

四川大陆槽稀土尾矿回收萤石实验

周政¹, 欧阳安妮¹, 熊文良¹, 夏小洪², 杨伟², 谢志远², 朱英江³

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川省稀土技术创新中心, 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川 成都 610041; 2. 四川省地质矿产(集团)有限公司, 四川 成都 610062; 3. 四川和地矿业发展有限公司, 四川 德昌 615500)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的文章。本文以德昌大陆槽稀土选矿尾矿为研究对象, 开展了萤石回收的选矿实验研究, 确定了该尾矿中萤石回收的“浮选脱硫-混合浮选-萤石、锶钡浮选分离”选矿工艺流程和药剂制度, 在浮选实验中使用了新型捕收剂 MQY 与高效抑制剂 DC-2, 在对萤石高效捕收的同时实现了萤石与脉石矿物的精准分离, 最终全流程实验获得了 CaF_2 品位 94.39%, 回收率 51.41% 的萤石精矿, 实验指标较为理想。本文验证了从大陆槽稀土尾矿中回收萤石具有较好的可行性, 最终确定的选矿工艺流程较为合理, 实验指标较为良好, 可作为大陆槽稀土尾矿中萤石资源利用回收的技术依据。

关键词: 矿物加工工程; 稀土尾矿; 萤石; 混合浮选; 抑制剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.006

中图分类号: TD97;TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)04-0043-07

引用格式: 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 Zheng, OUYANG Anni, XIONG Wenliang, et al. Recovery of fluorite from a low-grade rare earth tailing in sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 43-49.

萤石是国家重要的战略资源, 是工业上氟元素的主要来源, 不仅对传统产业技术进步和产业升级产生重大影响, 而且已经成为发展高端制造、节能环保、新能源等战略性新兴产业不可或缺的关键材料^[1-5]。我国萤石资源储量不足世界15%, 其中单一萤石矿储量较小, 共伴生萤石矿和金属尾矿中萤石储量较大, 难选矿多, 易选矿少, 但萤石的开采、消费和出口量长期居世界首位, 意味着未来我国萤石的安全保障将面临较为严峻态势^[6-9]。随着国民经济的快速发展, 高品质萤石资源日益减少, 亟需针对低品位伴生萤石矿资源进行开发利用^[10]。目前, 我国只有湖南桃林等少数几个矿山伴生型萤石资源已综合回收利用, 柿竹园、白云鄂博等多数矿山都尚未利用。究其原因, 稀土伴生型萤石综合回收面临的难点主要是萤石品位低、含泥量高、粒度分布极不均匀^[11],

因此亟需开展稀土尾矿再选萤石的相关研究。

本次实验主要针对四川大陆槽稀土选矿尾矿开展萤石资源的回收实验研究, 样品中 CaF_2 含量为 15.71%, 同样具有萤石品位低、单体解离度较差、连生体较多的特点, 针对这种情况, 实验采用磨矿-混合浮选-分离浮选-萤石精选的选别流程, 最终获得了 CaF_2 品位 94.39%、回收率 51.41% 的萤石精矿, 实验指标比较理想, 验证了从大陆槽稀土尾矿中回收萤石具有较好的可行性, 不仅可以提高资源的综合利用率, 还可以减少尾矿排放量, 具有显著的经济和环境效益, 对保障我国萤石资源安全具有重要意义^[12]。

1 实验原料和实验方案

1.1 实验原料

实验所用尾矿取自四川某稀土选厂, 为确定

收稿日期: 2023-06-12

基金项目: 四川省科技计划项目 (2023ZDZX0005、2022ZHCG0124、2022JDR0355、2022ZYD0126)

作者简介: 周政 (1990-), 男, 硕士, 主要从稀土矿物资源清洁高效利用研究。

通信作者: 欧阳安妮 (1999-), 女, 硕士, 主要从稀土矿物加工与综合利用研究。

实验样品中各元素的含量，对该矿石进行了化学多元素分析，分析结果见表 1。

由表 1 结果可知，样品中 CaF_2 含量为 15.71%， SrO 含量为 17.25%， TREO 含量为 1.17%，表明该矿中主要有价矿物为萤石，其次为锶钡矿物，含少量稀土矿物，除了萤石矿物进行选矿回收外，尾矿

中伴生的稀土矿物和锶矿物也可以考虑综合回收利用。样品中 SiO_2 含量较高，为 12.51%，表明尾矿中主要脉石矿物为硅酸盐类矿物。样品中 S 含量为 1.31%，表明矿石中含有部分硫化矿，硫化矿可浮性较好，会进入浮选精选中从而影响萤石精矿质量，所以在后续浮选实验中需要加入除硫作业。

表 1 样品化学多项分析结果/%

Table 1 Results of chemical multi-element analysis of the samples														
TREO	SrO	CaF ₂	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	S	K ₂ O	MnO	Ti	Na ₂ O	Zn	Pb
1.17	17.25	15.71	5.61	12.51	4.12	0.51	2.61	1.31	1.92	0.09	0.05	0.63	0.03	0.31

1.2 实验方案

根据尾矿中萤石矿物的物化性质，综合考虑尾矿中其他有用矿物如稀土、天青石、重晶石等，充分利用这几种矿物在不同选矿工艺过程中富集的共性，通过自主研发的复配脂肪酸皂捕收剂，实现萤石、稀土、重晶石同步富集，获得矿物纯度高的混合精矿并抛除大部分脉石，再利用其差异性，通过自主研发碱土金属盐矿物高效抑制制剂，实现萤石与天青石、重晶石的精准分离。

2 选矿实验

2.1 筛分分析

为分析矿样的粒度组成，考查不同粒级中萤石的分布率，对样品开展了筛分分析并对各个粒级的矿样进行化验，筛分分析结果见表 2。

表 2 样品筛分分析结果

Table 2 Results of screen analysis of the samples			
粒级/mm	产率/%	萤石品位/%	分布率/%
+0.15	41.21	14.19	37.65
-0.15+0.074	20.38	16.37	21.48
-0.074+0.045	11.29	17.04	12.39
-0.045+0.031	7.92	17.82	9.09
-0.031	19.20	15.69	19.40
给矿	100.00	15.53	100.00

由表 2 结果可看出，各个粒级的萤石品位波动不大，未出现在某一粒级富集的现象，-0.074 mm 矿物占比只有 38.4% 左右，矿物粒度整体偏粗，萤石单体解离度较差，需要对原矿进行磨矿，以增加萤石的单体解离度。

2.2 萤石混合浮选实验

2.2.1 磨矿细度实验

磨矿是以解离有用矿物和脉石矿物为目的，

使有用矿物和脉石矿物在磨矿过程中得到充分解离，提高后续选别作业的可选性。磨矿作业一方面决定着分选矿物的粒度分布特征和单体解离度，另一方面也直接影响着分选作业的分选效果，因此合理的磨矿细度是分选的关键^[13]。固定浮选药剂条件，考查不同磨矿细度对萤石浮选的影响。实验流程见图 1，实验结果见图 2。

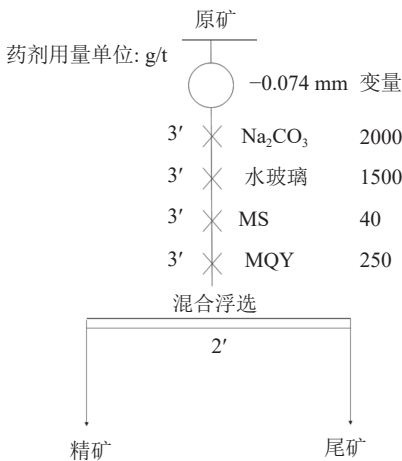


图 1 实验原则流程

Fig.1 Test flow of grinding fineness

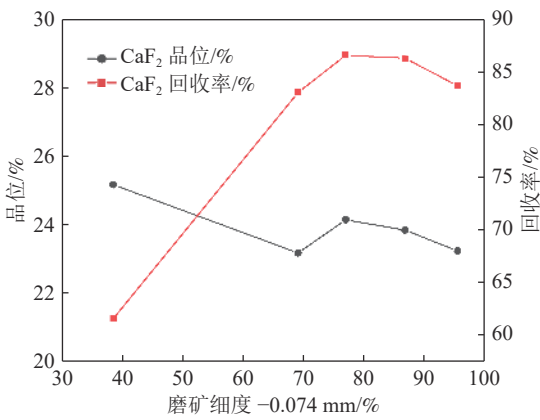


图 2 磨矿细度实验结果

Fig.2 Test results of grinding fineness

由图2可看出,随着磨矿细度的增加,精矿品位变化不大,回收率则呈先增加后降低的趋势,可见过细的磨矿细度恶化了浮选指标;当磨矿细度为-0.074 mm 86.66%时浮选效果较好,萤石的回收率为86.33%。

2.2.2 抑制剂用量实验

结合尾矿的多元素分析与尾矿的工艺矿物学性质看出,该尾矿中主要的脉石矿物为含硫、钙硅类矿物以及部分黏土矿物,其中硫化矿物以黄铁矿为主,可直接进行浮选抛尾处理。对于钙硅类脉石及黏土,使用碳酸钠+水玻璃+木素的复合抑制剂对其抑制。采用控制变量法,分别对混合浮选中使用的碳酸钠、水玻璃、木素进行药剂用量实验。

碳酸钠对碳酸盐类矿物有较好的抑制作用^[14],由于该矿中碳酸盐类脉石较多,所以在实验中碳酸钠的用量也较大,实验流程见图1,实验结果见图3。由实验结果看出,在碳酸钠用量小于1 800 g/t时,随着碳酸钠用量的增加,萤石的回收率变化不大。药剂用量超过1 800 g/t后萤石的产率与回收率都明显降低,可见过量的碳酸钠对萤石矿物产生了一定的抑制作用,综合考虑,选择碳酸钠用量为1 800 g/t。

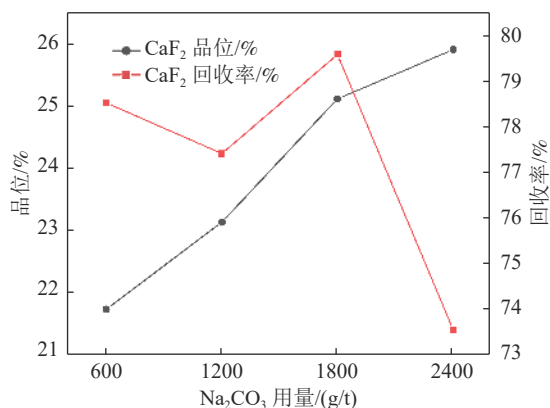


图3 碳酸钠用量实验结果
Fig.3 Test results of sodium carbonate dosage

在确定了碳酸钠用量的基础上,开展了水玻璃(SB)用量实验,实验结果见图4。实验结果表明水玻璃用量在1 500 g/t以内时,随着药剂用量的增加,萤石精矿品位逐渐上升,回收率基本稳定;当水玻璃用量超过1 500 g/t后,虽然萤石品位仍有提高但回收率下降比较明显。因此,水玻璃的用量选择1 500 g/t较为适宜。

木素(MS)作为一种常用的抑制剂,对大多

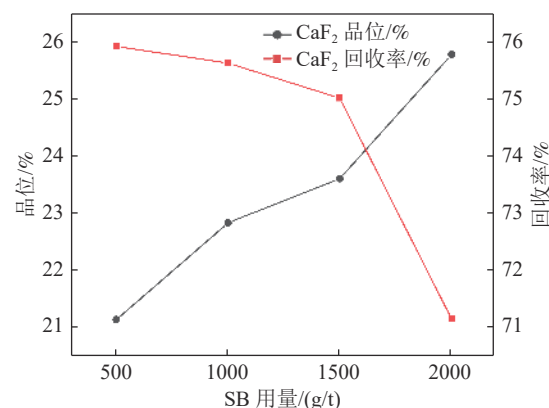


图4 水玻璃用量实验结果
Fig.4 Test results of sodium silicate dosage

数矿物均有一定的抑制效果,使用木素主要用来抑制矿物中硫及其他可浮性较好的云母、黏土等矿物。木素的实验结果见图5。由图5可知,随着木素用量的增加,精矿的产率逐渐降低,品位逐渐升高;当木素用量大于60 g/t时,精矿回收率明显降低,可见过量的木素会对萤石产生抑制作用。因此,选择木素的用量为60 g/t较为合适。

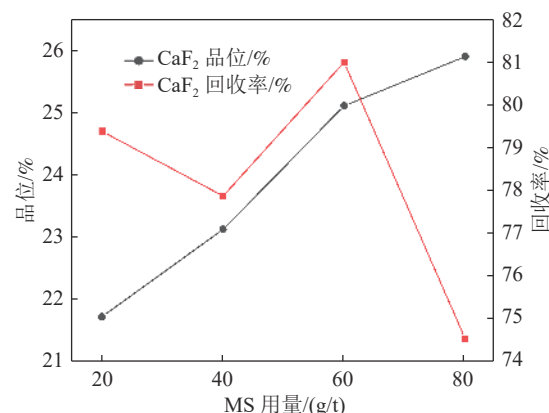


图5 木素用量实验结果
Fig.5 Test results of lignin dosage

2.2.3 捕收剂用量实验

在确定抑制剂用量的基础上进行了捕收剂的用量实验。实验所用捕收剂为自主研发的高效脂肪酸类捕收剂MQY,该捕收剂对氧化类矿物有着良好的捕收效果^[15]。为确定合适的捕收剂用量,以100 g/t为起点50 g/t为梯度逐级进行条件实验,以精矿中萤石的品位与回收率作为考量指标,实验结果见图6。图6实验结果表明,捕收剂用量低于250 g/t时,随着捕收剂的用量增加,萤石的品位略有下降,回收率逐渐升高,当捕收剂用量达到300 g/t时,回收率提高较少但精矿品位下降较多,综合考虑将捕收剂MQY的用量定为250 g/t。

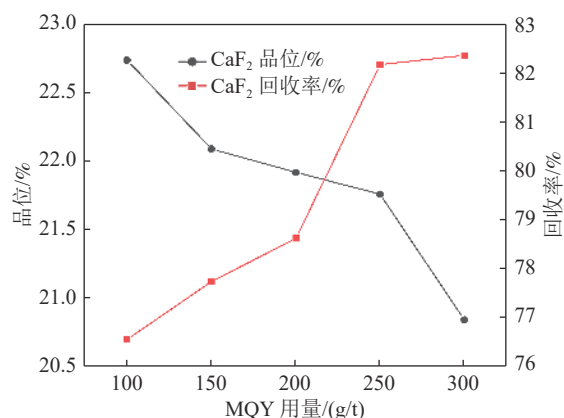


图6 捕收剂用量实验结果
Fig.6 Test results of collector dosage

2.3 萤石分离浮选实验

2.3.1 酸性水玻璃用量实验

酸化水玻璃 (SSB) 为酸性环境中的脉石抑制剂, 用以抑制混合精矿中的脉石与锶钡矿物, 酸化水玻璃的药剂用量实验结果见图 7。实验中硫酸的作用主要是调节矿浆的 pH 值。经过混合浮选, 混合精矿显弱碱性, 矿浆中残存的药剂对萤石与锶钡等矿物的分离有较强的干扰, 使用硫酸将矿浆的 pH 值调节至 6~7, 一定程度上可以消除残存药剂对分离浮选的影响, 同时, 萤石在酸性浮选环境中具有较好的可浮性。在本实验中分离浮选矿浆的 pH 值在 6.5~7 之间。由于精选时矿浆中捕收剂浓度偏低, 需要补加一定量的捕收剂, 实验中确定捕收剂用量为 100 g/t。由酸化水玻璃用量实验结果发现随着酸性水玻璃用量的增加, 萤石的品位逐渐增加, 回收率呈先增加后降低趋势。由实验结果可以看出 SSB 用量超过 200 g/t 后, 酸化水玻璃会对萤石产生一定程度的抑制作用。综合考虑, 选择酸化水玻璃的用量为 200 g/t 较为合适。

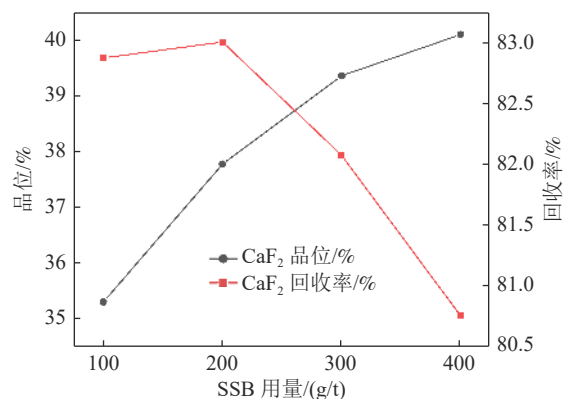


图7 酸化水玻璃 (SSB) 用量实验结果
Fig.7 Test results of SSB dosage

2.3.2 重晶石抑制剂用量实验

DC-2 为成都综合所自主研发的高效重晶石抑制剂, 以聚羧酸盐为主, 该抑制剂的使用可以极大简化萤石与碱土金属盐类矿物的分离工艺。对 DC-2 进行用量实验, 药剂用量从 150 g/t 开始实验, 药剂用量梯度为 150 g/t, 实验结果见图 8。从图 8 可以看出, 随着 DC-2 用量的增加萤石的品位逐渐升高, 而回收率逐渐降低。当 DC-2 的用量达到 450 g/t 时萤石的品位较高, 回收降低不明显, 随着药剂用量的增加也未出现明显的过抑制现象。综合考虑 DC-2 的用量为 450 g/t。

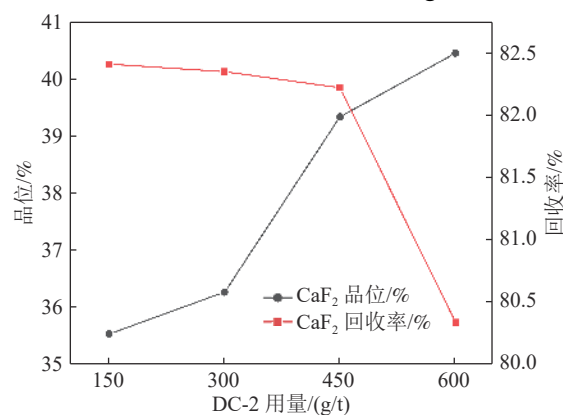


图8 抑制剂 DC-2 用量实验结果
Fig.8 Test results of inhibitor DC-2 dosage

通过分离浮选药剂制度条件实验说明酸化水玻璃 (SSB) 与 DC-2 可以有效的实现萤石与锶钡等矿物的分离, 分离浮选实验中, 萤石的作业回收率均在 80% 以上, 对萤石的回收效果较为理想。经过分离浮选后萤石的品位可达到 35% 以上, 分离与富集效果明显。

2.4 闭路实验

参考确定的混合浮选、分离浮选较佳药剂用量, 确定了实验稀土矿浮选工艺精扫选的药剂用量, 并进行了浮选开路实验, 以检验药剂制度的合理性。在开路实验的基础上, 又进行了入浮物料的浮选闭路实验研究, 以查明中矿返回对浮选指标的影响, 调整因中矿循环引起的药剂用量变化, 检查和校对所拟定的浮选流程, 确定可能达到的浮选指标。由于混合浮选阶段中矿返回量大, 返回的中矿中黏土类矿物较多, 容易恶化矿浆环境, 在闭路实验中根据矿浆情况对捕收剂的用量进行微调, 将混合浮选 MQY 用量由 450 g/t 降低为 300 g/t; 精选作业部分根据矿物性质与矿浆状况适当的调整了药剂用量, DC-2 用量由 450 g/t 降低到 300 g/t。浮选闭路实验流程及数质量流程见图 9, 实验结果

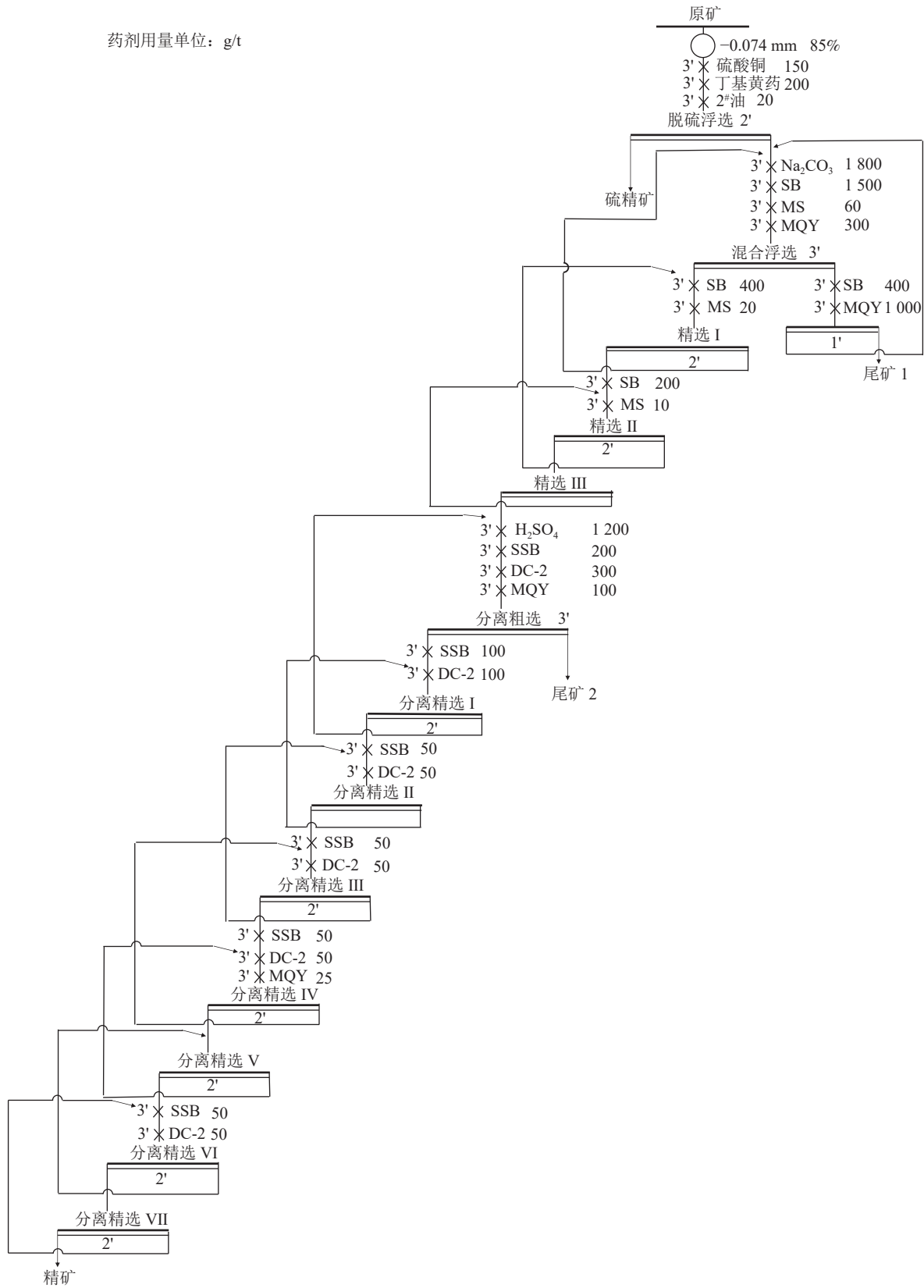


图 9 闭路实验流程

Fig.9 Flotation process of the closed-circuit test

见表 3。

闭路实验中，尾矿 I 中的萤石品位降低到 4% 以下。尾矿 I 中萤石的损失率仅为 16%，萤石精矿中萤石的回收率超过了 50%，获得了品位 94.68%，回收率 51.41% 的萤石精矿，浮选效果良好。

表 3 闭路实验结果			
Table 3 Results of the closed-circuit test			
产品名称	产率/%	CaF ₂ 品位/%	CaF ₂ 回收率/%
硫精矿	1.59	15.38	1.61
萤石精矿	8.21	94.68	51.41
尾矿 I	65.61	3.70	16.07
尾矿 II	21.32	14.79	20.88
原矿	100.00	15.61	100.00

3 结 论

(1) 原矿中萤石的品位为 15.71%，主要脉石矿物有硫化矿物、碳酸盐、硅酸盐以及黏土矿物。根据矿石性质，采用浮选工艺对萤石进行回收，进行了混合浮选及分离浮选相关条件实验，确定了较佳的药剂制度及药剂用量，但由于混合浮选阶段中矿返回量大，返回的中矿中黏土类矿物较多，容易恶化矿浆环境，在闭路实验中根据矿浆情况对捕收剂的用量进行微调。

(2) 闭路实验最终选矿流程为：采用一段磨矿后优先除硫；除硫后采用混合浮选-分离浮选的浮选工艺，混合浮选加入碳酸钠、水玻璃和木素作为抑制剂用以抛除大部分脉石矿物，配合脂肪酸类捕收剂 MQY 同步捕收萤石和锆钽矿物；分离浮选阶段采用硫酸调节矿浆 pH 值至弱酸性，采用酸化水玻璃和高效重晶石抑制剂 DC-2 实现萤石与锆钽等矿物的精准分离。

(3) 采用上述流程实验可获得 CaF₂ 品位 94.39%、回收率 51.41% 的萤石精矿，实验指标比较理想。

参考文献：

[1] 赵鹏, 郑厚义, 张新, 等. 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, et al. Current situation and development suggestions of fluorite industry resources in China[J]. Chemical Mineral Geology, 2020, 42(2):178-183.

[2] 刘忠义, 马子龙, 刘杰, 等. 含云母方解石型萤石矿的浮选

柱分选实验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):60-64.

LIU Z Y, MA Z L, LIU J, et al. Experimental research on flotation column separation of micaceous calcite-type fluorite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):60-64.

[3] 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. Resesrch progress and prospect of flotation of associated fluorite minerals[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):1-7

[4] 冯青舒, 陈文胜, 王舰, 等. 从湖南某钨多金属矿尾矿中回收伴生萤石实验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1):68-71.

FENG Q S, CHEN W S, WANG J, et al. Experimental study on recovery of associated fluorite from tailings of a tungsten polymetallic mine in Hunan[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2022, 42(1):68-71.

[5] 吴迪, 王洪岭, 孟庆波, 等. 内蒙古某多金属矿尾矿回收萤石实验研究[J]. 矿产综合利用, 2022(6):155-158.

WU D, WANG H L, MENG Q B, et al. Experimental research on recovery of fluorite from a polymetallic mine tailings in Inner Mongolia[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(6):155-158.

[6] 汤家焰, 王文才, 祝雯. 白云鄂博尾矿中萤石浮选工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2018, 47(9):22-26.

TANG J Y, WANG W C, ZHU W. Baiyun Obo tailing of fluorite flotation technology research[J]. Journal of Chemical Mineral and Processing, 2018, 47(9):22-26.

[7] 许道刚, 龙冰, 王小生, 等. 高泥尾砂浮选萤石实验研究[J]. 矿产综合利用, 2022(2):150-153.

XU D G, LONG B, WANG X S, et al. Experimental research on reprocessing fluorite from high mud tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):150-153.

[8] 李敬, 张寿庭, 商朋强, 等. 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, et al. Fluorite resource status and strategic value analysis[J]. Mineral Protection and Utilization, 2019, 39(6):62-68.

[9] 王茂原, 熊文良, 张丽军, 等. 稀土尾矿中伴生萤石资源综合利用现状[J]. 稀土, 2022, 43(3):23-33.

WANG M Y, XIONG W L, ZHANG L J, et al. Comprehensive utilization status of associated fluorite resources in rare earth tailings[J]. Rare Earth, 2022, 43(3):23-33.

[10] 付翔, 徐叶果. 某稀土矿尾矿综合回收萤石和重晶石实

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[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(3):72-76.

[11] 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.

[12] 鲍荣华, 刘伟. 我国萤石资源利用状况及对策研究[J]. 国土资源情报, 2013(11):20-24.

BAO R H, LIU W. Research on the utilization status and countermeasures of fluorite resources in China[J]. Land and Resources Information, 2013(11):20-24.

[13] 袁帅. 东鞍山贫赤铁矿石阶段磨选新技术研究[D]. 沈

阳: 东北大学, 2015.

YUAN S. Research on new technology of stage grinding and separation of poor hematite ore in Donganshan[D]. Shenyang: Northeast University, 2015.

[14] SHIMA R, MEHDI I, AKBAR M. Effects of sodium carbonate and calcium chloride on calcite depression in cationic flotation of pyrolusite[J]. [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#), 2017, 27(8):1831-1840.

[15] 周政, 欧阳安妮, 熊文良, 等. 河南某稀土及伴生萤石资源综合利用扩大连续实验[J]. 矿产综合利用, 2023(4):114-121+126.

ZHOU Z, OUYANG A N, XIONG W L, et al. Expanded continuous test for comprehensive utilization of a rare earth and associated fluorite resources in Henan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(4):114-121+126.

Recovery of Fluorite from a Low-grade Rare Earth Tailing in Sichuan

ZHOU Zheng¹, OUYANG Anni¹, XIONG Wenliang¹, XIA Xiaohong², YANG Wei², XIE Zhiyuan²,
ZHU Yingjiang³

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Technical Innovation Center of Rare Earth Resources, China Geological Survey, Chengdu 610041, Sichuan, China; 2. Sichuan Geological and Mineral Resources Group Co., Ltd., Chengdu 610062, Sichuan, China; 3. Sichuan Hedi Mining Industry Development Co., Ltd., Dechang 615500, Sichuan, China)

Abstract: This is an article in the field of mining processing engineering. This article takes Dechang Daluchao rare earth mineral processing tailings as the research object, conducts a beneficiation test study on fluorite recovery, and determines the beneficiation process flow and reagent of "flotation desulphurization - mixed flotation - flotation separation of fluorite, strontium and barium" for fluorite recovery. In the flotation test, the new MQY collector and DC-2 high-efficiency inhibitor were used to efficiently capture fluorite while achieving precise separation of fluorite and gangue minerals. In the final full-process test, a fluorite concentrate with a CaF_2 grade of 94.39% and a recovery rate of 51.41% was obtained. The test indicators were relatively ideal. This article tested and verified the feasibility of recovering fluorite from the Daluchao rare earth tailings. The final beneficiation process is reasonable and has good test indicators. It can be used as a technical basis for the utilization and recovery of fluorite resources in the Daluchao rare earth tailings.

Keywords: Mining processing engineering; Rare earth tailings; Fluorite; Mixed flotation; Inhibitor