

中低品位毒重石—钡解石型钡矿选冶工艺研究

曾小波, 刘人辅, 张新华

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 在物质组成和工艺矿物学研究的基础上, 采用预浮选脱炭、脱泥这一关键技术, 实现了中低品位钡矿石的浮选富集; 浮选精矿用酸洗废液浸出, 浸液经除杂后制取沉淀硫酸钡, 产品质量符合国家二级标准。此选冶联合工艺能耗少, 污染小, 所得产品附加值高, 为此类矿石的开发利用提供了一种有效新途径。

关键词: 毒重石; 钡解石; 脱泥; 浮选; 浸出; 沉淀硫酸钡

中图分类号: TD97 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2011)02-0007-04

毒重石和钡解石是稀缺的含钡矿石矿物, 主要分布在我国川陕渝鄂交界地带。目前, 世界上毒重石资源十分贫乏, 除国外仅英国的赛特林斯顿矿山曾有产出, 但因规模有限, 到20世纪60年代已采尽闭坑^[1]。我国对毒重石的利用研究源于上世纪九十年代, 过去20年, 针对高品位的毒重石研究较多, 主要工艺有: 酸解法制氯化钡^[2], 氯化氨法制氯化钡^[3], 高温分解—氯化物浸取法制氯化钡^[4], 毒重石转化法制备碳酸钡^[5], 毒重石水解法制氢氧化钡^[6], 复分解法制硝酸钡^[7]等。但是, 高品位单一毒重石型钡矿石储量有限, 加之近年来矿山企业受

利益驱使, 对矿山实行乱开、乱采、采富弃贫等, 使毒重石富矿急剧下降。另一方面, 大量中低品位毒重石—钡解石型钡矿石因开发利用工艺技术未能解决, 一直以来得不到合理有效利用, 国内对其开发利用研究报道也较少。本试验以中低品位毒重石—钡解石型钡矿为研究对象, 采用选冶联合工艺制备沉淀硫酸钡, 为其开发利用提供一条新的途径。

1 矿石性质

1.1 矿石化学组成

原矿多元素分析结果见表1。

表1 矿石多元素化学分析结果/%

BaO	SrO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	C	S	P ₂ O ₅	Cu	V	Co
41.66	0.64	11.80	2.43	16.64	1.35	0.55	0.11	0.098	0.019	6.48	0.86	0.53	0.012	0.057	0.0052

1.2 矿石成分

矿石中主要矿物有: 钡解石、毒重石、钡白云石、重晶石、铝硅钡石、石英、白云石、方解石, 以及少量的炭质、胶磷矿、菱锆矿、天青石、褐铁矿、赤铁矿、黄铁矿和微量的云母、粘土、长石、萤石、硅孔雀石、铜蓝等。

工艺矿物学研究表明, 矿石中碳酸盐矿物含量73%, 其中钡的碳酸盐矿物就占65%; 加上重晶石和铝硅钡石, 钡的矿物量72.5%。主要矿物的相对含量见表2。

1.3 矿石的矿物特征

表2 主要矿物的相对含量/%

钡解石	毒重石	钡白云石	重晶石	铝硅钡石	石英	白云石
40	17	8	4.5	3	15	6
方解石	炭质	胶磷矿	菱锆矿、天青石	褐铁矿、赤铁矿、黄铁矿		
2	1	1	1	1		

矿石以碳酸盐矿物为主, 其中又以钡的碳酸盐矿物为多数。钡解石、毒重石、钡白云石在矿石中占的比例较大, 它们易溶于稀盐酸, 而重晶石和铝硅钡石, 化学性质比较稳定, 不溶于稀盐酸。因此, 在以湿法提钡的工艺中, 碳酸盐中的钡可得到回收, 重晶

收稿日期: 2010-09-03; 改回日期: 2010-09-17

作者简介: 曾小波(1980—), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物加工研究工作。

石、铝硅钡石中的钡得不到利用,而损失在渣中。

主要脉石矿物为石英,约为 15%,大部分存在于硅质岩和硅质板岩中。炭质含量虽少,约占 1%,但主要呈尘点状微粒分散浸染在矿物中,染色效果非常显著,致使矿石呈黑色。

2 选矿试验

本次选矿试验以浮选法为主,由于矿石中炭质、矿泥的存在,吸附选矿药剂,对浮选产生不利影响。因此,预先脱除炭质、矿泥,是本试验研究中实现浮选富集的关键之一。

2.1 预浮试验

为验证预浮的必要性,进行了有无预浮选的比较试验。固定磨矿细度、药剂用量等浮选条件,进行比较试验,试验结果见表 3。

表 3 预浮选比较试验结果

工艺方案	产品名称	产率 /%	BaCO ₃ 品位 /%	BaCO ₃ 回收率 /%
无预浮选	精矿	7.47	77.08	10.77
	中矿 1	17.91	55.25	18.51
	中矿 2	3.87	55.19	4.00
	中矿 3	3.24	61.22	3.71
	中矿 4	0.53	65.50	0.65
	尾矿	66.98	49.77	62.36
	原矿	100.00	53.45	100.00
有预浮选	炭质、细泥	8.05	45.42	6.85
	精矿	54.46	65.20	66.67
	中矿 1	10.05	39.76	7.50
	中矿 2	4.04	39.77	3.02
	中矿 3	4.71	46.11	4.08
	中矿 4	3.10	48.04	2.80
	尾矿	15.59	31.02	9.08
	原矿	100.00	53.26	100.00

由表 3 可知,有无预浮选试验结果差别明显,在磨矿细度、药剂用量等条件相同的情况下,增加预浮选脱除炭质、矿泥,开路试验获得了精矿品位 BaCO₃ 65.20%,回收率 66.67% 的较好指标。

2.2 闭路流程试验

闭路试验工艺流程图见图 1,闭路试验结果见表 4。

由表 4 结果可知,对于前人认为不具可选性的中低品位钡矿石,经预浮选去除炭质、矿泥,预选精矿再以 GSA 为抑制剂,OL 为捕收剂,经一次粗选四

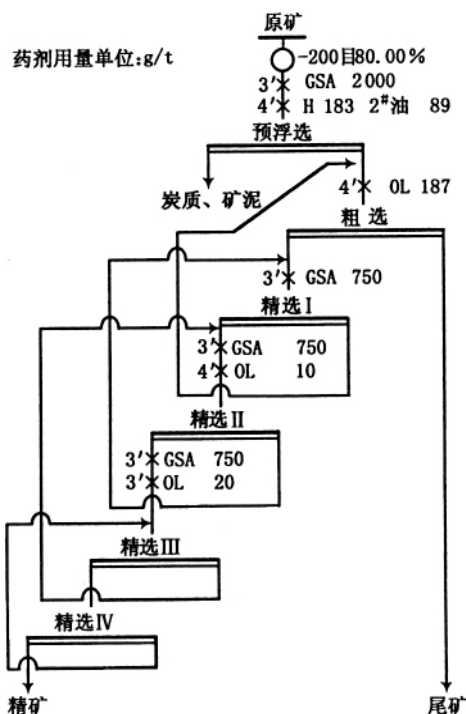


图 1 闭路试验工艺流程

表 4 闭路试验结果

产品名称	产率	BaCO ₃ 品位 /%	BaCO ₃ 回收率 /%
炭质、矿泥	7.81	44.45	6.49
精矿	61.21	65.25	74.72
尾矿	30.98	32.42	18.79
原矿	100.00	53.45	100.00

次精选,中矿循序返回的全浮选流程,可获得精矿品位 BaCO₃ 65.25%,回收率 BaCO₃ 74.72% 的良好指标。

3 浸出、除杂制钡盐试验

传统钡盐生产工艺均由高品位钡矿制钡盐,大都采用了焙烧工艺,有的以煤为还原剂,有的以煤为助剂,煤耗量高达 1.2~2.0 t/t 原矿。由于焙烧产生大量的 CO₂、SO₂,对环境造成比较大的污染,且焙烧工艺成本普遍较高;采用盐酸直接浸出钡矿制取氯化钡工艺,耗酸量大,工艺环境恶劣,设备腐蚀严重。

本研究采用中低品位原矿-浮选富集-浮选精矿-浸出-除杂-制钡盐的工艺,试验流程见图 2。

3.1 浸出、除杂试验

选用机械加工厂的酸洗废液做浸出剂,不仅成

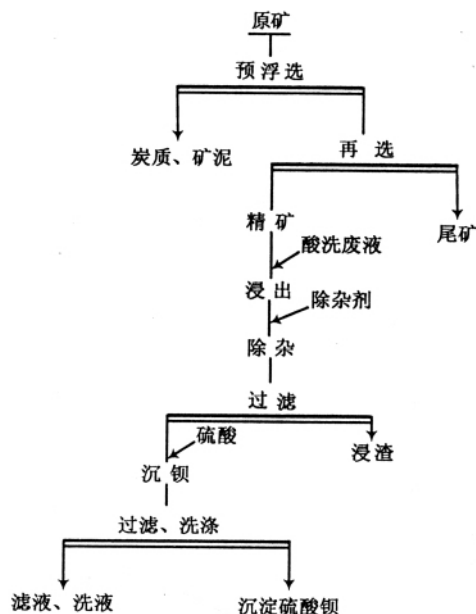


图2 制钡盐工艺流程图

本低,而且可部分固碳,减少 CO_2 对环境的污染。

浸出液中除氯化钡外,主要杂质组分有氯化钙、氯化亚铁、氯化镁等。因氯化钙、氯化镁对后续工序影响较小,可不单独处理,而氯化亚铁对后续工艺产品质量影响较大,必须预先除去。

浸出液经过滤后,往滤液中加入除杂剂 Z612, Z612 具强氧化性,可使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,并通过过滤去除。浸出、除杂试验所获试验指标见表 5。

表5 浸出、除杂试验指标

产品名称	产品数量	BaCO_3 品位/%	BaCO_3 分布率/%	备注
浸渣	40.3g	10.33	12.67	
除杂液	1.225L	26.59g/L(Ba^{2+})	87.33	差减法
浮选精矿	50.0g	65.67	100.00	

3.2 制钡盐试验

传统工艺生产的钡盐因市场容量有限,现已处于饱和状态。唯沉淀硫酸钡产品由于其白度和纯度高,可吸收 X 射线、 γ 射线,并能赋予材料高密度和表面光洁度,因而广泛应用于油漆、油墨、涂料、塑胶、橡胶、摩擦片、陶瓷、玻璃、电子、化妆品、医药、食品等领域。因此,根据矿石性质和工艺流程特点,确定本试验研究制钡盐的最终产品为沉淀硫酸钡,试验流程见图 2,试验结果见表 6,采用本工艺流程所

获的沉淀硫酸钡产品各项技术指标与国家标准对比结果见表 7。

表6 制取沉淀硫酸钡试验结果

产品名称	品位/%		BaCO_3 分布率/%
	BaCO_3	BaSO_4	
浸渣	10.3	—	12.72
沉淀硫酸钡	—	97.23	86.89
滤液+洗液	192mg/L(Ba^{2+})		0.39
浮选精矿	65.67	—	100.00

表7 沉淀硫酸钡试验产品与国家标准比较

指标名称	国家标准 GB/T2899-82(1989)		试验产品质量 (原矿-沉钡产品)
	一级品	二级品	
硫酸钡(BaSO_4) /%	≥ 98.0	≥ 97.0	97.23
pH	6.5~8.5	6.5~8.5	7.2
水溶物 /%	≤ 0.20	≤ 0.30	0.2
酸溶物 /%	≤ 0.0	≤ 1.0	0.5
铁(以 Fe 计) /%	≤ 0.004	≤ 0.006	0.005
硫化物(以 S 计) /%	≤ 0.003	≤ 0.005	0.005
细度($+43\mu$) /%	≤ 0.1	≤ 0.3	0
$<10\mu\text{m}$ /%	≥ 80	—	84.51
$<5\mu\text{m}$ /%	≥ 60	—	78.53
$<2\mu\text{m}$ /%	≥ 25	—	41.91
水份 /%	≤ 0.2	0.2	0.2
白度	$\geq$ 标准样品	$\geq$ 标准样品	99*
吸油量 /%	15~25	15~25	未测

* 标准样品为白度板,白度 85

由表 6、表 7 可知,试验取得了作业回收率 86.89%,产品沉淀硫酸钡质量超过 GB/T2899-82(1989)的二级品标准的良好指标。

4 结 论

1. 对于原矿品位 BaCO_3 53.45% 的中低品位钡解石-毒重石型钡矿石,采用预浮选脱炭、脱泥,预选精矿再以 GSA 为抑制剂,OL 为捕收剂,经一次粗选四次精选,获得了精矿品位 BaCO_3 65.25%,回收率 74.72% 的良好指标。试验结果表明,此类矿物采用浮选富集是可行的。

2. 浮选精矿用酸洗废液浸出,浸液经 Z612 除杂后可制得沉淀硫酸钡,作业回收率 86.89%,产品质量符合 GB/T2899-82(1989)的二级品标准。

3. 采用浮选-浸出-除杂-沉钡的选冶联合工
(下转 16 页)

采用高效黄药 Y-19 及辅助捕收剂 S-6, 获得了较好的闭路试验指标: 原矿金品位 4.88 g/t, 精矿品位 30.42 g/t, 回收率 84.59%。

参考文献:

- [1] 李为霖. 第四届金银选矿学术论文集 [C]. 1993. 139-142.
[2] 张红梅, 杨金林. 某难选金矿石浮选工艺试验研究 [J]. 黄金 (选矿与冶炼) 2006 (5).

Experimental Research on Mineral Processing Technology for Separating a Refractory Gold Ore in Qiongmo - Laerma

ZHOU Tao, WU Bin, SHI Wei-hong

(Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin, Gansu, China)

Abstract: According to the complex embedded feature of the gold ore and large differences in grain size, the three schemes of decarbonization flotation, heating pulp flotation and conventional flotation were carried out. By using high-efficiency xanthate Y-19 and auxiliary collector S-6, the gold concentrate of 30.42 g/t was obtained with the recovery of 84.59%.

Key words: Native gold; Flotation; Collector; Technological flowsheet

~~~~~

(上接 9 页)

艺处理中低品位钡矿石, 物耗、能耗低, 产品成本低, 环境污染小, 产品附加值高, 为此类矿石的开发利用提供了一种有效的途径。

### 参考文献:

- [1] 贾建业. 川陕交界一带毒重石和钡解石矿的地质特征及开发利用 [J]. 西北地质, 1993 (1): 20-23.  
[2] 江卓群. 酸解毒重石矿制取氯化钡 [J]. 湖北化工, 1988, (1): 55-58.  
[3] 刘铁岩. 改良一步法生产氯化钡工艺的研究 [J]. 陕西化

工, 1994 (4): 33-34.

- [4] 高改玲. 从焙烧毒重石生产氢氧化钡的矿渣中回收钡 [J]. 无机盐工业, 1999, 31(1): 35-36.  
[5] 何勇, 李园丁. 毒重石制碳酸钡工艺研究 [J]. 无机盐工业, 1993 (4): 11-13.  
[6] 王凤岐, 王金生. 氢氧化钡产品生产现状 [J]. 无机盐工业, 2006, 28(2): 4-7.  
[7] 雷永林, 霍冀川, 王海滨, 等. 硝酸分解毒重石宏观动力学研究 [J]. 无机盐工业, 2006, 38(3): 16-18.

## Research on Mineral Processing and Metallurgical Technology for a Mid-low Grade Witherite - a Barytocalcite Type Barium Ore

ZENG Xiao-bo, LIU Ren-fu, ZHANG Xin-hua

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

**Abstract:** Based on the study of mineral constitute and technological mineralogy, the enrichment of a mid-low barium ore by flotation was realized by adopting the key technology of pre-flotation to remove carbon and slime. The floated concentrate was leached by pickling waste liquor and the leaching solution after being removed impurity was used to prepare precipitated barium sulfate, whose quality is up to the second-class national standards. The combined technology of processing and metallurgy with less energy consumption and pollution can bring products with high added value. Meanwhile, it provides a new and effective way for exploitation and utilization of similar ores.

**Key words:** Witherite; Barytocalcite; Desliming; Flotation; Leaching; Precipitated barium sulfate