

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2019.06.013

澳大利亚某锂辉石矿预先脱泥—浮选试验研究

于福顺^{1,2}, 蒋 曼¹, 王建磊², 李 军², 安峰文², 潘迪来³

(1. 山东理工大学 环境与资源工程学院, 山东 淄博 255000;

2. 山东华特磁电科技股份有限公司, 山东 临朐 262600;

3. 新疆富蕴恒盛铍业有限责任公司, 新疆 富蕴 836100)

摘 要:澳大利亚某进口锂辉石矿含有较多的矿泥,对浮选作业产生不利影响,试验采用水力沉降法、浮选法等不同方法对锂辉石矿进行预先脱泥,考察了不同方法的脱泥效果及对后续锂辉石浮选的影响。研究发现以十二烷基硫酸钠作为浮选药剂对锂辉石矿进行浮选脱泥取得了最佳的脱泥效果,脱除的矿泥量大、含锂品位低、矿泥中锂的损失小,脱泥后再浮选锂辉石,获得的锂辉石粗精矿品位有了很大程度的提高。预先脱泥后的锂辉石矿经过一次粗选两次精选三次扫选的浮选流程,可获得良好的选矿指标。闭路试验表明,该进口锂辉石矿原矿 Li_2O 含量为 1.42%,经预先脱泥—浮选锂辉石选别流程处理后,获得的锂辉石精矿 Li_2O 品位为 5.83%, Li_2O 回收率为 78.54%。

关键词: 锂辉石; 脱泥; 十二烷基硫酸钠; 浮选**中图分类号:** TD955; TD923**文献标志码:** A**文章编号:** 1671-9492(2019)06-0069-04

Study on Pre-desliming-flotation Tests of Spodumene Ore in Australia

YU Fushun^{1,2}, JIANG Man¹, WANG Jianlei², LI Jun², AN Fengwen², PAN Dilai³(1. School of Environment and Resources engineering, Shandong University of Technology,
Zibo Shandong 255000, China;

2. Shandong Huate Magnetoelectricity S & T Ltd., Linqu Shandong 262600, China;

3. Xinjiang Fuyun Hengsheng Beryllium Industry Co., Ltd., Fuyun Xinjiang 836100, China)

Abstract: Spodumene ore imported from Australia contains a large amount of slime, which has a negative impact on flotation. Different methods such as hydraulic sedimentation and flotation were used for pre-desliming spodumene ore. The desliming actions of different methods and their effects on subsequent spodumene flotation were investigated. It is found that desliming of spodumene ore by flotation with sodium dodecyl sulfate as reagent achieves the best desliming effect. The desliming amount is large, while lithium grade of the discarded slime is low, hence the lithium loss in the sludge is small; and the grade of rough spodumene concentrate obtained by flotation after desliming can be improved greatly. After pre-desliming, spodumene ore can obtain good beneficiation indexes through a flotation process of one roughing, two cleaning and three scavenging. Closed circuit test shows that the content of Li_2O in this imported spodumene ore is 1.42%. After pre-desliming-flotation process, Li_2O grade of the concentrate is 5.83%, and 78.54% of Li_2O recovery can be achieved in spodumene concentrate.

Key words: spodumene; desliming; SDS; flotation

锂是一种重要的战略资源,被广泛用作高能电池材料、火箭导弹和宇宙飞船的燃料、玻璃陶瓷添加剂、机械部件润滑剂、合金生产中的脱氧剂和脱硫剂等,具有其它元素不同替代的重要作用^[1-2]。目前全世界范围内的探明锂储量为 1 400 万 t(以金属锂当

量计),其中盐湖中赋存的卤水锂约占总资源量的 80%左右,矿石锂约占总资源量的 20%左右^[3-4]。随着电动汽车及电子通讯行业的迅猛发展,全世界范围内对锂的需求越来越迫切^[5-6]。我国锂矿资源丰富,锂资源总量为 320 万 t,居世界第二位^[7]。我国的锂

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2016EEM19);国家自然科学基金资助项目(51804188)**收稿日期:** 2019-05-17 **修回日期:** 2019-10-11**作者简介:** 于福顺(1977—),男,山东淄博人,博士,讲师,主要从事稀有金属矿浮选理论及工艺研究。**通信作者:** 蒋曼(1985—),女,山东济宁人,博士,讲师,主要从事矿物材料及矿山废水处理技术研究。

资源也以卤水锂为主,卤水锂主要分布在青海和西藏,卤水杂质含量高,开发难度大^[8]。矿石锂主要分布在四川、江西和新疆三省,其中四川甘孜州呷基卡地区的锂辉石资源储量总规模居亚洲第一^[9],但由于处于高海拔地区,受气候、交通、民族矛盾等问题的影响,一直没有得到有效开发。

目前,我国每年锂资源消费量(以碳酸锂计)达到 12 万 t 以上,占全球总消耗量的 52% 以上,是第一大消费国^[10]。但锂资源自给率只有不到 20%,有 80% 以上的锂资源供应依赖进口^[11],进口的锂资源产品中有 80% 为产自澳大利亚的锂辉石原矿和精矿,其余 20% 为智利和阿根廷的盐湖锂产品^[12]。目前国内有十余家企业从澳大利亚进口锂辉石原矿,在国内进行选矿处理,由于对澳大利亚锂辉石矿石性质研究较少,选矿试验开展不充分,加上进口的澳大利亚锂辉

表 1
Multi-composition analysis of spodumene ore

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	SnO ₂	CaO	MgO	C	S	MnO ₂	BeO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	灼减
含量	69.42	13.43	5.65	3.56	2.62	1.42	1.14	0.52	0.43	0.28	0.19	0.13	0.008 7	0.031	0.008 3	0.23

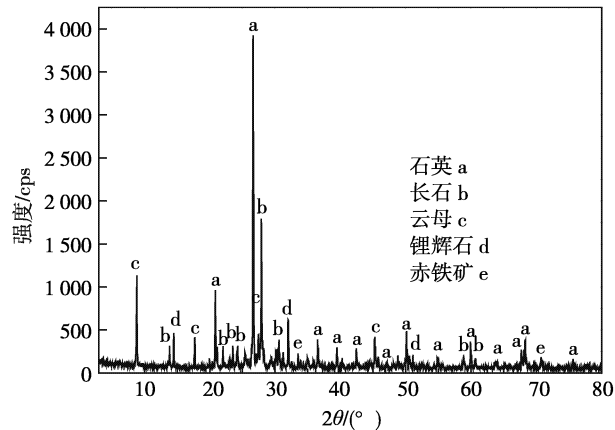


图 1 锂辉石矿石 X 射线粉晶衍射图
Fig. 1 XRD pattern of spodumene ore

表 2
锂辉石矿石中的主要矿物组成及含量

成分	石英	钠长石	锂辉石	钾长石	白云母	赤铁矿	绿泥石	黑云母	其它
含量	27.43	26.50	18.58	9.47	6.76	5.19	1.65	0.32	4.10

2 试验研究

2.1 预先脱泥对浮选影响试验

试验考察了在对锂辉石进行浮选作业之前预先脱泥对浮选效果的影响,采用水力沉降法、浮选法等多种脱泥方法进行对比试验。其中水力沉降法脱泥是通过斯托克斯沉降公式计算出一 20 μm 的泥质矿

石矿石品质相对较差、矿石成份复杂、含泥量偏高,造成选矿指标低下,很多企业甚至生产难以为继^[13]。

本文以澳大利亚某矿区进口锂辉石矿为研究对象,对矿石性质开展研究,通过预先脱泥和锂辉石浮选试验,确定最佳的选矿流程和药剂制度,得到较好的精矿品位和回收率指标,以期对同类矿山生产企业起到一定的借鉴作用。

1 矿石性质

澳大利亚某矿区进口锂辉石矿样外观呈土灰色,粒度大小不一,有大量的细泥质矿物存在,对混匀、缩分后的试验原矿进行多组分化学组成分析及 X 射线粉晶衍射分析,分析结果分别见表 1 和图 1,由此得出锂辉石矿石中的主要矿物组成及含量如表 2 所示。

由表 1、图 1 和表 2 可知,澳大利亚进口锂辉石矿石的主要有用矿物是锂辉石, Li₂O 含量为 1.42%,属中等品位锂矿石,矿石中其它矿物组成较多,脉石矿物主要为长石、石英、白云母、赤铁矿等。原矿中有大量原生细粒级矿泥存在,并含有在破碎磨矿过程中容易泥化的绿泥石等矿物。由于矿泥具有极大的比表面积和吸附活性,在浮选过程中消耗大量的浮选药剂,并且矿泥容易吸附在其它矿物表面,形成罩盖作用,造成矿物浮选选择性的下降,因此大量矿泥的存在,往往会严重干扰矿石的正常浮选。对此类锂辉石的浮选,需考虑预先脱泥,以消除矿泥的不利影响^[14]。

物在不同沉降时间对应的沉降高度,并用虹吸法将该粒级的矿泥脱除。

斯托克斯沉降公式为:

$$v = \frac{h}{t} = \frac{(\rho_s - \rho_f)g}{18\mu} \cdot d^2 \tag{1}$$

式中: v 为颗粒的沉降速度,单位为 m/s; h 为沉降距离,单位为 m; t 为沉降时间,单位为 s; ρ_s 为固体

颗粒的密度,单位为 kg/m^3 ; ρ_f 为流体密度,单位为 kg/m^3 ; g 为重力加速度,单位为 N/kg ; d 为固体颗粒的直径,单位为 m ; μ 为流体粘度,单位为 $\text{N} \cdot \text{s/m}^2$ 。

当水作为流体介质时, $\mu = 0.001 \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$, $\rho_f = 1\,000 \text{ kg/m}^3$, 锂辉石矿石中的主要脉石矿物为长石和石英,其密度为 2.70 左右,即 $\rho_f = 2\,700 \text{ kg/m}^3$, 将上述参数代入公式,经过计算得出, $20 \text{ }\mu\text{m}$ 的泥质矿物在水中的沉降时间与沉降高度关系式为: $h = 0.000\,370\,2t(2)$ 式中高度 h 的单位为 m , 时间 t 的单位为 s 。

取沉降时间为 3 min, 则对应的沉降高度为 0.067 m。

采用水力沉降法预先脱泥的试验过程为: 原矿加入 $2\,000 \text{ g/t}$ 用量的 Na_2CO_3 , 放入棒磨机在固体含量为 80% 的磨矿浓度下磨至矿石粒度为 $-74 \text{ }\mu\text{m}$ 占 70%, 将磨好的矿浆置入沉降槽中稀释至固体浓度为 25%, 充分搅拌 2 min 后静置 3 min, 然后将距离液面 67 mm 之上的矿浆用虹吸法吸出, 吸出产物即为脱除的 $-20 \text{ }\mu\text{m}$ 泥质矿物。将脱泥后的矿石加入浮选药剂后进行浮选, 浮选药剂中 NaOH 起活化作用及调节矿浆 pH 值作用, CaCl_2 为活化剂, YDA 为试验室自制混合捕收剂。浮选完成后将矿泥、精矿、尾矿分别过滤、烘干、称重、化验。试验流程如图 2 所示。

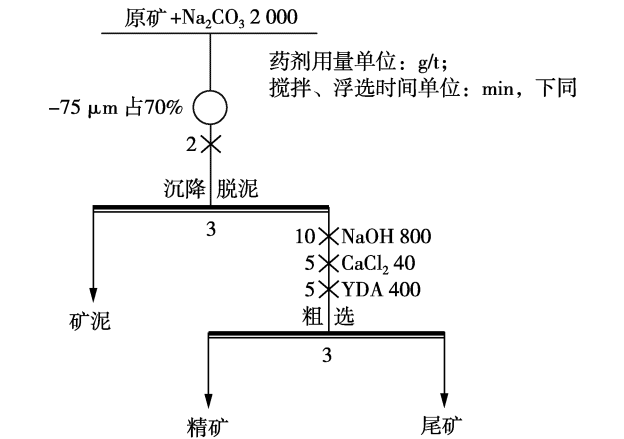


图 2 水力沉降法预先脱泥—浮选锂辉石试验流程
Fig. 2 Flowsheet of spodumene flotation tests with pre-desliming by hydraulic sedimentation

浮选法预先脱泥的试验是将水力沉降脱泥改为浮选脱泥, 即充分搅拌后加入不同类别浮选药剂(起泡剂), 调浆 2 min 后充气浮选, 其余条件与图 2 相

同。为了便于进行对比分析, 试验还考察了不脱泥直接浮选的选矿效果, 即取消预先脱泥作业, 其余条件不变。不脱泥直接浮选、水力沉降法脱泥以及浮选法脱泥的对比试验结果见表 3。

表 3 预先脱泥对锂辉石浮选影响试验结果
Table 3 Effects of pre-desliming on spodumene flotation /%

脱泥方法 及试验条件	产品	产率	Li_2O 品位	Li_2O 回收率
不脱泥直接浮选	精矿	26.76	3.65	68.78
	尾矿	73.24	0.61	31.22
	原矿	100.0	1.42	100.0
水力沉降法	矿泥	12.25	1.12	9.66
	精矿	20.43	4.63	66.61
	尾矿	67.32	0.50	23.72
	原矿	100.0	1.42	100.0
浮选法 (松醇油 60 g/t)	矿泥	4.32	1.32	4.02
	精矿	23.76	4.08	68.27
	尾矿	71.92	0.55	27.72
	原矿	100.0	1.42	100.0
浮选法 (MIBC 60 g/t)	矿泥	8.67	0.86	5.25
	精矿	22.52	4.24	67.24
	尾矿	68.81	0.57	27.51
	原矿	100.0	1.42	100.0
浮选法 (SDS 60 g/t)	矿泥	10.38	0.85	6.21
	精矿	20.68	4.72	68.74
	尾矿	68.94	0.52	25.05
	原矿	100.0	1.42.0	100.0
浮选法 (油酸钠 60 g/t)	矿泥	2.31	1.67	2.72
	精矿	27.56	3.50	67.93
	尾矿	70.13	0.59	29.35
	原矿	100.0	1.42	100.0

由表 3 可知, 预先脱泥后再进行锂辉石浮选的整体选矿指标优于不脱泥直接浮选的选矿指标, 精矿品位有了很大幅度的提升, 其中效果最好的是采用十二烷基硫酸钠(SDS)作为脱泥浮选药剂的试验, 浮选所得锂辉石精矿品位和回收率都高于其他各组预先脱泥再浮选锂辉石试验方案。因此试验确定预先浮选脱泥再选锂辉石作为最佳试验方案, 所用脱泥浮选药剂为十二烷基硫酸钠, 在此基础上进行锂辉石的精选及扫选试验。

2.2 预先脱泥—浮选开路试验

确定了锂辉石预先脱泥—浮选的试验方案后, 下步试验考察了脱泥后的锂辉石浮选条件试验, 对粗选、精选和扫选流程及药剂制度进行了试验探讨, 并确定出最佳的锂辉石预先脱泥—浮选全流程开路试验, 试验流程及条件见图 3, 试验结果见表 4。

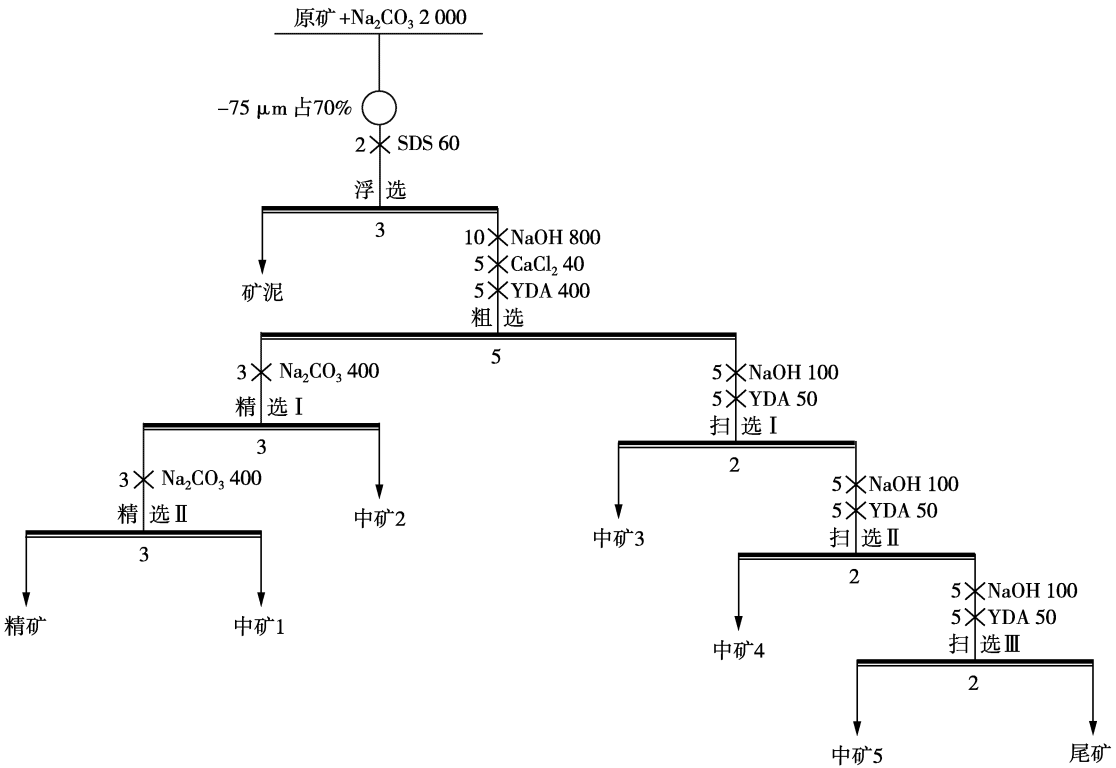


图 3 预先脱泥—浮选全流程开路试验流程

Fig. 3 Flowsheet of open-circuit tests adopting de-sliming and flotation scheme

表 4 预先脱泥—浮选全流程开路试验结果

Table 4 Results of open-circuit tests adopting de-sliming and flotation scheme /%

产品名称	产率	Li ₂ O 品位	Li ₂ O 回收率
精矿	12.58	5.87	52.06
中矿 1	5.73	4.04	16.32
中矿 2	2.37	2.18	3.64
中矿 3	3.54	2.73	6.81
中矿 4	2.68	1.52	2.87
中矿 5	1.61	1.26	2.38
矿泥	12.43	0.88	7.71
尾矿	59.06	0.22	9.16
原矿	100.0	1.42	100.0

由表 4 可知,采用预先脱泥—浮选流程,经过一次粗选两次精选三次扫选开路浮选处理后得到的锂辉石精矿产品,其 Li₂O 品位可达 5.87%,回收率 52.06%,有大量的锂分布于中矿产品中,这部分锂可望在闭路循环中进入精矿产品,从而使精矿产品中锂的回收率得到提升。

2.3 预先脱泥—浮选闭路试验

在全流程开路试验的基础上,采用一次粗选两次精选三次扫选,中矿循序返回的浮选流程,进行了预先脱泥—浮选锂辉石闭路试验,试验结果见表 5。

表 5 预先脱泥—浮选锂辉石闭路试验结果

Table 5 Results of closed-circuit tests adopting de-sliming and flotation scheme /%

产品名称	产率	Li ₂ O 品位	Li ₂ O 回收率
精矿	19.13	5.83	78.54
矿泥	11.62	0.87	7.12
尾矿	69.25	0.29	14.34
原矿	100.0	1.42	100.0

闭路试验数据表明,采用 SDS 做起泡剂进行预先浮选脱泥后,经一次粗选两次精选三次扫选,中矿循序返回流程浮选锂辉石,可获得锂辉石精矿 Li₂O 品位为 5.83%,Li₂O 回收率为 78.54%的良好指标。

3 结论

1) 澳大利亚某进口锂辉石矿 Li₂O 含量为 1.42%,磨矿后的矿浆中含有大量微细粒级矿泥,对浮选锂辉石带来不良影响,需在浮选前进行脱泥处理。

2) 试验考察了利用水力沉降法、松醇油浮选、MIBC 浮选、SDS 浮选、油酸钠浮选等多种方法进行脱泥,并进行效果对比。试验研究发现以 SDS 为浮选药剂进行浮选脱泥所获得的效果最佳。

3 结论

1)该铜锌混合精矿含 Cu 4.52%、Zn 41.86%；其中硫化铜中的铜占总铜的 98.45%，硫化锌中的锌占总锌的 98.76%；筛析结果表明，铜和锌在各粒级中的分布相对均匀；铜矿物单体解离度测试结果表明，铜的解离度随着粒级变细而提高，该试样的铜矿物总解离度达到 87.94%。

表 6 闭路试验指标
Table 6 Results of locked-circuit test /%

产品名称	产率	品位		回收率	
		Cu	Zn	Cu	Zn
铜精矿	18.65	20.67	6.12	85.25	2.73
锌精矿	81.35	0.82	50.05	14.75	97.27
给矿	100.0	4.52	41.86	100.0	100.0

2)采用 BK302 为捕收剂的抑锌浮铜方案，通过一次粗选、三次扫选和三次精选浮选工艺获得铜精矿和锌精矿，实验室闭路试验指标具体为：铜精矿含 Cu 20.67%、Zn 6.12%，铜回收率 85.25%；锌精矿

含 Zn 50.05%、Cu 0.82%，锌回收率 97.27%。
3)该方案与现场的生产工艺相比，优点有：1)回收了锌精矿中的铜，铜精矿品位 20.67%，回收率 85.25%；2)提高了锌精矿的品位，锌精矿品位从 41.86%提高到 50.05%，回收率 97.27%；3)对于国内外类似的铜锌资源矿山，具有较大的借鉴意义。

参考文献

[1]田树国,崔立凤,王中海.低品位锌精矿综合回收铜工艺研究[J].有色金属(选矿部分),2018(3):22-25.
[2]余世磊,王亚明,汪宽,等.多金属原生硫化矿铜锌分离试验研究[J].有色金属(选矿部分),2017(1):14-19,90.
[3]陈建华,李宁钧,曾冬丽.铜锌混合精矿浮选分离试验研究[J].中国矿业,2011(11):78-80.
[4]匡敬忠,贾帅,李成,等.某铜锌矿石铜锌分离浮选工艺研究[J].金属矿山,2013(1):76-79.
[5]朱一民,周菁,张晓峰,等.内蒙古某难选铜锌硫化矿浮选分离试验研究[J].有色金属(选矿部分),2014(4):9-12.
[6]王世辉.某铜矿铜锌分离新工艺和新药剂的研究[J].有色金属,2011,63(2):214-218.

(上接第 72 页)

3)采用预先脱泥—锂辉石浮选流程进行闭路试验,最终可得锂辉石精矿 Li₂O 品位为 5.83%,Li₂O 回收率为 78.54%的良好指标。

参考文献

[1]BOGALE TADESE, FIDELE MAKUEI, BORIS ALBIJANIC. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review[J]. Minerals Engineering, 2019, 131: 170-184.
[2]崔晓林.中国锂矿资源需求预测及供需分析[D].北京:中国地质大学,2017.
[3]彭文革,罗光华,李广梅.世界锂资源概况及开发现状[J].江西化工,2017(3):8-12.
[4]PRATIMA MESHRAMA, PANDEY B D, MANKHAND T R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review[J]. Hydrometallurgy, 2016, 150:192-208.
[5]PANKAJ K CHOUBEY, MIN-SEUK KIM, RAJIV R SRIVASTAVA ,et al. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources [J]. Minerals Engineering, 2016, 89:119-137.

[6]HARALD ULRIK SVERDRUP. Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with the LITHIUM model [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2016, 114:112-129.
[7]HAO HAN, LIU ZONGWEI, ZHAO FUQUAN. Material flow analysis of lithium in China[J]. Resources Policy, 2017, 51:100-106.
[8]冉敬文,刘鑫,裴军,等.我国锂资源开发的生产工艺现状[J].广州化工,2016,44(13):4-5.
[9]刘丽君,王登红,刘喜方,等.国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J].中国地质,2017,44(2):263-278.
[10]马哲,李建武.中国锂资源供应体系研究:现状、问题与建议[J].中国矿业,2018,27(10):1-7.
[11]胡赞.典型矿石提锂工艺介绍及经济效益分析[J].盐科学与化工,2019,48(3):5-8.
[12]李冰心,张振花.中国锂产业概况[J].中国有色金属,2018(2):40-41.
[13]朱加乾,徐宝金,宋学文,等.西澳某锂辉石矿石浮选试验[J].金属矿山,2018,505(7):127-130.
[14]朱加乾,黄丽亚,陈波.澳洲某锂辉石选矿试验研究及生产实践[J].有色金属(选矿部分),2018(6):51-56.