

低品位铷铯矿处理试验研究

苏瑞春

(云南锡业集团有限责任公司研究设计院, 云南 个旧 661000)

摘要: 介绍了低品位铷铯矿采用氯化焙烧提取铷铯的方法, 详细考查了焙烧过程添加剂的用量、焙烧温度和浸出液固比等技术参数对铷、铯入液率的影响。试验结果表明, 该工艺可处理低品位铷铯矿, 采用技术参数: 氧化钙和氯化钙分别添加原矿的 30% 和 15%, 焙烧温度 800 °C, 液固比 4:1, 铷、铯入液率高 ≥97%。

关键词: 铷铯矿; 焙烧; 试验研究

中图分类号: TF826.4, TF826.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-5014 (2013) 03-0024-03

Experimental Study of Low Grade Rubidium and Cesium Ore Processing

SU Rui-chun

(Research and Design Institute, Yunnan Tin Company
Group Limited, Gejiu 661000, China)

ABSTRACT: This paper introduces extracting method to the low-grade rubidium and cesium ore by chlorination roasting, investigates in detail the effects of the additive amounts, roasting temperature and liquid/solid leaching ratio and so on the technical parameters on leaching rate of rubidium and cesium in roasting processing. The experiment results show that, this technique can treat low-grade rubidium and cesium ore. The experimental parameters were as follow: calcium oxide and calcium chloride were added 30% and 15% respectively, roasting temperature was 800 °C, and the liquid/solid leaching ratio is 4:1. Under that condition the leaching rate of rubidium and cesium is hinger than 97% respectively.

KEY WORDS: rubidium and cesium ore; roasting; experiment research

铯 (Cs) 和铷 (Rb) 是元素周期系第一主族的元素, 它们是两种高度分散的稀有碱金属^[1]。铷是制造电子器件、分光光度计、自动控制、光谱测定、雷达、激光器以及特种玻璃、陶瓷、电子钟等的重要原料; 在空间技术方面, 离子推进器和热离子能转换器需要大量的铷; 放射

性铷可测定矿物年龄, 此外铷的化合物应用于制药、造纸业; 还可作为真空系统的吸气剂 (吸气剂的作用类似净化剂, 可去除可能会污染系统的多余气体)。铯主要用于制造光电管、摄谱仪、闪烁计数器、无线电电子管、军用红外信号灯以及各种光学仪器和检测仪器中。它的

收稿日期: 2013-05-06

作者简介: 苏瑞春, 女, 高级工程师, 从事有色金属冶炼和化工产品开发工作。

化合物用于玻璃和陶瓷的生产,用途二氧化碳净化装置中的吸收剂、无线电电子管吸气剂和微量化学中。在医药上铯盐可用作服用含砷药物后的防休克剂。铯可用于制作铯原子钟,70年代铯原子钟的准确度已经达到500万年误差仅1s的水平^[2]。同位素铯-137可作为 γ 辐射源,用于辐射育种、辐射储存食品、医疗器械的杀菌、癌症的治疗以及工业设备的 γ 探伤等。由于铷铯具有独特的性质,使其在许多领域中有着重要的用途。不但有许多传统的应用领域,如电子器件、催化剂、特种玻璃、生物化学及医药等领域中,近十年来有较大的发展。而且还出现了一些新的应用领域,特别是在一些高科技领域中,铷铯显示出了越来越重要的作用。如磁流体发电、热离子转换发电、离子推进发动机、激光转换电能装置、铯离子云通讯等新应用领域中,铷铯也显示了强劲的生命力^[3,4]。铯和铷是昂贵的光电效能材料,主要用于制造对光特别灵敏的高级光电管和光电池等。在自动化元件、自动控制操作线、电子工业、光谱测量技术及红外线技术方面均有着特殊的用途。此外,在航天器结构材料中,为生产特种镁合金,也需要铯和铷。由于铯、铷的特殊用途,加之其存在十分稀疏、短缺、提取难度大,故其价格一直非常昂贵^[1]。

近几年来,随着铷铯应用领域的拓宽,铷铯工业的发展成为关注的问题。云南发现的铷铯矿品位较低,能采用冶金方法提取。冶金方法有直接还原法、氯化焙烧法和酸分解法^[5],由

于该物料含硅较高,使用酸分解法出现硅胶难以过滤的问题,因此选用氯化焙烧法进行该矿的处理,本文详细考查了添加剂的用量、焙烧温度及浸出液固比对铷铯入液率的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

1.1.1 矿物组成分析

云南某地铷铯矿主要是由绿泥石、云母、辉石、阳起石、长石、石英、方解石、白云石、电气石、透闪石、萤石、符山石、石榴石、磁黄铁矿、黄铁矿、榍石、钛铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、铁闪锌矿、毒砂、辉铋矿等矿物所组成。其中以脉石为主量,金属矿物相对较少。在脉石矿物中,以绿泥石、云母、辉石、阳起石为主,方解石、白云石、电气石次之;金属矿物以磁黄铁矿为主,其次为黄铁矿、榍石、钛铁矿、黄铜矿,有少量闪锌矿、铁闪锌矿、方铅矿以及毒砂、辉铋矿等矿物。

矿物中的铷、铯主要以 Rb^2O 、 Cs^2O 的形式富存于云母及绿泥石中,其中云母中的 Rb^2O 、 Cs^2O 的富存量在60%左右,绿泥石中 Rb^2O 、 Cs^2O 的富存量在20%左右。

1.1.2 矿物元素分析

表1为矿物光谱分析结果,表2为矿物元素含量分析结果。从表2可以看出,铷、铷石中含有大量的硅、铝、镁、钙、铁等杂质。

表1 铷铯矿光谱分析结果 (%)

As	Al	Ag	B	Cu	Cr	Ca	Fe	K	Mn	Mg	Na	P	Pb	Sn	Si	Ti	V	W
0.01	1~10	0.001	0.3	0.3	0.3	1~10	1~10	1~10	0.3	1~10	1~10	≥ 1	0.3	>10	0.1	M0.3	0.1	0.3

表2 铷铯矿元素含量分析结果 (%)

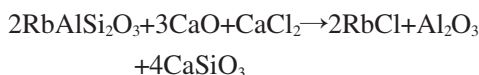
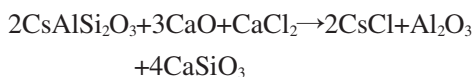
Rb_2O	Cs_2O	Li_2O	Sn	Cu	Pb	Zn	Fe	WO_3	S	CaO	MgO
0.128	0.039	0.036	0.047	0.218	0.070	0.043	8.71	0.040	1.45	8.76	12.82
SiO_2	Al_2O_3	Au	Ag	Cr	F	Mn	K_2O	Na_{20}	Bi	TiO_2	As
20.56	11.36	<0.20	<10	0.064	0.574	0.159	3.560	0.964	<0.02	2.74	0.076

注:Au、Ag的单位为g/t。

1.2 工艺原理

矿石中的 Rb_2O 与 Cs_2O 在高温条件下与氯

盐中的Cl⁻形成较易溶解的RbCl和CsCl,加水浸出RbCl和CsCl,其化学方程式为:



入液后的氯化铯和氯化铷可用萃取等方法进行铷铯的提取。

1.3 实验设备

主要设备：马弗炉、500 mL 分液漏斗、烧杯、搅拌器等。

2 实验过程及讨论

2.1 添加剂氯化钙加入量的影响

在固定其他条件不变的情况下，分别进行氯化钙的加入量 2%、5%、10%、15% 和 20% 的实验，结果见图 1。从图 1 可以看出，铷铯浸出率随着氯化钙的加入量的增加而提高，当氯化钙的加入量为原矿的 15% 时，铷铯浸出率接近 90%，在继续增加氯化钙的添加量，铷铯浸出率趋于平缓，因此最佳的氯化钙的加入量为原矿的 15%。

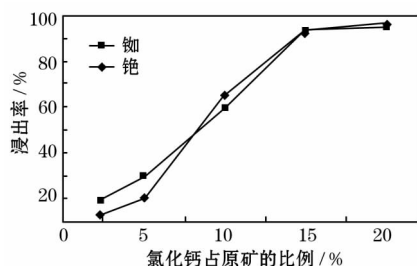


图 1 氯化钙的加入量对铷铯浸出率的影响

2.2 添加剂氧化钙加入量的影响

在固定其他条件不变的情况下，分别进行氧化钙的加入量 10%、15%、20%、25%、30% 和 35% 的实验，实验结果见图 2。从图 2 可以看出，铷铯浸出率随着氧化钙的加入量的增加而提高，当氧化钙的加入量为原矿的 30% 时，铷铯浸出率超过 90%，在继续增加氧化钙的添加量，铷铯浸出率反而下降，因此最佳的氧化钙的加入量为原矿的 30%。

2.3 焙烧温度的影响

在固定其他条件不变的情况下，分别进行焙烧温度 600、700、800 和 1000 °C 的实验，实

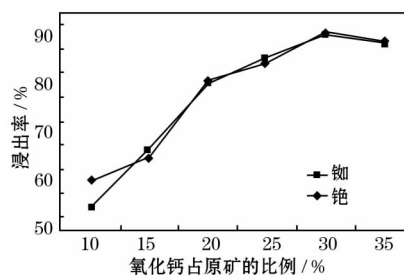


图 2 氧化钙的加入量对铷铯浸出率的影响

验结果见图 3。从图 3 可以看出，焙烧温度为 600 °C 时，铷铯浸出率达到了 90%，随着焙烧温度的提高，铷铯浸出率有所提高，到焙烧温度达 800 °C 时，铷铯浸出率达到了 97%，再提高焙烧温度至 1000 °C，铷铯浸出率明显下降，原因分析为焙烧过程中铷铯转化为氯盐后，氯盐的挥发温度较低，部分氯盐随着焙烧温度的升高而挥发，浸出渣中含铷铯明显降低，含铷为 0.007%，含铯为 0.0026%，而浸出液中铷铯的含量也明显偏低，因此最佳的焙烧温度为 800 °C。

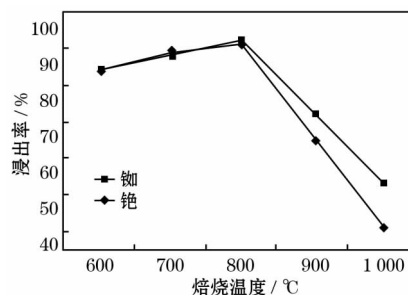


图 3 焙烧温度对铷铯浸出率的影响

2.4 浸出液固比的影响

在固定其他条件不变的情况下，分别进行液固比 2:1、3:1、4:1 和 5:1 的实验，实验结果见图 4。从图 4 可以看出，铷铯的浸出率随液固比的增大而提高，当液固比为 4:1 时，铷铯的浸

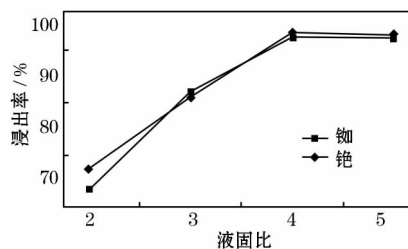


图 4 液固比对铷铯浸出率的影响

(下转第 35 页)

间短、流量大和冲击小的特点。由于不同管径的钢管在旋转装置支撑轮上的中心高不同, 所以喷嘴采用锥形偏心结构, 使喷嘴口部与钢管同心。出口为圆柱形直端, 内喷水呈柱状喷出。喷嘴口径根据钢管内径确定, 一般比钢管内径小 10~20 mm。

(11) 液压系统。液压系统由油箱、恒压变量泵(油泵公称排量 63 mL/r, 功率 30 kW, 转速 1 470 r/min)、泵头阀、控制阀、冷却、过滤循环装置以及管道、法兰组成。系统采用恒压变量泵供油, 通过节流阀来确定进入执行元件的流量, 并使变量泵输出的流量与执行元件所需的流量自相适应。这种调速没有溢流损失, 效率高, 速度稳定。

3.2 给排水系统

根据淬火工艺要求, 平均每根钢管喷水强度为 1 t/s (喷水 20 s), 内喷: 外喷=2:1, 外喷延时 20 s, 平均每根钢管淬火周期为 1 min。经综合考虑设计内喷水量 2 400 m³/h, 压力 0.9 MPa; 外喷水量 1 200 m³/h, 压力 0.6 MPa; 浊环水处理水量 1 500 m³/h。

钢管淬火后所产生的废水经新设冲渣沟流至淬火废水调节水池, 由立式长轴泵加压提升经冷却塔, 冷却后的水自流进淬火循环水池,

由 1 组内水泵及 1 组外水泵加压送至淬火槽, 对下一根钢管进行淬火处理。

给排水系统主要设备:

(1) 淬火内水泵 3 台 $Q=1\ 260\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=0.9\ \text{MPa}$, $N=500\ \text{kW}$ (2 用 1 备)。

(2) 淬火外水泵 2 台 $Q=1\ 260\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=0.6\ \text{MPa}$, $N=280\ \text{kW}$ (1 用 1 备)。

(3) 立式长轴泵 2 台 $Q=1\ 500\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=0.2\ \text{MPa}$, $N=132\ \text{kW}$, 轴长 $L=3\ 500\ \text{mm}$ (1 用 1 备)。

(4) 冷却塔 2 台 GNF-750, $\Delta t=5\ ^\circ\text{C}$, $N=35\ \text{kW}$ 。

3.3 电气控制系统

本工程淬火及水处理系统设一套小型的 PLC 系统。正常生产时通过 PLC 系统的操作站进行集中联锁控制与监视。非正常生产时在机旁可进行单机控制, 用于检修、试车。

4 结 论

衡钢 $\phi 219$ 分厂在线淬火自投入运行以来设备运行稳定, 为衡钢创造了可观的经济效益。在线淬火工艺的成功, 也为衡钢其他分厂的热处理改造奠定了基础。

(上接第 26 页)

出率分别为 97.62% 和 98.37%, 当继续提高液固比时, 铷铯浸出率趋于平缓, 因此较佳的液固比为 4:1。

3 结 论

氯化焙烧提取铷铯较佳的技术参数为: 氯化钙和氯化钾分别添加原矿的 30% 和 15%, 焙烧温度 800 $^\circ\text{C}$, 液固比 4:1, 铷、铯入液率 $\geq 97\%$ 。

参考文献:

- [1] 秦玉楠. 新型 AMOP/SiO₂ 离子交换剂的制备及应用—从制盐母直接提取铷和铯的新方法[J]. 中国铝业, 2001, 10(5): 19-20.
- [2] 董 普, 肖荣阁. 铯盐应用及铯(碱金属)矿产资源评价[J]. 中国矿业, 2005, 2(2): 30-34.
- [3] 李静萍, 许世红. 长眼睛的铷和铯[J]. 化学世界, 2005, (2): 21.
- [4] 闫 明, 钟 辉, 张 艳. 卤水中分离提取铷、铯的研究进展[J]. 盐湖研究, 2006, 9(3): 67-71.
- [5] 陈家镛. 湿法冶金手册(第一版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 1 563-1 565.