

贵州某钡渣盐酸浸出回收钡离子实验研究

李德伟, 代文治, 李杰, 李嘉欣, 聂光华

(贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 大量钡渣堆积会对环境造成极大的危害。对钡渣采用盐酸浸出, 能有效回收钡渣中剩余可溶性钡盐, 还能大大减少钡渣对环境的危害, 是一种较好的利用钡渣的方法。本文通过实验, 得出了较好的钡渣盐酸浸出条件, 在钡渣磨矿细度为-0.074 mm 80%, 盐酸浓度为 3 mol/L, 浸出固液比为 1:7, 浸出时间为 2 h, 浸出温度为 40 °C, 浸出搅拌速度 480 r/min 时, 得到了较佳的钡离子浸出率, 钡离子总浸出率达到了 38.88%, 仅考虑可溶性钡盐时, 钡离子浸出率达到 90.30%。

关键词: 钡渣; 浸出; 钡离子; 重晶石; 浸出率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.013

中图分类号: TD985; TD91 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 02-0070-05

钡渣是工业生产碳酸钡时所产生的固体废弃物, 其主要含有可溶性钡盐和未反应的重晶石。据调查可知, 每生产一吨碳酸钡平均会产生 0.87 t 左右的钡渣。而我国每年产生的钡渣量达到上百万吨^[1]。大量钡渣堆存, 占据了大量国土资源, 且由于雨水的冲刷, 其中可溶性钡盐如硫化钡等被溶出, 大量钡离子进入大地, 对环境造成了严重的污染。

目前钡渣的利用主要集中在制备建筑材料^[2-3]、处理工业酸性废水^[4]以及采用酸浸法生产各种钡盐^[5-6]等方面。利用钡渣产生各种钡盐可以有效的回收利用钡渣中的剩余钡资源, 也可以大大减少钡渣对环境的危害, 是一种较好的利用钡渣的方式, 目前对钡渣的浸出主要采用盐酸一次浸出法^[7]。贵州某化工厂钡渣大量堆积, 对环境造成巨大危害。为减少该钡渣对环境的危害, 有效回收钡渣中的可溶性钡盐, 本文以贵州某化工厂钡渣为研究对象, 对钡渣的盐酸浸出条件进行了研究, 得出了较优的钡渣盐酸浸出条件, 并获得了较佳的钡离子浸出率。

1 试样与方法

1.1 试样与药剂

所用钡渣取自于贵州某地, 为重晶石工业制取碳酸钡后所产生的钡渣。将所取钡渣自然晾干, 然后采用颚式破碎机破碎, 样品全部过 2 mm 筛, 经过混匀缩分, 取出部分原矿样, 剩余样品装袋备用。实验药剂均为分析纯。

对试样进行多元素分析, 结果见表 1。化学方法分析钡渣中硫酸钡质量分数为 24.75%, 碳酸钡质量分数为 16.34%。

表 1 钡渣样多元素分析结果/%
Table 1 Chemical compositions of samples

BaO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
30.23	14.80	9.04	9.00	4.87	2.86

从化学分析与元素分析中可以看出, 钡渣中钡资源剩余较多, 具有一定的回收价值。其中可溶性钡盐含量较高, 通过盐酸浸出可有效降低钡渣的危害。

收稿日期: 2021-03-12

基金项目: 贵州省科技厅社会攻关计划项目, 黔科合 [2016] 支撑 2902-3; 贵州大学博士基金, 贵大人基合字 (2016)60 号

作者简介: 李德伟 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为重晶石选矿, 钡渣处理。

通信作者: 聂光华 (1973-), 男, 副教授, 博士。研究方向为矿物加工工程。

1.2 实验方法

1.2.1 钡渣浸出实验

每次取样 5 g (精确至 0.0001 g) 置于 100 mL 烧杯中, 加入盐酸, 将烧杯置于水浴恒温磁力搅拌器中, 调节温度与搅拌速度, 恒温浸出。浸出结束后, 将其全部过滤, 反复洗涤沉淀至无氯离子, 收集滤液, 利用硫酸钡重量法测定浸出液中钡离子含量。实验考查磨矿细度, 盐酸浓度, 浸出固液比, 浸出时间, 浸出温度以及浸出搅拌速度对钡离子浸出率的影响。

1.2.2 钡离子浸出率分析方法

对浸出液加入过量硫酸使钡离子充分沉淀, 使用致密定量滤纸过滤硫酸钡沉淀, 洗涤沉淀至无氯离子 (采用硝酸银溶液检验), 将沉淀及滤纸一同移至已恒重的坩埚中, 先低温灰化, 再置于马弗炉中于 800 °C 下焙烧至质量恒定。

钡离子浸出率计算公式为:

$$\mu = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.5884}{m_0 \times \gamma} \quad (1)$$

μ : 钡离子浸出率;

m_0 : 钡渣取样质量;

m_1 : 坩埚质量;

m_2 : 焙烧后干坩埚与沉淀质量和;

γ : 钡渣原样中钡元素含量。

2 结果与讨论

2.1 磨矿细度对钡离子浸出率的影响

在盐酸浓度为 3 mol/L, 浸出固液比为 1:5, 浸出时间为 2 h, 浸出温度为 60 °C, 搅拌速度为 480 r/min 的情况下, 考查了不同的磨矿细度对钡离子浸出率的影响。磨矿细度对钡离子浸出率的影响见图 1。

由图 1 可知, 随着磨矿细度增加, 钡离子浸出率逐渐升高。这是因为随着磨矿细度增加, 钡渣颗粒与盐酸的接触面积大大增加, 使反应速率明显加快, 钡渣更加容易与盐酸发生反应, 从而有助于钡离子的浸出。另外, 由于在工业生产经过高温焙烧, 钡渣中会形成许多细小的包裹体。这使得盐酸难以与包裹体内的可溶性钡盐反应, 阻止了钡离子的浸出。但随着磨矿细度增加, 各个包裹体被打开, 使其内部的钡盐被暴露出来, 因此有利于钡离子地浸出。由图 1 可知, 当磨矿

细度到达 90% 时, 钡离子浸出率相比于磨矿细度为 80% 时的浸出率, 仅提高了不到百分之一。因此最终确定较佳磨矿细度为 -0.074 mm 80%。

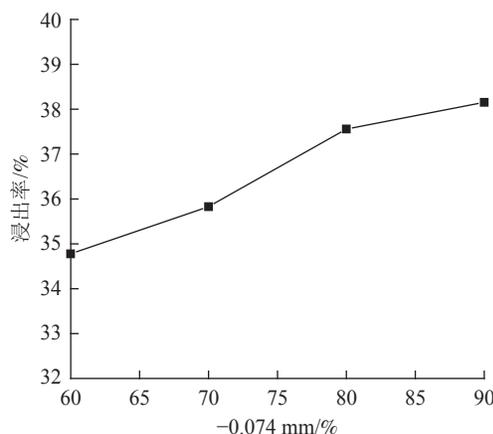


图 1 磨矿细度对钡离子浸出率的影响

Fig.1 Effect of grinding fineness on barium ion leaching rate

2.2 盐酸浓度对钡渣浸出率的影响

在磨矿细度为 -0.074 mm 80%, 浸出固液比为 1:5, 浸出时间为 2 h, 浸出温度为 60 °C, 搅拌速度为 480 r/min 的情况下, 考查了不同的盐酸浓度对钡离子浸出率的影响。盐酸浓度对钡离子浸出率的影响结果见图 2。

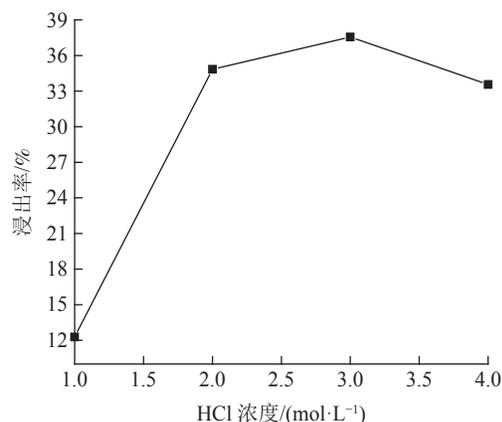
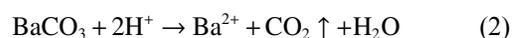


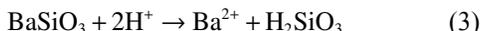
图 2 盐酸浓度对钡渣浸出率的影响

Fig.2 Effect of hydrochloric acid concentration on leaching rate of barium residue

由图 2 可知, 随着盐酸浓度增加, 钡渣浸出率逐渐升高, 当盐酸浓度为 3 mol/L 时达到峰值。当盐酸浓度大于 3 mol/L 后, 浸出率略有下降。分析可知, 当盐酸浓度低于 3 mol/L 时, 随着盐酸浓度的升高, 溶液中氢离子浓度逐渐升高。而钡渣浸出的主要化学方程式见式 (2):



因此,随着 H^+ 浓度增加,反应正向移动,有利于钡离子浸出。然而随着盐酸浓度继续增加,钡离子浸出率出现下降趋势。分析可知,在钡渣中,还含有部分硅酸盐矿物,在浸出过程中,化学方程式见式(3):



可知反应生成硅酸,由于硅酸为胶状,硅酸包裹在钡渣颗粒表面,阻止了盐酸与钡渣中酸溶性矿物的反应,从而使钡离子浸出率下降。最终确定较佳盐酸浓度为 3 mol/L。

2.3 浸出固液比对钡渣浸出率的影响

在磨矿细度为 -0.074 mm 80%, 盐酸浓度为 3 mol/L, 浸出时间为 2 h, 浸出温度为 60 °C, 搅拌速度为 480 r/min 的情况下, 考查了不同的浸出固液比对钡离子浸出率的影响。实验结果见图 3。

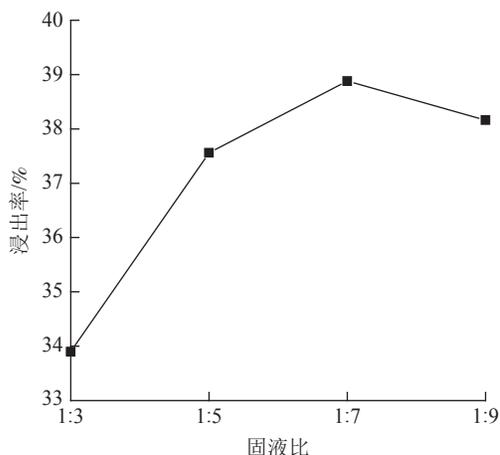


图 3 浸出固液比对钡渣浸出率的影响

Fig.3 Effect of leaching solid-liquid ratio on barium slag leaching rate

由图 3 可知,随着浸出固液比增加,钡离子浸出率逐渐升高,当固液比达到 1:7 时,钡离子浸出率达到峰值,但当固液比大于 1:7 后,钡离子浸出率开始下降。分析可知,随着固液比的增加,浸出过程的矿浆浓度逐渐降低,钡渣颗粒与盐酸充分接触,使其反应面积明显增加。另一方面,随着盐酸用量的增加,溶液中的氢离子含量也随之增加,更多的氢离子有利于与碳酸钡等反应,促进了钡离子的浸出。而当固液比过高后,过量的盐酸与钡渣中的硅酸盐矿物反应生成硅酸胶体,大量的硅酸包裹在细微钡渣颗粒上,阻止了浸出反应的进一步进行,从而对钡离子浸出起到了负面影响。故选择较佳浸出固液比为 1:7。

2.4 浸出时间对钡渣浸出率的影响

在磨矿细度为 -0.074 mm 80%, 盐酸浓度为 3 mol/L, 浸出固液比为 1:7, 浸出温度为 60 °C, 搅拌速度为 480 r/min 的情况下, 考查了不同的浸出时间对钡离子浸出率的影响。浸出时间对钡离子浸出率的影响结果见图 4。

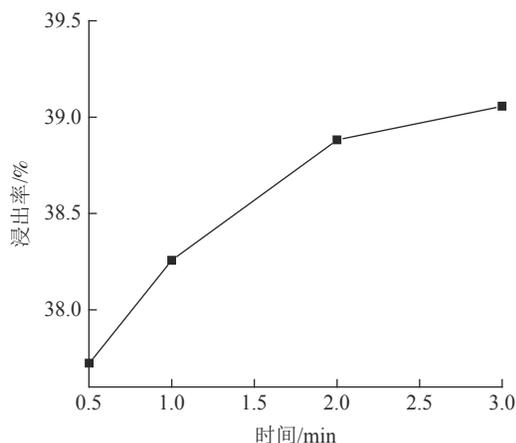


图 4 浸出时间对钡渣浸出率的影响

Fig.4 Effect of leaching time on the leaching rate of barium residue

由图 4 可知,随着浸出时间增加,钡离子浸出率逐渐升高,在反应初期反应速率较快,反应时间越长,反应速率越慢。分析可知,在浸出初期,盐酸浓度较高,钡渣与盐酸充分接触,其反应速率较大,故钡离子浸出率曲线上升较陡。随着浸出时间增加,盐酸被逐渐消耗,盐酸浓度逐渐下降,从而使得反应速率减缓,当浸出时间达到两小时后,钡离子浸出率提高很小。另外,在浸出反应初期,溶液中盐酸与硅酸盐反应较少,生成的少量硅酸胶体对钡离子浸出影响不大。但随着反应时间的延长,溶液中硅酸逐渐增多,生成的硅酸包裹在钡渣颗粒上,阻止了反应进一步进行。综合考虑,选择较佳浸出时间为 2 h。

2.5 浸出温度对钡渣浸出率的影响

在确定磨矿细度为 -0.074 mm 80%, 盐酸浓度为 3 mol/L, 浸出固液比为 1:7, 浸出时间为 2 h, 搅拌速度为 480 r/min 的情况下, 考察了不同的浸出温度对钡离子浸出率的影响。浸出温度对钡离子浸出率的影响结果见图 5。

由图 5 可知,随着浸出温度增加,钡离子浸出率先迅速升高,当浸出温度达到 40 °C 时达到峰值,随着浸出温度继续升高,钡离子浸出率开始缓慢降低。这是因为由于钡渣浸出的主要化学反

应为盐酸与碳酸钡的置换反应，该反应为吸热反应。因此，随着反应温度的升高，化学反应速率加快。又因为钡渣浸出生成 CO_2 ，温度的升高还有利于 CO_2 及时的排出，使化学平衡向正反应方向移动。另外，温度的提高也使得溶液中分子扩散速率加快，有利于钡渣与盐酸的反应。且温度越高，金属盐的溶解度积常数 K_{sp} 越大^[8]，更利于钡离子溶出。而当浸出温度大于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 后，虽然反应温度提高使得反应速率加快，但随之盐酸的挥发也得到增强，从而使得溶液中盐酸浓度下降，从而使氢离子浓度降低，减弱了钡渣与氢离子的接触，使得浸出反应速率减慢，化学平衡向负反应方向移动，使得钡离子浸出速率下降。且随着温度升高，钡渣中硅酸生成也逐渐加快，硅酸胶体包裹住钡渣颗粒，也阻止了钡离子的浸出。综合考虑，选择较佳浸出温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 。

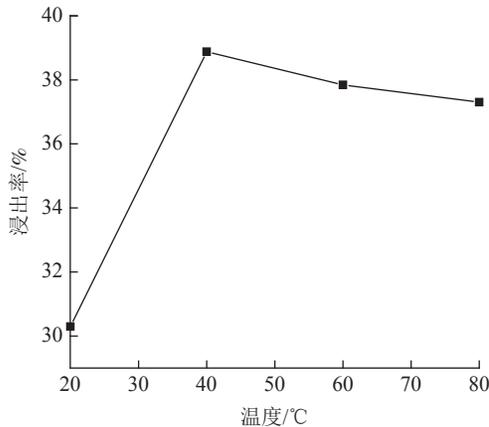


图5 浸出温度对钡渣浸出率的影响
Fig.5 Effect of leaching temperature on the leaching rate of barium residue

2.6 搅拌速度对钡渣浸出率的影响

在确定磨矿细度为 $-0.074\text{ mm } 80\%$ ，盐酸浓度为 3 mol/L ，浸出固液比为 $1:7$ ，浸出时间为 2 h ，浸出温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下，考查了不同的搅拌速度对钡离子浸出率的影响。搅拌速度对钡离子浸出率的影响结果见图6。

由图6可知，随着搅拌速度的增加，钡离子浸出率先快速升高，当搅拌速度达到 480 r/min 时达到峰值，随着搅拌速度继续升高，钡离子浸出率开始有所下降。通过分析可知，随着搅拌速度升高，溶液中离子扩散速率提高，促进了盐酸与钡渣的接触，从而加速了反应的进行。但是，随着搅拌速度继续提高，盐酸的挥发速率也逐渐加

剧，使得盐酸浓度随之降低，不利于反应进行。而且，搅拌速度提高虽然加快了碳酸钡与盐酸的反应速率，但也同样加快了硅酸胶体的生成，生成的硅酸包裹在钡渣颗粒表面，阻止反应继续进行，进而也降低了钡离子浸出率。因此，最终选择较佳浸出搅拌速度为 480 r/min 。

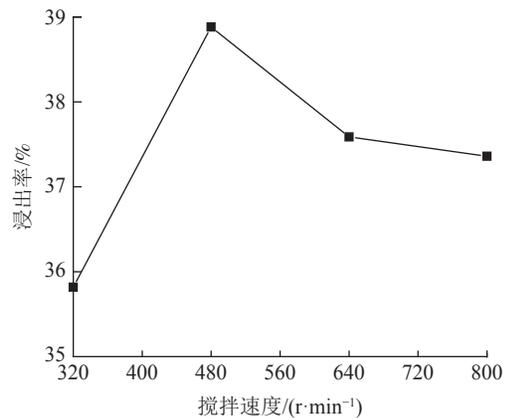


图6 搅拌速度对钡渣浸出率的影响
Fig.6 Effect of stirring speed on barium slag leaching rate

3 结论

(1) 对钡渣进行了化学分析以及多元素分析，可知钡渣中硫酸钡质量分数为 24.75% ，碳酸钡质量分数为 16.34% 。钡渣中钡资源剩余较多，具有一定的回收价值。其中可溶性钡盐含量较高，通过盐酸浸出可有效降低钡渣的危害。

(2) 通过对钡渣进行盐酸浸出实验，进行了钡渣浸出条件单因素实验，分别考查了磨矿细度，盐酸浓度，浸出固液比，浸出时间，浸出温度与浸出搅拌速度对钡离子浸出率的影响。实验得出了较佳的钡渣浸出条件，为磨矿细度为 $-0.074\text{ mm } 80\%$ ，盐酸浓度为 3 mol/L ，浸出固液比为 $1:7$ ，浸出时间为 2 h ，浸出温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ，浸出搅拌速度 480 r/min 。

(3) 在较佳的浸出条件下，钡离子浸出率达到了 38.88% ，由于硫酸钡不溶于盐酸，当仅考虑可溶性钡盐时，钡离子浸出率达到 90.30% 。

(4) 在浸出过程中，由于钡渣中含有部分硅酸盐矿物，会生成大量硅酸胶体，使得过滤过程变得困难。因此，在钡渣浸出过程中，因注意对硅酸盐类矿物的处理。

参考文献：

[1] 李祖荣. 钡渣淋溶实验研究及钡渣填埋场淋溶液处理工

艺探讨 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.

LI Z R. Research on leaching experiment of barium slag and treatment of leaching solution of barium slag landfill[D]. Wuhan: Wuhan University Of Technology, 2017.

[2] 罗耀平, 魏为成. 掺钡渣对 AC-13 沥青混凝土路用性能的影响研究[J]. *公路交通技术*, 2019, 35(2):53-58.

LUO Y P, WEI W C. Research on Pavement Performance of AC-13 with Barium Slag[J]. *Technology of Highway and Transport*, 2019, 35(2):53-58.

[3] 王剑君, 周启伟, 徐光红, 等. 掺钡渣对水泥混凝土的性能影响分析[J]. *中外公路*, 2018, 38(4):307-310.

WANG J J, ZHOU Q W, XU G H, et al. Effect of Barium Slag on Performance of Cement Concrete[J]. *Journal of China & Foreign Highway*, 2018, 38(4):307-310.

[4] 丁建础. 用钡渣处理含铬(VI)废水[J]. *化工环保*, 2005(3):225-227.

DING J C. Using barium slag processing wastewater containing chromium (VI)[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2005(3):225-227.

[5] 温占玺. 利用含钡废渣制取氯化钡和硫酸钡[J]. *化工之友*, 2001(4):38-39.

WEN Z X. Preparation of barium chloride and barium sulfate from waste residue containing barium[J]. *Friend of Chemical Industry*, 2001(4):38-39.

[6] 唐英, 荣酬, 张晓刚, 等. 毒重石尾矿钡渣制取高纯氯化钡的研究[J]. *无机盐工业*, 2013, 45(12):34-37.

TANG Y, RONG C, ZHANG X G, et al. Research on preparation of high pure barium chloride from barium dregs of witherite tailings[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2013, 45(12):34-37.

[7] 刘攀, 张煜, 王艳书, 等. 盐酸浸取钡渣中钡离子工艺路线研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(22):12-13.

LIU P, ZHANG Y, WANG Y S, et al. HCl leaching barium ions from barium slag process route study[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(22):12-13.

[8] 刘应冬, 徐力, 王先达, 等. 攀枝花钒钛磁铁矿尾矿中主要金属元素淋滤浸出行为研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):84-90.

LIU Y D, XU L, WANG X D, et al. Study on leaching behavior of main metal elements from Panzhihua vanadium-titanium magnetite tailing[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):84-90.

Recovery of Barium Ions from a Barium Residue in Guizhou by Hydrochloric Acid Leaching

Li Dewei, Dai Wenzhi, Li jie, Li Jiabin, Nie Guanghua
(Mining College, Guizhou University, Guizhou, Guiyang, China)

Abstract: A large amount of barium slag accumulation will cause great harm to the environment. The use of hydrochloric acid leaching for barium residue can effectively recover the residual soluble barium salt in the barium residue and greatly reduce the harm of the barium residue to the environment. It is a better method to utilize the barium residue. Through experiment, this paper obtained the better barium slag hydrochloric acid leaching conditions, the barium slag grinding fineness is 0.074 mm accounted for 80%, hydrochloric acid concentration is 3 mol/L, leaching solid-liquid ratio is 1:7, leaching time is 2 h, leaching temperature of 40 °C, leaching mixing speed is 480 r/min, obtained the best barium ion leaching rate, barium ion leaching rate reached 38.88%. When only soluble barium salt is considered, the leaching rate of barium ion reaches 90.30%.

Keywords: Barium residue; Leaching; Barium ion; Barite; Leaching rate