

稀土尾矿中伴生萤石资源综合利用现状

王茂原^{1,2}, 熊文良^{1,2*}, 张丽军^{1,2}, 陈 达^{1,2}

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041;

2. 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘 要:随着科学技术和经济的发展,世界各个国家纷纷制定关键矿产战略保障供应安全,萤石正是一项非常重要的战略性资源。在中国,单一萤石矿床品位不高且静态储量不足,而中国矿产资源禀赋特点之一就是共伴生矿产多,伴生萤石资源合理开发利用可有效地缓解资源紧张这一问题。据调查,萤石在稀土矿中广泛伴生,伴生萤石利用已成为稀土资源综合利用研究的重要方向。通过查阅诸多学者科研成果,从我国萤石资源储量、分布和特点着手,进而介绍了稀土尾矿中伴生萤石的资源分布和特点,确定了稀土尾矿富含大量伴生萤石。最后,针对稀土尾矿中矿物成分复杂、开发利用不够完善和萤石资源回收效率不足等问题,对目前我国稀土尾矿中伴生萤石资源的回收利用工艺与浮选药剂研究现状进行了简要归纳,总结了目前稀土尾矿中共伴生萤石资源开发利用中现有成果和存在问题,并提出了建议。

关键词: 稀土尾矿; 萤石; 选矿工艺; 综合利用

中图分类号: TD98

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2022)03-0023-11

随着科学技术和经济的发展,稀土和萤石在新能源、新材料领域的应用越来越多,被诸多发达国家列为重点矿产或战略矿产^[1]。萤石又称氟石,是CaF₂的结晶体,自然界中的萤石是含氟量最高的工业矿物,是工业上氟元素的主要来源,也是新材料领域的重要原料^[2],其应用覆盖多个领域,可直接或间接用于多个行业^[3]。萤石矿是中国的战略性矿产,也是优势矿种,大中型萤石矿床集中于内蒙古中东部、华中和东部沿海^[4]。截止2019年,中国已探明的萤石储量约4200万吨,但我国萤石的开采、消费和出口量长期居世界首位,且查明资源储

量中,单一萤石矿绝大部分CaF₂品位不到40%,现有静态储量已明显不足^[5],而与铅、锌、钨、锡、铁、稀土伴生的萤石矿床数达40多处,其中内蒙古白云鄂博铁钨稀土伴生萤石矿床就是伴生型萤石矿床的典型代表,据统计,白云鄂博稀土尾矿中的萤石品位达21%^[6,7]。由此可见,对于伴生型萤石有效的回收利用,已成迫在眉睫之势,这也是进一步保障我国萤石资源安全供应的重要手段。

1 稀土伴生萤石资源分布情况

我国的轻稀土矿床储量很丰富,且大多伴生有

收稿日期:2021-06-17

作者简介:王茂原(1997-),男,山东莱西人,硕士研究生,主要从事三稀资源综合利用技术研究, E-mail:wangmaoyuan20@mails.ucas.ac.cn

* 通讯作者:熊文良,博士,研究员, E-mail:46035733@qq.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20220043

萤石、重晶石等有价值资源,资源量非常可观,据统计我国稀土伴生萤石平均 CaF_2 含量 13%~15%,可供我国未来几十年的萤石需求^[8]。目前大部分稀土矿山仅回收了稀土矿物,对于萤石等有价值资源的综合利用程度较低,大量的萤石等有价值资源排入尾矿中,造成了资源的极大浪费,基于我国氟碳铈型稀土矿伴生大量的萤石资源特点,稀土矿中伴生的萤石资源亟待实现高效开发利用。因此,突破稀土尾矿中共伴生资源高效利用关键技术,实现萤石等重要战略性矿产资源的开发利用,是推动我国稀土资源节约、集约和综合利用的重要方面。

在稀土矿的伴生萤石资源中,最典型的是包头白云鄂博铁铈稀土萤石共生矿,富含铁、稀土、铈、萤石等多种资源^[9],萤石在白云鄂博矿床中分布广泛(分布于条带型铈稀土铁矿石、云母闪石型铈稀土铁矿石、钠闪石型铈稀土铁矿石、霓石型铈稀土铁矿石、白云石型铈稀土铁矿石 5 类含萤石型矿石类型),储量达 1.3 亿吨之多^[10]。据调查仅包钢集团 1.5 亿吨尾矿中萤石储量就可达 4000 万吨萤石,并且可提供稳定产出的萤石品位能够达到 90%

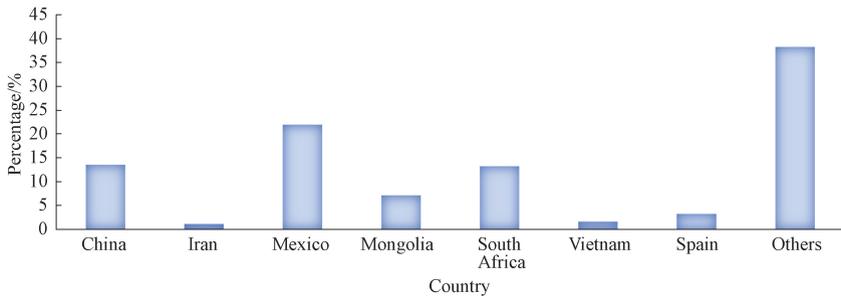


图 1 2019 年世界主要国家萤石储量占比情况

Fig. 1 The proportion of fluorite reserves in major countries in the world in 2019

2.1 稀土尾矿中萤石利用难点

我国稀土尾矿资源中包含多种有价值矿物,但萤石和稀土矿物、重晶石等其他矿物之间由于连生关系紧密、可浮性相近等问题,使得资源综合回收的难度极大^[15]。

白云鄂博稀土尾矿中除萤石资源外还有大量的铁矿物,另外,矿石性质复杂、萤石与脉石矿物可

左右^[11]。

四川冕宁县牦牛坪稀土矿床内富含稀土元素且储量巨大,以氟碳铈矿为含稀土主要矿物,尾矿中含有大量优质萤石资源^[12]。经调查牦牛坪地区每年积累尾矿约 200 万吨,其中尾矿中 CaF_2 含量 13%,由此可见利用价值是非常高的^[13]。另外四川大陆槽稀土等稀土矿床也拥有一定的优质共伴生萤石资源。

整体而言,氟碳铈矿型稀土尾矿中蕴藏着大量优质萤石资源,极具综合利用价值,因此如何回收利用稀土尾矿中的萤石资源,对推进稀土尾矿综合利用、保障我国萤石资源供应具有重要意义。

2 国内稀土尾矿中萤石综合利用现状

中国萤石资源储量不足世界 15%(图 1),在未来将不能满足我国经济建设对于萤石的需求^[14]。鉴于中国萤石资源现状、开发利用现状、未来的需求以及国际上的供求关系,稀土尾矿中共伴生萤石资源的高效开发利用可以保障中国萤石资源储量在全球的地位。

浮性差异小等特点极大的增加了萤石的回收难度^[16]。张悦等^[17]对包钢稀土尾矿的组成以及具体的含量进行化学成分的分析,得出尾矿中矿物含量自高到低依次为萤石、赤铁矿、白云石、普通辉石、石英、磁铁矿、氟碳铈矿。付强等^[18]对白云鄂博尾矿中稀土的物质组成进行分析,结果表明,目前白云鄂博区稀土尾矿中的矿物组成成分较为复杂,其

中萤石、铁矿石、稀土矿物以及霓石、镁钠铁闪石、氟碳铈矿等是主要矿物,稀土矿物以氟碳酸盐和独居石为主。白云鄂博稀土尾矿中铁矿物、硅酸盐矿物、碳酸盐矿物较高,萤石矿物的单体解离度比较低^[19]。

德昌大陆槽稀土尾矿含铁矿物及碳酸盐矿物是影响氟碳铈矿、重晶石、天青石和萤石综合回收的主要因素^[20]。陈福林等^[21]对德昌大陆槽某稀土尾矿难分选的原因进行了论述,由于稀土尾矿中铝硅酸盐、含铁矿物的含量过高且碳酸盐的含量较大,使得萤石、稀土、钡等回收难度较高^[22]。

牦牛坪稀土尾矿需要确定合适的磨矿工艺,使得主要有用矿物充分与脉石矿物解离,同时不产生过磨泥化,这使得萤石回收工艺难度加强^[23]。付明旭^[24]在牦牛坪稀土尾矿工艺矿物学研究发现矿物嵌布粒度以中细粒为主。陈福林等^[25]对冕宁牦牛坪稀土尾矿进行工艺矿物学分析氟碳铈矿粒度粗细不均,单体主要集中在细粒级中,常与长石、石英组成连生体;重晶石与萤石在该矿石中主要以单体形式存在,少量与其他脉石矿物连生,稀土矿物与萤石和重晶石矿物之间由于可浮性相近,实现资源综合回收的难度极大^[26]。

综上所述,目前稀土尾矿中富含的矿物类型以及元素随地域变化将会有所差距,但萤石主要利用难点大抵为以下原因:(1)矿石组成复杂,普遍出现铁矿物含量较高。(2)重晶石、方解石、白云石等碱金属盐类矿物与萤石可浮性接近,增加了浮选萤石回收难度。(3)尾矿中萤石矿物嵌布粒度不均,部分萤石嵌布粒度极微细,难以实现单体解离,也难以通过浮选有效回收。如今随着萤石矿物的开发利用,高品位萤石矿将越来越少,萤石矿的分选将呈现成分复杂、粒度细、分选困难的特点。

2.2 稀土尾矿综合回收萤石现状

针对以上问题,国内研究学者也开展了大量工作,探索从稀土尾矿中回收萤石资源。在稀土尾矿回收萤石的过程中,确定适当的磨矿细度、制定合理的选矿工艺流程以及矿物的粒度特性是决定选

别难易的关键因素^[27]。重力选矿具有操作简单、处理量大、成本低的优点,对于原矿品位高、成分简单、嵌布粒度较粗的萤石也可用于重力选矿进行分选^[28]。整体而言,浮选工艺仍然是主流,针对目标矿物的分布情况和矿石性质,以重、磁、浮多手段联合应用为主要的工艺流程。

2.2.1 选矿工艺现状

多种选矿工艺联合是目前稀土尾矿回收伴生萤石的有效手段,有诸多学者采用不同工艺类型,通过流程的试验与设定,研究综合回收的有效性,其中常见的工艺如浮选工艺、磁选工艺,还有部分学者近年来关注其他新工艺的开发。

张悦等^[29]在针对白云鄂博尾矿使用强磁、浮选、分离等多种工艺进行综合回收的流程设计,在实验中分别得到了铁精矿、稀土精矿、萤石精矿、铈精矿四种产品。秦圣博等^[30]在白云鄂博稀土尾矿中,采用“1次粗选—粗精矿再磨—8次精选”浮选闭路流程试验,可得到品位为90.79%,回收率为81.02%的萤石精矿。黄小宾^[31]针对白云鄂博稀土尾矿采用两段式选矿流程,先选用“1粗3精”浮选工艺流程进行闭路试验,再对一段浮选精矿选用“1粗1精加强磁”的工艺流程进行选矿试验。最终得到了CaF₂的品位95.32%,CaF₂回收率44.18%的萤石精矿。李宏静等^[32]针对白云鄂博稀选尾矿通过工艺矿物学研究及选矿实验探索合适的选矿流程,通过混合浮选(1粗2精)—混合泡沫再磨—萤石浮选(1粗6精)—强磁除杂,可以获得CaF₂品位为95.62%,回收率为59.46%的萤石精矿。严伟平等^[33]针对四川某稀土尾矿中使用浮选工艺,将含萤石27.58%,重晶石45.25%,氟碳铈矿1.25%的稀土尾矿采用“1次粗选、1次扫选、6次精选”全浮选工艺流程,最终得到CaF₂品位大于95%的萤石精矿。付翔等^[34]针对西南某含15.33%CaF₂,13.27%BaSO₄稀土尾矿采用“1次粗选、2次精选、2次扫选”的萤石-重晶石混合浮选—再分离流程,尾矿最终获得CaF₂品位96.83%,回收率89.36%的萤石精矿,BaSO₄品位91.22%,回收率70.31%的

重晶石精矿,实现了萤石与重晶石的综合回收,得到萤石与重晶石的混合精矿。

李沛伦^[35]针对四川牦牛坪稀土矿,提出了“粗磨磁选稀土一再磨浮选萤石和重晶石—磁选与分级联合提高萤石精矿品位”的综合回收新工艺,获得了 CaF_2 含量 98.39% 的特级萤石精矿一, CaF_2 含量 94.55% 的萤石精矿二,萤石总回收率为 87.77%; 获得了 BaSO_4 含量 88.78%, 回收率 65.65% 的重晶石精矿; 获得了 REO 含量 21.75%, 回收率 93.68% 的稀土粗精矿。王鑫等^[36]针对某稀土尾矿中铁、稀土、铈和萤石 4 种成分,开发出综合高效回收流程,稀土尾矿经弱磁预先分离磁铁矿,弱磁尾矿经过强磁、浮选和还原焙烧—弱磁工艺,得到铁、稀土、铈和萤石粗精矿的回收率分别可达 61.55%、57.33%、47.96% 和 56.14%, 达到了综合高效回收的目标。这也不失为一类高效的选矿工艺,相信在今后资源综合利用的发展中一定会得到更多的应用。

综上所述,目前针对不同稀土尾矿中萤石回收工艺的有效性进行了大量研究。针对稀土尾矿矿石组成复杂,目前采用的主流工艺为:先进行强磁选,对磁选尾矿采取抑制重晶石浮选萤石工艺或抑制萤石浮选重晶石工艺两种,一般来讲前者效果更好一些。另外通过全浮选方法在保证回收率的基础上同样可得到高品位萤石,一般优先浮选出有用矿物即萤石重晶石混合浮选—混合精矿浮选分离,再从混合精矿中浮选回收萤石^[37]。然而对于稀土尾矿的综合回收需要充分利用矿物物化性质及矿物表面化学性质等,通过对重选、磁选、浮选等选矿方法的相互配合,解决“多元素回收相互干扰、相互制约”这一核心问题,开发出稀土及共伴生元素协同利用技术,实现多种矿物协同回收,大大提高稀土尾矿综合利用效率。

2.2.2 浮选药剂现状

近年来,相关领域研究人员运用矿物晶体学、矿物表面物理化学、浮选溶液化学、矿物表面溶解及转化机理,研究矿物晶体结构、表面性质与浮选

行为的关系,为筛选出适合萤石与碱土金属盐类矿物浮选分离的浮选药剂提供了理论基础^[38]。

在萤石浮选过程中,所研制的抑制剂需要适应伴生萤石资源中萤石含量低、脉石矿物组成复杂的特点。另外,通过化学合成,引进特殊官能团,开发出新型耐低温萤石捕收剂,提高捕收剂的分散性、耐低温性和选择性也是当前学者关注的重点^[39]。

2.2.2.1 捕收剂

目前,稀土尾矿伴生萤石的浮选常用捕收剂以阴离子捕收剂为主,阴离子捕收剂(如油酸和油酸钠)以化学吸附方式吸附在萤石和方解石表面上^[40],油酸等羧酸类捕收剂均含有羧基,因其化学性质活泼能够与 Ca^{2+} 等多种金属离子形成难溶性盐沉淀^[41],萤石、重晶石和方解石的可浮性都随着油酸用量的增大而增大,但使其完全浮游所需要的油酸用量呈现萤石<重晶石<方解石趋势^[42]。在萤石与碱土金属盐类矿物分离中,浮选矿浆 pH 值对提高萤石精矿质量很重要^[43],研究发现,萤石在较宽的 pH 值范围均有可浮性,而重晶石、方解石等碱金属盐类矿物在酸性条件下会受到抑制,pH 为 7 左右时萤石可浮性将呈现转折点,随着 pH 升高萤石回收率上升而品位下降,当 $\text{pH}>10$ 时萤石品位下降明显,在浮选过程中合适的 pH 是影响回收萤石品位重要的因素^[44]。

刘方华^[45]针对四川某含 28.23% CaF_2 萤石重晶石共生矿以油酸钠作捕收剂(400 g/t),糊精、栲胶等组合而成重晶石抑制剂,多次精选后优先获得品位为 97% 的萤石精矿,发现使用油酸钠用量 400 g/t 时回收效果最佳,当油酸钠用量大于 400 g/t,回收率基本不变品位却随之降低。李琅琅等^[46]针对白云鄂博矿石性质复杂、碱土金属离子多等造成萤石回收困难问题,依据粗选试验确定的水玻璃用量 2 kg/t 情况下,使用新式捕收剂 L-204(2.4 kg/t),采用 1 粗 3 精两扫闭路流程回收萤石,得到了 CaF_2 品位 95.11%、回收率 84.09% 的萤石精矿。丘世澄等^[47]针对某低品位萤石矿,在石英、碳酸钙占比多

的情况下,以油酸与BK410作为捕收剂对某难选萤石矿进行浮选回收,实验表明在油酸用量为400 g/t时粗选效果最佳,在粗精矿磨细度-0.038 mm情况下,应用组合抑制剂用量1500 g/t、碳酸钠用量1200 g/t,采用1粗5精2扫的浮选流程,可获得CaF₂品位98.07%,回收率80.80%的萤石精矿。针对俄罗斯某地萤石矿中碳酸盐含量较高、方解石与萤石可浮性相近而研发的新型脂肪酸类新型捕收剂Flotol-7,达到降低药耗并获得了较好的分选指标^[48]。张丽军等^[49]针对含CaF₂ 16.42%、BaSO₄ 13.37%的某稀土尾矿,利用中国地质科学院矿产综合利用研究所自行研制的浮选药剂EMLB-1对萤石、重晶石进行捕收与EMLY-1对重晶石抑制,通过萤石、重晶石混合浮选—萤石、重晶石浮选分离—重晶石粗精矿反浮选的工艺流程,最终获得了CaF₂品位97.33%的萤石精矿。杨开陆等^[50]针对成分复杂,白云石含量非常高的某低品位尾矿,采用新型高效耐低温捕收剂FX-6Y作为萤石捕收剂,通过1次粗选、2次扫选、5次精选的工艺流程,获得CaF₂品位97.66%的萤石精矿。

捕收剂的性能取决于捕收剂分子每个部分的结构、性能及彼此之间的相互联系与影响。对于具有工业实用价值的优良捕收剂,一般需要具备以下特点:(1)具有高选择性和足够的靶向活性;(2)表面疏水性强,捕收矿物能力强;(3)受浮选温度影响小,便于使用;(4)原料丰富,制作方便。

2.2.2.2 抑制剂

抑制剂对矿物的作用机理主要通过以下方式^[51,52]:1.使矿粒的表面形成亲水性的胶体,被矿粒表面吸附还会削弱一部分捕收剂作用;2.矿物表面形成离子吸附膜,矿物表面对水化性强的离子的吸附势高于捕收剂离子时,矿物因表面亲水离子而被抑制;3.溶解疏水性薄膜、活化膜,消除活化离子的作用;4.当有机抑制剂吸附在矿物表面时,部分不与矿物相互作用的极性基团增强矿物表面亲水性。在回收萤石的过程中,利用萤石与方解石等其他脉石矿物存在的最佳浮选电位差异,通过调控浮

选矿浆体系电位,改变矿物表面性质,实现含钙矿物、其他碱金属盐类矿物、石英等脉石的分步抑制,提高萤石精矿品位。

萤石浮选抑制剂可分为无机和有机两种^[53]。无机抑制剂主要有改性水玻璃、六偏磷酸钠、氟硅酸钠等;在萤石选矿生产和实验研究中,常用的有机抑制剂主要包括淀粉、栲胶、腐殖酸等^[54]。面对尾矿中脉石矿物、重晶石在单一抑制剂的使用下难以被抑制,在保证萤石回收率与品位的要求下,通过单矿物试验、人工混合矿分离试验,发现组合抑制剂对脉石与重晶石抑制效果高于单一抑制剂^[55]。使用的常见组合抑制剂为:(1)水玻璃加腐植酸钠和酸性水玻璃组合抑制剂;(2)水玻璃、明矾、栲胶组合抑制剂;(3)酸化水玻璃加木质素磺酸盐组合抑制剂;(4)水玻璃、单宁酸和苛性淀粉组合抑制剂。以上组合抑制剂在萤石浮选回收过程中具有较好的应用效果,是萤石浮选的重要研究方向。

袁华玮等^[56]针对云南某地萤石和重晶石共生矿矿样,考察了浮选条件矿物可浮性随矿浆pH值不同而有所差异,以酸化水玻璃为混合浮选抑制剂、皂化油酸钠为分离浮选萤石的捕收剂、硫酸盐为重晶石的抑制剂。酸化水玻璃比普通水玻璃更有效抑制硅酸盐矿物,降低脉石矿物的影响。周艳红等^[57]在渝东南高钙型萤石-重晶石复合矿回收实验中,针对重晶石55.85%、方解石10.88%情况下先采用混合浮选提取萤石、重晶石,再将混合精矿采用抑制剂EMY-326F抑制重晶石并以SSB+EM-A组合抑制剂抑制方解石等脉石矿物,采用浮选方式进行六次精选,得到萤石精矿。侯玮等^[58]在以石英、白云石、重晶石为主的某难选脉石矿物矿中,研究发现与常规抑制剂水玻璃和酸化水玻璃相比,新型复合抑制剂(酸化水玻璃与无机盐和有机盐根据合理比例进行复配、油酸钠为药剂组合)获得的萤石精矿品位和回收率均有明显提高,分离效果明显,此新型复合抑制剂不仅对脉石矿物有良好的选择性抑制作用,而且分散性好,能显著提高浮选分离效果和过滤效率。陈彬等^[59]通过对福建武

夷山萤石、方解石单矿物浮选试验,考察了在 pH=9 的条件下,用油酸钠作捕收剂,TA 作抑制剂,方解石能够较好地抑制,而萤石可以达到一个较高回收率,在 Ca^{2+} 的存在影响萤石回收率的情况下,利用乙二胺四乙酸络合剂对浮选矿浆中的 Ca^{2+} 进行调控,萤石的回收率再次升高。高起方^[60] 针对含有大量重晶石、正长石、钠长石和石英的某选矿厂的稀土尾矿,先通过混合浮选高效富集—萤石重晶石分离工艺,再利用 YG-7 有效的抑制了重晶石,最终获得 CaF_2 品位为 98.19%,回收率为 95.65% 的萤石精矿。

综上所述,选矿技术的进步与浮选药剂的研究密切相关,随着浮选药剂的进步推动了浮选技术的发展,而浮选技术的发展又促进了浮选药剂的进步^[61]。稀土尾矿中仍然包含大量萤石、金属矿以及稀土矿,具备进一步提取、回收再利用的价值。目前来看,实现萤石与方解石、重晶石等碱土金属盐类矿物的浮选分离还是有广阔的应用前景的,寻找耐低温、高性能捕收剂和研制绿色、简单高效的新型抑制剂,是伴生萤石回收利用需要解决的重点问题。

3 存在问题和建议

根据目前有关稀土尾矿的开发与利用相关研究现状来看,已有的研究成果包括以下几个方面。(1) 已开发出了多种有效的萤石回收工艺,但总体来说,还是摆脱不了“一矿一工艺”的局限性,且生产工艺流程复杂多变,适应性不强,很难在保证回收率的情况下取得高品质的精矿;(2) 稀土尾矿的综合回收试验中,相关学者不断研发出新型捕收剂与多种组合抑制剂,为萤石回收做出了一定的贡献,但总体进展缓慢;(3) 稀土及共伴生有价元素相对独立的回收工艺,造成稀土回收工艺与共伴生资源回收工艺相互干扰、相互制约,共伴生资源综合利用率明显不足。

由此可见,面对当前选矿工艺流程长、资源利用率低、药剂复杂等问题,未来的研究工作将呈现

以下趋势:

1. 面对低品位难选矿石,对尾矿性质研究朝着更加细化的方向发展,开发出高效的选矿工艺,解决工艺流程复杂且成本高的问题。

2. 浮选药剂产生的环境危害极大,应加快绿色高效浮选药剂研发,如多元素植物基捕收剂、碱土金属矿物高效精准分离抑制剂。

3. 开发短流程高效协同利用工艺,多种矿物协同回收,促进我国硬岩型稀土矿绿色高效综合利用,推动我国稀土产业的循环发展。

参考文献:

- [1] 毛景文,杨宗喜,谢桂青,袁顺达,周振华. 关键矿产——国际动向与思考[J]. 矿床地质,2019,38(4): 689-698.
Mao J W, Yang Z X, Xie G Q, Yuan S D, Zhou Z H. Key minerals: International trends and thinking [J]. Mineral Deposits, 2019,38 (4): 689-698.
- [2] 赵鹏,郑厚义,张新,王帆,王英林. 中国萤石产业资源现状及发展建议[J]. 化工矿产地质,2020,42(2): 178-183.
Zhao P, Zheng H Y, Zhang X, Wang F, Wang Y L. Current situation and development suggestions of fluorite industry resources in China [J]. Geology of Chemical Minerals, 2020,42 (2): 178-183.
- [3] 李敬,张寿庭,商朋强,赵玉. 萤石资源现状及战略性价值分析[J]. 矿产保护与利用,2019,39(6): 62-68.
Li J, Zhang S T, Shang P Q, Zhao Y. Fluorite resource status and strategic value analysis [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019,39 (6): 62-68.
- [4] 王吉平,商朋强,熊先孝,杨辉艳,唐尧. 中国萤石矿床成矿规律[J]. 中国地质,2015,42(1): 18-32.
Wang J P, Shang P Q, Xiong X X, Yang H Y, Tang Y. Metallogenic regularity of fluorite deposits in China [J]. Geology in China, 2015,42 (1): 18-32.
- [5] 李敬,高永璋,张浩. 中国萤石资源现状及可持续发展对策[J]. 中国矿业,2017,26(10): 7-14.
Li J, Gao Y Z, Zhang H. The present situation of fluorite resources and the sustainable development countermeas-

- ures in China [J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26 (10): 7-14.
- [6] 商朋强,焦森,屈云燕,刘丙秋,高永璋. 世界萤石资源供需形势分析及对策建议[J]. *国土资源情报*, 2020, (10): 104-109.
- Shang P Q, Jiao S, Qu Y Y, Liu B Q, Gao Y Z. Analysis of supply and demand situation of fluorite resources in the world and countermeasures [J]. *Land and Resources Information*, 2020, (10): 104-109.
- [7] 常胜,李梅,段海军,马林林,高凯,张栋梁. 多金属共生型萤石矿产资源综合回收与利用现状[J]. *中国矿山工程*, 2019, 48(6): 16-19.
- Chang S, Li M, Duan H J, Ma L L, Gao K, Zhang D L. Current situation of comprehensive recovery and utilization of fluorite mineral resources with polymetallic symbiosis [J]. *China Mine Engineering*, 2019, 48 (6): 16-19.
- [8] 谢东岳,伏彩萍,唐忠阳,刘旭恒. 我国稀土资源现状与冶炼技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41 (1): 152-160.
- Xie D Y, Fu C P, Tang Z Y, Liu X H. Present situation of rare earth resources and progress of melting technology in China [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(1): 152-160.
- [9] 杨占峰,马莹,王彦. 稀土采选与环境保护[M]. 北京:冶金工业出版社, 2018.
- Yang Z F, Ma Y, Wang Y. *Rare Earth Mining and Environment Protection* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018.
- [10] 于俊芳. 白云鄂博含萤石矿石类型及萤石纯净度分析[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2020.
- Yu J F. Type and Purity Analysis of Fluorite Bearing Ores in Bayan Obo [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [11] 杨占峰,李强,王振江,王其伟. 白云鄂博矿床萤石型铁矿石中稀土分布规律研究[J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(4): 520-527.
- Yang Z F, Li Q, Wang Z J, Wang Q W. Study on rare earth distribution in fluorite type iron ore of Bayan Obo deposit [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2017, 35 (4): 520-527.
- [12] 陈福林,汪传松,巨星,刘志刚. 四川稀土矿开发利用现状[J]. *现代矿业*, 2017, 33(2): 102-105.
- Chen F L, Wang C S, Ju X, Liu Z G. Development and utilization of rare earth minerals in Sichuan province [J]. *Modern Mining*, 2017, 33(2): 102-105.
- [13] 傅太宇,胡曦,邹梅,郭立姿. 四川牦牛坪稀土矿床萤石地质特征简述[J]. *科技创新与应用*, 2015, (26): 186.
- Fu T Y, Hu X, Zou M, Guo L Z. Geological characteristics of fluorite in Maoniuping REE deposit, Sichuan Province [J]. *Technology Innovation and Application*, 2015, (26): 186.
- [14] 牛丽贤,张寿庭. 中国萤石产业发展战略思考[J]. *中国矿业*, 2010, 19(8): 21-25.
- Niu L X, Zhang S T. Development strategy of fluorite industry in China [J]. *China Mining Magazine*, 2010, 19 (8): 21-25.
- [15] Zhang Y, Lin H, Dong Y B, Xu X F, Wang X, Gao Y J. Coupling relationship between multicomponent recovery of rare earth tailings [J]. *Rare Metals*, 2017, 36 (3): 220-228.
- [16] 李春龙,李小钢,徐广尧. 白云鄂博伴生矿资源综合利用技术开发与产业化[J]. *稀土*, 2015, 36(5): 151-158.
- Li C L, Li X G, Xu G Y. Comprehensive utilization technology development and industrialization of associated mineral resources in Baiyun Obo [J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36 (5): 151-158.
- [17] 张悦,林海,董颖博,李国栋,王鑫,许晓芳. 包钢稀土尾矿中稀土矿物的浮选再回收[J]. *金属矿山*, 2016, (3): 176-179.
- Zhang Y, Lin H, Dong Y B, Li G D, Wang X, Xu X F. Flotation recovery of rare earth minerals from rare earth tailings of Baotou Steel [J]. *Metal Mine*, 2016, (3): 176-179.
- [18] 付强,金建文,李磊,肖仪武,高凯. 白云鄂博尾矿中稀土的赋存状态研究[J]. *稀土*, 2017, 38(5): 103-110.
- Fu Q, Jin J W, Li L, Xiao Y W, Gao K. Study on the

- occurrence of rare earth in Baiyun Obo tailings [J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(5): 103-110.
- [19] 黄小宾, 杨占峰, 王振江, 王绍华, 朱智慧. 白云鄂博深部稀土尾矿的工艺矿物学[J]. 有色金属(选矿部分), 2019, (4): 6-8, 15.
Huang X B, Yang Z F, Wang Z J, Wang S H, Zhu Z H. Process mineralogy of Bayan Obo deep rare earth tailings[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019, (4): 6-8, 15.
- [20] 彭蓉, 魏志聪, 刘洋, 白睿, 王衡嵩, 柏少军. 大陆槽难选稀土矿选矿试验研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(1): 73-83.
Peng R, Wei Z C, Liu Y, Bai R, Wang H S, Bai S J. Experimental study on beneficiation of refractory rare earth ore based on Dalucao[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(1): 73-83.
- [21] 陈福林, 杨晓军, 何婷, 刘志刚. 四川德昌大陆槽某稀土尾矿工艺矿物学分析[J]. 现代矿业, 2018, (10): 103-105.
Chen F L, Yang X J, He T, Liu Z G. Process mineralogical analysis of a rare earth tailings in Dalucao mining area of Dechang County, Sichuan Province[J]. Modern Mining, 2018, (10): 103-105.
- [22] 朱志敏, 罗丽萍, 曾令熙. 四川德昌大陆槽稀土矿工艺矿物学[J]. 矿产综合利用, 2016, (5): 76-79.
Zhu Z M, Luo L P, Zeng L X. Process mineralogy of Dalucao rare earth deposit in Dechang County, Sichuan Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016, (5): 76-79.
- [23] 李桂明. 牦牛坪稀土资源综合利用探讨[J]. 稀土, 2019, 40(1): 147-152.
Li G M. Discussion on comprehensive utilization of rare earth resources in Maoniuping [J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(1): 147-152.
- [24] 付明旭. 牦牛坪稀土尾矿回收重晶石和萤石的试验研究[J]. 世界有色金属, 2014, (4): 34-37.
Fu M X. Experimental study on recovery of barite and fluorite from Maoniuping rare earth tailings[J]. World Nonferrous Metal, 2014, (4): 34-37.
- [25] 陈福林, 杨晓军, 何婷, 陈林. 四川冕宁牦牛坪稀土矿尾矿工艺矿物学分析[J]. 现代矿业, 2018, 34(8): 110-112.
Chen F L, Yang X J, He T, Chen L. Process mineralogical analysis of Maoniuping rare earth tailings in Mianning County, Sichuan Province[J]. Modern Mining, 2018, 34(8): 110-112.
- [26] 曹阳阳, 梁欢, 何东升, 宋国平. 某萤石矿工艺矿物学特征研究[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(8): 9-12.
Cao Y Y, Liang H, He D S, Song G P. Study on process mineralogy of a fluorite ore [J]. Industrial Minerals & Processing, 2021, 50(8): 9-12.
- [27] 周乐光. 工艺矿物学(第三版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007. 229.
Zhou L G. Process Mineralogy (3rd Edition) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007. 229.
- [28] 胡开文, 周清波, 曾志飞, 王跃林. 某萤石选矿厂浮选流程改造实践[J]. 现代矿业, 2018, (10): 137-138, 153.
Hu K W, Zhou Q B, Zeng Z F, Wang Y L. Practice of flotation process transformation in a fluorite concentrator [J]. Modern Mining, 2018, (10): 137-138, 153.
- [29] 张悦, 林海, 董颖博, 许晓芳, 王鑫, 高月娇. 白云鄂博地区尾矿中铁、铌、稀土、萤石综合回收研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(7): 799-809.
Zhang Y, Lin H, Dong Y B, Xu X F, Wang X, Gao Y J. Study on comprehensive recovery of iron, niobium, rare earth and fluorite from tailings in Bayan Obo area [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(7): 799-809.
- [30] 秦圣博, 王维维. 白云鄂博西矿萤石选矿工艺研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2020, 39(3): 273-278.
Qin S B, Wang W W. Study on fluorite beneficiation technology of Baiyun Obo mine [J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2020, 39(3): 273-278.
- [31] 黄小宾. 白云鄂博稀土尾矿萤石提质降杂试验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.
Huang X B. Experimental Study on Improving Quality and Reducing Impurity of Fluorite from Bayan Obo Rare Earth Tailings [D]. Baotou: Inner Mongolia University

- of Science & Technology, 2019.
- [32] 李宏静, 钱淑慧. 白云鄂博稀选尾矿中萤石资源回收工艺研究[A]. 中国稀土学会. 中国稀土学会2020学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会摘要集[C]. 赣州:中国稀土学会, 2020. 1.
- Li H J, Qian S H. Research on recovery technology of fluorite resources from Bayan Obo tailings [A]. The Chinese Society of Rare Earths. Abstracts of China Rare Earth Society 2020 Academic Annual Meeting and Jiangxi (Ganzhou) Conference on Green Development and Efficient Utilization of Rare Earth Resources [C]. Ganzhou: The Chinese Society of Rare Earths, 2020. 1.
- [33] 严伟平, 曾小波, 杨耀辉. 四川某稀土尾矿综合回收利用的选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019, (4): 9-15.
- Yan W P, Zeng X B, Yang Y H. Experimental study on comprehensive recovery and utilization of a rare earth tailings in Sichuan Province [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019, (4): 9-15.
- [34] 付翔, 徐叶果. 某稀土矿尾矿综合回收萤石和重晶石试验研究[J]. 非金属矿, 2020, 43(3): 72-76.
- Fu X, Xu Y G. Experimental study on comprehensive recovery of fluorite and barite from tailings of a rare earth mine[J]. Non-Metallic Minerals, 2020, 43 (3): 72-76.
- [35] 李沛伦. 稀土矿中伴生萤石和重晶石的综合回收试验研究及机理初探[D]. 昆明:昆明理工大学, 2014.
- Li P L. Experimental Study on Comprehensive Recovery of Associated Fluorite and Barite from Rare Earth Ore and Preliminary Study on Its Mechanism [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [36] 王鑫, 林海, 董颖博, 张悦, 周闪闪, 许晓芳. 不同磁浮工艺对综合回收某稀土尾矿中稀土、铁、铌和萤石的影响[J]. 稀有金属, 2014, 38(5): 846-854.
- Wang X, Lin H, Dong Y B, Zhang Y, Zhou S S, Xu X F. Effect of different maglev processes on comprehensive recovery of rare earth, iron, niobium and fluorite from a rare earth tailings[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38 (5): 846-854.
- [37] 邓湘湘, 廖德华. 萤石选矿技术研究现状[J]. 怀化学报, 2015, 34(11): 94-96.
- Deng X X, Liao D H. Research status of fluorite beneficiation technology [J]. Journal of Huaihua University, 2015, 34 (11): 94-96.
- [38] 周丫舒. 浮选效果与矿浆表面张力的关系研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- Zhou Y S. Study on the Relationship between Flotation Effect and Pulp Surface Tension [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.
- [39] 曹志明, 严群, 钟志刚, 朱贤文. 萤石常温浮选药剂研究现状与展望[J]. 矿产综合利用, 2017, (4): 21-27.
- Cao Z M, Yan Q, Zhong Z G, Zhu X W. Research status and prospect of fluorite flotation reagents at room temperature [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017, (4): 21-27.
- [40] A·尤卡尔, 袁小云, 林森. 萤石浮选中捕收剂的吸附机理[J]. 国外金属矿选矿, 2003, (7): 20-23, 8.
- A·youkal, Yuan X Y, Lin S. Adsorption mechanism of collector in fluorite flotation [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2003, (7): 20-23, 8.
- [41] 姚钰响, 王雅静, 方子川, 马艳红, 吕孟洁, 张鑫. 萤石矿浮选药剂研究进展[J]. 现代矿业, 2018, 34(11): 89-93.
- Yao Y Y, Wang Y J, Fang Z C, Ma Y H, Lü M J, Zhang X. Research progress of fluorite flotation reagents [J]. Modern Mining, 2018, 34 (11): 89-93.
- [42] 郭晓栋. 萤石、重晶石、方解石共生非金属矿物的分离测定[J]. 华北自然资源, 2019, (3): 115-118.
- Guo X D. Separation and determination of fluorite, barite and calcite co-occurrence nonmetallic minerals [J]. Natural Resources in North China, 2019, (3): 115-118.
- [43] 刘学勇, 韩跃新. 浮选药剂与矿物作用机理研究方法探讨[J]. 金属矿山, 2018, (4): 114-120.
- Liu X Y, Han Y X. Discussion on the research method of the mechanism of flotation reagents and minerals [J]. Metal Mine, 2018, (4): 114-120.
- [44] Jin S Z, Ou L M, Ma X Q, Zhou H, Zhang Z J. Activation mechanisms of sodium silicate-inhibited fluorite in

- flotation under neutral and slightly alkaline conditions [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 161: 106738.
- [45] 刘方华. 四川某萤石-重晶石共生矿浮选试验研究 [J]. *矿业研究与开发*, 2020, (1): 119-123.
- Liu F H. Experimental study on flotation of a fluorite barite associated ore in Sichuan Province [J]. *Mining Research and Development*, 2020, (1): 119-123.
- [46] 李琅琅, 李梅, 高凯, 张栋梁, 马林林, 张雨涵. 白云鄂博萤石与稀土浮选分离试验研究 [J]. *矿冶工程*, 2020, 40(3): 43-46.
- Li L L, Li M, Gao K, Zhang D L, Ma L L, Zhang Y H. Experimental study on flotation separation of fluorite and rare earth from Bayan Obo [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40 (3): 43-46.
- [47] 丘世澄, 胡真, 邱显扬. 某难选萤石矿浮选试验研究 [J]. *金属矿山*, 2019, (12): 103-107.
- Qiu S C, Hu Z, Qiu X Y. Flotation test of a refractory fluorite mine [J]. *Metal Mine*, 2019, (12): 103-107.
- [48] Pomazov V D, Kondrat'ev S A, Rostovtsev V I. Improving the finely disseminated carbonate-fluorite ore flotation with FLOTOL-7, 9 agent [J]. *Journal of Mining Science*, 2012.
- [49] 张丽军, 梁友伟, 王晓慧. 稀土尾矿中萤石、重晶石浮选分离 [J]. *矿产综合利用*, 2013, (4): 63-66.
- Zhang L J, Liang Y W, Wang X H. Flotation separation of fluorite and barite from rare earth tailings [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2013, (4): 63-66.
- [50] 杨开陆, 杨大兵, 王帅, 邹冲. 白云鄂博低品位萤石浮选试验研究 [J]. *化工矿物与加工*, 2017, 46(12): 29-32.
- Yang K L, Yang D B, Wang S, Zou C. Experimental study on flotation of Bayan Obo low grade fluorite [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2017, 46 (12): 29-32.
- [51] 高志勇, 宋韶博, 孙伟, 胡岳华, 钟宏. 瓜尔胶和黄原胶对方解石浮选的抑制行为差异及机理 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(5): 1459-1464.
- Gao Z Y, Song S B, Sun W, Hu Y H, Zhong H. The difference and mechanism of inhibition of the flotation of the calcite between guar gum and xanthan gum [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2016, 47 (5): 7-12.
- [52] Ye L, Lu Y C. Intensifying fine-grained fluorite flotation process with a combination of in-situ modification and liquid-gas microdispersion [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 257: 117982.
- [53] 曾小波, 印万忠. 共伴生型萤石矿浮选研究进展与展望 [J]. *矿产综合利用*, 2021, (1): 1-7.
- Zeng X B, Yin W Z. Research progress and prospect of flotation of associated fluorite ore [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021, (1): 1-7.
- [54] 李丽匣, 刘廷, 袁致涛, 张晨. 我国萤石矿选矿技术进展 [J]. *矿产保护与利用*, 2015, (6): 46-53.
- Li L X, Liu T, Yuan Z T, Zhang C. Mineral processing technology progress of fluorite ore in China [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2015, (6): 46-53.
- [55] 刘奕沛, 肖骏, 陈代雄, 董艳红. 组合抑制剂对重晶石与白云石浮选分离的影响 [J]. *化工矿物与加工*, 2019, 48(9): 35-38.
- Liu Y P, Xiao J, Chen D X, Dong Y H. The influence of combined inhibitors on flotation separation of barite and dolomite [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2019, 48 (9): 35-38.
- [56] 袁华玮, 刘全军, 张辉, 张一超. 云南某萤石与重晶石共生矿选矿工艺 [J]. *过程工程学报*, 2015, 15(5): 807-812.
- Yuan H W, Liu Q J, Zhang H, Zhang Y C. Mineral processing technology of a fluorite barite ore in Yunnan [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15 (5): 807-812.
- [57] 周艳红, 陈凯, 周春吉, 丁涛. 渝东南高钙型萤石-重晶石共生矿选矿试验研究 [J]. *低碳世界*, 2017, (33): 57-59.
- Zhou Y H, Chen K, Zhou C J, Ding T. Experimental study on mineral processing of high calcium fluorite barite intergrowth ore in Southeast Chongqing [J]. *Low Carbon World*, 2017, (33): 57-59.
- [58] 侯玮, 江峰. 新型组合抑制剂对萤石浮选的影响

- [J]. 中国金属通报, 2020, (12): 76-77.
- Hou W, Jiang F. Effect of new combined depressant on fluorite flotation [J]. China Metal Bulletin, 2020, (12): 76-77.
- [59] 陈彬, 钱玉鹏, 王震, 邱玄, 张若洁. 钙离子对萤石和方解石浮选行为的影响及其调控方法研究[J]. 金属矿山, 2020, (10): 179-183.
- Chen B, Qian Y P, Wang Z, Qiu X, Zhang R J. Effect of calcium ion on flotation behavior of fluorite and calcite and its control method [J]. Metal Mine, 2020, (10): 179-183.
- [60] 高起方. 稀土尾矿中萤石和重晶石的高效富集与分离试验研究[J]. 矿产综合利用, 2015, (2): 64-66, 80.
- Gao Q F. Experimental study on efficient enrichment and separation of fluorite and barite from rare earth tailings [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015, (2): 64-66, 80.
- [61] 朱一民. 2019年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2020, (5): 1-17.
- Zhu Y M. Progress of flotation reagents in 2019 [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020, (5): 1-17.

Comprehensive Utilization Status of Associated Fluorite Resources in Rare Earth Tailings

WANG Mao-yuan^{1, 2}, XIONG Wen-liang^{1, 2*}, ZHANG Li-jun^{1, 2}, CHEN Da^{1, 2}

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu 610041, China;

2. Technical Innovation Center of Rare Earth Resources, China Geological Survey, Chengdu 610041, China)

Abstract: With the development of science and technology and economy, many countries in the world are striving to ensure the supply of strategic resources, fluorite is a very important strategic resource. There are many associated minerals in China. The development and utilization of associated fluorite resources can effectively alleviate the problems of low grade and insufficient reserves of single fluorite deposit. Fluorite is widely associated in rare earth ores, and the utilization of associated fluorite has become an important research direction of the comprehensive utilization of rare earth resources. This paper reviews the achievements of many scholars, introduces the reserves, distribution and characteristics of fluorite resources and rare earth associated fluorite resources in China. Finally, in view of the complex composition of rare earth tailings, imperfect development and utilization and insufficient recovery efficiency of fluorite resources, utilization technology and flotation reagent research status of associated fluorite resources in rare earth tailings are summarized. The achievements and problems in the development and utilization of associated fluorite resources in rare earth tailings are also summarized, and some suggestions are put forward.

Key words: rare earth tailings; fluorite; mineral processing; comprehensive utilization