

重晶石提纯及表面改性研究*

雷绍民, 龚文琪, 宋安强, 张永良

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉, 430070)

摘要:重晶石是一种重要的含钡工业矿物, 正日益受到人们的关注。对湖北某地重晶石矿粉用 XRD、DTA - TG、粒度分析和化学分析等手段进行原矿性质表征研究。用酸浸、氧化 - 还原漂白、煅烧等方法使杂质溶解、除掉有机质、制备出高纯度和高白度的重晶石。用硅烷偶联剂、硬脂酸对重晶石进行表面改性。结果表明, 提纯后 $BaSO_4$ 由 95.44% 提高到 98.55%, 白度由 84.10% 提高到 93.50%。经有机偶联剂改性后重晶石矿物表面疏水性明显提高。

关键词:重晶石; 酸浸; 提纯; 煅烧; 表面改性

中图分类号: TD975⁺.1 文献标识码: B 文章编号: 1001 - 0076(2004)04 - 0021 - 07

Study on Purification and Surface Modification of Barite

LEI Shao - min, GONG Wen - qi, SONG An - qiang, et. al

(Institute of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Barite is a kind of important industrial mineral. As a Ba - mineral, it is concerned by the people increasingly. The properties of barite in Hubei Province have been characterized by using XRD, DTA - TG analysis, granular size analysis and chemical analysis. To produce the high whiteness and purity barite, leaching by acid, oxido - reduction bleaching and the combination with the calcinations have been conducted, so the impurities can be dissolved and removed. The surface modification experiments with silane and stearic acid has carried out. The result showed that the $BaSO_4$ went up from 95.44% to 98.55%, the whiteness from 84.10% to 93.50% after the purification. The hydrophobicity of the mineral surface increases obviously after the modification.

Key words: barite; acid leaching; purification; calcination; surface - modification

重晶石在我国分布较广, 已探明储量 3.64 亿吨, 全国重晶石生产规模 93.2 万吨。目前, 我国工业上利用的重晶石, 主要是初级产品, 即破碎成 $74\mu m$ 或 $44\mu m$ 后作填料用。年产量的 80% 用于油井泥浆的加重剂, 其余深加工生产钡盐系列化工产品。

钻井泥浆用重晶石一般细度要达到 $-44\mu m$, 比

重大于 4.2, 硫酸钡含量不低于 95%。可溶性盐类小于 1%。如果细度过粗则易沉淀。

锌钡白是一种常用的优质油漆绘画颜料的原料。制取锌钡白的重晶石要求硫酸钡含量大于 95%, 同时应不含有可见的有色杂质。

以重晶石为原料可以制造氧化钡、碳酸钡、氯化钡、硝酸钡、沉淀硫酸钡、氢氧化钡等化工原料。

* 收稿日期: 2004 - 02 - 21

作者简介: 雷绍民 (1953 -), 男, 湖北大悟人, 副教授, 硕士生导师, 在职博士, 主要从事矿物深加工和矿物材料的教学和科研工作。

碳酸钡是光学玻璃的重要原料,可在玻璃中引入氧化钡,从而增大玻璃的折射率,并改善其它光学性能;在陶瓷中用来配制釉料。氯化钡还是一种杀虫剂;硝酸钡用于烟火和玻璃工业;高锰酸钡是一种绿色颜料。

在油漆工业中,重晶石粉填料可以增加漆膜厚度、强度及耐久性。锌钡白颜料也用于制造白色油漆,在室内使用比锌白、铅白具有更多的优点。油漆工业用重晶石要求细度 $-2\mu\text{m}$ 和白度都大于 90%。

造纸、橡胶和塑料工业用重晶石作填料,能提高橡胶和塑料的硬度、耐磨性及耐老化性。橡胶、造纸用重晶石填料一般要求 $\text{BaSO}_4 > 98\%$, $\text{CaO} < 0.36\%$,不含有氧化镁、铅等成分。

总之,重晶石是一种重要的含 Ba 工业矿物,具有密度大,化学性质和热学性质稳定等特点,正日益受到人们的关注。由于其特殊的性质和廉价的开发成本,使得越来越多的工业部门开始重视并着手研究和开发重晶石的新用途。随着科学技术的不断发展和研究的深入,重晶石的更多性能将被揭示出来。对重晶石进行深加工如超细粉粹、提纯、表面改性,不仅可拓宽应用领域而且有很好的经济效益。

1 重晶石原矿粉性质

1.1 物理性质

本研究所用重晶石矿粉来自湖北枣阳市,主要成分是硫酸钡 (BaSO_4)。纯重晶石呈白色光泽,由于杂质及混合物的影响也呈灰色、浅红色、浅黄色等。重晶石的硬度为 3~3.5(莫氏),比重为 4.0~4.5,性脆。

1.2 化学性质

本研究用重晶石化学组成为: BaSO_4 95.44%, Fe_2O_3 0.022%, 其它 4.538%。

1.3 原矿粉白度

本实验所用白度仪为温州鹿东仪器厂生产的 DSBD-1 数字白度仪。测得原矿粉白度为 84.10%。

1.4 原矿粉矿物结构 X 射线衍射分析 (XRD)

本实验利用 XRD 来分析重晶石矿物组成,见图 1。X 衍射图上可以看到,除了显示出很强的重晶石

衍射峰外,还具强度较弱的杂质(主要是褐铁矿)衍射峰。表明重晶石样品中主要矿物为重晶石,还有少量的氧化铁 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 杂质矿物。

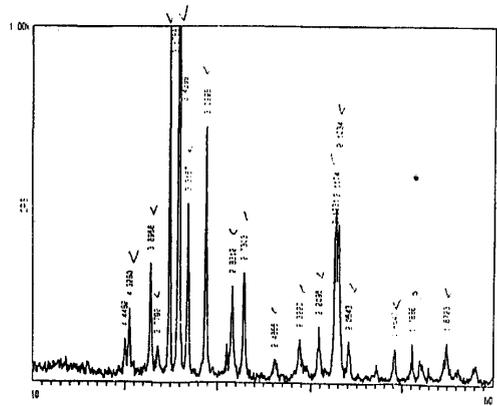


图 1 重晶石原矿粉 XRD 分析

1.5 原矿粉差热分析 (DTA - TG)

重晶石矿粉差热分析结果如图 2 所示。测量所使用的仪器为 STA-409C 差热分析仪,测量温度范围为 47~1200℃。从图 2 差热曲线上可以看到,在 141.4℃ 处有一较弱的吸热峰,是杂质褐铁矿的脱水温度。在 1166.5℃ 处有个明显的吸热峰,表明该温度下重晶石矿物晶体破坏,形成熔融态玻璃体。差热分析结果表明该重晶石具有较高的热稳定性。

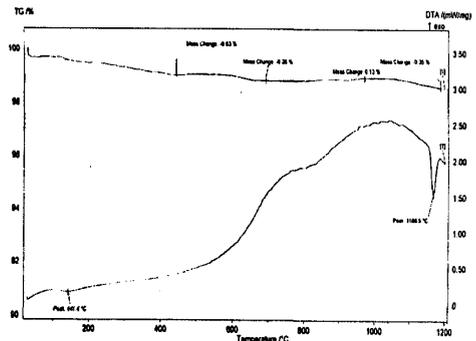


图 2 重晶石原矿粉 DTA-TG 分析

1.6 原矿粉粒度分析

原矿经湿式超细磨矿后的粒度分析见表1。测量仪器为GSL-101激光粒度分析仪。

表1 重晶石矿粉粒度分析

平均粒径(μm)	0~1	1~2	2~5	5~10	10~22
含量(%)	22.51	37.01	28.36	8.25	3.87
累计含量(%)	22.51	59.52	87.88	96.13	100.00

2 试验方法

2.1 主要试剂

试验所用主要试剂如表2所示。

表2 试验用主要试剂

药品名及分子式	纯度	制造厂
盐酸 HCl	分析纯	开封东大有限公司
过氧化氢 H ₂ O ₂	分析纯	广西西陇化工厂
硬脂酸 CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	分析纯	上海泗联化工厂
浓硫酸 H ₂ SO ₄	分析纯	湖北化工科技开发公司
次氯酸钠 NaClO	分析纯	湖北化工科技开发公司

2.2 酸浸处理提纯试验

酸浸处理是利用酸与矿物表面附着的金属或金属氧化物进行反应,生成可溶于水或稀酸的化合物,再经过滤和洗涤,将可溶物分离,从而达到除杂提纯、提高矿物品位的目的。本试验选用浸出剂为硫酸和盐酸。

2.3 氧化-还原反应提纯试验

氧化-还原反应提纯是先利用氧化剂与重晶石反应,溶解着色物质后再加入还原剂连二亚硫酸钠或硫代硫酸钠使杂质Fe³⁺还原成Fe²⁺,经过滤和洗涤达到提纯和增白的目的。

2.4 氧化法提纯试验

氧化法是利用氧化剂把矿物中伴生的铁矿物氧化成可溶性的铁盐,同时氧化有机质,使其变成易被洗去的无色氧化物。试验用氧化剂为过氧化氢(H₂O₂)和次氯酸钠(NaClO)。

2.5 煅烧增白试验

重晶石矿粉在不同煅烧时间和温度条件下煅烧,以确定最佳煅烧温度和煅烧时间。所采用的设

备是高温箱式电阻炉。

3 试验结果

3.1 酸浸法提纯试验

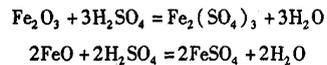
酸法浸出常用硫酸、盐酸、硝酸、草酸、氢氟酸作浸出剂,其中以硫酸使用最多。

浓硫酸(H₂SO₄)为强氧化剂,在加热时几乎能氧化一切金属,且不释放氢,因氧化的发生是借助于未离解的硫酸分子,可将大多数硫化物氧化为硫酸盐。用水浸出硫酸盐,铜、铁等可溶性物质随滤液除去。稀硫酸对金属的作用与浓硫酸有一定的区别,其氧化剂是氢离子,可氧化氢前面序位的金属,如镁、铅、锌、铁等。因此,稀硫酸常用于处理含还原成分(如有机质、氧化亚铁、硫化物等)的矿物。

稀硫酸浸出处理制备高纯重晶石产品的工艺为:

试样→(酸+H₂O+加热)酸处理→稀释→过滤→(H₂O继续反应洗涤)→干燥→样品

在酸处理阶段发生的化学反应,其反应方程式为:



3.1.1 影响浸出过程的因素

3.1.1.1 浸出剂浓度

浸出速度随浸出剂的浓度增加而增大。但浸出剂浓度过大,有时会增大不希望溶解的组分的溶解。适宜浓度应是欲浸出组分的溶解速度最大而有用组分溶解量最小。

3.1.1.2 矿浆浓度

浸出速度通常随矿浆浓度减小而增大,此时能保持溶液中浸出物浓度始终较低。采用过量浸出剂和低浓度矿浆可提高浸出速度。

3.1.1.3 搅拌速度

提高搅拌速度可使附面层的厚度减小,当反应过程属于扩散控制时,溶解速度可表示为搅拌速度的函数,即每分钟转数越高,浸出速度越快。在另一种情况下,当反应过程为化学控制时,搅拌速度的影响不大。但任何情况下,搅拌都能保持固体悬浮,有利于浸出。

3.1.1.4 浸出温度

提高矿浆温度会加快化学反应速度和分子扩散运动,因而能提高浸出速度。在低温下,化学反应速度往往低于扩散速度,即浸出过程是化学控制的;在高温下,化学反应速度加快到远高于扩散速度,过程变为扩散控制。

3.1.2 浸出剂浓度对白度的影响

取矿样 100g,加入 233ml 水,搅拌均匀后滴入 5g 浓硫酸(96.5%),配成矿样与硫酸重量之比为 20% 的矿浆溶液,25℃ 浸泡 1h 后,将酸液过滤,再加清水将矿样洗涤至 pH6。干燥处理后的样品白度为 87.5%。不同浸出浓度的试验结果见图 3。

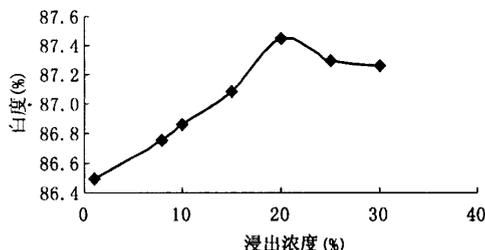


图3 浸出浓度对白度的影响

由试验结果可以看出,随浸出剂浓度升高,样品白度值呈线性增加。浸出剂浓度大于 20% 以后,白度值反而有下降趋势。浸出剂浓度 25% ~ 30% 时白度值稳定在 87.2%,因此浓度大于 20% 是无益的。

3.1.3 浸出反应时间对白度的影响

取矿样 100g,加入 233ml 水,搅拌均匀后滴入 5g 浓硫酸(96.5%),25℃ 下浸出 0.5h 后,将酸液过滤,再加清水将矿样洗涤至 pH6。干燥处理后的样品白度为 86.95%。不同浸出反应时间的试验结果见图 4。

由试验结果可以看出,浸出反应时间 1h 白度值达 87.5%,反应时间 2~4h 白度值稳定在 87.2%。

3.1.4 浸出反应温度对白度的影响

取矿样 100g,加入 233ml 水,搅拌均匀后滴入 5g 96.5% 浓硫酸,60℃ 浸出 1h 后,将酸液过滤,再加清水将矿样洗涤至 pH6。干燥处理后的样品白度为

88.60%。不同浸出反应温度对白度的影响结果见图 5。

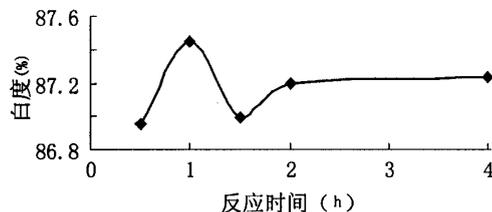


图4 浸出反应时间对白度的影响

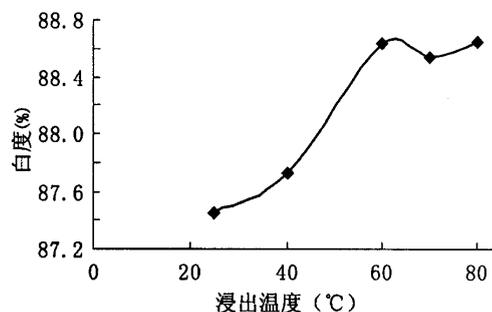


图5 浸出反应温度对白度的影响

由图 5 可以看出,提高浸出温度对提高样品的白度效果明显。

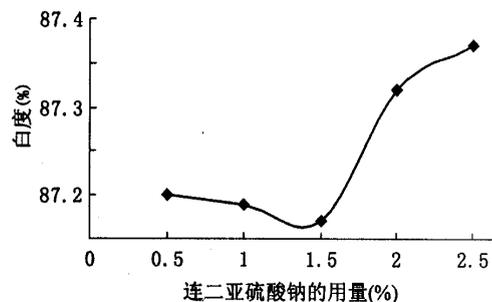


图6 还原剂用量对白度的影响

3.2 氧化-还原法提纯试验及效果

取矿样 100g,加入 233ml 水,滴入 5g 硫酸至 pH

为2~3,加入连二亚硫酸钠0.5g反应1h后,将酸液过滤,再加清水将矿样洗涤至pH6,干燥处理后的样品白度值为87.20%。不同还原剂用量对白度的影响试验结果见图6。

由试验结果可以看出,连二亚硫酸钠用量大于1.5%后白度值随用量增加而增加。但白度值不超过88%,加还原剂意义不大。

3.3 氧化法提纯试验及效果

3.3.1 加次氯酸钠

将原矿100g溶于233ml水中,pH值为5~6(自然pH),加入次氯酸钠0.5ml,反应2h后,过滤,再加清水将样品洗涤至pH6,干燥处理后的样品白度为86.12%。不同用量次氯酸钠对白度的影响见图7。

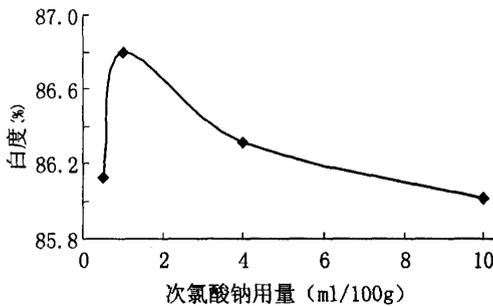


图7 次氯酸钠用量对白度的影响

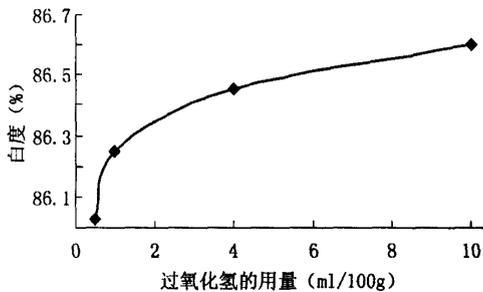


图8 过氧化氢用量对白度的影响

3.3.2 加过氧化氢

将原矿100g溶于233ml水中,pH值为5~6(自然pH),加入过氧化氢0.5ml,反应2h后,过滤,

再加清水将样品洗涤至pH6。干燥处理后的样品白度为86.03%。不同用量过氧化氢对白度的影响见图8。

由图8可以看出,随过氧化氢用量增加白度值呈缓慢上升趋势。

次氯酸钠和过氧化氢都具有强的氧化性,能氧化有机质,除去有色杂质。但用过氧化氢的成本要比用次氯酸钠的成本高。

3.4 煅烧试验

矿物煅烧过程表现为受热离解为一种组成更简单的矿物或矿物本身发生晶型转变,由一种固相热解为另一种固相和气相的物理变化过程。

影响白度的因素主要是重晶石中含有的Fe₂O₃、TiO₂、有机质等染色物质。由于这些杂质均匀分布在重晶石晶体或裂隙中使矿石发灰、发绿及发青、发黑;当富含钛时,又能引起浅灰、黄色及暗蓝、灰色,从而降低重晶石的纯度和白度。

煅烧可使有机质挥发。适宜的煅烧温度和时间应以不破坏矿物晶体而又最大限度挥发有机质为前提。

本实验所用煅烧设备为沈阳长城工业电炉厂生产的SRJX—4—13高温箱式电阻炉。

将重晶石试样置于耐高温坩锅中,在高温箱式电阻炉中煅烧,温度分别控制在850℃和950℃处,保温2h后取出,自然冷却后测其白度值见表3。

表3 煅烧对白度的影响(%)

试样	煅烧前白度	850℃煅烧白度	950℃煅烧白度
原矿	84.10	88.70	89.20
硫酸提纯样	88.19	90.64	93.50
盐酸提纯样	87.76	88.54	91.70

由表3可见,煅烧对于提高重晶石白度是十分有效的手段。

3.5 表面改性

由于无机矿物与有机聚合物在化学结构和物理形态上存在着显著的差异,两者的表面性质不同导致其相容性和亲和性有时会相当差。用作填充料时,很难均匀分散而影响复合材料的机械性能难以发挥无机填料的功能性、表面活性和小尺寸等优良特性。无机矿物表面改性,是选用适宜的偶联剂作用于无机矿物表面,通过化学反应或物理包覆使

矿物表面由亲水性变为疏水性,增强与有机高聚物的相容性、亲和力,并提高分散性。

矿物的表面改性往往都有其特定的应用背景或应用领域。因此选用表面改性剂必须考虑被处理物料的应用对象。所选用的改性剂应该是一类具有一个以上能与矿物表面作用的官能团和一个以上能与有机聚合物基结合的基团。由于矿物表面改性后涉及的应用领域广泛,表面改性剂的种类也多种多样。

无机矿物改性效果的评价指标之一是接触角(θ)。当固-液-气界面相接触时,在液-气与液-固界面处形成一个包括液相的夹角,即接触角(θ)。当接触角小时,液体容易润湿固体表面,而接触角大时则不易润湿。接触角可作为润湿性的直观判据。

常用的另一种评价指标是活化指数(H)。其物理意义是改性前粉体表面呈极性状态,在水中自然沉降,活化指数 $H=0$;而改性后,粉体由极性变成非极性而漂浮在水面,活化指数 $0 < H < 1$ 。其中活化指数 $H = \text{样品中水上漂浮部分质量} / \text{样品总质量}$ 。

3.5.1 改性试验及结果

试验选用亲油性偶联剂为硅烷、铝酸酯、液体石蜡、硬脂酸等;亲水性药剂为六偏磷酸钠、三聚磷酸钠、OP-10等。

从工艺流程及操作因素考虑,湿法改性工艺复杂、设备多、投资大;而干法工艺相对于湿法则简单得多,本研究采用干法改性工艺。

将重晶石粉投入混合机中,在搅拌状态下加入改性剂,充分搅拌混合,使改性剂包覆在重晶石粉表面形成矿物有机聚合物。

本试验所选用的改性剂为WD-70硅烷偶联剂、DL-411铝酸酯偶联剂以及硬脂酸。

3.5.1.1 WD-70硅烷偶联剂用量试验

硅烷偶联剂的稠度较大,使用时采用酒精稀释以减小其粘度,使其与粉体表面充分接触。偶联剂:酒精=1:3。试验结果见表4。

表4 WD-70用量及活化指数(H)试验结果

序号	1	2	3	4
用量(%)	0.1	0.5	1	5
改性效果	表面浮起泡沫	泡沫明显增多	泡沫明显增多	泡沫增加不多
H	0.15	0.2	0.3	0.4

3.5.1.2 铝酸酯和硬脂酸用量试验

铝酸酯具有与无机填料表面反应活性大、色浅、无毒、无味、热分解温度较高,适用范围广,使用时无需稀释以及包装运输和使用方便等特点,而且铝酸酯的价格较低廉,来源广泛。用铝酸酯和硬脂酸改性试验结果见表5,改性综合性能指标见表6。

表5 铝酸酯和硬脂酸用量试验及结果

. 样号	铝酸酯用量(%)				硬脂酸用量(%)			
	0.1	0.5	1	5	0.1	0.5	1	5
H	0.05	0.1	0.15	0.20	0.1	0.2	0.25	0.3

表6 改性综合指标

状态	活化指数(H)	安息角	43 μm 干法筛分
改性前	0	45°	不能通过
改性后	$0 < H < 0.5$	36°	全部通过

3.5.2 改性效果分析

3.5.2.1 改性后的重晶石粉由亲水性变为疏水性

活化指数可反映出粉体表面活化的程度,也即表面处理效果的好坏。重晶石粉密度较大,改性前表面呈极性状态,在水中自然沉降, $H=0$ 。改性后重晶石粉由极性转变成非极性, $H > 0$,不被水润湿,像油膜一样漂浮于水面上,说明改性后表面疏水性好。

3.5.2.2 改性重晶石粉流动性好

安息角是堆积粉体在静止状态下,其自由表面与水平面形成的最大角度。它是衡量粉体流动性的特性值。改性后安息角小,粉体流动性好,在生产上便于包装、输送、储运。

3.5.2.3 改性重晶石粉分散性好

用43 μm 筛干式筛分,改性重晶石粉几乎全部通过,而未改性时则不能通过。一般粉体粒子容易团聚,粒子越细团聚越严重。而改性重晶石粉不团聚易分散。因此在使用时便于和其它物料混合,在聚合物中易分散。

3.5.3 经济效益及社会效益

重晶石粉的干法表面改性工艺简单,加工费用约200元/t,若每吨重晶石粉(BaSO₄含量 $\geq 95\%$,白度 $\geq 80\%$,细度44 μm)价格300余元,则改性重晶石粉生产成本为500元/t左右。产品售价若为

1100元/t,每吨产品可得利税约600元。现沉淀硫酸钡售价为1500元/t左右。油漆生产厂家每使用1t改性重晶石粉代替沉淀硫酸钡可节约资金近400元。显而易见,改性重晶石粉用途更加广泛且有很好的经济效益。

4 结语

通过酸浸法、氧化法、氧化-还原法提纯、煅烧以及表面改性等加工手段,探讨了重晶石提纯增白的可行性,可以得出如下结论:

(1)用20%硫酸浸出液浓度,60℃搅拌反应1h浸出重晶石矿粉中的氧化铁等杂质。可以使重晶石粉的白度从84.10%提高到88.60%。

(2)氧化法及氧化-还原处理法对本重晶石试样提纯增白的效果不明显。

(3)煅烧是重晶石提纯增白的有效手段。850℃煅烧2h,重晶石矿粉的白度可达90.64%,950℃煅烧2h则白度为93.5%。如果煅烧时间再延长,其白度提高效果不明显。在煅烧过程中加入氯化物有助于提高煅烧白度。如果采用混合用药的方法,不仅可以使白度增加,还可以减少药剂用量,节约成本。

(4)几种偶联剂改性试验表明,以硅烷偶联剂改性效果为最好。当硅烷偶联剂用量为重晶石重量的5%时,活化指数 $H=0.4$,改性重晶石样品安息角为 36° ,粉体由亲水表面成为疏水表面,且分散性和流动性得到显著改善。

根据以上结果并综合考虑技术、经济等因素,重晶石矿物深加工宜采用以下工艺方法:

湿式超细磨矿→化学提纯处理→煅烧→打散→表面改性→改性产品

也可打散后直接得产品。

(5)根据重晶石热稳定性好、性脆的特性,有针

对性地开发重晶石新用途和新功能,可望开发出一种优质超细、亚微米、纳米级功能性无机矿物材料和无机-有机聚合材料,从而大大扩展重晶石的应用领域。

参考文献:

- [1] 郑水林,等. 非金属矿加工技术与设备[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1998.
- [2] 姚书典. 非金属矿物加工与利用[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [3] 万朴,等. 非金属矿物相及性能测试与研究[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1992.
- [4] 倪文,等. 矿物材料科学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] 荣葵一. 非金属矿物与岩石材料工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996.
- [6] 孙宝歧,等. 非金属矿深加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [7] 郭守国,等. 非金属矿物开发利用[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1991.
- [8] 曹明礼,等. 硬质高岭土煅烧及添加剂增白的研究[J]. 金属矿山, 1999, (4).
- [9] 张凤仙,等. 重晶石粉的表面改性[J]. 无机盐工业, 1991.
- [10] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995.
- [11] 杨南如. 无机非金属材料测试方法[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990.
- [12] S. K. Jain. Ore Processing[M]. New Delhi: Oxford & IBH publishing Co. Ltd., 1986.
- [13] B. A. Wills. Mineral Processing Technology[M]. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- [14] J. Elder and J. Domenico[J]. Industrial Minerals, 2000, 394:27.
- [15] Gong Wenqi and Yuan Jizu. Journal of Wuhan University of Technology[J]. 1994, (1):39.