

# 含泥、铁致色物重晶石粉提纯增白技术研究

李雪琴 杨光 李佩悦 李健  
(武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070)

**摘要** 采用X光衍射(XRD)、透反两用显微镜、荧光光谱以及白度仪等检测技术对含泥、铁致色物重晶石粉样进行表征分析。分别用酸碱浸出的方法去除重晶石中的致色物质。结果表明:当 $H_2SO_4$ 浓度为1.6 mol/L、络合剂浓度为0.1 mol/L,90℃酸浸反应3.5 h、洗涤至pH值为6~7;加碱调pH值至12、90℃下再反应2h,洗涤、过滤、烘干,白度可达到84.72%。重晶石化学含量由提纯前的95.60%提高至97.29%,主要致色物 $Fe^{3+}$ 全部去除,其他致色物明显降低。

**关键字** 含泥铁致色物 重晶石 表征技术 酸碱浸出 除铁

中图分类号:TD97 文献标识码:A 文章编号:1000-8098(2010)06-0004-04

## Research on Technology of Purification and Whitening for Barite Powder Containing Color-causing Materials of Mud and Ferric Oxide

Li Xueqin Yang Guang Li Peiyue Li Jian

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

**Abstract** The properties of barite containing color-causing materials of mud and ferric oxide had been characterized by XRD, polarized-light microscopy and whiteness meter. The main color-causing substances of barite had been removed by acid and alkali leaching. The results showed that the whiteness of purified barite powder reached 84.72% when the concentration of  $H_2SO_4$  was 1.6 mol/L, complexing agent was 0.1 mol/L, acid leaching time was 3.5h when the temperature was 90℃. and then the pH value of sample was washed to 6~7, readjusted with alkali to 12 and reacted 2h under 90℃. Then the sample was washed again, filtered and dried. The chemical contents of barite was increased from 95.60% to 97.29%, and the main color-causing substance  $Fe^{3+}$  was removed completely and other color-causing substances were decreased significantly.

**Key words** color-causing materials of mud and ferric barite characterization techniques leaching by acid and alkali removal of ferric oxide

重晶石是一种重要的含钡矿物,具有密度大、化学性质和热学性质稳定等特点。由于重晶石具有特殊的性质和廉价的开发成本,正日益受到人们的关注<sup>[1]</sup>。其主要应用领域是石油工业和化学工业。在石油工业中主要用于石油和天然气钻井泥浆加重剂;在化学工业上,以重晶石为原料,用于制造各种含钡化工产品,如碳酸钡、硫酸钡、氧化钡、锌钡白(立德粉),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<sup>[2]</sup>;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,油漆工业用的重晶石要求粒度 $2\mu m$ 的含量和白度都大于90%<sup>[3]</sup>;在橡胶和塑料工业,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<sup>[4]</sup>。我国已探明的重晶石储量为3.64亿t,相对集中在南方<sup>[5]</sup>。

本研究试样是重晶石原矿经重选、磨矿、浮选后的精矿。原矿样富含赤泥且选别过程中的次生铁导

致精矿白度不高并略呈红色,影响用途并降低了重晶石附加值。本研究旨在对精矿样进行提纯试验,试图开发一种高纯度重晶石新技术。

### 1 重晶石精矿粉性质

1.1 物理性质 本研究所用重晶石精矿粉主要成分是硫酸钡( $BaSO_4$ )。纯重晶石呈白色光泽,由于杂质薄膜铁及赤泥等致色物的染色,试样略呈浅红色。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 采用荧光光谱分析仪对精矿原样进行化学成分分析,分析结果(wt%)为: $SiO_2$ ,1.755; $Fe_2O_3$ ,0.115; $CaO$ ,0.191; $K_2O$ ,0.062; $SrO$ ,1.269; $BaO$ ,64.688; $PbO$ ,0.050; $Cs_2O$ ,0.010; $MnO$ ,0.122; $Na_2O$ ,0.592; $CO_3^{2-}$ ,0.310; $SO_3$ ,30.907。精矿中重晶石矿物含量为95.595%,与XRD矿物结构分析十分吻合。杂质矿物主要为占1.269%的Sr(锶)氧化物,占0.115%的Fe(铁)氧化物,其次是Ca、Mn、Na的氧化物以及少量碳酸盐类矿物。另有微量矿物为Pb、Cs(铯)氧化物。

1.2 精矿样白度 本实验所用白度仪为杭州仪器厂产YQ-Z-48A白度仪,测得精矿粉白度为57.79%。

1.3 重晶石精矿的X射线衍射光谱分析(XRD) 采

收稿日期:2010-10-11

基金项目:国家科技部科技人员服务企业行动计划(2009GJC10027);  
武汉理工大学自主创新研究基金在校研究生自由探索创新项目  
(2010-ZY-ZH-004)。

用 XRD 分析精矿样矿物结构, 其 XRD 图谱见图 1。其中主矿物为重晶石, 含量大于 95%, 另有少量碳酸盐矿物、粘土矿物和铁的氢氧化物。元素 Sr 以类质同象取代元素 Ba 存在于钡盐中。这部分存在于晶格中的杂质不能被选矿或化学分离。此外元素 Ca、Pb 也可以类质同象形式取代元素 Ba 存在于钡盐中。

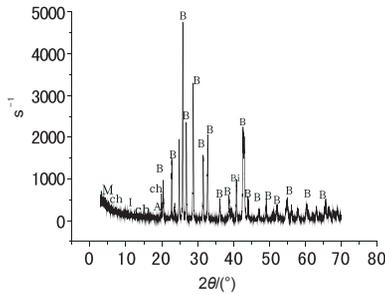


图1 精矿样的XRD图谱

B- 重晶石; ch- 绿泥石; M- 蒙脱石; I- 伊利石; Bi- 水黑云母; A- 羟铁矿

1.4 实验试剂及仪器、设备 试验所用主要试剂为: 浓硫酸 ( $H_2SO_4$ ), 信阳市化学试剂厂; 络合剂 ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ), 天津市博迪化工有限公司; 氢氧化钠 ( $NaOH$ ), 天津市恒兴化学试剂制造有限公司。仪器、设备为: HH-2 恒温水浴锅, 金坛市新航仪器厂; JJ-1 电动搅拌器, 金坛市新航仪器厂; YQ-Z-48A 白度仪, 杭州轻通仪器厂; pH-3C pH 计, 上海雷磁仪器厂; GSL-101 激光粒度测试仪, 辽宁丹东仪器厂; QM-DP 行星磨, 辽宁丹东仪器厂。

## 2 结果和讨论

2.1 酸浸出剂浓度对白度的影响 在室温下, 称取精矿粉 100 g, 固液比为 50%,  $H_2SO_4$  的浓度分别为 1.1 mol/L、1.6 mol/L、2.1 mol/L、2.6 mol/L 和 3.1 mol/L, 搅拌反应 2 h 后, 洗涤至溶液 pH 值为 6~7, 过滤, 烘干并检测白度。试验结果见图 2。由图 2 可清楚看出, 室温下硫酸用量对白度影响差别不大,  $H_2SO_4$  浓度为 1.6 mol/L 时白度为 60.63%,  $H_2SO_4$  浓度为 3.1 mol/L 时白度为 61.94%。从试验结果及经济成本角度考虑  $H_2SO_4$  浓度为 1.6 mol/L 为宜。

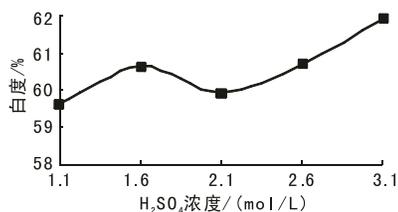


图2 浸出浓度对白度的影响

2.2 反应温度对白度的影响 称取原精矿粉 100 g, 固液比为 50%,  $H_2SO_4$  浓度为 1.6 mol/L、络合剂浓度为 0.1 mol/L、水浴加温 50℃、60℃、70℃、80℃和 90℃ 搅拌反应 3.5 h, 洗涤至溶液 pH 值为 6~7, 过滤, 烘干

并检测白度。试验结果见图 3。由图 3 可以看出, 加温 50~60℃ 时, 白度变化不大; 加温 60~70℃ 时, 白度呈现较快的上升趋势。加温 90℃ 反应 3.5 h, 白度在 80.82%。反应水浴温度以 90℃ 为宜。

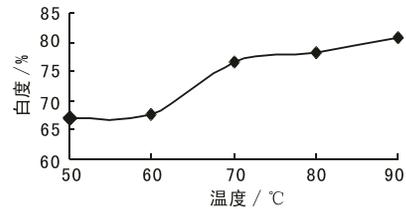


图3 反应温度对白度的影响

2.3 反应时间对白度的影响 称取精矿粉 100 g, 固液比为 50%,  $H_2SO_4$  浓度为 1.6 mol/L、络合剂浓度为 0.1 mol/L、水浴加温为 90℃, 搅拌反应 2 h、3 h、3.5 h 和 4 h 后, 洗涤至溶液 pH 值为 6~7, 过滤, 烘干并检测白度。试验结果见图 4。由图 4 可见, 反应时间 2~3.5 h, 白度上升较快, 继续反应至 4 h 白度反而下降, 可能的原因: 一是 90℃ 下反应 4 h, 一部分掺入反应的药剂挥发, 反应溶液体系发生了浓度改变; 二是过长氧化反应时间, 导致部分  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$ 。因此反应时间 3.5 h 为宜。

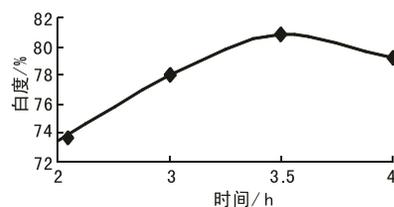


图4 反应时间对白度的影响

2.4 碱用量对白度的影响 采用先酸浸出薄膜铁, 后加碱溶出元素硅的工艺。称取精矿粉 100 g, 固液比为 50%、 $H_2SO_4$  浓度为 1.6 mol/L、络合剂浓度 0.1 mol/L、水浴加温 90℃, 搅拌反应 3.5 h 后, 洗涤至溶液 pH 值为 6~7; 用  $NaOH$  溶液分别调节 pH 值至 11、12、13、14 后, 水浴温度为 90℃ 搅拌反应 2 h, 洗涤至溶液 pH 值为 7~8, 过滤、烘干并检测白度。试验结果见图 5。由图 5 可见, 加碱至 pH 值为 11~12 时反应 2 h, 所测白度呈现上升趋势, 且白度值为 81.32%, 比不加碱提高了近 1.0%; 当 pH 值高于 12 时白度呈下降趋势, 继续加碱至 pH 值为 14 时, 白度又略有上升。从经济角度看, 应当加碱至 pH 值小于 12。

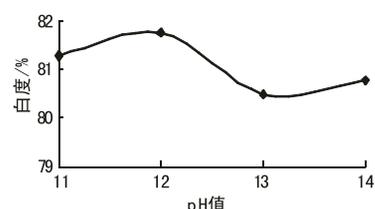


图5 碱用量对白度的影响

2.5 粒径对白度的影响 采用 GSL-101 激光粒度测试仪进行粒度分析,精矿粉粒度测试结果见表1。由表1可看出,平均粒径为 11.58 μm, -1.0 μm 占 10.60%, -2.0 μm 占 30.09%, -10 μm 占 81.93%。

表1 精矿粉粒度测试结果

粒度 /μm	粒度分布含量 /%	累计粒度分布含量 /%	粒度 /μm	粒度分布含量 /%	累计粒度分布含量 /%
< 1.00		10.60	15.00~20.00	1.73	99.46
1.00~2.00	19.49	30.09	20.00~22.11	0.17	99.63
2.00~5.00	26.52	56.61	22.1~30.0	0.3	99.9
5.00~10.00	25.32	81.93	30.0~37.0	0.1	100.0
10.00~15.00	15.79	97.72			

为了考察粒度对白度的影响,研究中采用 QM-DP 行星磨进行磨矿试验,试验结果见表2。由表2可看出,平均粒径为 7.95 μm, -1.0 μm 占 26.21%, -2.0 μm 占 55.17%, -10 μm 占 94.57%。

表2 行星磨磨矿试验结果

粒度 /μm	粒度分布含量 /%	累计粒度分布含量 /%	粒度 /μm	粒度分布含量 /%	累计粒度分布含量 /%
< 1.00		26.21	10.00~15.00	4.76	99.33
1.00~2.00	28.96	55.17	15.00~20.00	0.60	99.93
2.00~5.00	26.20	81.37	20.00~22.11	0.07	100.0
5.00~10.00	13.20	94.57			

取超细磨精矿粉 100 g,采用与精矿粉完全相同的提纯反应条件即固液比为 50%、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 1.6 mol/L、络合剂浓度为 0.1 mol/L、水浴加温 90℃,搅拌反应 3.5 h 后,洗涤至溶液 pH 值为 6~7;用 NaOH 溶液分别调节 pH 值至 12 后,水浴温度为 90℃搅拌反应 2 h,洗涤至溶液 pH 值为 7~8,过滤、烘干并检测白度。超细磨精矿粉提纯试验结果与精矿粉提纯试验结果的比较见图 6。由图 6 可见,超细磨矿后,用同样提纯工艺,白度值达 84.72%,提高了 3.4%。超细磨矿进一步解离了致色物,加速其溶解,有利于致色物的分离。另一方面,超细磨矿也提高透明矿物重晶石晶体的单体解离度,对提高白度也是有利的。超细重晶石产品纯度高,化学活性也高,用途更加广泛,附加值也会大幅增加。

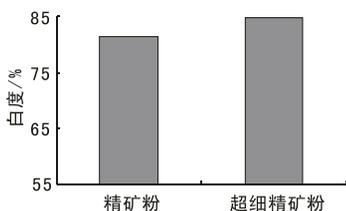


图6 超细磨精矿粉与精矿粉白度对比

采用 Axios advanced X 射线荧光光谱仪对提纯前后样品进行化学成分的荧光光谱分析,结果见表3。由表3可见,重晶石化学含量由提纯前的 95.595% 提高至 97.29%,致色物 Si、Fe、Ca、K、Na、Pb、Cs、Mn 等氧化物含量明显降低或全部去除。

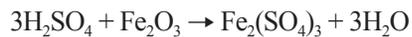
表3 提纯前后样品化学成分分析

	化学成份 /%	化学成份 /%	化学成份 /%	化学成份 /%
提纯前	SiO <sub>2</sub> 1.755	SrO 1.269	MnO 0.122	
提纯后	0.46	1.30	未检出	
提纯前	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.115	BaO 64.688	Na <sub>2</sub> O 0.592	
提纯后	未检出	64.14	0.34	
提纯前	CaO 0.191	PbO 0.050	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0.310	
提纯后	0.11	未检出	未检出	
提纯前	K <sub>2</sub> O 0.062	Cs <sub>2</sub> O 0.010	SO <sub>3</sub> 30.907	
提纯后	未检出	未检出	33.15	

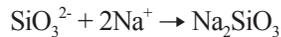
### 3 酸碱浸出提纯增白机理讨论

本研究中重晶石主要的致色物质是 Fe<sup>3+</sup>、硅酸盐和碳酸盐矿物。酸碱浸出处理是利用酸(碱)与矿物表面附着的金属或金属氧化物(SiO<sub>2</sub>)进行反应,生成可溶于水或稀酸(硅累计酸盐)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<sup>[6]</sup>。

酸法浸出常用硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸作氧化剂,其中以硫酸使用最多。浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)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。本试验选用酸浸出剂为浓硫酸和络合剂。浓硫酸将 Fe<sup>3+</sup> 从重晶石精矿中溶解,络合剂主要用于络合溶解出的 Fe<sup>2+</sup>,防止其被空气中的氧气氧化呈 Fe<sup>3+</sup>。主要的化学反应方程式如下:



碱法浸出常用氢氧化钠、HF 等作为氧化剂<sup>[7]</sup>。重晶石中的致色物质除 Fe<sup>3+</sup> 外主要为 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SiO<sub>2</sub>。本研究采用碱浸出剂为氢氧化钠。主要化学方程式如下:



### 4 结论

1. 研究所用重晶石精矿主要成分是硫酸钡(BaSO<sub>4</sub>),重晶石表面被氧化薄膜铁覆盖含微量碳酸锶,其中元素 Sr 以类质同象取代元素 Ba 存在于钡盐中。重晶石主要致色物是表面薄膜铁、硅酸盐和碳酸盐矿物。  
(下转第 33 页)

(XRD) 表征。

氢氧化镁产品的扫描电镜照片见图 6。由图 6 可以看出该产品为片状结构,分散性较好,但是粒度大小不均。

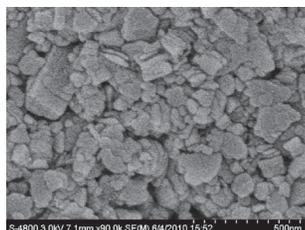


图6 氢氧化镁产品的SEM照片

实验样品 XRD 图谱见图 7。由图 7 可看出,产品的特征峰尖锐,说明产品的结晶性良好;衍射峰比较窄,说明实验产品的粒径较大。图中的衍射峰与标准氢氧化镁样品的 XRD 图谱 (PDF-860441) 相匹配,无其他杂峰的出现,说明氢氧化镁产品纯度高。

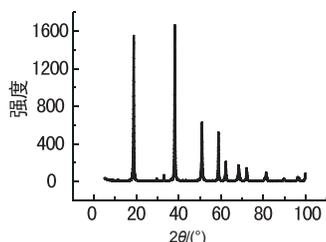


图7 氢氧化镁样品的XRD图谱

#### 4 结论

1. 以白云石和废盐酸为原料,在反应温度为 80℃,加料时间为 2 h,陈化时间 2.5 h 时,制备出氢氧化镁含量达到 98%,氧化钙含量低于 0.5%,分散性良好的片状氢氧化镁产品。该法优点为:不仅解决了电化厂副产盐酸的处理问题,而且制备出了附加

值高的氢氧化镁,既经济又环保;该法使用的原料白云石成分为  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$ ,经煅烧、消化后变为  $\text{Ca(OH)}_2$  和  $\text{Mg(OH)}_2$ ,即经过消化后已经得到了部分  $\text{Mg(OH)}_2$  产物。因此,该法较简便、产量较高。

2. 随着反应温度的升高,加料时间的延长,陈化时间的延长,产品中氧化钙含量降低,氢氧化镁含量升高。

#### 参考文献:

- [1] 李玉芳,伍小明. 氯乙烯生产技术的研发进展[J]. 江苏氯碱, 2010(3): 3-7.
- [2] 王吉鹏,贾凤梅,高树斌. 液体氯化钡在氯碱行业应用的可行性研究[J]. 新疆化工, 2008(4): 1-3.
- [3] 赵华,陈向民,杜振雷,等. 轻烧粉-氢氧化钠法制备氢氧化镁的研究[J]. 河北科技大学学报, 2009, 30(3): 253-256.
- [4] Lv X T, Bala H, Li M G, et al. In situ synthesis of nanolamellas of hydrophobic magnesium hydroxide[J]. Colloids and Surfaces, 2007, 296: 97-103.
- [5] 吴会军,向兰,金永成,等. 高分散氢氧化镁粉体的制备及其影响因素[J]. 无机材料学报, 2004, 19(5): 1181-1185.
- [6] 张现军,王标兵,吴湘锋. 氢氧化镁阻燃剂的应用进展[J]. 中国粉体工业, 2008(5): 16-18.
- [7] Zhang F Z, Zhang H, Su Z X. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 7393-7397.
- [8] Gao B Y, Yue QY, Wang Y. Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 82: 167-172.
- [9] Li Y J, Gao B Y, Wu T, et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide[J]. Water Research, 2009, 43: 3067-3075.

(上接第 6 页)

2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 1.6 mol/L、络合剂浓度为 0.1 mol/L、水浴加温 90℃ 反应 3.5 h,洗涤,调节 pH 值为 6~7;然后加碱调 pH 值至 12,90℃ 下反应 2 h,白度值为 81.32%。

3. 反应时间在 2~3.5 h 白度上升较快,反应时间超过 4 h 白度下降,原因是溶解的亚铁离子又被氧化成氧化铁  $\text{Fe}^{3+}$  的缘故。

4. 超细磨矿后,用同样提纯工艺,白度值达 84.72%,提高了 3.4%。超细磨矿进一步解离了致色物,加速其溶解,有利于致色物的分离。

5. 重晶石化学含量由提纯前的 95.60% 提高到 97.29%,主要致色物  $\text{Fe}^{3+}$  全部去除,其他致色物明显降低。

#### 参考文献:

- [1] 郑水林. 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] 杭建忠,施利毅. 纳米重晶石粉体的结构分析[C]. 上海市颗粒学会年会论文集, 2005: 96-99.
- [3] 林琳,李艺,李红强. 重晶石超细粉体的表面改性与应用[J]. 广西轻工业, 2008(3): 19-21.
- [4] 欧阳兆辉,伍林,等. 重晶石矿粉表面改性研究[J]. 矿产保护与利用, 2005(5): 17-20.
- [5] 王永青,彭志刚,刘志雄. 酸溶快速重量法测定重晶石中硫酸钡含量[J]. 科技创新导报, 2009(4): 19-20.
- [6] 雷绍民,龚文琪,宋安强,等. 重晶石提纯及表面改性研究[J]. 矿产保护与利用, 2004, 8(4): 21-27.
- [7] 周红. 高品位重晶石  $\text{BaSO}_4$  的快速测定[J]. 贵州化工, 2004, 29(6): 28-29.