

国外某锂多金属矿选矿试验研究

刘星, 李成秀, 程仁举, 张俊辉, 吴志伟

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041)

摘要: 为综合评价国外某锂多金属矿选矿可利用性, 开展了选矿全流程试验, 确定了锂的回收利用指标, 并综合考察了铌钽、铷等有价值元素的走向与分布。对原矿品位 Li_2O 1.55%、 Nb_2O_5 0.0049%、 Ta_2O_5 0.020%、 Rb_2O 0.38% 的锂多金属矿, 在磨矿细度 -0.074 mm 70.3% 的条件下, 采用高效锂辉石捕收剂 EMBH, 经“一粗三精二扫”的浮选闭路试验及浮选精矿强磁选试验, 获得了 Li_2O 品位 5.93%, Li_2O 回收率为 68.06% 的较好锂精矿指标。含铁铌钽矿物中, 铌、钽回收率分别为 Nb_2O_5 42.63%、 Ta_2O_5 36.55%, 铷主要富集在尾矿中, 尾矿中 Rb_2O 分布率为 85.70%, 为该矿及同类型矿后续进一步综合回收利用提供了有益参考。

关键词: 锂多金属矿; 选矿; 捕收剂; 强磁选; 铌钽矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.02.013

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 02-0065-05

锂拥有优良的物理和化学性质, 被广泛应用于电池、玻璃、陶瓷、核能、航天、医药等领域^[1-2], 享有“能源金属”、“工业味精”、“宇航合金”之美称。锂辉石是一种硅酸盐矿 ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$), 它是提取锂的重要矿石原料, 其选矿方法主要有浮选^[3]、手选^[4]、热裂^[5]、磁选、重介质选矿^[6-7]以及联合选矿等^[8-10]。其中最为广泛使用的方法为浮选法, 因此对锂辉石浮选进行研究将有助于锂辉石的综合回收。同时, 锂辉石矿中常常伴生有铌、铌钽、铷等稀有金属。浮选回收锂的同时, 综合考察稀有金属元素在选锂流程中的走向与分布对锂多金属矿的综合利用具有重要意义。

1 矿石性质

原矿化学多元素分析结果见表1。

表1 原矿化学多元素分析结果/%
Table 1 Chemical composition of the crude ore

Li_2O	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Rb_2O	SnO	BeO	SiO_2	MgO	Al_2O_3
1.54	0.0050	0.020	0.38	0.015	0.0392	71.42	0.39	16.14
CaO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	Cs_2O	Sc_2O_3	S	P_2O_5	
0.30	2.06	3.30	2.80	0.02	<0.001	0.17	0.099	

由表1可知, 该矿为锂多金属矿, 其中锂品位为 Li_2O 1.54%。伴生有价值元素主要是铌、钽、铷, 其中铌钽品位为 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 0.025%, 具有综合回收利用价值。铷品位为 Rb_2O 0.38% (最低工业品位 0.1~0.2%, DZ/T 0203-2002), 其综合利用价值较大。而 SnO 、 BeO 、 Cs_2O 、 Sc_2O_3 等品位较低, 综合利用价值较低。

2 结果与讨论

2.1 试验流程拟定

该试验的矿石为国外锂辉石矿, 并伴生铌钽铷等多金属资源。根据该矿矿石性质及前期大量探索试验结果, 并结合项目组前期研发的“磨矿-锂铌钽混合浮选-强磁分离锂、铌钽”选矿新工艺在国内川西锂辉石矿的成功应用, 本试验采用了“磨矿-锂铌钽混合浮选-强磁分离锂、铌钽”的工艺选别回收锂, 并注重考察了铌钽铷等在选别流程中的走向与分布, 为后续进一步综合利用提供了有益参考。

收稿日期: 2018-06-12; 改回日期: 2018-07-16

基金项目: 川西稀有金属矿集区综合地质调查项目 (DD20160074) 资助

作者简介: 刘星 (1987-), 男, 工程师, 从事复杂难选矿产资源综合利用技术研究。

2.2 混合浮选粗选试验

在磨矿细度为 -0.074 mm 70.3% 时, 开展了粗选试验。粗选碳酸钠 (Na_2CO_3) 在磨矿时加入, 其用量为 1000 g/t 。浮选搅拌调浆时, 调整剂氢氧化

钠 (NaOH) 用量为 500 g/t 、氯化钙 (CaCl_2) 用量为 80 g/t , 捕收剂 (EMBH) 用量为 2500 g/t 。浮选粗选试验同时考察了该矿共伴生有价元素铌钽铷的走向与分布情况。试验流程见图 1, 试验结果见表 2。

表 2 粗选试验结果 / %
Table 2 Results of roughing flotation

产品名称	产率 / %	品位 / %				回收率 / %			
		Li_2O	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Rb_2O	Li_2O	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Rb_2O
粗精矿	25.93	4.44	0.0106	0.0407	0.25	74.22	61.74	59.75	17.24
尾矿	74.07	0.54	0.0023	0.0096	0.42	25.78	38.26	40.25	82.76
原矿	100.00	1.55	0.0045	0.018	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00

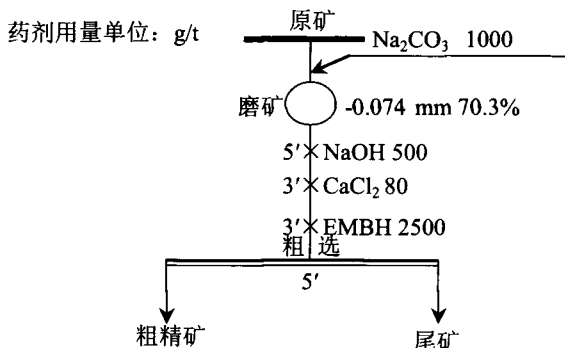


图 1 粗选试验流程

Fig. 1 Flowsheet of roughing flotation

由表 2 可知, 该粗选获得的粗精矿 Li_2O 品位为 4.44%, 回收率 74.22%。 Nb_2O_5 含量为 0.0106%, 回收率为 61.74%。 Ta_2O_5 含量 0.0407%, 回收率为 59.75%。 Rb_2O 主要富集在浮选尾矿中。

2.3 混合浮选开路试验

在粗选试验的基础上, 进行了开路流程试验。试验流程为“一粗四精二扫”, 开路试验药剂用量见表 3, 试验结果见表 4。

表 3 锂多金属矿浮选开路试验药剂用量 $(\text{g}\cdot\text{t}^{-1})$

Table 3 Dosage of open-circuit flotation test for the lithium polymetallic ore

	NaOH	Na_2CO_3	CaCl_2	EMBH
粗选	500	1000	80	2500
精选 I	-	1000	-	-
精选 II	-	800	-	-
精选 III	-	600	-	-
精选 IV	-	400	-	-
扫选 I	-	-	-	500
扫选 II	-	-	-	250
合计	500	3800	80	3250

表 4 开路试验结果

Table 4 Results of open-circuit flotation test

产品名称	产率 / %	Li_2O 品位 / %	Li_2O 回收率 / %
锂精矿	14.02	5.74	52.31
中矿 IV	1.29	3.98	3.34
中矿 III	1.48	3.75	3.61
中矿 II	4.00	3.22	8.37
中矿 I	6.63	1.81	7.80
扫选精矿 I	3.16	1.42	2.92
扫选精矿 II	2.53	1.27	2.09
尾矿	66.89	0.45	19.56
原矿	100.00	1.54	100.00

浮选开路试验以考察锂的回收为主, 铌钽铷的分离富集在全流程试验中详细考察。

由开路试验结果可知, 经“一粗四精两扫”开路试验, 获得了产率为 14.02%, Li_2O 品位为 5.74%, Li_2O 回收率为 52.31% 的锂精矿产品。

2.4 混合浮选闭路试验

在开路试验的基础上, 进行了该锂矿浮选闭路试验。为尽可能提高锂精矿 Li_2O 回收率, 闭路试验采取了三段精选的流程。闭路试验中矿的依次返回, 试验结果见表 5。

表 5 锂多金属浮选闭路试验结果

Table 5 Results of closed-circuit flotation test for the lithium polymetallic ore

产品名称	产率 / %	品位 / %				回收率 / %			
		Nb_2O_5	Ta_2O_5	Rb_2O	Li_2O	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Rb_2O	Li_2O
锂精矿	21.90	5.10	0.0146	0.0562	0.25	71.86	65.15	62.44	14.30
尾矿	78.10	0.56	0.00219	0.00948	0.42	28.14	34.85	37.56	85.70
原矿	100.00	1.55	0.0049	0.020	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00

表 5 表明，对于原矿 Li_2O 品位 1.55%，含 Nb_2O_5 0.0049%，含 Ta_2O_5 0.020% 的锂多金属矿，在磨矿细度 -0.074mm 70.3% 的条件下，配以高效锂辉石捕收剂 EMBH，经“一粗三精二扫”的浮选闭路流程，获得了 Li_2O 品位 5.10%、 Nb_2O_5 含量 0.0146%、 Ta_2O_5 含量 0.0562% 的锂精矿，锂精矿中 Li_2O 回收率为 71.86%、 Nb_2O_5 回收率为 65.15%、 Ta_2O_5 回收率为 62.44%。铷主要富集在尾矿中，尾矿中 Rb_2O 回收率为 85.70%。试验实现了锂辉石的高效浮选。同时，有价元素铌钽半数以上随锂辉石进入了浮选精矿，为后续综合回收奠定了基础。

由于浮选闭路试验锂精矿 Li_2O 品位 5.10%，不能达到合格的高品质锂精矿要求。同时，该锂精矿为锂、铌钽混合精矿，有必要进行强磁选作业分离锂、铌钽，以期获得高品质的锂精矿产品，同时富集铌钽品位，为后续可能的铌钽进一步富集创造条件。为此进行了“磨矿 - 锂铌钽混合浮选 - 强磁分离锂、铌钽”的选矿全流程试验。

2.5 选矿全流程试验

该锂多金属矿在浮选闭路试验的基础上，进行了原矿选矿全流程试验。全流程试验在回收锂的同时考察了铌钽铷在最终产品中的走向与分布。试验流程见图 2，试验结果见表 7。

表 6 锂多金属矿选矿全流程试验结果
Table 6 Results of lithium polymetallic ore beneficiation

产品名称	产率 /%	品位 /%				回收率 /%			
		Li_2O	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Rb_2O	Li_2O	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Rb_2O
锂精矿	17.85	5.93	0.0062	0.0286		68.06	22.52	25.89	
含铁铌钽矿物	4.05	1.46	0.0515	0.176	0.25	3.80	42.63	36.55	14.30
尾矿	78.10	0.56	0.00219	0.00948	0.42	28.14	34.85	37.56	85.70
原矿	100.00	1.55	0.0049	0.020	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00

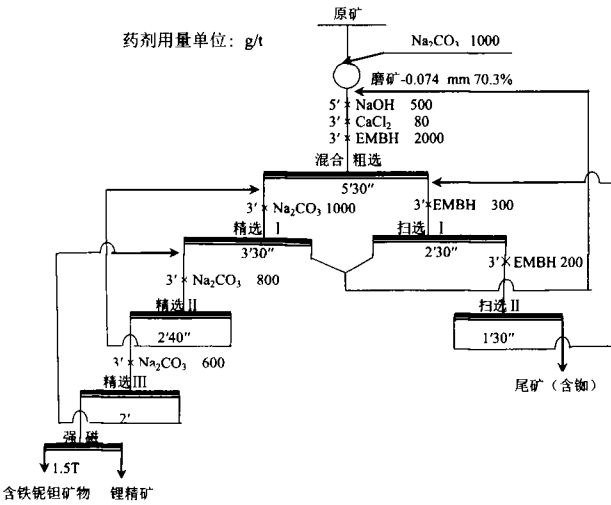


图 2 全流程试验流程

Fig. 2 Flowsheet of the whole test

表 6 表明，针对原矿 Li_2O 品位 1.55%，含 Nb_2O_5 0.0049%， Ta_2O_5 0.020%， Rb_2O 0.38% 的锂矿，在磨矿细度 -0.074 mm 70.3% 的条件下，采用高效锂辉石捕收剂 EMBH，经“一粗三精二扫”

的浮选闭路试验及浮选精矿强磁选试验，获得了 Li_2O 品位 5.93%， Li_2O 回收率为 68.06% 的最终锂精矿产品。含铁铌钽矿物中，铌、钽品位分别为 0.0515%、0.176%，较原矿铌、钽品位富集了约 10 倍，铌、钽回收率分别为 Nb_2O_5 42.63%、 Ta_2O_5 36.55%，铷主要富集在尾矿中，尾矿中 Rb_2O 回收率为 85.70%，为后续进一步综合利用铌钽铷等提供了有益参考。

2.6 选矿产品检查

2.6.1 锂精矿产品检查分析

对试验最终锂精矿产品进行了多元素分析。分析结果见表 7。

表 7 锂精矿产品化学多元素分析结果 /%

Table 7 Chemical composition of the lithium concentrate						
Li_2O	Nb_2O_5	Ta_2O_5	SnO	BeO	SiO_2	S
5.93	0.0062	0.0286	0.05	0.925	61.58	0.48
K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	Cs_2O	MnO	Al_2O_3	P_2O_5
0.68	0.50	2.14	0.017	0.18	20.70	0.31

根据行业标准 (YS/T 261-1994), 化工用锂辉石精矿 (III级品) 品质要求如下: Li_2O 含量 $5.93\% \geq 5.5\%$, Fe_2O_3 含量 $2.14\% \leq 3.0\%$, MnO 含量 $0.18\% \leq 0.5\%$, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 含量 $1.18\% \leq 3.0\%$, P_2O_5 含量 $0.31\% \leq 0.5\%$ 。由多项分析结果可知, 最终锂精矿产品中各元素含量均满足化工用锂辉石精矿 (III级品) 要求, 可作为化工级锂辉石精矿产品使用。

2.6.2 尾矿产品检查分析

对试验最终尾矿进行了多元素分析, 分析结果见表 8。

表 8 尾矿化学多元素分析结果 / %
Table 8 Chemical composition of the tailing

Li_2O	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Rb_2O	SnO	BeO	CaO	MgO	SiO_2
0.56	0.0023	0.0099	0.43	0.01	0.25	0.13	0.28	75.68
S	P_2O_5	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	Cs_2O	MnO	Al_2O_3	
0.041	0.013	2.37	4.33	1.51	0.018	0.15	12.94	

该尾矿产品中, SiO_2 含量较锂精矿产品明显提高, 说明硅酸盐类脉石矿物主要进入了尾矿中。 K_2O 和 Na_2O 含量也较锂精矿产品有所提高, 说明长石类脉石矿物富集在尾矿中。尾矿中 S 含量较低, 说明硫化物主要进入了浮选精矿。

由尾矿的 XRD 分析结果可知, 该浮锂尾矿中主要矿物成分为石英、钾钠长石及白云母, 其中含锂矿物主要有铁锂云母、锂云母。由此可以看出, 该浮锂尾矿中含有一定量的铁锂云母、锂云母等含锂矿物, 而锂辉石含量极少, 说明了损失在尾矿中的锂以非锂辉石 (铁锂云母、锂云母等) 矿物形式存在, 属于选矿合理损失。若进一步提高锂回收率, 只能浮选部分铁锂云母、锂云母, 而这必然导致锂精矿中锂品位降低, 铁品位升高, 或将导致最终锂精矿产品不合格, 这也是本试验流程中最终锂回收率仅为 68.06% 的主要原因之一。

3 结 论

(1) 该矿为锂多金属矿, 其中锂品位为 Li_2O 1.54%。伴生有价元素主要是铌、钽、铷, 其中铌钽品位为 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 0.025%, 具有综合

回收利用价值。铷品位为 Rb_2O 0.38% (最低工业品位 0.1% ~ 0.2%, DZ/T 0203-2002), 其综合利用价值较大。而 SnO 、 BeO 、 Cs_2O 、 Sc_2O_3 等品位较低, 综合利用价值较低。

(2) 锂多金属矿原矿 Li_2O 品位 1.55%, 含 Nb_2O_5 0.0049%, 含 Ta_2O_5 0.020%, 在磨矿细度 -0.074 mm 70.3% 的条件下, 配以高效锂辉石捕收剂 EMBH, 经“一粗三精二扫”的浮选闭路试验及浮选精矿强磁选试验, 获得了 Li_2O 品位 5.93%, Li_2O 回收率为 68.06% 的最终锂精矿产品。铷主要富集在尾矿中, 尾矿中 Rb_2O 回收率为 85.70%。含铁铌钽矿物中, 铌、钽品位富集了约 10 倍, 为后续综合利用铌钽铷等提供了有益参考。

(3) XRD 分析结果表明, 该浮锂尾矿中含有一定量的铁锂云母、锂云母等含锂矿物, 而锂辉石含量极少。损失在尾矿中的锂以非锂辉石 (铁锂云母、锂云母等) 矿物形式存在, 属于选矿合理损失。试验实现了锂辉石的高效浮选。

参考文献:

- [1] Ji Z Y, Jiao P P, Yuan J S, et al. The exploitation and utilization of lithium resources and its development [J]. Light metals, 2013, (5): 1-5.
- [2] Lee J H. Novel state-of-charge estimation method for lithium polymer batteries using electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Power Electronics, 2011, 11(2): 237-243.
- [3] 伊新辉. 锂辉石低温浮选试验研究 [J]. 中国矿山工程, 2011, 40(6): 20-22.
- [4] 宋雪娟. 手选作业在某锂辉石矿选别中的应用 [J]. 新疆有色金属, 2012 (5): 50-51.
- [5] 廖石林, 刘端春. 锂辉石热裂法选矿试验 [J]. 四川有色金属, 1991 (1): 33-37.
- [6] 陶家荣. 锂辉石矿重介质选矿工业试验与研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2002 (2): 13-16.
- [7] Tippin R B, Browning J S, Llewellyn T O. Continuous heavy liquid concentration of spodumene [J]. US Bur Mines, 1970, (7379): 1-6.
- [8] Rosales, Gustavo D, Del C R, et al. Alkaline metal fluoride

synthesis as a subproduct of β -spodumene leaching[J].
Hydrometallurgy, 2013, (139):73-78.
[9] 李新冬, 黄万抚, 文金磊, 等. 锂辉石矿的工艺矿物学与

选矿工艺研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5):1207-1213.
[10] 张杰, 王维清, 董发勤, 等. 锂辉石矿浮选试验研究[J].
矿物学报, 2013, 33(3):423-425.

Test of the Beneficiation of One Lithium Polymetallic Ore Overseas

Liu Xing, Li Chengxiu, Cheng Renju, Zhang Junhui, Wu Zhiwei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose
Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: In order to evaluate the availability of the lithium polymetallic ore overseas, the whole process of beneficiation was carried out systematically, the index of beneficiation recoveries and the direction and distribution of niobium-tantalum were determined. In the condition of the grinding fineness of -0.074 mm account for 70.3 wt.%, with the flotation process of "one roughing-three cleaning-two scavenging" using the efficient collector EMBH, and the high intensity magnetic separation process, when dealing with the lithium polymetallic ore with the Li_2O , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Rb_2O grade of 1.55 wt.%, 0.0049 wt.%, 0.020 wt.%, 0.38 wt.% respectively, the lithium concentrate with 5.93 wt.% of Li_2O grade and 68.06% of recovery was obtained, the niobium-tantalum crude concentrate was obtained with 42.63% of Nb_2O_5 recovery and 36.55% of Ta_2O_5 recovery, and the 85.70 wt.% of Rb_2O was mainly distributed in the tails, provide a beneficial reference for the comprehensive recovery and utilization of this lithium polymetallic ore and other analogous ore in the future.

Keywords: Lithium polymetallic ore; beneficiation; collector; high intensity magnetic separation; niobium-tantalum ore

////////////////////////////////////
(上接45页)

Experimental Study on Ilmenite Placer Containing Clay in Inland

Chu Jingbo, Hu Yujing

(Heilongjiang Provincial Geology and Mineral Resources Test and Application Institute, Harbin, Heilongjiang,
China)

Abstract: The ilmenite mine of China belongs to inland placer. Placer layer is classified into Aeolian type, product type and residual slope type. Its characteristics are low grade, high clay content. The main valuable minerals are ilmenite, titanomagnetite. Part ilmenite exsolution a small amount of hematite and magnetite. Ilmenite and titanomagnetite ilmenite and iron minerals are solid solution. Tests adopt scrubbing off mud - re-election - grinding - magnetic separation - re-election joint process to obtain ilmenite concentrate with the TiO_2 grade 46.50%, yield 1.44%, and recovery 36.69% simultaneously-acquired a yield of 0.88%, TFe 56.90%, TiO_2 14.28% of titanium magnetite concentrate.

Keywords: Ilmenite; Titanomagnetite; Clay mineral