



碳酸钡的精细化制备

—— 霍冀川 刘树信 雷永林◎编著 ——



科学出版社

碳酸钡的精细化制备

霍冀川 刘树信 雷永林 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

针对碳酸钡产品精细化的要求,本书主要阐述碳酸钡粉体的精细化制备过程以及碳酸钡粉体的表面改性研究,主要包括化学沉淀法制备超细碳酸钡粉体及其形貌控制、均相沉淀法制备碳酸钡粉体及其形貌控制、利用超重力技术制备碳酸钡及其形貌控制研究、超临界二氧化碳法制备碳酸钡的研究、微生物诱导法制备碳酸钡的研究以及碳酸钡疏水性表面改性的研究。

本书既介绍晶体生长的基础知识,又融合现代物理和控制晶体生长的前沿科学问题,遵循科学研究的规律,深入浅出,使读者更易理解,希望能为从事碳酸钡精细化制备方面的科研人员及业界技术人员提供一定的参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳酸钡的精细化制备/霍冀川,刘树信,雷永林编著. —北京:科学出版社, 2015. 8

ISBN 978-7-03-045232-0

I. ①碳… II. ①霍… ②刘… ③雷… III. ①碳酸钡化合物-化工生产 IV. ①TQ132. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 167511 号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:赵 博 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

文林印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 8 月第一次印刷 印张:10 1/4

字数:250 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

碳酸钡是重要的基本化工原料之一,也是最为重要的钡盐之一。我国的钡盐资源丰富,居世界前列,我国也是碳酸钡的生产和消费大国。碳酸钡在电子、陶瓷、玻璃、涂料、塑料、橡胶、特殊用纸等领域有着广泛的应用,并且不同形貌碳酸钡在应用中有着不同的效果。例如,柱状碳酸钡适合烧制重质陶瓷;球状的高纯超细碳酸钡在 PTC 热敏电阻元件的生产中使用较多;针状超细碳酸钡多用于微电子工业及塑料、橡胶、涂料等的填料;而片状碳酸钡易与二氧化钛混合生成分散均匀的钛酸钡粉体;絮状碳酸钡具有防尘、防火的功能等。精细化制备粒度细小均匀、形貌统一的碳酸钡是提高其应用附加值的关键。随着各学科的交叉融合和技术、设备发展的日新月异,从实验方法和工艺方面精细化制备粒度分布均匀、形貌统一的碳酸钡成为可能。

本课题组多年来对碳酸钡粉体的精细化制备进行了一系列研究,得到了一些研究成果,在此,将研究成果进行总结和归纳,希望能为从事碳酸钡精细化制备方面的科研人员及业界技术人员提供一定的参考。

本书的特点是从传统化学基础原理控制碳酸钡形貌出发,结合现代超临界和超重技术设备的发展,通过最新的物理技术手段获得更精确控制的碳酸钡形貌和粒度。同时着重考察各工艺因素对碳酸钡形貌的影响,并分析其形貌的形成机理。为进一步拓展其应用,本书还对碳酸钡的疏水改性方面的研究工作进行阐述。

本书的撰写得到四川省科学技术厅项目(超细碳酸钡颗粒大小及形貌控制研究, No. 04 JY029-060-01)、四川省非金属复合与功能材料重点实验室基金(碳酸钡制备及形貌控制, No. 10 ZXFK38; 非金属材料表面疏水性功能化改性的研究, No. 11 ZXFK25)的资助。同时感谢为本书做出重要贡献的研究生王丽娜、刘铭、邱军利和李建峰,感谢为本书修改付出努力的博士生马国华、马拥军、谢瑞士、郭宝刚、郑奎,副教授苏莉。

由于编者水平和经验有限,书中不妥之处在所难免,望读者不吝赐教,恳请批评指正。

编 者

2015 年 6 月于绵阳

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 碳酸钡的基本性质及应用	2
1.1.1 普通碳酸钡的应用	2
1.1.2 超细碳酸钡的应用	2
1.1.3 碳酸钡市场	3
1.2 毒重石资源概述	7
1.3 碳酸钡的工业生产	8
1.3.1 复分解法	8
1.3.2 毒重石法	9
1.3.3 炭化法	9
1.4 碳酸钡的精细化制备	11
1.4.1 碳酸钡的粒度控制	11
1.4.2 碳酸钡的形貌控制	15
1.4.3 高纯碳酸钡的制备	22
1.5 研究目的和意义	23
参考文献	24
第 2 章 实验方法和设备	27
2.1 实验原料与设备	27
2.2 表征方法和测试手段	28
2.2.1 热分析	28
2.2.2 X 射线衍射分析	32
2.2.3 扫描电子显微镜分析	34
2.2.4 透射电子显微镜分析	36
2.2.5 红外光谱分析	36
2.2.6 激光粒度分析	38
参考文献	40
第 3 章 化学沉淀法制备超细碳酸钡粉体及其形貌控制	41
3.1 化学沉淀法制备超细碳酸钡粉体	41
3.2 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 液相反应体系	42

3.2.1 钡盐浓度对碳酸钡粉体的影响	42
3.2.2 反应温度对碳酸钡粉体的影响	43
3.2.3 反应时间对碳酸钡粉体的影响	44
3.2.4 添加剂对碳酸钡粉体的影响	45
3.3 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 液相反应体系	56
3.3.1 钡盐浓度对碳酸钡粉体的影响	56
3.3.2 反应温度对碳酸钡粉体的影响	56
3.3.3 反应时间对碳酸钡粉体的影响	57
3.3.4 添加剂对碳酸钡粉体的影响	58
3.4 本章小结	66
参考文献	66
第4章 均相沉淀法制备碳酸钡粉体及其形貌控制	67
4.1 均相沉淀法制备超细碳酸钡粉体	67
4.2 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 液相反应体系	68
4.2.1 氢氧化钡浓度对碳酸钡粉体的影响	68
4.2.2 原料配比对碳酸钡粉体的影响	69
4.2.3 反应温度对碳酸钡粉体的影响	70
4.2.4 反应时间对碳酸钡粉体的影响	71
4.2.5 添加剂对碳酸钡粉体的影响	71
4.3 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$ 与 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液相反应体系	81
4.3.1 钡盐浓度对碳酸钡粉体的影响	81
4.3.2 反应温度对碳酸钡粉体的影响	82
4.3.3 反应时间对碳酸钡粉体的影响	83
4.3.4 添加剂对碳酸钡粉体的影响	84
4.4 本章小结	93
参考文献	93
第5章 利用超重力技术制备碳酸钡及其形貌控制研究	94
5.1 超重力技术制备超细碳酸钡粉体	94
5.2 结果与讨论	95
5.2.1 反应物浓度对碳酸钡粉体粒度的影响	95
5.2.2 旋转填料床转速对碳酸钡粒度的影响	96
5.2.3 碳酸钡粉体的 TG-SDTA 分析	97
5.2.4 碳酸钡粉体的 SEM 和 XRD 分析	97
5.2.5 添加 EDTA 对碳酸钡粉体的影响	98
5.3 本章小结	103

参考文献	104
第 6 章 超临界二氧化碳法制备碳酸钡的研究	105
6.1 超临界二氧化碳法制备超细碳酸钡粉体	106
6.1.1 超临界二氧化碳法制备碳酸钡	106
6.1.2 超临界二氧化碳法制备不同形貌碳酸钡	106
6.2 超临界二氧化碳法制备工艺对碳酸钡的影响	107
6.2.1 反应温度对碳酸钡粉体的影响	107
6.2.2 反应压力对碳酸钡粉体的影响	108
6.2.3 反应时间对碳酸钡粉体的影响	108
6.2.4 超临界与常温常压条件下制备碳酸钡粉体的 XRD 分析	111
6.3 添加剂对碳酸钡粉体颗粒的影响	111
6.3.1 碳酸钡粉体的热分析	111
6.3.2 碳酸钡粉体的 SEM 分析	113
6.3.3 碳酸钡粉体的 XRD 分析	115
6.3.4 碳酸钡粉体的 FT-IR 分析	116
6.3.5 形貌控制机理初步分析	118
6.4 本章小结	119
参考文献	119
第 7 章 微生物诱导法制备碳酸钡的研究	121
7.1 实验原理	121
7.2 实验过程	122
7.2.1 实验试剂	122
7.2.2 实验步骤	122
7.3 结果与分析	122
7.3.1 钡盐浓度对碳酸钡颗粒形貌的影响	122
7.3.2 原料对比对碳酸钡颗粒形貌的影响	123
7.3.3 反应时间对碳酸钡颗粒形貌的影响	124
7.3.4 反应温度对碳酸钡颗粒形貌的影响	125
7.3.5 添加剂对碳酸钡颗粒形貌的影响	126
7.4 本章小结	128
参考文献	129
第 8 章 碳酸钡疏水性表面改性的研究	130
8.1 碳酸钡疏水性表面改性	130
8.1.1 碳酸钡疏水性表面改性的实验过程	130
8.1.2 疏水性碳酸钡的表征方法	131

8.2 硬脂酸对碳酸钡表面疏水性改性的研究	132
8.2.1 工艺条件对疏水性改性效果的影响	132
8.2.2 硬脂酸对碳酸钡表面疏水性改性效果的表征	134
8.2.3 硬脂酸疏水性改性机理分析	139
8.3 月桂酸对碳酸钡表面疏水性改性的研究	140
8.3.1 工艺条件对疏水性改性效果的影响	140
8.3.2 月桂酸对碳酸钡表面疏水性改性效果的表征	141
8.4 铝酸酯偶联剂对碳酸钡表面疏水性改性的研究	144
8.4.1 工艺条件对疏水性改性效果的影响	144
8.4.2 铝酸酯偶联剂对碳酸钡表面疏水性改性效果的表征	146
8.5 本章小结	148
参考文献	149
第9章 结论	151
附录	155
附录1 工业碳酸钡质量指标	155
附录2 工业高纯碳酸钡质量指标	155
附录3 化学试剂碳酸钡质量指标	156

第 1 章 绪 论

钡(Ba)为元素周期表中第五周期ⅡA族的元素(碱土金属),原子序数为56,相对原子质量为137.33。金属钡通常为白色,稍具光泽,具有延展性;相对密度为3.51,熔点为850℃,化合价为+2。钡的化学性质活泼,易氧化,与水作用相当剧烈,生成氢氧化钡并放出氧,溶于酸而生成盐;用于制造钡盐、烟火、合金等,也是精炼钢、铁、铜的优良的去氧和去杂质剂。钡在自然界中主要以硫酸盐和碳酸盐形式存在。工业上生产的钡的化合物主要有碳酸钡、氢氧化钡、氯化钡、钛酸钡、硫酸钡、硬脂酸钡等40多种。我国生产的钡盐品种有十几种,其中氯化钡、碳酸钡、氢氧化钡的用途最为广泛,销量日益剧增,但仍不能满足市场需求。钡盐工业在我国已从20世纪50年代的天津、自贡两家氯化钡厂,发展到至今的百余家,广泛用于电子、国防、烟火、机械、军工、冶金、两碱、油漆、油墨等工业领域。我国现已查明的钡矿藏居世界首位,其中重晶石矿主要产于河南、河北、贵州、四川、重庆、陕西等地;毒重石矿为世界稀有,主要产于跨川渝陕三地的大巴山脉,如四川的万源、重庆的城口、陕西的紫阳和安康等地区,其丰富的蕴藏量可供开采数百年,从20世纪80年代正式开采以来,产量逐年增大。

碳酸钡是重要的基本化工原料之一,也是最为重要的钡盐之一。它的应用涉及钡盐、皮革、光学玻璃、陶瓷、电子管和钡铁氧体等领域,同时还应用于制备超导体和陶瓷材料的前驱体材料^[1-3]。碳酸钡在我国已有六十多年的生产历史。我国的钡盐资源丰富,居世界前列,我国也是碳酸钡的生产和消费大国。随着其他行业的发展,碳酸钡的应用领域日益扩大,对其质量的要求也越来越高。碳酸钡工业正朝着提高质量、简化工艺、降低能耗和开发专用产品的精细化方向发展。

碳酸钡产品大体上可分为粉状碳酸钡、粒状碳酸钡和高纯碳酸钡。按结晶形态,碳酸钡也可分为无定形和结晶形,其中结晶碳酸钡又分为 α 、 β 、 γ 三种结晶形态^[4],工业品为白色粉末,相对密度为4.43。 α 型熔点为1740℃(90.9×10⁵Pa),982℃时 β 型转化成 α 型,811℃时 γ 型转化成 β 型。碳酸钡几乎不溶于水,不溶于乙醇,微溶于含有二氧化碳的水,能溶于氯化铵或硝酸铵溶液生成配合物;1450℃时分解为氧化钡和二氧化碳;遇酸分解,与硫酸作用产生白色硫酸钡沉淀;有毒。

1.1 碳酸钡的基本性质及应用

1.1.1 普通碳酸钡的应用

1. 电子行业

碳酸钡具有较强的 X 射线屏蔽能力,在彩色电视机或计算机显像管玻壳中加入碳酸钡,能有效地吸收高压电流下产生的 X 射线。碳酸钡也可用于生产放射线过滤器,吸收高强度的放射线。用作射线屏蔽材料的碳酸钡一般纯度要求不是很高,达 97% 以上即可。高纯碳酸钡主要用于对质量要求高的电容器领域,其中铁杂质含量的多少对这些产品有决定性的影响。在微型化、毫米级芯片电容式电容器上必须使用纯度为 99.99% 的高纯碳酸钡。碳酸钡用作生产垂直磁化用钡铁氧体的原料时,其中的锶、钠杂质含量很少,粒度须在一定范围内^[5-9]。

2. 玻璃和陶瓷行业

在玻璃制造中,碳酸钡用作焙烧添加剂,能增加可浇注性。加入碳酸钡可提高玻璃的质量,使玻璃折射率更高、硬度更大,改善玻璃的性能和耐刻划性。在生产光学特殊玻璃时,碳酸钡是氧化钡的重要来源。在结构陶瓷的生产中使用粉状碳酸钡可改进瓷砖的硬度、耐磨性和化学品腐蚀性。在陶瓷中加入碳酸钡可减少气孔和气泡、改善半透明性、扩大烧结范围、增加热膨胀系数。用钡作釉料可提高釉的烧结和耐磨能力,色泽牢固、光亮稳定。

3. 化工原料的生产

碳酸钡可用于三聚磷酸钠的生产,在湿法磷酸中除去硫酸根。碳酸钡用于铁酸盐的生产时,可改善其磁学性能。碳酸钡还用于其他钡化学品(如硝酸钡和氯化钡)以及涂料和颜料等的生产。

4. 其他行业

在水的净化和“三废”处理中,碳酸钡用作除硫酸根的沉淀剂。碳酸钡可用于钢铁渗碳和金属表面处理。它也是制造搪瓷、橡胶、抛光剂的辅助原料。在焊剂中加入碳酸钡可增强其弹性,改善其外观,并能增加其耐腐蚀性。

1.1.2 超细碳酸钡的应用

超细碳酸钡是指平均粒度小于 $1\mu\text{m}$ 或达到纳米数量级的碳酸钡。其主要用途是^[6]:①彩色显像管、显示器(屏),由于超细纳米碳酸钡具有较强的 X 射线屏蔽功能,能有效地吸收高压电流产生的 X 射线、 α 射线,对人体有保护作用;②磁性材

料,纳米碳酸钡粉体具有优异的磁学特性,用它制成的钡铁氧体具有高矫顽场强及磁学性能优异的特点;③结构陶瓷,可以改进强度,增加耐磨性和化学腐蚀性,并且可减少生产过程的气泡和气孔,扩大烧结范围,增加热膨胀系数;④釉料,可提高釉的烧结和耐磨能力,使釉料色泽牢固,光亮稳定;⑤陶瓷电器,具有较大的介电常数和温度特性,可使其具有小型、轻质、大容量和高频率等特点;⑥光学、特种玻璃,可改善玻璃品质,增强光学性能,使玻璃折射率更高,硬度更大;⑦电子工业,可以作为传感器材料,最近报道纳米碳酸钡作为传感器材料已经应用到 CTL 传感器上,用来测定乙醛在空气试样中的痕迹,显示了很高的灵敏度和选择性^[10];⑧其他领域,如涂料、塑料、橡胶、特殊用纸等领域同样有着广泛而经济的应用。

同时,不同形貌的碳酸钡有着不同的用途,不同的使用领域对碳酸钡形状的要求也不相同。例如,柱状碳酸钡分散性好,聚集现象少,很少出现过度烧结现象,多用于一般工业行业,适合烧制重质陶瓷;球状的高纯超细碳酸钡在 PTC 热敏电阻元件的生产中使用较多,它可使电容器具有较高的介电常数和温度特性;针状超细碳酸钡多用于微电子工业及塑料、橡胶、涂料等的填料;而片状碳酸钡晶体活性较高,易与二氧化钛混合生成分散均匀的钛酸钡粉体^[11];絮状碳酸钡具有防尘、防火的功能等。

1.1.3 碳酸钡市场

我国现已查明的钡矿藏量居世界首位,其中碳酸钡矿主要产于重庆、四川、陕西等地,我国是世界上最大的碳酸钡生产国和出口国,但远不是一个生产强国。我国有碳酸钡生产企业 40 余家,但能与国外同类企业相抗衡的屈指可数,达到经济规模的企业仅有三四家。我国碳酸钡产品结构单一,技术含量低,高纯度碳酸钡极少,国内只有 2 家生产,虽然有些工厂也在研究生产高纯度碳酸钡,但由于缺乏工业化生产装置,因而稳定性较差。高纯度碳酸钡(电子级产品)多为德国、意大利和日本公司生产,国内需求依赖进口,市场供不应求。

高纯度纳米碳酸钡是在高纯度碳酸钡基础上,生产出粒度均匀、细小的纳米粉末产品,即在高纯度碳酸钡的基础上富有特殊效应。由于其具有不同于常规的特殊功能和优良性能,因而广泛用于电信、电容器、集成电容器、PIC 电子陶瓷、液晶电视、电子元器件、彩色电视机显像管、液晶显示屏、磁性材料、结构陶瓷、釉料、光学玻璃、涂料、塑料、橡胶、特殊用纸等行业。仅有的河北、上海等几家小规模生产高纯度碳酸钡的企业,年产量不能适应生产需要,且生产工艺落后、成本高、产品质量不稳定,国内市场缺口很大,缺口部分主要依赖进口。国内生产高纯度纳米碳酸钡粉末材料的研究尚处于起步、试制阶段,工业化生产短期内难以实现,而国内外市场需求又非常巨大。随着科技的进步、电子工业的迅猛发展、新能源的开发、纳米光学玻璃和纳米高档涂料的不断需求,以及产业结构的必然调整,高纯度纳米碳

酸钡的需求将呈不断增长趋势,具有十分广阔的市场前景。

高纯钡盐系列产品的销售市场前景可观,中国无机盐工业协会的调查资料证实,我国钡盐出口量达 60%,远销美国、日本、东南亚、欧洲等 100 多个国家和地区。均以粗料出售,相比之下利润甚少,如果生产精细钡盐,利润将倍增。国内外市场的需求量远不能得到满足。

随着电子工业的迅速发展,我国碳酸钡向精细化、功能化方向发展。我国碳酸钡产品生产规模已超过 60 万 t/a,产量达 50 万 t/a。全世界碳酸钡产量为 70 万 t/a 左右,主要生产国为中国、德国、日本、美国、意大利、印度和巴西等。我国产量占世界产量的 77%。主要的消费国家和地区为日本、中国、韩国、美国、东南亚和欧洲,年总消费量约 55 万 t。世界碳酸钡的进出口总量约为 35 万 t,主要的出口国为中国、德国、印度和巴西。

2014 年 1~4 月,我国进口碳酸钡 54t,出口约 4 万 t,我国是碳酸钡出口大国,在国际市场占主导地位。2014 年我国碳酸钡产品出口量占总消费量的一半以上。1996~2014 年我国碳酸钡进出口统计见表 1-1。

表 1-1 1996~2014 年我国碳酸钡进出口统计

Table 1-1 Statistics of barium carbonate import and export in China from 1996 to 2014

年份	进口量/t	进口金额/美元	进口单价 /(美元/kg)	出口量/t	出口金额 /美元	出口单价 /(美元/kg)
1996	435	691800	1.59	114106	33332700	0.29
1997	1367	943900	0.69	151874	35655300	0.23
1998	561	554500	0.99	174581	38095900	0.22
1999	403	532662	1.32	200822	43133483	0.21
2000	328	596359	1.82	201831	41601865	0.21
2001	370	1100159	2.97	215949	44472600	0.21
2002	624	593100	0.95	233423	44952400	0.19
2003	571	613100	1.07	255403	46220900	0.18
2004	799	806328	1.01	285426	49279779	0.17
2009	140	304474	2.17	130615	35924484	0.28
2013 年 1~8 月	111	433691	3.91	92772	41316069	0.45
2014 年 1~4 月	54	182173	3.37	40907	17893094	0.44

我国碳酸钡出口量逐年增加,出口价格逐年下降,而进口与出口产品价格形成强烈反差,行业整体效益不够理想。我国是世界上最大的碳酸钡生产国和出口国,但远不是一个生产强国。随着俄罗斯、巴西、韩国、墨西哥等成为新的碳酸钡出口国,给传统的出口国(中国、德国)造成了巨大的威胁,导致国际碳酸钡市场供大于

求,各生产厂家纷纷降价以维持生存。与此同时,我国出口企业还遭到国外的反倾销调查。

我国碳酸钡产品结构单一,技术含量低,高档产品近乎空白,仅能够生产高纯级几种产品,虽然有些工厂也在研究和生产高纯碳酸钡,但稳定性较差。高纯级产品多为德国、意大利和日本公司生产,国内需求依赖进口。因此,产业的竞争对手应从世界范围的碳酸钡企业进行选择。从该产业整体上看,德国的苏威公司和美国的CPC公司是我国碳酸钡生产企业主要的直接竞争对手。

1. 国内市场

我国碳酸钡生产发展较快,生产规模逐渐向大型化发展。全国约有10家生产厂家的生产能力近50万t。国内碳酸钡产业主要有四大企业,即青岛红星化工集团有限公司、河北辛集钡盐集团有限责任公司、湖北京山楚天钡盐有限责任公司和湖南宏湘化工有限公司。其工艺路线全部为炭化法,由于炭化法使用低廉的石灰石煅烧制成二氧化碳气体,加之企业各自拥有充足的矿山资源(碳酸钡产品成本的主要构成:原料重晶石或毒重石占30%~40%;煤炭占20%~30%),因此,这四家企业最具有低成本战略的实施条件。表1-2列出了国内碳酸钡主要生产企业及生产能力。

表 1-2 国内碳酸钡主要生产企业及生产能力

Table 1-2 The main production enterprise and production capacity of barium carbonate in China

生产企业	生产能力/(万 t/a)	生产企业	生产能力/(万 t/a)
青岛红星化工集团有限公司	28	湖南大荣化工有限公司	3
河北辛集钡盐集团有限责任公司	12	山东安丘化工三厂	2.5
湖北京山楚天钡盐有限责任公司	7	山东诸城市众泰化工有限公司	2
湖南宏湘化工有限公司	6	山东枣庄市永利化工有限公司	2.5
贵州宏凯化工有限公司	5		

(1) 青岛红星化工集团有限公司是世界上最大的碳酸钡生产厂家之一,碳酸钡产品年生产能力28万t,其中湿粒9万t/a、干粒9万t/a、流体钡5万t/a、轻体钡5万t/a。尤其是湿法粒状碳酸钡产品不仅生产能力居世界之首,而且生产成本也最低。青岛红星化工集团有限公司拥有自营进出口权,与世界上20余个国家和地区有着贸易往来,出口产品品种达20余种,年出口创汇达5000万美元以上。其中碳酸钡、碳酸锶的出口量均全国第一,并占全国出口总量的40%以上。跨入全国自营进出口企业百强行列。

公司拥有总资产近12亿元,职工约4800人,年销售收入11亿元。主要产品有以钡、锶为主的电子化工原材料、油脂化工、橡胶塑料助剂、天然色素及绿色植物

精华提取、无机颜料、油漆涂料、精细化工等八大系列上百个品种,其中钡、锶盐产品分别年产 28 万 t、13 万 t,以生产规模、质量稳定性、生产成本、生产环境等创四项世界之最,被誉为“世界钡王”、“亚洲锶王”。

(2) 河北辛集钡盐集团有限责任公司原名河北辛集化工厂,建于 1947 年 3 月,1996 年 7 月经河北省人民政府批准,成立河北辛集钡盐集团,公司为集团的核心企业,属国有独资公司。公司职工 4000 余名,占地面积 79.7 万 m²,固定资产原值 3.87 亿元,是国家大型一档企业,年产钡、锶盐 18 万 t 以上,产品畅销全国并出口到世界上 60 多个国家和地区,产品以五洲牌商标注册,产品结构已形成以钡盐为主,钠盐、锶盐并重,多品种、多系列格局,并且向高、精、方面发展。公司于 2001 年通过 ISO9002 质量体系认证。

(3) 湖北京山楚天钡盐化工有限责任公司,位于湖北省京山县宋河镇,公司职工 500 余名,碳酸钡年产量 7 万 t,其中粉状碳酸钡 6 万 t/a、粒状碳酸钡 1 万 t/a。其原料重晶石来源于湖北遂州,距工厂 200km;煤炭来自山西、河南,运距平均为 500km。工厂距宋河镇 2km,对环境影响也较大,1990 年开工初期曾因硫化氢废气污染而被勒令关闭。该公司以质量求生存,粉状碳酸钡产品质量享有较高声誉,但因进入行业较晚,粒状产量少,在玻壳行业份额较少。

(4) 湖南宏湘化工有限公司是一家综合性外向型化工企业,位于湖南省衡南县,紧邻 107、322 国道和京广、湘桂铁路,交通便利。总资产近 1 亿元,占地面积 12 万 m²,共有员工 700 余人,年产粉状碳酸钡 6 万 t,硫脲 1.5 万 t,颗粒碳酸钡 2.1 万 t,二氧化硫脲 3000t,2-氰基-4-硝基苯胺 1500t,硝酸钡 5000t,年产值 1.8 亿元。其中硫脲产量居全国第一,碳酸钡居全国第三,二氧化硫脲为长江以南唯一的一家。湖南宏湘化工有限公司产品于 1998 年正式启用“宏湘”注册商标。

湖南宏湘化工有限公司主要产品是硫脲,碳酸钡是副产品,质量不高,但成本低,公路交通及铁路运输便利,所以在南方低价陶瓷市场以及出口市场占有一定份额。

2. 国际市场

国外规模较大的碳酸钡生产厂商分别是德国的苏威公司和美国的 CPC 公司。德国苏威公司年产碳酸钡 10 万 t,其中湿粒 8 万 t,粉状 2 万 t;美国 CPC 公司年产碳酸钡 5 万 t,其中湿粒 3 万 t,粉状 2 万 t。此外,墨西哥的 CMV 公司和韩国的 DSC 公司已陆续停产。

国外企业的碳酸钡生产工艺与国内略有不同。尽管都是炭化法,但国外企业采用纯度较高的二氧化碳气。德国苏威公司的二氧化碳气来自厂区内天然的二氧化碳气井,无需加工生产,成本低廉。美国 CPC 公司和其他厂家均采用购买液化的二氧化碳气体,我国碳酸钡厂采用自制二氧化碳气。还原工序的燃料均使用石

油焦(为石油精炼的剩余物),成本很低,几乎只需付运费即可得到。烧结用燃料均采用天然气,成本较航空煤油低廉,但比煤气成本要高。

(1) 德国苏威公司是国际市场主要竞争对手之一,其总公司苏威集团是比利时一家主要从事制药和化工业的跨国公司,可细分为4个部门。化学业:碳酸钠及其衍生物、碳酸钡、碳酸锶、清洁剂和氟化物等;塑料业:PVC及其化合物和其他聚合物;制药业:主治精神病、妇科病和心脏病的药品中间体及其他医药中间体和多种维生素;加工业:将公司生产的塑料加工成成品或半成品,用于汽车相关产品、室内装饰、管道等。

苏威集团于2002年实现销售收入87亿欧元,净利润3.98亿欧元,销售收入的85%来自于竞争地位处于世界领先(前三位)的产品,其中化学业占32%、塑料业占30%、制药业占20%、加工业占18%。截至2002年年底,公司总资产为110亿欧元,股东权益为39.39亿欧元。公司在世界50多个国家拥有400多个分支机构,全球雇员人数达29416人,是世界第22大化学公司和第37大制药公司。

(2) 美国CPC公司总部设在亚特兰大,年产碳酸钡5万t,主要原料重晶石依靠从亚洲进口,成本很高,但是产品质量较高。客户是美洲的玻璃和陶瓷行业。该公司善于诉讼,经常用反倾销等法律手段打击竞争者,保护美国市场。

1.2 毒重石资源概述

毒重石最早发现于16、17世纪,过去一般认为是伴生矿,较少单独存在。有资料记载表明,俄国的土库曼于18世纪发现具有40%品位的毒重石矿,英国境内苏格兰的塞特林斯顿矿山一直被公认为世界上毒重石储蓄量最丰富、品位最高的成矿区,但因长期开采已近枯竭。另外据报道,美国、加拿大、澳大利亚、瑞典、德国伴有零星的毒重石存在。我国不仅重晶石储量居世界首位,而且探明有丰富的毒重石资源。1994年我国发现了一座大型的天然毒重石矿床,此矿带沿大巴山弧形断裂北侧出露,北从陕西西乡富水河,经陕西紫阳、四川万源、重庆城口、陕西镇平进入湖北竹溪,全长达300km,矿床点达40处,其地质储量之大、品位之高举世罕见。因毒重石易于开采和加工,备受国内外钡盐工业重视。因此,开发利用毒重石生产各类钡盐产品的研究比较活跃,部分新工艺、新方法已经用于工业生产。一般矿石的 BaCO_3 含量约为50.70%。根据 BaCO_3 含量大小,可将毒重石矿分为富矿($\text{BaCO}_3 \geq 66\%$)、中矿($\text{BaCO}_3 55\% \sim 65\%$)、贫矿($\text{BaCO}_3 \leq 55\%$)。我国大部分采用富矿,贫矿未得到利用,对毒重石重选和浮选、化学选矿的工艺和技术的研究还不够。

庙子钡矿位于四川省万源市,含矿岩系主要是一套下寒武统鲁家坪组(FDA21)的黑色岩建造。此建造由暗色的硅岩、毒重石岩、硅质板岩和碳质板岩组成,构成

一套完整的海底喷流热水沉积岩石组合。该组合以富含有机质和大量钙藻、蓝绿藻等低等生物为特征,毒重石矿层夹于硅岩中。

在庙子钡矿区的含矿岩系存在两种类型的剖面层序:A型剖面层序代表靠近海底热水喷流口附近的岩石组合,该组合中各类硅岩均发育,地层厚度大;B型剖面层序代表远离海底喷流口附近的岩石组合。B型剖面与A型剖面相比缺少角砾状硅岩、气孔状硅岩及块状硅岩,硅岩厚度也相对较小。钡矿层一般位于块状硅岩与条带状硅岩的过渡带。

庙子钡矿含矿岩系在矿区范围内,其岩石类型、厚度变化、岩相变化均比较复杂。含矿岩系由4部分组成:下部为硅岩(毒重石矿层位于硅岩的中上部,夹于块状硅岩和层纹状、条带硅岩之间);中部为硅岩、硅质板岩互层,此层中发育磷结核和毒重石结核;中上部为硅质板岩、碳质板岩互层,可以看到黄铁矿薄层,夹少量灰岩透镜体;上部由碳质板岩、泥质粉砂岩组成,夹较多的灰岩透镜体。在横向上,矿区中部由于发育网脉状、角砾状、气孔状、块状沥青质硅岩,因此硅岩的厚度较两侧厚,向南东、北西向硅岩厚度变小。

1.3 碳酸钡的工业生产

工业碳酸钡的主要生产方法有复分解法、毒重石法、炭化法^[12,13]。

1.3.1 复分解法

由硫化钡与碳酸铵进行复分解反应,再经洗涤、过滤、干燥等,即得到碳酸钡成品,其工艺流程如图 1-1 所示。

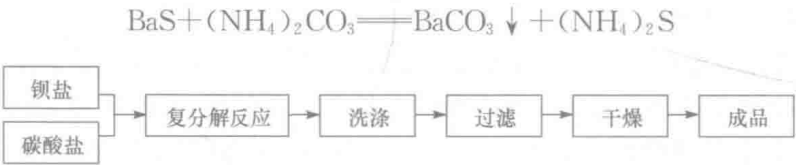
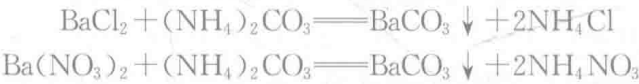


图 1-1 复分解法工艺流程图

Figure 1-1 Flow chart of preparing by double decomposition method

也可用氯化钡和硝酸钡代替硫化钡进行复分解反应来制备碳酸钡:



以上第一种方法因直接使用硫化钡而成本较后者低,但三者共同的缺点是碳酸钡的精制步骤烦琐,且不易获得高纯度产品。

1.3.2 毒重石法

毒重石法主要有两种方法：一种是将毒重石矿粉碎后用无机酸浸取，使钡转化为可溶性的相对应酸的钡盐，与杂质分离后，再与碳酸钠或碳酸铵反应，沉淀出碳酸钡；另一种方法是将毒重石矿粉在高温下焙烧脱除二氧化碳，成为氧化钡，水浸后成为可溶性氢氧化钡，与杂质分离，经炭化沉淀出碳酸钡。产品含硫和其他杂质较少，但生产成本较高，操作条件困难。前者常耗费大量的无机酸和碳酸盐，同时又带来设备的腐蚀问题。后者由于焙烧温度高，能耗很大，而且生成的氧化钡不稳定，很容易吸收二氧化碳生成不溶性的碳酸钡，降低收率。

1.3.3 炭化法^[14]

由于复分解法成本较高，毒重石法原料紧缺，现普遍采用的是产品质量稳定，生产成本较低的炭化法。下面详细介绍炭化法生产碳酸钡的生产工艺。炭化法的生产工艺流程主要包括重晶石的还原、浸取、二氧化碳的制备、炭化和脱硫 5 个主要步骤。图 1-2 为炭化法工艺流程图。

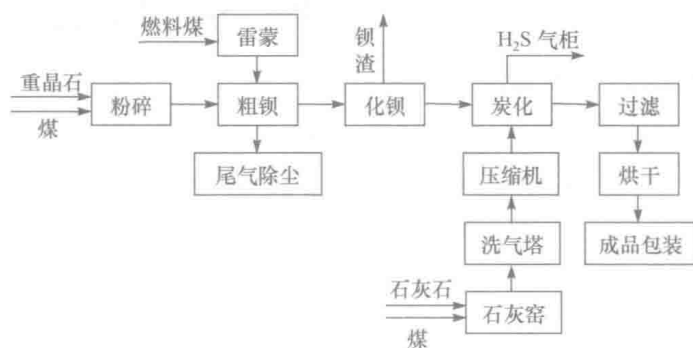


图 1-2 炭化法工艺流程图

Figure 1-2 Flow chart of preparing by carbonization method

1. 重晶石的还原

重晶石和煤在回转炉中进行还原反应，温度在 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 时，按下式反应：



由于物料中煤的作用，伴随有一氧化碳的生成：



物料不断前移，温度逐渐升高，当温度高于 800°C 时，反应速率明显加快，温度在 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 时，按下式反应：

