

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102616824 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210100571. 3

(22) 申请日 2012. 04. 09

(71) 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122 号

(72) 发明人 雷绍民 李佳 慎舟 王欢

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 乔宇 唐万荣

(51) Int. Cl.

C01F 11/46 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及矿物材料领域,具体涉及一种超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法。包括以下步骤:(1)将 325 目重晶石粉体调成矿浆,湿法超细磨矿至粒径小于 $10\mu\text{m}$;(2)对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤,烘干;(3)在烘干后的超细重晶石粉体中加入混合酸,进行搅拌氧化浸出反应处理,所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液;(4)对混合酸氧化浸出反应处理后的重晶石粉体过滤、水洗至至 pH6-7;(5)压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。该制备方法工艺流程简单可控、设备可全部国产化,易于推广,制备的重晶石产品粒度 $-10\mu\text{m}$ 大于 99%,白度达到 90% 以上。

1. 一种超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - (1) 将 325 目重晶石粉体调成矿浆,湿法超细磨矿至粒径小于 $10\mu\text{m}$;
 - (2) 对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤,烘干;
 - (3) 在烘干后的超细重晶石粉体中加入混合酸,进行搅拌氧化浸出反应处理,所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液;
 - (4) 对混合酸氧化浸出反应处理后的重晶石粉体过滤、水洗至 pH 6-7;
 - (5) 压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。
2. 根据权利要求 1 所述的超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,其特征在于:所述的 325 目重晶石粉体由重晶石原矿经洗矿、破碎、跳汰重选、磨矿、浮选后得到。
3. 根据权利要求 1 所述的超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的矿浆浓度为 50%-70%,超细磨矿时间为 1-2 小时,转速为 700-900r/min。
4. 根据权利要求 1 所述的超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的混合酸中硫酸的浓度为 1.0-3.0mol/L,氢氟酸的浓度为 0.3-2.0mol/L、草酸的浓度为 0.1-0.5mol/L。
5. 根据权利要求 1 所述的超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中超细重晶石粉体与混合酸的质量比即固液比为 1:1.5-1:2.5。
6. 根据权利要求 1 所述的超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的氧化浸出反应温度为 70-90°C,所述的氧化浸出反应时间为 1-4 h。
7. 根据权利要求 1 所述的超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,其特征在于:所述的步骤(4)还包括将一次滤出的酸性母液作为混合酸可用于循环再氧化浸出反应处理。
8. 根据权利要求 1 所述的超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中的洗涤用水为去离子水,采用少量多次的洗涤方式。

一种超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及矿物材料领域,具体涉及一种超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法。

背景技术

[0002] 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。目前的重晶石矿物主要在石油化工等低附加值领域应用,如重晶石加重剂、含钡的化工产品等,而超微细高白度活性重晶石粉体由于有良好的性能(粒度微细、大比表面积、高化学活性、高白度),主要应用于涂料、造纸、橡胶、医药等工业部门;近年也拓展应用到隐身材料、防辐射材料等军工高科技领域。

[0003] 传统的物理或物理化学分离法(如手选、重选、磁选、浮选、化学浸出等)都无法生产出超微细高白度活性重晶石粉体。目前应用较广泛的在酸性条件下加入漂白剂(连二亚硫酸钠)进行氧化还原反应制备高白度重晶石的方法同样存在成本高、工艺复杂、技术指标不稳定、操作条件难以控制的问题。

[0004] 针对高科技领域对重晶石粉体材料的新技术需求,研究开发一种工艺流程简单可控,易于推广的制备超微细高白度活性重晶石粉体的方法,可为高附加值高效利用重晶石资源提供条件。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对我国现有重晶石制备方法存在的缺陷,提供一种工艺流程简单可控,易于推广的超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法。该制备方法制备的重晶石产品粒度 $-10\mu\text{m}$ 大于99%,白度达到90%以上。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:

一种超微细高白度活性重晶石粉体的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 将325目重晶石粉体调成矿浆,湿法超细磨矿至粒径小于 $10\mu\text{m}$;
- (2) 对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤,烘干;
- (3) 在烘干后的超细重晶石粉体中加入混合酸,进行搅拌氧化浸出反应处理,所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液;
- (4) 对混合酸氧化浸出反应处理后的重晶石粉体过滤、水洗至至pH 6-7;
- (5) 压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。

[0007] 按上述方案,所述步骤(1)中的325目重晶石粉体是由重晶石原矿经洗矿、破碎、跳汰重选、磨矿、浮选后得到的。

[0008] 按上述方案,所述步骤(1)中的矿浆浓度为50%-70%,超细磨矿时间为1-2小时,转速为700-900r/min。

[0009] 按上述方案,所述步骤(3)中的混合酸中硫酸的浓度为1.0-3.0mol/L,氢氟酸的浓度为0.3-2.0mol/L、草酸的浓度为0.1-0.5mol/L。

[0010] 按上述方案,所述步骤(3)中超细重晶石粉体与混合酸的质量比即固液比为 1:1.5-1:2.5。

[0011] 按上述方案,所述步骤(3)中的氧化浸出反应温度为 70-90℃,所述的氧化浸出反应时间为 1-4 h。

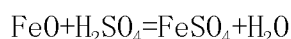
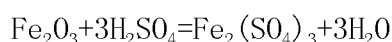
[0012] 按上述方案,所述的步骤(4)中将一次滤出的酸性母液作为混合酸用于循环再氧化浸出反应处理。

[0013] 按上述方案,所述步骤(4)中的洗涤用水为去离子水,采用少量多次的洗涤方式。遵从少水多洗的原则,即可节约用水又可达到确保洗涤充分的目的。

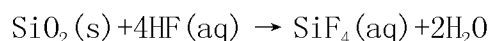
[0014] 由于重晶石是透明、硬度大、难磨的矿物,因此,本发明通过超细磨矿环节处理可最大限度将杂质矿物从重晶石聚合物中解离出来,为后续提纯分离创造有利条件。进而采用混合酸进行氧化浸出反应处理直接浸出已解离的杂质金属矿物元素,可强化氧化浸出效率,由此避免了用连二亚硫酸钠作为还原反应剂的工艺,同时简化了提纯工艺,降低了成本并大大降低了对环境的不利影响。

[0015] 具体地,本发明中氧化浸出反应所采用的混合酸中的氢氟酸具有溶解氧化物(主要如 SiO_2)以及大部分金属膜的能力,因此在混合酸中加入氢氟酸,既可将 SiO_2 转化为 SiF_4 去除(反应方程式如下),又能溶解重晶石粉体表面或缝隙中的薄膜铁。此时,混合酸中的硫酸则更易与铁、铝、镁等金属杂质元素反应,将其转化为可溶于水的化合物,经去离子水洗涤去除后,可达到增白的效果。此外,重晶石粉体中铁杂质主要以含铁的氧化物如 Fe_2O_3 、 FeO 等形式存在,混合酸中的草酸可与 FeO 在转化过程中产生的 Fe^{2+} 作用形成稳定的水溶性双草酸络铁螯合离子 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (反应方程式见下),过滤随溶液排出,从根本上避免了重晶石产品“返黄”现象的产生,也为最终制备得到超微细高白度活性重晶石粉体提供有利条件。

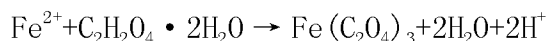
[0016] 硫酸与含铁氧化物的反应:



氢氟酸与二氧化硅的反应:



草酸与二价铁离子的反应:



本发明的优点和积极效果体现在:

本发明得到的重晶石产品粒度 $-10\mu\text{m}$ 大于 99%,白度达到 90% 以上,可广泛用于高档油漆,合成钡盐、国防军工、高级填料等领域;

工艺流程简单、操作条件容易控制、工艺所需设备可全部国产化,便于推广应用;

生产过程中产生的工业废水不含有机物,易于吸附净化和中和处理而回收再利用,工艺环保,污染小。

具体实施方式

[0017] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例;也不应视为对本发明的限制。

[0018] 实施例 1：

(1) 将重晶石原矿经洗矿、破碎、跳汰重选、磨矿、浮选后得到 325 目重晶石粗精矿粉体；

(2) 将上述破碎后的重晶石粗精矿制成矿浆浓度为 60% 的矿浆，以转速 800r/min 湿法超细磨矿 1.5 小时；

(3) 对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤，烘干；

(4) 以固液比为 1:2 在上述超细重晶石粉体中加入混合酸于 90℃ 搅拌氧化浸出反应处理 3.5 小时，所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液，所述的混合溶液中硫酸的浓度为 1.5mol/L，氢氟酸的浓度为 0.5mol/L，草酸的浓度为 0.2mol/L；

(5) 对混合酸氧化浸出反应处理后的重晶石粉体过滤、去离子水洗涤至 pH 6-7，其中过滤得到的一次滤出酸性母液可用于循环再氧化浸出处理；所述的洗涤液在排放前经碱性中和至 pH 为 6-7，达到工业废水排放标准后再予排放；

(6) 压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。

[0019] GSL-101 激光粒度测试仪测定粉体的平均粒径为 4.69 μ m，YQ-Z-48A 白度仪测定粉体的白度为 90.89%。

[0020] 实施例 2：

(1) 将重晶石原矿经洗矿、破碎、跳汰重选、磨矿、浮选后得到 325 目重晶石粗精矿粉体；

(2) 将上述破碎后的重晶石粗精矿制成矿浆浓度为 50% 的矿浆，以转速 900r/min 湿法超细磨矿 2 小时；

(3) 对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤，烘干；

(4) 以固液比为 1:2 在超细重晶石粉体中加入混合酸于 90℃ 搅拌氧化浸出反应 3 小时，所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液，所述的混合溶液中硫酸的浓度为 1.7mol/L，氢氟酸的浓度为 1.0mol/L，草酸的浓度为 0.1mol/L；

(5) 对混合酸氧化浸出反应后的重晶石粉体过滤、去离子水洗涤至 pH 6-7；

(6) 压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。

[0021] GSL-101 激光粒度测试仪测定粉体的平均粒径为 5.12 μ m，YQ-Z-48A 白度仪测定粉体白度为 91.46%。

[0022] 实施例 3：

(1) 将重晶石原矿经洗矿、破碎、跳汰重选、磨矿、浮选后得到 325 目重晶石粗精矿粉体；

(2) 将上述破碎后的重晶石粗精矿制成矿浆浓度为 70% 的矿浆，以转速 700r/min 湿法超细磨矿 1 小时；

(3) 对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤，烘干；

(4) 以固液比为 1:2 在超细重晶石粉体中加入混合酸于 85℃ 搅拌氧化浸出反应 3.5 小时，所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液，所述的混合溶液中硫酸的浓度为 1.5mol/L，氢氟酸的浓度为 1.5mol/L，草酸的浓度为 0.5mol/L；

(5) 对混合酸氧化浸出反应后的重晶石粉体过滤、去离子水洗涤至 pH 6-7；

(6) 压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。

[0023] GSL-101 激光粒度测试仪测定粉体的平均粒径为 $6.73\mu\text{m}$, YQ-Z-48A 白度仪测定粉体白度为 91.60%。

[0024] 实施例 4:

(1) 将重晶石原矿经洗矿、破碎、跳汰重选、磨矿、浮选后得到 325 目重晶石粗精矿粉体;

(2) 将上述破碎后的重晶石粗精矿制成矿浆浓度为 60% 的矿浆, 以转速 800r/min 湿法超细磨矿 1.5 小时;

(3) 对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤, 烘干;

(4) 以固液比为 1:1.5 在超细重晶石粉体中加入混合酸于 70°C 搅拌氧化浸出反应 4 小时, 所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液, 所述的混合溶液中硫酸的浓度为 3.0mol/L , 氢氟酸的浓度为 0.3mol/L , 草酸的浓度为 0.2mol/L ;

(5) 对混合酸氧化浸出反应后的重晶石粉体过滤、去离子水洗涤至 pH 6-7;

(6) 压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。

[0025] GSL-101 激光粒度测试仪测定粉体的平均粒径为 $6.83\mu\text{m}$, YQ-Z-48A 白度仪测定粉体白度为 91.57%。

[0026] 实施例 5:

(1) 将 325 目重晶石粗精矿粉体制成矿浆浓度为 60% 的矿浆, 以转速 800r/min 湿法超细磨矿 1.5 小时;

(2) 对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤, 烘干;

(3) 以固液比为 1:2.5 在超细重晶石粉体中加入混合酸于 90°C 搅拌氧化浸出反应 5 小时, 所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液, 所述的混合溶液中硫酸的浓度为 2.0mol/L , 氢氟酸的浓度为 2.0mol/L , 草酸的浓度为 0.3mol/L ;

(4) 对混合酸氧化浸出反应后的重晶石粉体过滤、去离子水洗涤至 pH 6-7;

(5) 压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。

[0027] GSL-101 激光粒度测试仪测定粉体的平均粒径为 $7.49\mu\text{m}$, YQ-Z-48A 白度仪测定粉体白度为 91.68%。

[0028] 实施例 6:

(1) 将 325 目重晶石粗精矿粉体湿法超细磨矿 1.5 小时;

(2) 对上述湿法超细后的重晶石浆液进行过滤, 烘干;

(3) 在超细重晶石粉体中加入混合酸于 70°C 搅拌氧化浸出反应 3.5 小时, 所述的混合酸为硫酸、氢氟酸和草酸的混合溶液, 所述的混合溶液中硫酸的浓度为 2.5mol/L , 氢氟酸的浓度为 0.5mol/L , 草酸的浓度为 0.5mol/L ;

(4) 对混合酸氧化浸出反应后的重晶石粉体过滤、去离子水洗涤至 pH 6-7;

(5) 压滤、烘干即为超微细高白度活性重晶石粉体。

[0029] GSL-101 激光粒度测试仪测定粉体的平均粒径为 $7.12\mu\text{m}$, YQ-Z-48A 白度仪测定粉体白度为 91.43%。