

# 超细粒级含锂矿泥浮选回收锂试验研究

Experimental Study on Flotation Recovery of Lithium from a Ultra-fine Lithium-containing Ore Mud

康金星<sup>1,2,3</sup>, 刘志国<sup>1,2,3</sup>, 姜志学<sup>1</sup>, 王亚运<sup>1,2,3</sup>, 王鑫<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 中国冶金科工集团有限公司, 北京 100028;

3. 中国五矿集团公司, 北京 100027)

**摘要:**本研究针对新疆某低品位锂辉石矿水力旋流器脱泥的含锂矿泥,研究了粒度特征、浮选剂及工艺流程对锂回收的影响。结果表明,该细泥中Li<sub>2</sub>O含量为0.69%,含锂矿物主要为锂辉石,矿物颗粒粒度微小(D<sub>97</sub>=9.18 μm),是一种超细粒难选低品位矿物细泥。以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH-CaCl<sub>2</sub>复合调整剂进行调浆,以EF1116为锂矿物捕收剂,在实验室闭路条件下,采用快速调浆-一粗一扫二精一精扫-中矿分步分离浮选工艺分选时,相对于细泥给矿获得了Li<sub>2</sub>O品位为3.89%、回收率为52.95%的锂精矿,锂矿物分选的相对富集比达5.6,其比一粗一扫二精-中矿顺序返回工艺回收率Li<sub>2</sub>O高出11.5个百分点。本研究为从脱泥产出的矿物细泥再回收锂提供技术和数据参考。

**关键词:**超细粒浮选; 矿物细泥; 中矿分步分离工艺; 中矿顺序返回工艺; 相对富集比

中图分类号: TD952

文献标志码: A

文章编号: 1672-609X(2025)01-0063-06

**Abstract:** The lithium containing ore slurry obtained from a low-grade spodumene mine in Xinjiang through hydraulic cyclone desilting was used in this work. The influences of particle size distribution, flotation reagents, and separation process on the lithium recovery were investigated. The results showed that the Li<sub>2</sub>O content in the mud sample was 0.69%, and the mainly lithium-bearing minerals was spodumene. The mineral particle size was very small (D<sub>97</sub>=9.18 μm), suggesting that it an ultra fine and difficult to separation low-grade mineral fine mud. Under the laboratory closed circuit conditions, with the usage of the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH-CaCl<sub>2</sub> composite modifier as slurry adjustment and EF1116 as lithium minerals collector, a lithium concentrate with a Li<sub>2</sub>O grade of 3.89% and a recovery rate of 52.95% was obtained relative to the feeding mud when it was used a rapidly slurry adjusting-the one rough flotation—one sweep flotation-two cleaner flotation-one selected-sweep flotation of intermediates stepwise separation process. The relative enrichment ratio of lithium mineral separation reached 5.6, which is 11.5 percentage points of Li<sub>2</sub>O recovery ratio higher than that of the one rough selection-one sweep flotation- two cleaner flotation of intermediates sequential regurgitation process. This study provides technical and data references for the recovery of lithium from the abandoned mineral fines produced by hydraulic cyclone desliming.

**Key words:** ultra-fine particle flotation; mineral fine mud; middles stepwise separation; middles sequential regurgitation; relative enrichment ratio

## 1 前言

低品位锂辉石矿是当前锂矿物加工、锂化工、锂材料的重要原料之一<sup>[1]</sup>。由于矿石中Li<sub>2</sub>O含量低、矿物组成复杂及矿物嵌布关系紧密等,进行锂冶金加工处理前,需经过选矿富集获得含锂矿物精矿<sup>[2]</sup>。目前针对低品位锂辉石矿虽已开发了多种矿物加工分选方法,如重选法、磁选法、浮选法、手选法及其联合工艺等<sup>[3-5]</sup>,由于锂辉石矿中目的矿物与脉石矿物常表达相近的物化性质,浮选法仍占锂

矿物分选技术的主导<sup>[6]</sup>。随锂辉石选矿技术的发展,对于低品位锂矿石全泥浮选法逐步被淘汰,而多采用脱泥作业对锂辉石浮选的给矿进行控制,以降低药剂消耗、维持加工系统稳定及提高锂辉石浮选作业效能。脱泥的方法可分为浮选法脱泥和物理脱泥两大类。无论是浮选法脱泥还是物理法脱泥,其对细粒嵌布占比多的锂辉石矿的适应性均较差,且常因脱除大量的细泥矿物而造成锂金属损失多,继而拉低矿物加工系统的资源利用效率<sup>[7]</sup>。此外,受制于锂辉石矿中目的矿物与脉石矿物同属于硅酸盐矿物,浮选法脱泥剂的选择性效能不佳,且易引起后续选锂时泡沫发粘而不利于锂回收。因而,现场生产多是以物理法脱泥,包括沉降脱泥、水力旋流器脱泥等<sup>[8]</sup>。由于水力旋流器占地空间小,处理量大,

[作者简介] 康金星(1988—),男,湖南衡阳人,博士研究生,高级工程师,主要从事低品位金属矿物资源分选加工技术研究。

[引用格式] 康金星,刘志国,姜志学,等.超细粒级含锂矿泥浮选回收锂试验研究[J].中国矿山工程,2025,54(1):63-68.

且技术已趋向成熟,工程上其已占据了锂辉石矿分选中脱泥作业的主导。

目前,锂辉石矿经磨矿解离后,物理法脱泥产出的细泥矿物的产率集中于6%~15%,粒度一般小于20 μm,细泥矿物中Li<sub>2</sub>O的含量基本与原矿相当或仅略低于原矿,基本是随尾矿丢弃,造成了分选系统锂金属的损失<sup>[9]</sup>。因矿物颗粒的粒度细小(≤20 μm),矿物颗粒的比表面积大,反应活性高,细泥中目的矿物与脉石矿物的物化性质趋同化明显,尤其是矿物表面性质趋同化,使得现有的重选-磁选-浮选等技术,难以实现从细泥矿物中选择性富集回收含锂矿物。因而,开发锂辉石矿物理法脱泥的细泥矿物的回收加工新工艺与技术研究,突破超细粒(≤20 μm)矿物分选的粒度限制瓶颈,对提高锂矿物分选系统加工效能,提高锂资源利用率,提高生产效益等具有重要意义。

本文以新疆某低品位锂辉石矿选矿生产时采用水力旋流器脱泥产出的超细粒矿泥为试验研究对象,重点研究了细泥矿物的粒度特征及其矿物组成,优化了锂矿物捕收剂及其调整剂药剂制度,考察了调整改性过程操作因素的影响,并对比研究了不同

分选工艺流程的优劣,获得了具比较优势的快速搅拌调浆浮选-中矿分步分离抛尾浮选工艺流程,为该类型低品位含锂辉石矿物细泥的浮选回收,提供了工艺技术与数据参考。

## 2 矿石性质

### 2.1 矿泥的多元素化学分析

试验用超细粒含锂矿泥取自新疆某低品位锂辉石矿采用水力旋流器脱泥产出的矿泥试样。其中,该锂矿生产原矿石中Li<sub>2</sub>O含量为0.80%~0.90%,由于原矿石中锂辉石矿物及含锂矿物的嵌布粒度细,且其与脉石矿物共生关系密切,生产是在磨矿细度为-0.074 mm占68%~72%采用水力旋流器脱泥后再浮选回收锂,生产时脱泥的矿泥产率为12%~15%,脱泥细泥中含Li<sub>2</sub>O为0.65%~0.75%,锂金属随细泥损失量大。目前,矿泥直接并入到浮选尾矿,脱泥矿泥中较多的Li<sub>2</sub>O暂未被利用。试验用矿泥样品的多元素化学分析结果见表1。由表1结果可知,该矿泥试样中Li<sub>2</sub>O含量为0.69%,为低品位含锂矿物资源。

表1 含锂矿泥中主要化学成分分析结果(质量分数,%)

成分	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TFe	S	MgO
含量	0.69	15.23	68.72	2.34	1.56	3.47	0.72	0.12	0.54

### 2.2 矿泥的粒度分析

试验含锂矿泥的筛分分析结果表明,-0.025 mm 粒级产品占比为99.0%。试样的粒度分布特征如图1所示(BT-9300ST 激光粒度分析仪,山东百特仪器有限公司)。从图1可知,含锂矿泥的D<sub>50</sub>=5.377 μm,D<sub>97</sub>=9.180 μm,97%的物料粒度小于10 μm,表明含锂矿泥样品的粒度微小,属于难浮选加工的含锂物料。此外,由试样的区间粒度分布可以看出,该矿泥样品呈现-2 μm 极细粒矿物和4~10 μm 微细粒两个粒度区间分布占比相对较多。

### 2.3 矿泥的XRD分析

试验矿泥中XRD衍射图谱如图2所示。由图2可知,矿泥试样中含锂矿物主要是锂辉石,主要为石英,其次为钠长石、斜长石、钾长石、透闪石和白云母。其中,矿泥中矿物组成与原矿类似,该低品位锂辉石矿原矿石中含锂矿物主要为锂辉石,另有少量含锂云母、锂绿泥石、磷锂铝石等。

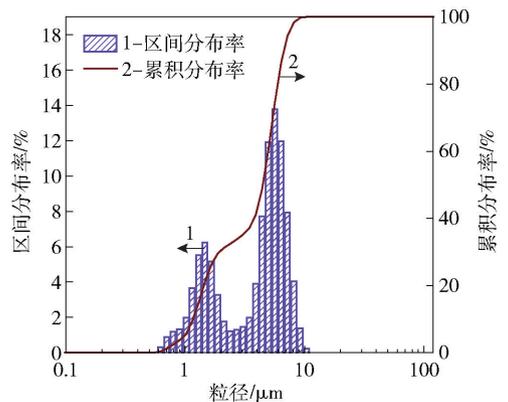


图1 含锂矿泥粒度分布特征

## 3 选矿试验结果及讨论

### 3.1 捕收剂种类及其用量试验

由于细泥矿物颗粒的比表面积大,使得其表面活性趋同化且吸附反应活性强,捕收剂类型影响锂回收过程显著。为考察不同类型捕收剂对细泥中锂浮选的影响,采用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH-CaCl<sub>2</sub>复合调浆

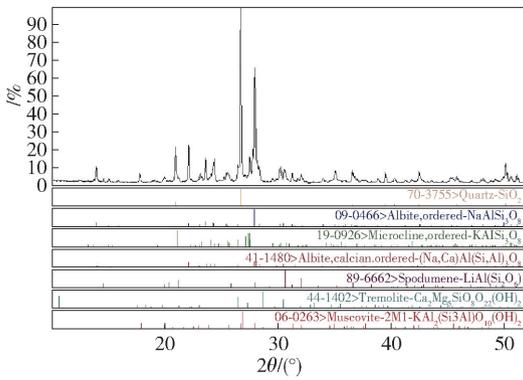


图 2 含锂矿泥中 XRD 衍射分析图谱

体系,在相对于浮选给矿碳酸钠用量 3 000 g/t、氢氧化钠用量 200 g/t、氯化钙用量 100 g/t 条件下,研究了羧基、羟肟基、磷酸基、磺酸基等表面活性剂对细泥中含锂矿物浮选的影响,试验结果如图 3 所示。由图 3 可知,从细泥矿物中选择性捕收锂矿物,相比于脂肪酸类 R-COO<sup>-</sup> 与磷酸类 R-PO(OH)<sub>2</sub>、磺酸类 R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、羟肟酸类 R-C(=NOH)-OH 等药剂组合及现场捕收剂,EF1116 表现出了浮选粗精矿产率低且 Li<sub>2</sub>O 品位、Li<sub>2</sub>O 回收率高的相对优势。其中,EF1116 为中国恩菲自主研发锂矿捕收剂,由多种脂肪酸盐、磺酸盐及其油-水乳化剂耦合构效组成。

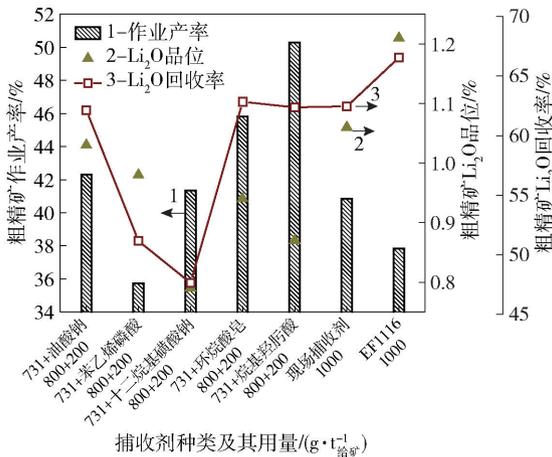


图 3 捕收剂种类对细泥中锂回收的影响

为考察捕收剂用量对细泥中含锂矿物浮选的影响,在相对于浮选给矿,碳酸钠用量 3 000 g/t、氢氧化钠用量 200 g/t、氯化钙用量 100 g/t 的条件下,进行了不同用量的现场捕收剂、EF1116 的对比试验,试验结果如图 4 所示。从图 4 可知,EF1116 用量在 1 000 g/t 以内,浮选所得的粗精矿中 Li<sub>2</sub>O 品位达到 1.44%,相对富集比大于 2,高于现场捕收剂所得粗精矿 Li<sub>2</sub>O 品位 0.3 个百分点以上,且其 Li<sub>2</sub>O 回收

率相对高出现场捕收剂使用时 5 个百分点以上,表明相对于现场药剂,从矿泥试样中分选富集含锂矿物,EF1116 表现了更佳的耐泥分选捕收性和选择性。

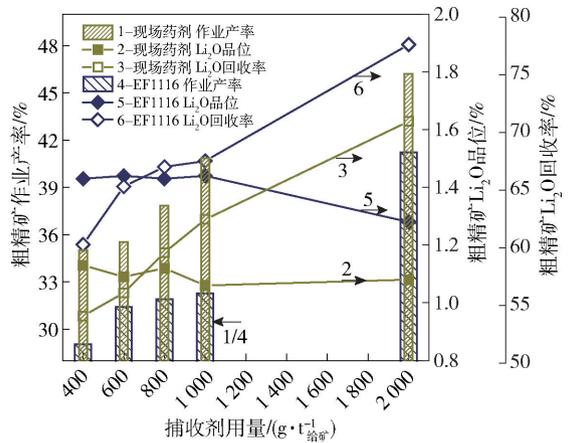


图 4 捕收剂用量对细泥中锂回收的影响

### 3.3 碳酸钠用量对锂回收的影响

在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaOH-CaCl<sub>2</sub> 复合调浆体系中,通常锂辉石浮选时,碳酸钠即可作为细泥矿物的有效分散剂,又可作为部分脉石矿物的抑制调整剂,其用量对锂矿物分选的选择性影响较大。在相对于浮选给矿氢氧化钠用量 200 g/t、氯化钙用量 100 g/t、EF1116 1 000 g/t 的条件下,进行了不同碳酸钠用量的对比试验,试验结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随碳酸钠用量的增加,粗精矿中 Li<sub>2</sub>O 品位由 0.95% 快速提高至 1.44% 而后趋向于稳定,碳酸钠用量增加至 3 000 g/t 后,粗精矿 Li<sub>2</sub>O 回收率和品位受碳酸钠用量增加的影响小,表明碳酸钠用量 3 000 g/t 时,细泥中不同矿物表面改性已趋近于表面吸附平衡,继续加大碳酸钠用量对粗精矿中 Li<sub>2</sub>O 品位的提质作用效果不大。因而,碳酸钠用量选择 3 000 g/t 合适。

### 3.4 氢氧化钠对锂回收的影响

锂辉石浮选过程中多采用氢氧化钠为锂矿物表面二次溶蚀改性的调整剂,其 OH<sup>-</sup> 搅拌擦洗锂辉石矿物除受游离 OH<sup>-</sup> 浓度影响外,常辅以高强度、长时间的搅拌条件,以提高含锂矿物与脉石矿物的分选选择性。在相对于浮选给矿碳酸钠用量 3 000 g/t、氯化钙用量 100 g/t、EF1116 1 000 g/t、调浆搅拌时间 15 min 的条件下,进行了不同 NaOH 用量的对比试验,试验结果如图 6 所示。由图 6 可知,随 NaOH 用量的增加,粗精矿 Li<sub>2</sub>O 回收率先降低后增加,而 Li<sub>2</sub>O 品位则呈先增加后降低的趋势,表明补充添加

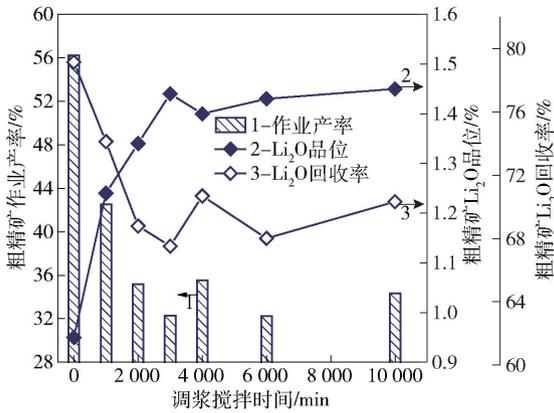


图5 碳酸钠用量对锂回收的影响

少量的游离  $\text{OH}^-$  搅拌调浆擦洗有利于含锂矿物的分选,但碱度过高时又易使得矿化泡沫发粘而不利于矿物选择性分选,故氢氧化钠用量选择 200 g/t 合适。

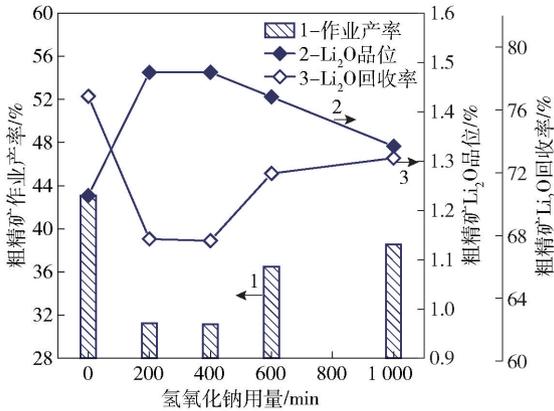


图6 氢氧化钠用量对锂回收的影响

为考察细泥矿物浮选时,NaOH 搅拌擦洗过程搅拌反应强度的影响,在相对于浮选给矿,碳酸钠用量 3 000 g/t、氢氧化钠用量 200 g/t、氯化钙用量 100 g/t、EF1116 1 000 g/t 的条件下,进行了不同搅拌调浆时间的对比试验,试验结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,随着搅拌调浆时间延长,粗精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  回收率虽有所提高但提高的幅度不大,时间由 3 min 增加至 30 min, $\text{Li}_2\text{O}$  回收率约从 66% 提高至 69%,而粗精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  品位趋向于 1.43% ~ 1.48% 稳定,即粗精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  回收率及其品位,随搅拌时间延长的变化不明显,表明对于矿泥中含锂矿物的分选, $\text{OH}^-$  对含锂矿物表面的选择性擦洗作用效果不明显,也可以说,要从细泥矿物选择性地分选出含锂矿物更取决于捕收剂性能的优劣。故细泥矿物浮选采用 3 min 的快速调浆准备为宜。

### 3.5 氯化钙对锂回收的影响

在  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH} - \text{CaCl}_2$  复合调浆体系中,以

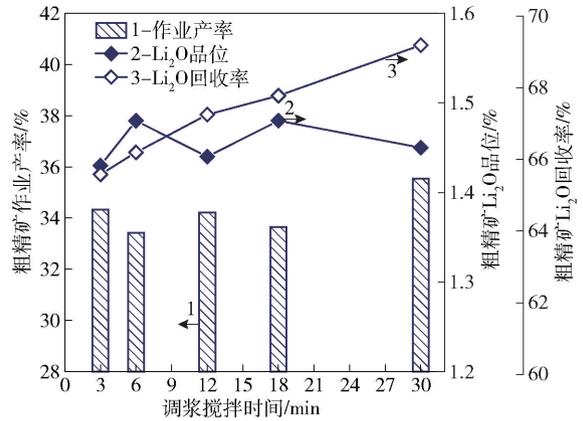


图7 搅拌调浆时间对锂回收的影响

$\text{Ca}^{2+}$  作为金属离子活化剂以增加锂回收率;在相对于浮选给矿碳酸钠用量 3 000 g/t、氢氧化钠用量 200 g/t、EF1116 1 000 g/t 的条件下,进行了不同氯化钙用量的对比试验,试验结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,少量的  $\text{Ca}^{2+}$  离子虽可活化含锂矿物的浮选,但对含锂矿物分选的选择性影响不大;氯化钙用量在 0 ~ 400 g/t 范围内,粗精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  品位变化不明显,介于 1.43% ~ 1.48% 之间;随  $\text{Ca}^{2+}$  添加量增加粗精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  回收率增加,氯化钙用量由 0 增加至 100 g/t,粗精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  回收率由 63.65% 增加至 67.78%,继续大氯化钙用量至 300 g/t, $\text{Li}_2\text{O}$  回收率稳定于 67%,故氯化钙用量选择 100 g/t 合适。

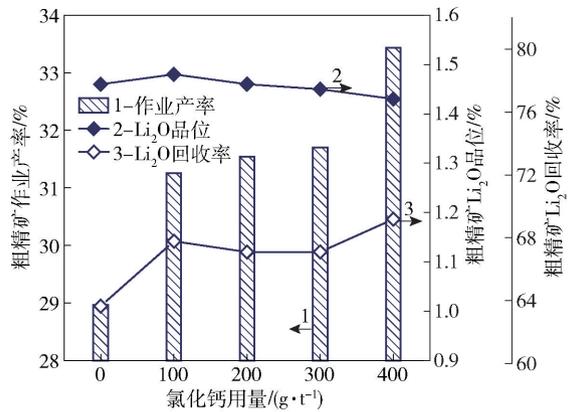


图8 氯化钙用量对锂回收的影响

由图 3 ~ 图 8 可知,由于细泥矿物的表面活性强,不同硅酸盐矿物的吸附矿化能力较强,调整剂改性矿物表面的作用效能相对有限,多数含  $\text{Li}_2\text{O}$  矿物可被浮选进入粗精矿中,但其  $\text{Li}_2\text{O}$  相对富集比并不高,矿物分选选择性效能主要依赖于捕收剂的选择性;当以 EF1116 为捕收剂时,粗选  $\text{Li}_2\text{O}$  的相对富集比约为 2.1。

### 3.6 浮选工艺流程试验

针对超细粒级含锂矿泥试样,以优化后的浮选药剂制度及其操作条件,进行快速搅拌调浆浮选-中矿顺序返回工艺(图 9)和快速搅拌调浆浮选-中矿分步分离工艺(图 10)的闭路试验,试验结果见表 2。

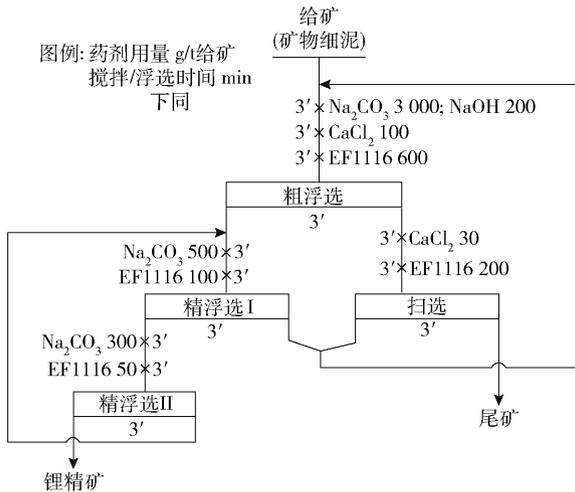


图 9 细泥选锂-中矿顺序返回工艺

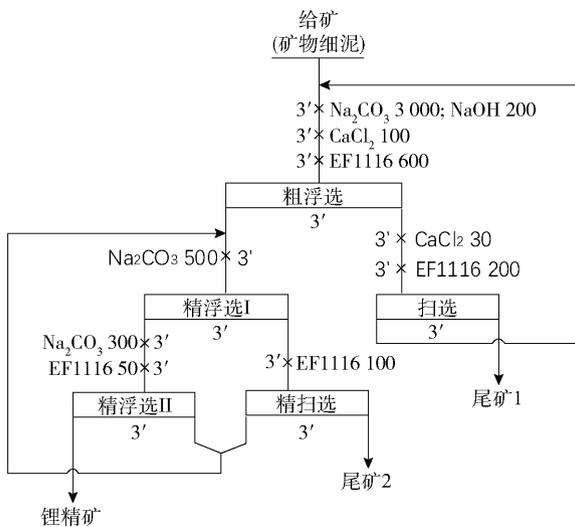


图 10 细泥选锂-中矿分步分离工艺

表 2 不同工艺闭路试验结果

试验工艺流程	产品名称	产率/%	Li <sub>2</sub> O	
			含量/%	回收率/%
工艺 1: 细泥选锂-中矿顺序返回工艺	锂精矿	7.33	3.85	41.46
	尾矿	92.67	0.43	58.54
	原矿	100.00	0.68	100.00
工艺 2: 细泥选锂-中矿分步分离工艺	锂精矿	9.45	3.89	52.95
	尾矿 2	24.51	0.74	26.12
	尾矿 1	66.04	0.22	20.93
	原矿	100.00	0.69	100.00

从表 2 试验结果可知,实验室闭路条件下,可得到 Li<sub>2</sub>O 品位为 3.85% ~ 3.89% 的锂精矿产品,该产品 Li<sub>2</sub>O 品位与该锂矿以原矿为原料进行脱泥浮选加工所得的锂精矿 Li<sub>2</sub>O 品位相近;从脱泥细泥原料中浮选富集 Li<sub>2</sub>O 的相对富集比达到 5.6 倍;在快速调浆浮选条件下,采用中矿分步分离工艺(工艺 2),所得的锂精矿的 Li<sub>2</sub>O 作业回收率达到 50% 以上,比中矿顺序返回工艺(工艺 1)高 11.5%,表明中矿分步分离工艺对细泥中含锂矿物的回收富集表达了更好的适应性。此外,试验过程中还发现,采用工艺 1 时,浮选过程中矿在流程中的累积量约是工艺 2 的 2.5 ~ 3 倍,且其精选 I 槽底中矿达到相对于给矿 25% 的累积百分率,这主要是由不同微细粒硅酸盐矿物的高表面活性所决定,而含锂细泥采用工艺 2 进行分选,可有效缓解细泥矿物中矿的流程堆积问题。

细泥选锂采用快速调浆浮选-中矿分步分离的分选工艺(工艺 2),试验所得的锂精矿、尾矿 2、尾矿 1 产品粒度分布特征如图 11 所示。由图 11 可知,锂精矿的粒度分布特征与含锂细泥原料的粒度分布相类似,锂精矿中 5 ~ 10 μm 粒度级的相对占比为 54%,小于 5 μm 粒度级的相对占比为 49%,表明各粒度级的含锂矿物均可被捕收回收;相对来看,尾矿 2 和尾矿 1 则表达了不同的粒度分布特征,其中尾矿 2 中小于 5 μm 微细粒占比居多,相对占比达到 75% 以上,表明浮选体系中微细矿物颗粒(≤5 μm)易被捕收后进入精选作业,若这些微细粒矿物以中矿返回至粗选作业,容易在流程中反复循环而降低矿物分选系统的加工效率;同时氧化矿物精选时,微细粒矿物表面电荷特征趋同又活性强,其会再竞争损耗、破坏已形成的矿化泡沫,造成部分微细粒目的矿物在精选作业段掉槽,继而拉低了细泥矿物浮选 Li<sub>2</sub>O 回收率。不同产品的粒度状态分析结果,进一步说明,为提高细泥矿物选锂流程的稳定性,采用快速调浆浮选-中矿分步分离的工艺更具比较优势。

## 4 结论

(1) 含锂细泥试验样品中 Li<sub>2</sub>O 含量 0.69%,主要含锂矿物为锂辉石,筛分分析 -0.025 mm 粒级占比 99% 以上,激光粒度分析 D<sub>97</sub> 为 9.18 μm,且呈现了 0 ~ 2 μm, 4 ~ 10 μm 两个峰粒级区间,表明细泥物料中矿物粒度微小,属于极难分选加工的含锂物料。

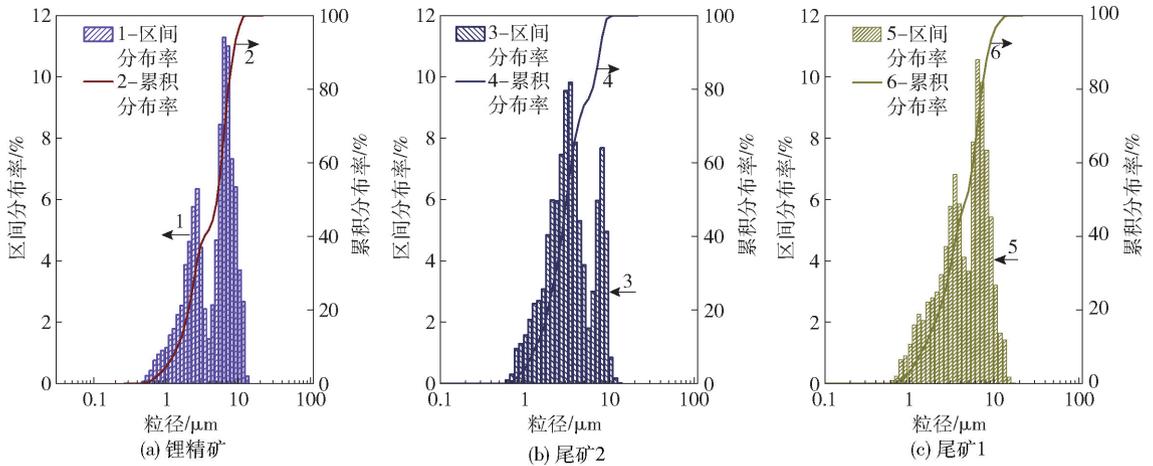


图 11 不同产品粒度分布:(a) 锂精矿;(b) 尾矿 2;(c) 尾矿 1

(2)通过药剂制度、工艺方案等对比试验研究,含锂细泥推荐采用快速调浆浮选-中矿分步分离的浮选工艺,在实验室闭路条件下,采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH} - \text{CaCl}_2$  为调整剂,EF1116 为捕收剂,相对于细泥给矿获得了  $\text{Li}_2\text{O}$  品位 3.89%, $\text{Li}_2\text{O}$  回收率为 52.95% 的锂精矿,其中中矿顺序返回工艺所得的锂回收率高 11.5%;不同产品的粒度状态分析结果表明,微细粒矿物颗粒( $\leq 5 \mu\text{m}$ )相对更容易被捕收进入粗精矿继而影响浮选整体效能,采用中矿分步分离的办法,可有效缓解高活性中矿对分选系统的不利影响。

(3)分选药剂条件优化研究表明,含锂细泥中微细粒矿物的表面性质表达强,调整剂的表面改性效能受限明显,含锂矿物的选择性富集回收主要取决于捕收剂的性能,即开发与应用高选择性、高捕收性的捕收剂是实现同类型微细粒矿泥中高效回收锂的关键。

#### [参考文献]

[1] 钱志博,于洋,周少珍. 泥质化蚀变形锂辉石矿选别

工艺研究[J]. 中国矿业, 2020, 29(S02):1-6.

[2] 谢贞付. 不同粒度锂辉石浮选特性及矿泥影响的研究[D]. 长沙:中南大学,2015.

[3] 阳华玲,冯章标,易奕,等. 某低品位锂辉石矿选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2024, 44(1):207-212.

[4] 赵志辉,谢瑞琦,童雄,等. 硬岩型锂辉石浮选药剂研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2024, 53(5):80-88.

[5] 万丽,崔宝,孙志健,等. 新疆某锂辉石矿重-浮联合工艺实验[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4):57-61, 75.

[6] 何湛,祁忠旭,孙大勇,等. 锂辉石浮选技术现状及发展趋势研究[J]. 矿业研究与开发, 2024, 44(5):243-250.

[7] 陈少学. 某微细粒锂辉石浮选流程对比试验研究[J]. 现代矿业, 2023, 39(3):158-161.

[8] 仇联喜,刘万峰. 复杂难选锂矿浮选试验研究[J]. 矿冶, 2024, 33(3):409-415.

[9] 巫侯琴,方帅,徐龙华,等. 伟晶岩型锂辉石矿石浮选药剂及工艺研究现状[J]. 金属矿山, 2018(7):1-6.