

# 重晶石熟料水浸过程的研究\*

廖裕辉<sup>1</sup>, 张煜<sup>1\*</sup>, 陈琨<sup>1</sup>, 王艳书<sup>2</sup>, 林小化<sup>1</sup>

(1. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州天威建材科技有限责任公司, 贵州 贵阳 550009)

**摘要:** 对水浸过程中影响 BaS 溶出的可能反应进行热力学分析, 考察了浸取温度、浸取时间、液固比对水溶性钡存在形式的影响。结果表明: 增加液固比、浸取温度可有效提高 BaS 的浸取率; 浸取过程中部分溶出的钡会生成水不溶性钡, 水不溶性钡总生成率随着浸取温度、时间的增加而增加, 随着液固比的增加而降低。当浸取温度为 55 °C、浸取时间为 60 min、液固比为 60 时, BaS 的浸取率为 90.13%, BaS 的残留率为 4.27%, BaSiO<sub>3</sub> 的生成率为 3.14%, BaCO<sub>3</sub> 的生成率为 1.24%, 在该工艺条件下 BaS 有较高的浸取率、较低的残留率及较低的水不溶性钡生成率。

**关键词:** 硫化钡; 水浸; 热力学; 浸取率; 重晶石

中图分类号: TQ132.3\*5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2018)06-0055-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.06.011

## Study on the Water Leaching Process of Barite Black Ash

LIAO Yuhui<sup>1</sup>, ZHANG Yu<sup>1\*</sup>, CHEN Kun<sup>1</sup>, WANG Yanshu<sup>2</sup>, LIN Xiaohua<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Tianwei Building Materials Technology co., LTD, Guiyang 550009, China)

**Abstract:** Thermodynamic analysis of reactions affecting the dissolution of BaS during water leaching, and the effects of leaching temperature, leaching time, and liquid – solid ratio on the presence of water – soluble barium were investigated. The results show that increasing the liquid – solid ratio and leaching temperature can effectively increase the leaching rate of BaS. Part of the dissolved barium will generate water – insoluble barium, and the total formation rate of water – insoluble barium increases with the increase of the leach temperature and time, and decreases with the increase of the liquid – solid ratio. When the leaching temperature is 55 °C, the leaching time is 60 min, and the liquid – solid ratio is 60, the leaching rate of BaS was 90.13%, the residual rate of BaS was 4.27%, formation rate of BaSiO<sub>3</sub> was 3.14%, formation rate of BaCO<sub>3</sub> was 3.14%, BaS has higher leaching rate, lower residual rate and lower water – insoluble helium formation rate under the process conditions.

**Key words:** barium sulfide; water leaching; thermodynamics; leaching rate; barite

重晶石熟料是重晶石矿经碳热还原的产物, 主要成分为 BaS, 重晶石熟料经水浸后进一步制备钡盐是钡盐生产的主要方法<sup>[1]</sup>。而工业生产中 BaS 的浸取率普遍低于 70%, 造成极大的资源浪费和环境污染<sup>[2]</sup>。因此, 重晶石熟料中的 BaS 浸取是否完

全是钡资源是否高效利用的关键因素。

目前国内外对水浸过程的研究多停留在工艺方面, 增加浸取温度、浸取时间、液固比、搅拌速度, 减小熟料粒度均可一定程度提高浸取率<sup>[3-6]</sup>, 而水浸过程不仅仅是 BaS 的溶出, 还存在一些副反应使浸

\* 收稿日期: 2018-05-07

作者简介: 廖裕辉(1992-), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 研究方向为矿产资源的高效利用, E-mail: 863070894@qq.com。

通信作者: 张煜(1977-), 女, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为化工分离方法和技术开发, E-mail: 3345783495@qq.com。

取液中的钡离子生成了水不溶性钡。BaS 在溶于水时生成 Ba(OH)<sub>2</sub>，而 Ba(OH)<sub>2</sub> 在水中较小的溶解度将会阻碍 BaS 的继续溶出；邬国栋等<sup>[7-8]</sup>对经过煅烧的粉煤灰中硅和铝的碱溶性进行研究，发现 SiO<sub>2</sub> 在高温煅烧过程中发生了多晶转变而使其碱性大幅提高，浸取液中的一部分 Ba(OH)<sub>2</sub> 会与熟料中的 SiO<sub>2</sub> 反应生成 BaSiO<sub>3</sub> 沉淀，空气中的 CO<sub>2</sub> 也会与 Ba(OH)<sub>2</sub> 反应生成 BaCO<sub>3</sub> 沉淀，同时在重晶石矿碳热还原过程中有少量 BaSiO<sub>3</sub> 和 BaCO<sub>3</sub> 生成<sup>[9,10]</sup>，因此熟料的制备过程与浸取过程均有 BaSiO<sub>3</sub> 和 BaCO<sub>3</sub> 的生成。本文对重晶石熟料水浸过程中影响 BaS 溶出的可能反应进行热力学分析，试验探究了水浸过程中浸取温度、浸取时间、液固比对水溶性钡去向的影响，为优化水浸过程提供参考。

# 1 原料和方法

## 1.1 试验原料

重晶石取自贵州镇宁，含 BaSO<sub>4</sub> 86.88%，BaCO<sub>3</sub> 0.22%，SrSO<sub>4</sub> 0.23%，SrCO<sub>3</sub> 0.022%，SiO<sub>2</sub> 11.26%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.014%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.13%；无烟煤由贵州某厂提供，含 C 74.02%，SiO<sub>2</sub> 6.17%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.35%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.16%。制得的重晶石熟料成分分析结果见表 1。

成分	BaS	BaSO <sub>4</sub>	BaSiO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
含量	71.84	6.43	2.12	3.85	12.67

由表 1 可知：重晶石熟料中 BaS 含量为 71.84%，说明还原比较完全；同时含有少量未反应的 BaSO<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>，以及煅烧过程生成的 BaSiO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>，这些水不溶物包裹着 BaS，对溶出过程产生一定影响。

## 1.2 试验方法

将破碎、粉磨处理的重晶石和无烟煤以 4:1 的质量比于瓷坩埚内混匀，加上瓷盖后于升降炉内 50 min 程序升温至 950 °C，保温 40 min，自然冷却后即得重晶石熟料。取一定量去离子水于烧杯中，水浴加热到设定温度后按照一定液固比称取熟料加入到烧杯中，搅拌速率设置为 300 r/min，恒温水浴一定时间后，停止搅拌，用 pH 计测定浸取液的 pH 值，立即过滤浆料，参照标准 JC/T 1021.7—2007 测定滤液中 Ba<sup>2+</sup> 浓度；滤渣经真空干燥后，取一定质量滤渣，充分水溶后过滤，测定滤液中 Ba<sup>2+</sup> 浓度；另取一

定质量滤渣，参照标准 JC/T 1021.2—2007 测定滤渣中 BaSiO<sub>3</sub> 含量，参照标准 GB 1614—2011 测定滤渣中 BaCO<sub>3</sub> 含量。

以溶液 pH 值和当前温度下水的离子积计算浸取液中 OH<sup>-</sup> 浓度；以浸取液中 Ba<sup>2+</sup> 浓度计算 BaS 的浸取率；以滤渣水溶后滤液中 Ba<sup>2+</sup> 浓度计算 BaS 的残留率；以浸取前后 BaSiO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub> 含量变化计算 BaSiO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub> 的生成率（与熟料中 BaS 的相对含量）。

# 2 结果与分析

## 2.1 浸取过程离子平衡及热力学分析

浸取过程影响 BaS 溶出的可能反应见表 2。反应的热力学分析见图 1、图 2、图 3。

序号	化学反应
R1	BaS = Ba <sup>2+</sup> + S <sup>2-</sup>
R2	S <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O = HS <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>
R3	Ba(OH) <sub>2</sub> = Ba <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup>
R4	Ba <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + SiO <sub>2</sub> = BaSiO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
R5	Ba <sup>2+</sup> + 2OH <sup>-</sup> + CO <sub>2</sub> = BaCO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O

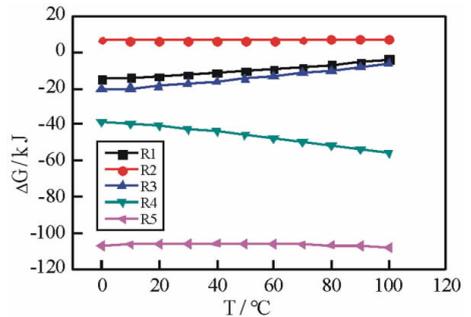


图 1 各反应的吉布斯自由能与温度的关系  
Fig. 1 The relationship between the Gibbs free energy of a series of reactions and the temperature

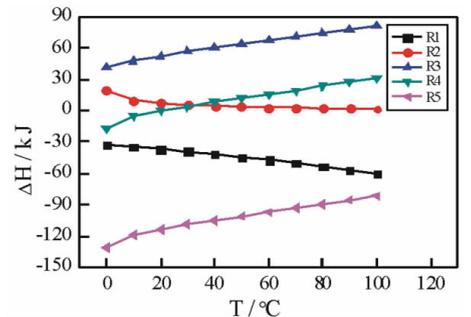


图 2 各反应的焓变与温度的关系  
Fig. 2 The relationship between the enthalpy change of a series of reactions and the temperature

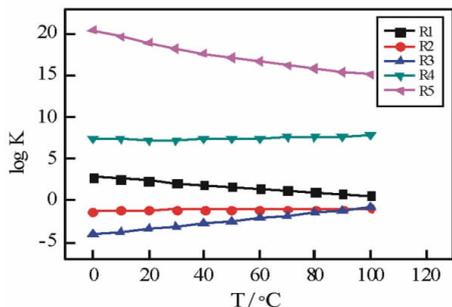


图3 各反应的平衡常数与温度的关系

Fig. 3 The relation between the equilibrium constant of a series of reactions and the temperature

由图1可看出,温度在0~100℃范围内,反应R1、R4、R5均可自发发生,R2的正反应较逆反应更难发生,说明 $S^{2-}$ 的水解不完全,R3的逆反应较正反应更难发生,说明生成 $Ba(OH)_2$ 结晶是非常困难的,若浸取进行到某一阶段形成了 $Ba(OH)_2$ 饱和溶液,反应R3的存在会阻碍反应R1、R2的继续进行,此时BaS不再溶出,反应趋势由高到低排序为 $R5 > R4 > R3 > R1 > R2$ 。由图2可知,在0~100℃范围内,反应R1、R5均为放热反应,R2、R3为吸热反应,R4在>25℃时为吸热反应,因此当温度升高时, $S^{2-}$ 的水解程度、 $Ba(OH)_2$ 的溶解度、 $BaSiO_3$ 的反应程度均增加,对它们的反应速率提高程度亦大于R1、R5,而不利于BaS的电离、 $BaCO_3$ 的生成。由图3可知,各反应的反应程度随温度的变化同图2分析,R1的反应程度远大于R3,相同温度下浸取液中 $Ba^{2+}$ 、 $S^{2-}$ 的饱和度远大于 $Ba^{2+}$ 、 $OH^-$ ,因此浸取溶液更容易形成饱和 $Ba(OH)_2$ 溶液,温度对反应程度的影响由高到低为 $R5 > R3 > R1 > R4 > R2$ 。

浸取过程可能发生的反应有:BaS的电离, $S^{2-}$ 的水解,熟料中的 $SiO_2$ ,空气中 $CO_2$ 与浸取液中的 $Ba(OH)_2$ 反应生成 $BaSiO_3$ 和 $BaCO_3$ 。提高浸取温度时,生成 $BaSiO_3$ 与 $BaCO_3$ 的反应趋势增加, $Ba(OH)_2$ 的溶解度增加,生成 $BaCO_3$ 的反应程度减小,生成 $BaSiO_3$ 的反应程度却增加,因此应当选择适当的浸取温度来提高BaS的利用率。

## 2.2 温度对溶出过程的影响

试验选取液固比60:1,浸取时间120 min,测定浸取温度对 $Ba^{2+}$ 、 $OH^-$ 浓度以及水溶性钡存在形式的影响,试验结果如图4、图5。

从图4可知,当温度在25~55℃范围内时,随着温度的升高,溶液中 $[OH^-]$ 和 $[Ba^{2+}]$ 均显著增加,继续升高到70℃时均有所增加,而温度高于70

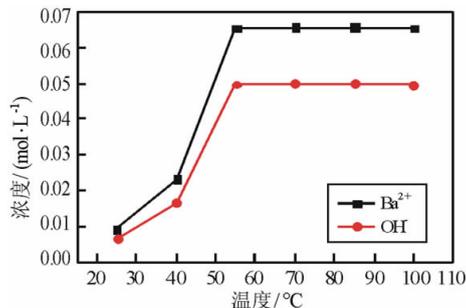
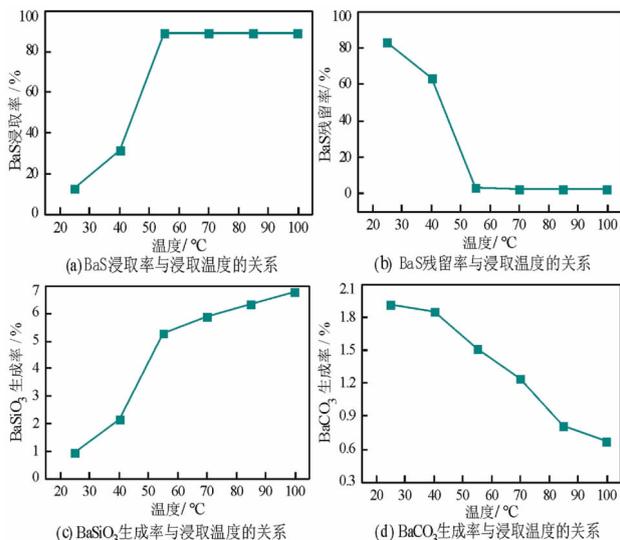
图4 浸取温度对 $Ba^{2+}$ 、 $OH^-$ 浓度的影响Fig. 4 Influence of leaching temperature on the concentration of  $Ba^{2+}$  and  $OH^-$ 

图5 浸取温度对水溶性钡的存在形式的影响

Fig. 5 Influence of leaching temperature on the form of the existence of water-soluble barium

℃时均略微减小;图5(a)中BaS浸取率的变化与图4中 $[Ba^{2+}]$ 的变化一致,图5(b)中BaS残留率随着温度增加而减小,当温度高于70℃时基本不变,图5(c)中 $BaSiO_3$ 的生成率随温度升高而增加,图5(d)中 $BaCO_3$ 的生成率随着温度的升高而降低。

结合图3可知,随着温度的升高, $S^{2-}$ 的水解程度增加,浸取液中 $[OH^-]$ 增加,且温度对 $Ba(OH)_2$ 的溶解度的影响远大于对 $S^{2-}$ 的水解程度的影响,因此浸取液中由BaS电离出的 $[Ba^{2+}]$ 也增加,BaS的浸取率增加,残留率减少;当温度升高到55℃时,测得 $Ba(OH)_2$ 溶解反应的浓度商 $Q = 1.621 \times 10^{-3}$ ,低于该温度下反应R3的标准平衡常数 $K = 1.816 \times 10^{-3}$ ,因而熟料中的BaS能够基本溶解。对于生成 $BaSiO_3$ 的反应,温度升高时,分子运动更剧烈,反应速率加快, $[OH^-]$ 和 $[Ba^{2+}]$ 的升高也加快了反应速率,由图3可知温度升高生成 $BaSiO_3$ 的反

应程度增加,因此  $BaSiO_3$  的生成率随温度升高而增加;对于生成  $BaCO_3$  的反应,溶液蒸气压随着温度升高而升高,空气与液面的接触机会减少,同时由图 3 可知生成  $BaCO_3$  的反应程度随温度升高而减小,因此  $BaCO_3$  的生成率随温度升高而减小;温度对  $BaSiO_3$  的生成量的影响远大于  $BaCO_3$ ,因此水不溶性钡的生成总量增加,消耗了更多的  $Ba(OH)_2$ ,而当温度高于  $70\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $BaS$  的残留率基本不变,此时  $BaS$  的浸取率会因  $Ba(OH)_2$  的消耗减小。 $70\text{ }^\circ\text{C}$  下  $BaS$  浸取率比  $55\text{ }^\circ\text{C}$  时仅提高约 0.4 个百分点,因此为了使  $BaS$  有较高的溶出率,同时降低生产能耗,浸取温度应选择  $55\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2.3 时间对溶出过程的影响

试验选取液固比 60:1,浸取温度  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ,测定浸取时间对  $Ba^{2+}$ 、 $OH^-$  浓度以及水溶性钡存在形式的影响,试验结果如图 6、图 7。

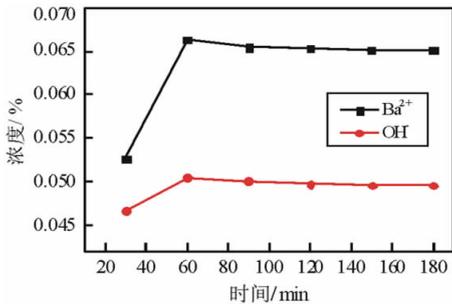


图 6 浸取时间对  $Ba^{2+}$ 、 $OH^-$  浓度的影响  
Fig. 6 The influence of leaching time on the concentration of  $Ba^{2+}$  and  $OH^-$

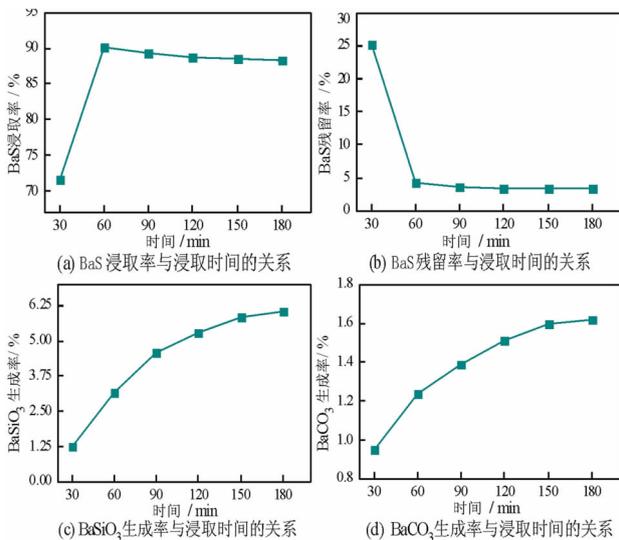


图 7 浸取时间对水溶性钡存在形式的影响  
Fig. 7 Influence of leaching time on the form of water-soluble barium

从图 6 可知,当浸取时间由 30 min 增加到 60 min 时,  $[OH^-]$  和  $[Ba^{2+}]$  均显著增加,当浸取时间大于 60 min 时均有略微减小;图 7(a) 中  $BaS$  的浸取率的变化与图 6 中  $[Ba^{2+}]$  的变化一致,图 7(b) 中  $BaS$  的残留率随着浸取时间的增加而减小,在 30~60 min 时变化显著,当浸取时间大于 120 min 时基本不变,图 7(c) 中  $BaSiO_3$  的生成率随浸取时间增加而增加,图 7(d) 中  $BaCO_3$  的生成率同样随着浸取时间增加而增加。

当浸取时间为 30 min 时还有部分  $BaS$  未溶出,而当浸取时间为 60 min 时  $BaS$  已经基本全部溶出,  $[OH^-]$  和  $[Ba^{2+}]$  均达到峰值,此时的浸取率亦是最高,继续增加浸取时间残留的  $BaS$  不会再有明显减少,而  $BaSiO_3$  和  $BaCO_3$  生成量均会随着时间的增加而明显增加,消耗了更多的  $Ba(OH)_2$ ,因此当浸取时间大于 60 min 时  $[OH^-]$  和  $[Ba^{2+}]$  均减小。故浸取时间选择 60 min,此时浸取率最高,水不溶性钡生成率较低。

### 2.4 液固比对溶出过程的影响

试验选取浸取温度  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ,浸取时间 60 min,测定液固比对  $Ba^{2+}$ 、 $OH^-$  浓度以及水溶性钡去向的影响,试验结果如图 8、图 9。

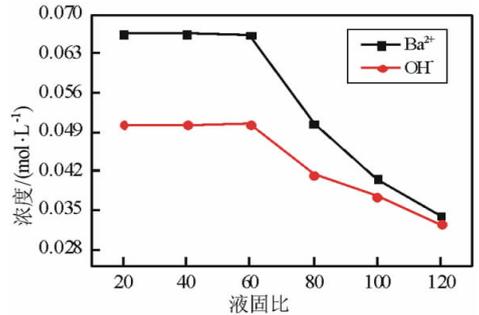


图 8 液固比对  $Ba^{2+}$ 、 $OH^-$  浓度的影响  
Fig. 8 The effect of liquid - solid ratio on the concentration of  $Ba^{2+}$  and  $OH^-$

从图 8 可知,当液固比由 20 增大到 40 时,  $[OH^-]$  和  $[Ba^{2+}]$  基本无变化,继续增大到 60 时均有略微减小,而大于 60 时均显著减小,且  $[Ba^{2+}]$  的变化程度更大;图 9(a) 中  $BaS$  的浸取率在液固比由 20 增大到 60 时有显著增大,在液固比大于 60 时随着液固比的增加而有些许增大,图 9(b) 中  $BaS$  残留率随着液固比的增加而减小,在 20~60 范围内变化显著,当液固比大于 80 时基本不变,图 9(c) 中在液固比由 20 增大到 60 时,  $BaSiO_3$  的生成率增大,大于

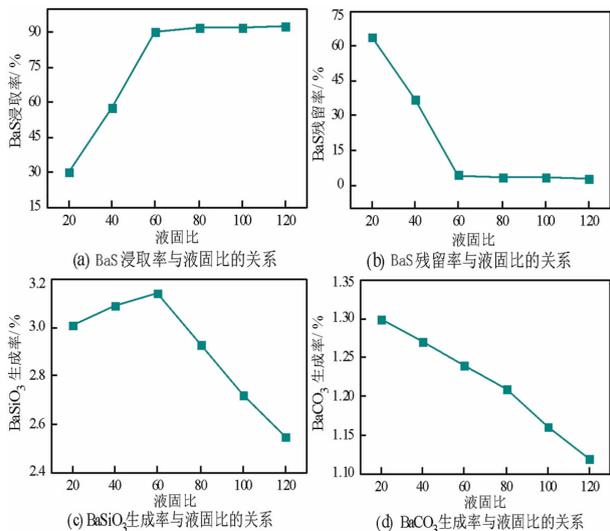


图9 液固比对水溶性钡的存在形式的影响

Fig. 9 The influence of liquid - solid ratio on the form of the existence of water - soluble barium

60 时随着液固比的增大而有减小,图 9(d) 中  $\text{BaCO}_3$  的生成率随着液固比的增大而减小。

液固比为 60 时,熟料中的  $\text{BaS}$  已经基本溶出;液固比  $< 60$  时,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶解反应的浓度熵  $Q$  接近于  $1.732 2 \times 10^{-3}$ ,略低于标准  $K$  值,应当为试验误差造成,可以认为浸取液中  $[\text{OH}^-]$  和  $[\text{Ba}^{2+}]$  均达到饱和状态;而当液固比增加到 60 以后时,  $\text{OH}^-$  和  $\text{Ba}^{2+}$  总量均无较大变化情况下,增加溶液体积会使它们的浓度显著减小,由于增加溶液体积将促进  $\text{S}^{2-}$  的水解,因此  $[\text{OH}^-]$  的变化程度比  $[\text{Ba}^{2+}]$  小;当液固比由 20 逐渐增大到 60 时,能够与  $\text{SiO}_2$  反应的  $[\text{OH}^-]$  和  $[\text{Ba}^{2+}]$  的数量增加,反应更容易发生,因此  $\text{BaSiO}_3$  的生成率增加,当液固比增加到 60 以后时,随着溶液中  $[\text{OH}^-]$  和  $[\text{Ba}^{2+}]$  的减小,生成  $\text{BaSiO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$  的反应速率减小,它们的生成率都相应减小,因此  $\text{BaS}$  浸取率缓慢增加,然而工业生产中需要较高的  $[\text{Ba}^{2+}]$ ,浓度过低造成后续浓缩工序费时长,必然导致生产成本的增加,因此液固比应选择 60。

### 3 结论

(1)  $\text{BaS}$  在溶解过程中会首先电离出  $\text{S}^{2-}$  和

$\text{Ba}^{2+}$ , 然后  $\text{S}^{2-}$  发生可逆水解反应生成  $\text{OH}^-$ , 当溶液中  $[\text{OH}^-]$  和  $[\text{Ba}^{2+}]$  达到饱和时  $\text{BaS}$  不再继续溶出;  $\text{BaS}$  的溶出量很大程度上受限于  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  的溶解度,增加浸取温度、液固比可一定程度提高  $\text{BaS}$  的溶出量。

(2) 浸取液中的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  能够与熟料中的  $\text{SiO}_2$  及空气中的  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{BaSiO}_3$  和  $\text{BaCO}_3$ ; 当  $\text{BaS}$  能够全部溶解时,它们的生成降低了  $\text{BaS}$  的浸取率;水不溶性钡总生成率随着温度、时间的增加而增加,随着液固比的增加而降低。

(3) 重晶石熟料的最佳水浸条件为: 温度  $55^\circ\text{C}$ , 时间 60 min, 液固比 60, 此时  $\text{BaS}$  的浸取率为 90.13%,  $\text{BaS}$  的残留率为 4.27%,  $\text{BaSiO}_3$  的生成率为 3.14%,  $\text{BaCO}_3$  的生成率为 1.24%。

### 参考文献:

- [1] Jamshidi E, Ale Ebrahim H. A new clean process for barium carbonate preparation by barite reduction with methane [J]. Chemical engineering and processing, 2008, 47: 1567 - 1577.
- [2] 陶建礼. 硫化钡黑灰的浸取沉降工艺及设备的改造[J]. 贵州化工, 1997(1): 59 - 61.
- [3] 冯冬梅, 王君, 戴佳佳, 等. 以硫化钡黑灰为原料制备碳酸钡工艺研究[J]. 山东化工, 2017, 46(2): 23 - 25, 27.
- [4] 石荣铭, 范勇, 彭汝芳. 以重晶石为原料制取高纯碳酸钡的工艺流程和工艺条件探讨[J]. 西南科技大学学报, 2004, 19(1): 75 - 78.
- [5] 付靖春. 高纯球状碳酸钡晶体的制备研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(10): 50 - 53.
- [6] 许全起. 沉积型和热液型重晶石的煅烧和浸取[J]. 无机盐工业, 2000, 32(3): 23 - 25.
- [7] 李超阳, 徐浩洋, 胡光胜, 等. 低温碱溶法提取粉煤灰中二氧化硅和氧化铝的实验研究[J]. 山东化工, 2017, 46(4): 36 - 38.
- [8] 郭国栋, 叶亚平, 钱维兰, 等. 低温碱溶粉煤灰中硅和铝的溶出规律研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(1): 53 - 57.
- [9] 石荣铭. 碳化法生产工业碳酸钡[J]. 河北化工, 2005(2): 24 - 25.
- [10] 张媛媛, 陈晓香, 张虹. 碳还原重晶石制备硫化钡的热力学[J]. 广东化工, 2015, 42(1): 46 - 47.

引用格式: 廖裕辉, 张煜, 陈琨, 等. 重晶石熟料水浸过程的研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(6): 55 - 59.

LIAO Yuhui, ZHANG Yu, CHEN Kun, et al. Study on the water leaching process of barite black ash[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6): 55 - 59.