

稀土矿分选工艺及浮选药剂研究进展*

曹惠昌

(中煤国际工程集团沈阳煤炭设计研究院, 辽宁 沈阳 110066)

摘要:基于稀土矿日益难选背景,对中国的稀土资源分布和特点进行概述,继而系统地综述了近年来国内外学者在稀土选矿方面的研究成果,着重对稀土选矿工艺和浮选药剂方面的研究进行梳理和评述。在稀土矿分选工艺方面分别总结了单一选别工艺和联合选别工艺的研究与应用,在浮选药剂方面则重点论述了稀土捕收剂及抑制剂的种类、应用和研究进展。在此基础上,阐明了今后对稀土矿分选工艺和浮选药剂开发研究的重点。

关键词:稀土;分选工艺;浮选药剂;联合工艺;技术经济

中图分类号: 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2017)03-0100-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.03.019

Research Advance of Processing and Flotation Reagent of Rare Earth Resources

CAO Huichang

(CCTEG Shenyang Engineering Company, Shenyang 110066, China)

Abstract: Based on the background that rare earth ores are increasingly difficult to separate, the distribution and characteristics of rare earth resources in China are summarized, and then systematically cited the research results about its processing home and abroad in recent years. This paper focuses on the research of its mineral processing technology and flotation reagent. The single and combined beneficiation flows are summarized. In terms of flotation reagents the species, application and research progress of collectors and inhibitors are introduced. On this basis, the emphasis of separation process and the development of flotation reagents of rare earth minerals are expounded.

Key words: rare earth; flotation process; flotation reagent

前言

稀土在地壳中分布广泛,种类很多,现已查明含稀土的矿物就有250多种^[1]。但是具有工业价值的矿物仅有十几种,包括独居石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、氟碳钡铈矿、硅铍钇矿、铈钇矿、黑稀金矿、磷钇矿、褐钇铈矿等,其中独居石、氟碳铈矿和磷钇矿是最重要同时也是产量最大的3种稀土矿物^[2]。

我国稀土资源储量丰富,根据2010年及2014

年美国联邦地质调查局公布的资料,中国稀土资源量为5500万t,占世界总储量的40%~50%左右。中国稀土资源主要分布在内蒙古、四川、江西、两广及福建等地,其中白云鄂博含铁-稀土矿床是我国已查明资源量最大的矿床,其资源量占全国总量的96%左右^[3]。

稀土矿物常见的种类有独居石、氟碳铈矿、磷钇矿和风化壳淋积型稀土矿。独居石因常含铀、钍、镭,故具有放射性,主要产于伟晶岩、花岗岩及其与

* 收稿日期:2017-03-21

作者简介:曹惠昌(1979-),男,高级工程师。

之有关的期后矿床中,共生矿物有氟碳铈矿、磷钇矿、萤石、重晶石等^[4]。氟碳铈矿常和一些含稀土元素的矿物伴生在一起,如褐帘石、硅铈石、氟铈矿等。这些稀土矿性质相近,组分复杂,很难将其与共生矿物分离。风化壳淋积型稀土矿由于其中的稀土元素是以水合离子或羟基水合离子吸附在黏土矿物上,因此无法采用常规的选矿方法富集稀土,国际上也没有同类型矿石开采、选别的理论和技术可供借鉴^[5]。

在工业生产中,浮选是稀土矿分选最常用也最有效的方法,其中浮选药剂是影响浮选效果的关键因素。稀土选矿不仅对分选工艺要求极其严格,其对浮选药剂的要求也特别高,与其它资源加工相比更需要高效的选矿工艺和浮选药剂。基于上述情况,本文对已经公开发表有关稀土加工利用的文献和报道进行总结,着重梳理稀土分选工艺和浮选药剂方面的研究成果及应用进展,以期为稀土矿高效分选工艺与药剂的选择提供参考。

1 稀土选矿工艺研究进展

通过选矿可使有用组分富集,从而使低品位矿石得到有效利用,提高产品档次,扩大矿物工业的应用范围。因此选矿工艺的发展,直接关系到我国矿产的开发利用。

1.1 单一选别工艺

稀土矿物的选别一般依据稀土与伴生矿物之间的性质差异选用不同的选矿方法,其中浮选和重选是比较常用的单一选矿工艺。

1.1.1 单一浮选工艺

浮选法,即利用稀土矿物与伴生矿物表面润湿性的差异,在矿浆中添加浮选药剂,借助气泡的浮力使稀土矿物与伴生脉石及其它矿物分离的工艺。目前浮选法是轻稀土矿的主要选矿方法^[6]。

在包头白云鄂博矿石中,氟碳铈矿和独居石的密度和磁性基本相同,因此目前只能通过浮选法实现两者分离。宋常青^[7]对氟碳铈矿和独居石的分离开展了较深入的研究,结果表明,当矿浆 pH 值在 4.5~5.5 范围内时,当给矿品位在 60% 以上时氟碳铈精矿品位和回收率才都大于 80%。在分选过程中加入明矾作为独居石的抑制剂,邻苯二甲酸作为氟碳铈矿的捕收剂,经过一次粗选,两次精选和两次

扫选流程,最终获得的氟碳铈矿品位为 68.81%,纯度为 95.04%,独居石品位为 58.55%,纯度为 95.34%,两种稀土矿物均得到有效分离。微山稀土选矿厂^[8]在弱酸性(pH=5)矿浆中加入硫酸、水玻璃、油酸和煤油浮选稀土矿物,经一次粗选、三次精选、三次扫选得到 REO 为 45%~60% 的稀土精矿,稀土回收率可达 75%~80%。

浮选法能够有效解决较细粒稀土矿物的回收利用率低这一问题,但是与重选相比,浮选过程中需要添加不同种类的药剂,选矿成本较高并且可能会对环境造成污染。

1.1.2 单一重选工艺

重选法是在一定的流体介质中,矿物基于密度差异实现分离的工艺。单一重选工艺在小型稀土矿选矿厂中应用广泛。此工艺流程为,将原矿磨矿或者使用打砂机简单破碎至 -2 mm 后,使用摇床进行粗选,粗选尾矿再次经过摇床进行扫选,扫选精矿和粗选精矿作为最终精矿,其中 TREO 含量为 60%~65%,回收率 40% 左右^[9]。

单一重选工艺流程简单,但资源回收利用率较低。

1.2 联合选别工艺

中国的大多稀土矿是共伴生矿,其成分复杂,矿物嵌布粒度细,多为难选矿石,不同矿区的共生矿种类也各不相同。如白云鄂博稀土共生矿中含有氟碳铈矿和独居石两种粒度较细的矿物,矿石中稀土矿物与铁矿物和萤石的共生关系非常密切^[10]。而四川耗牛坪稀土矿中的主要矿物是氟碳铈矿,其与重晶石、萤石、正长石等共生关系密切。工艺选择通常取决于矿物固有的特性^[11],仅采用单一分选工艺往往很难得到高品位的稀土矿,须将重、磁、浮等多种分选工艺相结合才能进一步提高精矿品位,这将是未来稀土选矿工艺发展的主要趋势^[12]。对稀土矿分选流程的研究与实践,可追溯到 20 世纪 60 年代,分选对象涵盖多种稀土矿类型,取得了良好的选别指标。

浮选-重选-浮选流程^[10]是包钢选矿厂用来处理选铁流程中稀土泡沫的工艺流程,以提高稀土回收率,具体流程为:首先将弱磁选获得的磁铁矿尾矿送入浮选车间,先浮选出萤石,再通过粗选和精选获得稀土泡沫产品,将之浓缩后给入重选车间,再将

经过两段摇床分选获得的重选精矿送入稀土浮选车间,最终经一次粗选和三到五次的精选可得到含 REO 60% 的稀土精矿和含 REO 30% 的稀土次精矿。

浮选—选择性团聚流程是在总结国内外研究的基础上,针对白云鄂博稀土共生矿的特点而制定的一种新工艺。其流程为加入组合药剂后,经过一次粗选,一次扫选和两次精选的混合浮选流程把重晶石、萤石和稀土等易浮矿物选出,经水洗和浓缩脱药后,用碳酸钠、水玻璃、氟硅酸钠、 C_{5-9} 羟肟酸铵组合药剂将稀土矿物优先浮出,使之与重晶石、萤石等矿物分离,而分离后的稀土粗精矿再经脱药精选可得含 REO 60% 的稀土精矿和含 REO 30% 的稀土次精矿。在此基础上,再通过二到四段的闭路选择性团聚将细粒的赤铁矿和含铁硅酸盐分离。该联合流程能使稀土共生矿中的有用矿物得到有效富集,经济效益显著^[10]。

王成行等^[13]针对四川耗牛坪稀土矿开展了系统的研究,根据矿石性质提出了磁选—重选—浮选这一联合选别工艺^[14]。四川耗牛坪稀土矿的主要组分是氟碳铈矿,由于其具弱磁性且铁含量较低,故可先用湿性磁选法富集稀土矿。另外,由于在磨矿过程中,脉石矿物被铁物质污染使其也具有弱磁性,因此导致 REO 品位不高,需要通过重选将密度有差别的脉石矿物分离出去,然而其中仍含有一些微细粒,需要借助于浮选解决这一难题。磁选—重选—浮选工艺分选四川耗牛坪稀土矿能够获得稀土元素氧化物 60% ~ 72%、回收率 80% ~ 85% 的优质稀土精矿,是一种分选效果良好的联合选矿工艺。

刘爽等^[15]对湖北省某矿区复杂稀土矿进行浮选试验研究,以水杨羟肟酸和羟肟酸 C 联合使用作为捕收剂,水玻璃为抑制剂,碳酸钠为调整剂。通过采用反—正浮选联合分选工艺,使粒度细、嵌布复杂的稀土矿获得品位 37.32%、回收率 67.33% 的稀土精矿。

张发明^[16]等对大路槽稀土矿采取了一粗一扫高梯度强磁选和一粗一扫两精的闭路浮选联合工艺,获得了 REO 品位为 60.20%,回收率为 63.00% 的稀土精矿。李梅^[17]等以 REO 含量 7.02% 的白云鄂博尾矿为原料,在分流选矿理论的指导下进行实验室试验,经混合浮选和泡沫分离后,得到 REO 含量 18.80% 的稀土粗精矿,再以 REO 含量 18.80%

的稀土粗精矿为原料,采用一粗三精二扫的闭路浮选工艺,可以得到稀土品位大于 65%,作业回收率高于 90% 的高品位稀土精矿。高玉德^[18]等针对细粒级低品位钽铌稀土矿提出了磁选—重选联合工艺,将稀土元素氧化物的品位由 0.092% 提升到 12.851%,回收率达到 57.27%。

磁选—重选—浮选等联合工艺综合考虑了稀土矿物各组分的特点,充分发挥了不同选别工艺的优势,在较大程度上提高了稀土矿物的选别技术指标。

1.3 稀土矿浸出工艺

离子型稀土矿是我国的标志性稀土矿种,由于其本身富含中重稀土元素的特性,一直以来受到国内外的高度关注。离子型稀土矿大多为红色或白色,类似于沙土,颗粒细小,分布松散且没有规则。矿石中稀土矿的含量一般在 0.05% ~ 0.30% 之间^[19-20],其中 75% ~ 95% 的稀土元素以离子形态富集在高岭石等铝硅酸盐矿物颗粒表面上^[21],可用性质更为活泼的阳离子(Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 等)置换出来^[22-23],这就是通过浸矿工艺来提取离子型稀土矿的基本原理。

浸出法提取稀土最初使用氯化钠桶浸,后逐步变成池浸。流程为:原矿加入浸出剂后得到稀土浸出液,然后加入草酸沉淀,将之过滤后经洗涤和多次灼烧得到混合稀土氧化物产品。该工艺的浸矿剂为食盐,来源广且成本低,但此工艺作业效率低,产生的有害离子也较多^[24]。

另外一种浸出工艺为堆浸,改法使用硫酸铵替代氯化钠作为新的浸矿剂, $(NH_4)_2SO_4$ 洗涤能力强,对浸出离子的选择性强,能有效减少 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等有害金属离子的浸出,且 NH_4^+ 几乎不与稀土离子产生沉淀,即便产生经过灼烧工艺会挥发^[25]。然而,尽管堆浸工艺较池浸有了较大的改善,但其对环境的破坏力很大,资源利用率也不高^[26-28]。

为了弥补堆浸工艺的不足,能够在不破坏环境的同时使得离子矿资源得到有效地开发利用,赣州有色冶金研究所经过数十年的探索和研究开发出了原地浸出工艺。该工艺最大的优势是将浸矿剂直接注入山体,不必大规模挖掘表土和矿石,从而避免了对地面植被造成破坏^[29-30]。

为进一步弥补传统浸出工艺的不足,研究者开展了大量抑杂浸出、复合浸出、强化浸出等新型浸出

工艺的研究,逐步克服了传统浸出工艺所难免的资源利用率低、环境破坏力大、药剂价格昂贵等缺点^[31-34]。

2 稀土选矿药剂的研究现状

2.1 捕收剂

2.1.1 C-O 基团捕收剂

在稀土浮选药剂中,C-O 基团药剂的应用较早且广泛,其典型代表为脂肪酸和邻苯二甲酸。油酸是氟碳铈矿浮选的常用药剂,早在 60 年代初,北京有色金属研究总院便对油酸浮选稀土矿物进行了系统的试验研究。经过大量的试验探索发现,在矿浆 pH 值为 8~9 时,以栲胶和水玻璃为抑制剂,氟硅酸钠为调整剂,油酸作捕收剂浮选稀土,可从含 REO 7%~9% 的稀土原矿中获得含 REO 40%、回收率为 55%~75% 之间的稀土精矿^[35]。

邱显扬等^[36]以油酸钠为捕收剂,研究了氟碳铈矿的浮选行为,结合红外光谱测试、油酸钠浮选溶液化学和氟碳铈矿晶体化学理论,对油酸钠的作用机制进行了较深入的研究。研究表明,油酸钠对氟碳铈矿的捕收能力极强,在 pH 值为 8.5 时,氟碳铈矿的回收率可达 99.77%。由于油酸类捕收剂选择性较差,只能应用于组分简单的稀土矿石,一般作为氟碳铈矿浮选的捕收剂。

邻苯二甲酸是片状晶体,呈白色、无气味、溶于酒精、微溶于水。它的主要捕收基团是羧基,由于其烃基较短故捕收能力较弱,但当与烃油混合使用时可大幅提高捕收能力,另外其选择性较好。用邻苯二甲酸和煤油混合作为捕收剂,水玻璃为抑制剂,在 pH 为 4~5 条件下进行试验,氟碳铈矿回收率最高,萤石可浮性良好,重晶石则基本上不浮^[37]。邻苯二甲酸对氟碳铈矿的捕收能力比对独居石的捕收能力强得多,所以使用该药剂对分离独居石和氟碳铈矿具有极好的效果,成功解决了二者分离的一系列问题^[38]。

2.1.2 N-O 基团捕收剂

N-O 基团药剂以羟肟酸为主,在金属矿浮选中应用广泛,该药剂在不同种类的稀土矿物浮选中都进行过不同试验规模的研究或应用,效果较好。

D. W. Fuerstenau^[39]认为羟肟酸能与稀土形成稳定的螯合物。羟肟酸分别具有“肟”和“酰胺”的

性质,肟是一种活泼的官能团,它能与金属离子形成螯合物且形成螯合物的能力很强,与稀土等高荷电的阳离子形成螯合物的能力则更强,而它与碱土金属离子形成螯合物的能力则很弱,因此在稀土浮选中羟肟酸是非常有效的捕收剂^[40]。根据结构不同可将羟肟酸分为烷基羟肟酸、环烷基羟肟酸、芳香基羟肟酸。不同类型的羟肟酸对稀土的浮选效果有很大差异。

(1) 烷基羟肟酸

烷基羟肟酸类浮选剂^[41]的代表性药剂是 C₅₋₉ 羟肟酸,被广泛用于稀土矿浮选。C₅₋₉ 羟肟酸属于弱酸,呈红色油状,微溶于水,可与碱作用配成钠盐或铵盐使用,亦可直接使用。C₅₋₉ 羟肟酸能与水解后的矿物表面上的阳离子生成 O, O 五元环络合物或形成 O, N 四元环络合物,有意义的是,它与稀土金属离子生成络合物很稳定而与钙离子生成的络合物不稳定,因此将之用于含有碱土金属矿物的稀土矿时具有非常优良的选择性。工业试验研究证实,以 C₅₋₉ 羟肟酸作为捕收剂,可以获得含稀土氧化物为 71.32%、回收率为 72.22% 的精矿^[42]。

(2) 环烷基羟肟酸

环烷基羟肟酸^[43]是以石油副产品环烷酸为原料,先用三氯化磷与环烷酸反应生成环烷酸酰氯,然后在弱碱性条件下使环烷酸酰氯与羟氨反应生成环烷羟肟酸,其结构式为 CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CHONHOH。该药剂的选择性不及烷基羟肟酸,但其捕收能力却比烷基羟肟酸更强。包头稀土研究所在 1979 年成功地研制出了环烷羟肟酸,并于本年底在工业生产中投入应用,使用时配制环烷羟肟酸铵,通过一粗一精闭路流程,由 REO 品位为 23% 的原矿可生产出 REO 品位为 60.14% 的稀土精矿。此后的 10 年间都是用环烷羟肟酸生产稀土精矿,生产效果优良。

(3) 芳香基羟肟酸

芳香基羟肟酸的化学性质稳定,水溶性好,代表药剂有苯基羟肟酸、水杨羟肟酸, N-羟基邻苯二甲酰亚胺、邻羟基萘甲羟肟酸、H894 等。

苯甲羟肟酸为能溶于水的白色晶体,其水溶液显酸性,工业产品一般呈枣红色,用做捕收剂浮选稀土时要添加起泡剂。据报道,以苯甲羟肟酸为捕收剂,氢氧化钠、水玻璃、明矾为组合调整剂,浮选稀土

元素氧化物为 29.04% 的原矿能获得 REO 品位为 60.40%、回收率为 82.51% 的精矿^[44]。Adam Jordens^[45]等采用分段添加苯甲羟膦酸的方法对稀土矿进行浮选,最后将给矿品位为 43.8% 的原矿品位提高到 54.6%,回收率可达 79.5%。

水杨羟膦酸性质稳定,溶于乙酸、丙酮等有机溶剂,且具有一定的起泡性^[46]。以水杨羟膦酸为捕收剂时,只需以硅酸钠为调整剂,即可从含 REO 28.9% 的重选稀土粗精矿中得到 REO 品位为 61.46%、回收率为 84.95% 的稀土精矿。该药剂在包钢选矿试验厂取得了较好的使用效果。其作用机理研究表明,水杨羟膦酸能与稀土矿表面的稀土离子生成络合物而吸附于矿物表面,由于苯基疏水从而起到捕收作用^[47]。

H894 捕收剂是包头稀土研究院开发的一种新型羟膦酸类捕收剂,与其它羟膦酸类捕收剂相比,H894 具有价格低廉、性能稳定、配药简单等特点。采用 H894 作捕收剂、铝盐作抑制剂、102 号起泡剂配合使用,对某氟碳铈矿进行浮选试验,可获得含 REO 66.19%、回收率为 71.37% 的稀土精矿^[48]。

2.1.3 P-O 基团捕收剂

P-O 基团药剂以有机磷酸类为主,有机磷酸及其酯类是用于稀土选矿的重要捕收剂,它的氢离子可与稀土中的阳离子发生置换反应。近年来磷酸类药剂是浮选稀土矿物的新型高效捕收剂。另外在锡、钛、钨、钼铌等矿物的浮选中也很有成效^[49]。

单烷基磷酸钠可以浮选分离氟碳铈矿和独居石。研究人员对其不断地深入研究发现,在 pH 值在 4~6 之间时,采用单烷基磷酸钠作为捕收剂,柠檬酸作为调整剂,分离氟碳铈矿与独居石(2:1),能从含独居石 31.86% 的混合矿中得到纯度为 95.2% 的氟碳铈矿精矿,回收率为 91.52%,以及纯度为 92.8% 的独居石精矿,回收率为 31.14%,还有一定的次独居石精矿^[50]。

2.1.4 组合药剂

在稀土浮选过程中,羟膦酸类捕收效果较好,但价格高,因此选矿成本相应较高。混合用药能够显著降低高价药剂的用量,从而起到降低生产成本的作用。

山东微山稀土矿选厂把邻苯二甲酸或苯乙烯磷酸与煤油组合使用来浮选矿物,取得了良好的实际

效果^[37]。张新民^[41]同样将捕收能力强弱不同的浮选药剂混合用于稀土浮选,研究表明,一些混合药剂对稀土矿物与萤石、铁矿物的分离都具有非常好的选别效果。两种药剂的组合使浮选药剂作用得到了强化,与单独使用一种药剂相比,选别指标具有较大的提高。H₂₀₅ 对氟碳铈矿的捕收效果非常好,但是它的使用成本高。为了降低成本,用 H₂₀₅ 与邻苯二甲酸质量比 1:1 混合来代替 H₂₀₅,研究表明,在药剂总用量相同的条件下,混合药剂的捕收能力和选别效果与单一 H₂₀₅ 效果相近,由于邻苯二甲酸价格更低,故使选矿成本显著降低^[33]。

总的来说,稀土选矿药剂仍在不断地发展,研究和开发螯合类等新型高效捕收剂,以及寻找合适组分的捕收剂配合使用以充分发挥药剂之间的协同作用,对于提高选矿效果及降低药剂成本具有重要作用。

2.2 抑制剂的应用与研究现状

在稀土矿中常见的脉石矿物包括萤石、重晶石、方解石、长石和石英等,一般使用水玻璃、柠檬酸、明矾、羧甲基纤维素等作为抑制剂。水玻璃抑制硅酸盐等脉石矿物具有很好的效果。柠檬酸是一种羟基三元羧酸,能与稀土金属离子形成可溶性络合物。

稀土矿中的一些金属离子能够活化脉石矿物,对选别过程具有不利影响,而络合物能够清除脉石矿物表面的金属离子^[50-51],从而改善选矿效果。王介良^[52]等对白云鄂博包钢稀土矿进行浮选实验,研究了柠檬酸的抑制效果。当以柠檬酸和水玻璃为组合抑制剂时,粗精矿 REO 品位为 27.24%,回收率为 89.92%,与单独使用水玻璃的分选指标相比,REO 品位提高了 4.14 个百分点,回收率仅降低了 2.71 个百分点。在一粗两精闭路实验中,以柠檬酸和水玻璃为抑制剂,可获得 REO 品位为 51.32%,回收率为 70.97% 的稀土精矿。另外柠檬酸能选择性络合溶解氟碳铈矿表面的稀土阳离子,又难以溶解独居石表面的稀土阳离子,从而使氟碳铈矿亲水,独居石则表现出良好的浮游性,因此以柠檬酸为抑制剂能有效的分离氟碳铈矿和独居石^[48]。

何晓娟^[53]等在浮选某泥化程度高、含铁量高的稀土矿时,用改性淀粉作为铁矿物的抑制剂,添加水玻璃分散矿泥,很好地解决了这类稀土矿精矿品位低的问题。杨志仁^[54]等对抑制剂在不同 pH 值下

的效果进行研究,得出焦磷酸钠对稀土元素氧化物具有很强的抑制作用,而且不受 pH 值的影响。而柠檬酸对稀土元素氧化物的抑制效果与 pH 值有密切关系,pH 值增大柠檬酸对稀土元素氧化物的抑制效果减弱。

3 结语

(1)选矿工艺流程的选择应根据稀土矿及其伴生矿的种类和性质具体分析。多种选别方法的有机组合,是提高选别效果、充分回收利用资源和降低能耗的有效途径,在未来较长时间内都将是稀土选矿工艺发展的主要方向。

(2)浮选药剂的性能及成本对浮选技术经济指标具有关键影响,至今围绕高效稀土浮选药剂的设计与合成、药剂组合使用及作用机理开展了较深入的研究,今后应在理论研究的基础上,着力开发性能优越且经济可靠的浮选药剂,同时将其工业推广应用作为工作重点。

参考文献:

[1] 罗家珂,任俊,唐芳琼,等.我国稀土浮选药剂研究进展[J].中国稀土学报,2002(5):385-391.

[2] 任俊.稀土矿物浮选捕收剂的研究概述[J].矿产综合利用,1990(2):11.

[3] 孙传尧.矿产资源高效加工与综合利用[M].北京:冶金工业出版社,2016.

[4] 张臻悦,何正艳,徐志高,等.中国稀土矿稀土配分特征[J].稀土,2016,37(1):121-127.

[5] 肖燕飞,黄小卫,冯宗玉,等.离子吸附型稀土矿绿色提取技术研究进展[J].稀土,2015(3):109-115.

[6] 张勇,蓝圣华,王尚祯.国内轻稀土矿选矿生产工艺现状[J].中国矿山工程,2014,43(3):60-64.

[7] 宋常青.氟碳铈矿与独居石矿浮选分离的研究[J].有色金属,1993(4):5-8.

[8] 余永富,车丽萍.中国稀土矿选矿现状及发展方向[J].稀土,2006,27(1):95-102.

[9] 陈福林,汪传松,巨星,等.四川稀土矿开发利用现状[J].现代矿业,2017,574(2):102-105.

[10] 孙传尧.选矿工程师手册[M].北京:冶金工业出版社,2015:265-277.

[11] Adam Jordens, Chris Marion, Ray Langlois. Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit. Part 1: Gravity and magnetic separation[J]. Minerals Engineering, 2016(99): 111-122.

[12] 黄万抚,文金磊,陈园园.我国稀土矿选矿药剂和工艺的研究现状及展望[J].有色金属科学与工程,2012,3(6):75-80.

[13] 王成行,胡真,邱显扬.磁-重-浮组合新工艺分选氟碳铈矿型稀土矿的试验研究[J].稀有金属,2017:1-11.

[14] 李芳积,曾兴兰.牦牛坪氟碳铈矿选矿工艺[J].上海第二工业大学学报,2003(1):10-16.

[15] 刘爽,林璠,鲁力.湖北省某矿区复杂稀土矿石选矿实验研究[J].稀土,2016,37(4):45-50.

[16] 张发明,林日孝,管则皋.大陆槽稀土矿石磁浮联合选矿工艺研究[J].金属矿山,2014(10):98-102.

[17] 李梅,柳召刚,王冕堂.分馏萃取理论在白云鄂博尾矿稀土选矿工艺中的应用研究[J].内蒙古科技大学学报,2012,31(1):4-8.

[18] 高玉德,邱显扬,韩兆元.细粒级低品位钽铌稀土矿选矿工艺研究[J].中国钨业,2013,28(4):26-28.

[19] 黄礼煌.稀土提取技术[M].北京:冶金工业出版社,2006:68.

[20] Huang Xiaowei, Long Zhiqi, Hong wei, et al. Development of rare earth hydrometallurgy technology in China[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(1): 1-4.

[21] 周晓文,温德新,罗仙平.南方离子型稀土矿提取技术研究现状及展望[J].有色金属科学与工程,2012,3(6):81-85.

[22] Tian Jun, Yin Jingqun, Chi Ruan, et al. Kinetics on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulfate solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 101(3): 166-170.

[23] Georgiana A Moldoveanu, Vladimiro G Papangelakis. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117/118: 71-78.

[24] 池汝安,田君,罗仙平,等.风化壳淋积型稀土矿的基础研究[J].有色金属科学与工程,2012,3(4):1-13.

[25] 贺伦燕,王似男.我国南方离子吸附型稀土矿[J].稀土,1989,10(1):39-44.

[26] Yang Xijin, Lin Aijun, Li Xiaoliang, et al. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation[J]. Environmental Development, 2013(8): 131-136.

[27] 方啸虎,洪涛.我国南方稀土找矿历史回顾与展望[C]//中国实用矿山地质学(上册).北京:冶金工业出版社,2010:353-358.

[28] 罗仙平,翁存建,徐晶,等.离子型稀土矿开发技术研究进展及发展方向[J].金属矿山,2014(6):83-90.

[29] 李春.原地浸矿新工艺在离子型稀土矿的推广应用[J].有色金属科学与工程,2011,2(1):63-67.

[30] 张小平,黄符祯,汤国平,等.火山岩风化壳离子型稀土原地浸矿工艺研究[J].中国高新技术企业,2009(20):66-68.

[31] 李永绣,周新木,刘艳珠,等.离子吸附型稀土高效提取和分离技术进展[J].中国稀土学报,2012,30(3):257-264.

[32] 姚慧琴,欧阳克氛,饶国华.用复合浸出剂浸取风化壳淋积型稀土矿中的稀土研究[J].江西科学,2005,23(6):721-723.

[33] 张婷婷,张臻悦,徐志高,等.混合按盐浸出风化壳淋积型稀土矿中稀土的研究[J].有色金属(冶炼部分),2014(8):30-33.

[34] 李琼,何正艳,张臻悦,等.柠檬酸盐配位浸出风化壳淋积型稀土矿回收稀土的研究[J].稀土,2015,36(1):18-22.

- [21] 韩怀动,张军民. 饲料添加剂 - 膨润土研究进展[J]. 饲料工业,2003(9):28-31.
- [22] 金山. 纳米膨润土(蒙脱土)在橡胶中的应用[J]. 世界橡胶工业,2004(6):62-64.
- [23] 彭树文,赵振民,姜春贤. 改性膨润土在丁苯橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业,1997(2):50-52.
- [24] 陶凯. 膨润土提纯方法研究[J]. 煤炭技术,2008(4):125-126.
- [25] 朱庆英,陈永辉. 高温焙烧改性膨润土在废液压油脱色工艺中的应用[J]. 化工技术与开发,2014(8):49-51.
- [26] 胡雪峰. 改性膨润土的制备及其吸附性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2008.
- [27] 王鸽,郭海盈,徐光亮. 膨润土提纯方法对比及钠化改性研究[J]. 中国矿业,2012(2):85-88.
- [28] 刘芳芳,戴亚堂,张欢,等. 钙基膨润土的钠化改性研究[J]. 非金属矿,2010(6):37-39,57.
- [29] 任瑞晨,张孝松,白阳,等. 冶金球团用膨润土半干法钠化改性试验[J]. 金属矿山,2016(6):90-92.
- [30] 李彩霞,程强,满东,等. 黑山膨润土制备球团粘结剂研究[J]. 硅酸盐通报,2013(11):2400-2403.
- [31] 于瑞莲,胡恭任. 焙烧改性膨润土处理垃圾渗滤液[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2004(4):423-425.
- [32] 邓书平,牟淑杰. 改性膨润土吸附处理含氟废水实验研究[J]. 矿产综合利用,2010(5):33-35.
- [33] 王峰,翟由涛,陈建林. 膨润土的改性及其对废水中磷吸附效果的研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(10):5968-5970.
- [34] 李媛媛,董冰秀,刘文华,等. 巯基化膨润土对 As^{3+} 的吸附解吸性能研究[J]. 环境保护科学,2015,41(1):104-108.
- [35] 姚乐. 改性膨润土吸附处理含磷废水实验研究[J]. 科学技术与工程,2010,10(16):4094-4095.
- [36] 何玉凤,王华,张侠,等. PAA/HB 去除白钨矿选矿废水 COD 的研究[J]. 工业水处理,2011,31(10):61-63.
- [37] 朱庆英,李冬梅. 酸法改性膨润土处理废液压油脱色的研究[J]. 应用化工,2013(11):2009-2011,2014.
- [38] 李芙蓉. 膨润土的改性及其在废水处理中的应用研究[D]. 兰州:西北师范大学,2007.
- [39] Krishna BS, Murty DSR, Prakash BSJ. Surfactant modified clay as adsorbent for chromate [J]. Applied Clay Science, 2001, 20(1/2): 65-71.
- [40] Gupta SS, Bhattachayya KG. Adsorption of Ni(II) on clays [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 295(1): 21-32.
- [41] 陈威,李友明,李楠,等. 有机改性膨润土的制备及其性能研究[J]. 中国印刷与包装研究,2012(5):50-54.
- [42] 梁小玉. 膨润土/炭复合材料的制备及其吸附研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2014.
- [43] 陈晓磊,邓李川,王晓峰,等. 有机膨润土改性高吸油树脂复合材料的合成及性质[J]. 高等学校化学学报,2014(12):2510-2515.
- [44] 姚璐. 膨润土 - 菌渣复合材料保水保肥效应研究[D]. 成都:四川农业大学,2013.
- [45] 谢世平,何顺辉,张健. GCL 常见问题分析[J]. 长江科学院院报,2017(2):8-12,16.

(上接第105页)

- [35] 徐雪芳. 氟碳铈矿稀土矿物新捕收剂及选别效果初步分析[J]. 中国稀土学报,1985,3(4):6.
- [36] 邱显扬,何晓娟,饶金山. 油酸钠浮选氟碳铈矿机制研究[J]. 稀有金属,2013,37(3):422-428.
- [37] 兰玉成,黄凤兰,赵其华,等. 用邻苯二甲酸从山东微山矿浮选高氟碳铈矿精矿的研究[J]. 稀土,1983(4):27.
- [38] Fuerstenau D W, Pradip. Mineral flotation with hydroxamate collectors; Reagents in mineral industry [M]. London:IMM, 2000: 166-170.
- [39] 车丽萍,余永富,庞金兴,等. 羟肟酸类捕收剂性质、合成及应用[J]. 稀土,2004,23(3):36-42.
- [40] 王淀佐. 浮选药剂作用原理及应用 [M]. 北京:冶金工业出版社,1981.
- [41] 张新民. 提高包头高品位稀土精矿技术经济指标的探讨[J]. 稀土,1987(2):25.
- [42] 黄林旋,吴祥林. 异羟肟酸类捕收剂的研制与浮选稀土矿试验[J]. 稀土,1985(3):1-4.
- [43] Adam Jordens, Christopher Marion, Tassos Grammatikopoulos. Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit: Flotation response using benzohydroxamic acid[J]. Minerals Engineering, 2016,99:158-168.
- [44] 王成行,邱显扬,胡真,等. 水杨羟肟酸对氟碳铈矿的捕收机制研究[J]. 中国稀土学报,2014(6):727-735.
- [45] 任峰,胡永平. 用水杨羟肟酸作捕收剂从强磁选中矿选取
 万方数据
- 高品位稀土精矿的研究[J]. 金属矿山,1996(11):20-22,24.
- [46] 汪申,车丽萍. 捕收剂 H894 浮选氟碳铈矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分),1992(1):22-26.
- [47] 张泾生,阙焯兰,见百熙. 有机磷酸类药剂对微山稀土矿的捕收作用[J]. 有色金属,1982(2):29-32.
- [48] 周高云,罗家珂. 柠檬酸在独居石与氟碳铈矿浮选分离中的作用机理[J]. 有色金属,1992(1):22-26.
- [49] Ren Jun, Wang Wenmei, Luo Jiak. Progress of flotation reagents of rare earth minerals in China [J]. Journal of Rare Earths, 2003,21(1):1-8.
- [50] Shackleton N J, Malysiak V, et al. The use of amine complexes in managing inadvertent activation of pyroxene in a pentlandite - pyroxene flotation system [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9):849-856.
- [51] Fornasiero D, Ralston J. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2005,76(1):75-81.
- [52] 王介良,曹钊,李解. 包钢稀土选矿厂稀土浮选药剂优化[J]. 金属矿山,2013(11):74-76.
- [53] 何晓娟,饶金山. 高泥铁复杂稀土浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分),2013(S1):264-268.
- [54] 杨治仁,吴文远,边雪. 抑制剂种类对油酸钠体系中焙烧稀土精矿可浮性的影响[J]. 金属矿山,2016(4):82-85.