从四川某稀土-萤石中矿中分离萤石与稀土的实验研究

李加文[1,2,3]，谢贤[1,2,3]，杨兵[4]，张裕[4]，杜嘉澳[4]，吴雨瑶[1,2,3]

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院，云南 昆明 650093；
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室，云南 昆明 650093；
3. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心，云南 昆明 650093；
4. 中稀（凉山）资源综合利用有限公司，四川 凉山 615601

中图分类号：TD955；TD971+.5　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-0076(2023)05-0019-06
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.003

摘要　四川某萤石与稀土的混合中矿里稀土氧化物(REO)含量为 5.85%、萤石含量为 85.69%，并有少量的石英、方解石等脉石矿物。为实现两种有用矿物的有效分离以及综合回收，基于两种矿物的性质差异，采用稀土磁选—萤石浮选的选矿工艺，给矿经过“一次粗选一次精选一次扫选”的磁选流程，可获得 REO 含量为 66.32%、稀土回收率为 80.01% 的稀土精矿，稀土磁选尾矿在调整剂碳酸钠用量为 200 g/t、组合抑制剂改性水玻璃+腐殖酸钠用量为 300+100 g/t、改性脂肪酸类捕收剂 YK-6 用量为 400 g/t 的条件下，经过一次浮选作业可获得 CaF_2 含量为 98.29%、CaF_2 回收率为 91.69% 的萤石精矿，各项指标均良好。

关键词　稀土；磁选；萤石；浮选；综合回收

引言

稀土矿和萤石矿都是非常重要的战略性矿产资源。稀土有“工业味精”和“新材料之母”之称，广泛应用于尖端科技领域和军工领域。据工业和信息化部资料显示，目前稀土永磁、发光、储氢、催化等功能材料已是先进装备制造业、新能源和新兴产业等高新技术产业不可缺少的原材料，还广泛应用于电子、石油化工、冶金、机械、新能源、轻工、环境保护和农业等领域[1]。在全球已探明的稀土储量中，我国的稀土储量大约占了全世界的 35%。我国的稀土资源主要分布在内蒙古、四川和南方的几个省份，其中内蒙古的白云鄂博已探明的稀土氧化物储量就有 3 000 多万 t。萤石是目前能大规模提取氟化物的仅有的矿物；同时，它也可作为共熔剂在炼钢过程中去除杂质；还可用于制造玻璃、搪瓷等；在光学方面也有很大的需求。我国的萤石矿资源储量丰富，主要分布在江西、浙江等南方地区[2]。在已探明的萤石矿中，易选的萤石矿占比低，难选的萤石矿占比多，原矿品位往往不高于 30%，萤石矿床大多为矽卡岩型[3]，该类型矿床的矿物组分较为复杂，分选难度高，加上浮选萤石的捕收剂通常为脂肪酸类，这类捕收剂存在选择性差的缺点，有些硅酸盐类的脉石矿物的浮选特性与萤石矿相似，所以在实际选矿过程中需要添加大量的抑制剂以及多次精选才能获得高品质的萤石精矿。稀土矿物与伴生的萤石矿物在表面张力、可浮性以及密度上存在着不同程度的相似性[4-5]，所以难以用单一的选矿方法将这两种矿物分离回收，通常需要将重选、磁选和浮选相结合，才能实现两种矿物的有效分离和综合回收。

四川某选矿厂产出的萤石和稀土的混合中矿，由于存在技术上的瓶颈，难以实现其中萤石和稀土矿物的高效分离及回收，一方面造成了矿产资源的浪费，另一方面稀土矿物有放射性，会对环境造成危害。本实验以该萤石和稀土的混合中矿为研究对象，对其物质成分、矿石的物理化学性质等进行研究，并在此基础上有针对性地开展选矿实验研究工作，以选择合适的选别工艺流程、技术参数，最终实现对该矿石中的稀土矿物和萤石资源的有效回收利用。

收稿日期：2023 - 04 - 10
基金项目：国家自然科学基金(51764025)
作者简介：李加文(1998—)，男，云南楚雄人，硕士研究生，研究方向为矿产资源综合利用、浮选理论与工艺。
通信作者：谢贤，博士，教授，研究方向为浮选理论与工艺、尾矿资源二次利用、矿产资源综合利用。

1　矿石性质与实验方法

1.1　矿石性质

样品采集自四川凉山某选矿厂产出的中矿。对样品进行 XRD 分析测试和化学多元素分析研究，以确定矿石的矿物成分和含量，结果如图 1 和表 1 所示。

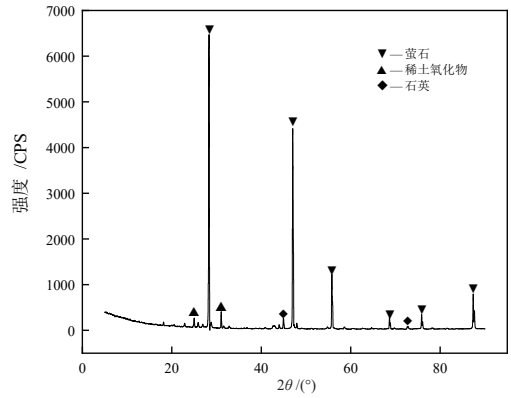

图 1　样品 XRD 谱图
Fig. 1　XRD pattern of sample

由图 1 和表 1 的分析结果可知，该矿石中的主要有用成分为 CaF_2 和 REO，主要杂质成分为 SiO_2 和 $CaCO_3$。

1.2　实验方法和设备

由于稀土氧化物和萤石的浮选特性相近，难以用浮选法有效分离这两种矿物。氟碳铈矿具有弱磁性，

表 1　样品化学成分含量(质量分数)　/%
Table 1　Chemical composition content (mass fraction) of sample

成分	CaF_2	REO	SiO_2	$CaCO_3$	Al_2O_3	其他
含量	85.69	5.85	3.41	2.93	1.56	0.56

而萤石几乎没有磁性，所以采用强磁选的方法可富集稀土氧化物，而萤石则可用浮选的方法进行提质。先设计确定原则流程，在原则流程的基础上进行粗选的单因素条件实验，得出最佳条件，优化流程结构。

实验所用设备为 1.5 L 和 0.5 L 挂槽式浮选机、SLon−500 磁选机。实验选用碳酸钠作为 pH 调整剂和分散剂，改性水玻璃和腐殖酸钠的组合为脉石矿物抑制剂，YK−6 作为萤石捕收剂。YK−6 是一种改性脂肪酸类捕收剂，对于萤石有较好的捕收能力，对石英的捕收能力弱。磁选矿浆质量浓度为 20%，浮选矿浆质量浓度为 40%。

2　实验结果与讨论

2.1　原则流程的确定

为最大程度地回收该矿石中的萤石和稀土氧化物，设计实验确定原则流程。方案一：原矿先进行磁选，得到稀土精矿，磁选尾矿进行萤石浮选。方案二：稀土氧化物和萤石均可用脂肪酸类的捕收剂回收，本实验采用的捕收剂为改性的油酸 YK−6，先用 YK−6 将两种矿物进行混合浮选，再磁选分离两种矿物。两个方案的原则流程如图 2 所示，结果如表 2 所示。

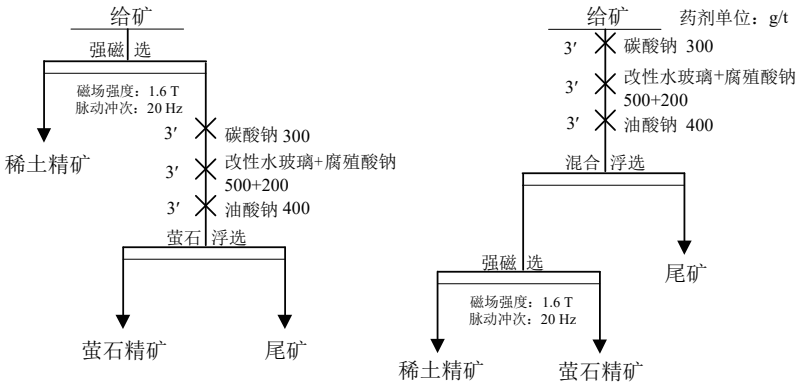

图 2　两种不同方案的原则流程
Fig. 2　Principle flowsheets of two different schemes

由表 2 数据可知，当先用磁选选别稀土矿、稀土尾矿再浮选萤石时，稀土和萤石的回收率分别为 63.54%、91.47%；当稀土和萤石先进行混合浮选，再进行两者的分离时，稀土和萤石的回收率分别为 31.39%、94.56%。由于稀土矿的价值比萤石矿的价值高，所以优先考虑稀土的回收率。先磁选稀土时的回收率相比混合浮选—再分离时的稀土回收率高了 32.15 百分点，虽然前者的品位不及后者，但可通过精选的方式

表 2　两个不同方案的实验结果

Table 2　Test results of two different schemes

方案	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			CaF_2	REO	CaF_2	REO
方案一	稀土精矿	8.26	30.14	45.23	2.92	63.54
	萤石精矿	80.21	97.23	2.23	91.47	30.42
	尾矿	11.53	76.23	3.08	10.31	6.04
	给矿	100.00	85.26	5.88	100.00	100.00
方案二	稀土精矿	3.25	44.47	61.77	1.68	31.39
	萤石精矿	87.98	92.39	4.79	94.56	65.89
	尾矿	8.77	36.83	1.98	3.76	2.72
	给矿	100.00	85.96	6.40	100.00	100.00

提高, 所以确定原则流程为稀土磁选—萤石浮选。

2.2　稀土磁选条件实验

对该矿石中稀土的选别方式为强磁选, 通过磁选实验确定最佳的实验条件(磁场磁感应强度、脉冲次数), 得到合格的稀土精矿(REO>60%)。

2.2.1　粗选磁场磁感应强度

磁场磁感应强度对于稀土精矿的品位和回收率有着重要的影响。为了考察稀土选别适宜的磁场磁感应强度, 进行磁场磁感应强度条件实验, 固定脉冲为 20 Hz, 磁场强度分别为 1.0、1.2、1.4 和 1.6 T, 实验结果见图 3。

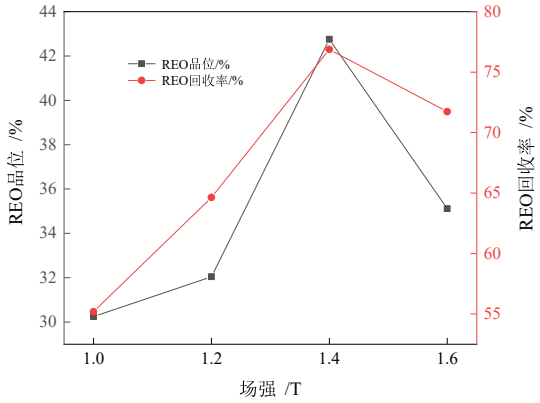

图 3　不同磁场磁感应强度对稀土选别的影响

Fig. 3　Effect of concentration different magnetic induction intensity on REO

由图 3 实验结果可知, 随着磁场强度的增加, 粗精矿中稀土的品位以及回收率均是先增加后减少, 当磁场磁感应强度为 1.4 T 时, 实验效果最佳, 此时粗精矿的产率为 13.22%、REO 品位为 42.75%, 稀土回收率为 76.87%, 因此确定粗选场磁场磁感应强度为 1.4 T。

2.2.2　粗选脉冲频次

脉冲对于磁选的影响为: 反复冲洗磁介质, 使非磁性矿物尽量减少在磁介质上的夹带, 从而提高磁性产品中稀土的品位与回收率。在固定场强为 1.4 T 的基础上进行脉冲条件的实验, 脉冲分别为 10、15、25 和 25 Hz, 实验结果见图 4。

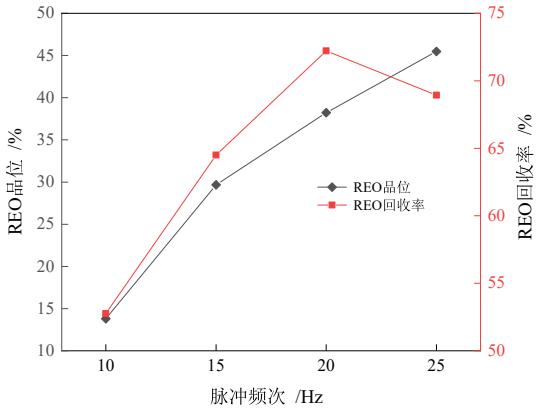

图 4　不同脉冲频次条件对稀土选别的影响

Fig. 4　Effect of different pulse frequency on REO concentration

由图 4 实验结果可知, 随着脉冲频次的增加, 稀土粗精矿的产率逐渐减少, 粗精矿中稀土的品位逐渐升高, 回收率呈先升高后降低, 当脉冲次数为 20 Hz 时, 此时稀土回收率最高, 为 72.22%, 因此综合考虑, 确定粗选脉冲频次为 20 Hz。

2.3　萤石浮选条件实验

由样品性质可知, 该矿石中的脉石矿物为二氧化硅和碳酸钙, 含量较少。本次萤石选矿实验的药剂分别为碳酸钠、改性水玻璃、腐殖酸钠以及 YK−6。

2.3.1　碳酸钠粗选用量

Na_2CO_3 不仅可用作 pH 值调整剂, 还可作分散剂, 减缓矿泥夹带现象, 提高浮选指标[6]。在固定抑制剂改性水玻璃和腐殖酸钠用量为 300+100 g/t、捕收剂 YK−6 用量为 200 g/t 的条件下, 进行碳酸钠的用量实验, 碳酸钠的用量为 100、200、300、400 g/t(对原矿), 实验结果见图 5。

由图 5 的实验结果可知, 随着碳酸钠用量的增加,

粗精矿中 CaF_2 的品位和回收率呈先上升后下降的趋势，当碳酸钠用量的 200 g/t 时，CaF_2 的品位和回收率分别为 98.62% 和 52.31%；当碳酸钠用量的 400 g/t 时，CaF_2 的品位和回收率分别为 98.81% 和 53.09%，虽然后者的精矿品位和回收率分别比前者高了 0.19 百分点和 0.78 百分点，但后者碳酸钠用量较大，成本较高，因此综合考虑：调整剂碳酸钠的用量为 200 g/t。

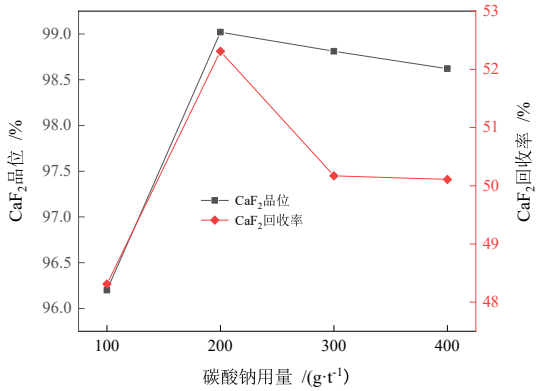

图 5　不同碳酸钠用量对萤石浮选的影响
Fig. 5　Effect of different sodium carbonate dosage on fluorite flotation

2.3.2　粗选抑制剂用量

为了实现对给矿中脉石矿物的有效抑制，抑制剂采用改性水玻璃和腐殖酸钠的组合药剂[7]。改性水玻璃对给矿中的石英、方解石具有较强的选择性抑制作用，改性水玻璃中含有比水玻璃中更多的 H_2SiO_3、$HSiO^{3-}$、$SiO_2(OH)^{2-}$组分，在酸根离子的存在下，H_2SiO_3 胶粒可以牢固地黏附在方解石的表面上，并且有很高的吸附量。这使得石英、方解石的亲水性得到了加强，从而达到了对石英、方解石抑制的效果。此外，改性水玻璃还可以产生一种脆化的消泡作用，有助于泡沫的二次富集作用，从而达到了选择性除杂的目的。在固定调整剂碳酸钠用量为 200 g/t、捕收剂 YK−6 用量为 300 g/t 的条件下，进行抑制剂的用量实验，实验结果见图 6。

由图 6 实验结果可知，随着组合抑制剂用量的增加，精矿中 CaF_2 的品位逐渐升高，而 CaF_2 的回收率呈先上升后下降的趋势。当组合抑制剂的用量为 300+100 g/t 时，精矿中 CaF_2 的回收率最高（达 79.34%），CaF_2 品位 98.75%，因此确定组合抑制剂改性水玻璃+腐殖酸钠的用量为 300+100 g/t。

2.3.3　粗选 YK−6 用量

在萤石浮选中，应用最为广泛的是以油酸为代表的脂肪酸及其衍生物[8]，这类药剂的原材料廉价易得，而且产量也很高，因此用途很广。本次选矿实验的萤石捕收剂采用 YK−6，是一种改性的脂肪酸类捕收剂。在固定调整剂用量为 200 g/t、抑制剂用量为 300+100 g/t 的条件下，进行捕收剂 YK−6 用量的条件实验，YK−6 用量分别为 200、300、400、500 g/t，实验结果如图 7 所示。

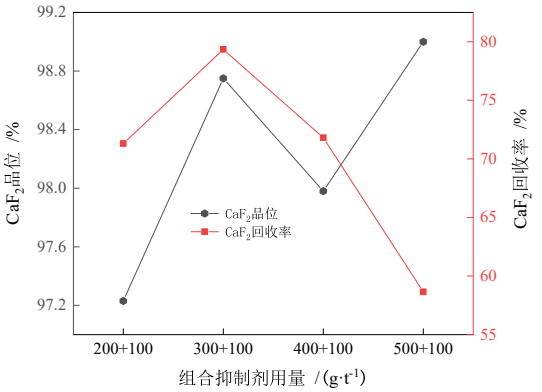

图 6　不同抑制剂用量对萤石浮选的影响
Fig. 6　Effect of different dosage of depressants on fluorite flotation

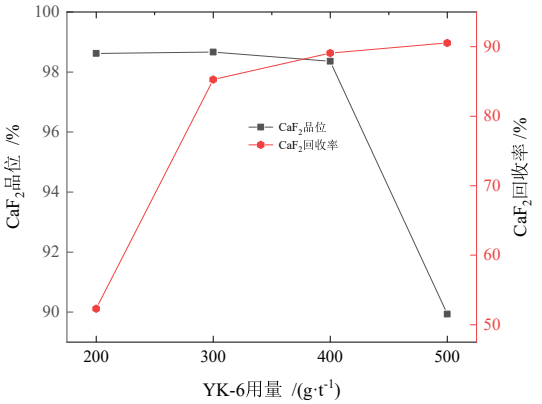

图 7　不同捕收剂用量对萤石浮选的影响
Fig. 7　Effect of different collector dosage on fluorite flotation

由图 7 实验结果可知，随着捕收剂用量的增加，萤石精矿的回收率也逐渐增加，精矿中 CaF_2 的品位呈先上升后下降，当 YK−6 用量为 400 g/t 时，CaF_2 的品位和回收率最佳，CaF_2 品位 98.36%、回收率为 89.09%，因此确定 YK−6 用量为 400 g/t。

2.4　全流程闭路实验

在开路实验的基础上进行闭路实验。在开路实验中，稀土磁选的两个中矿均夹带了一部分的萤石，而稀土精矿中的萤石含量极少，通过闭路实验，可增加萤石的回收率。将磁选的两个中矿合并返回到给矿中，闭路实验流程如图 8 所示，闭路实验的结果见表 3。

由表 3 实验结果可知，通过闭路实验，可获得稀土含量为 66.32%、稀土回收率为 80.01% 的稀土精矿；获得 CaF_2 含量为 98.29%、CaF_2 回收率为 91.69% 的萤石精矿，该选矿工艺很好地实现了对稀土矿物以及萤石的综合回收。

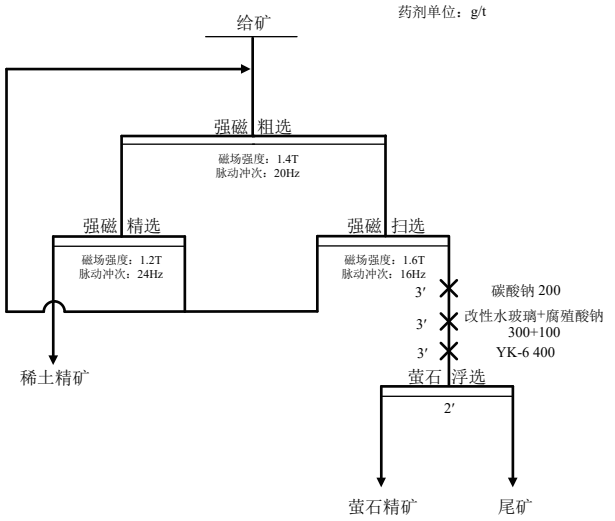

图 8　闭路实验流程
Fig. 8　Closed-circuit test process

表 3　闭路实验结果　　/%
Table 3　Closed-circuit test results

产品名称	产率	品位		回收率	
		REO	CaF_2	REO	CaF_2
稀土精矿	6.85	66.32	7.99	80.01	0.60
萤石精矿	84.81	1.23	98.29	18.37	91.69
尾矿	8.34	1.10	84.04	1.62	7.71
给矿	100.00	5.68	86.92	100.00	100.00

3　结论

(1)该矿石中的主要有价成分为稀土氧化物以及萤石, 含量分别为 5.85% 和 85.69%, 脉石矿物主要为石英和方解石, 含量较少。

(2)稀土强磁粗选的最佳场强磁感应强度为 1.4 T, 适宜的脉冲频数为 20 Hz。萤石浮选的最佳条件为: 调整剂碳酸钠用量为 200 g/t、组合抑制剂改性水玻璃+腐殖酸钠用量为 300+100 g/t、捕收剂 YK−6 的用量为 400 g/t。

(3)稀土的选别采用“一次粗选一次精选一次扫选”的磁选流程, 而萤石的选别则只需经过一次浮选作业。通过闭路实验可获得稀土含量为 66.32%、稀土回收率为 80.01% 的稀土精矿, 以及 CaF_2 含量为 98.29%、CaF_2 回收率为 91.69% 的萤石精矿, 各项指标均良好, 该选矿工艺很好地实现了对稀土矿物以及萤石的综合回收。

参考文献:

[1] 刘琦, 周芳, 冯健, 等. 我国稀土资源现状及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 76−83.
LIU Q, ZHOU F, FENG J, et al. Status of rare earth resources and progress of mineral processing technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 76−83.

[2] 李育彪, 杨旭. 萤石浮选药剂及浮选机理研究进展[J]. 金属矿山, 2022(10): 122−129.
LI Y B, YANG X. Research progress of fluorite flotation reagents and flotation mechanism[J]. Metal mine, 2022(10): 122−129.

[3] 李育彪, 杨旭. 我国萤石资源及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 49−58.
LI Y B, YANG X. Progress of fluorite resources and beneficiation technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 49−58.

[4] 傅太宇, 李葆华, 董晓燕, 等. 我国稀土矿床分布、分类及特征分析[J]. 河南科技, 2015(14): 124−126.
FU T Y, LI B H, DONG X Y, et al. Distribution, classification and characteristics of rare earth deposits in China[J]. Henan Science and Technology, 2015(14): 124−126.

[5] 李丽匣, 刘廷, 袁致涛, 等. 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, et al. Advances in fluorite ore beneficiation technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015(6): 46−53.

[6] 俞献林, 杨长安. 湖南某方解石型萤石矿浮选实验研究[J]. 现代矿业, 2022, 38(8): 174−177.
YU X L, YANG C G. Experimental study on flotation of a calcite fluorite ore in Hunan[J]. Modern Mining, 2022, 38(8): 174−177.

[7] 窦源东, 张全明, 唐俊杰, 等. 改性水玻璃在含高岭土复杂萤石浮选中的综合应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(5): 130−136.
DOU Y D, ZHANG Q M, TANG JUNJIE, ETC. Comprehensive application of modified water glass in flotation of complex fluorite containing kaolin[J]. Nonferrous metals(mineral processing part), 2022(5): 130−136.

[8] 曹海英. 萤石与方解石及石英的浮选分离[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
CAO H Y. Flotation separation of fluorite from calcite and quartz[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.

Experimental Study on Separation of Fluorite and Rare Earth from a REO-CaF_2 Middlings in Sichuan

LI Jiawen[1,2,3], XIE Xian[1,2,3], YANG Bing[4], ZHANG Yu[4], DU Jiaao[4], WU Yuyao[1,2,3]

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093 , China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean, Utilization, Kunming 650093, China;
3. National & Reglonal Engineering Research Center for green comprehensive Utilization of Gangue Resources from Metal Mines, Kunming 650093, China;
4. Zhongxi(Liangshan) Resources Comprehensive Utilization Co., Ltd., Liangshan 615601, China

Abstract: The rare earth oxide (REO) content of a fluorite and rare earth mixed ore from Sichuan is 5.85%, the fluorite content is 85.69%, and there are a small amount of quartz, calcite, and other gangue minerals. To achieve effective separation and comprehensive recovery of two valuable minerals, based on their differences in properties, the rare earth magnetic separation−fluorite flotation process was implemented. Following the magnetic separation process of "one stage roughing, one stage cleaning, and one stage scavenging" a rare earth concentrate with a REO content of 66.32% and a rare earth recovery of 80.01% was obtained. The rare earth magnetic separation tailings were treated with 200 g/t of sodium carbonate, a combined inhibitor consisting of modified water glass and sodium humate at 300 and 100 g/t, respectively, and 100 g/t of modified fatty acid collector YK−6. Through a single−stage flotation operation, a fluorite concentrate with CaF_2 content of 98.29% and CaF_2 recovery of 91.69% was obtained, with all indices meeting satisfactory levels.

Keywords: rare earth; magnetic separation; fluorite; flotation; comprehensive recovery

引用格式: 李加文, 谢贤, 杨兵, 张裕, 杜嘉澳, 吴雨瑶. 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 Jiawen, XIE Xian, YANG Bing, ZHANG Yu, DU Jiaao, WU Yuyao. Experimental study on separation of fluorite and rare earth from a REO-CaF_2 middlings in Sichuan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 19−24.

投稿网址: http://kcbhyly.xml-journal.net E-mail: kcbh@chinajoumal.net.cn