

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2406772

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РУБИДИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2009127921

Приоритет изобретения 20 июля 2009 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 декабря 2010 г.

Срок действия патента истекает 20 июля 2029 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C22B26/10 (2006.01)

C22B3/44 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009127921/02, 20.07.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.07.2009

(45) Опубликовано: 20.12.2010

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Сб.: Редкие щелочные элементы. - Пермь: Изд. Пермского политехнического института, 1969, с.306. RU 2040565 C1, 25.07.1995. SU 686233 A1, 15.09.1994. GB 872509 A, 12.07.1961. US 4647440 A, 03.03.1987. WO 2007113209 A2, 11.10.2007.

Адрес для переписки:
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия,
2, СПГГИ(ТУ), патентный отдел, пат.пов.
А.П.Яковлеву

(72) Автор(ы):

Зайцев Юрий Александрович (RU),
Сизяков Виктор Михайлович (RU),
Лях Сергей Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Санкт-Петербургский
государственный горный институт имени
Г.В. Плеханова (технический
университет)" (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РУБИДИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии редких щелочных металлов и может быть использовано в технологии и аналитической химии редких щелочных элементов. Способ извлечения рубидия из солянокислых растворов включает осаждение рубидия и кристаллизацию осадка в виде гексахлортеллурида рубидия. Осаждение ведут из солянокислых растворов с нормальностью по соляной кислоте в диапазоне 6-12 н. твердым диоксидом теллура. Процесс проводят при 20-25°С при перемешивании в течение 3 часов. Технический результат заключается в улучшении разделения и повышении степени извлечения рубидия. 1 табл.

Изобретение относится к области металлургии редких щелочных металлов и может быть использовано в технологии и аналитической химии редких щелочных элементов.

Известные способы основаны на извлечении рубидия и цезия из растворов с большим солевым фоном осаждением их в виде галогенметаллатов таких металлов, как платина, сурьма, олово, свинец и другие. Наименее изученными из этой группы координационных соединений рубидия являются галогенхалькогенаты, в том числе и гексахлортеллурид рубидия.

Известен способ получения гексахлортеллурида рубидия (Брауер Г. Руководство по препаративной

неорганической химии. М.: Изд. Иностранной литературы, 1956, с.225). Необходимый для осаждения рубидия раствор TeCl_4 в соляной кислоте приготавливают обработкой порошкообразного теллура царской водкой, упариванием этого раствора досуха и растворением остатка в точно необходимом количестве концентрированной соляной кислоты.

Недостатком данного способа является то, что при добавлении в солянокислый раствор раствора-осадителя происходит разбавление исходного раствора, вследствие чего снижается концентрация и степень выделения рубидия из раствора.

Также недостатком данного способа является сложность приготовления раствора-осадителя для осаждения рубидия.

Наиболее близким по методу осуществления является способ осаждения цезия из солянокислых растворов (Сб. Редкие щелочные элементы. Пермь, Изд. Пермского политехнического института, 1969, с.306), принятый за прототип. Реакцию осаждения цезия проводят, добавляя реактив (гексахлортеллуристую кислоту) к раствору соли цезия в 11-12 н. соляной кислоте. Реактив готовят растворением двуокиси теллура в концентрированной соляной кислоте, упариванием до небольшого объема и разбавлением охладившегося остатка раствором 11-12 н. соляной кислоты.

Недостатком данного способа является сложность приготовления раствора-осадителя для осаждения цезия.

По сравнению с известным вариантом синтеза H_2TeCl_6 из порошкообразного теллура использование диоксида теллура значительно упрощает технологию, тем более, что это промышленно выпускаемый реагент, весьма стойкий, способный долгое время храниться без ухудшения его свойств. Однако используемый для осаждения рубидия раствор должен быть заранее приготовлен, сохранен и проанализирован, а при его использовании он разбавляет технологический исходный раствор и таким образом уменьшает извлечение рубидия из раствора, особенно это сказывается на богатых по рубидию растворах.

Целью изобретения является повышение извлечения рубидия, экономичность и простота осуществления способа.

Технический результат заключается в улучшении разделения, повышении степени извлечения рубидия и снижении остаточной концентрации рубидия в растворе после осаждения.

Технический результат достигается тем, что в способе извлечения рубидия из солянокислых растворов, включающем его осаждение и кристаллизацию в виде гексахлортеллурита рубидия, согласно изобретению осаждение ведут из солянокислых растворов с нормальностью по соляной кислоте в диапазоне 6-12 н. твердым диоксидом теллура при 20-25°C при перемешивании в течение 3 часов.

Осаждение Rb_2TeCl_6 проводят в солянокислых растворах с нормальностью в диапазоне 6-12 н. при комнатной температуре (20-25°C), добавляя твердый диоксид теллура при перемешивании в течение 3 часов. Трех часов достаточно для наиболее полного извлечения рубидия и формирования хорошо фильтрующегося осадка кристаллов Rb_2TeCl_6 по реакции 1:



Кристаллы Rb_2TeCl_6 имеют ярко-желтый цвет и четко выраженную моноклинную структуру. Полученные кристаллы Rb_2TeCl_6 отфильтровывались, промывались этиловым спиртом и затем высушивались в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 1 ч.

Идентификация кристаллов Rb_2TeCl_6 производилась методами кристаллооптического и химического анализа (с определением теллура и хлора). При теоретическом содержании в них Te - 24,94% и Cl - 41,63% практически диагностировался теллур - 23,6-24,8% и хлор - 41,8-42,4%. Теллур определялся йодометрическим титрованием, а хлор - потенциометрией.

Обычно сопутствующие рубидию соединения калия также могут образовывать осадок гексахлортеллурита калия (K_2TeCl_6), но вследствие значительно большей растворимости этого соединения в солянокислых растворах соосаждения калия с рубидием практически не наблюдается. Это, возможно, связано еще и с тем, что K_2TeCl_6 не изоморфен соответствующему соединению рубидия

и, кроме того, соединение калия растворяется инконгруэнтно.

Способ извлечения рубидия из солянокислых растворов осаждением в виде гексахлортеллуриата рубидия позволяет получать особо чистые соли рубидия, очищенные не только от примесей близких по свойствам щелочных элементов (K и Na), но и от таких, как Mg, Al, Fe, и некоторых других.

Способ был опробован в лабораторных условиях применительно к растворам, в которых калий, натрий и рубидий находились в виде хлоридов.

Пример 1. Исходный солянокислый раствор имел концентрации хлоридов:

$RbCl=70 \text{ г/дм}^3$;

$KCl=15 \text{ г/дм}^3$;

$NaCl=8 \text{ г/дм}^3$,

и был 5,7 н. по соляной кислоте.

При введении в него твердого диоксида теллура (использовался реактив марки «ч») в количестве 150% от теоретически необходимого на выделение рубидия в виде Rb_2TeCl_6 извлечение рубидия из раствора в кристаллы составило 75,6% при остаточной концентрации рубидия в растворе $11,96 \text{ г/дм}^3$.

При использовании для осаждения рубидия из такой же порции исходного раствора раствора-осадителя (приготовленного растворением твердого TeO_2 в 10 н. HCl до концентрации теллура 100 г/дм^3), содержащего такое же количество теллура, как и в использованном для осаждения диоксиде теллура, указанном выше, извлечение рубидия в кристаллы составило 60,6% при остаточной концентрации рубидия в растворе $14,2 \text{ г/дм}^3$.

Результаты аналогичных опытов, проведенных с такими же по содержанию хлоридов щелочных металлов растворами, но отличающимися концентрацией соляной кислоты при таком же количестве теллура в использованном диоксиде теллура или растворе-осадителе (180% от теоретически необходимого количества для осаждения всего рубидия), приведены в таблице.

Характерно, как и следует ожидать, извлечение рубидия в обоих вариантах при увеличении кислотности среды возрастает. При любой кислотности, когда происходит осаждение рубидия, вариант с применением твердого диоксида теллура по сравнению с раствором-осадителем дает более высокое извлечение рубидия. Это повышение извлечения нельзя объяснить только разбавлением раствора при введении осадителя в виде раствора, так как в этом случае (по условиям проведенных опытов) повышение остаточной концентрации рубидия для раствора-осадителя было бы на уровне 1,2-1,3 раза по сравнению с твердым диоксидом теллура. Можно предполагать, что в ходе реакции с TeO_2 образуется свежая активная гексахлортеллуристая кислота, с большей полнотой реагирующая с рубидием в растворе.

Уменьшение кислотности солянокислой среды до концентрации HCl до 5 н. и менее приводит к невозможности выделения рубидия из-за высокой растворимости Rb_2TeCl_6 в сравнительно слабокислых растворах. В соответствующих экспериментах осадки Rb_2TeCl_6 не осаждались.

Результаты опытов осаждения рубидия из солянокислых растворов различной кислотности при использовании для выделения рубидия либо твердого диоксида теллура, либо раствора-осадителя

№ опыта	Состав исходного раствора, г/л			Извлечение рубидия в кристаллы Rb_2TeCl_6 , %	Остаточная концентрация рубидия в растворе, г/дм^3				
	RbCl	KCl	NaCl			Введение TeO_2	Введение раствора-осадителя	Введение TeO_2	Введение раствора-осадителя
1	70	15	8	7	88,7	80,3	5,54	7,07	
2	70	15	8	8	93,1	86,1	3,38	4,99	
3	70	15	8	9	95	88,5	2,45	4,12	
4	70	15	8	10	96,9	92	1,5	2,9	

5	70	15	8	11,4	97,6	93,5	1,2	2,3
6	70	15	8	5	-	-	49	49

Изобретение позволяет увеличить извлечение рубидия на 5-10% из солянокислых растворов в виде гексахлортеллурида рубидия, уменьшить остаточную концентрацию рубидия в растворе после осаждения $Rb_2[TeCl_6]$ и улучшить разделение рубидия и калия. Изобретение позволяет упростить и удешевить способ за счет исключения стадии приготовления раствора-осадителя.

Формула изобретения

Способ извлечения рубидия из солянокислых растворов, включающий его осаждение и кристаллизацию в виде гексахлортеллурида рубидия, отличающийся тем, что осаждение ведут из солянокислых растворов с нормальностью по соляной кислоте в диапазоне 6-12 н. твердым диоксидом теллура при 20-25°C при перемешивании в течение 3 ч.