

工业副产硫酸钡湿法制备碳酸钡工艺研究

张俊, 刘岩, 周堃*

(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要:为实现湿法磷酸生产过程中脱硫副产硫酸钡的高价值资源化利用,开发了一条以脱硫硫酸钡为原料、碳酸钠为转化剂,制备碳酸钡的工艺路线。通过直接转化法,重点考察了反应温度、时间、搅拌转速、碳酸钠浓度及液固比对硫酸钡转化率的影响。实验发现各参数均对转化率有显著影响,在优化条件(90℃、120 min、150 r/min、3.6 mol/L 碳酸钠、液固比 6:1)下,硫酸钡转化率最高达 96.46%,所得碳酸钡纯度为 96.18%,可返回脱硫工序循环使用。分析表明,适宜条件通过推动反应平衡正向移动并强化传质,有效提升了转化率。该工艺成功将工业副产硫酸钡转化为高附加值碳酸钡,不仅为湿法磷酸固废治理提供了新途径,也为碳酸钡的清洁生产提供了理论依据与工艺参考。

关键词:工业副产硫酸钡;碳酸钡;直接转化法;碳酸钠;湿法磷酸

中图分类号:TF19

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0262-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.043

Study on wet preparation of barium carbonate from industrial by-product barium sulfate

ZHANG Jun, LIU Yan, ZHOU Kun*

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract:To achieve high-value resource utilization of the desulfurized barium sulfate by product from wet process phosphoric acid production, this study developed a process route for preparing barium carbonate using desulfurized barium sulfate as the raw material and sodium carbonate as the conversion agent. Via the direct conversion method, the effects of reaction temperature, reaction time, stirring speed, sodium carbonate concentration, and liquid to solid ratio on the conversion rate of barium sulfate were investigated. Experiments results showed that all parameters significantly influenced the conversion rate. Under optimized conditions (90°C, 120 min, 150 rpm, 3.6 mol/L sodium carbonate, liquid to solid ratio of 6:1), the maximum conversion rate of barium sulfate reached 96.46%, and the purity of the obtained barium carbonate was 96.18%, which can be returned to the desulfurization process for recycling use. Analysis indicated that the suitable conditions enhanced the conversion rate by shifting the reaction equilibrium forward and intensifying the mass transfer process. This process successfully converts industrial by product barium sulfate into high value added barium carbonate, providing not only a new approach for managing solid waste from wet process phosphoric acid production but also a theoretical basis and technical reference for the cleaner production of barium carbonate.

Key words: industrial by-product barium sulfate; barium carbonate; direct conversion method; sodium carbonate; wet-process phosphoric acid

碳酸钡(BaCO_3)作为一种重要的基础化工原料,广泛应用于电子陶瓷、光学玻璃、磁性材料、钢铁渗碳及钡铁氧体等高端制造领域^[1-6]。随着相关产业的升级与发展,对高纯度、低成本碳酸钡的需求日益增长^[7-11]。然而,传统以天然重晶石(BaSO_4)为原料的“高温碳化还原法”,该法在 1 000~1 300℃ 的高温下利用还原剂与重晶石反应,使重晶石中的 BaSO_4 还原为 BaS , BaS 经碳化进一步制备得到碳酸钡晶体,存在能耗高、工艺流程长、并伴有含硫废气(如 SO_2 、 H_2S)排放等问题,这与当前绿色、低碳的可持续发展理念相悖^[12-13]。因此,开发一条经济、环保的碳酸钡清洁生产新路线,具有重要的现实意义。

与此同时,在湿法磷酸工业中,通常采用钡盐

(如碳酸钡或硫化钡)对生产过程中产生的含硫废气(如 SO_2)或废水进行脱硫处理^[14]。这一过程会副产大量的硫酸钡污泥。该副产硫酸钡作为一种工业固体废物,其处理与处置已成为制约相关企业绿色发展的难题之一^[15-17]。若简单堆存,不仅占用土地,还存在环境风险;若寻求有偿处理,则增加了企业的运营成本^[18-20]。因此,实现此类副产硫酸钡的高附加值资源化利用,是解决湿法磷酸行业环保压力并实现“变废为宝”的关键所在。

与天然重晶石相比,由脱硫工艺得到的副产硫酸钡具有其独特的优势:首先,它是在常温或较低温度下通过化学反应生成的,其晶体结构、颗粒形貌及反应活性往往与经过高温地质作用形成的天然矿物有所不同,可能具备更高的化学活性,为温和条件下

收稿日期:2026-01-05;修回日期:2026-03-16

作者简介:张俊(2001-),男,硕士生,研究方向为矿产资源开发与利用,2335480003@qq.com;周堃(1981-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为矿产资源开发与利用,通讯联系人,kunzhou925@163.com。

的转化提供了潜在可能;其次,将其作为原料,无需经过采矿和选矿过程,不但减少了对自然资源的开采,且符合循环经济的核心理念^[21]。

基于以上背景,本研究提出以湿法磷酸生产过程中脱硫产生的副产硫酸钡为原料,直接转化制备高价值碳酸钡的新工艺。本研究旨在克服传统高温法的弊端,探索在温和条件下实现硫酸钡到碳酸钡的高效转化。研究将系统考察转化剂浓度、反应温度、液固比及反应时间等关键参数对转化率及产品性能的影响。本工作的开展,不仅为碳酸钡的清洁生产提供了一条新路径,也为湿法磷酸工业中副产硫酸钡的高值化利用和环境污染问题的协同解决提供了理论依据与技术参考,具有显著的环境效益和经济效益。

1 实验部分

1.1 工艺流程

本实验工艺流程如图1所示。

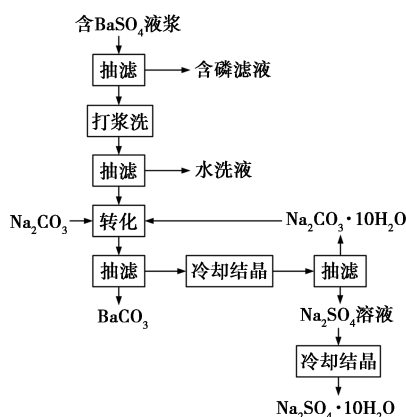


图1 工业硫酸钡制备碳酸钡工艺流程图

1.2 实验原理

硫酸钡和碳酸钡都难溶于水,且硫酸钡的溶解度 $[K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}]$ 小于碳酸钡的溶解度 $[K_{sp}(\text{BaCO}_3) = 2.5 \times 10^{-9}]$,在沉淀的转化中只能自发的由溶解度小的转化为溶解度更小的,故一般认为不能将硫酸钡转化为碳酸钡。但实验发现,将硫酸钡与饱和碳酸钠反应后,再加入过量盐酸酸溶,过滤后再加入碳酸根,有白色沉淀生成,可说明部分硫酸钡已经转化为碳酸钡沉淀^[22]。实验中,将进行酸洗除杂后的硫酸钡与饱和碳酸钠长时间高温反应后过滤,可得到纯度较高的碳酸钡沉淀,主要反应方程式如式(1)所示。

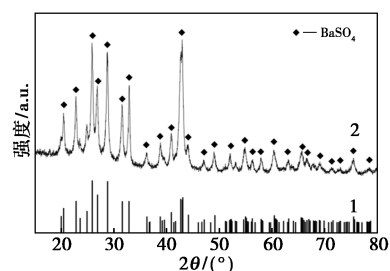


1.3 主要仪器试剂及原料

HH-4 数控恒温水浴锅(常州朗越仪器制造有

限公司);SHZ-D III循环水真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);S312-250 电动搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司);CD-UPT- II -20L 超纯水机(成都越纯科技有限公司);Icap 6300 全谱直读等离子体光谱仪(赛默飞世尔科技公司);分析纯 Na_2CO_3 (成都金山化学试剂有限公司);分析纯 HCl(四川西陇科学有限公司)。

实验以四川某企业生产湿法磷酸过程中所副产的硫酸钡为原料,对其进行了 X 射线衍射(XRD)分析(图2)。



1— BaSO_4 (PDF#04-007-7651);2— BaSO_4 产品

图2 工业副产硫酸钡 XRD 分析结果

具体成分组成通过消解后测试消解液中各离子含量确定,结果如表1所示。

表1 副产硫酸钡中主要元素质量分数

元素	Ba^{2+}	SO_4^{2-}	Al^{3+}	Ti^{4+}	Fe^{3+}	Ca^{2+}	P_2O_5	其他
含量/%	45.75	32.28	1.01	4.37	0.78	0.31	5.09	10.41

1.4 实验方法

将碳酸钠配制成 1.8 mol/L 的溶液,按照液固比=4:1与硫酸钡混合,置于水浴锅中并不断搅拌,在 50℃ 下反应 1 h 后抽滤分离得到碳酸钡产品。将得到的碳酸钡与过量的盐酸反应,抽滤,将得到的滤液稀释后采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定溶液中 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子的浓度。本实验中采用硫酸钡的转化率(α)和碳酸钡纯度(Ba^{2+} 质量分数)作为主要衡量指标,具体计算公式如式(2)和式(3)所示。

$$\alpha = [(c_2 \times v_2) / (w_1 \times m_1)] \times 100\% \quad (2)$$

式中, w_1 为含硫酸钡中的钡含量,%; m_1 为所用硫酸钡的质量,g; c_2 为滤液中 Ba^{2+} 中浓度,g/L; v_2 为滤液体积,L。

$$\text{Ba}^{2+}\% = [(c_2 \times v_2) / m_2] \times 100\% \quad (3)$$

式中, m_2 为反应所得到产品碳酸钡的质量,g; c_2 为滤液中的 Ba^{2+} 浓度,g/L; v_2 为滤液体积,L。

2 实验结果与讨论

以 Na_2CO_3 为转化剂,考察了 Na_2CO_3 转化过程中温度、时间、搅拌转速、碳酸钠浓度、 $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{BaSO}_4}$ (mL/g) 对硫酸钡转化率的影响。

初始条件设定为温度 50°C 、时间 1 h、搅拌转速 300 r/min、碳酸钠浓度 1.8 mol/L、 $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{BaSO}_4}$ (mL/g) = 4:1。

2.1 温度对硫酸钡转化率的影响

反应温度对化学反应的速率和平衡有重要影响。实验中,分别设置反应温度为 $50\sim 90^\circ\text{C}$, 10°C 梯度,其他条件为:液固比为 4:1, 1.8 mol/L 碳酸钠,转速 300 r/min, 1 h 反应时间,研究反应温度对硫酸钡转化率的影响,结果如图 3 所示。

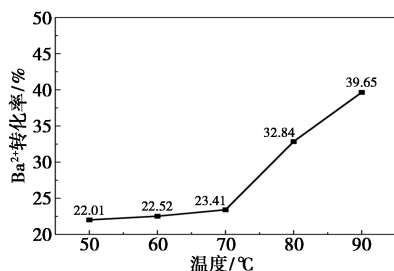


图 3 反应温度对硫酸钡转化率的影响

如图 3 所示,随着反应温度的逐步升高,硫酸钡的转化率呈现出持续上升的趋势。在温度低于 70°C 时,转化率变化较为平缓,增长幅度有限;而当温度超过 70°C 后,转化率则出现显著提升。至反应温度为 90°C 时,转化率达到最高值,为 39.65%。

从反应机理角度分析,升高温度能够加剧反应物分子的热运动,提高分子间的碰撞频率与能量,从而推动硫酸钡与碳酸钠之间的复分解反应正向进行。该过程有利于碳酸钡的生成,进而提升转化率与反应速率。然而在实际工业应用中,反应温度的选择需综合考虑能耗与反应效率之间的平衡。温度过高不仅会增加生产成本,还可能因碳酸钡热稳定性下降而导致其部分分解,生成氧化钡等副产物,反而降低转化率^[23]。因此,综合来看, 90°C 是本实验中较为适宜的反应温度。

2.2 时间对硫酸钡转化率的影响

反应时间是影响反应完成度的关键因素之一。实验中,分别设置反应时间为 $30\sim 150$ min, 30 min 梯度,其他条件为:液固比为 4:1, 碳酸钠浓度 1.8 mol/L, 转速 300 r/min, 温度 90°C , 探究反应时间对硫酸钡转化率的影响,结果如图 4 所示。

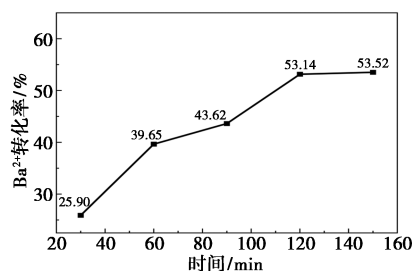


图 4 反应时间对硫酸钡转化率的影响

随着反应时间的延长,硫酸钡转化率呈逐渐上升趋势,但在反应时间达到 120 min 后趋于平稳。当反应时间为 120 min 时,转化率达到 53.14%。这一结果表明,在一定时间范围内,延长反应时间有助于推动反应正向进行,从而提高转化率;但反应时间过长则无法显著提升转化率,反而会增加能耗与生产成本^[24]。

反应时间决定了反应物在体系中相互接触与发生反应的持续时间。在复分解反应初期,反应时间的增加使反应物分子有更多机会发生有效碰撞,促进了碳酸钡的生成,转化率因此逐步提高。然而,随着反应进行,体系中未反应的硫酸钡与碳酸钠浓度逐渐降低,导致反应速率减缓。当反应达到一定程度后,若继续延长反应时间,体系中可能存在的杂质离子或副反应会导致碳酸钡发生部分溶解或转化,从而使转化率趋于稳定,甚至可能出现轻微下降^[25]。

2.3 搅拌转速对硫酸钡转化率的影响

搅拌转速主要通过影响体系的传质过程作用于反应。在本次实验当中,分别设定了转速为 $100\sim 300$ r/min, 50 r/min 梯度,其他的反应条件则设定为:液固比为 4:1, 碳酸钠浓度为 1.8 mol/L, 反应时间为 2 h, 温度维持在 90°C , 探究反应时间对硫酸钡转化率的影响,结果如图 5 所示。

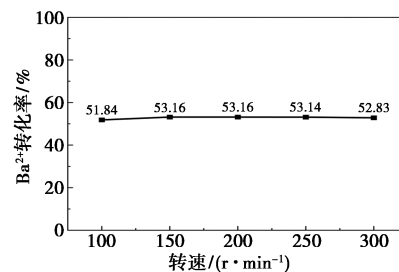


图 5 转速对硫酸钡转化率的影响

随着转速的提高,硫酸钡转化率呈现先略有上升而后逐渐趋于平稳的趋势。当转速为 150 r/min 时,转化率达到最高值,为 53.16%。转速主要影响反应体系中固相颗粒的碰撞频率与传质效率。在硫

酸钡与碳酸钠的复分解反应过程中,充分的颗粒接触是反应进行的前提。适宜的转速能够强化搅拌作用,促进硫酸钡颗粒在液相中均匀分散,从而增加反应物间的有效碰撞机会,加速离子交换与扩散过程,有利于提高反应速率与转化率。然而,过高的转速不仅无法进一步提升转化率,还可能对反应产生不利影响。从工程角度考虑,过高的转速会加剧设备磨损与能耗,降低设备使用寿命,在实际生产中并不可取^[26]。

2.4 碳酸钠浓度对硫酸钡转化率的影响

碳酸钠浓度是驱动反应平衡移动的重要热力学因素。在本次实验当中,分别设定了碳酸钠的浓度为 1.8、2.2、2.6、3.0、3.6 mol/L,其他的反应条件则设定为:液固比为 4:1,温度维持在 90℃,转速设定在 150 r/min,反应时间为 2 h,探究碳酸钠浓度对硫酸钡转化率的影响,结果如图 6 所示。

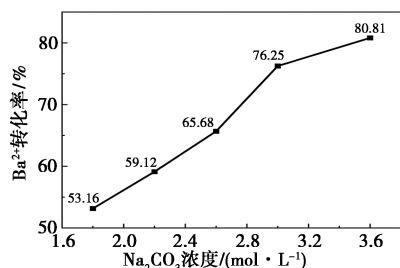


图 6 碳酸钠浓度对硫酸钡转化率的影响

碳酸钠浓度对硫酸钡的转化率具有显著影响。如图所示,随着碳酸钠浓度的增大,转化率呈现持续上升的趋势,从 53.16% 提高至 80.81%,并在浓度为 3.6 mol/L 时达到最大值。

这一现象可通过化学平衡与反应动力学的原理予以解释。硫酸钡与碳酸钠的复分解反应是一个可逆过程,其反应方向遵循化学平衡移动规律。根据勒夏特列原理,增加反应物碳酸钠的浓度,能够有效推动化学平衡向生成碳酸钡的方向移动,从而显著提高硫酸钡的转化率^[27]。此外,较高的碳酸钠浓度意味着单位体积内反应物离子(CO₃²⁻)数目更多,这不仅增加了与固体颗粒表面的有效碰撞频率,也强化了固-液界面的传质推动力,共同促进了反应速率与最终转化率的提升。因此,从经济性与反应效率综合考虑,将碳酸钠浓度控制在 3.6 mol/L 左右为本实验的适宜条件。

2.5 液固比对硫酸钡转化率的影响

液固比指的是反应体系当中液体同固体之间的比例关系,它对于反应物之间的接触面积以及反应的速率都有着重要的影响。在本次实验当中,分别

设定了液固比为 2:1、3:1、4:1、5:1、6:1 (mL/g),其他的反应条件则设定为:碳酸钠溶液的浓度为 3.6 mol/L,反应温度维持在 90℃,转速设定在 150 r/min,反应时间为 2 h,探究液固比对硫酸钡转化率的影响,结果如图 7 所示。

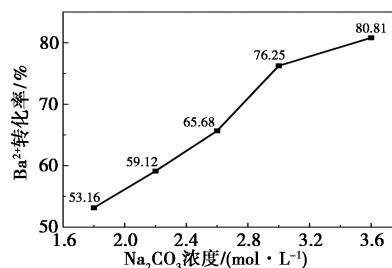
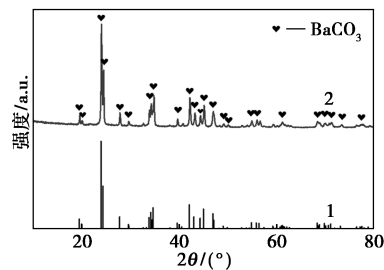


图 7 液固比对硫酸钡转化率的影响

随着液固比的不断增加,转化率呈现出上升的趋势,当液固比为 6:1 时,转化率达到最高为 96.46%。

从反应平衡的角度来看,硫酸钡与碳酸钠的复分解反应是一个可逆过程,在碳酸钠浓度不变的条件下,增大液固比意味着显著增加了溶剂总体积,这有效稀释了反应产物(特别是 Na₂SO₄) 在溶液中的浓度。根据勒夏特列原理,降低生成物浓度将驱使反应平衡向正反应方向移动,从而显著提高硫酸钡的转化率。同时,在较低的液固比下,反应体系浆料粘稠,固相颗粒分散不均,容易发生团聚,严重阻碍了离子在固-液界面的扩散与传质过程。提高液固比后,体系粘度显著下降,流动性增强,这不仅使硫酸钡颗粒得以充分分散,增大了其与碳酸根离子的有效接触面积,同时也极大地促进了 CO₃²⁻ 向颗粒表面的扩散以及 SO₄²⁻ 向溶液主体的迁移,从而全面优化了反应动力学条件^[28]。因此,综合转化效率与经济效益,将液固比控制在 6:1 左右是本反应过程的较优选择。

最终得到产品碳酸钡,酸溶后经 ICP-OES 测试纯度为 96.18%、收率为 96.46%,产品 XRD 图如图 8 所示。



1—BaCO₃(PDF#01-071-4900); 2—BaSO₄ 产品

图 8 BaCO₃ 产品 XRD 图

2.6 全流程经济衡算

由于转化流程结束后,所得到的滤液可在特定温度下通过冷却结晶回收大部分的 Na_2CO_3 ,因此在经济衡算中仅计算实际消耗量。且实验所用的原料与所得到的碳酸钡产品均可由四川某企业自产自销,因此,副产硫酸钡可视为无成本。

从表 2 可以看出,在不考虑能源消耗的情况下,每消耗 1 t 副产硫酸钡可获利 1 710 元。

表 2 全流程物料经济衡算

	消耗量/产出量	单价/(元·t ⁻¹)	总价/元
副产硫酸钡	1.00	0	0
Na_2CO_3	1.16	1000	1160
BaCO_3	0.82	3500	2870

3 结论

实验以副产硫酸钡为原料,在温度为 90℃、时间为 120 min、转速为 150 r/min、碳酸钠浓度为 3.6 mol/L、液固比(mL/g)为 6:1 的条件下制备出了纯度为 96.18%,收率为 96.46% 的碳酸钡产品。不仅为碳酸钡的清洁生产提供了一条新路径,也为湿法磷酸工业中副产硫酸钡的高值化利用和环境污染问题的协同解决提供了理论依据与技术参考,具有显著的环境效益和经济效益。同时,也证明了在一定条件下,碳酸钡是可以由相对更加难溶的硫酸钡转化生成的,打破了沉淀转化中只能自发地由溶解度小的物质转化为溶解度更小的物质这一固有观念。但是由于实验仅为将湿法磷酸脱硫所副产的硫酸钡经转化后再循环至脱硫工序使用,因此所得到的产品碳酸钡纯度较低;若需纯度较高的碳酸钡产品,可在转化实验之前增加一道酸洗工序以洗脱附着在副产硫酸钡上面的铁镁铝元素。

参考文献

[1] 刘利军,彭金辉,郭胜惠,等.超细碳酸钡粉体制备方法的研究进展及展望[J].化工进展,2011,30(10):2247-2251.
 [2] 景红霞,李巧玲,叶云,等.碳酸钡-聚苯胺复合材料的制备及吸波性能[J].功能高分子学报,2013,26(4):388-393.
 [3] 何静曼,李绪忠.碳酸钡去除综合冶炼废水中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} [J].湖南有色金属,2017,33(2):56-60.
 [4] 解海永,刘丽.碳酸钡小颗粒试剂在手印显现中的应用研究[J].广东公安科技,2019,27(3):37-39.
 [5] 李健秀,邢永恒,景丽洁,等.以废钡渣为原料制取氯化钡的研究[J].吉林化工学院学报,1996(2):14-18.

[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.
 [7] 彭振华.锂离子电池管理技术与应用的调研分析[D].武汉:中国矿业大学,2021.
 [8] 张雷.中国新能源汽车电池产业发展动力机制研究[D].北京:北京交通大学,2022.
 [9] 刘润清.基于 BO_3 基团稀土硼酸盐非线性光学晶体的合成及性能研究[D].天津:天津理工大学,2022.
 [10] 余海杰,李潇,冉建速,等.甲烷选择性氧化制含氧化合物催化剂研究进展[J].低碳化学与化工,2023,48(5):9-21.
 [11] 黄郁夫,陈诚,赵雪伶,等.新型二维 MXenes 材料在燃料电池中的应用研究进展[J].材料工程,2023,51(6):1-11.
 [12] 严海,杜顺林,吴光耀,等.重量法测定毒重石中碳酸钡含量[J].中国无机分析化学,2020,10(6):10-13.
 [13] 文宗术.浅谈高纯碳酸钡的工艺设计要点[J].化工设计,2020,30(6):5.
 [14] 湖北浩元材料科技有限公司.一种磷酸铁磷粉直接生产电池级碳酸锂生产工艺;CN 202410860548.7[P].2024-10-18.
 [15] 李祖荣.钡渣淋溶试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.
 [16] 甘四洋,陈彦翠,贾韶辉,等.工业固体废弃物钡渣的资源化综合利用研究[J].建材发展导向,2015,13(4):36-38.
 [17] Cappuyns V. Barium (Ba) leaching from soils and certified referencematerials[J].Applied Geochemistry,2018,(88):68-84.
 [18] 袁志宇,李祖荣,夏静.钡渣入场填埋前的预处理工艺条件研究[J].武汉理工大学学报,2016,38(9):67-71.
 [19] 郭斌,任爱玲,吴根,等.钡渣中钡离子的淋溶释放规律[J].环境污染与防治,2001,(3):98-100,104.
 [20] Chen P, Ma B, Tan H, et al. Utilization of barium slag to improve chloride-binding ability of cement-based material [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 283: 124612.
 [21] 李德伟,代文治,李杰,等.贵州某钡渣酸浸渣浮选实验[J].矿产综合利用,2024,45(1):207-210.
 [22] 王祥碧,周骏宏,马磊,等.重晶石液相两次转化法制备碳酸钡新工艺[J].矿产综合利用,2024,45(5):52-56.
 [23] 李建忠,袁伟.碳酸钡的应用及制备[J].陕西化工,2000,29(1):6-9.
 [24] Wang L, Zhu Y. An easy method to prepare nanowire [J]. Chemistry Letters, 2003, 32(7): 594-595.
 [25] 郭志余.八水氢氧化钡制取高纯碳酸钡[J].上海化工,2001,26(14):13-14.
 [26] Li F, Chen L, Chen Z, et al. Two-step solid-state synthesis of tin oxide and its gas-sensing property [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 73: 335-338.
 [27] 化学工业出版社组织编写.无机化合物合成手册[M].北京:化学工业出版社,1998.
 [28] Zheng B W, Wu Q H, Ding Y P, et al. Synthesis of BaCO_3 nanowires and nanorods in presence of different nonionic W/O microemulsions [J]. Chemistry Letter, 2000, (6): 638-639. ■