

研究简报

含少量钙钡的碳酸锶制备方法

袁 伟 田保亮

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

摘 要: 使用工业上新型的除钙剂,由工业级原锶液,可直接制得化学纯碳酸锶。介绍了除钙工艺条件和沉淀碳酸锶的工艺条件。如果将除钙剂回收利用,则本工艺不失为一种经济有效的方法。

关键词: 除钙剂; 碳酸锶; 钙锶分离

中图分类号: TQ 127. 12

引 言

碳酸锶是一种有着广泛用途的化工原料。它可用于制造可溶性锶盐,如氯化锶在医学上用作口腔脱敏防龋剂,而硝酸锶可用于制造红色烟火。随着电子工业的发展,碳酸锶在制造彩色显像管玻璃的需求上正日益旺盛。这类碳酸锶除了要控制氯离子含量外,往往还要严格控制其中的钙含量。

钙锶分离历来就非易事,文献中已有的分离方法大致可分成草酸铵除钙法^[1],氢氧化钙除钙法^[2],结晶除钙法^[3]。

但是,目前尚缺乏一种经济而有效的方法除去锶中所含的少量钙。本文拟介绍一类新型的除钙剂,并在不增加新的除杂步骤的前提下,采用合理工艺路线,直接制备出化学纯碳酸锶。

1 实 验

被处理液为某厂提供的由天青石矿得到的原锶液,其中 Sr 体积质量为 390 g/L, Ca 为 9.4 g/L, Ba 为 4 g/L。由它制得的碳酸锶中 Ca 的质量分数应小于 0.3%, Ba 应小于 0.7%。

考虑到原锶液中尚含有复分解的反应产物硝酸铵 400 g/L,本文选用了一种从未在锶钙分离工艺中使用过的新型钙沉淀剂,该剂的特点是同时还能除去 Fe、Mg、Ba 等离子。去除钙后的精锶液用加碳酸铵的方法沉淀出碳酸锶。为了降低本工艺的成本,需要将除钙剂回收后重复使用。工艺流程框图

如图 1 所示。其主要步骤如下。

(1) 原锶液中钙的沉淀。向一定量的原锶液中再加一定量的硝酸铵使达到一定的浓度,在搅拌下升温到 60~70℃,加入一定量的除钙剂,恒温搅拌 1 h,冷却至室温过滤,沉淀称为钙饼,滤液即为精锶液。

(2) 碳酸锶的制备。向一定量的精锶液中加适量碳酸铵和氢氧化钠,搅拌并陈化一段时间。碳酸锶过滤后在马弗炉中干燥并煅烧 3 h,冷却后即得成品。

(3) 除钙剂的回收。将钙饼放入定量水中,搅拌并加入一定量的碳酸钠,用氢氧化钠调节 pH 值大于 13,反应 0.5 h,过滤洗涤后,碳酸钙沉淀弃去。滤液蒸发结晶即得可重复使用的除钙剂。

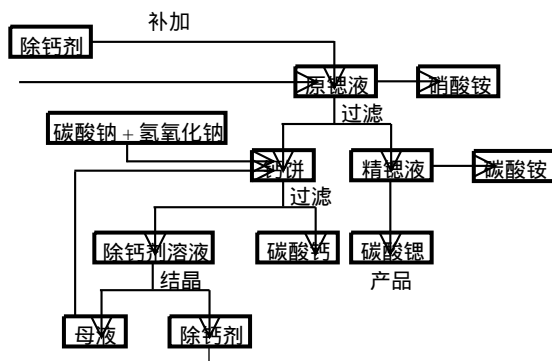


图 1 碳酸锶制备工艺流程

Fig. 1 Flow sheet of strontium carbonate preparation

2 结果和讨论

2.1 影响除钙效果的因素

2.1.1 温度的影响 在 4 个烧杯中各取 50 mL 原

锶液,加入 20 g NH_4NO_3 ,分别升温至 20,35,45,60,加入除钙剂,使其过量浓度为 0.068 mol/L,恒温搅拌 1 h,冷至室温过滤,得到除过钙的含锶滤液,制成碳酸锶后测定其中碳酸钙的质量分数。当沉淀温度分别为 20,35,45,60 时,碳酸锶中的 CaCO_3 的质量分数分别为 0.73%,0.58%,0.52%和 0.13%。

加入除钙剂后,与钙离子形成的沉淀以钙饼形式分离。实验发现,高温沉淀的效果优于低温沉淀,在温度较低时,即使延长反应时间也不能明显改善除钙效果。温度高于 70,会引起除钙剂的分解损失和硝酸铵的分解损失,故反应温度以 60~70 为好。

2.1.2 沉淀时间的影响 在 4 个烧杯中各取 50 mL 原锶液,加入 20 g 硝酸铵,升温至 60~70,加入除钙剂,使其过量浓度为 0.068 mol/L,恒温搅拌 0.5,1,2,3,4 h,冷却并过滤。所得除钙滤液用于制备碳酸锶,测定其中碳酸钙质量分数。当沉淀时间分别为 0.5,1,2,3,4 h 时,碳酸锶中 CaCO_3 的质量分数分别为 0.53%,0.16,0.20%,0.13%和 0.17%。

表 2 结果表明,沉淀时间半小时尚不足以使除钙反应达到平衡,当沉淀时间延长至 1 h 以上后,除钙效果基本相同,故沉淀时间取 1 h 为宜。

2.1.3 除钙剂用量的影响 在 4 个烧杯中各取 50 mL 原锶液,加入 20 g 硝酸铵,升温至 60~70,加入除钙剂,使其过量浓度分别为 0,0.023,0.045,0.068 mol/L,恒温搅拌 1 h,冷却至室温过滤,得到除钙后锶液,制备碳酸锶,测定其碳酸钙质量分数。当除钙剂的过量浓度分别为 0,0.023,0.045,0.068 mol/L 时,碳酸锶中 CaCO_3 的质量分数分别为 2.02%,1.73%,0.85%和 0.13%。

除钙剂的用量对除钙效果有明显影响,在实验范围内,碳酸锶中碳酸钙的质量分数,几乎随过量除钙剂浓度的增大而线性地减少。

2.1.4 硝酸铵用量的影响 在 4 个烧杯中各取 50 mL 原锶液,分别加入 5,10,15,20 g 硝酸铵,升温至 60~70,加入除钙剂,使其过量浓度为 0.068 mol/L,恒温搅拌 1 h,冷却至室温过滤,得到除钙后锶液,制备碳酸锶,测定其碳酸钙质量分数。当分别加入 5,10,15,20 g 硝酸铵时,碳酸锶中 CaCO_3 的质量分数分别为 3.03%,2.13%,1.22%和 0.13%。

随着铵含量的增加,除钙效果明显改善,说明除

钙剂是与钙和铵离子形成复合物而将钙沉淀分离的。此时硝酸铵浓度以维持在 8 mol/L 为好。

2.2 影响碳酸锶制备的因素

除去钙后的含锶溶液,可用加碳酸盐的方法制成碳酸锶,为了提高碳酸锶的纯度,以用碳酸铵为好。

2.2.1 搅拌时间对碳酸锶产率的影响 在 4 个烧杯中各取 50 mL 除钙后锶液,搅拌下缓慢加入含有 6.8 g 碳酸铵(化学计量)的饱和溶液,分别搅拌 10,20,30,60 min,放置 0.5 h,过滤,洗涤沉淀 3 次,250 烘干后称量,计算产品碳酸锶的质量分数。当搅拌时间分别为 10,20,30,60 min 时,产品碳酸锶的质量分数分别为 95.8%,93.6%,97%和 97%。

搅拌 20 min 时碳酸锶的产率最低,这不是误差波动的结果,是多次重复试验的必然现象。其原因可能是在加入碳酸铵初期,由于碳酸锶的快速沉淀,生成的微小晶体会裹挟一定量的硝酸锶,而硝酸锶的相对分子质量大于碳酸锶的相对分子质量,因而初期碳酸锶产率表现得较高。当延续搅拌时,硝酸锶逐渐转变为碳酸锶从而呈现出碳酸锶产率先高后低又转高的怪异现象。搅拌时间可采用 0.5 h。

2.2.2 pH 值对碳酸锶产率的影响 4 个烧杯中各取 50 mL 除钙后锶液,分别用氨水调节 pH 值为 7,8,10,12,搅拌下缓慢加入含有 6.8 g 碳酸铵的饱和溶液,搅拌 0.5 h,放置 0.5 h,过滤,洗涤沉淀 3 次,250 下烘干后称重,计算产率。当 pH 值分别为 7,8,10,12 时,产品碳酸锶的质量分数分别为 97%,97%,95%和 98%。

当反应液 pH 值较高时,溶液中 CO_3^{2-} 浓度增大,使得碳酸锶的生成速度加大,生成的碳酸锶颗粒小,易穿透滤纸,造成损失。所以 pH 值最好控制在 7~8 之间。

2.2.3 温度和碳酸铵加入方式对产率的影响 碳酸锶的沉淀温度在 18~50 之间时,对其产率无明显影响,但是碳酸铵的加入方式却影响很大。加碳酸铵固体不如加碳酸铵溶液好,将碳酸铵溶液一次加入不如分批缓慢地加入好。究其原因,都是因为碳酸锶的颗粒度是与其生成速度呈相反关系的。

2.3 除钙剂的回收

除钙剂的成本占本回收工艺成本的相当大比例。为了降低生产成本,有必要将除钙剂回收后重复使用。前已述及,除钙剂与 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 离子形成复合物沉淀。如果将其分离后重新分散在水中,

用加碳酸钠的方法将 Ca^{2+} 沉淀除去,则释放出来的除钙剂可以循环利用。按照图 1 所示的碳酸锶制备流程,进行了 4 次循环试验,表明回收后的除钙剂仍然有效,这就大大降低了制备成本(见表 1)。

表 1 循环实验的结果

Table 1 Result of cycling experiments

次数	SrCO_3 产率/ %	$w(\text{SrCO}_3)/\%$	$w(\text{CaCO}_3)/\%$
1	94	98.1	0.21
2	90	98.0	0.23
3	95	97.8	0.19
4	94	98.2	0.17

实验中除钙剂的回收率在 80 % ~ 83 % 之间,也就是说利用图 1 所示流程,除钙剂的用量可以减少 80 %。

3 放大试验

利用本除钙剂,锶损失量小,在除钙的同时,还能将 Fe、Mg、Ba 等离子分离除去。采用上述方法和流程,可由工业级的原锶液直接制得化学纯的碳酸锶^[4]。化学纯碳酸锶产品的质量分数不小于 97 %,本制品为 98 %;化学纯和本制品的澄清度均为合格;化学纯碳酸锶中盐酸不溶物的质量分数不大于 0.01 %,本制品 < 0.01 %;化学纯碳酸锶中氯化物的质量分数不大于 0.002 %,本制品中 < 0.002 %;化学纯碳酸锶中硫酸盐的质量分数不大于 0.02 %,本制品 < 0.02 %;化学纯碳酸锶中硝酸盐质量分数不大于 0.06 %,本制品 < 0.06 %;化学纯碳酸锶中钙和镁(以 CaCO_3 计)的质量分数不大于 0.5 %,本制品为 0.15 %;化学纯碳酸锶中铁的质量分数不大于 0.2 %,本制品 < 0.2 %;化学纯碳酸锶中钡的质量分

数不大于 0.2 %,本制品 < 0.2 %;化学纯碳酸锶中重金属(以 Pb 计)的质量分数不大于 0.005 %,本制品 < 0.005 %。

取 1 L 原锶液于 2 500 mL 烧杯中,加入 400 g 硝酸铵,浓度达 8 mol/L,升温至 60 ~ 70 ,搅拌下加入 176 g 除钙剂,过量浓度为 0.068 mol/L,恒温搅拌 1 h,冷却至室温,抽滤,得到钙饼和除钙后锶液。

将除钙后锶液转入烧杯中,搅拌下加入碳酸铵溶液(化学计量的 105 %),继续搅拌 0.5 h,过滤,洗涤 3 次后于 250 下烘干,得碳酸锶成品。

将钙饼放入盛有 700 mL 水的烧杯中,搅拌下加入 38 g 碳酸钠和 14.5 g 氢氧化钠,搅拌 0.5 h,过滤,滤液蒸发结晶,可回收多于 80 % 的除钙试剂。

4 结束语

利用工业上新型的除钙剂,在恰当的条件下,可使碳酸锶中的碳酸钙质量分数降至 0.2 % 以下。由于该试剂尚有去除 Fe、Mg、Ba 的作用,故可由工业级的原锶液直接制得化学纯的碳酸锶。如果将除钙剂回收重用,则处理成本可大幅度降低。本工艺不失为一种效果良好且经济合理的方法。

参 考 文 献

- [1] 周大俊,王洪波.用氯化锶制备分析纯碳酸锶.湘潭大学自然科学学报,1993,15(3):91~94
- [2] 刘鹏先,雷贞桂.用酸法从菱锶矿制备碳酸锶.化学世界,1990(5):202~203
- [3] 陈鸿彬.高纯度碳酸锶的制备.化学世界,1990(6):245
- [4] 国家技术监督局. HG3—953—76 化学试剂:碳酸锶.北京:中国标准出版社,1995

Preparation method of stronium carbonate with low calcium and barium contents

YUAN Wei TIAN Bao-liang

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The chemically pure stronium carbonate could be prepared directly from the industrial grade stronium solution by using a new type of calcium removing reagent. The conditions for calcium removal and stronium carbonate precipitation process were also investigated. This method could be made even more economical and effective if the calcium removing reagent could be recovered.

Key words: calcium removing reagent; stronium carbonate; separation of calcium from stronium