

## 重晶石浮选药剂研究现状\*

毕克俊, 方建军, 蒋太国, 李国栋

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

**摘要:**综述了重晶石捕收剂和抑制剂的种类、特点及应用现状,指出研发低毒、高效、新型浮选捕收剂和抑制剂以及强化组合药剂之间的理论研究是重晶石浮选药剂未来的发展方向,并对重晶石浮选药剂的发展趋势进行了展望,以期对我国重晶石浮选药剂研究有所裨益。

**关键词:**重晶石;浮选;捕收剂;抑制剂

**中图分类号:**TD975<sup>+</sup>.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2015)04-0057-05

**DOI:**10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2015.04.012

### Research Status on Flotation Reagents of Barite

BI Kejun, FANG Jianjun, JIANG Taiguo, LI Guodong

(Faculty of Land Resource Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

**Abstract:** Features and application of collectors and depressants of barite in recent years were reviewed in this paper. The development of new-type flotation collectors and depressants with low toxicity, high efficiency, as well as theoretical research of combined reagents were pointed out as the research trend. Finally some opinions and suggestions were put forward for future research directions in order to improve the utilization of barite resources.

**Key words:** barite; flotation; collector; depressant

重晶石是钡最重要的矿物,化学成分为  $\text{BaSO}_4$ , 具有密度大( $4.3 \sim 4.5 \text{ g/cm}^3$ )、莫氏硬度低( $2.5 \sim 3.5$ )、化学性质稳定、不溶于水和盐酸、无磁性和毒性等特点,以及对 X-射线和  $\gamma$ -射线的高吸收性,因此重晶石被广泛用于油气勘探与钻探、各种钡化工原料、添加剂、建筑材料等众多工业领域<sup>[1]</sup>。目前,重晶石最大的工业用途是作石油、天然气等钻井泥浆的加重剂,可以抵抗在钻井过程中来自地层的压力防止坍塌,并阻止地层中的其他流体进入井孔。我国重晶石资源储量和产量居世界首位,但大部分重晶石矿床是和其他的矿种伴生,随着我国工业化

进程的加快,单一、高品位的重晶石不断的开发利用,导致现今开发的重晶石矿大多具有贫、细、杂的特点,开发利用难度大,经济效益较差<sup>[2]</sup>。在我国的经济发展中,重晶石有着极大的作用,研究重晶石的选矿方法和药剂制度来提高产品品位有着重要的现实意义<sup>[3]</sup>。

目前在我国的重晶石选矿方法主要是手选、重选、磁选、浮选以及与其他的方法相结合的联合选矿法。浮选通常有正浮选和反浮选两种,反浮选主要用来去除碱金属的硫化物。重晶石的可浮性较好,在不加起泡剂的情况下,回收指标也较好。浮选主

\* 收稿日期:2015-06-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51364017)

作者简介:毕克俊(1991-),男,河南洛阳市人,在读硕士研究生,主要从事浮选理论与工艺等方面的研究。

通讯作者:方建军(1968-),男,四川岳池市人,副教授,主要从事资源综合利用及浮选理论与工艺等研究。

要是发生在重晶石矿物的表面上,浮选作用的好坏主要与重晶石的可浮性、表面电性、药剂吸附的强弱以及浮选环境的 pH 值等密切相关。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以及回收率都有很大的影响。在工业生产中,人们也发现这些捕收剂也都有一定的气泡性,所以在重晶石浮选药剂中也很少涉及关于起泡剂的研究。因此,在重晶石矿的浮选过程中,捕收剂和抑制剂有着至关重要的作用。

## 1 捕收剂研究现状

工业上常见的重晶石捕收剂包括脂肪酸类、烷基硫酸盐类、石油磺酸盐类、膦酸盐类、胺类、胺基烷基膦酸盐类以及组合捕收剂等。捕收剂的发展方向:一是开发研制高效、低毒、廉价以及原料来源广泛的新型药剂;二是对目前现有的捕收剂进行合理的搭配、组合使用<sup>[4]</sup>。

### 1.1 脂肪酸类

脂肪酸类捕收剂主要包括油酸、油酸钠、氧化石蜡皂以及环烷酸等。它是使用最广泛的重晶石捕收剂,其中,油酸和油酸钠在生产中使用最为广泛。脂肪酸类捕收剂通常具有捕收能力强、用量少、无毒,但是其选择性较差、价格较高、不耐低温<sup>[5-7]</sup>。岳成林等<sup>[8]</sup>人研究了油酸在重晶石和萤石表面的吸附作用机理,认为油酸在两者表面上的吸附形式与矿物表面的零电点、矿浆的 pH 值以及油酸用量的多少有关,得出结论是油酸在重晶石表面主要是化学吸附,油酸的最佳使用 pH 值是 7~10。环烷酸主要存在于石油工业副产品中,其原料来源相对广泛、价格低廉、凝固点较低。然而,环烷酸具有捕收能力强、选择性好、受温度影响小等优良特点,目前,它多用于氧化矿的选别中。现已有大量的研究将环烷酸用于铁矿、磷矿以及重晶石矿等<sup>[9]</sup>。王绍艳等<sup>[10]</sup>人研究了环烷酸对重晶石的捕收效果,发现其对重晶石矿有较好的选择捕收性能,并且在一些调整剂的辅助作用下,其选择性可以得到极大的提升。

### 1.2 烷基硫酸盐类

在工业生产中,常见的烷基硫酸盐类是十六烷基硫酸钠和十二烷基硫酸。它们具有低毒、易溶于水、选择性好、捕收能力较强和一定的气泡性能,是常见的重晶石捕收剂。王玉婷等<sup>[11]</sup>人对浙江平水

铜矿尾矿进行浮选试验,采用十二烷基硫酸钠作为捕收剂,碳酸钠和硅酸钠为调整剂,获得了重晶石精矿品位 91.68%,回收率 80.43%的良好指标。Slaczka<sup>[12]</sup>采用十二烷基磺酸钠作为捕收剂来分选萤石和重晶石混合矿,在给矿中 BaSO<sub>4</sub> 品位 67.9%、CaF<sub>2</sub> 品位 13.7%,最终可获得 BaSO<sub>4</sub> 品位 99.0%、回收率 80.1%的精矿;若没有经过超声波处理,仅可以得到 BaSO<sub>4</sub> 品位 96.4%、回收率 76.2%的精矿,可认为超声波能够较大幅度降低十二烷基磺酸在重晶石表面的吸附量。

### 1.3 膦酸盐类

常见的膦酸盐类捕收剂是烷基 α-羟基 1,1 双膦酸,它是由北京科技大学选矿教研室研制出来的一种阴离子捕收剂,其捕收能力强,并且具有抗低温的特性。

纯矿物试验中,在较宽的 pH 值范围内,重晶石的回收率可以高于 80%,还发现其在重晶石表面主要是物理吸附<sup>[13]</sup>;常与改性的淀粉组合一起使用。林海等<sup>[14]</sup>人对重晶石和萤石矿的人工混合矿进行试验,采用烷基 α-羟基 1,1 双膦酸为捕收剂,S-2 为抑制剂,获得了良好的分离效果。

### 1.4 胺类

胺类捕收剂主要是阳离子捕收剂,从重晶石与脉石矿物在蒸馏水中的表面电性来看,在一定的 pH 范围内,胺类捕收剂从理论上可以实现它们之间的有效分离。胡岳华等<sup>[15]</sup>人研究了烷基胺对盐类矿物捕收性能的溶液化学特性,发现其对白钨矿捕收能力最强,重晶石与磷灰石次之,萤石与方解石最差。但考虑到胺类捕收剂容易受到微细颗粒(如细泥)影响,并且捕收效率较低,因此仅限于实验室试验阶段,没有更多的工业推广。

### 1.5 胺基烷基膦酸盐类

胺基烷基膦酸是一种新型的两性重晶石捕收剂,其捕收能力比油酸强,在较广的 pH 范围内可以使用,最佳的浮选 pH 值为 3~3.7,且具有较好的选择性。胡岳华等人研究了 α-胺基烷基膦酸在萤石和重晶石表面的吸附机理<sup>[16-17]</sup>,发现胺基烷基膦酸主要以 (RNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>P(O)O<sub>2</sub>H)<sup>-</sup> 和 (RNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>P(O)O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> 形式吸附在萤石表面上,而以 (RNHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>P(O)O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> 化学吸附在重晶石表面上。

## 1.6 组合捕收剂

在生产实践中,人们通常根据药剂之间的协同作用原理,使用两种或者两种以上的捕收剂,它们之间根据一定比例配合使用,以此来提高混合药剂的捕收能力和选择性特性,通常能够获得比单一捕收剂更好的浮选效果。王玉婷等人<sup>[18]</sup>对浙江平水铜尾矿进行了回收重晶石试验,采用十二烷基硫酸钠、油酸钠作为混合捕收剂,硅酸钠、氟硅酸钠作为混合抑制剂,取得了精矿  $\text{BaSO}_4$  品位 95.2%,提高了 3.52%;回收率 83.1%,提高了 2.67% 的优良指标,对重晶石资源最大限度地回收利用。

## 2 抑制剂研究现状

重晶石的抑制剂种类较多,根据抑制剂种类特点可以划分为三大类,分别是聚合碳水化合物、无机盐和混合抑制剂<sup>[19]</sup>。

### 2.1 聚合碳水化合物

聚合碳水化合物主要包括淀粉、糊精、纤维素及其衍生物,这类抑制剂在选矿工业中已经应用了半个世纪之多。研究一直认为,聚合碳水化合物在矿物表面的吸附作用包括静电作用、氢键作用、疏水键作用以及化学作用,它具有可以与矿物表面上存在的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  产生氢键作用的  $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 、和  $-\text{COOH}$  等活性基团。Hanna<sup>[20]</sup>发现了一种改性的 S-淀粉能够抑制盐类矿物,例如萤石和重晶石等,认为 S-淀粉能够与矿物表面上存在的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  直接键合,通过实验也能够发现 S-淀粉对于重晶石的抑制效果要优于萤石,利用这一特性,可以在浮选过程中使用一定量的 S-淀粉来抑制重晶石,实现两者的分离。吴永云等<sup>[21]</sup>人也研究了多种不同的淀粉对重晶石以及萤石的浮选影响效果,发现苛性淀粉对重晶石的抑制效果远优于萤石。改性淀粉之所以抑制效果好于普通淀粉,主要是由于改性后的淀粉溶解度显著提升,但是起吸附作用的还是  $-\text{OH}$  和  $-\text{O}-$  等活性基团。研究也发现萤石和重晶石的表面均有  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ ,因此聚合碳水化合物抑制作用虽强,但抑制选择性不好,常将两种矿物同时抑制,故需要配合其他的抑制剂联合使用来提高选择性。糊精也是一种重晶石抑制剂,李晔等<sup>[22]</sup>人发现糊精在萤石和重晶石表面有明显的 Langmuir 型吸附特征,并通过 XPS 分析手段对矿物进行分

析,发现重晶石的 Auger 参数变化明显高于萤石,这一点发现也证实了糊精对重晶石的抑制作用强于萤石的现象。

### 2.2 无机盐

在工业实践中,常见的无机盐类抑制剂主要有:水玻璃、碳酸钠、硫酸盐、六偏磷酸钠和氯化铁等。由于无机盐类抑制剂来源广泛、产量高、价格相对低廉,所以使用相对很广泛。水玻璃的有效成分是硅酸钠( $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),它是最常用的重晶石抑制剂。人们通过试验不断探究硅酸钠的抑制机理,一致认为硅酸钠的抑制作用主要是由于其在溶液中水解生成亲水性强的  $\text{HSiO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,并且这些物质能够吸附在矿物的表面上导致矿物亲水。人们为了实现减少水玻璃的用量和提高对脉石等矿物的抑制效果,往往会在添加水玻璃的同时加入一些金属盐类,二者混合使用作为抑制剂。有人认为这些金属阳离子之所以能够起到提高水玻璃的选择性,是因为它能够与水玻璃在矿浆中水解产生的  $\text{OH}^-$  作用,强化促进水解的进行,以此来产生更多的硅酸胶体<sup>[23]</sup>。

硫酸盐类抑制重晶石主要是依靠这些盐类在矿浆中水解或者电离产生的  $\text{SO}_4^{2-}$  与重晶石表面的  $\text{Ba}^{2+}$  发生反应,使得重晶石亲水,从而实现对其抑制的效果。王绍艳等人研究还发现硫酸铝抑制重晶石的效果要优于一般的硫酸盐,这主要是因为弱酸性的环境中,  $\text{Al}^{3+}$  可以与溶液中存在的  $\text{OH}^-$  发生反应,在重晶石矿物的表面上以络合物  $\text{Al}_n(\text{OH})_m^{3m-n}$  形式大量吸附,使得重晶石表面亲水,从而显著抑制重晶石<sup>[24]</sup>。

### 2.3 组合抑制剂

在实际生产中,采用单一的抑制剂往往会产生诸多问题。例如,消耗药剂量大、选择性差和抑制作用不稳定等问题。因此,混合使用某些抑制剂可以取长补短,大幅度提高药剂的选择性,提高选别效率,减少药剂消耗,降低生产成本。按照抑制剂物质组成可以将混合抑制剂分为无机混合抑制剂和有机混合抑制剂这两大类。

#### 2.3.1 无机组合抑制剂

无机混合抑制剂是指常用的几种无机盐类抑制剂按照一定的配比混合组成新的抑制剂。生产中常见的组合无机盐有硫酸钠、硫酸铝、水玻璃、六偏磷

酸钠和三氯化铁等。余雪花等<sup>[25]</sup>人利用水溶胶(硫酸盐和水玻璃混合制成)进行重晶石和萤石分离试验,发现亚铁水溶胶能够选择性抑制重晶石。组合抑制剂 S602 是一种活性硅酸胶体,在矿物表面的粘附力比水玻璃要强 1.30 ~ 1.63 倍,选择性和抑制作用都有大幅度提高<sup>[26]</sup>。

### 2.3.2 有机组合抑制剂

在混合抑制剂中含有有机物组分称为有机混合抑制剂。常见的有机抑制剂有苛性淀粉、糊精和栲胶等。张德海<sup>[27]</sup>等人采用硫酸钠溶液和苛性淀粉按照配比 800 : 0.6 进行混合制成抑制剂 SDF,在试验中发现抑制剂 SDF 能够对重晶石有很好的选择性抑制,重晶石的上浮率仅为 10.2%,能够很好的与萤石进行分离。喻福涛等<sup>[28]</sup>人对湖南某铅锌尾矿进行有价元素回收试验,在原矿中萤石含量 25.06%、重晶石含量 65.89%,采用水玻璃、硫酸铝和栲胶组成混合剂来抑制重晶石,用油酸做捕收剂来回收萤石,经过“一粗一扫四精”流程,最终可以获得萤石回收率 95.06%、品位 96.58% 的萤石精矿。曾小波等<sup>[29]</sup>人对渝东南某萤石-重晶石进行研究,采用脂肪酸 EMOL 作为萤石捕收剂,烷基硫酸盐 EMRC 作为重晶石捕收剂,EMY-2(主要成分为硫酸盐和木质素磺酸盐)为重晶石抑制剂,经过“混选—优选萤石—再选重晶石”流程工艺处理,可获得回收率、品位分别为 84.83%、97.84% 的萤石精矿和回收率、品位分别为 80.67%、92.68% 的重晶石精矿。

## 3 结语

因此,目前重晶石选矿的主要发展方向是:(1)通过改进捕收剂分子结构,如官能团类型,烃链长度等,获得高效、低毒、价廉的新型捕收剂来达到优良的捕收效果;(2)深入研究浮选药剂之间的组合机理、共吸附特性等,充分利用药剂之间的互补特性,来强化药剂之间的协同作用,以此来提高选矿指标;(3)关于重晶石抑制剂的报道很多,也有很多的成果,但对抑制机理研究不够深入,因此应强化抑制剂的抑制机理研究,试探多种类型抑制剂的组合使用是目前选矿工作者研究的必然趋势。这些对于降低我国重晶石的选矿成本,提高回收率和品位,最大限度地利用我国资源具有非常重要的意义。

## 参考文献:

- [1] 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(10):17-20,24.
- [2] 李占远.我国重晶石资源分布与开发前景[J].中国非金属矿工业导刊,2004(5):86-88.
- [3] 吴照洋,余丽秀,刘新海,等.我国重晶石资源开发利用现状及产业发展思路[C]//第十二届全国非金属矿加工利用技术交流会议暨2011年非金属矿物材料发展战略研讨会论文集.厦门:中国非金属矿工业协会矿物加工利用技术专委会,2011.
- [4] 汤玉和,汪泰,胡真,等.铜硫浮选分离药剂的研究现状[J].材料研究与应用,2012,6(2):100-103.
- [5] 胡为柏.浮选(修定版)[M].北京:冶金工业出版社,1989:85-107.
- [6] Z. Sadowski, R. W. Smith. Effect of alkyl sulfate chain length on flocculation and flotation of barite suspensions [J]. Colloids and Surfaces, 1988(33):239-248.
- [7] El-Hakim A. A study on spherical oil agglomeration of barite suspensions [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 71(1-4):219-232.
- [8] 岳成林.萤石、重晶石和方解石的可浮性研究[J].化工矿物与工,2001,30(9):8-10.
- [9] 葛英勇,王其昌.环烷酸在浮选中的应用[J].矿冶工程,1989,9(3):56-60.
- [10] 王绍艳,李晓安,薛问亚.环烷酸对萤石和重晶石捕收作用的研究[J].非金属矿,1996(6):27-30.
- [11] 王玉婷,刘三军,阮伟,等.平水铜矿尾矿回收重晶石的试验研究[J].矿业快报,2008,24(8):36-38,69.
- [12] Slaczkaa. Effects of an ultrasonic field on the flotation selectivity of barite from a barite-fluorite-quartz ore [J]. International Journal of Mineral Processing, 1987, 20(3-4):193-210.
- [13] 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].中国非金属矿工业导刊,2013(5):28-31,33.
- [14] 林海.双磷酸作为萤石浮选捕收剂的研究[J].矿产综合利用,1995(4):14-18.
- [15] 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.
- [16] 胡岳华,王淀佐.α-氨基芳基磷酸对萤石、重晶石、白钨矿捕收性能的研究[J].中南大学学报(自然科学版),1990(4):375-381.
- [17] 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): 10-14.
- [18] 王玉婷, 刘三军, 阮伟, 等. 组合药剂在回收重晶石中的应用[J]. 矿业工程, 2008, 6(5): 36-38.
- [19] 爱格列斯 M A. 浮选调整剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 20-22.
- [20] Hanna H S. Adsorption of some starches on particles of sparminerals [C]//Recent Advances in Science and Technology Materials. New York: Plenum Press, 1973.
- [21] 吴永云. 淀粉在选矿工艺中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1999(11): 26-30.
- [22] 李晔, 邓小莉, 许时. 糊精在重晶石和萤石表面吸附特性及作用机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 1997(1): 317-323.
- [23] 陈雄, 顾幅华. 重晶石浮选研究现状[J]. 矿产综合利用, 2014(4): 5-8.
- [24] 王绍艳, 李晓安, 薛问亚. 用环烷酸作捕收剂硫酸铝作抑制剂浮选分离萤石和重晶石的机理研究[J]. 非金属矿. 1997(4): 39-45.
- [25] 余雪花, 封硕, 吉干芳. 铝、亚铁盐硅酸钠水溶胶对萤石、重晶石可浮性的影响[J]. 湖南有色金属, 1988(2): 26-30.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 曾小波, 刘人辅, 张新华, 等. 萤石重晶石共生矿综合利用技术研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(4): 27-28, 31.

## 郑州综合所盐湖课题组参加世界钾盐钾肥会议

7月9-11日, 2015年世界钾盐钾肥会议在中国盐湖城-青海格尔木隆重召开。中国地质调查局郑州矿产综合利用研究所盐湖课题组一行6人参加了会议。

中国地质调查局郑州矿产综合利用研究所盐湖课题组多年来致力于盐卤资源综合利用研究, 主要针对盐卤中的钾、锂、硼、镁、铷、铯等元素的综合利用和高值化生产进行技术攻关, 并进行工程化和产业化技术服务。本所曾参与国家计委“九五”重点科技攻关项目, 负责西藏扎布耶盐湖锂盐的开发提取试验研究, 成果获国家科学技术进步二等奖、国土资源科学技术一等奖; 主持“十二五”863计划课题“江陵凹陷深井卤水主微量元素提取与综合利用技术”, 攻克了地下卤水主量元素钾、钠、硼和微量元素碘、溴、锂、铷、铯的分离提取难题, 形成专利技术2项; 首创了全水溶性肥料速溶硫酸钾的专有技术; 研发并掌握了锂盐高值化技术, 将工业级碳酸锂深加工为电池级碳酸锂(99.9%)、高纯碳酸锂(99.99%)和电池级磷酸二氢锂等锂盐系列产品; 对青海南翼山地下油田卤水、西藏扎仓茶卡盐湖、聂耳错盐湖和结则茶卡等盐湖卤水矿产资源进行过综合利用研究。

此次会议, 郑州综合所通过展板及宣传册集中向国内外同行进行宣传, 推介了课题组的多项科研成果。速溶硫酸钾开发等钾盐高值化技术成果受到了众多参会人员的关注, 不时引来参会专家和企业代表咨询。参会期间, 课题组人员通过与专家交流、深入盐湖集团化工企业参观, 了解了盐湖化工企业的生产现状和科研进展。通过到青海盐湖工业集团、藏格钾肥等盐化工生产企业现场参观及与技术人员交流, 发现了当前盐湖化工领域的技术瓶颈和亟待解决的尾卤综合利用问题, 为进一步与企业合作, 开展盐卤资源综合利用技术攻关奠定了坚实基础。盐湖课题组表示, 在今后的研究中要继续拓宽思路, 加强产学研结合, 推动科研成果向生产力的转化, 在盐卤资源综合利用方面取得新的进展。

世界钾盐钾肥会议由青海省格尔木市人民政府、中国无机盐工业协会、青海盐湖工业股份有限公司、中国科学院青海盐湖研究所主办, 中国无机盐工业协会钾盐(肥)行业分会、中国国际贸易促进委员会化工行业分会承办, 为国内外盐化工科研领域科研单位、生产企业搭建了良好的平台, 集中展示了我国近年来在盐化工、肥料生产及盐保健品开发等方面的进展, 促进了相关科研人员和企业的交流。