

真空铝热还原法制备金属铈工艺研究

邹兴武^{1,2}, 王树轩¹, 杨占寿¹, 王舒娅¹, 祁米香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: 采用真空铝热还原法制备了金属铈, 金属铈纯度可达 98% ~ 99%。通过 XRD 和 XRF 分析渣相, 其主要成分为 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。研究了还原温度、保温时间、制团压力、铝粉过量系数、 CaF_2 加入量对铈还原率的影响, 获得最佳工艺参数, 即真空度 0 ~ 100 Pa, 铝粉过量 20%, 制团压力 20 MPa, 还原温度 1 200 ~ 1 250 °C, 保温 3 h, CaF_2 加入量 3%。在最佳工艺条件下铈还原率可达 80% 左右。

关键词: 真空铝热; 金属铈; 工艺

中图分类号: TF827.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)03-0063-05

引 言

金属铈属于稀有金属, 其资源在世界范围内都十分有限, 且不可再生^[1]。我国具有丰富的铈资源, 储量居世界第一位, 占总储量的 30%, 拥有得天独厚的资源优势^[2]。我国已探明的天青石矿床分布在青海、湖北、江苏、四川、云南、新疆等地, 其中青海省储量最大, 约占全国总储量的 80%, 大风山天青石矿是世界罕见的特大型矿床。我国也是世界铈产品的主要生产国和出口国, 我国金属铈的年产量约占全世界的 60%, 其中 80% 出口外销。

金属铈在冶金工业中得到了广泛的应用。金属铈是一种较强的还原剂, 可以作难熔金属的还原剂^[3], 在炼钢、炼铜中作脱氧剂、脱硫剂、脱磷剂、除气剂、除杂剂。金属铈可以增加金属的强度和抗腐蚀性能^[4], 铅中加入 0.2% ~ 0.6% 的铈和 0.2% ~ 2.0% 的锡, 可以延长蓄电池极板的使用周期。铈是铝、镁等合金的优良变质剂和晶粒细化剂, 在结晶学上能改变金属间化合物的行为^[5], 因此用铈进行变质处理能改善金属的塑性、加工性能和最终产

品的质量。由于铈的变质有效时间长、再现性能好等优点, 近年来在铝硅铸造合金中逐渐取代钠的使用^[6]。

真空铝热还原法是现在生产金属铈的主流技术^[7-12], 也是唯一工业化生产的方法。有关文献^[13]对真空硅热炼铈的热力学分析及可行性进行过报道。本文选用青海金瑞工业碳酸铈为原料, 真空铝热还原制备了金属铈, 并对工艺条件进行了研究, 获得了最佳工艺条件。

1 实验方法

1.1 实验原料和试剂

SrCO_3 , 青海金瑞矿业产品, 其成分 $w(\text{SrCO}_3) \geq 97\%$, $w(\text{BaCO}_3) \leq 1.0\%$, $w(\text{CaCO}_3) \leq 0.5\%$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \leq 0.05\%$, $w(\text{SO}_4^{2-}) \leq 0.5\%$; Al 粉, 天津光复精细化工研究所, 分析纯; CaF_2 , 西安化学试剂厂, 分析纯。

1.2 实验设备、仪器和实验装置

本实验所用的主要设备和仪器见表 1。

收稿日期: 2012-03-16; 修回日期: 2012-06-30

作者简介: 邹兴武(1986-) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为盐湖化工及铈资源开发利用。E-mail: zouxingwu2008@163.com。

表 1 主要仪器设备
Table 1 Key equipments

仪 器	型 号	生产厂家
台式电动压片机	FYD 型	天津思创精时科技发展有限公司
真空管式炉	KTF1700 型	宜兴市前锦炉业设备有限公司
行星式球磨机	QM3SP04 型	南京大学仪器厂
X - 射线荧光光谱仪	PW4400 型	荷兰帕纳科公司
X - 射线衍射仪	X'pert Pro 型	荷兰帕纳科公司
等离子体发射光谱仪	ICAP 6500 DUO	美国热电公司

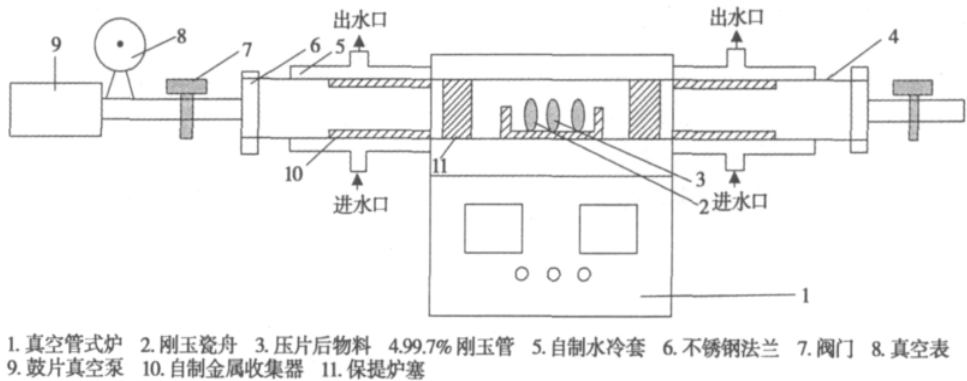


图 1 实验装置示意图
Fig.1 Sketch map of experimental equipment

真空铝热还原法制备金属锶的实验装置如图 1 所示,包括真空管式炉(自带温度控制仪)、刚玉管、水冷套、不锈钢法兰、阀门、真空表、真空泵和金属收集器等。

1.3 反应原理及实验流程图

发生的主要反应如下。

$3\text{SrO}(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{l}) = 3\text{Sr}(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad (1)$

$4\text{SrO}(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{l}) = 3\text{Sr}(\text{s}) + \text{SrOAl}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad (2)$

铝热还原制备金属锶的工艺流程图如图 2。

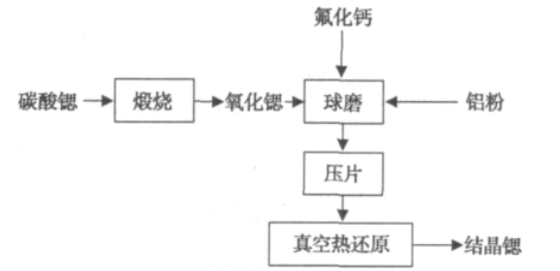


图 2 实验流程图
Fig.2 Experimental flow chart

1.4 分析方法

- 1) 金属中锶含量分析采用美国热电公司生产的 6500 DUO 型 ICP 等离子发射光谱仪;
- 2) 采用 X 射线衍射定性分析残渣中的物相;
- 3) 采用 X 射线荧光光谱分析残渣中元素含量;
- 4) 锶还原率的计算:
锶还原率 = (产物金属锶的质量/原料氧化锶中锶的质量) × 100%。

2 结果与讨论

对实验渣相进行 XRD 分析的结果如图 3 , 从图中可知渣相主要为 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,(2) 为主反应;实验获得的金属锶的纯度(质量分数)达到 98% ~99% 。

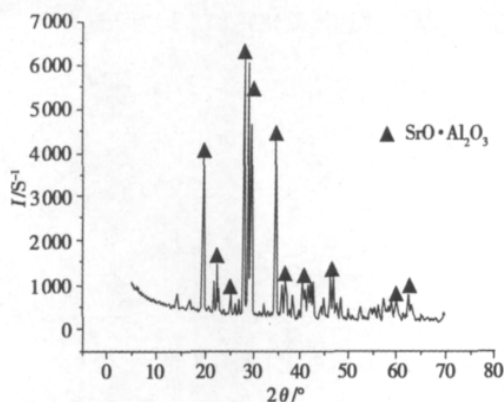


图3 渣相 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of reaction slag

2.1 还原温度对还原率的影响

选择真空度 0 ~ 100 Pa, 铝粉不过量, CaF_2 1%, 制团压力 20 MPa, 保温 1 h 进行实验。图 4 是还原温度对锶还原率的影响图。如图随着温度的升高锶还原率升高在 1 100℃ ~ 1 150℃ 上升较快, 1 150℃ ~ 1 350℃ 上升较慢。但随着温度的升高, 对还原炉体材料要求也相应增加。故本文选择 1 200℃ ~ 1 250℃ 为最佳还原温度。

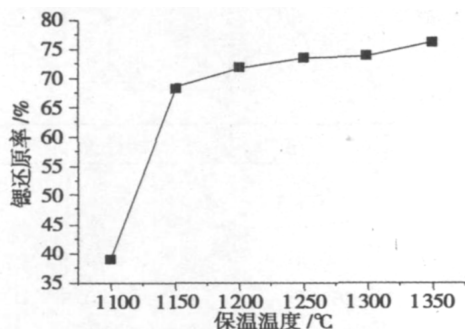


图4 还原温度对锶还原率的影响

Fig.4 Relationship between reduction rate and temperature

2.2 保温时间对还原率的影响

选择真空度 0 ~ 100 Pa, 铝粉不过量, CaF_2 1%, 制团压力 20 MPa, 还原温度为 1 200℃ 进行实验。图 5 是保温时间对锶还原率的影响。如图随着保温时间的延长, 锶还原率升高, 保温时间在 3 h 以上时锶还原率几乎不再升高。从能耗考虑保温时间设置在 3 h 为宜, 在此条

件下能获得较好的锶还原率。

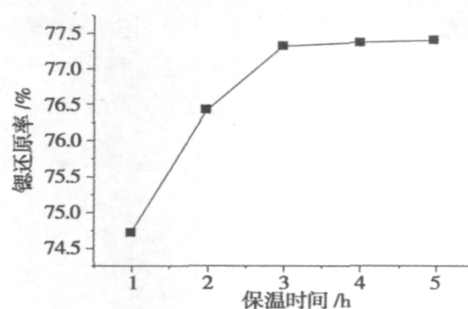


图5 保温时间度还原率的影响

Fig.5 Relationship between reduction rate and holding time

2.3 制团压力对锶还原率的影响

选择真空度 0 ~ 100 Pa, 铝粉不过量, CaF_2 1%, 还原温度为 1 200℃, 保温 3 h 进行实验。图 6 是制团压力对锶还原的影响。一般在固相反应中, 随着制团压力的升高, 还原率应随之升高。但在本实验范围内, 随着制团压力的增加, 还原率变化不大。这可能是该条件下主反应为固液相的反应, 铝液熔化后与固相接触紧密, 制团压力对这一过程影响不大。故制团压力选择 20 MPa 即可。

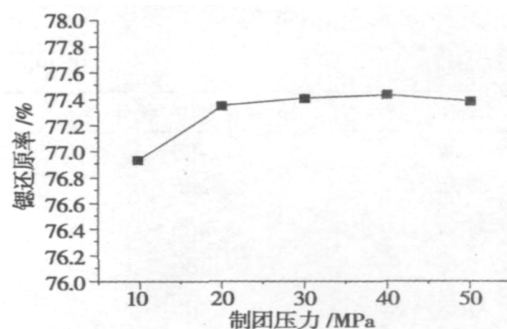


图6 制团压力对锶还原率的影响

Fig.6 Relationship between reduction rate and briquetting pressure

2.4 铝粉过量系数对锶还原率的影响

选择真空度 0 ~ 100 Pa, CaF_2 1%, 制团压力 20 MPa, 还原温度为 1 200℃, 保温 3 h 进行实验。图 7 为铝粉过量系数对锶还原率的影响。一般化学反应中, 增加一种反应物的量有利于提高另一反应物的利用率。如图在 0% ~ 20%

范围内随着铝粉过量的增加,锶还原率增加较快;超过 20% 时随着铝粉过量的增加,锶还原率几乎不再增加。并且铝粉过量越多还原剂成本越高,本文选择铝粉过量 20% 为最佳点。

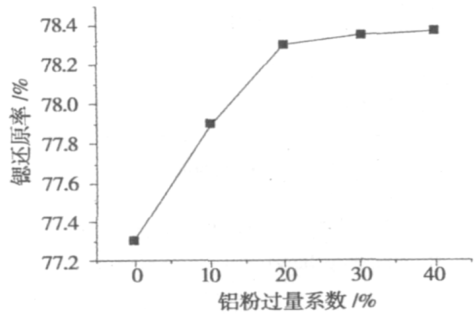


图 7 铝粉过量系数对还原率的影响

Fig. 7 Relationship between reduction rate and excess coefficient of reducing agent

2.5 氟化钙加入量对锶还原率的影响

选择真空度 0 ~ 100 Pa, 铝粉过量 20%, 制团压力 20 MPa, 还原温度为 1 200℃, 保温 3 h 进行实验。图 8 为氟化钙加入量对锶还原率的影响。锶还原率随着氟化钙加入量的增加锶还原率升高, 当加入量大于 3% 是, 锶还原率的升高

趋于平缓。故选择氟化钙加入量为 3% 为宜。

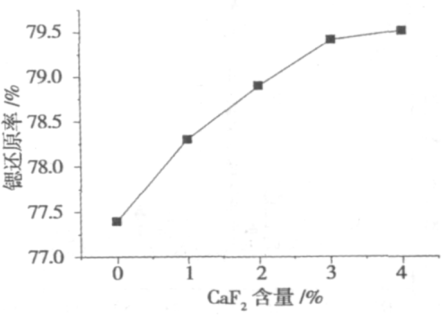


图 8 氟化钙加入量对锶还原率的影响

Fig. 8 Relationship between reduction rate and adding calcium fluoride dosage

2.6 最佳工艺条件验证试验

选择真空度 0 ~ 100 Pa, 铝粉过量 20%, 制团压力 20 MPa, 氟化钙加入 3%, 还原温度为 1 200℃, 保温 3 h 进行实验。选择 5 组进行实验, 其实验数据如表 2。

从表 2 可知所选择的最佳工艺条件, 稳定可行, 锶还原率在 79.3% ~ 80.3% 变化。金属锶 ICP 元素分析结果如表 3 所示。

表 2 实验数据表

Table 2 The laboratory data

实验编号	氧化锶的量 /g	铝粉 /g	实际产锶量 /g	锶还原率 /%
1#	400	62.4	262.5	80.0
2#	400	62.4	260.3	79.3
3#	400	62.4	260.8	79.5
4#	400	62.4	263.5	80.3
5#	400	62.4	261.8	79.8
平均	400	62.4	261.8	79.8

表 3 金属锶元素分析结果

Table 3 The result of strontium elemental analysis

%

实验编号	Sr	Ca	Ba	Fe	Mg	Na
1#	99.2	0.18	0.15	0.005	0.001	0.000 5
2#	98.8	0.19	0.17	0.004	0.001	0.000 5
3#	98.9	0.18	0.17	0.005	0.000 9	0.000 5
平均	99.0	0.18	0.16	0.005	0.001	0.000 5

3 结 论

1) 本实验研究了以本地碳酸锶(金瑞碳酸锶)为原料,铝热还原制备金属锶工艺。探讨了还原温度、保温时间、铝粉过量系数、制团压力、氟化钙加入量等工艺条件对锶还原率的影响。获得了最佳工艺参数。

2) 利用真空铝热法还原氧化锶制备了金属锶,金属锶的纯度可达98%~99%。

3) 在最佳工艺条件:真空度0~100 Pa、氟化钙加入3%、铝粉过量20%、制团压力20 MPa、1 200~1 250℃下锶还原率达80%左右。

参考文献:

- [1] 高延林,冀康平. 八十年代我国锶研究进展[J]. 青海科技,1994,10(1):18-27.
- [2] 李金丽,张明杰,郭清富,等. 真空铝热还原法生产金属锶— SrCO_3 热分解[J]. 东北大学学报,2002,23(08):777.
- [3] 陆庆桃,陆芝华,张士新,等. 碱土金属锶钙在无氧铜熔炼中的行为[J]. 上海有色金属,1997,18(2):49.
- [4] 张明杰,陈立栋. 熔盐电解法生产铅-锶合金的研究[J]. 江苏冶金,1993,2:13-21.
- [5] 杨重愚. 轻金属冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社,1991,332-333.
- [6] 耿浩然,马家骥. Al-Si合金变质技术的应用现状与进展[J]. 机械工程材料,1995,1(1):19.
- [7] 曹大义. 真空铝热还原法制取金属钙锶[J]. 有色金属,2001(6):42-44.
- [8] 张明杰,李继东,郭清富. 真空铝热还原法生产金属锶[J]. 东北大学学报:自然科学版,2004,25(12):1176-1178.
- [9] 于金,蒋建清,方峰,等. 真空铝热还原法制备金属锶的热力学分析及实验研究[J]. 金属学报,2005,41(8):824-828.
- [10] 于金,吴三械,董岩,等. 真空铝热还原法制备金属锶的反应机理[J]. 东南大学学报:自然科学版,2006,36(6):951-955.
- [11] 于金,吴三械,董岩,等. 真空铝热还原法制备金属锶的锶还原率[J]. 机械工程材料,2007,31(5):20-23.
- [12] 于金,吴三械,李国庆,等. 真空铝热还原法制备高纯金属锶工艺[J]. 机械工程材料,2007,31(12):37-40.
- [13] 汪守铖,谢卫东,彭晓东,等. 真空硅热法炼锶的热力学分析与实验[J]. 中国有色金属学报,2009,19(6):1136-1141.

Study on Preparation Technology of Strontium by Vacuum Aluminothermy Reduction

ZOU Xing-wu^{1,2}, WANG Shu-xuan¹, YANG Zhan-shou¹, WANG Shu-ya¹, QI Mi-xiang¹

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

2. Graduated University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100039, China)

Abstract: Prepared metal strontium by vacuum aluminothermy reduction, the purity of the metal strontium can be 98~99%. Through a analysis residue phase by XRD and XRF, the main components of residue phase are SrO Al_2O_3 . Studied the impact of reduction temperature, holding time, briquetting pressure, aluminum excess coefficient, reaction calcium fluoride dosage and strontium reduction rate of SrO , we got the optimum process parameters, namely vacuum 0~100 Pa, the aluminum excess 20%, briquetting pressure 20 MPa, the reduction temperature of 1 200 to 1 250 °C, insulation 3 hours, CaF_2 amount of 3%. In optimum conditions, the strontium reduction rate of SrO can be up to 80%.

Key words: Vacuum aluminothermy reduction; Metal strontium; Process