

低品位氟碳铈矿型萤石资源回收工艺研究进展

杨伟^{1,2}, 谭洪旗^{1,2}, 夏小洪^{1,2}, 谢志远^{1,3}, 朱英江³, 龚强^{1,3}, 胡越^{1,4}

(1. 四川省地质矿产(集团)有限公司, 四川 成都 610016; 2. 刘图强战略性矿产资源创新工作室, 四川 成都 610016; 3. 四川和地矿业发展有限公司, 四川 凉山 615500; 4. 四川省博达地质勘查研究有限公司, 四川 成都 610016)

摘要: 萤石作为制备含氟化合物的战略性资源, 被中国、美国、欧盟列为关键矿产, 其高效回收对保障资源安全至关重要。我国氟碳铈矿型萤石资源主要赋存于白云鄂博、牦牛坪等稀土矿床, 具有“低品位、细粒嵌布、矿物共生复杂”的特点, 传统分选技术面临稀土—萤石可浮性相近、药剂选择性差等挑战。本文系统梳理了氟碳铈矿型萤石的资源分布与工艺矿物学特征, 重点评述了选矿技术进展: (1) 开发新型抑制剂(CMK-2、DC-2)与捕收剂(MQY、CXS-211), 实现萤石与重晶石、方解石的高效分离, 精矿品位提升至90.8%; (2) 白云鄂博创新采用“磁—浮—浸”联合工艺, 萤石回收率达72.5%; (3) 稀土尾矿“浮选脱硫—混合浮选—磁选分离”协同回收模式, 大陆槽尾矿萤石回收率突破50.0%。工业实践表明, 靶向分选与流程强化可显著提升资源利用率。未来需聚焦短流程低温分选技术及尾矿建材化等绿色路径, 推动氟碳铈矿型萤石资源向“近零废弃”目标迈进。

关键词: 氟碳铈矿; 低品位; 萤石; 资源利用; 选矿工艺

doi:10.12476/kczhly.202409140262

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)04-0057-08

引用格式: 杨伟, 谭洪旗, 夏小洪, 等. 低品位氟碳铈矿型萤石资源回收工艺研究进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 57-64.

YANG Wei, TAN Hongqi, XIA Xiaohong, et al. Advances in beneficiation processes for low-grade bastnaesite-associated fluorite resources[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 57-64.

氟碳铈矿是一种重要的稀土矿物, 化学式为 $(\text{Ce,La,Nd})\text{CO}_3\text{F}$, 常产于偏碱性花岗岩、正长岩或者碳酸岩有关的热液矿床中。目前, 这类矿床有内蒙古白云鄂博、牦牛坪、坦桑尼亚的Nguala矿床、Mountain Pass、Bear Lodge、澳大利亚Mt Weld、大陆槽、郛山和庙坪等大型—超大型矿床^[1]; 其中, 白云鄂博主要产出氟碳铈矿和独居石混合型稀土矿, 而四川(牦牛坪、大陆槽等)主要为氟碳铈稀土矿。

伴生有萤石资源的矿床有内蒙古白云鄂博和四川牦牛坪、大陆槽、木洛等^[2], 这些萤石矿物均与氟碳铈矿伴生, 为低品位萤石(CaF_2)矿床(品位大多低于20%)。萤石已被中国、美国、欧盟同时列为战略性矿产或关键性矿种。同时, 我国单一型矿床萤石资源静态保障年限仅剩14.5年, 资源安全保障程度较差^[3], 亟须开发利用伴生型萤石资源。本文总结了氟碳铈矿型稀土资源伴生萤石(简称氟碳铈矿型萤石, 下同)资源

收稿日期: 2024-09-14

基金项目: 攀西稀土短流程高效富集分离与高值化应用关键技术研发(2023ZDZX0005); 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); 三稀资源强化分离与清洁利用关键技术与示范课题资助(2024ZD1004002)

作者简介: 杨伟(1984-), 男, 高级工程师, 主要从事地质调查与矿产勘查方面的研究工作。

通信作者: 谭洪旗(1984-), 男, 博士, 目前从事矿物学、岩石学方面的研究工作。

概况,重点阐述了其选矿工艺、药剂,并对该类萤石资源的高效、合理开发利用进行了展望。

1 氟碳铈矿型萤石资源概况及其产业链

萤石(CaF_2)在岩浆、沉积、热液等地质条件下均可形成。全球40多个国家有工业价值的萤石矿床分布,南非、墨西哥、中国及蒙古四国约占全球储量的54%。截至2023年底,全球萤石储量为 $2.8 \times 10^8 \text{ t}$,其中中国萤石储量为 $0.86 \times 10^8 \text{ t}$ ^[4]。我国氟碳铈矿型萤石资源较为丰富,多分布在白云鄂博、牦牛坪、大陆槽等在产矿山。

根据地质勘查报告,冕宁牦牛坪稀土矿伴生萤石品位为13.23%,资源储量约 $1 \times 10^7 \text{ t}$ ^[5];白云鄂博矿伴生约 $1.3 \times 10^8 \text{ t}$ 的萤石资源^[6];大陆槽稀土矿I号矿体伴生萤石品位为12.78%,资源储量约 $2.32 \times 10^6 \text{ t}$ ^[7],III号矿体伴生萤石品位为9.50%,资源储量约 $6.3 \times 10^5 \text{ t}$ ^[8];木洛方家堡稀土矿体伴生萤石品位为26.39%,资源储量为 $1.278 \times 10^6 \text{ t}$ ^[9]。

萤石是制备含氟化合物的主要原料,广泛用于化工、炼钢、有色金属冶炼、水泥、玻璃、陶瓷等,其中氟化工行业占63%、冶金工业占23%以及建材工业占10%。氟碳铈矿型萤石产品主要为萤石精粉,大多用于冶金领域。我国目前正常运转的氟碳铈矿型萤石选厂仅有三家,为白云鄂博选厂^[10]、牦牛坪选厂^[11]和大陆槽矿山的尾矿再选厂^[12]。另外,木洛萤石选厂试生产了一段时间,后因采矿权等手续影响而停产。大陆槽矿山尾矿再选厂随机抽取了一批萤石精矿产品,检测结果表明, CaF_2 含量为84.28%, SiO_2 含量为0.54%,S含量为0.58%,P含量为0.03%, Fe_2O_3 含量为0.13%, H_2O 含量为0.06%,可用于冶金领域。

2 氟碳铈矿型萤石的工艺矿物学研究

不同氟碳铈矿型萤石矿物在化学成分以及粒度分布上差异较大。以大陆槽I号矿体为例,工艺矿物学显示原矿中萤石颗粒具有贫、杂、细和散的特点, $+0.074 \text{ mm}$ 99.78%, $+1 \text{ mm}$ 仅为37.75%, $+0.5 \text{ mm}$ 66.74%,这些粒级的萤石矿物可采用重选—磁选方法提取^[13];而III号矿体中含少量粒状萤石,多以集合体形式存在,并且与天青石关系密切,分离、富集相对较难^[14]。白云鄂博西矿的

萤石含量为10.7%,与独居石、氟碳铈矿、白云石紧密相连,嵌布粒度较细, $+38 \mu\text{m}$ 粒级萤石86.87%,萤石、氟碳铈矿和独居石单体解离需考虑阶段性磨矿^[15]。牦牛坪西部矿区矿石中氟碳铈矿、重晶石、萤石矿物具有不均匀中细粒嵌布的特征,需要细磨至 $-19 \mu\text{m}$ 才能达到单体解离^[16]。

氟碳铈型稀土尾矿中,除萤石矿物粒度变细外,还受选稀土矿物的药剂影响。牦牛坪稀土尾矿中主要有用矿物为细粒氟碳铈矿、重晶石(BaSO_4 品位28%)、萤石(CaF_2 品位13%),脉石矿物以长石、石英为主,稀土尾矿中REO含量1.46%,REO、 BaSO_4 在 -0.25 mm 粒级中明显富集;重晶石和萤石矿物主要呈单体形式存在,研究人员提出采用再磨—磁选、浮选联合工艺回收稀土矿物,浮选回收萤石,重选、浮选联合工艺回收重晶石^[17-18]。另外,冷玲娜^[19]在四川某稀土尾矿中,发现其矿物组成有萤石(品位24.67%)、重晶石、方解石、石英、石榴子石等矿物,萤石矿物与主要脉石矿物表面性质相似,属于中低品位难选萤石矿资源。周政等^[20]对大陆槽稀土尾矿中开展了萤石回收实验, $-75 \mu\text{m}$ 38.4%,萤石矿物粒度整体偏粗,但单体解离度较差,且铁和细泥含量高、粒度分布“两头多、中间少”,推荐采用强磁选—浮选回收稀土矿物、重选—浮选联合工艺回收天青石与重晶石、重选尾矿浮选回收萤石^[21]。

综上所述,氟碳铈矿型萤石工艺矿物学特征表现为嵌布粒度细、单体解离度差、与稀土矿物(如氟碳铈矿、独居石)及脉石矿物(如重晶石、天青石、石英)紧密共生,且常伴生铁和细泥杂质,粒度分布多呈现“两头多、中间少”或极细粒级富集的特点。上述特征决定了萤石选矿工艺需进行针对性设计:粗粒萤石可采用重选—磁选联合工艺回收;细粒或解离度差的萤石需结合阶段磨矿、浮选及强磁选(脱除铁杂质)等工艺;而对于复杂共生或高泥化尾矿,则需采用磁选—浮选—重选等多工艺协同的联合流程,并需特别注重细泥的预处理环节,以有效提升分选效率。

3 氟碳铈矿型萤石提取工艺与药剂研究进展

由于氟碳铈矿型萤石常与硫化矿、石英、方

解石、重晶石等共生，矿石性质复杂，多采用浮选法富集。白云鄂博稀土矿物、铁矿物、萤石矿物与脉石矿物紧密共生，且物理化学性质相近，分选难度较大。

目前，氟碳铈矿型萤石回收有两种方式：一是全流程采用优先联合选别工艺，二是从稀土尾矿中回收萤石矿物。在实际生产过程中，因稀土的经济价值高于萤石，多数企业选择优先富集稀土，后在尾矿中回收萤石矿物。成都综合所熊文良团队创新性提出了“稀土—萤石协同回收”工艺方法，实现了常温“一步法”同步回收稀土萤石混合精矿，后通过高梯度磁选完成稀土、萤石的高效分离^[22]。

3.1 白云鄂博氟碳铈矿型萤石资源

白云鄂博萤石资源回收起步较早。1982年，西德 KHD 公司就推荐运用弱磁—浮选—强磁—重选—化选联合工艺流程，实现了对铁、萤石、稀土和铈的回收^[23]。截至 2014 年底，白云鄂博建成了稀土、萤石、铁、铈、钕和硫选矿工艺示范基地，实现了将稀土、萤石等与铁、铈、硅酸盐矿物分离，并建立了主东矿氧化矿选铁、稀土及尾矿综合回收铁、稀土、铈、萤石、钕、硫的工艺流程^[10]。曹阳和刘殿文^[15]对白云鄂博西矿采用新型萤石捕收剂（CMK-2）和抑制剂（CMP-1、CMP-3），经“一次磨矿—弱磁除铁—稀土浮选—萤石一次粗选十次精选”闭路流程工艺，得到 CaF_2 品位 90.80%、回收率 33.00% 的萤石精矿。

部分研究人员对选铁和稀土的尾矿开展了萤石矿物的综合回收工艺探讨。以选铁尾矿为研究对象，王丽明等^[24]采用稀土浮选—萤石预选—萤石精选—强磁选的工艺流程，得到 REO 品位 50.54%、回收率 92.32% 的稀土精矿和 CaF_2 品位 95.51%、回收率 50.98% 的萤石精矿^[24]；刘春光等^[25]采用抑制剂 DKCS、FX-1、淀粉，改性油酸 FH 为捕收剂，闭路试验获得了 CaF_2 品位 90.68%、回收率 64.69% 的萤石精矿^[25]。李梅等^[26]以白云鄂博稀土尾矿为原料，进行了一段以苛化淀粉和水玻璃的组合药剂作抑制剂，分级磨矿后，二段以酸化水玻璃作抑制剂的工艺流程，最终获得 CaF_2 品位 95.37%，回收率 68.27% 的萤石精矿。李琅琅等^[27]对白云鄂博萤石粗精矿进行了优先浮选萤石、尾矿再浮选稀土的实验研究，采用“一粗两扫三精”

闭路流程，获得了 CaF_2 品位 95.11%、回收率 84.09% 的萤石精矿。贺宇龙等^[28]针对白云鄂博尾矿，采用“磁选—超导磁选—浮选—浸出”联合工艺，分别采用浮选工艺从无磁性矿物中分离萤石和石英等脉石矿物，采用“一粗六精—中矿返回”浮选闭路流程，后用超导磁选，获得了品位 97.58%，回收率 72.45% 的萤石精矿。综上，白云鄂博氟碳铈矿型萤石资源回收已形成多工艺联合流程与新型药剂体系，显著提升了萤石品位与回收率，但需进一步优化复杂流程的协同性、开发绿色高效药剂，并强化多元素综合回收与低碳工艺创新以实现资源最大化利用。

3.2 攀西地区氟碳铈矿型萤石资源

3.2.1 稀土—萤石协同回收

牦牛坪选厂采用“磁—重—浮”联合工艺流程，即磁选精矿进摇床选稀土，摇床尾矿再磨再浮选稀土，磁选尾矿脱泥再磨和稀土浮选尾矿合并依次优先选重晶石和萤石^[11]。采用湿式强磁机来分离混合浮选精矿中的稀土，粗选给矿浓度为 30%、磁选流程为“一精”，磁选尾矿进行重晶石和萤石依次优先浮选分离，闭路实验可获得 BaSO_4 品位 97.63%、回收率 96.99% 的重晶石精矿和 CaF_2 品位 87.22%、回收率 95.17% 的萤石精矿^[11]。采用这种优先选别重晶石和萤石矿物的工艺流程，易混有稀土精矿，从而导致稀土损失。

针对氟碳铈矿型稀土及共伴生萤石分步回收指标不高的技术问题，刘能云等^[29]以某复杂难选萤石型稀土矿（REO 品位 1.526%、 CaF_2 品位 16.128%），经磨矿—浮选除杂—稀土萤石同步浮选—混合精矿浮磁分离，最终闭路试验获得 REO 品位 53.81%、回收率 52.56% 的稀土精矿和 CaF_2 品位 92.03%、回收率 67.77% 的萤石精矿，实现了稀土和萤石的绿色同步回收。王茂源等^[30]以攀西某稀土选厂流程样为研究对象，采用稀土—萤石混合浮选工艺，利用捕收剂（CD-1）和抑制剂（YZ-1），以硫酸和硫酸铝为 pH 值调整剂，开展了“一粗一扫四精”的稀土—萤石同步富集浮选实验研究，获得了混合精矿 REO 品位 25.48%、回收率 88.39% 的稀土精矿和 CaF_2 品位 61.06%、回收率 73.13% 的萤石精矿。另外，李加文等^[31]针对四川某稀土—萤石中矿（REO 含量 5.85%、萤石含量 85.69%），采用稀土磁选—萤石浮选的选矿工

艺, 经过“一粗一精一扫”的稀土磁选尾矿, 采用碳酸钠、改性水玻璃+腐殖酸钠、改性脂肪酸类捕收剂 YK-6, 经过一次浮选作业获得 CaF_2 含量 98.29%、回收率 91.69% 的萤石精矿。

3.2.2 尾矿中萤石资源回收

稀土尾矿中回收萤石造成氟碳铈矿混入萤石精矿, 从而影响萤石精矿品位。因此, 需要开发高效选别工艺和新型药剂才能解决这一难题。

目前, 混合浮选—分离工艺得到广泛应用。大陆槽稀土尾矿采用一段磨矿 (-0.074 mm 85%), 脱硫, 使用新型捕收剂 MQY 与高效抑制剂 DC-2 混合浮选—分离浮选工艺, 全流程实验获得了 CaF_2 品位 94.39%、回收率 51.41% 的萤石精矿^[12], 该工艺实现了稀土尾矿的资源化、减量化和无害化^[32]。付翔等^[33]针对稀土尾矿 (CaF_2 15.33%, BaSO_4 13.27%), 磨矿细度 -0.074 mm 72.61%, 采用碳酸钠、水玻璃、油酸钠, “一粗两精两扫”的萤石—重晶石混合浮选流程, 得到萤石与重晶石混合精矿; 混合精选采用水玻璃、苛性淀粉、油酸钠浮选萤石, 经“一粗两扫六精”的浮选闭路实验流程, 得到了 CaF_2 品位 96.83%、回收率 89.36% 的萤石精矿和 BaSO_4 品位 91.22%、回收率 70.31% 的重晶石精矿。冷玲俚等^[19]在一段磨矿细度 -0.074 mm 60.16% 条件下, 采用碳酸钠、酸化水玻璃、捕收剂 OZ 进行萤石粗选; 萤石粗精矿在二段磨矿细度 -0.074 mm 79.26% 条件下, 采用抑制剂 WS、油酸进行萤石精选, 经闭路实验最终获得 CaF_2 含量 97.43%、回收率 50.72% 和 CaF_2 含量 93.25%、回收率 25.97% 的两种萤石精矿。周政等^[20]采用“浮选脱硫—混合浮选—萤石、铈钽浮选分离”工艺回收大陆槽稀土尾矿中萤石, 配以新型捕收剂 MQY 与高效抑制剂 DC-2, 获得了 CaF_2 品位 94.39%, 回收率 59.62% 的萤石精矿。张丽军等^[34]对某稀土矿尾矿 (CaF_2 16.42%, BaSO_4 13.37%), 采用萤石、重晶石混合浮选分离—重晶石粗精矿反浮选的工艺流程, 配以浮选药剂 EMLY-1、EMLB-1, 闭路实验获得了 CaF_2 品位 97.33%、回收率 74.40% 的萤石精矿和 BaSO_4 品位 90.42%、回收率 90.12% 的重晶石精矿。

研究显示, 多种选矿工艺联合也是回收萤石矿物的有效手段。严伟平等^[35]针对四川某稀土尾矿 (萤石 27.58%, 重晶石 45.25%, 氟碳铈矿

1.25%), 通过磨矿—萤石浮选—萤石精选磁选分离稀土—萤石尾矿重选回收重晶石的选矿工艺流程, 采用 YS-1#萤石捕收剂, EM326 重晶石抑制剂, 经“一粗一扫六精”浮选, 获得 CaF_2 品位 97.63%、回收率 73.57% 的萤石精矿, REO 品位 38.57%、回收率 45.27% 的稀土精矿和 BaSO_4 品位 90.35%、回收率 75.48% 的重晶石精矿。

综上, 攀西氟碳铈矿型萤石资源研究已形成协同浮选—磁选联合工艺与新型药剂体系, 但面临稀土—萤石互相干扰、流程复杂及回收效率提升瓶颈, 未来需开发高选择性分离药剂、优化多矿物协同回收工艺, 并探索低碳智能化分选技术以实现资源高效清洁利用。

3.3 浮选药剂研究现状

浮选过程中, 方解石、天青石、重晶石、稀土、萤石以及石英等矿物的物理化学性质较为相似, 其表面阳离子质点为 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Si^{4+} 离子, 导致了萤石与这些矿物间的浮选分离较为困难。调整剂可用苛性钠、碳酸钠, 抑制剂为水玻璃、糊精、单宁酸等, 捕收剂可用油酸、塔尔油、石油磺酸钠等^[36]。

抑制剂包括无机 (改性水玻璃、氟硅酸钠、六偏磷酸钠等)、有机 (淀粉、栲胶、腐殖酸等) 及组合抑制剂^[36]。在萤石选矿生产和实验研究中, 经酸化后的水玻璃对方解石和硅酸盐具有良好的抑制作用, 常见萤石抑制剂 CMP-1 和 CMP-3^[15]、WS^[19]、DC-2^[20]、萤石精选抑制剂 SY^[24]、DKCS 和 FX-1^[25]、苛化淀粉和水玻璃的组合抑制剂^[26]、YZ-1^[30]、组合抑制剂改性水玻璃+腐殖酸钠^[31]、EM326 重晶石抑制剂^[34]、SDN^[37] 等。其中, 何剑等^[37]研发的 SDN 新型抑制剂, 在四川某稀土尾矿中实现了萤石与重晶石的浮选分离, 获得了 BaSO_4 品位 90.45%、回收率 75.98% 的重晶石精矿和 CaF_2 品位 97.28%、回收率 80.33% 的萤石精矿。

萤石捕收剂依据极性基的组成和类别可分为阳离子型 (脂肪胺)、阴离子型 (脂肪酸类、环烷酸、膦酸类捕收剂)、两性捕收剂 (烯基 N-甲基酰氨基酸或称美狄兰、AAK 和 nPOX) 以及组合捕收剂^[36]。其中, 脂肪酸类阴离子捕收剂易吸附于萤石表面, 不易解吸; 而两性捕收剂应用 pH 值范围广, 但存在合成过程复杂、成本较高等

缺点,且美狄兰捕收剂适用于含量大于6%方解石的萤石矿浮选^[36]。因此,亟需开发新型的萤石捕收剂。在萤石选矿生产和实验研究中,常见萤石捕收剂有MQY^[20]、CMK-2^[15]、FH^[25]、CD-1^[30]、YK-6^[31]、YS-1^[34]。张红涛等^[38]在磨矿细度为-0.074 mm 70%的条件下,以碳酸钠、硫酸为pH值调整剂,YS-1作为捕收剂,水玻璃为抑制剂,经过“一粗二扫三精”的闭路试验流程,获得品位和回收率分别为98.26%、90.98%的萤石精矿,优于常规捕收剂油酸。针对普通油酸在低温下捕收能力弱的特点,呼振峰等^[39]采用BK421替代油酸浮选萤石,矿浆在低温(平均温度11℃)条件下,获得CaF₂品位97.26%、回收率82.53%的萤石精矿。曾令明等^[40]通过对牦牛坪稀土—萤石采用新型捕收剂CXS-211,利用混合浮选工艺替代原稀土浮选工艺,可获得萤石回收率88%以上,稀土REO回收率92%以上的混浮精矿。

综上,萤石浮选药剂研究已形成多样化抑制剂与捕收剂体系,但面临选择性不足、成本高、环境相容性差及低温适应性弱等瓶颈,未来需开发高选择性低毒药剂、优化组合增效机制,并探索智能响应型药剂与低温高效分选技术,以实现绿色低碳化浮选工艺升级。

4 结论与展望

氟碳铈矿型萤石资源因“低品位、细粒嵌布、矿物共生复杂”的特性,其高效回收需依赖靶向分选技术与流程强化。当前研究通过开发新型抑制剂(如CMP系列、DC-2)和捕收剂(MQY、CXS-211),实现了萤石与重晶石、方解石的高效分离,精矿品位提升至90%以上;联合工艺(如白云鄂博“磁—浮—浸”流程、攀西稀土“混合浮选—磁选分离”)显著提升了萤石回收率。工业应用验证了“稀土—萤石协同回收”模式的可行性,通过阶段磨矿、低温捕收剂(如BK421)及组合抑制剂(酸化水玻璃+腐殖酸钠)的应用,兼顾了资源利用率与分选效率。

未来研究需聚焦以下方向:(1)开发高选择性、低温适应性强的捕收剂与抑制剂,解决萤石与重晶石、稀土表面性质相近导致的分离难题,减少稀土流失;(2)简化多工艺联合流程,平衡分选效率与经济成本,探索短流程分选技术;

(3)强化尾矿中萤石、稀土、重晶石等组分的协同提取,推动“近零废弃”目标,发展尾矿建材化等绿色利用路径;(4)结合超导磁选、智能分选等新技术,提升细粒级和泥化萤石的回收率;(5)降低药剂环境负荷,优化低温分选能耗,推动低碳工艺产业化;(6)通过多学科交叉与技术创新,氟碳铈矿型萤石资源开发有望实现从“单一回收”向“高效—绿色—可持续”模式转型。

参考文献:

- [1] Humphreys-Williams ER and Zahirovic S. Carbonatites and global tectonics[J]. *Elements*, 2021, 17(5):339-344.
- [2] 王吉平, 商朋强, 熊先孝, 等. 中国萤石矿床分类[J]. *中国地质*, 2014, 41(2):315-325.
WANG J P, SHANG P Q, XIONG X X, et al. The classification of fluorite deposits in China[J]. *Geology in China*, 2014, 41(2):315-325.
- [3] 戴开明, 车长波, 王福良. 萤石资源勘查开发利用管理的建议[J]. *中国矿业*, 2021, 30(9):32-35.
DAI K M, CHE C B, WANG F L. Suggestions on exploration, development and utilization management of fluorite resources[J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(9):32-35.
- [4] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告[M]. 北京:地质出版社, 2023.
Ministry of Natural Resources, People's Republic of China. *China Mineral Resources Report* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2023, 1-40.
- [5] 四川省地质矿产勘查开发局一〇九队. 四川省冕宁县牦牛坪稀土矿区勘探地质报告[R]. 成都: 2010.
Sichuan Geology and Mineral Resources Exploration and Development Bureau 109th Team. Geological exploration report of Maoniuping rare earth mining area, Mianning County, Sichuan Province [R]. Chengdu: 2010.
- [6] 李潇雨, 惠博, 熊文良, 等. 白云鄂博稀土资源综合利用现状概述[J]. *矿产综合利用*, 2021(5):17-24.
LI X Y, HUI B, XIONG W L, et al. Multipurpose utilization of rare earth resources in Bayan Obo[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):17-24.
- [7] 四川省地质矿产公司. 四川省德昌县大陆槽稀土矿资源储量核实报告[R]. 成都: 2018.
Sichuan Geology and Mineral Company. Verification report of Dalucao rare earth resource reserves in Dechang County, Sichuan Province [R]. Chengdu: 2018.
- [8] 四川省地质矿产勘查开发局一〇九队. 四川省德昌县大

- 陆槽稀土矿区③号矿体资源储量核实报告[R]. 成都:2014.
- Sichuan Geology and Mineral Resources Exploration and Development Bureau 109th Team. Resource reserves verification report of No. 3 ore body in Dechang County, Sichuan Province [R]. Chengdu:2014.
- [9] 中国地质科学院矿产综合利用研究所.四川省冕宁县南河乡阴山村方家堡稀土矿区普查报告[R]. 成都:2008.
- Institute of Comprehensive Utilization of mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences. Survey report of Fangjiapu rare earth mining area, Yinshan Village, Nanhe Township, Mianning County, Sichuan Province [R]. Chengdu:2008.
- [10] 李春龙,李小钢,徐广尧. 白云鄂博共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. Technology Development and industrialization of resources comprehensive utilization of intergrowth and associated ore in Baiyun Obo[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(5):151-158.
- [11] 赵金奎. 牦牛坪重晶石、萤石回收工艺研究[J]. 铜业工程, 2019, 158(4):68-78.
- ZHAO J K. Study on recovery process of barite and fluorite from Maoniuping[J]. Copper Engineering, 2019, 158(4):68-78.
- [12] 中国地质科学院矿产综合利用研究所.大陆槽稀土尾矿萤石回收利用试验研究[R]. 成都:2020.
- Institute of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences. Experimental study on recovery and utilization of fluorite from rare earth tailings in continental trough [R]. Chengdu:2020.
- [13] 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. The process mineralogy of the Dalucao REE deposit in the Sichuan Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(5):76-79.
- [14] 王盼盼,陈林,杨晓军,等. 四川德昌大陆槽稀土伴生有用矿物赋存状态分析[J]. 现代矿业, 2019, 35(2):113-129+124.
- WANG P P, CHEN L, YANG X J, et al. Analysis of associated useful minerals occurrence state in Dalucao rare earth in Dechang county, Sichuan Province[J]. Modern Mine, 2019, 35(2):113-129+124.
- [15] 曹阳,刘殿文. 白云鄂博西矿工艺矿物学及稀土、萤石浮选研究[J]. 矿冶, 2023, 32(4):55-63.
- CAO Y, LIU D W. Study on process mineralogy and rare earth, fluorite flotation test of west mine in Bayan Obo[J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(4):55-63.
- [16] 耿志强,曾令明,戴智飞,等. 牦牛坪西部矿区稀土矿工艺矿物学研究[J]. 铜业工程, 2020, 6:35-38.
- GENG Z Q, ZENG L M, DAI Z F, et al. Process mineralogy analysis of Maoniuping Western rare earth ore[J]. Copper Engineering, 2020, 6:35-38.
- [17] 陈福林,杨晓军,何婷,等. 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, 34(10):103-105.
- CHEN F L, YANG X J, HE T, et al. Process mineralogy analysis of a Dalucao rare-earth tailings in Dechang county, Sichuan Province[J]. Modern Mining, 2018, 34(10):103-105.
- [18] 王国祥,周建英,涂明泉. 四川省冕宁县牦牛坪稀土尾矿综合利用探讨[J]. 资源环境与工程, 2007, 21(5):624-628.
- WANG G X, ZHOU J Y, TU M Q. Discussion on the integrative utilization of the rare earth gangue in Maoniuping, Mianning county, Sichuan Province[J]. Resources Environment & Engineering, 2007, 21(5):624-628.
- [19] 冷玲娜,张鹏飞. 四川某稀土矿尾矿中回收萤石的试验研究[J]. 矿物学报, 2023, 43(2):164-172.
- LENG L Y, ZHANG P F. An experimental study for recovering fluorite from tailings of REE ores in a REE mine in Sichuan Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2023, 43(2):164-172.
- [20] 周政,欧阳安妮,熊文良,等. 四川大陆槽稀土尾矿回收萤石实验[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4):43-49.
- ZHOU Z, OUYANG A N, XIONG W L, et al. Recovery of rare earth from a low grade rare earth tailings in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4):43-49.
- [21] 陈福林,杨晓军,何婷,等. 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, et al. Process mineralogy analysis of rare earth mine tailings from Mianning Maoniuping, Sichuan Province[J]. Modern Mining, 2018, 34(8):110-112.
- [22] 周政,熊文良,王茂原,等. 碳酸岩型稀土矿中稀土及共生萤石利用技术现状及研究进展[C]. 中国稀土学会第四届青年学术会议摘要集, 2023:26.
- ZHOU Z, XIONG W L, WANG M Y, et al. Current status and research progress of utilization technology of rare earth and associated fluorite in carbonate type rare earth ore [C]. Abstracts of the Fourth Youth Academic Conference of the Chinese Society of Rare Earths, 2023:26.
- [23] 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 environmental protection [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018.
- [24] 王丽明, 李宏静, 白春霞, 等. 白云鄂博某选厂选铁尾矿中稀土和萤石的综合回收试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6):52-59.
- WANG L M, LI H J, BAI C X, et al. Experimental study on comprehensive recovery of rare earth and fluorite from an iron tailings of concentrator in Bayan Obo[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6):52-59.
- [25] 刘春光, 王丽明, 李宏静. 从内蒙古某铁选矿厂尾矿回收萤石研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6):60-65.
- LIU C G, WANG L M, LI H J. Investigation on recovering fluorite from tailings of an iron ore concentrator in Inner Mongolia[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6):60-65.
- [26] 李梅, 高凯, 柳召刚, 等. 白云鄂博尾矿萤石浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(6):55-58.
- LI M, GAO K, LIU Z G, et al. Process study on the flotation of fluorite from Bayan Obo tailings[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(6):55-58.
- [27] 李琅琅, 李梅, 高凯, 等. 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, et al. Experimental study on flotation separation of fluorite and rare earth from Bayan Obo mine[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(3):43-46.
- [28] 贺宇龙. 白云鄂博尾矿综合回收稀土、萤石、铌、钽选矿新工艺[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- HE Y L. New process for comprehensive recovery of rare earth, fluorite, niobium and thorium in Bayan Ebo tailings[D]. Baotou: Master Thesis University of Science and Technology Inner Mongolia, 2020.
- [29] 刘能云, 熊文良, 张丽军, 等. 某复杂萤石型稀土矿绿色同步回收稀土萤石技术研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2024, 4:136-143+153.
- LIU N Y, XIONG W L, ZHANG L J, et al. Study on green synchronous recovery technology of rare earth minerals and fluorite from a complex fluorite-type rare earth ore[J]. Nonferrous Metals (beneficiation), 2014, 4:136-143+153.
- [30] 王茂原, 熊文良, 张丽军, 等. 碳酸岩型稀土及共伴生萤石混合浮选试验研究[J]. 稀土, 2023, 44(6):105-112.
- WANG M Y, XIONG W L, ZHANG L J, et al. Experimental study on combined flotation of alkaline rock type rare earth and associated fluorite[J]. Chinese Rare Earth, 2023, 44(6):105-112.
- [31] 李加文, 谢贤, 杨兵, 等. 从四川某稀土-萤石中矿中分离萤石与稀土的实验研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5):19-24.
- LI J W, XIE X, YANG B, et al. Experimental study on separation of fluorite and rare earth from a REO-CaF₂ middlings in Sichuan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5):19-24.
- [32] 中国地质科学院矿产综合利用研究所. 大陆槽稀土矿资源集中开采区尾矿综合利用技术研究报告[R]. 成都: 2018. Institute of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences. Research Report on comprehensive utilization technology of tailings in the concentrated mining area of rare earth ore resources in the Dalucao[R]. Chengdu: 2018.
- [33] 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 research on the recycle of fluorite and barite from rare earth ore tailings in Southwest[J]. Non-metallic Mines, 2020, 43(3):72-76.
- [34] 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. Study on floatation and separation of fluorite and barite in rare earth tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(4):63-66.
- [35] 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. Study on beneficiation test of comprehensive recovery and utilization of rare earth tailings in Sichuan Province[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019, 4:9-15.
- [36] 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 minerals[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):1-7.
- [37] 何剑, 杨晓军, 韩远燕. 新型抑制剂在稀土尾矿综合回收萤石重晶石中的应用[J]. 矿产综合利用, 2015(5):65-69.
- HE J, YANG X J, HAN Y Y. Application of new depressant in fluorite and barite recovery from rare-earth tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(5):65-69.
- [38] 张红涛, 宋翔宇, 黄业豪, 等. 新型捕收剂 YS-1 浮选某萤石矿的试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(3):63-69.
- ZHANG H T, SONG X Y, HUANG Y H, et al. Experimental

study on the flotation of a fluorite ore with a new trapping agent YS-1[J]. *Non-metallic Mines*, 2022, 45(3):63-69.

[39] 呼振峰, 阳光, 罗科华, 等. 低温捕收剂 BK421 浮选内蒙古某萤石矿应用研究[J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2022(3):144-149.

HU Z F, YANG G, LUO K H, et al. Application of low temperature collector BK421 in flotation of fluorite ore from

Inner Mongolia[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2022(3):144-149.

[40] 曾令明, 耿志强, 张红华, 等. 某氟碳铈稀土矿混合浮选捕收剂优化实验研究[J]. *铜业工程*, 2022(3):39-44.

ZENG L M, GENG Z Q, ZHANG H H, et al. Experimental study on optimization of collector for mixed flotation of bastnaesite[J]. *Copper Engineering*, 2022(3):39-44.

Advances in Beneficiation Processes for Low-grade Bastnaesite-associated Fluorite Resources

YANG Wei^{1,2}, TAN Hongqi^{1,2}, XIA Xiaohong^{1,2}, XIE Zhiyuan^{1,3}, ZHU Yingjiang³,
GONG Qiang^{1,3}, HU Yue^{1,4}

(1.Sichuan Geological and Mineral Resources Group Co., Ltd., Chengdu, Sichuan 610016, China; 2.Liu Tuqiang Strategic Mineral Resources Innovation Studio, Chengdu, Sichuan 610016, China; 3.Sichuan Hedi Mining Development Co., Ltd., Liangshan, Sichuan 615500, China; 4.Sichuan Boda Geological Exploration and Research Co., Ltd., Chengdu, Sichuan 610016, China)

Abstract: Fluorite as a strategic resource for preparing fluorine-containing compounds, has been designated as a critical mineral by China, the United States, and the European Union. Its efficient recovery is vital for ensuring resource security. In China, bastnaesite type fluorite resources are primarily formed in rare earth deposits such as the Bayan Obo and Maoniuping regions, characterized by "low-grade, fine-grained dissemination, and complex mineral paragenesis". Traditional separation technologies face challenges due to the similar floatability of rare earth minerals and fluorite, as well as the poor selectivity of conventional reagents. This paper systematically reviews the resource distribution and process mineralogical characteristics of bastnaesite-type fluorite, with a focus on advancements in beneficiation technologies: (1) Development of novel inhibitors (CMK-2, DC-2) and collectors (MQY, CXS-211) has enabled efficient separation of fluorite from barite and calcite, achieving concentrate grade improvement to 90.8%; (2) In the innovative "magnetic-flotation-leaching" integrated process such as Bayan Obo "weak magnetic iron removal - rare earth flotation - fluorite selection" process, the fluorite recovery rate has reached 72.5%; (3) A collaborative recovery model of "flotation and desulfuration - mixed flotation - magnetic separation" for rare earth tailings was proposed, achieving fluorite recovery rate up to 50.0% from continental geosyncline tailings. Industrial practices demonstrate that targeted separation and process intensification significantly enhance resource utilization efficiency. Future efforts should prioritize green pathways such as short-process low-temperature separation and tailings for building materials, to advance bastnaesite type fluorite resource utilization toward a "near-zero waste" objective.

Keywords: bastnaesite; low-grade; fluorite; resource utilization; low-grade