



共伴生型萤石矿浮选研究进展与展望

曾小波^{1,2}, 印万忠¹

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;
2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 萤石矿床分为单一型萤石矿床和共伴生萤石矿床两大类, 一直以来, 我国萤石资源的开发利用多以单一型萤石资源为主, 现已面临紧缺。共伴生型萤石资源中萤石含量较低, 矿石性质复杂, 主要脉石矿物除石英外, 还含有方解石、天青石、重晶石等碱土金属盐类矿物。这几种矿物表面阳离子质点均为钙离子、锶离子和钡离子, 晶体性质和物理化学性质相似, 浮选过程中相互干扰, 造成萤石与这几种矿物间的浮选分离十分困难。本文总结了近年来共伴生型萤石矿浮选抑制剂、浮选捕收剂和浮选理论方向的研究进展, 对存在的技术难点及发展趋势进行了介绍, 以期为该类资源的综合利用提供参考。

关键词: 萤石; 方解石; 重晶石; 天青石; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.001

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2021)01-0001-07

萤石是一种具有战略意义的非金属矿产资源, 应用领域涵盖冶金、化工、建材、陶瓷、航空、制冷、医药、原子能工业、氟化工等传统行业和新兴行业^[1-4]。欧美及我国均将其列为重要战略矿产资源, 对其开发利用采取了多种保护措施。自然界中的萤石主要产于热液矿床和沉积矿床中, 我国的地质学者从萤石矿的分布特征、成矿条件等进行总结, 将我国的萤石矿床分为单一型矿床和共伴生萤石矿床两大类^[5]。我国萤石矿产资源的特点是: ①储量丰富, 资源潜力巨大; ②分布相对集中, 主要集中在内蒙古、浙江、福建、江西、湖南、广东、广西、云南等八省、区; ③单一型萤石矿床(点)多, 储量少; 共伴生型矿床(点)数少, 储量大; ④贫矿多, 富矿少; ⑤难选矿多, 易选矿少。

1 共伴生型萤石矿浮选难点分析

目前, 我国萤石资源的开发利用以单一型萤石资源为主。近年来, 随着新能源、新材料和氟化工等行业对萤石需求的不断增加, 我国单一型萤石资源消耗过度, 现已面临紧缺。在2018年以前, 我国一直是萤石纯出口国, 近年来, 随着我国氟化工等高新产业的持续发展, 我国对酸级萤石精粉的需求与日俱增。2018年我国萤石进口量达51万t, 首次超越出口量而成为纯进口国。基于萤石资源对国民经济的保障程度快速下降, 国家已将其列为战略矿产资源, 自然资源部和工业和信息化部出台了一系列保护和合理利用萤石资源的政策。另一方面, 我国共、伴生型萤石资源储量丰富, 开发利用潜力巨大。然而该类矿石中萤石含

收稿日期: 2020-12-10

基金项目: 中国地质调查项目(DD20190574)资助

作者简介: 曾小波(1980-), 男, 博士研究生在读, 主要从事矿物加工研究工作。

通讯作者: 印万忠(1970-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物加工研究工作, 电话: 15806038882, 邮箱: yinwanzhong@mail.neu.edu.cn

量较低, 矿石性质复杂, 主要脉石矿物除石英外, 还含有方解石 (CaCO_3)、天青石 (SrSO_4)、重晶石 (BaSO_4) 等碱土金属盐类矿物, 这几种矿物由于表面阳离子质点均为 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子, 晶体性质和物理化学性质相似, 浮选过程中相互干扰, 造成萤石与这几种矿物间的浮选分离十分困难, 简单套用单一型萤石资源的开发利用技术难以获得合格的萤石精矿。目前, 浮选仍是共伴生型萤石矿选矿的最常用方法, 本文总结了近年来共伴生型萤石矿浮选抑制剂、浮选捕收剂和浮选理论方向的研究进展^[6-8], 对存在的技术难点及发展趋势进行了介绍, 以期为该类型萤石资源的综合利用提供参考。

2 抑制剂应用现状

2.1 无机抑制剂

无机抑制剂主要包括改性水玻璃、氟硅酸钠、六偏磷酸钠等。经酸化后的水玻璃对方解石和硅酸盐具有良好的抑制作用。刘振军等^[9]以盐化水玻璃与酸化水玻璃为组合抑制剂, ZNS 为捕收剂, 综合回收某尾砂的萤石, 浮选闭路实验获得了 CaF_2 品位为 93.14%, CaF_2 回收率 76.39% 的试验指标。印万忠等^[10]采用改性水玻璃作为抑制剂浮选某碳酸盐型高泥萤石矿, 获得了 CaF_2 品位 95.37%, CaCO_3 含量 3.06%, CaF_2 回收率 76.61% 的精矿。周文波等^[11]采用酸化水玻璃作为墨西哥高钙型萤石矿浮选抑制剂, 结果表明, 浮选使用酸化水玻璃有利于尾矿矿浆中微细粒沉降, 得到澄清回水, 同时获得比现有方案更好的分选指标和更快的浮选速度, 并能降低药剂消耗。有报道称, 六偏磷酸钠和氟硅酸钠对方解石和重晶石等具有良好的抑制作用。刘磊等^[12]对河南某低品位的方解石型萤石矿, 采用“碱法粗选-酸法精选-一粗一扫六精-中矿循序返回”的工艺方法, 其中粗选以油酸+氧化石蜡皂为组合捕收剂, 碳酸钠为 pH

值调整剂 (pH=8), 水玻璃+六偏磷酸钠为组合抑制剂, 精选以硫酸、水玻璃及 LP 为组合抑制剂, 最终获得 CaF_2 品位 97.60%、回收率 85.01%、 CaCO_3 含量 0.59% 的萤石精矿产品。卢烁十等^[13]研究了 NaOL 浮选体系中水玻璃、氟硅酸钠及六偏磷酸钠等无机抑制剂对重晶石可浮性的影响, 研究表明, 三种抑制剂都对重晶石有明显的抑制作用, 其抑制效果顺序为六偏磷酸钠 > 氟硅酸钠 > 水玻璃。

2.2 有机抑制剂

在萤石选矿生产和实验研究中, 常用的有机抑制剂主要包括淀粉、栲胶、腐植酸等。淀粉是一种大分子有机物, 来源广、成本低, 可以借助氢键的作用吸附在矿物表面上, 抑制作用强, 在萤石浮选中抑制方解石较为普遍。栲胶是从一些植物的根和果壳中提取的大分子无定形物质, 它对方解石、石英等矿物有显著的抑制作用。腐植酸钠是高度氧化的木质素, 分子中有很多羧基, 可以和多种金属离子形成螯合物, 对萤石和方解石表面作用强烈, 使矿物的溶解度大大降低^[14]。

黄龙等^[15]以单宁为方解石和白云石抑制剂, 新型捕收剂 MG-2 为萤石捕收剂, 处理某高方解石和白云石含量萤石矿, 最终获得精矿 CaF_2 品位 97.25%、 SiO_2 0.86%、 CaCO_3 0.94%, 回收率 70.85% 的良好指标。何剑^[16]研发的新型抑制剂 SDN 为离子型小分子药剂, 在四川某稀土矿山选厂尾矿中实现了萤石与重晶石的浮选分离, 获得了 CaF_2 品位为 97.28%、回收率为 80.33% 的萤石精矿和 BaSO_4 品位为 90.45%、回收率为 75.98% 的重晶石精矿。

2.3 组合抑制剂

对于某些难选萤石矿特别是共伴生型萤石矿, 常采用组合抑制剂来抑制脉石矿物。宋强等^[17]采用碳酸钠为 pH 值调整剂、水玻璃+腐植酸钠和酸性水玻璃为抑制剂、NaOL 为捕收剂浮选贵州某方

解石型萤石矿，获得了品位为 96.31%、 CaCO_3 质量分数为 1.26%、回收率为 81.67% 的萤石精矿。喻福涛等^[18]以水玻璃、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、栲胶为重晶石及其他脉石矿物的抑制剂，NaOL 为捕收剂，回收某铅锌尾矿中的萤石，实现了萤石和重晶石的分离，获得了 CaF_2 品位为 95.06%，回收率为 96.58% 的萤石精矿。曾小波等^[19]研究表明，酸化水玻璃加木质素磺酸盐的药剂组合对浮选分离萤石与重晶石和方解石效果较好。杨开陆等^[20]以水玻璃、单宁酸和苛性淀粉作为脉石矿物抑制剂，新型高效耐低温捕收剂 FX-6Y 作为萤石捕收剂，回收某磁选铁矿尾矿中的低品位高碳酸盐型萤石，获得了 CaF_2 品位 97.66%、 SiO_2 品位 0.23%、 CaCO_3 品位 1.12%、回收率 68.37% 的萤石精矿。叶志平^[21]采用研制的组合新型萤石抑制剂 N03 进行柿竹园多金属矿萤石浮选实验，对含 CaF_2 26.55% 的强磁选非磁性产物进行浮选实验，获得的萤石浮选精矿含 CaF_2 97.39%、 SiO_2 1.06%、 CaCO_3 0.68%， CaF_2 回收率 72.41%。

3 捕收剂应用现状

萤石捕收剂依据极性基的组成和类别可分为阴离子型、阳离子型和两性捕收剂，另外组合捕收剂也是研究的重点。

3.1 阴离子型

3.1.1 脂肪酸类

脂肪酸类捕收剂来源广泛、价格较低，是目前研究最多的捕收剂。主要包括：油酸、NaOL 等^[22-24]。它们在碱性条件下对萤石有较强的捕收能力，配合脉石矿物抑制剂使用可以取得较好的分选效果。由于羧酸凝固点高，常温下在矿浆中难以分散，在选矿过程中必须加热矿浆至 30℃ 以上才能正常生产，升高温度虽可提高浮选指标，但大大增加了选矿成本，而且在生产实践中准确控温困难。因此，耐低温捕收剂也是近年来研究的重点方向^[25]。

3.1.2 环烷酸类

环烷酸来自石油炼制过程中产生的副产品—碱渣中，原料来源丰富，价格便宜，凝固点较低 ($> -5\text{℃}$)，捕收能力受温度影响小，可在常温下使用。环烷酸的捕收能力在酸性至弱碱性介质中，对萤石捕收能力强，而在碱性介质中，对重晶石捕收能力强。配合使用硫酸铝作为脉石的选择性抑制剂，可进一步有效强化环烷酸对萤石和脉石作用的选择性。

3.1.3 膦酸类

膦酸类捕收剂均是螯合捕收剂，选择性比较强。但是生产成本低，因而大范围的应用受到限制。胡岳华等^[26]采用苯氨基苄基膦酸作捕收剂浮选方解石型萤石矿，发现只要控制好矿浆的 pH 值即可实现萤石与方解石的分离。

3.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂的典型代表是脂肪胺，与其他类型捕收剂相比，他与矿物的作用时间短，而且浮选指标好。但是碳原子数大于 12 的脂肪胺常温下都是固体，难溶于水，即使加入酸如盐酸、硫酸等也很难溶解，故无法起到捕收作用。在胺的烷基上引入一个醚基，可以显著降低熔点并形成液体醚胺，使其均匀分散在矿浆中，浮选效果明显提高。

3.3 两性捕收剂

两性捕收剂主要有烯基 N-甲基酰氨羧酸 (或称美狄兰)、AAK 和 nPOX 三类。美狄兰的捕收能力在一定范围内随烃基 R1 的增长而加大。这种捕收剂对萤石的捕收力强，而对方解石的捕收力弱，可适用于含量大于 6% 方解石的萤石矿浮选。两性捕收剂应用 pH 值范围广，但存在合成过程复杂、成本较高等问题。

3.4 组合捕收剂

将不同碳链或极性基团的捕收剂组合使用，也是提高药剂捕收能力及选择性的有效途径。艾

光华等^[27]以碳酸钠为调整剂、水玻璃为抑制剂、油酸与CM-10组合使用作捕收剂浮选某钨铋浮选尾矿中萤石矿,闭路试验获得了含CaF₂ 95.23%、回收率55.74%的萤石精矿产品。

4 浮选理论研究进展

众所周知,浮选是基于细粒矿物颗粒表面润湿性差异的分离工艺。然而,随着矿物资源日益复杂贫细化,应用浮选处理这些矿物资源时,存在诸多难点,如细颗粒矿物表面活性高,溶解性大,浮选分离效率低;微细粒嵌布矿石中有价矿物和脉石矿物结合非常紧密,对药剂的选择性要求很高等。针对上述难选矿石,近年来,国内外越来越关注浮选分离基础研究,希望通过理论研究找到扩大目的矿物和脉石矿物表面润湿性差异的方法,为实际矿石的选矿分离提供理论指导。

4.1 捕收剂的作用机理

很多学者从矿物晶体结构、表面电性、表面润湿性、表面吸附特性和零电点等方面测试了不同捕收剂与萤石的作用机理,并分析了这些表面性质对浮选可能产生的影响。

张英等^[28]采用基于密度泛函理论的第一性原理,计算了理想白钨矿、萤石和方解石的电子结构。计算结果表明:白钨矿、萤石和方解石的截断能分别为277, 270和275 eV;能带结构表明3种矿物均属于绝缘体,其Ca原子态密度组成很相似,因此化学活性非常相似,在浮选过程中表现出相似的浮选性能。GAO Zhiyong等^[29]研究了方解石和萤石晶体表面断裂键性质和润湿性的各向异性。上述理论研究为成功实现白钨矿与萤石、方解石的浮选分离发挥了重要的作用。

4.2 抑制剂的机理

抑制剂的抑制机理主要包括以下几种^[30-34]:一是添加抑制剂后消除了溶液中离子对矿物的活化作用;二是在矿物表面形成亲水薄膜,削弱捕

收剂对矿物的吸附作用;三是有机抑制剂吸附在矿物表面时,其他未与矿物作用的极性基亲水,使得矿物表面呈现亲水性。

冯其明等^[35]通过红外光谱分析、吸附量测试、动电位测试等研究了六偏磷酸钠对方解石浮选行为及表面性质的影响。实验结果表明,六偏磷酸钠较好地抑制了方解石的上浮。机理测试表明,六偏磷酸钠未大量吸附在方解石表面,而是在其作用下方解石表面的Ca²⁺从固相转入液相,减少方解石表面捕收剂吸附的活性点,从而实现方解石的选择性抑制。罗溪梅等^[36]总结了水玻璃对脉石矿物的两种抑制机理:一是认为水玻璃能够吸附在矿物表面形成硅酸胶体亲水层;二是认为水玻璃的水解组分HSiO₃⁻或SiO₃²⁻能够与方解石表面的钙离子发生化学反应生成硅酸钙沉淀,达到抑制作用。

5 结论与展望

共伴生型萤石矿综合利用的关键是找到完善、可控的解决方法,实现萤石与方解石、重晶石、天青石等碱土金属盐类矿物的浮选分离。

(1) 浮选理论基础研究:运用晶体化学、浮选溶液化学、矿物表面溶解及转化机理等,研究矿物晶体结构、表面性质与浮选行为的关系,为筛选出适合萤石与碱土金属盐类矿物浮选分离的浮选药剂提供理论基础。

(2) 碱土金属盐类矿物选择性抑制剂研究:大分子有机抑制剂及其改性、组合用药是浮选分离研究的一个重要研究方向,其研发的抑制剂需适应共伴生型萤石矿资源萤石含量低,脉石矿物组成复杂的特点。

(3) 萤石高效捕收剂研究:主要包括通过表面改性等,引入其他的元素或官能团,改变非极性烃基的结构和支链,提高捕收剂的分散性、耐低温性和选择性。

参考文献:

- [1] 邵厥年,陶维屏. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社,2014:515-516.
- SHAO J N, TAO W P. Handbook of industrial requirements for mineral resources[M]. Beijing: Geological Publishing House,2014:515-516.
- [2] 王文利,白志民. 中国萤石资源及产业发展现状[J]. 金属矿山,2014(3):1-9.
- WANG W L, BAI Z M. Fluorite resources in China and its industrial development status[J]. Metal Mine,2014(3):1-9.
- [3] 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. Present situation and analysis of strategic value of fluorite resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(6):62-68.
- [4] 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. Utilization status and countermeasures of fluorite resources in China [J]. Land and Resources Information,2013(11):20-24.
- [5] 王吉平,商朋强,熊先孝,等. 中国萤石矿床成矿规律[J]. 中国地质,2015(1):18-32.
- WANG J P, SHANG P Q, XIONG X X, et al. Metallogenic regularities of fluorite deposits in China[J]. Geology in China,2015(1):18-32.
- [6] 何天渔,任子杰,高惠民. 方解石-重晶石-萤石型矿石分选研究进展[J]. 矿产综合利用,2017(6):1-4.
- HE T Y, REN Z J, GAO H M. Development of the investigation on the progressing of fluorite-calcite-barite ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2017(6):1-4.
- [7] 崔瑞,王旭,魏骞等. 湖北某重晶石-萤石型矿综合利用研究[J]. 矿产综合利用,2019(2):70-74.
- CUI R, WANG X, WEI Q, et al. Study on Multipurpose Utilization of a Barite-Fluorete Mine in Hubei[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2): 70-74.
- [8] 曹志明,严群,钟志刚,等. 萤石常温浮选药剂研究现状与展望[J]. 矿产综合利用,2017(4):21-25.
- CAO Z M, YAN Q, ZHONG Z G, et al. Status and prospect of room temperature on the flotation of fluorite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2017(4):21-25.
- [9] 刘振军,耿志强,孙伟. 从湖南某尾砂中综合回收萤石的试验研究[J]. 矿冶工程,2014,34(2):42-45.
- LIU Z J, GENG Z G, SUN W. Experimental Research on comprehensive recovery of fluorite from tailings in Hunan[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2014,34(2):42-45.
- [10] 印万忠,吕振福,韩跃新,等. 改性水玻璃在萤石矿浮选中的应用及抑制机理[J]. 东北大学学报(自然科学版),2009,30(2):287-290.
- YIN W Z, LV Z F, HAN Y X, et al. Application of NSOH in fluorite ore flotation and Its depressing mechanism[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science),2009,30(2):287-290.
- [11] 周文波,程杰,冯齐,等. AWG在墨西哥某高钙型萤石矿选矿试验中的作用[J]. 非金属矿,2013(3):31-32.
- ZHOU W B, CHENG J, FENG Q, et al. The effect of acidized water glass on beneficiation test of Mexico high calcium type fluorite ore[J]. Non-Metallic Mines,2013(3):31-32.
- [12] 刘磊,岳铁兵,曹飞,等. 河南某低品位方解石型萤石矿浮选试验研究[J]. 非金属矿,2014(4):59-62.
- LIU L, YUE T B, CAO F, et al. Flotation of a low grade carbonate-fluorite ore in Henan Province[J]. Non-Metallic Mines,2014(4):59-62.
- [13] 卢烁十,孙传尧. NaOL浮选体系中无机阴离子调整剂对重晶石可浮性的影响[J]. 有色金属(选矿部分),2007(4):47-49.
- LU S S, SUN C Y. Effect of inorganic anion modifiers on flotability of barite in Naol flotation system[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),2007,(4):47-49.
- [14] 李雨匣,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. The Development in beneficiation of fluorite in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2015(6):46-53.
- [15] 黄龙,葛英勇,熊学恒. 高钙镁型萤石的浮选试验研究[J]. 非金属矿,2013,36(4):32-35.
- HUANG L, GE Y R, XIONG X H. Experimental Research on flotation of high Ca-Mg-type fluorite[J]. Non-Metallic Mines,2013,36(4):32-35.
- [16] 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.
- [17] 宋强,谢贤,童雄,等. 贵州某方解石型萤石矿浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工,2017(6):10-14.
- SONG Q, XIE X, TONG X, et al. Study on flotation of a carbonate type fluorite ore in Guizhou[J]. Industrial Minerals & Processing,2017(6):10-14.

- [18] 喻福涛,高惠民,史文涛,等.某萤石重晶石混合精矿浮选分离药剂筛选[J].金属矿山,2013(1):86-89.
- YU F T, GAO H M, SHI W T, et al. Selection of flotation reagents for the mixed concentrate of fluorite and barite[J].Metal Mine,2013(1):86-89.
- [19] 曾小波,刘人辅,张新华.萤石重晶石共生矿综合利用技术研究[J].非金属矿,2012,35(4):27-28.
- ZENG X B, LIU R F, ZHANG X H. Rereach on the integrated utilization technology of a fluorite-barite ore[J].Non-Metallic Mines,2012,35(4):27-28.
- [20] 杨开陆,杨大兵,王帅,等.白云鄂博低品位萤石浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2017,46(12):29-32.
- YANG K L YANG D B, WANG S, et al. Experimental study on flotation of low grade fluorite[J].Industrial Minerals & Processing,2017,46(12):29-32.
- [21] 叶志平,何国伟.柿竹园萤石综合回收浮选抑制剂的研究[J].有色金属(选矿部分),2005(6):44-46.
- YE Z P, HE G W. The Investigation of flotation depressants on comprehensiverecovery fluorite from shizhuyuan[J].Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),2005(6):44-46.
- [22] 张行荣,朴永超,艾晶,等.一种新型捕收剂在印度某难选萤石矿浮选中的应用[J].有色金属(选矿部分),2016(1):83-87.
- ZHANG X R, PIAO Y C, AI J, et al. Application of a New collector in flotation of india Fluorite[J].Nonferrous Metals(Mineral Processing Section),2016(1):83-87.
- [23] 许海峰,钟宏,王帅,等.一种新型环己烯羧酸的合成及其对萤石的浮选性能[J].中国有色金属学报,2014(11):2935-2942.
- XU H F, ZHANG H, WANG S, et al. Synthesis of novel cyclohexene carboxylics flotation performance for fluoriteacid andore[J].The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014,(11):2935-2942.
- [24] 吕子虎,卫敏,吴东印,等.新型捕收剂在萤石浮选中的应用研究[J].矿冶工程,2013(5):56-58.
- LV Z H, WEI M, WU D Y, et al. Application of new collector in fluorite flotation[J].Mining and Metallurgical Engineering,2013(5):56-58.
- [25] 周玉才,朱一民,周菁.某萤石矿低温浮选试验研究及工业实践[J].湖南有色金属,2014(2):15-19.
- ZHOU Y C, ZHU Y M, ZHOU J. Mineral processing study and commercial production on a fluorite mine[J].Hunan Nonferrous Metals,2014(2):15-19.
- [26] HU Y H, XU Z H. Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation[J].International Journal of Mining Science and Technology,2012,22(2):285-288.
- [27] 艾光华,严华山,聂庆民,等.组合捕收剂浮选回收某尾矿中萤石的试验研究[J].非金属矿,2015(4):43-45.
- AI G H, YAN H S, NIE Q M, et al. Flotation recovery of fluorite with combined collector from a tailing[J].Non-Metallic mines,2015(4):43-45.
- [28] 张英,王毓华,胡岳华,等.白钨矿与萤石、方解石电子结构的第一性原理研究[J].稀有金属,2014,38(6):1106-1113.
- ZHANG Y, WANG Y H, HU Y H, et al. First-principle theory calculation of electronic structures of scheelite, fluorite and calcite[J].Chinese Journal of Rare Metals,2014,38(6):1106-1113.
- [29] 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):1203-1208.
- [30] 高志勇,宋韶博,孙伟,等.瓜尔胶和黄原胶对方解石浮选的抑制行为差异及机理[J].中南大学学报(自然科学版),2016,47(5):7-12.
- GAO Z Y, SONG S B, SUN W. Depressant behavior and mechanism of guar and xanthan gums on calcite flotation[J].Journal of Central South University(Science and Technology),2016,47(5):7-12.
- [31] 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.
- [32] 李沛伦,胡真,汪泰.硅酸钠水解组分对萤石活化浮选干扰机理研究[J].矿产综合利用,2016(6):39-42.
- LI P L, HU Z, WANG T. Research on the relationship between sodium silicate hydrolysis and fluorite flotation[J].Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2016(6):39-42.
- [33] 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(6):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(6):53-56.
- [34] 孙伟,唐鸿鹄,陈臣.萤石-白钨矿浮选分离体系中硅酸钠的溶液化学行为[J].中国有色金属学报,2013,(8):2274-2283.
- SUN W, TANG H H, CHEN C. Solution chemistry behavior of sodium silicate in flotation of fluorite and scheelite[J].The

Chinese Journal of Nonferrous Metals,2013,(8):2274-2283.

[35] 冯其明,周清波,张国范,等.六偏磷酸钠对方解石的抑制机理[J].中国有色金属学报,2011,21(2):436-440.

FENG Q M, ZHOU Q B, ZHANG G F, et al. Inhibition mechanism of sodium hexametaphosphate on calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2011,21(2):436-440.

[36] 罗溪梅,童雄,王莹.萤石浮选药剂的研究状况[J].湿法冶金,2009(3):146-153.

LUO X M, TONG X, WANG Y. Research status on flotation reagents for fluorite ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2009 (3):146-153.

Research Progress and Prospect of Flotation of Associated Fluorite Minerals

Zeng Xiaobo^{1,2}, Yin Wanzhong¹

(1.School of Resources and Civil Engineering, Northeast University, Shenyang, Liaoning, China; 2.Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Fluorite deposits can be divided into single type deposits and associated fluorite deposits. For a long time, the development and utilization of fluorite resources in China is mainly a single type of fluorite resources, which is now in short supply. The fluorite content in the associated fluorite resources is low and the properties are complex. In addition to quartz, the main gangue minerals also contain alkaline earth metal salt minerals such as calcite, celestite and barite. Their surface cation sites are calcium ion, strontium ion, barium ion, and their crystal properties, physical and chemical properties are similar. Therefore, it is difficult to separate fluorite from these minerals due to mutual interference in the flotation process. In this paper, the research progress of flotation inhibitors, collectors and flotation theory of concomitant fluorite minerals in recent years is summarized. At the same time, the existing technical difficulties and development trend are introduced, hoping to provide reference for the comprehensive utilization of this kind of resources.

Keywords: Fluorite; Calcite; Barite; Celestite; Flotation

////////////////////////////////////
(上接 13 页)

Research Status of Heavy Metal Ions Adsorption by Modified Steel Slag

Yan Yingshi¹, Li Yufeng^{1,2}, Zhao Libing^{1,2}

(1.School of Mining Engineering, North China University of Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. Hebei Key Laboratory of Mining Development and Safety Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: At present, the main modification methods of steel slag are inorganic modification, high temperature activation modification and composite modification. By analyzing the mechanism of heavy metal ions adsorption on steel slag in wastewater, it is concluded that the modification methods of steel slag are mainly through enhancing the physical adsorption and electrostatic attraction on steel slag. The present situation, existing problems and future development direction of modified steel slag used in water treatment are described in this paper.

Keywords: Steel slag; Modification; Adsorption; Heavy metal ions