



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109502623 A

(43)申请公布日 2019.03.22

(21)申请号 201810406275.3

(22)申请日 2018.04.30

(71)申请人 赵怡欣

地址 710049 陕西省西安市科丰路128号交  
通大学化工学院

(72)发明人 赵怡欣

其他发明人请求不公开姓名

(51)Int.Cl.

C01F 11/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图7页

## (54)发明名称

锶渣生产氯化锶的方法

## (57)摘要

本发明公开了一种锶渣生产氯化锶的方法，包括以下步骤：S100：锶渣送入球磨机；S200：锶渣经球磨机研磨成浆料；S300：在浆料中加入盐酸直至浆料中的固体颗粒不再溶解；S400：过滤去除残渣，对滤液进行精制；S500：冷却结晶；S600：晶体经离心机过滤洗涤得到六水氯化锶。本发明有实现了锶盐的回收利用。



1. 一种锶渣生产氯化锶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S100:天青石和原料煤在高温条件下在回转炉中进行还原焙烧,焙烧得到的粗钡、锶料被加入装有水的密闭浸取罐中,加温加压搅拌使得粗钡、锶料与水发生反应,浸取罐内的固液混合物送入离心机,经离心机分离,有用溶液被收集,锶渣被送入球磨机;

S200:锶渣经球磨机研磨成浆料;所述球磨机包括倾斜设置的料筒(7)、外筒(6),料筒(7)固定于外筒(6)内,料筒(7)倾斜设置,其与水平面夹角为25-55度,料筒(7)上开设有与外筒(6)相通的网眼(15),外筒(6)由上平直段(11)、下平直段(5)以及位于上平直段(11)与下平直段(5)之间的倾斜段(8),上平直段(11)的外侧设置有第一导轨(13),第一支撑轮(9)卡于第一导轨(13)中,下平直段(5)的外侧设置有第二导轨(16),第二支撑轮(4)卡于第二导轨(16)中,在外筒(6)的内侧壁上设置有输送螺旋(14),料筒(7)底部与转轴(3)连接,转轴(3)通过减速器(2)与驱动电机(1)相连;

S300:在浆料中加入盐酸直至浆料中的固体颗粒不再溶解;

S400:过滤去除残渣,对滤液进行精制;

S500:冷却结晶,结晶降温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{h}\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ,采用降温控制系统通过阶梯降温控制结晶降温速度;

S600:晶体经离心机过滤洗涤得到六水氯化锶。

2. 根据权利要求1所述的锶渣生产氯化锶的方法,其特征在于,所述降温控制系统包括热水槽(18)、冷水槽(20)、混水槽(26)、结晶罐以及控制器(17),热水槽(18)中放置有第一温度计(19),冷水槽(20)中放置有第二温度计(21),混水槽(26)中放置第三温度计(28),热水槽(18)通过热水泵(22)与混水槽(26)相连,在热水泵(22)与混水槽(26)之间的热水管上安装有第一流量计(24),冷水槽(20)通过冷水泵(23)与混水槽(26)相连,在冷水泵(23)与混水槽(26)之间的冷水管上安装有第二流量计(25),混水槽(26)通过注水泵(29)连接结晶罐;结晶罐采用夹套结构,包括内罐(30)和夹套(31),夹套(31)包裹于内罐(30)之外,夹套(31)与注水泵(29)相连,在夹套(31)上还设置有排水管及排水阀门(37),夹套(31)内设置有第四温度计(34),内罐(30)内设置有搅拌器(33)、第五温度计(32)以及压力计(35),搅拌器(33)穿过轴密封结构(36)与驱动电机(41)连接,通过驱动电机(41)驱动搅拌器(33)转动,在内罐(30)的顶部还开设有进料口(38),进料口(38)通过进料管道连接进料泵(39),在进料管道上安装有第三流量计(40),第一温度计(19)、第二温度计(21)、第三温度计(28)、第四温度计(34)、第五温度计(32)、第一流量计(24)、第二流量计(25)、第三流量计(40)、压力计(35)、热水泵(22)、冷水泵(23)、注水泵(29)、进料泵(39)以及驱动电机(41)均与控制器(17)相连。

3. 根据权利要求2所述的锶渣生产氯化锶的方法,其特征在于,所述轴密封结构(36),轴密封结构包括楔形密封圈(36.6)、第一防转环(36.2)和位于结晶罐顶部的支架(36.1),楔形密封圈(36.6)套于搅拌轴(36.5)上并通过支架(36.6)夹紧,在楔形密封圈(36.6)的楔部外侧设置有外齿(36.7),在第一防转环(36.2)的内侧设置内齿(36.8),外齿(36.7)与内齿(36.8)相互啮合。

4. 根据权利要求1所述的锶渣生产氯化锶的方法,其特征在于,所述步骤S400包括:加入双氧水和氢氧化锶,调节pH至8~10,加热至60~70 $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌,过滤,除去残渣。

5. 根据权利要求1所述的锶渣生产氯化锶的方法,其特征在于,所述步骤S500包括:

S501:保持热水槽温度为结晶初始温度 $T_0$ ,保持冷水槽温度为结晶终了温度 $T_1$ ;

S502:设定降温速率 $V$ 与降温总阶段 $N$ ;

S503:计算各降温阶段初始时刻,其中第 $n$ 个阶段初始时刻 $t_n$ 由下式计算得到: $t_n = (T_0 - T_1) / (N - n + 1) V$ ;

S504:计算各阶段冷热水体积混合比,其中第 $n$ 个阶段冷热水体积混合比为: $V_{\text{热}}:V_{\text{冷}} = (N - n) : n$ ;

S505:将混合后的冷却水注入结晶罐夹套;

S506:判断夹套内水温是否等于混水槽内水温;或者判断夹套内水温与冷水槽内水温之差是否小于设定阈值;

S507:当判定夹套内水温等于混水槽内水温,或者夹套内水温与冷水槽内水温之差小于设定阈值时,开启搅拌器至下一降温阶段;

S508: $n$ 加1,当 $n = N$ 时,整个降温过程结束。

6. 根据权利要求1所述的锶渣生产氯化锶的方法,其特征在于,还包括:S700:烘干及干燥,干燥温度为 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ,并保温 $2 \sim 3\text{h}$ ,制得无水氯化锶。

## 锶渣生产氯化锶的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,特别涉及一种利用锶渣生产氯化锶的方法。

### 背景技术

[0002] 氯化锶可用于电解金属钠之助熔剂,生产焰火及其它锶盐的原料,还用于化学试剂和有机合成催化剂等,氯化锶也是生产等离子电视屏幕不可缺少的原料。原料煤按一定比例混合在炉中焙烧还原反应生成粗制硫化锶,经浸取后所剩锶渣中还含有30%左右的酸溶性锶(以碳酸锶 $\text{SrCO}_3$ 计),目前作为制砖,水泥原料使用,造成稀有锶资源的浪费,未回收这部分酸溶性锶。在氯化锶生产中,结晶过程主要是以间歇冷却的方法进行。在此过程中晶体的粒度很难控制,使得产品的质量不稳定,产品易结块。

### 发明内容

[0003] 针对现有技术的缺陷,本发明提供了一种锶渣生产氯化锶的方法。

[0004] 一种锶渣生产氯化锶的方法,包括以下步骤:S100:天青石和原料煤在高温条件下在回转炉中进行还原焙烧,焙烧得到的粗钡、锶料被加入装有水的密闭浸取罐中,加温加压搅拌使得粗钡、锶料与水发生反应,浸取罐内的固液混合物送入离心机,经离心机分离,有用溶液被收集,锶渣被送入球磨机;S200:锶渣经球磨机研磨成浆料;所述球磨机包括倾斜设置的料筒7、外筒6,料筒7固定于外筒6内,料筒7倾斜设置,其与水平面夹角为25-55度,料筒7上开设有与外筒6相通的网眼15,外筒6由上平直段11、下平直段5以及位于上平直段11与下平直段5之间的倾斜段8,上平直段11的外侧设置有第一导轨13,第一支撑轮9卡于第一导轨13中,下平直段5的外侧设置有第二导轨16,第二支撑轮4卡于第二导轨16中,在外筒6的内侧壁上设置有输送螺旋14,料筒7底部与转轴3连接,转轴3通过减速器2与驱动电机1相连;S300:在浆料中加入盐酸直至浆料中的固体颗粒不再溶解;S400:过滤去除残渣,对滤液进行精制;S500:冷却结晶,结晶降温速度 $5^\circ\text{C}/\text{h}\sim 10^\circ\text{C}/\text{h}$ ,采用降温控制系统通过阶梯降温控制结晶降温速度;S600:晶体经离心机过滤洗涤得到六水氯化锶。

[0005] 可选的,所述降温控制系统包括热水槽18、冷水槽20、混水槽26、结晶罐以及控制器17,热水槽18中放置有第一温度计19,冷水槽20中放置有第二温度计21,混水槽26中放置第三温度计28,热水槽18通过热水泵22与混水槽26相连,在热水泵22与混水槽26之间的热水管上安装有第一流量计24,冷水槽20通过冷水泵23与混水槽26相连,在冷水泵23与混水槽26之间的冷水管上安装有第二流量计25,混水槽26通过注水泵29连接结晶罐。结晶罐采用夹套结构,包括内罐30和夹套31,夹套31包裹于内罐30之外,夹套31与注水泵29相连,在夹套31上还设置有排水管及排水阀门37,夹套31内设置有第四温度计34,内罐30内设置有搅拌器33、第五温度计32以及压力计35,搅拌器33穿过轴密封结构36与驱动电机41连接,通过驱动电机41驱动搅拌器33转动,在内罐30的顶部还开设有进料口38,进料口38通过进料管道连接进料泵39,在进料管道上安装有第三流量计40,第一温度计19、第二温度计21、第三温度计28、第四温度计34、第五温度计32、第一流量计24、第二流量计25、第三流量计40、

压力计35、热水泵22、冷水泵23、注水泵29、进料泵39以及驱动电机41均与控制器17相连。所述轴密封结构36。轴密封结构包括楔形密封圈36.6、第一防转环36.2和位于结晶罐顶部的支架36.1,楔形密封圈36.6套于搅拌轴36.5上并通过支架36.6夹紧,在楔形密封圈36.6的楔部外侧设置有外齿36.7,在第一防转环36.2的内侧设置内齿36.8,外齿36.7与内齿36.8可以相互啮合。所述步骤S400包括:加入双氧水和氢氧化锶,调节pH至8~10,加热至60~70℃,搅拌,过滤,除去残渣。所述步骤S500包括:S501:保持热水槽温度为结晶初始温度T<sub>0</sub>,保持冷水槽温度为结晶终了温度T<sub>1</sub>;S502:设定降温速率V与降温总阶段N;S503:计算各降温阶段初始时刻,其中第n个阶段初始时刻t<sub>n</sub>由下式计算得到: $t_n = (T_0 - T_1) / (N - n + 1) V$ ;S504:计算各阶段冷热水体积混合比,其中第n个阶段冷热水体积混合比为: $V_{热} : V_{冷} = (N - n) : n$ ;S505:将混合后的冷却水注入结晶罐夹套;S506:判断夹套内水温是否等于混水槽内水温;或者判断夹套内水温与冷水槽内水温之差是否小于设定阈值;S507:当判定夹套内水温等于混水槽内水温,或者夹套内水温与冷水槽内水温之差小于设定阈值时,开启搅拌器至下一降温阶段;S508:n加1,当n=N时,整个降温过程结束。还包括:S700:烘干及干燥,干燥温度为150℃~250℃,并保温2~3h,制得无水氯化锶。

[0006] 本发明的有益效果是:本发明可用于利用锶渣生产氯化锶,回收其中的锶盐节约资源;生产中采用倾斜的球磨机,进出料方便,不易损坏生产效率高;通过对降温速率的控制,很好的控制了结晶的晶型与粒度,控制系统采用冷热水混合阶梯降温策略,算法简便,控制系统成本低,运行可靠。

## 附图说明

- [0007] 图1是本发明生产方法的第一流程图;
- [0008] 图2是本发明生产方法的第二流程图;
- [0009] 图3是球磨机的结构示意图;
- [0010] 图4是螺旋输送的结构示意图;
- [0011] 图5为降温速率对晶体粒度的影响;
- [0012] 图6是降温控制系统的结构示意图;
- [0013] 图7A是轴密封的结构示意图;
- [0014] 图7B是楔形密封圈的切面图;
- [0015] 图7C是图7A中I部放大示意图;
- [0016] 图8是阶梯降温图;
- [0017] 图9是步骤S500的流程图;
- [0018] 图10是实测降温曲线图。

## 具体实施方式

[0019] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明,使本发明的上述及其它目的、特征和优势将更加清晰。在全部附图中相同的附图标记指示相同的部分。并未刻意按比例绘制附图,重点在于示出本发明的主旨。

[0020] 请参阅图1与图2,本发明的锶渣生产六水氯化锶的方法包括以下步骤。

[0021] S100:天青石和原料煤在高温条件下在回转炉中进行还原焙烧,焙烧得到的粗钡、锶料被加入装有水的密闭浸取罐中,加温加压搅拌使得粗钡、锶料与水发生反应,浸取罐内的固液混合物送入离心机,经离心机分离,有用溶液被收集,锶渣被送入球磨机。

[0022] 物料在加温加压的密闭反应罐中,经搅拌,物质反应充分,转化率高。废渣经离心机甩干后,含水量低,有用溶液绝大部分被收集,降低了物料浪费,并且废渣由于含水量少,也避免了氢氧化锶和硫酸锶随废渣被运走,对环境无污染。

[0023] S200:锶渣经球磨机研磨成浆料。

[0024] 锶渣需经过球磨机研磨成粉料,以便与后续加入的盐酸充分反应。球磨机是锶渣粉碎的关键设备,目前常用的球磨机分为立式与卧式。立式球磨机一般包括料筒、上支撑结构以及下支撑结构,其中,料筒可旋转的安装于上支撑结构上并由位于上支撑结构上的旋转驱动机构带动绕料筒自身的中心轴线旋转,立式球磨机结构简单,但立式球磨机研磨完出料时需要通过倾倒机构将料筒倾斜翻转,使料筒粉料倒出,倾倒机构结构复杂,易损坏。卧式球磨机一般包括水平的料筒,料筒外套设一固定不旋转的外筒,料筒在外筒内转筒,粉碎后的粉料从料筒落入外筒内被收集,外筒开口,收集的粉料从外筒落下,卧式球磨机不需要倾倒机构,但是卧式球磨机料筒与外筒之间需要设置旋转的轴承结构,通过这一轴承结构制成料筒在外筒中旋转,这一轴承结构,易损坏,成本高。

[0025] 针对上述问题,本发明采用如图3、4所示的新型锶渣球磨机。包括倾斜设置的料筒7、外筒6,料筒7固定于外筒6内,例如可以将外筒6焊接于料筒7上。料筒7倾斜设置,其与水平面夹角约为25-55度,料筒7上开设有与外筒6相通的网眼15。外筒6主要有两个作用,一是支撑料筒7旋转,二是收集研磨后的粉料并排出。外筒6由上平直段11、下平直段5以及位于上平直段11与下平直段5之间的倾斜段8,上平直段11的外侧设置有第一导轨13,第一支撑轮9卡于第一导轨13中,下平直段5的外侧设置有第二导轨16,第二支撑轮4卡于第二导轨16中,第一导轨13与第二导轨16可以由两道凸出于外筒6外侧的平行设置金属片10组成,例如可以是铁片,金属片10焊接于外筒6的外侧。在外筒6的内侧壁上设置有输送螺旋14。进一步的,料筒7顶部设置有盖12,料筒7底部与转轴3连接,转轴3通过减速器2与驱动电机1相连。

[0026] 本发明中的锶渣球磨机,磨料与锶渣通过盖12一起放入料筒7中,关闭盖12,接通电源电机1通过减速器2带动转轴3转动,进而带动料筒7旋转,外筒6由第一支撑轮9与第二支撑轮4支撑,外筒6与料筒7固定连接,这样外筒6可以沿第一导轨13与第二导轨16与料筒7一起转动,料筒7中的锶渣被研磨粉碎,当锶渣粒径小于料筒7上网眼15的孔径时,锶渣便会落入外筒6中,由于外筒6在转动,这样外筒6中的锶渣在输送螺旋14的作用下,便由外筒6内部被输送至筒外。本发明的锶渣球磨机,采用倾斜设置,料筒7与外筒6固定连接,它们之间不必设置轴承结构,结构简单,耐用,通过在外筒6内壁上设置的输送螺旋14可以在研磨过程中及时将落入外筒6中的锶渣输送出去,不必设置复杂的倾倒机构,球磨机成本低,不易损坏,生产效率高。

[0027] S300:在浆料中加入盐酸直至浆料中的固体颗粒不再溶解。

[0028] 浆料主要成分为焙烧过程产生的碳酸锶、硅酸锶、未被还原的硫酸锶和少量未能水浸溶出的硫化锶等,其中硫酸锶酸溶性较低,其它成分均可以被强酸完全溶解,生成氯化锶,反应式如下。

[0029] 
$$\text{SrCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SrCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$$

[0030]  $\text{SrS}+2\text{HCl}\rightarrow\text{SrCl}_2+\text{H}_2\text{S}\uparrow$

[0031]  $\text{SrSiO}_3+2\text{HCl}\rightarrow\text{SrCl}_2+\text{H}_2\text{SiO}_3$

[0032]  $\text{SrSO}_4+2\text{HCl}\rightarrow\text{SrCl}_2+\text{H}_2\text{SO}_4$

[0033] S400:过滤去除残渣,对滤液进行精制。

[0034] 锶渣中还含有少量的钙、镁、铁等,这些会被盐酸溶解,需要对其进一步进行精制,进一步脱硫脱镁脱钙除铁。为此,本发明在滤液中通入再加入质量分数为30%的双氧水少许,用氢氧化锶调节pH至8~10,加热至60~70℃,搅拌,过滤,除去残渣,滤液加热至沸,继续浓缩至氯化锶质量浓度为650~670g/L。

[0035] S500:冷却结晶,结晶降温速度5℃/h~10℃/h。

[0036] 结晶过程的推动力是过饱和度,过饱和度是控制结晶产品质量的关键,恒过饱和度通常是结晶过程控制的追求目标。冷却结晶中的过饱和度的产生主要是靠降温来提供。所以冷却速率大,则产生的过饱和度就大,其成核和生长推动力也增大。但是过快的冷却速率却会导致晶体成核过多,甚至聚结,因此降温速率将对结晶过程有很大影响。实验发现降温速率对晶体粒度的影响如图5所示。

[0037] 由图5可知,当降温速率为2.5℃/h时,氯化锶晶体粒度达到最大值,随着降温速率的增大,晶体粒度减小。晶体粒度随降温速率增加有所降低,这是因为降温速率加快时,晶体的成核速率也加快,从而导致晶粒细小,晶体质量变差。因而采用较小的降温速率,有利于提高晶体收率和纯度,但降温速率过慢会延长生产周期,但出于生产效率的考虑,选择最佳降温速率为5℃/h~10℃/h。

[0038] 传统的结晶过程控制水平相对落后,成品产量和质量不稳定,很多生产加工场合均采用人工进行控制,人力成本高且控制不精准。随着科技的发展,为了控制结晶中的温度,相继采用了PID控制、模糊控制、自适应控制等多种控制方法。由于结晶过程时滞较大,传统的PID控制超调与振荡幅度均很大,控制效果并不好;模糊控制根据专家经验而来,不同结晶系统不同的专家会得出完全不同的控制结论,差异性较大,且经验的积累需要较长的时间才能完成,并不适用于新建生产线;自适应控制算法复杂,需要采集与控制的变量很多,控制系统成本高昂。

[0039] 针对此,本发明采用了如图6所示的氯化锶结晶降温控制系统。系统包括热水槽18、冷水槽20、混水槽26、结晶罐以及控制器17,热水槽18中放置有第一温度计19,冷水槽20中放置有第二温度计21,混水槽26中放置第三温度计28,热水槽18通过热水泵22与混水槽26相连,在热水泵22与混水槽26之间的热水管上安装有第一流量计24,冷水槽20通过冷水泵23与混水槽26相连,在冷水泵23与混水槽26之间的冷水管上安装有第二流量计25,混水槽26通过注水泵29连接结晶罐。结晶罐采用夹套结构,包括内罐30和夹套31,夹套31包裹于内罐30之外,夹套31与注水泵29相连,在夹套31上还设置有排水管及排水阀门37,夹套31内设置有第四温度计34,内罐30内设置有搅拌器33、第五温度计32以及压力计35,搅拌器33穿过轴密封结构36与驱动电机41连接,通过驱动电机41驱动搅拌器33转动,在内罐30的顶部还开设有进料口38,进料口38通过进料管道连接进料泵39,在进料管道上安装有第三流量计40,第一温度计19、第二温度计21、第三温度计28、第四温度计34、第五温度计32、第一流量计24、第二流量计25、第三流量计40、压力计35、热水泵22、冷水泵23、注水泵29、进料泵39以及驱动电机41均与控制器17相连。

[0040] 传统结晶罐搅拌轴一般采用胶圈密封,但胶圈与搅拌轴之间易发生“跟转”现象,即胶圈随着搅拌轴一起转动,“跟转”会加快胶圈的磨损,使得密封失效,导致物料的泄漏,影响结晶罐内温度、压力的平衡,结晶效果变差。对此,本发明设计了如图7A、7B、7C所示的轴密封结构36。轴密封结构包括楔形密封圈36.6、第一防转环36.2和位于结晶罐顶部的支架36.1,楔形密封圈36.6套于搅拌轴36.5上并通过支架36.6夹紧,在楔形密封圈36.6的楔部外侧设置有外齿36.7,在第一防转环36.2的内侧设置内齿36.8,外齿36.7与内齿36.8可以相互啮合,外齿36.7与内齿36.8可以设置有多组,在图7C中,本发明设置了4组相互啮合的外齿36.7与内齿36.8。防转环36.2通过螺栓固定于支架36.1上。进一步的,为了增强防跟转效果,还可以设置多个防转环,如图7A所示,还可以设置第二防转环36.3,第二防转环36.3位于第一防转环36.2的下方,其可以通过螺栓36.4与第一防转环36.2固定相连。第一防转环36.2与第二防转环36.3由金属制成,其可以是一完整圆环,也可以由两个半圆环对接而成,楔形密封圈36.6由橡胶或塑料制成。

[0041] 安装时,先将搅拌轴36.5穿过楔形密封圈36.6、第一防转环36.2、第二防转环36.3(如果存在),之后将第一防转环36.2向上推,使之逐渐套牢楔形密封圈36.6的楔部,直至外齿36.7与内齿36.8完全啮合,这样楔形密封圈36.6便固定在了搅拌轴36.5上,之后通过螺栓将第一防转环36.2、第二防转环36.3(如果存在)固定在支架36.1上。在搅拌轴36.5转动时,由于外齿36.7与内齿36.8啮合在一起,其阻值了楔形密封圈36.6的转动,使得楔形密封圈36.6不发生跟转,同时由于采用楔形密封圈36.6,可以使第一防转环36.2、第二防转环36.3(如果存在)牢固的将楔形密封圈36.6压紧,增强了密封效果。

[0042] 下面重点结合图6对本发明结晶降温控制系统的控制过程做详细介绍。总的而言,降温过程采用了阶梯降温的控制策略,将整个降温过程分成多个阶段,在每个阶段将不同体积比热水与冷水混合后通入夹套中,完成阶梯冷却降温。在实际生产中,每次结晶的初始温度大体相同,设这一初始温度为 $T_0$ ,降温终点为室温,设这一温度为 $T_1$ ,生产中 $T_1$ 一般为25度左右,为了控制简便起见,本发明将热水槽的水温维持在 $T_0$ ,冷水槽的温度不加控制,其为室温 $T_1$ ,根据热力学公式,混合后,混水槽中的温度 $T$ 可以按照下式计算出来:

$$[0043] \quad T = (M_{\text{热}} * T_0 + M_{\text{冷}} * T_1) / (M_{\text{热}} + M_{\text{冷}}) \text{-----} (1)$$

[0044] 其中, $M_{\text{热}}$ 表示注入混水槽中热水质量, $M_{\text{冷}}$ 表示注入混水槽中冷水质量,忽略热水与冷水间密度差,则混合后的温度 $T$ 为:

$$[0045] \quad T = (V_{\text{热}} * T_0 + V_{\text{冷}} * T_1) / (V_{\text{热}} + V_{\text{冷}}) \text{-----} (2)$$

[0046] 其中, $V_{\text{热}}$ 表示注入混水槽中热水质量, $V_{\text{冷}}$ 表示注入混水槽中冷水质量,由此可以看出,混合后的水温大体取决于热水与冷水的体积比。基于此,本发明通过控制各个阶段冷/热水的体积比,来控制结晶罐内温度下降速率。

[0047] 设温度下降速率为 $V$ ,单位 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ,将下降总的分为 $N$ 个阶段,其中 $N$ 为自然数,例如可以是1、2、3……, $N$ 越大则降温控制越平缓,但随着 $N$ 的增加需要频繁调整冷、热水的体积比,增加了控制与生产成本。如图8所示,第 $n$ 个降温阶段用 $n$ 表示, $n$ 的取值为0、1、2、……、 $N$ ,每个降温阶段的控制时长 $T_n$ 为:

$$[0048] \quad T_n = (T_0 - T_1) / V N \text{-----} (3)$$

[0049] 第 $n$ 个降温阶段开始时间 $t_n$ 为: $t_n = (T_0 - T_1) / (N - n + 1) V$ 。

[0050] 每个阶段注入混水槽内热水与冷水的体积比为:



[0051]  $V_{热}:V_{冷} = (N-n) : n$ ----- (4)

[0052] 通过第一流量计24计量热水流量,通过第二流量计25计量冷水流量,控制器根据流量可以计算出注入混水槽中冷热水的体积,从而控制注入混水槽内冷热水的体积比。在向混水槽内注入足够的混合水后,在下一阶段开始时刻,开启注水泵29,向夹套31内注水,通过第四温度计34监测夹套31内水温,直到夹套31内水温与混水槽内水温大致相等时,停止注水,由于生产的连续性、温度计的准确性等不确定因素的影响,夹套31内水温与混水槽内水温一般情况下不会绝对相等,这样就会造成控制系统的振荡性,注水泵29会频繁开启向夹套31内注水,结晶过程不稳定,为此可以设定一阈值,当夹套31内水温与混水槽内水温之差小于该阈值时则停止注水,例如该阈值可以是0.5度,从而避免了系统的振荡,注水完成后,搅拌,使胶套内冷却水与结晶罐内物料进行热交换,直到下一降温阶段,在此期间,打开冷水槽上的第一阀门27放空混水槽内少量剩余水,为下一阶段准备降温冷却水,根据下一降温阶段需要的冷、热水体积比,向混水槽内注入冷却水,在在下一阶段开始时刻,开启注水泵29,向夹套31内注水,如此反复循环,直到结晶终点温度。

[0053] 整个控制过程可以用图9的流程图来表示,其包括以下步骤:

[0054] S501:保持热水槽温度为结晶初始温度 $T_0$ ,保持冷水槽温度为结晶终了温度 $T_1$ 。实际生产中,一般通过加热器为热水槽进行加热使其水温在整个生产过程中均保持恒定为 $T_0$ ,而对于冷水槽一般不对其采取加温或降温措施,其处于室温。

[0055] S502:设定降温速率 $V$ 与降温总阶段 $N$ 。例如可以通过与控制器相连的触摸屏或键盘等输入设备将 $V$ 与 $N$ 两个参数值输入控制器。

[0056] S503:计算各降温阶段初始时刻,其中第 $n$ 个阶段初始时刻 $t_n$ 由下式计算得到: $t_n = (T_0 - T_1) / (N - n + 1) V$ 。

[0057] S504:计算各阶段冷热水体积混合比,其中第 $n$ 个阶段冷热水体积混合比为: $V_{热}:V_{冷} = (N - n) : n$ 。

[0058] S505:将混合后的冷却水注入结晶罐夹套。

[0059] S506:判断夹套内水温是否等于混水槽内水温;或者判断夹套内水温与冷水槽内水温之差是否小于设定阈值。

[0060] S507:当判定夹套内水温等于混水槽内水温,或者夹套内水温与冷水槽内水温之差小于设定阈值时,开启搅拌器至下一降温阶段。

[0061] S508: $n$ 加1,当 $n = N$ 时,整个降温过程结束。

[0062]  $T_0$ 为50度, $T_1$ 为25度, $N$ 设定为25, $V$ 设定为10°C/h,按照上述降温控制策略进行降温控制,测定实际降温曲线,如图10所示,图中曲线a表示理想的降温曲线,曲线b代表实测曲线,从图中可以看出实测曲线基本在理想曲线周围,最大差为0.83,满足工艺要求。通过对降温速率的控制,很好的控制了结晶的晶型与粒度,控制系统采用冷热水混合阶梯降温策略,算法简便,控制成系统成本低,运行可靠。

[0063] S600:晶体经离心机过滤洗涤得到六水氯化铯。

[0064] 进一步的还可以由上述步骤制得的六水氯化铯制备无水氯化铯。

[0065] S700:烘干及干燥,干燥温度为150°C~250°C,并保温2~3h,制得无水氯化铯。

[0066] 本发明可用于利用铯渣生产氯化铯,回收其中的铯盐节约资源;生产中采用倾斜的球磨机,进出料方便,不易损坏生产效率高;通过对降温速率的控制,很好的控制了结晶

的晶型与粒度,控制系统采用冷热水混合阶梯降温策略,算法简便,控制成系统成本低,运行可靠。

[0067] 在以上的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是以上描述仅是本发明的较佳实施例而已,本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,因此本发明不受上面公开的具体实施的限制。同时任何熟悉本领域技术人员在不脱离本发明技术方案范围情况下,都可利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均仍属于本发明技术方案保护的范围内。



图1

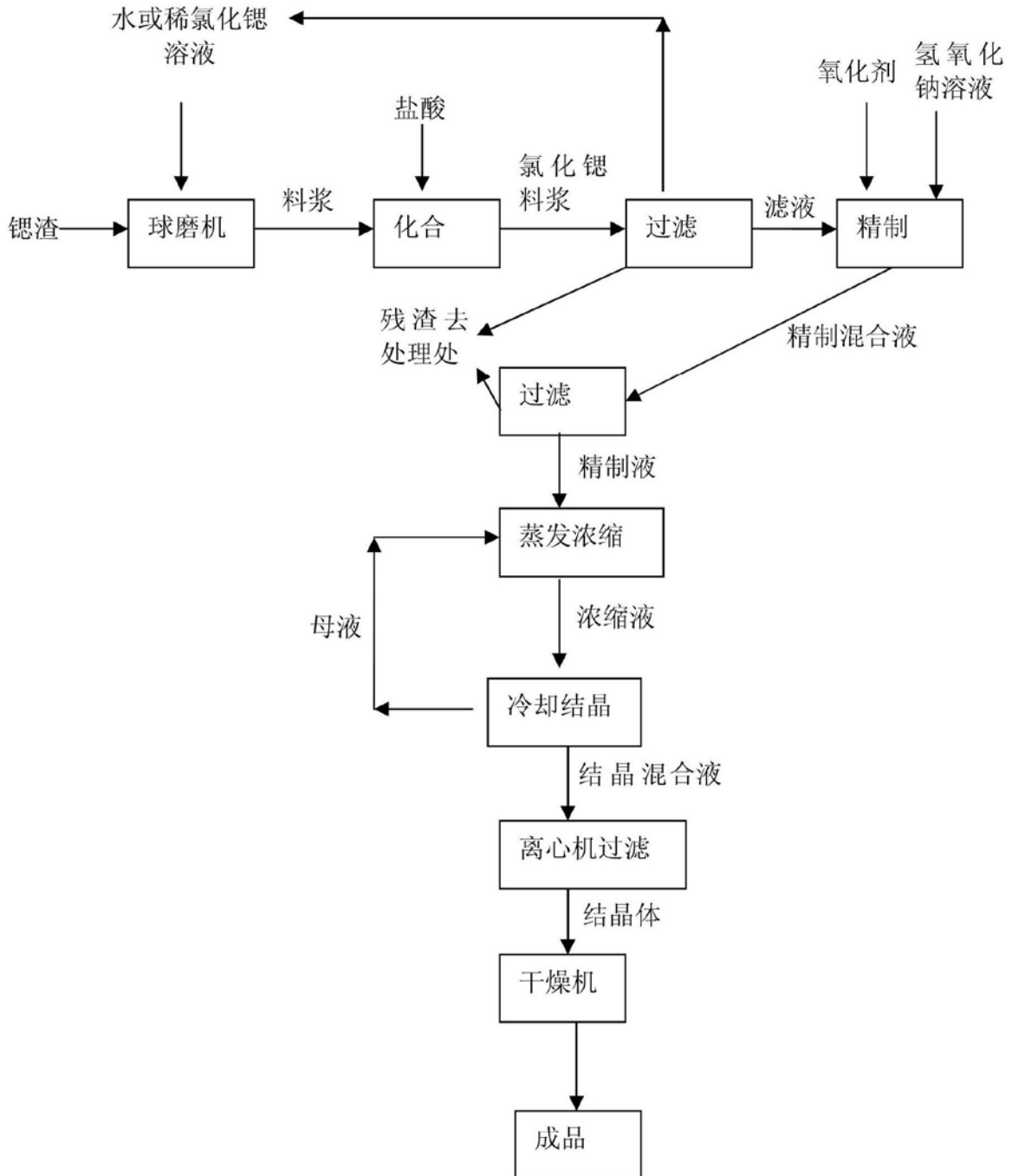


图2

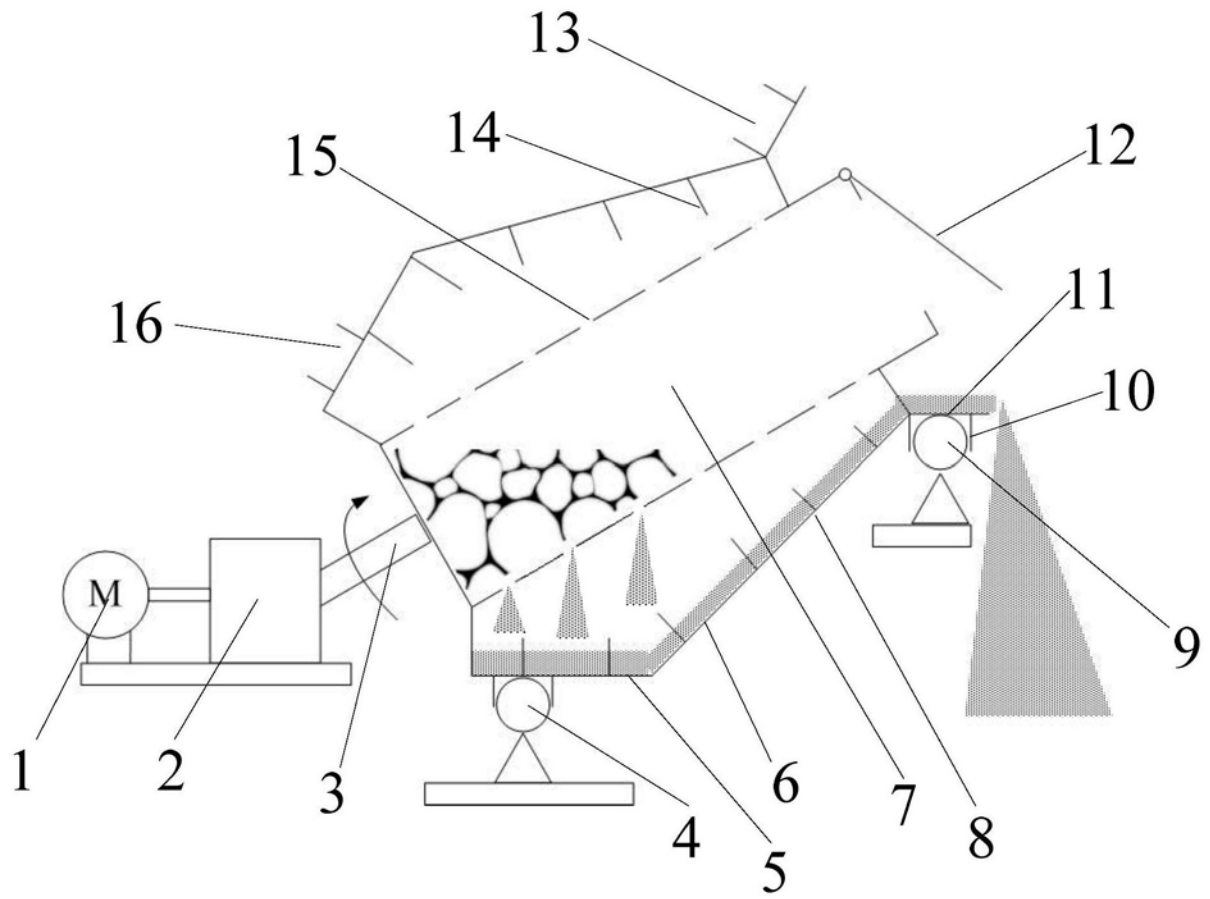


图3

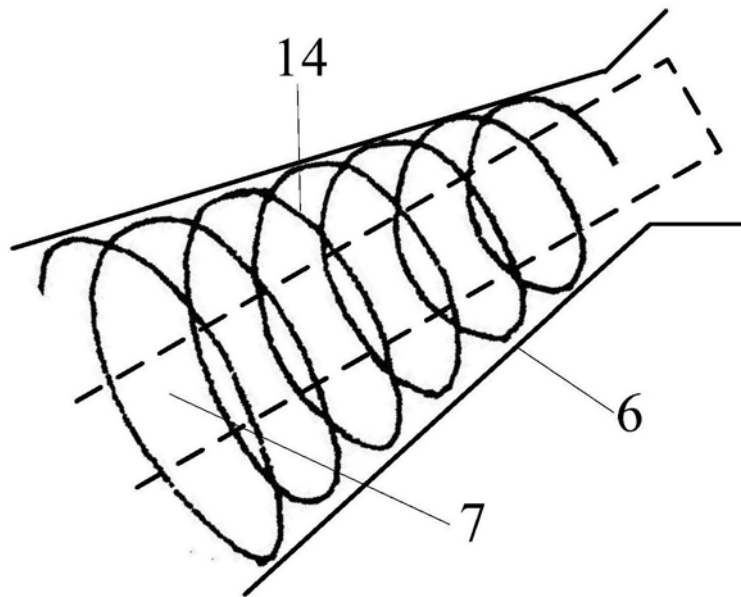


图4

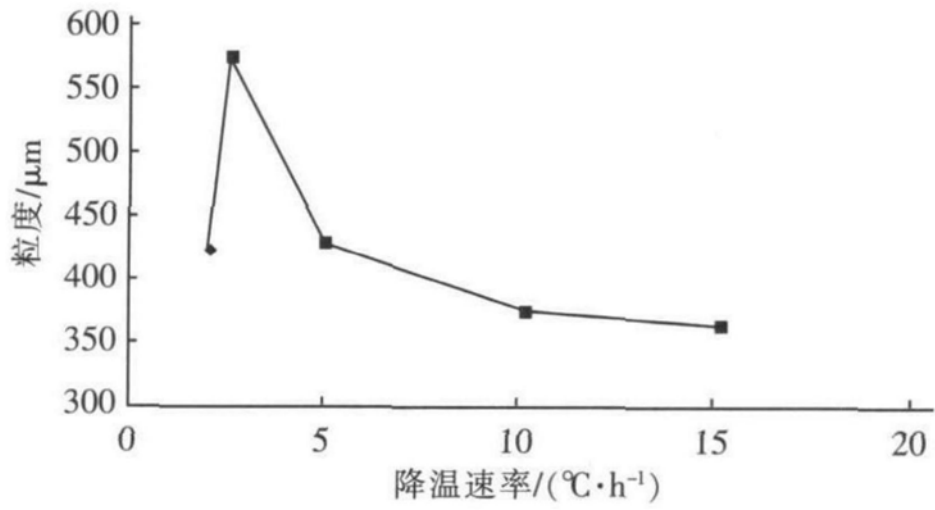


图5

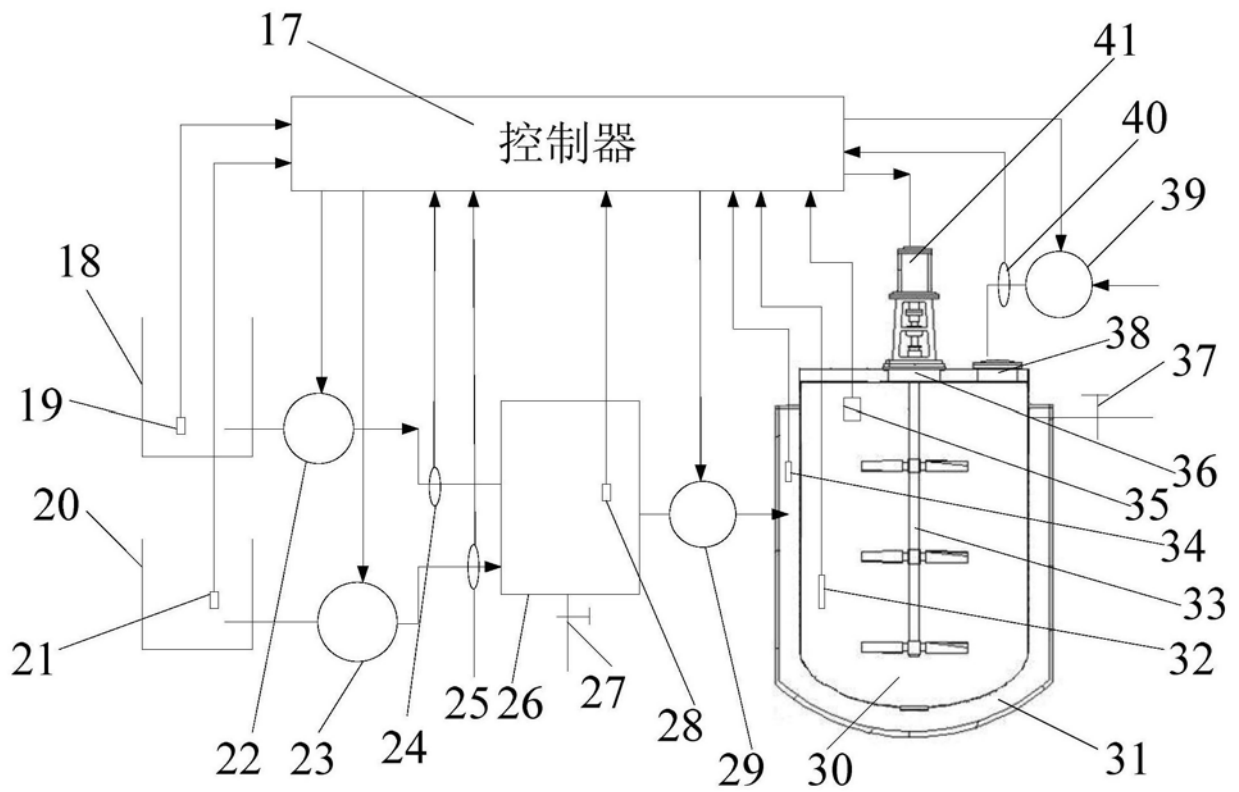


图6

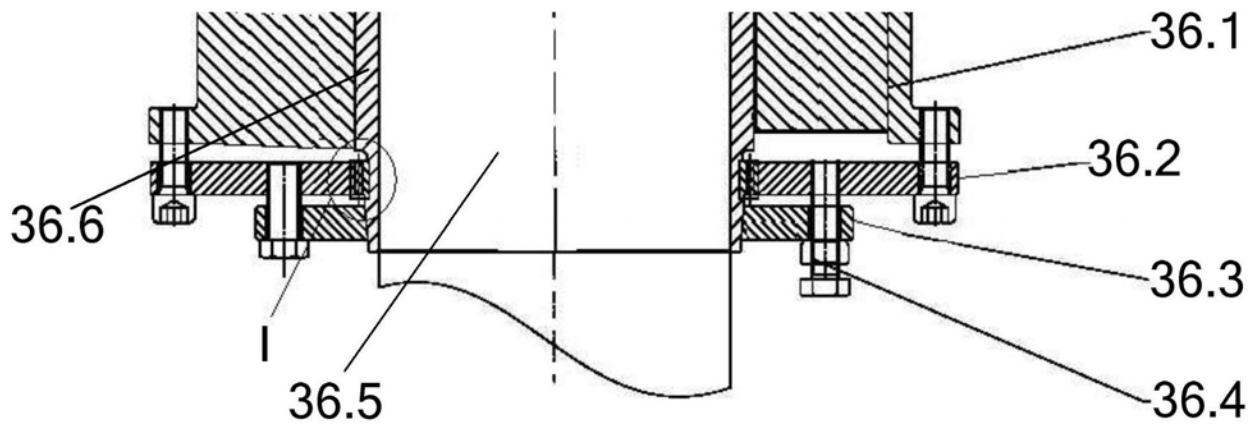


图7A

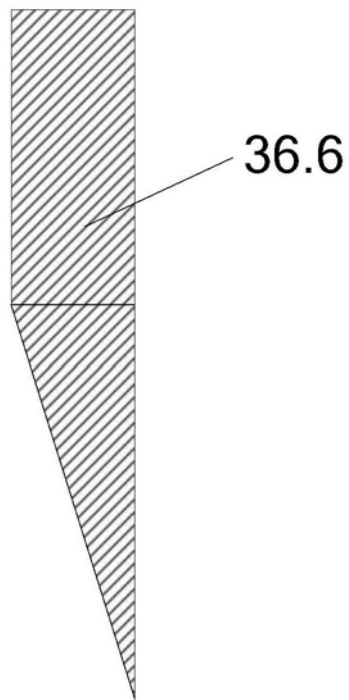


图7B

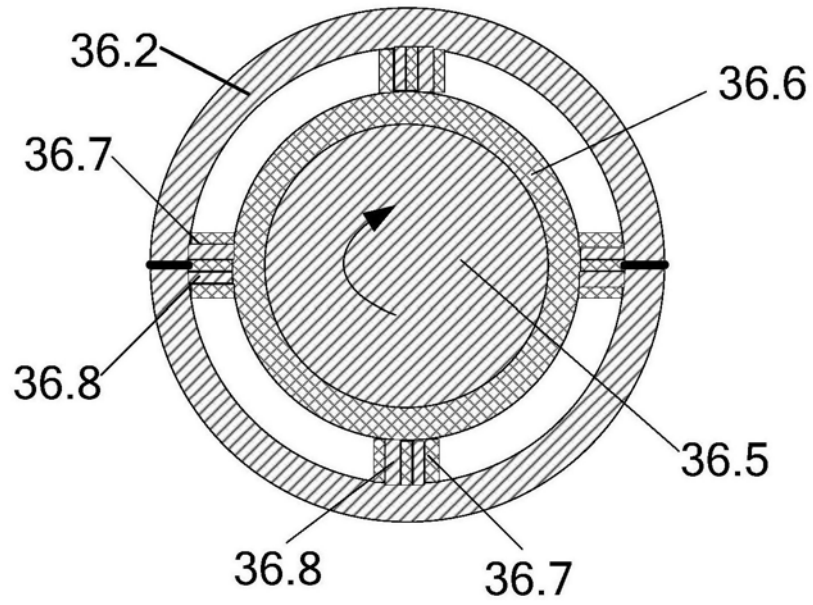


图7C

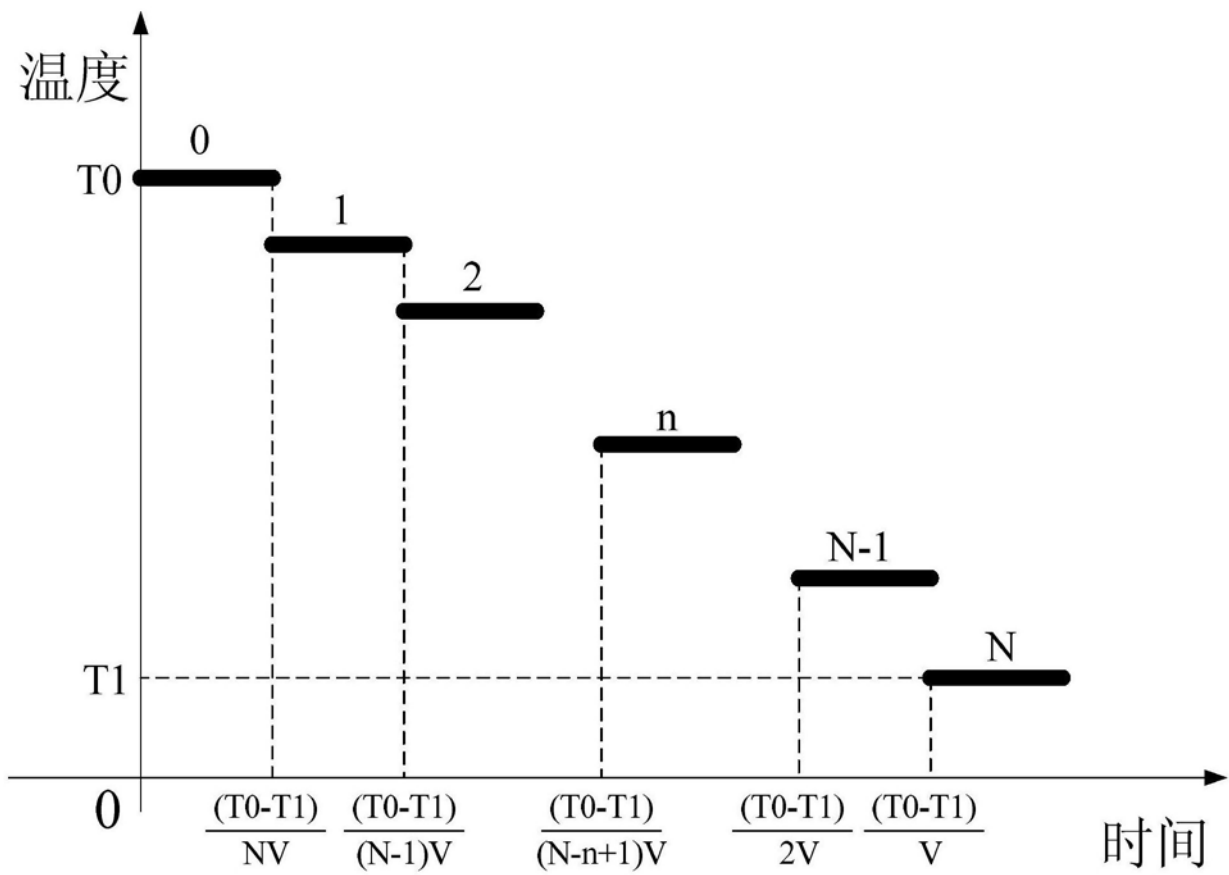


图8

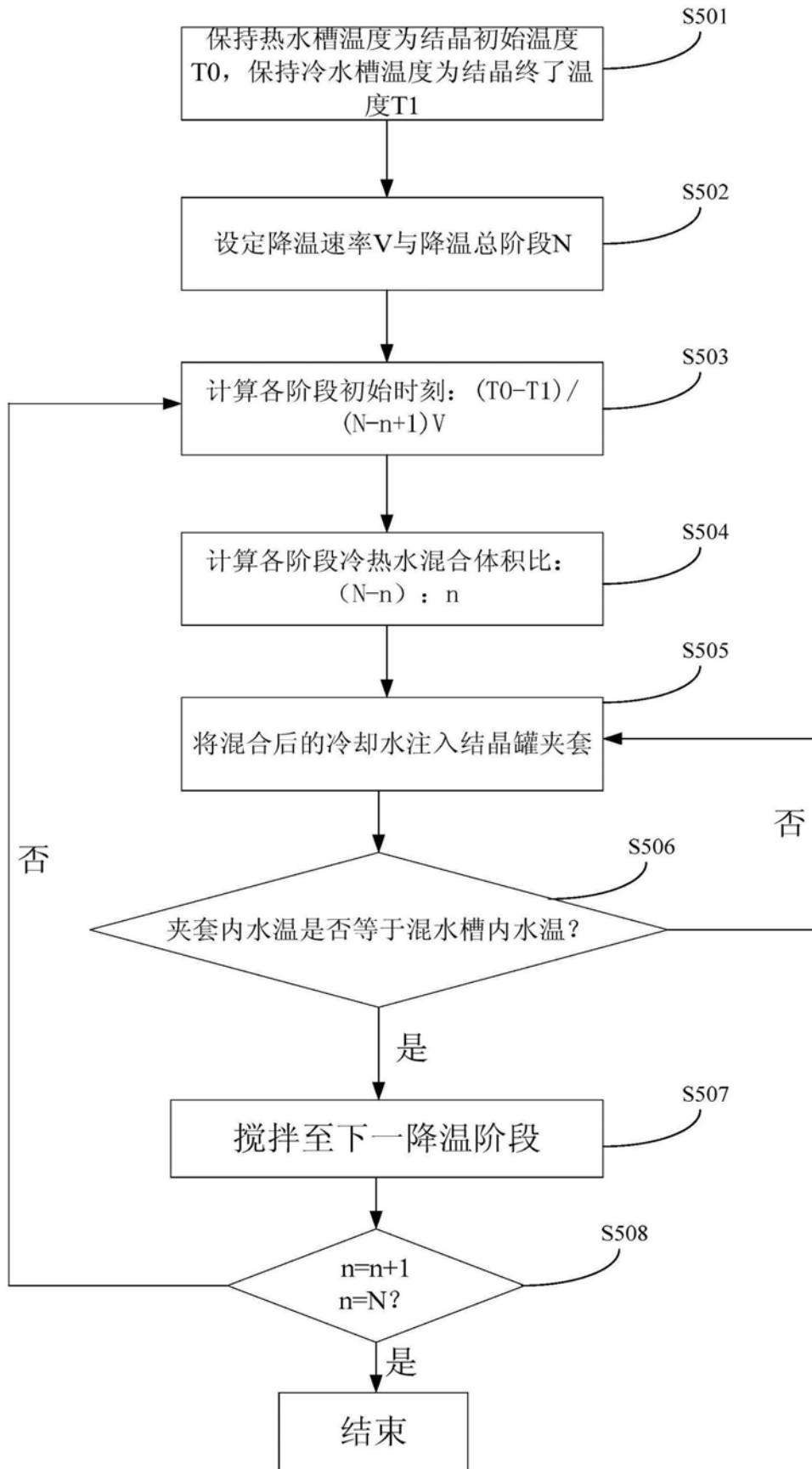


图9



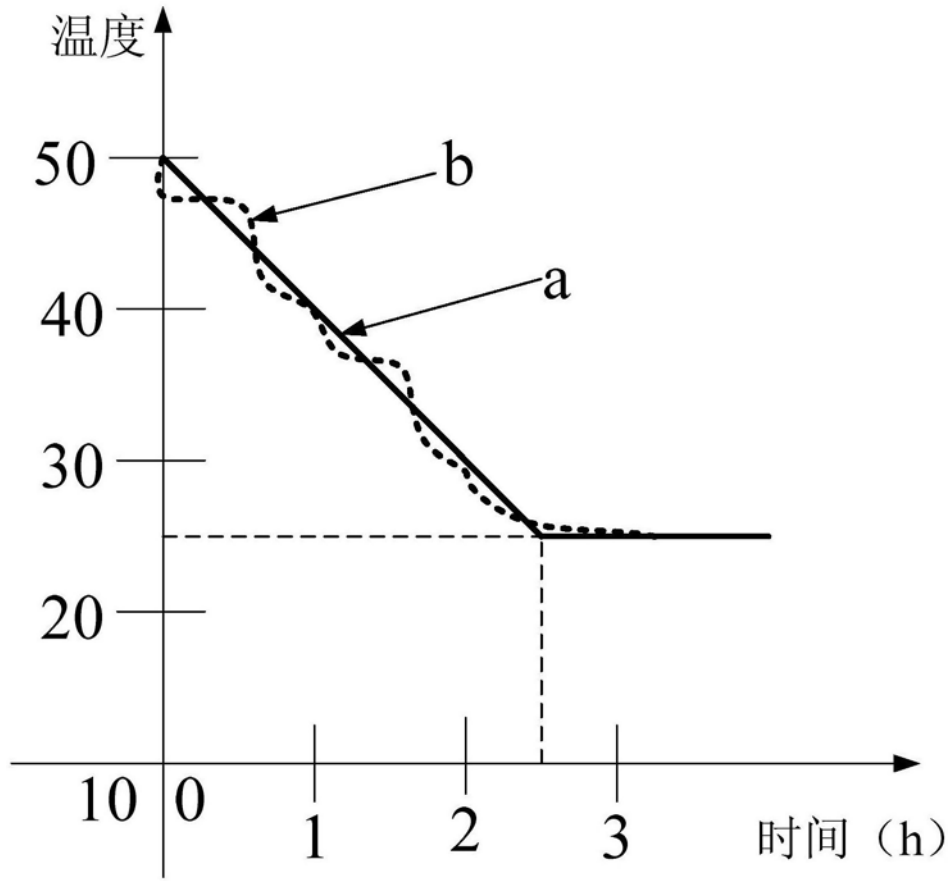


图10