

江西某钽铌尾矿中锂云母的浮选实验研究

李晓波^{1,2}, 许浩^{1,2}, 王航^{1,2}, 徐宝金^{1,3}, 徐莎莎³, 毛玉辉⁴

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341099; 2. 江西省矿业工程重点实验室, 江西 赣州 341099; 3. 马鞍山钢铁集团罗河矿业有限责任公司, 安徽 马鞍山 231500; 4. 宜春钽铌矿有限公司, 江西 宜春 336024)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。江西某钽铌尾矿中主要矿物为长石、石英、锂云母和黄玉, 含少量的锂辉石、绢云母等, 其中主要可利用矿物为锂云母。长期以来, 该尾矿缺乏综合利用回收工艺。本次实验研究针对该尾矿中主要的可利用矿物锂云母进行浮选实验研究, 确定合理的选矿回收工艺, 为该尾矿的综合利用提供技术依据。针对该矿石的工艺矿物学性质, 确定采用浮选工艺对锂云母进行回收。通过一系列浮选条件实验, 采用 HZ-00 和十二胺作为组合捕收剂, Na_2CO_3 为 pH 值调整剂, 以水玻璃为抑制剂的条件下, 采用“一粗一扫一精”的浮选工艺流程, 浮选闭路实验可获得锂云母精矿 Li_2O 品位为 3.02%、回收率为 72.41% 的实验指标, 实验结果较为理想。

关键词: 矿物加工工程; 钽铌尾矿; 锂云母; 浮选药剂; 浮选实验

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.007

中图分类号: TD954; TD913 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0036-05

近年来, 锂电新能源产业的迅速发展, 国内外对锂资源的需求程度日益高涨, 预测锂的消费将会从 2015 年的 9760 t 到 2020 年的 12160 t, 预估 2025 年达 21520 t^[1]。锂云母和锂辉石是目前主要用于提锂的矿物型矿石资源, 锂云母中 Li_2O 含量约 2.0%~5.0%; 锂辉石 Li_2O 含量约 5.0%~8.5%^[2-3]。江西某钽铌尾矿中的主要矿物为长石、石英、锂云母和黄玉, 含少量的锂辉石、绢云母等。据企业提供的相关数据显示, 该尾矿中 Li_2O 资源量达到了 7.51 万 t, 极具综合利用价值。长期以来该尾矿资源缺乏综合利用回收工艺技术, 大量的选矿尾矿堆存于尾矿库, 造成了资源的极大浪费。基于该尾矿资源现状, 受某矿业公司的委托, 对其重选钽铌尾矿中锂云母进行选矿回收实验研究, 旨在通过选矿实验研究确定锂云母的选矿回收工艺流程, 最大限度地回收锂云母精矿^[4-5], 为该尾矿资源的综合利用提供技术支撑, 也为丰富我国

锂资源提供途径。

通过对尾矿样品的工艺矿物学和锂云母物化性质的研究, 确定采用浮选工艺对该尾矿中的锂云母进行回收; 尾矿中锂云母单体解离度较好, 无需磨矿。通过进行不同药剂种类和用量的条件实验^[6-7], 创新性的采用捕收剂 HZ-00(是脂肪酸和磺酸在一定条件下合成物) 与阳离子捕收剂十二胺搭配使用, 其中 HZ-00 用量为 300 g/t, 十二胺用量为 150 g/t, 水玻璃为抑制剂, 采用“一粗一扫一精”的浮选工艺流程, 最终获得锂云母精矿 Li_2O 品位为 3.02%、回收率为 72.41% 的较好指标, 实现了该钽铌尾矿中锂云母的综合回收利用^[8]。

1 矿石矿物性质

该尾矿中的主要矿物为锂云母、石英、钾长石、斜长石、黄玉、萤石、钠长石, 次生矿物有高岭土等粘土矿物, 副矿物有铌钽铁矿、锡石、

收稿日期: 2021-11-04

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ190440); 创新创业训练计划项目 (DC2022-020); 校创新创业训练计划项目 (DC2018-004)

作者简介: 李晓波 (1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事矿物分选理论与工艺。

黄铁矿、褐铁矿、磁铁矿等。

试样的多元素化学分析结果见表1。

表1 原矿多元素化学分析结果/%
Table 1 Chemical analysis results of raw ore

Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	烧失量	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
0.53	3.50	3.40	0.37	0.085	69.86	15.94	0.85	0.018	0.16	0.78	3.22	0.0039	0.0062

由表1中分析结果结合工艺矿物学研究结果可知，该钽铌矿重选尾矿中锂云母是主要可回收的有价矿物，其主要的脉石矿物为长石和石英。

锂云母的单体解离度测定结果见表2。

表2 锂云母矿物单体解离度
Table 2 Degree of mineral liberation of lithionite

粒级/mm	产率/%	单体/%	连生体/%		
			1/4	2/4	3/4
+0.45	50.79	75.68	1.35	4.32	18.65
-0.45+0.15	24.08	92.52	0.15	0.62	6.71
-0.15+0.076	12.57	100.00	0	0	0
-0.076+0.045	5.23	100.00	0	0	0
-0.045	7.33	100.00	0	0	0
合计	100.00	—	—	—	—

由表2中测定结果可知，该钽铌矿重选尾矿中锂云母的单体解离度良好，+0.15 mm粒级的单体解离可达90%以上，+0.076 mm粒级解离度达100%，对选矿比较有利。

该钽铌矿重选尾矿样筛析结果见表3。

表3 原矿样品粒度分布
Table 3 Grain size distribution of raw ore samples

粒级/mm	产率/%	累计产率/%	Li ₂ O品位/%	分布率/%
+0.25	13.71	13.71	1.39	27.08
-0.25+0.15	21.89	35.60	0.90	27.99
-0.15+0.096	20.36	55.96	0.69	19.96
-0.096+0.074	12.02	67.98	0.51	8.71
-0.074+0.045	26.73	94.71	0.36	13.67
-0.045+0.038	3.66	98.37	0.35	1.82
-0.038	1.63	100.00	0.33	0.76
原矿	100.00	—	0.70	100.00

由表3中筛析结果可知，矿样主要集中在+0.045 mm粒级，其中在+0.25 mm粒级Li₂O的分布率达到27.08%，这将影响的锂云母选别回收；-0.25+0.096 mm粒级Li₂O的分布率占到了47.95%；-0.096+0.045 mm粒级Li₂O的分布率占到了22.38%。

在锂云母矿选别之前，可以对该钽铌矿重选

尾矿进行脱泥处理，从而避免前期磨矿产生的细粒级矿泥造成的影响；其次在选别过程中应该采用捕收能力强的捕收剂，使+0.25 mm粒级的粗粒上浮。

2 浮选实验研究

2.1 浮选方案的确定

根据工艺矿物学对原矿性质研究结果，锂云母采用三种浮选方案来选别。方案一使用自主研制的云母类矿物捕收剂HZ-00(是脂肪酸和磺酸在一定条件下合成物)与阳离子捕收剂十二胺搭配；方案二则单独使用阳离子捕收剂十二胺；方案三采用金属离子活化剂FeSO₄溶液与十二胺搭配。其中药剂用量暂时按照经验值量取，HZ-00为300 g/t，十二胺为150 g/t，金属离子活化剂FeSO₄溶液为500 g/t。

探索实验流程见图1，实验结果见表4。

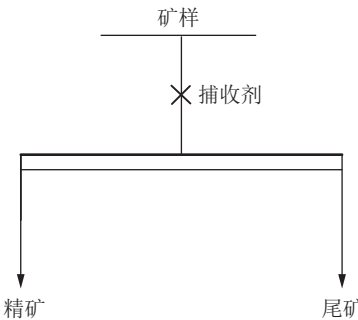


图1 探索实验流程

Fig.1 Flow sheet of exploratory tests

表4 探索实验结果
Table 4 Results of exploratory tests

方案	产率/%	Li ₂ O品位/%	回收率/%
方案一	19.53	2.89	79.58
方案二	14.52	2.16	44.91
方案三	13.57	1.91	36.57

由实验结果可以看出，方案一的结果明显优于方案二与方案三：即在金属离子活化剂活化以后再用阳离子捕收剂十二胺，不能优化浮选效

果,反而使浮选效果不如单独使用阳离子捕收剂十二胺;而单独使用阳离子捕收剂十二胺的效果又不如同时使用阳离子捕收剂十二胺和 HZ-00 复配的效果好。

因此采用自主研发的云母类矿物捕收剂 HZ-00 与阳离子捕收剂十二胺搭配的方案来回收钽铌尾矿中的锂云母矿。

2.2 浮选条件实验

在确定了浮选方案的基础上,开展了捕收剂用量、调整剂用量等条件实验。其中,捕收剂采用 HZ-00+十二胺组合,调整剂采用 Na_2CO_3 ,抑制剂采用水玻璃。实验流程见图 1。

2.2.1 捕收剂用量实验

在 HZ-00 与十二胺比例固定为 2:1 的条件下,对捕收剂的用量进行条件实验,即当辅助捕收剂 HZ-00 用量分别为 200、250、300、350 g/t 时,相应的十二胺用量依次为 100、125、150、175 g/t。实验结果见图 2。

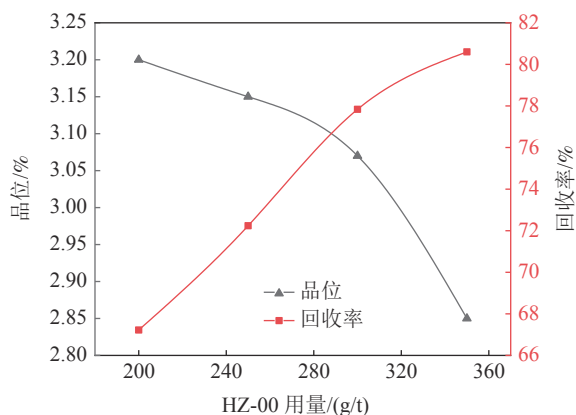


图 2 捕收剂用量与锂云母精矿品位及其回收率的关系

Fig.2 Relationship between trap dosage and lithionite concentrate grade and its recovery

由实验结果可以看出,在 HZ-00 用量 200~300 g/t 范围内,随着捕收剂用量的增加,精矿的回收率伴随增加,品位没有出现下降趋势,当用量达到 350 g/t 时, Li_2O 品位下降到 2.85%,回收率没有明显的增加。因此,捕收剂的较佳用量为 HZ-00 300 g/t,十二胺 150 g/t。

2.2.2 粗选调整剂和抑制剂实验

在添加十二胺 150 g/t, HZ-00 300 g/t 条件下,使用水玻璃 1000 g/t 作抑制剂,不同 Na_2CO_3 用量对锂云母粗选的影响。实验结果见图 3。

由图 3 可知,随着 Na_2CO_3 用量的增加, Li_2O 品位逐渐升高,回收率则逐渐下降,综合考

虑回收率及品位,调整剂 Na_2CO_3 的较佳用量为 1000 g/t。

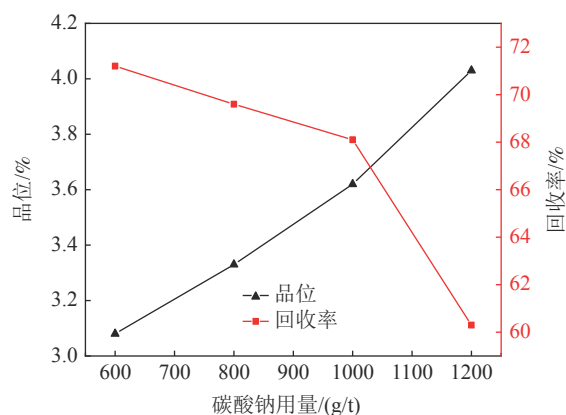


图 3 碳酸钠用量对锂云母选别指标的影响实验结果

Fig.3 Effect of sodium carbonate dosage on flotation indexes of lithionite

在添加十二胺 150 g/t, HZ-00 300 g/t 条件下,使用 Na_2CO_3 1000 g/t 作调整剂,不同水玻璃用量对锂云母粗选的影响。实验结果见图 4。

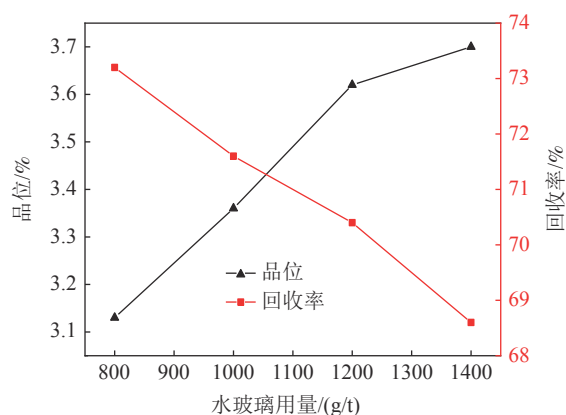


图 4 水玻璃用量对锂云母选别指标的影响实验结果

Fig.4 Effect of water glass dosage on flotation indexes of lithionite

由图 4 可知,随着水玻璃用量的增加, Li_2O 品位逐渐升高,回收率则逐渐下降,综合考虑回收率及品位,水玻璃用量选用 1200 g/t。

2.2.3 精选抑制剂用量实验

为了提高产品精矿中 Li_2O 品位,在精选过程中对水玻璃抑制剂的用量进行条件实验,实验结果见图 5。

由实验结果可以看出,在精选阶段添加水玻璃能够提高精矿中 Li_2O 的品位,能够从 2.99% 左右的品位提高到 4.28%。综合考虑精矿产品品位和回收率,最后确定较佳水玻璃用量为 900 g/t。

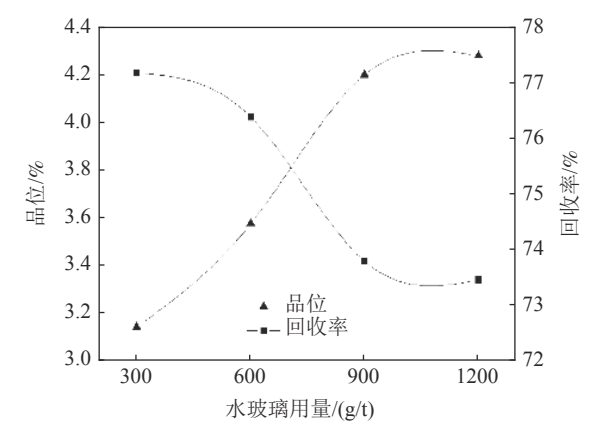


图5 抑制剂用量与锂云母精矿品位及其回收率的关系
Fig.5 Effect of water glass dosage on flotation indexes of lithionite

2.3 开路实验

综合考虑以上的条件实验结果，在 HZ-00 用量为 300 g/t，十二胺用量为 150 g/t，调整剂 Na_2CO_3 用量为 1000 g/t 的条件下，进行粗选效果较佳。在保证精矿产品中 Li_2O 品位的前提下，增加一次扫选做开路实验，确定采用“一粗一扫一精”的实验流程。实验流程及结果见表 5。

表 5 开路实验结果 Table 5 Results of condition tests			
产品名称	产率/%	Li_2O 品位/%	回收率/%
锂云母精矿	10.35	3.10	67.04
精选中矿	3.98	0.99	5.63
扫选中矿	3.59	1.22	6.32
锂云母尾矿	82.08	0.18	21.01
给矿	100.00	0.70	100.00

由开路实验结果可以看出，在粗选中添加抑制剂水玻璃，能够得到精矿中 Li_2O 的品位 3.10%，回收率为 67.04%，能够保证 Li_2O 精矿产品质量的稳定性，可以开展闭路实验。

2.4 闭路实验

在条件实验和开路实验的基础上，进行了钽铌重选尾矿锂云母浮选的闭路实验，实验流程见图 6，实验结果见表 6。

闭路实验结果显示，该钽铌重选尾矿以 Na_2CO_3 为 pH 值调整剂，以水玻璃为抑制剂，HZ-00+十二胺为捕收剂，“一粗一扫一精”的选别流程，精选得到的锂精矿 Li_2O 品位 3.02%，（锂精矿最低品位为 $\text{Li}_2\text{O} > 2.0\%$ ），回收率为 72.41%，能够保证 Li_2O 精矿产品质量的稳定性。

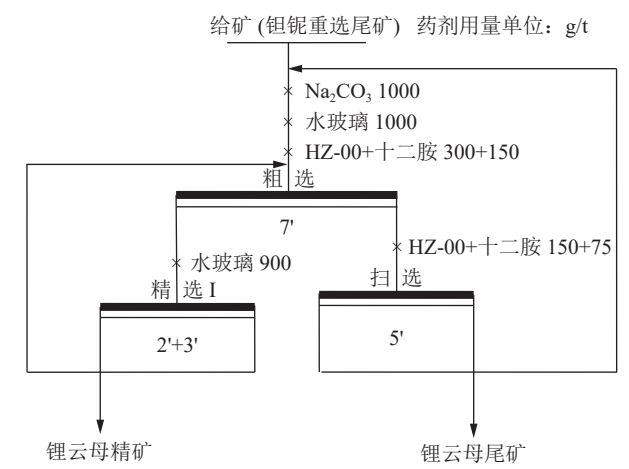


图6 锂云母浮选闭路实验流程
Fig.6 Flowsheet of lithionite flotation closed-circuit test

表 6 闭路实验结果 Table 6 Results of the closed circuit test			
产品名称	产率/%	Li_2O 品位/%	回收率/%
锂云母精矿	13.94	3.02	72.41
锂云母尾矿	86.06	0.14	27.59
给矿	100.00	0.71	100.00

3 结 论

(1) 江西某钽铌尾矿中的主要矿物为长石、石英，其次为锂云母和黄玉，还有少量的锂辉石、绢云母等，其中锂云母为主要有价矿物；该尾矿矿石性质较为简单，但锂资源储量巨大， Li_2O 品位达到了 0.53%，估计 Li_2O 资源量达到了 7.51 万 t，极具综合利用价值。

(2) 通过一系列实验研究，确定采用“一粗一扫一精”浮选工艺流程对锂云母进行回收，可获得锂云母精矿 Li_2O 品位为 3.02%、回收率为 72.41% 的实验指标，有效地回收了该尾矿中的锂资源。

(3) 江西理工大学自主研发的 HZ-00 云母类捕收剂对锂云母具有较强的选择性捕收性能，配合阳离子捕收剂十二胺联合适用，可有效地对该尾矿中的锂云母进行回收。

(4) 本次研究确定的浮选工艺流程简单、可靠，可作为该尾矿资源回收锂云母的技术依据。

参考文献：

[1] 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.

[2] 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.

[3] 刘绪凯, 亓亮, 姜信德, 等. 锂云母提锂新工艺[J]. 中国有色金属, 2014(12):61-62.

LIU X K, QI L, JIANG X D, et al. Lithium mica new lithium extraction process[J]. China Nonferrous Metals, 2014(12):61-62.

[4] 李利娟, 张凡. 某钽铌重选尾矿中的锂云母浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2013, 33(2):57-59.

LI L J, ZHANG F. Experimental research on recovery of lithium mica from a Ta-Nb gravity tailing by flotation[J]. Mining Research and Development, 2013, 33(2):57-59.

[5] 何桂春, 冯金妮, 毛美心, 等. 组合捕收剂在锂云母浮选中

的应用研究[J]. 非金属矿, 2013, 36(4):29-31.

HE G C, FENG J N, MAO M X. Application of combined collectors in flotation of lepidolite[J]. Non-Metallic Mines, 2013, 36(4):29-31.

[6] 岳紫龙, 李宏建, 周亚飞. 江西某钽铌矿浮选药剂调整研究[J]. 中国矿山工程, 2006, 36(5):7-9.

YUE Z L, LI H J, ZHOU Y F. Flotation reagents alternation study of some tantalum-niobium mine of Jiangxi[J]. China Mine Engineering, 2006, 36(5):7-9.

[7] 艾光华, 严华山, 吴艺鹏, 等. 综合回收某含钽铌锂云母矿的选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2014(7):4-6.

AI G H, YAN H S, WU Y P, et al. Experimental study on mineral processing of comprehensive recovery from a Ta-Nb epidolite ore[J]. Non-Metallic Mines, 2014(7):4-6.

[8] 刘星, 李成秀, 程仁举, 等. 国外某锂多金属矿选矿实验[J]. 矿产综合利用, 2019(2):65-69.

LIU X, LI C X, CHENG R J, et al. Test of the beneficiation of one lithium polymetallic ore overseas[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):65-69.

Flotation Research on Recovery of Lithionite from Ta-Nb Tailing in Jiangxi

Li Xiaobo^{1,2}, Xu Hao^{1,2}, Wang Hang^{1,2}, Xu Baojin^{1,3}, Xu Shasha³, Mao Yuhui⁴

(1.Faculty of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, China; 2.Jiangxi Province Key Laboratory of Mining Engineering, Ganzhou, Jiangxi, China; 3.Luohe Mining Company, LLC of Maanshan Iron and Steel Group, Maanshan, Anhui, China;

4.Yichun Tantalum & Niobium Mine Co., Ltd., Yichun, Jiangxi, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. The main minerals in tantalum niobium tailings in Jiangxi Province are feldspar, quartz, lithionite and topaz, containing a small amount of spodumene and sericite, among which the main available minerals are lithionite. For a long time, the tailings lack a comprehensive utilization and recycling process. This test study studies the flotation test of the main available mineral lithium mica in the tailings, determines the reasonable beneficiation recovery process, and provides a technical basis for the comprehensive utilization of the tailings. According to the process mineralogy properties of the ore, the lithium mica was recovered. Through a series of flotation condition tests, HZ-00 and dodecylamine are used as the combination catcher, Na_2CO_3 is pH value adjustment agent, water glass as the inhibitor, the flotation process of "one coarse, one sweep and one fine", the flotation closed circuit test can obtain Li_2O grade of 4.3.02%, the recovery rate of 72.41%, and the test results are relatively ideal.

Keywords: Mineral processing engineering; Ta-Nb tailing; Lithionite; Flotation reagent; Flotation test