнянням:

кількість алюмінію негативно не впливає на здійснення самого способу як такого. Переважно молярне співвідношення Al:Cs становить щонайменше 1:1. Особливо переважно алюміній використовують у незначному надлишку, причому молярне співвідношення Al:Cs становить 1,5:1.

Після завершення реакції розкладення та охолодження реакційної суміші гідрат цезійалюмініюсульфату, дуже сильно забруднений іншими лужними елементами, викристалізовується. Переважно у реакційну суміш додають воду або технологічні розчини більш пізніх стадій реакції (наприклад, маточні розчини подальшого виділення галунів Cs та/або подальшої кристалізації) для підвищення швидкості та повноти кристалізації. Кількість води або кількість технологічного розчину становить переважно щонайменше 1,2 ваг. частини та вагову частину використовуваної руди.

Надлишок кислоти переважно виділяють після завершення реакції та охолодження реакційної суміші, а також, в разі потреби, розрідження реакційної суміші. Виділення можна здійснювати, наприклад, декантацією, фільтруванням або центрифугуванням. Виділений надлишок кислоти, в разі потреби, після концентрування, можна використовувати для іншого розкладення. У зазначених показниках співвідношення компонентів суміші вміст повторно використовуваної кислоти вже врахований.

Виділення утворених цезієвих галунів від твердих залишків руди здійснюють переважно таким чином:

Реакційну суміш при перемішуванні розчиняють у воді та/або технологічних розчинах та нагрі-

вають до температури $>80^{\circ}\text{C}$. Переважна мінімальна температура становить 95°C , особливо переважна 100°C . Переважна максимальна температура відповідає температурі кипіння реакційної суміші.

Переважає компенсувати втрати води, яка може випаровуватись. Розчинення можна здійснювати також при надлишковому тиску, наприклад, при надлишковому тиску від 0,5 до 6 бар, переважно від 1 до 6 бар. Потім із горячого розчину цезієвих галунів виділяють залишки руди; виділення можна здійснювати, наприклад, декантацією, фільтруванням або центрифугуванням. Переважає цей процес повторюють кілька разів, щоб якомога краще очистити цезієві галуни від залишків руди. Горячий розчин цезієвих галунів може бути завантажений в інший реактор.

Альтернативно спосіб можна здійснювати таким чином, що цезієві галуни разом із сірчаною кислотою звільняють від залишків руди після розкладення перед охолодженням. Потім цезієві галуни викристалізують із використовуваної для розкладення кислоти (сірчаної кислоти). При цьому через сильну корозійну дію горячого розчину необхідно використовувати особливі матеріали.

Відповідно до переважного варіанту способу із розчину цезієвих галунів, очищеного від твердих залишків руди, шляхом охолодження викристалізують тверді цезієві галуни та особливо переважно очищують після перекристалізації. Перекристалізацію можна повторювати один або кілька разів. При цьому видаляють зокрема домішки інших сполук лужних металів. Маточні розчини процесу перекристалізації можуть бути повторно використані у способі як технологічні розчини. Маточні розчини з надто великим вмістом солей

лужних металів переважно вважаються відпрацьованими.

При цьому цезієві галуни при нагріванні розчиняють у кількості води, достатній для розчинення всієї солі, та після цього охолоджують до приблизно 20°C , причому надлишкову кількість маточного розчину виділяють та, в разі потреби, знову використовують на іншій стадії способу. Таку перекристалізацію здійснюють переважно кілька разів. При цьому перші перекристалізації можна здійснювати за допомогою маточних розчинів, а інші - за допомогою води, переважно повністю демінералізованої води (ПД-води).

Несподівано з'ясували, що при здійсненні, наприклад, 6 перекристалізацій та використанні маточних розчинів у 1, 2 і 3 перекристалізації, а повністю демінералізованої води (ПД-вода) у 4, 5 і 6 перекристалізації вміст, наприклад, Rb зменшується до $<10\text{м.ч.}$, у перерахунку на галуни цезію, позначені як гідроксид цезію. Переважає на відповідній стадії перекристалізації у перерахунку на кількість руди використовують від 3 до 4 ваг. частин ПД-води.

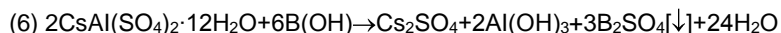
В деяких випадках для перекристалізації можна використовувати надчисту воду, специфічний опір якої $>10\text{М}\Omega$. Це особливо стосується тих випадків, коли необхідно зменшити вміст радіоактивних катіонів, таких як ^{87}Rb або ^{137}Cs , що походять із природних або антропогенних джерел.

На іншій стадії способу здійснюють виділення алюмінію з гідрату цезійалюмінійсульфату (цезієвих галунів) шляхом осадження твердого гідроксиду алюмінію за допомогою основи, наприклад, гідроксиду кальцію, що можна відобразити таким рівнянням:



Для осадження гідроксиду алюмінію може бути використана будь-яка основна сполука, за допомогою якої у реакційній суміші можна встановити

необхідне для осадження гідроксиду алюмінію значення pH (рівн. (6)). Придатне значення pH становить від 4 до 9, переважно від 7 до 8.



Як основні сполуки використовують переважно один або кілька гідроксидів, карбонатів або гідроксидів елементів 1 та 2 головної групи періодичної системи елементів, однак їх перелік не обмежується цими сполуками. Чим нижче розчинність відповідної сульфатної сполуки, тим легше одержувати якомога більш чистий розчин сульфату цезію, тобто розчин, що містить мінімальну кількість сульфату використовуваної основи. Це зокрема стосується сульфатів лужноземельних елементів кальцію, стронцію та барію, причому з економічних міркувань використовують переважно люсоване вапно (гідроксид кальцію) або вапно (карбонат кальцію).

Реакцію здійснюють у водному розчині таким чином, що цезієві галуни та основну сполуку (наприклад, люсоване вапно або вапно) піддають взаємодії, так що після завершення перетворення реакційної суміші, що містить розчин сульфату цезію, гідроксид алюмінію та сульфат відповідної

основи (наприклад, гіпс) значення pH становить від 4 до 9, переважно від 6,5 до 7,5. Переважає перед здійсненням взаємодії цезієві галуни поміщають у розчин. Особливо переважно реакцію здійснюють при температурі $>60^{\circ}\text{C}$, особливо переважно при температурі від 90 до 110°C . Так, наприклад, нагрітий до температури $>100^{\circ}\text{C}$ насичений розчин цезійалюмінійсульфату (цезієві галуни) при ретельному перемішуванні піддають взаємодії із суспензією люсованого вапна або вапна до досягнення бажаного значення pH.

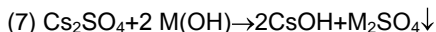
З метою досягнення повного перетворення та покращення здатності до фільтрування осаду реакційну суміш переважно протягом щонайменше 1 години при перемішуванні кип'ятять при температурі $>100^{\circ}\text{C}$. Перевага такого методу порівняно із описаним у патенті US 3 207 571 способом (додавання цезієвих галунів у суспензію вапна) полягає в тому, що відбувається майже повне перетворення використовуваної основної сполуки та спостері-

гається зменшення утворення преципітатного шару на частинках використовуваної основної сполуки (наприклад, гідроксиду кальцію).

Крім того з'ясували, що при використанні люсованого вапна (гідроксиду кальцію) в описаних вище умовах реакції утворюється не дигідрат сульфату кальцію ($x=2$ в рівн. (5)), як було припущено у патенті US 6 015 535, а напівгідрат сульфату кальцію ($x=0,5$ в рівн. (5)), що сприяє зменшенню кількості осаду, який необхідно виділяти.

Для виділення розчину сульфату цезію використовують звичайні описані в рівні техніки способи розділення твердої і рідкої фази. При виборі особливо слід звертати увагу на те, що аморфних згідно з рентгенівським спектром гідроксид алюмінію, який при здійсненні описаного вище способу випадає в осад, дуже складно зневоднювати та промивати.

Одержаний описаним вище способом розчин сульфату цезію через його сильне розрідження може містити порівняно незначну кількість цезію, а саме, як правило, <5ваг.%, переважно від 2,5 до 3,0ваг.%. Сильне розрідження може приводити до того, що, наприклад, в процесі перекристалізації до одержання цезієвих галунів знадобиться вдвічі або втричі більша кількість води, а також до того, що основну сполуку (агент осадження, наприклад, люсоване вапно) необхідно буде додавати у розчин цезієвих галунів у вигляді суспензії, та до того, що, наприклад, у випадку можливого очищення розчини для промивання будуть об'єднані з першим фільтратом.



Розчин сульфату цезію (переважно стехіометрично) піддають взаємодії з гідроксидом барію або з гідроксидом стронцію (переважно гідроксидом барію). При цьому утворюється розчин гідроксиду цезію. Сульфат барію або стронцію, що випадає в осад, та інші утворені при такій "каустифікації" важкорозчинні домішки (наприклад, гідроксиду хрому, заліза та/або магнію) виділяють відомим чином. Одержують розчин гідроксиду цезію.

Каустифікацію можна здійснювати таким чином, що в результаті як суспензія утворюється кількість гідроксиду барію, яка стехіометрично відповідає вмісту розчину сульфату цезію, причому вагове співвідношення гідроксид барію у формі моногідрату:вода становить 1:(від 1,5 до 4), переважно 1:2,0, цю суспензію нагрівають до температури від 80 до 100°C, переважно від 95 до 100°C, після чого при інтенсивному перемішуванні додають розчин сульфату цезію, також нагрітий до температури від 80 до 100°C, переважно від 95 до 100°C. Із досвіду відомо, що вміст розчину сульфату цезію може коливатися, тому спосіб для визначення точки еквівалентності реакції доцільно, здійснювати за рівнянням (7).

Для здійснення такого способу одержують два розчини для досліджень, причому одним із розчинів є розчин цезію, що містить карбонат, переважно розчин гідрокарбонату цезію, іншим розчином - розчин барієвої солі. Дослідження здійснюють таким чином: зразок реакційної суміш звільняють від

Відповідно до переважного варіанту здійснення способу згідно з винаходом одержаний розчин сульфату цезію концентрують. Це може відбуватися, наприклад, шляхом випаровування. Переважно розчин концентрують до того часу, доки вміст сульфату цезію не становитиме від 20 до 70ваг.%, особливо переважно від 40 до 60ваг.%. Несподівано з'ясували, що домішки (наприклад, Mg, Ca, Sr, Ba), які ще існують на даному етапі, осаджуються. Ефект очищення може бути покращений додаванням у розчин активованого вугілля як допоміжного засобу для фільтрування. Витратна кількість активованого вугілля становить переважно від 0,5 до 5ваг.%, особливо переважно від 1 до 1,5ваг.%, у перерахунку на кількість розчиненого сульфату цезію. Таким чином одержують розчини сульфату цезію, вміст домішок (лужноземельних елементів) у яких, у перерахунку на склад сульфату цезію, становить: Mg<0,25ваг.%, Ca<0,1ваг.%, Sr<0,01ваг.% та Ba<0,01ваг.%.

Одержаний розчин сульфату цезію на іншій стадії способу перетворюють на розчин гідроксиду цезію. Стехіометричне перетворення розчину сульфату цезію на розчин гідроксиду цезію загалом здійснюють за допомогою будь-якої основи M(OH). Головна умова полягає в тому, щоб різниця між розчинністю основи M(OH) та відповідного сульфату M₂SO₄ була досить великою і таким чином рівновага згідно з рівнянням (7) в достатній мірі зміщувалась в напрямку продуктів CsOH та M₂SO₄:

вмісту твердих компонентів та відповідно частину розчину додають у досліджувані розчини. На основі візуального оціненого або навіть вимірюного помутніння суміші досліджуваних та реакційних розчинів визначають точку еквівалентності.

Одержаний описаним вище способом необроблений розчин гідроксиду цезію значним чином розріджений концентрацією від 1 до 5ваг.% та може містити ряд домішок, наприклад, стронцій, кальцій, барій та сульфат, причому несподівано виявилось, що розчинність сульфату барію у розчинах гідроксиду цезію вищої концентрації збільшується. Необроблений розріджений розчин гідроксиду цезію переважно може бути додатково очищений. Очищення можна здійснювати на одній або кількох стадіях способу.

Після завершення описаної вище реакції осадження (при здійсненні якої розчин сульфату цезію реагує з Ba(OH)₂ або Sr(OH)₂) одержану суміш розчину гідроксиду цезію та осаджених сульфатів можна додавати іншу основу (переважно Ba(OH)₂ або Sr(OH)₂); переважно додавання здійснюють у реакційну суміш, нагріту до температури від 80 до 100°C, переважно від 95 до 100°C. Кількість основи, яку додають, у перерахунку на кількість гідроксиду цезію, становить переважно від 0,7 до 3,5ваг.%, особливо переважно від 1,5 до 2,5ваг.%. Після охолодження суспензії сульфат барію або стронцію, що випадає в осад, а також важкороз-

чинні домішки, як описано вище, виділяють із розчину гідроксиду цезію.

Здійснення каустифікації не обмежується зазначеним температурним діапазоном, а при надлишковому тиску може відбуватися навіть при більш високих температурах.

Одержаний розчин гідроксиду цезію концентрують, наприклад, випарюванням, доки вміст CsOH не досягне від 10 до 80 ваг.%, переважно від 45 до 55 ваг.%. При цьому за певних обставин утворюються дуже тонкодисперсні тверді речовини (наприклад, карбонати та/або гідроксиди), які можуть бути виділені відповідно до рівня техніки. При виділенні можна додавати активоване вугілля як допоміжний засіб для фільтрування.

У одержаний розчин гідроксиду цезію (переважно концентрований розчин гідроксиду цезію) можна додавати діоксид вуглецю або розчинений у гідроксидному розчині карбонат або гідрокарбонат, переважно лужних металів, особливо переважно цезію. Використовувана при цьому кількість діоксиду вуглецю становить (відповідно у перерахунку на 1000 кг гідроксиду цезію) від 2,5 до 10 кг, переважно від 3 до 6 кг та особливо переважно від 4 до 4,5 кг; кількість доданого карбонату або гідрокарбонату відповідає кількості доданого діоксиду вуглецю та може бути розрахована відповідним чином. Одержані за певних обставин дуже тонкодисперсні продукти осадження виділяють із розчину відомими способами. При цьому можна використовувати активоване вугілля як допоміжний засіб для фільтрування.

За допомогою однієї або кількох таких факультативних стадій способу можна одержувати розчини гідроксиду цезію, переважна концентрація яких становить від 45 до 55 ваг.% CsOH. Домішки, відповідно у перерахунку на вміст безводного гідроксиду цезію, складають: багатоатомні катіони (наприклад, Al, Fe, Cr, Mn) у сумі ≤ 20 м.ч., окремо відповідно ≤ 5 м.ч.; катіони земельних металів: Mg ≤ 2 м.ч., Ca ≤ 10 м.ч., Sr ≤ 5 м.ч., Ba ≤ 15 м.ч.; катіони лужних металів: Li ≤ 10 м.ч., Na ≤ 200 м.ч., K ≤ 300 м.ч., Rb ≤ 10 м.ч.; хлорид ≤ 200 м.ч.; SiO₂ ≤ 50 м.ч.; P₂O₅ ≤ 5 м.ч.; сульфат ≤ 100 м.ч.; карбонат у формі CO₂ $\leq 0,5$ ваг.%.

Ще одна перевага способу згідно з винаходом полягає в тому, що одержані на зазначених стадіях способу та виділені тверді речовини, які містять незначну кількість цезієвих сполук, протягом всього способу можуть бути ще раз використані на необхідній стадії, в результаті чого вдається мінімізувати втрати цезію протягом усього процесу. Такими придатними стадіями для застосування твердих речовин можуть бути перетворення розчину сульфату цезію на розчин гідроксиду цезію та/або розкладення руди.

Наведені нижче приклади більш детально пояснюють винахід:

Приклад 1:

В 1 л скляну колбу поміщають розчин, що містить 328 мл повністю демінералізованої води (ПД-вода) та 186 мл 96 %-ної сірчаної кислоти, потім при перемішуванні сюди додають 219 г подрібненої поллюцитної руди. Реакційну суміш нагрівають та протягом 4 годин кип'ятять зі зворотнім холодиль-

ником. В процесі охолодження до кімнатної температури реакційну суміш розріджують 350 мл ПД-води. Одержані цезієві галуни разом із залишком руди через нутч-фільтр відділяють від залишків кислоти та тричі промивають відповідно 100 мл ПД-води без кислоти. Потім тверду речовину поміщають в 1 л хімічний стакан та розчиняють в 700 мл ПД-води. Гарячий розчин фільтрують через скловолокнистий фільтр в 2 л хімічному стакані, а залишок на фільтрі двічі промивають відповідно 500 мл гарячої ПД-води, причому вихідний розчин та розчин для промивання об'єднують. Розчини при перемішуванні охолоджують до кімнатної температури. Після завершення процесу перемішування та осадження галунів залишок маточного розчину декантують. Цезієві галуни перекристалізують в 850 мл ПД-води, а маточний розчин декантують; перекристалізацію здійснюють 5 разів.

Очищені таким чином цезієві галуни при нагріванні розчиняють в 500 мл ПД-води. В іншому хімічному стакані одержують суспензію 150 мл ПД-води та 40 г оксиду цезію, що містить незначну кількість води, потім у суспензію при перемішуванні та кип'ятінні додають розчин цезієвих галунів, доки значення pH реакційної суміші не досягне приблизно 6,5. Після нетривалого кип'ятіння суміш охолоджують, доки вона не досягне температури приблизно 40°C. Суспензію фільтрують через складчастий фільтр та тричі промивають 100 мл ПД-води, нагрітої до приблизно 40°C. Розчини об'єднують та концентрують до загального об'єму 65 мл, при перемішуванні додають 800 мл активованого вугілля, після чого із розчину через нутч-фільтр видаляють тверді частинки.

Результати аналізу одержаного таким чином сульфатного розчину наведені нижче в таблиці, причому вміст елементів зазначений у перерахунку на склад сульфату цезію:

Контрольна ознака	Контрольний показник
Вміст Cs ₂ SO ₄	50,3 ваг.%
Li	0,3 м.ч.
Na	65,0 м.ч.
K	110,0 м.ч.
Rb	4,0 м.ч.
Ca	525,0 м.ч.
Mg	0,11 ваг.%
Sr	22,0 м.ч.
Ba	3,3 м.ч.
Al	0,3 м.ч.
Cl	51,0 м.ч.

Приклад 2

150 мл одержаного у прикладі 1 50%-ного розчину сульфату цезію ПД-водою розріджують до 2500 мл та кип'ятять зі зворотнім холодильником. У хімічному стакані суспензію, що містить 75 г моногідрату гідроксиду барію та 200 г ПД-води, нагрівають до приблизно 95°C та при інтенсивному перемішуванні при температурі кипіння 265 г суспензії поміщають в гарячий розріджений розчин сульфату цезію. Беруть маленький зразок реакційної суміші, фільтрують та додають відповідно половину прозорого розчину, що містить кілька крапель роз-

чину гідрокарбонату цезію або розчину барієвої солі. При однаковій мутності обох розчинів взаємодію здійснюють стехіометрично. Потім ще раз додають 6г суспензії гідроксиду барію, реакційну суміш охолоджують до 40°C та фільтрують через складчастий фільтр. Залишок на фільтрі 6 разів промивають відповідно 100мл ПД-води, нагрітої до температури від 40 до 50°C, всі розчини об'єднують, концентрують до об'єму 120мл та охолоджують до кімнатної температури. При перемішуванні додають 2,2г карбонату цезію у формі 50%-ного розчину, а також 1,5г активованого вугілля, після чого розчин гідроксиду цезію фільтрують через нутч-фільтр. Нижче в таблиці вказані результати аналізу одержаного таким чином 50%-ного розчину гідроксиду цезію вказані нижче в таблиці (відповідно у перерахунку на вміст гідроксиду цезію):

Контрольна ознака	Контрольне значення
Вміст CsOH	51,0вар. %
Li	0,25м.ч.
Na	76,0м.ч.
K	108,0м.ч.
Rb	3,3м.ч.
Ca	0,5м.ч.
Mg	0,2м.ч.
Sr	2,0м.ч.
Ba	8,0м.ч.
Al	0,6м.ч.
Fe	0,2м.ч.
Cr	0,3м.ч.
Mn	0,1м.ч.
Сульфат	15,0м.ч.
Cl	59,0м.ч.
SiO ₂	11,0м.ч.
P ₂ O ₅	0,6м.ч.
Карбонат, позначений як CO ₂	0,18вар. %

Приклад 3

300г полуциту перемелюють за допомогою шайбового вібраційного млина протягом 1хв. Перемелену руду просівають через 100мкм сита і грубі частки з розміром більше 100мкм перемелюють повторно. Перемелену руду просівають через 100мкм сита. Частка грубих часток з розміром більше 100мкм становить 15г. Частка грубих часток і тонкодисперсних частини змішують. Аналіз перемеленого полуциту показав 23,5% цезію і 5,2% алюмінію.

У скляну колбу об'ємом 1л поміщають розчин, що складається з 275мл повністю деіонізованої води і 150мл 96 процентної сірчаної кислоти, і до нього додають при перемішуванні 250г тонкодисперсної перемеленої полуцитової руди і 54г Al₂(SO₄)₃·14H₂O. Реакційну суміш нагрівають протягом 4 годин при 95°C. Під час охолодження до кімнатної температури суміш розбавляють 300мл деіонізованої води. Алюмоцезієві галуни, що утворилися, разом із залишками руди відокремлюють на фільтрі Нутча від надлишку кислоти і промивають три рази по 100мл деіонізованої води до звільнення від кислоти. Потім тверду речовину переносять в 1л хімічну склянку і розчиняють в 700мл

деіонізованої води. Гарячий розчин фільтрують через фільтр зі скляних волокон в 2л хімічну склянку і залишок на фільтрі промивають 2 рази по 500мл гарячої деіонізованої водою, причому, концентрований розчин і промивні розчини об'єднують. Розчини охолоджують при перемішуванні до кімнатної температури. Після видалення мішалки і седиментації алюмоцезієвих галунів матковий луг, що перебуває над ними, декантують. Алюмоцезієві галуни перекристалізують в 850мл деіонізованої води й матковий луг декантують; перекристалізацію повторюють 5 разів. Матковий луг, кожної із кристалізацій, збирають окремо для того щоб пізніше застосувати в прикладі 4.

Очищені в такий спосіб алюмоцезієві галуни розчиняють при нагріванні в 600мл деіонізованої води. В іншій хімічній склянці готують суспензію з 120мл деіонізованої води і 120г моногідрату гідроксиду барію, що додають при перемішуванні до киплячого розчину алюмоцезієвих галунів доти, поки рН-значення розчину не досягне приблизно 7,5. Після 1 годинного нагрівання при 100°C суміш охолоджують до досягнення температури 60°C. Суспензію фільтрують через фільтрувальний папір і промивають 3 рази по 100мл нагрітої деіонізованої води при температурі приблизно 60°C. Розчини поєднують.

Одержаний у такий спосіб розчин сульфату цезію нагрівають до кипіння. В іншій хімічній склянці готують розчин з 40мл гарячої деіонізованої води і 40г моногідрату гідроксиду барію і гарячий розчин сульфату цезію нагрівають до кипіння при інтенсивному перемішуванні, до стану коли проби помутніння відразу мутніють.

Для проб помутніння відбирають невелику пробу реакційної суміші, фільтрують, ділять на дві частини і до кожного прозорого розчину додають декілька крапель розчину гідрокарбонату цезію, відповідно, розчину солі барію. Після цього додають ще один раз 2г моногідрату гідроксиду барію, нагрівають протягом години при 95°C, охолоджують реакційну суміш до 40°C і фільтрують через складчастий фільтр. Відфільтрований залишок промивають 3 рази по 100мл деіонізованої води, нагрітої до температури 40-50°C, всі розчини об'єднують, на закінчення відганяють воду до 50% концентрації CsOH і охолоджують до кімнатної температури. При перемішуванні розчин карбонату цезію обробляють 100мл газоподібного діоксиду вуглецю при нормальних умовах. Потім розчин фільтрують.

Приклад 4

300г полуциту перемелюють за допомогою шайбового вібраційного млина протягом 1хв. Перемелену руду просівають через 100мкм сита і грубі частки з розміром більше 100мкм перемелюють повторно. Перемелену руду просівають через 100мкм сита. Частка грубих часток з розміром більше 100мкм становить 12г. Частки грубих часток і тонкодисперсних частин змішують. Аналіз перемеленого полуциту показав 20,5% цезію і 5,8% алюмінію.

В 1,5-літровий автоклав для перемішування поміщають 450мл маткового лугу першої кристалізації галунів із прикладу 3, 245мл 96 процентної

сірчаної кислоти, і до нього додають при перемішуванні 250г тонкодисперсної перемеленої полуметалічної руди. Реакційну суміш нагрівають при 160-170°C при тиску 4-5бар протягом 2 годин. Охолюють до температури 120°C при перемішуванні. Гарячу суспензію фільтрують на попередньо нагрітому до 120°C фільтрі. Фільтрат спочатку промивають 400мл нагрітого до 100°C матковим лугом першої перекристалізації із прикладу 2, а потім промивають 200мл теплої 60°C деіонізованої води.

Фільтрат і промивні води поєднують в 2л склянки і охолоджують при перемішуванні до кімнатної температури.

Алюмоцезієві галуни, що утворилися, відокремлюють на фільтрі Нутча від надлишку кислоти і промивають 850мл матковим лугом із другої кристалізації з прикладу 3. Потім тверду речовину переносять в 1,5 літрову хімічну склянку і розчиняють при перемішуванні і нагріванні до 100°C в 850мл маткового лугу із третьої кристалізації з прикладу 3.

Після видалення мішалки і седиментації алюмоцезієвих галунів матковий луг, що перебуває над ними, декантують. Таку перекристалізацію повторювали 5 разів, причому для другої перекристалізації застосовували матковий луг четвертої перекристалізації з прикладу 3, для третьої перекристалізації - матковий луг п'ятої перекристалізації

з прикладу 3, для четвертої перекристалізації - матковий луг шостої перекристалізації з прикладу 3, для п'ятої і шостої перекристалізації - деіонізовану воду. Розчини об'єднують.

Отриманий у такий спосіб розчин сульфату цезію нагрівають до кипіння. В іншій хімічній склянці готують розчин з 50мл гарячої деіонізованої води і 50г октагідрату гідроксиду стронцію і гарячий розчин сульфату цезію нагрівають до кипіння при інтенсивному перемішуванні, до стану, коли проби помутніння відразу мутніють.

Для проб помутніння відбирають невелику пробу реакційної суміші, фільтрують, ділять на дві частини і до кожного прозорого розчину додають декілька крапель розчину гідрокарбонату цезію, відповідно, розчину солі барію. Після цього додають ще один раз 2г октагідрату гідроксиду стронцію, нагрівають протягом години при 95°C, охолоджують реакційну суміш до 40°C і фільтрують через складчастий фільтр. Відфільтрований залишок промивають 3 рази по 100мл деіонізованої водою, нагрітої до температури 40-50°C, всі розчини об'єднують, на закінчення відганяють воду до 50% концентрації CsOH і охолоджують до кімнатної температури. При перемішуванні розчин карбонату цезію обробляють 100мл газоподібного діоксиду вуглецю при нормальних умовах. Потім розчин фільтрують.