



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105293554 B

(45)授权公告日 2017.09.15

(21)申请号 201510761420.6

审查员 杨艳波

(22)申请日 2015.11.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105293554 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(73)专利权人 青海民族大学

地址 810007 青海省西宁市城东区八一路3号

(72)发明人 金建华 俞青芬 李磊 刘明地 姜小萍

(74)专利代理机构 深圳市铭粤知识产权代理有限公司 44304

代理人 孙伟峰 黄进

(51)Int.Cl.

C01F 11/02(2006.01)

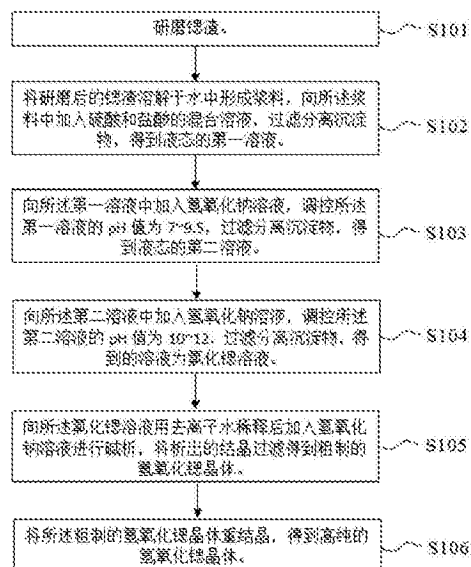
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,其包括步骤:(1)、将锶渣研磨;(2)、将研磨后的锶渣溶解于水中并加入硫酸和盐酸的混合溶液,过滤得到液态的第一溶液;(3)、向第一溶液中加入氢氧化钠溶液,加热后过滤分离沉淀物,得到液态的第二溶液;(4)、向第二溶液中加入氢氧化钠溶液,加热至40~70℃后恒温0.5~2h,然后过滤分离沉淀物,得到的溶液为氯化锶溶液;(5)、向氯化锶溶液用去离子水稀释后加入氢氧化钠溶液进行碱析,将析出的结晶过滤得到粗制的氢氧化锶晶体;(6)、将粗制的氢氧化锶晶体重结晶,得到高纯的氢氧化锶晶体。该方法利用了尾矿资源,提高了锶矿的利用率,减少了尾矿对环境的污染。



1. 一种利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,其特征在于,包括步骤:

(1)、将锶渣研磨;其中,所述锶渣是采用天青石经由高温焙烧-碳还原-水浸取的工艺制备工业级碳酸锶后产生的矿渣,所述锶渣中锶的重量百分含量为20%~26%,锶的存在形态包括碳酸锶、硫酸锶、氢氧化锶、硅酸锶和铝酸锶中一种或多种;所述锶渣中的杂质主要包括钙、钡、镁、铝和硅中的一种或多种元素的碳酸盐或氧化物;

(2)、将研磨后的锶渣与水按照质量比为1:1~3的比例混合形成浆料,向所述浆料中加入硫酸和盐酸的混合溶液,调控溶液的pH为0~0.2,然后加热至80~100℃后恒温0.5~2h,再过滤分离沉淀物,得到液态的第一溶液;其中,所加入硫酸和盐酸的混合溶液中,硫酸质量百分浓度为0.5%~1%,盐酸的质量百分浓度为15%~20%;

(3)、向所述第一溶液中加入氢氧化钠溶液,调控所述第一溶液的pH值为7~9.5,然后加热至50~75℃后恒温0.5~2h,再过滤分离沉淀物,得到液态的第二溶液;

(4)、向所述第二溶液中加入氢氧化钠溶液,调控所述第二溶液的pH值为10~12,然后加热至40~70℃后恒温0.5~2h,再过滤分离沉淀物,得到的溶液为氯化锶溶液;

(5)、向所述氯化锶溶液用去离子水稀释后加入质量百分浓度为20%~30%氢氧化钠溶液进行碱析,将析出的结晶过滤得到粗制的氢氧化锶晶体;

(6)、将所述粗制的氢氧化锶晶体重结晶,得到高纯的氢氧化锶晶体;具体地,首先用去离子水溶解所述粗制的氢氧化锶晶体,所加入的去离子水为粗制的氢氧化锶晶体的重量的3~3.5倍;然后加热至沸腾并保持25~30min后过滤,最后将滤液冷却得到高纯的氢氧化锶晶体;其中,将所述滤液放置到冰水中水浴冷却。

2. 根据权利要求1所述的利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,其特征在于,步骤(2)中,加热溶液至85~90℃,然后恒温1~1.5h。

3. 根据权利要求1所述的利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,其特征在于,步骤(3)和(4)中,加热溶液至50~60℃,然后恒温1~1.5h。

4. 根据权利要求1所述的利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,其特征在于,步骤(3)和(4)中,所加入的氢氧化钠溶液的质量百分浓度为15%~20%。

一种利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,尤其涉及一种利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法。

背景技术

[0002] 碳酸锶是一种重要的化工原料,由于它有很强的吸收X-射线和 γ -射线功能以及其它独特的物理化学性能,被广泛应用于彩色显像管玻壳、阴极射线管、电子陶瓷、磁性材料、燃料、油漆等工业用品的制造,涉及电子、化工、军工、建材、有色金属、航空航天、轻工、医药、食品等诸多行业。随着国内外电子元器件、磁性材料及陶瓷材料等行业的快速发展,对碳酸锶产品的质量也有更高的要求,以往对碳酸锶的研究多集中在如何使生产高效化、纯度高纯化等。

[0003] 青海柴达木盆地大风山一带已探明的天青石矿中硫酸锶储量达2000万吨以上,是世界上最大的锶矿床。现有技术中,主要采用天青石经由高温焙烧-碳还原-水浸取的工艺制备工业级碳酸锶,每生产1吨的工业级碳酸锶,将产生2.5吨的废锶渣(尾矿)。这些废锶渣如果不加以利用,将会造成资源的浪费并给环境造成污染,因此,研究采用锶渣制备氢氧化锶的工艺意义重大。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供了一种利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,该方法主要以采用天青石经还原法制备工业级碳酸锶所产生的废锶渣为原料,通过去除其中的杂质制备获得高纯氢氧化锶,氢氧化锶的纯度达到分析纯级别以上。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明采用了如下技术方案:

[0006] 一种利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,包括步骤:(1)、将锶渣研磨;其中,所述锶渣中锶的重量百分含量为20%~26%,锶的存在形态包括碳酸锶、硫酸锶、氢氧化锶、硅酸锶和铝酸锶中一种或多种;所述锶渣中的杂质主要包括钙、钡、镁、铝和硅中的一种或多种元素的碳酸盐或氧化物;(2)、将研磨后的锶渣溶解于水中形成浆料,向所述浆料中加入硫酸和盐酸的混合溶液,调控溶液的pH为0~0.2,然后加热至80~100℃后恒温0.5~2h,再过滤分离沉淀物,得到液态的第一溶液;(3)、向所述第一溶液中加入氢氧化钠溶液,调控所述第一溶液的pH值为7~9.5,然后加热至50~75℃后恒温0.5~2h,再过滤分离沉淀物,得到液态的第二溶液;(4)、向所述第二溶液中加入氢氧化钠溶液,调控所述第二溶液的pH值为10~12,然后加热至40~70℃后恒温0.5~2h,再过滤分离沉淀物,得到的溶液为氯化锶溶液;(5)、向所述氯化锶溶液用去离子水稀释后加入氢氧化钠溶液进行碱析,将析出的结晶过滤得到粗制的氢氧化锶晶体;(6)、将所述粗制的氢氧化锶晶体重结晶,得到高纯的氢氧化锶晶体。

[0007] 优选地,步骤(2)中,将锶渣与水按照质量比为1:1~3的比例混合形成所述浆料。

[0008] 优选地,步骤(2)中,所加入硫酸和盐酸的混合溶液中,硫酸质量百分浓度为0.5%~1%,盐酸的质量百分浓度为15%~20%。

- [0009] 优选地,步骤(2)中,加热溶液至85~90℃,然后恒温1~1.5h。
- [0010] 优选地,步骤(3)和(4)中,加热溶液至50~60℃,然后恒温1~1.5h。
- [0011] 优选地,步骤(3)和(4)中,所加入的氢氧化钠溶液的质量百分浓度为15%~20%。
- [0012] 优选地,步骤(5)中,所加入的氢氧化钠溶液的质量百分浓度为20%~30%。
- [0013] 优选地,步骤(6)具体包括:首先用去离子水溶解所述粗制的氢氧化锶晶体,所加入的去离子水为粗制的氢氧化锶晶体的重量的3~3.5倍;然后加热至沸腾并保持25~30min后过滤,最后将滤液冷却得到高纯的氢氧化锶晶体。
- [0014] 优选地,将所述滤液放置到冰水中水浴冷却。
- [0015] 优选地,所述锶渣是采用天青石经由高温焙烧-碳还原-水浸取的工艺制备工业级碳酸锶后产生的矿渣。
- [0016] 本发明实施例提供的利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,以锶渣为原料,制备获得纯度达到分析纯级别以上的氢氧化锶。该方法利用了尾矿资源,提高了锶矿的利用率,减少了尾矿对环境的污染;该方法的工艺流程短、设备简单、成本低廉,适于大规模的工业化生产。

附图说明

- [0017] 图1是本发明提供的利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法的工艺流程图。
- [0018] 图2是本发明实施例1制备得到的氢氧化锶的XRD图。
- [0019] 图3是本发明实施例2制备得到的氢氧化锶的XRD图。
- [0020] 图4是本发明实施例3制备得到的氢氧化锶的XRD图。

具体实施方式

- [0021] 下面将结合附图用实施例对本发明做进一步说明。
- [0022] 参阅图1,本发明提供的利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法包括步骤:
- [0023] S101、研磨锶渣。其中,所述锶渣是采用天青石经由高温焙烧-碳还原-水浸取的工艺制备工业级碳酸锶后产生的矿渣。具体地,所述锶渣中锶的重量百分含量为20%~26%,锶的存在形态包括碳酸锶、硫酸锶、氢氧化锶、硅酸锶和铝酸锶中一种或多种。所述锶渣中的杂质主要包括钙、钡、镁、铝和硅中的一种或多种元素的碳酸盐或氧化物,还包括铁、铅和镍的一些化合物。
- [0024] S102、将研磨后的锶渣溶解于水中形成浆料,向所述浆料中加入硫酸和盐酸的混合溶液,过滤分离沉淀物,得到液态的第一溶液。具体地,首先,将所述锶渣与水按照质量比为1:1~3的比例混合形成浆料,向所述浆料中加入硫酸和盐酸的混合溶液,调控溶液的pH为0~0.2,然后将混合溶液加热至80~100℃(此温度更为优选的是85~90℃)后恒温0.5~2h(此时间更为优选的是1.5~2h);最后冷却、过滤,分离沉淀物,得到液态的第一溶液。在该步骤中,主要是分离去除不溶解的杂质以及将Ba²⁺转化为硫酸钡沉淀去除;其中,所加入硫酸和盐酸的混合溶液中,硫酸质量百分浓度为0.5%~1%,盐酸的质量百分浓度为15%~20%,加入的混酸溶液应当使得硫酸的量可以使Ba²⁺完全沉淀去除,最好为过量,优选为硫酸的量为理论计算量的105%~110%。
- [0025] S103、向所述第一溶液中加入氢氧化钠溶液,调控所述第一溶液的pH值为7~9.5,

过滤分离沉淀物,得到液态的第二溶液。具体地,首先加入质量百分浓度为15%~20%的氢氧化钠溶液后充分搅拌,并调控混合溶液的pH值的范围在7~9.5之间,然后将混合溶液加热至50~75℃后(此温度更为优选的是70~75℃)恒温0.5~2h(此时间更为优选的是1~1.5h);过滤分离沉淀物,得到氯化镱溶液。在该步骤中,主要是分离 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 等元素的杂质。

[0026] S104、向所述第二溶液中加入氢氧化钠溶液,调控所述第二溶液的pH值为10~12,过滤分离沉淀物,得到的溶液为氯化镱溶液。具体地,首先加入质量百分浓度为15%~20%的氢氧化钠溶液后充分搅拌,并调控混合溶液的pH值的范围在10~12之间;然后将混合溶液加热至40~70℃(此温度更为优选的是65~70℃)后恒温0.5~2h(此时间更为优选的是1~1.5h);最后过滤分离沉淀物,得到氯化镱溶液。在该步骤中,主要是将 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子转化为氢氧化物沉淀去除。

[0027] S105、向所述氯化镱溶液用去离子水稀释后加入氢氧化钠溶液进行碱析,将析出的结晶过滤得到粗制的氢氧化镱晶体。具体地,所加入的氢氧化钠溶液的浓度为20%~30%,加入量为理论计算量的105%~110%。

[0028] S106、将所述粗制的氢氧化镱晶体重结晶,得到高纯的氢氧化镱晶体。具体地,首先用去离子水溶解所述粗制的氢氧化镱晶体,所加入的去离子水为粗制的氢氧化镱晶体的重量的3~3.5倍;然后加热至沸腾并保持25~30min后过滤,最后将滤液冷却得到高纯的氢氧化镱晶体。

[0029] 作为一个优选的方案,在步骤S106中,将所述滤液放置到冰水中水浴冷却,此时可以将产品的产率提高15%左右。

[0030] 按照如上的方法,以镱渣为原料,可以制备获得纯度达到分析纯级别以上的氢氧化镱。该方法利用了尾矿资源,提高了镱矿的利用率,减少了尾矿对环境的污染。

[0031] 实施例1

[0032] 一、将镱渣研磨。粒径越小越好。

[0033] 二、将研磨后的镱渣与水按照质量比为1:1的比例混合形成浆料,向浆料加入硫酸和盐酸混合溶液,其中硫酸的质量百分浓度为0.5%~1%,盐酸的质量百分浓度为15%~20%,调控溶液的pH为0~0.2,加热至85℃后恒温1h,然后过滤分离沉淀物,得到液态的第一溶液。

[0034] 三、向第一溶液中加入15%氢氧化钠溶液,调控所述第一溶液的pH值为7,加热至70℃后恒温1h,然后过滤分离沉淀物,得到液态的第二溶液。

[0035] 四、向所述第二溶液中加入质量浓度为15%的氢氧化钠溶液,调控所述第二溶液的pH值为10,加热至60℃后恒温1h,然后过滤分离沉淀物,得到的溶液为氯化镱溶液。

[0036] 五、向所述氯化镱溶液用去离子水稀释后,加入氢氧化钠溶液进行碱析,所加入的氢氧化钠溶液的浓度为30%,加入量为理论计算量的105%~110%,将析出的结晶过滤得到粗制的氢氧化镱晶体。

[0037] 六、将所述粗制的氢氧化镱晶体重结晶,得到高纯的氢氧化镱晶体。具体地,首先用去离子水溶解所述粗制的氢氧化镱晶体,所加入的去离子水为粗制的氢氧化镱晶体的重量的3倍;然后加热至沸腾并保持25min后过滤,最后将滤液自然冷却得到高纯的氢氧化镱晶体。

[0038] 将步骤六得到的晶体进行XRD衍射分析,得到图2的XRD图,如图2所示的,本实施例制备得到的晶体衍射峰与氢氧化锶标准图谱(JCPDS card no.00-027-1438)一致,无杂峰出现,属于正方晶系。经过检测,所得到的氢氧化锶晶体为八水氢氧化锶($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),其纯度达到分析纯级别以上。

[0039] 实施例2

[0040] 一、将锶渣研磨。粒径越小越好。

[0041] 二、将研磨后的锶渣与水按照质量比为1:2的比例混合形成浆料,向浆料加入硫酸和盐酸混合溶液,其中硫酸的质量百分浓度为0.5%~1%,盐酸的质量百分浓度为15%~20%,调控溶液的pH为0~0.2,加热至90℃后恒温2h,然后过滤分离沉淀物,得到液态的第一溶液。

[0042] 三、向第一溶液中加入18%氢氧化钠溶液,调控所述第一溶液的pH值为8,加热至50℃后恒温2h,然后过滤分离沉淀物,得到液态的第二溶液。

[0043] 四、向所述第二溶液中加入质量浓度为18%的氢氧化钠溶液,调控所述第二溶液的pH值为11,加热至50℃后恒温2h,然后过滤分离沉淀物,得到的溶液为氯化锶溶液。

[0044] 五、向所述氯化锶溶液用去离子水稀释后,加入氢氧化钠溶液进行碱析,所加入的氢氧化钠溶液的浓度为20%,加入量为理论计算量的105%~110%,将析出的结晶过滤得到粗制的氢氧化锶晶体。

[0045] 六、将所述粗制的氢氧化锶晶体重结晶,得到高纯的氢氧化锶晶体。具体地,首先用去离子水溶解所述粗制的氢氧化锶晶体,所加入的去离子水为粗制的氢氧化锶晶体的重量的3.5倍;然后加热至沸腾并保持30min后过滤,最后将滤液放置到冰水中水浴冷却至5℃左右,得到高纯的氢氧化锶晶体。本实施例采用冰水水浴冷却,相比于实施例1中采用自然冷却,可以将产品的产率提高15%左右。

[0046] 将步骤六得到的晶体进行XRD衍射分析,得到图3的XRD图,如图3所示的,本实施例制备得到的晶体衍射峰与氢氧化锶标准图谱(JCPDS card no.00-027-1438)一致,无杂峰出现,属于正方晶系。经过检测,所得到的氢氧化锶晶体为八水氢氧化锶($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),其纯度达到分析纯级别以上。

[0047] 实施例3

[0048] 一、研磨锶渣。粒径越小越好。

[0049] 二、将研磨后的锶渣与水按照质量比为1:3的比例混合形成浆料,向浆料加入硫酸和盐酸混合溶液,其中硫酸质量百分浓度为0.5%~1%,盐酸的质量百分浓度为15%~20%,调控溶液的pH为0~0.2,然后将混合溶液加热至100℃后恒温1.5h;最后冷却、过滤,分离沉淀物,得到液态的第一溶液。

[0050] 三、向第一溶液中加入20%氢氧化钠溶液,调控所述第一溶液的pH值为9.5,加热至60℃后恒温0.5h,然后过滤分离沉淀物,得到液态的第二溶液。

[0051] 四、向第二溶液中加入质量浓度为20%的氢氧化钠溶液,充分搅拌并调控混合溶液的pH值为12;然后将混合溶液加热至70℃后恒温2h;最后过滤分离沉淀物,得到氯化锶溶液。

[0052] 五、向所述氯化锶溶液用去离子水稀释,然后再加入氢氧化钠溶液进行碱析,所加入的氢氧化钠溶液的浓度为25%,加入量为理论计算量的105%~110%,将析出的结晶过

滤得到粗制的氢氧化锶晶体。

[0053] 六、将所述粗制的氢氧化锶晶体重结晶,得到高纯的氢氧化锶晶体。具体地,首先用去离子水溶解所述粗制的氢氧化锶晶体,所加入的去离子水为粗制的氢氧化锶晶体的重量的3.2倍;然后加热至沸腾并保持30min后过滤,最后将滤液放置到冰水中水浴冷却至10℃以下,得到高纯的氢氧化锶晶体。本实施例采用冰水水浴冷却,相比于实施例1中采用自然冷却,可以将产品的产率提高15%左右。

[0054] 将步骤五得到的晶体进行XRD衍射分析,得到图4的XRD图,如图4所示的,本实施例制备得到的晶体衍射峰与氢氧化锶标准图谱(JCPDS card no.00-027-1438)一致,无杂峰出现,属于正交晶系。经过检测,所得到的氢氧化锶晶体为八水氢氧化锶($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),其纯度达到分析纯级别以上。

[0055] 综上所述,本发明实施例提供的利用锶渣制备高纯氢氧化锶的方法,以锶渣为原料,制备获得纯度达到分析纯级别以上的氢氧化锶。该方法利用了尾矿资源,提高了锶矿的利用率,减少了尾矿对环境的污染;该方法的工艺流程短、设备简单、成本低廉,适于大规模的工业化生产。

[0056] 以上所述仅是本申请的具体实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

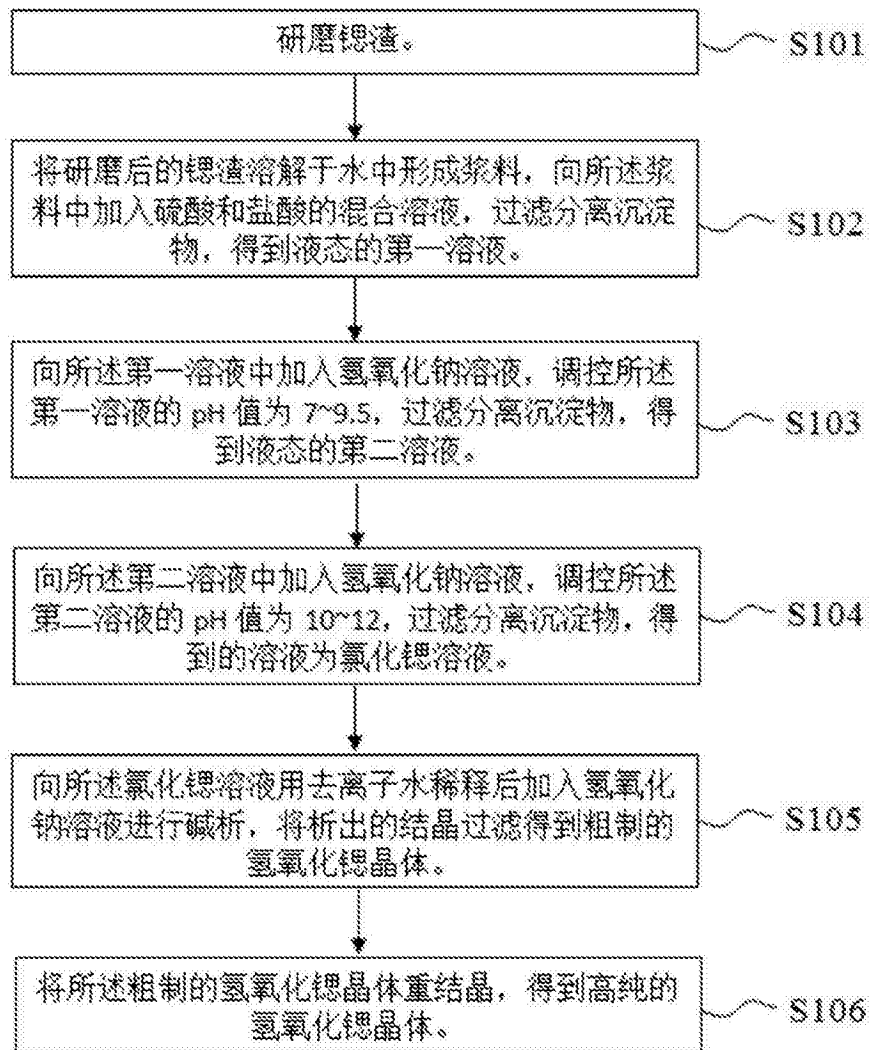


图1

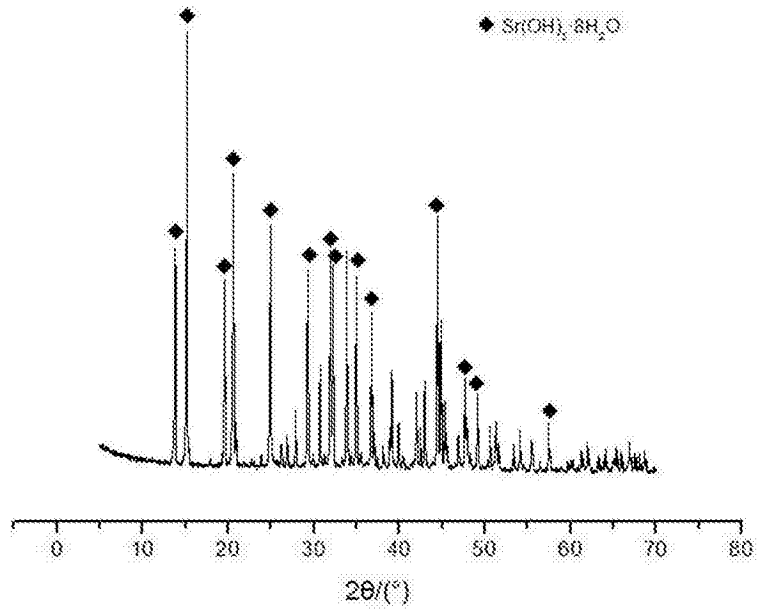


图2

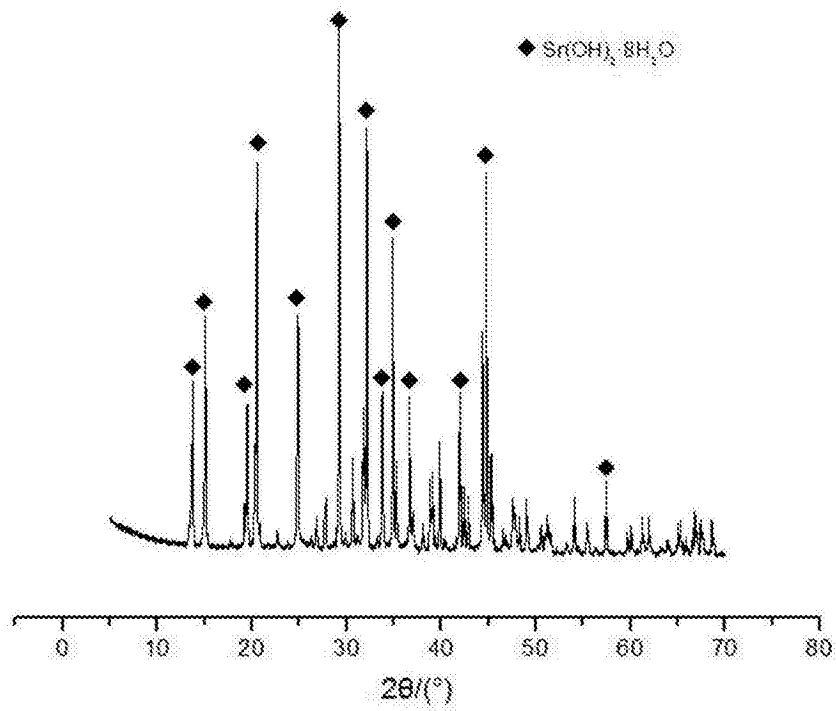


图3

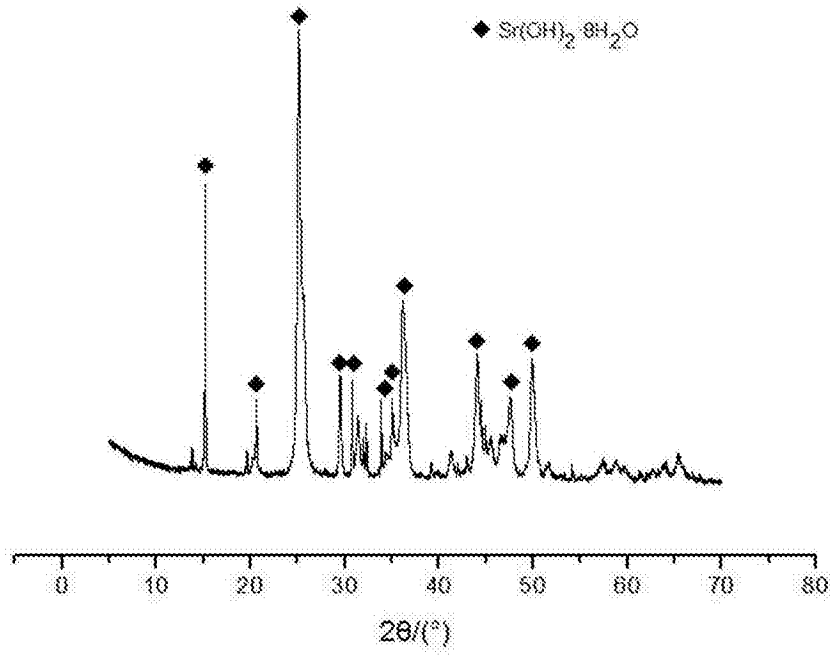


图4