

文章编号:1000-582X(2008)10-1174-04

碳酸锶渣中锶的氯化铵浸出回收工艺

徐龙君, 曲 歌, 周正国

(重庆大学 西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘 要:采用氯化铵做浸煮剂,从锶渣中回收氯化锶。通过正交实验及单因素实验分析了锶渣粒径、反应时间、液固质量比、 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 对锶转化率的影响。研究表明,最佳工艺条件为锶渣粒径 0.054 mm、反应时间 2 h、液固质量比 3.3、 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 为 3.8。从锶渣中回收氯化锶的回收率可达 96%,转化过程符合分形动力学特征。

关键词:锶渣;回收;氯化锶;氯化铵

中图分类号:TH110.9

文献标志码:A

A process for recovery leaching of strontium from strontium waste residues using ammonia chloride

XU Long-jun, QU Ge, ZHOU Zheng-guo

(Key Laboratory for the Exploitation of Southwest Resources and Environmental Disaster Control Engineering, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: Experimental study of recycling strontium chloride from strontium waste residues was conducted with ammonia chloride as the leaching solvent. The effects of the granule diameter of strontium waste residues, the extraction time, the mass ratio between liquid and solid and the $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ on the conversion ratio was investigated using orthogonal and single factor experiments. The results show that the optimal strontium conversion condition includes strontium waste residues of 0.054 mm in size, a two-hour extraction time, a 3.3 mass ratio between liquid and solid, and 3.8 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$. Under these conditions, the highest strontium conversion ratio reached 96%. The kinetics of the conversion process is fractal.

Key words: strontium waste residue; recycling; strontium chloride; ammonium chloride

碳酸锶生产的浸出工艺产生了大量的废渣。据统计,每生产 1 t 碳酸锶将产生 2.5 t 的浸取渣^[1]。这部分废渣主要是因为还原不足而使部分硫酸锶转化为碳酸锶、硅酸锶、铁酸锶、铝酸锶等水不溶锶^[2]。这些废渣中一般还有高达 20% 以上的锶没有得到利用。目前,锶渣多用于铺路,生产水泥等。将锶渣作为建筑材料的利用途径虽然解决了锶渣大量堆存的

问题,但锶渣中的锶成分却被浪费掉了。从锶渣中回收氯化锶,实现了资源的二次利用,也解决了锶渣的大量堆存问题,是一种极具潜力的锶渣利用方法。近年来,氯化锶广泛用于细胞克隆^[3-5]、鱼生存环境影响模拟^[6]、生物活性复合配合物制备^[7]等方面。为此,笔者采用正交试验方法以碳酸锶工业废渣为原料,采用氯化铵为浸煮剂回收氯化锶,计算锶的转化率。旨在研究该工艺的主要影响因素,得出最优

收稿日期:2008-06-24

基金项目:重庆市高等学校优秀中青年骨干教师资助计划(2005)

作者简介:徐龙君(1963-),男,重庆大学教授,博士后,博士生导师,主要从事矿业工程及环境科学与工程等研究,

(Tel)023-65106873; (E-mail)xulj@cqu.edu.cn。

欢迎访问重庆大学期刊网 <http://qks.cqu.edu.cn>

工艺条件。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用 NH_4Cl 为分析纯,所用铈渣取自重庆铜梁某铈盐厂,铈渣的成分见表 1。

1.2 实验方法

用粉碎机将铈渣粉碎,用过目筛筛分-40 目

(0.38 mm)~80 目(0.18 mm)、-80 目~120 目(0.12 mm)、-120 目~200 目(0.075 mm)和-200 目的 4 个样品,得到平均粒径分别为 0.29 mm、0.15 mm、0.098 mm 以及 0.054 mm 的铈渣。将不同粒径的铈渣分别放入 100 mL 的反应器中,加入一定比例的氯化铵水溶液,通过水浴加热将温度控制在 95~100 °C,在搅拌下反应 0.5~2 h,过滤,得到氯化铈溶液。用 EDTA 容量法测定溶液中的铈含量^[8]。

表 1 铈渣成分

Sr	Ba	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	CaO	MgO	%
26.49	0.29	9.64	1.36	5.52	26.87	28.82	1.01	

$$\text{铈转化率} = \frac{m}{MW} \times 100\% , \quad (1)$$

式中, m 为氯化铈溶液中的铈量,g; M 为铈渣的重量,g; W 为铈渣中铈的含量,%。

反应得到的氯化铈溶液可经除杂后,结晶得到氯化铈晶体,也可以返回碳酸铈生产的主流程以碳酸钠为沉降剂制取碳酸铈^[9-10]。

2 实验结果与讨论

2.1 正交实验结果及分析

为研究各因素对铈转化率的影响,选择最佳工艺条件,选取铈渣的粒径、反应时间、液固质量比和

$n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 为反应的 4 个影响因素,每个因素设 3 个水平,进行正交实验。

实验固定条件:铈渣中铈的含量为 26.49%,铈渣用量 12 g,反应温度 95~100 °C。其他条件参照文献[11]中的反应条件设计。实验结果见表 2。

由极差大小的顺序 $R_A > R_B > R_C > R_D$,可知铈渣的粒径对铈转化率影响最大,其次是反应时间、液固质量比,影响最小的是 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 。

根据表 2,反应条件最优组合为 $A_3B_3C_3D_2$ 。即铈渣粒径为 0.054 mm,反应时间为 2 h,液固质量比为 3.3, $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 为 3.8。

表 2 正交实验表与实验结果

实验号	A/mm	B/h	C	D	铈转化率/%
P1	0.290	1.0	2.5	4.8	71.53
P2	0.290	1.5	1.7	3.8	73.04
P3	0.290	2.0	3.3	3.2	76.53
P4	0.098	1.0	1.7	3.2	70.56
P5	0.098	1.5	3.3	4.8	86.09
P6	0.098	2.0	2.5	3.8	89.54
P7	0.054	1.0	3.3	3.8	94.77
P8	0.054	1.5	2.5	3.2	93.63
P9	0.054	2.0	1.7	4.8	95.15
K ₁	221.10	236.86	254.70	252.77	
K ₂	246.19	252.76	238.75	257.35	
K ₃	283.55	261.22	257.39	240.72	
k ₁	73.70	78.95	84.90	84.26	
k ₂	82.06	84.25	79.58	85.78	
k ₃	94.52	87.07	85.80	80.24	
R	20.82	8.12	6.22	5.54	

注:A 为铈渣粒径;B 为反应时间;C 为液固质量比;D 为 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$;K_i ($i=1,2,3$) 为同一水平实验值总数; $k_i = \frac{1}{3}k_i$;R 为实验范围值。

2.2 铈转化率的影响因素分析

2.2.1 铈渣粒径对铈转化率的影响

取粒径分别为 0.29 mm、0.15 mm、0.098 mm 以及 0.054 mm 的铈渣各 12 g, 其它条件固定在正交实验确定的最佳实验条件上进行反应, 然后测其滤液铈含量, 计算铈的转化率, 结果如图 1 所示。可以看出, 铈渣粒径越小, 铈转化率就越高。这是因为粒径越小的铈样, 比表面积就越大, 铈渣与溶剂的接触面积越大, 而使反应更加充分。因此, 在实验条件允许的情况下, 尽可能选择小的铈渣粒径, 可以得到最佳的铈转化率。实验选用的铈渣粒径为 0.054 mm。

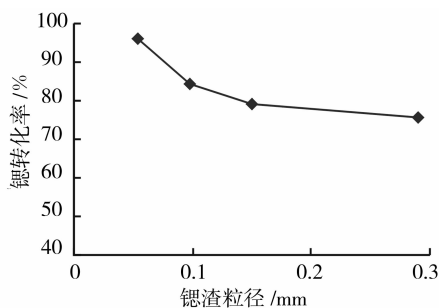


图 1 铈渣粒径对铈转化率的影响

大多数材料的表面在分子尺度范围内是分形的。由此可以认为, 在分形表面上进行的非均相化学反应的反应速率(动力学)应该与反应表面的分形维数有关。如果颗粒的表面是分形的, 则其表面积与颗粒半径的关系为^[12]

$$A \propto R^{D-3}, \quad (2)$$

式中, A 为表面积; R 为颗粒半径; D 为表面分形维数。

Dina 等^[13]将实验的细节和反应的特性看成是扩散(不是表面)产生的, 即分形维数是控制性的几何参数, 而不是光谱维数, 于是方程(2)可改写为

$$S \propto R^{D_R-3}, \quad (3)$$

式中, S 为反应的有效表面积; D_R 为有效表面反应维数;

由于表面反应的初始速率 ν ($\text{mol}(\text{s}^{-1}(\text{g}^{-1}))$) 与反应的有效表面积成正比, 因浸出液浓度与反应速率 ν 成正比, 即转化率与颗粒粒径成正比

$$\eta \propto d^{D_R-3}, \quad (4)$$

$$\text{即 } \ln \eta = a + (D_R - 3) \ln \left(\frac{d}{d^\theta} \right), \quad (5)$$

式中, η 为转化率, %; d 为粒径, mm; d^θ 为标准粒径, 1 mm; a 为常数; D_R 为有效表面反应维数;

将图 1 中的数据利用方程(2)进行拟合, 结果

为: $\ln \eta = -0.480 - 0.143 \ln \left(\frac{d}{d^\theta} \right)$, 相关系数 R 为 -0.969 。可见, 反应过程符合分形动力学的特征, 这与铈渣及铈矸石水浸出动力学^[14]、岩石从溶液中吸附铅离子的动力学特征^[15]是一致的。表面反应维数 D_R 为 2.86。

2.2.2 反应时间对铈转化率的影响

改变反应时间, 其它条件固定在正交实验确定的最佳实验条件上进行反应, 然后测其滤液的铈含量, 计算铈的转化率, 结果如图 2 所示。可以看出, 在 2 h 前, 铈转化率随着反应时间的延长而增大, 1.5 h 后, 转化率增加变慢, 2 h 以后基本不变。说明反应 2 h 以后, 有效铈基本完全转化。因此, 实验选用的反应时间为 2 h。

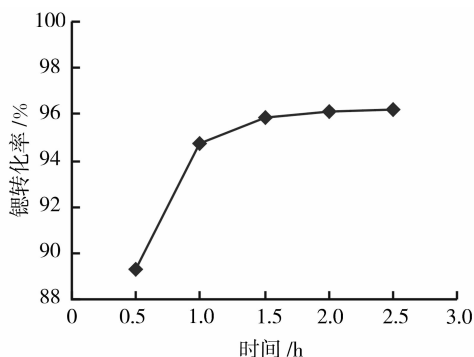


图 2 反应时间对铈转化率的影响图

2.2.3 液固质量比对铈转化率的影响

改变液固质量比, 其它条件固定在正交实验确定的最佳实验条件上进行反应, 然后测其滤液的铈含量, 计算铈的转化率, 结果如图 3 所示。可以看出, 在 3.3 以前液固质量比的增大对铈转化率的影响较为显著, 在 3.3 以后液固质量比的增大对铈转化率的影响不大。液固质量比越大, 设备的负荷和生产成本也就越大, 所以应选择合适的液固质量比。实验选用的液固质量比为 3.3。

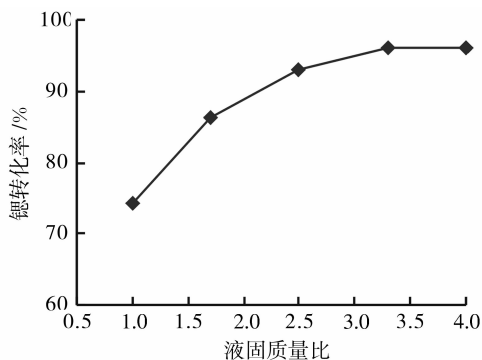


图 3 液固质量比对铈转化率的影响

2.2.4 氯化铵用量对锶转化率的影响

改变 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$, 其它条件固定在正交实验确定的最佳实验条件上进行反应, 然后测其滤液的锶含量, 计算锶的转化率, 结果如图 4 所示, 可以看出, 锶的转化率随着氯化铵用量的增大先增大, 到一个最大值时出现下降。这是因为氯化铵用量较少时, 其量的增加, 有利于反应的进行; 但氯化铵用量到达一定值后, 锶的转化率将持续到一定水平。由于锶渣中还含有大量的钙, 而硅酸钙也与氯化铵发生类似硅酸锶与氯化铵发生的反应, 生成氯化钙。所以氯化铵的用量要考虑到锶渣中的含钙量。氯化铵的加入量过少, 则酸溶锶的反应不完全; 加入量过多, 则浸煮液中剩余的氯化铵很多, 不但浪费了原料, 而且增加氯化锶溶液净化时消耗的净化剂量, 所以氯化铵的加入量应控制在锶渣中锶和钙总和的 1.6~2.4 倍, 实验选用的 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 为 3.8, 即 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr}+\text{Ca}) = 1.8$ 。

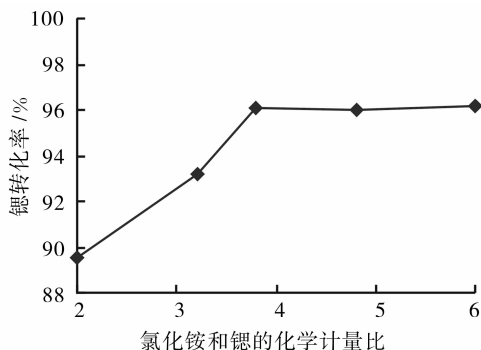


图 4 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 对锶转化率的影响

3 结 论

采用氯化铵做浸煮剂, 从锶渣中回收氯化锶, 并对其工艺条件进行研究, 得出以下结论:

1) 各个影响因素(锶渣粒径、反应时间、液固质量比和 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$)对锶转化率的影响程度为锶渣的粒度对锶转化率影响最大, 其次是反应时间、液固质量比, 影响最小的是 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 。

2) 锶渣转化为氯化锶的最佳工艺条件为锶渣粒径 0.054 mm、反应时间 2 h、液固质量比 3.3、 $n(\text{NH}_4\text{Cl})/n(\text{Sr})$ 为 3.8。在此条件下从锶渣中回

收氯化锶的转化率回收率可达 96.12%。该转化过程符合分形动力学特征。

参考文献:

- [1] 张维全, 张祖棠. 锶矿废料的道路材料特性初探[J]. 公路, 2005(9):160-162.
ZHANG WEI-QUAN, ZHANG ZU-TANG. Preliminary Studying on road material characteristics of strontium waste residues[J]. Highway, 2005(9):160-162.
- [2] 邹贤英, 乔新改. 从四川合川天青石提制碳酸锶试验研究报告[J]. 无机盐工业, 1984, 16(1):1-8.
ZOU XIAN-YING, QIAO XIN-GAI. Research on protection test for extracting strontium carbonate from celestite in Hechua, Sichuan Province[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1984, 16(1):1-8.
- [3] CHE L, LALONDE A, BORDIGNON V. Chemical activation of parthenogenetic and nuclear transfer porcine oocytes using ionomycin and strontium chloride [J]. Theriogenology, 2007, 67:1297-1304.
- [4] MA S F, LIU X Y, MIAO D Q, et al. Parthenogenetic activation of mouse oocytes by strontium chloride: A search for the best conditions [J]. Theriogenology, 2005, 64:1142-1157.
- [5] CARNEIRO G F, LORENZO, PEREIRA P L et al. Artificial activation of in vitro-matured equine oocytes with strontium chloride, thimerosal, and calcium ionophore[J]. Animal Reproduction Science, 2006, 94:311-313.
- [6] COURTNEY D L, SEVERIN K P. Validation of otolith increment daily periodicity in captive juvenile sablefish (Anoplopoma fimbria) experimentally immersed in strontium chloride (SrCl_2) [J]. Fisheries Research, 2007, 83:246-252.
- [7] SARASWAT K, PRASAD R N, RATNANI R, et al. Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of mixed ligand complexes of Sr(II) and Ba(II) with 2-hydroxybenzophenone and salicylaldehyde, hydroxyaromatic ketones or b-diketones Crystal structure of 2-HOC₆H₄C(O)C₆H₅ [J]. Inorganica Chimica Acta, 2006, 359:1291-1295.
- [8] 杨毅. 天青石中锶和钡的测定[J]. 云南冶金, 1998, 27(2):62-63.
YANG YI. Determination of strontium and barium in celestite[J]. Yunnan Metallurgy, 1998, 27(2):62-63.

(下转第 1184 页)

- of Geotechnical Engineering, 2004, 26(3): 383-388.
- [13] CHEN H K, TANG H M. Chained mechanism and moving routine for perilous rock to avalanche in the area of the Three Gorges Reservoir of China[J]. The Proceedings of the China Association for Sciencf and Technology, 2006, 3(1): 501-506.
- [14] 唐红梅. 拉剪型危岩发育过程的模型试验[J]. 重庆大学学报, 2006, 29(6): 115-119.
TANG HONG-MEI. Testing research on development of perilous rock in tension-shear fracture [J]. Journal of Chongqing University, 2006, 29(6): 115-119.
- [15] 陈洪凯, 唐红梅, 胡明, 等. 危岩锚固计算方法研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(8): 1121-1327.
CHEN HONG-KAI, TANG HONG-MEI, HU MING, et al. Research on anchorage calculation method for unstable, rock [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, 24(8): 1121-1327.
- [16] 唐红梅, 叶四桥, 陈洪凯. 危岩主控结构面应力强度因子求解分析[J]. 地下空间与工程学报, 2006, 2(3): 393-397.
TANG HONG-MEI, YE SI-QIAO, CHEN HONG-KAI. Analysis on solution of stress strength factor of control fissure in unstable rock [J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2006, 2(3): 393-397.
- [17] 陈洪凯, 唐红梅. 长江三峡水库区危岩分类及宏观判据研究[J]. 中国地质灾害与防治学报, 2005, 16(4): 53-57.
CHEN HONG-KAI, TANG HONG-MEI. Classification and identify of perilous rock in the area of the Three Gorges Reservoir [J]. The Chinese Journal of Geological Hazard and Control, 2005, 16(4): 53-57.
- [18] 唐红梅. 危岩拦石墙计算方法研究[J]. 中国地质灾害与防治学报, 2005, 16(3): 12-15.
TANG HONG-MEI. Research on calculation method for block-rock wall [J]. The Chinese Journal of Geological Hazard and Control, 2005, 16(3): 12-15.
- [19] 陈洪凯, 唐红梅. 三峡库区危岩发育规律研究[C]//第二届全国岩土与工程学术大会论文集. 北京: 科学出版社, 2006: 837-842.
- [20] 陈洪凯, 胡明, 唐红梅. 危岩锚固机理的断裂力学分析[J]. 重庆建筑大学学报, 2006, 28(5): 101-105.
CHEN HONG-KAI, HU MING, TANG HONG-MEI. Fracture mechanism analysis of control fissure of bolted perilous rock [J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2006, 28(5): 101-105.
- [21] 陈洪凯, 唐红梅. 三峡水库区危岩防治技术[J]. 中国地质灾害与防治学报, 2005, 16(2): 105-110.
CHEN HONG-KAI, TANG HONG-MEI. Research on control techniques to unstable dangerous rock mass in the Three Gorges Reservoir area [J]. The Chinese Journal of Gedogical Hazarol and Control, 2005, 16(2): 105-110.
- [22] 陈洪凯, 唐红梅. 危岩主控结构面强度参数计算方法[J]. 工程地质学报, 2007, 16(1): 37-41.
CHEN HONG-KAI, TANG HONG-MEI. Method for calculation strength parameters of structural planes controlling the rock block stability [J]. Journal of Engineering Geology, 2007, 16(1): 37-41.

(编辑 侯湘)

(上接第 1177 页)

- [9] 刘牡丹, 李光辉, 董海刚, 等. 中国碳酸锶工业生产现状与进展[J]. 无机盐工业, 2006, 38(1): 9-12.
LIU MU-DAN, LI GUANG-HUI, DONG HAI-GANG et al. Progress and present status of strontium carbonate industry in China [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2006, 38(1): 9-12.
- [10] 夏士朋, 林万祝. 低品位天青石矿直接制取碳酸锶的新方法[J]. 四川化工与腐蚀控制, 1999(2): 23-25.
XIA SHI-PENG, LIN WAN-ZHU. A new method of extracting strontium carbonate from lower content celestite [J]. Sichuan Chemical Industry, 1999(2): 23-25.
- [11] 石惠民, 张琳, 唐培坚, 等. 一种回收氯化锶和硝酸锶的方法: 中国, 92111993.3 [P]. 1993-07-21.
- [12] FAIRBRIDGE C, NG S H, PALMER A D. Fractal analysis of gas adsorption on Syncrude coke[J]. Fuel, 1986, 65(12): 1759.
- [13] FARIN D, AVNIR D. Reaction fractal surface[J]. J Phys Chem, 1987, 91: 5517.
- [14] 曲歌. 锶尾矿对环境的影响及回收锶盐研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [15] XU L J, ZHOU Z G, LIU C L, et al. Fractal-like adsorption kinetics of Pb^{2+} in rocks [J]. Chin J Geochem, 2008, 27(2): 126-129.

(编辑 陈移峰)