

工业技术

微型反应器在沉淀硫酸钡生产中的应用

冯伦伟¹, 万洋², 张松², 张波², 陈周², 谢燕^{1*}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州红星发展股份有限公司, 贵州 安顺 561206)

摘要:针对传统沉淀硫酸钡生产过程中存在能耗大、反应过程难以控制、硫酸钡产品批次间差异大、杂质多、粒径分布宽等问题,创新采用微型反应器来改进传统芒硝法生产硫酸钡工艺。利用微型反应器具有高效传质与传热的特点,通过精准控制物料配比及反应条件,形成条件可控、高通量的物料微腔并流连续合成硫酸钡的生产技术。微型反应器体系内物料 BaS 和 Na₂SO₄ 充分混合且受热均匀,保证了反应过程的一致性,具有产率高、稳定性好、产品一致性及均匀性好、能耗少、反应体积小等优点,能提高合成效率与产量,提升硫酸钡产品品质,实现大规模连续生产。

关键词:微型反应器;沉淀硫酸钡;芒硝法

中图分类号:TQ132.35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)07-0218-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.038

Application of microreactor in production of precipitated barium sulfateFENG Lun-wei¹, WAN Yang², ZHANG Song², ZHANG Bo², CHEN Zhou², XIE Yan^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

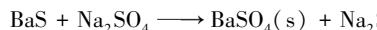
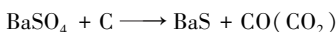
2. Guizhou Red Star Development Co., Ltd., Anshun 561206, China)

Abstract: In response to the problems such as high energy consumption, uncontrollable reaction process, large batch differences, multiple impurities, and wide particle size distribution in traditional precipitation barium sulfate production process, a microreactor is innovatively adopted to modify the traditional mirabilite method for producing barium sulfate. By utilizing the efficient mass and heat transfer characteristics of microreactor, a production technology for continuously synthesizing barium sulfate through controlled and high-throughput material microcavities is established through precisely controlling material ratio and reaction conditions. BaS and Na₂SO₄ have fully mixed each other and are uniformly heated in the microreactor system, ensuring the consistency of the reaction process. It has the advantages of high yield, good stability, good product consistency and uniformity, low energy consumption, and small reaction volume. In addition, it can improve the synthesis efficiency and yield, improve the quality of barium sulfate products, and achieve large-scale continuous production.

Key words: microreactor; precipitated barium sulfate; mirabilite method

沉淀硫酸钡是以重晶石为原料,通过化学方法加工获得的一种重要无机化工产品,具有化学惰性强、耐酸碱、高白度、高比重、能吸收有害射线等特性^[1],被广泛应用于涂料、造纸、塑料、防辐射材料等领域^[2-4]。

目前国内沉淀硫酸钡生产主要采用芒硝法、碳酸钡-硫酸法、硫化钡-硫酸法等几种生产工艺^[5]。其中芒硝法因生产工艺简单、技术成熟、生产成本低,是应用最广泛的生产工艺。传统芒硝法工艺是将重晶石碳热还原制得的硫化钡溶液和硫酸钠溶液,用泵以一定流量比例输送至反应釜内进行复分解反应,再将制得的硫酸钡和硫化钠浆液进行固液分离,固体经洗涤、干燥、粉碎后得到沉淀硫酸钡产品^[6]。主要涉及反应如下:



传统芒硝法生产出的沉淀硫酸钡白度较高,但产品存在杂质多、黑点多、粒径分布宽(平均粒径 0.5~1.6 μm)、味道大等问题,只能作为一般涂料使用,限制了在高档油漆、涂料中的应用。为了克服传统芒硝法生产硫酸钡的技术缺陷,经过技术攻关和工业化试验,应用自行研制的微型反应器来改进传统芒硝法生产工艺,利用微型反应器的高效传质与传热能力制备出具有均匀分布和聚集性的硫酸钡产品,形成硫酸钡连续合成特有生产技术,取得良好效果。

1 传统芒硝法合成工艺存在的问题

传统芒硝法一般采用间歇釜式合成工艺,即通过泵压将硫化钡溶液和硫酸钠溶液输进反应釜中进

收稿日期:2023-10-11;修回日期:2024-05-07

基金项目:贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2021]一般 304)

作者简介:冯伦伟(1996-),男,硕士生;谢燕(1974-),女,硕士,副教授,研究方向为矿产资源高效利用,通讯联系人,xyie2010@163.com。

行反应,而泵压物料最大的缺点是存在压力不均匀等现象,会导致流量不稳定、反应过程难控制,产生硫化钡溶液与硫酸钠溶液混合不均匀的不良后果。因此终端产品存在粒径大、分布宽、分散性差等缺点,导致在下游产品中的应用性能欠佳^[7]。另外,间歇式合成还存在产品批次间差异大、过程效率低和设备占地面积大等问题。

2 微型反应器合成工艺技术特征

化学工业中广泛使用的化学过程之一是反应结晶,通过2个液相接触来进行反应。在此过程中,产品的质量取决于反应发生前反应物混合的均匀性。因此,为了达到更高水平的微混合质量和减少在微观尺度上的停留时间,可通过微型反应器改进微空间中的各种单元操作和反应,小型化学反应器为化学物质的合成提供了可控、高通量的方法^[8-9]。微型反应器是指通过微加工和精密加工技术制造的小型反应系统,由于内部含特定的微结构,比表面积大,使得微型反应器的混合效率、传热能力、安全性与集成放大等方面相较于传统釜式反应器具有很大的优势^[10]。微型反应器工艺是在物料连续流动状态下完成混合反应,可精准控制反应时间;微型反应器具备高效传质与传热能力,体系内物料混合良好且受热均匀,保证了反应过程的一致性,能在更短的时间内产生更纯净的产物,具有产率高、稳定性好、产品一致性及均匀性好、能耗少、反应体积小等特点^[11]。

基于微型反应器上述优点,利用现有生产技术及工艺,将传统芒硝法的生产工艺与微型反应器相结合,通过微型反应器实现物料BaS和Na₂SO₄的微腔并流连续合成硫酸钡技术。既可以利用现有的“芒硝法”生产线,仅通过改进部分生产设备就可完成新工艺整套设备需求,也可以利用微型反应器作为反应发生器的技术优点得到高品质硫酸钡产品。自主研发的RS400-800微型反应设备示意图如图1。

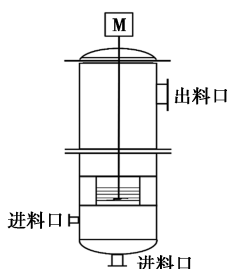


图1 微型反应器结构示意图

3 生产应用

3.1 工艺流程

硫化钡溶液和硫酸钠溶液经自控装置精确计量、配比,采用高位差自流进微型反应器反应,这样就严格控制了反应液配比和流速,装置内的原料始终处于稳定状态,反应温度恒定,形成的晶种可以以颗粒形式均匀分布在反应器内,为硫酸钡的连续生产提供了理想的反应条件;反应设备为密闭空间,可以避免副反应的发生,各项反应参数始终保持在设定状态,使得整个反应过程完全可控;为了使反应更为充分,增加了熟化环节,解决传统法制备过程中出现的颗粒分布不均匀、存在黑点杂质和气味等问题,使得最终硫酸钡产品均匀度更好、纯度更高。工艺流程示意图如图2。

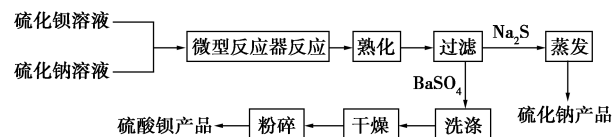


图2 工艺流程示意图

3.2 生产工艺参数

表1、表2为多次工业化试验后优化所得微型反应器合成反应和熟化罐熟化工艺参数。在硫酸钡生产过程中通过设定连续合成工艺最佳参数、控制硫酸钠微过量程度,从而使合成过程中游离钡的浓度变为可控,进一步控制最终产物(硫酸钡)的结晶方向。增加熟化过程,目的是通过适当保温,促使微过量硫酸钠进一步向硫酸钡晶体微粒内部扩散,进而消解未反应芯,提高原料转化率和均匀性。

表1 微型反应器合成反应工艺参数

原料	温度/ ℃	浓度/ (g·L ⁻¹)	波美度/ Bé	澄清度	流量/ (m ³ ·h ⁻¹)
硫化钡溶液	65±5	125±5	14±1	澄清	12~16
硫酸钠溶液	65±5	370~380	28±1	无色澄清	3~6
转速	400±5 r/min				
反应终点	硫酸钠溶液微过量				

表2 熟化工艺参数

硫酸钡 质量分数/%	熟化时间/ h	工作温度/ ℃	搅拌方式	搅拌速度/ (r·min ⁻¹)
11.1	3	60	浆式搅拌	30

3.3 生产数据对比

微型反应器合成工艺与传统釜式反应器工艺生产沉淀硫酸钡的生产对比数据见表3~表5,2种制备工艺生产的硫酸钡产品粒径分布如图3所示。

表 3 2 种制备工艺硫酸钡产品主要技术指标对比

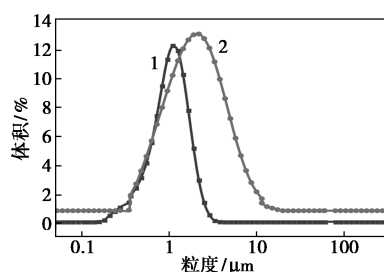
项目	优等品 技术指标	传统釜式 反应器	微型反应器
外观	白色粉末	白色粉末, 存在颗粒分布 不均匀情况	白色粉末, 白度更高、粒 径更细
硫酸钡/%	≥98.0	98.3	98.9
105℃挥发物/%	≤0.2	≤0.1	≤0.1
吸油量/[g·(100 g) ⁻¹]	≤25	≤16	≤16
水溶物/%	≤0.3	≤0.2	≤0.1
铁/10 ⁻⁶	≤30	≤10	≤5
硫化物/%	≤0.003	≤0.001	≤0.001
pH	6.5~9.0	6.0~9.0	6.5~9.0
细度/%	≤0.1	≤0.02	≤0.02
中位粒径(D ₅₀)/μm	≤2.0	0.25~1.20	0.60~0.80
白度(L*)/%	≥94.0	98.9	99.1

表 4 生产消耗定额 kWh/t

名称	传统釜式反应器	微型反应器
电	630	450

表 5 产品日产量情况表

产品名称	传统釜式反应器/t	微型反应器/t	提升率/%
硫酸钡	55	68	23.6



1—微型反应器;2—釜式反应器

图 3 2 种反应器制备硫酸钡产品粒径分布图

由生产数据可知,2 种工艺生产的沉淀硫酸钡产品质量均达到国家标准《工业沉淀硫酸钡》GB/T 2899—2017 中优等品要求。对比 2 种工艺生产数据,发现微型反应器合成工艺生产的硫酸钡不仅产品具有粒径分布更集中、杂质含量更小的优势,在产量和能耗上也具有明显优势。

颗粒的生成和沉淀过程包括成核、晶体生长、聚集 3 个步骤,这些步骤对流体混合很敏感,并且在极短的时间内完成。相较于传统釜式反应器,微型反应器内部的液体通道尺寸较小,在这样流动状态下的液体具有传热效率高、混合传递高效、反应安全等特点,大大提高了反应过程中传质传热能力,有助于生成产品粒径小、分布窄的产品。而在反应初期因

急速形成硫酸钡小颗粒,小颗粒会夹带和包裹反应液,造成晶体表面和内部的一些缺陷,在熟化过程中通过溶解和重结晶修复晶粒缺陷,从而提高了粒度分布的均匀度和产品纯度,得到高品质硫酸钡产品。另外,微型反应器工艺为连续操作,而传统釜式反应器为间歇式反应,因此,微型反应器工艺的产量有显著提升。

4 结论

对传统硫酸钡生产工艺进行相关技术改造,传统芒硝法生产工艺与微型反应器相结合,实现物料微腔并流连续合成硫酸钡技术;微反应器采取夹套多孔均等分布,使原材料混合反应时接触更充分、分布更均匀,可以较好地控制产品粒径;微反应器高效的传质传热能力使得反应始终处于稳定状态,反应温度恒定,形成的晶种颗粒均匀分布,产品一致性及均匀性好;增加钡浆熟化工艺提升硫酸钡产品纯度和均匀性;改泵压进料方式为高位自流进料方式,避免了因流速问题产生的结垢导致的压力不均等问题。

微型反应器改进传统芒硝法生产硫酸钡工艺,设备占地面积小,能耗费用低,生产效率高,可实现大规模连续生产提高生产效率;硫酸钡产品纯度和一致性更高,粒度分布更窄,产品质量满足下游高端涂料、塑料的应用领域要求。

参考文献

- [1] 刘润静,靳悦森,赵华,等.激光粒度仪测定纳米硫酸钡粉体粒度的研究[J].无机盐工业,2014,46(8):37-40.
- [2] Leng H, Wang X, Ross R D, et al. Micro-computed tomography of fatigue microdamage in cortical bone using a barium sulfate contrast agent[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2008, 1(1):68-75.
- [3] 陈焕章,孙朝利,张悦,等.纳米硫酸钡改性及其应用的研究进展[J].无机盐工业,2019,51(11):6-12.
- [4] 杜鹏,赵传山,韩文佳,等.纳米硫酸钡复合材料对改善纸张性能的研究[J].中国造纸,2020,39(12):46-52.
- [5] 尚方毓,胡昉,苏小红.浅谈国内沉淀硫酸钡生产现状及发展趋势[J].无机盐工业,2015,47(1):1-4.
- [6] 祁琪,孙青,张俭,等.超细沉淀硫酸钡的制备及研究进展[J].无机盐工业,2018,50(5):15-20.
- [7] 景晓娜.沉淀硫酸钡粒径影响因素的研究[J].盐科学与化工,2018,47(11):19-21.
- [8] 王普善.新技术增强了过程化学的能力(I)——微型反应器技术[J].中国医药技术经济与管理,2007,(2):40-46.
- [9] Jahanshahi-Anboohi J, Molaei Dehkordi A. Continuous synthesis of barium sulfate nanoparticles in a new high-speed spinning disk reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(36):16597-16609.
- [10] 陈光文,袁权.微化工技术[J].化工学报,2003,54(4):427-439.
- [11] 吴迪,高朋召.微反应器技术及其研究进展[J].中国陶瓷工业,2018,25(5):19-26. ■