

非金属矿开发利用

超微重晶石特级粉制造工艺中的制氟防腐方法^{*}

范蔚全 王作霖

(中国地质大学武汉管理干部学院, 武汉, 430030)

摘 要 研究并提出用稀盐酸、硼酸和反应助剂作为含有萤石、方解石杂质的重晶石粉体酸漂增白的新配方。新配方可以有效抑制氟化物对酸漂设备的腐蚀; 生产的超微特级粉中的硫酸钡含量达 99% 以上, 产品白度(R_{457} 标) 达 93。此种特级粉的各项技术指标均优于目前国内外同类粉体。

关键词 重晶石 萤石 制氟防腐 硼酸 盐酸

The Method of Antisepsis by Restraint of Fluoride in Production Process of Ultrafine Barite Powders of Special grade

Fan Weiquan, Wang Zuolin

(China University of Geosciences, Wuhan, 430030)

ABSTRACT The authors study and bring forward a new formula for acid bleaching of barite powders containing impurities such as fluorite and calcite. The new formula is composed of dilute hydrochloride acid, boric acid and reaction assistant, and can efficiently restrain bleaching equipment from corrosion of fluoride. The content of barium sulfate in barite powders produced by the new process is over 99%, and its whiteness reaches 93. All technical indexes of the special grade powders are superior to the same categories at home and abroad.

KEY WORDS barite, fluorite, antisepsis by restraint of fluoride, boric acid, hydrochloride

用天然重晶石深加工生产增白微细粉的新工艺^[1], 采用简易的物理—化学流程, 可以取代加工技术复杂、环境污染大的沉淀硫酸钡粉体的生产, 因而获得国家发明专利(ZL9210325.6)^[2]。新工艺方法在广西、四川、山东等地得到了应用。1995 年某地矿山的重晶石矿中由于有萤石、方解石共生, 他们在进行酸漂增白时搪玻璃反应釜受到严重腐蚀, 而且产品中硫酸钡的含量较低。为此, 我

们应邀对这一难题进行了研究, 用我们提出的新配方和工艺流程, 使该矿石的深加工产品(硫酸钡超微特级粉)的白度(R_{457} 标)从 86.6 提高到 93.4, $BaSO_4$ 的含量达到 99% 以上, 而且新方法的工艺流程完全不会对设备产生腐蚀。当年这个产品在'95 国际化工设备、技术和生物工程展览会及第三届全国防腐产品交易会上获得优秀新产品奖。本方法再次被国家专利局受理为发明专利^[3], 已

^{*} 收稿日期, 1998-12-14

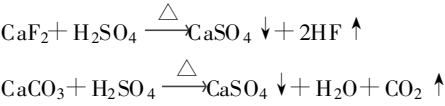
进入实审阶段。

1 试验及研究

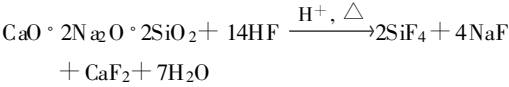
1.1 理论基础

矿物粉体的漂白是使用矿物酸选择性溶解杂质的方法。在加热反应时,一定浓度的矿物酸会与伴生矿物中的有色组分发生反应,而重晶石由于其稳定性,不会与酸发生反应。

基于以上原理,在矿石中不含萤石矿物时,应该说这种处理还是可以获得预期效果的。然而重庆某地的矿石中,萤石在矿石中的含量占 3%~5%,甚至更多。原工艺使用了较高浓度的硫酸,故而在反应釜中就有以下化学反应进行:



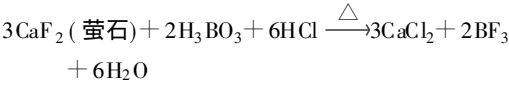
CaSO₄ 夹杂在 BaSO₄ 中,故而导致产品质量下降。更严重的是生成的氢氟酸,在酸性的加热环境中,可以与反应釜表面的搪玻璃镀层发生如下反应:



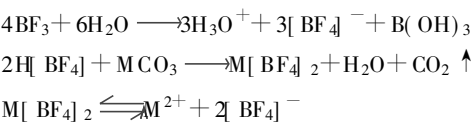
使得铁质反应釜裸露并迅速被腐蚀,造成较大经济损失和严重安全事故。

依据理论分析了解以上原因后,我们认为有效抑制 HF 的活性就可以避免其破坏作用,从而达到制氟防腐的目的。

曾经对许多络合剂进行选择,最后选定工业硼酸,其制氟防腐的原理如下:



BF₃ 为路易斯酸,在溶液中可离解出质子:



这里 M 代表二价金属离子(Ca²⁺, Mg²⁺,

Fe²⁺)。

由于反应中没有活性 HF 生成,故搪玻璃得到了完全的保护。另外我们将原来使用的大浓度 H₂SO₄ 改为稀 HCl。这不仅节约了成本,而且由于有效溶出了 BaSO₄ 中夹杂的 CaCO₃、MgCO₃ 等,使产品中的 BaSO₄ 含量也得到了提高。

1.2 新配方的拟定及工艺流程

在进行理论分析的基础上,我们提出了相应的制氟防腐配方和工艺流程。

取 44μm 矿物粉体 2200±50kg,在启动搅拌器的条件下,分次投入已加有清水 2000L 的反应釜中,2min 后依次投入 60kg 工业硼酸(H₃BO₃)、220L 工业盐酸(d=1.19)和 100L 助剂,蒸气加热到 100℃(±5℃)连续搅拌 40min。反应完毕后在不停机条件下将全部内容物放入 10m³ 的水洗罐中,加水搅拌洗涤、沉降、排除含酸废液(此废液可以回收用于洗净进厂块矿)。反复洗涤漂白产品到 pH6~7 和 Fe³⁺对 CNS⁻不呈红色反应。将反应物浆料泵入板框压滤机过滤,滤饼经皮带输送到干燥机内干燥到含水 0.1% 以下。干燥粉体可按市场需求,用气流粉碎机生产相应等级粉体(1.0μm, 2.0μm, 5.0μm 和 10μm),产品用塑膜及编织袋(双层)包装,过磅,应市销售。

1.3 试验结果

经新配方处理后的重晶石粉体在白度和硫酸钡含量上都有大幅度提高(见表 1, 2)。经过工业化生产过程的严格监控和对设备严格检查,重庆某厂方对工业化生产作出了以下结论:

表 1 44μm 重晶石粉体处理前后对比

批号	白度(R ₄₅₇)		Ba(Sr)SO ₄ (%)	
	处理前	处理后	处理前	处理后
1	86.0	93.4	96.53	99.09
2	87.0	91.6	96.62	99.14
3	86.00	93.0	96.50	99.30

(1) 在工业化试车的全部工作过程中,

各设备运行正常,反应釜化学反应平稳,水洗压滤操作简便易行,全工艺过程中粉体损失量小,参加试车工人、技术人员和领导干部对运行情况满意。

(2) 反应釜经用新配方后,肉眼观察,釜内搪玻璃表面无腐蚀痕迹出现。

表 2 超微重晶石粉技术指标(%)

指标	特级粉 (新配方 生产)	沉淀硫酸钡 一级品 GB2899-82	ISO3262 b 级品 No1 填料	微细重 晶石粉 湖北
Ba(Sr)SO ₄	99.6			
BaSO ₄	98.1	98.0	90	90
SiO ₂	< 0.3	未检		
Fe ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01		
Al ₂ O ₃	< 0.05	未检		
水溶盐	< 0.1	< 0.2	0.5	0.35
盐酸可溶物	< 0.1	(乙酸)< 0.6		
水分	< 0.1	< 0.2	0.5	0.35
悬浮物 pH	6~8	6.5~8.0	6~10	6.5
-2 μ m 含量	d ₅₀ < 10 μ m	25	20.0	25.0
白度 (R ₄₅₇)	> 95	约 94	约 85	88.3~89.0
吸油量	15~20	15~25	8~15	11

(3) 经用制氟防腐工艺进行工业化酸漂后的三批重晶石粉体硫酸钡含量(%)为

99.09、99.14、99.30,粉体白度(R₄₅₇)为93.4、91.6、93.0。这些数据说明本制氟防腐新工艺已达到技术服务合同(白度>90,BaSO₄%>97.5%)规定的要求。

2 小结及讨论

(1) 按本文提出的新配方在重晶石酸漂中,可以有效解决含萤石矿物的重晶石矿石深加工的设备防腐问题。

(2) 经新配方漂白后的重晶石粉体的白度及硫酸钡含量和粉体质量均有大幅提高。

(3) 新方法工艺流程在工业化生产中简单易行,反应釜工作平稳,操作人员安全,易于做到三废合格排放,提高了企业的经济效益。

参考文献

[1] 范蔚全,王作霖等.矿产保护与利用,1993,(2): 24~29

[2] 中华人民共和国专利局“发明专利证书”第43167号

[3] 范蔚全,王作霖.发明专利公报,CN113B55BA,1996,12第(52)号,上册52页

我国主要锰矿选矿效率现状与思考

选矿效率是表示选别过程效果好坏的综合指标,根据收集到的资料,采用目前较常用的一种选矿效率的计算公式 $E=(\epsilon-\gamma_{精})/(1-\alpha/\beta_{纯})$ ($\beta_{纯}$ 为纯目的矿物有用成分含量),对国内14条锰矿选矿流程(包括试验流程)的选矿效率进行了计算。结果表明,锰矿选矿效率最高者为湘潭锰矿1986年实验室强磁选流程,达42.3%;次为斗南锰矿采用的重介质旋流器—强磁选流程的选别效率,达42.1%;最低者为四川省城口锰矿的强磁选流程仅18.6%;最高与最低之间的差距是非常明显的,其入选原矿含锰品位前者和后者分别为17.97%、26.47%,主要含锰矿物均为碳酸锰、菱锰矿。我国的锰矿选别研究不断取得进展。在锰矿中铁的去除方面,对遵义碳酸锰矿的研究表明,采用强磁选可以除去大部分硫化物

与硅酸盐中的铁,采用浮选可以除去碳酸盐铁;强磁选机的开发、研制,初步满足了选锰厂建设的需要,目前机型已达十多种,机种、功能适应性日臻完善,可分选粒度涵盖了粗中粒级到细粒级。遵义铁合金厂铜锣井锰矿独一无二的磁浮流程成功地提高了选锰效率。据考察,原苏联第二大锰矿区恰格拉矿的达克维奇选矿厂的选矿效率达46.4%,属世界领先水平,值得我们借鉴,他们做了五种主要选矿方案的指标对比,最后采用选锰效率最高的“浮选—重选—磁选—浮选”工艺流程。我国锰业界还应加速锰系列产品的研究开发工作。据悉,锰化合物目前已达2000种,并且还正在发展,而我国锰盐工业产品品种目前只有11种。这意味着开发潜力巨大。

贵州省冶金矿产公司 曾繁友供稿