

## 新型抑制剂对废弃钻井液中重晶石的浮选回收

王多祺<sup>1</sup>, 谢水祥<sup>2</sup>, 陈菲<sup>3</sup>, 李晓煜<sup>1</sup>, 程远鹏<sup>1</sup>, 唐善法<sup>1</sup>

(1. 长江大学石油工程学院, 长江大学油气钻采工程湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430100; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206; 3. 重庆医科大学第二临床学院, 重庆 400000)

**摘要:** 废弃钻井液的主要成分是重晶石、石英、方解石, 但在浮选过程中三种矿物表现出相似的物理化学性质, 增加了分离回收重晶石的难度。本研究开发了一种新型组合抑制剂(WFF), 由结冷胶(GG)、 $\beta$ 环状糊精和硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ )组成, 以十二烷基硫酸钠(SDS)作为捕收剂进行浮选。通过反浮选实验, 从废弃钻井液中回收了密度为 $4.11 \text{ g/cm}^3$ 、品位为91.86%的重晶石精矿。此外, 利用红外光谱、X射线衍射分析、X射线荧光光谱、吸附量测定、润湿性和表面张力测试, 揭示了WFF的作用机制。结果表明, WFF选择性地吸附在石英和方解石上, 提高了SDS对这两种矿物的吸附性能, 而几乎不影响重晶石的浮选性能, 实现了从废弃钻井液中高效浮选回收重晶石的目的。

**关键词:** 矿物加工工程; 浮选; 重晶石; 废弃钻井液; 抑制剂; 捕收剂; 机理研究

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.012

中图分类号: TD913 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)02-0081-08

**引用格式:** 王多祺, 谢水祥, 陈菲, 等. 新型抑制剂对废弃钻井液中重晶石的浮选回收[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 81-88.

WANG Duoqi, XIE Shuixiang, CHEN Fei, et al. Flotation recovery of barite in waste drilling fluids using novel inhibitors[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 81-88.

重晶石是一种含钡硫酸盐类矿物, 具有密度大, 硬度较高, 无磁性, 无毒性, 对X射线和 $\gamma$ -射线的高吸收性等特点, 被广泛应用于石油、化工、颜料、医药及军事等领域, 其中80%~90%的重晶石被用于石油与天然气钻井液的加重剂<sup>[1]</sup>。

重晶石资源的成矿机制复杂, 伴生矿物类型多, 矿物品位低, 选矿难度大<sup>[2]</sup>。因 $\text{Ba}^+$ 与 $\text{Ca}^+$ 是阴离子捕收剂的高效活性位点<sup>[3]</sup>, 在浮选过程与方解石表现类似的物理特征。石英与重晶石都具有高亲水性和可浮性等物理性质<sup>[4]</sup>, 使得从三者同时存在的废弃钻井液中分离回收重晶石变得异常困难。

结冷胶(Gellan Gum, GG)是已知的新型重

晶石抑制剂<sup>[3]</sup>, 其含有大量羟基(-OH)<sup>[5]</sup>易吸附在矿物表面。 $\beta$ 环状糊精广泛用于食品行业<sup>[6]</sup>, 其含有大量羟基(-OH), 且能较好的络合微小粒度矿物<sup>[7]</sup>。硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ )能使结冷胶(GG)与 $\beta$ 环状糊精表现出抗氧化活性<sup>[8]</sup>, 防止变质。新型组合抑制剂(WFF)由这三种药剂配制而成, 具有安全环保、环境友好的特点。本实验在十二烷基硫酸钠(SDS)体系下探究新型抑制剂(WFF)对分离回收重晶石的影响, 并对其作用机理进行了分析与解释。

### 1 材料与amp;方法

#### 1.1 实验材料与仪器

高密度废聚磺钻井液, 取自西南油气田某页

收稿日期: 2023-11-27; 修回日期: 2024-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(51774049); 中国石油集团公司技术开发项目(2021DJ6601)

作者简介: 王多祺(1999-), 男, 硕士研究生, 主要从事钻井废弃物处理与利用技术研究。

通信作者: 程远鹏(1981-), 男, 讲师, 硕士生导师, 主要从事油气田环保与安全工程技术研究。

岩气井离心机排渣口，密度为  $2.150 \text{ g/cm}^3$ ，含水率为 10.00%，重晶石品位为 79%。

稀盐酸（分析纯）；十二烷基硫酸钠，硫酸亚铁， $\beta$  环状糊精，结冷胶（GG），均为工业级。

XFD-III型 1.0 L 挂槽浮选机；250 mL 李氏比重瓶；傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）；X 射线荧光光谱仪（XRF）；激光粒度仪；D8 ADVANCE X 射线衍射仪（XRD）；高功率数控超声波清洗器；A1200 表面张力测定仪；OCA 50 接触角测定仪；SX-4-10 箱式马弗炉；101-3A 烘干箱。

## 1.2 矿物分析测试

### 1.2.1 XRF 测试

取适量高密度废钻井液样品于置于烘干箱烘干后，采用研磨机充分研磨至  $-0.074 \text{ mm}$ ，取 3 g 样品进行矿样压片使其厚度大于 1 mm，之后采用 X 射线荧光光谱仪对元素进行分析测定。

### 1.2.2 粒径分析

取两份废钻井液加入锥形瓶中，在锥形瓶中分别加入等量去离子水，一份混合后采用超声波振荡器进行超声波振荡 10 min，另一份混合后则不进行超声振荡处理，分别采用马尔文激光粒度仪对两份样品进行粒径分析。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 浮选实验流程

使用 XFD-III型 1.0 L 挂槽浮选机进行反浮选实验（图 1），搅拌频率 1 600 r/min。称取 200 g 废弃钻井液湿样，控制加入样品和去离子水总体积 1 L，搅拌 2 min，加 HCl 调节矿浆 pH 值，依次加入浮选药剂，每种药剂间隔 2 min。反浮选时间 6 min，结束后收集浮选槽内固渣，烘干、称重精矿。最后，计算精矿回收率并用李氏比重瓶测得精矿密度。

## 1.4 表面分析测试

### 1.4.1 FTIR 红外光谱测试

使用傅立叶变换红外光谱仪在  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$  范围内测试。将 2 g 硫酸钡、碳酸钙、二氧化硅与 40 mL 去离子水混合，磁力搅拌 1 min，调整 pH 值后加入浮选药剂。过滤后的混合物用去离子水洗涤，在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥。干燥后的样品与 KBr 以 150:1 质量比混合，研磨后在 20 MPa 下压

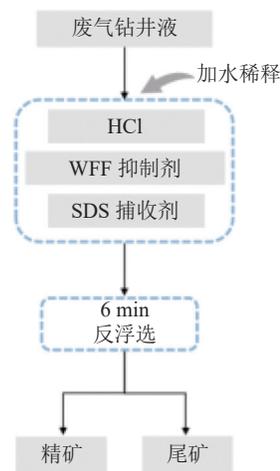


图 1 浮选流程

Fig.1 Flotation process

制 1 min 形成片剂检测。

### 1.4.2 吸附量测定

将三份 60 mL 去离子水中分别加入 3.00 g WFF 搅拌均匀。分别加入装有 10.00 g 硫酸钡、二氧化硅、碳酸钙的离心管中，浸泡 3 min。然后以 500 r/min 离心 1 min，分离固液，取出上清液。固相部分烘干后称重。对于已吸附 WFF 的矿物，重复以上步骤，加入 1.40 g SDS 进行处理。重复三次取平均值。

### 1.4.3 表面润湿性测定及表面张力测定

使用表面张力测定仪测定 1.5 g/L 抑制剂与 0.7 g/L 捕收剂溶液的气/液表面张力，重复 3 次取平均值。

采用薄膜吸干法测定矿物粉末润湿角<sup>[9]</sup>。将样品依次浸泡在 pH=8.5 的 WFF 溶液中，每次浸泡时间为 3 min。然后收集吸附平衡的湿润硫酸钡、碳酸钙、二氧化硅矿物粉末铺平进行实验。采用 OCA 50 接触角测定仪接触角仪测定矿物的接触角。每次实验进行三次，取其平均值作为最终结果。

根据接触角与气/液表面张力所得数据联立吉布斯自由能方程与杨式方程<sup>[10]</sup>，判断各组分矿物与药物吸附的趋势。

### 1.4.4 精矿品位分析

参考标准《GB/T 2899—2017》对精矿进行品位测试。取适量精矿样品置于烘干箱烘干，称取 3 g 粉末样品装入待测样品凹槽中，用玻璃片按压粉末并压实，将处理后的矿样利用 X 衍射分析仪（XRD）进行分析测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 矿物分析

#### 2.1.1 XRF 分析

为了获得有价值元素和杂质元素的含量，对G87-1#高密度废钻井液样品中主要元素进行XRF测试分析。

由表1可知，西南油气田高密度聚磺钻井液中矿物可通过浮选去除石英、方解石和粘土矿物，获得优质重晶石。

表1 西南油气田高密度废钻井液样品矿物组成及含量/%

Table 1 Mineral composition and content of high-density waste drilling fluid samples from the Southwest oil and gas field

重晶石	石英	方解石	粘土矿物
79	11	7	3

#### 2.1.2 粒径分析

对高密度废钻井液样品进行粒径分析，结果见表2和图2。

表2 样品的粒度分析结果

Table 2 Particle size analysis results of the sample

样品	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	d/0.1 μm	d/0.5 μm	d/0.9 μm
西南油气田原浆(超声处理)	2.010	2.169	5.845	18.639
高密度废钻井液G87-1#原浆		2.134	5.208	16.391

由表2可知，超声前后高密度废钻井液的粒径变化不大，粒径中值改变量<1 μm，总体较为细粒。由图2可知，该高密度废钻井液颗粒粒径分布在1~100 μm之间，其中大多数颗粒粒径为1~10 μm，为细粒分布。因此，废钻井液矿物粒径的因素对实验效果影响极小，在后续实验中无

需采用超声处理<sup>[11]</sup>。

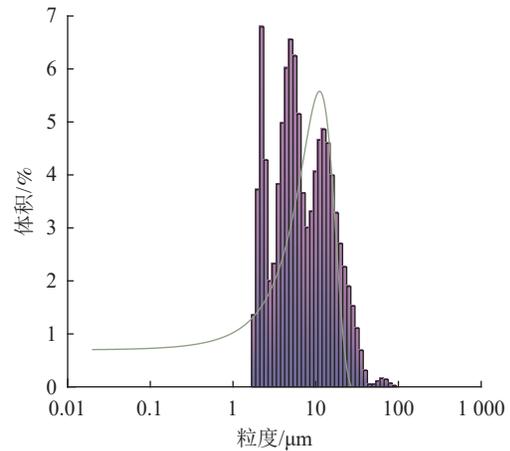


图2 样品的粒径分布

Fig.2 Particle size analysis results of the samples

### 2.2 浮选结果分析

在不同pH值下，WFF与SDS分别作为抑制剂与捕收剂，重晶石反浮选结果见图3。

由图3可知，当pH值在6.0~7.0范围内时，获得的浮选效果并不理想，重晶石精矿的回收率和密度均较低。在pH值为7.0~8.5的范围内浮选时，精矿的回收率和密度显著提高并达到峰值，达到了精矿密度4.11 g/cm<sup>3</sup>回收率65.85%。在pH值为8.5~10的范围内趋于稳定。然而，当pH值在10~12的范围内时，精矿的回收率和密度均有所下降。

此外，对WFF在浮选过程中的加量进行了探究。由图3可知，当WFF的加量为0.5~1.5 g/L时，精矿的密度开始上升而回收率下降；在加量为1.5~2.5 g/L时，回收率和密度均趋于平稳；在加量为2.5~3 g/L时，回收率和密度均下降。

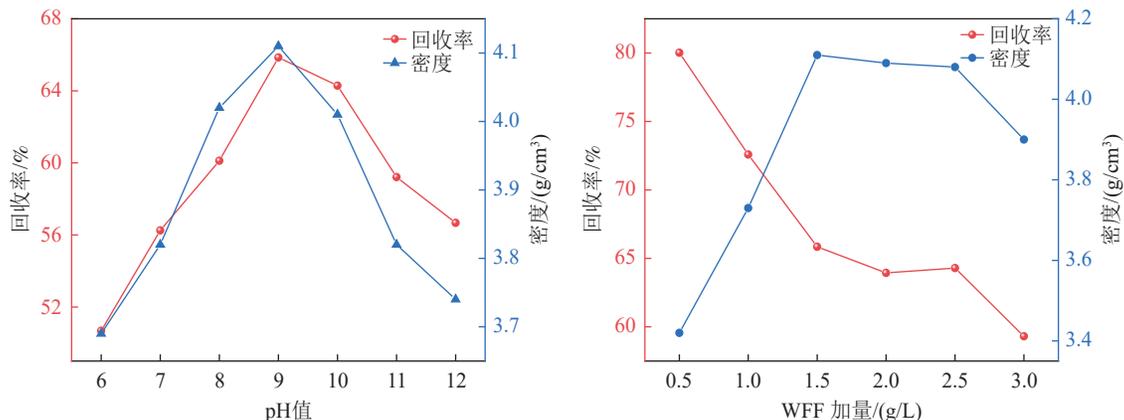


图3 不同pH值条件下与不同WFF抑制剂加量浮选结果

Fig.3 Flotation results graph at different pH value conditions and different WFF inhibitor dosages

结果表明, WFF 对矿物具有选择性, 但加量过多会使浮选体系黏度增高, 导致浮选效果下降。因此, 在 pH 值为 8.5 时、加量为 1.5 g/L 的环境下, WFF 作为选择性抑制剂能有效实现重晶石的浮选回收。

### 2.3 定性定量分析

#### 2.3.1 FTIR 红外光谱测试分析

WFF 与 SDS 的特征光谱见图 4 (a)。在 WFF 的谱图中, 3 447.03  $\text{cm}^{-1}$  是羟基 (-OH) 的特征峰, 1 697.55  $\text{cm}^{-1}$  处是到羰基 (C=O) 的特征峰,

1 632.40  $\text{cm}^{-1}$  处是羧酸基团 (-COOH) 的拉伸振动峰。羧酸盐类基团 (-COO-) 的对称特征峰出现在 1 399.33  $\text{cm}^{-1}$  处。在 1 000~1 300  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 观察到 C-O 拉伸振动与 C-H 弯曲振动的信号。烷氧基的 C-O-C 键振动出现在 865.37  $\text{cm}^{-1}$  处。

在 SDS 的谱图 4 (b) 中, 1 445.37  $\text{cm}^{-1}$  处出现 S=O 伸缩振动峰, 这与硫酸根离子中的硫原子有关。在 1 100~1 250  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内出现了一系列的弯曲振动峰。这些峰与硫酸根离子的硫-氧键和 SDS 中的硫-碳键振动相关。

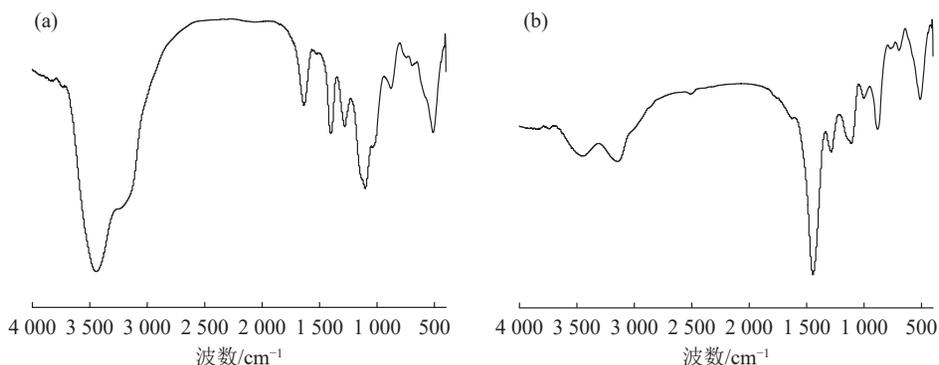


图 4 (a) WFF 红外光谱与 (b) SDS 红外光谱  
Fig.4 IR spectra of WFF and SDS

使用 WFF 处理硫酸钡时 (图 5a), 在 1 185.35  $\text{cm}^{-1}$  处识别到 C-O-C 伸缩振动峰。此外, 983.35  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C-H 弯曲振动的特征峰。然而, 新峰的数量较少, 这表明 WFF 中只有部分组分与硫酸钡发生了吸附作用。在加入 SDS 后, 并未检测到新的特征峰, 这表明 SDS 与硫酸钡之间的吸附作用非常微弱。

当 WFF 处理碳酸钙时 (图 5b), 在 3 447.07  $\text{cm}^{-1}$  处出现了羟基 (-OH) 的红移特征峰<sup>[12]</sup>。这个峰的

减弱表明 WFF 中的羟基与碳酸钙发生了化学吸附。此外, 还在 1 442.52  $\text{cm}^{-1}$  处发现了羧酸盐类基团 (-COO-) 的对称特征峰<sup>[13]</sup>, 以及在 872.66  $\text{cm}^{-1}$  处出现了烷氧基的 C-O-C 键的特征峰<sup>[14]</sup>。这些结果表明 WFF 通过多种方式与碳酸钙表面发生吸附<sup>[15]</sup>。加入 SDS 后, 在 1 100~1 250  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内, 观察到硫酸根离子的硫-氧键和 SDS 中的硫-碳键振动相关的特征峰。这表明 SDS 与碳酸钙之间发生了吸附作用<sup>[16]</sup>。此外, 还在 1 563.53~

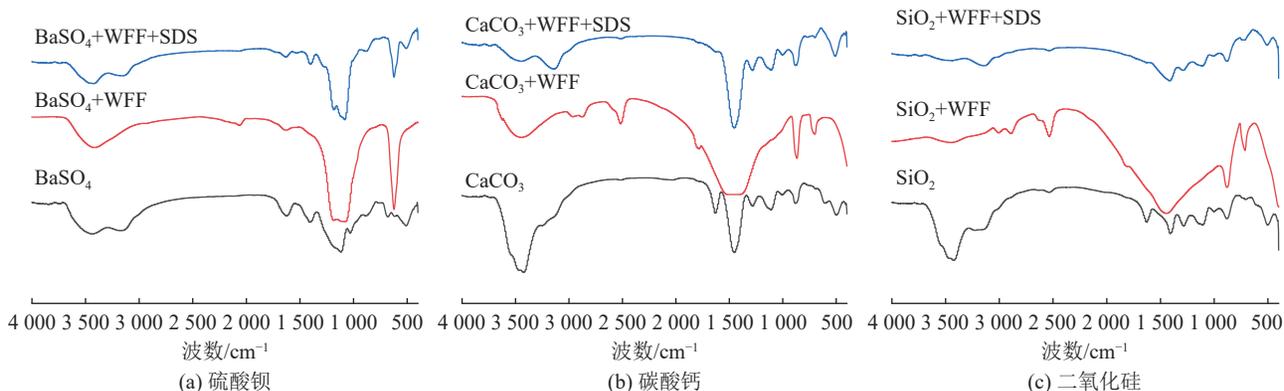


图 5 不同药剂作用下三种物质的 FTIR

Fig.5 FTIR of three substances in the presence at different agents

1 652.32  $\text{cm}^{-1}$  检测到变宽的羧酸基团 (-COOH) 峰值<sup>[17]</sup>, 同时出现了 3 134.46  $\text{cm}^{-1}$  处的羟基 (-OH) 红移特征峰<sup>[12]</sup>。这些新观察到的特征峰表明, SDS 不仅与 WFF 中的羧酸基团 (-COOH) 与羟基 (-OH) 之间形成了分子间氢键, 而且因为表面活性剂与多糖类高分子的性质形成了有较强的疏水相互作用的胶束<sup>[18-21]</sup>, 这种胶束间接地吸附了已经与 WFF 发生吸附的碳酸钙。

当 WFF 处理二氧化硅时(图 5c), 在 3 421.59  $\text{cm}^{-1}$  处观察到羟基的红移, 在 1 823.39  $\text{cm}^{-1}$  处观察到羰基 (C=O) 的蓝移特征峰<sup>[22]</sup>, 这个峰的出现表明二氧化硅与 WFF 中的羟基、羰基发生了氢键相互作用。此外, 在 881.29  $\text{cm}^{-1}$  处观察到烷氧基的 C-O-C 键的振动峰<sup>[14]</sup>, 在 1 000~1 800  $\text{cm}^{-1}$  的范围内发现了一个宽峰。这个宽峰是羧酸基团 (-COOH)<sup>[17]</sup>、羧酸盐 (-COO-)<sup>[13]</sup> 以及硅氧键 (Si-O)<sup>[23]</sup> 共同伸缩振动的结果。这个结果表明二氧化硅与 WFF 之间发生了化学吸附作用<sup>[15]</sup>。当加入 SDS 后, 红外光谱在 1 294.58  $\text{cm}^{-1}$  处观察到硫酸盐类的非对称拉伸峰, 表明 SDS 已吸附在二氧化硅表面。同时, WFF 可能与 SDS 产生了较强的疏水相互作用形成了胶束<sup>[18-21]</sup>, 从而间接地吸附了已经与 WFF 发生吸附的二氧化硅。

这些现象揭示了 WFF 和 SDS 对碳酸钙与二氧化硅的吸附机制包括氢键的形成、化学吸附物理吸附以及疏水相互作用等<sup>[15-16, 18-21]</sup>。

### 2.3.2 吸附量测定

由图 6 可知, 硫酸钡、二氧化硅和碳酸钙的对 WFF 的吸附量分别为 23.01 mg/g, 34.25 mg/g 和 82.22 mg/g。碳酸钙与 WFF 的吸附效果较佳<sup>[15]</sup>, 硫酸钡的吸附效果较差。经过 WFF 处理后的矿物与 SDS 的吸附量为硫酸钡 48.88 mg/g、二氧化硅 70.57 mg/g、碳酸钙 78.71 mg/g。这表明 SDS 对二氧化硅与碳酸钙的吸附量远高于硫酸钡<sup>[16]</sup>。FTIR 结果表明 SDS 可能在 WFF 上形成胶束, 产生强烈疏水相互作用<sup>[18-21]</sup>, 导致重晶石对捕收剂的吸附量远小于二氧化硅和碳酸钙, 从而提高浮选效果, 与 FTIR 分析一致。

### 2.3.3 表面润湿性测定与界面张力测定分析

气/液表面张力见图 7, 1.5 g/L 的 WFF 溶液与 0.7 g/L 的 SDS 溶液的气/液表面张力分别为 67.1 mN/m 与 44.7 mN/m。

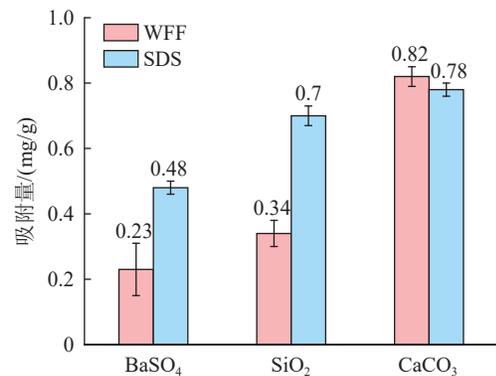


图 6 硫酸钡、碳酸钙、二氧化硅与 WFF 和 SDS 的吸附量

Fig.6 Adsorption capacity of barium sulfate, calcium carbonate, and silicon dioxide with WFF and SDS

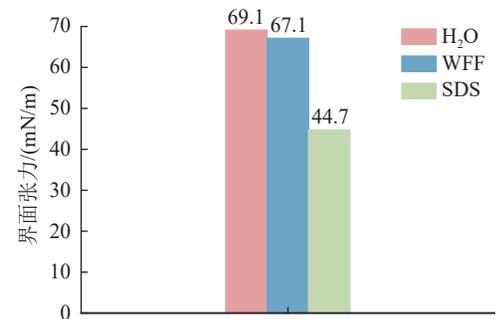


图 7 去离子水、WFF 溶液与 SDS 溶液的界面张力  
Fig.7 Interfacial tension of deionized water, WFF solution, and SDS solution

使用 WFF 配置成的溶液滴定与 WFF 充分吸附后的矿物润湿角和使用 SDS 配置成的溶液与 WFF 充分吸附后的矿物润湿角结果见图 8。

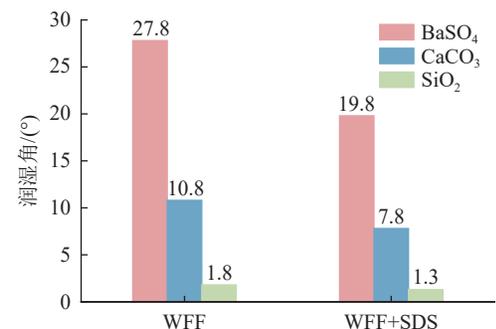


图 8 处理后的硫酸钡, 碳酸钙, 二氧化硅粉末与 WFF 溶液和 SDS 溶液润湿角

Fig.8 Contact angle of treated barium sulfate, calcium carbonate, and silicon dioxide powders with WFF and SDS solutions

通过饱和吸附后的硫酸钡与 WFF 的润湿角约为 27.8°、碳酸钙约为 10.8°、二氧化硅约为 1.8°。通过饱和吸附后的硫酸钡与 SDS 的润湿角约为 19.8°、碳酸钙约为 7.8°、二氧化硅约为 1.3°。因

本次浮选实验为润湿现象中的浸湿，故浸湿模式的吉布斯自由能方程为<sup>[24]</sup>：

$$\Delta G = \gamma^{sl} - \gamma^s \quad (1)$$

因  $\gamma^{sl}$  为固液表面张力， $\gamma^s$  为固/气表面张力，截至目前没有测定  $\gamma^s$  与  $\gamma^{sl}$  的可靠方法，故引入杨式方程<sup>[24]</sup>：

$$\gamma^s = \gamma^{sl} + \gamma^l \cos\theta \quad (2)$$

联立浸湿模式的吉布斯自由能方程与杨式方程<sup>[24]</sup> 得：

$$\Delta G = -\gamma^l \cos\theta \quad (3)$$

故计算出各矿物与 WFF 溶液吸附的吉布斯自由能为  $\Delta G_{(\text{BaSO}_4+\text{WFF})} = -59.4 \text{ mN/m}^2$ 、 $\Delta G_{(\text{CaCO}_3+\text{WFF})} = -65.9 \text{ mN/m}^2$ ， $\Delta G_{(\text{SiO}_2+\text{WFF})} = -67.1 \text{ mN/m}^2$ ，二氧化硅与 WFF 吸附的趋势最大，其次是碳酸钙，而硫酸钡对 WFF 的吸附趋势最弱<sup>[24]</sup>。而经过 WFF 处理后的矿物与 SDS 溶液吸附的吉布斯自由能为  $\Delta G_{(\text{BaSO}_4+\text{WFF}+\text{SDS})} = -42.1 \text{ mN/m}^2$ ， $\Delta G_{(\text{CaCO}_3+\text{WFF}+\text{SDS})} = -44.3 \text{ mN/m}^2$ ， $\Delta G_{(\text{SiO}_2+\text{WFF}+\text{SDS})} = -44.7 \text{ mN/m}^2$  (图9)，故经抑制剂处理后的矿物对 SDS 吸附的强弱顺序为二氧化硅>碳酸钙>硫酸钡，故能达到较好的浮

选效果<sup>[24]</sup>。

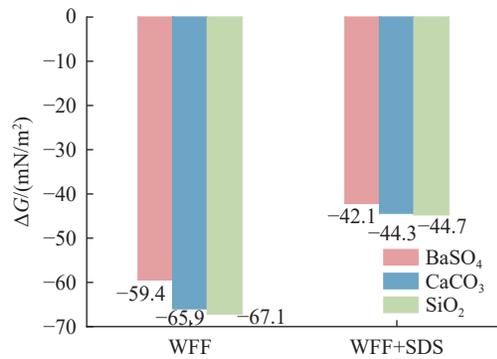


图9 处理后的硫酸钡、碳酸钙、二氧化硅粉末与 WFF 溶液和 SDS 溶液的吉布斯自由能

Fig.9 Gibbs free energy of treated barium sulfate, calcium carbonate, and silicon dioxide powders with WFF and SDS solutions

### 2.3.4 精矿品位分析结果

浮选实验后对精矿进行了 XRD 分析和化学成分测试，获得了重晶石品位为 91.86% 的矿物。从硫酸钡标准 XRD 图与精矿 XRD 图 (图 10) 的对比中可以看出，几乎所有的峰值为硫酸钡峰，FOM 值仅为 0.8，说明精矿中硫酸钡的含量高。

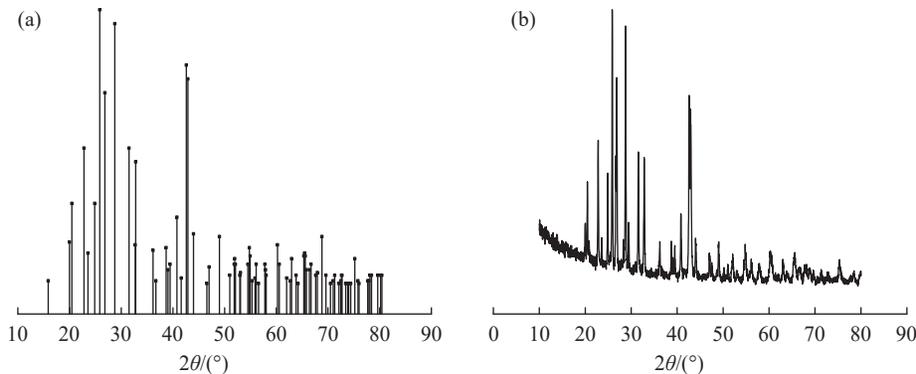


图 10 (a) 硫酸钡标准 XRD 图 (b) 精矿 XRD

Fig.10 Standard XRD pattern of (a) barium sulfate and (b) concentrate XRD pattern

综上，WFF 更容易与石英与方解石发生吸附，并且能与 SDS 产生较强的吸附与疏水相互作用形成胶束<sup>[18-21]</sup>，从而有选择性的抑制了重晶石。由于 WFF 是一种无毒的有机组合抑制剂，不含氮磷，可以作为一种高效环保的废弃钻井液中重晶石浮选回收抑制剂。

## 3 结论

(1) 浮选实验表明，pH 值为 8.5，抑制剂

WFF 为 1.5 g/L，捕收剂 SDS 为 0.7 g/L 时，可实现废弃钻井液中重晶石的高效浮选分离。在此条件下，获得了精矿密度 4.11 g/cm<sup>3</sup>，品位为 91.86% 的重晶石精矿。

(2) 红外光谱分析表明，抑制剂 WFF 通过物理吸附、化学吸附、氢键作用与石英、方解石表面产生了较强的吸附作用，而与重晶石仅产生了微弱的物理吸附。加入捕收剂 SDS 后，石英、方解石与 SDS 发生了吸附，且 WFF 与 SDS 形成

了胶束，但与重晶石吸附微弱。

(3) 吸附量测定表明，在实际吸附过程中，石英、方解石对 WFF 的吸附量高于重晶石。而经过 WFF 处理后的石英、方解石对 SDS 的吸附量远高于处理后的重晶石。

(4) 表面润湿性测定、界面张力测定联立吉布斯自由能分析得石英与方解石对 WFF 的吸附趋势高于重晶石。经 WFF 处理后的石英与方解石对 SDS 的吸附趋势高于处理后的重晶石，与吸附量测定结果基本一致。

### 参考文献：

- [1] 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): 121-126.  
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): 121-126.
- [2] 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.  
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.
- [3] WANG L, LYU W, HUANG L, et al. Utilization of gellan gum as a novel eco-friendly depressant in the flotation separation of fluorite from barite [J]. Minerals Engineering, 2022, 184.
- [4] 刘泽伟, 邹玄, 赵阳, 等. 某石英砂矿制取高纯石英工艺研究 [J] 矿产综合利用. 2020(4): 111-115.  
LIU Z W, ZHOU X, ZHAO Y, et al. Study on the process of producing high-purity quartz from a quartz sand mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4): 111-115.
- [5] 陈佳乐, 水小溪, 赵宝华, 等. 结冷胶的生物合成及其应用研究综述 [J] 河北省科学院学报. 2023, 40(3): 45-52.  
CHEN J L, SHUI X X, ZHAO B H, et al. Review on biosynthesis mechanism and application of gellan gum[J]. Hebei Academy of Sciences Journal, 2023, 40(3): 45-52.
- [6] 范荣桂, 李冰茹.  $\beta$ -环状糊精在食品工业中的应用 [J]. 食品安全导刊. 2010(7): 56-57.  
FAN R G, LI B R. Application of  $\beta$ -cyclodextrin in the food industry [J]. Journal of Food Safety 2010(7): 56-7.
- [7] 汪曙晖. 环状糊精的络合作用及其在食品中的应用 [J]. 中国食品添加剂. 2010(1): 64-68.  
WANG S H. Complexes from cyclodextrins and use in food industry [J]. Chinese Food Additives 2010(1): 64-68.
- [8] LI S, XIONG Q, LAI X, et al. Molecular modification of polysaccharides and resulting bioactivities[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 15(2):237-250.
- [9] ALGHUNAIM A, KIRDPONPATTARA S, NEWBY B-M Z. Techniques for determining contact angle and wettability of powders[J]. Powder Technology, 2016, 287:201-215.
- [10] 何靓. 基于吉布斯自由能的表面浸润状态研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学 2019.  
HE L. Thermodynamic analysis on the wetting behavior of solid surfaces based on Gibbs free energy [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.
- [11] GURPINAR G, SONMEZ E, BOZKURT V. Effect of ultrasonic treatment on flotation of calcite, barite and quartz[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2013, 113(2):91-95.
- [12] TAO Y, DAI Y, ZHANG Z, et al. Formation of hydroxyl-rich carbon layer coated silica microspheres and its application to enhance hydrolysis of cellulose to sugar [J]. 2023, 202: 276-285.
- [13] MAX J-J, CHAPADOS C J T J O P C A. Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: comparison between different acids and their salts [J]. 2004, 108(16): 3324-3337.
- [14] KUTSUMIZU S, KATO R, YAMADA M, et al. Structural studies of 4'-n-Alkoxy-3'-nitrophenyl-4-carboxylic acids by infrared spectroscopic analysis [J]. 1997, 101(50): 10666-10673.
- [15] ZHAO H, QI N, LI Y. Interaction between polysaccharide monomer and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaCO}_3$  surfaces: A DFT theoretical study[J]. Applied Surface Science, 2019, 466:607-614.
- [16] WANG X, WU G, YUAN C, et al. Molecular dynamics simulations of aggregation behavior of sodium dodecyl sulfate on  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  surfaces[J]. Surface and Interface Analysis, 2017, 50(3):284-289.
- [17] BRATOŽ S, HADŽI D, SHEPPARD N J S A. The infrared absorption bands associated with the COOH and COOD groups in dimeric carboxylic acid—II: the region from 3 700 to 1 500  $\text{cm}^{-1}$  [J]. 1956, 8(4-5): 249-261.
- [18] BAO H, LI L, GAN L H, et al. Interactions between ionic surfactants and polysaccharides in[J]. Macromolecules, 2008,

41:9406-9421.

[19] KATSUTA S, TSUMURA T, SAITOH K, et al. Control of selectivity in micellar electrokinetic chromatography[J].

*Journal of Chromatography*, 1995, 705(2):319-324.

[20] NORDIN P, JILKA R, CHASE P, et al. extraction of polysaccharides from wheat[J]. *Phytochemistry*, 1975, 14:1355-1358.

[21] Patist Alexander, T Axelberd, D O Shah. Effect of long chain alcohols on micellar relaxation time and foaming properties of sodium dodecyl sulfate solutions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1998, 208.1:259-265.

[22] RICKS A, REED Z, DUNCAN M J J O M S. Infrared spectroscopy of mass-selected metal carbonyl cations[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2011, 266(2):63-74.

[23] OATES A, STAVOLA M J J O A P. Infrared spectrum of oxygen in silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 61(8):3114-3116.

[24] 蔡炳新. 基础物理化学 (上册) [M]. 北京: 科学出版社. 2002.

CAI B X. Basic Physical Chemistry (Volume 1) [M]. Science Press. 2000.

## Flotation Recovery of Barite in Waste Drilling Fluids Using Novel Inhibitors

WANG Duoqi<sup>1</sup>, XIE Shuixiang<sup>2</sup>, CHEN Fei<sup>3</sup>, LI Xiaoyu<sup>1</sup>, CHENG Yuanpeng<sup>1</sup>, TANG Shanfa<sup>1</sup>  
(1.School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Hubei Key Laboratory of Oil and Gas Drilling and Production Engineering (Yangtze University), Wuhan 430100, Hubei, China; 2.CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Beijing 102206, China; 3.The Second Clinical College of Chongqing Medical University, Chongqing 400000, China)

**Abstract:** The primary constituents of discarded drilling fluid are barite, quartz, and calcite. However, during the flotation process, these three minerals exhibit similar physicochemical properties, complicating the separation and recovery of barite. To address this, a novel composite inhibitor (WFF) was developed, consisting of guar gum (GG),  $\beta$ -cyclodextrin, and ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ), using sodium dodecyl sulfate (SDS) as the collector for flotation. Through reverse flotation experiments, barite concentrate with a density of  $4.11 \text{ g/cm}^3$  and a purity of 91.86% was successfully recovered from the discarded drilling fluid. In addition, the mechanism of action of WFF was elucidated using infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence spectroscopy, adsorption capacity measurement, wettability, and surface tension tests. The results indicated that WFF selectively adsorbed on quartz and calcite, enhancing the adsorption performance of SDS on these two minerals, while barely affecting the flotation performance of barite. This enabled efficient flotation recovery of barite from discarded drilling fluid.

**Keywords:** Mining processing engineering; Flotation; Barite; Waste drilling fluid; Inhibitors; Collectors; Mechanism study