

大风山天青石矿深加工路径的机理剖析

段东平^{1,2}, 韩宏亮², 陈思明^{1,2}, 周 娥², 钟 莉², 祁米香¹, 邹兴武¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘 要:在掌握大风山天青石矿特性的基础上, 对其深加工路径的选择和机理进行了分析, 提出了火法—湿法联合冶金制备氢氧化铯的新工艺, 并通过实验进行了验证。实验结果表明, 通过集成“转底炉高效还原天青石、高压釜浸取耦合分离单质硫、重结晶提纯氢氧化铯”等技术能够实现天青石至氢氧化铯的高效、高纯、零污染生产, SrSO_4 到 SrS 的转化率能够达到95%以上, 氢氧化铯纯度达99.5%以上, 氢氧化铯的综合产率达到90%以上, 为合理高效地利用大风山天青石资源生产氢氧化铯奠定了理论基础和技术依据。

关键词:天青石; 回转窑; 转底炉; H_2S

中图分类号: TQ132.33

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2016)01-0043-07

1 引 言

铯及其化合物作为新型材料工业的原料, 素有“金属味精”之称, 在金属、非金属、橡胶、涂料等材料中, 添加适量的铯及其化合物可改善材料的某种性能或使其具有特殊性能^[1], 因此铯及其化合物广泛应用于电子信息、化工、轻工、医药、陶瓷、玻璃、烟火、冶金、军事等许多领域^[2]。随着科技进步和产业化发展, 各种铯盐产品用途扩大, 铯盐产品必将拥有良好的应用前景和市场需求^[3]。

天青石是生产碳酸铯、氯化铯、氢氧化铯、氧化铯等不可缺少的原料。中国是天青石储量极为丰富的国家之一, 约占世界总储量的一半, 居世界首位; 青海省储量最多, 铯资源量(天青石)在 $2\,000 \times 10^4 \text{ t}$ 以上, 占全国总储量的80%。大风山天青石矿位于青海柴达木盆地, 是中国典型的陆相碳酸盐—硫酸盐沉积组合铯矿床, 也是中国目前储量最大的铯矿床^[4-5], 可

为铯下游系列产品的开发、生产提供充足的原料保障^[6-7]。

目前, 大风山天青石矿采用“浮选—回转窑还原焙烧—水浸”的工艺进行铯产品生产。然而, 采用回转窑对浮选后的天青石精矿粉进行处理, 会有大量的原料随烟气溢出而造成粉尘污染和原料浪费; 采用敞口水浸的方法处理还原焙烧后的天青石, 还会产生大量 H_2S 气体而污染环境^[8]。因此, 该工艺存在着原料利用率低、还原效率差, 生产过程中产生大量的含硫含铯废水、废气及废渣, 以及处理困难、严重污染环境、工作条件恶劣、产品纯度低、铯的收得率低、产品质量不稳定、副产品无回收价值等缺点^[9-10]。如何提高天青石的还原效率和还原产物的浸出效率、减少浸出过程中的环境污染、提高产品的纯度, 是青海铯资源高效开发过程亟需解决的主要技术难题。

本研究在掌握大风山天青石理化特性的基础上, 对其深加工路径的技术优势和机理进行了分析, 提出了火法冶金和湿法冶金相结合

收稿日期: 2015-10-13; 修回日期: 2015-10-26

作者简介: 段东平(1968-), 男, 研究员, 主要从事盐湖资源开发研究工作。

的高纯氢氧化锶生产新工艺,通过集成“转底炉高效还原天青石技术、高压釜浸取耦合分离单质硫技术、重结晶提纯氢氧化锶技术”等,实现天青石至氢氧化锶的高效、高纯、零污染转化。

2 天青石矿的特性

大风山天青石原矿的化学成分如表 1 所示。

表 1 天青石原矿的化学成分

Table 1 The chemical composition of celestite

w/%

	SrSO ₄	CaSO ₄	CaCO ₃	BaSO ₄	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
天青石原矿	30.38	11.54	15.26	0.87	19.75	3.96	1.16	1.19	2.94	2.81

大风山天青石原矿的化学成分复杂,其 SrSO₄ 的含量仅 30% 左右,且矿石中天青石的嵌布极细。对于这类低品位矿石,通常不能直接用于生产,必须经过选矿提高其品位后才能利用。

大风山天青石经过浮选后天青石精矿的主要成分如表 2 所示,其矿物组成分析结果如图 1 所示,其粒度组成分析结果如表 3 所示。

从主要成分和矿物组成可以看出,试验所用天青石精矿的可分解矿物主要由 SrSO₄、

CaSO₄、CaCO₃ 和 BaSO₄ 组成,并含有少量的 SiO₂。天青石中主要矿物 SrSO₄ 的含量较高,达到了 67.55%,与原矿相比提高了 37 个百分点,有利于大风山天青石矿的加工利用。

从天青石精矿的粒度组成来看,浮选后的天青石精矿的粒度很细,其 100 目以上的比例仅为 3.42%,200 目以下的比例达到了 84.20%。如此细的精矿不利于其后续的直接加工利用,要想提高天青石精矿的利用率,减少其在使用过程中的损失,必须对其进行成球加工。

表 2 天青石精矿的化学成分

Table 2 The chemical composition of celestite

w/%

	SrSO ₄	CaSO ₄	CaCO ₃	SiO ₂	BaSO ₄
天青石精矿	67.55	14.11	12.32	2.53	1.44

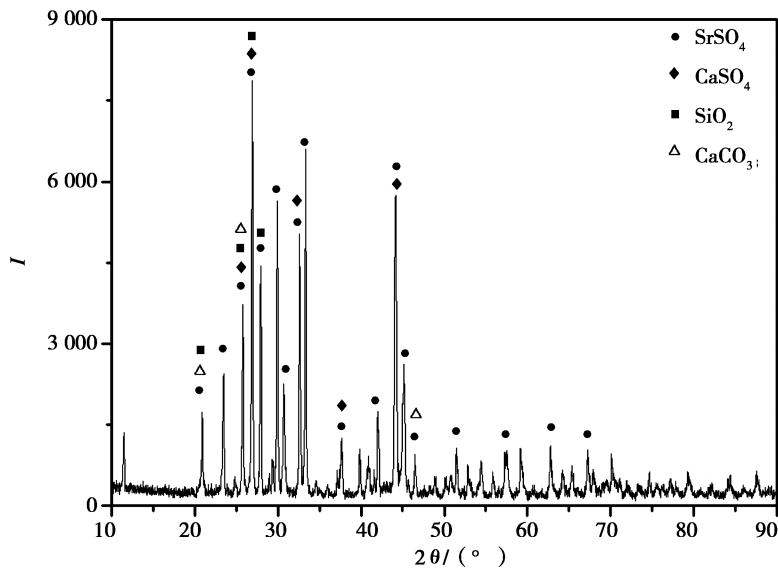


图 1 天青石的矿物组成

Fig. 1 The mineral composition of celestite

表3 天青石精矿的粒度组成

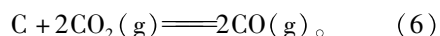
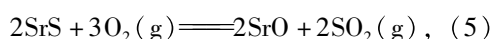
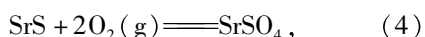
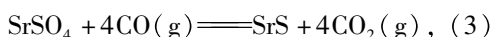
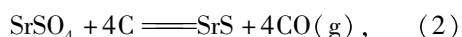
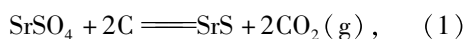
Table 3 The particle size distribution of celestite %

	100 目以上	100 ~ 200 目	200 目以下
天青石精矿	3.42	12.38	84.20

3 高温静态快速还原技术的优势分析

火法冶金还原天青石矿是生产锶盐产品的基础,只有天青石矿中的 SrSO_4 还原成 SrS ,才能进一步进行锶盐产品的生产。

天青石碳热还原过程,主要是围绕 SrSO_4 还原成 SrS 环节进行的。所涉及到的主要反应如下,



通过对上述反应的“ $T-\Delta G$ ”的计算可知,在 283°C 左右,(1)反应即可发生,说明在低温区, SrSO_4 还原成 SrS 的途径为(1)反应;随着温度的升高,在 492°C 左右时,发生(2)反应。与此同时,该反应有还原性气体 CO 生成,与 SrSO_4 接触即可发生(3)反应,促进 SrS 的生成。可见,在高温区 SrSO_4 还原成 SrS 主要依靠这两步反应实现。而随着反应的进行,若反应体系中有 O_2 的存在,则还原出来的 SrS 会被氧化性气体氧化为 SrSO_4 或 SrO ,造成产率降低;但当温度达到 700°C 以上时,发生碳的气化反应(6),(1)、(3)反应中产生的 CO_2 在有过量碳的条件下,可在高温区转化成 CO 气体参与到(3)反应中去,还原出更多的 SrS 以提高锶的收得率^[9]。

从还原天青石的条件来看,其反应温度并不是很高,主要问题是如何提高天青石矿的还原效率、减少天青石矿的流失。高温静态快速还原技术(依托转底炉)目前主要用于处理难冶炼铁矿石、含铁固体废弃物等方面,具有原料与能源的适用性广、设备运行稳定、生产成本低、投资小、环保措施得当等优点,因而在处理

天青石精矿方面具有明显的优势。

1) 有利于产品回收率的提高

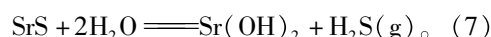
目前,采用回转窑对天青石进行处理,会有大量原料随烟气溢出,存在着还原效果差、回收率低、粉尘排放多等缺点。转底炉的炉料与炉底之间相对静止,对入炉球团的强度要求不高,不会出现原料破损而随烟气溢出的情况,有利于产品回收率的提高,在处理天青石精矿方面具有相当明显的优势。

2) 有利于还原效率的提高

转底炉的还原区温度在 $1\ 200 \sim 1\ 300^\circ\text{C}$, 如此高的温度有利于还原反应的快速进行。对于铁矿含碳球团而言,在还原区停留时间为 $20\ \text{min}$ 时,含碳球团的金属化率就能达到 90% 以上。因此,用转底炉处理反应温度更低的天青石矿,更有利于天青石矿生产效率的提高。

4 加压氧化浸取耦合分离技术的优势分析

现有的工艺中,采用水浸的方式对天青石还原产物进行浸出, SrS 与水反应生成 $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 溶解于水中,其总反应式如下;

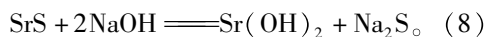


现有工艺是将天青石还原产物(粗制硫化锶)用热水浸泡,硫化锶在溶解过程中发生水解反应, $2\text{SrS} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{Sr}(\text{HS})_2$,生成的硫氢化锶和氢氧化锶溶于水,工业上利用以上水解反应将焙烧产物中的硫化锶转移到水溶液中。为加快浸取速度、减少物料结块和抑制硫化氢气体的放出,须用 90°C 左右的热热水,但无需加热至沸,因为煮沸过程会加速硫氢化锶的水解反应, $\text{Sr}(\text{HS})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\quad} \text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$,放出更多的硫化氢气体。大量产生硫化氢的过程是在碳酸化过程中, $\text{Sr}(\text{HS})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightarrow{\quad} \text{SrCO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g})$; $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightarrow{\quad} \text{SrCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。产生的硫化氢转移至储罐收集,最后在克劳斯炉中燃烧成硫磺副产品,但由于发生过硫化氢泄露事件而不被环保部门认可。

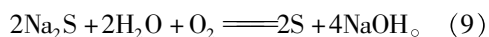
此工艺在常压下采用敞口水浸的方式进行,不但浸出效率低、浸出时间长,产生的 H_2S

气体容易造成环境污染。

以加压氧化浸取耦合分离技术为导向,采用稀烧碱溶液作为反应介质对还原后产物进行浸出,能够抑制现有生产中还原产物水解释放大量 H_2S ,有环境污染低的副反应发生,使生成的 Na_2S 溶解在溶液中,



由于采用加压浸取,锶的浸出效率和提取率得以明显提高,还有利于反应时间的缩短。与此同时,加入适量的氧化剂,使溶液中的硫离子生成单质硫, Na_2S 转而生成 NaOH ,以实现硫的回收利用和 NaOH 的循环利用。这样不但能够实现气态硫的零污染零排放,而且能够生产出副产品硫单质和循环介质 NaOH ,提高经济效益,节约生产成本。



5 重结晶制备氢氧化锶技术的优势分析

现有的工艺中,天青石还原产物水浸生成 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 溶液后,去除溶液中的杂质元素,并进行

碳酸化转化,生成 SrCO_3 产品。其具体反应如下,



不过,溶液中存在着 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等与 Sr^{2+} 同族的离子,这些离子很难在溶液中去掉,造成后续产品的纯度较低。此外,此工艺是采取气(CO_2 气体) - 液($\text{Sr}(\text{OH})_2$) 反应生成 SrCO_3 沉淀,其形貌难以控制,造成产品价值不高。

利用氢氧化锶和碱液在不同温度下溶解度的不同,采用重结晶的方式对氢氧化锶提纯,不会将杂质带入到氢氧化锶中,能够有效地提高氢氧化锶的纯度。此外,利用高纯氢氧化锶能够生成任何品种的高纯锶盐产品,非不会有新的杂质带入,还能够更好地控制其结晶形貌,提高产品的经济效益。

6 火法—湿法联合冶金制备氢氧化锶新工艺的形成

基于上述技术优势的分析,结合大风山天青石矿的特性,提出了火法—湿法联合冶金制备高纯氢氧化锶新工艺,并通过实验对其可行性进行了验证。

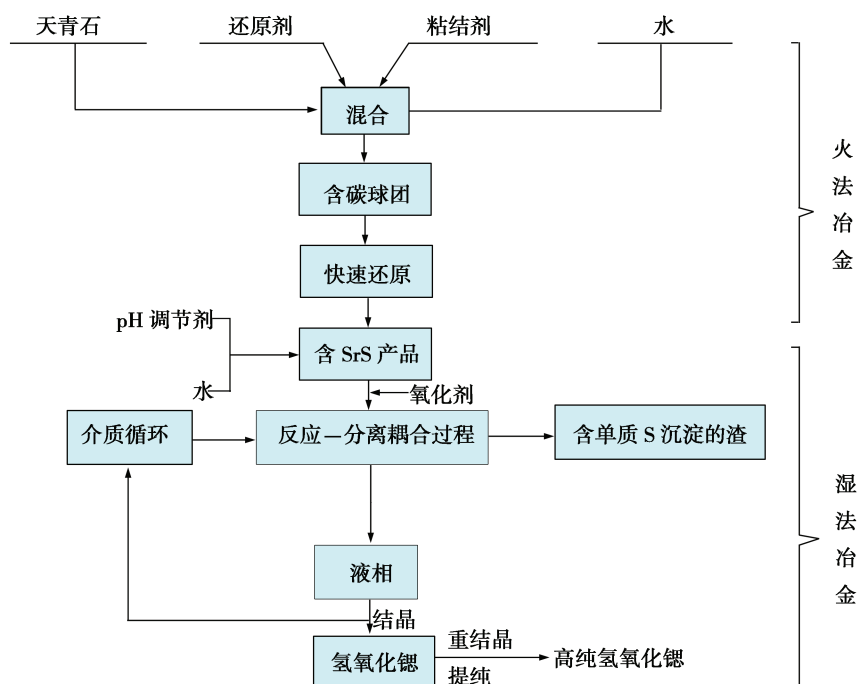


图2 高纯氢氧化锶生产工艺流程

Fig. 2 Flow of high-purity strontium hydroxide innovation process

本工艺采用火法冶金和湿法冶金相结合的方式,通过集成“转底炉高效还原天青石技术、高压釜浸取耦合分离单质硫技术、重结晶提纯氢氧化锶技术”等,实现天青石至氢氧化锶的高效、高纯、零污染转化。火法—湿法联合冶金制备高纯氢氧化锶新工艺的工艺流程如图 2 所示。

1)火法冶金还原天青石矿

通过模拟转底炉直接还原工艺,在不同温度、配碳量、恒温时间条件下进行了天青石还原实验研究。

在 C/O 比 1.0、恒温时间 10 min 的条件

下,对天青石含碳球团在 800、1 000、1 200、1 300 ℃进行了还原实验研究,还原后 SrSO_4 到 SrS 的转化率如表 4 所示。在 1 200 ℃,恒温时间为 10 min, C/O 比分别为 0.6、0.8、1.0 和 1.2 的条件下对天青石含碳球团进行了还原实验研究,不同配碳量下还原后 SrSO_4 的转化率如表 5 所示。在温度为 1 200 ℃, C/O 比为 0.8,恒温时间分别为 5 min、10 min、20 min 和 30 min 的条件下进行了天青石含碳球团的还原实验研究,不同恒温时间下 SrSO_4 的转化率如表 6 所示。

表 4 不同温度下 SrSO_4 的转化率
Table 4 Conversion rate of SrSO_4 at different temperature

温度/℃	800	1 000	1 200	1 300
转化率/%	34.52	66.75	90.52	92.24

表 5 不同 C/O 比下 SrSO_4 的转化率
Table 5 Conversion rate of SrSO_4 at different C/O ratio

C/O 比	0.6	0.8	1.0	1.2
转化率/%	68.42	90.18	90.52	91.24

表 6 不同恒温时间下 SrSO_4 的转化率
Table 6 Conversion rate of SrSO_4 at different holding times

时间/min	5	10	20	30
转化率/%	83.34	90.18	95.83	97.06

随着温度的升高,天青石中 SrSO_4 的转化率显著提高。还原温度为 800 ℃时,转化率还不到 35%;还原温度为 1 000℃时,转化率为 67%左右;而当还原温度为 1 200 ℃时,转化率达到了 90% 以上;但继续提高还原温度,转化率变化很小,当温度提高到 1 300 ℃时,转化率仅提高了两个百分点左右。因此,比较适宜的天青石含碳球团还原温度应高于 1 200 ℃。

随着 C/O 比的增加,天青石中 SrSO_4 的转化率提高。当 C/O 比为 0.6 时,由于配碳量较少, SrSO_4 还原情况较差,转化率较低;但当 C/O 比提高到 0.8 时, SrSO_4 的转化率提高到了 90% 以上。继续提高 C/O 比,转化率的提高幅度变小。因此,对于天青石含碳球团来说,比较适宜的 C/O 比为 0.8 左右。

随着恒温时间的延长,天青石中 SrSO_4 的转化率逐渐提高。当恒温时间为 5min 时,转化率为 83.34%;而当恒温时间为 20 min 时,转化率则达到了 95.83%;随后继续延长恒温时间,则转化率提高幅度很小。

总之,转底炉直接还原工艺处理天青石精矿是可行的。通过实验研究,适宜的工艺参数为还原温度 1 200 ℃、C/O 比 0.8、恒温时间 20 min,在此条件下天青石精矿中 SrSO_4 的转化率能够达到 95% 以上,为后续高纯氢氧化锶的生产提供了良好的基础。

2)湿法冶金生产高纯氢氧化锶

将还原后的天青石含碳球团经过破碎装入高压釜中,采用稀烧碱溶液作为反应介质,在高压的作用下,使得 SrS 与 NaOH 反应直接生成

$\text{Sr}(\text{OH})_2$ 和 Na_2S , 不但能够提高反应速度, 而且能够抑制现有生产中还原产物因水解而释放大量的 H_2S 气体, 以实现清洁生产。与此同时, 加入适量的氧化剂, 使溶液中的硫离子被选择性氧化而生成单质硫, 以实现硫的回收和保存。

选择氧化浸取后得到单质硫的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 可以看出, 回收的单质硫中硫含量很高, 只含有少量的 C、 CaCO_3 和 SiO_2 等杂质。

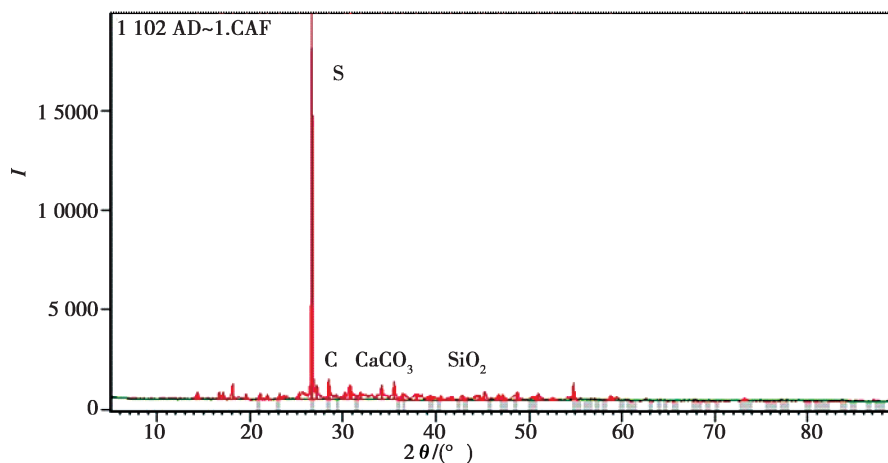


图 3 生成单质硫的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of S sample

将反应后的溶液从高压釜中取出, 利用氢氧化锶、碱液以及其它杂质在不同温度下溶解度的不同, 采用多重结晶的方式对氢氧化锶提纯, 进而得到高纯度的氢氧化锶。重结晶后氢氧化锶的 XRD 图谱如图 4 所示。XRD 图谱表

明, 提纯后得到的 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 晶体的纯度高。经过 5 次重结晶后, 氢氧化锶纯度能够达到 99.5% 以上, 氢氧化锶的综合产率能够达到 90% 以上。

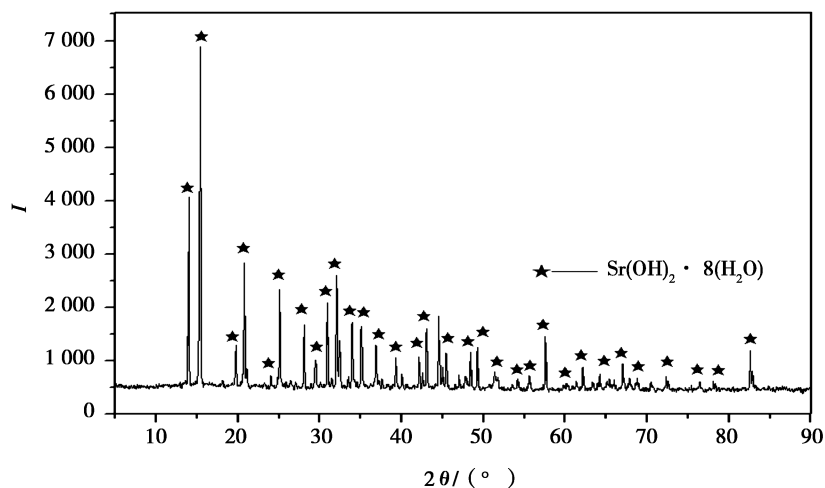


图 4 重结晶后氢氧化锶 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of $\text{Sr}(\text{OH})_2$ sample

7 结 论

1) 大风山天青石原矿中 SrSO_4 含量偏低, 必须通过选矿才能进行生产利用。浮选后的天青石精矿主要由 SrSO_4 、 CaSO_4 、 BaSO_4 和 CaCO_3 等矿物组成, SrSO_4 含量相对较高, 达到 67.55%。但天青石精矿粒度细, 需要对其进行成球加工。

2) 高温静态快速还原技术能够提高天青石精矿的还原效率、减少天青石精矿的流失; 加压氧化浸取耦合分离技术能够提高锶的浸出效率、抑制 H_2S 气体的产生, 并能够生产单质硫; 重结晶制备氢氧化锶技术能够提高产品纯度、控制结晶形貌。基于此, 提出了火法—湿法联合冶金制备高纯氢氧化锶新工艺。

3) 火法—湿法联合冶金制备高纯氢氧化锶新工艺是可行的。通过实验研究, 大风山天青石精矿中 SrSO_4 的转化率能够达到 95% 以上, 氢氧化锶纯度能够达到 99.5% 以上, 氢氧化锶的综合产率能够达到 90% 以上, 能够实现天青石矿至氢氧化锶的高效、高纯、零污染生产。

参考文献:

- [1] 王俊卿. 青海省锶资源的开发与利用[J]. 无机盐工业, 2004, 36(1): 15-161.
- [2] 刘建民, 段东平, 钟莉, 等. 高纯碳酸锶清洁生产国内外研究进展[J]. 盐湖研究, 2013, 21(2): 66-72.
- [3] 刘牡丹, 李光辉, 董海刚, 等. 中国碳酸锶工业的发展与现状[J]. 无机盐工业, 2006, 38(1): 11.
- [4] 孙艳, 刘喜方, 王瑞江, 等. 青海大风山锶矿床中天青石的成分特征[J]. 矿床地质, 2013, 32(1): 148-156.
- [5] 廖雪珍, 张凯. 青海大风山天青石矿工艺矿物与选矿工艺流程研究[J]. 甘肃冶金, 2007, 29(4): 21-23.
- [6] 许海川, 周和敏, 齐渊洪. 转底炉处理钢厂固废工艺的工业化及其生产实践[J]. 钢铁, 2012, 47(3): 89-93.
- [7] Zhao Q. Preparation of high-purity strontium carbonate from low-grade celestite [J]. Journal for Exploration, Mining and Metallurgy, 2003, 56(6-7): 354-356.
- [8] Dogan H, Koral M, Kocakusak S. Acid leaching of Turkish celestite concentrate [J]. Hydrometallurgy. 2004, 71(3-4): 379-383.
- [9] 孟君, 刘够生, 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, 41(3): 28-31.
- [10] 梁开玉, 赵静波, 杨文清. 碳还原法制高纯度碳酸锶的生产工艺研究[J]. 渝州大学学报(自然科学版), 2001, 18(4): 6-12.

Mechanism Analysis of Deep Processing Technology of Dafeng Mountain Celestine

DUAN Dong-ping^{1,2}, HAN Hong-liang², CHEN Si-ming^{1,2}, ZHOU E², ZHONG Li²,
QI Mi-xiang¹, ZOU Xing-wu¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In the present work, physical, chemical and microscopic characteristics of celestine in Dafeng Mountain were investigated. Then the technical superiority and mechanism of deep processing path were analyzed, and an innovation process of high-purity strontium hydroxide production was put forward. Additionally, the proposed process was verified by experiments. The results show that it is feasible to deal with celestine by innovation process. By integrating the technologies of “high effective reduction of rotary hearth furnace, leaching and separating of autoclave, recrystallization”, high-purity strontium hydroxide can be produced efficiently and zero pollutant. The conversion rate of SrSO_4 to SrS can reach 95%, the purity of strontium hydroxide can reach 99.5%, and the yield of strontium hydroxide can reach 90%. This study can provide theoretical and technical basis for economical and rational utilization of Celestine in Dafeng Mountain.

Key words: Celestine; Rotary Kiln; Rotary Hearth Furnace; H_2S