

我国萤石资源及选矿技术进展

李育彪^{1,2}, 杨旭^{1,2}

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 武汉理工大学 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070

中图分类号: TD971⁺.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0049-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.006

摘要 萤石作为一种不可再生的战略性非金属矿产资源, 广泛应用于国防、化工、冶金、光学等领域。我国萤石资源储量丰富, 但贫矿多、组成复杂、选别难、综合利用率低。概述了我国萤石资源的储量、分布、成矿成因及开发利用现状, 在分析萤石晶体结构、致色机理等性质的基础上, 详细阐述了萤石选矿工艺研究进展, 并分析了萤石与方解石浮选分离、低温浮选药剂、矿浆难离子的影响等萤石选别关键技术难题, 最后针对我国萤石资源开发利用中存在的问题提出了对策建议, 为我国萤石资源的高效开发利用提供思路和解决方案。

关键词 萤石; 晶体结构; 致色机理; 浮选; 选矿工艺; 方解石; 低温浮选

1 引言

2016年国务院批复通过的《全国矿产资源规划(2016—2020年)》首次将包括萤石(CaF₂)在内的24种矿产列入战略性矿产目录^[1]。萤石作为重要的非金属战略矿产资源, 除应用于冶金、水泥、玻璃等传统行业外, 在新能源、国防、半导体、医疗等领域中也应用广泛, 战略价值日益突出^[2]。其中氟化工行业因其产品具有高性能、高附加值而被誉为“黄金产业”^[3], 而萤石是氟化工最重要的工业原料, 具有不可替代的战略地位^[4]。

我国萤石储量居世界前列, 主要分布在江西、浙江、河南和湖南等地区, 但已查明的萤石资源中, 难选矿占比高、综合回收率低。此外, 我国是萤石生产和消费大国, 产量与消费量居全球首位。随着下游产业的高速发展, 资源缺口逐年增大。2018年, 我国萤石进口量第一次超过出口量, 未来萤石资源可能会出现过度依赖进口、资源供给与消费矛盾突出的问题。我国巨大的萤石需求量与难选萤石提纯工艺之间的矛盾威胁了国家安全、社会可持续发展、高端科学技术领域的高速发展^[5]。因此, 开发利用我国难选萤石资源, 改进萤石提纯技术具有十分重要的战略意义。

对萤石富集提纯是提高资源利用效率及经济价值

的前提, 目前主要通过浮选技术来分离复杂难处理萤石矿产资源^[6]。本文综述了萤石的晶体结构、成矿成因以及致色机理, 并重点阐述了表面性质对萤石可浮性的影响, 以指导不同类型萤石的浮选提纯; 总结了现今萤石行业存在的主要问题, 并针对性地提出了解决措施, 为促进萤石行业发展、提高我国萤石产业竞争力提供解决方案。

2 我国萤石资源及开发利用现状

2.1 萤石的储量、分布及成矿成因

根据矿物组合, 萤石矿可分为两大类, 即单一型萤石矿和伴生型萤石矿^[7], 单一型萤石矿数量多, 但伴生萤石矿储量大。根据中国矿业联合会萤石产业发展委员会调查, 截至2018年底, 全国保有萤石资源量28255万t, 其中, 共伴生型矿床19355万t, 单一型矿床8900万t^[8-10]; 单一型矿床资源每年萤石消耗量为610万t, 静态保障年限仅为14.5年^[8, 10]。全国除天津、上海、宁夏三省(区、市)外, 其他各省(区、市)均有分布, 主要分布于江西、浙江、河南和湖南等地, 其中, 湖南省9300万t、内蒙古自治区7355万t、云南省4300万t、浙江省2300万t、河南省1367万t^[8]。

单一型萤石矿的矿物组合简单, 萤石品位较高, 选

收稿日期: 2022-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51974215)

作者简介: 杨旭(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物浮选分离研究。E-mail: Xu.Yang@whut.edu.cn。

通信作者: 李育彪(1985-), 男, 博士, 教授, 主要从事矿产资源高效分离与高值利用研究。E-mail: Yubiao.Li@whut.edu.cn。

矿工艺较简单。内蒙古苏莫查干敖包萤石矿床^[11]、赣南南坑萤石矿床^[12]、浙江八面山萤石矿床^[13]、赣南萤石矿床均为单一萤石矿床^[14]。我国单一萤石矿床的成矿大地构造单元主要为华南造山带和北山内蒙古吉林造山系,成因类型主要为热液充填型和热水沉积型两种^[7]。伴生型萤石矿床中,萤石以伴生方式赋存于钨锡多金属、铅锌硫化物、铁锰、稀土等矿床中。伴生萤石矿床常为矽卡岩型,矿物组合复杂,萤石常呈细脉浸染状嵌布,品位较低,一般不高于 30%,分选难度极大。尽管如此,因储量巨大,其综合开发利用价值和经济社会效益日益显著。内蒙古白云鄂博铌-铁-稀土矿床^[15]、湖南柿竹园钨-锡多金属矿床^[16]、江西德安彭山锡-铅-锌-铋-萤石矿床^[17]等属于伴生型萤石矿床。综合考虑萤石矿的成因类型和工业类型,可将中国萤石矿床划分为热液充填型、沉积改造型和伴生型三种。其中热液充填型萤石矿床又可分为岩浆期后热液充填矿床和古地热环流汲取型矿床。国内主要萤石矿床的成矿成因见表 1。

表 1 国内主要萤石矿床的成矿成因

Table 1 Metallogenic genesis of major fluorite deposits in China

地区	萤石矿床名称	成矿成因	相关文献
内蒙古	林西萤石矿床	古地热环流汲取型	曹华文等 ^[18]
	苏莫查干敖包萤石矿床	岩浆期后热液型	许东青等 ^[11]
	七一山萤石矿床		聂凤军等 ^[19]
辽宁	辽西义县萤石矿床	岩浆期后热液型	孙祥等 ^[20]
	常山八面山萤石矿床	岩浆期后热液型	刘道荣等 ^[21]
浙江	义乌南山坑		李长江等 ^[22]
	庚村萤石矿床		卢武长等 ^[23]
	黄双岭萤石矿床	古地热环流汲取型	卢武长等 ^[24]
	龙泉八都萤石矿床		马鸿文 ^[25]
	天台盆地地下萤石矿床		邹灏等 ^[26]
甘肃	武义萤石矿床		韩文彬等 ^[27]
	马衙山萤石矿床	古地热环流汲取型	陈怀录等 ^[28]
河南	豫南地区萤石矿	岩浆期后热液型	王吉平等 ^[8]
	黔西南萤石矿床	岩浆期后热液型	彭建堂等 ^[29]
贵州	黔东北大竹园萤石矿床	岩浆期后热液型	张遵遵等 ^[30]
	赣南隆坪萤石矿床	岩浆期后热液型	杨世文等 ^[31]
江西	赣南同达萤石矿床	古地热环流汲取型	杨世文 ^[32]
	柿竹园萤石矿床		
湖南	黄沙坪萤石矿床	岩浆期后热液型	方贵聪等 ^[33]
	界牌岭萤石矿床		

2.2 萤石的开发利用现状

2.2.1 萤石开发利用情况

截至 2019 年 3 月,全国共有萤石探矿权 380

个^[10],主要分布在江西省(129 个)、浙江省(129 个)、内蒙古自治区(39 个)、福建省(24 个)、河南省(20 个),勘查面积 1 895.85 km²^[10]。我国处于含氟较高区域,尤其是内蒙古地区,单一型萤石矿床找矿潜力较大,2019 年新发现矿产地 10 处,完成阶段性勘查工作的矿产地 16 处^[10]。从开发产能角度看,全国萤石开发企业约 700 家,核发产能 1 689 万 t/a,其中,大型矿山产能 335 万 t/a,占总产能 19.8%;中型矿山产能 297 万 t/a,占 17.6%;小型矿山产能 1 057 万 t/a,占 62.6%^[10]。从产业结构角度看,氟化工行业、钢铁工业、炼铝工业、其他工业(如玻璃、玻璃纤维、水泥、陶瓷行业)等对萤石的消耗占比分别为 52%、25%、18% 和 5%^[9-10]。近年来,我国萤石的主要消费从传统消费转变为氟化工产业,2017 年,我国各类氟化工产品总产量超过 500 万 t,销售收入超过 600 亿元,占全球氟化工产业规模的约 40%,居世界第一^[10],成为世界氟化工生产大国、加工大国、进口大国、出口大国和消费大国。

2.2.2 萤石的应用

萤石是氟化学工业重要的基础原料,广泛应用于冶金、炼铝、玻璃、陶瓷、水泥、化学、光学等领域,其产品氢氟酸及氟树脂、氟橡胶、氟涂料、含氟精细化学品等在航空航天、医药、电子电力、军事工业等多个领域发挥着关键作用^[34],对国家安全、国民经济和社会发展有重要影响。近年来,萤石的应用范围不断扩大,不同品位的萤石精矿有不同用途,萤石精矿质量标准如表 2 所示^[35]。

表 2 萤石精矿质量标准^[35]

Table 2 Quality standards of fluorite concentrate

萤石品质	CaF ₂	SiO ₂	CaCO ₃	S	P	As	有机物
特级品	>97.5	<1.2	<1.0	<0.05	<0.05	<0.000 5	<0.1
一级品	>97.0	<1.5	<1.1	<0.05	<0.05	<0.000 5	<0.1
二级品	>96.5	<2.0	<1.1	<0.05	<0.05	<0.000 5	<0.1
三级品	>95.0	<2.5	<1.5	—	—	—	—
四级品	>93.0	<3.5	<2.0	—	—	—	—

萤石精矿最主要的应用领域是氟化工行业。酸级萤石(特级品)是氟化工行业所必需的原料,可与硫酸在一定条件下反应生成氢氟酸。而用氢氟酸作为原材料可生产多种无机氟化物(冰晶石、氟化铝等)和有机氟化物(含氟树脂、制冷剂)。制备高纯氢氟酸对萤石的纯度要求较高,萤石中的杂质会降低氢氟酸纯度,造成设备腐蚀、管道堵塞等问题。在高纯氢氟酸制备过程中,萤石精矿中的 CaCO₃ 会和硫酸剧烈反应生成 CaSO₄,导致炉壁结壳、导气管堵塞等问题,影响设备正常运行,生成的 CO₂ 气体会严重影响氢氟酸纯度;SiO₂

会在反应中消耗氟化氢,提高生产成本,如果 SiO_2 含量过高会使氢氟酸成品中 Si 含量增加,影响产品质量;萤石矿粉中的氧化物会在反应时产生大量水分,加剧对设备的腐蚀。

此外,较低品位块矿萤石主要应用在冶金工业,能提高熔融液流动性,同时降低熔点及能耗。在冶金过程中加入萤石,能够有效脱除 P、S。同时,金属的强度及可锻性能得到增强。金属冶炼用萤石要求 CaF_2 含量超过 65%, S 含量低于 0.3%, P 含量低于 0.08%。此外,萤石在建材工业中的应用主要是充当水泥生产过程中的矿化剂,起到降低烧结温度、节能降耗的作用。在水泥生产过程中使用的萤石要求 CaF_2 含量要大于 40%,并且对杂质含量没有特别要求。由于萤石是光性均质体,对红外线及紫外线有较好的透过性。因此,萤石是制造复消色差透镜(光学物镜、辐射紫外线及红外线的材料等)的理想光学材料。

3 萤石性质

3.1 萤石的晶体结构

萤石(CaF_2)主要由氟化钙组成,具有空间群为 $Fm-3m$ 的立方晶体结构($a=b=c=0.5463\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ^[36]),如图 1 所示。钙原子与周围八个氟原子配位。相反,氟原子被四个钙原子包围,形成理想的四面体^[37],Ca-F 键的长度为 0.237 nm ^[38]。

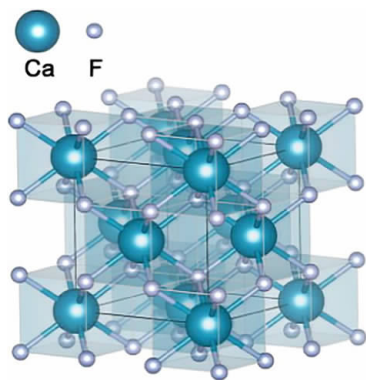


图 1 萤石的晶体结构^[36]

Fig. 1 Crystal structure of fluorite

国内外针对萤石晶面结构研究较多的是(111)、(110)、(100)和(310)面^[36]。Gao 等^[39]计算了萤石不同表面的断裂键密度(单位面积上的断裂键数量),发现(100)面的断键密度最大,(111)面的最小。矿物表面的断键密度与矿物解理性质密切相关,可以预测表面原子化学反应活性。Saravanan 等^[40]基于 XRD 数据的最大熵法(MEM),Gao 等^[39]基于分子模拟的断键密度法得出了相同结论:萤石(111)面最易断裂,(110)面次之,(100)面较难断裂,因此(111)面是萤石最常见解理面。萤石晶体结构会直接影响其表面性质。

Zheng 等^[41]使用分子动力学研究了油酸钠在萤石不同晶面上的相互作用,结果表明:油酸钠以环链状结构与萤石(111)面稳定结合,而在萤石(110)面的吸附受到了限制,揭示了油酸钠与萤石结合力强的原因。但是,目前对萤石不同晶面与药剂的作用机理还缺乏系统全面的深入理解,从分子和原子水平研究萤石与药剂的作用机理、建立萤石晶体结构与可浮性的对应关系,对难处理萤石的提纯有重要指导意义。

3.2 萤石的致色机理

萤石颜色多样,是自然界中颜色最多的矿物,有绿、黄、紫、白、蓝、黑等多种颜色,如图 2 所示。萤石的致色机理反应了矿物的形成条件和生长历史,并决定萤石在光学等技术领域的应用。因此,研究萤石的致色机理非常重要。20 世纪 80 年代,研究者把萤石的致色机理归结为有机致色、胶体钙致色、色心和复合色心机制等^[42-43]。随着研究的深入,萤石主要致色成因被进一步归纳为三种:元素掺杂、晶体缺陷以及有机质的混入^[43]。

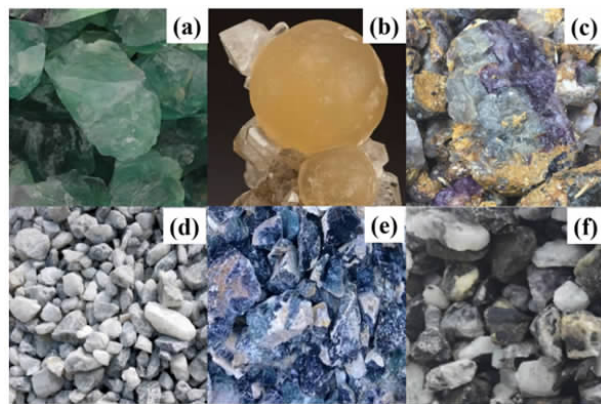


图 2 (a)绿色、(b)黄色、(c)紫色、(d)白色、(e)蓝色和(f)黑色萤石^[43]

Fig. 2 (a) green, (b) yellow, (c) purple, (d) white, (e) blue and (f) black fluorite

由于 Ca^{2+} 离子半径(1.06 \AA , $1\text{ \AA}=0.1\text{ nm}$)与稀土元素(REE^{3+})、铀离子(U^{4+})、钍离子(Th^{4+})的离子半径($1.06\sim 0.848\text{ \AA}$ 、 0.929 \AA 、 0.984 \AA)相近,所以萤石中的 Ca^{2+} 极易被上述离子取代^[43]。热发光萤石的稀土元素分析表明,绿色萤石的 Y、Ce、La、Nd、Dy、Gd 含量较高,而紫色萤石中这六种稀土元素含量较低^[43]。此外,有研究认为萤石呈紫色是由于含有放射性元素 U、Th、Ra 等导致的^[25, 44]。

萤石晶体缺陷产生的原因主要有四种^[43]:(1)放射性元素辐照;(2) Na^+ 、 K^+ 进入晶格造成 F 空位;(3)变价杂质离子(稀土等)的氧化;(4)压力产生的晶格损伤。萤石与围岩中常含有 U 和 Th 等放射性元素,从

而形成了放射场。萤石受到放射性元素辐照,形成晶体缺陷^[45],促进胶体钙形成,导致萤石颜色加深。一般萤石含U、Th越多,颜色也越深^[45]。Na⁺、K⁺以类质同象方式进入萤石晶格中,增加萤石中稀土元素含量^[42],有利于缺陷形成,从而影响热释光。稀土元素本身不是色素离子,但在热力和辐射条件下易发生电价变化、电子迁移和电荷转换,导致萤石对不同光波的选择吸收和透射。

此外,有些深色萤石的致色机理为混有演化程度较高的有机质,以细小包裹体形式存在于萤石晶体中,导致萤石颜色变深。黑色萤石内部具有大量微小空洞,许多演化程度较高的无定形态有机质(沥青、固态烃类等)附着于洞壁^[25, 43],导致萤石颜色加深。Zheng等^[46]系统研究了无色、绿色和紫色萤石的可浮性,发现无色萤石的油酸钠吸附量较低、表面粗糙度小,但其可浮性优于绿色和紫色萤石;紫色萤石的油酸钠吸附量高、表面粗糙度大,但其回收率低于其他两种萤石。原因在于,当pH < PZR(等电点)时,紫色萤石表面电位最低,其表面碳化,油酸钠在其表面的吸附被抑制^[46]。系统研究萤石致色机理与可浮性之间的联系,建立二者之间的量化规律,对萤石浮选具有重要现实意义。

4 我国萤石选矿现状

4.1 萤石选矿工艺

萤石边界品位CaF₂含量≥20%,最低工业品位CaF₂含量≥30%。萤石品级CaF₂含量≥65%、杂质S含量≤1%为富矿,CaF₂含量20%~65%为贫矿。我国伴生型萤石矿储量多,品位低,分选困难,单一的重选、磁选往往得不到符合工业要求的萤石产品。为获得满足工业需求的高品位萤石精矿产品,尤其是酸级萤石精粉,浮选已成为萤石提纯过程中最常用且有效的分选工艺,对粒径较细、伴生复杂的矿物有较好的选别效果。

萤石浮选是利用萤石与脉石矿物表面性质的区别,利用捕收剂选择性吸附在萤石表面,必要时添加选择性抑制剂来抑制脉石矿物,从而达到富集萤石的目的。萤石矿的主要脉石矿物是方解石、白钨矿、硫化矿、重晶石和石英等^[5],按照脉石矿物可将萤石矿分为石英型、重晶石型、硫化矿型和碳酸钙型萤石矿。萤石浮选中常用的捕收剂有阴离子捕收剂(脂肪酸、氧化石蜡皂、异羟肟酸等)、阳离子捕收剂、两性捕收剂和微生物捕收剂等^[36],脂肪酸类捕收剂因其来源广泛、价格便宜等优点,是目前萤石工业生产中最常用的捕收剂。常用抑制剂有无机抑制剂(水玻璃及其衍生物、聚磷酸盐等)、有机抑制剂(淀粉及其衍生物、腐殖酸钠和木质素磺酸钠等)和组合抑制剂等^[36]。本节以石英型、重晶石型和硫化矿型萤石矿为例,详细介绍萤石的浮

选工艺。由于碳酸钙型萤石矿中方解石和萤石分离困难,将在下节重点介绍。

4.1.1 石英型萤石矿浮选工艺

石英型萤石矿的主要脉石矿物是石英(SiO₂),常用一段粗磨粗选—粗精矿再磨—多次精选的工艺流程。Na₂CO₃是最常用的pH调整剂,脂肪酸为萤石捕收剂,水玻璃为石英抑制剂,矿浆pH通常为8~9。王增仔等^[47]使用石油磺酸钠为捕收剂、水玻璃为抑制剂,通过“1次磨矿,1粗4精”的流程浮选提纯江西某石英型萤石矿,获得了萤石精矿CaF₂品位为97.45%、回收率为89.54%的良好指标。针对低品位石英型萤石矿,李继福等^[48]对含CaF₂21.55%的原矿,使用碳酸钠为调整剂、水玻璃为抑制剂,用脂肪酸类阴离子捕收剂K-410浮选提纯萤石,经过“1粗6精2扫”的闭路浮选流程,获得CaF₂品位95.37%、回收率85.82%的萤石精矿。针对油酸类捕收剂具有选择性差、不耐低温、溶解性差等缺点,许多学者研发了性能优异的新型捕收剂。邓海波等^[49]对某原矿CaF₂品位为17.32%的石英型萤石矿,使用自制新型耐低温捕收剂DW-1,在6℃低温环境下,采用“1粗1扫6精、中矿顺序返回”的浮选工艺流程,获得了萤石精矿CaF₂品位为98.37%、回收率为80.12%的良好指标,其浮选效果优于油酸钠,且药剂用量较低。张晓峰等^[50]以自主研发的ZYM作为萤石低温浮选捕收剂,在矿浆温度为5~10℃的条件下,获得的精矿中CaF₂品位为97.55%、SiO₂品位为1.36%,萤石回收率为76.67%。总体而言,石英型萤石矿的浮选工艺发展成熟,浮选分离流程简单,浮选指标较好,研制耐低温高效捕收剂是目前石英型萤石矿浮选研究的重点。

4.1.2 重晶石型萤石矿浮选工艺

重晶石型萤石矿的主要脉石矿物是重晶石,且伴生有少量硫化矿,部分矿床石英含量较高。重晶石的可浮性与萤石接近,所以常采用优先混合浮选萤石和重晶石、再进行分离的浮选流程。在混合浮选过程中,一般采用油酸为捕收剂,水玻璃为抑制剂抑制其他脉石矿物。萤石和重晶石混合精矿浮选分离有两种方案:(1)抑制重晶石浮选萤石,常用的重晶石抑制剂是有机抑制剂(淀粉、糊精、丹宁、栲胶)和FeCl₃等,以油酸为萤石捕收剂优先浮选萤石,再从尾矿中浮选回收重晶石。该方法的应用较为广泛,如史文涛^[51]对CaF₂含量15%、重晶石含量48%的重晶石型萤石矿,使用油酸钠为捕收剂,水玻璃、硫酸铝和栲胶为抑制剂,通过“1粗5精”的流程从混合精矿中优先浮选萤石,最终获得了CaF₂品位95.52%、回收率92.13%的萤石精矿,试验结果理想。(2)抑制萤石浮选重晶石,常使用氢氧化钠和硅酸钠抑制萤石,以烷基硫酸脂为捕收

剂浮选得到重晶石精矿,再以水玻璃为抑制剂、油酸钠为捕收剂从尾矿中浮选得到萤石精矿,但所得萤石精矿的品位或回收率往往不高。李名凤^[52]对 CaF_2 含量 37.79%、重晶石含量 49.80% 的重晶石型萤石矿,混合浮选后得到萤石与重晶石的混合精矿,再通过“1粗4精”的流程浮选重晶石,采用“1粗3精”的流程从尾矿中回收萤石,所得萤石精矿 CaF_2 品位为 95.24%、回收率为 81.04%,所得回收率较低。综上所述,针对重晶石型萤石矿,采用“优先混浮—抑制重晶石浮选萤石”的技术方案更有利于提高萤石精矿的浮选指标。

4.1.3 硫化矿型萤石矿浮选工艺

硫化矿型萤石矿中伴生的金属矿物有黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等^[53],浮选时通常要考虑矿物综合回收。由于硫化矿和萤石的表面性质差异较大,常采用黄药、黑药等捕收剂优先浮选硫化矿,再用脂肪酸类捕收剂从尾矿中浮选萤石。此外,如果原矿中硫化矿含量少,回收价值低,往往采用硫化钠抑制硫化矿,并用脂肪酸类捕收剂直接浮选获得萤石精矿。针对湖南平江某具有较高回收利用价值的铜铅锌多金属伴生萤石矿,魏党生等^[54]通过“铜铅混浮—铜铅分离—锌浮选—萤石浮选”工艺流程,以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZnSO}_4$ 为闪锌矿抑制剂,水玻璃+淀粉为方铅矿抑制剂,水玻璃为石英等脉石矿物抑制剂, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为萤石活化剂、油酸为萤石捕收剂,获得 CaF_2 含量 97.25%、回收率 76.70% 的萤石精矿。由于多金属硫化矿伴生萤石矿的萤石含量低、伴生情况和浮选流程复杂,在保证品位较高的情况下,所得萤石精矿的回收率往往较低。

4.2 萤石选别关键技术难题

随着浮选技术的发展,萤石与重晶石、石英、硫化矿等脉石矿物的分离工艺已经日趋成熟。但是,萤石浮选提纯仍存在尚未攻克的技术难题:(1)萤石与方解石由于表面性质相近,实际浮选过程中由于矿浆成分复杂,浮选分离困难;(2)浮选药剂不耐低温,矿浆需要加热,产生额外成本;(3)难免离子干扰药剂吸附,阻碍萤石与脉石矿物的分离。

4.2.1 萤石与方解石浮选分离

萤石与方解石在自然界中普遍共生,这两种矿物表面的物理化学性质相似,且都含有 Ca^{2+} ,常规脂肪酸类捕收剂对两种矿物都有较好的捕收作用,使得萤石与方解石浮选分离困难^[5]。由于萤石和方解石都是可溶性盐类矿物,在磨矿和浮选过程中,表面的离子会无法避免地溶解到矿浆中^[55]。溶解的离子不仅使矿浆环境更加复杂,还会在矿物表面再吸附,导致萤石和方解石的相互转化^[37],最终使二者的表面性质趋于同化^[56],导致浮选药剂选择性降低,显著提高了浮选难

度^[57]。宁江峰等^[58]在 $\text{pH}=8$ 条件下,使用 1.5×10^{-4} mol/L 油酸钠作为捕收剂浮选萤石与方解石,发现在不添加抑制剂时,萤石和方解石浮选回收率分别为 92.82% 和 95.99%,差异很小;使用水玻璃作为抑制剂,仍无法有效分离萤石和方解石。陈彬等^[59]使用油酸钠作为捕收剂,单宁酸作为抑制剂浮选萤石与方解石,发现在不添加抑制剂时,萤石和方解石的回收率分别为 94.2% 和 91.6%,表明油酸钠对萤石和方解石都具有很好的捕收性能,基本无选择性;加入抑制剂单宁酸后,萤石和方解石的回收率分别降低至 72% 和 13.8%,二者回收率的差距虽然较大,但是萤石浮选受到抑制,回收率不高。针对实际萤石矿物,艾光华等^[60]以水玻璃为抑制剂、油酸为捕收剂,采用“1粗7精2扫—一粗精矿再磨”工艺流程进行某低品位方解石—石英型萤石矿(CaF_2 含量为 25.32%)闭路浮选试验,最终得到 CaF_2 品位 96.33%、回收率 70.07%、 CaCO_3 含量 0.89% 的萤石精矿产品。试验所得萤石精矿品位较高,但回收率较低,且所采用工艺流程过于复杂,在实际生产中必然导致工艺参数难以调控、浮选成本高等问题。由此可见,对于萤石与方解石的浮选分离,常用的捕收剂虽然捕收能力较强,但选择性较差,传统抑制剂无法有效选择性抑制方解石。

针对上述问题,主要采取的措施有:(1)研发新型抑制剂或匹配效果更好的组合抑制剂。目前,研发新型有机抑制剂、针对水玻璃改性并制成酸化和盐化水玻璃是研究的热点。在新型有机抑制剂方面,Zhu 等^[61]研究了羟丙基淀粉(HPS)对使用油酸钠浮选分离萤石和方解石的影响,单矿物和人工混合矿浮选结果表明,添加 HPS 能够选择性降低方解石的浮选回收率。Wang 等^[57]研究了亚麻籽胶(FG)对使用油酸钠作为捕收剂从方解石中选择性浮选萤石的影响,试验结果表明,FG 可以选择性地抑制方解石浮选,而对萤石浮选影响不大。这是由于 FG 中的羧基($-\text{COOH}$)可以与方解石表面的钙离子发生化学螯合,阻止油酸钠吸附。在水玻璃改性方面,宁江峰等^[62]引入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为辅助试剂,与水玻璃混合后制成 Fe^{3+} 盐化水玻璃作为抑制剂,在最佳用量条件下,可实现萤石回收率 $>80\%$ 、方解石回收率 $<10\%$ 的浮选效果。 Fe^{3+} 盐化水玻璃的抑制机理为 Fe^{3+} 与水玻璃的反应产物 $\text{Fe}-$ 水玻璃聚合物以及水玻璃的水解组分 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 在方解石表面发生较强的吸附作用,阻碍油酸钠吸附,抑制了方解石的浮选^[62]。单一抑制剂对萤石与方解石浮选分离效果远不如组合药剂的作用效果^[63]。因此,对已有抑制剂的改性和组合应用研究将是未来抑制剂研究的重点。(2)对传统捕收剂改性和组合用药,以提高其选择性。有学者研制了新型脂肪酸类捕收剂、烷基硫酸或磺酸类捕收剂、胺类捕收剂和两性捕收剂等用于方解石和萤石的浮选分离^[64],但由于成本和使用

条件的限制,没有广泛应用。例如, Karlkvist 等^[65]合成了一系列氨基酸类表面活性剂,具有固定的烷基链长度和不同间隔的两个羧基,对萤石和方解石具有选择性,但在药剂作用稳定性方面还存在缺陷。目前,应用最广的方法是对油酸的改性。刘德志等^[66]使用浓硫酸对油酸进行酸化处理制备出酸化水玻璃,通过1粗5精全闭路浮选,在25℃的环境下,得到了CaF₂品位97.17%、回收率88.87%的高品位萤石精矿。进一步通过红外光谱研究发现,经酸化处理的改性油酸,除了不饱和双键和羧酸基团,还具有-S=O基团,对萤石的捕收能力增强。Li等^[64]将阴离子/阳离子捕收剂(油酸钠与十二胺)和盐化水玻璃混合,用于从方解石中分离萤石。浮选结果表明,混合捕收剂对两种矿物具有很强的选择性,这是由于混合捕收剂与单一捕收剂相比,可以降低临界胶束浓度,获得更大的分子活性,产生更强的协同效应。但是,此研究仍处于单矿物浮选阶段,还未得到实际应用。因此,捕收剂改性应重点解决药剂成本、稳定性和安全性等实际问题。此外,提高改性捕收剂在现场的应用效果,是通过新型捕收剂改善萤石与方解石分离效果过程中亟待解决的关键问题。

4.2.2 萤石低温浮选技术

油酸是目前应用最广的萤石浮选捕收剂,但是油酸在常温条件下水溶性和分散性很差,导致萤石低温浮选的回收率和品位不高。因此,通常的做法是对浮选矿浆进行加温(维持在35℃左右),以促进油酸在矿浆中的分散。加温浮选不仅提高了能耗,还对生产操作和管理造成不便^[67]。研发新型低温捕收剂是解决萤石浮选捕收剂耐低温性能差的有效途径。朱一民等^[68]研制了一种新型常温捕收剂DCX-1,当使用水玻璃作为方解石抑制剂时,单矿物浮选结果表明,萤石回收率为98.37%,方解石回收率只有13.90%。与油酸和水玻璃浮选萤石、方解石效果^[59]相比,在方解石得到充分抑制的前提下,DCX-1对萤石的捕收能力更强,且具备耐低温的优点。Gao等^[69]使用没食子酸的衍生物没食子酸丙酯(PG)作为从方解石中浮选萤石的捕收剂,在不使用抑制剂的情况下,萤石回收率为92%,而方解石回收率只有17%,说明PG具有较强的选择性。机理研究表明,酚羟基是PG的官能团,可选择性在萤石表面吸附,使得PG在萤石表面的吸附量大于方解石^[69]。目前,有许多学者和机构成功研制了萤石低温浮选捕收剂,但基本都没有得到广泛应用,这主要是由于药剂成本较高或现场效果不理想。因此,解决萤石低温浮选的关键是在开发与最佳浮选工艺流程相匹配的耐低温浮选药剂的同时,重点加强如何降低药剂成本、增强药剂适用性与稳定性、降低药剂污染及进一步开展大规模工业实验等方面的研究。

4.2.3 矿浆难免离子对萤石浮选的影响

萤石属于盐类矿物,具有一定溶解度,萤石及其脉石矿物方解石等溶解生成的Ca²⁺改变浮选矿浆溶液环境,消耗矿浆中的捕收剂,减弱捕收剂在矿物表面的吸附,不利于分选。此外,矿浆中一些其他难免离子(如Ba²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻等)也会影响捕收剂吸附性能及矿物表面性质,增加药剂消耗、降低浮选分离效果^[70-71]。此外,随着我国萤石资源开发重心向低品位萤石矿转移,浮选嵌布粒度细、伴生复杂的萤石原矿需要更细的磨矿粒度、更复杂的浮选流程,必然导致更多难免离子释放到矿浆中,恶化选矿指标。因此,低品位萤石矿表面性质接近、浮选溶液环境难以调控、药剂选择性差,导致萤石精矿品位低,严重阻碍了低品位萤石矿的开发和利用。

Ca²⁺是萤石浮选矿浆中最常见的难免离子,且会在浮选回路里累积,严重影响萤石品位和回收率。王震等^[72]研究了矿物溶解澄清液对萤石、方解石浮选行为的影响,发现萤石在方解石溶解澄清液中的浮选明显被抑制,但添加过量油酸钠后,萤石浮选回收率恢复。进一步通过Visual MINTEQ软件模拟萤石和方解石同时存在时,矿浆中离子组分和其配合物形态的变化,发现萤石被抑制的主要原因是溶解出来的Ca²⁺消耗了矿浆中的油酸根。消除Ca²⁺对萤石浮选不利影响的关键是:(1)去除溶液中的Ca²⁺,使其不能与捕收剂分子反应;(2)提高捕收剂的捕收能力。陈彬等^[59]在含有16 mg/L Ca²⁺的矿浆中,使用油酸钠和单宁酸浮选萤石和方解石时,加入常用的络合剂乙二胺四乙酸(EDTA)活化萤石浮选,将萤石的回收率从3%提高到72%。活化机理可能是EDTA能够与矿浆中的Ca²⁺发生螯合反应生成络合物,减少Ca²⁺对油酸根的消耗,促使捕收剂NaOL能够重新化学吸附在萤石表面,为浮选分离萤石和方解石提供了一种新思路。

此外,Cu²⁺、Fe³⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Al³⁺等阳离子被用作辅助试剂来促进萤石捕收剂和方解石抑制剂的选择性。一般情况下,金属离子的作用机理有两个方面:(1)在矿物表面选择性预吸附,为捕收剂或抑制剂的吸附提供活性位点;(2)与捕收剂或抑制剂形成复合物,增强在矿物表面吸附的选择性。张波等^[73]发现,在Cu²⁺、Fe³⁺存在时,油酸钠为捕收剂的情况下,萤石的回收率分别上升了8个百分点和13个百分点,说明Cu²⁺、Fe³⁺对萤石浮选具有明显的活化作用。这是由于在碱性条件下,Cu²⁺、Fe³⁺形成了氢氧化物或络合物沉淀,吸附于萤石表面,为捕收剂创造了吸附活性位点,通过促进捕收剂的吸附实现了对萤石的活化作用。Tian等^[74]研究了在Al³⁺存在时,使用酸化水玻璃作为抑制剂浮选分离萤石、方解石和天青石的作用效果,发现Al³⁺的存在使精矿中的CaF₂的品位和回收率分别

提高了13.10个百分点和3.58个百分点,XPS测试表明 Al^{3+} 会与水玻璃生成 $Al-Si-O$ 基团,这种基团更容易吸附在方解石和天青石表面,并且阻碍捕收剂油酸钠的吸附^[74]。Feng等^[75]发现, Pb^{2+} 会和水玻璃形成盐化水玻璃,使矿浆中生成更容易吸附在方解石表面的二氧化硅胶体,显著提高水玻璃对方解石的抑制效果。

此外,冉秀川等^[76]发现 Ba^{2+} 对萤石和方解石有抑制作用,对重晶石有活化作用,这是由于 Ba^{2+} 能通过阳离子交换反应,置换出萤石和方解石表面的 Ca^{2+} ,导致矿浆中的 OL^- 和 $(OL)_2^{2-}$ 被消耗,从而抑制萤石和方解石;另一方面, Ba^{2+} 能使重晶石表面电位正移,减少重晶石的负电性和颗粒间排斥力,促进颗粒团聚体的产生,提高重晶石颗粒与气泡碰撞的概率,从而活化重晶石^[76]。

综上所述,由于 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 能够同化萤石与脉石矿物表面性质、消耗溶液中的药剂并阻碍药剂吸附,对萤石浮选有不利影响;而 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子可以促进抑制剂和捕收剂的选择性,对萤石浮选产生积极作用。因此,在深入研究离子对萤石浮选影响机理的基础上,针对性消除离子对萤石浮选的抑制作用,同时合理利用离子对萤石浮选的促进作用,从而实现简化浮选流程、降低浮选成本,对萤石浮选可持续发展具有重要意义。

5 萤石开发利用建议

5.1 我国萤石资源开发利用存在的问题

从资源储量及提纯工艺角度看,我国萤石储量与资源开发量并不匹配。我国优质萤石资源消耗强度高,储采比低,保有资源量日趋减少。虽然萤石矿储量巨大,但受选矿技术、生产成本、产品质量的影响,很难长期有效供给酸级萤石精粉等产品领域。在伴生型萤石选矿技术取得长足进步之前,单一型萤石矿仍然是酸级萤石精粉的主要来源。

从行业结构及行业政策角度看,中小型矿山企业数量占比大,但开采规模小、开采技术和装备水平落后、资源浪费严重。近年来,监管力度不断加大,行业进入门槛不断提高,萤石资源开发利用向拥有技术、资源、资金优势的企业集中,提升行业龙头企业对萤石供给和定价的影响力,将成为必然趋势。

从下游氟化工产业角度看,我国已成为基础氟化工产品供应大国,但精细氟化工产品,尤其是超高纯氢氟酸生产工艺较欧美、日本等国家相对落后,至今难以大规模生产出符合电子行业要求的超高纯电子级氢氟酸,导致我国萤石产业在全球战略竞争上的影响力和控制力较弱。因此,推动下游氟化工产业的创新发展和产业升级迫在眉睫。

5.2 对策建议

针对萤石矿石性质日益复杂的问题,开发新型药剂,尤其针对萤石与含钙矿物(方解石等)开发具有高效选择性的捕收剂、抑制剂,将是取得萤石选矿技术突破进展的最有效途径,此外,攻克萤石与方解石浮选分离、萤石低温浮选、难免离子对萤石浮选影响等关键技术也是亟需解决的科技难题。在此基础上,深入解析萤石晶体结构与药剂分子结构,研究萤石不同晶面、颜色、掺杂类型以及药剂空间构型等对萤石与药剂作用的影响机理,并针对性地进行药剂制度改良与生产方式改进,最终实现萤石与脉石矿物的高效分离。

针对我国萤石储采比过低及浪费严重的问题,从战略性资源管理角度出发,对萤石产业合理规划,以保障萤石产业的可持续发展;淘汰不符合国家标准的萤石采选企业,推动市场整合,促进产业结构合理布局,以提高产业国际影响力与竞争力;攻克复杂伴生萤石矿的分离提纯技术难题,并推广到工业应用,是现阶段缓解我国优质萤石开采压力和填补资源缺口最有效的方法。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国自然资源部. 全国矿产资源规划(2016—2020年)[R]. 北京: 2016.
Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. National mineral resources planning (2016-2020) [R]. Beijing: 2016.
- [2] ZHENG R, REN Z, GAO H, et al. Effects of crystal chemistry on sodium oleate adsorption on fluorite surface investigated by molecular dynamics simulation [J]. Minerals Engineering, 2018, 124: 77-85.
- [3] 张紫桐. 萤石的研究现状及其地质学意义 [J]. 地球科学前沿, 2021, 11(4): 473-479.
ZHANG Z T. The research status of fluorite and its geological significance [J]. Advances in Geosciences, 2021, 11(4): 473-479.
- [4] LIU J, WANG X, ZHU Y, et al. Flotation separation of scheelite from fluorite by using DTPA as a depressant [J]. Minerals Engineering, 2022, 175: 107311.
- [5] 高惠民, 张凌燕, 管俊芳, 等. 石墨、石英、萤石选矿提纯技术进展 [J]. 金属矿山, 2020, 10: 58-69.
GAO H M, ZHANG L Y, GUAN J F, et al. Graphite, quartz and fluorite purification technology trends [J]. Metal Mine, 2020, 10: 58-69.
- [6] WANG R, LU Q, SUN W, et al. Flotation separation of apatite from calcite based on the surface transformation by fluorite particles [J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107320.
- [7] 徐少康, 殷友东. 我国单一萤石矿床地质概要 [J]. 化工矿产地质, 2001(3): 134-40.
XU S K, YIN Y D. Geological outline of single fluorite ore deposit in china [J]. Geology of Chemical Minerals, 2001(3): 134-40.
- [8] 王吉平, 朱敬宾, 李敬, 等. 中国萤石矿预测评价模型与资源潜力分析 [J]. 地学前缘, 2018, 25: 172-178.
WANG J P, ZHU J B, LI J, et al. Prediction model and resource potential assessment of fluorite deposits in China [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25: 172-178.
- [9] 张永忠. 多金属尾矿伴生萤石综合回收利用分析 [J]. 浙江化工, 2021, 52(2): 1-4.
ZHANG Y Z. Analysis on comprehensive recovery and utilization of fluorite associated with polymetallic tailings [J]. Zhejiang Chemical Indus-

- try, 2021, 52(2): 1-4.
- [10] 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.
- [11] 许东青, 聂凤军, 钱明平, 等. 苏莫查干包超大型萤石矿床的稀土元素地球化学特征及其成因意义 [J]. 矿床地质, 2009, 28: 29-41.
XU D Q, NIE F J, QIAN M P, et al. REE geochemistry and genesis of Sumochagan Obo superlarge fluorite deposit [J]. Mineral Deposits, 2009, 28: 29-41.
- [12] 文化川, 汪建中. 南坑萤石矿床萤石包裹体特征及成因研究 [J]. 矿物岩石, 1992(3): 74-79.
WEN H C, WANG J Z. The characteristics of fluorite inclusions and genesis of nankeng fluorite deposit [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1992(3): 74-79.
- [13] 夏学惠, 徐少康, 严生贤, 等. 浙江八面山特大型萤石矿床成因研究 [J]. 化工矿产地质, 2009, 31: 65-75.
XIA X H, XU S K, YAN S X, et al. Studies on genesis of unique fluorite deposit in bamianshan zhejiang province [J]. Geology of Chemical Minerals, 2009, 31: 65-75.
- [14] 徐有华. 赣南萤石矿成矿地质条件及成矿预测研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2008.
XU Y H. Research on the fluorite metallogenic geological conditions and prognosis in Gannan area [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2008.
- [15] 潘启宇. 白云鄂博铌稀土铁矿的成矿地质条件及矿床成因 [J]. 华北地质矿产杂志, 1996(3): 37-46.
PAN Q Y. Metallogenic geological conditions and genesis of Bayun Obo iron niobium REE deposit [J]. North China Journal of Geology and Mineral Resources, 1996(3): 37-46.
- [16] 祝新友, 王京彬, 王艳丽, 等. 浆液过渡态流体在矽卡岩型钨矿成矿过程中的作用: 以湖南柿竹园钨锡多金属矿为例 [J]. 岩石学报, 2015, 31: 891-905.
ZHU X Y, WANG J B, WANG Y L, et al. The role of magma-hydrothermal transition fluid in the skarn-type tungsten mineralization process: A case study from the Shizhuyuan tungsten and tin polymetallic ore deposit [J]. Acta Petrologica Sinica, 2015, 31: 891-905.
- [17] 江西省地质矿产勘查开发局. 中国矿产志: 江西卷 [M]. 南昌: 江西省地质矿产勘查开发局, 2014.
Jiangxi Provincial Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development. China Mineral Records Jiangxi: Volume [M]. Nanchang: Jiangxi Provincial Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, 2014.
- [18] 曹华文, 张寿庭, 邹灏, 等. 内蒙古林西萤石矿床石英 ESR 年龄及其地质意义 [J]. 现代地质, 2013, 27: 888-894.
CAO H W, ZHANG S T, ZOU H, et al. ESR dating of quartz from Linxi fluorite deposits, Inner Mongolia and its geological implications [J]. Geoscience, 2013, 27: 888-894.
- [19] 聂凤军, 江思宏, 刘妍, 等. 阿拉善东七一山大型萤石矿床萤石钐-钕同位素年龄及地质意义 [J]. 矿床地质, 2002(1): 10-15.
NIE F J, JIANG S H, LIU Y, et al. Sm-Nd isotopic dating of fluorite separates from Dongqiysan fluorite deposit, Alxa, Western Inner Mongolia [J]. Mineral Deposits, 2002(1): 10-15.
- [20] 孙祥, 杨子荣, 王永春, 等. 辽西义县萤石矿床 Sr 同位素组成及成因 [J]. 地质科技情报, 2009, 28: 82-86.
SUN X, YANG Z R, WANG Y C, et al. Sr isotopic composition and genesis in Yixian fluorite deposit [J]. Geological Science and Technology Information, 2009, 28: 82-86.
- [21] 刘道荣, 严生贤, 陈荫, 等. 浙西北岩前高氟岩体地球化学特征及其与新类型萤石矿床成矿关系 [J]. 地质与勘探, 2012, 48: 884-893.
LIU D R, YAN S X, CHEN M, et al. Geochemical characteristics of the Yanqian high-F granite and its relationship with the new-type bamianshan fluorite deposit in northwest Zhejiang province [J]. Geology and Exploration, 2012, 48: 884-893.
- [22] 李长江, 蒋叙良. 浙江萤石矿床的裂变径迹年龄测定及有关问题讨论 [J]. 地球化学, 1989(2): 181-188.
LI C J, JIANG S L. Fission-track dating of fluorite deposits in zhejiang province and some related problems [J]. Geochimica, 1989(2): 181-188.
- [23] 卢武长, 杨绍全, 张萍, 等. 庚村和黄双岭萤石矿同位素地球化学特征 [J]. 矿物岩石, 1998(4): 73-79.
LU W C, YANG S Q, ZHANG P, et al. Isotopic geochemical features of the Gengcun and Huangshuangling fluorite ore [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1998(4): 73-79.
- [24] 卢武长, 杨绍全, 张萍. 浙江黄双岭萤石矿的同位素研究 [J]. 成都地质学院学报, 1991(3): 103-111.
LU W C, YANG S Q, ZHANG P, et al. Isotopic study of Huangshuangling fluorite mine in Zhejiang province [J]. Journal of Chengdu College of Geology, 1991(3): 103-111.
- [25] 马鸿文. 工业矿物与岩石 [M]. 北京: 地质出版社, 2002.
MA H W. Industrial minerals and rocks [M]. Beijing: Geological Press, 2002.
- [26] 邹灏, 张强, 包浪, 等. 浙江天台盆地陈萤石矿床地质特征及 ESR 年代学 [J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2016, 43: 86-94.
ZOU H, ZHANG Q, BAO L, et al. Geological characteristics and ESR dating of Xiachen fluorite deposit in Tiantai basin, Zhejiang, China [J]. Journal of Chengdu University of Technology (Sci & Technol Ed) 2016, 43: 86-94.
- [27] 韩文彬, 张文育, 黄文明, 等. 浙江武义萤石矿田同位素地球化学研究 [J]. 地球化学, 1992: 354-365.
HAN W B, ZHANG W Y, HUANG W M, et al. Isotope geochemistry of fluorite deposits in wuyi ore field, zhejiang province [J]. Geochimica, 1992: 354-365.
- [28] 陈怀录, 张良旭, 吕鸿图. 马街山萤石矿床萤石裂变径迹年龄的测定及成矿时代探讨 [J]. 科学通报, 1987(14): 1087-1090.
CHEN H L, ZHANG L X, LV H T. Determination of fluorite fission track age and metallogenic age in the Malianshan fluorite deposit [J]. Chinese Science Bulletin, 1987(14): 1087-1090.
- [29] 彭建堂, 胡瑞忠, 漂亮, 等. 晴隆铈矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义 [J]. 地质科学, 2002(3): 277-287.
PENG J T, HU R Z, QI L, et al. REE geochemistry of fluorite from the Qinglong antimony deposit and its geological implications [J]. Scientia Geologica Sinica, 2002(3): 277-287.
- [30] 张遵遵, 龚银杰, 金世超, 等. 黔东南大竹园萤石矿床 Sm-Nd 等时线年龄及其地质意义 [J]. 岩石矿物学杂志, 2018, 37: 949-958.
ZHANG Z Z, GONG Y J, JIN S C, et al. Sm-Nd isochron age of the Dazhuyuan fluorite deposit in northeastern Guizhou and its geological significance [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2018, 37: 949-958.
- [31] 杨世文, 丰成友, 楼法生, 等. 赣南隆坪萤石矿床成矿时代及成因初探: 来自萤石 Sm-Nd 测年及黑云母电子探针的证据 [J]. 高校地质学报, 2019, 25: 341-351.
YANG S W, FENG C Y, LOU F S, et al. A preliminary study on metallogenic age and genesis of Longping fluorite deposit in southern Jiangxi province: evidence from sm-nd isochron dating of fluorite and electron probe of biotite [J]. Geological Journal of China Universities, 2019, 25: 341-351.
- [32] 杨世文. 赣南兴国-宁都成矿带萤石矿床成因 [D]. 北京: 中国地质科学院, 2019.
YANG S W. A dissertation for doctoral degree submitted to chinese academy of geological sciences [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2019.
- [33] 方贵聪, 王登红, 陈毓川, 等. 南岭萤石矿床成矿规律及成因 [J]. 地质学报, 2020, 94: 161-178.
FANG G C, WANG D H, CHEN Y C, et al. Metallogenic regularities

- and genesis of the fluorite deposits in Nanling region [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94: 161 – 178.
- [34] GAO Y, XU J, LI B, et al. PCR – free and label – free fluorescent detection of telomerase activity at single – cell level based on triple amplification [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 81: 415 – 422.
- [35] 中华人民共和国工业和信息化部. 萤石: YB/T 5217—2019. [S]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Fluorite: YB/T 5217—2019. [S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [36] GAO Z Y, FAN R, RALSTON J, et al. Surface broken bonds: An efficient way to assess the surface behaviour of fluorite [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 130: 15 – 23.
- [37] GAO Z Y, BAI D, SUN W, et al. Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 72: 23 – 26.
- [38] GAO Z Y, WANG C, SUN W, et al. Froth flotation of fluorite: A review [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2021, 290: 102382.
- [39] GAO Z Y, SUN W, HU Y H, et al. Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22 (5): 1203 – 1208.
- [40] SARAVANAN R, ISRAEL S. Bonding in fluorite compound CaF₂ using MEM [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, 352 (1): 220 – 226.
- [41] ZHENG R J, REN Z J, GAO H M, et al. Response to “comment on: effects of crystal chemistry on sodium oleate adsorption on fluorite surface investigated by molecular dynamics simulation” [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 135: 160 – 166.
- [42] BILL H, CALAS G. Color centers, associated rare – earth ions and the origin of coloration in natural fluorites [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1978, 3 (2): 117 – 131.
- [43] 郑惠, 李葆华, 罗英, 等. 萤石颜色研究现状 [J]. *河南科技*, 2015, 12: 105 – 107.
ZHENG H, LI B H, LUO Y, et al. The research status of fluorite color [J]. *Journal of Henan Science and Technology*, 2015, 12: 105 – 107.
- [44] 张惠芬. 天然萤石的喇曼光谱和发光谱研究 [J]. *矿物学报*, 1996, 16 (4): 394 – 402.
ZHANG H F. Raman and luminescence spectral studies of natural fluorite [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1996, 16 (4): 394 – 402.
- [45] 李新安, 刘铁庚, 赵云龙. 白云鄂博萤石染色机制研究 [J]. *矿物学报*, 1985 (2): 164 – 168 + 196.
LI X A, LIU T G, ZHAO Y L. A study of color – causing mechanism of fluorite from Bayan Obo Nei Monggol [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1985 (2): 164 – 168 + 196.
- [46] ZHENG R J, REN Z J, GAO H M, et al. Flotation behavior of different colored fluorites using sodium oleate as a collector [J]. *Minerals*, 2017, 7 (9): 159.
- [47] 王增仔, 任子杰, 高慧民, 等. 石油磺酸钠在江西某石英型萤石矿中的浮选应用 [J]. *非金属矿*, 2019, 42: 72 – 76.
WANG Z Z, REN Z J, GAO H M, et al. The application of sodium petroleum sulfonate in the flotation of a quartz – type fluorite ore in Jiangxi province [J]. *Non – Metallic Mines*, 2019, 42: 72 – 76.
- [48] 李继福, 邬海滨, 梁焘茂, 等. 某低品位单一石英型萤石矿的可选择性试验研究 [J]. *非金属矿*, 2017 (4): 64 – 66.
LI J F, WU H B, LIANG T M, et al. Experimental study on washability of a low grade fluorite ore [J]. *Non – Metallic Mines*, 2017 (4): 64 – 66.
- [49] 邓海波, 任海洋, 许霞, 等. 石英型萤石矿的浮选工艺和低温捕收剂应用研究 [J]. *非金属矿*, 2012, 35: 25 – 27.
DENG H B, REN H X, XU X, et al. Beneficiation of the quartz – type fluorite ore by flotation with the cold – resistant collectors [J]. *Non – Metallic Mines*, 2012, 35: 25 – 27.
- [50] 张晓峰, 朱一民, 周菁, 等. 细粒难选石英型萤石矿低温浮选试验研究 [J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2015 (2): 39 – 43.
ZHANG X F, ZHU Y M, ZHOU J, et al. Low temperature flotation experiment study of a certain fine – grained refractory quartz – type fluorite ore [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2015 (2): 39 – 43.
- [51] 史文涛. 桃林某萤石与重晶石共生矿选矿试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
SHI W T. Experimental study on beneficiation of a fluorite and barite symbiotic ore in Taolin [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [52] 李明凤. 萤石与重晶石浮选分离试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
LI M F. Experimental study on flotation separation of fluorite and barite [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [53] LV L, WANG X, REN H, et al. Depressing behaviors and mechanism of an eco – friendly depressant on flotation separation of cassiterite and fluorite [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 322: 114898.
- [54] 魏党生, 叶从新, 罗新民, 等. 湖南平江铜铅锌萤石多金属矿浮选工艺研究 [J]. *湖南有色金属*, 2008, 24: 9 – 12 + 47.
WEI D S, YE C X, LUO X M, et al. Study on Cu – Pb – Zn – CaF₂ of Multi – metalliferous ore flotation technology in Pingjiang of Hunan [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2008, 24: 9 – 12 + 47.
- [55] 杨晓峰, 刘全军, 张宏伟. 含钙矿物在不同 pH 值下溶解组分及浮选行为研究 [J]. *矿冶*, 2017, 26 (1): 19 – 23.
YANG X F, LIU Q J, ZHANG H W. Flotation behavior and fraction study of calcium – containing minerals at different pH value [J]. *Mining and Metallurgy*, 2017, 26 (1): 19 – 23.
- [56] 张治元, 王博. 共存体系中矿物表面的相互转化 [J]. *新疆有色金属*, 1994 (1): 20 – 23.
ZHANG Z Y, WANG B. Interconversion of mineral surfaces in coexisting systems [J]. *Xinjiang Youse Metals*, 1994 (1): 20 – 23.
- [57] WANG M, HUANG G, ZHANG G, et al. Selective flotation separation of fluorite from calcite by application of flaxseed gum as depressant [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 168: 106938.
- [58] 宁江峰, 李茂林, 崔瑞, 等. ZnSO₄ · 7H₂O 与水玻璃组合抑制剂对萤石、方解石浮选分离的影响 [J]. *矿产综合利用*, 2020, 41: 186 – 192.
NING J F, LI M L, CUI R, et al. Effect of ZnSO₄ · 7H₂O and sodium silicate as combination inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020, 41: 186 – 192.
- [59] 陈彬, 钱玉鹏, 王震, 等. 钙离子对萤石和方解石浮选行为的影响及其调控方法研究 [J]. *金属矿山*, 2020, 10: 179 – 183.
CHEN B, QIAN Y P, WANG Z, et al. Effect of calcium ion on the flotation behavior of fluorite and calcite and its regulation methods [J]. *Metal Mine*, 2020, 10: 179 – 183.
- [60] 艾光华, 梁焘茂, 袁勤智, 等. 某低品位方解石 – 石英型萤石浮选试验研究 [J]. *非金属矿*, 2018, 41: 70 – 72.
AI G H, LIANG P M, YUAN Q Z, et al. Experimental study on flotation of a low grade calcite – quartz – fluorite ore [J]. *Non – Metallic Mines*, 2018, 41: 70 – 72.
- [61] ZHU W, PAN J, YU X, et al. The flotation separation of fluorite from calcite using hydroxypropyl starch as a depressant [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 616: 126168.
- [62] 宁江峰, 李茂林, 崔瑞, 等. Fe³⁺ 与水玻璃组合抑制剂对萤石和方解石浮选分离的影响 [J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40 (6): 64 – 70.
NING J F, LI M L, CUI R, et al. Effect of Fe³⁺ and sodium silicate as combination inhibitors on flotation separation of fluorite and calcite [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40 (6): 64 – 70.
- [63] 姚钰珣, 王雅静, 方子川, 等. 萤石矿浮选药剂研究进展 [J]. *现代矿业*, 2018, 34: 89 – 93.
YAO Y Y, WANG T J, FANG Z C, et al. Research progress of fluorite flotation reagents [J]. *Modern Mining*, 2018, 34: 89 – 93.
- [64] LI M, LIU Z, WANG B, et al. Selective flotation separation of fluorite from calcite using mixed anionic/cationic collectors [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178: 107423.
- [65] KARLKVIST T, PATRA A, BORDES R, et al. Flotation selectivity of novel

- alkyl dicarboxylate reagents for calcite – fluorite separation [J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2016, 53(6): 516 – 523.
- [66] 刘德志, 张国范, 陈伟, 等. 改性油酸对某石英型萤石矿的浮选试验研究 [J]. *非金属矿*, 2017, 40(4): 79 – 81.
LIU D Z, ZHANG G F, CHEN W, et al. Research on flotation performance of a quartz – type fluorite ore using modified oleic acid [J]. *Non – Metallic Mines*, 2017, 40(4): 79 – 81.
- [67] 张一敏. 萤石低温浮选捕收剂的研究 [J]. *矿冶工程*, 1995(1): 25 – 27.
ZHANG Y M. Collectors for low temperature flotation of fluorite: A study [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1995(1): 25 – 27.
- [68] 朱一民, 高子慧, 陈星, 等. 新型萤石捕收剂 DCX – 1 的浮选性能研究 [J]. *金属矿山*, 2017(9): 130 – 133.
ZHU Y M, GAO Z H, CHEN X, et al. Study on flotation performance of a new type of collector DCX – 1 [J]. *Metal Mine*, 2017(9): 130 – 133.
- [69] GAO J, SUN W, HU Y H, et al. Propyl gallate: A novel collector for flotation separation of fluorite from calcite [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 193: 255 – 263.
- [70] 金赛珍, 欧乐明, 石晴. 溶液中阴离子对萤石和方解石可浮性的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(6): 1324 – 1330.
JIN S Z, OU L M, SHI Q. Effect of negative ions in solution on flotation behavior of fluorite and calcite [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(6): 1324 – 1330.
- [71] HE J, CHEN H, ZHANG M, et al. Combined inhibitors of Fe^{3+} , Cu^{2+} or Al^{3+} and sodium silicate on the flotation of fluorite and quartz [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643: 128702.
- [72] 王震, 钱玉鹏, 陈彬, 等. 矿物溶解对萤石、方解石浮选行为的影响 [J]. *非金属矿*, 2019, 42: 53 – 56.
WANG Z, QIAN Y P, CHEN B, et al. Effect of mineral dissolution on flotation behavior of fluorite and calcite [J]. *Non – Metallic Mines*, 2019, 42: 53 – 56.
- [73] 张波, 李解, 张雪峰, 等. Cu^{2+} , Fe^{3+} 对萤石浮选的活化作用机制 [J]. *稀有金属*, 2016, 40: 963 – 968.
ZHANG B, LI J, ZHANG X F, et al. Activation and mechanism of Cu^{2+} and Fe^{3+} in flotation system of fluorite ore [J]. *Chinese Journal of Rare Metal*, 2016, 40: 963 – 968.
- [74] TIAN J, XU L H, SUN W, et al. Use of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and acidified water glass as mixture depressants in flotation separation of fluorite from calcite and celestite [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 160 – 170.
- [75] FENG B, GUO W, XU H G, et al. The combined effect of lead ion and sodium silicate in the flotation separation of scheelite from calcite [J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(3): 567 – 573.
- [76] 冉秀川, 高惠民, 任子杰, 等. 钡离子对萤石、重晶石和方解石浮选行为的影响 [J]. *非金属矿*, 2017, 40(6): 73 – 75.
RAN X C, GAO H M, REN Z J, et al. Effect and mechanism of barium ion on the flotation of fluorite, barite and calcite [J]. *Non – Metallic Mines*, 2017, 40(6): 73 – 75.

Overview of Fluorite Resources and Processing Technology in China

LI Yubiao^{1,2}, YANG Xu^{1,2}

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China;

2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract: As a rare and non – renewable strategic non – metallic mineral resource, fluorite has been widely used in many fields such as national defense, chemical industry, metallurgy, optics. Fluorite resource reserves are abundant in China, but there are many lean ores with complex composition and low recovery. This study summarizes the reserves, distribution, metallogenic genesis and utilization of fluorite resources in China. Based on fluorite properties such as its crystal structure and the color – causing mechanism, the research progress of fluorite flotation technology was described in details. The key technical problems of fluorite separation, such as flotation separation of fluorite and calcite, low temperature flotation reagents, and the influence of ions in pulp, were discussed. Finally, some suggestions and solutions have been proposed with a view to providing new ideas and strategies for efficient development and utilization of fluorite resources in China.

Keywords: fluorite; crystal structure; metallogenic genesis; color mechanism; flotation

引用格式: 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 Yubiao, YANG Xu. Overview of fluorite resources and processing technology in China [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 49 – 58.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn