

CANMET公司的重晶石选矿研究

[加拿大]P.R.A.Andrews等

〔摘要〕 加拿大安大略省的CANMET能源与矿业公司对重晶石选矿作了大量的研究，这反映出重晶石是一种重要的工业矿物。在1920年到1986年，共进行了51次重晶石不同方面的选矿研究。本文是一些较为重要的研究报告的综述，内容包括：矿物学、选矿方法和结果、浮选参数及药剂浓度，这些资料均以表格形式列出。借用这些排列的主要数据，有助于研究人员和生产人员评价各种不同来源的重晶石。

1983年，CANMET一个工业矿物生产厂的一份调查中指出，人们对工业矿物的许多方面正越来越感兴趣。这份报告的内容涉及到地质、矿物学、产品特性、用途、市场情况、研究情况和开发等，特别是加工和选矿。所有这些对工业均有利用价值。该调查报告进一步指明了对那些有特殊用途如作填料、研磨剂、化学品的矿物，尤为重要。

CANMET有相当多的工业矿物方面的专家，他们决定公布一系列较为重要的工业矿物的研究报告，这些报告包罗了工业矿物生产者感兴趣的问题。第一篇报告为“加拿大的重晶石”，文内有大量由CANMET以前的采矿子公司所做选矿研究的资料。每个研究的数据均汇集于附表中。这些资料对工业矿物加工和研究人员都有价值。

选 矿 研 究

基本情况

每次研究的原始记录均列入“加拿大重晶石”一文的附表中，其中包括矿样来源地，原矿样重量、进矿的分析结果，矿物学、选矿方法，选矿产品粒度、精矿品位和回收率，以及其它有意义的要点和观察结果。实验用原矿样的重量可表明研究是实验台、试验室、中间试验还是小型的工业性试验。进矿分析结果可提供矿物成份的含量及矿样原矿品位的高低。矿物学的资料不仅可识别主要和次要矿物，还能提供有关矿物和基质岩之间的共生关系方面的资料。在多数情况下，解离粒度不是不知就是未指出。列出的选矿产品粒度是参考了在最佳条件下的产品粒度，通常产品粒度等于解离粒度。

选矿方法很重要，它可指导相类似矿物集合体矿物将来的研究工作。精矿品位和回收率则表明采用这种选矿方法在选别具体产品时的效率。由于重晶石比重为4.5，因此最好用重力富集法。在一些研究中，用重选法回收粗粒重晶石，而用浮选法回收细粒重晶石。有关的浮选参数和药剂浓度也在文中表内列出。表1列出的是所用的各种选矿方法。选矿研究要涉及到矿床的位置及省份，下图是加拿大主要重晶石矿床的地理位置图。



加拿大主要重晶石矿床位置

试验规模

大多数试验的进料重量少于450公斤，但有四次试验的进料量为1到2吨。有一次扩大试验的进料量为18吨。另外还对高品位精矿2公斤进行过两次浸取试验。

原矿分析

重晶石含量变化很大，如安大略省马多克地区的瓦尔布里奇矿床的萤石-重晶石矿中含 $BaSO_4$ 仅为4.4%，而新斯科舍省沃尔顿地区以前的磁铁湾钡公司的矿石含 $BaSO_4$ 高达96%以上。不过大多数矿石含 $BaSO_4$ 的量为30~85%之间。

矿物学

所研究的重晶石矿的矿物学性质一般与矿脉和基层交代矿床相符。取自新斯科舍省莱克安斯利矿床的重晶石矿样中含有萤石和方解石，重晶石穿插和包裹在萤石中，次生矿物有石英、天青石和氧化铁。安大略省东南部的马多克矿床的重晶石矿石中杂含萤石、方解石和石英。从新斯科舍省沃尔顿矿和大不列颠哥伦比亚省的大马斯科特矿与米纳勒尔金矿取来的层理交代重晶石矿样中，一般都含有石英、碳酸盐、氧化铁和氧化铝。

铅-重晶石矿石中含有多样矿物，其中包括绿泥石、石英、云母和碱金属硫化物，例如纽芬兰省巴肯斯矿的矿石。安大略省戈弗雷矿的重晶石矿石中含有石英、长石、方解石、石墨、云母、黑云母、榍石和碱金属硫化物。新斯科舍省布鲁克菲尔德矿的重晶石矿石特征是其中含有菱铁矿。

重力选矿

CANMET进行的各种富集重晶石试验中，重力选矿的效果很好，精矿中 $BaSO_4$ 高于90%；若给矿品位低于30% $BaSO_4$ ，则精矿品位不能达到90% $BaSO_4$ 。所采用的全部选矿方法见表1。一般用重介质分离和跳汰法回收粗粒重晶石，而用摇床、螺旋和耙式分级机回收细粒重晶石。对从新斯科舍省取来的几种不同的重晶石矿样进行干法和湿法跳汰试验，并进行了有意义的比较。

对新斯科舍省磁铁湾钡公司沃尔顿矿的重晶石给矿或选矿厂产品进行了十二次研究。矿

重晶石选矿方法

表 1

湿 选		干 选	
重介质分离	跳汰	空气跳汰	空气摇床
摇床	水力分级	空气分级	自动磨矿
螺旋分级	耙式分级	筛分	光选
圆锥分级	浮选	磁选	静电选矿
酸浸			

样和选厂产品通过重介质分离、水力分级、摇床、圆锥、螺旋和耙式分级等进行重力选矿。对高品位重晶石精矿作过几次浸取试验，目的是脱除其中的铁杂质。也进行过一次用空气分级法富集重晶石的研究。

浮选

重晶石矿样不是用正浮选就是用反浮选流程进行富集。反浮选通常除去大量的碱金属硫化物精矿，留下已富集的重晶石尾矿。同时也做了一些重晶石正浮选试验。浮选主要参数列于表 2，捕收剂浓度列于表 3。药剂浓度列于表 4。一般情况下，最好用烷基硫酸盐，特别是 Dupanol L.S (磺化脂肪酸) 或烷基磺酸盐，尤其是“黑药”800 系列作捕收剂。

在某次研究中，曾用油酰牛磺盐作捕收剂，另一次研究则是用油酸。捕收剂浓度一般在 250~500 克/吨之间。使用的调整剂和抑制剂有 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_4 、白雀树皮、 BaCl_2 、 AlCl_3 和柠檬酸。通常重晶石粗选速度相当快，只要 2~5 分钟，而据记录较细粒矿石浮选需要 8 分钟，而小规模工业试验时间需延长到 24 分钟。浮选是在弱碱性条件下进行的，为得到高品位精矿，矿浆 pH 值应控制在 7~11.3 之间，且需进行多步扫选。矿浆浓度在含固量 13~48% 之间变化。大多数矿石的初始磨矿粒度都比较细，安斯利矿石是最细的，其中 -44 微米 (-325 目) 占 80%，这表明其解离粒度很细。据报道，最粗的磨矿粒度为 420 微米 (40 目)。

在 250~500 克/吨之间。使用的调整剂和抑制剂有 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_4 、白雀树皮、 BaCl_2 、 AlCl_3 和柠檬酸。通常重晶石粗选速度相当快，只要 2~5 分钟，而据记录较细粒矿石浮选需要 8 分钟，而小规模工业试验时间需延长到 24 分钟。浮选是在弱碱性条件下进行的，为得到高品位精矿，矿浆 pH 值应控制在 7~11.3 之间，且需进行多步扫选。矿浆浓度在含固量 13~48% 之间变化。大多数矿石的初始磨矿粒度都比较细，安斯利矿石是最细的，其中 -44 微米 (-325 目) 占 80%，这表明其解离粒度很细。据报道，最粗的磨矿粒度为 420 微米 (40 目)。

重晶石粗选捕收剂浓度 表 3

地 点	捕收剂名称, (克/吨)			
	油酰牛磺盐	烷基硫酸盐	烷基磺酸盐	油酸
纽芬兰巴肯斯矿	2000	—	—	—
新斯科舍安斯利矿	—	—	300	—
新斯科舍安斯利矿	—	—	250	—
新斯科舍安斯利矿	—	1500	—	—
新斯科舍安斯利矿	600	—	—	—
新斯科舍安斯利矿	—	275	—	—
安大略 Mckellar 矿	—	—	—	400
安大略马多克矿	—	500	—	—
安大略戈弗雷矿	—	—	250	—
不列颠哥伦比亚大马斯科特矿	—	500	—	—

重晶石浮选主要参数 表 2

产 地	磨矿粒度 (微米)	粗选时间 (分)	pH	扫选次数
纽芬兰巴肯斯矿	81% - 44	未测	未测	2
新斯科舍安斯利矿	82% - 44	5	未测	4
新斯科舍安斯利矿	53% - 44	4	10.7	5
新斯科舍安斯利矿	100% - 300	未测	8.8	1
新斯科舍安斯利矿	96% - 75	3	7.9	3
新斯科舍安斯利矿	93% - 210	18	8.0	未测
安大略 戈弗雷矿	100% - 300	未测	8.6	3
安大略 马多克矿	100% - 150	未测	未测	3
不列颠哥伦比亚马斯科特矿	100% - 44	8	未测	4

新斯科舍省开普布雷顿地区的莱克安斯利矿的重晶石—萤石矿石不仅是 CANMET 多次研究的对象，而且也是加拿大和美国其它几个独立实验室的研究对象。从表 5 记录的每次研究的进矿分析数据可以明显看出给矿品位是各不相同的。重晶石含量在 18%~66.5% BaSO_4 之间。但是精矿品位与给矿品位无关，通常都大于 90% BaSO_4 ，最高品位可达 96.9% BaSO_4 。

粗选重晶石药剂浓度

表 4

地 点	调整剂, 抑制剂, (克/吨)					
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₄	白雀树皮	BaCl ₂	柠檬酸	AlCl ₃
新斯科舍安斯利矿	800	—	—	—	125	—
新斯科舍安斯利矿	—	—	300	—	125	—
新斯科舍安斯利矿	—	—	455	—	125	—
新斯科舍安斯利矿	—	1500	—	—	—	—
新斯科舍安斯利矿	600	—	—	—	375	—
新斯科舍安斯利矿	—	275	—	—	125	—
新斯科舍安斯利矿	—	990	—	—	330	—
安大略戈弗雷矿	—	—	250	—	—	—
安大略马多克矿	—	500	—	—	240	—
新斯科舍莱克安斯利矿	—	1700	—	—	—	65
不列颠哥伦比亚马斯科特矿	—	450	—	—	—	—
不列颠哥伦比亚下利亚德矿	—	500	—	—	150	—

不同品位进矿的高品位精矿 表 5

进 矿 分 析 %			精 矿	
BaSO ₄	CaF ₂	CaCO ₃	品 位 BaSO ₄ %	分 布 率 %
45.9	19.3	15.1	95.0	90.0
37.6	22.1	10.5	96.0	97.2
66.5	13.8	7.0	96.8	98.6
33.5	19.4	10.3	95.1	95.8
18.0	39.3	25.2	96.9	85.2
57.4	20.6	未测	90.8	41.1
49.6	13.3	未测	88.7	44.1
64.2	22.1	12.3	96.2	34.8
60.7	22.2	未测	96.2	88.0
53.7	26.7	14.1	93.5	58.1
55.0	20.2	9.5	96.6	92.5
23.4	47.2	26.5	94.8	84.5
52.4	34.5	10.4	93.6	94.7

其他方法

重晶石还可以用其它方法直接或间接进行富集。可用磁选法分离磁性物料, 然后再用酸浸重晶石, 进一步减少铁杂质。还可用正电极静电分离重晶石和石英。在后者的研究中发现, 虽然重晶石被富集到含 BaSO₄ 84.1%, 但萤石也被富集了, 这是由于这两种矿物都是绝缘体的原因。除了用于干式跳汰和摇床选矿方法外, 还可用空气分级法富集 -44 微米 (-325 目) 范围内的重晶石。也曾尝试过用电子选矿方法选别安大略省亚罗矿的重晶石矿石。

物理-化学研究

捕收剂吸附机理

在碱性 pH 值条件下, 用脂肪酸、烷基硫酸盐和烷基磺酸盐等阴离子捕收剂很容易浮选重晶石。这些捕收剂的吸附类型既不与共价吸附也不与静电吸附相同。

由于重晶石是一种具有离子晶格的盐类矿物, 因此在极性捕收剂和离子晶体表面之间不可能产生共价连接。同样地在碱性 pH 值条件下, 重晶石表面的负电性会阻止阴离子捕收剂的静电吸附。Z-电位随 pH 值变化的电泳数据表明零电点 (ZPC) 在 3.4 与 5.3 之间。决定电势的是 Ba²⁺ 和 SO₄²⁻, 与盐型矿物相同。不过后来作者用实验证明在任何 pH 值下, H⁺ 都

会吸附在重晶石表面上。

佩克1963年通过红外线研究声称油酸根离子在重晶石表面上的吸附机理是油酸根离子取代重晶石表面的阴离子后，与重晶石晶格表面上的阳离子作用，形成了金属油酸盐。1984年马林纳斯基和舍戈尔德研究发现，在pH为10的条件下，重晶石的电泳迁移率由于油酸钠的加入而变得更为负值。这些研究人员认为他们的研究表明，从水溶液中除去油酸根和沉淀金属皂一致。另外，重晶石浮选不仅取决于所除去的油酸根的量，而且还取决于已沉淀的金属皂在重晶石表面上的吸附强度。

多比斯在1968年及在1960年与斯帕恩尼合作对烷基硫酸盐和烷基磺酸盐捕收剂在重晶石表面上的吸附作了研究。他们提议，这些捕收剂的吸附除了Stern层的特性吸附外，还有由它们与重晶石晶格阳离子相互作用引起的吸附。这种捕收剂吸附机理即重晶石晶格阳离子和烷基磺酸盐或烷基硫酸盐作用形成盐已被几个研究所证明。

烷基硫酸盐和烷基磺酸盐与钡离子生成不溶的盐，这点证实了施密斯和舒尔曼1953年提出的论点，即十二烷基磺酸盐就是根据这样一个机理吸附在BaSO₄上的。

抑制机理

选择调整剂，特别是选择提高重晶石浮选选择性的抑制剂，要受主要脉石矿物如萤石、方解石和石英的影响。萤石和石英的存在使得重晶石浮选更为困难，这是因为这种矿物晶格上的离子都有潜在的限定作用。例如萤石中的Ca²⁺和F⁻，方解石中的Ca²⁺和CO₃²⁻都可能存在着限定作用。

碳酸钠通常用于控制pH值，也用于在重晶石表面起形成碳酸盐的作用。如用红外线研究与碳酸钠接触的萤石，发现在萤石表面上有一层碳酸钙。萤石表面上的碳酸钙会减弱捕收剂的吸附作用，进而在碱性条件下减弱萤石的起浮。

高迪恩和汉森于1928年在研究时指出，碳酸钠抑制方解石的浮选可能与抑制萤石浮选的机理相类似。在碳酸钠存在的条件下，红外线研究重晶石表面发现有相似表面碳酸盐化现象。因为重晶石可与方解石和萤石选择性地分离，因而重晶石表面上只有很小的碳酸盐化作用。

硅酸钠是最通用的抑制剂，主要用于抑制石英、方解石和萤石。硅酸钠另外还可用于胶溶有碍浮选的矿泥。硅酸钠抑制石英的机理是因为其在石英表面上形成了硅酸胶。氯化铝的存在会增强反应能力。硅酸钠对方解石和萤石的抑制作用可通过捕收剂和硅酸根离子在方解石和萤石表面上的相应吸附量及浮选回收率来表明。

1964年，乔伊和鲁宾荪在解释艾格尔斯1959年所做的实验数据时指出，随着溶液中硅酸盐浓度的增加，吸附到方解石和萤石表面上的捕收剂量会逐渐减少。事实上，在硅酸钠浓度为22ppm时，这两种矿物的浮选均受到了抑制。如果ppm相当于克/吨，那么表4中的硅酸钠浓度值说明，在所有这些试验中，方解石和萤石都会受到抑制。

氯化钡似乎既可用作活化剂，又可用作抑制剂。由于受共同离子效应，而且Ba²⁺又对重晶石浮选起潜在限定作用，故氯化钡作重晶石的活化剂是可能的。1958年萨瑟和沃克曾论述过氯化钡作为一个假抑制剂可以抑制方解石和萤石。

白雀树皮作方解石的抑制剂早有详细记载，白雀树皮是单宁酸的一种衍生物，它取代了可溶解单宁酸的磺酸基。萨瑟兰德和沃克认为由于单宁酸与钙盐溶液反应，因而方解石的被抑制是由络合酚离子吸附在方解石表面上引起的。其它的抑制机理也曾提出过，但这种抑制机理已通过方解石表面吸附单宁酸的红外线研究得到了证实。

改进白云质磷酸盐矿石分选方法

〔美〕 I. Anazia 等

前 言

现行的磷酸盐矿石选矿实践中，“双-浮”（double-float）的泡沫浮选法一直广泛用于富集硅质磷酸盐矿石。但是这种方法不能有效地分选含白云石高的钙质磷酸盐矿石，因为用于浮选磷酸盐矿物的脂肪酸捕收剂既能起浮磷酸盐矿物，也能捕收碳酸盐矿物。

一些学者已研究试验了一种很有前途的选择性分选工艺，即在抑制磷酸盐矿物的同时用反向的脂肪酸浮选碳酸盐脉石。已证明，这种方法在微酸性条件下加入磷灰石抑制剂能选择性地浮选细晶磷灰石中的白云质石灰石。不过研究了許多药剂方案都不够理想，因为药剂用量高而且比常规的药剂贵。一种可取代的方法是试验便宜的抑制剂，如硅酸钠，或在两段调浆过程中采用pH调整剂而省去磷灰石抑制剂。

最近的研究提供了一种脂肪酸选择性浮选碳酸盐—磷酸盐的新方法。该方法可以选择性地在泡沫中除去碳酸盐脉石，不用专门使用磷酸盐抑制剂，也不要使用脂肪酸捕收剂调浆。该工艺的研究是在亚拉巴马的马斯尔肖尔斯国际肥料开发中心对亚洲磷酸盐矿石和亚拉巴马大学矿物资源研究院对南佛罗里达州磷酸盐矿石的研究的基础上进行的。

试 验

试验用矿样为两种白云质的磷矿石，一种是白云-钙-硅矿石，另一种是白云石-硅质矿石。除了Mussorie矿石需要磨到-100目外，其他矿石都湿式磨至-48目以下，并在20~37微米时脱除矿泥。

柠檬酸被用作做萤石的抑制剂，因为它是一种广为人知的螯合剂，它和钙离子可形成极为稳定的螯合物。格柴特1946年就认为柠檬酸的作用是在矿物表面和金属离子形成亲水的或可溶的内螯合物，这些螯合物一经形成，实际上就成为未解离的。事实上，柠檬酸在阳离子浮选中作活化剂同样值得重视。

结 论

本文是一系列工业矿物研究报告中的第一篇，希望能为每位对重晶石感兴趣的科技人员提供有用的资料，工业矿物的使用价值正在逐步增大，可用于许多不同领域，如作油漆、橡胶填料等。在高技术领域，作高性能塑料、硅片、光导纤维丝等。

杨晓芹 摘译自《Mining Engineering》1989, No.6

王菁 校