



湖南石油化工职业技术学院
Hunan Petrochemical Vocational Technology College

学生毕业设计成果说明书

设计题目： 年产 9000 吨超细硫酸钡粉末的工艺设计

专业名称： 应用化工技术

班级名称： 应化 3171 班

学生姓名： 王智杰

指导教师： 隗小山

责任领导： 刘芬

二零一九年十月

学生毕业设计成果真实性承诺书

本人郑重承诺：我所递交的毕业设计材料，是本人在指导老师的指导下独立进行完成的；除文中已经注明引用的内容外，不存在有作品（产品）剽窃和抄袭他人成果的行为。对本设计的共同完成人所做出的贡献，在对应位置已以明确方式标明。若被查出有抄袭或剽窃行为，或由此所引起的法律责任，本人愿意承担一切后果。

学生（确认签字）：王智杰

签字日期：2019年10月16日

指导教师关于学生毕业设计成果真实性审核承诺书

本人郑重承诺：已对该生递交的毕业设计材料中所涉及的内容进行了仔细严格的审核，其成果是本人在的指导下独立进行完成的；对他人成果的引用和共同完成人所做出的贡献在对应位置已以明确方式标明。不存在有作品（产品）剽窃和抄袭他人成果的行为。若查出该生所递交的材料有学术不端的行为，或由此所引起的法律责任，本人愿意承担一切责任。

指导教师（确认签字）：陈小山

签字日期：2019.10.21

目 录

一、成果简介.....	1
二、设计思路.....	5
三、设计过程.....	5
四、成果特点.....	9
五、收获与体会.....	11
参考文献.....	12

年产 9000 吨超细硫酸钡粉末的工艺设计

一、成果简介

硫酸钡，化学品的名称，别名是重晶石。它是一种无臭，无味的无色斜方晶系晶体或白色无定型的粉末。硫酸钡的性质稳定，很难溶于水、酸、碱或有机溶剂等。在医疗方面，放射学检查使用的是硫酸钡剂进行的。它主要是利用硫酸钡的密度的原理来进行的，其在胃肠道内可使 X 射线不透过相当于吸收 X 射线而使其显影作用，因此主要用作胃肠道中的造影剂。工业上，可用作油漆、油墨、塑料、橡胶及蓄电池的原料或填充剂等，印像纸及铜板纸的表面涂布剂，纺织工业用的上浆剂。玻璃制品用作澄清剂，能起消泡和增加光泽的作用。可作为防放射线用的防护壁材。还用于陶瓷、搪瓷、香料和颜料等行业，也是制造其他钡盐的原料，运用十分广泛。

(一) 硫酸钡的基本信息

中文名称:硫酸钡

英文名称:Barium sulfate

中文别名:沉淀硫酸钡;重晶石;硫酸钡干混悬剂

CAS 号:7727-43-7;13462-86-7

分子式: BaSO_4

分子量:233.3907

硫酸钡的结构:由钡离子和硫酸根离子构成

1、硫酸钡的理化性质

性状：斜方晶系，晶体多呈板状、短柱状等。是无色斜方晶系的晶体或者是白色无定型粉末。干燥时容易造成结块。

密度（g/mL,25/4℃）：4.5

熔点（℃）：1350

沸点（℃,常压）：1580

溶解性：溶于热的浓硫酸，几乎不溶于水、乙醇和稀酸。

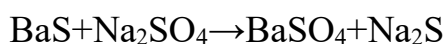
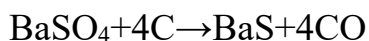
2、硫酸钡的用途

硫酸钡运用根据所查资料^[5]可知道它在涂料、塑料、造纸、橡胶、油墨等行业中的运用较大。其中消费结构是：涂料行业占 59.2%，塑料行业占 10.5%，纸张行业占 5.3%，橡胶行业占 15.8%，油墨行业占 9.2%。

(二) 硫酸钡生产方法简介

1、芒硝-硫化钡法

芒硝法生产硫酸钡是一种较早实行的技术，所以其技术较为成熟，运用也较多。原料为硫酸钡（重晶石）和水结晶的硫酸钠，该反应生成的副产物是硫化钠，化学反应如下：



大致的反应过程为：将硫酸钡（重晶石）和煤粉按照规定好的比例

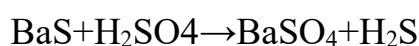
充分混合后，进行高温还原反应，温度规定在 1100~1500℃左右。硫化钡在经过浸取、沉降澄清等加工，要求质量浓度为 130~160 g/L。加入一定量的稀硫化钠溶液到化硝罐中，使罐内温度在 40℃以上，开动搅拌器搅拌，之后加入水结晶的硫酸钠，持续提高温度到 90 摄氏度左右，采用硫化钠除去样品中杂质，将硝水进行保温后备用。

澄清后的溶液在反应器中进行复分解反应。将制得的硫酸钡和硫化钠溶液一并放入过滤器中进行固液分离，硫化钠清液则进入回收装置，进行蒸发浓缩。钡饼经过过滤调试 PH 值，通过板框压滤机压除去多余水分，最后钡饼经过干燥粉碎，加工完成得到沉淀硫酸钡并进行包装。

这个工艺的副产品硫化钠的运用也十分广泛。涉及的领域也很大，比如在医药，染料，造纸，脱毛剂等行业都有它的作用。

2. 硫化钡-硫酸法

硫化钡-硫酸法工艺的原料为硫化钡和硫酸，生产出的副产物是硫化氢，它的化学反应过程是：

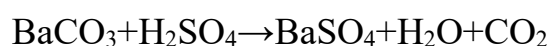


大致过程是：将硫酸钡（重晶石）和煤粉按照规定好的比例充分混合，在 1100~1500℃下进行高温反应，硫化钡在经过浸取、沉降澄清等加工，要求质量浓度为 130~160 g/L。之后将一定浓度的硫酸钡加入卤水中，在反应器中进行反应。生成的硫酸钡要进一步进行加热，是为了除硫。然后经过过滤调试 PH 值，通过板框压滤机压除去多余水分，最后经过干燥粉碎，加工完成得到沉淀硫酸钡并进行包装。

将据资料显示，这种工艺在中国运用的厂家相对来说较少。

3. 碳酸钡-硫酸法

这个工艺与前面介绍工艺的生发方法不太相同，反应的原料有：碳酸钡和硫酸。化学反应式如下：



大致过程:将碳酸钡与水配置成规定浓度的溶液，通过搅拌器进行一段时间的搅拌，搅拌完全后加入催化剂，之后将混合后的溶液加入到硫酸溶液中，搅拌器继续搅拌混合反应容易，搅拌过程要紧密观察，防止液体溢出。反应充分完成后，经过滤水洗、调浆、喷雾干燥。最后得到产品并进行包装。

(三) 超细硫酸钡粉末制备方法

1 用油包水型微乳液法制备超细硫酸钡颗粒

根据所查资料得知微乳液法制备超细硫酸钡颗粒的合适的工艺条件：所用试剂主要有环己烷、正己醇、Triton X2100、Tween 80、Span 80、氯化钡、丙酮、乙醇和无水硫酸钠。

所用仪器主要有 HeidolphDIA600 高速搅拌器(德国)、JB2 型恒温磁力搅拌器、LD522A 离心机(北京医用离心机厂)、KSW 电炉、H2800 型扫描电镜(日本,日立公司)。

实验方法：

将规定量的表面活性剂，有机物和 $BaCl_2$ 溶液混合置于锥形瓶中用，开启高速搅拌器搅拌，向锥形瓶中缓慢滴加表面活性剂，直到液体由混浊变为透明或是半透明为止。

此时微乳液已经形成。微乳液用恒温磁力搅拌器搅拌，缓缓滴入 Na_2SO_4 溶液，至反应完全为止。把悬浊液转入离心试管中，以 4500römin 离心 30 分钟，倒去上层清液，用丙酮和乙醇洗 3 遍，离心分离，放入烘箱中 $70^{\circ}C$ 烘干。烘干的成品放入电炉中 $300^{\circ}C$ 烘 2h。用透射电镜(TEM)观察其形态，并拍摄照片。从照片中随机选取 150 个颗粒，测量其直径，求出 150 个颗粒的平均直径。

由实验可知，这种方法比较适合实验室做实验，因为仪器设备价格昂贵，所以不适合工业生产。

2 利用烧碱副产盐泥生产超细硫酸钡

根据所查资料得知，反应首先要进行除杂，运用硫化钡与溶液中的硫酸根离子反应，已达到除去硫酸根离子的成效，这样做的目的是为了除去防止硫酸根离子破坏电解膜。通过离心力将生成的硫酸钡和其它沉淀物沉淀下来，之后将其排放，因为这里面含有大量的杂质。

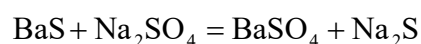
此方法适合副产品加工处理，可知并不适合本次工艺设计。

3 机械粉碎法制备超细硫酸钡粉末

这是通过物理方法得到的产品，没有任何化学反应发生。制备方法是：通过将重晶石粉碎，之后进行过滤，洗涤和干燥等工艺得到超细硫酸钡颗粒。由于重晶石的表面剂增大，其活性也会增加，易造成细粉粘壁。为了防止这种现象的出现，在重晶石粉碎时应该加入适量的分散剂，使其表面活性降低不容易粘壁。加入分散剂也会使得产品含量有所下降。因此此方法并不合适此次工艺设计。

4 反应沉淀法制备超细硫酸钡

其反应原理：以一定浓度的 BaS 和 Na_2SO_4 溶液为原料来制备，液-液共沉淀法反应生成 BaSO_4 沉淀。主要反应方程式为：



反应流程： BaS 溶液和 Na_2SO_4 溶液分别装入两个储槽内，同时在 Ba^{2+} 溶液中加入 EDTA 螯合剂，配成一定浓度的溶液，打入反应釜内进行反应沉淀，然后经过滤、水洗、烘干制得成品。

此方法在工业上经常适用原料来源广泛，价格经济实惠，且生产的产物粒度均匀，比较适合工业生产。

二、设计思路

1.运用在外实习所学到的化工通用知识，结合生产工艺的学习方法，了解学习超细硫酸钡粉末生产方法和工艺流程

2.重点通过查阅图书资料、应用互联网查找关于超细硫酸钡粉末的相关信息，了解化工生产的原料、基本工艺及近年来比较成熟的生产工艺，并作对比分析；

3. 深入化工装置了解生产实际，并结合查阅资料，确定设计流程及方法，掌握化工生产过程的物料、热量衡算及主要化工设备的设计原则和方法，进一步加强了解整个工艺；

4. 与课题小组成员分工协作，提出问题，并讨论解决问题，确定生产的工艺流程，认真设计并绘制带控点的物料工艺流程图；

5.积极主动与同一毕业设计课题小组的其他交流探讨，共同完成毕业设计方案，形成作品（产品）、并撰写成果报告书。

三、设计过程

(一) 沉淀法反应设备工艺条件

1 反应设备

- (1) 反应釜
- (2) 夹套反应釜
- (3) 离心泵、真空泵
- (4) 沉降槽
- (5) 真空耙式干燥箱
- (6) 计量槽

2 工艺条件

a. 原料液配比：螯合剂 EDTA 加入量为硫化钡的 10%，BaSO₄ 溶液与 Na₂SO₄ 溶液的配比为 1：1（mol）

b. 控制温度和压强，温度保持在 25℃，在常压（1.01×10⁵Pa）中进行

(二) 物料衡算

1 超细硫酸钡粉未日产量

生产能力：年产 9000 吨的 99.92%的超细硫酸钡粉

年工作日：300 天

日产量：9000/300=30 吨/天

2. 生产超细硫酸钡粉末的用水量

反应为液-液反应沉淀，反应之前将芒硝与硫化钡等物质量用传送带运到储槽、加水，均配成 1.2mol/L 溶液，则水的用量为：

$$(802.79 \div 169 \div 1.2 \times 2) \times 1000 - 1529.57 - 802.79 = 5584.7 \text{ kg}$$

螯合剂 EDTA 的用量：每生产一吨超细硫酸钡粉末时需要加入螯合剂的量为硫化钡的 10%，则螯合剂的用量为：

$$802.79 \times 0.1 = 80.28 \text{ kg}$$

因 EDTA 与硫化钡混合，查的 EDTA 的分子量^[3]为 292.248，则需要 EDTA 的体积是：

$$1.2 = \frac{80.28}{\frac{292.248}{v}}$$
$$v = 0.23 \text{ m}^3$$

将螯合剂加入配好的硫化钡溶液中并搅拌均匀再输送至反应釜进行反应。各个工序的物料由于生产任务是每天生产 30 吨的超细硫酸钡粉，采用间歇釜式反应器，每批生产 10 吨超细硫酸钡粉，每天分 3 批生产。

则每批次加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ：1529.57×10=15295.7 kg

BaS：802.79×10=8027.9 kg

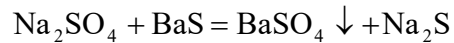
按照反应方程式进行计算，理想化考虑，并以每批生产的超细硫酸

钡粉为基准，物料衡算如下。

3. 各个工序的物料衡算

液相沉淀反应工艺

反应方程式为：



进料：

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (AR=98%) : 15295.7 kg

BaS (AR=98%) : 8027.9kg

本产品的收率为 98%，则出料为：

BaSO_4 : $1062.98 \times 10 \times 0.98 = 10417.2 \text{ kg}$

Na_2S : $8027.9 \times 78 \div 169 \times 0.98 = 3631.1 \text{ kg}$

H_2O : $55847 \times 0.98 = 54730.1 \text{ kg}$

杂质: $15295.7 \times 2\% + 8027.9 \times 2\% = 466.5 \text{ kg}$

沉降工序

由于沉降损失率为 1%，所以出料如下：

BaSO_4 : $10417.2 \times 99\% = 10313.0 \text{ kg}$

Na_2S : $3631.1 \times 99\% = 3594.7 \text{ kg}$

过滤、洗涤工序

由于过滤、洗涤工序损失率为 3%，所以出料如下：

BaSO_4 : $10313.0 \times 0.97 = 10003.6 \text{ kg}$

Na_2S : $3594.7 \times 0.97 = 3486.9 \text{ kg}$

干燥工序

由于超微细颗粒干燥要求比较高，根据所查文献^[10]最终选择真空干燥，干燥过程中理想损失率是 2%，则出料：

$$\text{BaSO}_4: 10003.6 \times 0.98 = 9803.53 \text{ kg}$$

四、成果特点

本次设计采用沉淀法生产超细硫酸钡粉末。由于沉淀法在工业上经常适用原料来源广泛，价格经济，且生产的产物粒度均匀，适合工业生产。生产工艺流程如图 1，硫化钡溶液在储罐（V101）和硫酸钠溶液在储罐（V102）中为了保护 Ba^{2+} 粒子在原料硫化钡溶液中加入螯合剂 EDTA，溶液通过（P101,P102）输送至（V103,V104）计量槽，通过计量后进入到夹套反应釜中进行液相沉淀反应，反应器设有搅拌器，搅拌速度为 300r/min，反应完全后，在沉降槽(V201)沉淀物料，通过 P102 输送至板框过滤机过滤，最后在（F301a.b）真空耙式干燥箱中通过真空泵（P301a.b）干燥得到成产品。

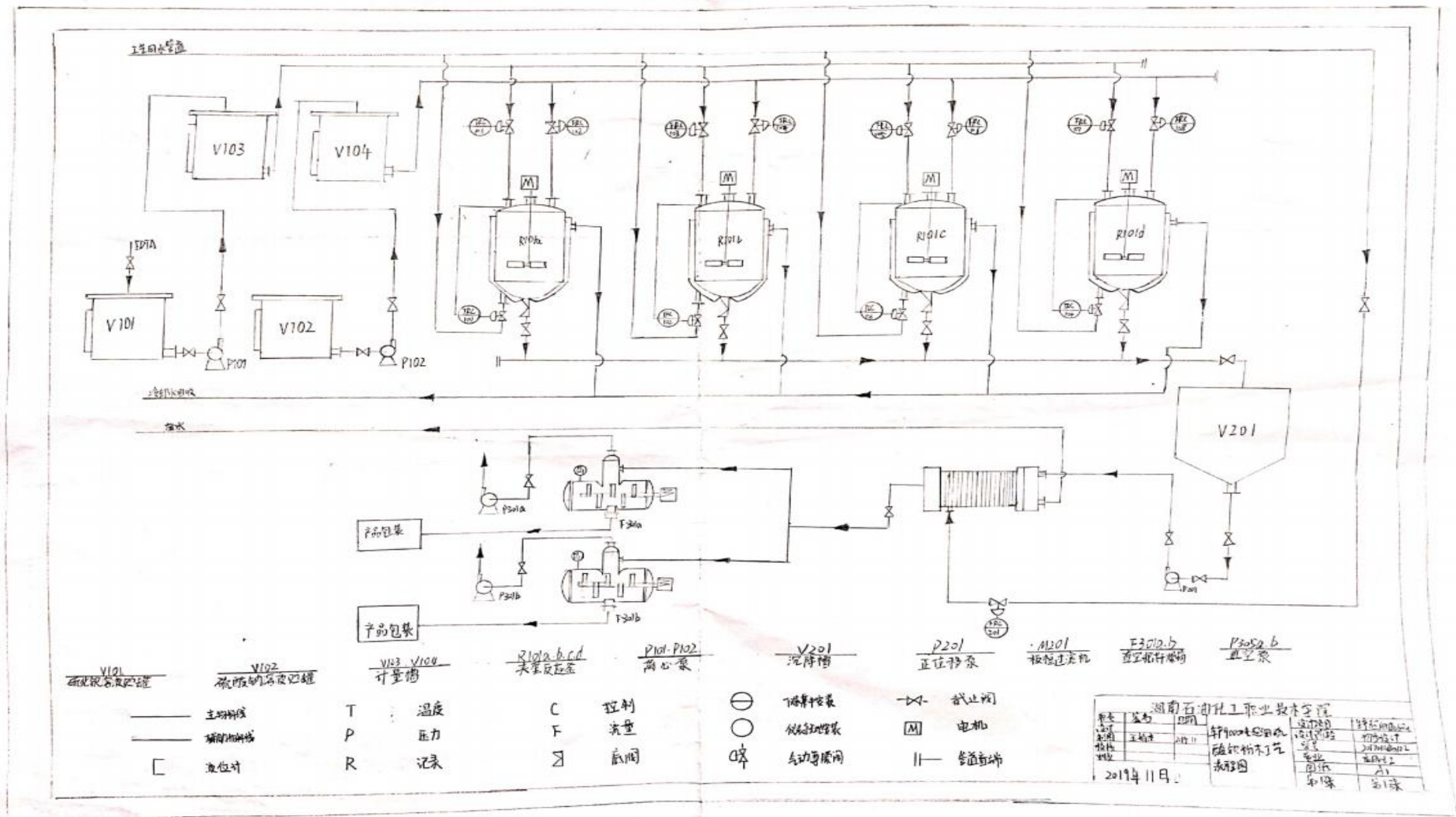


图 年产 9000 吨超细硫酸钡粉末工艺流程图

五、收获与体会

通过这次毕业设计，加强了我的学习能力，更重要的是锻炼了我的综合实践能力。在刚开始得到毕业设计题目的时候，自己还有很多问题不知道如何解答，比如工艺反应的原理，相关的工艺流程图的理解，对于设备知识的薄弱等。包括在文章叙述的表达能力上也有些欠佳，但是通过总结所学知识，查阅相关学习资料，加上老师地耐心教导和引领下，我终于找回了一些信心，也知道不能盲目地开始。万事开头难，做好充足的准备，不会使你手忙脚乱只会让你更有信心做好。回顾在校期间，作为班干部能清楚地担负学习上的责任，努力帮助同学们一起解决学习上的问题，增加与老师的沟通。从来不忘记严格要求自己，给自己打好了良好的学习基础。不忘记设定目标，来激励自己使自己有所提高。对待每次考试都态度认真，使自己不断地进步。

外出实习的时间，使我变得更加成熟，性格也更加的坚毅。不管是理论知识还是动手实践能力都得到了很大的提高。这离不开指导老师对我的关心。在此非常感谢我的指导老师的耐心鼓励和教导，感谢老师给予过我的帮助。在做毕业设计的过程中，我先是收集了大量的相关资料慢慢理解并学习了相关工艺知识，想好思路再整理整体设计框架。第一次做毕业设计，还是会遇到重重困难，在设计过程会经常与小组讨论，并咨询指导老师的意见。一步一步完善并修改设计内容。在整个设计中也遇到很多困难，但这一过程坚持下来，就会发现自己的能力明显有了提高！

通过这次的毕业设计，我学习到了很多东西，不论是学习方面还是生活方面都有所提高。今后要勇于尝试，不轻言放弃，才能使自己有更大的进步！

参考文献

- [1] 涂料工艺.涂料工艺（第四版）[M]化学工业出版社：2010:11
- [2] 杨秀琴、赵扬.化工设计概论（第二版）.化学工业出版社：2019.1
- [3] 中石化上海工程有限公司.化工工艺设计手册（第五版）[S].化学工业出版社.2018.8
- [4] 陈英君.反应沉淀法制备超细硫酸钡的研究[J].河北化工,2002,第五期:15~16
- [5] 任者福.超细硫酸钡在工业中的运用[J].青岛化工,1994,第一期:40~41
- [6] 陈声宗.化工设计（第二版）[M].北京：化学工业出版社：2008:66
- [7] 胡英顺，尹秋响等.结晶及沉淀过程中粒子聚结与团聚的研究进展[J].化学工业工程.2005
- [8] 王敏,王玉君,郭霖,朱慎林.用油包水型微乳制备超细硫酸钡颗粒[J].清华大学化学工程系,2001,第 42 卷第 12 期:1594~1597.