

川西九龙地区低品位铍矿选矿实验

邓伟, 徐妍博

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 自然资源部战略性矿产综合利用工程技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘要:这是一篇矿物加工工程领域的文章。铍有“超级金属”和“尖端金属”之称, 被列为我国关键性和战略性矿产资源。绿柱石是铍金属的重要来源, 但由于原矿品位低和受选矿技术的限制, 低品位绿柱石的可利用性难题至今未能得到解决, 因此本文对川西低品位铍矿进行选矿实验研究。本文采用自主研发的新型高效的无机组合活化剂 MD-2 以及螯合捕收剂 ST-12, 针对九龙地区 BeO 品位 0.089% 的原矿, 在磨矿细度-0.074 mm 含量 89.1% 的条件下, 经“一次粗选、一次扫选、六次精选”的浮选闭路实验, 获得了 BeO 品位 4.09%、BeO 回收率 89.60% 的铍精矿。闭路浮选铍精矿经磁场强度为 0.8 T 的一段强磁选后, 可将 BeO 品位由 4% 提高到 5% 以上, 达到合格铍精矿品位要求, 且 BeO 作业回收率较高, 达到了 87.08%, 技术指标良好。本次实验开发出的“浮选富集-磁选提质”选矿整体技术, 最终获得精矿 BeO 品位为 5.47%, BeO 回收率为 78.09%。本研究成果可为该矿以及同类矿产资源的开发利用提供重要的技术支撑。

关键词: 铍; 绿柱石; 矿物加工工程; 工艺技术; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.016

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 04-0103-11

铍(Be)作为稀有金属元素, 是最轻的碱土金属, 被广泛应用于航空航天、核能、国防、尖端材料等行业, 被誉为“超级金属”和“尖端金属”^[1,2], 也因此被列为关键性和战略性矿产资源, 已然成为资源争夺的世界性焦点^[3]。金属铍的主要来源是绿柱石, 其次是羟硅铍石^[4,5]。我国铍资源虽然较为丰富, 位居世界第四位, 但新探明的铍矿品位较低, 且与其他矿物分离难度大, 因此铍的原料供应始终面临着较大风险^[6]。因此, 研究低品位绿柱石的高效选别技术对于铍金属的提取有重大意义。目前国内外对绿柱石的选矿方法有浮选法、磁选法、重选法以及化学处理法等, 其中, 浮选法和磁选法应用最广泛^[7]。

浮选法是目前绿柱石选矿的主要方法, 在绿柱石浮选前, 需要加酸或碱对矿石进行预处理, 即酸法和碱法工艺流程, 这不仅可以消除矿物表面污染, 还可选择性溶蚀表面的硅氧键, 使

Be²⁺暴露, 从而强化绿柱石浮选^[8]。酸法工艺流程是先用氢氟酸或氟化钠+硫酸处理, 活化绿柱石, 再添加捕收剂浮选绿柱石。根据浮选绿柱石的顺序不同, 酸法流程分为混合浮选和优先浮选两种工艺流程^[9]。绿柱石碱法浮选流程先采用氢氧化钠处理入选矿石, 再进行磨矿或浮选, 之后在 pH 值 8~8.5 的条件下, 使用脂肪酸类捕收剂浮选分离绿柱石和脉石矿物^[10]。随着铍矿产资源开发利用的深入, 浮选法是今后处理细粒嵌布绿柱石矿的最重要的技术手段。

磁选法是从绿柱石精矿中除去铁杂质, 提高铍精矿品位的一种方法。实际生产中, 与绿柱石伴生的石榴子石、黑云母、白云母、电气石、绿泥石等脉石矿物的可浮性与绿柱石相近, 仅靠浮选方法, 往往难于使这些脉石矿物与绿柱石有效分离, 但是, 这些脉石矿物均为弱磁性矿物, 用磁选方法就可以将脉石矿物从绿柱石精矿中分选

收稿日期: 2023-06-13

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(DD20230039); 四川省重点研发项目(2022YFS0455); 国家重点研发计划青年科学家项目(2021YFC2900800)

作者简介: 邓伟(1983-), 男, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事选矿工艺技术及综合利用研究。

出来,达到提高绿柱石精矿质量的目的。

当绿柱石伴生铌、钽、钨矿和锡石时,由于其他矿物比重较大,采用重选可以实现铌矿物的分离。重介质选矿法是用重液四溴乙烷进行绿柱石与石英、长石的分离,但是四溴乙烷对人体和环境有害,因此没有被广泛应用^[9]。

根据前人的研究成果,本次选矿实验的思路初步定为:先浮选富集,再磁选提质。考虑到酸法浮选基本要用到含氟类有毒有害药剂,因此,本次实验浮选工艺优先考虑碱法,并进行了大量

的浮选探索实验。

1 实验原料

1.1 试样性质

本次实验样品来自川西九龙县铌矿,试样化学组成见表1。由表1可知,矿石中可供工业利用的元素为铌,伴生有价元素主要是铌钽、铷和锡,其中 $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 品位为0.0092%,可考虑综合回收。Sn品位仅达到锡的边界品位,未达到锡的最低工业品位,可作为伴生组份综合回收^[11-12]。

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

BeO	Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Sn	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Rb ₂ O	Cs ₂ O
0.089	0.037	0.0052	0.0040	0.079	74.90	0.042	13.45	0.29	5.30	3.70	0.16	0.17	0.0092

矿石中主要的铌矿物为绿柱石;铌钽矿物类型为铌铁矿-钽铁矿系列,细晶石等,含量极微;锡矿物主要为锡石。主要的脉石矿物为石英,长石和云母。长石根据其成分,分为钠长石和钾长石。云母类中绝大多数为白云母,其中有极微量

的金云母、铁锰云母。另外还有微量-极微量的磷灰石、锆石、锰铝榴石、角闪石、萤石、铁锰类矿物、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、高岭石、黄铜矿、氟碳铈矿、锂辉石、硅铍石、伊利石、重晶石等,矿物含量见表2。

表2 矿石的矿物含量/%
Table 2 Mineral contents of ore

钠长石	钾长石	石英	云母类	绿柱石	磷灰石	锡石	锰铝榴石	闪石	萤石	铁锰氧化物	其他微量矿物
32.10	28.29	31.17	6.56	0.80	0.12	0.06	0.35	0.08	0.03	0.10	0.34

矿石中 BeO 主要分布在绿柱石中,是选矿回收的主要目标。矿石中伴生 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 达到伴生组份综合回收的参考工业指标 $(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_5 \geq 0.007\% \sim 0.01\%$,铌钽主要赋存在铌钽铁矿系列、细晶石矿物中,少量以锡铌(锰)钽矿形式存在。

1.2 实验设备

本次实验的主要设备有 XMQ-Φ240 mm×90 mm 型球磨机、XMB-50 三辊四筒棒磨机、XCSQ-50 mm×70 mm 型湿式强磁选机、XFD 8.0 L、3.0 L、1.5 L、1.0 L 和 0.5 L 挂槽浮选机等。

2 实验研究

2.1 浮选探索实验

绿柱石的碱法浮选与锂辉石的碱法浮选类似,目前一般是采用“两碱两皂”法,即 Na_2CO_3 、NaOH 作调整剂,氧化石蜡皂和环烷酸皂作捕收剂,同时加入 CaCl_2 或 FeCl_3 等作活化剂。本次探索实验进行了各种常规药剂以及多种新药剂的对

比研究,其中 MD-2 为自主研发的组合活化剂,ST-8、ST-12 分别为自主研发的新型组合捕收剂和螯合捕收剂,此三种药剂均以来源广泛的天然化合物为原料,通过药剂改性及复混复配,具有无毒无害、性价比高、工业应用便捷等优点,对铌矿具有较好浮选效果。实验流程见图1,实验结果见表3。

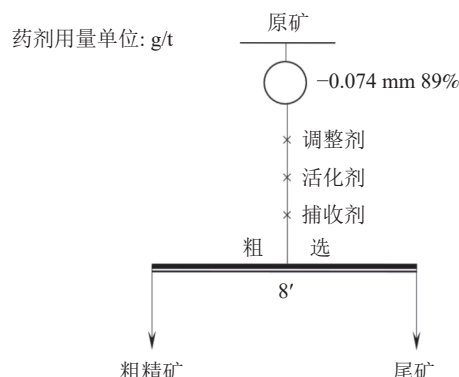


图1 浮选探索实验流程

Fig.1 Process of flotation exploration test

表 3 浮选探索实验结果

Table 3 Test results of flotation exploration				
药剂种类 及用量/(g/t)	产品名称	产率/%	BeO 品位/%	BeO回收 率/%
Na ₂ CO ₃ 1000	粗精矿	12.97	0.34	49.84
NaOH 700	尾矿	87.03	0.051	50.16
CaCl ₂ 80	原矿	100.00	0.088	100.00
731+环烷酸皂 1000	粗精矿	9.87	0.31	33.63
Na ₂ CO ₃ 1000	尾矿	90.13	0.067	66.37
NaOH 700	原矿	100.00	0.091	100.00
CaCl ₂ 80	粗精矿	11.81	0.31	43.00
油酸钠 1000	尾矿	88.19	0.055	57.00
Na ₂ CO ₃ 1000	原矿	100.00	0.085	100.00
NaOH 700	粗精矿	11.85	0.48	67.48
FeCl ₃ 200	尾矿	88.15	0.0311	32.52
731+环烷酸皂 1000	原矿	100.00	0.084	100.00
Na ₂ CO ₃ 1000	粗精矿	10.75	0.66	78.71
NaOH 700	尾矿	89.25	0.0215	21.29
MD-2 150	原矿	100.00	0.090	100.00
ST-8 1000	粗精矿	11.20	0.71	91.89
Na ₂ CO ₃ 1000	尾矿	88.80	0.0079	8.11
NaOH 700	原矿	100.00	0.086	100.00
MD-2 150				
ST-12 1000				

由表 3 可知，采用常规药剂制度，粗精矿品位和回收率均较低；采用项目组已研发的组合捕收剂 ST-8，能有效提高粗精矿品位和回收率；活化剂改为 MD-2 后，粗精矿品位和回收率能进一步提高；将捕收剂改为新研发的 ST-12 后，又能在上述基础上，大幅度提高粗精矿品位和回收率，且此时粗选回收率已达到 90% 以上，说明 MD-2 和 ST-12 是该矿碱法浮选时良好的选择性药剂，下一步将开展 Na₂CO₃、NaOH、MD-2 以及 ST-12 这四种药剂的详细浮选实验研究。

2.2 浮选条件实验研究

浮选条件实验中，首先研究了粗选条件实验，包括磨矿细度实验、Na₂CO₃ 用量实验、矿浆 pH 条件实验、活化剂 MD-2 用量实验、捕收剂 ST-12 用量实验及浮选时间实验，在此基础上研究了精选药剂用量实验。磨矿细度及粗选浮选剂用量条件实验流程均为一次粗选，实验流程见图 2。

2.2.1 磨矿细度实验

矿石中矿物的解离，是任何选矿方法在选别之前必需解决的最关键的问题^[13]。该矿磨矿细度的选择应该以铍的指标为主，在确保铍回收的前提下，适当地选择粗的磨矿细度，降低选矿成本。

实验固定条件：Na₂CO₃ 用量 1000 g/t（加入磨机），NaOH 用量 700 g/t，活化剂 MD-2 用量

150 g/t，捕收剂 ST-12 用量 1000 g/t。变更磨矿细度，实验结果见图 3。

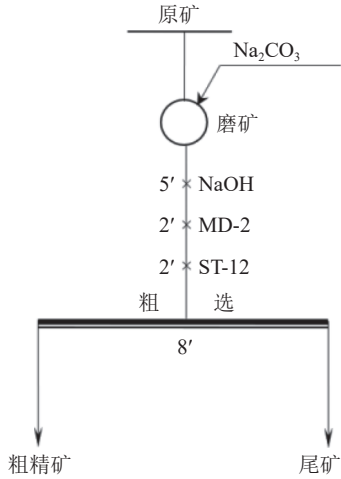


图 2 粗选条件实验流程

Fig.2 Process of roughing condition test

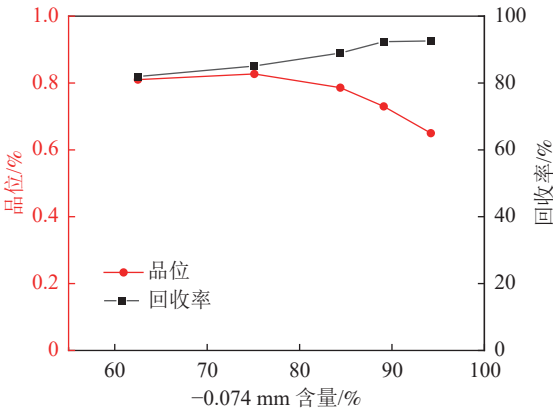


图 3 磨矿细度对品位和回收率的影响

Fig.3 Effect of grinding fineness on grade and recovery

由图 3 可知，随着磨矿细度的增加，粗精矿产率及回收率逐渐提高，BeO 品位逐渐降低，当磨矿细度-0.074 mm 含量超过 89.1% 后，粗精矿回收率提高幅度不明显，综合考虑指标和成本，粗选磨矿细度暂定为-0.074 mm 含量 89.1%。

2.2.2 Na₂CO₃ 用量实验

Na₂CO₃ 是绿柱石浮选常用的调整剂，主要用于调节绿柱石浮选矿浆的 pH 值和擦洗绿柱石表面的杂质污染。根据经验，Na₂CO₃ 宜直接加入球磨机，其目的是强化擦洗强度和延长擦洗时间。

实验固定条件：磨矿细度-0.074 mm 含量占 89.1%，NaOH 用量 700 g/t，活化剂 MD-2 用量 150 g/t，捕收剂 ST-12 用量 1000 g/t。变更 Na₂CO₃ 用量进行实验，实验结果见图 4。

由图 4 可知，随着 Na₂CO₃ 用量增加，粗精矿 BeO 品位逐渐提高，产率和回收率逐渐降低，

且 Na_2CO_3 用量较低时, 浮选现象表现为泡沫多和空, 综合考虑品位、回收率及浮选现象, 粗选 Na_2CO_3 用量以 800 g/t 为宜, 此时粗精矿 BeO 品位为 0.71%、回收率为 92.84%, 继续增加用量, 品位提高幅度不明显。

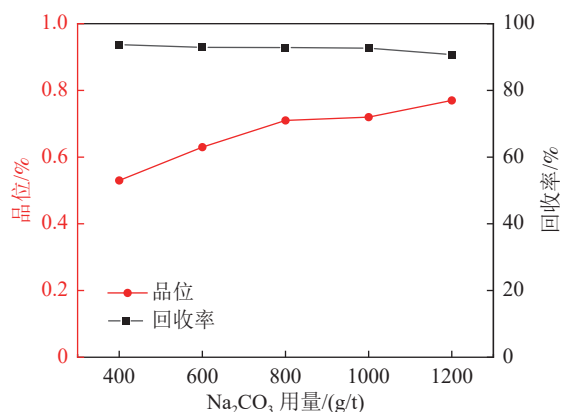


图4 Na_2CO_3 用量对品位和回收率的影响
Fig.4 Effect of Na_2CO_3 dosage on grade and recovery

2.2.3 pH 条件实验

矿浆 pH 值对浮选作用具有显著影响, NaOH 是绿柱石浮选常用的调整剂, 不仅可以调节矿浆的 pH 值, 还可以与矿浆中的硅酸盐矿泥生成一定量的“自生水玻璃”, 这些自生水玻璃本身就是一种无机调整剂, 可提高绿柱石的选择性。

实验固定条件: 磨矿细度 -0.074 mm 含量占 89.1%, Na_2CO_3 用量 800 g/t, 活化剂 MD-2 用量 150 g/t, 捕收剂 ST-12 用量 1000 g/t。变更 NaOH 用量进行实验, pH 与 BeO 品位、回收率的关系结果见图 5。

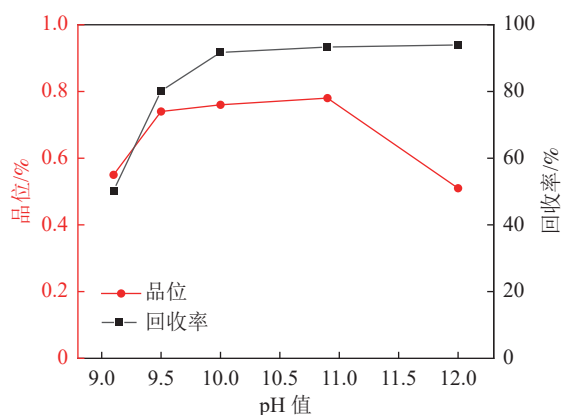


图5 pH 值对品位和回收率的影响
Fig.5 Effect of pH value on grade and recovery

由图 5 可知, NaOH 对浮选指标的影响非常明显, 随着浮选 pH 逐渐升高, 粗精矿回收率显著提高, BeO 品位先升后降, 在矿浆 pH 值为 10.9 时,

粗精矿 BeO 品位最高, 达 0.78%, 继续增加 NaOH 用量, 回收率虽然略有增加, 但是粗精矿 BeO 品位降低明显, 因此, 确定粗选 pH 值为 10.9, 此时 NaOH 用量为 900 g/t。

2.2.4 MD-2 用量实验

MD-2 为一种无机的组合活化剂, 是一种易溶于水的粉末状药剂, 无毒无害、绿色环保, 且价格较低、工业应用方便。

实验固定条件: 磨矿细度 -0.074 mm 含量占 89.1%, Na_2CO_3 用量 800 g/t, NaOH 用量 900 g/t, 捕收剂 ST-12 用量 1000 g/t。变更 MD-2 用量进行实验, 结果见图 6。

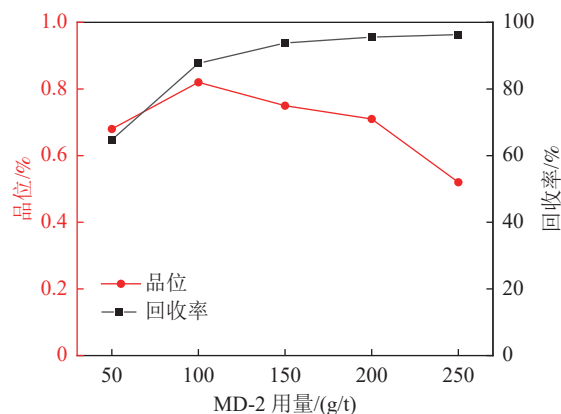


图6 MD-2 用量对品位和回收率的影响
Fig.6 Effect of MD-2 dosage on grade and recovery

由图 6 可知, MD-2 对浮选指标的影响也非常明显, 随着其用量的增加, 粗精矿回收率显著提高, BeO 品位先升后降, 综合考虑品位和回收率, 粗选 MD-2 用量以 200 g/t 为宜, 此时粗精矿 BeO 品位为 0.71%、回收率为 95.56%, 继续增加用量, 回收率虽略有提高, 但品位降低明显。

2.2.5 ST-12 用量实验

ST-12 为一种螯合捕收剂, 是一种膏状药剂, 也是一种环保型药剂, 同时该药剂的选择性捕收能力、抗泥化以及水质适应性等与常规药剂相比, 都有较大幅度提高。实验固定条件: 磨矿细度 -0.074 mm 含量占 89.1%, Na_2CO_3 用量 800 g/t, NaOH 用量 900 g/t, MD-2 用量 200 g/t。变更 ST-12 用量进行实验, 结果见图 7。

根据图 7 结果得知, 随着 ST-12 用量的增加, 粗精矿 BeO 品位逐渐降低, 回收率逐渐提高, 当 ST-12 用量超过 1000 g/t 后, 粗精矿回收率提高幅度不明显, 综合考虑指标, 粗选 ST-12 用量选择 1000 g/t 为宜。

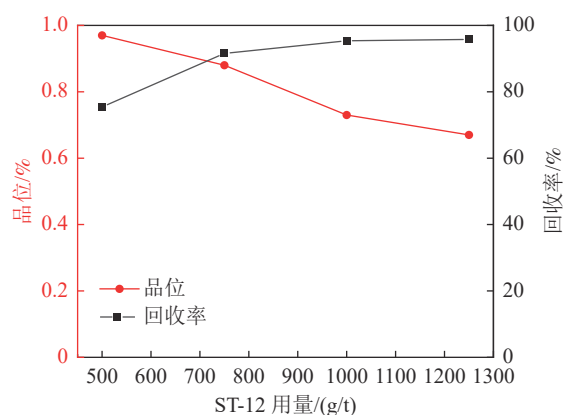


图7 ST-12用量对品位和回收率的影响

Fig.7 Effect of MD-2 dosage on grade and recovery

2.2.6 浮选时间实验

在粗选药剂制度确定后，进行分批刮泡，分批刮泡的时间间隔为1~2 min，直至浮选终点，然后根据各批产品的品位确定适宜的浮选时间。实验流程见图8，实验结果见表4。

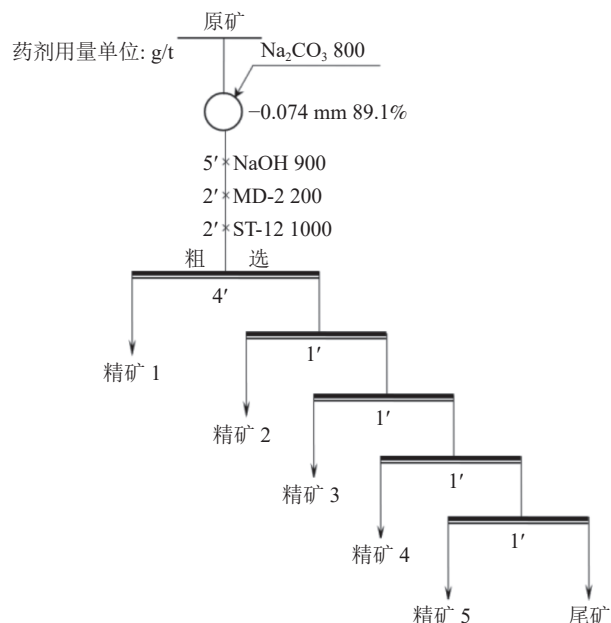


图8 浮选时间实验流程

Fig.8 Process of flotation time test

由表4可知，浮选时间超过6 min后，继续上浮的矿物不仅量少且品位也较低，为此，粗选时时间定为6 min。

2.2.7 精选条件实验

虽然一段粗选可获得较高回收率的铍粗精矿，但其BeO品位却没有达到产品要求，精选能有效地去除夹杂的脉石矿物，提高精矿BeO品位，因此对粗精矿进行了精选条件实验研究。

表4 浮选时间实验结果
Table 4 Test results of flotation time

浮选时间/min	产品名称	产率/%	BeO品位/%	BeO回收率/%
4	精矿1	8.13	0.98	89.85
1	精矿2	1.51	0.19	3.19
1	精矿3	1.22	0.12	1.68
1	精矿4	1.04	0.032	0.37
1	精矿5	0.64	0.026	0.19
	尾矿	87.46	0.0048	4.72
	原矿	100.00	0.089	100.00

精选条件实验主要开展了前三次精选Na₂CO₃用量的对比实验研究，在确定了Na₂CO₃用量后补充了Na₂CO₃与MD-2组合使用对精矿BeO品位的影响，实验流程见图9，实验结果见表5。

由表5可知，增加精选Na₂CO₃用量有利于提高精矿BeO品位，且Na₂CO₃在适量的范围内随着用量增加，精矿回收率也随之增加，当Na₂CO₃过量后，会造成精矿回收率的降低。此外，Na₂CO₃与MD-2组合使用后反而会对选别指标带来不利影响。综合来说，精选条件确定为：精选I Na₂CO₃用量500 g/t、精选II Na₂CO₃用量400 g/t、精选III Na₂CO₃用量300 g/t，此时，精矿BeO品位为2.89%，作业回收率为91.58%。

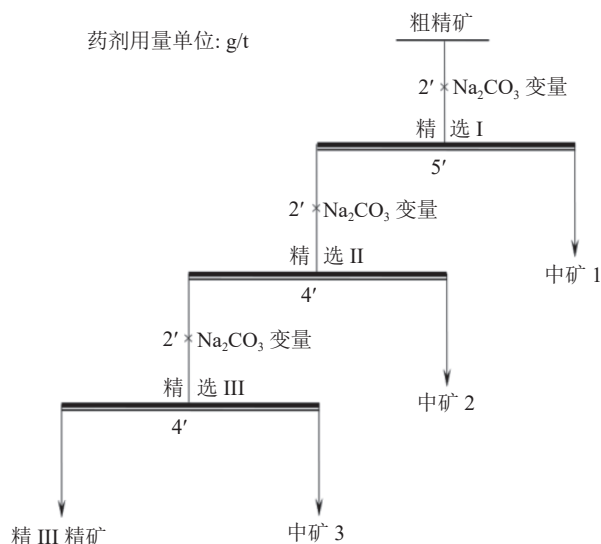


图9 精选条件实验流程

Fig.9 Process of cleaning condition test

2.3 浮选开路及闭路实验

2.3.1 浮选开路实验

综合上述条件实验确定的各段选别作业最佳药剂制度，并根据实验情况及以往经验，增加精选作业及扫选作业，以及相应的药剂制度，进行了浮选开路实验，实验流程见图10，结果见表6。

表 5 精选条件实验结果
Table 5 Test results of cleaning condition

药剂条件/(g/t)	pH值	产品名称	作业产率/%	BeO品位/%	BeO作业回收率/%
		精III精矿	30.25	2.17	88.73
精选 I : Na_2CO_3 300	精选 I : 10.6	中矿 ³	7.00	0.43	4.09
精选 II : Na_2CO_3 200	精选 II : 10.3	中矿 ²	10.08	0.17	2.36
精选 III : Na_2CO_3 100	精选 III : 10.0	中矿 ¹	52.67	0.068	4.82
		粗精矿	100.00	0.74	100.00
		精III精矿	24.31	2.89	91.58
精选 I : Na_2CO_3 500	精选 I : 10.9	中矿 ³	7.42	0.30	2.87
精选 II : Na_2CO_3 400	精选 II : 10.7	中矿 ²	10.23	0.13	1.78
精选 III : Na_2CO_3 300	精选 III : 10.5	中矿 ¹	58.04	0.050	3.77
		粗精矿	100.00	0.77	100.00
		精III精矿	22.55	2.91	87.04
精选 I : Na_2CO_3 700	精选 I : 11.2	中矿 ³	8.74	0.45	5.26
精选 II : Na_2CO_3 600	精选 II : 11.0	中矿 ²	12.83	0.18	3.08
精选 III : Na_2CO_3 500	精选 III : 10.7	中矿 ¹	55.88	0.062	4.62
		粗精矿	100.00	0.75	100.00
		精III精矿	27.17	2.63	90.16
精选 I : Na_2CO_3 500 MD-2 80	精选 I : 11.0	中矿 ³	7.56	0.36	3.44
精选 II : Na_2CO_3 400 MD-2 60	精选 II : 10.7	中矿 ²	9.24	0.21	2.45
精选 III : Na_2CO_3 300 MD-2 40	精选 III : 10.4	中矿 ¹	56.03	0.056	3.95
		粗精矿	100.00	0.79	100.00

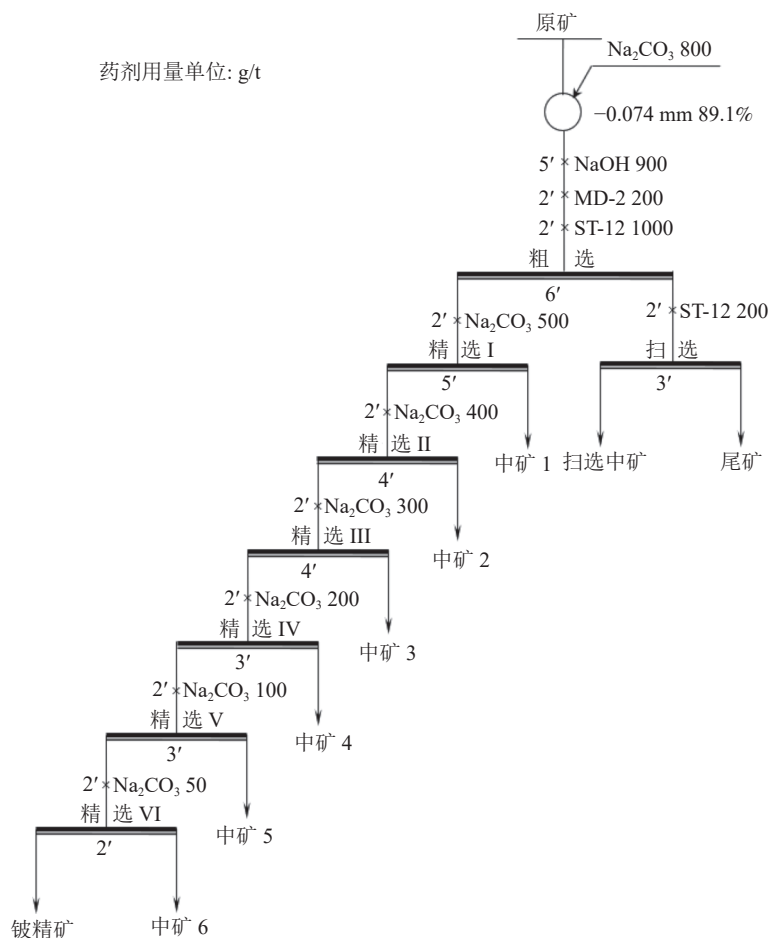


图 10 浮选开路实验流程

Fig.10 Process of flotation open circuit test

由表 7 可知，对于此九龙地区铍矿样，在磨矿细度-0.074 mm 89.1% 的条件下，配以自主研发的高效铍矿物浮选药剂 MD-2 和 ST-12，经一粗一扫六精的浮选闭路实验，获得了 BeO 品位 4.09%、BeO 回收率 89.60% 的铍精矿。

表 8 其他有价金属在闭路产品中的走向
Table 8 Trends of other valuable metals in closed circuit products

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
铍精矿	1.98	0.16	0.21	0.19	8.69	77.23	83.96
尾矿	98.02	0.034	0.0013	0.0007	91.31	22.77	16.14
原矿	100.00	0.040	0.0055	0.0045	100.00	100.00	100.00

由表 8 可知，原矿中的 Li₂O 含量低，且仅 10% 不到的 Li₂O 进入了浮选精矿中，使得铍精矿中 Li₂O 含量远低于 1.80% 的杂质含量限值。此外，80% 左右的铌、钽矿物进入了浮选精矿，由于铌钽矿物具有弱磁性，通过强磁选分离可从铍浮选精矿中回收铌钽矿物，同时，也使铍精矿 BeO 品位得到进一步提高。

2.4 磁选提质实验

闭路浮选得到的铍精矿 BeO 品位为 4.09%，未达到合格铍精矿的品位要求，由于浮选铍精矿中的磁性矿物基本为弱磁性矿物，为此，开展了不同磁场强度的强磁选实验。实验流程见图 12，实验结果见表 9。

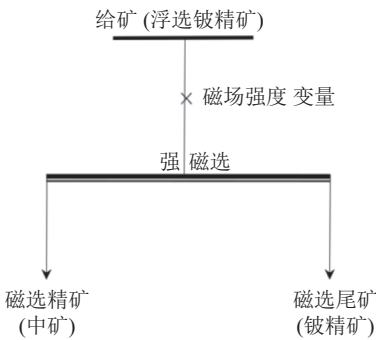


图 12 磁选实验流程
Fig.12 Process of magnetic separation test

表 9 磁选实验结果

Table 9 Test results of magnetic separation				
磁场强度/T	产品名称	作业产率/%	BeO品位/%	BeO作业回收率/%
1.2	铍精矿	50.82	5.79	71.12
	中矿	49.18	2.43	28.88
	给矿	100.00	4.14	100.00
0.8	铍精矿	65.63	5.47	87.08
	中矿	34.37	1.55	12.92
	给矿	100.00	4.12	100.00
0.4	铍精矿	76.14	4.96	92.19
	中矿	23.86	1.34	7.81
	给矿	100.00	4.10	100.00

由表 9 可知，一次强磁可将浮选铍精矿 BeO 品位由 4% 提高到 5% 以上，达到合格铍精矿品位要求，其中，磁场强度越大，BeO 品位提高幅度越大，但回收率降低明显。综合来看，磁场强度以 0.8 T 为宜，此时，精矿 BeO 品位合理，且作业回收率较高，达到了 87.08%，继续降低场强虽能小幅度提高回收率，但精矿品位难以保证。

2.5 选矿全流程实验

在上述实验研究的基础上，进行了“浮选富集-磁选提质”整体技术的全流程计算，实验全流程见图 13，计算结果见表 10。

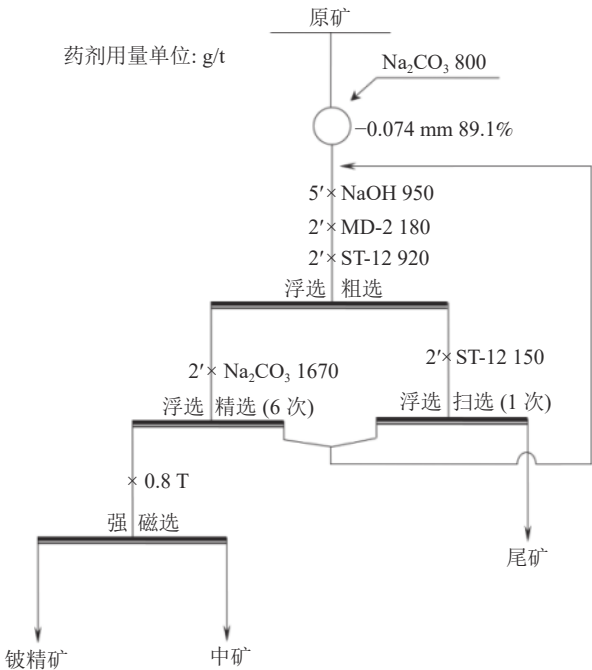


图 13 选矿实验全流程
Fig.13 Entire process of mineral processing test

表 10 全流程实验结果

Table 10 Test results of entire process			
产品名称	产率/%	BeO品位/%	BeO回收率/%
铍精矿	1.30	5.47	78.09
中矿	0.68	1.55	11.57
尾矿	98.02	0.0096	10.34
原矿	100.00	0.091	100.00

由表 10 可知，实验获得了合格的铍精矿，精矿 BeO 品位 $\geq 5\%$ 、BeO 回收率 $\geq 70\%$ ，实验开发出的工艺流程及相关参数成熟合理、工业可操作性强，研究成果可为该矿以及同类矿产资源的开发利用提供重要的基础数据支撑。

2.6 产品检查

为了更好地了解选矿产品中矿物的选别情况，对选矿最终精矿和尾矿分别进行了化学多元素分析和矿物成分分析等。

2.6.1 精矿产品检查

精矿化学多元素分析结果见表 11。

由表 11 可知，铍精矿中的 BeO 含量为 5.47%，达到合格铍精矿标准，同时，铍精矿中相关杂质含量满足冶金行业标准 YB746-75 的要求： $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 4\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \leq 1.8\%$ 。此外，铍精矿中锡含量较高，达到了 4.85%，说明 95% 左右的锡均进入了铍精矿中，可考虑采用重选工艺回收，且锡回收后可进一步提高铍精矿 BeO 品位。

表 11 精矿化学多元素分析结果/%
Table 11 Chemical multi-element analysis results of concentrate

BeO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Li ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	Sn
5.47	0.21	0.19	0.16	50.16	3.05	14.71	6.90	0.042	1.08	0.66	0.056	0.073	4.85

对浮选-磁选铍精矿进行 AMICS 矿物自动分析测定，其主要矿物组成及含量见表 12。此外，铍精矿中含有少量铁钛矿物、碳酸盐矿物、硫化

物、钛矿物、角闪石、绿泥石等。

2.6.2 尾矿产品检查

尾矿化学多元素分析结果见表 13。

表 12 铍精矿的矿物组成含量表/%
Table 12 Mineral composition of beryllium concentrate

绿柱石	锡石	云母	磷灰石	石英	钾长石	钠长石	伊利石	重晶石	萤石	细晶石	铌钽铁矿	锡钽锰矿
49.86	6.74	10.02	8.81	6.98	4.41	2.68	2.26	1.28	1.26	0.07	0.02	0.01

表 13 尾矿化学多元素分析结果/%
Table 13 Chemical multi-element analysis results of tailings

BeO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Li ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	Sn
0.0096	0.0013	0.0007	0.034	74.99	0.30	14.10	0.037	5.48	3.91	0.17	0.00788	0.0045

由表 13 可知，尾矿中主要元素为 Si、Al、K、Na，其对应的氧化物总含量达到了 98.48%。尾矿中 Rb₂O 含量为 0.17%，有待进一步考查其可利用性。

对浮选尾矿进行 AMICS 矿物自动分析测定，其主要矿物组成及含量见表 14。由表 14 可知，尾矿中损失的绿柱石含量低，仅 0.06%，选别效果较好。

表 14 浮选尾矿矿物组成/%
Table 14 Mineral composition of tailings

石英	钠长石	钾长石	云母类	铁、锰矿物	绿柱石	铝硅钙杂质	锰铝榴石、磷灰石、锂辉石、方铅矿、方解石等
30.80	30.16	29.93	8.57	0.11	0.06	0.37	极微量或偶见

3 结 论

(1) 矿石中铍主要赋存于绿柱石中，绿柱石中 BeO 含量为 11.37%，绿柱石中铍占矿石总铍的 97.92%，是选矿回收的主要目标。矿石中伴生 Nb₂O₅+Ta₂O₅=0.0092%，达到伴生组份综合回收的参考工业指标，铌钽主要赋存在铌钽铁矿系列、细晶石矿物中，少量以锡铌（锰）钽矿形式存在。矿石中伴生 Rb₂O 含量为 0.17%，达到综合

回收标准，主要赋存于长石、云母类矿物中。矿石中 Sn 含量为 0.079%，达到综合回收标准，矿石中锡主要以锡石的形式存在，微量以锡锰钽矿、锡铌钽矿形式存在。

(2) 针对九龙地区 BeO 品位 0.089% 的原矿，在磨矿细度-0.074 mm 89.1% 的条件下，经“一次粗选、一次扫选、六次精选”的浮选闭路实验，获得了 BeO 品位 4.09%、BeO 回收率 89.60%

的铍精矿。

(3) 针对浮选铍精矿, 经磁场强度为 0.8 T 的一段强磁选后, 可将 BeO 品位由 4% 提高到 5% 以上, 达到合格铍精矿品位要求, 且 BeO 作业回收率较高, 达到了 87.08%, 技术指标良好。

(4) 本次采用“浮选富集-磁选提质”选矿工艺技术, 最终精矿 BeO 品位为 5.47%, BeO 全流程回收率为 78.09%。实验获得了较好的技术目标, 且推荐的工艺流程成熟合理、工业可操作性强, 具有较好的推广应用前景。

(5) 由于实验室实验规模较小, 得到的铍精矿量有限, 后续会继续开展选矿扩大连续实验, 在验证实验室实验指标的重现性及稳定性的同时, 进一步完善铌、钽及锡的综合回收利用工作, 从而提供更为合理的选矿工艺技术方案, 进而提高铍资源的整体综合利用率。

参考文献:

- [1] 梁飞, 赵汀, 王登红, 等. 中国铍资源供需预测与发展战略[J]. 中国矿业, 2018, 27(11):6-10+7.
- LIANG F, ZHAO T, WANG D H, et al. Supply and demand forecast and development strategy of beryllium resources in China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(11):6-10+7.
- [2] 李建康, 邹天人, 王登红, 等. 中国铍矿成矿规律[J]. 矿床地质, 2017, 36(4):951-78.
- LI J K, ZOU T R, WANG D H, et al. A review of beryllium metallogenic regularity in China[J]. Mineral Deposits, 2017, 36(4):951-78.
- [3] 刘劲松, 高丽丽. 美国铍矿产业供需格局及产业政策分析[J]. 中国矿业, 2022, 31(3):31-6.
- LIU J S, GAO L L. Analysis on the supply and demand pattern and industrial policy of beryllium mine industry in the United States[J]. China Mining Magazine, 2022, 31(3):31-6.
- [4] 许秀婷, 教镇渤, 海国泉, 等. 铍矿产业发展现状[J]. 新疆有色金属, 2021, 44(1):4-8.
- XU X T, JIAO Z B, HAI G Q, et al. Development status of beryllium ore industry[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2021, 44(1):4-8.
- [5] 吴西顺, 王登红, 黄文斌, 等. 全球锂矿及伴生铍钽钽的采选冶技术发展趋势[J]. 矿产综合利用, 2020(1):1-9.
- WU X S, WANG D H, HUANG W B, et al. Global technical development trends of lithium minerals and associated beryllium-niobium-tantalum exploitation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):1-9.
- [6] 高亢亢, 马靖, 韦娉婷, 等. 超级金属铍: 未来路在何方[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2023, 42(1):248-52.
- GAO K K, MA J, WEI P T, et al. Super metal beryllium: where the future lies[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2023, 42(1):248-52.
- [7] 李宏, 谭秀民, 张秀峰, 等. 铍资源现状及其选冶技术进展[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(4):44-53.
- LI H, TAN X M, ZHANG X F, et al. The current situation of beryllium resources and the progress of beneficiation and metallurgy technology[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2022, 13(4):44-53.
- [8] 汪泰, 胡真, 王威. 锂铍稀有金属选矿及综合利用研究现状和展望[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(6):24-9.
- WANG T, HU Z, WANG W. Research status and prospects of lithium beryllium rare metals beneficiation and comprehensive utilization[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2020(6):24-9.
- [9] 毛素荣, 李光明, 钟乐乐, 等. 铍的选矿研究现状和展望[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(6):17-24+154.
- MAO S R, LI G M, ZHONG L L, et al. Present situation and prospect of mineral processing of beryllium[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2022(6):17-24+154.
- [10] 邓伟, 颜世强, 谭洪旗, 等. 我国铍矿资源概况及选矿技术研究现状[J]. 矿产综合利用, 2023(1):148-54.
- DENG W, YAN S Q, TAN H Q, et al. General situation of beryllium ore resources and research status of mineral processing technology in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(1):148-54.
- [11] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京: 地质出版社, 2010.
- Editorial Committee of the Mineral Resources Industry Requirements. Manual handbook of industrial requirements for mineral resources[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010.
- [12] 赖杨, 邓伟. 川西九龙打枪沟锂铍矿石特征及其铷元素赋存状态和分布规律研究[J]. 矿产综合利用, 2022(5):185-92.
- LAI Y, DENG W. Characteristics of lithium beryllium ore and occurrence and distribution of rubidium element in ore, in Daqianggou, Jiulong, West Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(5):185-92.
- [13] 李凤久, 孔亚然, 贾清梅. 某萤石矿选矿实验研究[J]. 矿产综合利用, 2023(2):81-6+123.
- LI F J, KONG Y R, JIA M Q. Experimental study on mineral processing of a fluorite mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(2):81-6+123.

Mineral Processing of Low Grade Beryllium Ores in the Jiulong Area of Western Sichuan

Deng Wei, Xu Yanbo

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. Beryllium is known as "super metal" and "cutting-edge metal", and is listed as a key and strategic mineral resource in China. Beryl is an important source of beryllium, but due to the low grade of the raw ore and the limitations of beneficiation technology, the problem of the availability of low-grade beryl has not been solved yet. Therefore, this article conducts beneficiation experiments on extremely low-grade beryllium ore in western Sichuan. Self-developed new and efficient inorganic combination activator MD-2 and chelating collector ST-12 are developed and employed. For the raw ore with a BeO grade of 0.089% in the Jiulong area, under the condition of grinding fineness of -0.074 mm content of 89.1%, a beryllium concentrate with a BeO grade of 4.09% and a BeO recovery rate of 89.60% was obtained through a flotation closed circuit experiment of "one roughing, one scavenging, and six cleanings". After a stage of high intensity separation with a magnetic field strength of 0.8 T, the BeO grade of the closed circuit flotation of beryllium concentrate can be increased from 4% to over 5%, meeting the requirements for qualified beryllium concentrate grade. The BeO operation recovery rate reaches 87.08%, and the technical indicators are good. The overall beneficiation technology of "flotation enrichment-magnetic separation upgrading" developed in this experiment obtained concentrate with a BeO grade of 5.47% and a BeO recovery rate of 78.09%. The research findings of this study can provide important technical support for the development and utilization of this mine and similar mineral resources.

Keywords: Beryllium; Beryl; Mineral processing; Process technology; Comprehensive utilization

(上接第 102 页)

Research and Industrialization Status of Recycling of Waste Lithium Iron Phosphate Batteries

Zhang Xiaotian¹, Xu Lu¹, Huang Bin², Li Weisi¹, Ji Chengqing¹, Yang Yaohui¹

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu, Sichuan, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, China)

Abstract: This is an essay in the field of material engineering. In recent years, the new energy has been growing fast than ever. Apparently, in the upcoming future, a large number of lithium iron phosphate batteries will be retired. Out of the need to protect China's strategic mineral resources and reduce environmental pollution, research and development of a green, efficient and sustainable recycling process of spent lithium iron phosphate batteries is urgent. This essay takes the main components and general recycling process of waste lithium iron phosphate battery as the research object and introduces the principle, advantages and disadvantages, and research status of various recovery processes such as pretreatment, cathode material, negative electrode material and electrolyte. On this basis, future perspectives of lithium iron phosphate battery recycling are presented, aiming to provide support for the industrialization and development of the spent lithium iron phosphate battery recycling technology in China.

Keywords: Material engineering; Lithium iron phosphate battery; Positive electrode; Negative electrode; Electrolyte; Pretreatment; Recycle