

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.04.015

某复杂萤石型稀土矿绿色同步回收稀土萤石技术研究

刘能云,熊文良,张丽军,陈 达,蔺慧杰,李潇雨

(中国地质科学院矿产综合利用研究所,成都 610041)

摘 要:萤石型稀土矿浮选通常是采用抑制剂抑制萤石及其他脉石矿物、羟肟酸类捕收剂优先浮选稀土矿物,浮选得到的稀土精矿经磁选提纯得到最终稀土精矿,然后从稀土浮选尾矿中回收萤石的选矿工艺流程,该工艺和药剂虽然高效回收了萤石型稀土矿中的稀土矿物,但肟类捕收剂有一定毒性,且在优先浮选稀土矿物时萤石受到强烈抑制,不利于再次浮选回收。因此,针对某复杂难选萤石型稀土矿,其中主要有用矿物为稀土和萤石,REO品位为1.526%、CaF₂品位16.128%,矿样中REO总含量的80.24%、13.28%和5.82%分别分布于氟碳铈矿、氟碳钙铈矿和褐帘石中,通过采用无毒药剂,研发稀土萤石同步浮选—稀土萤石混合精矿分离工艺技术,采用具体的选矿方案:矿样磨矿—浮硫除杂—浮硫尾矿稀土萤石同步浮选—稀土萤石混合精矿浮磁分离,最终闭路试验获得REO品位为53.81%、REO回收率为52.56%的稀土精矿和CaF₂品位为92.03%、CaF₂回收率为67.77%的萤石精矿,实现了萤石型稀土矿中稀土和萤石的绿色同步回收,也为稀土萤石混合精矿的分离提纯提供了一种可借鉴的方法。

关键词:稀土;萤石;浮选;综合回收;绿色药剂

中图分类号:TD954

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2024)04-0136-08

Study on Green Synchronous Recovery Technology of Rare Earth Minerals and Fluorite from a Complex Fluorite-type Rare Earth Ore

LIU Nengyun, XIONG Wenliang, ZHANG Lijun, CHEN Da, LIN Huijie, LI Xiaoyu

(Chinese Academy of Geological Sciences, Institute of Mineral Utilization of Mineral Resources, Chengdu 610041, China)

Abstract: The fluorite type rare earth ore flotation is an ore dressing process, which generally adopts a depressant ant for inhibiting fluorite and other gangue minerals and a hydroxamic acid collector for preferential flotation of rare earth minerals, the rare earth concentrate obtained by flotation is subjected to magnetic separation and purification to obtain final rare earth concentrate, and then fluorite is recovered from rare earth flotation tailings. Although the process and the reagent efficiently recover the rare earth minerals in the fluorite type rare earth ore, however, the oxime collectors have certain toxicity, and fluorite is strongly depressed during the preferential flotation of rare earth minerals, which is not conducive to the subsequent flotation recovery. Therefore, for a complex refractory fluorite-type rare earth ore, the main useful minerals being rare earth and fluorite with REO grade 1.526% and CaF₂ grade 16.128%, and the total REO content of the ore being 80.24%, 13.28% and 5.82% are respectively, a technology of synchronous flotation of rare earth and fluorite followed by separation of rare earth from fluorite is developed by using non-toxic reagents. A specific beneficiation scheme is adopted as follows: ore sample grinding-impurity removal by sulfur flotation-synchronous flotation of rare earth and fluorite from sulfur-flotation tailings-flotation and magnetic separation for bulk concentrate, and finally rare earth concentrate with REO grade of 53.81% and REO recovery of 52.56% and a fluorite concentrate with CaF₂ grade of 92.03% and CaF₂ recovery of 67.77% are obtained by the locked-cycle tests. The green synchronous recovery of rare earth and fluorite in fluorite type rare earth ore is thus realized, and a referential method is provided for the separation and purification of rare earth fluorite mixed concentrate.

Key words: rare earth; fluorite; flotation; comprehensive recovery; green reagent

收稿日期:2023-03-31

基金项目:金属矿产资源节约与综合利用调查项目(DD20230039);攀西氟碳铈稀土资源清洁高效利用技术应用与示范项目(2022ZHCG0124);全球稀土、锂、铍等三稀资源数据库建设项目(S2001.2)

作者简介:刘能云(1982—),男,云南曲靖人,硕士,副研究员,主要从事选矿药剂与工艺研究。

通信作者:熊文良(1979—),男,湖北黄石人,博士,研究员,主要从事稀土选矿药剂与工艺研究。

稀土作为关键性的战略矿产资源,对社会和经济发展至关重要,在国防安全 and 新能源技术领域更发挥着关键作用;萤石(CaF_2)是目前氟资源的主要来源,氟(F)是不可缺少的化学物质,广泛应用于新能源、新材料、光电子和冶金等领域,被称为第二稀土^[1-2]。萤石型稀土矿同时含有稀土和萤石矿物,我国萤石型稀土矿主要分布于内蒙及四川地区^[3],萤石型稀土矿中稀土和萤石的综合回收利用对保证我国未来氟资源供应安全具有重要意义。目前萤石型稀土矿选矿通常采用羟肟酸类为稀土矿物捕收剂^[4-5],但羟肟酸具有一定的毒性,同时在稀土选别作业大量使用的抑制剂对后续萤石浮选回收也有一定的负面影响。因此,本文以萤石型稀土矿为研究对象,开发出萤石型稀土

矿绿色同步回收稀土和萤石的工艺和药剂。

1 矿样性质

1.1 矿样主要化学成分及物相分析

试验研究所用矿样为我国北方某萤石型稀土矿,矿样主要化学成分分析结果见表 1。由表 1 可知,矿样中 REO 含量为 1.512%, CaF_2 含量 16.128%。矿样中 REO 在各矿物中的分布见表 2。由表 2 可知,矿样中 REO 主要分布于氟碳铈、氟碳钙铈和褐帘石等稀土矿中,其分布率分别为 80.24%、13.28%和 5.82%,氟碳铈、氟碳钙铈和褐帘石是选矿回收 REO 的主要目的矿物,萤石是需要综合回收的含氟有用矿物。

表 1 矿样主要化学成分分析结果

Table 1 Results of main chemical component analysis of the ore sample /%

成分	O	CaF_2	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P	S	Cl	Pb
含量	4.782	16.128	0.039	0.552	1.161	59.033	0.176	1.428	0.019	0.407
成分	K_2O	CaO	TiO_2	Cu	Zn	Rb	SrO	Mn	TFe	Bi
含量	0.738	16.72	0.063	0.008	0.035	0.002	2.43	0.283	1.015	0.003
成分	Ni	Y_2O_3	Mo	BaO	W	TREO	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3
含量	0.004	0.014	0.037	2.375	0.022	1.512	0.526	0.710	0.056	0.178

表 2 矿样 REO 在各矿物中的分布

Table 2 Distribution of REO in various minerals of the ore sample /%

REO 相别	氟碳铈矿	氟碳钙铈	褐帘石	石英	萤石	碳酸盐	合计
含量	1.21	0.20	0.09	0.01	0.00	0.00	1.51
分布率	80.24	13.28	5.82	0.33	0.20	0.13	100.00

1.2 矿样矿物组成

矿样中主要矿物组成见表 3。显微镜下鉴定和 AMICS 分析结果表明,矿样中的主要矿物为石英和萤石,还含有少量碳酸盐矿物、钾长石、天青石-重晶

石类质同象系列矿物等。矿样中稀土矿物含量约为 2.76%,主要为氟碳铈矿和氟碳钙铈矿,还含有少量褐帘石。萤石矿物含量约为 16.13%,此外,还有微量钼铅矿、黄铁矿、方铅矿等硫化矿物。

表 3 矿样矿物组成

Table 3 Mineral compositions of the ore sample /%

矿物名称	石英	萤石	方解石	重晶石	氟碳铈矿	黑云母	黄铁矿	氟碳钙铈
含量	65.92	16.13	4.41	4.46	1.16	0.99	0.43	1.43
矿物名称	褐帘石	斜长石	铅钼矿	铅铁锰矿	磷灰石	高岭石	方铅矿	其他
含量	0.02	0.41	0.24	0.15	0.06	0.04	0.01	3.29

1.3 主要矿物解离特征

矿样中氟碳铈矿主要与石英和萤石颗粒连生,并且三相连生较两相连生更为发育,氟碳钙铈矿和褐帘石相互连生,多呈不规则星点状包裹体嵌布在集合体颗粒中。矿样中约 82.43%的萤石嵌布粒度大于 0.02 mm,小于 0.02 mm 极难选粒级占比为 17.57%。在不同磨矿细度条件下矿样中主要矿物的单体解离情况见表 4。由表 4 可知,当矿样磨矿细

度为-0.074 mm 占 85.8%时,氟碳铈矿、氟碳钙铈矿和褐帘石的单体解离度分别为 82.48%、46.34%和 54.39%,萤石单体解离度为 77.16%;将磨矿细度提高至-0.045 mm 占 84.80%后,矿物单体解离度没有明显变化,表明矿样中主要有用矿物与脉石矿物颗粒团聚形成集合体难以充分单体解离,想要获得较好选矿指标的难度较大。

表 4 不同磨矿细度条件下主要矿物的单体解离度

表 4 The dissociation of main minerals with different grinding fineness /%

磨矿细度	石英	萤石	氟碳铈矿	氟碳钙铈	褐帘石	长石	重晶石
-0.074 mm 占 74.16	77.10	74.31	76.82	40.97	50.06	81.73	80.88
-0.074 mm 占 81.20	80.05	75.94	80.44	42.66	53.65	82.70	85.74
-0.074 mm 占 85.80	84.03	77.16	82.48	46.34	54.39	84.87	85.85
-0.045 mm 占 84.80	85.46	79.52	84.35	49.12	55.22	88.49	86.27

2 选矿试验及结果讨论

2.1 混合浮选粗选条件试验

2.1.1 磨矿细度试验

由于矿样中含有少量硫化物,为防止硫化物杂质进入稀土或萤石精矿影响产品质量,在稀土和萤石混合浮选粗选作业前预先浮选脱硫,稀土和萤石混合浮选粗选磨矿细度试验流程,见图 1,试验结果见图 2。由图 2 可知,随着磨矿细度从-0.074 mm 占 74%提高至 96%,混合粗精矿中 REO 和 CaF_2 品位呈现先降后升再降低的趋势,这是由于部分粗粒萤石和石英连生体被磨细但萤石与稀土矿物又未得到充分解离导致 REO 和 CaF_2 品位降低,随着磨矿细

度的增加部分连生体有效解离,混合粗精矿中 REO 和 CaF_2 品位和回收率均升高,但随着磨矿细度进一步提高,大量细粒脉石上浮,混合粗精矿 REO 和 CaF_2 品位反而降低。综合考虑,确定混合浮选粗选适宜的磨矿细度为-0.074 mm 占 85%。

2.1.2 捕收剂种类试验

萤石捕收剂主要是脂肪酸、氧化石蜡皂、烷基磺酸、烷基氨基酸、有机膦酸等^[6],本次试验的主要目的是研发能同步混合浮选回收稀土、萤石的捕收剂,固定磨矿细度为-0.074 mm 占 85.8%、硫酸铝用量 250 g/t、水玻璃用量 1 000 g/t、抑制剂 DF(萘磺酸聚合物钠:水玻璃:木质素磺酸钠和栲胶按照质量百分比 4:3:2:1 混合)用量 600 g/t、捕收剂用量 400 g/t,进行了粗选捕收剂种类试验,试验流程见图 3,试验结果见图 4。由图 4 可知,CF-1(油酸钠、N-十四烷基-β-丙氨酸钠和十八烷基羟基磺基甜菜碱按照质量百分比为 3:1:1 混合)对稀土和萤石捕收能力较强,采用 CF-1 作为捕收剂,获得的混合粗精矿 REO 和 CaF_2 的回收率较高,分别达到 88.25%、77.80%。因此,后续试验选择 CF-1 作为稀土、萤石混合浮选粗选的捕收剂。

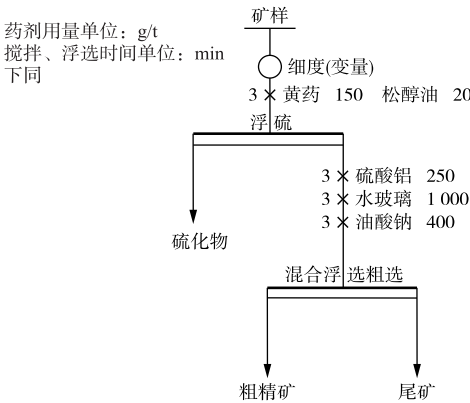


图 1 混合浮选粗选磨矿细度试验流程

Fig. 1 Flowsheet of rougher grinding fineness tests

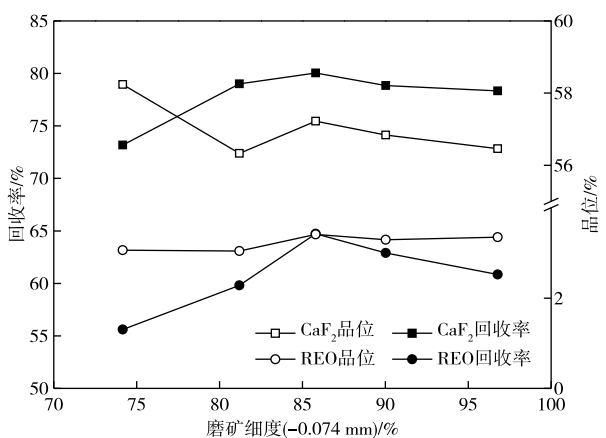


图 2 粗选磨矿细度选试验结果

Fig. 2 Results of rougher grinding fineness tests

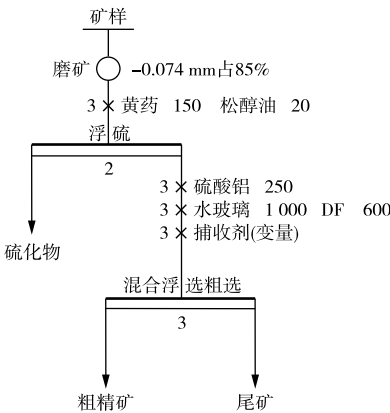


图 3 粗选捕收剂种类试验流程

Fig. 3 Results of rougher collector type tests

2.1.3 粗选抑制剂种类试验

水玻璃主要用来抑制含硅脉石和方解石^[7],天然有机抑制剂淀粉、腐殖酸钠、木质素磺酸盐、单宁酸等,主要用来抑制含铁脉石矿物或重晶石^[8]。人工合成有机抑制剂各种聚羧酸、聚氨酯以及有机膦

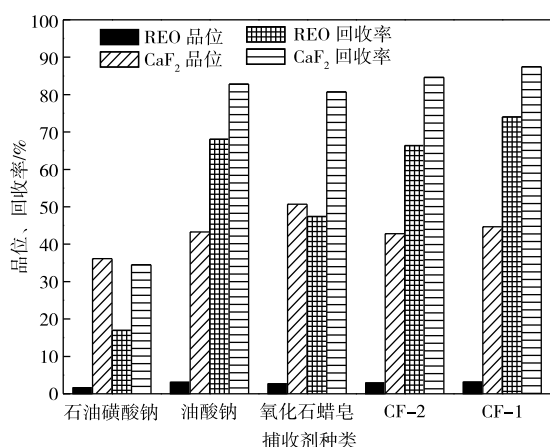


图4 捕收剂种类试验结果

Fig. 4 Results of collector type tests

等主要用以抑制方解石^[9]。复杂萤石矿物浮选通常根据脉石矿物组分采用不同类型抑制剂组成的组合抑制剂,如腐殖酸钠与水玻璃或单宁酸、硫酸铝和重铬酸钾^[10]、水玻璃和硫酸铝^[11]。以CF-1为混合浮选粗选捕收剂,用量为400 g/t,进行粗选抑制剂种类(注:PE为聚环氧琥珀酸钠,相对分子质量800~1 800)筛选试验,试验流程同图3,试验结果见图5。

由图5可知,采用DF作抑制剂,混合浮选粗精矿REO和CaF₂品位与其他抑制剂相近,但REO和CaF₂回收率分别高出约2~5和1~6个百分点,混合粗精矿中REO和CaF₂回收率分别达到83.73%、93.48%,说明DF对脉石抑制效果较好。综合考虑,确定采用抑制剂DF为混合浮选粗选抑制剂。

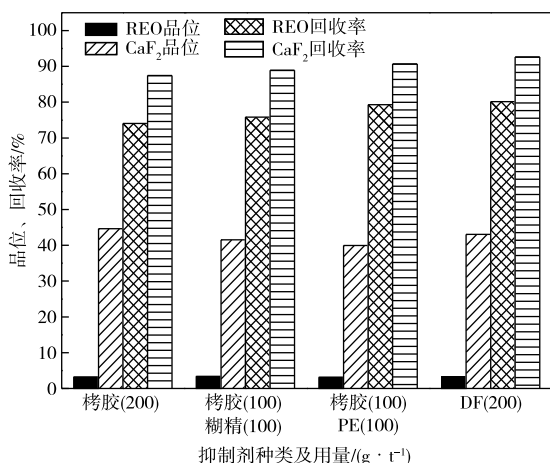


图5 粗选抑制剂种类试验结果

Fig. 5 Results of depressant type tests

2.1.4 粗选 pH 试验

矿浆 pH 值是矿物浮选作业的一个至关重要的条件,pH 值的变化会对分选效果产生显著影响^[12-13]。为考查矿浆 pH 值对稀土、萤石浮选效果的影响,选择硫酸和氢氧化钠作为 pH 调整剂进行

调浆,在不同 pH 值条件下进行混合浮选粗选试验,试验流程见图6,试验结果见图7。从图7可以看出,当粗选矿浆 pH 值从6上升至8时,混合粗精矿REO、CaF₂品位呈增加趋势,REO、CaF₂回收率呈下降趋势;当 pH 值高于9时,混合粗精矿 REO 品位、回收率均开始下降。综合考虑,确定采用氢氧化钠作为混合浮选粗选调整剂,合适用量为100 g/t,此时矿浆 pH 值为8~9。

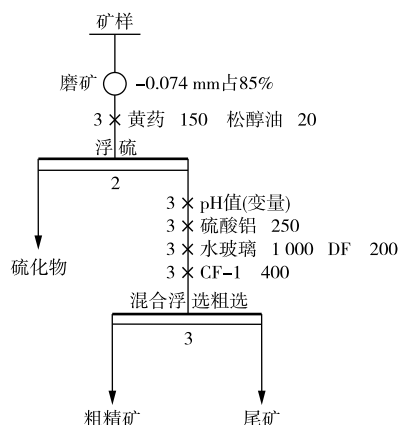


图6 粗选 pH 值试验流程

Fig. 6 Flowsheet of rougher pH value

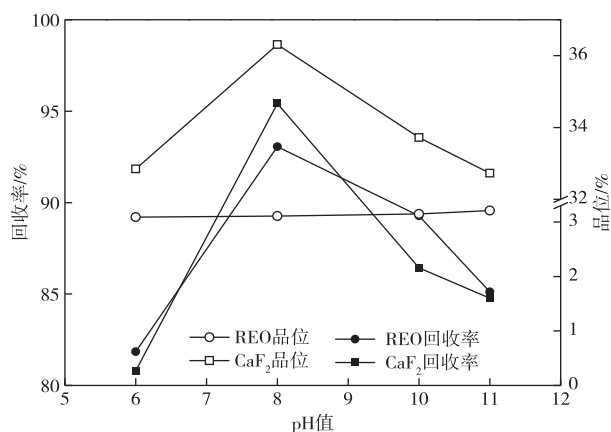


图7 粗选 pH 值试验结果

Fig. 7 Results of rougher pH value tests

2.1.5 粗选硫酸铝用量试验

根据文献,在一定的 pH 值范围内,矿浆中萤石的可浮性受到硫酸铝的影响不同,当矿浆中加入硫酸铝时,硫酸铝中的 Al³⁺ 能活化萤石与脂肪酸类捕收剂的相互作用,提高萤石矿物的浮游活性^[14]。固定氢氧化钠用量为100 g/t,采用图6所示流程,进行了混合浮选粗选硫酸铝用量试验,试验结果见图8。从图8可以看出,随着硫酸铝用量的增加,混合浮选精矿 REO 及 CaF₂ 回收率出现先升后降趋势。综合考虑,确定混合浮选粗选硫酸铝合适用量为400 g/t。

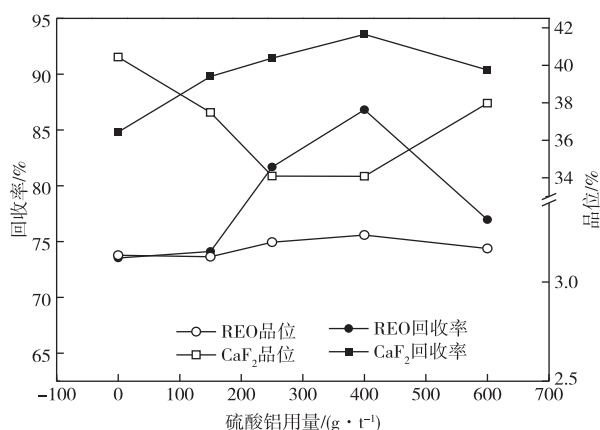


图8 粗选硫酸铝用量试验结果

Fig. 8 Results of rougher Al₂(SO₄)₃ dosage tests

2.1.6 粗选水玻璃用量试验

混合浮选粗选水玻璃用量试验流程同图6,试验结果见图9。从图9可以看出,当水玻璃用量从600 g/t增至2 000 g/t时,混合粗精矿CaF₂和REO品位明显提高;但当水玻璃用量超过1 000 g/t后,随着水玻璃用量继续增加,粗选尾矿中REO损失量增加幅度较大,过量的水玻璃对萤石和稀土矿物的抑制作用比较明显,尤其对稀土矿物的抑制作用更强。综合考虑,合适的水玻璃用量确定为1 000 g/t。

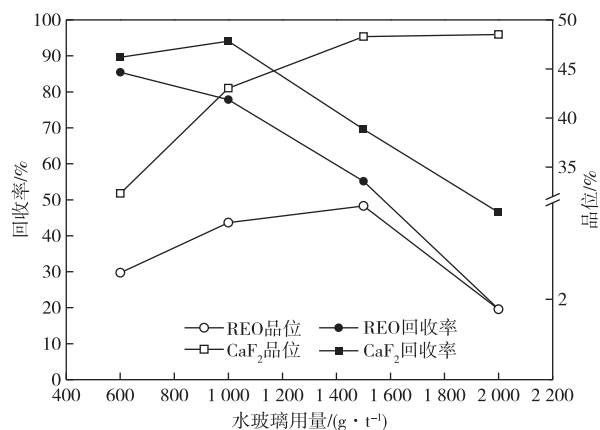


图9 粗选水玻璃用量试验结果

Fig. 9 Results of rougher sodium silicate dosage tests

2.1.7 粗选捕收剂CF-1用量试验

混合浮选粗选捕收剂CF-1用量试验流程同图6,试验结果见图10。从图10可以看出,随着捕收剂CF-1用量的增加,混合粗精矿中REO和CaF₂回收率呈逐渐增加趋势,当捕收剂CF-1用量超过400 g/t后,粗精矿REO和CaF₂回收率增加不明显。综合考虑,混合浮选粗选CF-1用量以400 g/t为宜。

2.1.8 粗选抑制剂DF用量试验

混合浮选粗选抑制剂DF用量试验流程同图6,试验结果见图11。从图11可以看出,随着抑制剂

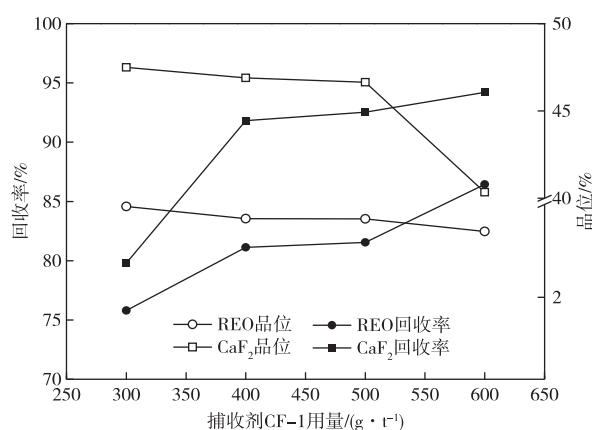


图10 粗选捕收剂CF-1用量试验结果

Fig. 10 Results of rougher collector

CF-1 dosage tests

DF用量从120 g/t增至600 g/t,粗选尾矿中REO和CaF₂回收率逐渐增加,当DF用量超过200 g/t后,粗精矿中REO和CaF₂回收率下降明显,DF对稀土矿物和萤石抑制作用较强。因此,混合浮选粗选抑制剂DF用量选择200 g/t。

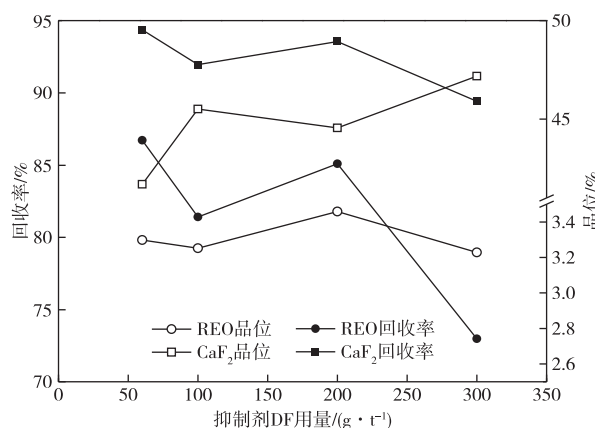


图11 粗选抑制剂DF用量试验结果

Fig. 11 Results of rougher depressant DF dosage tests

2.2 混合精矿分离试验

在上述条件试验基础上,混合浮选粗精矿经过六次精选作业得到稀土萤石混合精矿,稀土萤石混合精矿分别采用浮选—磁选和磁选两种工艺流程进行分离,试验流程见图12,试验结果见表5。从表5可以看出,混合精矿采用浮选—磁选分离工艺流程,获得的稀土精矿REO品位和作业回收率比磁选分离工艺分别高9.25、19.86个百分点;萤石精矿CaF₂品位高2.56个百分点,CaF₂回收率变化不大。浮选—磁选工艺明显提高精矿指标的主要原因是抑制剂DF兼具分散功能,增加萤石表面亲水性的同时提高了萤石颗粒的分散性,减少了萤石在稀土疏水聚团中的夹杂量。

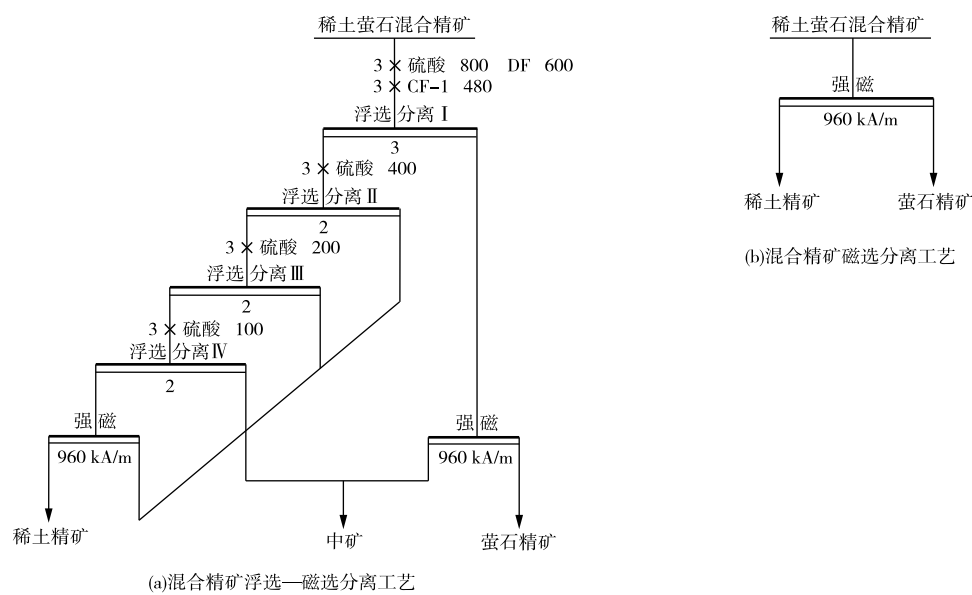


图 12 混合精矿分离试验流程

Fig. 12 Flowsheet of separation tests on mixed concentrate

表 5 混合精矿分离试验结果

Table 5 Results of separation tests on mixed concentrate

/ %

分离工艺	产品名称	产率	品位		作业回收率	
			REO	CaF ₂	REO	CaF ₂
浮—磁	稀土精矿	8.02	54.21	14.12	83.71	1.34
	萤石精矿	88.42	0.87	93.34	14.81	97.08
	中矿	3.56	2.16	37.82	1.48	1.58
	稀土萤石混合精矿	100.0	5.19	85.01	100.0	100.0
磁选	稀土精矿	7.35	44.96	30.31	63.85	2.58
	萤石精矿	92.65	2.02	90.78	36.15	97.42
	稀土萤石混合精矿	100.0	5.18	86.33	100.0	100.0

2.3 全流程开路试验

矿样经预先浮选脱硫后通过一粗六精工艺流程得到稀土和萤石混合精矿和中矿 1,混合精矿采用硫酸调浆至矿浆 pH 值为 4~5,以抑制剂 DF 抑制萤石,以 CF-1 为捕收剂进行四次稀土和萤石浮选分离,得到稀土精矿,第一次浮选分离槽底产物经过一次强磁除去浮选分离中残余的少量稀土矿物得到萤

石精矿,强磁尾矿和其他几次浮选分离槽底产物合并为中矿 2。开路试验流程见图 13,试验结果见表 6。由表 6 可知,开路试验可获得 REO 品位为 56.12%、REO 回收率为 34.53% 的稀土精矿和 CaF₂品位 92.28%、CaF₂回收率 53.80% 的萤石精矿。

表 6 开路试验结果

Table 6 Results of the open-circuit tests

/ %

产品名称	产率	品位		回收率	
		REO	CaF ₂	REO	CaF ₂
硫化物	8.78	1.35	3.68	7.84	2.00
稀土精矿	0.93	56.12	8.83	34.53	0.51
萤石精矿	9.44	0.86	92.28	5.37	53.80
中矿 1	14.24	3.24	32.56	30.53	28.64
中矿 2	0.48	0.89	71.10	0.28	2.10
尾矿	66.13	0.49	3.17	21.45	12.95
原矿	100.0	1.51	16.19	100.0	100.0

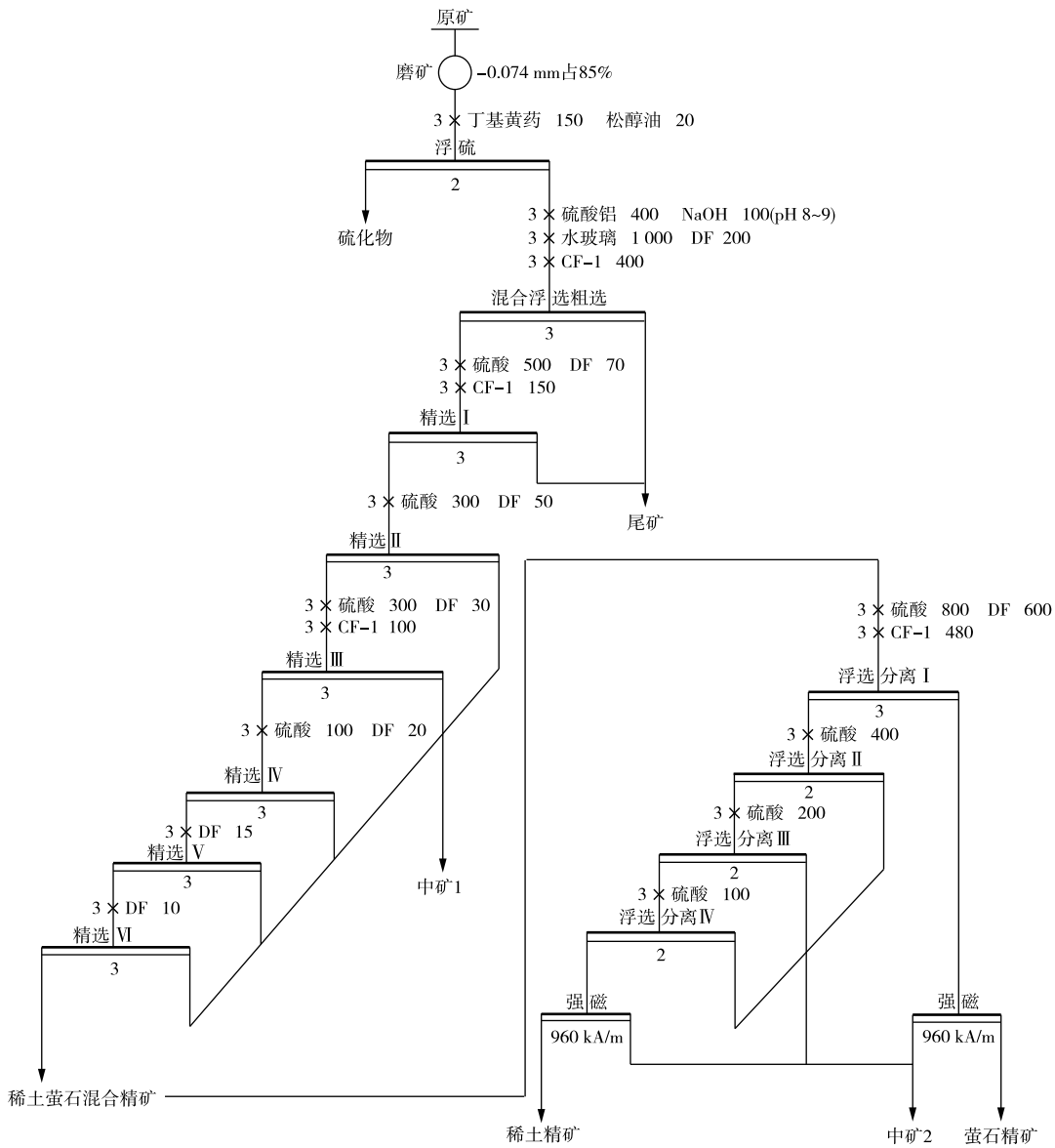


图 13 开路试验流程

Fig. 13 Flowsheet of the open-circuit tests

2.4 闭路试验

在开路试验的基础上,进行闭路试验,试验流程见图 14,试验结果见表 7。由表 7 可知,闭路试验得到稀土精矿 REO 品位为 53.81%、REO 回收率 52.56%,萤石精矿 CaF_2 品位 92.03%、 CaF_2 回收率

为 67.77%。如前所述,矿样中有用矿物难以充分单体解离,经闭路试验返回中矿中的稀土矿物和萤石与脉石紧密连生进入最终尾矿导致稀土精矿和萤石精矿回收率不高。

表 7 闭路试验结果

Table 7 Results of the locked-cycle tests

/ %

产品名称	产率	品位		回收率	
		REO	CaF_2	REO	CaF_2
硫化物	8.14	1.43	3.74	7.69	1.89
稀土精矿	1.48	53.81	22.31	52.56	2.04
萤石精矿	11.88	0.87	92.03	6.83	67.77
尾矿	78.51	0.63	5.82	32.93	28.30
原矿	100.0	1.51	16.13	100.0	100.0

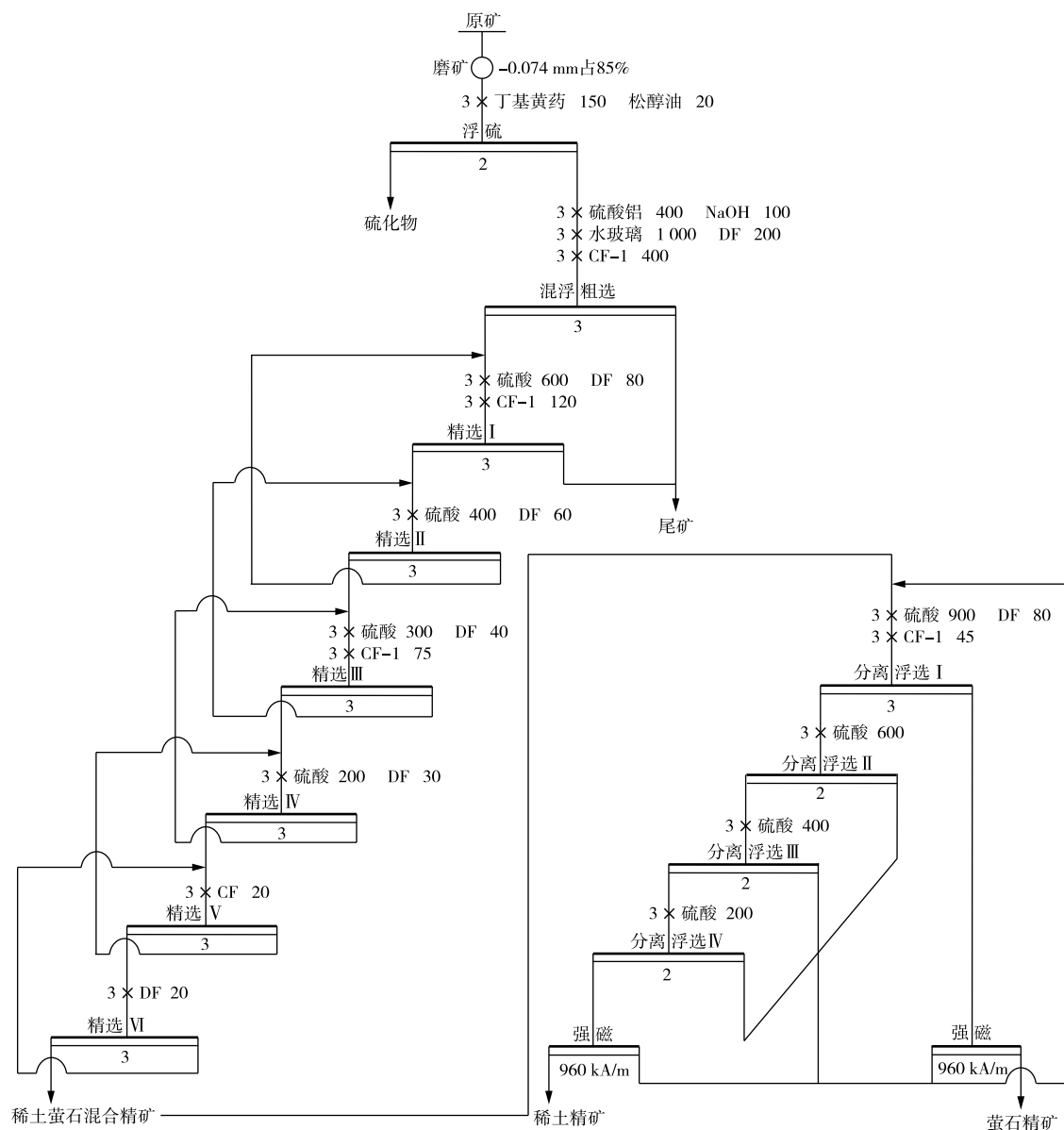


图 14 闭路试验流程

Fig. 14 Flowsheet of the locked-cycle tests

3 结论

1)复杂难选萤石型稀土矿矿样中主要有用矿物为稀土和萤石,REO 品位为 1.526%、CaF₂ 品位 16.128%。矿样中 REO 总含量的 80.24%、13.28% 和 5.82% 分别分布于氟碳铈矿、氟碳钙铈矿和褐帘石中。

2)当矿样磨矿细度为 -0.074 mm 占85%时,氟碳铈矿、氟碳钙铈矿和褐帘石的单体解离度分别为82.48%、46.34%和54.39%,萤石矿物的单体解离度77.16%,矿样中有用矿物难以充分单体解离是影响选矿指标的主要因素。

3)采用稀土和萤石同步浮选—稀土萤石混合精矿分离的工艺流程同步回收稀土和萤石矿物,稀土

萤石混合精矿采用浮选—磁选联合工艺明显提高稀土萤石混合精矿的分离效率。最终闭路试验可获得 REO 品位 53.81%、REO 回收率 52.56% 的稀土精矿和 CaF_2 品位为 92.03%、 CaF_2 回收率为 67.77% 的萤石精矿。研究结果可为萤石型稀土矿的绿色开发利用提供技术借鉴。

参考文献

- [1] ZHANG Y, SONG S. Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(7): 597-600.
- [2] 夏自发, 邓朝安, 任兴民, 等. 磁浮联合工艺在尾矿中回收萤石的工业化应用[J]. 有色设备, 2021, 35(2): 40-44.

(下转第 153 页)

WANG Xiang, ZHAO Zengwu, JIA Yan, et al. Rare earth recovery experiment and adsorption kinetics of a tailings in Inner Mongolia [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2024(2):104-110.

- [19] YANG H, RONG Y, TANG R, et al. Recovery of iron from Baotou rare earth tailings by magnetizing roast[J].

Rare Metals, 2013, 32(6):616-621.

- [20] FONER S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer [J]. *Review of Entific Instruments*, 1959, 30(7):548-557.

(本文编辑 刘水红)

(上接第 143 页)

XIA Zifa, DENG Chaoan, REN Xingmin, et al. Industrial application of magnetic flotation combined process in recovery of fluorite from tailings [J]. *Non-ferrous Metallurgical Equipment*, 2021(2):40-44.

- [3] 朱训. 中国矿情:第三卷非金属矿产[M]. 北京:科学出版社, 1999:43-78.

ZHU Xun. Mineral situation in China: volume 3 non-metallic minerals [M]. Beijing: Science Press, 1999: 43-78.

- [4] 任俊. 羟肟捕收剂对稀土矿物的浮选性能[J]. 有色金属, 1988, 50(2):36-39.

REN Jun. Flotation behavior of rare earth minerals with two new collectors [J]. *Nonferrous Metals*, 1998, 50(2):36-39.

- [5] 朱一民. 2022 年浮选药剂的进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(3):17-32.

ZHU Yimin. Progress of flotation reagents in 2022[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2023(3):17-32.

- [6] GAO Y, GAO Z, SUN W. A review of anisotropic surface properties of fluorite [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(2):415-422.

- [7] SONG S, LOPEZ-VALDIVIESO A, MARTINEZ-MARTINEZ C, et al. Improving fluorite flotation from ores by dispersion processing [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(9):912-917.

- [8] TIAN X, ZHANG X, LI L, et al. Room temperature cleaner flotation technique for scheelite rough concentrate [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 1997, 7(2):20-24.

- [9] CHEN C, HU Y H, ZHU H L, et al. Inhibition performance and adsorption of polycarboxylic acids in

calcite flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 133: 60-68.

- [10] ANTSIFEROVA S, MARKOSYAN S, SUVOROVA O. The effect of a humate reagent and sodium oleate on the wettability of fluorite, calcite, and quartz [J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2019, 53(4): 656-660.

- [11] BULATOVIC SRDJAN M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2010:57-76.

- [12] 任玲玲, 丁伟丽, 王喆, 等. 萤石与方解石在组合捕收剂体系下的浮选行为与机理研究[J]. 山西化工, 2022(6): 4-7.

REN Lingling, DING Weili, WANG Nian, et al. Study on flotation behavior and mechanism of fluorite and calcite in combined collector system [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2022(6):4-7.

- [13] 张少杰, 何嘉宁, 李沛, 等. 柠檬酸对萤石和方解石的抑制效果研究 [J]. 有色金属(选矿部分), 2023(1): 138-145.

ZHANG Shaojie, HE Jianing, LI Pei, et al. Study on the inhibitory effect of citric acid on fluorite and calcite [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2023(1):138-145.

- [14] 孙东阳, 张磊, 张太雄, 等. 硫酸铝作为活化剂的浮选试验及其活化机理探讨[J]. 黄金, 2018, 38(11):58-60.

SUN Dongyang, ZHANG Lei, ZHANG Taixiong, et al. Flotation experiment with aluminum sulfate as activator and discussion about its activation mechanism [J]. *Gold*, 2017, 38(11):58-60.

(本文编辑 刘水红)