

贵州某重晶石矿石选矿实验研究

徐妍博, 邓伟, 杨耀辉

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 自然资源部战略性矿产综合利用工程技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的文章。重晶石是一种重要的非金属矿物, 具有比重大、无毒、无磁性、易吸收射线等特点, 主要用于石油天然气钻井泥浆加重剂、制备含钡化工产品和钡合金, 我国是重晶石的主要出口国。本文对贵州某地低品位重晶石进行选矿实验研究, 用碳酸钠作调整剂、水玻璃作抑制剂、十二烷基硫酸钠作捕收剂, 经过“一粗一扫二精”的闭路流程实验, 取得了 BaSO_4 品位 90.38%、回收率 91.78% 的重晶石精矿, 实验技术指标良好, 精矿达到化工用重晶石一等品要求。本研究成果可为重晶石资源的开发利用提供重要的技术支撑和参考。

关键词: 矿物加工工程; 重晶石; 浮选; 工艺流程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.021

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 04-0138-06

重晶石是一种重要的非金属矿物, 具有比重大、无毒、无磁性、易吸收射线等特点, 主要用于石油天然气钻井泥浆加重剂、制备含钡化工产品和钡合金^[1-3]。我国是重晶石的主要出口国, 其在南方分布较为集中, 其中贵州省储量最大, 湖南、广西、陕西等地也有分布^[4-5]。重晶石的选矿方法主要有手选、重选、磁选和浮选等几种方法, 然而成矿过程中常与其它金属矿和非金属矿紧密伴生, 如石英、萤石、白云石等^[6]。因此, 手选往往不能满足工业需求, 从重晶石原矿性质和选矿发展趋势看, 浮选已成为目前选别重晶石的主要方法^[7]。重晶石的浮选中, 浮选药剂对浮选分离起到至关重要的作用。重晶石浮选常用捕收剂

有氧化石蜡皂、油酸钠、十二烷基硫酸钠和十二烷基磺酸钠等^[8]。

本文以贵州某低品位重晶石矿为研究对象, 研究其选别工艺及药剂制度, 以期同类型重晶石资源的开发利用提供参考和技术支撑。

1 原料性质

试样化学多元素分析结果见表 1, 矿物组成及含量见表 2。由表 1、2 可知, 矿石中 BaSO_4 品位为 67.42%, 为低品位重晶石矿^[9]。杂质元素主要为 SiO_2 、 CaO 、 CaF_2 , 其他元素含量较低。重晶石和方解石等矿物紧密交织, 交代结构发育, 解离难度较高, 且本身硬度较低, 容易泥化。

表 1 原矿化学多元素分析结果/%

Table 1 Chemical multi-element analysis results of raw ore

BaSO_4	CaF_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	V_2O_5
67.42	2.08	11.77	0.69	0.45	7.66	0.89	0.20	0.16	1.16	0.13

表 2 矿石的矿物含量/%

Table 2 Mineral contents of ore

重晶石	石英	方解石	白云石	磷灰石	萤石	石膏	伊利石	褐铁矿	黄铁矿、方铅矿等
66.9	10.7	9.1	5.4	2.6	1.9	0.5	0.5	0.5	1.0

收稿日期: 2023-06-13

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目 (DD20230039); 四川省重点研发项目 (2022YFS0455); 国家重点研发计划青年科学家项目 (2021YFC2900800)

作者简介: 徐妍博 (1997-), 女, 硕士, 研究实习员, 主要从事战略性矿产综合利用技术研究。

通信作者: 邓伟 (1983-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事选矿工艺技术及综合利用研究。

2 实验研究

2.1 实验设备及流程

本次实验的主要设备有 XMQ-Φ240×90A 锥形球磨机, XFD 型 3、1.5、1.0、0.75 和 0.5 L 不同规格浮选机等。实验流程见图 1。

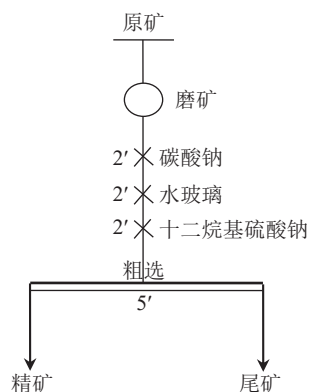


图 1 粗选条件实验流程
Fig.1 Process of roughing condition test

2.2 浮选条件实验

2.2.1 磨矿细度实验

本矿石中重晶石和方解石等矿物紧密交织, 交代结构发育, 解离难度较高, 且容易泥化, 因此要特别注意磨矿制度的选择。为此, 首先进行了磨矿细度实验。实验固定碳酸钠 2000 g/t、水玻璃 1000 g/t、十二烷基硫酸钠 1500 g/t, 变更磨矿细度, 实验结果见图 2。

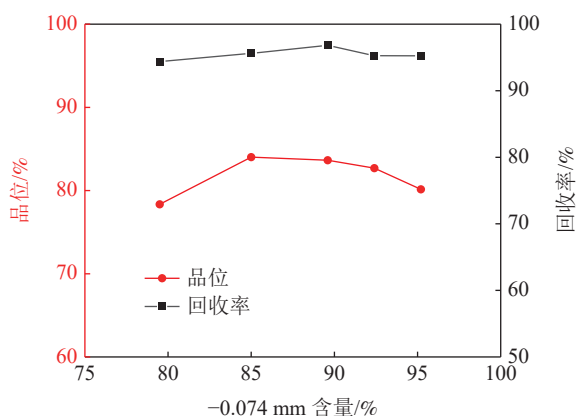


图 2 磨矿细度实验结果
Fig.2 Results of grinding fineness test

由图 2 可知, 随着磨矿细度的增加, 粗精矿重晶石回收率逐渐增加, 但增加幅度不大, 总体均在 95% 左右。精矿品位随磨矿细度的增加而升高, 磨至-0.074 mm 占 85.0% 以后略有降低。从精矿品位、回收率综合考虑, 以-0.074 mm 85.0% 条

件下指标最好, 此时粗精矿 BaSO_4 品位达 84.02%。因此, 确定粗选磨矿细度为-0.074 mm 85%。

2.2.2 pH 值条件实验

矿浆 pH 值对浮选作用具有显著影响, 本文用 Na_2CO_3 作为重晶石浮选的调整剂, 调节矿浆的 pH 值。实验固定条件: 磨矿细度-0.074 mm 85%, 水玻璃 1000 g/t、十二烷基硫酸钠 1500 g/t。变更碳酸钠用量进行实验, pH 值与 BaSO_4 品位、回收率的关系结果见图 3。

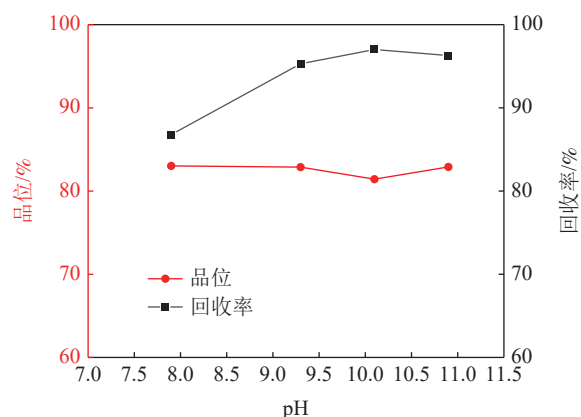


图 3 pH 值条件实验结果
Fig.3 Results of pH condition test

从实验现象及图 3 结果可以看出, 随着 pH 值升高, 粗选精矿产率及 BaSO_4 回收率逐渐提高, pH 值从 7.9 升至 9.3 时, 回收率增加幅度较大, pH 值超过 9.3 以后, 回收率提高幅度较小, 在 pH 值 10.1 时, BaSO_4 产率最高, 达 97.01%; 随着 pH 值升高, 粗选精矿 BaSO_4 品位略有降低, 但降低幅度不大。根据 pH 值条件实验结果, 确定粗选 pH 值 10.1, 此时 Na_2CO_3 用量为 2000 g/t。

2.2.3 水玻璃用量实验

本文使用水玻璃作为脉石矿物抑制剂, 实验固定磨矿细度-0.074 mm 85%、碳酸钠 2000 g/t、十二烷基硫酸钠 1500 g/t 进行水玻璃用量实验, 实验结果见图 4。

根据图 4 结果可知, 随着水玻璃用量的增加, 粗选精矿产率及 BaSO_4 回收率逐渐提高, 精矿品位变化不明显, 当水玻璃用量超过 1000 g/t 后, 精矿回收率增加幅度较小, 综合考虑药剂成本及指标, 确定粗选水玻璃用量为 1000 g/t。

2.2.4 捕收剂种类筛选实验

本文对比了三种重晶石常用捕收剂氧化石蜡皂、十二烷基硫酸钠和油酸钠对此矿石的浮选效

果。实验固定磨矿细度-0.074 mm 85%、碳酸钠 2000 g/t、水玻璃 2000 g/t、捕收剂 1000 g/t 进行捕收剂种类筛选实验, 实验结果见图 5。

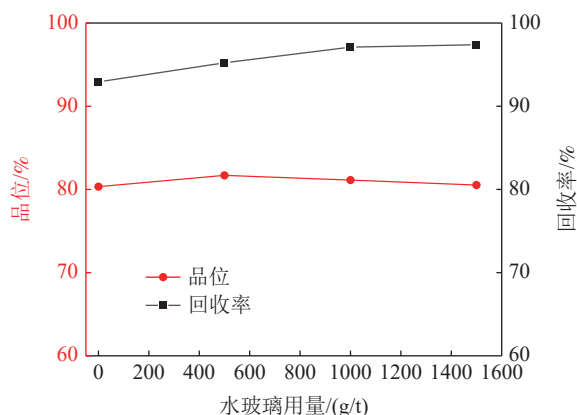


图 4 水玻璃用量实验结果

Fig.4 Results of water glass dosage test

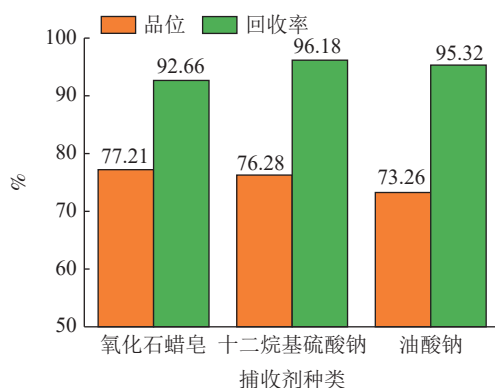


图 5 捕收剂种类筛选实验结果

Fig.5 Results of selection of collector types test

由图 5 可知, 氧化石蜡皂作捕收剂时, 获得粗精矿 BaSO_4 品位较高, 但回收率较低; 十二烷基硫酸钠和油酸钠作捕收剂, 回收率均较高, 但油酸钠捕收剂获得精矿品位较低。因此, 选择十二烷基硫酸钠作为此重晶石的捕收剂。

2.2.5 捕收剂用量实验

实验固定磨矿细度-0.074 mm 85%、碳酸钠 2000 g/t、水玻璃 1000 g/t, 进行十二烷基硫酸钠用量实验, 实验结果见图 6。

根据图 6 结果得知, 随着捕收剂十二烷基硫酸钠用量的增加, 粗精矿产率逐渐减少, 精矿 BaSO_4 品位增加, 回收率增加。一般情况下, 大部分矿石都是随着捕收剂用量的增加, 精矿产率增加, 精矿品位降低, 而此处相反。在该重晶石选别过程中, 捕收剂用量越大, 矿化程度越好, 泡沫越密实。当十二烷基硫酸钠用量超过 2000 g/t

后, 继续增加用量, 粗选精矿产率又进一步升高, 虽然精矿回收率有所增加, 但是精矿品位降低明显, 综合考虑药剂成本及指标, 粗选捕收剂用量确定为 2000 g/t。

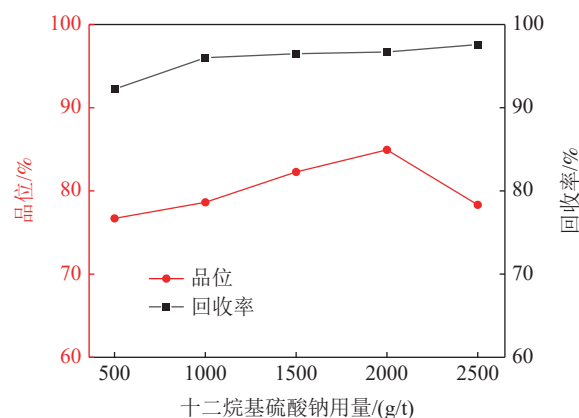


图 6 十二烷基硫酸钠用量实验结果

Fig.6 Results of sodium dodecyl sulfate dosage test

2.2.6 精选条件实验

实验固定磨矿细度-0.074 mm 85%、碳酸钠 2000 g/t、水玻璃 1000 g/t, 十二烷基硫酸钠用量 2000 g/t 粗选, 并用所得粗精矿进行精选条件实验, 实验流程见图 7, 实验结果见表 3。

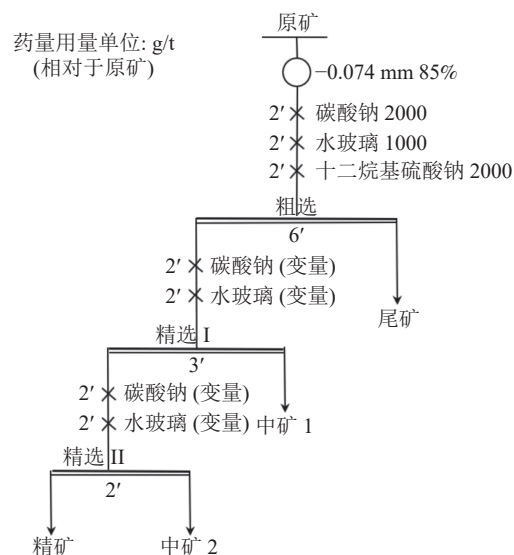


图 7 精选条件实验流程

Fig.7 Process of cleaning condition test

精选条件实验进行了空白精选与逐渐加大碳酸钠、水玻璃用量条件, 由表 3 可知, 精矿作业产率与作业回收率变化不大, 精矿品位略有变化, 相比之下, 以加碳酸钠 (1000+500) g/t, 水玻璃 (500+250) g/t 条件指标较好, 因此选择此条件进行开路实验。

表 3 精选条件实验结果
Table 3 Test results of cleaning condition

药剂条件/(g/t)	产品名称	作业产率/%	BaSO ₄ 品位/%	BaSO ₄ 作业回收率/%
	精Ⅱ精矿	78.15	87.15	80.62
精选Ⅰ：空白	中矿 ²	10.11	84.93	10.16
精选Ⅱ：空白	中矿 ¹	11.74	66.29	9.22
	粗精矿	100.00	84.48	100.00
精选Ⅰ：Na ₂ CO ₃ 1000	精Ⅱ精矿	78.60	90.72	82.36
水玻璃500	中矿 ²	12.86	81.17	12.06
精选Ⅱ：Na ₂ CO ₃ 500	中矿 ¹	8.54	56.58	5.58
水玻璃250	粗精矿	100.00	86.58	100.00
精选Ⅰ：Na ₂ CO ₃ 1500	精Ⅱ精矿	76.30	89.4	79.66
水玻璃1000	中矿 ²	17.12	83.02	16.60
精选Ⅱ：Na ₂ CO ₃ 1000	中矿 ¹	6.58	46.65	3.74
水玻璃500	粗精矿	100.00	85.63	100.00

2.3 浮选开路及闭路实验

2.3.1 浮选开路实验

综合上述条件实验确定的各段选别作业最佳药剂制度，并根据实验情况及以往经验，增加一段空白扫选作业，进行了“一粗、一扫、二精”的全流程开路实验，结果见表 4。

表 4 浮选开路实验结果
Table 4 Results of flotation open circuit test

产品名称	产率/%	BaSO ₄ 品位/%	BaSO ₄ 回收率/%
重晶石精矿	54.82	91.36	73.83
中矿 ²	13.32	58.36	11.46
中矿 ¹	8.78	80.52	10.42
扫选中矿	4.82	28.30	2.01
尾矿	18.26	8.46	2.28
原矿	100.00	67.83	100.00

由表 4 可知，原矿在磨矿细度-0.074 mm 85%的条件下，经过一次粗选、一次扫选、两次精选的浮选开路流程实验，可获得 BaSO₄ 品位 91.36% 的浮选重晶石精矿，精矿开路回收率为 73.83%。

2.3.2 浮选闭路实验

在浮选开路实验的基础上，开展了“一粗、一扫、二精”的闭路实验，实验流程见图 8，实验结果见表 5。

由表 5 可知，闭路实验获得了精矿产率 68.96%、BaSO₄ 品位 90.38%、回收率 91.78% 的重晶石精矿，实验技术指标良好。

2.4 产品检查

为了更好地了解选矿产品中矿物的选别情况，对选矿最终精矿和尾矿分别进行了化学多元素分析和矿物成分分析等。

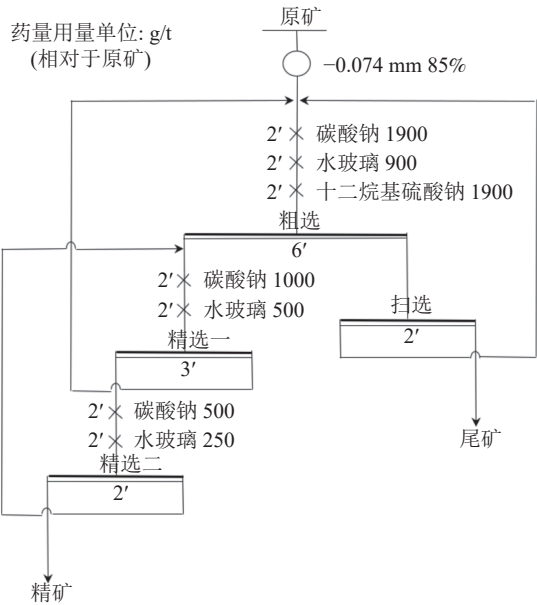


图 8 浮选闭路实验流程
Fig.8 Process of flotation closed circuit test

表 5 浮选闭路实验结果
Table 5 Results of flotation closed circuit test

产品名称	产率/%	BaSO ₄ 品位/%	BaSO ₄ 回收率/%
精矿	68.96	90.38	91.78
尾矿	31.04	17.99	8.22
原矿	100.00	67.91	100.00

2.4.1 精矿产品检查

精矿化学多元素分析结果见表 6。
由表 6 可知，该精矿达到了化工用重晶石一等品要求（BaSO₄≥88%、SiO₂≤5%）HG/T 3588-1999，该精矿水溶性碱土金属含量达到了钻井液用重晶石粉一级品要求，但精矿比重较低，达不到要求。

表 6 精矿化学多元素分析结果/%
Table 6 Chemical multi-element analysis results of concentrate

BaSO ₄	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	水溶性碱土金属（以钙计）/（mg/kg）	比重
90.55	0.34	2.30	0.28	0.15	1.94	0.20	0.072	0.16	0.28	0.035	160	3.95

通过光学显微镜、扫描电镜（SEM）和 X 射线衍射分析（XRD）对精矿的矿物组成进行了详细分析，其主要矿物组成及含量见表 7。

表 7 重晶石精矿的矿物组成
Table 7 Mineral composition of barite concentrate

重晶石	石英	方解石和白云石	其他（萤石、磷灰石、褐铁矿等）
90.5	2.2	6.3	1.0

由表 7 可知，精矿中主要为重晶石，重晶石含量达到 90.5%，偶见方解石和白云石。精矿产品检查结果表明，精矿纯度较高，杂质矿物含量较低，有效实现了重晶石的富集。

2.4.2 尾矿产品检查

尾矿化学多元素分析结果见表 8。

对浮选尾矿进行 AMICS 矿物自动分析测定，其主要矿物组成及含量见表 9。由表 8、9 可知，尾矿中主要元素为 Si、Ca，尾矿中主要矿物为方解石、白云石和石英，重晶石含量较低，选别工艺较好的分离了有用矿物和脉石矿物。

表 8 尾矿化学多元素分析结果/% Table 8 Chemical multi-element analysis results of tailings												
BaSO ₄	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅		
18.02	5.42	33.73	2.37	1.61	18.06	2.20	0.45	0.18	3.98	0.34		

表 9 尾矿矿物组成/% Table 9 Mineral composition of tailings						
重晶石	石英	方解石和白云石	磷灰石	萤石	其他	
17.7	31.5	35.0	9.5	5.3	1.0	

3 结 论

（1）本矿石中 BaSO₄ 品位为 67.42%，杂质元素主要为 SiO₂、CaO、CaF₂。重晶石矿物含量为 66.9%，主要脉石矿物为石英、方解石、白云石、磷灰石等，重晶石和方解石等矿物紧密交织，交代结构发育，解离难度较高，且本身硬度较低，容易泥化。

（2）浮选条件实验探索出的最优条件为：磨矿细度-0.074 mm 85%、调整剂 Na₂CO₃ 2000 g/t、抑制剂水玻璃 1000 g/t、捕收剂十二烷基硫酸钠

2000 g/t，并基于此条件，进行了开路实验，“一粗一扫二精”的开路流程可获得 BaSO₄ 品位 91.36% 的浮选重晶石精矿，精矿开路回收率为 73.83%。

（3）经过“一粗一扫二精”的闭路流程实验，取得了 BaSO₄ 品位 90.38%、回收率 91.78% 的重晶石精矿，实验技术指标良好。实验流程结构简单、易于实施。实验获得的精矿达到了化工用重晶石一等品要求（BaSO₄≥88%、SiO₂≤5%）。

参考文献：

- [1] 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):73-5.
- GAO Y, LIU Q J, SONG J W. A study on the flotation technology of a sedimentary barite ore in Shaanxi[J]. Non-Metallic Mines, 2017, 40(4):73-5.
- [2] 蒋海勇, 张发明, 陈志杰, 等. 酸化水玻璃对重晶石与白云石浮选分离行为的影响[J]. 矿产综合利用, 2022(2):121-6.
- JIANG H Y, ZHANG F M, CHEN Z J, et al. The effect of acidized sodium silicate on flotation separation behavior of barite and dolomite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):121-6.
- [3] 薛爱芬, 胡兴航, 王秋林, 等. 硫酸氧钛水解法制备重晶石/二氧化钛复合粉[J]. 矿产综合利用, 2022(5):135-9.
- XUE A F, HU X H, WANG Q L, et al. Preparation of barite/titanium dioxide composite powder by hydrolysis of titanium oxysulfate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(5):135-9.
- [4] 童义隆, 罗惠华, 舒超, 等. 贵州重晶石与方解石常温浮选分离实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):54-8.
- TONG Y L, LUO H H, SHU C, et al. Research on flotation test of separation of barite and calcite from Guizhou at normal temperature[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):54-8.
- [5] 刘棋勇, 赖杨. 贵州务川双河重晶石-萤石矿成矿地质特征及成因分析[J]. 矿产综合利用, 2022(1):25-31+41.
- LIU Q Y, LAI Y. Discussion on metallogenic geological characteristics and genesis of shuanghe barite-fluorite deposit in Wuchuan, Guizhou Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(1):25-31+41.
- [6] 崔瑞, 王旭, 魏骞, 等. 湖北某重晶石-萤石型矿综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):70-74+82.
- CUI R, WANG X, WEI Q, et al. Study on comprehensive utilization of a barite-fluorite ore in Hubei Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):70-74+82.
- [7] 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 S Y, LIU S Q, CHEN Z H. Present situation and outlook of barite flotation and purification in China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(6):33-40.
[8] 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.
WANG J. The calcium-siliceous minerals in barite and barite

ores Study on flotation behavior [D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
[9] 惠博, 邓伟, 王越. 贵州老文溪重晶石矿工艺矿物学[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):91-3.
HUI B, DENG W, WANG Y. Process mineralogy research on Laowenxi barite ore in Guizhou Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):91-3.

A Barite Ore Beneficiation Test in Guizhou

Xu Yanbo, Deng Wei, Yang Yaohui

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. Barite is an important non-metallic mineral with the characteristics of large proportion, non-toxic, non-magnetic, easy to absorb rays, etc. It is mainly used for oil and gas drilling mud weighting agent, preparation of barium-containing chemical products and barium alloys. China is a major exporter of barite. This paper conducts beneficiation test research on low-grade barite ore from Guizhou, China. After the closed-circuit test of “one roughing, one scavenging and two cleaning”, sodium carbonate as regulator, water glass as inhibitor and sodium dodecyl sulfate as collector, a barite concentrate with a BaSO_4 grade of 90.38% and a recovery of 91.78% has been obtained. The test technical indicators are good, and the concentrate meets the requirements of the first grade chemical barite. The research results can provide important technical support and reference for the development and utilization of barite resources.

Keywords: Mineral processing engineering; Barite; Flotation; Technological process

////////////////////////////////////
(上接第 137 页)

Aluminum Concentrate Prepared by Activated Roasting-Secondary Alkaline Leaching Desilication of Pyrite Tailings

Feng Xueru, Liu Shuping, Li Chao

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. Content of alumina in pyrite tailings in the southwest China is higher than 46%, and the alumina is of high recycling value. However, SiO_2 with high content and stable crystal structure exists in aluminosilicate minerals in tailings, resulting in a low aluminosilicate ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (A/S) of tailings, which is only 1.72. To realize the separation of aluminum and silicon, and obtain aluminum concentrate for recycling of the tailings, the SiO_2 with stable structure is transformed into amorphous SiO_2 by activated roasting. And then the calcine is leached twice with NaOH solution for desilication to obtain the aluminum concentrate. The results show that under the optimum conditions of roasting time of 35 min, roasting temperature of 1140 °C, the concentration of NaOH 140 g/L in primary alkaline leaching, leaching temperature of 110 °C, leaching time of 30 min, the ratio of liquid to solid 16, the aluminum-silicon ratio (A/S) increases to 4.11. Under the optimum conditions of NaOH concentration 140 g/L in secondary alkaline leaching, leaching temperature 105 °C, leaching time 30 min, and leaching liquid to solid ratio 10, the aluminum-silicon ratio (A/S) of 5.11 is obtained, which lays a good foundation for comprehensive utilization of the tailings.

Keywords: Metallurgical engineering; Pyrite tailings; Aluminum concentrate; Activation roasting; Desilication