

战略性非金属矿产

我国重晶石选矿与提纯研究现状及展望

陈思雨^{1,2}, 刘四清^{1,2}, 陈章鸿¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD975⁺.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)06-0033-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.06.005

摘要 重晶石是一种重要的战略性非金属矿产,我国重晶石资源丰富,储量、产量和出口量均居世界首位,但出口价格偏低的局面长期存在。基于现阶段重晶石矿的特点,介绍了国内重晶石矿的不同选矿方法,评述了重晶石矿浮选过程中捕收剂和抑制剂的种类、特点及应用现状,并对影响浮选精矿质量的因素进行了分析;论述了重晶石化学提纯增白的方法,指出制备高纯度和高白度的重晶石、提高产品附加值将是实现资源高效利用的重要途径之一。

关键词 重晶石;选矿;浮选;捕收剂;抑制剂;提纯;增白

引言

重晶石(BaSO_4)是一种重要的含钡矿物,因其具有密度大、硬度低、化学性质稳定、无毒、吸收放射性射线等特性而被广泛应用于石油、化工、建材和油漆等领域^[1,2]。作为我国的优势矿产,其主要分布在贵州、湖南、广西、甘肃和陕西等省份^[3,4]。重晶石虽分布广泛,但随着其应用领域的扩大和资源的加速消耗,易选高品位重晶石矿已日趋减少。目前,重晶石商品级富矿(BaSO_4)品位高于90%的比例下降,大多数矿床中 BaSO_4 的品位为50%~90%^[5],且常与方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、萤石、硅酸盐和碳酸盐类矿物共生,须经选矿才可利用。

我国工业上利用的重晶石,主要是生产低附加值的初级产品,即破碎成 $-74\ \mu\text{m}$ 或 $-45\ \mu\text{m}$ 后作填料或用于油井泥浆的加重剂,其余深加工生产钡盐系列化工产品^[6]。各工业部门对重晶石深加工产品的要求主要是白度和粒度,这两者直接影响其在工业上的利用价值,如油漆用重晶石粉要求白度在80%以上,但是天然重晶石中,往往因含有一些着色杂质而影响其自然白度^[7]。为了提高重晶石矿物的附加值,通常采用常规的选矿方法预先富集重晶石,但富集后的重晶石精矿通常由于染色物质的细小粒度以镶嵌共生方式

与硫酸钡融合,难以脱除彻底。针对这个问题,还需使用化学漂白的办法对选矿后的重晶石精矿进行提纯和加工,使其具有新的功能与用途,提高重晶石矿物的利用价值,以实现资源的高效利用^[8]。

我国非金属矿产种类多、资源丰富,每年出口的上亿吨非金属矿产品主要都是原矿或初级产品。非金属矿的开发和利用总体表现为“一等资源、二等产品、三等价格”。当前,市场上关于重晶石有两种价格:钻井级价格和涂料级价格。其中,涂料级用量较少,但附加值较高,市场价格稳定在250美元/t。因此,调整出口结构,提高产品技术含量,扩大精细产品出口比重,向出口量少而创汇额多的方向发展是保证产业持续发展的未来方向。重晶石作为一种重要的战略资源,对其共生伴生矿进行选别,实现重晶石和伴生矿物的有效分离并获得相应的高纯度产品,能充分满足我国生产建设和出口竞争力的需要^[9]。本文从介绍重晶石矿的选矿方法展开,先后评述了重晶石矿浮选中浮选药剂的种类、特点及应用现状,影响浮选精矿质量的因素及重晶石化学提纯增白的方法,以期对该行业的发展提供参考。

1 重晶石选矿概况

重晶石的选矿方法主要有手选法、重选法、磁选法

收稿日期:2020-11-13

基金项目:国家自然科学基金项目(51964028,51764024)

作者简介:陈思雨(1997-),女,黑龙江伊春人,硕士研究生,主要从事矿产资源综合利用研究,E-mail:804361401@qq.com。

和浮选法。其中与硫化矿伴生的重晶石矿选矿通常在脱除硫化矿后,采用浮选法或重选—浮选联合工艺回收重晶石^[10]。

针对品位高的重晶石矿粗碎后根据其伴生矿颜色和光泽度的不同,手工拣选出块状重晶石。手选法简单方便易行,成本低,对设备依赖低,但对矿石要求高,并且生产效率低,对资源会造成极大浪费^[11]。实际生产中,绝大部分是低品位重晶石矿^[12],成矿过程中常与其它金属矿和非金属矿紧密伴生,手选往往不能满足工业需求。目前,重晶石矿(包括其手选尾矿)一般采用跳汰和摇床等重选设备选别^[13]。重选中为了降低粒度对选别的影响,往往按粒度分级入选^[14]。对于伴生矿物复杂的重晶石复合矿,以及矿物嵌布粒度细、原矿品位低,而精矿品位又要求高的重晶石矿,重选难以达到目的,还需结合浮选进一步分离^[15]。刘超等^[16]采用单一的重选摇床试验对广西某铅锌尾矿中低品位重晶石进行回收,因原矿细粒级重晶石含量较高,未能取得合格精矿,而后采用高梯度磁选后再浮选(酸化水玻璃作抑制剂、十二烷基磺酸钠作捕收剂)的工艺获得了 BaSO₄ 品位为 92.16%、回收率为 79.36% 的重晶石精矿,实现了资源的综合利用。

当重晶石与菱铁矿、磁铁矿和赤铁矿等磁性矿物共生时,磁选是有效的分选方法,可以取得品位较高的精矿产品,用作生产钡基药品的原料。对于重晶石中粒度较细的铁磁性矿物,通常采用干式强磁选机或湿式高梯度强磁选机来处理^[12]。

由于重晶石矿资源逐渐贫化,矿石组成日趋复杂,且在应用中对重晶石产品的品位和细度有严格要求,重选等方法已不能满足需求。MOLAEI 等^[17]对 Mehdi - Abad 重晶石矿进行了跳汰重选和浮选试验对比,采用十二烷基硫酸钠为捕收剂、硅酸钠为抑制剂,在 pH 值为 9 的条件下获得的回收率为 94%,比重选回收率高出了 4%。从重晶石选矿发展趋势看,浮选已成为目前选别重晶石的主要方法^[18]。

2 重晶石浮选

浮选既是传统选矿方法中处理复杂矿石的重要途径,又是盐类矿物提纯常用的方法。

捕收剂与重晶石矿物之间的相互作用对重晶石精矿的品位和回收率都有很大的影响。同时,浮选分离与重晶石可浮性相近的伴生矿物时,有效的抑制剂可以增大两者的可浮性差异^[19],也是重晶石浮选分离的关键之一。因此,在重晶石矿的浮选过程中,抑制剂与捕收剂都有着十分重要的作用^[20]。常规浮选条件下,重晶石回收率就可以达到 80% 以上,采用的捕收剂也有着较好的起泡性,所以重晶石浮选中很少涉及到活

化剂和起泡剂的研究^[21]。

此外,浮选主要发生在重晶石矿物的表面,浮选作用的好坏与重晶石的可浮性、表面电性、药剂吸附的强弱以及浮选环境的 pH 值等亦有着密切关系^[20]。

2.1 捕收剂

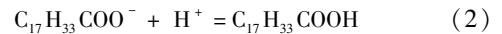
捕收剂是决定重晶石矿物能否有效分离的关键。常用的捕收剂按吸附形式可分为三种:以脂肪酸、烷基硫酸盐和烷基磺酸盐等为主的阴离子捕收剂;以胺类为代表的阳离子捕收剂;介于两者之间的两性捕收剂。此外,某些新型捕收剂在试验中也能获得较好的浮选效果。

2.1.1 阴离子捕收剂

重晶石浮选一般采用阴离子捕收剂,脂肪酸是其中选择性较差的一类,常见的主要有油酸、油酸钠、氧化石蜡皂等。浮选时在许多情况下取决于脂肪酸阴离子在矿浆中的浓度^[18],而脂肪酸阴离子的浓度与矿浆的 pH 值有关。例如油酸钠在水中按如下反应式解离:



$C_{17}H_{33}COO^{-}$ 是起捕收作用的有效离子,但不同 pH 值下,呈不同状态存在。在酸性环境中:



在碱性环境中,油酸钠解离出的 Na^{+} 易与 OH^{-} 结合,或者 H^{+} 与 OH^{-} 结合成水,使 $C_{17}H_{33}COO^{-}$ 游离出来,促进捕收作用。

Liu 等^[22]使用油酸钠作为捕收剂分离萤石与重晶石,结果两者均存在较好的可浮性。Deng 等^[23]用油酸钠(NaOl)作捕收剂分选重晶石与方解石,同样无法实现分离,加入酸化水玻璃(AWG)后方解石被选择性抑制;Zeta 电位表明,在 NaOl 之前加入 AWG 可阻止 NaOl 在方解石表面上的吸附,而不会阻碍 NaOl 在重晶石表面的吸附,从而导致矿物具有不同浮游性。岳成林^[24]发现油酸在矿物表面的吸附量越大,萤石、重晶石和方解石可浮性越好;在浮选中三种矿物的可浮性都与油酸用量成正比,完全浮游所需的用量大小依次为:方解石 > 重晶石 > 萤石,在 pH 值等浮选条件一定的情况下,三种矿物都存在一个使其完全浮游所需要的最小油酸用量;另外,当油酸用量过大时,三种矿物的可浮性均下降,出现临界抑制现象,重晶石完全浮游所需要的油酸用量为 30 mg/L,大于 300 mg/L 时,可浮性开始下降。

氧化石蜡皂由石蜡加工而成,原料丰富,价格低廉,其选矿效果随产品的性质不同而异,起泡性较油酸弱,具有较好的生物降解性。其捕收成分为脂肪酸或

羟酸,捕收能力与分子中 $C_7 \sim C_9$ 和 $C_{12} \sim C_{20}$ 的占比相关^[25]。另外,产品的酸值若高些,浮选指标也会好一些。有研究发现,氧化石蜡皂比油酸钠对介质条件(pH值及其调整剂类别)有更好的适应性^[26]。

脂肪酸类捕收剂的捕收能力强、无毒、用量少,但不耐低温、选择性较差且价格较高^[27]。烷基硫酸盐类捕收剂捕收能力较强,具有一定的起泡性能,同时又兼具低毒、易溶于水、选择性好的特点,是重晶石常用的一类捕收剂。

十二烷基硫酸钠($R-O-SO_3Na$)和十二烷基磺酸钠($R-SO_3Na$)是工业生产中常见的烷基硫酸盐类捕收剂,较少单独使用,常以组合捕收剂形式使用。单一捕收剂纯矿物试验下^[28],重晶石在 $R-O-SO_3Na$ 体系中,回收率随捕收剂用量的增大而不断增大,可达到84%以上,酸性条件下的回收率可达93.86%,且酸性及弱碱条件下的回收率要优于碱性条件; $R-SO_3Na$ 体系中,捕收效果与 $R-O-SO_3Na$ 类似,只是当用量较低时,对重晶石捕收效果更强,在改变pH的条件下,回收率始终大于89.64%,且变化不大; $R-O-SO_3Na + R-SO_3Na$ 组合捕收剂对重晶石有较好的捕收效果,回收率在90%左右,具有气泡层稳定,浮选效果明显的优点,当 $R-O-SO_3Na$ 占比50%时,重晶石的回收率最高达到了90.96%。

2.1.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂的主要代表是胺类,其作用机理主要有静电物理吸附、半胶束吸附、离子分子共吸附以及化学吸附。溶液中阳离子与阴离子发生的反应类似于金属离子与阴离子捕收剂的成盐反应,即生成了胺盐。

Bhaskar等^[29]研究了低品位重晶石与片岩、板岩脉石的选矿工艺,为了防止捕收剂覆盖在重晶石上,采用胺类捕收剂进行反浮选,最终获得了精矿重晶石品位为95%、回收率为85%的选矿指标。胡岳华等^[30]从溶液化学的角度探究了烷基胺对盐类矿物的捕收性能,分析烷基胺的溶液化学行为发现,阳离子捕收剂浮选盐类矿物的临界pH值上限对应于生成胺沉淀的临界pH值;烷基胺浮选盐类矿物的捕收能力大小顺序与胺和相应矿物阴离子生成胺盐的顺序均为白钨矿 > 重晶石 ~ 磷灰石 > 萤石 ~ 方解石;此外,动电位测试结果表明与无机阴离子对浮选的活化作用又进一步佐证了浮选现象,即胺阳离子与矿物阴离子生成胺盐是烷基胺浮选盐类矿物的主要作用形式。目前,由于胺类捕收剂的选择性差,用量控制要求高,且易受矿泥与矿浆介质条件影响,还未推广到重晶石工业生产。

2.1.3 两性捕收剂

两性捕收剂同时包含阴离子官能团和阳离子官能

团,多数情况下不受硬水和海水的影响,具有良好的水溶性和抗低温性,在矿物表面发生静电吸附和化学吸附的同时,还可以与部分金属离子发生螯合作用,体现出优良的选择性。

胡岳华等^[31,32]分别研究了 α -胺基芳基膦酸、 β -胺基烷基膦酸和 β -胺基烷基亚膦酸酯三种新型两性捕收剂对萤石、重晶石和白钨矿的捕收性能:红外光谱分析显示捕收剂与矿物之间形成了 $-P-O-Me$ 键;浮选试验结果与 ζ -电位测定表明, α -胺基芳基膦酸和 β -胺基烷基膦酸在很宽的pH范围对萤石有强的捕收能力,以静电力吸附和化学吸附在其表面上,碱性条件下,对重晶石与白钨矿也有较强的捕收能力,主要以化学吸附为主,可以很好地实现萤石与重晶石、白钨矿的分离,但 β -胺基烷基亚膦酸酯对三种矿物的捕收能力较弱。

2.1.4 新型捕收剂

近年来,为了最大限度实现重晶石的回收,许多选矿研究学者不断开发具备更强捕收能力的新型捕收剂,以降低分选难度,但这些新型捕收剂组成复杂,且多以代号形式出现,所以作用机理尚不明确。

罗思岗等^[33]利用直接浮选工艺回收选金尾矿中的重晶石,对比了十二烷基硫酸钠、油酸钠、十二烷基硫酸钠+油酸钠、BK409G和BK410几种药剂的浮选结果,BK410选择性好,但回收率不高,综合考虑选择对重晶石有较强捕收能力的新型捕收剂BK409G,最终精矿产品达到了石油钻井用重晶石粉的质量要求。张丽军等^[34]采用中国地质科学院自行研制的捕收剂EMLZ-1浮选铜尾矿中的重晶石,获得了 $BaSO_4$ 品位为95.76%、回收率为82.21%的重晶石精矿,符合石油工业加重剂对产品的要求。高扬等^[35]使用自制捕收剂AH-35浮选石英-重晶石矿,AH-35捕收剂是由十二伯胺、十六伯胺和活性剂十二烷基磺酸钠按照2:2:1的比例混合制成,其中,十六伯胺对有用矿物和脉石矿物均可捕收,十二伯胺的加入为其强捕收力增加了一定选择性,同时十二烷基磺酸钠能激活十六伯胺的活性,进而提高了选矿指标。

目前,脂肪酸类、烷基硫酸盐类和石油磺酸盐类等阴离子捕收剂仍是重晶石浮选的有效捕收剂,胺类和胺基烷基膦酸类捕收剂因其价格过高、不易操作等原因还处于研究阶段,不适合大面积应用。某些新型捕收剂在试验中往往有较好的选择性或捕收效果。重晶石浮选中捕收剂的选择、用量与溶液中的离子组成有密切联系,不同分选条件下起捕收作用的有效成分各不相同,根据具体重晶石矿选择特定的捕收剂,才能创造更有利于重晶石分选的浮选环境。

2.2 抑制剂

重晶石与萤石成矿规律相似,常常嵌布共生,两者密度差较小,重选方法难以选别,且两者同属盐类矿物,可浮性相近,浮选分离也比较困难^[36]。因此,重晶石抑制剂主要在重晶石-萤石型矿石浮选中采用“抑重浮萤”工艺时使用。重晶石抑制剂主要包括栲胶、淀粉、糊精和木素磺酸钠等聚合碳水化合物,硅酸钠、碳酸钠、六偏磷酸钠、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 等组成的无机盐化合物以及它们之间混合使用形成的组合抑制剂^[37, 38]。

聚合碳水化合物可以通过其结构中含有的极性基吸附于矿物表面上,其吸附作用主要包括静电吸附、氢键、范德华力吸附和化学吸附。淀粉是常见的有机高分子聚合物^[39],它可以靠本身存在的-OH和-COOH等诸多亲水性官能团吸附在矿物表面使矿物亲水;也可以直接掩盖在那些已经与捕收剂形成疏水膜的矿物表面形成屏障;还可以通过静电作用与矿物表面相互吸引,与捕收剂产生竞争吸附等。可以看出,聚合碳水化合物常用作抑制剂,虽然在难分选重晶石矿中的选择性并不突出,但是在与其它抑制剂的配合使用中往往能够取得较好的分选指标。

重晶石矿中以石英为主的脉石矿物,抑制剂一般选用水玻璃。一方面,重晶石矿物在弱碱性条件下可浮性较好,同时弱碱性浮选环境也有利于水玻璃抑制石英等脉石矿物^[33]。王玉婷等^[40]在回收重晶石的试验研究中,由于主要脉石矿物为硅酸盐矿物,初步选定水玻璃、木素磺、六偏磷酸钠和淀粉作为抑制剂分别进行试验,发现水玻璃抑制效果最好。水玻璃对石英等脉石矿物具有较好的抑制作用,能够大幅度提高精矿的品位,但水玻璃同时也对重晶石有一定的抑制作用,因此采用水玻璃作为抑制剂时,用量要慎重选择^[41]。周晓四等^[42]在贵州某萤石重晶石共生矿浮选试验中,混合浮选后的萤石及重晶石分离浮选时加入大剂量水玻璃,希望抑制萤石,浮出重晶石,结果造成粗精矿和中矿中萤石组分的回收率相差无几,使重晶石受到抑制。为了减少用量,水玻璃往往与金属盐类混合使用。酸化水玻璃比普通水玻璃更能有效抑制硅酸盐矿物,且硫酸铝可增强酸化水玻璃的选择性,使之对脉石矿物的抑制作用更明显^[43]。

重晶石浮选中,金属阳离子的加入可以扩大矿物浮选的pH值范围,起到活化或抑制作用。卢烁十^[44]分别探究了油酸钠、十二胺为捕收剂的浮选体系下多价金属离子与重晶石的可浮性关系,发现 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等金属离子浮选环境不同、pH区域不同,对浮选的影响结果有很大不同;油酸钠体系中, Pb^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等金属阳离子可以吸附在矿物表面上,成为矿物

吸附阴离子捕收剂的活性点,提高矿物的可浮性;十二胺体系中, Pb^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的吸附提高了矿物表面的正电性,弱化了十二胺对矿物的捕收,对矿物的浮游性有不同程度的抑制。硫酸铝是重晶石的有效抑制剂,因 SO_4^{2-} 产生同离子效应, Al^{3+} 能以多羟基络合物的形式罩盖在重晶石表面上,靠氢键和静电作用强烈吸附,使重晶石的表面电性发生显著改变。在矿浆pH 4.5~7.5时,硫酸铝对重晶石具有较强烈的抑制作用,而萤石仍可保持较好的可浮性^[43]。硫酸盐抑制重晶石还可依靠水解电离产生的 SO_4^{2-} 与重晶石表面的 Ba^{2+} 发生反应,让重晶石的表面亲水而受到抑制。

为了提高药剂的抑制效果,浮选中常使用组合抑制剂。张德海等^[45]探究了三种抑制剂对重晶石的抑制性能,经试验发现, Na_2SO_4 水溶液对重晶石的抑制作用弱,但选择性强;苛性淀粉的抑制作用强,但选择性差; Na_2SO_4 与苛性淀粉混合而成的新型药剂综合了两者优点,对重晶石具有高选择性抑制作用,并在捕收剂用量增大10倍后,重晶石上浮率仅增加了3.1%。董凤芝等^[46]用氟硅酸钠、氯化铁等多种无机盐和栲胶等有机物按一定比例配制混合药剂,与水玻璃和氟硅酸钠作重晶石抑制剂对比显示:组合抑制剂使萤石和重晶石的混合泡沫在精选中得以有效分离,在获得萤石精矿的同时又综合回收了重晶石。

随着矿产资源的开发,重晶石矿共伴生关系复杂、嵌布粒度细、可浮性相近,抑制剂的使用已经成为浮选重晶石的关键之一,其中,组合抑制剂可以大大提高抑制效果,提高抑制效率,减少药剂消耗,是具有现实意义的发展趋势。

2.3 其他影响因素

pH值是影响重晶石浮选的重要因素^[47],矿物可浮性随矿浆pH值不同而有所差异。以油酸作捕收剂为例,pH值对油酸在水溶液中的分布状态及矿物的表面电性均有影响。矿浆溶液中, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$ 是与重晶石形成化学吸附的有效离子成分,碱性条件有助于油酸发挥作用^[29]。研究发现^[48],碱性矿浆条件下,重晶石表面带负电,此时虽然仍可凭借化学键力吸附油酸离子,但油酸离子附着在矿物表面会有一些的阻碍作用;只有当矿物表面带正电时,才能靠静电力吸附油酸离子,而重晶石的等电点为4.5,在pH值为中性左右时不能靠静电力吸附油酸离子。可以看出,重晶石的浮选过程存在一个最大可浮性pH值范围,其最大可浮pH范围在中性pH左右,一定范围内随油酸用量增大而增大。

王洪君等^[41]选用碳酸钠作为重晶石浮选中的pH调整剂,油酸钠用量一定的条件下,当pH值由7增加

至8~9时,重晶石的品位仅降低不到1%,而回收率却增加了3%,继续增加pH值,重晶石的品位和回收率均呈下降趋势,认为可通过适当提高矿浆的pH值,来改善重晶石的浮选性。童义隆等^[49]在硫酸和碳酸钠作pH调整剂的条件下,进行了重晶石与方解石可浮性关系试验,结果表明:碳酸盐的存在导致酸耗过高,无法获得较好的浮选指标;在pH值大于9的碱性条件下,两者表现出70%以上可浮性差异,这为碱性条件下分离重晶石和方解石奠定了基础。

重晶石常与萤石、方解石伴生,且均属于易浮矿物,晶格能在417~519 kJ·mol/L之间,可浮性基本一致。三种矿物的金属离子都是化学性质相似的二价离子,浮选要求的矿浆pH值均为碱性。因此,重晶石与萤石、方解石矿物的浮选分离尤显困难,只能借助药剂的特殊性能和协同作用及多次精选作业完成浮选分离^[50]。

浮选中组合药剂的应用能使药剂表面活性发挥更好的作用,比使用单一药剂时有更好的浮选效果,这种表面活性剂之间的相互促进通称为“协同作用”^[27]。王玉婷等^[51]对浙江平水铜尾矿进行浮选试验,采用捕收剂十二烷基硫酸钠和油酸钠、抑制剂硅酸钠和氟硅酸钠混合浮选重晶石,获得了比采用单一捕收剂、抑制剂更好的指标,精矿品位和回收率分别提高了3.52%和2.67%。刘志红等^[52]在萤石与重晶石总含量接近90%的分选试验中,矿石充分单体解离后,单一药剂难以实现两者的有效分离,而后选用六偏磷酸钠、改性淀粉和栲胶组成的混合抑制剂分离得到合格精矿。混合用药的优越性在此比较充分地体现出来。

实际生产中对精选次数有一定要求。在给定的试验条件下^[53],经一次浮选的精矿中尚包含着一些脉石,为除掉这些脉石和杂质,需再经几次精选,随着精选次数增多,精选中捕收剂和调整剂的药力越小,导致有用矿粒成为中矿被除掉,回收率下降,因此精选次数要合理把握。苟浩然等^[54]选用碳酸钠作pH调整剂、六偏磷酸钠作抑制剂、油酸钠作捕收剂对贵州邦洞某低品位重晶石矿进行研究,经过一次粗选、四次精选、二次扫选的浮选闭路工艺,获得了较好的精矿指标。喻福涛等^[55]为了能够实现萤石与重晶石的有效分离,采用水玻璃、硫酸铝和栲胶联合抑制重晶石,通过“一粗一扫四精”的工艺流程,获得了CaF₂品位95.06%、CaF₂回收率达96.58%的萤石精矿。

综上所述,重晶石的浮选受到矿浆pH值、药剂的合理搭配使用和精选次数等多种因素的影响,实际操作中要不断探索,以获得优质精矿质量为目标,找到最合理的试验条件。

3 重晶石提纯增白

3.1 浸出提纯

浸出提纯主要用于除掉重晶石中的碳、铁、锰、钒和镍等有色杂质。它们的存在影响重晶石精矿的白度及应用前景。除掉这些杂质的主要方法有:酸(碱)浸法、有机酸络合法、氧化法、氧化—还原漂白法等^[6]。

酸(碱)浸出处理是利用酸(碱)与矿物表面附着的金属或金属氧化物进行反应,生成可溶于水或稀酸的化合物,再经过滤和洗涤,将可溶物分离,从而达到除杂提纯、提高矿物品位的目的。常用的酸浸剂有硫酸、盐酸、硝酸、草酸和氢氟酸,其中以硫酸使用最多;碱法浸出常使用氢氧化钠^[56]。雷绍民等^[6]探究了重晶石白度与浸出剂浓度、浸出反应的时间及温度的非线性关系,用质量分数20%的硫酸在60℃搅拌反应1h,浸出重晶石矿粉中的氧化铁等杂质,使重晶石粉的白度从84.10%提高到88.60%。

有机酸络合法^[57]是在除铁杂质的过程中添加有机酸,如EDTA、抗坏血酸、柠檬酸和草酸等,这类酸能溶解铁氧化物,并形成络合物,达到很好的除铁效果。李雪琴等^[58]在重晶石粉提纯增白的研究中,重晶石原矿经重选、浮选后的精矿,主要致色物质是Fe(Ⅲ)、硅酸盐和碳酸盐矿物,选用浓硫酸作为酸浸出剂,与络合剂搭配使用,浓硫酸将Fe³⁺从重晶石精矿中溶解,络合剂络合溶解出的Fe²⁺,防止其被空气中的氧气氧化成Fe³⁺,然后用氢氧化钠作碱浸出剂,除去SiO₃²⁻和SiO₂,最终使BaSO₄化学含量由提纯前的95.60%提高到97.29%,主要致色物Fe(Ⅲ)全部被去除,其它致色物也明显降低。

氧化法^[6]是利用氧化剂把矿物中伴生的铁矿物氧化成可溶性铁盐,同时氧化有机质,使其变成易被洗去的无色氧化物。常用的氧化剂有过氧化氢和次氯酸钠,但过氧化氢的使用成本要比次氯酸钠高。氧化—还原漂白法提纯是先利用氧化剂与重晶石中的着色物质反应,溶解着色物质后再加入还原剂连二亚硫酸钠或硫代硫酸钠将杂质Fe³⁺还原成Fe²⁺,经过滤和洗涤达到提纯和增白的目的。将还原剂引入反应,可使固体氧化物表面的Fe³⁺还原成Fe²⁺,还原后的Fe²⁺与邻近晶格位置上O²⁻之间的键合力减弱,致使Fe²⁺进入液相的速度远大于Fe³⁺脱离固体表面进入液相的速度^[59]。刘理根^[5]采用浮选—还原漂白法对低品位重晶石进行提纯增白处理,浮选后的重晶石精矿含有褐铁矿和某些含锰矿物,用硫酸浸出金属杂质,再引入铝粉作还原剂,获得了BaSO₄含量为96.12%、白度为89%的高品质重晶石粉。

3.2 煅烧提纯

煅烧是重晶石提纯增白的一种有效手段,能直接除去矿石中的水分及可在高温下氧化分解的杂质。工业生产中, Fe_2O_3 、 TiO_2 和有机质等染色杂质分布在重晶石晶体或裂隙中使矿石发灰、发绿、发青和发黑,当富含钛时,又呈现出浅灰、黄色、暗蓝和灰色,降低了重晶石的纯度和白度。煅烧可使致色有机物挥发,适宜的煅烧温度和时间应以不破坏矿物晶体同时最大限度挥发有机物为前提^[58]。此外,在煅烧过程中加入氯化物有利于提高煅烧的白度。

韩维玲等^[60]在重晶石提纯增白试验中,采用质量分数为10%的氢氟酸处理,经过900℃煅烧后,测量白度表明:单纯使用无机酸处理或单纯高温煅烧均能使重晶石增白,两者配合效果更好,即先酸洗后煅烧效果最佳;X衍射及含量检测表明:重晶石白度显著提升的同时,主要杂质硅、铁和铝的脱出效果明显,产品硫酸钡含量达到97.25%,接近沉淀硫酸钡的质量指标。

4 结语

手选、重选和磁选等传统物理选矿方法对于某些低品位重晶石矿的开发收效甚微,多数情况下要结合浮选得到合格的精矿。浮选中组合药剂的开发和使用是提高重晶石精矿浮选指标的重要手段,也是未来药剂研究的发展趋势。传统的重晶石选矿产品只针对石油化工等低附加值领域,比如加重剂和含钡的化工产品等。提高硫酸钡的细度和白度,开发高纯钡盐和硫酸钡,利用物理和化学的方法提高重晶石的附加值是未来追求的目标。有针对性地开发重晶石的新用途和新功能,对扩大我国优势资源利用的经济价值具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] 于延棠,毕双. 中国重晶石出口前景展望[J]. 中国非金属矿业导刊,2002(1):41-43.
- [2] ALABI OLADUNNI OYELOLA, BORODE JOSEPH OLATUNDE, et al. Purification of kiana barite for the purpose of advance materials processing[J]. Materials Today: Proceedings, 2020.
- [3] 李春阳,田升平,牛桂芝. 中国重晶石矿主要矿区及其资源潜力探讨[J]. 化工矿产地质,2010,32(2):75-86.
- [4] 张世洋,张艳,于汶加,等. 中国重晶石供需形势及出口前景[J]. 中国矿业,2014,23(10):17-20,24.
- [5] 刘理根. 低品位重晶石提纯增白研究[J]. 矿冶工程,1998(3):40-44.
- [6] 雷绍民,龚文琪,宋安强,等. 重晶石提纯及表面改性研究[J]. 矿产保护与利用,2004(4):21-27.
- [7] 常伟,满瑞林,肖琴,等. 重晶石矿除铁增白的试验研究[J]. 河北科技大学学报,2013,34(4):344-349.
- [8] 赵成东,华东,万洋,等. 贵州省重晶石矿产资源综合利用现状[J].

- 矿物学报,2013,33(S2):728.
- [9] 李飞,刘殿文,章晓林,等. 云南某萤石与重晶石共生矿选矿试验研究[J]. 矿冶,2017,26(2):17-22.
- [10] 邓海波,徐轲,缪亚兵,等. 沉积型含白云石复杂难选重晶石矿的选矿工艺研究[J]. 化工矿物与加工,2015,44(6):9-12.
- [11] 李占远. 我国重晶石资源分布与开发前景[J]. 中国非金属矿业导刊,2004(5):86-88.
- [12] 夏亮,梁青菁. 安徽某重晶石矿选矿试验[J]. 现代矿业,2016,32(3):79-80,83.
- [13] 张鹏翔,周兴龙,徐翔,等. 重庆重晶石与萤石共生矿选矿工艺研究[J]. 矿产综合利用,2017(5):37-40.
- [14] 胡佩伟,杨华明,胡岳华,等. 重晶石矿物材料的制备技术与应用进展[J]. 材料导报,2008,22(S2):191-194.
- [15] FADL AM, ABDU MI, HANY EI-SAYED AHMED, et al. Delaminated iron ore (hematite-barite) as alternative weighting agent to barite in petroleum drilling fluids engineering operations and mechanism study[J]. Ain Shams Engineering Journal, 2020.
- [16] 刘超,陈志强,罗传胜,等. 磁-浮联合工艺回收重晶石选矿试验研究[J]. 化工矿物与加工,2019,48(10):40-42,45.
- [17] MOLAEI, RAZAVI, et al. Designing different beneficiation techniques by Taguchi method for upgrading Mehdi-Abad white barite ore[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2018, 39(3):198-201.
- [18] 蒋海勇. 铅锌尾矿中重晶石的综合回收及机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.
- [19] TUKARAMBAI M, PALLAM SRIVANI, NOOTHANA P, et al. Beneficiation of Manganese Ore Using Froth Flotation Technique[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 18(7):2279-2287.
- [20] 毕克俊,方建军,蒋天国,等. 重晶石浮选药剂研究现状[J]. 矿产保护与利用,2015(4):57-61.
- [21] 吕昊子,童雄,邓政斌,等. 萤石与重晶石浮选分离药剂的研究现状[J]. 中国非金属矿业导刊,2013(5):28-31,33.
- [22] LIU C, ZHOU M, XIA L, et al. The utilization of citric acid as a depressant for the flotation separation of barite from fluorite[J]. Minerals Engineering, 2020, 156.
- [23] DENG J, LIU C, YANG SY, et al. Flotation separation of barite from calcite using acidified water glass as the depressant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579.
- [24] 岳成林. 萤石、重晶石和方解石的可浮性研究[J]. 化工矿物与加工,2001(9):8-10.
- [25] 刘能云. 赤铁矿中重晶石型含硫杂质的脱除研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [26] 卢烁十,孙传尧. 盐类矿物浮选现状[J]. 矿冶,2007(3):1-4.
- [27] 钱有军,高莉. 萤石与方解石、重晶石等盐类矿物浮选分离现状[J]. 中国非金属矿业导刊,2014(4):18-21.
- [28] 王珏. 重晶石与重晶石矿中含钙含硅矿物浮选行为研究[D]. 贵阳:贵州大学,2019.
- [29] BHASKAR RAJU, RATCHAMBIGAI S, ANANDA RAO M, et al. Beneficiation of Barite Dumps by Flotation Column; Lab-Scale Studies to Commercial Production[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2016, 69(1):75-81.
- [30] 胡岳华,王淀佐. 烷基胺对盐类矿物捕收性能的溶液化学研究[J]. 中南矿冶学院学报,1990(1):31-38.
- [31] 胡岳华,王淀佐. α -氨基芳基膦酸对萤石、重晶石、白钨矿捕收性能的研究(英文)[J]. 中南矿冶学院学报,1990(4):375-381.

- [32] 胡岳华,王淀佐. 新型两性捕收剂浮选萤石、重晶石、白钨矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分),1989(4):10-13,4.
- [33] 罗思岗,赵志强,胡杨甲,赵杰. 某选金尾矿中综合回收重晶石试验研究[J]. 中国矿业,2020,29(9):127-131.
- [34] 张丽军,梁友伟. 某选铜尾矿中回收重晶石浮选试验研究[J]. 矿产综合利用,2017(4):98-101.
- [35] 高扬,刘全军,宋建文. 陕西某沉积型重晶石矿浮选工艺研究[J]. 非金属矿,2017,40(4):73-75.
- [36] 阿布拉莫夫 AA,童雄,张良林,等. 盐类矿物的疏水规律和浮选[J]. 国外金属矿选矿,2000(11):30-35.
- [37] 陈雄,顾帼华. 重晶石浮选研究现状[J]. 矿产综合利用,2014(4):5-8.
- [38] ZHIJIE CHEN, ZIJIE REN, HUIMIN GAO, et al. Flotation studies of fluorite and barite with sodium petroleum sulfonate and sodium hexametaphosphate[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(1): 1267-1273.
- [39] YANG S, XU Y, LIU C, et al. The anionic flotation of fluorite from barite using gelatinized starch as the depressant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020: 124794.
- [40] 王玉婷,刘三军,阮伟. 平水铜矿尾矿回收重晶石的试验研究[J]. 矿业快报,2008(8):36-38,69.
- [41] 王洪君,戴惠新,杨伟林,等. 国内某低品位重晶石矿的浮选试验研究[J]. 矿产综合利用,2015(4):42-45.
- [42] 周晓四,王资,武崇德. 萤石—重晶石矿石综合利用研究[J]. 昆明冶金高等专科学校学报,2001(4):21-23,37.
- [43] 袁华玮,刘全军,张辉,等. 云南某萤石与重晶石共生矿选矿工艺[J]. 过程工程学报,2015,15(5):807-812.
- [44] 卢烁十. 几种硫酸盐矿物浮选的晶体化学研究[D]. 沈阳:东北大学,2008.
- [45] 张德海,周训华. 萤石与重晶石浮选分离的新型抑制剂[J]. 化工矿物与加工,2000(9):1-3.
- [46] 董凤芝,任京成,刘心中,等. 萤石的浮选及其与重晶石分离研究[J]. 非金属矿,2001(3):36-37.
- [47] 张红英,何晓娟,刘进. 矿浆 pH 值对重晶石浮选规律的影响[J]. 化工矿物与加工,2015,44(12):7-8,17.
- [48] 马倩倩. 简述低品位重晶石选矿试验研究[J]. 中国粉体工业,2020(2):35-40.
- [49] 童义隆,罗惠华,舒超,等. 贵州重晶石与方解石常温浮选分离试验研究[J]. 矿产综合利用,2020(1):54-58.
- [50] 车丽萍. 新型药剂在萤石与方解石、重晶石、石英浮选分离中的应用[J]. 有色金属(选矿部分),2000(6):36-40.
- [51] 王玉婷,刘三军,阮伟. 组合药剂在回收重晶石中的应用[J]. 矿业工程,2008(5):36-38.
- [52] 刘志红,常浩,谢春妹,等. 萤石与重晶石浮选分离试验研究[J]. 化工矿物与加工,2009,38(9):12-13,22.
- [53] 吴一善. 低品位重晶石的浮选特性研究[J]. 武汉工业大学学报,1993(4):57-61.
- [54] 苟浩然,张嘉豪,李玲珂,等. 贵州邦洞重晶石选矿试验研究[J]. 矿业工程,2019,17(3):34-36.
- [55] 喻福涛,高惠民,史文涛,等. 湖南某铅锌尾矿中萤石的选矿回收试验[J]. 金属矿山,2011(8):162-165.
- [56] 周红. 高品位重晶石 BaSO₄ 的快速测定[J]. 贵州化工,2004(6):28-32.
- [57] 赵义,彭会清. 重晶石矿物的开发与应用研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊,2015(6):3-6.
- [58] 李雪琴,杨光,李佩悦,等. 含泥、铁致色物重晶石粉提纯增白技术研究[J]. 非金属矿,2010,33(6):4-6,33.
- [59] 张其春,邱克辉,廖戎. 就地电化学合成连二亚硫酸钠用于漂白高岭土的初步试验[J]. 非金属矿,1995(5):24-26.
- [60] 韩维玲,王祥碧,唐尚金,等. 重晶石提纯增白的研究[J]. 广州化工,2019,47(18):49-50,109.

Present Situation and Outlook of Barite Flotation and Purification in China

CHEN Siyu^{1,2}, LIU Siqing^{1,2}, CHEN Zhanghong¹

1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: Barite is an important strategic non-metallic mineral. China has rich barite resources. Its reserves, output and export volume rank first in the world. However the situation of low export price has existed for a long time. Based on the characteristics of barite ore at the present stage, this paper introduces the different dressing methods of barite ore in China. The types, characteristics and application status of collectors and inhibitors in the process of barite flotation were reviewed. The factors affecting the quality of the flotation concentrate were analyzed. The methods of chemical purification and whitening of barite were discussed. It is pointed out that the preparation of barite with high purity and whiteness and the increase of product added value will be one of the important ways to realize the efficient utilization of resources.

Key words: barite; mineral processing; flotation; collector; depressants; purification; whitening

引用格式:陈思雨,刘四清,陈章鸿.我国重晶石选矿与提纯研究现状及展望[J].矿产保护与利用,2020,40(6):33-40.

Chen SY, Liu SQ, and Chen ZH. Present situation and outlook of barite flotation and purification in China[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(6): 33-40.

投稿网址:<http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn