

# 天青石精矿粉制碳酸锶工艺中 关键参数的试验研究

金建华<sup>1</sup>, 杨占寿<sup>2</sup>, 夏燕俊<sup>1</sup>

(1. 青海民族大学化学化工学院, 青海 西宁 810007;

2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

**摘要:**天青石精矿与还原煤高温焙烧得到黑灰, 黑灰被水浸取得到黄水, 黄水碳化制碳酸锶产品。在该合成工艺中, 研究了天青石与煤的摩尔比、焙烧温度、焙烧时间、黑灰与水的质量比、黑灰浸取时间等因素对锶利用率的影响, 采用正交试验确立了锶收率最优工艺。结果表明: 在天青石矿和还原煤摩尔比为 1:4.5, 物料焙烧温度为 1150℃, 焙烧时间为 40 min, 黑灰与水的质量比为 1:14, 浸取时间为 150 min 时, 锶收率最高, 可为提高锶资源的利用率提供参考。

**关键词:**碳还原法; 天青石; 碳酸锶; 正交试验

中图分类号: TQ132.33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0094-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.12.024

## Key parameters for production process of strontium carbonate from celestite concentrate

JIN Jian-hua<sup>1</sup>, YANG Zhan-shou<sup>2</sup>, XIA Yan-jun<sup>1</sup>

(1. Qinghai University for Nationalities, Chemical Engineering, Xining 810007, China;

2. Qinghai Salt Lake Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

**Abstract:** Strontium carbonate is produced by high temperature calcination, water leaching and carbonization steps with celestite concentrate as raw material. The effects of the molar ratio of celestite concentrate and coal, calcination temperature, calcination time, mass ratio of black ash and water and leaching time on utilization efficiency of strontium. Orthogonal test is employed to optimize the processing conditions. The results show that the highest strontium yield can be achieved under the following conditions: 1:4.5 molar ratio of celestite concentrate and coal, 1150℃ of calcination temperature, 40 minutes of calcination time, 1:14 mass ratio of black ash and water and 2.2 hours of leaching time. It can provide reference for improving the utilization efficiency of strontium resources.

**Key words:** carbon reduction method; celestite concentrate; strontium carbonate; orthogonal test

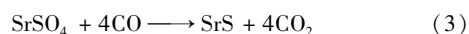
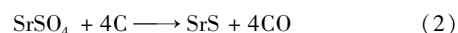
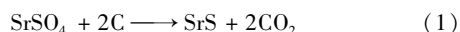
碳酸锶是重要的无机化工产品, 主要应用于彩色显像管、电子陶瓷、磁性材料等行业, 随着电子、信息、材料等高科技领域的发展, 对碳酸锶需要量日益增大。目前, 工业生产碳酸锶大都采用碳还原法和复分解法<sup>[1-2]</sup>。碳还原法是一种天青石精矿粉和还原煤高温焙烧得到黑灰, 黑灰被水浸取得到黄水, 黄水碳化制备碳酸锶产品的方法。因其工艺、设备简单, 成本低, 易操作等优势被广泛应用, 但制备碳酸锶的过程中锶的收率不高。通过试验, 笔者对碳还原法工艺中天青石和还原煤焙烧、黑灰浸取过程中影响锶收率的参数进行了优化。

## 1 试验部分

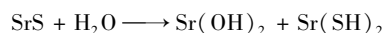
### 1.1 试验原理

采用青海大风山天青石精矿。将天青石精矿和煤粉按一定摩尔比混合, 在高温下焙烧, 生成熟料

(俗称“黑灰”, 主要化学成分是硫化锶), 再经水浸取得到黄水, 黄水碳化后制成碳酸锶。化学反应式如下:



SrS 是强碱弱酸盐, 遇水会水解生成氢氧化锶  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  和硫化氢  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  进入溶液。化学反应式如下:



含  $\text{Sr}^{2+}$  溶液经净化除去钙、钡、镁等杂质后, 加入碳酸钠, 即可生成纯净的碳酸锶沉淀。

### 1.2 合成工艺中反应参数的研究

#### 1.2.1 天青石与煤的摩尔比

选用海西大风山天青石精矿, 主要脉石矿物为硅酸盐类粘土矿物和隐晶质碳酸盐矿物, 并且含有

较高的石盐、石膏等可溶性盐矿物。由于大风山锶矿嵌布粒度细,为了使焙烧过程中还原完全,对天青石矿和还原煤破碎后再进行粉碎,使其粒度控制在80目以下。焙烧过程使天青石中硫酸根与还原煤中的碳发生还原反应,理论消耗天青石矿中硫酸根与还原煤中碳摩尔比为1:2,如果摩尔比小于1:2,原料中还原剂碳太少,反应不完全,部分硫酸根没有被还原,转化率降低;提供足够碳增加太多的还原煤,将会导致熟料被烧结,生产一氧化碳无法与硫酸根充分接触,浸取速度减缓,而且使熟料中残煤增多,还原煤损失大,生产成本增加,同时增加后续物料处理量。综合考虑,试验配制天青石矿中硫酸根与还原煤中固定碳摩尔比为1:2、1:2.5、1:3.5、1:4.5。

### 1.2.2 天青石与煤的焙烧温度和时间

天青石与煤的焙烧温度小于950℃,硫酸根与固定碳的反应不完全,为了使还原反应完全,焙烧温度应大于950℃。从反应热、动力学可知<sup>[3]</sup>,温度越高,反应速度越快,能缩短生产碳酸锶的生产周期。通过试验发现,如果温度高于1200℃,将会导致物料被烧结,造成流动性不好,反应物料接触不好,使还原率下降,降低天青石矿中锶收率;焙烧时间较长会消耗更多的烧料,增加生产成本。综合考虑,选择焙烧温度分别为1050、1100、1150、1200℃,焙烧时间为20、30、40、60 min进行试验。

### 1.2.3 黑灰的浸取

浸取决定黑灰中硫化锶能否较好地转化成 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Sr}(\text{SH})_2$ ,同时对除杂起决定作用。通过试验验证,如果熟料和水质量比既固液比小于1:8,保持浸取液的温度在85℃以上,同时增加搅拌的强度和浸取时间,都不能保证浸取后锶渣中 $\text{Sr}^{2+}$ 的质量分数小于0.2%<sup>[3-4]</sup>,最后取黑灰与水的固液比为1:8、1:10、1:12和1:14,浸取时间为60、120、150 min和180 min。由于 $\text{SrS}$ 的水解随着温度上升增加很快,为了使浸取速度快,浸取完全,同时能有效除去在水中溶解度较小,且随温度升高而降低的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,浸取温度控制在85℃

### 1.3 正交试验设计

以锶收率为指标,对天青石与煤摩尔比、焙烧温度、焙烧时间、固液比、浸取时间等因素进行考察,采用 $L_{16}(4^5)$ 进行正交试验设计,试验设计及结果如表1、表2和表3所示。

表1 锶最优收率的因素与水平表

	摩尔比 (A)	焙烧温度 (B)/℃	焙烧时间 (C)/min	固液比 (D)	浸取时间 (E)/min
1	1:2.0	1050	20	1:8	60
2	1:2.5	1100	30	1:10	120
3	1:3.5	1150	40	1:12	150
4	1:4.5	1200	60	1:14	180

表2 锶最优收率正交设计表 $L_{16}(4^5)$

试验号	因素					锶收率/ %
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	52.73
2	1	2	2	2	2	51.07
3	1	3	3	3	3	69.31
4	1	4	4	4	4	58.50
5	2	1	2	3	4	57.06
6	2	2	1	4	3	62.09
7	2	3	4	1	2	45.81
8	2	4	3	2	1	55.53
9	3	1	3	4	2	59.99
10	3	2	4	3	1	56.33
11	3	3	1	2	4	62.85
12	3	4	2	1	3	52.53
13	4	1	4	2	3	57.59
14	4	2	3	1	4	59.66
15	4	3	2	4	1	70.38
16	4	4	1	3	2	51.45
K1	231.64	227.37	229.12	210.73	233.97	
K2	220.49	229.15	230.67	227.04	208.32	
K3	231.70	247.35	244.49	234.15	241.52	
K4	238.08	218.01	218.23	249.96	238.27	
R	17.59	29.34	26.26	39.23	33.20	

表3 正交试验结果方差分析

变异来源	平方和 SS	自由度 df	均方 MS	F	Sig.
校正模型	2874.297 <sup>(a)</sup>	10	68.079	6.516	.000
截距	13407.324	1	13407.324	2732.102	.000
a	318.600	2	159.250	29.102	.001
b	113.667	3	39.263	6.976	.002
c	539.331	1	375.294	7.518	.001
d	2063.142	2	142.536	15.831	.022
e	325.557	2	25.557	248.831	.000
误差	32.833	6	5.472		
总计	16800.454	17			
校正的总计	2907.1303	16			

后从分离釜中取出挥发油并进行称重,计算提油率:

$$\text{提油率} = (A_1/A_2) \times 100\%$$

式中, $A_1$  为草果挥发油的质量(g); $A_2$  为草果果实的质量(g)。

### 1.2.2 GC-MS 检测条件

GC 分析条件:色谱柱为 DB-5MS;载气为高纯度氮气,载气流量为 1 mL/min;进样口温度为 250℃;进样方式为分流进样,分流比为 20:1;程序升温条件:初始温度为 50℃,保持 5 min,以 2℃/min 升温至 80℃,再以 3℃/min 升温至 230℃,保持 16 min,最后以 12℃/min 升至 250℃,保持 20 min。

MS 分析条件:电离方式为 EI 离子源;离子源温度为 180℃;电离电压为 70 eV;传输线温度为 260℃;谱图检索为 WILEY、NIST 谱图数据库。

### 1.2.3 单因素实验

选取可能影响草果挥发油提油率的 5 个因素进行实验,各操作条件如表 2 所示。

表 2 实验变量及范围

实验序号	参数	变化范围
S-1	温度/℃	35,40,45,50,55,60
S-2	CO <sub>2</sub> 流量/(g·min <sup>-1</sup> )	5,10,15,20,25,30
S-3	粉碎粒度/目	30,40,50,60,70,80
S-4	压力/MPa	10,15,20,25,30,35
S-5	萃取时间/min	30,60,90,120,150,180

(上接第 95 页)

由表 2 极差值  $R$  可知,正交试验所考察的 5 个因素对锶回收率的影响程度为  $D > E > B > C > A$ 。经方差分析表明,摩尔比( $A$ )、焙烧温度( $B$ )、焙烧时间( $C$ )、固液质量比( $D$ )和浸取时间( $E$ )对锶收率的影响均有显著性影响。通过正交试验优选的锶收率最优试验为  $A_4B_3C_3D_4E_3$ 。

## 2 结果与讨论

(1)通过正交设计试验,碳还原法制备碳酸锶影响最大的因素是黑灰与浸取液水的质量比,其次是黑灰的浸取时间、天青石与煤的焙烧温度、焙烧时间、摩尔比。通过正交试验设计最优锶收率的试验为  $A_4B_3C_3D_4E_3$ 。重复最优试验 3 次,锶的平均收率为 76.85%。

(2)通过试验发现,浸取过程温度控制在 85℃ 能有效地除去黑灰中 Ca、Ba、Mg 等杂质,同时黑灰中硫化锶能较好地转化成  $Sr(OH)_2$  和  $Sr(SH)_2$ 。但高温的熟料在浸取前与空气接触易发生副反应,

### 1.2.4 正交实验

以单因素实验结果为依据,提取率为考察指标,将粉碎干燥后的草果过 50 目筛,选用提取温度、提取压力、CO<sub>2</sub> 流量和提取时间 4 个对提取率影响较大的因素进行四因素三水平的正交实验。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 草果挥发油提油率的影响因素水平筛选

#### 2.1.1 温度对草果挥发性物质提取率的影响

温度是超临界流体萃取中重要的影响参数之一,不同温度下,溶质在超临界流体中的溶解度会有所不同,进而对提取率产生重要作用<sup>[4]</sup>,本组实验中,采用压力为 25 MPa,CO<sub>2</sub> 流量为 15 g/min,40 目草果粉末为 60 g,萃取时间为 60 min,温度变化情况如表 2 所示。温度对草果挥发性物质提取率的影响如图 1 所示。

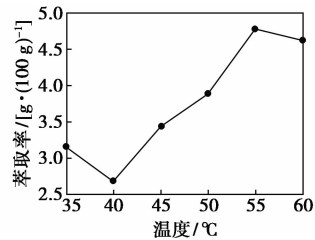


图 1 温度对提取率的影响

生成  $SrSO_4$  和  $SrSO_3$ ,  $SrSO_4$  和  $SrSO_3$  是不溶性的锶盐,可降低 SrS 的含量,导致锶收率低。所以在黑灰浸取前要避免副反应发生,黑灰直接浸取可提高锶的收率。

(3)天青石矿和还原煤摩尔比为 1:4.5,物料焙烧温度为 1 150℃,焙烧时间为 40 min,黑灰与水的质量比为 1:14,浸取时间为 150 min 为最优锶收率工艺,可为提高锶资源的利用率提供参考。

### 参考文献

- [1] Aydogan S, Erdem oğlu M, Aras A, et al. Dissolution kinetics of celestite ( $SrSO_4$ ) in HCl solution with  $BaCl_2$  [J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(3): 239-246.
- [2] Obut A, Balz P, Girgin I. Direct mechanical conversion of celestite to  $SrCO_3$  [J]. Minerals Engineering, 2006, 19(11): 1185-1190.
- [3] 孟君,刘笃生,王丽娟,等.碳还原硫酸锶反应的热力学分析[J].无机盐工业,2009,13(41):28-30.
- [4] 张苍石.粗制硫化锶浸取方式的探讨[J].无机盐工业,1995,(6):37-38. ■