

四川可尔因选锂尾矿锂辉石再选实验研究

梅亚军, 李潇雨, 李成秀, 刘星

(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, 自然资源部战略性矿产综合利用工程技术创新中心, 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川省稀土技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。为综合评价四川可尔因选锂尾矿锂辉石再选可行性, 开展了选锂尾矿矿石工艺矿物学研究及选矿全流程实验研究。通过 MLA/AMICS 矿物自动分析、LA-ICP-MS 激光剥蚀原位分析等技术手段, 查明了该尾矿样品中的矿物成分、样品中锂的赋存状态等; 在一系列探索实验的基础上, 确定了“磨矿-脱泥-浮锂-强磁除杂”的选锂工艺流程。针对 Li_2O 品位 0.51% 的选锂尾矿, 采用自主研发的高效锂辉石捕收剂 EM-PN10, 经一粗一扫四精浮选闭路流程, 获得了 Li_2O 品位 4.32%, Li_2O 回收率 60.23% 的浮选锂精矿, 浮选锂精矿经强磁除铁后, 最终获得了 Li_2O 品位 5.07%, 回收率 (相对于原矿) 59.21% 的锂精矿产品。实验确定的锂辉石再选回收利用研究成果可为该类选锂尾矿资源利用提供一定技术支撑。

关键词: 选锂尾矿; 矿物加工工程; 捕收剂; 强磁选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.013

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 04-0083-05

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物 ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$), 是提取锂的重要矿石原料^[3-4]。

在“碳达峰碳中和”战略目标下, 我国锂电新能源产业迅猛发展, 成为了全球最大锂消费国, 其消耗量占全球原锂资源产量 40% 左右^[5-6]。然而, 我国已查明锂资源储量占全球 7%, 锂金属产量占全球 17%, 锂产业上下游产能极不匹配, 锂资源需求对外依存度超 76%。较高的对外依存度存在潜在的政治、经济、文化等诸多不确定性因素, 锂安全供给存在被“卡脖子”的可能性, 资源保障形势十分严峻。

硬岩型锂矿是我国重要锂资源, 主要分布在海拔高、气温低、自然环境差、开发条件恶劣的

川西北和南疆等地区^[7]。在已探明的硬岩型锂资源储量中, 四川省占全国锂资源的近 80%, 目前川西北甲基卡、李家沟等大型锂矿开发价值较大、开发条件较好, 已被列为国家战略新型能源基地, 四川省规划拟在 2025 年前新建成阿坝州金川-马尔康锂矿稀有金属矿产绿色矿业发展示范区, 以打造中国锂电产业基地^[8-9]。

硬岩型锂矿资源的战略性地位近年来随着新能源行业持续升温, 针对川西大量选锂尾矿资源锂辉石进行再选回收^[10], 实现“吃干榨尽”, 可极大促进锂资源高效集约节约利用, 提高我国锂资源供应安全保障能力。因此, 川西可尔因选锂尾矿再选回收利用, 提高锂资源利用率, 可为盘活川西乃至全国同类型锂尾矿高效开发利用提供有力技术支撑。

收稿日期: 2023-01-03

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目 (DD20221697); 中国地质科学院矿产综合利用研究所基金项目 (S2001); 四川省科技计划项目 (2022YFS0509)

作者简介: 梅亚军 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事岩石学、矿物学、矿床学研究。

通信作者: 刘星 (1987-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事矿物加工工程的研究。

1 矿样性质

实验矿样来自川西可尔因选锂尾矿，矿样化学多元素分析结果见表 1。由表 1 可知，该样品中

伴生稀有金属元素主要是铌、钽、锡和铷，但其品位较低，难以综合回收。有害杂质 Fe_2O_3 、 P_2O_5 含量不高。

表 1 实验矿样化学多元素分析结果 /%
Table 1 Chemical composition of the ore sample

Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Rb ₂ O	Sn	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	S	P ₂ O ₅
0.50	0.0024	0.007	0.11	0.016	70.26	0.08	16.40	0.40	3.18	4.31	0.39	0.08	0.013	0.79

通过 MLA/AMICS 矿物自动分析仪测试获得实验矿样中主要矿物含量，其中石英 33.79%，斜长石 32.12%，钾长石 14.59%，白云母 5.78%，主要的含锂矿物为锂辉石 6.66%、锂长石 3.53% 和铁锂云母 0.80%。在实体镜下单矿物挑选分别获得锂辉石、长石类矿物、云母类矿物和石英的单矿物，并通过 X 射线衍射分析查证了单矿物的纯度可靠，化学分析获得锂辉石单矿物中 Li₂O 含量（6.74%），长石类单矿物中 Li₂O 含量（0.19%），云母类单矿物中 Li₂O 含量（0.22%），石英中 Li₂O 含量（0.025%）；并结合 LA-ICP-MS 激光剥蚀原位分析准确测量了锂辉石中 Li₂O 的含量为 7.06%，略高于单矿物化学分析结果，而铁锂云母中 Li₂O 的含量为 1.48%，锂长石中 Li₂O 的含量为 0.86%。锂辉石、铁锂云母和锂长石中 Li₂O 的具体含量以 LA 测试结果为准。

在浮选过程中容易损失。由此可以看出，该实验矿样中过粗和过细粒级部分锂分布均较高，这可能会导致该尾矿锂辉石再选难度较大。

表 2 实验矿样粒度组成

Table 2 Particle size composition of the ore sample			
粒级/mm	产率/%	Li ₂ O品位/%	Li ₂ O分布率/%
+0.15	19.46	0.76	29.00
-0.15+0.10	14.18	0.72	20.12
-0.10+0.074	11.19	0.51	11.19
-0.074+0.045	14.30	0.36	10.09
-0.045+0.038	4.26	0.29	2.42
-0.038	36.61	0.38	27.28
合计	100.00	0.51	100.00

由以上数据计算得到各矿物中 Li₂O 的元素配分，矿样中 Li₂O 在独立矿物中的集中系数为 96.67%，主要集中在锂辉石中（约 88.71%），少量分布于铁锂云母和锂长石中（含量约 7.96%），所以该实验矿样中锂辉石是选矿回收的主要目标。

2 结果与讨论

2.1 实验流程确定

该入选物料为浮选尾矿，矿石长期风化导致了含泥量较大，尤其是前端经过磨矿浮选作业，次生矿泥的增加进一步导致了该浮选尾矿（本次实验研究的矿样）中大量微细粒矿泥罩盖在有用矿物表面，增加了捕收剂有效作用的难度，加之该矿样粒度分布不均、前端药剂残留等诸多问题，给该锂辉石再选带来了困难。

铁锂云母和锂长石矿物含量较少（分别为 0.80% 和 3.53%），锂元素在铁锂云母和锂长石中的配分分别为 2.23% 和 5.73%，且矿物单体解离仅为 26.76% 和 34.35%。在该实验综合样中，铁锂云母和锂长石多与石英、斜长石和钾长石、白云母等矿物紧密嵌布，形成复杂的三相或两相连生体，在浮选流程中多随着石英、长石等矿物进入尾矿中废弃，属于选矿合理损失。

实验为了尽可能地回收该尾矿中的锂，结合工艺的合理性、可操作性，在大量探索实验考查了直接浮选、磨矿再选、脱泥浮选等不同条件下该尾矿锂辉石再选可行性的基础上，最终确定了“磨矿-脱泥-浮锂-强磁除杂”的选锂工艺流程。该工艺较大限度地延续了现有浮选流程，工艺操作简单，工业操作性强，成果后期能较好地产业化实施。

实验矿样粒级筛析实验结果见表 2。

由表 2 可知：实验矿样中+0.10 mm 粗粒级中 Li₂O 品位相对较高，+0.10 mm 粗粒级中 Li₂O 分布率近 50%。而-0.038 mm 细粒级中 Li₂O 分布率同样较高，为 27.28%，由于粒度较细，此部分锂

同时，由于该尾矿泥化严重，采用了我所自主研发的高效耐泥化锂辉石浮选捕收剂 EM-PN10，能有效实现该尾矿中锂辉石高效选择性浮

选回收。该捕收剂主要基于多官能团协同作用，采用基团剪切与合成等手段，基于亲水端特性分子与锂辉石矿物表面 Al、Li 等活性位点选择性物理化学吸附，吸附稳定性强，疏水端基团强效疏水从而实现锂辉石选择性浮选。该捕收剂对矿泥干扰性强，适宜用作该类尾矿资源的高效浮选回收。

2.2 浮选开路实验

在一系列条件实验确定较优工艺药剂制度的基础上进行了浮选开路实验，实验流程见图1，实验结果见表3。实验结果表明，针对该矿样，在磨矿细度-0.074 mm 77.6%的条件下，通过一粗一扫四精的开路流程实验，获得了 Li₂O 品位 4.57%，回收率 36.95% 的锂精矿。

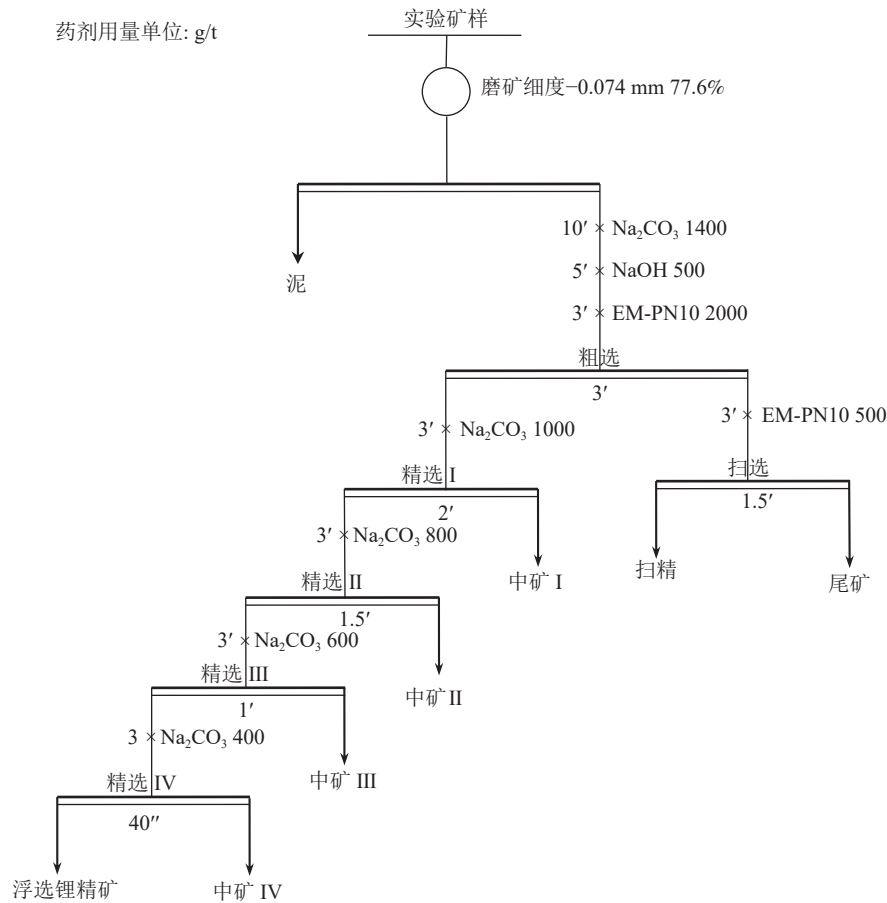


图1 浮选开路实验流程

Fig.1 Flowsheet of open-circuit flotation test

表3 浮选开路实验结果

Table 3 Result of open-circuit flotation test

产品名称	产率/%	Li ₂ O品位/%	Li ₂ O回收率/%
浮选锂精矿	4.04	4.57	36.95
泥	14.27	0.43	12.28
中矿IV	1.63	3.56	11.61
中矿III	1.97	2.87	11.32
中矿II	1.76	1.33	4.68
中矿I	3.04	0.81	4.93
扫精	2.28	0.88	4.02
尾矿	71.01	0.10	14.21
实验矿样	100.00	0.50	100.00

在开路实验的基础上，进行了选锂尾矿锂辉石再选浮选闭路实验。由于中矿依次返回，根据实验现象略微调整了药剂制度。实验流程及条件见图2，实验结果见表4。

闭路实验结果表明：针对该选锂尾矿，采用“磨矿—脱泥—浮锂”工艺再选，经一粗一扫四精浮选流程，获得了 Li₂O 品位 4.32%，Li₂O 回收率为 60.23% 的浮选锂精矿。

2.3 浮选锂精矿强磁除铁实验

浮选闭路实验获得的锂精矿 Li₂O 品位为 4.32%，精矿 Li₂O 品位不高，可能是由于该入选尾矿中含

有部分易浮铁质等杂质，随锂辉石浮选进入了锂精矿，从而影响锂精矿品质。为此，实验开展了锂精矿除杂研究，考查磁选除杂进一步提高锂精矿 Li_2O 品位的可能性。实验流程见图 3，实验结果见表 5。

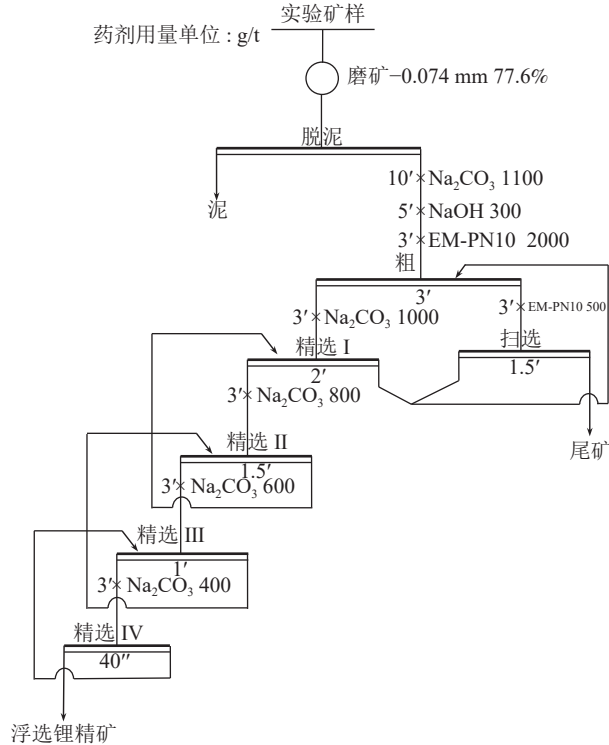


图 2 浮选闭路实验流程

Fig.2 Flowsheet of closed-circuit flotation

表 4 浮选闭路实验结果

Table 4 Result of closed-circuit flotation test

产品名称	产率/%	Li_2O 品位/%	Li_2O 回收率/%
浮选锂精矿	7.11	4.32	60.23
尾矿	78.65	0.18	27.76
泥	14.24	0.43	12.01
实验矿样	100.00	0.51	100.00

表 5 结果表明，该浮选锂精矿中铁品位较高，TFe 含量 2.19%，经强磁选除铁后，精矿 Li_2O 品位明显提高，最终获得了 Li_2O 品位 5.07%，作业回收率 97.82% 的锂精矿产品。

表 7 最终锂精矿产品化学多元素分析结果/%

Table 7 Multi-element analysis result of the final lithium concentrate

Li_2O	BeO	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Sn	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MnO	Rb ₂ O	Cs_2O	CaO	S
5.07	0.38	0.0035	0.0019	0.045	65.63	0.14	22.47	0.53	0.79	0.83	0.028	0.022	0.028	0.012	0.47	0.026

3 结论

(1) 实验针对川西可尔因选锂尾矿，通过化

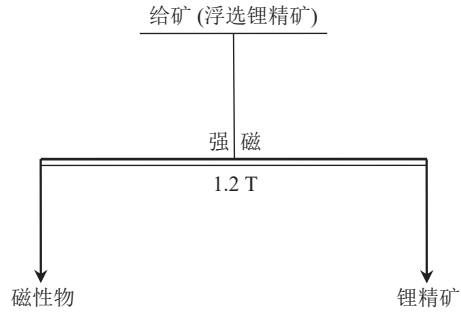


图 3 浮选锂精矿强磁除铁实验流程

Fig.3 Flowsheet of high intensity magnetic separation test

表 5 浮选锂精矿强磁除铁实验结果

Table 5 Result of high intensity magnetic separation test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Li_2O	TFe	Li_2O	TFe
磁性物	15.65	0.61	11.65	2.18	83.41
锂精矿 (磁选尾矿)	84.35	5.07	0.43	97.82	16.59
给矿 (浮选锂精矿)	100.00	4.37	2.19	100.00	100.00

2.4 全流程实验

该尾矿样经“磨矿-脱泥-浮锂-强磁除杂”全流程实验，获得最终锂精矿产品的实验结果见表 6。

表 6 选锂尾矿锂辉石再选全流程实验结果

Table 6 Result of full process separation test of the ore sample

产品名称	产率/%	Li_2O 品位/%	Li_2O 回收率/%
锂精矿	6.00	5.07	59.21
尾矿	78.65	0.18	27.55
泥	14.24	0.43	11.92
磁性物	1.11	0.61	1.32
实验给矿样	100.00	0.51	100.00

表 6 结果表明：针对该 Li_2O 品位 0.51% 的选锂尾矿样，经“磨矿-脱泥-浮锂-强磁除杂”流程，采用高效锂辉石捕收剂 EM-PN10，最终获得了 Li_2O 品位 5.07%，回收率（相对于原矿）59.21% 的锂精矿产品。

对获得的最终锂精矿产品进行了化学多元素分析，结果见表 7。精矿产品中 Li_2O 品位，杂质元素 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 MnO 、 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 等含量均符合有色行业标准（YS/T 261-2011）锂辉石精矿产品的品质要求。

学多项分析、X 荧光光谱分析、X 射线衍射分析、光学显微镜、扫描电镜能谱微区成分分析、

MLA/AMICS 矿物自动分析、LA-ICP-MS 激光剥蚀原位分析等技术手段，查明了该尾矿样中的矿物成分、矿样中锂的赋存状态等，为该尾矿资源再利用提供了技术依据。

(2) 根据该实验矿样性质特点，在一系列探索实验的基础上，最终确定了“磨矿-脱泥-浮锂-强磁除杂”的选锂工艺流程。实验室实验结果表明：针对 Li_2O 品位 0.51% 的选锂尾矿，采用高效锂辉石捕收剂 EM-PN10，经一粗一扫四精浮选闭路流程，获得了 Li_2O 品位 4.32%， Li_2O 回收率 60.23% 的浮选锂精矿，浮选锂精矿经强磁除铁后，最终获得了 Li_2O 品位 5.07%，回收率（相对于原矿）59.21% 的锂精矿产品。

(3) 实验针对该选锂尾矿再利用研发的工艺合理，能有效实现锂辉石再回收，提高锂资源利用率，可为该选锂尾矿及同类型尾矿锂辉石再选提供一定技术依据。

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(2):237-243.
- [3] 吴西顺, 孙艳, 王登红, 等. 国际锂矿开发技术现状、革新及展望[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):110-120.
- WU X S, SUN Y, WANG D H, et al. International lithium mine utilization technology: current status, innovation and prospects[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):110-120.
- [4] 吴西顺, 王登红, 杨添天, 等. 碳中和目标下的锂矿产业创新及颠覆性技术[J]. *矿产综合利用*, 2022(2):1-8.
- WU X S, WANG D H, YANG T T, et al. Lithium mining

industry innovation and disruptive technology under the goal of carbon neutrality[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):1-8.

- [5] 伊新辉. 锂辉石低温浮选试验研究[J]. *中国矿山工程*, 2011(6):20-22.
- YIN X H. Experimental study on spodumene flotation at low temperature[J]. *China Mining Engineering*, 2011(6):20-22.
- [6] 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.
- LI X D, HUANG W F, WEN J L, et al. Study on process mineralogy and mineral processing technology of spodumene ore in China Mining Engineering[J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(5):1207-1213.
- [7] 朱一民, 周菁. 2018 年浮选药剂的进展[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):1-10.
- ZHU Y M, ZHOU J. The development of flotation reagent in 2018[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):1-10.
- [8] 李成秀, 程仁举, 刘星. 我国锂辉石选矿技术研究现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2021(5):1-8.
- LI C X, CHENG R J, LIU X. Research status and prospects of spodumene ore beneficiation technology in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):1-8.
- [9] 赖杨, 田恩源, 龚大兴, 等. 川西斯跃武锂-铌-钽稀有金属矿集区自然重砂异常特征及其找矿潜力[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):65-70.
- LAI Y, TIAN E Y, GONG D X, et al. Natural heavy mineral anomaly characteristics and ore potential analysis of the Siyuewu Li-Nb-Ta rare metals ore-concentrated area in western Sichuan Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):65-70.
- [10] 陈超, 张裕书, 张少翔, 等. 川西九龙地区低品位锂辉石浮选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):55-58.
- CHEN C, ZHANG Y S, ZHANG S X, et al. Flotation test of low-grade spodumene in the Jiulong area of West Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):55-58.

(下转第 94 页)

Flotation of a Pegmatite Type Spodumene Ore in Xinjiang

Cheng Renju, Li Chengxiu, Liu Xing, Wang Yue, Jiang Peng

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Applied Technology Innovation Center of Rare Earth Resources of Chinese Geological Survey, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. Li_2O grade of a spodumene ore in Xinjiang is 1.04%. The lithium-containing minerals are mainly spodumene, Lithium-Muscovite and montebrasite. The gangue minerals are mainly quartz, albite and potassium feldspar. Under the condition of grinding finness -0.074 mm content 79.4%, using self-developed collector EM-PN51, the concentrate products with Li_2O grade 5.36%, Nb_2O_5 content 0.071%, Ta_2O_5 content 0.044% and Li_2O recovery rate 87.38%, Nb_2O_5 recovery rate 87.33%, Ta_2O_5 recovery rate 88.26% can be obtained by the closed flotation circuit of one-roughing, one-scavenging, three-cleaning. The comprehensive recovery of several valuable components in spodumene ore is realized.

Keywords: Mineral processing engineering; Spodumene; Flotation; Collector; Comprehensive recycling

////////////////////////////////////
(上接第 87 页)

Re-election of Spodumene from Lithium Processing Tailings in Keeryin, Sichuan

Mei Yajun, Li Xiaoyu, Li Chengxiu, Liu Xing

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Applied Technology Innovation Center of Rare Earth Resources of Chinese Geological Survey, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. In order to comprehensively evaluate the feasibility of spodumene beneficiation of certain lithium tailings in Sichuan, the mineralogy study of the lithium tailings beneficiation process and the test study of the whole beneficiation process were carried out. Through MLA/AMICS automatic mineral analysis, LA-ICP-MS laser ablation in-situ analysis and other technical means, the mineral composition of the tailings sample and the occurrence state of lithium in the sample were found; On the basis of a series of exploratory tests, the lithium separation process of "grinding-desliming-floating" was determined. For the lithium tailings with a Li_2O grade of 0.51%, the high-efficient spodumene collector EM-PN10 is used to obtain a flotation spodumene concentrate with a Li_2O grade of 4.32% and a Li_2O recovery of 60.23% through a closed flotation process of one roughing, one sweeping and four finishing. After the flotation lithium concentrate is subjected to high-intensity magnetic separation, a spodumene concentrate with a Li_2O grade of 5.07% and a recovery of 59.21% (relative to the raw ore) is finally obtained. The recovery and utilization index of spodumene determined by the test can provide certain technical support for the utilization of this kind of spodumene tailings.

Keywords: Spodumene tailings; Mineral processing engineering; Collector; High intensity magnetic separation