

无水氯化铯的制备工艺研究

邹兴武^{1,2}, 王树轩¹, 杨占寿¹, 王舒娅¹, 祁米香¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 依托青海铯资源优势, 以次等品碳酸铯和工业盐酸为原料, 制备了无水氯化铯。并对除钡、除铁、除硫、脱水干燥等工艺进行了研究。产品能达到一般工业品的要求。氯化铯的制备不仅丰富我省铯产品的种类, 而且增加了铯资源企业的抗风险能力。

关键词: 无水氯化铯; 碳酸铯; 净化; 干燥

中图分类号: TQ132.33

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)02-0039-05

引言

青海具有丰富的铯资源矿产, 主要分布在大风山、尖顶山一带, 以天青石矿为主^[1]。青海柴达木盆地大风山一带已探明硫酸铯(天青石)储量达 2.0×10^7 t 以上, 占世界总储量的一半, 占国内硫酸铯储量的 80%, 是世界上最大的铯矿床^[2]。铯资源矿产是对青海省产业发展具有重要意义的优势矿业资源, 青海省“十·五”、“十一·五”经济和社会发展规划中将天青石资源列为重点开发资源之一, 并规划以资源优势为基础, 把青海发展成为我国乃至世界上重要的铯产业基地。金瑞矿业在大风山和德令哈分别建有 3.0×10^5 t/a 天青石原矿生产装置和 3.0×10^4 t/a 碳酸铯生产装置^[3]。氯化铯是一种重要的化工原料, 主要用于焰火材料、医药、日用化学品、电解金属钠的助熔剂以及制备其他高附加值铯产品^[4]。据不完全统计, 国内氯化铯生产企业约有余家, 总产量约 $2 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ t, 2003 年全年出口量为 8×10^3 t, 国内用量约 2×10^4 t, 市场有一定缺口^[5]。

氯化铯的制备方法主要为盐酸法, 即碳酸铯与盐酸反应制备氯化铯溶液, 再通过除杂、过

虑、干燥得到无水氯化铯。青海虽然具有巨大的铯资源优势, 但长期以来只有工业碳酸铯一种产品, 这样将限制青海铯资源的开发利用。同时青海具有高原、低气压、矿物钡含量高自身的因素, 所以氯化铯制备工艺的研究是十分必要的。市场上氯化铯产品只有无水氯化铯和六水氯化铯。六水氯化铯在功能用途上与无水氯化铯一样, 但用前需脱水, 其中的 4 个结晶水较易脱去, 最后两个结晶水在 200℃ 以上才能脱去。故无水氯化铯的价格几乎比六水氯化铯高 1 倍。

本实验采用金瑞矿业次等品碳酸铯为原料, 利用盐酸法, 通过脱硫、除杂、过滤、烘干制备无水氯化铯。并优化了除钡、除铁、脱硫等工艺条件, 获得的氯化铯产品达到化学纯。

1 实验过程及基本原理

次等品碳酸铯加水制成浆料再与盐酸反应, 反应终点控制在 pH 值为 4~5^[6], 得到氯化铯溶液, 但该溶液中含有 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 及还原态的硫等杂质。加热溶液至 80~90℃, 喷淋加入适量 1:10 稀硫酸除 Ba^{2+} , 同时加入质量分数为 30% 的 H_2O_2 适量以除去少量未酸化除尽的还原态硫和氧化 Fe^{2+} , 加入一定的氢氧化

收稿日期: 2011-12-12; 修回日期: 2012-03-02

作者简介: 邹兴武(1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为盐湖化工及铯资源开发利用。E-mail: zouxingwu2008@163.com。

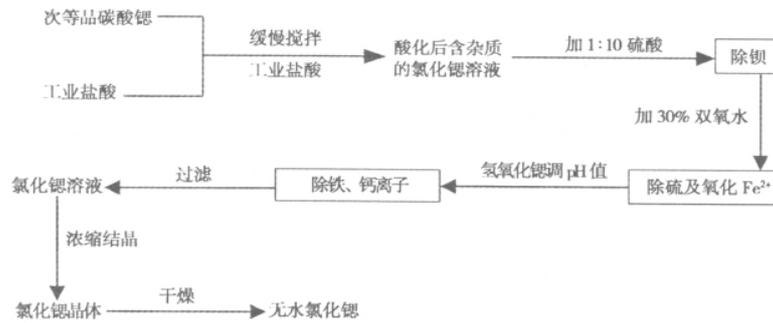
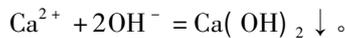
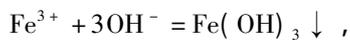
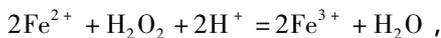
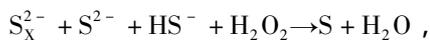
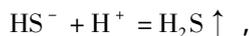
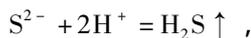
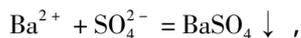


图 1 工艺流程图

Fig. 1 The preparation process of anhydrous strontium chloride

锶调节 pH 值至 10 ~ 12 ,然后搅拌 2 h ,过滤除去残渣 滤液蒸发结晶、干燥即得到无水氯化锶。相关化学反应方程如下:



以次等品碳酸锶和工业盐酸为原料制取无水氯化锶的工艺流程框图见图 1。

2 工艺试验

2.1 原材料及仪器设备

碳酸锶,青海金瑞矿业次等品,其各项指标如表 1;工业盐酸,青海黎明化工,含量 $\geq 31\%$;工业硫酸,青海天正化工,含量 $\geq 92.5\%$;双氧水,青海天正化工,含量 30%;氢氧化锶,实验室自制,含量 $\geq 99\%$ 。调速搅拌器、电炉、鼓风干燥箱及一般玻璃仪器设备。

表 1 碳酸锶产品的各项指标(各组分质量分数%)

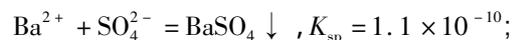
Table 1 Indicators of the strontium carbonate				
碳酸锶	硫	钙	钡	铁
94.74	0.70	1.5	1.72	0.14

2.2 分析方法

钡含量的测定采用重铬酸钾沉淀法^[7];铁含量的测定采用邻菲罗啉分光光度法;钙含量的测定采用原子吸收分光光度法;硫含量采用 HG/T2969-1999 标准中总硫的测定方法^[8]。

2.3 除钡实验

酸化后的溶液中喷淋加入质量分数为 10% 的 H_2SO_4 , Ba^{2+} 以 BaSO_4 的形式沉淀出来。本实验依次称量 25 g 次等品 SrCO_3 于 3 个 500 mL 烧杯中,加水制成浆料,再加盐酸,调 pH 值至 4 ~ 5。测得平均 Sr^{2+} 含量为 90.28 g/L, Ba^{2+} 含量为 3.48 g/L, Ca^{2+} 含量为 0.96 g/L,铁含量为 0.28 g/L,总硫含量为 1.31 g/L。除钡反应式为



酸化后的溶液中 Sr^{2+} 的含量是 Ba^{2+} 含量的近 30 倍,所以 SrSO_4 先沉淀。要使 Ba^{2+} 充分沉淀, H_2SO_4 需要过量且需要长时间搅拌。

1) 硫酸加入量对 Ba^{2+} 沉淀率的影响 酸化后的溶液中 Sr^{2+} 的含量高于 Ba^{2+} , 加 H_2SO_4 除 Ba^{2+} 时 SrSO_4 先沉淀。要使 Ba^{2+} 完全沉淀,理论需要 1:10 H_2SO_4 4.5 mL。本实验通过 5 组平行实验,分别加入 1:10 H_2SO_4 为 4.5 mL、4.95 mL、5.4 mL、5.85 mL、6.3 mL。80℃ 下搅拌 2 h,分别测 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 含量如表 2,通过结果可知 H_2SO_4 过量有利于 Ba^{2+} 沉淀。但是 H_2SO_4 过量太多将损失 Sr^{2+} , 硫酸过量 20% 较为合适。

表2 硫酸加入量对 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 含量的影响Table 2 The effect of sulfuric acid addition on the content of Sr^{2+} , Ba^{2+}

硫酸加入量/mL	4.5	4.95	5.4	5.85	6.3
Ba^{2+} / (g/L)	0.37	0.21	0.13	0.11	0.10
Sr^{2+} / (g/L)	90.21	89.86	89.57	89.23	88.90

2) 搅拌时间对 Ba^{2+} 沉淀率的影响 图2为常温下搅拌时间对 Ba^{2+} 沉淀率的影响。在常温下随着搅拌时间的增加 Ba^{2+} 沉淀率增加,但增加趋势在减缓。在常温下搅拌 12 h, Ba^{2+} 沉淀率可达到 97% 以上。 Ba^{2+} 沉淀率达 95% 以上时,氯化锶产品中钡含量即可达标。

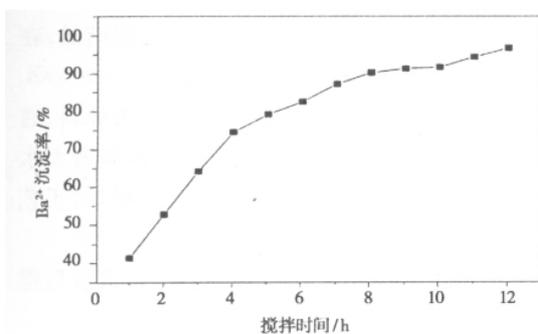
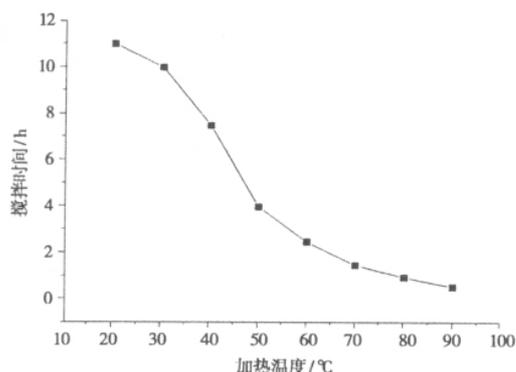
图2 搅拌时间对 Ba^{2+} 沉淀率的影响Fig. 2 The effect of mixing time on the deposition rate of Ba^{2+} 

图3 加热温度对搅拌时间的影响

Fig. 3 The effect of heating temperature on the mixing time

为加快沉淀速率,可对酸化后的溶液加热,这样可以大大缩短搅拌时间。本实验分别测定了不同加热温度下 Ba^{2+} 沉淀率达 95% 所需时间。根据试验结果确定 80°C 下搅拌 2 h 达到最

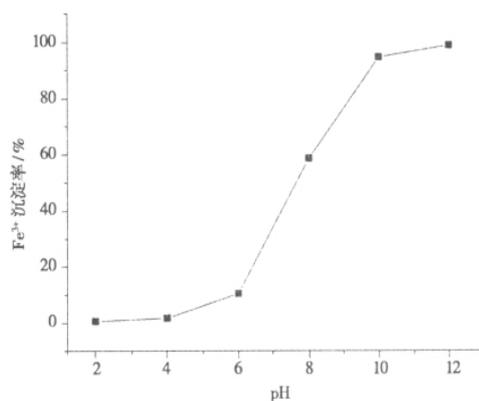
佳效果。图3为加热温度对 Ba^{2+} 沉淀率达 95% 以上所用时间影响。

2.4 除硫

酸化后的溶液中 pH 值为 3~4 时还存在少量的还原态硫(主要为 S^{2-} 、 HS^- 、 S_x^{2-} 等离子),会对产品质量有影响。可采用加盐酸调 pH 值除去,但 pH 值太低会出现难过滤的胶状体,故需要氧化去除。本实验选用 30% 过氧化氢,它能够彻底氧化除硫和氧化除其它杂质而不污染溶液,产品质量有较好外观(较白)。本实验中每千克 SrCO_3 酸化后的溶液,只需 30 mL 30% H_2O_2 就能达到较好的除硫效果。

2.5 除铁、钙

Fe^{2+} 与过氧化氢反应得 Fe^{3+} , 80°C 下 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 在 pH 值大于 10 时,会与 OH^- 反应生成氢氧化物沉淀,控制溶液的 pH 值, Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 从溶液中除去。本实验中为不污染溶液采用氢氧化锶调 pH 值,并且当 pH 值为 12 时 Fe^{3+} 基本能完全沉淀,而 Ca^{2+} 沉淀率也能达到 90% 以上。图4、图5分别为 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 沉淀率随 pH 的变化情况。

图4 Fe^{3+} 沉淀率随 pH 值的变化情况Fig. 4 Sedimentation rate of Fe^{3+} with different pH

2.6 SrCl_2 结晶、干燥

经上述各步骤,过滤即可得到较为纯净的氯化锶溶液,蒸发结晶即可得到六水氯化锶。由六水氯化锶的热重曲线可知六水氯化锶在 65.9°C、97.8°C、146.5°C 有吸收峰,146.5°C 时

即可失去全部结晶水。但实际生产过程中,干燥温度为 250℃ 并保温 2~3 h,可得无水氯化锶。

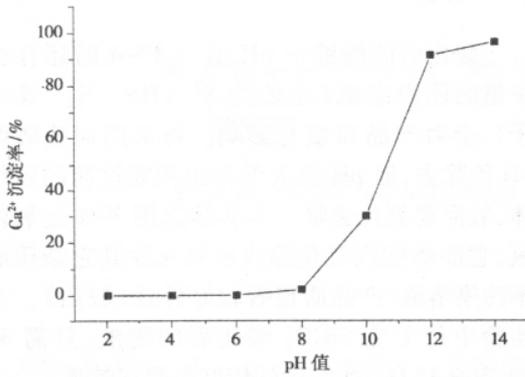


图 5 Ca²⁺ 沉淀率随 pH 值的变化情况

Fig. 5 Sedimentation rate of Ca²⁺ with different pH

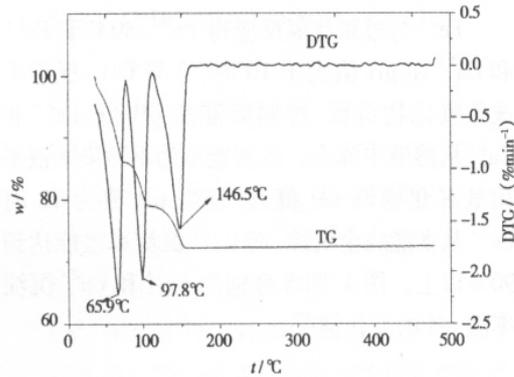


图 6 六水氯化锶的热重曲线

Fig. 6 TGA curves of strontium chloride hexahydrate

表 3 无水氯化锶产品质量(组分质量分数 / %)

Table 3 The quality of prepared anhydrous strontium chloride

	无水氯化锶	水不溶物	钙	钡	铁
化学纯	≥99	≤0.005	≤0.05	≤0.1	≤0.02
Q/ZZH005-1995 一级品	≥98	≤0.01	≤0.1	≤0.1	≤0.01
试验品	≥99.3	0.003 4	0.03	0.01	0.005

2.7 产品质量及收率

收率试验共进行 6 次,次等品 SrCO₃ 的量

分别为 25 g、50 g、100 g、200 g、300 g、500 g,收率为 96.12%、96.50%、96.38%、96.22%、96.37%、96.04%,平均收率为 96.27%。本实验制备的无水氯化锶产品色白、易溶于水,各项指标达到化学纯和 Q/ZZH005-1995 一级品要求,具体指标见表 3。

3 结 论

1) 对酸化后溶液,用 H₂SO₄ 除 Ba²⁺,在 80℃ 下,搅拌 2 h, Ba²⁺ 沉淀率可达 95% 以上;每千克 SrCO₃ 酸化后,加入 30 mL 30% H₂O₂ 即可达到除硫效果;用 Sr(OH)₂ 调节 pH = 12, Fe³⁺ 和 Ca²⁺ 可从溶液中除去;氯化锶结晶,在 250℃ 下干燥 2~3 h,即可完全脱水。

2) 以次等品碳酸锶及工业盐酸为原料,通过除钡、除硫、除铁、除钙等工艺过程制备无水氯化锶,产品质量符合要求,杂质含量低,工艺过程易于控制。

3) 试验取得的工艺参数可靠,按此参数操作碳酸锶的收率可达到 96% 以上。

参考文献:

- [1] 薛天星. 中国(天青石)锶矿概述[J]. 化工矿产地质, 1999, 21(3): 141-148.
- [2] 王俊卿. 青海省锶资源的开发与利用[J]. 无机盐工业, 2004, 36(1): 15-16.
- [3] 王小华. 青海省锶产品发展思考[J]. 盐湖研究, 2011, 19(2): 59-62.
- [4] 韦玲, 王炎飞, 沙作良. 六水氯化锶结晶过程及分析[J]. 盐业与化工, 2010, 39(3): 26-28.
- [5] 王树轩. 氯化镁-碳酸锶制取氯化锶和氢氧化镁工艺研究[J]. 海湖盐与化工, 2004, 33(5): 14-16.
- [6] 天津化工研究院. 无机盐工业手册[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 609.
- [7] HG/T2958.2-1988. 天青石矿石中钡含量的测定—铬酸钡容量法[S].
- [8] HG/T2969.2-1999. 工业碳酸锶总硫的测定—溴水氯化法[S].

Preparation Technology of Anhydrous Strontium Chloride

ZOU Xing-wu^{1,2}, WANG Shu-xuan¹, YANG Zhan-shou¹, WANG Shu-ya¹, QI Mi-xiang¹
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduated University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: Relying on the advantage of Qinghai strontium resources, the anhydrous strontium chloride was prepared by low-grade strontium carbonate and industrial hydrochloric acid. The process of removal of barium, sulfur and other impurities from low-grade strontium carbonate was studied and evaporation, concentration, crystallization, filtering and drying processes were also investigated. The quality of products can reach the requirements of the general industrial. Preparation of strontium chloride, not only enrich the types of strontium products in Qinghai province but also increase the ability of resiting risk of Strontium production enterprises.

Key words: Anhydrous strontium chloride; Strontium carbonate; Purification; Drying

(上接第 17 页)

Remote Sensing Assessment of Salt Lake Mineral Resources in Tibet, China

WANG Yue-feng, BAI Chao-jun
(Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Tibet Autonomous Region, with expansive area and a great number of lakes, is rich in salt lake mineral resources. However, because of inadequate geological investigation and exploration the resources potential and amount is unclear. Based on remote sensing information and by using multi-factor comprehensive evaluation model to make a quantitative assessment of salt lake mineral resources, the amount of salt lake mineral resources in Tibet is initially revealed, providing an important reference for the exploration and development of salt lake mineral resources of local governments and relevant units. Compared with the known resources amount, the result of this exploratory assessing method is fairly reliable. Thus this method is an ideal method to make an efficient assessment of salt lake mineral resources at high altitude areas in western China.

Key words: Tibet; Salt lake mineral resources; Remote sensing; Multi-factor comprehensive evaluation model; Quantitative assessment