



高泥锂云母全粒级磁浮联合选矿工艺

汪荣瑞 程永彪 付君浩 韩海生 丁洁 亢建华 李勇

Study on the whole-grain magnetic–float combination beneficiation process of high mud lithium mica

WANG Rongrui, CHENG Yongbiao, FU Junhao, HAN Haisheng, DING Jie, KANG Jianhua, LI Yong

引用本文:

汪荣瑞, 程永彪, 付君浩, 韩海生, 丁洁, 亢建华, 李勇. 高泥锂云母全粒级磁–浮联合选矿工艺[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(4): 642–653. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.05.22.003

WANG Rongrui, CHENG Yongbiao, FU Junhao, HAN Haisheng, DING Jie, KANG Jianhua, LI Yong. Study on the whole–grain magnetic – float combination beneficiation process of high mud lithium mica[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(4): 642–653. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.05.22.003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.05.22.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高磷鲕状铁矿直接还原磁选提铁降磷扩大试验研究

Pilot study of high–phosphorus oolitic iron ore for iron recovery and dephosphorization by direct reductionmagnetic separation
工程科学学报. 2022, 44(5): 849 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.29.002>

CaO对海滨钛磁铁矿精矿直接还原磁选工艺中还原气氛的影响

Effect of CaO on reducing atmosphere in the direct reduction and magnetic separation process of beach titanomagnetite concentrate
工程科学学报. 2020, 42(7): 838 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.12.25.006>

粒度大小对赤铁矿和石英浮选分离的影响

Effect of particle size on flotation separation of hematite and quartz
工程科学学报. 2020, 42(5): 586 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.06.06.006>

铷云母矿资源的综合利用

Comprehensive utilization of rubidium mica ore
工程科学学报. 2019, 41(4): 447 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.04.004>;

钢铁产业集聚区难处理尘泥处理与全量资源化利用进展

Progress in treating difficult–to–handle dust and sludge and full–scale resource utilization in an iron and steel industry cluster
工程科学学报. 2021, 43(12): 1737 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.15.004>

高铁低锰矿石氢基矿相转化分选试验研究

Hydrogen–based phase transformation and separation of high iron and low manganese ores
工程科学学报. 2023, 45(12): 1997 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.11.03.005>

高泥锂云母全粒级磁–浮联合选矿工艺

汪荣瑞¹⁾, 程永彪^{1,2)✉}, 付君浩¹⁾, 韩海生^{1,3)✉}, 丁 洁²⁾, 亢建华¹⁾, 李 勇¹⁾

1) 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083 2) 中化蓝天集团有限公司, 郴州 423000 3) 湖南省伴生萤石综合回收利用氟化工工程技术中心, 郴州 423000

✉通信作者, 程永彪, E-mail: cyb8575@126.com; 韩海生, E-mail: hanhai5086@csu.edu.cn

摘 要 我国南岭一带含有大量锂云母资源, 其矿物组成复杂、细泥含量高, 导致浮选分离困难、资源利用率低。地球化学证实锂云母的演化大体呈现黑鳞云母→铁白云母→铁锂云母→锂多硅白云母→锂云母或类似的变化趋势, 其中锂云母因含有铁元素而具有一定的弱磁性, 超导磁选技术具有极大的潜力。本文针对湖南界牌岭高泥锂云母资源, 开展了全粒级的磁–浮联合分选新工艺研究, 铁锂云母采用高梯度磁选优先分离富集, 难选锂云母通过浮选预先富集, 浮选精矿和细泥通过超导技术分离富集, 形成了“高梯度磁选–脱萤石–锂云母浮选–超导磁选”的全粒级选矿工艺。高泥锂云母矿石 Li_2O 品位 0.76% 条件下, 最终获得了 Li_2O 品位为 2.22%、回收率为 77.62% 的综合锂云母精矿。新工艺通过高梯度磁选、超导磁选、浮选技术的有机结合, 实现了高泥锂云母全粒级高效提取, 为复杂锂云母矿的高效开发利用提供了借鉴。

关键词 细泥; 锂云母; 超导磁选; 全粒级; 磁浮联合

分类号 TD952

Study on the whole-grain magnetic–float combination beneficiation process of high mud lithium mica

WANG Rongrui¹⁾, CHENG Yongbiao^{1,2)✉}, FU Junhao¹⁾, HAN Haisheng^{1,3)✉}, DING Jie²⁾, KANG Jianhua¹⁾, LI Yong¹⁾

1) School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

2) Sinochem Lantian Co., Ltd., Chenzhou 423000, China

3) Technology Research Center of Hunan Province for Comprehensive Utilization of Associated Fluorite and Fluorine Chemical Engineering, Chenzhou 423000, China

✉Corresponding author, CHENG Yongbiao, E-mail: cyb8575@126.com; HAN Haisheng, E-mail: hanhai5086@csu.edu.cn

ABSTRACT The South China region is abundant in high mud lithium mica resources, which are characterized by their complex mineral composition and high fine mud content. These properties present significant challenges for flotation separation, resulting in low resource utilization rates. Geochemical studies have identified an evolutionary trend of lithium mica: Biotite evolving into Ferrimuscovite, then Zinnwaldite, Trilithionite, and finally Lithium mica. During this evolution, some lithium mica acquires weak magnetic properties owing to iron content, making it suitable for superconducting magnetic separation technology. This technology offers high magnetic field strength and low particle size limitations, offering great application prospects. This paper addresses the high mud lithium mica resource at Jiepailing, Hunan Province. The main lithium-bearing minerals in this ore are iron-bearing lithium mica, constituting 21.43% of the ore. Owing to the fine size of these target minerals, fine grinding is essential to increase monomer dissociation before beneficiation. The ore contains kaolinite and other vein minerals, which are easy to be muddied after grinding, making the amount of fine mud greatly increase. Additionally, the ore contains high amounts of fluorite, which negatively affects the flotation process for

收稿日期: 2024–05–22

基金项目: 国家自然科学基金资助基金优秀青年项目(52122406); 国家十四五重点研发计划资助项目(2022YFC2905105); 国家十四五重点研发计划资助项目(2022YFC2905104); 郴州国家可持续发展议程创新示范区建设省级专项资助项目(2022sfq34)

lithium mica concentration. The presence of high fluorite and fine mud content limits the efficacy of conventional flotation methods. Furthermore, the weak magnetic properties of certain lithium mica minerals pose challenges for conventional high-gradient magnetic separation techniques. Therefore, a new combined magnetic-flotation sorting process has been developed based on the ore characteristics. Stronger magnetic zinnwaldite is preferentially separated and enriched through high-gradient magnetic separation. Subsequent secondary grinding allows for another round of magnetic separation to obtain high-grade concentrate. Weakly magnetic lithium mica is pre-enriched by flotation, reducing throughput after impurity removal. Finally, the flotation concentrate and fine sludge are separated and enriched using superconducting technology. This process finally causes “high-gradient magnetic separation—fluorite removal flotation—lithium mica flotation—superconducting magnetic separation” of the whole particle size beneficiation. Experimental results have shown that microfine-grained lithium mica, which cannot be effectively separated by conventional magnetic separation or flotation methods, can a Li_2O grade increase from 0.52% to 1.86% using superconducting magnetic separation technology. This greatly improves the ore utilization rate. Under full process experimentation, raw ore with a 0.76% Li_2O grade yielded a comprehensive lithium mica concentrate with a 2.22% Li_2O grade and a 77.62% recovery rate. The new process bypasses the shortcomings of conventional separation methods through the organic combination of high-gradient magnetic separation, superconducting magnetic separation, and flotation technology, achieving efficient extraction of high mud lithium mica in full grain sizes. This research provides a reference for the efficient development and utilization of complex lithium mica ores.

KEY WORDS silt; lithium mica; superconducting magnetic separation; whole grain; magnetic-flotation separation

锂作为重要的能源金属,被列入《全国矿产资源规划 2016—2020》稀缺新型矿产资源目录,是实现“双碳”目标的重要支撑^[1]. 全球锂资源供给主体为锂辉石和含锂盐湖,随着新能源产业的快速发展,锂市场需求暴涨,储量巨大的花岗岩型锂云母矿逐步受到关注^[2-3]. 锂云母矿虽有品位低、选矿成本较高等缺点,但其分布广、矿床规模大、锂储量丰富且伴生多种稀贵金属资源,具备较高的工业价值^[4-5]. 我国锂云母矿主要分布于南岭地区江西、湖南一带^[6],主要通过浮选法分离富集. 然而,由于成矿演化过程中,富铁热液蚀变时铁元素易与锂元素发生类质同象替换使得锂云母表面性质更加复杂,同时矿体中长石等非金属矿在长期地质作用下被分解为高岭石等黏土矿物,长期以来难以通过单一浮选高效利用^[7]. 此类锂云母由于铁元素的部分类质同象形成含铁的多硅锂云母,因此具有非常微弱的磁性,通过常规的高梯度磁选难以获得理想的回收率.

超导磁选技术作为一种新兴的磁选工艺^[8],其背景磁场远超其他所有磁选设备,最高可达几十万特斯拉^[9]. 同时,超导磁选设备分选效率高、能耗低,通电实现超导状态后,只有冷却系统需供电维稳,因此用电量仅有常规电磁设备的 10% 左右^[10]. 此外,超高场强使得超导磁选设备可以突破粒级

限制,因此对于磁性弱、粒度细的锂云母矿有着很好的应用前景. 然而,由于超导磁选设备单台处理量不高、设备价格贵、前期投入较大,多用于精矿提质. 因此,超导磁选技术与常规选矿技术的结合为高泥锂云母的高效利用提供了新的技术解决方案.

本研究以湖南郴州界牌岭地区高泥锂云母矿为研究对象,开展了锂云母工艺矿物学研究,并进行了成矿地球化学过程分析. 本研究以新型超导磁选技术为核心,通过其与高梯度磁选、浮选预富集的有机结合,开发了全粒级磁-浮联合选矿工艺,实现了高泥锂云母的全粒级高效利用.

1 界牌岭锂云母成矿及工艺矿物学分析

1.1 样品制备及化学成分分析

矿石样品采自湖南郴州界牌岭地区某锂云母矿,对辊破碎至 2 mm 以下,混匀缩分后取最具代表性的样品采用工艺矿物定量分析系统(MLA)进行矿物工艺矿物学特征分析.

通过对锂云母矿进行化学多元素分析,明确其主要成分含量,分析结果见表 1. 根据分析结果,原矿 Li_2O 品位为 0.76%,主要脉石元素为 SiO_2 、 CaO 、F 元素,质量分数分别为 38.00%、18.44%、12.90%,表明脉石矿物主要为硅酸盐及萤石、黄玉等含氟矿物.

表 1 化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Chemical multielement analysis results							%
Li_2O	F	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Rb_2O	K_2O	Rest
0.760	12.900	38.000	18.440	3.576	0.1655	3.849	22.3095

1.2 矿石成矿及矿物组成

该矿区中锂主要赋存于含铁的多硅锂云母矿物中, 嵌布粒度较细, 且含有多种易泥化矿物, 属于高泥型锂云母矿石, 原矿 X 射线衍射(XRD)图谱见图 1. 由矿物组成及相对含量分析表 2 可知, 该矿石主要由铝硅酸盐矿物组成, 脉石种类复杂. 原矿主要含锂矿物为锂云母, 相对质量分数为 21.43%, 脉石矿物主要为萤石(27.44%)、石英(14.17%)、白云母(9.89%)、黄玉(9.62%), 同时有占比 10% 以上的高岭石、长石、方解石等易泥化矿物.

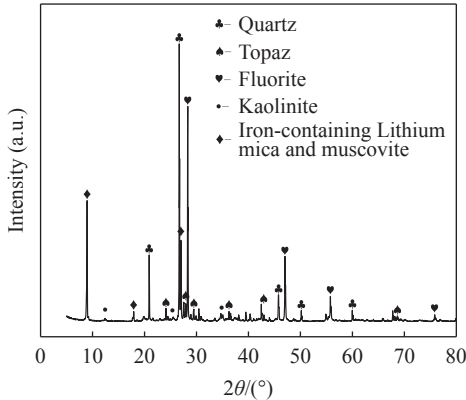


图 1 XRD 图谱分析结果
Fig.1 Results of XRD mapping analysis

表 2 矿物组成及相对含量分析

Table 2 Mineral composition and relative content analysis

Minerals	Mass fraction/%	Minerals	Mass fraction/%
Fluorite	27.4422	Calcite	3.0282
Lithium mica	21.4316	Hydrotalcite	0.8708
Quartz	14.1746	Pyroxene	0.3832
Muscovite	9.8862	Zinc-iron spinel	0.1566
Topaz	9.6229	Pyrite	0.1555
Kaolinite	5.2972	Lead manganese ore	0.1455
Iron oxide	3.6091	Zinc-manganese ore	0.0545
Plagioclase	3.5209	Others	0.2209

锂云母矿是由岩浆的高度结晶分异作用使得稀有金属元素逐步富集, 并在强烈的岩浆-热液作用下蚀变演化出的富锂矿物组成^[11-14]. 该地区成矿热液富含铁元素, 演化过程中云母矿物晶格存在置换得到的铁离子, 因此具有微弱磁性. 对于富氟锂云母矿, 由于锂的离子半径与铁、铝、镁等离子半径接近, 会发生广泛的类质同象置换, Fe 元素含量降低、Li 元素含量增加, 反映在云母矿物成分上, 大体呈现黑磷云母→铁白云母→铁锂云母→锂多硅白云母→锂云母或类似的变化趋势^[15-18]. 地

球化学研究表明, 白云母与黑云母可相互转化: 在一定地质条件下, 黑云母会发生蚀变向绿泥石和白云母转化, 而多硅白云母发生退变质作用形成黑云母^[19-20], 其具体的一种转化方式为: 绿泥石+白云母+石英=堇青石+黑云母+Al₂SiO₅+H₂O.

因此在长期复杂的成矿演化历史进程下, 云母矿物多含有铁元素, 根据含量不同区分为不同种类云母. 本文研究的锂云母矿石在地球化学作用下逐步演化成为含铁的多硅锂云母矿物, 具有弱磁性, 具备超导磁选分离富集的条件.

1.3 锂云母嵌布特征与单体解离

含铁的多硅锂云母为该矿石中的主要含锂矿物, 主要呈块状和浸染状形态分布, 以微粒浸染状与黄玉(21.03%)石英(20.89%)、高岭石(16.61%)、萤石(15.33%)和白云母(12.96%)矿物嵌连, 嵌布粒度较细, 如图 2、图 3 所示.

由于目的矿物与其他矿物紧密嵌连, 需要提高磨矿细度使其单体解离. 磨矿细度不足时, 矿物解离不充分, 无法有效分选; 当磨矿细度过大, 过磨导致矿石过度泥化, 会降低精矿富集效果. 根据前期广泛的探索试验结果, 将-2 mm 分析样品磨至-200 目(-0.074 mm)占比 83.60% 时为最佳磨矿细度, 在此条件下进行粒度分析与单体解离度分析. 锂云母矿石试验原矿筛析结果如图 4(a) 所示, 原矿经破碎磨矿后整体粒度较细, -800 目(-0.019 mm)微细粒占比为 39.55%, 为高细泥含量矿石. 各粒级 Li₂O 金属分布率如图 4(b) 所示, -800 目细泥中含有 40.20% 的 Li₂O, 若采用常规脱泥抛废处理, 资源损失量较大. 因此需开发全粒级综合分离富集技术, 保证资源利用率. 磨矿后产品单体解离度如表 3 所示, 锂云母单体解离度为 80.92%, 单体含量较低. 因此, 在锂云母选别的过程中, 可以考虑对粗精矿进行再磨再选来提高 Li₂O 品位.

2 磁-浮联合选矿工艺试验

根据工艺矿物学可知, 锂云母与其他矿物紧密嵌连, 需要细磨处理使得目的矿物单体解离, 且锂基本赋存于含铁的锂云母矿物中, 有微弱磁性. 因此计划采用低成本的高梯度磁选进行预处理, 优先分离磁性较强的铁锂云母. 在此基础上, 采用高梯度磁选精矿再磨再选流程, 解决锂云母粗精矿单体解离度不足问题, 获得高品位锂云母高梯度磁选精矿. 然而, 大部分锂云母磁性较弱, 仅凭常规的高梯度磁选分离的 Li₂O 回收率较低, 还需进一步回收高梯度磁选尾矿中大量难选的具有微

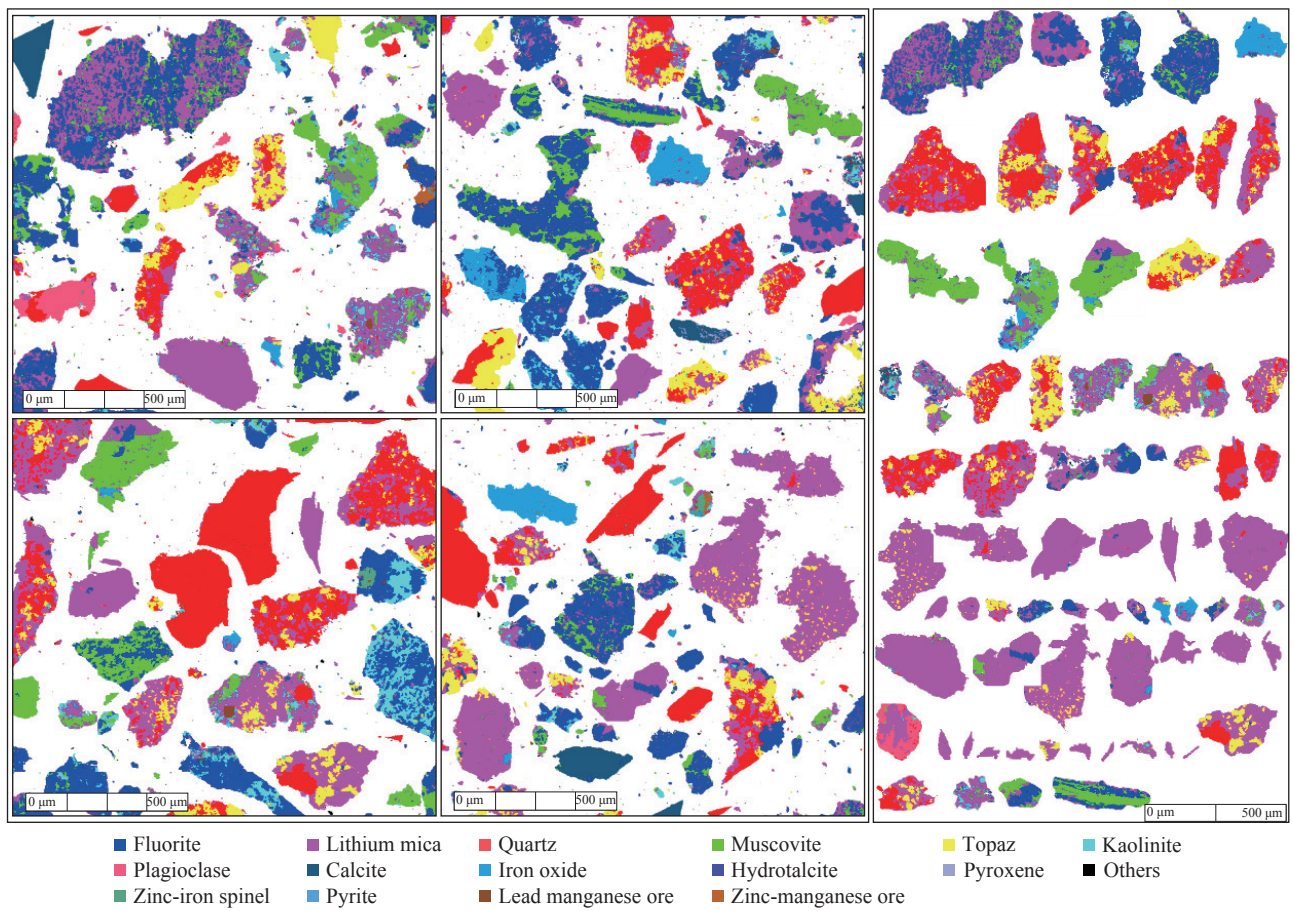


图2 锂云母与部分矿物的嵌连关系

Fig.2 Nesting of lithium mica with other minerals

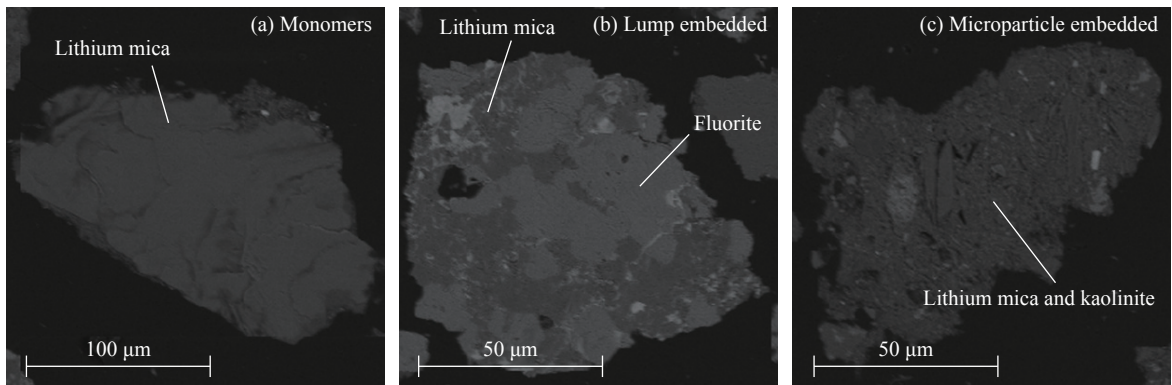


图3 锂云母嵌连关系背散射电子(BSE)图像。(a) 单体锂云母; (b) 与萤石块状嵌连; (c) 与高岭石微粒浸染状嵌连

Fig.3 Backscattered electron diagram of lithium mica embedding relationship: (a) monolithic lithium mica; (b) lump embedded with fluorite; (c) microparticle embedded with kaolinite

弱磁性的含铁多硅锂云母^[21]。超导磁选磁场强度高、突破传统分选的粒级限制,在对该类难选锂云母的分选上展现突出优势。经过超导探索性试验证明,超导磁选分选效果好,缺点在于处理量不高^[22]。因此采用浮选作为预富集手段,浮选精矿进行超导磁选提质,不仅可以解决超导磁选单台处理量不足问题,还能提高超导磁选入料品位,脱除大部分杂质。同时,针对高品位细泥、高梯度磁中矿中

的微细粒锂云母,采用超导磁选高场强环境突破粒级下限,实现回收,最终设计“高梯度磁选—浮选—超导磁选”全粒级选矿流程,原则流程如图5所示。

2.1 铁锂云母高梯度磁选

由于铁元素在云母中类质同象替换程度不同,导致锂云母磁性大小不一致,部分铁锂云母磁性较强。鉴于高梯度磁选相较于超导磁选具有处

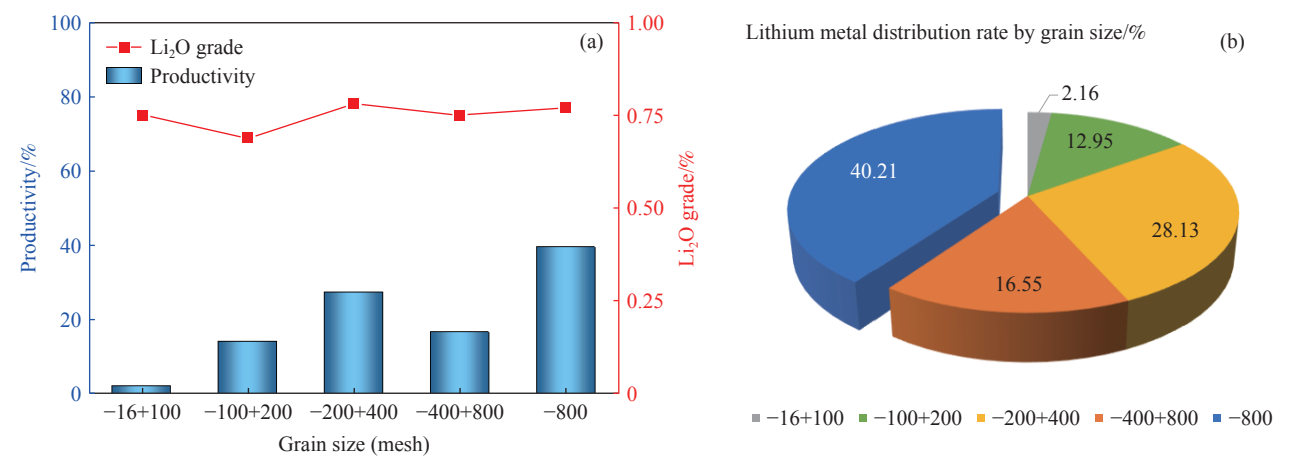


图 4 (a) 磨矿后矿样筛分分析; (b) 各粒级金属分布率分析图

Fig.4 (a) Sieve analysis of ore samples after milling; (b) analysis of the metal distribution rate of each grain size

表 3 锂云母矿物解离度分析

Table 3 Analysis of lithium mica mineral dissociation					
Minerals	Monomers dissociation/%	Contiguous particle dissociation/%			
		>3/4	3/4-1/2	1/2-1/4	<1/4
Lithium mica	80.92	4.61	5.22	3.46	5.79

理量大、成本低的优势, 因此优先使用此方法富集易分选铁锂云母.

2.1.1 粗选磁场强度试验

为最大化分离铁锂云母, 对粗选磁场强度进

行条件实验. 试验采用 Slon-100 周期式脉动高梯度磁选机, 在磨矿细度为-0.074 mm 粒级占 83.60% 时, 探究磁场强度对磁选精矿指标变化影响. 固定脉动冲次为每分钟 100 次, 受限于高梯度磁选机设备性能, 试验所用的 Slon-100 周期式脉动磁选机最高有效磁场强度为 1.7 T 以下, 故而分别设置磁场强度条件为 1.4、1.5、1.6 T, 试验流程如图 6 所示, 试验结果如表 4 所示.

试验数据表明, 当磁场强度增加, 磁介质的磁场作用力变强, 吸附矿物增多, 导致产生脉石夹带, 磁选精矿品位小幅度下降, 但回收率有明显提

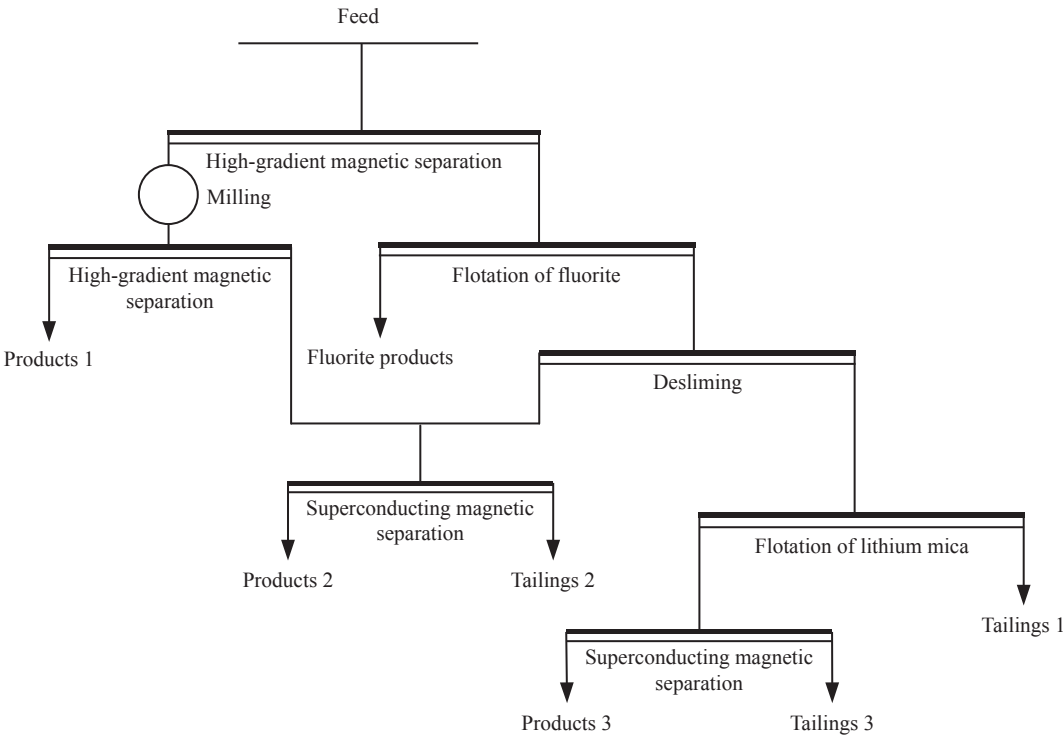


图 5 磁-浮联合选矿工艺原则流程

Fig.5 Principle flow of the combined magnetic separation-flotation beneficiation process

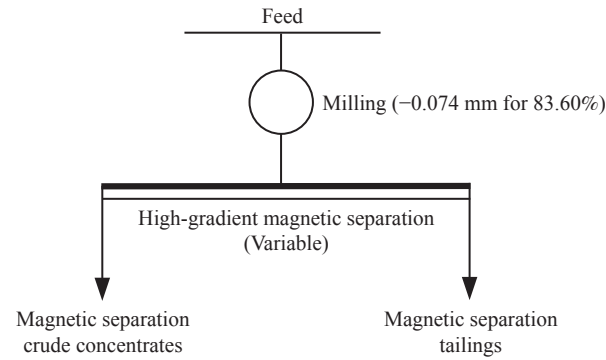


图 6 高梯度磁粗选试验流程

Fig.6 Test flow for high-gradient magnetic rough separation

升, 因此固定后续试验粗选磁场强度为 1.6 T.

2.1.2 粗精矿再磨磁选试验

磨矿试验表明, 高梯度磁选粗精矿 Li_2O 品位最高仅为 2% 左右, 且磁选精矿粒度相对较粗. 为尽可能提高磁选精矿 Li_2O 品位及回收率, 进行高梯度磁选粗精矿再磨再选. 在粗磨细度为 -0.074 mm 粒级占 83.60%、粗选磁场强度为 1.6 T 前提下得到粗选精矿, 精选磁场强度设置 1.5 T (略低于粗选), 将再磨时间作为变量, 在再磨时间 0、0.5、1、1.5 min 时分别进行高梯度磁精选试验研究, 磁介质为 2 mm 钢棒, 试验流程如图 7 所示.

根据表 5 试验结果所示, 随着磨矿细度提升, 磁选精矿 Li_2O 品位和回收率均升高. 由于精矿中含有部分顽石, 磨矿时间在 1 min 后继续延长对磨矿细度变化不大, 进一步提高磨矿细度对精矿品位及回收率无明显提升. 综合考虑二段磨矿效率和能耗, 选取再磨时间为 1 min (对应细度为 -0.074 mm 粒级占 96.12%) 作为后续试验条件.

2.2 弱磁锂云母浮选-超导磁选联合分离

高梯度磁选分离获得的锂云母精矿 Li_2O 回收率仅为约 40%, 需采用其他手段进一步回收. 由于尾矿中锂云母磁性较弱、粒度较细, 无法采用常规分选. 通过超导磁选探索试验, 证实了超导磁选技术对该类型锂云母的富集效果. 然而, 在实际应用中发现, 与常规磁选、浮选设备相比, 超导磁选设备单台处理量较小, 因此采用浮选预富集、超导磁选精矿提质的联合工艺. 浮选可以使得目的矿物

与部分脉石矿物分离, 并对锂云母进行预富集, 在降低超导磁选处理量的同时, 提高了超导磁选入料品位, 增强了超导磁选分选效果. 其中, 浮选使用碳酸钠 pH 调整剂、脂肪酸作为反浮选脱萤石的捕收剂 (代号为 HS)、水玻璃和六偏磷酸钠作为分散剂、阴阳离子组合捕收剂作为锂云母浮选捕收剂 (油酸类捕收剂与胺类捕收剂组合, 代号为 1# 捕收剂).

2.2.1 超导磁选可行性探索试验

自上世纪 90 年代起, 将超导体与磁选技术结合的分选方式已在矿物分选中初步应用, 尤其在高岭土选矿工业上获得极大推广^[23-24]. 超导磁选是利用电流激励超导体线圈, 使其产生磁场直至达到预定场强. 由于超导体特性, 产生的磁场均匀且长时间不衰减, 无需额外能耗; 同时, 超导磁选设备一般采用液氮制冷, 通过闭环制冷技术将蒸发的氮气冷凝回液氮, 确保磁化过程中液氮的总量保持不变, 实现氮循环. 相比于高梯度磁选设备, 超导磁选能耗低、分选强度高, 在难选弱磁性矿物分选中有着广阔的应用前景. 以往复式超导磁选机为例, 其工作流程示意图如图 8 所示. 装有磁介质的分离筒体前后各连接给料泵和出料管上, 分选前首先将筒体移至超导磁体中, 通过调节励磁电流使得超导磁体产生理想磁场强度. 待分选矿样与水混合后形成低浓度矿浆, 通过脉动泵进入分离筒体; 同时, 冲洗水泵入筒内分散矿物, 并将未吸附的无磁性矿物冲至尾矿库中, 待尾矿流澄清后, 通过电机将分离筒从超导磁体中移出, 并对筒体和磁介质进行冲洗使得磁性物自出料管中流出至精矿库, 完成一次分选流程.

将经高梯度磁选分选后的尾矿矿样直接采用超导磁选处理, 探索超导磁选分选效果. 试验采用 JS-X-100 型立式低温超导磁选机, 以介质盒 1.5 mm 钢棒作为磁介质, 磁场强度设为 4.0 T, 在矿浆中矿物质量分数为 10%、矿浆流速 $3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下进行探索试验. 在入矿 Li_2O 品位为 0.42% 前提下, 经超导磁选分选, 获得了 Li_2O 品位为 1.80%、 Li_2O 作业回收率为 44.19% 的超导磁选精矿, 可见超导磁选

表 4 高梯度磁粗选试验结果

Table 4 Test results of high-gradient magnetic rough separation

Magnetic strength/T	Product	Productivity/%	Li_2O grade/%	Li_2O operational recovery/%
1.4	Magnetic separation crude concentrate	12.53	2.10	34.54
1.5		14.83	2.08	40.59
1.6		21.38	2.03	56.79

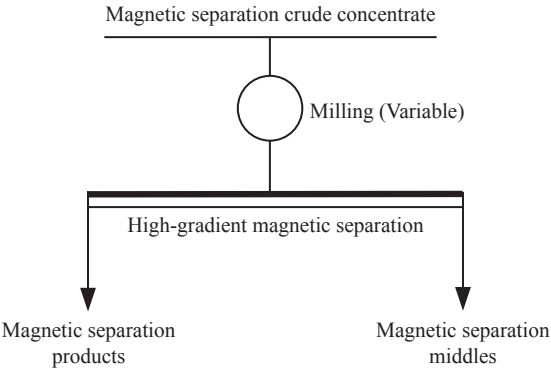


图 7 高梯度磁精选试验流程

Fig.7 Test flow for high-gradient magnetic fine separation

表 5 高梯度磁精选试验结果

Table 5 Test results of high-gradient magnetic fine separation

Milling time/min	Grinding fineness/%	Productivity/%	Li ₂ O grade/%	Li ₂ O operational recovery/%
0	81.85	63.36	2.25	71.27
0.5	88.69	66.94	2.30	76.89
1	96.12	58.95	2.65	77.57
1.5	97.04	58.82	2.67	77.63

技术可行性较高.

2.2.2 浮选试验

目前的单一类型浮选药剂各有一定局限性, 组合捕收剂在锂云母矿物表面吸附时能够发挥阴阳离子药剂间的协同作用, 具有选择性高、捕收性能好的优势, 因此采用油酸类与胺类捕收剂组合的 1#捕收剂进行锂云母浮选. 然而, 碱性条件下阴离子捕收剂(如脂肪酸类捕收剂)会在萤石表面形成半胶束吸附或生成捕收剂沉淀, 导致萤石优先

上浮, 恶化锂矿分选^[26-28]. 原矿萤石含量过高, 因此需优先脱除萤石. 同时, 矿物嵌部粒度较细, 细磨使得泥质硅酸盐矿物泥化, 产生大量细泥. 细泥历来是浮选高效分离中的一大难题, 在静电引力或范德华力的作用下, 细泥会罩盖目的矿物, 降低浮选药剂和气泡与目的矿物的作用机率, 产生优先吸附药剂等恶化现象, 因此需要增加脱泥流程, 保证浮选效率^[29-31]. 实验室试验采用沉降脱泥, 将矿浆充分搅拌后自然沉降至有明显分界线, 去除上层微细粒矿泥, 该部分质量分数为原矿的 15% ~ 20% 左右. 矿泥主要为-0.015 mm 的微细粒, 占比 95% 以上, Li₂O 品位为 0.55%.

根据原则流程, 对萤石浮选捕收剂用量进行试验研究. 采用 XFD-IV 型浮选机, 在 HS 用量分别为 250、300、350、400 g·t⁻¹ 时, 进行萤石浮选实验, 试验流程如图 9. 其中, 浮选药剂碳酸钠用量为 700 g·t⁻¹、水玻璃(代号为 SBL)用量为 100 g·t⁻¹、六偏磷酸钠用量为 50 g·t⁻¹、1#用量为 700 g·t⁻¹.

试验结果如图 10 所示, 当萤石捕收剂 HS 用量不足, CaF₂ 品位及回收率低, 表明萤石脱除不彻底, 经后续流程分选后在锂云母精矿中富集, 影响精矿品位及回收率; 而当 HS 用量过高时, 脂肪酸类药剂对锂云母发生无选择性吸附, 部分锂云母矿物进入萤石精矿中, 造成萤石精矿 Li₂O 含量大幅增加, 加大目的矿物损失. 因此, 当 HS 用量为 350 g·t⁻¹ 时, 萤石分离效果较好, 且锂云母夹带较少, 为最佳捕收剂用量条件, 此条件下锂云母浮选可以获得 Li₂O 品位为 1.15%, Li₂O 作业回收率为 24.45% 的精矿.

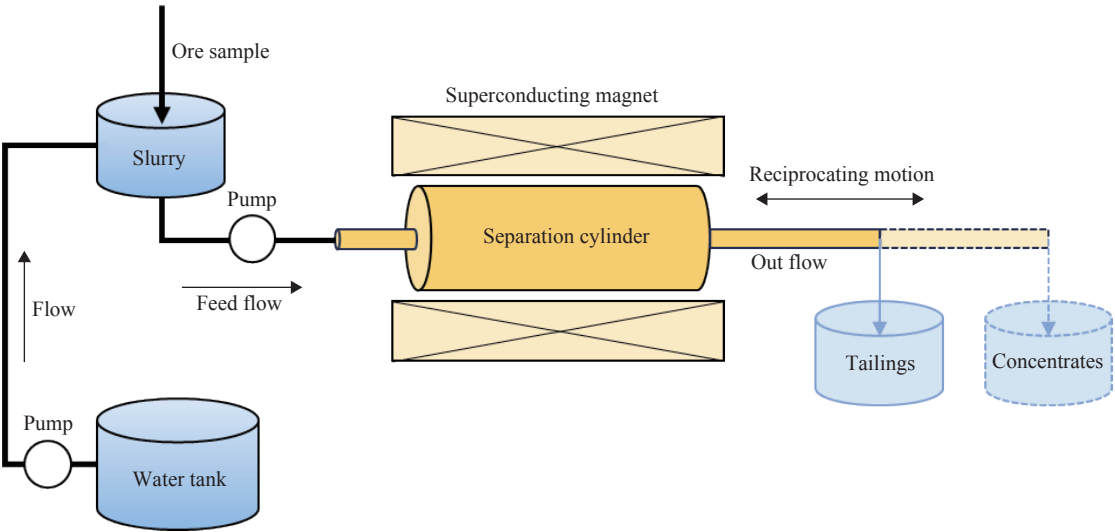


图 8 超导磁选机分选流程示意图^[25]

Fig.8 Schematic of the sorting processes in the superconducting magnetic separator^[25]

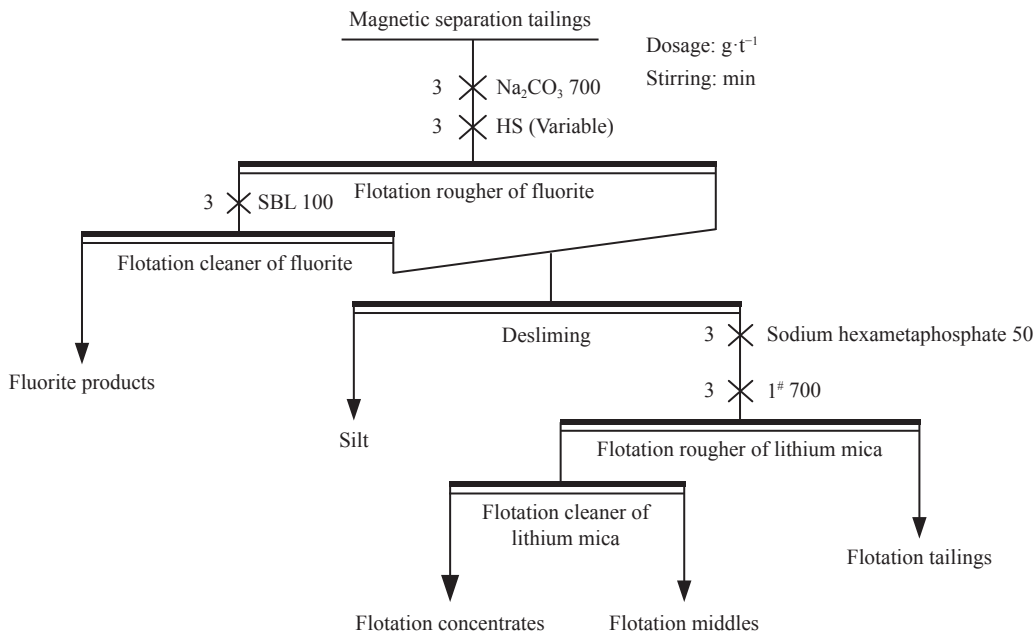


图9 萤石捕收剂用量试验流程
Fig.9 Procedure for the dosage test of fluorite collector reagent

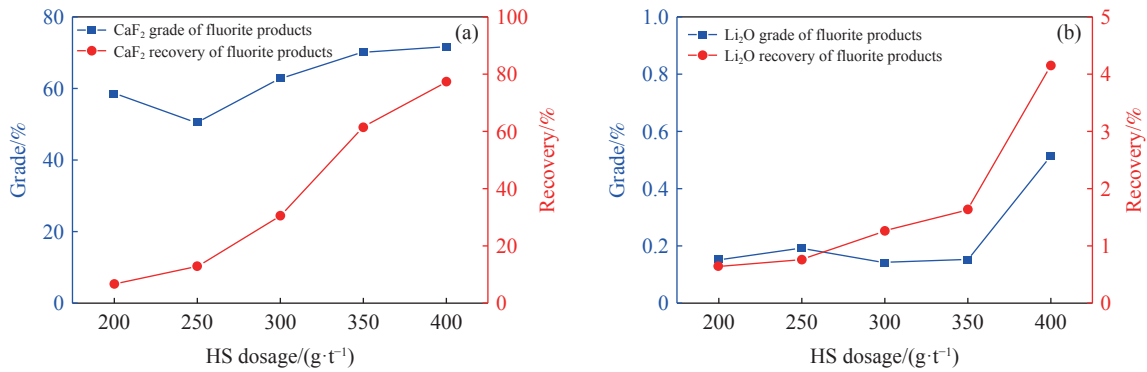


图10 萤石捕收剂用量试验结果. (a) 萤石精矿 CaF₂ 品位及回收率; (b) 萤石精矿 Li₂O 品位及回收率

Fig.10 Results of the fluorite collector reagent dosage test: (a) CaF₂ grade and recovery of fluorite products; (b) Li₂O grade and recovery of fluorite products

2.2.3 细泥及浮选精矿超导磁选试验

为提高锂资源回收利用率,采用超导磁选技术回收细泥中的锂,实现全粒级分选;将浮选作为预富集手段,对浮选精矿产品采用超导磁选技术提质,提高最终精矿品位.

将细泥进行超导磁选试验,探究超导磁选效果.通过网片、介质盒两种磁介质和3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 T的磁场强度,进行超导磁选条件试验.试验中,矿浆中矿物质量分数为10%,矿浆流速3 cm·s⁻¹,超导磁选流程如图11所示.细泥超导磁选试验结果如图12所示.

根据图中数据,钢棒作为磁介质比网片能获得更高的精矿品位,因此选用1.5 mm钢棒介质盒作为磁介质进行后续细泥试验及浮选精矿超导磁选条件试验.随着磁场强度提高,磁性微弱的锂云

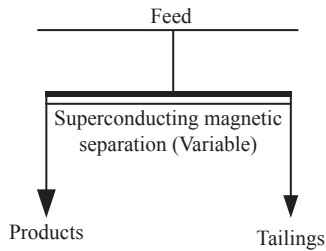


图11 超导磁选试验流程
Fig.11 Procedure for superconducting magnetic separation

母被磁选分离,精矿品位、回收率增加明显;当磁场强度超过4.0 T时,脉石矿物夹带现象严重,造成品位下降.因此综合考虑选择细泥超导磁选条件磁介质为1.5 mm钢棒介质盒,磁场强度设为4.0 T.根据细泥超导磁选结果,选用介质盒1.5 mm钢棒作为磁介质,通过同样的流程设置磁场强度

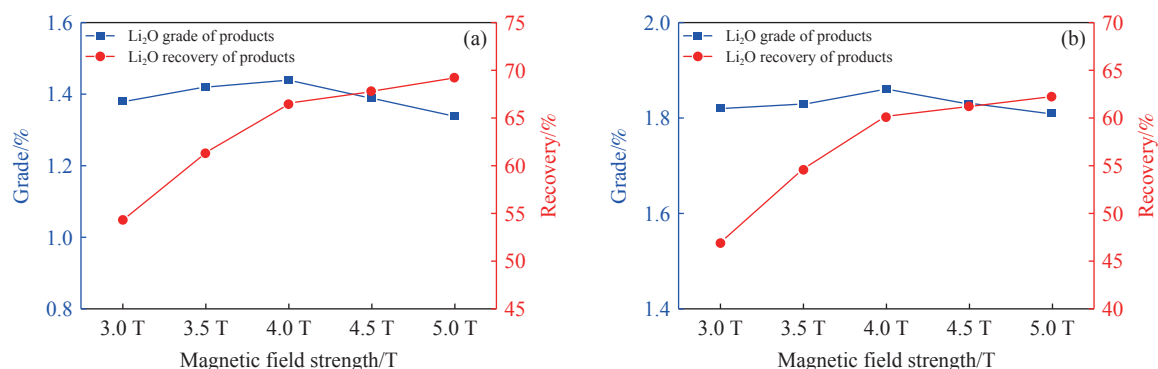


图 12 细泥超导磁选试验结果. (a) 磁介质为 4 mm×8 mm 网片; (b) 磁介质为 1.5 mm 钢棒介质盒

Fig.12 Results of superconducting magnetic separation tests on silt: (a) 4 mm×8 mm mesh as the magnetic medium; (b) 1.5 mm steel rod as the magnetic medium

为 3.0、3.5、4.0、4.5 和 5.0 T 进行浮选精矿超导磁选的条件试验, 试验结果如图 13 所示. 锂云母磁性较弱, 增加磁场强度有助于提高精矿品位及回收率, 而当磁场强度过高, 会导致脉石矿物夹带, 使得精矿品位降低. 因此, 对浮选精矿而言, 磁场强度 4.5 T 时为最佳磁选条件.

2.3 全流程开路试验

通过广泛的条件实验, 最终确定各药剂最佳用量为碳酸钠 $700 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、HS 捕收剂 $350 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、水玻璃 $100 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、六偏磷酸钠 $50 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、1#捕收剂 $700 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, 并进行全流程开路试验. 试验按照原则流程步骤, 试验流程、浮选药剂用量如图 14 所示, 其中高梯

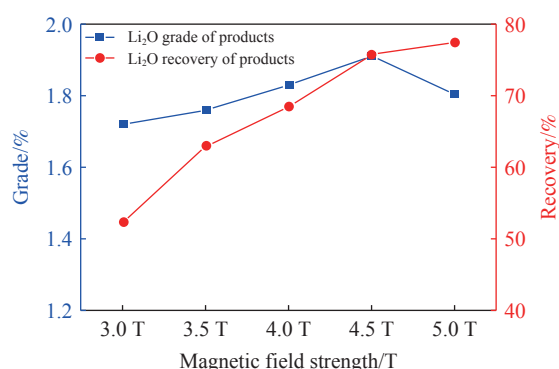


图 13 浮选精矿超导磁选试验结果

Fig.13 Results of superconducting magnetic separation tests on flotation concentrates

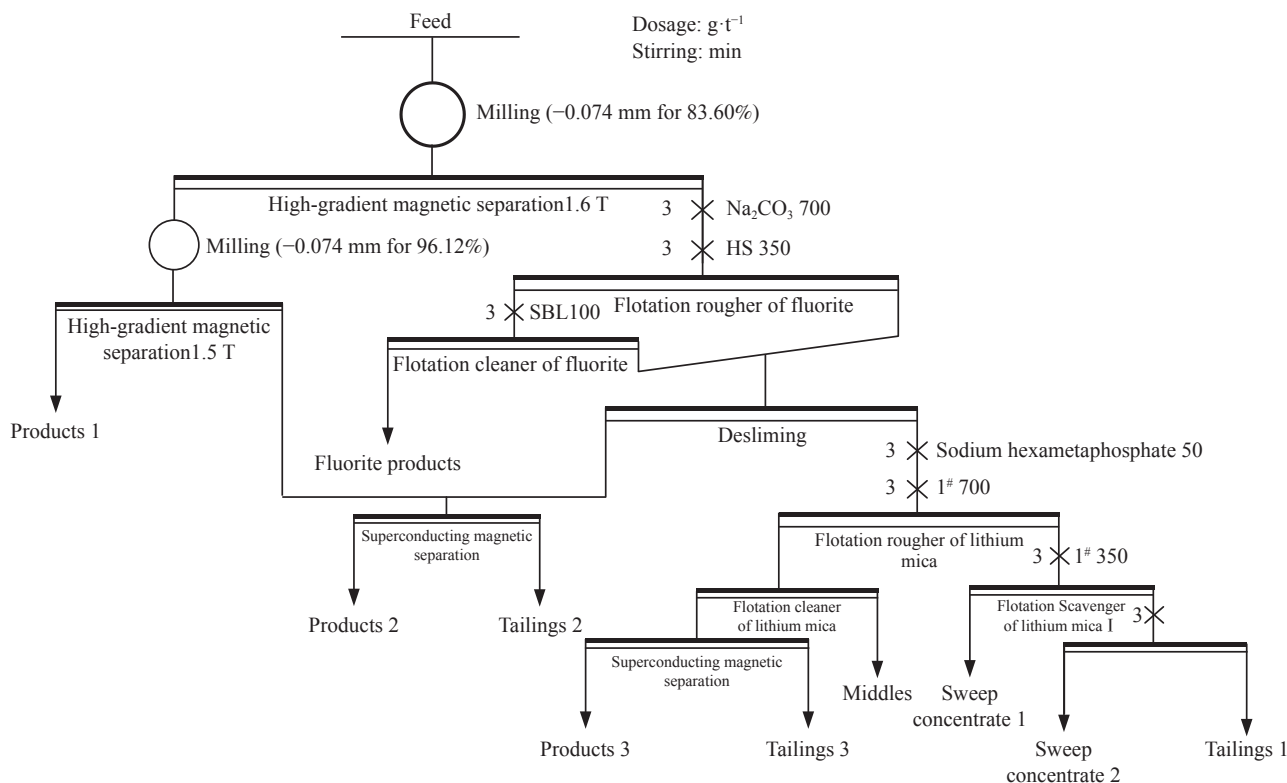


图 14 全流程开路试验流程

Fig.14 Flowchart of the full flow open circuit test

度磁中矿产率较低、细度较高, 因此与细泥混合进行超导磁选分选, 试验结果如表 6 所示. 经过全流程开路试验, 获得高梯度磁选精矿 (Li_2O 品位为 2.63%、回收率为 39.45%)、细泥与磁中矿的超导磁选精矿 (Li_2O 品位为 1.96%、回收率为 26.38%)、浮选精矿超导磁选 (Li_2O 品位为 1.81%、回收率为 8.95%) 三种精矿产品, 综合 Li_2O 回收率为 74.78%.

3 全流程闭路试验

依照开路试验流程, 全流程闭路试验采用“高梯度磁选—磁精再磨再选—萤石浮选—锂云母脱泥浮选—超导磁选”工艺, 浮选中矿顺序返回, 其中浮选药剂六偏磷酸钠用量降至 $40 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$, 1#捕收剂用量降至 $600 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$. 试验具体流程为: 原矿磨细至 -200 目 (-0.074 mm) 粒级占 83.6% 后直接进入高梯度磁选, 粗精矿再磨至 -200 目粒级占 96.12% 后进行高梯度磁选精选, 获得高梯度磁选精矿. 磁中矿与细泥产品一同进行超导磁选提质, 而高梯度磁尾矿进行萤石浮选, 流程设为“一粗一精”, 分选后的矿浆合并脱泥后进行锂云母浮选, 流程设为

表 6 全流程开路试验结果

Table 6 Results of the full flow open circuit test			
Products	Productivity/%	Li_2O grade/%	Li_2O recovery/%
Products 1	11.29	2.63	39.45
Products 2	10.13	1.96	26.38
Products 3	3.57	1.81	8.59
Middles	5.50	0.62	4.53
Sweep concentrate 1	8.45	0.47	5.28
Sweep concentrate 2	6.98	0.36	3.34
Fluorite products	19.51	0.15	3.89
Tailings 1	8.45	0.12	1.35
Tailings 2	18.57	0.17	4.19
Tailings 3	7.55	0.30	3.01

“一粗一精两扫”, 中矿产品均顺序返回前一流程, 浮选精矿进入超导磁选进行提质. 闭路试验流程图如图 15 所示, 试验结果如表 7 所示. 最终获得精矿 Li_2O 品位分别为 2.63%、1.97%、1.73% 的三种精矿产品, 综合精矿 Li_2O 品位和回收率分别为 2.22%、77.62%.

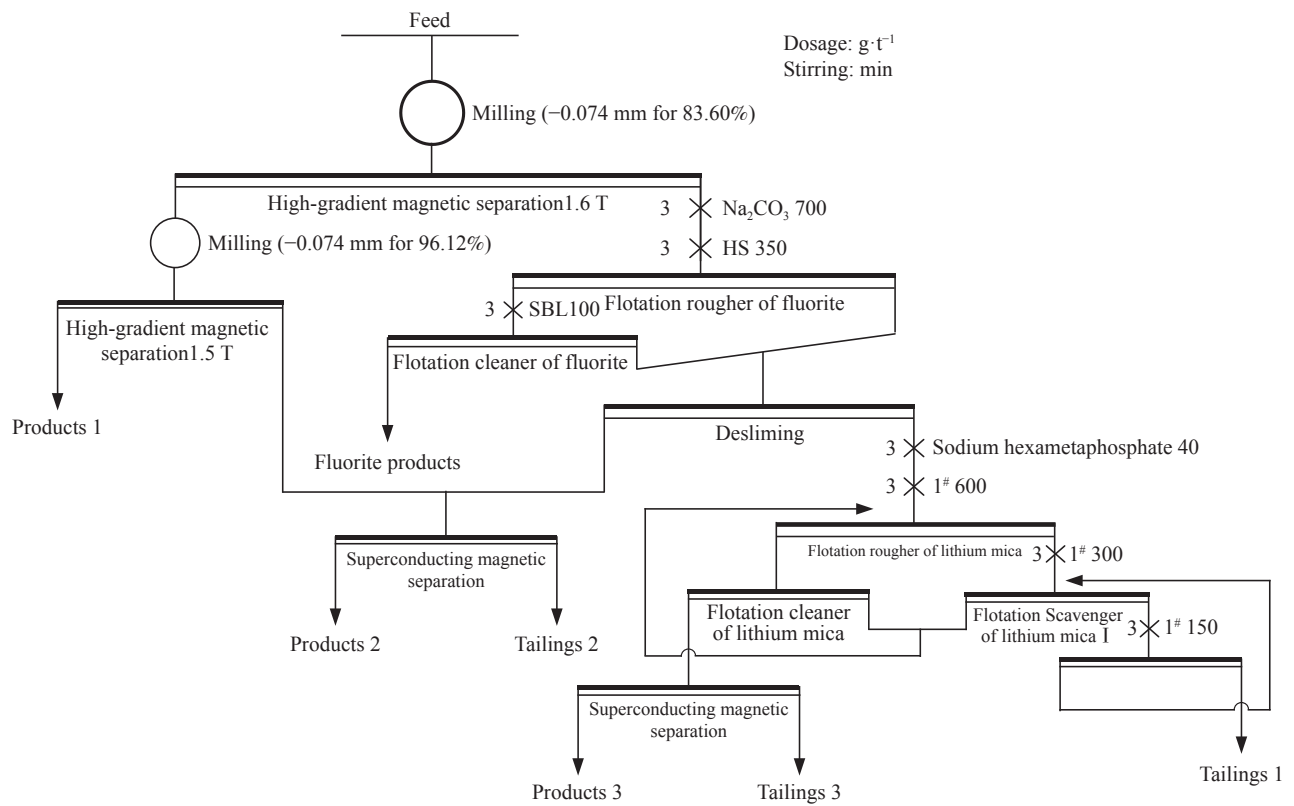


图 15 闭路试验流程图

Fig.15 Flowchart of the closed-circuit test

4 结论

根据以上高泥锂云母矿工艺矿物学和选矿分

离研究, 设计出适用于该类型锂云母矿的磁浮联合全粒级分离工艺, 并得到如下结论:

表 7 闭路试验结果

Table 7 Results of the closed-circuit test			
Products	Productivity/%	Li ₂ O grade/%	Li ₂ O recovery/%
Products 1	11.71	2.63	40.39
Products 2	10.08	1.97	26.07
Products 3	4.92	1.73	11.16
Tailings 1	23.21	0.32	9.69
Tailings 2	18.85	0.17	4.20
Tailings 3	11.87	0.30	4.67
Fluorite products	19.37	0.15	3.82
Consolidated products of lithium mica	26.70	2.22	77.62
Consolidated tailings of lithium mica	53.93	0.26	18.56

(1) 研究矿石来自湖南界牌岭某锂云母矿, 主要含锂矿物为含铁的多硅锂云母, 有弱磁性, 其质量分数为 21.43%, 脉石矿物主要为萤石、石英、白云母、黄玉, 同时有占比 10% 以上的高岭石等易泥化矿物。锂云母与其他矿物紧密嵌连, 经磨矿处理后, -800 目粒级占比 39.55%、Li₂O 分布率 40.20%, 为高细泥含量的锂云母矿。

(2) 弱磁性高泥量的锂云母矿石无法采用常规的磁选或浮选实现有效分选, 而超导磁选技术具有高强度背景磁场, 且不受粒级限制, 能够应用于该类型难选锂云母。细泥原 Li₂O 品位为 0.52%, 经超导磁选处理后, 在磁场强度 4.0 T、磁介质为介质盒 1.5 mm 钢棒条件下, 获得 Li₂O 品位为 1.86%、作业回收率为 60.16% 的磁选精矿; 浮选精矿在磁场强度 4.5 T、磁介质为介质盒 1.5 mm 钢棒条件下, Li₂O 品位自 0.75% 提升至 1.91%, 作业回收率为 75.80%。

(3) 对于复杂的高泥锂云母, 磁性较强的铁锂云母采用高梯度磁选分离, 弱磁性的含铁多硅锂云母采用浮选-超导磁选联合分离。通过“高梯度磁选—脱萤石浮选—锂云母浮选—超导磁选”全粒级分离工艺, 在磨矿细度为-200 目占比为 83.6% 条件下进行高梯度磁选, 磁尾矿经脱萤石脱泥后, 以 1[#]阴阳离子组合捕收剂 (700 g·t⁻¹) 为锂云母捕收剂, 六偏磷酸钠 (40 g·t⁻¹) 为抑制剂进行浮选, 浮选精矿通过超导磁选 (4.5 T) 提质, 细泥与高梯度磁中矿通过超导磁选 (4.0 T) 分离富集, 最终获得 Li₂O 品位分别为 2.63%、1.73%、1.97% 的精矿产品, 其回收率分别为 40.39%、11.16%、26.07%, 精矿 Li₂O 综合品位为 2.22%、回收率 77.62%。

参 考 文 献

[1] Wang H, Huang L, Bai H Y, et al. Types, distribution, development and utilization of lithium mineral resources in China: Review and perspective. *Geotectonica Metallog*, 2022, 46(5): 848 (王核, 黄亮, 白洪阳, 等. 中国锂资源的主要类型、分布和开发利用现状: 评述和展望. *大地构造与成矿学*, 2022, 46(5): 848)

[2] Lou F S, Xu Z, Huang H, et al. Geological characteristics and prospecting significance of low grade super large granite mica-type lithium deposits in Jiangxi Province. *J East China Univ Technol (Nat Sci)*, 2023, 46(5): 425 (楼法生, 徐喆, 黄贺, 等. 江西低品位超大型花岗岩云母型锂矿地质特征及找矿意义. *东华理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 46(5): 425)

[3] Yang R J, Lu T T, Zhang J L, et al. Evaluation and comparison of the physical and electrochemical properties of lithium-ion battery separators. *Chin J Eng*, 2024, 46(1): 73 (杨润杰, 卢婷婷, 张家靓, 等. 锂离子电池隔膜物理及电化学性能评价及对比. *工程科学学报*, 2024, 46(1): 73)

[4] Li J K, Liu X F, Wang D H. The metallogenetic regularity of lithium deposit in China. *Acta Geol Sin*, 2014, 88(12): 2269 (李建康, 刘喜方, 王登红. 中国锂矿成矿规律概要. *地质学报*, 2014, 88(12): 2269)

[5] Guo C L, Zhang B W, Zheng Y, et al. Granite-type lithium deposits in China: Important characteristics, metallogenic conditions, and genetic mechanism. *Acta Petrol Sin*, 2024, 40(2): 347 (郭春丽, 张斌武, 郑义, 等. 中国花岗岩型锂矿床: 重要特征、成矿条件及形成机制. *岩石学报*, 2024, 40(2): 347)

[6] Liu L J, Wang D H, Liu X F, et al. The main types, distribution features and present situation of exploration and development for domestic and foreign lithium mine. *Geol China*, 2017, 44(2): 263 (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. *中国地质*, 2017, 44(2): 263)

[7] Luo X P, Yang Z Z, Zhang Y B, et al. Mineralogical characteristics and determination of mineral processing principle process of lepidolite ore in Yichun. *Chin J Rare Met*, 2023, 47(10): 1398 (罗仙平, 杨志兆, 张永兵, 等. 宜春锂云母矿物学特征与选矿原则工艺的确定. *稀有金属*, 2023, 47(10): 1398)

[8] Richard D, Feng G T. Industrial applications of superconducting magnetic separation technology. *J Metallic Ore Dressing Abroad*, 1999, 36(9): 19 (理查德 D, 冯桂婷. 超导磁选技术的工业应用. *国外金属选矿*, 1999, 36(9): 19)

[9] Zhou B B. *Study on Phosphorus Removal by Superconducting Magnetic Adsorption Separation Technology Based on Ferric Hydroxide* [Dissertation]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2017 (周宾宾. 基于羟基氧化铁的超导磁吸附分离技术除磷研究[学位论文]. 抚州: 东华理工大学, 2017)

[10] Li B. Status of superconducting magnetic separation in the minerals industry. *J Modern Mining*, 1994(21): 6

- (李彪. 矿物工业中超导磁选的现状. 国外选矿快报, 1994(21): 6)
- [11] Shao L J. *Geologic Metallogenetic Characteristics of Granitic Rare Metal Deposits in Nanling and Neighboring Areas*. Beijing: Geological Publishing House, 2011
(邵力军. 南岭及邻区花岗岩型稀有金属矿床地质成矿特. 北京: 地质出版社, 2011)
- [12] Zheng Y, Guo C L, Xu Y M, et al. Highly fractionated granite and Li-Nb-Ta rare metal mineralization in Hunan Province. *Land Resour Her*, 2023, 20(4): 1
(郑义, 郭春丽, 许以明, 等. 湖南高分异花岗岩与锂铌钽稀有金属成矿. 国土资源导刊, 2023, 20(4): 1)
- [13] Huang X E, Xu Z H. Metasomatism of Jiangxi Yashan granite body and metallogenic relationship between it and rare metals. *Jiangxi Nonferrous Met*, 2005, 19(4): 1
(黄小娥, 徐志华. 江西雅山花岗岩体交代作用及其与稀有金属的成矿关系. 江西有色金属, 2005, 19(4): 1)
- [14] Li J, Zhong J W, Yu Y, et al. Insights on magmatism and mineralization from micas in the Xihuashan granite, Jiangxi Province, South China. *Geochimica*, 2013, 42(5): 393
(李洁, 钟军伟, 于洋, 等. 赣南西华山花岗岩的云母成分特征及其对岩浆演化与成矿过程的指示. 地球化学, 2013, 42(5): 393)
- [15] Li F C, Zhu J C, Jin Z D. Genetic interpretation of li-f-rich rare metal-bearing granites in South China. *Miner Depos*, 2000, 19(4): 376
(李福春, 朱金初, 金章东. 华南富锂氟含稀有金属花岗岩的成因分析. 矿床地质, 2000, 19(4): 376)
- [16] Qiu R Z, Zhou S, Chang H L, et al. The evolution of li-bearing micas from xianghualing granites and their ore-prospecting significance in Hunan. *J Guilin Univ Technol*, 1998(2): 145
(邱瑞照, 周肃, 常海亮, 等. 湖南香花岭花岗岩含锂云母类演化及其找矿意义. 桂林工学院学报, 1998(2): 145)
- [17] Korbel C, Filippova I V, Filippov L O. Froth flotation of lithium micas—A review. *Miner Eng*, 2023, 192: 107986
- [18] Hu S X, Cao X Y, Yan Z F, et al. Compositional evolution and distribution of mica in lithium-niobium-tantalum-bearing altered granites in South China (an example from the 414 mine). *J Guilin Univ Technol*, 1983(4): 1
(胡受奚, 曹晓云, 严正富, 等. 华南含锂-铌-钽交代蚀变花岗岩中云母的成份演化和分布(以 414 矿为例). 桂林冶金地质学院学报, 1983(4): 1)
- [19] Wang H N, Liu F L, Ji L, et al. Petrology, geochemistry and metamorphic evolution of Lancang Group in the Changning-Menglian complex belt and its implications on the tectonic evolution of the Paleo-Tethys. *Acta Petrol Sin*, 2019, 35(6): 1773
(王慧宁, 刘福来, 冀磊, 等. 昌宁-孟连杂岩带澜沧岩群的岩石学、地球化学和变质演化及其对古特提斯构造演化的启示. 岩石学报, 2019, 35(6): 1773)
- [20] Gong Y, Lin S N. Characteristics of regional metamorphic rocks and metamorphism in the Sanbao area of Cenxi, Guangxi, China. *J Natural Resources of the South*, 2022(5): 33
(龚云, 凌绍年. 广西岑溪三堡地区区域变质岩及变质作用特征. 南方自然资源, 2022(5): 33)
- [21] Stadtmuller A A, Yang Y. Development of superconducting magnetic separation. *J Metallic Ore Dressing Abroad*, 1990(2): 19
(Stadtmuller A A, 杨桦. 超导磁选的发展. 国外金属矿选矿, 1990(2): 19)
- [22] Lv Z H, Wei M, Wu D Y, et al. Experimental study on improving the quality of Zinnwaldite. *China Min Mag*, 2012, 21(4): 98
(吕子虎, 卫敏, 吴东印, 等. 提高铁锂云母精矿产品质量的试验研究. 中国矿业, 2012, 21(4): 98)
- [23] Zhao L M. *Experimental Study on Superconducting Magnetic Separation-flotation Recovery of Copper and Molybdenum Secondary Resources in Xiaomiaoling, Luanchuan* [Dissertation]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020
(赵立民. 栾川小庙岭铜钼二次资源超导磁分离-浮选回收试验研究[学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2020)
- [24] Watterson J H P, Fan B. Status of superconducting magnetic separation in the minerals industry. *J Metallic Ore Dressing Abroad*, 1995(12): 17
(Watterson J H P, 凡播. 矿物工业超导磁选现状. 国外金属矿选矿, 1995(12): 17)
- [25] Yuan Z T, Zhao X, Lu J W, et al. Innovative pre-concentration technology for recovering ultrafine ilmenite using superconducting high gradient magnetic separator. *Int J Min Sci Technol*, 2021, 31(6): 1043
- [26] Huang K, Ai G H, Wang H, et al. Research progress and development trend of associated fluorite ore flotation. *Copp Eng*, 2023(3): 134
(黄凯, 艾光华, 王皓, 等. 伴生型萤石矿浮选研究进展及发展趋势. 铜业工程, 2023(3): 134)
- [27] Zhao G J, Gu K H, Xia D W, et al. Flotation behavior and surface properties of spent lithium-ion battery electrode materials. *Chin J Eng*, 2024, 46(1): 97
(赵光金, 谷昆泓, 夏大伟, 等. 废旧锂电池电极材料浮选行为及表面性质. 工程科学学报, 2024, 46(1): 97)
- [28] Wei D, Li Z L, Li J, et al. Research status of fatty acid collectors for flotation of oxide ore at ambient temperature. *Nonferrous Met (Miner Process Sect)*, 2023(2): 161
(韦迪, 李智力, 李进, 等. 氧化矿常温浮选脂肪酸类捕收剂的研究现状. 有色金属(选矿部分), 2023(2): 161)
- [29] Chang Z Y, Li Y J, Shen Z C, et al. Advancements in the application and mechanism of fine-grained mineral flotation collectors. *Chin J Eng*, 2023, 45(11): 1807
(常自勇, 李玉娇, 沈政昌, 等. 微细粒矿物浮选捕收剂的应用及其机理研究进展. 工程科学学报, 2023, 45(11): 1807)
- [30] Gu G H, Li Q K, Wu L D, et al. Progress in research of micro-fine mineral flotation technology in terms of grinding, pulping and separation system. *Min Metall Eng*, 2023, 43(2): 40
(顾帼华, 李青柯, 巫鑫东, 等. 微细粒矿物浮选技术在磨矿-调浆-分选体系的研究进展. 矿冶工程, 2023, 43(2): 40)
- [31] Sun Z J, Wu X Q, Li C B, et al. A summary of high content slime ore flotation. *Nonferrous Met (Miner Process Sect)*, 2020(1): 59
(孙志健, 吴熙群, 李成必, 等. 高含泥矿石浮选综述. 有色金属(选矿部分), 2020(1): 59)