

重晶石液相两次转化法制备碳酸钡新工艺

王祥碧^{1,2}, 周骏宏¹, 马磊², 李海艳², 韩维玲^{1,2}, 万宗静¹

(1. 黔南民族师范学院磷化工实验室, 贵州 黔南 558000; 2. 贵州胜泽威化工有限公司, 贵州 贵阳 550300)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。针对重晶石反应活性低、化学加工方法不多的局限, 提出一种全新的纯碱转化法。首先探究了盐酸酸解法下重晶石反应粒度、温度、碳酸钠浓度对碳酸钡生成率的影响, 结果表明: 碳酸钠浓度对反应转化率的影响最大, 在有限的实验条件下, 当碳酸钠浓度达到 28.57% 时, 碳酸钡的生成率最高达到 90.05%。其次, 在后续的反应中, 选择氯化铵对重晶石转化产物进行再次转化制备碳酸铵, 此法生产出的碳酸钡产率、纯度较高, 作为重晶石与纯碱反应制备碳酸钡的新工艺, 突破了传统硫酸钡不与纯碱反应的错误观念, 本工艺操作流程简单可行, 且氨气、二氧化碳可以回收循环利用, 使整个工艺为一个大循环工艺, 符合绿色环保理念, 为重晶石制备碳酸钡提供了一种全新的生产工艺。

关键词: 冶金工程; 重晶石; 碳酸钠; 碳酸钡; 氯化铵; 碳酸铵; 新工艺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.008

中图分类号: TD97;O614.23+3 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0052-05

引用格式: 王祥碧, 周骏宏, 马磊, 等. 重晶石液相两次转化法制备碳酸钡新工艺[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 52-56.

WANG Xiangbi, ZHOU Junhong, MA Lei, et al. New technology of preparing barium carbonate by two transformations of barite in liquid phase[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 52-56.

我国钡矿资源丰富, 贵州的重晶石矿储量大, 产出层位多样, 具有重要工业价值的重晶石矿床主要产于寒武系、泥盆系和奥陶系。我国资源总储量超过 10 亿 t, 重晶石、毒重晶石是重要的含钡矿产资源, 密度为 4.3~4.5 g/cm³, 莫氏硬度为 3~3.5, 其主要成分为硫酸钡, 主要用于石油钻井业和作为钡盐产品的原料^[1-3]。同样作为工业重要钡盐的碳酸钡, 具有较强的 X 射线屏蔽功能, 不会分解出腐蚀性气体, 广泛用于磁性材料、电视显象管玻壳、光学玻璃、电子陶瓷、钢铁渗碳和制造其他钡盐等, 是无机钡化合物中最重要的化工原料。现有的制备碳酸钡的工业方法

主要是纯碱法、碳化法、复分解反应和毒重石转化法^[4-5]。

纯碱法使用硫化钡为原料, 需要事先制备出硫化钡或其他钡盐。碳化法和复分解都有精制步骤复杂, 不易制得高纯度产品的缺点。毒重晶石转化法主要有两种, 但存在工艺流程复杂、高温高热, 能耗高, 可能生成有毒硫化物的缺点, 并且毒重晶石中含有其他杂质如: 二氧化硅、氧化铁、硫酸钡、碳酸钙、碳酸锶、碳酸镁等分离困难, 对产品纯度造成一定的影响^[6]。

由于常温下重晶石与方解石等矿物紧密交织, 交代结构发育, 解离难度较高, 反应活性偏

收稿日期: 2022-12-09

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑 [2021] 一般 307); 黔南民族师范学院科研项目 (QNYSKYPT 2018002); 黔南州科技计划项目 (黔南科合工字 [2019]14 号); 黔南师院科研创新基金 (QNSY 2018CG005); 贵阳市科技计划项目 (筑科合同 [2021]49-2 号); 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑 [2023] 一般 463)

作者简介: 王祥碧 (1998-), 女, 助理工程师, 研究方向为硫酸法二氧化钛生产技术。

通信作者: 周骏宏 (1965-), 男, 教授, 研究方向为磷化工。

低，现有的重晶石化学加工工艺一般是采取高温加热的手段促进转化反应的发生^[7]，关于低温水中重晶石的化学转化的研究报导较少。尚方毓等以氯化钙为氯化剂，采用氯化焙烧-水浸取的方法处理钡渣，使钡渣中的钡以氯化钡的形式被回收，其中回收率为86.8%^[8]。为了研究重晶石的湿法加工的可行性，李兰英等^[9]首先将重晶石与碳酸钠反应后，用过量的盐酸溶解分离碳酸钡，过滤，再向滤液中加入碳酸钠重新制备出碳酸钠，实验发现在28.57%碳酸钠浓度的反应条件下，碳酸钡转化率可高达90.05%。

尝试采用碳酸盐与重晶石在溶液中反应转化为碳酸钡，再与铵盐进一步转化，实验发现碳酸钠浓度达到28.57%时，碳酸钡的转化率可高达90.05%。再通过氯化铵对重晶石进行铵解，即可得到产率、纯度都不错的碳酸钡成品。此法有针对性地开发重晶石的新用途和新功能，拓展重晶石在高附加值产业领域的应用，是重晶石高效利用的重要途径之一^[10]，并且本工艺流程简单可行。

1 实验

1.1 试剂与仪器

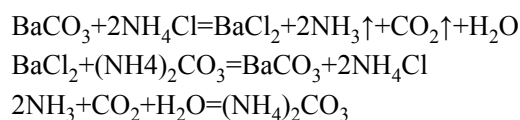
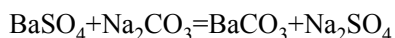
黑重晶石原矿采自都匀重晶石矿区。硫酸钡，碳酸钠，盐酸，氯化铵，碳酸铵为分析纯。

实验中使用的主要设备及仪器有PE60×100型颧式破碎机，MD-200型电子密度天平，CS101-1EB型电热恒温鼓风干燥箱，WCL-3型集热式智能恒温加热磁力搅拌器，SHB-III型循环水真空泵，BW-1001-U型实验室超纯水机，XRF-1800X型射线荧光仪。

1.2 实验原理

硫酸钡和碳酸钡都难溶于水，且硫酸钡的溶解度($K_{sp}(\text{BaSO}_4)=1.1\times 10^{-10}$)小于碳酸钡的溶解度($K_{sp}(\text{BaCO}_3)=2.5\times 10^{-9}$)，在沉淀的转化中只能由溶解度小的转化为溶解度更小的，故一般认为不能将硫酸钡转化为碳酸钡。但实验发现，将硫酸钡与饱和碳酸钠反应后，再加入过量盐酸酸溶，过滤后再加入碳酸根，有白色沉淀生成，可说明部分硫酸钡已经转化为碳酸钡沉淀。

实验中，将硫酸钡与饱和碳酸钠长时间沸腾反应后过滤，将滤饼加入到氯化铵进行氨解反应，再次过滤后往滤液中加入回收的馏分碳酸铵，将溶液中的钡离子转化为碳酸钡沉淀，主要反应方程式如下：



1.3 实验步骤

(1) 称取一定质量的重晶石粉和碳酸钠，将碳酸钠溶于去离子水，配置所需碳酸钠浓度的碳酸钠溶液，加入重晶石粉，于烧瓶置于电热套中加热搅拌，反应1 h。

(2) 反应结束后，抽滤，滤液即为硫酸钠溶液。

(3) 上述反应的滤渣，加入一定浓度的氯化铵溶液，进行第二次转化反应，使不溶性碳酸钡转化为可溶的氯化钡溶液。同时回收馏分，得到碳酸铵溶液。

(4) 反应结束后，抽滤反应生成物，分离不参与反应的非硫酸钡类杂质，如石英、粘土等。滤液即为可溶性钡盐-氯化钡溶液。滤渣如有未转化的硫酸钡可返回原料段，再次循环反应。

(5) 上述含有氯化钡的滤液，与回收的碳酸铵溶液混合，生产碳酸钡沉淀。

(6) 沉淀过滤、洗涤、烘干即为成品。

2 实验结果与讨论

2.1 重晶石粒度的影响

分别称取相同质量不同粒度(-0.074+0.031 mm、-0.031+0.019 mm)的重晶石矿粉与碳酸钠反应，选取温度为60℃水浴加热1 h，碳酸钠浓度为4.76%，反应结束后用20%的盐酸酸溶，抽滤烘干，对其质量结果进行分析。

由表1可知，重晶石粒度对碳酸盐转化率的影响不是很大，且在实验中发现，重晶石粒度的大小及均匀度会影响水洗效率，若重晶石粒度太小，会导致水洗不完全，降低反应的转化率，为保持水洗质量以及反应的转化率，后期的实验中皆选用-0.074+0.031 mm矿粉进行实验。

2.2 反应温度的影响

在控制碳酸钠浓度为4.76%，反应时间为1 h，重晶石粒度为-0.074+0.031 mm的条件下，设计温度梯度探究温度对碳酸钡转化率的影响，实验结果见表2。

从表2可观察到，温度增加，反应转化率升高，且当反应温度达到沸腾时，碳酸钡的转化率上升了七个百分点，可见，沸腾状态下其转化率较高。

2.3 碳酸钠浓度的影响

溶液中碳酸钠的浓度是能否使实验中碳酸钡

表 1 重晶石粒度对反应转化率的影响
Table 1 Effect of barite particle size on reaction conversion rate

重晶石粒度/mm	原矿质量/g	酸洗前质量/g	酸洗后质量/g	酸洗前后差量/g	反应掉的量/g	碳酸盐生成率/%	反应转化率/%
-0.074+0.031	30	29.68	29.01	0.67	0.99	2.26	3.30
-0.031+0.019		29.51	28.93	0.58	1.07	1.97	3.57

表 2 温度对硫酸钡转化率的影响
Table 2 Effect of temperature on the conversion rate of barium sulfate

原矿质量/g	温度/℃	酸洗前质量/g	酸洗后质量/g	酸洗前后差量/g	反应掉的质量/g	碳酸盐生成率/%	反应转化率/%
30	53	29.53	28.60	0.93	1.40	3.15	4.67
	76	29.32	26.64	2.68	3.36	9.14	11.20
	98	29.08	24.45	4.63	5.55	15.92	18.50

注：前两种为水浴加热，最后一种为电热套加热。

的转化率达到峰值的重要条件，每次实验固定反应温度为沸腾，原矿用量固定为 30 g，反应时间固定 2 h，实验按浓度梯度探究了碳酸钠浓度的影响，并找出使碳酸钡转化率达到峰值的碳酸钠浓度，结果见表 3。

表 3 碳酸钠浓度对硫酸钡转化率的影响
Table 3 Effect of sodium carbonate concentration on barium sulfate conversion rate

碳酸钠浓度/%	酸洗前/g	酸洗后/g	碳酸钡质量/g	转化率/%
4.76	27.18	22.85	4.33	17.87
9.09	26.40	17.69	8.70	35.94
13.04	26.04	15.17	10.87	44.91
16.67	26.50	12.59	13.91	57.45
20.00	26.12	10.66	15.45	63.82
23.08	26.64	7.66	18.98	78.42
25.93	25.02	3.83	21.19	87.54
28.57	25.63	3.83	21.80	90.05

在沸腾反应的条件下，不断增加碳酸钠的浓度，重晶石中硫酸钡的转化率是不断增加的，以沸腾状态下饱和碳酸钠溶液的浓度为临界值，发现重晶石的转化率是很大的，在 28.57% 碳酸钠浓度的反应条件下，转化率可高达 90.05%，从图 1 可观察到碳酸钠浓度与硫酸钡转化率的线性关系。

图 1 很好的反映了碳酸钠浓度对反应转化率的线性关系，可据图 1 拟合出线性方程 $Y=3.0677X+5.3803$ 方程进行极限碳酸钠浓度的推测：当 $Y=100\%$ 时， $X=30.84\%$ ，即当碳酸钠的浓度约为 31% 时，硫酸钡转化为碳酸钡的转化率应该可达 100%，但由于碳酸钠的溶解度限制，并且可观察到上图的曲线上端已经呈平坦化的趋势，最终的实际转化率达到 100% 是很困难的。

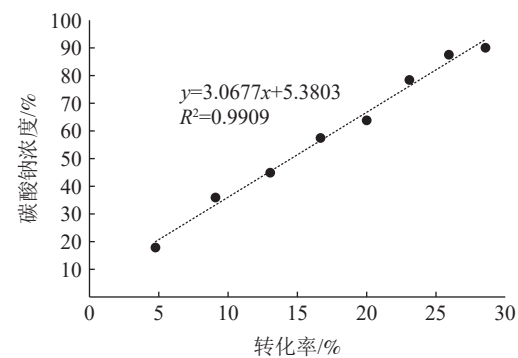


图 1 碳酸钠浓度对反应产率的影响
Fig.1 Effect of sodium carbonate concentration on reaction yield

2.4 氯化铵与转化产物的再次反应

取经第一次转化反应的渣 20 g，加入 12 g 氯化铵，沸腾条件下反应，经过 4 h 的反应，反应过程中溶液颜色逐渐透明，并呈现棕色，反应结束后有少量棕红色沉淀。过滤，滤渣烘干，称量为 0.39 g。产物的检测结果见表 4。

从表 4 可知，若将重晶石先与纯碱反应一次后的滤渣再与氯化铵反应，得到反应结束后剩余的不再反应的重晶石渣，其中所含的钡、锶、铁含量都较低，渣中所含二氧化硅约有 91%；最后得到的产物碳酸钡的二氧化硅含量降低到 0.06%，铁含量和硫含量也降低到 0.08%、0.03%，转化基本完全。

表 4 原料及产物的组成情况/%
Table 4 Composition of raw materials and products

原料/产物	BaO	SiO ₂	SO ₃	SrO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂
原矿重晶石	40.02	16.175	41.772	1.179	0.318	0.28	/
次转化后剩余渣	0.823	91.261	5.417	0.061	0.552	0.111	/
产品碳酸钡	76.68	0.06	0.02	0.46	0.07	0.46	22.05

3 结 论

(1) 粒度对重晶石与纯碱反应转化率的影响较小, 在 60 ℃ 温度、加热时间 1 h、碳酸钠浓度为 4.76% 的实验条件下, 重晶石粒度从-0.074+0.031 mm 区间减小到-0.031+0.019 mm 区间, 反应转化率从 3.30% 微增到 3.57%。

(2) 重晶石与纯碱的反应随着反应温度的增加反应转化率显著增加, 在碳酸钠浓度为 4.76%、重晶石粒度为-0.074+0.031 mm 的固定条件下, 当反应温度从 53 ℃ 至 98 ℃ (沸腾), 反应转化率从 4.67% 增加到 18.50%。

(3) 碳酸钠的浓度对实验转化率的影响极大, 在反应时间为 1 h, 温度为 98 ℃ 的沸腾状态下, 随着碳酸钠浓度增加, 反应转化率快速上升, 当碳酸钠浓度为 28.57% 时硫酸钡的转化率可高达 90.05% 左右, 根据实验得到的线性方程可推算出当碳酸钠浓度为 31% 时可以转化完全, 但在实际实验中发现, 由于碳酸钠的溶解度限制, 并且可观察到上图的曲线上端已经呈平坦化的趋势, 最终的实际一次性转化率达到 100% 是很困难的, 但可以采用多次反应循环的方式使重晶石转化完全。

(4) 本技术路线先进合理, 转化率高、反应条件温和, 全溶液状态转化, 无高温煅烧、无尾气排放, 获得纯净的碳酸钡和硫酸钠产品。本技术还具有一定的柔性生产能力, 当市场变动较大时, 可以调整产品方案, 以硝酸铵代替氯化铵, 或制取氯化钡代替碳酸钡为产品。

参考文献:

[1] 崔瑞, 王旭, 魏骞, 等. 湖北某重晶石-萤石型矿综合利用研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):70-74.
CUI R, WANG X, WEI Q, et al. Study on comprehensive utilization of a barite-fluorite ore in Hubei province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):70-74.
[2] 白俊智, 王纪镇, 印万忠, 等. 氯化钙和碳酸钠对方解石浮选的影响及其机理研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):64-70.
BAI J Z, WANG J Z, YIN W Z, et al. Effects and mechanism of calcium chloride and sodium carbonate on the calcite flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,

2021(3):64-70.

[3] 蒋海勇, 张发明, 陈志杰, 等. 酸化水玻璃对重晶石与白云石浮选分离行为的影响[J]. *矿产综合利用*, 2022(2):121-126.
JIANG H Y, ZHANG F M, CHEN Z J, et al. The effect of acidized sodium silicate on flotation separation behavior of barite and dolomite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):121-126.
[4] 严海, 杜顺林, 吴光耀, 等. 重量法测定毒重石中碳酸钡含量[J]. *中国无机分析化学*, 2020, 10(6):10-13.
YAN H, DU S L, WU G Y, et al. Gravimetric determination of barium carbonate content in poisonite[J]. *Chinese Inorganic Analytical Chemistry*, 2020, 10(6):10-13.
[5] 文宗术. 浅谈高纯碳酸钡的工艺设计要点[J]. *化工设计*, 2020, 30(6):5.
WEN Z S. Talking about the key points of the process design of high-purity barium carbonate[J]. *Chemical Engineering Design*, 2020, 30(6):5.
[6] 王祥碧, 周骏宏, 张内雪, 等. 硫酸钡及硫酸锶与纯碱反应的研究[J]. *山东化工*, 2021, 50(17):24-25.
WANG X B, ZHOU J H, ZHANG N X, et al. Research on the reaction of barium sulfate and strontium sulfate with soda ash[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(17):24-25.
[7] 惠博, 邓伟, 王越. 贵州老文溪重晶石矿工艺矿物学[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):91-93.
HUI B, DENG W, WANG Y. Process mineralogy research on Laowenxi barite ore in Guizhou Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):91-93.
[8] 尚方毓, 苏雪桐, 尚苏滢. 氯化焙烧-水浸法回收钡渣中钡的研究[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(3):184-186.
SHANG F Y, SU X T, SHANG S Y. Study on the recovery of barium from barium residue by chlorination roasting-water leaching method[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2021, 53(3):184-186.
[9] 李兰英, 刘贞敏, 裴硕. 重晶石主含量的测定影响因素研究[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(5):68-70+80.
LI L Y, LIU Z M, PEI S. Research on the influence factors of determination of main barite content[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2018, 50(5):68-70+80.
[10] 陈思雨, 刘四清, 陈章鸿. 我国重晶石选矿与提纯研究现状及展望[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(6):5-12.
CHEN S Y, LIU S Q, CHEN Z H. Research status and prospects of barite beneficiation and purification in my country[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(6):5-12

New Technology of Preparing Barium Carbonate by Two Transformations of Barite in Liquid Phase

WANG Xiangbi^{1,2}, ZHOU Junhong¹, MA Lei², LI Haiyan², HAN Weiling^{1,2}, WAN Zongjing¹

(1.Qiannan Normal University for Nationalities, Qiannan 558000, Guizhou, China; 2.Guizhou Shengzewei Chemicals Co., Ltd., Qiannan 550400, Guizhou, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. Aiming at the limitation of low reactivity of barite and few chemical processing methods, a new soda ash conversion method is proposed. Firstly, the effect of barite reaction particle size, temperature, and sodium carbonate concentration on the production rate of barium carbonate by the hydrochloric acid hydrolysis method is explored. The results show that the sodium carbonate concentration has the greatest impact on the reaction conversion rate. At limited experimental conditions, when sodium carbonate is used when the concentration reaches 28.57%, the highest formation rate of barium carbonate reaches 90.05%. Secondly, in the subsequent reaction, ammonium chloride is selected to re-convert the barite conversion product to prepare ammonium carbonate. The barium carbonate produced by this method has a higher yield and purity. The new process breaks through the traditional misconception that barium sulfate does not react with soda ash. The process is simple and feasible, and ammonia and carbon dioxide can be recycled and reused, making the entire process a large cycle process, in line with the concept of green environmental protection, and recrystallization. The preparation of barium carbonate from stone provides a new production process.

Keywords: Metallurgical engineering; Barite; Sodium carbonate; Barium carbonate; Ammonium chloride; Ammonium carbonate; New technology

////////////////////////////////////
(上接第 37 页)

Multipurpose Recovery Test of Beryllium Ores in Hunan Province

SHAO Weihua, CHANG Xueyong, WANG Shoujing, PENG Tuaner

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Engineering Technology Innovation Center for Development and Utilization of High Purity Quartz, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450006, Henan, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. The beryllium ore in Hunan Province contains 0.47% BeO and 44.86% CaF₂. The beryllium ore is chrysoberyl. The main gangue minerals are chlorite, mica, calcite, dolomite, etc. The disseminated particle size of beryllium ores is relatively fine, closely associated with chlorite, calcite, etc. So it is difficult to beneficiate. The beneficiation process flow is adopted by flotation of the sulphide ore first, then preferential flotation of fluorite, and the last reverse flotation of gangue minerals after flotation tailings deslimed. At the condition of the grinding fineness -0.074 mm accounted for 80%, the combined collectors of butylxanthate + ammonium dibutylidithiophosphate + sodium diethyldithiocarbamate for flotation were used to remove sulfide ores. Then fluorite concentrate with CaF₂ grade of 96.32% and recovery rate of 70.34% were obtained by flotation of fluorite with the combined collectors oxidized paraffinum sodium salt + sodium oleate. After the flotation tailings are deslimed, reverse flotation of gangue minerals is adopted and the beryllium concentrate with BeO grade of 1.57% and recovery rate of 67.95% is obtained. The subsequent beryllium concentrate can be extracted by metallurgical method to obtain beryllium oxide products. This process realizes the multipurpose recovery of beryllium ores of chrysoberyl type and fluorite ores, and provides a reference for the development and utilization of the same type of beryllium ores.

Keywords: Mineral processing engineering; Chrysoberyl; Fluorite; Flotation; Reverse flotation; Desliming