河南某萤石-稀土多金属矿选矿工艺研究*

李杰[1,2],祁忠旭[1,2,3],徐世红[3,4],江旭[1,2],朱志伟[1,2]

(1.长沙矿山研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012;
2.湖南省矿山固废综合利用工程技术研究中心, 湖南 长沙 410012;
3.中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
4.中南大学 战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要:为有效解决河南某萤石-稀土多金属矿萤石、稀土与含钙、钡/锶矿物分离和萤石与稀土分离的双重技术难题,以及低品位钼、铅的综合利用问题,开展了选矿工艺研究。该萤石-稀土多金属矿原矿 CaF_2 和 REO 品位分别为 21.73%和 1.56%,伴生钼和铅,品位分别为 0.055%和 0.54%,脉石组分中方解石、重晶石等含量较高,且与萤石、稀土的嵌连关系较密切。采用"先浮选富集钼铅-再回收萤石和稀土"原则工艺和"萤石与稀土混浮"+"磁-重联合分离"的选矿方案,组合使用改性脂肪酸捕收剂 CK-1 和 CK-2,并通过酸化水玻璃强化抑制含钙、钡/锶脉石。全流程闭路试验获得 Pb 品位为 55.12%、Pb 回收率为 33.63%的铅精矿;Mo 品位为 3.28%、Pb 品位为 7.95%,Mo 回收率为 56.86%、Pb 回收率为 13.03%的钼铅中矿;CaF_2 品位为 95.41%、CaF_2 回收率为 79.32%的萤石精矿;REO 品位为 56.83%、REO 回收率为 45.10%的稀土精矿。该工艺实现了萤石、稀土的高效回收和钼、铅的综合利用,为该复杂多金属矿的开发利用提供了技术支撑。

关键词:萤石-稀土多金属矿;选矿工艺;萤石与稀土分离;综合回收

中图分类号:TD955;TD98 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)04-0240-09

Research on the Beneficiation Process of a Fluorite-Rare Earth Polymetallic Ore in Henan Province

LI Jie[1,2], *QI Zhongxu*[1,2,3], *XU Shihong*[3,4], *JIANG Xu*[1,2], *ZHU Zhiwei*[1,2]

(1.Changsha Institute of Mining Research Co., Ltd., Changsha, Hunan 410012, China;
2.Hunan Engineering and Technology Research Center for Comprehensive Utilization of Mine Solid Waste, Changsha, Hunan 410012, China;
3.School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;
4.Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-Containing Mineral Resources of Hunan Province, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: To effectively solve the dual technical problems of separation of fluorite, rare earth and minerals containing calcium, barium/strontium separation and separation of fluorite and rare earth in a fluorite-rare earth polymetallic ore in Henan Province, as well as the comprehensive utilization of low-grade molybdenum and lead, the beneficiation process was studied. The grade of CaF_2 and REO in the fluorite-rare earth polymetallic ore are 21.73% and 1.56%, respectively, accompanied by molybdenum and lead, and their grades are 0.055% and 0.54%, respectively. The content of calcite and barite in the gangue component is high, and it is closely related to fluorite and rare earth. The principle process of "first flotation enrichment of molybdenum and lead, then recovery of fluorite and rare earth" and the mineral processing scheme of "fluorite and rare earth mixed flotation" + "magnetic-gravity combined separation" were adopted. Modified fatty acid collectors CK-1 and CK-2 were used in combination, and calcium, barium/strontium gangue was strengthened and inhibited by acidified water glass. The whole process closed circuit test obtained lead concentrate with a Pb grade of 55.12% and a Pb recovery rate of 33.63%; molybdenum lead intermediate ore with a Mo grade of 3.28%, a Pb grade of 7.95%, a Mo recovery rate of 56.86%, and a Pb

* **收稿日期**:2025-07-11
基金项目:国家自然科学基金项目(U23A20602)
作者简介:李杰(1991—),男,河南信阳人,硕士,工程师,主要从事选矿工艺及药剂研发工作。E-mail:1021773179@qq.com

recovery rate of 13.03%; fluorite concentrate with a CaF_2 grade of 95.41% and a CaF_2 recovery rate of 79.32%; rare earth concentrate with a REO grade of 56.83% and a REO recovery rate of 45.10%. The process realizes the efficient recovery of fluorite and rare earth and the comprehensive utilization of molybdenum and lead, which provides technical support for the development and utilization of the complex polymetallic ore.

Key words: Fluorite-rare earth polymetallic ore, Beneficiation process, Separation of fluorite and rare earth, Comprehensive recovery

0 引言

萤石作为一种战略性非金属矿产,是自然界中唯一能够大规模提供氟元素的来源,广泛应用于氟化工、冶金、建材、新能源等领域[1]。稀土是17种金属元素的统称,包括镧系15种元素和钪、钇,在高端制造、电子信息、国防军工等领域的战略价值不可替代[2-3]。萤石-稀土多金属矿床是提取萤石、稀土和钨、锡、铅锌等有价组分的重要资源,主要分布在内蒙古、湘赣粤和滇川等地区[4-6]。萤石主要采用浮选法进行回收,其难点在于其与稀土、方解石、重晶石/天青石等含钙、氟、钡/锶矿物的有效分离。由于这几种矿物表/界面性质趋同,Ca^{2+}、RE^{3+}(稀土离子)和Ba^{2+}/Sr^{2+}活性位点面对脂肪酸类和羟肟酸类捕收剂表现出相近的作用效果,浮选分离难度较大[7-8];同时,矿物间比重存在差异,但共生关系通常较为密切且含泥量大,细粒级稀土重选回收效果差;部分稀土矿物具有弱磁性,或与弱磁性含铁矿物紧密连生,可采用磁选法进行富集或分离回收。鉴于萤石-稀土多金属矿矿石性质的复杂性,通常采用重选、磁选和浮选等多种选矿方法的组合工艺方案[9-11],以实现萤石、稀土和伴生有价组分的充分有效回收。

河南嵩县地区某萤石-稀土多金属矿主要有价组分是萤石和稀土,伴生钼和铅,各组分品位均较低,其中稀土矿物与萤石的嵌布关系较密切,粒度呈不均匀分布特征,细粒级稀土常包裹于萤石中,方解石和黏土矿物含量比较高,矿石性质较为复杂,萤石和稀土的选矿富集与分离回收技术难度较大。为有效支撑该萤石-稀土多金属矿资源的高效开发,基于原矿性质,进行回收萤石和稀土、兼顾钼铅综合利用的选矿工艺研究。通过确定合理的选矿工艺流程和药剂制度,有效解决萤石、稀土与含钙、钡/锶脉石的分离,以及萤石与稀土分离的双重技术难题,分阶段回收钼、铅、萤石、稀土,实现对复杂多金属矿产资源的高效利用。

1 矿石性质

矿样的化学主要元素分析结果见表1,萤石和稀土品位分别为21.73%和1.56%,钼、铅可综合回收。稀土元素配分查定结果见表2,稀土元素主要是镧和铈,两者合计占稀土总量的79.24%,另含少量钕、镨及其他微量稀土元素。钼、铅化学物相分析结果分别见表3和表4,钼主要以氧化钼的形式赋存在钼铅矿中,铅主要以硫化铅和氧化铅的形式赋存在方铅矿和钼铅矿中。钼、铅赋存状态较为复杂,钼铅矿的天然可浮性差、表面易氧化-亲水,现阶段较难实现经济有效的回收。矿样矿物组成分析结果见表5,脉石矿物中方解石、重晶石含量较高,会对稀土及萤石的回收产生不利影响。矿样矿物光学显微镜分析结果见图1,由图1可以看出,萤石、稀土矿物的嵌连关系较密切,且多与重晶石、方解石等脉石紧密镶嵌或呈细粒被包裹,萤石与稀土的富集与分离回收难度较大。

表1 矿样化学主要元素分析结果

Table 1 Chemical main element analysis results of the ore sample %

CaF_2	REO	Mo	Pb	SiO_2	K_2O	Na_2O
21.73	1.56	0.055	0.54	44.75	1.12	0.097
$CaCO_3$	$BaSO_4$	$SrSO_4$	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5
12.20	6.19	1.71	2.11	0.85	1.85	0.11
TiO_2	Mn	S	As	Th	U	总C
0.048	0.22	1.22	0.001 2	0.005 5	0.001 3	1.62

注:REO为稀土元素氧化物。

表2 矿样稀土元素配分

Table 2 REE distribution of the ore sample %

La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7
28.66	50.58	4.22	12.98	0.74	0.32	0.78	0.11
Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3	
0.24	0.032	0.081	<0.01	0.076	<0.01	1.17	

表3 矿样钼化学物相分析结果

Table 3 Chemical phase analysis results of molybdenum in the ore sample %

相别	钼含量	钼分布率
硫化钼	0.011	20.00
氧化钼	0.044	80.00
总 钼	0.055	100.00

表 4 矿样铅化学物相分析结果

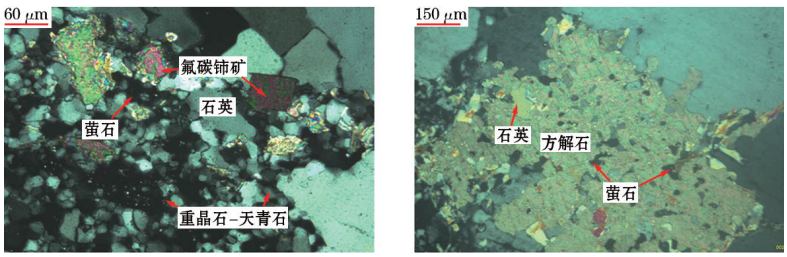
Table 4 Chemical phase analysis results of lead in the ore sample %

相别	铅含量	铅分布率
硫化铅	0.25	46.30
氧化铅	0.22	40.74
铅铁矾	0.05	9.26
硫酸铅(铅矾)	0.02	3.70
总 铅	0.54	100.00

表 5 矿样矿物组成分析结果

Table 5 Mineral composition analysis results of the ore sample %

萤石	氟碳铈矿	氟碳钙铈矿	铈褐帘石	铈独居石	辉钼矿
21.73	1.82	0.63	0.88	0.02	0.021
方铅矿	白铅矿	铅矾	钼铅矿	黄铁矿	重晶石
0.28	0.11	0.13	0.25	0.14	6.19
天青石	石英	长石	辉石	闪石	云母
1.71	43.52	4.78	0.42	0.34	3.01
方解石	白云石	绿泥石	磷灰石	金红石	其他
11.75	0.86	0.55	0.18	0.13	0.549



(a) 氟碳铈矿与细小石英、萤石、重晶石-天青石紧密镶嵌 (b) 细小石英、萤石包裹于粗粒方解石

图 1 矿样矿物光学显微镜分析结果

Fig.1 Optical microscope analysis results of the ore sample

2 选矿试验设计

2.1 试验方法与设备

磨矿采用锥形球磨机,单次磨矿量为 600 g,磨矿质量浓度为 66.67%;浮选采用 1.5 L、1.0 L、0.5 L 的 XFD-Ⅳ型单槽浮选机,浮选质量浓度为 25%～35%;磁选采用 SLON-100(1.75 T)周期式磁选机,磁场强度为 1.0～1.5 T;重选采用 LY-1100×500 型摇床;将各选矿试验的精矿和尾矿产品过滤、烘干后称重、制样,化验主要元素品位,计算选矿回收率。

2.2 试验药剂

试验中使用的硫化钠、石灰、煤油、25# 黑药、丁基黄药、2# 油、水玻璃、活性炭、改性脂肪酸捕收剂 CK-2 和 CK-1 均为工业品,硫酸、碳酸钠和油酸均为化学纯试剂。

3 试验结果分析与讨论

3.1 原则选矿工艺选择

原矿中有用组分可分为两类:钼和铅、萤石和稀土。需要脱除的脉石主要是石英、长石、云母、方解石和重晶石等。萤石和稀土矿物可采用脂肪酸类或羟肟酸类捕收剂浮选富集,但需要预先分出硫化矿,以避免其对萤石和稀土精矿质量造成影响[12-13]。因此,制定原则选矿工艺方案为“先浮选富集钼铅-再回收萤石和稀土”。该工艺难点在于萤石和稀土的分离,两种矿物浮选性质相近[14],且稀土矿物具有一定弱磁性,若采用预先浮选稀土、再浮选萤石的方案,需先对萤石进行强化抑制,再对其解抑活化,工艺流程和药剂制度较复杂,且成本较高。因此,本研究根据稀土和萤石的性质差异,采用磁选与浮选有机组合[15-16],重点考虑两种分离方案:一是“优先磁选稀土-再浮选萤石”;二是“萤石与稀土混浮-再磁选分离”。

按照原则工艺方案,在磨矿细度－0.074 mm 占比为 65%的条件下,开展稀土与萤石分离工艺对比试验。其中,钼铅混浮采用“一粗一扫”流程,以 25# 黑药＋丁基黄药＋2# 油为捕收剂,稀土磁选磁场强度为 1.4 T,萤石浮选采用“一粗四精”流程,碳酸钠＋水玻璃调浆,油酸为捕收剂。试验分别得到钼铅、稀土和萤石粗精矿以及萤石中的矿产品,主要考察 CaF_2 和 REO 的走向,试验结果见表 6。试验结果表明,采用“萤石与稀土混浮-再磁选分离”工艺,稀土粗精矿 REO 品位与回收率均较高,萤石粗精矿 CaF_2 品位达到 92%以上,且该工艺下不需要中间浓缩作业,可减少强磁入选物料,技术指标与经济性均更优。因此,选择该稀土与萤石分离工艺,拟定的原则选矿工艺流程如图 2 所示。

表 6 稀土与萤石分离工艺对比试验结果

Table 6 Comparison test results of rare earth and fluorite separation process

%

分离工艺	产品名称	产率	品位		回收率	
			CaF_2	REO	CaF_2	REO
优先磁选稀土-再浮选萤石	钼铅粗精矿	8.36	12.72	0.70	4.90	4.07
	稀土粗精矿	2.25	20.05	20.32	2.08	31.78
	萤石粗精矿	9.38	90.31	5.41	39.05	35.27
	萤石中矿	19.64	48.79	1.07	44.17	14.61
	尾矿	60.37	3.52	0.34	9.80	14.27
	原矿	100.00	21.69	1.44	100.00	100.00
萤石与稀土混浮-再磁选分离	钼铅粗精矿	8.49	12.70	0.73	5.10	4.25
	稀土粗精矿	1.33	30.18	38.97	1.90	35.56
	萤石粗精矿	8.96	92.80	3.59	39.35	22.07
	萤石中矿	20.41	45.91	1.68	44.35	23.52
	尾矿	60.81	3.23	0.35	9.30	14.60
	原矿	100.00	21.13	1.46	100.00	100.00

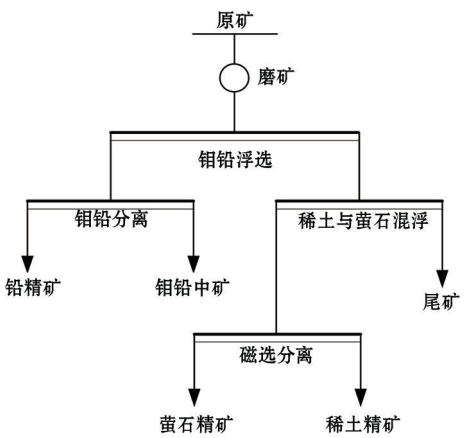


图 2 拟定的原则选矿工艺流程

Fig.2 Proposed principle mineral processing process flow

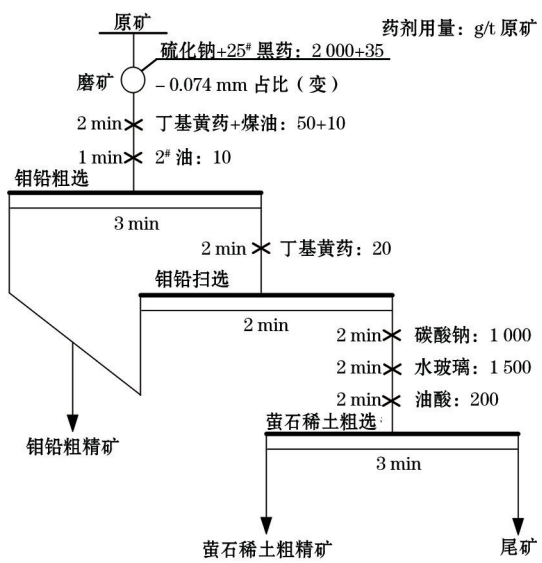


图 3 磨矿细度试验流程

Fig.3 Grinding fineness test process

3.2 磨矿细度试验

原矿中主要目的矿物种类多,粒度分布不均匀,需要综合选择适宜的磨矿细度以确保大部分有用矿物充分解离,同时尽量减少过磨现象。磨矿细度试验流程如图 3 所示,试验结果如图 4 所示。试验结果表明,随着磨矿细度增加,Mo、Pb、CaF_2 和 REO 品位均逐渐下降,回收率先升高而后降低。综合考虑金属品位与回收率情况,并结合减少矿物过磨和节约磨矿成本的需求,推荐磨矿细度为-0.074 mm 占 60%(对应磨矿时间为 4.5 min)。此时,钼铅粗精矿中 Mo、Pb 的品位分别为 0.46%、2.34%,回收率分别为 68.26%、60.19%;萤石稀土粗精矿中 CaF_2、REO 品位分别为 58.63%、3.44%,回收率分别为 84.06%、79.34%。

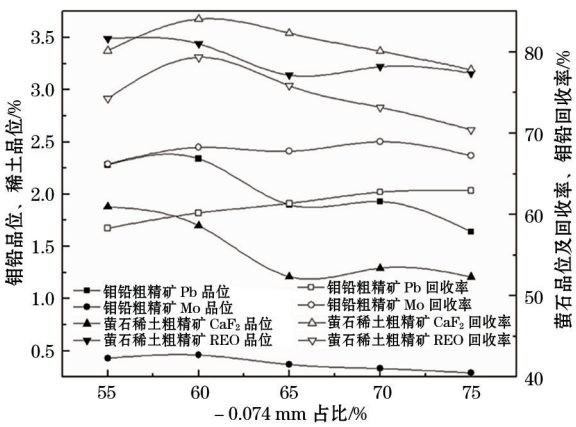


图 4 磨矿细度试验结果

Fig.4 Grinding fineness test results

3.3　钼铅回收试验

3.3.1　钼铅混浮粗选药剂制度试验

原矿中钼、铅矿物种类较多,兼具硫化矿和氧化矿,且含钼铅矿,有效回收难度较大,捕收剂方案对钼铅浮选至关重要。在磨矿细度－0.074 mm 占比为 60%的条件下,使用 25# 黑药且固定钼铅扫选丁基黄药用量为 20 g/t,比较钼铅混浮粗选作业中丁基黄药与煤油不同组合配比的选别效果。试验流程参见图 3,试验结果如图 5 所示。试验结果表明,随着煤油用量的增加,钼铅粗精矿中 Mo 品位整体逐渐增大,Mo 回收率先增加而后降低;Pb 品位呈先增加后降低再增加的趋势,Pb 回收率则先增加而后降低。这主要是由于煤油属于非极性捕收剂,方铅矿和辉钼矿的天然可浮性良好,适量的煤油可促进钼、铅的回收,但过量的煤油会降低液面表面张力,使浮选泡沫层变薄且易碎,造成已上浮钼、铅二次脱落,从而降低回收率。综合考虑,钼铅混浮粗选作业中丁基黄药与煤油的适宜用量为 50 g/t＋10 g/t,对应钼铅粗精矿中 Mo、Pb 的品位分别为 0.46%、2.34%,回收率分别为 68.26%、60.19%。

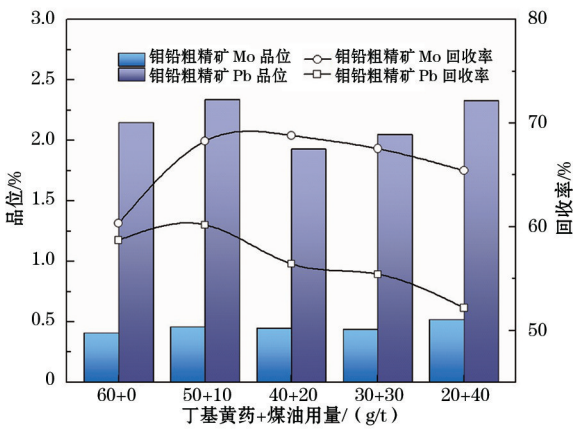


图 5　钼铅混浮粗选作业中丁基黄药与煤油组合配比试验结果

Fig.5　Test results of combination ratio of butyl xanthate and kerosene in the operation of molybdenum lead bulk rough flotation

3.3.2　钼铅浮选闭路试验

研究采用钼铅氧硫混浮方案,通过添加硫化钠对氧化钼铅矿物进行活化,以 25# 黑药、丁基黄药和煤油作为捕收剂,2# 油作为起泡剂,并在浮选槽中直接加入活性炭进行脱药处理,同时添加石灰抑制黄铁矿[17],进行“钼铅氧硫混浮－铅精选”闭路试验。其中,钼铅氧硫混浮作业采用“一粗一扫两精选”流程,铅精选作业采用“一粗一扫三精选”流程。中矿按顺序依次返回,得到铅精矿、钼铅中矿和钼铅尾矿,试验流程如图 6 所示,试验结果见表 7。试验结果表明,钼铅回收闭路试验获得铅精矿 Pb 品位为 55.12%、Pb 回收率为 33.63%;钼铅中矿 Mo 品位为 3.28%、Mo 回收率 56.85%,Pb 品位为 7.95%、Pb 回收率为 13.03%;萤石和稀土在钼铅浮选作业中损失率小于 1%。经显微镜查定,损失在尾矿中的钼、铅主要以钼铅矿形式存在,即可选的钼、铅已得到充分回收。

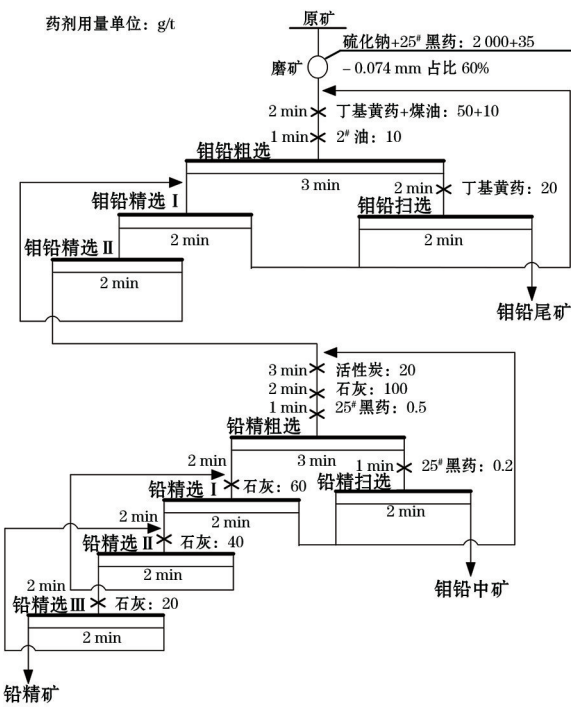


图 6　钼铅浮选闭路试验流程

Fig.6　Closed circuit test process of molybdenum and lead flotation

表 7　钼铅浮选闭路试验结果

Table 7　Closed circuit test results of molybdenum and lead flotation

%

产品名称	产率	品位				回收率			
		Mo	Pb	CaF_2	REO	Mo	Pb	CaF_2	REO
铅精矿	0.35	0.480	55.12	1.02	0.42	3.10	33.63	0.02	0.09
钼铅中矿	0.94	3.280	7.95	13.37	1.09	56.86	13.03	0.58	0.66
钼铅尾矿	98.71	0.022	0.31	21.73	1.57	40.04	53.34	99.40	99.25
原矿	100.00	0.054	0.57	21.58	1.56	100.00	100.00	100.00	100.00

3.4 萤石与稀土回收试验

按照“萤石与稀土混浮-再磁选分离”的技术方案,在萤石稀土混浮作业中,需有效排除含钙、钡/锶等物性相似的脉石,在确保回收率的前提下尽可能提高混合精矿品位。因此,研究针对性研发并筛选出高选择性的萤石稀土浮选捕收剂与脉石抑制剂[18],合理设计了浮选流程结构,以实现快速浮选、减少中矿循环,最终提升浮选效率与选矿指标。

3.4.1 萤石稀土混浮捕收剂种类试验

萤石浮选捕收剂主要为脂肪酸及其皂类,其中以油酸最为常用。在科研及实践中,通过对脂肪酸进行改性或复配,可提高其选择性捕收效果。稀土浮选捕收剂主要为脂肪酸类和羟肟酸类,脂肪酸捕收剂来源广、价格低,但选择性较差,需配合高效抑制剂使用;羟肟酸捕收剂的选择性优于脂肪酸,但价格相对较高,对 pH 值较敏感。

试验采用碳酸钠+水玻璃调浆,针对钼铅浮选尾矿进行萤石稀土混浮捕收剂种类试验,试验流程如图 7 所示,试验结果如图 8 所示。其中,CK-1 和 CK-2 均为长沙矿山研究院有限责任公司复配的改性脂肪酸[19]。试验结果表明,采用脂肪酸捕收时,萤石和稀土的回收率明显优于苯甲羟肟酸。CK-1 和 CK-2 组合使用(用量为 120 g/t+60 g/t)实现了对萤石和稀土的有效回收,获得 CaF_2 品位为 51.38%、回收率为 90.87%,REO 品位为 3.01%、回收率为 82.96%的萤石稀土粗精矿。

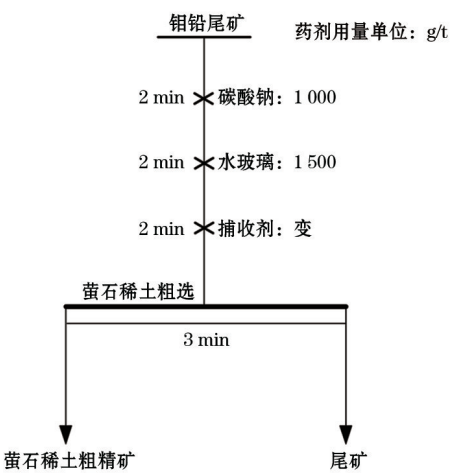


图 7 萤石稀土混浮捕收剂种类试验流程

Fig.7 Collector types test process of fluorite and rare earth flotation

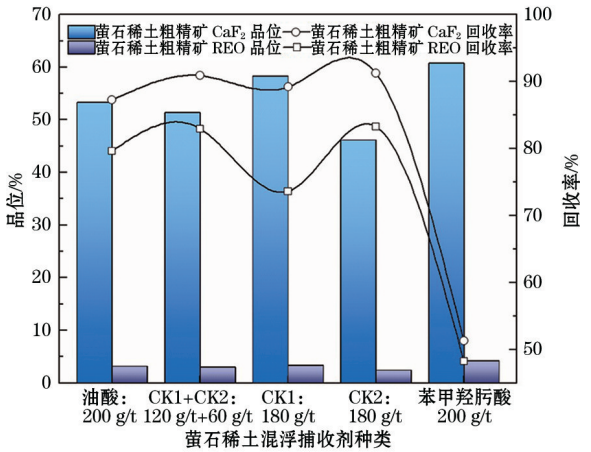


图 8 萤石稀土混浮捕收剂种类试验结果

Fig.8 Collector types test results of fluorite and rare earth flotation

3.4.2 萤石稀土混浮闭路试验

确定萤石稀土混浮捕收剂种类后,粗选作业采用水玻璃抑制硅质脉石,精选作业采用酸化水玻璃(硫酸∶水玻璃=1∶1,简称“SS”)强化对方解石和重晶石等矿物的抑制效果。在流程设计上,考虑“中矿再选排小尾矿”和“中矿顺序返回”两种方案,开展了萤石稀土混浮闭路试验。其中,中矿再选工艺为“一粗一扫、一精粗一精扫七精”流程,并在扫选和精扫选作业中分别使用改性脂肪酸捕收剂 CK-2 和 CK-1,以强化捕收性与选择性;中矿顺序返回工艺为“一粗一扫八精”流程。中矿再选工艺试验流程如图 9 所示,试验结果见表 8。试验结果表明,采用“中矿再选排小尾矿”工艺,混合精矿萤石 CaF_2 品位提升至 90%以上,且作业回收率在 81%以上,使稀土得到充分回收,整体技术指标较“中矿顺序返回”工艺具有明显优势。

3.4.3 萤石稀土分离试验

针对萤石稀土混合精矿,在磁选探索试验的基础上,研究采用“磁-重联合分离”工艺优化提升萤石精矿品位,并获取质量合格的稀土精矿产品,分离工艺流程为“强磁一粗一扫、强磁粗扫精矿合并进行一次摇床”。试验流程如图 10 所示,试验结果见表 9。试验结果表明,采用该工艺可获得 CaF_2 品位为 95.41%的高品质萤石精矿和 REO 品位为 56.83%的合格稀土精矿,萤石回收率在 98%以上,稀土回收率为 71.85%,分离指标达到预期效果。

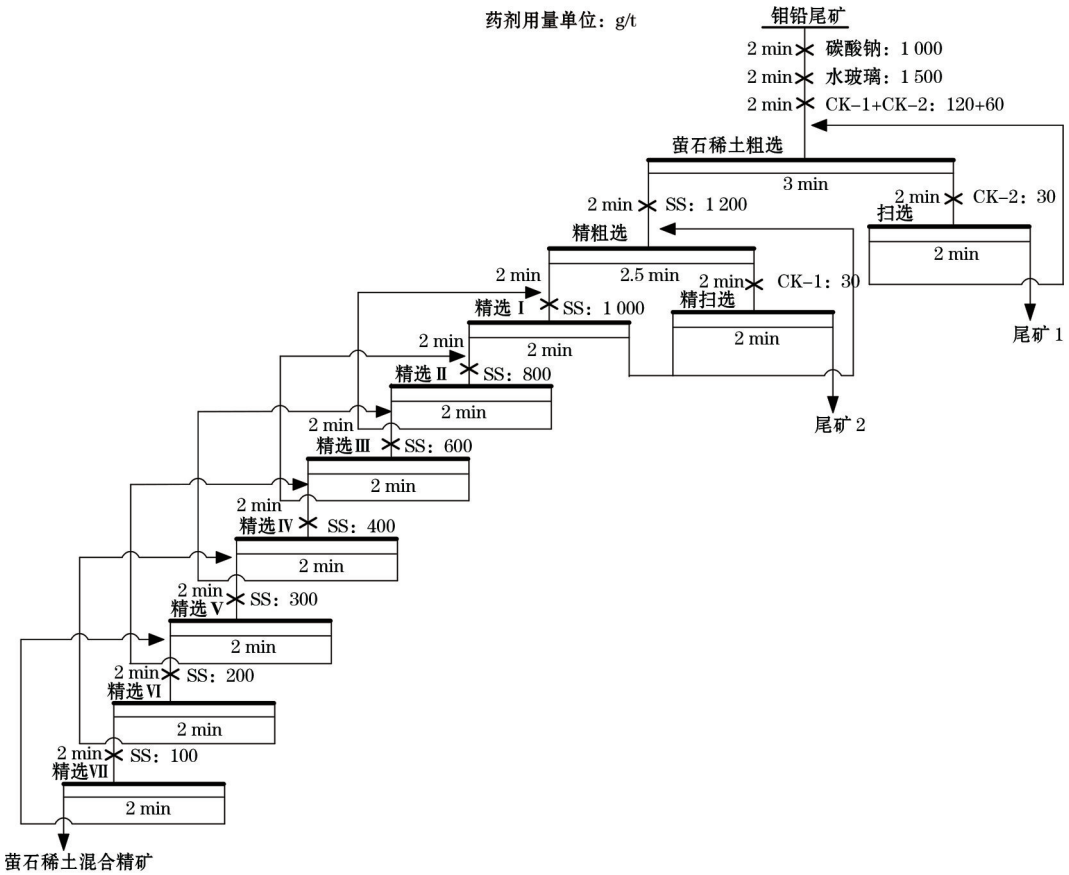


图 9 萤石稀土混浮闭路试验流程

Fig.9 Closed circuit test process of fluorite and rare earth flotation

表 8 萤石稀土混浮闭路试验结果

Table 8 Closed circuit test results of fluorite and rare earth flotation %

中矿处理工艺	产品名称	产率	品位		作业回收率	
			CaF_2	REO	CaF_2	REO
中矿再选排小尾矿	萤石稀土混合精矿	19.43	90.78	5.12	81.17	63.28
	尾矿 2	13.35	11.56	1.05	7.10	8.92
	尾矿 1	67.22	3.79	0.65	11.73	27.80
	钼铅尾矿	100.00	21.73	1.57	100.00	100.00
中矿顺序返回	萤石稀土混合精矿	21.53	84.38	4.68	83.61	64.07
	尾矿	78.47	4.54	0.72	16.39	35.93
	钼铅尾矿	100.00	21.73	1.57	100.00	100.00

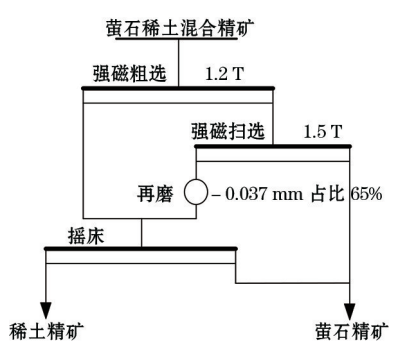


图 10 萤石稀土分离试验流程

Fig.10 Separation test process of fluorite and rare earth

表 9 萤石稀土分离试验结果

Table 9 Separation test results of fluorite and rare earth

%

产品名称	产率	品位		回收率	
		CaF_2	REO	CaF_2	REO
萤石精矿	93.53	95.41	1.54	98.30	28.15
稀土精矿	6.47	23.87	56.83	1.70	71.85
萤石稀土混合精矿	100.00	90.78	5.12	100.00	100.00

3.5 全流程闭路试验结果

按照“先浮选富集钼铅-再回收萤石和稀土”原则工艺,研究确定了钼铅和萤石、稀土的回收工艺流

程及药剂制度,并分阶段开展了闭路流程试验。将全流程闭路试验结果汇总至表 10,试验流程如图 6、图 9 和图 10 所示。全流程闭路试验结果表明,在磨矿细度为-0.074 mm 占 60%条件下,采用"钼铅氧硫混浮-铅精选"+"萤石稀土混浮"+"磁-重联合分离"的选矿工艺,其中萤石稀土混浮流程采用"中矿再选排小尾矿"方案,通过改性脂肪酸捕收剂 CK-1 和 CK-2 有机组合用药,并结合酸化水玻璃强化抑制含钙、钡/锶脉石,最终获得 Pb 品位为 55.12%、Pb 回收率为 33.63%的铅精矿;Mo 品位为 3.28%、Pb 品位为 7.95%、Mo 回收率为 56.86%、Pb 回收率为13.03%的钼铅中矿;CaF_2 品位为 95.41%、CaF_2 回收率为 79.32%的萤石精矿;REO 品位为 56.83%、REO 回收率为 45.10%的稀土精矿,选矿技术指标良好。

表 10 全流程闭路试验结果

Table 10 Full process closed circuit test results %

产品名称	产率	品位				回收率			
		Mo	Pb	CaF_2	REO	Mo	Pb	CaF_2	REO
铅精矿	0.35	0.480	55.12	1.02	0.42	3.10	33.63	0.02	0.09
钼铅中矿	0.94	3.280	7.95	13.37	1.09	56.86	13.03	0.58	0.67
萤石精矿	17.94	0.062	0.22	95.41	1.54	20.50	6.89	79.32	17.68
稀土精矿	1.24	0.440	0.92	23.87	56.83	10.05	1.99	1.37	45.10
尾矿 2	13.18	0.019	0.37	11.56	1.05	4.61	8.56	7.06	8.86
尾矿 1	66.35	0.004	0.31	3.79	0.65	4.88	35.90	11.65	27.60
原矿	100.00	0.054	0.57	21.58	1.56	100.00	100.00	100.00	100.00

4 结论

(1) 河南某萤石-稀土多金属矿 CaF_2 和 REO 品位分别为 21.73%和 1.56%,钼、铅品位分别为 0.055%和 0.54%;稀土元素以镧和铈为主,含少量钕和镨;钼和铅以氧硫混合矿形式赋存,部分以钼铅矿产出,回收难度大;脉石矿物中方解石、重晶石等含量较高,且与萤石、稀土的嵌连关系密切。选矿难点在于实现萤石、稀土与含钙、钡/锶矿物的分离以及萤石与稀土的有效分离,且需要考虑钼、铅的综合利用。

(2) 基于矿石性质特点,采用"先浮选富集钼铅-再回收萤石和稀土"原则工艺和"萤石与稀土混浮"+"磁-重联合分离"选矿方案,萤石稀土混浮采用"中矿再选排小尾矿"流程结构。通过改性脂肪酸捕收剂 CK-1 和 CK-2 有机组合用药,并利用酸化水玻璃强化抑制含钙、钡/锶脉石,全流程闭路试验获得 Pb 品位为 55.12%、Pb 回收率为 33.63%的铅精矿;Mo 品位为 3.28%、Pb 品位为 7.95%,Mo 回收率为 56.86%、Pb 回收率为 13.03%的钼铅中矿;CaF_2 品位为 95.41%、CaF_2 回收率为 79.32%的萤石精矿;REO 品位为 56.83%、REO 回收率为 45.10%的稀土精矿。该工艺实现了萤石、稀土的高效回收和钼、铅的有效综合利用,为该复杂多金属矿的开发利用提供了技术支撑,并为类似矿产资源的选矿回收提供了参考。

参考文献(References):

[1] 湛景震,高志勇,范才兵,等.我国萤石资源利用现状和战略规划分析[J].矿业研究与开发,2024,44(5):251-259.
ZHAN Jingzhen, GAO Zhiyong, FAN Caibing, et al. Utilization status and strategic planning of fluorite resources in China[J]. Mining Research and Development, 2024, 44(5):251-259.

[2] 王威,柳林,刘红召,等.稀土资源提取技术进展及趋势[J].矿产保护与利用,2020,40(5):32-36.
WANG Wei, LIU Lin, LIU Hongzhao, et al. Progress and trend of rare earth resources extraction technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5):32-36.

[3] CHEN Shaokai, LI Wenbo, HAN Yuexin, et al. Recent process developments in beneficiation and metallurgy of rare earths:a review[J]. Journal of Rare Earths, 2024, 42(4):629-642.

[4] 张利忠,贺迎春,冯小社.河南省嵩县地区稀土矿床地质特征及找矿标志[J].稀土,2021,42(6):88-99.
ZHANG Lizhong, HE Yingchun, FENG Xiaoshe. Geological characteristics and prospecting criteria of rare earth deposits in Song County Area, Henan Province[J]. Chinese Rare Earths, 2021, 42(6):88-99.

[5] 王誉树.河南某稀土选矿工艺试验研究[J].矿业研究与开发,2019,39(3):83-88.
WANG Yushu. Experimental research on beneficiation process of a rare earth in Henan Province[J]. Mining Research and Development, 2019, 39(3):83-88.

[6] 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 Yubiao, YANG Xu. Research progress on flotation reagents for fluorite and the flotation mechanism[J]. Metal Mine,2022(10):122-129.

[7] XU Yanbo, XU Longhua, WU Houqin, et al. The effect of citric acid in the flotation separation of bastnaesite from fluorite and calcite using mixed collectors [J]. Applied Surface Science,2020,529:147166.

[8] DUAN Hao, LIU Wengang, ZHAO Liang, et al. Flotation performance and selective adsorption mechanism of novel hydroxamic acid on the separation of fluorite from barite[J]. Minerals Engineering,2021,171:107101.

[9] 张臻悦,杨静,郭文达,等.氟碳铈矿浮选捕收剂及作用机理研究进展[J].稀土,2024,45(4):1-10.
ZHANG Zhenyue, YANG Jing, GUO Wenda, et al. Research progress on collector and mechanism of flotation of bastnaesite[J].Chinese Rare Earths,2024,45(4):1-10.

[10] 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 Jiawen, XIE Xian, YANG Bing, et al. 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.

[11] 曹阳.多金属伴生型低品位萤石选矿试验研究及抑制机理浅析[D].昆明:昆明理工大学,2023.
CAO Yang. Experimental study on beneficiation of low-grade fluorite associated with multiple metals and analysis of its inhibition mechanism [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2023.

[12] 常胜,张金山,柳召刚,等.弱酸性体系下 PA 捕收剂浮选分离稀土-萤石的研究[J].稀土,2024,45(4):151-158.
CHANG Sheng, ZHANG Jinshan, LIU Zhaogang, et al. Study on flotation separation of rare earth and fluorite with PA collector in weak acid system[J]. Chinese Rare Earths, 2024,45(4):151-158.

[13] 汤家焰,何嘉宁,赵芳,等.三种常见捕收剂体系中 Ce^{3+} 对萤石和方解石浮选行为的影响[J].金属矿山,2023(8):66-73.
TANG Jiayan, HE Jianing, ZHAO Fang, et al. Effect of cerium ions on the flotation behavior of fluorite and calcite in three common collectors' system[J]. Metal Mine,2023(8):66-73.

[14] 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 Nengyun, XIONG Wenliang, ZHANG Lijun, 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 (Mineral Processing Section),2024(4):136-143+153.

[15] 喻福涛,余新文,商容生,等.四川典型稀土矿高效回收稀土试验研究[J].有色金属(选矿部分),2020(4):22-27.
YU Futao, YU Xinwen, SHANG Rongsheng, et al. Experimental study on efficient recovery of rare earth from typical rare earth ore in Sichuan[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2020(4):22-27.

[16] 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 Maoyuan, XIONG Wenliang, ZHANG Lijun, et al. Experimental study on combined flotation of alkaline rock type rare earth and associated fluorite[J]. Chinese Rare Earths,2023,44(6):105-112.

[17] 李杰,王龙,祁忠旭,等.河南某低品位钼铅矿选矿试验研究[J].矿业研究与开发,2023,43(4):217-223.
LI Jie, WANG Long, QI Zhongxu, et al. Experimental study on beneficiation of a low grade molybdenum-lead ore in Henan[J]. Mining Research and Development,2023,43(4):217-223.

[18] 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 Zheng, OUYANG Anni, XIONG Wenliang, et al. Expanded continuous test for comprehensive utilization of a rare earth and associated fluorite resources in Henan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2023,44(4):114-121+126.

[19] 祁忠旭,王龙,孙大勇,等.新型捕收剂 CK-2 浮选某低品位白钨矿的研究[J].矿冶工程,2021,41(2):66-69.
QI Zhongxu, WANG Long, SUN Dayong, et al. Flotation of low-grade scheelite ore with new-type collector CK-2[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2021,41(2):66-69.