

某高钙钨尾矿反—正浮选工艺回收铷的研究

冯章标, 阳华玲, 王长福

长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012

中图分类号: TD926; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)01-0089-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.01.012

摘要 某钨尾矿含铷 0.098%, 脉石矿物主要为石英、石榴石、萤石、方解石, 铷主要赋存在白云母、黑云母及钾长石中, 其与脉石矿物嵌布关系极为复杂, 属伴生高钙低品位铷矿。为确定铷回收工艺, 采用反浮选脱钙—铷正浮选原则流程, 详细开展了反浮选脱钙粗选捕收剂、抑制剂和铷浮选粗选活化剂、矿浆 pH、十二胺用量、精选抑制剂六偏磷酸钠用量等条件实验。结果表明, 反浮选脱钙采用捕收剂 CYP+抑制剂 SN-1, 铷正浮选采用硫酸+十二胺, 最终通过反浮选脱钙(两粗三精)—无氟少酸铷正浮选(一粗一扫一精)闭路流程, 获得了铷精矿 Rb_2O 品位 0.214%、 Rb_2O 回收率 71.04% 的指标, 较好地实现了铷资源的回收。
关键词 铷矿; 云母; 长石; 反浮选; 脱钙; 无氟少酸

铷是一种重要的稀有金属, 具有独特的光电性能, 素有“长眼睛金属”之称, 铷是制造电子器件、分光光度计、自动控制、光谱测定、雷达、激光器以及玻璃、陶瓷、电子钟等的重要原料^[1]。全球铷资源丰富, 但分布分散, 至今未发现独立铷矿物, 铷主要以类质同象形式赋存在锂云母、铁锂云母、钾长石、锂辉石、铯榴石、光卤石等矿物中^[2]。

我国铷资源比较丰富, 矿床类型多, 但极其分散、品位低, 独立矿床少, 多以伴生状态赋存于其他矿物中。目前我国铷资源主要是从固体铯榴石和锂云母等中提取金属得到的副产物或者从盐湖、卤水中提取铷, 然而赋存在其他矿物(如云母、长石)中的铷资源提取难度较大^[3]。对此, 开发从含铷云母、长石中选矿回收铷资源具有重要意义。某多金属矿伴生铷品位低, 矿物组成复杂, 生产中主要进入尾矿, 但尾矿产出量大, 综合回收利用价值较高, 为此本文对其开展选矿回收研究。

1 矿石性质

1.1 矿石化学成分

本研究试样来自湖南某多金属矿选别钨矿后的尾矿, 其中 Rb_2O 含量为 0.098%, 品位很低; 锂和铯等因含量较低综合利用价值不大; 其余主要化学组分为

SiO_2 和 CaO , 其次为 Al_2O_3 。矿石化学多元素分析结果见表 1。

表 1 矿石化学多元素分析结果 /%
Table 1 Chemical multi-element analysis results of ore

组分	Rb_2O	Li_2O	CaO	Na_2O	K_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO
含量	0.098	0.02	0.003 9	0.65	1.37	33.27	10.16	26.69
组分	TFe	FeO	Fe_2O_3	F	TiO_2	MgO	MnO	烧失
含量	7.99	4.69	6.22	7.10	0.18	1.45	0.80	6.37

1.2 矿物组成及含量

矿石的矿物组成见表 2。

表 2 矿石的矿物组成 /%
Table 2 Mineral composition of the raw ore

矿物	白云母	黑云母	钠长石	钾长石	石英	石榴石	萤石	方解石
含量	7.55	3.09	8.89	3.31	11.49	32.44	14.40	5.59
矿物	辉石	绿泥石 黝帘石	磁铁矿	黄铁矿	磁黄 铁矿	菱铁矿	褐铁矿	其他
含量	3.21	2.18	2.26	1.91	0.40	0.99	0.23	2.06

矿石中主要矿物为石榴石、萤石、石英、长石(斜长石、钠长石、正长石)和云母(白云母、黑云母、绢云母和少量金云母), 次为方解石、辉石、绿泥石和黝帘石。金属矿物主要为磁铁矿和黄铁矿, 含少量磁黄

收稿日期: 2023-06-26

作者简介: 冯章标(1990—), 男, 福建三明人, 硕士, 工程师, 主要从事选矿工艺与药剂研发工作。

通信作者: 阳华玲(1978—), 男, 高级工程师, 主要从事选矿工艺与药剂研发工作, E-mail: 33692449@qq.com。

铁矿、菱铁矿等。其中矿石中石榴石、萤石、方解石等含钙矿物含量很高,由此可知该矿属于高钙低品位铷矿。

1.3 铷的赋存状态

铷的赋存状态见表 3。

表 3 铷在各矿物中的赋存分布 /%
Table 3 Occurrence and distribution of rubidium in various minerals

矿 物	含 量	Rb ₂ O品位	Rb ₂ O分布率
白云母	7.55	0.58	46.68
黑云母	3.09	0.88	29.24
钾长石	3.31	0.57	20.11
钠长石	8.89	0.04	3.92
其 他	77.16	微量	0.05
合 计	100.00	0.093	100.00

矿样中铷主要分布于白云母中,其次为黑云母和钾长石,分布率分别为 46.68%、29.24% 和 20.11%,还有少量分布于钠长石中。理论上仅将云母、长石富集回收,精矿品位可达 0.40% 左右,但矿石嵌布粒度很细,其中-0.038 mm 微细粒级占 56.50%,且矿石中云母、长石的特征主要表现为:粒度变化大,与石英、萤石等其他脉石矿物的嵌布关系极为复杂且相互之间的接触界线多为不规则的锯齿状或港湾状,即使细磨也很难得到充分解离,因此选矿过程中将有大量杂质矿物随同云母、长石一起进入铷精矿,从而大大降低铷精矿品位。

2 实验结果与分析

2.1 选铷原则工艺流程

矿石性质研究结果表明,该伴生铷资源主要赋存在长石、云母矿物中。经重选、磁选、浮选等探索实验可知,浮选是选矿富集铷的最优工艺;其中在强酸性矿浆条件下,采用十二胺作捕收剂,正浮选可实现铷矿石初步富集,但正浮选耗酸量很大,硫酸用量达 60 kg/t,这主要是因为该多金属尾矿矿浆碱度较高,尾矿微细粒级占比大、矿粒比表面积大,且矿石中含有较多方解石、石榴石、萤石等耗酸含钙矿物导致的。故考虑采用反浮选脱钙工艺,优先脱除含钙矿物,反浮选脱钙尾矿再进行铷正浮选。即反浮选脱钙—铷浮选回收原则流程,选铷原则工艺流程见图 1。

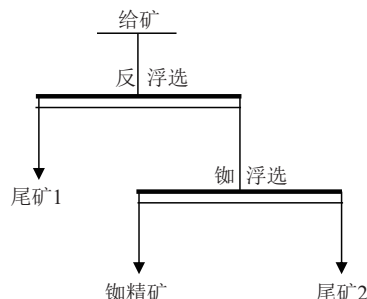


图 1 选铷原则工艺流程

Fig. 1 Principle flowsheet of rubidium flotation

2.2 反浮选脱钙工艺研究

2.2.1 反浮选粗选捕收剂实验

为脱除矿石中碳酸钙、石榴石等含钙耗酸物质,考察了氧化石蜡皂 731、捕收剂 CYP(CYP 是具有羟基-酰胺基-羧基系统协同耦合作用的含钙矿物捕收剂)用量、油酸对反浮选脱钙的影响。反浮选粗选固定水玻璃用量 625 g/t、捕收剂用量 400 g/t。实验以 CaCO₃ 为指标反映浮选脱除含钙矿物的效果,实验结果见表 4。

表 4 反浮选粗选捕收剂种类实验结果 /%
Table 4 Test results of types of collectors in reverse rough flotation

捕收剂种类	产品名称	产率	品位		回收率	
			Rb ₂ O	CaCO ₃	Rb ₂ O	CaCO ₃
731	尾矿	48.74	0.073	8.540	38.67	84.09
	粗精矿	51.26	0.110	1.536	61.33	15.91
	给矿	100.00	0.092	4.950	100.00	100.00
CYP-1	尾矿	49.19	0.067	8.540	35.06	88.44
	粗精矿	50.81	0.120	1.081	64.94	11.56
	给矿	100.00	0.094	4.750	100.00	100.00
油酸	尾矿	54.47	0.077	8.040	45.10	90.67
	粗精矿	45.53	0.112	0.990	54.90	9.33
	给矿	100.00	0.093	4.830	100.00	100.00

由表 3 可知,三种捕收剂反浮选脱钙,碳酸钙脱除率由高到低分别为油酸、CYP、731,其中油酸脱除碳酸钙的同时铷矿物损失较大,而 CYP 可脱除 88.44% 的碳酸钙,且 Rb₂O 回收率损失仅为 35.06%,铷矿物损失最小。故综合对比,反浮选采用捕收剂 CYP 较合适。

2.2.2 反浮选粗选抑制剂实验

为进一步减少反浮选脱钙粗精矿中铷的损失,考察水玻璃、抑制剂 SN-1(SN-1 是一种含磷、氟的无机盐复配药剂)、六偏磷酸钠对反浮选脱钙的影响。反浮选粗选固定捕收剂 CYP 用量 400 g/t,实验结果见表 5。

表 5 反浮选粗选抑制剂种类实验结果
Table 5 Test results of inhibitors type for reverse rough flotation

抑制剂种类及用量	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Rb ₂ O	CaCO ₃	Rb ₂ O	CaCO ₃
水玻璃 (625 g/t)	尾矿	49.19	0.067	8.540	35.06	88.44
	粗精矿	50.81	0.120	1.081	64.94	11.56
	给矿	100.00	0.094	4.750	100.00	100.00
SN-1抑制剂 (1 200 g/t)	尾矿	43.89	0.057	9.120	26.61	83.39
	粗精矿	56.11	0.123	1.421	73.39	16.61
	给矿	100.00	0.094	4.800	100.00	100.00
六偏磷酸钠 (200 g/t)	尾矿	34.78	0.074	8.540	27.67	60.74
	粗精矿	65.22	0.103	2.944	72.33	39.26
	给矿	100.00	0.093	4.890	100.00	100.00

由表 5 可知, 与水玻璃、六偏磷酸钠相比, 反浮选脱钙粗选采用抑制剂 SN-1 可脱除 83.39% 的 CaCO₃, 且 Rb₂O 回收率损失仅 26.61%, 铷损失最少。故反浮选采用选抑制剂 SN-1 较合适。

2.2.3 反浮选精选及闭路实验

由于反浮选一次粗选仍有 26.61% 的铷损失在脱钙泡沫产品中, 为减少铷损失, 对泡沫产品进行扫选实验。经大量实验, 确定采用“两次粗选三次扫选”反浮选流程, 扫选添加抑制剂 SN-1, 用量分别为扫选 I : 1 200 g/t、扫选 II : 800 g/t、扫选 III : 400 g/t, 反浮选脱钙全流程开路实验结果见表 6。

表 6 反浮选脱钙全流程实验结果
Table 6 Test results of the whole flowsheet of reverse flotation decalcification

产品名称	产率	品位		回收率	
		Rb ₂ O	CaCO ₃	Rb ₂ O	CaCO ₃
尾矿	21.46	0.021	15.740	4.65	68.79
中矿 3	3.21	0.078	5.130	2.58	3.35
中矿 2	9.80	0.100	2.510	10.10	5.01
中矿 1	24.62	0.120	1.540	30.46	7.72
反浮选精矿	40.91	0.124	1.815	52.21	15.13
给矿	100.00	0.097	4.910	100.00	100.00

由表 6 可知, 反浮选脱钙全流程开路实验可脱除 CaCO₃ 含量 68.79%, 且尾矿中 Rb₂O 品位仅为 0.021%、回收率仅为 4.65%, 反浮选开路达到较好脱钙效果。在此基础上进行闭路实验, 闭路流程为: 两次粗选三次扫选、中矿顺序返回, 实验流程及结果分别见图 2 及表 7。

由表 7 可知, 反浮选脱钙全流程闭路实验, 可脱除碳酸铷 77.92%, 且尾矿中 Rb₂O 品位仅为 0.024%、回收率 6.23%; 反浮选精矿 Rb₂O 品位 0.120%、回收率 93.77%, 铷矿物损失极少。通过反浮选脱钙工艺, 获

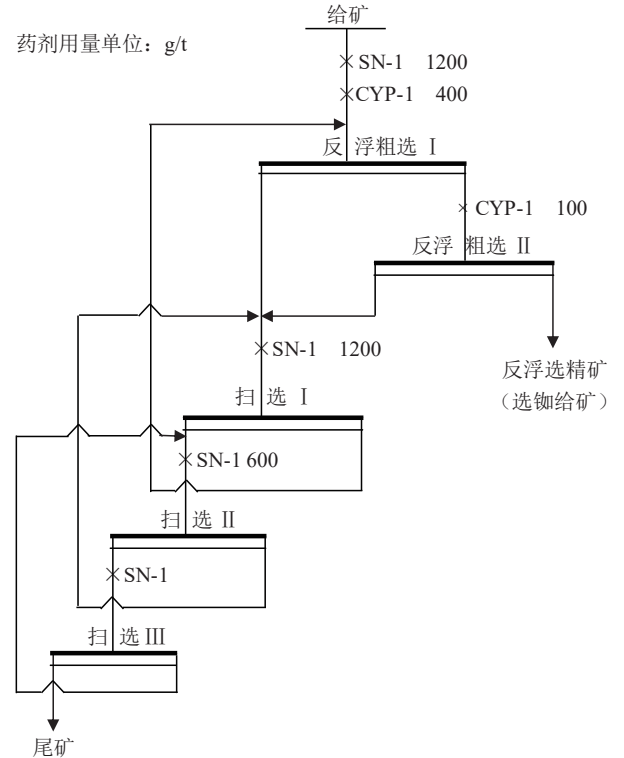


图 2 反浮选脱钙全流程闭路实验流程
Fig. 2 Closed circuit test flowsheet of reverse flotation decalcification

表 7 反浮选脱钙闭路实验结果
Table 7 Closed circuit test results of reverse flotation decalcification

产品名称	产率	品位		回收率	
		Rb ₂ O	CaCO ₃	Rb ₂ O	CaCO ₃
尾矿	24.91	0.024	15.390	6.23	77.92
反浮选精矿 (选铷给矿)	75.09	0.120	1.447	93.77	22.08
给矿	100.00	0.096	4.920	100.00	100.00

得了耗酸物含量很低的选铷给矿, 为后续铷浮选提供了保证。

2.3 铷浮选回收工艺

2.3.1 铷粗选活化剂实验

铷矿物主要赋存在云母、长石载体矿物中,而云母、长石的分选需加入氢氟酸或硫酸擦洗矿物表面活化浮选,主要有有氟有酸、有氟无酸、无氟有酸浮选工艺^[4-5]。实验对比了硫酸、氢氟酸对铷粗选 Rb_2O 品位及回收率的影响。铷粗选捕收剂采用十二胺,用量为 300 g/t,矿浆 pH 值控制为 4。铷浮选粗选流程见图 3,实验结果见表 8。

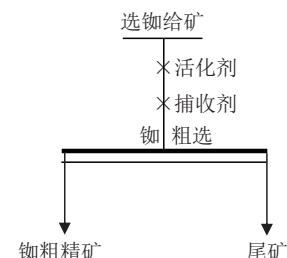


图 3 铷浮选粗选流程

Fig. 3 Flosheet of rubidium rough flotation

表 8 活化剂对比实验结果

Table 8 Comparison test results of activators

活化剂	产品名称	作业产率/%	Rb_2O 品位/%	Rb_2O 作业回收率/%
硫酸: 10 kg/t; pH值 4	铷粗精矿	53.43	0.159	70.21
	尾矿	46.57	0.077	29.79
	选铷给矿	100	0.121	100
氢氟酸: 40 kg/t; pH值 4	铷粗精矿	52.32	0.162	70.63
	尾矿	47.68	0.074	29.37
	选铷给矿	100	0.12	100

由表 8 可知,采用硫酸、氢氟酸为活化剂,调节矿浆 pH 值为 4,铷粗精矿均可获得 Rb_2O 品位 0.16% 左右、 Rb_2O 作业回收率 70% 左右的指标,铷品位及回收率相当,硫酸、氢氟酸活化浮选效果相当。考虑氢氟酸属剧毒化学品,且用量更大。故采用硫酸作活化剂,即无氟有酸浮选工艺。从表 8 还可看出,反浮选脱钙后采用硫酸调节矿浆 pH 值为 4 时,硫酸用量仅为 10 kg/t,比原矿样直接采用硫酸调节矿浆 pH 值用量大幅降低。

2.3.2 铷粗选矿浆 pH 值实验

由于含铷载体矿物云母、长石通常在强酸性条件下可实现与石英等脉石矿物的浮选分离,进而提高铷品位,所以,考察粗选矿浆 pH 值对铷矿物品位及回收率的影响。实验以脱钙尾矿(即选铷给矿)为对象,固定捕收剂十二胺用量 300 g/t,考察矿浆 pH 值分别为 2、

3、4、5(分别对应硫酸用量为 15、12、10、7 kg/t)时对精矿铷品位及回收率的影响,实验结果见图 4。

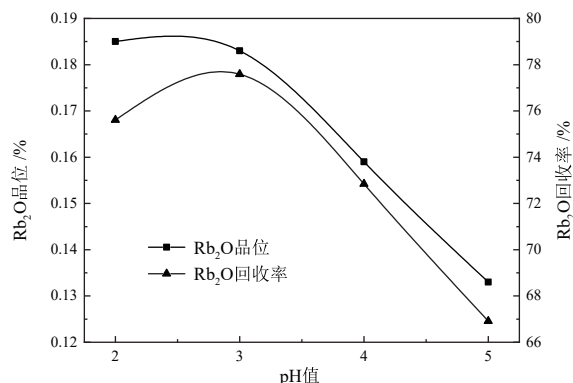


图 4 pH 值对铷粗选精矿指标的影响结果

Fig. 4 Effect of pH value on rubidium rough flotation

由图 4 可知,随矿浆 pH 值升高,粗精矿 Rb_2O 品位逐渐降低, Rb_2O 作业回收率先升高后降低。当矿浆 pH 值为 3,可获得 Rb_2O 品位 0.183%、作业回收率 77.59% 的最优指标。故粗选矿浆 pH 值确定为 3.0,此时硫酸用量为 12 kg/t。

2.3.3 铷粗选十二胺用量实验

胺类捕收剂是云母、长石矿物的主要捕收剂,十二胺是常用胺类捕收剂。故考察粗选十二胺用量对铷品位及回收率的影响,实验固定粗选硫酸用量 12 kg/t、矿浆 pH 值为 3,考察十二胺用量分别为 100、150、200、250 g/t 时,对铷精矿品位及回收率的影响,实验结果见图 5。

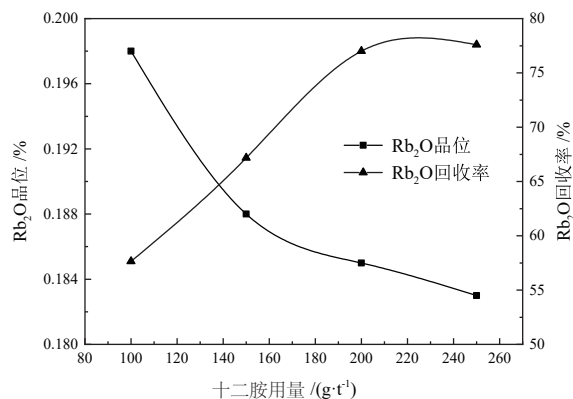


图 5 十二胺用量对铷粗选精矿指标的影响结果

Fig. 5 Effect of dodecylamine dosage on rubidium rough flotation results

由图 5 可知,随着十二胺用量的增加, Rb_2O 品位逐渐下降,而回收率呈现先逐渐升高后趋于平缓。当十二胺用量为 200 g/t 时,可获得 Rb_2O 品位 0.185%、作业回收率 77.01% 的铷粗精矿,继续增加捕收剂用量, Rb_2O 回收率变化不大。故十二胺用量以 200 g/t 为宜。

2.3.4 铷精选条件实验

(1)精选抑制剂用量实验

铷粗精矿精选采用六偏磷酸钠抑制脉石矿物, 提高精矿铷品位。精选加入硫酸 3 kg/t 调节矿浆 pH 值为 3, 考察六偏磷酸钠用量对铷精选品位及回收率的影响, 实验结果见图 6。

由图 6 可知, 随六偏磷酸钠用量增大, 精矿铷品位逐渐提高, 铷作业回收率呈现先平缓波动后大幅下降趋势, 当六偏磷酸钠用量为 100 g/t 时, 继续增大用量, 铷作业回收率大幅降低。综合考虑, 精选六偏磷酸钠用量控制在 100 g/t。

(2)精选次数实验

为进一步提高铷精矿品位, 考察精选次数对铷精

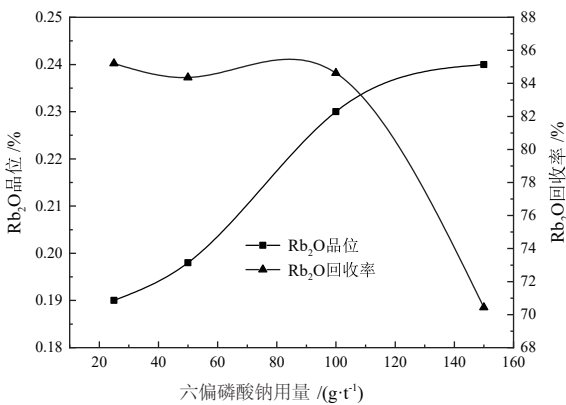


图 6 六偏磷酸钠用量对铷精选的影响结果
Fig. 6 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on rubidium cleaning flotation

矿品位及回收率的影响。精选药剂用量: 精选 I 硫酸 3 kg/t、六偏磷酸钠 100 g/t; 精选 II 硫酸 1 kg/t、六偏磷酸钠 75 g/t; 精选 III 硫酸 1 kg/t、六偏磷酸钠 50 g/t; 精选 IV 硫酸 0.5 kg/t、六偏磷酸钠 25 g/t。实验结果见图 7。

由图 7 可知, 随精选次数的增加, 精矿铷品位逐渐提高, 但提升幅度很小, 而铷作业回收率大幅下降。综合考虑, 铷精选一次较合适。此时, 精选可获得 Rb₂O 品位 0.230%、Rb₂O 作业回收率 84.62% 的铷精矿。

2.3.5 铷浮选全流程闭路实验

在铷粗选及精选条件实验基础上, 采用反浮选脱钙—无氟少酸铷浮选工艺分选, 全流程闭路实验流程见图 8, 实验结果见表 9。

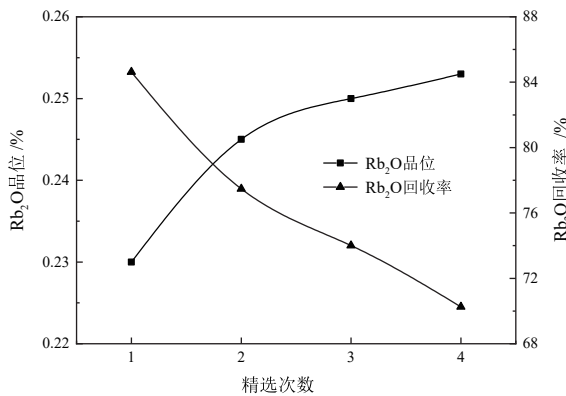


图 7 精选次数对铷精选的影响结果
Fig. 7 Effect of cleaning times on rubidium cleaning results

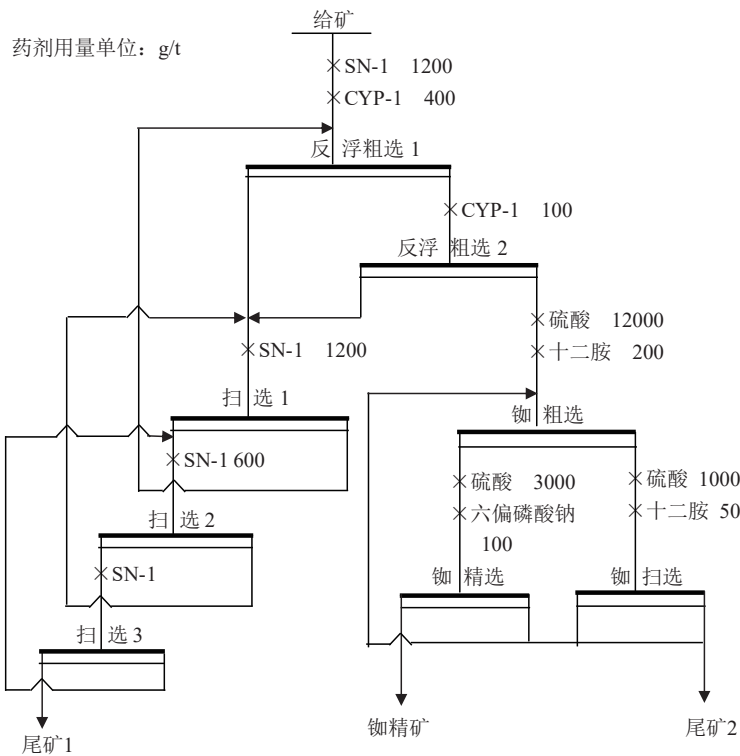


图 8 反浮选脱钙—无氟少酸选铷全流程闭路浮选工艺流程
Fig. 8 Reverse flotation decalcification – fluorine-free and low acid rubidium full process closed circuit flotation process flow

表 9 反浮选脱钙—无氟少酸铷全流程闭路浮选实验结果

Table 9 Results of closed circuit flotation test for the whole process of decalcification by reverse flotation – fluorine free rubidium acid

产品名称	产率	Rb ₂ O品位	Rb ₂ O回收率
铷精矿	31.87	0.214	71.04
尾矿	68.13	0.040 8	28.96
给矿	100.00	0.096	100.00

由表 9 可知,采用该流程可获得铷精矿 Rb₂O 品位 0.214%、Rb₂O 回收率 71.04% 的指标。后续铷精矿采用“苏打焙烧—水浸—碱性萃取”冶金工艺提铷,冶金铷回收率达 90.75%,选冶联合工艺可实现该伴生低品位铷资源的综合回收。

3 结论

(1)该高钙低品位铷矿含铷品位 0.098%,铷主要分布在云母和长石载体矿物中,矿石微细粒级占比很大,含铷载体矿物与石英等脉石矿物嵌布关系复杂,为铷矿物分选带来一定难度。

(2)反浮选脱钙全流程闭路实验,可脱除碳酸钙 77.92%,从而获得 Rb₂O 品位 0.120%、回收率 93.77% 含铷精矿,铷矿物损失较少,为后续铷浮选提供保证。

(3)采用反浮选脱钙—无氟少酸铷浮选工艺全流程闭路实验,可获得铷精矿 Rb₂O 品位 0.214%、Rb₂O

回收率 71.04% 的指标。该工艺较好地实现了伴生低品位含铷矿石的综合回收利用,可为类似伴生铷资源选矿回收提供借鉴。

参考文献:

- [1] 孙艳,王瑞江,元锋,等.世界铷资源现状及我国铷开发利用建议[J].中国矿业,2013,22(9): 11-13+57.
SUN Y, WANG R J, QI F, et al. The global status of rubidium resource and suggestions on its development and utilization in China[J]. China Mining Magazine, 2013, 22(9): 11-13+57.
- [2] 孙艳,王登红,王成辉,等.我国铷矿成矿规律、新进展和找矿方向[J].地质学报,2019,93(6): 1231-1244.
SUN Y, WANG D H, WANG C H, et al. Metallogenic regularity, new prospecting and guide direction of rubidium deposits in China [J] Acta Geologica Sinica, 2019, 93(6): 1231-1244.
- [3] 李向益,单勇,曾茂青,等.某低品位云母—长石型铷矿浮选实验研究[J].有色金属(选矿部分),2017(3): 55-59+77.
LI X Y, SHAN Y, ZENG M Q, et al. Experimental research on flotation of low grade rubidium in mica-feldspar ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017(3): 55-59+77.
- [4] 陈杜娟,郭海宁,王志丰.某铷矿中含铷黑云母的选矿实验研究[J].矿冶工程,2018,38(5): 61-64.
CHEN D J, GUO H N, WANG Z F. Beneficiation test of rubidium-containing biotite in some rubidium ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(5): 61-64.
- [5] 李少平,李白英,何桂春,等.某极低品位含铷矿石选矿实验研究[J].有色金属(选矿部分),2023(1): 35-40.
LI S P, LI B Y, HE G C, et al. Experimental study on beneficiation of a very low-grade rubidium-bearing ore[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2023(1): 35-40.

Recovery of Rubidium from a Tungsten Tailings Containing High Calcite by Reverse-positive Flotation Process

FENG Zhangbiao, YANG Hualing, WANG Changfu

Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd. Changsha 410012, Hunan, China

Abstract: A tungsten tailings contains 0.098% rubidium, and the gangue minerals are mainly quartz, garnet, fluorite, and calcite. Rubidium is mainly present in muscovite, biotite, and potassium feldspar, and its distribution relationship with the gangue minerals is extremely complex, belonging to the associated high calcium low grade rubidium ore. In order to determine the rubidium recovery process, a reverse flotation decalcification rubidium flotation principle process was adopted. Detailed experiments were conducted on the collector, inhibitor, and selection process of reverse flotation decalcification coarse selection, as well as conditions such as rubidium flotation coarse selection activator, pulp pH, dodecylamine, and selected sodium hexametaphosphate. The results determined that a collector CYP+inhibitor SN-1 reagent system was used for reverse flotation decalcification, and a sulfuric acid+dodecylamine reagent system was used for rubidium positive flotation. Finally, through the closed circuit process of reverse flotation decalcification (two coarse and three fine) – fluorine-free low acid rubidium flotation (one coarse and one sweep and one fine), the Rb₂O grade of rubidium concentrate was 0.214%, and the Rb₂O recovery rate was 71.04%, effectively achieving the recovery of rubidium resources

Keywords: rubidium ore; mica; feldspar; reverse flotation; decalcification; hydrofluoric acid-free and less sulfuric acid

引用格式:冯章标,阳华玲,王长福.某高钙钨尾矿反—正浮选工艺回收铷的研究[J].矿产保护与利用,2024,44(1): 89-94.

FENG Zhangbiao, YANG Hualing, WANG Changfu. Recovery of rubidium from a tungsten tailings containing high calcite by reverse-positive flotation process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(1): 89-94.