

锂云母浮选捕收剂和抑制剂研究进展

程奇, 陈伟, 刘广义

中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD955; TD923.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0011-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.002

摘要 近年来锂资源需求不断加大, 锂云母作为锂资源的关键补充来源, 对其浮选研究日趋重要。矿石中锂云母常与方解石、白云母、长石和石英等矿物共生, 分选难度较大。因此, 在分析锂云母矿物性质的基础上, 综述了其浮选捕收剂和抑制剂研究进展。目前锂云母捕收剂主要有胺类阳离子捕收剂(伯胺、仲胺、季铵盐、醚胺和双子星胺类)以及将胺类阳离子捕收剂和阴离子捕收剂按照一定比例混合的组合捕收剂; 锂云母浮选抑制剂主要针对常见钙质、硅质脉石体系开展调控, 主要有水玻璃、六偏磷酸钠等无机抑制剂, 草酸、单宁和木质素类等有机抑制剂以及组合抑制剂。指出合成新型锂云母捕收剂、组合捕收剂在锂云母/水界面吸附基础研究、组合无机与有机抑制剂抑制钙质、硅质脉石及其作用机制三大方面是未来锂云母浮选领域的研究重点。

关键词 锂云母; 浮选; 捕收剂; 抑制剂

1 引言

锂是我国重要的战略性关键金属, 大量应用于储能、电池、陶瓷、润滑油、玻璃、冶金等行业。目前, 国内锂资源的主要来源是盐湖锂和矿石锂^[1-2]。矿石锂主要包括锂辉石、锂云母、锂长石、铁锂云母、锂白云母、磷锂铝石等^[3-5]。全球的锂云母资源主要分布在中国、津巴布韦、加拿大、澳大利亚、葡萄牙、巴西、纳米比亚和阿根廷等国^[6], 国内的锂云母资源主要分布在江西宜春、湖南正冲和尖峰岭、广西栗木等地。其中, 江西宜春地区拥有全球最大的伴生锂云母矿, 主要与钽、铌、铷、铯等稀有元素共生, 据统计该地区锂云母资源约占全国锂云母储量的 40% 左右, 拥有探明 Li_2O 储量约 258 万 t, 折 Li_2CO_3 当量约 636 万 t, 可生产出 Li_2O 含量在 4% 左右的锂云母精矿约 6 250 万 t, 开发利用价值极大。作为全球最大的锂资源进口国和消费国, 切实保障锂资源供应及安全, 突破锂资源利用的瓶颈, 高效开发利用当前我国贫、细、杂的非典型锂资源—伴生锂云母矿石, 具有重大意义。

锂云母化学式为 $\text{K}\{\text{Li}_{2-3x}\text{Al}_{1+x}[\text{Al}_{2x}\text{Si}_{4-2x}\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2\}^{[7]}$, 通常存在于伟晶岩中, 是 TOT(硅氧四面体 T-铝氧八面体 O-硅氧四面体 T)型结构的层状硅铝酸盐矿物^[4],

其莫氏硬度 2~3 左右, 容易过磨成为微细粒, 密度约 $2.8\sim 2.9\text{ g/cm}^3$ ^[8], 完全解理面为(001)面, 经单体解离后, 锂云母主要呈片状或者鳞片状结构, 具有一定的天然可浮性。含锂云母类矿物主要有锂云母、铁锂云母、锂白云母等, 多属细粒嵌布类型, 主要伴生脉石矿物为白云母、长石和石英等硅酸盐矿物^[9], 其晶体结构也以 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_6]$ 为基础, 造成其表面性质与锂云母极为相似, 容易被锂云母捕收剂吸附, 加之硬度较小易泥化, 造成浮选分离困难。目前, 锂云母捕收剂主要有胺类阳离子捕收剂(伯胺、仲胺、季铵盐、醚胺和双子星胺类)以及将胺类和阴离子捕收剂按照一定比例混合的组合捕收剂; 锂云母浮选抑制剂主要有水玻璃、六偏磷酸钠等无机抑制剂, 草酸、单宁和木质素类等有机抑制剂以及组合抑制剂。开展锂云母浮选药剂的作用原理、药剂制度及浮选效果的总结, 对锂云母资源的高效开发利用具有重要理论意义和工业应用价值, 对深入开发锂云母浮选捕收剂和抑制剂可提供有益的借鉴。

2 锂云母浮选捕收剂

锂云母浮选的捕收剂主要有阳离子胺类捕收剂和组合捕收剂。锂云母解离后, 晶格表面有大量的 K^+ ,

收稿日期: 2023-03-14

基金项目: 国家重点研发计划课题(2022YFC2904601); 湖南省自然科学基金项目(2022JJ40594)

作者简介: 程奇(1989—), 男, 在读博士研究生, E-mail: 15080797198@163.com。

通信作者: 刘广义(1974—), 男, 教授, 研究方向为浮选药剂、表面与界面、绿色化工, E-mail: guangyiliu@csu.edu.cn。

[SiO₄]⁴⁻, K⁺在水中可溶解,使其带负电,加上锂云母表面的活性位点为 O、Si,可结合大量氢氧根,使其在很宽 pH 值范围内带负电,这就造成了锂云母易与阳离子胺类捕收剂作用^[10]。虽阳离子胺类捕收剂能够通过静电作用吸附在锂云母表面,但是存在泡沫黏度大、流动性差、对矿泥比较敏感、需酸性条件浮选等问题,限制了其在锂云母浮选中的应用。近期,通过组合使用阴、阳离子捕收剂,利用两类捕收剂的协同增效作用,可在中性、自然 pH 等温和条件下浮选锂云母,改善浮选环境,提高浮选效率,是锂云母浮选捕收剂的研究热点。

2.1 阳离子捕收剂

锂云母的等电点(IEP)约为 2,在浮选 pH 范围内表面往往带负电,因而容易与阳离子捕收剂产生静电吸附。目前,锂云母捕收剂研究及实际应用中较多的是阳离子胺类捕收剂,例如伯胺、仲胺、季铵盐、醚胺、双子星胺以及其他胺类捕收剂。

2.1.1 伯胺

十二胺(DDA)作为经典的胺类捕收剂,广泛用于锂云母浮选,对锂云母具有良好的捕收性能^[11]。浮选实践证实,在 pH 为 10~11^[12]和 3.5^[13]时,DDA 均能够很好地浮选锂云母。秦伍等人^[14]针对江西某锂云母,以 H₂SO₄ 为调整剂、DDA 作捕收剂,获得 Li₂O 品位 3.77%、回收率 76%~86% 的锂云母精矿。Liu 等^[15]使用量子力学/分子力学计算了 DDA 在锂云母、白云母、石英、长石表面的吸附能,发现 DDA 在锂云母和白云母表面的吸附能非常接近,这是导致二者难以分离的原因。但在酸性条件下,DDA 与锂云母、石英和长石作用的吸附能差异较大,故锂云母可在酸性条件下与石英和长石分离。刘跃龙等^[16]在该体系的分子动力学模拟研究表明,水分子在锂云母、石英和长石表面吸附没有选择性,因此这三种矿物具有相似的亲水特性,而 DDA 在三种矿物表面的吸附则具有选择性,其能选择性吸附在锂云母表面,使其疏水化,而石英、长石表面则没有吸附,这是 DDA 浮选分离锂云母与石英、长石的表面吸附机制。

其他伯胺类捕收剂如牛脂胺、椰油胺、十八胺及其混合药剂也能够浮选锂云母,近年来也有一些报道。BHAPPU 和 FUERSTENAU^[17]发现,牛脂胺在 pH 值 2~3 时对锂云母具有良好的浮选性能。吕子虎等^[18]以椰油胺^[19]为捕收剂,在 pH 等于 3 时浮选回收江西某钽铌矿的铁锂云母,获得 Li₂O 品位 2.45%、回收率 56.08% 的铁锂云母精矿。邹耀伟等^[20]在矿浆 pH 值 3 时,采用胺类捕收剂 DXLD-152 回收江西某低品位铁锂云母矿,获得 Li₂O 品位 3.1%、回收率 75.48% 的铁锂云母精矿。刘书杰等^[21]使用 DDA、十八胺、椰

油二胺和混合胺浮选分离江西某钽铌尾矿中锂云母和长石,在 pH 等于 3 时,都取得较好的分离效果。

伯胺类捕收剂主要通过静电作用吸附在锂云母表面,使矿物表面疏水,从而实现其与脉石矿物的分离。该类药剂具有来源广泛、价格低廉的优点,但存在浮选富集比低、对矿泥比较敏感、泡沫黏度大、流动性差与严重腐蚀设备(酸性条件浮选)的问题,限制了其大规模应用。

2.1.2 仲胺和季铵盐

该类型捕收剂报道较少,目前已经报道的药剂有十二胺聚氧乙烯醚(一种仲胺)、十八烷基三甲基氯化铵和十六烷基三甲基溴化铵等。焦芬等人^[22]以硫酸为调整剂、十二胺聚氧乙烯醚为捕收剂浮选江西宜春锂云母,获得 Li₂O 品位 3.17%、回收率 66.38% 的精矿,该捕收剂具有对矿泥适应性好、浮选泡沫易碎不发黏的优点,与锂云母发生静电吸附,而与长石、石英以可逆的物理吸附为主,作用比较微弱,能够使锂云母与长石、石英得到有效分离。CHOI 等^[23]使用十八烷基三甲基氯化铵作捕收剂浮选韩国某锂云母,在 pH 值约为 2 时,浮选得到的锂云母品位最高,其机理是在该 pH 下,锂云母表面荷负电而脉石表面荷正电,十八烷基三甲基氯化铵能够与锂云母表面发生静电吸附,而与脉石表面作用很弱,从而实现了锂云母的选择性疏水从而分离。秦伍等人^[24]以十六烷基三甲基溴化铵和十二胺(质量比 1.5:1~2.5:1)为捕收剂,在 pH 值 3~4 下浮选江西钽铌矿尾矿砂,采用两次粗选一次扫选三次精选的工艺流程,得到 Li₂O 品位为 3.9%~4.3%、回收率 85%~95% 的锂云母精矿,该组合捕收剂能显著提高 Li₂O 的品位和回收率,且具有药剂用量少的优点。

仲胺和季铵盐类捕收剂与伯胺相比,在一定程度上提高了锂云母浮选的选择性,却同伯胺一样需要在酸性条件下浮选,因此存在设备腐蚀的问题。

2.1.3 醚胺

醚胺捕收剂对锂云母对温度不敏感^[25],能很好地适用于低温浮选环境。SOUSA 等^[13]使用 Flotigam 醚胺捕收剂^[26]浮选 Gonçalo 锂云母矿,在用量为 200 g/t、pH 约 3.5 的条件下,获得 Li₂O 品位 4.7% 的锂精矿。FILIPPOV 等^[27]以单醚胺为捕收剂,浮选回收细粒级锂云母,在 pH 小于 5 的酸性条件下,获得了高达 90% 的回收率。

醚胺类捕收剂较伯胺类有更好的耐低温性能、泡沫性能和捕收性能,有一定的优势,可能的原因是醚胺的最高占据轨道与最低空轨道能量差更小,反应活性更高,与矿物作用力更强。但目前国内报道仍然不多,可能与其价格较贵及来源不足有关。

2.1.4 双子星胺类捕收剂

双子星(Gemini)表面活性剂由两个亲水基团和两个疏水基团组成,具有特殊的溶液性质,如极低的临界胶束浓度、更好的水溶性、更低的 krafft 点(克拉夫特点,即溶解度随温度变化明显的转折点)。在上述胺类捕收剂的研发基础上,开发双子星胺类捕收剂是近年来的研究热点。

黄志强等^[27-28]针对锂云母浮选,设计合成了己二基- α, ω -双(二甲基十二烷基溴化铵)、丁二基- α, ω -双(二甲基十二烷基溴化铵)等 Gemini 胺类捕收剂,研究发现,与 DDA 相比 Gemini 捕收剂浮选选择性更好,其原因在于 Gemini 捕收剂使锂云母 Zeta 电位正移增量比十二胺的多,吸附能力更强,导致其对矿物表面的疏水能力更强。另外,其他类型的 Gemini 胺类捕收剂,如三溴化-双(丁基-2-二乙基十四烷基铵)-十二烷基乙铵^[29]、丁烷-1,4-双(癸基吗啉基溴化铵)^[30]、2-丁烯-1,4-双(十二烷基吡咯烷基溴化铵)^[31]、氯化-双[3-(N,N-二甲基十二烷基铵)丙烷]-丙二酰胺^[32]等,也能够

浮选锂云母,与己二基- α, ω -双(二甲基十二烷基溴化铵)、丁二基- α, ω -双(二甲基十二烷基溴化铵)相比,对锂云母的捕收能力更强,浮选选择性更佳,其机理是分子中具有两个及以上疏水性基团和亲矿物基团,能增加捕收剂的疏水能力和对目标矿物的捕收能力,且分子中的不饱和键能够进一步改善低温下药剂的溶解性和分散性,强化了锂云母与脉石矿物的浮选分离效果。

Gemini 类锂云母捕收剂显示出较大的浮选选择性,可以提高锂云母浮选效率,但其合成路线比较复杂,产品价格比较高昂,因此其合成、表征与浮选应用主要还处于实验室研发阶段,应用到工业生产仍有一段距离。

2.1.5 其他胺类捕收剂

黄志强等^[33]针对锂云母浮选,设计合成了十二烷基氨基丙基偕胺肟,其合成路线如图 1 所示。研究发现该药剂与 DDA 相比,能够在锂云母表面以静电吸附形式提高其疏水性,捕收能力更强。

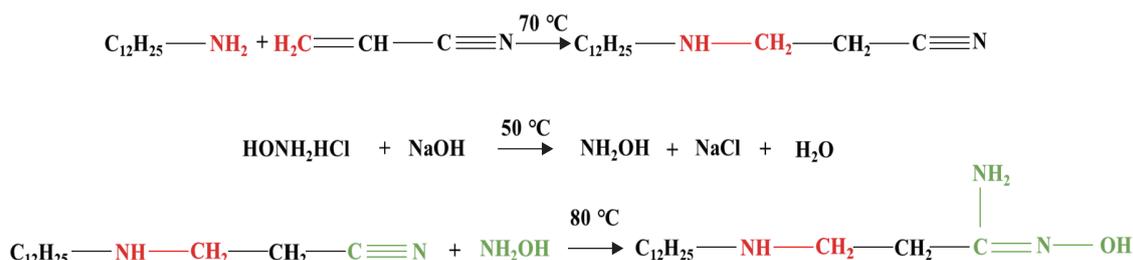


图 1 十二烷基氨基丙基偕胺肟合成路线^[33]

Fig. 1 Synthesis process of 3-dodecylamine propyl amidoxime

周贺鹏等^[34]使用 YA-01(酰基醚胺)、ZL-01(酰胺类化合物)捕收剂浮选江西宜春地区低品位锂云母,发现与 DDA、十八胺、椰油胺、醚胺(YA-01)相比,ZL-01 混合捕收剂对锂云母与石英、长石等脉石矿物的分离效果更好。此外,其他报道的胺类捕收剂如 Aeromine 3000C 和 Armeen 12D^[35-36],也应用于葡萄牙 Gonçalo 锂云母矿石的浮选,研究发现 Aeromine 3000C 比 Armeen 12D(伯胺)的浮选效果更好,在 Aeromine 3000C 用量为 478 g/t、pH 约 2 的条件下,锂云母精矿 Li_2O 品位和回收率分别达到 4.2% 和 92.50%。

这些胺类捕收剂在已有伯胺、仲胺、季铵盐、双子星胺类等结构基础上,在碳链上引入杂原子或酰基、醚基等基团,强化了其与锂云母作用的选择性。该类药剂的研发可能具有特定的矿石适应性,需要针对锂云母矿石中的脉石组分进行针对性设计,以达到提升浮选选择性的目的。

2.2 组合捕收剂

在锂云母实际矿浮选体系中,常规单一胺类阳离

子捕收剂(伯胺、仲胺、季铵盐等)需要在酸性条件下浮选,对搅拌调浆、浮选设备有腐蚀,另外这类药剂往往对矿浆温度较敏感且浮选泡沫过于稳定难以调控,这些问题限制了其应用,而醚胺、双子星胺类、偕胺肟等新型捕收剂又存在着成本高、合成工艺复杂等问题,难以规模化应用。针对氧化矿的阴离子捕收剂,例如脂肪酸、烷基磺酸等,其泡沫流动性好,兼并较为容易,具有泡沫性能佳的优点。组合使用阴阳离子捕收剂,可起到协同增效作用,不需要酸性条件就能够改善锂云母矿浮选环境,提高分离效率,且药剂来源广泛,价格低廉,其 pH 适用性较为宽泛,能快速投入工业阶段。因而组合捕收剂克服了单一胺类捕收剂所需酸性浮选环境以及对矿浆酸碱度敏感的缺点,同时浮选泡沫的稳定性、流动性等性质得到了一定程度的改善,提高了锂云母浮选效率。在该类捕收剂研发过程中,逐步形成了以胺类捕收剂与阴离子捕收剂组合为主,并加入一些对药剂分散溶解性能或者泡沫稳定性流动性有调节作用的组分的发展趋势。

2.2.1 已知组分的捕收剂组合

目前浮选锂云母常用的组合捕收剂为脂肪酸(氧化石蜡皂、油酸)、烷基磺酸与胺的混合。李利娟等^[37]回收某钽铌矿重选尾矿中锂云母时,使用阴离子捕收剂氧化石蜡皂 731(用量 400 g/t)、阳离子 DDA(用量 90 g/t)组合,在碱性条件下以一次粗选二次精选二次扫选浮选流程,获得 Li_2O 品位 4.4%、回收率 64.17% 的锂云母精矿,其组合捕收剂的机制在于结合了胺类的捕收性能和氧化石蜡皂的起泡性能的协同效应。吕子虎等^[38]以某锂云母矿石为研究对象,同样采用氧化石蜡皂 731 和十二胺(质量比 4:1)组合,在碱性条件下,获得 Li_2O 品位 3.77%、回收率 72.58% 的锂云母精矿。氧化石蜡皂与胺组合的机理可能是十二胺首先吸附在矿物表面,再以阴离子捕收剂通过电性中和产生共吸附,形成络合物,提高浮选性能。王林林等^[39]以江西宜丰-高安地区的细粒锂云母矿物为原料,用 DDA 和油酸钠为组合捕收剂,在两者用量为 2:1、pH 值为 8 的条件下浮选效果最好,认为组合捕收剂的协同作用机理可能是 DDA 首先在锂云母表面吸附,油酸钠通过与十二胺静电吸引相互作用而间接地吸附,强化了 DDA 的吸附,进而强化了锂云母的表面疏水性。徐启云^[40]使用椰油胺 60 g/t 和十二烷基磺酸钠 20 g/t 组合捕收剂,pH 值为 5 的条件下浮选河南某地含钽铌锂云母矿,获得 Li_2O 品位 3.68%、回收率 88.95% 锂云母精矿,对比发现浮选效果:阴阳离子组合捕收剂>阳离子组合捕收剂>单一阳离子捕收剂。BAI 等^[41]发现,与 DDA 和油酸钠组合相比,DDA 和十二烷基苯磺酸钠组合捕收剂,对锂云母的捕收效果更好,其原因在于十二烷基苯磺酸体系比油酸钠体系有更高的表面活性和更低的表面张力。因此,研究多种阴离子捕收剂对阳离子捕收剂浮选锂云母效果的强化,可能会是该方向未来的热点。

很多研究也证实,采用多种阴离子捕收剂和胺类药剂混合效果可能会更好,例如将胺类捕收剂与脂肪酸、磺酸、十八烷基磺基琥珀酰胺二钠、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯、烷基多胺醚、间二氮杂环戊烯等组合作为捕收剂,常常会取得比单一或者简单组合捕收剂更好的效果,下面分别介绍这些多类型阴阳离子组合捕收剂及其作用机理。

何桂春等^[42]使用 LZ-00(脂肪酸钠和磺酸的混合物)与椰油胺质量比 2:1 组合,在自然 pH 值下浮选宜春钽铌矿重选尾矿中的锂云母,获得 Li_2O 品位 4.12%、回收率 70.37% 的锂云母精矿,研究发现 LZ-00 与椰油胺组合出现协同效应,在锂云母矿物表面有化学吸附和物理吸附,同时还存在氢键作用,而与石英和长石的作用很微弱^[43]。

WEI 等^[44]在中性条件下,采用十二胺和阴离子捕

收剂(十二烷基磺酸钠与油酸钠质量比为 1:2)质量比 1:4 组合捕收剂浮选云南某地锂云母,得到 Li_2O 品位 4.99%、回收率 96.35% 的锂云母精矿,其研究证实,组合捕收剂中的阴离子捕收剂能够阻碍十二胺在石英表面的吸附但是不影响其在锂云母表面的吸附,且组合捕收剂在锂云母表面是共吸附,这强化了锂云母的吸附。

焦芬等人^[45]以 30%~48%(质量分数,下同) A-18(十八烷基磺基琥珀酰胺二钠)+10%~17% NaOL(油酸钠)+8%~12% T-80(聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯)+10%~15% GE-609(烷基多胺醚)+12%~16% TA(单宁)为组合捕收剂,在自然 pH 值下浮选江西宜春新坊某锂云母,获得了富集比 5 以上、 Li_2O 回收率大于 88% 的锂云母精矿,其高富集比在于 GE-609 与 A-18/NaOL 在锂云母表面共吸附、T-80 对药剂的乳化作用和对泡沫性质的调控等多因素的共同作用。

凌石生^[46]采用 25%~35% 椰油胺+40%~50% 冰醋酸+5%~10% 辛醇+5%~10% 间二氮杂环戊烯为组合捕收剂,进行锂云母的分选提纯,解决了传统胺类捕收剂配制使用需添加大量盐酸、溶解性不好、选择性差等问题。

刘书杰等^[47]采用 4%~40% N-十八烷基-N-1,2 二羧基乙基磺化琥珀酰胺四钠盐+1%~10% 醚二胺+1%~10% 烷基酚聚氧乙烯醚+1%~10% 辛醇为组合捕收剂,在中性条件下,实现中低品位伴生微细粒锂云母的分选,其机理可能是阴离子捕收剂中羧基和磺酸基清洗锂云母表面罩盖的矿泥、醚基(-O-)对泡沫流动性的改善、烷基酚聚氧乙烯醚对药剂的乳化作用和辛醇促进捕收剂吸附膜致密化等因素的协同作用。

朱先和^[48]以 3%~12% 离子液体(阴离子和阳离子组成)+15%~50% 脂肪胺聚氧乙烯醚+10%~30% 木质素衍生物(木质素磺酸盐或氨基化酶解木质素)为组合捕收剂,低温自然 pH 值条件下获得 Li_2O 品位在 4% 以上、回收率大于 70% 的锂云母精矿,其机理可能是离子液体低温性能、聚氧乙烯醚的乳化作用等因素共同作用的结果。

可以看到,与单一捕收剂相比,多类型组合捕收剂之间的协同机制主要有共吸附、电荷补偿、功能互补等作用机理,因而能够增大捕收剂在矿物表面的吸附,提高可浮性。共吸附为捕收能力强的捕收剂先吸附于矿物表面,另一种捕收剂再吸附于表面,两种药剂的疏水基团通过疏水缔合发生吸附,导致整体药剂的疏水端加长,强化了矿物表面的疏水性。电荷补偿机理主要指阴、阳离子组合使用时,一种捕收剂在矿物表面吸附后,会通过静电作用加强另一种异性捕收剂的吸附,使矿物表面药剂总体吸附量更大,并往往使得两种电性相反的捕收剂生成络合物,形成电价绝对值更小的中性捕收剂。功能互补机理是指将选

择性、捕收性、泡沫性质等调节药剂或其他功能药剂按一定比例混合使用来达到更好的浮选效果。锂云母实际矿是一种复杂的矿物体系, 组合捕收剂的作用机理往往可能包括以上一种或几种表面作用。在该类捕收剂研发过程中, 逐步呈现出针对捕收剂的溶解性、锂云母表面吸附性能、泡沫性能等多角度的定向组合。在多类型阴阳离子组合捕收剂研究中, 针对于各单独组分对组合药剂整体浮选性能的特异性贡献分析, 可能会是将来突破锂云母浮选瓶颈的潜在方向。

2.2.2 未知组分的捕收剂组合

近年来还报道了很多未知详细组分但是说明了主要官能团的新型锂云母捕收剂。杨志兆等^[49]使用复配药剂 ZY(以 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 为主要官能团)浮选江西宜丰地区风化严重的锂云母矿, 原矿 Li_2O 品位 0.31%, 采用一次粗选两次精选两次扫选的闭路流程, 获得 Li_2O 品位 1.73%、回收率 75.87% 的锂云母精矿。张骞等人^[50]采用 WZ-100(甘油、表面活性剂与脂肪酸类的混合物)捕收剂, 与氧化石蜡皂和胺类组合捕收剂对比试验, 证实在精矿品位相近的情况下, WZ-100 精矿产率提高 0.68 百分点, 药耗降低 49.3%; 在 WZ-100 药剂用量比氧化石蜡皂和胺类组合捕收剂少用 400 g/t 的情况下, Li_2O 品位提高近 1.5 百分点, 回收率提高 3.1 百分点, 该药剂在江特矿业得到试用。黄万抚等^[51]研发的新药剂 HT 选锂剂, 与椰油胺组合, 代替原来的 HCl+椰油胺药剂组合, 能够较大幅度地提高锂云母精矿品位及回收率, Li_2O 品位比原来提高近 2 百分点, 回收率提高近 20 百分点。苏建芳等^[52]使用 BK414(胺、烃、醇某条件下生成)代替椰油胺浮选宜春钽铌矿锂云母矿, Li_2O 回收率提高 8.07 百分点, 且药剂具有添加方便、腐蚀性小的优点。郭文萍等^[53]使用 RT101(复合胺)和活化剂 RT201(固体粉末)组合, 所得的锂云母精矿指标较采用单一椰油胺更好, 特别是在入选原矿 Li_2O 品位低于 0.5% 的情况下, 椰油胺很难获得可销售的精矿 Li_2O 品位(2.8% 以上), 而 RT101 能稳定获得质量合格的精矿。周高云^[54]采用 BK307(混合胺与多种有机活性辅助捕收剂组合)代替混合胺捕收剂, 不但能够提高精矿的品位和回收率, 而且用量还大幅度减少。丰丽琴等^[55]以 HQ-330(阴离子型组合捕收剂)和十二胺按质量比 3.5 : 1 组合作为捕收剂, 在自然 pH 值下, 粗选用量为 540 g/t, 扫选用量为 270 g/t, 可得到 Li_2O 品位 3.09%、回收率 70.96% 的锂云母精矿, LIU 等^[56]通过颗粒沉降法和气泡上升法研究 HQ-330 和十二胺提高分离效率的机理, 证明组合捕收剂极大地提高了锂云母与气泡的附着概率, 从而提升了浮选动力学过程。胡红喜等^[57]使用广东省科学院资源所研制的 MC-2 与椰油胺组合, 在碱性条件下浮选内蒙古某钽铌尾矿中的锂云母矿, 获

得含 Li_2O 品位 5.02%、回收率 74.82% 的特级(GB 3201-82)锂云母精矿。

由上述内容可推断, 上述未知组分的捕收剂组合, 其主要成分可能主要还是阴离子捕收剂或多种阴离子捕收剂与胺类药剂混合, 其间可能还复配了一部分 pH 调整剂。但限于锂云母的表面性质特性, 这些未知组分必然含有胺类药剂, 再辅以能够对泡沫性质、低温性能等特异性调控的组分, 这也会是未来新型药剂研发的主要趋势。

3 锂云母浮选抑制剂

为强化锂云母与脉石硅酸盐矿物之间的可浮性差异, 会根据矿石中的脉石矿物分布情况(方解石、白云母、长石和石英)加入针对性抑制剂, 以阻止脉石进入锂云母精矿。就目前而言, 该类药剂主要有无机抑制剂、有机抑制剂和组合抑制剂。

3.1 无机抑制剂

锂云母矿石的脉石主要是白云母、方解石、长石和石英等矿物, 因此使用较为广泛的针对钙质、硅质矿物的有效无机抑制剂对锂云母矿同样适用, 目前已经公开报道的该类抑制剂有水玻璃、六偏磷酸钠等。

李利娟^[37]、吕子虎^[38]、徐启云^[40]、胡红喜^[57]和李宏^[58]等在浮选锂云母过程中, 使用水玻璃抑制矿石中的石英及其他硅酸盐矿物脉石, 均能够提高浮选富集比。周贺鹏^[34]、杨志兆^[49]、欧乐明^[59]等认为六偏磷酸钠对长石、石英等脉石的抑制作用比对锂云母的抑制作用更强, 通过添加六偏磷酸钠抑制长石、石英, 取得了较好的锂云母浮选指标。艾伟明等^[60]则在浮选的不同阶段逐次添加水玻璃、六偏磷酸钠从选矿尾泥中得到锂云母精矿。

与其他矿物浮选中药剂作用机理类似, 水玻璃对脉石的抑制主要是由水玻璃在浮选体系中生成的 HSiO_3 和 H_2SiO_3 等物质在脉石矿物表面吸附引起的。六偏磷酸钠以磷酸胶体的形式预先吸附在白云母、石英、长石等脉石表面, 导致捕收剂在脉石矿物表面的吸附减弱, 增加了脉石的亲水性, 从而使其受到抑制。六偏磷酸钠对方解石的抑制是使方解石表面的 Ca^{2+} 从固相转入液相, 减少方解石表面捕收剂吸附的活性位点, 从而实现了锂云母浮选体系中对方解石的抑制。

3.2 有机抑制剂

由于锂云母浮选一般在中性或者弱酸性条件下进行, 使用有机抑制剂能够弥补无机抑制剂作用 pH 范围窄的缺点, 在部分矿石浮选中已有采用。

现有报道中涉及锂云母浮选的有机抑制剂有草酸、单宁和木质素类, 是锂云母矿石中主要脉石的有效抑制剂。欧阳林莉^[61]在进行内蒙古某锂云母矿选

矿试验时,考察了抑制剂六偏磷酸钠、草酸、水玻璃、碳酸钠和羧甲基纤维素对锂云母精矿品位的影响,发现草酸抑制剂对精矿品位提升效果最好。焦芬等人^[45]为减弱矿泥在锂云母表面的罩盖,分散矿泥,同时抑制硅酸盐和碳酸盐等脉石矿物,在浮选药剂中添加质量占比 12%~16% 的单宁,组合使用阴阳离子捕收剂,大大提升了浮选富集比(5 以上),单宁是多酚化合物与糖类结合的产物,其结构中的酚羟基能够通过化学和物理吸附综合作用在石英/长石表面,形成强亲水膜,同时还可以掩盖石英/长石表面的捕收剂疏水层,使其受到强烈抑制。朱先和^[48]在浮选药剂中添加质量占比 10%~30% 的木质素磺酸盐或氨基化酶解木质素作为抑制剂,在低温条件下获得 Li_2O 品位在 4% 以上、回收率大于 70% 的锂云母精矿,木质素衍生物具有分散矿泥和抑制脉石的双重作用,能有效减少锂云母表面的矿泥罩盖,强化捕收剂与锂云母的作用,还能强效抑制硅酸盐矿物,从而实现不脱泥浮选锂云母。

3.3 组合抑制剂

在锂云母浮选中,越来越多研究者尝试将多种抑制剂组合使用,以达到多种药剂协同增效、提升分离效率的目的。

周贺鹏等^[62]使用混合抑制剂 ZY(酒石酸、淀粉、煤油类混合)强化铝硅酸盐矿物浮选分离,解决了高铁锂云母资源品位低、组分复杂、风化严重、不易分离回收难题,在原矿 Li_2O 品位 0.64% 的情况下,获得了 Li_2O 品位 3.62%、回收率 78.53% 的锂云母精矿。刘跃龙等^[63]使用质量比 10%~40% 硅酸钠+10%~40% 磷酸钠+80%~20% 羧甲基纤维素组合抑制剂,以椰油伯胺为捕收剂,在 pH 5~9 条件下,从钽铌尾矿中浮选出 Li_2O 品位 4% 以上的锂云母精矿。陈红康等^[64]则把 2.3~2.5 模数水玻璃与六偏磷酸钠(质量比 1:1.5)混用,在提高锂云母精矿品位和回收率的同时,实现了不脱泥条件下的锂云母浮选。欧乐明等^[65]把质量分数 40%~60% 六偏磷酸钠和 60%~40% 的草酸混合,抑制脉石矿物,达到浮选铁锂云母的目的。

上述组合抑制剂的使用,其本质上是结合了多种类型抑制剂对硅钙脉石的抑制效果,例如硅酸钠、六偏磷酸钠等无机抑制剂对硅酸盐类矿物的抑制以及羧甲基纤维素、草酸等有机抑制剂对方解石等钙质矿物的抑制,从而扩大了锂云母与这些脉石矿物的可浮性差异,实现浮选分离效果的提升。

4 结论与展望

当前锂云母捕收剂主要有胺类阳离子捕收剂(伯胺、仲胺、季铵盐、醚胺和双子星胺类)以及将胺类和阴离子捕收剂按照一定比例混合的组合捕收剂;抑制剂主要有水玻璃、六偏磷酸钠等无机类,草酸、单宁

和木质素类等有机类以及这两类的组合抑制剂。常规胺类阳离子捕收剂(伯胺、仲胺、季铵盐等)需要在酸性条件下浮选,其对设备的腐蚀限制了其应用,而醚胺、双子星胺类等新型捕收剂又存在着成本高、合成工艺复杂等问题,难以规模化应用。因此目前浮选中往往组合使用阴、阳离子捕收剂作为锂云母捕收剂,其成本较低,可在中性、自然 pH 值或弱碱条件下浮选,对设备腐蚀较小、浮选效率较高且能快速投入工业生产。目前,组合捕收剂研究的理论性还不够完善,未来组合捕收剂应该加强多种类型药剂组合形式与分离性能的系统研究。综合现有锂云母浮选捕收剂和调整剂的研究现状,下列三方面可能是未来该领域的研究重点:

(1)深入研究锂云母矿物晶体结构性质,结合捕收剂与矿物晶体表面吸附机理,从构效关系出发有针对性地合成新型带特定官能团的捕收剂。

(2)利用现有捕收剂之间的协同效应,着力研究多种捕收剂之间功能配伍与增效机制,通过模拟计算、微观检测等方法揭示组合捕收剂协同作用的微观机制,形成组合捕收剂协同增效作用的规律性认识,并用于指导、预测新型组合捕收剂的设计。

(3)深入了解锂云母矿石中各类脉石的分布特性及其在上述捕收剂体系下的可浮性机制,设计针对具体典型脉石的浮选抑制剂,强化浮选分离效率。

参考文献:

- [1] 马哲,李建武. 中国锂资源供应体系研究:现状、问题与建议[J]. 中国矿业, 2018(10): 1-7.
MA Z, LI J W. Analysis of China's lithium resources supply system: status, issues and suggestions[J]. China Mining Magazine, 2018(10): 1-7.
- [2] 姜贞贞,刘高令,卓玛曲西,等. 我国锂资源供需现状下西藏盐湖锂产业现状及对策建议[J]. 盐湖研究, 2021(3): 104-110.
JIANG Z Z, LIU G L, ZHUO M Q X, et al. Present situation and suggestions of saline lake lithium resource in Tibet under the current situation of supply and demand of lithium resources in China[J]. Journal of Salt Lake Research, 2021(3): 104-110.
- [3] SAHOO S K, TRIPATHY S K, NAYAK A, et al. Beneficiation of lithium bearing pegmatite rock: a review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2022: 1-27.
- [4] KORBEL C, FILIPPOVA I V, FILIPPOV L O. Froth flotation of lithium micas-A review[J]. Minerals Engineering, 2023, 192: 107986.
- [5] FILIPPOV L O, FILIPPOVA I V, CRUMIERE G, et al. Separation of lepidolite from hard-rock pegmatite ore via dry processing and flotation[J]. Minerals Engineering, 2022, 187: 107768.
- [6] TADESSE B, MAKUEI F, ALBIJANIC B, et al. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review[J]. Minerals Engineering, 2019, 131: 170-184.
- [7] 李根,杨洁,杨静. 锂云母分解及溶出锂工艺的研究进展评述[J]. 硅酸盐通报, 2017(5): 1599-1604.
LI G, YANG J, YANG J. Literature review of extracting lithium from lepidolite[J]. Literature Review of Extracting Lithium from Lepidolite,

- 2017(5): 1599-1604.
- [8] 刘勇, 黄霞光, 陈果. 锂云母浮选药剂研究现状与思考[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2015(5): 11-12.
LIU Y, HUANG X G, CHEN G. Review and status of research on flotation reagents of lepidolite[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2015(5): 11-12.
- [9] BULATOVIC S M. Beneficiation of lithium ores. Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice, volume 3: Flotation of industrial minerals[M]. Amsterdam: The Netherland Elsevier, 2014.
- [10] 张慧婷. 十二胺和油酸组合捕收剂在锂云母表面吸附的分子动力学模拟[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
ZHANG H T. Molecular dynamics simulation of adsorption of combined collectors of dodecylamine and oleic acid on surface of lepidolite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [11] BULATOVIC S M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: 1st ed[M]. Amsterdam: The Netherland Elsevier, 2007.
- [12] LOMBE W C. The surface chemistry and flotation of spodumene, lepidolite and associated silicates in the presence of dodecylamine[D]. London: University of London, 1983.
- [13] SOUSA R, RAMOS V, GUEDES A, et al. The Alvarrões-Gonçalo Li project: an example of sustainable lithium mining[J]. Adv Geosci, 2018, 45: 1-5.
- [14] 秦伍, 李同其, 王念峰, 等. 提高锂云母精矿品位及回收率的浮选工艺研究[J]. 佛山陶瓷, 2018(8): 27-31.
QIN W, LI T Q, WANG N F, et al. Study on the flotation process for improving the grade and recovery of lepidolite concentrate[J]. Foshan Ceramics, 2018(8): 27-31.
- [15] LIU Z, SUN Z, YU J G. Investigation of dodecylammonium adsorption on mica, albite and quartz surfaces by QM/MM simulation[J]. Molecular Physics, 2015, 113(22): 3423-3430.
- [16] 刘跃龙, 王林林, 刘够生. 十二胺捕收剂在三种不同矿物表面吸附的分子动力学模拟[J]. 有色金属工程, 2020(7): 82-87.
LIU Y L, WANG L L, LIU G S. Molecular dynamics simulation of adsorption behavior of dodecylamine on three different mineral surfaces[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020(7): 82-87.
- [17] BHAPPU B, FUERSTENAU M C. Recovery of valuable minerals from pegmatite ores[J]. New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, 1964, 70: 1-29.
- [18] 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[J]. 中国矿业, 2012(4): 104-110.
LV Z H, WEI M, WU D Y, et al. Experimental study on improving the quality of zinnwaldit[J]. China Mining Magazine, 2012(4): 104-110.
- [19] 张婷, 李平, 李振飞. 粗长石粉中回收锂云母的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018(4): 50-53.
ZHANG T, LI P, LI Z F. Experimental research on recovery of lithium mica from coarse feldspar powder[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 50-53.
- [20] 邹耀伟, 张洁, 丁勇. 江西某低品位铁锂云母矿综合回收工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5): 85-89.
ZOU Y W, ZHANG J, DING Y. Study on comprehensive recovery of a low grade zinnwaldite ore from Jiangxi[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Sections), 2019(5): 85-89.
- [21] 刘书杰, 王中明, 陈定洲, 等. 某钽铌尾矿锂云母、长石分离试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(supplement): 177-179.
LIU S J, WANG Z M, CHEN D Z, et al. Experimental study on separation of lepidolite and feldspar from tantalum & niobium tailings[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Sections), 2013(supplement): 177-179.
- [22] 焦芬, 覃文庆, 王云帆, 等. 一种锂云母浮选方法: CN20171032-2482.6[P]. 2017-05-09.
JIAO F, QIN W Q, WANG Y F, et al. A flotation method of lepidolite: CN201710322482.6[P]. 2017-05-09.
- [23] CHOI J, KIM W, CHAE W, et al. Electrostatically controlled enrichment of lepidolite via flotation[J]. Materials Transactions, 2012, 53(12): 2191-2194.
- [24] 秦伍, 李同其. 一种锂云母浮选方法: 201810567144.3[P]. 2018-06-05.
QIN W, LI T Q. A flotation method of lepidolite: 201810567144.3[P]. 2018-06-05.
- [25] 龙运波, 朱昌洛, 杨磊. 甘肃某钨多金属矿浮选锂云母选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2016(4): 74-77.
LONG Y B, ZHU C L, YANG L. Experimental research on flotation of lithia mica of a rubidium polymetallic ore in Gansu[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(4): 74-77.
- [26] RUAN Y Y, HE D S, CHI R. Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores[J]. Minerals, 2019, 9(4): 253.
- [27] HUANG Z Q, SHUAI S Y, WANG H L, et al. Froth flotation separation of lepidolite ore using a new Gemini surfactant as the flotation collector[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 119122.
- [28] HUANG Z Q, ZHANG S Y, CHENG C, et al. Recycling lepidolite from tantalum-niobium mine tailings by a combined magnetic-flotation process using a novel Gemini surfactant: from tailings dams to the “Bling” raw material of lithium[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 18206-18214.
- [29] 黄志强, 黄万抚, 邱廷省, 等. 一种用于矿物浮选的三季铵盐类化合物: 201710690974.0[P]. 2017-08-14.
HUANG Z Q, HUANG W F, QIU T S, et al. A tri-quaternary ammonium salt compound used for mineral flotation: 201710690974.0[P]. 2017-08-14.
- [30] 黄志强, 邱廷省, 黄万抚, 等. 一种用于矿物浮选的吗啉季铵盐型 Gemini 表面活性剂: 201710691142.0[P]. 2017-08-14.
HUANG Z Q, QIU T S, HUANG W F, et al. A morpholine quaternary ammonium salt Gemini surfactant used for mineral flotation: 201710691142.0[P]. 2017-08-14.
- [31] 黄志强, 何桂春, 邱廷省, 等. 一种新型表面活性剂在锂云母矿浮选上的应用方法: 201910748299.1[P]. 2019-08-14.
HUANG Z Q, HE G C, QIU T S, et al. Application of a novel surfactant in the flotation of lepidolite: 201910748299.1[P]. 2019-08-14.
- [32] 黄志强, 邱廷省, 黄万抚, 等. 一种用于矿物浮选的双子星座表面活性剂: 201710691119.1[P]. 2017-08-14.
HUANG Z Q, QIU T S, HUANG W F, et al. A Gemini surfactant used for mineral flotation: 201710691119.1[P]. 2017-08-14.
- [33] HUANG Z Q, LI W Y, HE G C, et al. Adsorption mechanism of amidoxime collector on the flotation of lepidolite: experiment and DFT calculation[J]. Langmuir, 2022, 38: 15858-15865.
- [34] 周贺鹏, 耿亮, 郭亮. 江西宜春低品位锂云母矿综合回收工艺研究[J]. 非金属矿, 2020(4): 59-62.
ZHOU H P, GENG L, GUO L. Experimental Study on comprehensive recovery of low-grade lepidolite in Yichun, Jiangxi province[J]. Non-Metallic Mines, 2020(4): 59-62.
- [35] VIECELI N, DURÃO F O, GUIMARÃES C, et al. Kinetic approach to the study of froth flotation applied to a lepidolite ore[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2016, 23: 731-742.

- [36] VIECELI N, DURÃO F O, GUIMARÃES C, et al. Grade-recovery modelling and optimization of the froth flotation process of a lepidolite ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 157: 184–194.
- [37] 李利娟, 张凡. 某钽铌重选尾矿中的锂云母浮选试验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2013(2): 57–60.
LI L J, ZHANG F. Experimental research on recovery of lithium mica from a Ta-Nb gravity tailing by flotation[J]. *Mining Research and Development*, 2013(2): 57–60.
- [38] 吕子虎, 赵登魁, 沙惠雨, 等. 阴阳离子组合捕收剂浮选锂云母的试验研究[J]. *矿产保护与利用*, 2017(2): 81–84.
LV Z H, ZHAO D K, SHA H Y, et al. Experimental study on lepidolite flotation with anion-cation combined collectors[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(2): 81–84.
- [39] 王林林, 朱灵燕, 刘跃龙, 等. 阴阳离子混合捕收剂用于中低品位锂云母的浮选试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(3): 86–92.
WANG L L, ZHU L Y, LIU Y L, et al. Flotation of low grade lepidolite using mixed cationic/anionic collector[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Sections)*, 2019(3): 86–92.
- [40] 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(1): 8–11.
XU Q Y. Study on Beneficiation technology of a tantalum-niobium lithium-mica polymetallic ore[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2022(1): 8–11.
- [41] BAI Y, CUI W S, GAO Y J, et al. Synergistic mechanism of mixed cationic/anionic collectors on lepidolite flotation from the perspective of improving the performance of flotation foam[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656: 130354.
- [42] 何桂春, 冯金妮, 毛美心, 等. 组合捕收剂在锂云母浮选中的应用研究[J]. *非金属矿*, 2013(4): 29–31.
HE G C, FENG J N, MAO M X, et al. Application of combined collectors in flotation of lepidolite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2013(4): 29–31.
- [43] 冯金妮. 锂云母高效捕收剂的选择及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
FENG J N. Study on the selection and mechanism of high-efficient Lepidolite collector[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [44] WEI Q, FENG L Q, DONG L Y, et al. Selective co-adsorption mechanism of a new mixed collector on the flotation separation of lepidolite from quartz[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 612: 125973.
- [45] 焦芬, 覃文庆, 魏茜. 一种锂云母浮选捕收剂及其应用: 202111477002.6[P]. 2021-12-06.
JIAO F, QIN W Q, WEI Q. A lepidolite flotation collector and its application: 202111477002.6[P]. 2021-12-06.
- [46] 凌石生, 尚衍波, 肖巧斌, 等. 一种锂云母的选矿方法: 202210672590.7[P]. 2022-06-14.
LING S S, SHANG Y B, XIAO Q B, et al. A beneficiation method of lepidolite: 202210672590.7[P]. 2022-06-14.
- [47] 刘书杰, 肖巧斌, 赵晨, 等. 一种锂云母浮选捕收剂及选矿方法: 202211018318.3[P]. 2022-08-24.
LIU S J, XIAO Q B, ZHAO C, et al. A lepidolite flotation collector and its beneficiation method: 202211018318.3[P]. 2022-08-24.
- [48] 朱先和. 一种用于矿物浮选的双子星座表面活性剂: 20221072-1486.2[P]. 2022-06-24.
ZHU X H. A Gemini surfactant for mineral flotation: 202210721486.2[P]. 2022-06-24.
- [49] 杨志兆, 杨思琦, 谢帆欣, 等. 江西宜丰低品位锂云母矿中锂云母和长石的综合回收[J]. *矿产保护与利用*, 2022(3): 24–29.
YANG Z Z, YANG S Q, XIE F X, et al. Study on comprehensive recovery of lithium mica and feldspar from low grade lepidolite ore in Yifeng of Jiangxi[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022(3): 24–29.
- [50] 张骞, 张博. 新型捕收剂WZ-100在锂云母浮选中的应用研究[J]. *中国金属通报*, 2021(9): 177–178.
ZHANG Q, ZHANG B. Study on the application of novel collector WZ-100 in the flotation of Lepidolite[J]. *Management and Other*, 2021(9): 177–178.
- [51] 黄万抚, 肖莞华, 李新冬. HT选锂剂提高锂云母精矿品位及回收率研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2012(4): 76–78.
HUANG W F, XIAO Y H, LI X D. Study on improving the quality and recyclable rate of lithia mica by HT lithium flotation reagent[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Sections)*, 2012(4): 76–78.
- [52] 苏建芳, 王中明, 刘书杰, 等. BK414在宜春钽铌矿浮选锂云母的工业试验[J]. *中国矿业*, 2016(7): 114–117.
SU J F, WANG Z M, LIU S J, et al. Industrial test of lepidolite flotation with BK414 as a collector in Yichun tantalum & niobium ore[J]. *China Mining Magazine*, 2016(7): 114–117.
- [53] 郭文萍, 刘述春. 低品位难选锂云母浮选的工业试验[J]. *矿业工程*, 2019(6): 27–29.
GUO W P, LIU S C. Commercial flotation test of low-grade refractory lithium mica[J]. *Mining Engineering*, 2019(6): 27–29.
- [54] 周高云. 浮选锂云母的新捕收剂研究[J]. *北京矿冶研究总院学报*, 1992(1): 60–63.
ZHOU G Y. Study of a new collector for lepidolite flotation[J]. *Journal of BGRIMM*, 1992(1): 60–63.
- [55] 丰丽琴, 王云帆, 覃文庆, 等. 江西某低品位锂云母矿浮选试验研究[J]. *非金属矿*, 2019(1): 60–62.
FENG L Q, WANG Y F, QIN W Q, et al. Experimental study on flotation of a low grade lepidolite ore from Jiangxi[J]. *Non-Metallic Mines*, 2019(1): 60–62.
- [56] LIU Z Y, JIAO F, QIN W Q, et al. Collision-attachment law of lepidolite, feldspar and quartz with bubbles in the combined cationic and anionic collector system[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2022, 58(6): 155324.
- [57] 胡红喜, 张忠汉, 刘超, 等. 内蒙古某钽铌尾矿回收锂云母工艺[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2022(5): 79–85.
HU H X, ZHANG Z H, LIU C, et al. Process for recovering lepidolite from tantalum-niobium tailings in Inner Mongolia[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Sections)*, 2022(5): 79–85.
- [58] 李宏, 孙金龙, 谭秀民, 等. 某含钨花岗岩矿石中伴生钽铌锂的综合回收试验研究[J]. *金属矿山*, 2022(11): 126–133.
LI H, SUN J L, TAN X M, et al. Research study on comprehensive recovery for associated tantalum-niobium-lithium from a rubidium-bearing granite ore[J]. *Metal Mine*, 2022(11): 126–133.
- [59] 欧乐明, 张政军, 周浩. 一种不脱泥浮选铁锂云母的方法: 202010130705.0[P]. 2020-02-28.
OU L M, ZHANG Z J, ZHOU H. A method of flotation of zinnwaldit without desliming: 202010130705.0[P]. 2020-02-28.
- [60] 艾伟明, 熊洪, 杨健, 等. 一种从锂云母选尾泥中回收锂云母精矿的方法: 202210263383.6[P]. 2022-03-17.
AI W M, XIONG H, YANG J. A method of recovering lepidolite concentrate from the tailings of lepidolite beneficiation: 202210263383.6[P]. 2022-03-17.

- [61] 欧阳林莉. 内蒙古某锂云母矿选矿试验研究[J]. 湖南有色金属, 2021(4): 18–21.
OU Y L L. Experimental study on mineral processing of a lepidolite ore from Inner Mongolia[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2021(4): 18–21.
- [62] 周贺鹏, 张永兵, 雷梅芬, 等. 江西宜春高铁锂云母矿浮选分离试验研究[J]. 非金属矿, 2019(4): 64–67.
ZHOU H P, ZHANG Y B, LEI M F, et al. Flotation separation test of zinnwaldite in Yichun of Jiangxi[J]. Non-metallic Mines, 2019(4): 64–67.
- [63] 刘跃龙, 刘够生. 一种锂云母浮选过程的选矿抑制剂: 201510788440.2[P]. 2015–11–17.
LIU Y L, LIU G S. A beneficiation depressant for lepidolite flotation process: 201510788440.2[P]. 2015–11–17.
- [64] 陈红康, 孙爱明, 廖敏敏, 等. 一种不脱泥锂云母浮选方法: 202211318226.7[P]. 2022–10–26.
CHEN H K, SUN A M, LIAO M M, et al. A flotation method of lepidolite without desliming: 202211318226.7[P]. 2022–10–26.
- [65] 欧乐明, 周浩, 张政军. 用于浮选铁锂云母的药剂组合物及其制备方法及应用: 202010129700.6[P]. 2020–02–28.
OU L M, ZHOU H, ZHANG Z J. Reagent for flotation of zinnwaldite and its preparation method and application: 202010129700.6[P]. 2020–02–28.

Review on Progress of Lepidolite Flotation Collectors and Depressants

CHENG Qi, CHEN Wei, LIU Guangyi

School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

Abstract: With the increasing demand for lithium resources in recent years, the flotation research of lepidolite becomes more and more important as it is a key supplementary source of lithium resources. However, lepidolite usually coexists with gangue minerals such as calcite, muscovite, feldspar and quartz, which makes it difficult to separate them. Herein, based on the analysis of the crystal properties of lepidolite, this review highlights recent research progress in flotation collectors and depressants of lepidolite. At present, the main flotation collectors of lepidolite mainly include amine cationic collectors (primary amine, secondary amine, quaternary ammonium salt, ether amine and Gemini), the combination of amine cationic collectors and anionic collectors in a certain proportion. Flotation depressants mainly aim at the Si-containing and Ca-containing gangue minerals, which could be divided into inorganics (water glass, sodium hexametaphosphate and so on), organics (oxalic acid, tannin and lignin) and combined depressants. It is pointed out that the future research focus in the field of lepidolite flotation is mainly on the following three points: (1) the synthesis of novel lepidolite collectors; (2) basic research on the adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors at the lepidolite/water interface; (3) the combination of the inorganic and organic depressants for the inhibition of calcareous and siliceous gangues and the correlated mechanisms.

Keywords: lepidolite; flotation; collectors; depressants

引用格式: 程奇, 陈伟, 刘广义. 锂云母浮选捕收剂和抑制剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 11–19.

CHENG Qi, CHEN Wei, LIU Guangyi. Review on progress of lepidolite flotation collectors and depressants[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 11–19.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn