

卤水法生产硫酸钡技术研究

孙培霞

(南风化工集团, 山西 运城 044000)

摘要: 着重解决了以运城盐湖卤水与氯化钡溶液为原料生产硫酸钡的技术难题。目前, 该技术已被应用到南风集团硫化碱分公司的工业化生产中。

关键词: 运城盐湖; 硫酸钡; 卤水

中图分类号: TQ 132.35 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2002)03-0017-03

1 前言

目前, 国内外生产硫酸钡大多采用以重晶石和硫酸钠为原料, 而以卤水为原料生产的方法未见有资料介绍。2000年初, 南风集团决定对硫化碱分公司现有的硫脲工艺进行改造。改造的中心点是在不影响主产品硫脲生产工艺的前提下, 用 BaS 代替 Na_2S 吸收 H_2S 气体, 再用 $Ba(HS)_2$ 与卤水反应。这样, 改造完工后的该工艺生产线除生产主产品硫脲外, 还将副产 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $NaHS$, 还有一个特殊产品就是硫酸钡。硫酸钡生产工序是为整套工艺服务的。因卤水与 $Ba(HS)_2$ 在反应塔进行反应时, 生成气相 H_2S 、固相 $Mg(OH)_2$ 、液相 $BaCl_2$, 若卤水中含有 SO_4^{2-} , 则生成固相 $BaSO_4$ 。为保证产品质量, 也是为了不使 Ba^{2+} 浪费, 所以, 卤水在进反应塔前必须将 SO_4^{2-} 除去。除 SO_4^{2-} 的最好办法就是将卤水与含有钡离子的溶液反应, 生成 $BaSO_4$ 。这样就需要研究如何保证卤水法生产硫酸钡的产品质量, 亦即卤水法生产硫酸钡的技术难题研究。

2 实验结果

卤水与 $BaCl_2$ 溶液直接反应生成的硫酸钡, 产品质量分析结果见表 1。

表 1 卤水与 $BaCl_2$ 直接反应产品结果

Table 1 Results of the direct reaction of brine with barium chloride

序号	w($BaSO_4$)/%	白度/%	烧失量/%
1	93.88	88.51	4.00
2	93.55	88.60	3.88
3	93.36	88.07	4.98
4	93.42	87.74	4.21
5	93.69	87.46	4.30

由表 1 可以看出, 卤水与 $BaCl_2$ 直接反应所生成的产品质量存在以下问题: (1) 主成份含量低; (2) 白度差; (3) 烧失量高。这样的产品在市场上是无法销售的, 若不回收该产品, 则浪费又很大, 仅消耗的钡离子原料折合人民币为 600 元/t 左右。

收稿日期: 2002-04-08

作者简介: 孙培霞(1963-), 女, 大学本科, 高级工程师, 主要从事运城盐湖资源的综合开发与研究。

3 原因分析

通过讨论,我们认为造成卤水法生产硫酸钡产品质量偏低的因素有 4 种:

(1) 因卤水中有许多动植物类杂质,而硫酸钡的颗粒又非常细小(平均粒径 $3\mu\text{m}$ 左右)。所以,硫酸钡结晶时会吸附大量的有机物而导致主要成份低,烧失量过高,同时白度降低;

(2) 卤水中一种或几种有机物与钡离子结合,生成有机钡产物沉淀,工艺流程反应过程中钡离子是过量的;

(3) 卤水浓度高 (25°C 时 $35^{\circ}\text{Be}'$) 而硫酸根含量低 (SO_4^{2-} 含量 $< 40\text{g/L}$), 这样硫酸钡结晶时会夹带许多其它离子而导致主要成份降低;

(4) 卤水中的溴以大分子集团与钡离子形成沉淀,如 BaBrO_3 、 $\text{Ba}(\text{ClBr})_2$ 等。

就以上 4 个因素,我们做了 30 余次的室内试验,最终否定了后两个因素是造成硫酸钡产品质量偏低的原因。我们在多次试验中发现:

a 硫酸钡夹带的其它盐在水洗工序可洗涤掉不会进入产品;

b 卤水在反应前后,液体中的总溴含量是平衡的,对硫酸钡产品烧失物进行吸收与检测,也没有检测到溴,这说明溴没有进入固相。

关于有机钡沉淀的推断,我们共做了 4 组试验。因不知有机钡为何物,从而无法知道它的溶度积与硫酸钡的溶度积相比如何。于是,我们做了两种假设:①假设它的溶度积比硫酸钡大,那么,若反应液中硫酸根过量,它就不会沉淀;②假设它的溶度积比硫酸钡小,则它一定比硫酸钡先沉淀。于是,我们调整试验方案,对这两种推断进行验证。试验结果见表 2。

表 2 试验结果对比

Table 2 Comparison of the results

序号	产品质量/ %				备 注
	主成份	白度	烧失量		
1	93.76	87.62	3.99		配料时,硫酸根过量 10%
2	93.85	88.22	4.01		
3	94.01	88.83	3.82		先加入 10% 的氯化钡,过滤
4	93.92	88.92	4.10		除去沉淀后,清液再与氯化钡反应

由表 2 数据可以看出,试验方案变化,产品结果没有变化。将表 2 数据与表 1 数据进行比较,可以看出产品质量并无区别,这就否定了第 2 个因素。由此判断,硫酸钡中的杂质为卤水中的有机物。

4 解决问题的措施

4.1 用絮凝剂除去卤水中有机物

除去卤水中的有机物,传统的方法是加絮凝剂。我们分别用聚丙烯酰胺、硫酸铝、湿氢氧化镁滤饼以及聚丙烯酰胺与硫酸铝混合进行试验,结果见表 3

表 3 卤水絮凝试验结果

Table 3 Results of barium sulfate by flocculation of the brine

序号	絮凝剂	$w(\text{BaSO}_4)$	白度	烧失量
		/ %	/ %	/ %
1	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 滤饼	94.2	89.99	3.43
2	聚丙烯酰胺	94.28	89.20	3.47
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 聚丙烯酰胺	94.70	90.20	3.17

表 1 与表 3 数据比较可以看出,产品质量指标稍有提高,但仍然达不到国标要求。而且我们发现加絮凝剂后,卤水抽滤变得非常困难,工业化生产将无法实现。

4.2 用四氯化碳萃取有机物

湿产品用四氯化碳溶液萃取后,萃取液用红外光谱分析,无特征峰;将卤水用四氯化碳萃取,萃取液用红外光谱分析,有特征峰。这一结果说明,影响产品质量的有机物,在卤水中可被萃取,而在湿产品中不能被萃取。

4.3 无机盐溶液 A 洗涤湿产品中的有机物

历经 30 多次的试验,均无进展,在研究二溴氯化钡性质的时候,我们偶然发现一种奇特的现象,而这种现象在卤水制备硫酸钡中也存在。我们调整了试验方案,这次方案的调整,有

了新的实验结果: 用一种无机盐溶液 A 可以洗涤硫酸钡产品中的有机物。试验结果见表 4。

将表 4 数据与表 1 数据进行比较, 可以看出:

- (1) 产品主成份能提高两个百分点以上;
- (2) 白度提高 4~5 个百分点;
- (3) 烧失量降低两个百分点。

我们对洗涤后溶液进行分析检测, 结果表明, 用无机盐溶液 A 洗涤湿产品, 洗涤液用四氯化碳萃取, 萃取液用红外光谱分析有特征峰。该特征峰与卤水萃取液的特征峰相似率为 80%, 分子量在 500 左右, 这个结果与我们分析的结果相吻合。

表 4 溶液 A 洗涤 BaSO₄ 产品试验结果

Table 4 Results by washing the BaSO ₄ product with a solution A			
序号	w(BaSO ₄) / %	白度 / %	烧失量 / %
1	97. 11	91. 27	1. 79
2	96. 96	93. 11	1. 94
3	96. 99	92. 18	1. 79
4	97. 21	92. 57	1. 93

5 卤水法生产硫酸钡的重要意义

经过大量的实验, 以溶液 A 洗涤硫酸钡, 使产品质量达到国标要求。该方法具有以下重要意义:

(1) 它使卤水生产硫酸钡在运城盐湖中实现了零的突破, 填补了运城盐湖卤水综合利用的一项空白;

(2) 为运城盐湖卤水的综合利用与开发提供可行性依据。卤水可做为许多化工产品原料, 均因有机物影响产品质量而无法工业化, 溶液 A 的发现, 将为卤水法生产硫酸钡和综合利用盐湖资源有了新的进展。

6 结 论

通过以上研究, 我们得出如下结论:

- (1) 用卤水可以生产出合格的硫酸钡产品;
- (2) 影响卤水中硫酸钡产品质量的主要因素为卤水中的有机物;
- (3) 无机盐溶液 A 可以洗涤硫酸钡产品中的有机物。

Research on the Producing Technology of Barium Sulphate by the Bittern Water

SUN Pei-xia

(Company of NanFeng chemical Industry Group, ShanXi Taiyuan 044000, China)

Abstract: In this paper, an advanced technology is metioned. Barium Sulfate is made from barium chloride and the bittern water in Yuncheng Saline Lake. Now, this technology has been applied to industrialization production by Sodium Sulfurate Producing Branch Company of Nafine Chemistry Group.

Key Words: Saline Lake; Barium sulphate; Bittern water