

某萤石尾矿中锂的赋存状态及回收工艺分析

付强^{1,2,3}, 王清^{1,2,3}, 温利刚^{1,2,3}

1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
2. 矿冶过程自动控制技术国家重点实验室, 北京 100160;
3. 矿冶过程自动控制技术北京市重点实验室, 北京 100160

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0141-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.017

摘要 对浙江某萤石尾矿中锂的赋存状态开展详细的研究, 并对锂的回收潜力进行评价。工艺矿物学研究表明, 尾矿中的含锂矿物为铁锂云母、白云母和金云母, 三类云母矿物中的平均锂含量分别为 4.16%、0.47% 和 0.51%, 其中 62.82% 分布于铁锂云母中, 故要重点加强对铁锂云母的分选。但由于白云母、金云母与铁锂云母的浮游性能相似, 在浮选过程中将一并进入到锂云母精矿, 导致云母精矿 Li_2O 品位偏低而无法得到合格的产品。但是可以采用强磁选法从云母精矿中分离出合格的铁锂云母精矿。也可以采用强磁选法处理给矿, 将铁锂云母、褐铁矿和软锰矿分选到磁性产品中, 然后用阳离子浮选法从磁性产品中浮选得到铁锂云母精矿。采用浮选—磁选法技术和磁选—浮选法需通过选矿试验进一步确定。

关键词 萤石尾矿; 工艺矿物学; 铁锂云母; 赋存状态; 回收潜力

锂是世界上最轻的金属, 被称为“21 世纪绿色高能金属”和“白色石油”^[1], 广泛应用于电池、陶瓷、玻璃、润滑剂、铝冶炼和生物医疗等领域, 对国民经济和国防军工建设具有重要的战略意义^[2-3]。近年来, 我国新能源汽车产业步入快速发展期, 对锂资源的需求量迅猛增加, 直接导致锂价格的飙升, 仅在 2021 年, 碳酸锂的价格暴涨超 400%, 进而刺激了大量的矿企、动力电池企业乃至车企纷纷布局锂矿领域, 争夺对上游锂资源的控制^[4-6]。然而资源禀赋相对较好的锂矿床早已被行业龙头占据, 近年来有部分企业将目光转向一些采选难度大的锂矿床乃至低品位的尾矿资源^[7-9]。但由于这类锂矿资源的矿石性质更为复杂, 为减低风险, 在对其开发利用之前, 有必要开展系统的工艺矿物学研究, 对矿石的可选性进行评价。本次以某含锂的萤石尾矿为对象开展矿石性质研究, 并侧重对尾矿中锂的赋存状态及影响选锂指标的矿物学因素进行分析, 同时评价锂的回收潜力, 为选矿方案的制订提供依据。

1 试样制备及原料基本性质

1.1 试样制备及分析方法

研究试样取自某萤石选别尾矿, 为粒度 $-74\ \mu\text{m}$ 占 68.42% 的粉末样品。元素组成采用化学分析方法,

矿物组成、粒度及解离度等工艺矿物学参数的测定利用 ZEISS 矿相显微镜、Ultima IV 系列 X 射线衍射分析仪、ZEISS EVO 18 扫描电子显微镜和 Bruker 能谱分析仪及矿物自动分析仪 BPMA 等手段综合完成, 矿物中的微量元素分析采用 Asilent7500a 型激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)完成。

1.2 样品的化学成分

样品的化学分析结果见表 1, 结果显示, 样品中 CaF_2 的含量为 22.60%, 有价元素 Li_2O 、 BeO 的含量分别为 0.52% 和 0.26%, 均具有一定的综合利用价值。

1.3 样品的矿物组成

样品中的矿物组成主要为萤石及云母类矿物, 二者合计高达 70% 以上; 其中, 云母类矿物主要为白云母, 金云母和铁锂云母次之。其他矿物含量相对较少, 主要为褐铁矿、软锰矿、白云石、方解石和石英等。样品的矿物组成见表 2。

2 含锂矿物的产出特征

2.1 铁锂云母

铁锂云母是尾矿中最主要的含锂矿物, 多呈挠曲

收稿日期: 2022-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51734005)

作者简介: 付强(1985—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为矿床学及矿产资源综合利用评价。

表 1 矿样的化学分析结果 /%
Table 1 Chemical analysis results of the ore samples

成分	Li ₂ O	BeO	Fe	S	Ca	CaF ₂	SiO ₂
含量	0.52	0.26	4.07	0.22	13.55	22.60	28.11
成分	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Rb ₂ O	C
含量	20.88	2.80	5.23	0.58	0.93	0.24	0.55

表 2 矿样的主要矿物含量 /%
Table 2 Major mineral composition of the ore samples

矿物名称	矿物含量	矿物名称	矿物含量
萤石	22.6	褐铁矿、软锰矿	5.55
铁锂云母	7.91	白云石、方解石	6.63
白云母	26.22	石英	5.18
金云母	14.03	高岭石	4.59
羟硅铍石	0.77	其他	6.52

片状产出(图 1),发育一组极完全解理。铁锂云母主要以单体形式产出,其次与白云母、金云母密切连生,还有部分与萤石、石英等脉石矿物镶嵌在一起(图 2)。

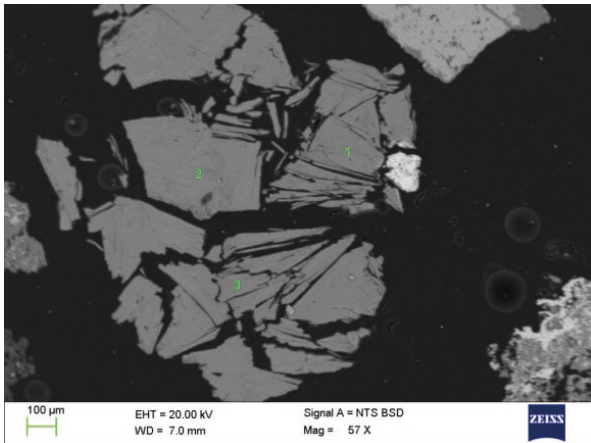


图 1 铁锂云母(1、2、3)以自形片状集合体形式产出
Fig. 1 Zinnwaldite(1,2,3) occurs as self-shaped flake aggregates

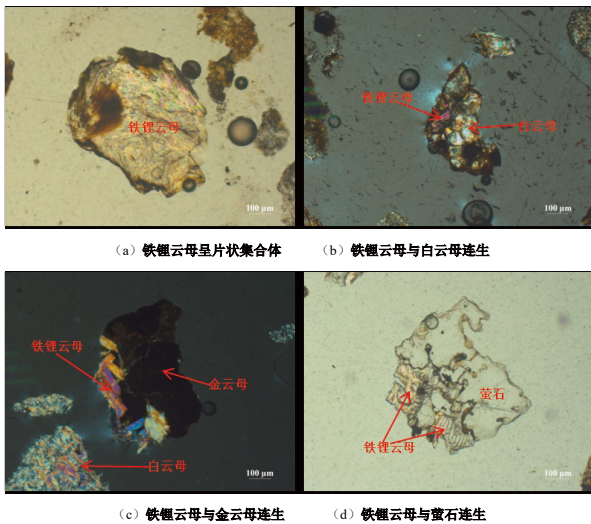


图 2 尾矿中铁锂云母的产出特征
Fig. 2 The dissemination characteristics of zinnwaldite in tailings

2.2 白云母

白云母主要呈鳞片状集合体形式产出,自形~半自形微晶结构(图 3)。白云母主要以单体形式产出,其次可见与金云母、铁锂云母紧密交织在一起,有时可见与萤石、石英等脉石矿物连生(图 4)。

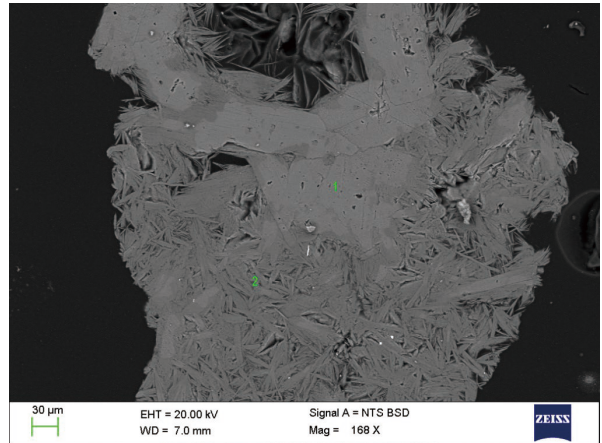


图 3 白云母(2)呈鳞片状微晶集合体与片状金云母(1)交织共生
Fig. 3 Flake muscovite (2) associates with sheet phlogopite(1)

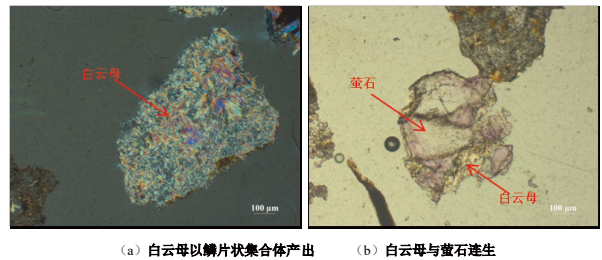


图 4 尾矿中白云母的产出特征
Fig. 4 The dissemination characteristics of muscovite in tailings

2.3 金云母

金云母主要呈片状集合体形式产出,其内部发生一定程度的蚀变,部分铁从中析离出来生成褐铁矿,导致金云母颜色分布不均匀,常呈云雾状产出。金云母主要以单体形式产出(图 5),其连生体多与白云母、铁锂云母及褐铁矿镶嵌,其次与萤石等脉石矿物连生(图 6)。

3 锂的赋存状态

该尾矿中未见锂的独立矿物,锂基本上都以类质同象的形式分布于铁锂云母、白云母及金云母等云母类矿物中,由于扫描电镜、电子探针等微区分析手段无法检测轻金属元素 Li,本次采用先进的激光剥蚀等离子质谱原位微区分析技术(LA-ICP-MS)获取各种含锂矿物中的锂元素含量。其中,铁锂云母中的锂含量最高,且较为稳定, Li₂O 含量为 3.34%~4.93%,平均值为 4.16%;白云母和金云母中的锂含量则明显偏低,二者中 Li₂O 含量的范围分别为 0.16%~0.81% 和 0.20%~

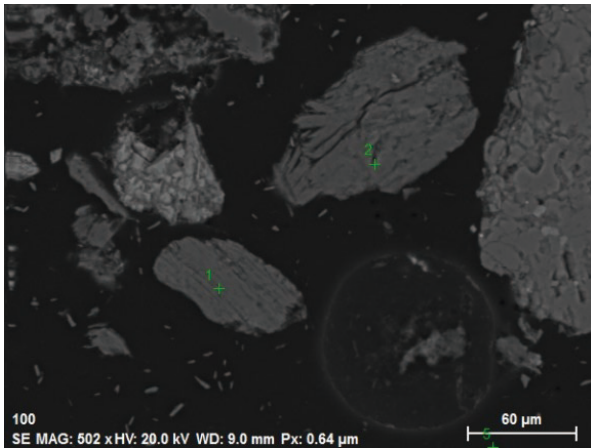


图 5 金云母(1、2)呈单体产出
Fig. 5 Phlogopite(1,2) disseminates as monomer

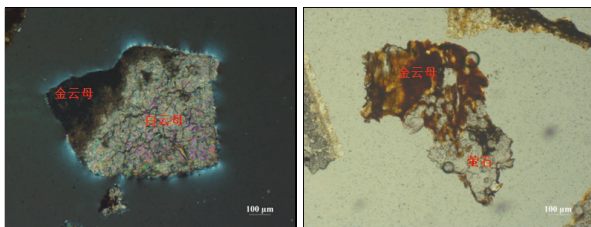


图 6 尾矿中金云母的产出特征
Fig. 6 The dissemination characteristics of phlogopite in tailings

表 4 样品中含锂矿物粒度组成

Table 4 Grain size distribution of lithium-bearing minerals in the ore

粒级/mm	铁锂云母		白云母		金云母		云母矿物集合体	
	含量	累积	含量	累积	含量	累积	含量	累积
+0.295	1.27	1.27	1.59	1.59			1.75	1.75
-0.295+0.208	8.53	9.80	3.24	4.83	4.25	4.25	6.38	8.13
-0.208+0.147	4.29	14.09	7.06	11.89	8.91	13.16	9.12	17.25
-0.147+0.104	10.11	24.20	8.26	20.15	6.35	19.51	8.03	25.28
-0.104+0.074	12.05	36.25	14.68	34.83	11.61	31.12	13.68	38.96
-0.074+0.043	20.63	56.88	17.11	51.94	19.41	50.53	18.32	57.28
-0.043+0.020	22.02	78.90	18.62	70.56	21.57	72.10	19.98	77.26
-0.020+0.015	9.88	88.78	10.96	81.52	15.06	87.16	10.99	88.25
-0.015+0.010	6.85	95.63	9.99	91.51	8.36	95.52	8.03	96.28
-0.010	4.37	100.00	8.49	100.00	4.48	100.00	3.72	100.00

表 5 样品中含锂矿物的解离度
Table 5 The liberation of lithium-bearing minerals in the ore

矿物名称	单体	连生体
云母集合体	85.22	14.78
铁锂云母	81.64	18.36
白云母	80.02	19.98
金云母	74.45	25.55

粒度测量结果显示, 铁锂云母的粒度较白云母和金云母略粗, 三者均主要分布于中细粒级中。在+0.074 mm 粒级中, 三者的占有率分别为 36.25%、34.83% 和 31.12%; 在-0.010 mm 粒级中, 白云母的含量

0.88%, 平均值分别为 0.47% 和 0.51%。

锂的赋存状态直接决定了提取技术的难易和复杂程度^[10-11], 结合尾矿中含锂矿物的含量以及矿物本身的 Li 含量, 对样品中锂的赋存状态进行研究。结果显示, 尾矿中的锂主要分布于铁锂云母中, 其分布率达到 62.82%; 其次赋存于白云母及金云母中, 其分布率分别为 23.52% 和 13.66%。锂的元素平衡计算结果见表 3。

表 3 Li₂O 在不同矿物中的分布率
Table 3 The distribution of Li₂O in various minerals

矿物名称	矿物含量	矿物中 Li ₂ O 含量	Li ₂ O 分布率
铁锂云母	7.91	4.16	62.82
白云母	26.22	0.47	23.52
金云母	14.03	0.51	13.66
合计	48.16	1.09	100.00

4 含锂矿物的粒度及解离度特征

目的矿物的粒度和解离度是决定矿石磨矿细度的重要依据, 本次对矿样中的铁锂云母、白云母及金云母的粒度和单体解离度进行了系统的测定, 由于三者 in 浮选过程中具有一致的走向, 故对云母矿物集合体也进行了测定。粒度及解离度结果分别如表 4 和表 5。

量较铁锂云母和金云母要高。由于各云母之间嵌布关系密切, 云母矿物集合体的粒度整体较各云母要粗。

解离度测量结果显示, 矿样中铁锂云母和白云母的解离度较高, 均在 80% 以上, 金云母的解离度相对较低, 为 72.45%。由于各云母连生较为密切, 云母矿物集合体的解离度也较各云母要高。

5 尾矿中锂的回收潜力评价

考虑到铁锂云母、金云母和白云母都是云母类矿物, 用阳离子胺类捕收剂浮选法很容易将他们与其他矿物分离开, 得到云母精矿。但是尾矿中的锂有 62.82%

赋存于铁锂云母中,另有 23.52% 和 13.66% 分别赋存于白云母和金云母中,因此对锂的回收关键在于对铁锂云母的富集。尾矿中铁锂云母的含量仅 7.91%,而白云母和金云母的含量合计高达 40.25%。如果采用浮选回收,由于各类云母矿物具有相似的可浮性^[12-14],在浮选过程中难以分离均进入云母精矿中,云母精矿的 Li_2O 理论品位仅为 1.09%,达不到锂精矿质量要求^[15],因此单一采用浮选法很难获得合格的锂精矿。只有将铁锂云母与金云母和白云母分离后,才能获得合格的锂精矿。由于铁锂云母的比磁化系数约为 $55 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$,远较金云母($11.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$)和白云母($2.93 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$)要高,故可以采用强磁选法从浮选云母精矿中选择性回收铁锂云母,该方法虽然会降低锂的回收率,但能保证获得合格的锂精矿。

也可以采用强磁选法处理给矿,将铁锂云母、褐铁矿和软锰矿分选到磁性产品中,然后用阳离子浮选法从磁性产品中浮选得到铁锂云母精矿。

采用浮选—磁选工艺还是磁选—浮选工艺,应通过试验进一步确定。

6 结论

(1)矿样中 Li_2O 含量为 0.52%,含锂矿物主要有铁锂云母、白云母及金云母,这三类云母矿物在尾矿中的含量分别为 7.91%、26.22% 和 14.03%; BeO 的含量为 0.26%,含铍矿物为羟硅铍石,在尾矿中的含量为 0.77%;萤石在尾矿中的含量为 22.60%。此外,样品中还有少量的褐铁矿、软锰矿、白云石、方解石和石英等。

(2)LA-ICP-MS 分析结果显示,含锂矿物主要为铁锂云母、白云母和金云母,三类云母矿物中的平均锂含量依次分别为 4.16%、0.47% 和 0.51%。各云母矿物均主要以单体形式产出,其中,铁锂云母的和白云母的解离度均在 80% 以上,金云母的解离度相对较低,为 74.45%。粒度测定结果显示,铁锂云母的粒度较白云母和金云母略粗,三者均主要分布于中细粒级别中。由于各云母之间嵌布关系密切,云母矿物集合体的粒度整体较各云母要粗,云母矿物集合体的解离度也较各云母要高。

(3)考虑到给矿中铁锂云母、金云母和白云母都是云母类矿物,可以用阳离子胺类捕收剂浮选法将他们与其他矿物分离开,得到云母精矿。但是这种精矿 Li_2O 品位比较低,难以满足锂精矿质量要求。但是可以采用强磁选法从云母精矿中分离出铁锂云母精矿。也可以采用强磁选法处理给矿,将铁锂云母、褐铁矿和软锰矿分选到磁性产品中,然后用阳离子浮选法从磁性产品中浮选得到铁锂云母精矿。采用浮选—磁选工艺还是磁选—浮选工艺,应通过试验进一步确定。

参考文献:

- [1] 王秋舒,元春华. 全球锂矿供应形势及我国资源安全保障建议[J]. 中国矿业, 2019, 28(5): 1-6.
WANG Q S, YUAN C H. The global supply situation of lithium ore and suggestions on resources security in China[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(5): 1-6.
- [2] 杨卉芑,柳林,丁国峰. 全球锂矿资源现状及发展趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 26-40.
YANG H P, LIU L, DING G F. Present situation and development trend of lithium resources in the world[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 26-40.
- [3] Choubey K, Kim M, Srivastava R, 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.
- [4] 屈金芝,张艳松,张艳,等. 新形势下中国锂矿资源供应安全评价[J]. 中国矿业, 2021, 30(12): 1-7.
QU J Z, ZHANG Y S, ZHANG Y, et al. Safety evaluation of lithium resources supply in china under the new situation[J]. China Mining Magazine, 2021, 30(12): 1-7.
- [5] 吕江涛. 为“锂”走遍天下 锂矿全球争夺战[J]. 中国经济周刊, 2021(21): 66-68.
LV J T. Worldwide battle for lithium[J]. China Economic Weekly, 2021(21): 66-68.
- [6] 马玉宏,石晶. 理性看待碳酸锂价格上涨[N]. 经济日报, 2022-01-30(005).
MA Y H, SHI J. Rational View on Lithium Carbonate Price Rise[N]. Economic Daily, 2022-01-30(005).
- [7] 张宏泉,文进,童慧,等. 锂尾矿资源化再利用现状与前景[J]. 陶瓷, 2021(3): 46-49.
ZHANG H Q, WEN J, TONG H, et al. Resource reuse status and prospect of lithium tailings[J]. Ceramics, 2021(3): 46-49.
- [8] 曹学锋,张荣斐,骆任,等. 国外某萤石矿尾矿中锂回收试验[J]. 金属矿山, 2019(1): 201-203.
CAO X F, ZHANG X F, LUO R, et al. Experiment on Recovery of Lithium Rubidium from a Fluorite Tailings Abroad[J]. Metal Mine, 2019(1): 201-203.
- [9] 王威,常学勇,柳林,等. 赣州某钨尾矿中锂的浮选回收与浸出试验[J]. 金属矿山, 2018(11): 185-188.
WANG W, CHANG X Y, LIU L, et al. Experiment of Flotation Recovery and Leaching of Lithium from a Tungsten Tailings in Ganzhou[J]. Metal Mine, 2018(11): 185-188.
- [10] 吴西顺,孙艳,王登红,等. 国际锂矿开发的技术现状、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. Technology status, innovation and prospects of international lithium mine development[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 110-120.
- [11] 黄莉,李芳琴,代涛,等. 锂金属回收潜力研究——基于现有回收技术与工艺[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(5): 31-37.
HUANG L, LI F Q, DAI T, et al. Recycling potential assessment of lithium metal—based on existing recycling technology and process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(5): 31-37.
- [12] 孙传尧. 选矿工程师手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 117.
SUN C Y. Mineral processing engineer, s handbook[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 117.
- [13] 李少平,张俊敏,迪里努尔·阿不都卡得,等. 锂云母浮选捕收剂研究现状及展望[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 77-82.

- LI S P, ZHANG J M, DILINUER A, et al. Research status and prospect of lepidolite flotation collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 77-82.
- [14] 刘书杰, 王中明. 某长石尾矿中含铷云母的浮选回收试验研究[J]. 矿冶, 2019, 28(5): 38-43.
- LIU S J, WANG Z M. Experimental study on flotation recovery of rubidium mica from a feldspar tailings[J]. Ming Metallurgy, 2019, 28(5): 38-43.
- [15] 《矿产资源工业要求手册》编委会编. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京: 地质出版社, 2010.
- “Mineral resources industry requires manual” editorial board. Mineral resources industry requirements handbook [M]. Beijing: 2010.

Occurrence State and Potential Recycling Evaluation of Lithium from Fluorite Tailings

FU Qiang^{1,2,3}, WANG Qing^{1,2,3}, WEN Ligang^{1,2,3}

1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. State Key Laboratory of Process Automation in Mining & Metallurgy, Beijing 100160, China;

3. Beijing Key Laboratory of Process Automation in Mining & Metallurgy, Beijing 100160, China

Abstract: The occurrence state of lithium in fluorite tailings in Zhejiang was studied while the availability of lithium recovery was evaluated. The process mineralogy research revealed that lithium mainly existed in zinnwaldite, muscovite, and phlogopite, and the average lithium contents in the three types of mica minerals were 4.16%, 0.47% and 0.51%, respectively, and 62.47% of lithium was distributed in zinnwaldite which should be strengthened. However, due to the similar flotation performance of zinnwaldite, muscovite, and phlogopite, the flotation process results in the co-enrichment of these minerals, making it difficult to obtain a high-quality lithium concentrate. Nonetheless, qualified iron lithium mica concentrate can be separated from mica concentrate by high intensity magnetic separation. In addition, the technique can also be used to treat the ore by separating zinnwaldite, limonite and pyrolusite into magnetic products, followed by cationic flotation to obtain an iron-limonite concentrate. Overall, the technical index for either flotation-magnetic separation or magnetic separation-flotation requires further testing to determine its efficacy.

Keywords: fluorite tailings; process mineralogy; zinnwaldite; occurrence state; recycling potential

引用格式: 付强, 王清, 温利刚. 某萤石尾矿中锂的赋存状态及回收工艺分析[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 141-145.

FU Qiang, WANG Qing, WEN Ligang. Occurrence state and potential recycling evaluation of lithium from fluorite tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 141-145.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kobh@chinajournal.net.cn