

川西某锂多金属矿梯级回收试验研究

邓伟^{1,2}, 王昌良², 廖祥文², 饶系英²

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110000;

2. 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:针对四川某锂多金属矿矿石风化严重、有用矿物种类多、嵌布复杂、分选困难的问题,在沉降脱泥的基础上,通过新型高效组合捕收剂 WB-05 以及“浮-磁-重”联合新工艺的研发,实现了梯级回收其中的锂辉石、铌钽铁矿及长石,最终得到 Li_2O 品位 6.12%、回收率 86.01% 的锂辉石精矿, Nb_2O_5 品位 36.5%、 Ta_2O_5 品位 15.13%、 Nb_2O_5 回收率 59.85%、 Ta_2O_5 回收率 60.48% 的铌钽精矿以及 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 品位 10.51%、回收率 72.39% 的长石精矿。

关键词:锂多金属矿;组合捕收剂;联合工艺;梯级回收

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.06.005

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)06-0021-05

目前世界上两种最主要的锂资源:一是来自盐湖里的氯化锂;二是伟晶岩中的锂辉石矿。我国探明的锂资源总储量居世界第二位,其中卤水锂盐占总储量 79%。国外大多是采用低成本的卤水提锂,而我国储量丰富的卤水锂基本上没有得到工业规模利用,其主要原因是盐湖卤水中含镁较高, Mg/Li 比一般大于 40^[1-2]。从伟晶岩锂辉石矿中回收锂资源在我国仍然处于重要的地位。

对于伟晶岩锂辉石矿浮选体系,由于其有用矿物和脉石矿物的表面性质差异性小,与浮选药剂作用的选择性差,一直是选矿领域的难题。与使用单一药剂相比,组合药剂可以起到“1+1>2”的增效效应,即通常所说的协同作用或协同效应^[3-4]。王毓华^[5]采用油酸与螯合剂组合浮选锂辉石,不仅可降低油酸用量,且大大提高锂辉石与石英及长石的分选选择性。H. H. Li 和 G. Franks^[6]通过添加一种浮选辅助药剂 PNIPAM(聚 N-异丙基丙烯酰胺)来改善硅酸盐矿物的浮选动力学和表面润湿性,增加了絮凝物粒度和矿物的可浮性。组合药剂是浮选药剂

发展的必然产物,是浮选进一步发展的重要方向之一,它在改善现有药剂的性能、提高生产指标、降低成本、解决生产实际问题等方面意义重大。

川西某伟晶岩锂多金属矿,富含锂、铌、钽等稀有金属,且矿石储量大,具有显著开发利用价值,由于矿石风化严重,含泥量大,有用矿物嵌布复杂,地处高海拔地区等原因,导致生产现场只回收了锂,且回收率偏低,造成了资源的极大浪费。本研究在对矿石性质进行详细分析的基础上,梯级回收其中的锂、铌、钽及长石,为矿山的科学开发利用提供技术依据。

1 原矿性质

1.1 原矿多元素分析

矿石中可供工业利用的元素为锂,可综合回收的有价元素(矿物)为铌、钽及以钾、钠为表现形式的长石,有害杂质铁、磷含量低,其他元素在目前的经济技术条件下皆不具有工业利用价值。原矿多元素分析见表 1。

发稿日期:2016-08-19

基金项目:中国地质调查局基础地质调查项目“川西稀有金属矿集区综合地质调查”(DD20160074)资助

作者简介:邓伟(1983-),男,工程师,博士研究生,主要从事选矿工艺技术及综合利用研究。

表1 原矿多元素分析结果/%

Table 1 Multi-element analysis results of the run-of-mine ore

Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Sn	BeO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂
1.50	0.0115	0.0041	0.016	0.032	2.16	3.74	70.50
MgO	Al ₂ O ₃	TFe	CaO	P	Rb	Cs	Ga
0.039	14.46	0.36	0.48	0.095	0.10	0.01	0.0025

1.2 矿石的矿物组成及主要矿物的工艺特征

矿石中的矿石矿物为锂辉石,可供综合利用的矿物有铌钽铁矿、长石;脉石矿物以石英为主,其次为云母类矿物。锂辉石占矿物总量的20.50%,主要与长石、石英、云母毗邻相嵌,局部被交代蚀变,有的蚀变强烈,呈现残余状;亦可见锂辉石解理、裂隙为暗褐色铁镁质复盖充填。长石占矿物总量的45.1%,主要为钠长石以及钾长石,常与石英、云母等组成花岗结构,长石的粒度,很不均匀,相差极大,粗的可见大于20 mm,中等1~1.5 mm,细粒者0.15~0.4 mm,在较粗的长石晶粒中可见云母、锆石、铌铁矿等矿物包体。石英为本矿石样品中的主要矿物之一,含量约31.0%,仅次于长石,石英粒度普遍粗大,少量粒度细小,二者相差较大,粒度粗者5~2 mm,细者0.1~0.6 mm。

2 工艺流程的选择

锂辉石的选矿方法有多种,如浮选法、手选法、热碎裂法、化学处理法、重悬浮液与重液选矿法、磁选法以及联合选矿法等^[7],其中,以浮选法为主,其流程有“直接浮选”和“脱泥-浮选”二种,针对该矿含泥量大的特点,宜采用“脱泥-浮选”工艺;在伴生铌钽回收方面,目前普遍采用从原矿中直接回收利用的工艺,该工艺不仅回收效果差,且影响后续锂辉石的选别,本文创新性的提出了从锂辉石浮选精矿中“磁-重”联合工艺回收铌钽的新方法;针对锂辉石浮选尾矿,可通过浮选法回收其中的长石,获得长石精矿,综合来说,该矿适宜的工艺流程为“原矿脱泥-锂辉石浮选-浮选精矿磁、重选回收铌钽-浮选尾矿回收长石”。

3 选矿试验

3.1 锂辉石浮选试验

3.1.1 预先脱泥试验

传统预先脱泥方法是采用椰油胺、十二胺、十二烷基硫酸钠或环烷酸皂进行浮选脱泥,当前该矿生

产现场亦采用浮选预先脱泥,本文进行了浮选脱泥与沉降脱泥对比研究,结果见表2。

表2 脱泥方法对比试验结果

Table 2 Results of desliming methods test

脱泥方法	产品名称	产率/%	Li ₂ O品位/%	Li ₂ O回收率/%
浮选脱泥	泥	10.08	1.01	6.31
	选锂给矿	89.92	1.61	93.69
	原矿	100.00	1.55	100.00
沉降脱泥	泥	1.88	0.58	0.65
	选锂给矿	98.12	1.57	99.35
	原矿	100.00	1.55	100.00

可以看出,浮选法脱泥由于夹带严重,锂损失较大,而沉降脱泥,在泥有效脱除的前提下,锂的损失率仅0.6%。

3.1.2 磨矿细度试验

目的矿物的单体解离度是影响分选指标的重要因素,为了探索较佳浮选粒度,在固定Na₂CO₃ 1200 g/t、NaOH 900 g/t、CaCl₂ 20 g/t、氧化石蜡皂2000 g/t、环烷酸皂500 g/t以及浮选时间7 min的前提下,进行了磨矿细度试验,试验流程见图1,试验结果见图2。

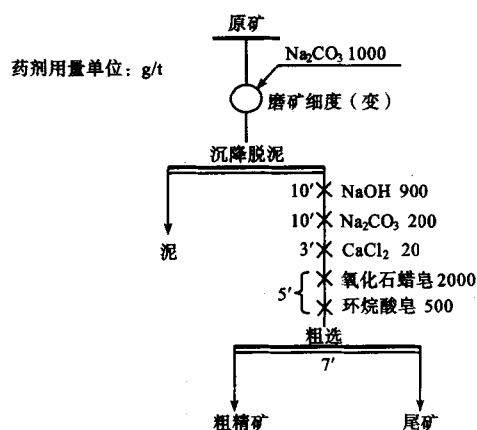


图1 磨矿细度试验流程

Fig. 1 Flowsheet of grinding fineness

由图2可知,随着磨矿细度的增加,粗精矿Li₂O品位逐渐降低,回收率先升后降,综合考虑指标,磨矿细度定为-0.074 mm 69.4%为宜。

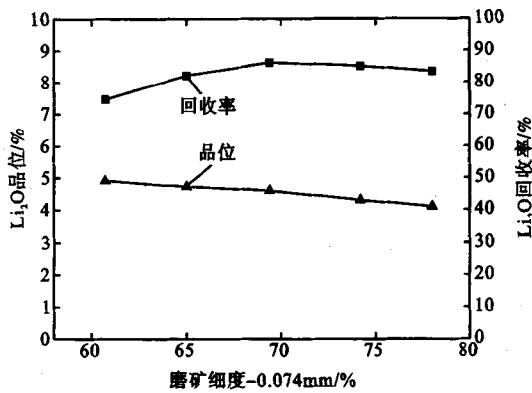


图2 磨矿细度试验结果

Fig. 2 Results of grinding fineness test

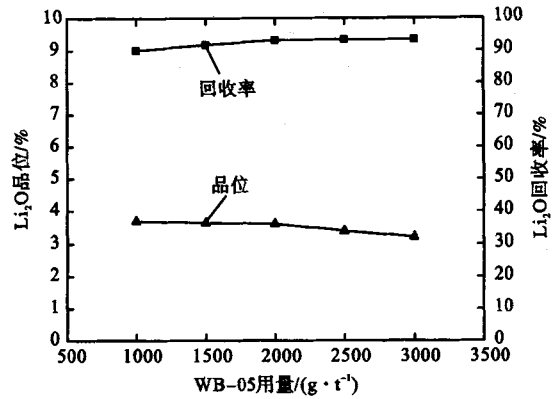


图3 WB-05 用量试验结果

Fig. 3 Result of WB-05 dosage test

3.1.3 调整剂试验

锂辉石浮选用调整剂主要有 Na₂CO₃、NaOH 及 CaCl₂, 其中, Na₂CO₃ 具有提升矿浆分散性、缓冲矿浆 pH 值的能力, 且对受到金属离子活化的矿物具有一定抑制作用^[8]; 在氢氧化钠形成的高碱度条件下擦洗, 一方面减少表面污染, 另一方面发生 SiO₂ 选择性溶蚀, 使金属阳离子富集, 从而利于捕收剂与锂辉石矿物作用^[9]; 氯化钙是锂辉石的有效活化剂, 在高碱度条件下, 钙离子以羟基络合物的形式吸附在矿物表面, 与捕收剂相互作用, 从而实现锂辉石的活化^[10]。

通过详细的调整剂条件试验, 最终确定锂辉石粗选调整剂用量为, Na₂CO₃ 900 g/t、NaOH 1100 g/t、CaCl₂ 80 g/t, 为了进一步提高调整剂作用时间及分选效率, 其中, 800 g/t Na₂CO₃ 及 700 g/t NaOH 给入磨机中, 其他给入浮选机。

3.1.4 捕收剂 WB-05 用量试验

锂辉石浮选常用捕收剂为氧化石蜡皂及环烷酸皂, 对于地处高寒高海拔地区的锂辉石矿石, 上述捕收剂的溶解性、选择性和效能均不好, 导致锂辉石选别困难, 回收率偏低。通过捕收剂对比试验发现, 将醚酸与 731 和环烷酸皂按质量比 5 : 2 : 1 复配, 增强其协同作用, 可形成高效组合捕收剂 WB-05, 该捕收剂具有选择性较好, 熔点低、黏度低、易溶于水、能在较宽的 pH 值范围内使用、可用于硬水等优点。

在捕收剂 WB-05 确定以后, 进行其用量试验, 试验结果见图 3。

由图 3 可知, 随着 WB-05 用量的增加, 粗精矿 Li₂O 回收率逐渐提高, Li₂O 品位有所降低。在用量为 2000 g/t 时, 粗精矿各项指标较佳, 再增大用量, 粗精矿品位降低明显、但回收率变化不大。

3.1.5 锂辉石浮选闭路试验

在锂辉石浮选详细条件试验及开路流程试验的基础上, 完成了沉淀脱泥—粗两扫三精的锂辉石浮选闭路试验, 试验结果见表 3。

表3 锂辉石浮选闭路试验结果

Table 3 Results of closed-circuit test of spodumene

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
泥	1.64	0.59	0.003	0.002	0.66	0.49	0.72
精矿	20.85	6.12	0.040	0.018	86.01	82.62	82.28
尾矿	77.51	0.25	0.0022	0.001	13.33	16.89	17.00
原矿	100.00	1.48	0.0101	0.0046	100.00	100.00	100.00

3.2 铌钽回收试验

根据锂辉石浮选闭路试验结果可知, 82.62% 的铌及 82.28% 的钽进入到了锂辉石浮选精矿, 针对该精矿, 可首先通过高梯度强磁选机将弱磁性的铌钽铁矿与无磁性的锂辉石分开, 得到的强磁精矿经再磨后, 通过摇床多次富集可获得合格的铌钽精矿。铌钽回收试验最终结果见表 4。

表4 铌钽回收试验结果

Table 4 Results of niobium-tantalum recovering test

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Li ₂ O
铌钽精矿	0.057	36.50	15.13	0.023	69.66	71.39	0.0002
锂辉石	99.943	0.0091	0.0035	6.086	30.34	28.61	99.9998
给矿	100.00	0.031	0.013	6.09	100.00	100.00	100.00

注: 表中给矿为锂辉石浮选精矿

3.3 长石回收试验

针对锂辉石浮选尾矿, 通过硫酸及氢氟酸营造出强酸性环境后, 添加适量十二胺, 可综合回收其中的长石, 长石回收试验最终结果见表 5。

表 5 长石回收试验结果

Table 5 Results of feldspar recovering test

产品名称	产率 / %	品位 / %		回收率 / %	
		K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O
长石精矿	52.84	4.18	6.33	78.80	73.17
尾矿	47.16	1.26	2.60	21.20	26.83
给矿	100.00	2.80	4.57	100.00	100.00

注:表中给矿为锂辉石浮选尾矿

3.4 全流程试验

在梯级回收锂、铌、钽及长石的基础上,完成了“原矿脱泥-锂辉石浮选-浮选精矿磁、重选回收铌钽-浮选尾矿回收长石”工艺全流程试验,试验条件见图 4,试验结果见表 6。

表 6 全流程试验结果

Table 6 Results of whole process test

产品名称	产率 / %	品位 / %				回收率 / %			
		Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	KiO+Na ₂ O	Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	K ₂ O+Na ₂ O
泥	1.64	0.59	0.003	0.002	0.86	0.66	0.49	0.72	0.24
锂辉石精矿	20.84	6.12	0.0091	0.0035	1.04	86.01	22.77	21.80	3.64
铌钽精矿	0.015	0.023	36.50	15.13	0.030	0.0007	59.85	60.48	0.0001
长石精矿	40.96	0.23	0.0020	0.0007	10.51	9.52	13.39	11.41	72.39
尾矿	36.55	0.33	0.0028	0.0017	3.86	3.81	3.50	5.59	23.73
原矿	100.00	1.48	0.010	0.0042	5.95	100.00	100.00	100.00	100.00

粗二扫三精的闭路流程试验,获得了 Li₂O 品位 6.12%、回收率 86.01% 的锂辉石精矿,与生产现场指标相比, Li₂O 回收率提高了 20 个百分点。

(3) 在伴生铌钽回收方面,目前普遍采用从原矿中直接回收利用的工艺,该工艺不仅回收效果差,且影响后续锂辉石的选别,本文创新性的提出了从锂辉石浮选精矿中“磁-重”联合工艺回收铌钽的新方法,并获得了 Nb₂O₅ 品位 36.5%、Ta₂O₅ 品位 15.13%、Nb₂O₅ 回收率 59.85%、Ta₂O₅ 回收率 60.48% 的铌钽精矿。

(4) 针对锂辉石浮选尾矿,通过硫酸及氢氟酸营造出强酸性环境后,添加适量十二胺,获得了 (Na₂O+K₂O) 品位 10.51%、回收率 72.39% 的长石精矿。

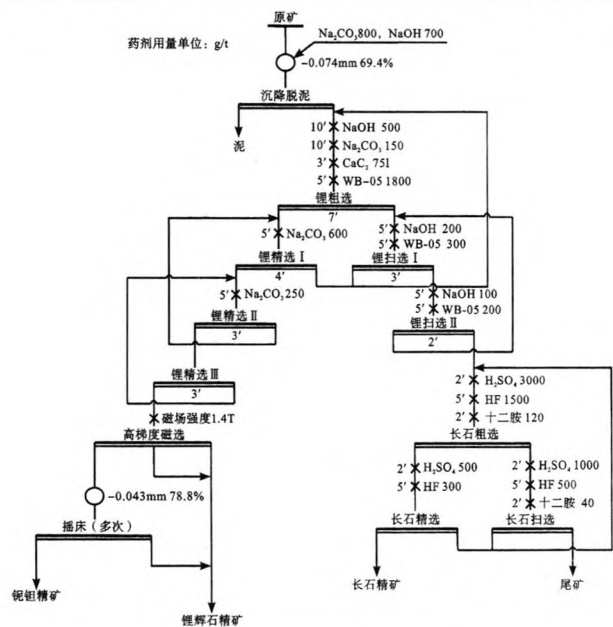


图 4 全流程试验条件

Fig. 4 Condition of whole process test

4 结 语

(1) 川西某锂多金属矿,资源量大,除矿石矿物锂辉石外,可综合回收的矿物有铌钽铁矿及长石。由于矿石含泥量大、地处高海波地区、长年温度偏低,导致锂辉石选别困难,生产现场只回收了锂辉石,且回收率仅 65% 左右,造成了资源的极大浪费。

(2) 锂辉石浮选方面,通过沉降脱泥并配合使用自主研发的新型高效组合捕收剂 WB-05,经过一

参考文献:

[1] 杨晶晶,秦身钧,张健雅,等. 锂提取方法研究进展与展望[J]. 化工矿物与加工,2012(6):41-46.
 [2] An JW, Kang DJ, Tran K T, et al. Recovery of lithium from Uyunisalar brine[J]. Hydrometallurgy,2012,117:64-70.
 [3] Rybinski W V, Schwuger MJ. Surfactant Mixtures as Collectors in Flotation[J]. Colloids and Surfaces,1987,26:291-304.
 [4] 张闯. 浮选药剂的组合使用[M]. 北京:冶金工业出版社,1994.
 [5] WANG Yuhua, YU Fushun. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl[J]. Journal of China University of Mining&Technology,2007,17(1):35-39.

(下转 34 页)

- [4] 张文征,徐秋生. 我国钼资源开发现状与发展趋势[J]. 矿业快报,2006,25(9):1-4.
- [5] 宋永胜,李文娟,阮仁满. 河南某钼矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用,2007(6):7-10.
- [6] 刘炯天. 柱分离过程的静态化及其充填方式[J]. 选煤技术,2000(2):1-5.
- [7] 于雪. 某低品位钼矿石浮选试验研究[J]. 有色金属:选矿部分,2014(1):21-25.
- [8] ZHANG Haijun, LIU Jiongtian, WANG Yongtian, et al. Cyclonic-static micro-bubble flotation column[J]. Minerals Engineering,2013,45:1-3.

Experimental Research on Recleaning for the Molybdenum Roughing Concentrate

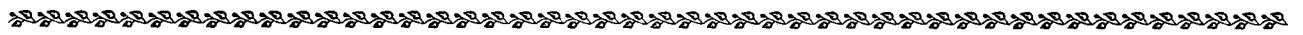
Liu Jialin¹, Ma Zilong¹, Sun Shiqiang¹, Han Qiang², Zhang Yabo²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, National Engineering Research Center of Coal Preparation & Purification, Xuzhou, Jiangsu, China;

2. Jinduicheng Molybdenum Group Co., Ltd., Weinan, Shanxi, China)

Abstract: The mineralogy properties of the molybdenum roughing concentrate in a concentrator is introduced in this paper. according to the roughing concentrate molybdenum minerals characteristics, using cyclonic static micro-bubble flotation column, with sodium silicate was used as depressor of gangue, thioglycolic acid sodium and P-Nokes was used as depressor, YC was used as regulator in the flotation tests. Closed-circuit tests contain one roughing flotation and two cleaning flotation. Eventually through closed-circuit test the molybdenum concentrate with Mo grade 54.90% was obtained at recovery of 91.08%.

Keywords: Molybdenum ore; Process mineralogy; Flotation column; Inhibitors; Collectors



(上接 25 页)

- [6] Li HH, Franks G. Role of Temperature-sensitive Polymers in Hydrophobic Aggregation/Flotation of Silicate Minerals [C], Proceedings of XXIV IMPC, 2008:1261-1269.
- [7] 朱文龙,黄万抚. 国内外锂矿物资源概况及其选矿工艺综述[J]. 现代矿业,2010(7):1-4.
- [8] 王毓华,陈兴华,胡业民. 碳酸钠对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J]. 中国矿业大学学报,2007(3):292-297.
- [9] 于福顺. 锂辉石与绿柱石浮选分离工艺及机理的研究[D]. 长沙:中南大学,2005.
- [10] 吕玲芝. 江西宁都锂辉石矿浮选工艺及机理研究[D]. 赣州:江西理工大学,2013.

Experimental Study on Cascade Recovery of Lithium Polymetallic Deposit in Western Sichuan

Deng Wei^{1,2}, Wang Changliang², Liao Xiangwen², RaoXiying²

(1. Northeastern University, School of Resources and Civil Engineering, Shenyang, Liaoning, China;

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

Abstract: On the basis of settlement and dewatering, in view of the lithium polymetallic ore in Sichuan Province, whose problems are serious weathering, to contain many kinds of useful minerals, embedded complex and difficult separation, new high-efficiency combined collector WB-05 and new joint process of floating-magnetic separation-gravity were adopted. They reached the goal of cascade recovery of spodumene, columbite-tantalite and feldspar. Eventually, spodumene concentrate, niobium concentrate, tantalum concentrate and feldspar concentrate (Na₂O+K₂O) were obtained, whose grade are 6.12%, 36.5%, 15.13% and 10.51%, whose recovery are 86.01%, 59.85%, 60.48% and 72.39%, respectively.

Keywords: Lithium polymetallic deposit; Combined collector; Joint process; Cascade recycling