

引用格式:刘宝文,刘浩.选矿法回收钽铌锂云母多金属矿中的钽铌锂[J].有色设备,2024,38(4):65-73.

LIU Baowen, LIU Hao. Recovery of lithium, tantalum and niobium from tantalum-niobium lithium-mica polymetallic ore by beneficiation method[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(4): 65-73.

选矿法回收钽铌锂云母多金属矿中的钽铌锂

刘宝文¹, 刘浩^{2,3}

- 镶黄旗蒙金矿业开发有限公司, 内蒙古 镶黄旗 026000;
- 矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;
- 北矿化学科技(沧州)有限公司, 河北 沧州 061000

[摘要] 锂云母矿石组成复杂,同时伴生的钽、铌易碎过磨,使得该类资源综合回收难度较大。在开展某含钽铌锂云母多金属矿工艺矿物学研究的基础上,采用重选-浮选联合工艺对矿石中有价组分进行综合回收试验。结果表明:在原矿 Li_2O 品位 0.65%, $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ 品位 0.016% 的条件下,通过螺旋溜槽粗选-摇床粗选-摇床精选的重选工艺,然后对重选尾矿进行浮选,以碳酸钠作为 pH 调整剂、六偏磷酸钠作为抑制剂、BK426 作为锂云母捕收剂,浮选精矿中锂云母大部分单体解离,微细粒云母部分浸染在长石、石英、含黏土的氧化铁粉砂中,较难在磨矿过程中单体解离,最终可获得 $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ 品位 30.44%,回收率为 36.15% 的钽铌精矿产品, Li_2O 品位 4.63%、回收率为 93.29% 的锂云母精矿产品,较好地实现了该多金属矿有价组分的综合回收。

[关键词] 钽铌锂云母多金属矿; 工艺矿物学; 重选; 锂云母浮选; 伴生矿; 细晶石

[中图分类号] TD985; TF803

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2024)04-0065-09

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.04.010

钽(Ta)、铌(Nb)和锂(Li)作为稀有金属元素的重要代表,在推动科技进步、技术创新和产业升级中扮演着重要角色。钽、铌在电子、宇航和特殊合金等领域有广泛应用,被誉为进入未来世界的钥匙^[1-2]。锂作为新一代电池技术中的关键原材料,在新能源汽车产业中的地位至关重要,被誉为“白色石油”,是不可或缺的工业原料^[3-4]。锂云母作为一种富含锂的矿物原料,结构为单斜晶系,是TOT型结构的铝硅酸盐矿物,是提炼锂的主要矿物原料之一^[5-6]。同时,锂云母矿石中往往还伴生有钽、铌等稀有金属元素,综合回收钽、铌元素不仅可有效提高矿石资源的综合利用率,还可以为相关产业的发展提供重要的原料保障。目前,该领域通常采用重

选、磁选、浮选等的联合工艺综合回收钽、铌元素。然而,由于锂云母矿石组成复杂,同时伴生的钽、铌易碎过磨,该类资源综合回收难度较大^[7-12]。针对这一难题,本文以某含钽铌锂云母多金属矿为研究对象,通过深入研究其工艺矿物学特性、优化工艺流程和改进锂云母捕收剂,采用重选-浮选联合工艺综合回收该矿石中的钽铌锂组分,可为类似该矿石资源的开发利用提供技术依据和支撑。

1 工艺矿物学研究

1.1 矿石元素及矿物组成

某地区含钽铌锂云母多金属矿矿石化学成分分析结果见表1,矿物组成及含量分析结果见表2,矿石的X射线衍射分析结果见图1。

由表1可知:矿石中 Li_2O 品位为 0.65%,是主要回收元素;伴生有价元素钽、铌, Ta_2O_5 品位为 0.010%, Nb_2O_5 品位为 0.006%,两者合计为 0.016%,达到伴生综合回收的最低工业品位。

由表2和图1可知:矿石中矿石矿物主要为锂云母,其次为锂电气石,极少量锂绿泥石;伴生少量钽铌矿物,主要为细晶石和钽铌锰矿;脉石矿物以石

[收稿日期] 2024-05-12

[第一作者] 刘宝文(1995—),男,江西于都人,助理工程师,本科,主要从事锂辉石锂云母选矿工作,现任镶黄旗蒙金矿业开发有限公司选矿厂厂长。

[基金项目] 贵州锂资源高效分离提取关键技术研究及示范【2022】ZD007;低品位难处理锂云母资源全粒级浮选关键技术研究(02-2272)。

英、钠长石和钾长石为主,少量黄玉、高岭石、白云母,极少量黑云母等。

表1 矿石主要化学成分分析结果

Table 1 Results of main chemical composition analysis of ore

化学成分	Li ₂ O	Ta ₂ O ₅	Rb ₂ O	Nb ₂ O ₅	Sn	Cu	Pb	Fe ₂ O ₃	P	Mn	Cs ₂ O	%
含量	0.65	0.010	0.34	0.006	<0.01	<0.01	<0.01	0.69	<0.01	0.065	0.069	
化学成分	BeO	Zn	TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S		%
含量	0.027	<0.01	0.051	1.70	0.31	71.21	15.43	3.33	4.68	0.033		

表2 矿物组成及含量分析结果

Table 2 Results of mineral composition and content analysis

矿物名称	含量	矿物名称	含量	%
钽铌锰矿	0.008	黄玉	2.215	
细晶石	0.012	绿泥石	0.212	
锡石	0.005	高岭石	0.810	
石英	27.139	萤石	0.162	
钠长石	40.205	方解石	0.041	
钾长石	14.516	白云石	0.009	
白云母	0.612	菱锰矿	0.005	
锂云母	12.852	黄铁矿	0.034	
黑云母	0.406	闪锌矿	0.001	
锂绿泥石	0.001	磁铁矿	0.088	
电气石	0.051	钛铁矿	0.022	
锂电气石	0.166	磷灰石	0.027	
绿柱石	0.189	锆石	0.013	
角闪石	0.067	其他	0.13	

1.2 主要目的矿物的嵌布特征

1.2.1 锂云母

锂云母在矿石中主要呈叶片状、片状、柱状嵌布,粒度大小不一,主要与白云母、石英、长石、钽铌矿物等嵌布非常密切,常见锂云母充填于石英、长石、黄玉粒间隙、解理缝隙、裂隙中,或者包裹在长石、石英中,部分锂云母与白云母密切共伴生,或者被铁质氧化物浸染。锂云母与其他矿物嵌布关系详见图2。

1.2.2 细晶石

本矿石中细晶石嵌布粒度相对较细,细晶石多

数呈八面体自形晶状与钾长石、钠长石等矿物连生,少部分细晶石呈微细粒形式包裹在上述矿物中。细晶石与其他矿物嵌布关系详见图3。

1.2.3 钽铌锰矿

矿石中的钽铌锰矿含量低,粒度相对细晶石较粗,钽铌锰矿一般呈半自形板状晶嵌布于长石、锂云母等矿物中,部分钽铌锰矿呈细粒至微细粒形式嵌布在钠长石、锂云母中。钽铌锰矿与其他矿物嵌布关系详见图4。

1.3 主要目的矿物的解离特征

针对-0.2 mm粒度的微细粒样品,采用MLA矿物自动定量检测系统测定锂云母、细晶石和钽铌锰矿的嵌布粒度,结果见表3。由表3可得出以下结果。

1) -0.2 mm粒度的样品中锂云母、钽铌锰矿、细晶石顺序嵌布粒度依次变细。

2) -0.2 mm粒度的样品中锂云母粒度主要分布于0.01~0.125 mm粒级范围内,分布率为92.39%;细晶石嵌布粒度细,主要分布在-0.075 mm粒度以下,分布率为96.08%;钽铌锰矿嵌布粒度较细,主要分布在-0.075 mm粒度以下,分布率为91.99%。

3) 单纯从矿物粒度考虑,-0.2 mm粒度的样品中,若81%左右的矿物解离,锂云母磨矿细度需要达到0.019 mm左右,此时细晶石的解离度预计只有30%左右,而钽铌锰矿的解离度预计只有44%左右;若96%左右的锂云母矿物解离,磨矿细度需要达到0.010 mm,此时细晶石的解离度预计只有66%左右,而钽铌锰矿的解离度只有73%左右。

2 结果与讨论

2.1 选矿工艺的确定

由含钽铌矿物解离特征分析可知,含钽铌矿物

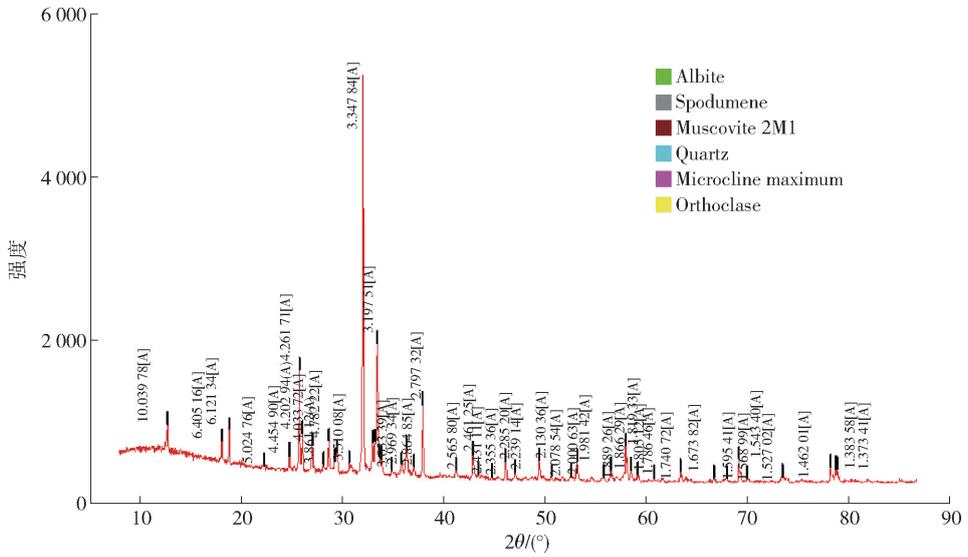


图1 矿石 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of ore

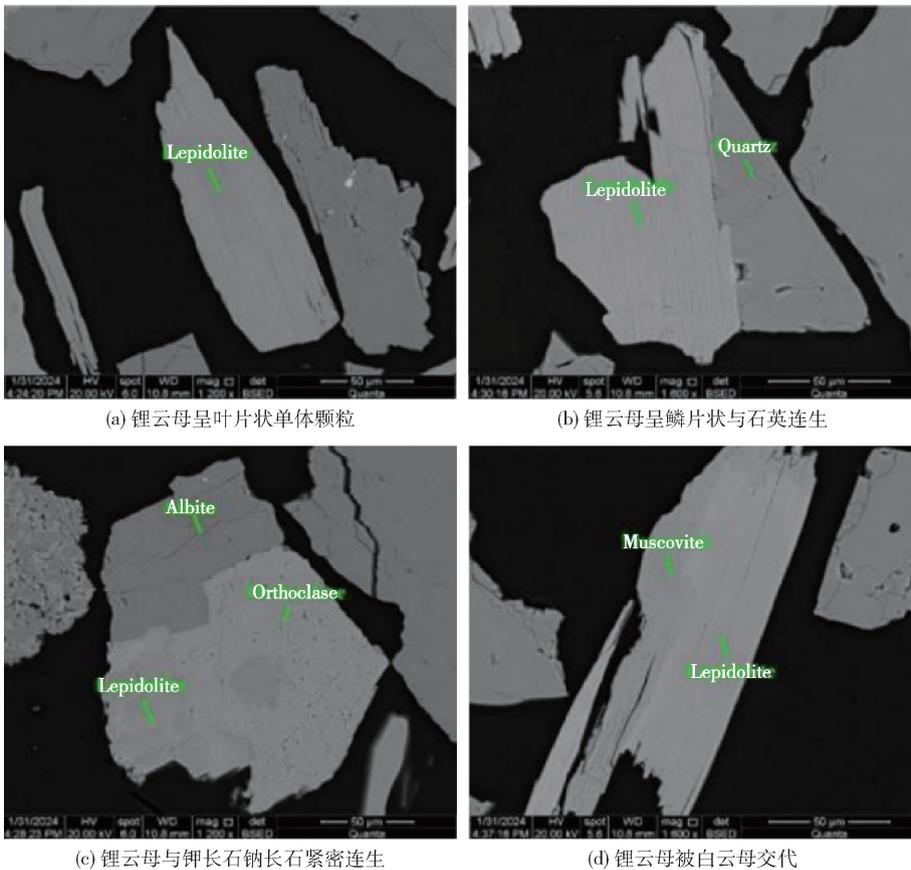


图2 锂云母与其他矿物嵌布关系

Fig. 2 The diagram of the embedding relationship between lepidolite and other minerals

整体嵌布粒度较细,需要细磨将大部分含钽铌矿物解离出来,采用重选工艺回收该矿石中的钽铌锰矿

及细晶石。在本试验中,含钽铌矿物采用螺旋溜槽粗选-摇床粗选-摇床精选的重选工艺加以回收,重

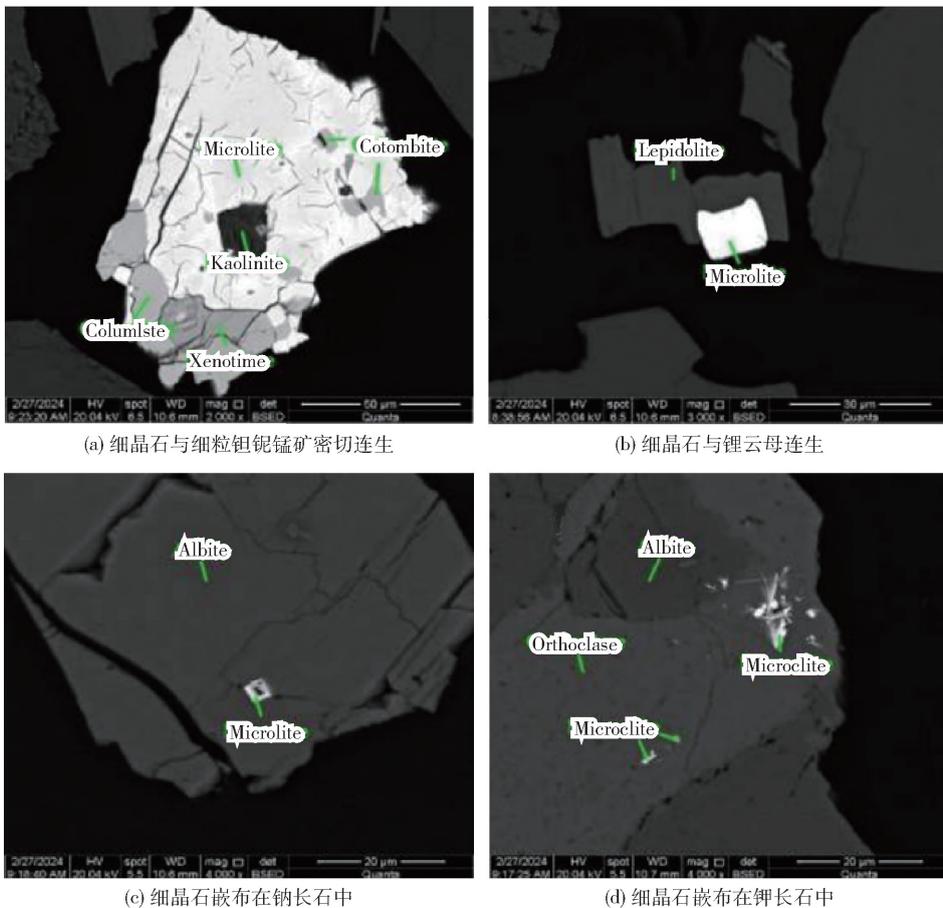


图 3 细晶石与其他矿物嵌布关系

Fig. 3 The diagram of the embedding relationship between microcline and other minerals

表 3 矿石中主要目的矿物的解离特征

Table 3 Dissociation characteristics of main target minerals in ore

粒级/mm	锂云母		细晶石		钽铌锰矿	
	分布率	累计分布率	分布率	累计分布率	分布率	累计分布率
-0.20 +0.125	3.62	3.62	1.18	1.18	1.64	1.64
-0.125 +0.075	11.34	14.96	2.74	3.92	6.37	8.01
-0.075 +0.038	35.09	50.05	9.13	13.05	12.86	20.87
-0.038 +0.019	31.22	81.27	17.65	30.7	23.23	44.1
-0.019 +0.010	14.74	96.01	36.09	66.79	29.34	73.44
-0.010	3.99	100	33.21	100	26.56	100

选尾矿通过浮选法回收锂云母,从而实现对该含钽铌锂云母多金属矿有价元素的综合回收。重选-浮选联合工艺的全流程闭路试验,其试验流程如图 5 所示。

2.2 钽铌矿物重选

重选工艺所得指标见表 4。由表 4 结果可看出,在原矿球磨分级细度为 $-74\ \mu\text{m}$ 占 40% 条件下,通过螺旋溜槽粗选-摇床粗选-摇床精选的多段作业,产出的钽铌精矿 $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ 品位为 30.44%,回

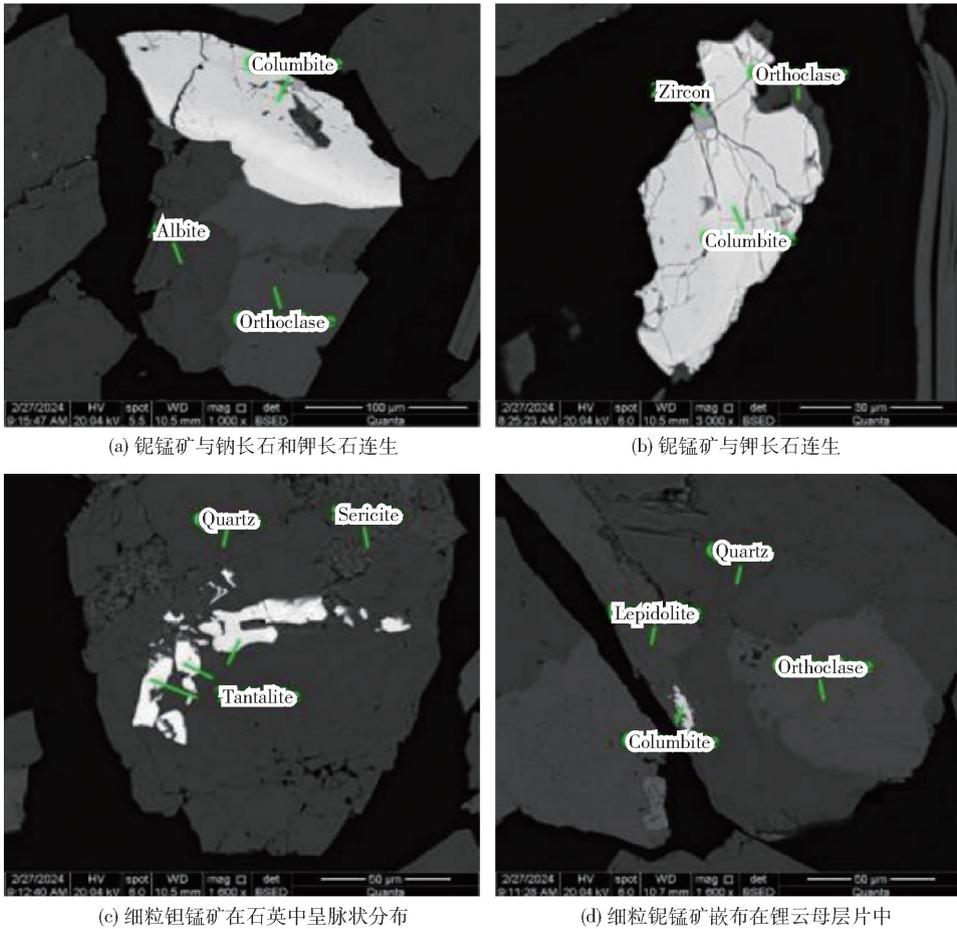


图4 钽铌锰矿与其他矿物嵌布关系图

Fig. 4 The diagram of the embedding relationship between columbite, tantalite and other minerals

收率为 36.15%。

表4 重选试验结果

Table 4 Results of gravity separation test %

产品名称	产率	品位		回收率	
		(Ta,Nb) ₂ O ₅	Li ₂ O	(Ta,Nb) ₂ O ₅	Li ₂ O
精矿	0.019	30.44	0.25	36.15	0.02
尾矿	99.981	0.010	0.65	63.85	99.98
原矿	100.00	0.016	0.65	100.00	100.00

2.3 锂云母浮选

以重选尾矿作为锂云母浮选的原矿进行浮选处理,讨论捕收剂种类和用量、碳酸钠用量以及六偏磷酸钠用量对选别指标的影响。

2.3.1 捕收剂种类试验

以碳酸钠作为 pH 值调整剂和六偏磷酸钠为抑制剂,考察捕收剂种类(SK、G-1、G-2、BK426)对选

别指标的影响,其试验流程如图6所示,试验结果如图7所示。

BK426 是复配的胺类捕收剂,其主要成分为十二烷基伯胺、椰油伯胺,乙二醇、氧化石蜡皂可在中性-弱碱性条件下浮选锂云母,克服了目前生产中使用的锂云母捕收剂凝固点较高导致低温时需要加热融化、配置,必须添加大量的酸溶解后方可稀释使用,同时矿浆须为酸性的缺点,具有很好的选择性和捕收能力。

由图7可知,当捕收剂为BK426时,捕收剂的选择性和捕收能力均最佳,锂云母粗精矿中Li₂O品位和回收率分别为5.22%和93.07%。综合考虑,后续试验选择BK426作为捕收剂。

2.3.2 捕收剂用量试验

以碳酸钠作为 pH 调整剂、六偏磷酸钠作为抑制剂和BK426作为捕收剂,考察捕收剂用量对选别指标的影响,其试验流程如图8所示,试验结果如图

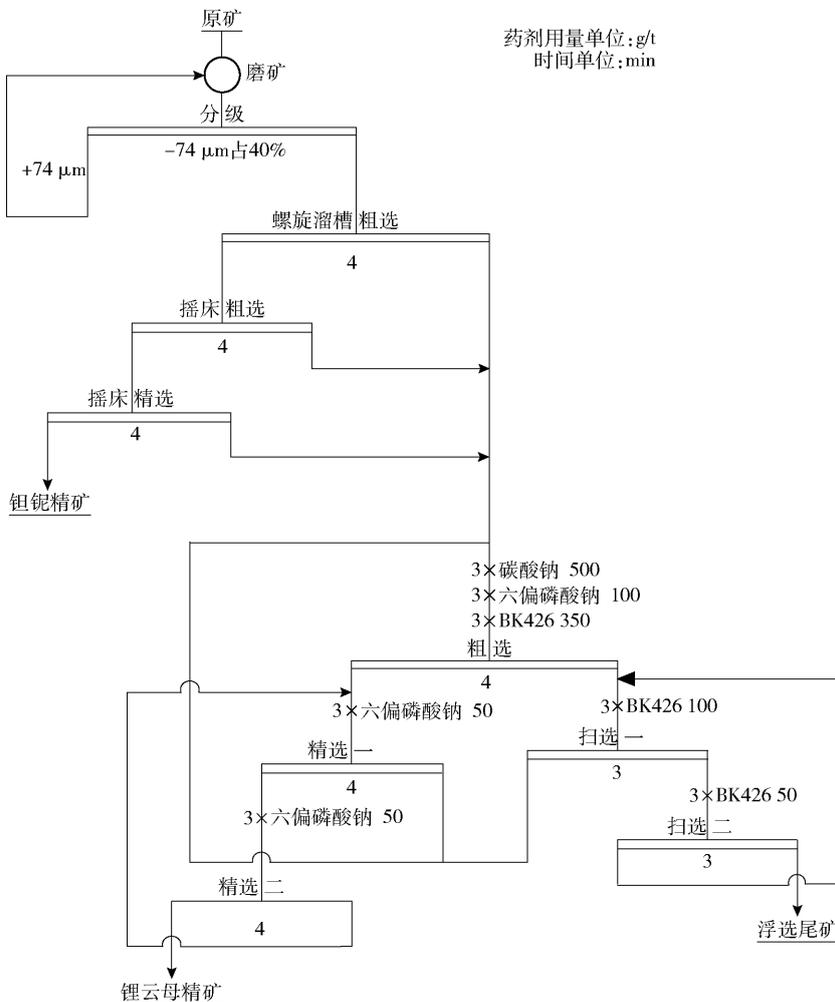


图 5 全工艺试验流程

Fig. 5 Flowsheet of whole process test

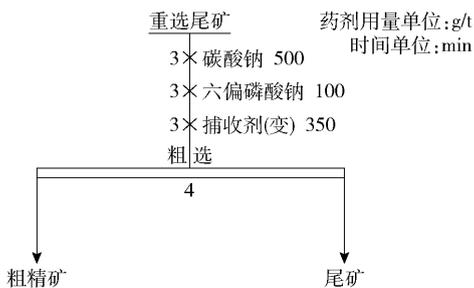


图 6 捕收剂种类试验流程

Fig. 6 Flowsheet of collector type tests

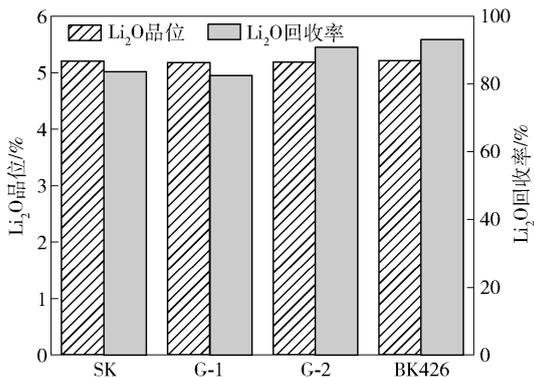


图 7 捕收剂种类试验结果

Fig. 7 Results of collector type tests

9 所示。

由图 9 可知,粗精矿中 Li₂O 品位随着 BK426 用量的增加由 4.80% 降为 4.63%, Li₂O 的回收率由 92.02% 提高到 93.19%。综合考虑,粗选 BK426 的用量选择为 350 g/t。

2.3.3 碳酸钠用量试验

以碳酸钠作为 pH 调整剂、六偏磷酸钠作为抑制剂和 BK426 作为捕收剂,考察碳酸钠用量对浮选的影响,

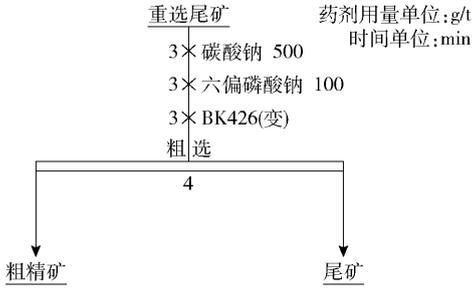


图 8 粗选 BK426 用量试验流程

Fig. 8 Flowsheet of rough flotation BK426 dosage test

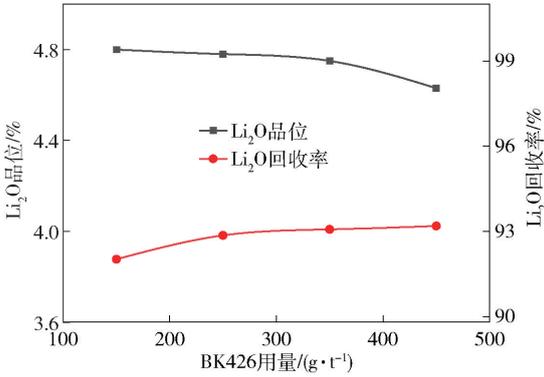


图 9 粗选 BK426 用量试验结果

Fig. 9 Results of rough flotation BK426 dosage test

其试验流程如图 10 所示,试验结果如图 11 所示。

由图 11 可知,粗精矿中 Li₂O 的品位随着碳酸钠用量的增加逐渐升高, Li₂O 的回收率先升高后下降。综合考虑,确定粗选碳酸钠用量为 500 g/t。

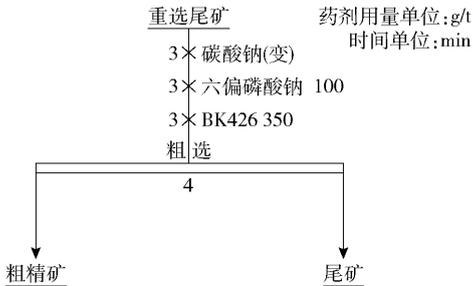


图 10 粗选碳酸钠用量试验流程

Fig. 10 Flowsheet of rough flotation Na₂CO₃ dosage test

2.3.4 六偏磷酸钠用量试验

以碳酸钠作为 pH 调整剂、六偏磷酸钠作为抑制剂和 BK426 作为捕收剂,考察六偏磷酸钠用量对浮选的影响,其试验流程如图 12 所示,试验结果如图 13 所示。

由图 13 可知,粗精矿中 Li₂O 品位随着六偏磷酸钠用量的增加逐渐升高, Li₂O 回收率先升高后下

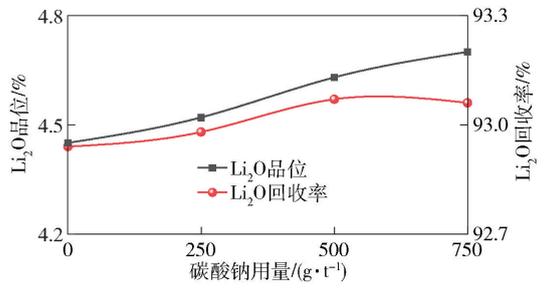


图 11 粗选碳酸钠用量试验结果

Fig. 11 Results of rough flotation Na₂CO₃ dosage test

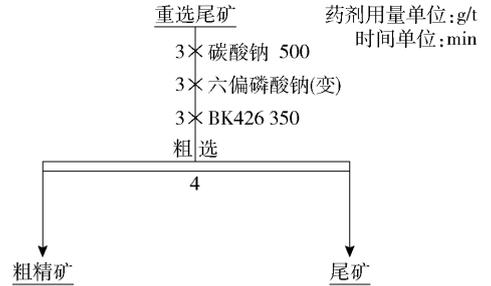


图 12 粗选六偏磷酸钠用量试验流程

Fig. 12 Flowsheet of rough flotation sodium metaphosphate dosage test

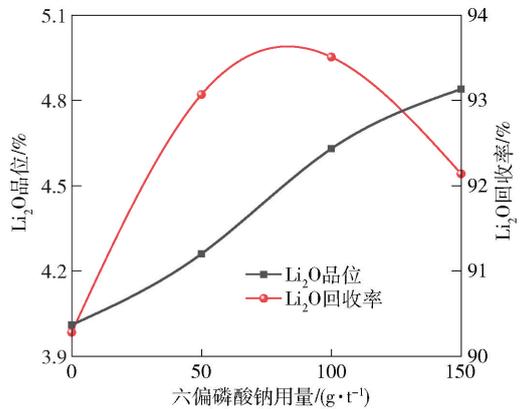


图 13 粗选六偏磷酸钠用量试验结果

Fig. 13 Results of rough flotation sodium metaphosphate dosage test

降。综合考虑,确定粗选六偏磷酸钠用量为 100 g/t。

2.4 全流程闭路试验及指标

在以 350 g/t BK426 作为捕收剂、500 g/t 碳酸钠作为 pH 调整剂、100 g/t 六偏磷酸钠作为抑制剂条件下开展重选-浮选联合试验,结果见表 5。

由表 5 可知,采用上述工艺处理该含钽铌锂云母多金属矿,钽铌精矿 (Ta、Nb)₂O₅ 品位 30.44%, (Ta、Nb)₂O₅ 回收率为 36.15%; 锂云母精矿 Li₂O 品

表 5 全流程试验结果

Table 5 Results of whole process test %

产品名称	产率	品位		回收率	
		(Ta,Nb) ₂ O ₅	Li ₂ O	(Ta,Nb) ₂ O ₅	Li ₂ O
钽铌精矿	0.019	30.44	0.25	36.15	0.02
锂精矿	13.06	0.010	4.63	9.52	93.29
尾矿	86.921	0.010	0.05	54.33	6.69
原矿	100.00	0.016	0.65	100.00	100.00

位 4.63% ,Li₂O 回收率为 93.29%。

2.5 锂云母精矿镜下检查

全流程闭路试验锂云母精矿中锂云母大部分单体解离,少部分可见与黄铁矿、氧化铁(赤褐铁矿)、石英及长石连生,部分云母中可见包裹的不透明矿物及黄铁矿、氧化铁矿物,如图 14 所示。微细粒云母部分浸染在长石、石英、含黏土的氧化铁粉砂中,较难在磨矿过程中单体解离,分选难度较大,对精矿 Li₂O 品位有一定影响。

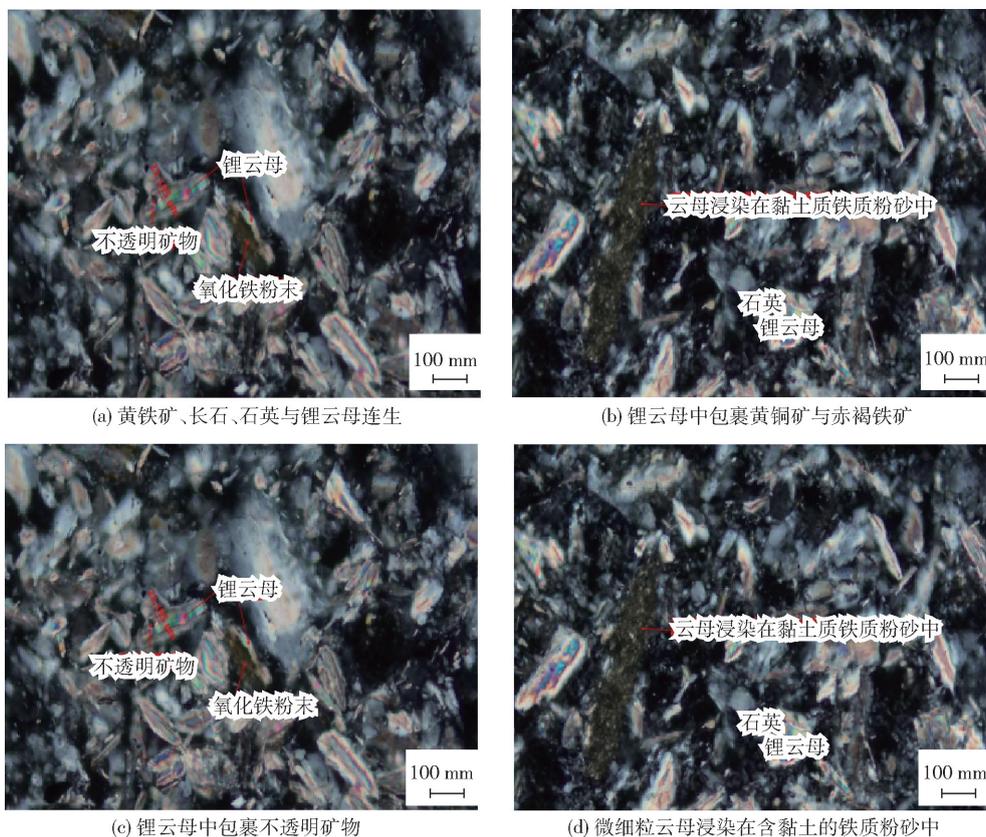


图 14 锂云母精矿镜下检查图

Fig. 14 Microscopic examination of leucite concentrate

3 结论

1) 某含钽铌锂云母多金属矿 Li₂O 品位 0.65% ,伴生有价元素 (Ta,Nb)₂O₅ 品位 0.016%。矿石中的钽铌元素主要赋存于钽铌锰矿及细晶石中,锂元素主要赋存于锂云母、锂电气石等云母矿物中,其含钽铌矿物整体嵌布粒度较细,需细磨将大部分含钽铌矿物解离出来,细磨后有利于重选进行预富集。

2) 通过螺旋溜槽粗选-摇床粗选-摇床精选的

重选工艺可得到钽铌精矿品位 (Ta,Nb)₂O₅ 30.44% ,回收率为 36.15%。

3) 锂云母浮选的给矿为重选尾矿,以碳酸钠作为 pH 调整剂、六偏磷酸钠作为抑制剂、BK426 作为锂云母捕收剂,可充分回收矿石中的含锂矿物,产出的锂云母精矿 Li₂O 品位 4.63% ,Li₂O 回收率 93.29%。

4) 利用扫描电镜对全流程闭路试验锂精矿进行产品检查发现,浮选精矿中锂云母大部分单体解离,微细粒云母部分浸染在长石、石英、含黏土的氧

化铁粉砂中,较难在磨矿过程中单体解离,分选难度较大,对精矿 Li_2O 品位有一定影响。

5)该工艺和药剂组合较好地回收了该含钽铌锂云母多金属矿资源,可为国内外类似的资源开发提供思路。

[参考文献]

- [1] 陈杜娟,包玺琳,王婷霞,等. 某非金属矿钽铌锂综合回收选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(1):57-63,115.
- [2] 郝胜涛,黄业豪,孙景敏,等. 内蒙古某钽铌稀有多金属矿综合利用试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(4): 29-37.
- [3] 吴裕根,司芴,许书平,等. 新能源背景下对锂矿资源开发利用的“理性思考”[J]. 资源与产业, 2024, 26(3):90-96.
- [4] 唐珏,王俊,储瑶,等. 新能源发展战略下锂资源形势与对策[J]. 矿产综合利用, 2023(6): 71-76.
- [5] 肖仪武,王臻,冯凯,等. 锂矿石基因特性及其对选矿

- 的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(4): 23-32.
- [6] 杨泓,钟巍,钟发平,等. 锂云母提锂技术研究进展[J/OL]. 过程工程学报, 1-12 [2024-07-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20240430.1044.002.html>.
- [7] 徐启云. 某含钽铌锂云母多金属矿选矿工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2022,38(1): 8-11.
- [8] 张婷,李平,李振飞. 某钽铌矿重选尾矿中锂云母回收试验研究[J]. 矿冶, 2017,26(6): 22-26.
- [9] 李少平,李白英,迪里努尔·阿不都卡得,等. 某钽铌尾矿综合回收试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(2): 84-89.
- [10] 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(4): 4-6.
- [11] 李岩,王巍,徐政. 选矿法回收某废杂铜冶炼尘渣中的铜锌[J]. 矿业研究与开发, 2013,33(3):40-42,54.
- [12] 张琦,李智力,刘爽,等. 某低品位钽铌矿磁选试验研究[J]. 有色矿冶, 2020,36(6):22-26,40.

Recovery of lithium, tantalum and niobium from tantalum-niobium lithium-mica polymetallic ore by beneficiation method

LIU Baowen¹, LIU Hao^{2,3}

(1. Xianghuangqi Mengjin Mining Development Co., Ltd., Xianghuang Banner 026000, China;

2. BGRIMM Technology Group, State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing 102628, China;

3. BGRIMM Chemical Technology Co., Ltd., Cangzhou 061000, China)

Abstract: The composition of lepidolite ore is complex, and the associated tantalum and niobium are easily crushed and overground, which makes the comprehensive recovery of these resources difficult. Based on the technological mineralogy study of a tantalum-niobium-lepidolite polymetallic ore, the comprehensive recovery test of valuable components in the ore was carried out by the combined process of gravity separation and flotation. The results show that: under the condition of raw ore with Li_2O grade 0.65% and $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ grade 0.016%, the gravity separation process of spiral chute roughing, shaker roughing and shaker selection is carried out, and then the gravity separation tailings are processed by flotation, with sodium carbonate as pH regulator, sodium hexametaphosphate as inhibitor, and BK426 as lepidolite collector. In the flotation concentrate, most of the monomers of lepidolite are dissociated, and some of the mica is soaked in feldspar, quartz and clay-containing iron oxide silt, which is difficult to dissociate in the grinding process. Finally, tantalum niobium concentrate with a grade of $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ is obtained with a recovery rate of 36.15%. With Li_2O grade of 4.63% and recovery rate of 93.29%, the comprehensive recovery of valuable components of the polymetallic ore has been achieved.

Key words: tantalum-niobium lithium-mica polymetallic ore; process mineralogy; gravity separation; lepidolite flotation; associated ore; microlite

