

碳酸铯废渣酸浸液的钙铯分离研究

李玉龙^{1,2}, 王树轩¹, 李波¹, 李宁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: 对碳酸铯废渣酸浸液进行蒸发、结晶、过滤, 得到初步纯化的氯化铯, 再对其进行水溶、除钙等处理, 以达到精制氯化铯的效果。在得到高纯氯化铯溶液的同时, 回收了氯化钙。该方法通过简单的操作实现了碳酸铯废渣酸浸液的钙铯分离。

关键词: 铯废渣; 氯化铯; 氯化钙; 分离

中图分类号: TQ132.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)03-0059-04

1 前 言

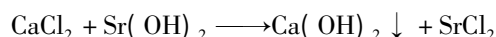
碳酸铯废渣主要产生于碳还原工艺中的浸取工段, 其中酸溶性铯含量较高^[1], 主要为碳酸铯、硫化铯等, 和其他同类工业废渣类似, 碳酸铯废渣也被组织堆放, 占用大量土地^[2-3]; 由于碳酸铯废渣中含有酸溶性的含钙物质, 加上浸取过程中使用石灰乳中和浸取液, 使浸取液中含有大量的氯化钙, 利用氯化铯、氯化钙在特定温度下溶解度的不同, 酸浸液进行蒸发、结晶、分离, 达到氯化铯的初步纯化。然后将初步纯化的氯化铯(含有少量氯化钙)进行水溶, 再向此溶液中加入一定量的氢氧化铯固体, 加热至沸腾, 使氯化钙与氢氧化铯反应, 生成溶解度更小的氢氧化钙。过滤后, 钙以氢氧化钙沉淀的形式残留在固相中, 液相为具有较高纯度的氯化铯溶液。本文对氯化铯的初步纯化和精制条件进行了探索、优化。

2 实验部分

2.1 实验原理

将碳酸铯废渣浸取液进行蒸发后, 冷却至

一定温度, 然后过滤。由于氯化铯和氯化钙溶解度的差异, 将氯化钙和氯化铯进行初步分离, 固相中氯化铯含量较高, 但也含有少量氯化钙; 液相为含少量氯化铯的氯化钙溶液。然后, 经过初步分离的固相再经水溶, 以其中钙离子的物质的量 1:1 加入氢氧化铯固体, 在煮沸条件下使氯化钙转化为氢氧化钙, 以沉淀的形式除去(也可替代浸取时中和步骤的石灰乳), 达到精制氯化铯的效果, 主要反应如下。



经初步分离后的液相冷却至室温, 析出少量固体, 过滤后, 氯化钙固相中含有少量氯化铯, 将其返回浸取液中, 以回收其中的氯化铯; 液相主要为氯化钙, 从中回收氯化钙(已有成熟工艺), 其实验流程如图1所示。

2.2 实验试剂和仪器

试剂, 氢氧化铯(A.R.)。

电子万用炉(220-AC); 电热恒温水浴锅(HHS-26); 循环水真空泵(SHZ-III); 电热鼓风干燥箱(101-IAB); 梅特勒电子天平(AL204-IC); 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICAP6500DUO)。

收稿日期: 2011-11-02; 修回日期: 2012-04-13

作者简介: 李玉龙(1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为无机化工。E-mail: ty198609@163.com。

通信作者: 王树轩。E-mail: wangshxuan@163.com。

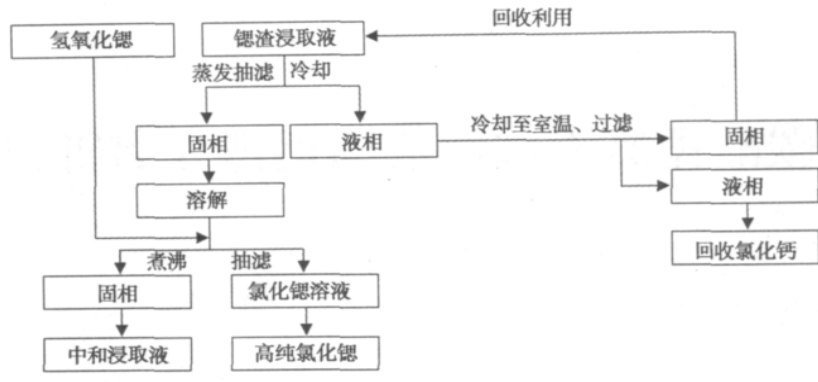


图 1 实验流程图

Fig. 1 The flow chart of experiment

3 结果与讨论

3.1 温度对氯化锶纯度和收率的影响

将一定量的碳酸锶废渣酸浸液进行蒸发控制水量,分别在 30℃、40℃、60℃、70℃、80℃下过滤,测得固相中氯化锶的纯度和收率如表 1 所示。

随着温度的升高,氯化锶的纯度逐渐升高,而收率呈下降趋势;这说明当温度低于 40℃时,氯化钙才开始大量析出,从而影响氯化锶的纯度,这可以从氯化锶和氯化钙的溶解度看出。如表 2 所示,在 40℃时,氯化锶和氯化钙的溶解度差值最大。综合氯化锶的纯度和收率,可确定过滤温度为 40℃,从而确保氯化锶的纯度和收率。

表 1 温度对氯化锶纯度和收率的影响

Table 1 Purity and yield of SrCl₂ at different filtration temperatures

温度/℃	30	40	60	70	80
纯度/%	69.20	82.82	86.83	86.10	86.68
收率/%	87.10	86.20	81.70	81.00	80.90

表 2 氯化钙和氯化锶的溶解度

Table 2 Solubility of calcium chloride and strontium chloride

—	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	100℃
氯化钙	59.5	64.7	74.5	100	128	137	147	157
氯化锶	43.5	47.7	52.9	58.7	65.3	81.8	90.5	101
差值	16.0	17.0	21.6	41.3	62.7	55.2	56.5	56.0

注:表中溶解度单位为 g/100 mL H₂O

3.2 氯化锶的精制

1) 40℃所得固相的成分分析 40℃过滤

所得固相,称取适量该试样,水溶后,采用 ICP-AES 测定其中的钙、锶、硅含量,分别以氯化钙、氯化锶、二氧化硅的形式表示,结果如表 3

所示。

表3 精制前固相中钙、锶、硅含量

Table 3 Contents of Ca, Sr and Si in solid phase before purification

—	CaCl ₂	SrCl ₂	SiO ₂
含量/%	9.085	76.59	0.656 6

由表3可知,经40℃过滤后,固相中氯化钙含量降低至9.08%,已达到初步纯化氯化锶的目的,为下一步氯化锶的精制奠定基础,使氯化锶精制过程中使用氢氧化锶除钙成为可能。

2) 40℃所得固相的除钙精制 将40℃过滤所得固相,用水溶后,按其中所含钙离子摩尔数1:1加入Sr(OH)₂·8H₂O固体,电动搅拌并加热至沸腾,反应一段时间后,使其中的钙离子转化为Ca(OH)₂沉淀,趁热过滤,将滤得固相进行干燥、盐酸溶解后,采用ICP-AES测定钙、锶、硅含量,分别以氢氧化钙、氯化锶和二氧化硅的形式表示,结果如表4所示。

表4 杂质固相中钙、锶、硅含量

Table 4 Contents of Ca, Sr and Si in impurity solid phase

—	Ca(OH) ₂	SrCl ₂	SiO ₂
含量/%	78.82	18.11	0.327 8

由表4可知,加入氢氧化锶后,使钙离子转化为氢氧化钙,由杂质固相中氢氧化钙的含量可知,使用氢氧化锶除钙的效果明显。由杂质固相中的硅含量可知,加入氢氧化锶后不但能除钙,而且还能在一定程度上起到除硅的效果。可能是硅在碱性条件下生成难溶于水的硅酸盐或者被氢氧化钙沉淀所吸附,进入杂质固相,从而降低氯化锶溶液中的硅含量。在碳酸锶废渣的浸取实验中,需用石灰乳进行中和,以改善过滤性能,因此,可将此氢氧化钙代替部分石灰乳,对浸取液进行中和,不但能节约石灰乳,而且更重要的是,氢氧化钙沉淀中的氯化锶不必经过洗涤,直接在中和时进入浸取液加以回收,既能简化操作,又能节约原料和能源。

除钙精制后的液相采用ICP-AES测定其

中的钙、锶、硅含量,并分别以氯化钙、氯化锶和二氧化硅的形式表示。结果如表5所示。

表5 除钙后氯化锶溶液中钙、锶、硅含量

Table 5 Contents of Ca, Sr and Si in SrCl₂ solution after removing calcium

—	CaCl ₂	SrCl ₂	SiO ₂
含量/%	0.164 1	51.91	0.047 94

由表5可知,加入氢氧化锶后,氯化锶溶液中钙含量显著降低。这是由于氢氧化锶与钙离子反应,使钙离子转化为氢氧化钙,以沉淀的形式除去,达到钙锶分离的目的,从而使氯化锶得到精制。同时,精制后氯化锶溶液中硅含量也明显降低。

3.3 40℃所得液相的处理

由表1可知,在40℃过滤后,固相中锶的回收率仅为86%左右,尚有部分氯化锶没有结晶析出,仍留在液相中。将该液相冷却至常温,有部分晶体析出,过滤并采用ICP-AES分析固、液相中钙、锶、硅含量,分别以氯化钙、氯化锶和二氧化硅的形式表示,如表6、表7所示。

表6 常温结晶后固相中钙、锶、硅的含量

Table 6 Contents of Ca, Sr and Si in solid phase after crystallization at room temperature

—	CaCl ₂	SrCl ₂	SiO ₂
固相/%	45.89	8.485	0.255 0

表7 常温结晶后液相中钙、锶、硅的含量

Table 7 Contents of Ca, Sr and Si in liquid phase after crystallization at room temperature

—	CaCl ₂	SrCl ₂	SiO ₂
液相/%	44.42	0.768 5	0.021 44

表6、表7数据可知,40℃所得液相经常温结晶、过滤后,所得固相主要为氯化钙(45.89%),含有部分氯化锶(8.48%),将其返回浸取液中溶解,充分利用其中的锶资源;液相中主要为氯化钙(44.42%),可直接回收氯化

钙产品(已有成熟工艺)。

青海省碳酸锶生产规模为 3×10^4 t/a, 每年产生 8×10^4 t 以上碳酸锶废渣, 盐湖资源开发过程又副产大量稀盐酸, 二者相结合, 将产生的显著的经济和社会效益。另外, 本实验中蒸发量较大, 为节约能源可以考虑自然蒸发, 其控制条件尚需进一步研究。

参考文献:

[1] 王树轩, 李宁, 李波, 等. 碳酸锶废渣酸浸工艺对收率和

分离性能的影响[J]. 无机盐工业, 2010, 42(12): 49 - 51.

[2] 徐龙君, 曲歌, 赵庆, 等. 锶尾矿和废渣的污染现状及资源化利用进展[J]. 资源环境与工程, 2008, 22(2): 222 - 225.

[3] 徐龙君, 曲歌, 周正国, 等. 碳酸锶渣中锶的氯化铵浸出回收工艺[J]. 重庆大学学报, 2008, 31(10): 1174 - 1178.

[4] 曾仁权, 杨新斌. 碘量法测定废渣中可溶性 S^{2-} 含量[J]. 广西化工, 2001, 30(1): 25 - 26.

Study on Separation of Calcium and Strontium in Acid Leaching Solution of Strontium Carbonate Residue

LI Yu-long^{1,2}, WANG Shu-xuan¹, LI Bo¹, LI Ning¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: Acid leaching solution of strontium carbonate residue was evaporated and crystallized. After filtration, primary purified $SrCl_2$ was obtained, which was purified by dissolving and removing calcium. And then $CaCl_2$ was recovered while high-purity solution of $SrCl_2$ was gained. the Separation of $SrCl_2$ and $CaCl_2$ in acid leaching solution of $SrCO_3$ residue was achieved by the method mentioned in this paper.

Key words: Strontium Residue; Strontium Chloride; Calcium Chloride; Separation

(上接第 47 页)

¹H and ²⁹Si MAS NMR of the Geyserite in Tibetan Gulu Area, China

LUO Wen^{1,2}, ZHAO Yuan-yi³, REN Er-feng^{1,2}, LI Yong-shou¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China;

3. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Beijing, 100037, China)

Abstract: ¹H and ²⁹Si MAS NMR were applied to analyzing the geyserite of Gulu Area. All these studies lead us to obtain the conclusions: 1) It is found that ¹H chemical shift values of isolated internal hydroxyl groups, strongly coupled external hydrogen bound silanols, pore water of surface adsorption and weakly coupled external H-bonded water are 0.9×10^{-6} and 0.5×10^{-6} , 7.2×10^{-6} , 4.5×10^{-6} , 2.7×10^{-6} , respectively. 2) According to ¹H→²⁹Si CP/MAS NMR spectra of the geyserite samples, this result elucidates the existence of geminal hydroxyl groups within the opal structures in the Gulu hot spring-type cesium deposit. 3) On the basis of ²⁹Si MAS NMR spectra from early to late stage, the intensity of Q^4 gradually falls while the intensity of Q^3 rises. There is a positive correlation between the contents of Cs and the intensities of Q^3 , so contents of Cs may be in relation to intensities of Q^3 (Q^2).

Key words: Hot spring-type cesium deposit; NMR; Geyserite; Gulu