

新型组合捕收剂对锂云母、钠长石和石英的浮选性能研究

刘文宝^{1,2}, 甘琦强¹, 刘文刚¹, 韩聪¹, 陈猛强¹

1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001

中图分类号: TD923.1; TD955 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)03-0034-09

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.03.003

摘要 研发新型高效锂云母浮选捕收剂对于我国锂工业的发展具有重要战略意义。以锂云母、钠长石和石英单矿物为研究对象, 采用由有机胺类和多官能团羧酸类捕收剂组成的新型阴阳离子组合捕收剂 SDI-101, 系统考察药剂质量配比、药剂用量、矿浆 pH、抑制剂用量等因素对三种单矿物浮选行为的影响, 并与传统阴阳离子组合捕收剂(十二胺(DDA)+油酸钠(NaOL))进行对比。通过红外光谱检测、Zeta 电位分析、接触角检测、表面张力测量、泡沫性能测试等检测分析手段系统研究了新型组合捕收剂在锂云母表面的吸附方式及作用机理。实验结果表明, 在组合捕收剂 SDI-101(阳离子与阴离子捕收剂质量比 1:1)用量为 500 g/t 时, 锂云母的回收率超过 90%, 高于传统组合捕收剂 DDA+NaOL 的 40%, 其对锂云母的捕收性能更强, 而长石回收率仅为 12.5%, 石英回收率低于 2%, 基本不浮。机理研究结果表明, 与常规组合捕收剂相比, SDI-101 具有良好的泡沫性能, 新型组合捕收剂通过疏水缔合共吸附于锂云母表面, 同时可减弱吸附时存在的静电斥力, 表现出更强的协同作用, 提高了捕收剂分子在锂云母表面吸附的数量及稳定性, 从而增强了对锂云母的捕收性能。

关键词 锂云母; 组合捕收剂; 捕收性能; 作用机理; 协同作用; 浮选

引言

锂被誉为“21 世纪推动世界前进的高科技金属元素”之一^[1], 随着国家能源转型、碳达峰及碳中和进程的逐步推进, 锂在动力电池、储能等重要低碳技术产品中发挥了关键作用, 已成为保障我国新能源建设的核心战略金属资源^[2]。锂主要应用于玻璃、陶瓷、冶金、医药等传统领域和锂电池领域^[3]。中国锂资源丰富, 但作为全球最大的锂消费国, 由于资源禀赋与相关经济、技术等诸多条件限制使得国内锂矿开采利用量远远无法满足国内需求, 导致目前中国生产锂矿产品的原材料仍旧大量依靠进口, 对外依存度仍然较高, 未来随着新能源汽车的高速发展, 供应缺口可能会进一步扩大^[4]。全球锂矿床主要有卤水型锂矿床、伟晶岩型锂矿床以及沉积岩型锂矿床三种类型。其中伟晶岩型锂矿床的主要产出矿物为锂辉石、锂云母以及透锂长石等, 而沉积岩型的锂矿床产出主要是富

锂黏土以及一些其他的湖泊沉积物^[5]。中国国内的锂矿资源中的盐湖卤水型锂矿占比高达 80% 以上, 并且集中度很高, 几乎全部集中于西藏与青海地区^[6]。我国盐湖锂资源占比虽高, 但盐湖卤水伴生离子种类复杂且浓度较高, 锂离子品位较低, 锂资源开发提取难度大^[7]。另外多数黏土型锂矿品位较低, 没有独立锂矿物, 不具独立开采价值, 因此目前中国沉积型锂矿并未得到开发利用^[8]。我国锂工业的锂主要来源仍以伟晶岩型锂矿资源为主^[9]; 作为我国锂资源储量较大的含锂矿物, 锂云母是提取锂元素最重要的资源之一, 随着锂云母提锂技术的突破和生产工艺的进步, 使其成为继盐湖和锂辉石之后中国锂资源供应的重要来源, 战略地位逐年提升^[10-11]。因此实现锂云母资源的高效开发利用, 对于保障我国锂行业稳定、可持续发展具有重要的战略意义。

目前锂云母选矿工艺大多采用浮选法, 常见的锂云母浮选药剂有单一胺类捕收剂或脂肪酸类捕收剂

收稿日期: 2023-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(52104250); 贵州省省级科技计划项目资助(黔科合支撑[2023]一般 142)

作者简介: 刘文宝(1988-), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 刘文刚(1981-), 男, 教授, 博士, 博士研究生导师。

与组合捕收剂。传统单一捕收剂虽然价格低、易获取,但其选择性差,不适应低温,药剂用量大。在复杂的实际矿物选矿应用上,单一捕收剂很难在精矿品位和回收率上同时获得较好的浮选指标。由不同捕收剂按照一定比例组成的组合捕收剂会产生共吸附、疏水端加长、改善溶液表面张力等作用,从而产生协同效应,使其具有比单一捕收剂更好的捕收效果,能有效地提高锂云母精矿的品位和回收率。现阶段组合捕收剂在锂云母选矿领域的研究已有一定的进展,已开发出的组合捕收剂多数为传统捕收剂之间的组合,少部分为新型药剂的组合,虽然能解决一部分锂云母选矿方面存在的问题,但在选矿指标、药剂成本、药剂制度、泡沫性能等方面往往难以兼顾^[2];近年来随着锂云母资源开发进程的加快,锂云母矿存在矿石成分更加复杂、原矿品位变化幅度更大、嵌布粒度呈现下降趋势等问题愈发明显,以及随着早期含中低品位锂云母尾矿的重新利用也受到重视,锂云母选矿技术对浮选药剂的要求进一步提高,因此开发浮选性能优异的新型、高效锂云母组合捕收剂,对当下锂云母资源的开发利用是十分必要的^[3]。本文利用单矿物浮选实验,结合 Zeta 电位检测及红外光谱分析等手段,系统研究组合捕收剂 SDI-101 对锂云母、长石、石英浮选分离的效果及其在浮选过程中的作用机理,为组合药剂在锂云母浮选领域的发展提供一定的参考和借鉴。

2 实验原料

2.1 实验矿样

锂云母、钠长石、石英矿样为购买的高纯度矿块,经破碎、磨矿、筛分等流程,最终得到粒级为 $-0.074+0.038$ mm 的试验矿样。分析表明三种矿物的纯度均在 95% 以上,符合用于浮选实验矿样纯度要求。

2.2 实验药剂

实验所用药剂 NaOH、HCl、十二胺(DDA)、油酸钠(NaOI)、六偏磷酸钠等均购于上海麦克林生化科技有限公司;SDI-101 为复配药剂,由有机胺(SD)和多官能团羧酸类捕收剂(SDI)组成,其中有机胺(SD)通过购买的方式获取,多官能团羧酸类捕收剂(SDI)在实验室合成,并通过红外光谱分析表明合成产物即为目标产物,试验用水为去离子水。

3 实验方法

3.1 浮选实验

单矿物浮选实验在 XFG 挂槽浮选机上进行,转速设为 1992 r/min。每次称取 2.0 g 单矿物放入 40 mL 浮选槽中,加入 35 mL 去离子水,搅拌矿浆 1 min 后,

用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值 3 min,再分别加入一定量的抑制剂、捕收剂,依次搅拌 3 min 后开始用刮板均匀地将泡沫产品刮出,每间隔 5 s 刮一次,浮选刮泡时间为 4 min。结束后将得到的泡沫产品和槽内产品分别烘干、称量,并计算回收率。

3.2 检测方法

3.2.1 接触角检测方法

接触角测量设备为 JC2000 接触角测量仪。将单矿物研磨至 $-5\ \mu\text{m}$ 以下,取 2 g 矿样于装有 30 mL 蒸馏水的烧杯中,加入浮选实验时最佳用量的药剂,搅拌 30 min 后对得到的固体产物进行抽滤,并在真空中低温烘干,然后压片。由摄像机记录压片在静置的状态下与滴落的水滴缓慢接触过程中的照片,之后利用图像分析软件对照片中记录的接触角进行分析与测量。

3.2.2 表面张力测量

在 JK99C 型全自动表面张力仪中利用铂金板法对溶液的表面张力进行测定。在中性条件下量取 30 mL 不同药剂浓度的捕收剂溶液试样,按药剂浓度由低到高分别倒入样品盛放皿中,随后将样品盛放皿置于张力仪中进行表面张力的测量。重复测试 3 次,以 3 次平均值为最终表面张力值。

3.2.3 红外光谱 (FTIR) 检测方法

红外光谱测试采用美国 Nicolet 公司的 740 型傅里叶变换红外光谱仪。在 100 mL 烧杯中加入单矿物矿样 1 g 及 30 mL 蒸馏水,添加适量的捕收剂并磁力搅拌 1 h 后,真空过滤并用去离子水清洗 3 次,后置于真空中烘干。测量时,分别将 1 mg 烘干样、捕收剂与适量溴化钾(KBr)粉末研磨至 -0.1 mm,制成透明薄片,然后进行红外光谱分析。

3.2.4 Zeta 电位检测方法

使用 Zetasizer Nano-ZS90 Zeta 电位测定仪检测记录矿物表面与药剂吸附前后的动电位变化情况。测量时每次向 100 mL 烧杯中加入 $-5\ \mu\text{m}$ 矿样 20 mg 及 50 mL 去离子水,用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值,随后按照浮选实验最佳药剂用量添加捕收剂,依次磁力搅拌 10 min,静置沉淀,取含微细粒的上清液,平行测定 5 次取其平均值。

3.2.5 捕收剂起泡能力及泡沫稳定性测量

实验采用充气法进行气-液两相体系泡沫性能检测。泡沫测试装置主要由充气泵、气体流量计和底部带有微孔砂芯玻璃片的有机玻璃管 3 个部分组成,如图 1 所示。每次向玻璃管中加入 50 mL 的待测矿浆,

随后以 300 mL/min 的气流量充气,在砂芯孔的作用下使体系发泡,充气 30 s,记录泡沫高度及消泡时间。收集泡沫,记录干燥前后的质量,并计算泡沫的含水量。

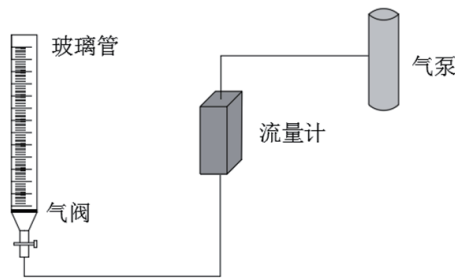


图 1 泡沫性能测试装置
Fig. 1 Test device of foam performance

4 实验结果与讨论

4.1 组合药剂对单矿物可浮性的影响

4.1.1 捕收剂质量比对单矿物可浮性的影响

在矿浆温度为 25 °C(室温)、矿浆 pH 值为 6.9(自然 pH 值)、药剂总量 500 g/t 的条件下,考察组合捕收剂 SDI-101 药剂配比(图 2 中药剂比例为阳离子与阴离子捕收剂质量比)对锂云母、长石、石英各单矿物可浮性的影响,结果如图 2 所示。由图可知,组合捕收剂 SDI-101 在各配比下对长石和石英的捕收能力均较好;而在药剂质量配比为 1:1 时组合捕收剂 SDI-101 对锂云母的捕收能力最强,此时对锂云母的回收率为 92%。DDA+NaOL 组合捕收剂随着阳离子捕收剂占比的降低,对长石、石英的捕收性能均有所下降,而对锂云母的捕收性能逐渐得到加强,并且 DDA+NaOL 在药剂质量配比为 1:4 时对锂云母的捕收性能最高为 35.5%。从整体上看,组合捕收剂 SDI-

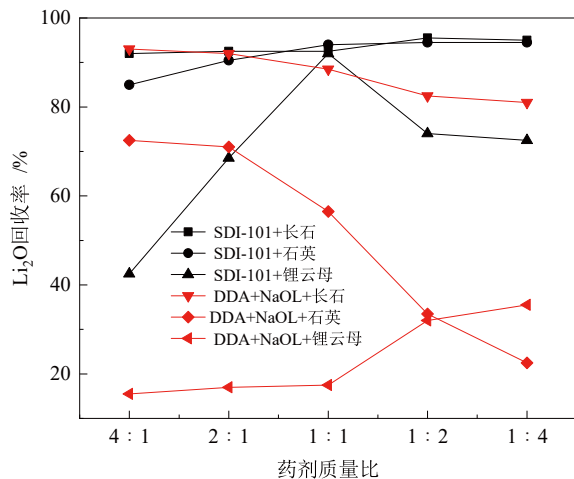


图 2 药剂质量比对单矿物浮选的影响
Fig. 2 Effect of reagent quality ratio on flotation of single mineral

101 对锂云母的捕收性能均远优于 DDA+NaOL 组合捕收剂。

4.1.2 捕收剂 SDI-101 用量对单矿物可浮性的影响

在矿浆温度为 25 °C(室温)、矿浆 pH 值为 6.9(自然 pH 值)、组合捕收剂 SDI-101 中阴阳离子捕收剂质量比为 1:1 的条件下,考察捕收剂用量对锂云母、长石、石英各单矿物可浮性的影响,结果如图 3 所示。随着捕收剂用量的增加,组合捕收剂 SDI-101 对长石、石英、锂云母的回收率逐渐提高并趋于平稳。以锂云母的回收率作为参考标准,组合捕收剂 SDI-101 在药剂用量为 500 g/t 时对锂云母的回收率达到最大(回收率为 92%)。

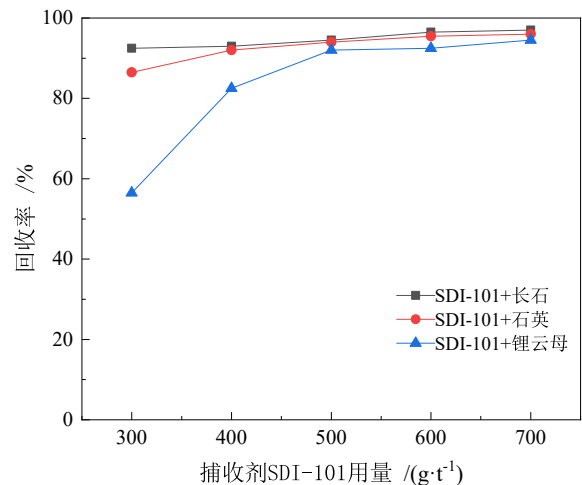


图 3 捕收剂 SDI-101 用量对单矿物浮选的影响
Fig. 3 Effect of collector dosage on flotation of single mineral

4.1.3 矿浆 pH 值对单矿物可浮性的影响

在组合捕收剂 SDI-101 用量为 500 g/t、阴阳离子捕收剂质量比为 1:1、矿浆温度为 25 °C(室温)的条件下,探究矿浆 pH 值对锂云母、长石、石英各单矿物可浮性的影响,结果如图 4 所示。在 pH 值 2~10 范围内,随着 pH 值的升高,组合捕收剂 SDI-101 对三种单矿物的捕收能力为先上升后下降,在中性条件下(自然 pH 值)对锂云母的回收率最高。

4.1.4 抑制剂用量对单矿物可浮性的影响

在组合捕收剂 SDI-101 用量为 500 g/t、阴阳离子捕收剂质量比为 1:1、矿浆温度为 25 °C(室温)、矿浆 pH 值为 6.9(自然 pH 值)的条件下,探究抑制剂六偏磷酸钠在不同用量的条件下,对于锂云母、长石、石英各单矿物可浮性的影响,结果如图 5 所示。由图可知,在添加抑制剂的条件下,组合捕收剂 SDI-101 对三种单矿物的回收率有明显的区别,在捕收剂用量为 2 800 g/t 时对锂云母的回收率为 84%,对长石的回

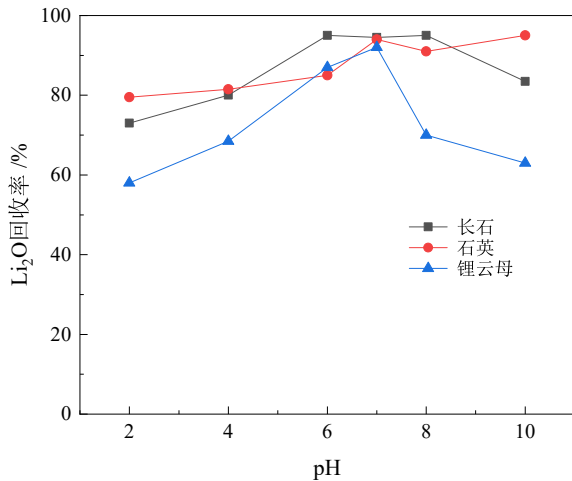


图 4 矿浆 pH 值对单矿物浮选的影响
Fig. 4 Effect of pulp pH on flotation of single mineral

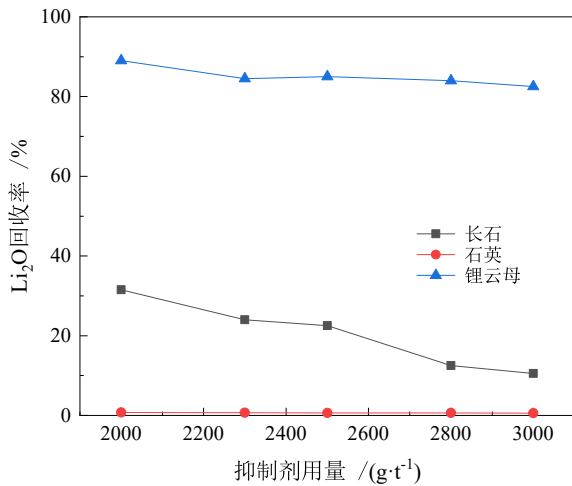


图 5 六偏磷酸钠用量对单矿物浮选的影响
Fig. 5 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on flotation of single mineral

收率仅为 12.5%, 而对石英几乎不浮, 因此在添加抑制剂六偏磷酸钠的条件下组合捕收剂 SDI-101 可实现锂云母、长石、石英三种矿物的有效分离。

4.3 分析与讨论

4.3.1 几种药剂作用前后锂云母接触角变化

在无药剂、阴离子捕收剂(SDI)、阳离子捕收剂(SD)以及组合捕收剂 SDI-101 作用条件下锂云母矿样的接触角测试结果如图 6 所示。无药剂作用时, 锂云母表面接触角较小, 表现为亲水。而有药剂作用时, 组合捕收剂处理后的锂云母表面接触角大于单一药剂的接触角, 其中 SDI 处理后的锂云母表面接触角较无药剂处理时锂云母表面的接触角变化不大, 表明单一的 SDI 对锂云母表面疏水性改善程度较低, 即单独的 SDI 在锂云母表面发生的吸附较弱; 而 SD 单独作用时能在一定程度上改善锂云母表面的疏水性, 使锂云母在浮选时能够上浮。接触角的测试结果与单矿

物浮选结果一致, 在相同的浮选条件下单独使用 SDI 或 SD 浮选锂云母时, 其浮选指标远低于组合捕收剂。因此接触角测试结果表明组合捕收剂通过协同作用可以有效改善锂云母表面的疏水性, 从而提高对锂云母的捕收性能^[14]。

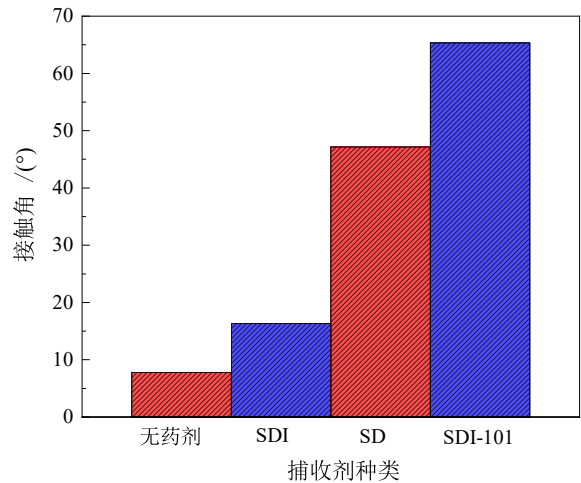


图 6 几种药剂作用前后锂云母接触角变化
Fig. 6 Changes of lepidolite contact angle before and after the action of several agents

4.3.2 药剂作用前后溶液表面张力变化

几种捕收剂表面张力测量结果如图 7 所示, 由图可知, 随着捕收剂浓度的升高, 溶液的表面张力值先降低, 然后趋近某一值; 在测试药剂浓度范围内, 组合捕收剂 SDI-101 的表面张力在各个条件下均小于单一捕收剂的表面张力, 且组合捕收剂表面张力数值下降的幅度小于单一捕收剂, 即使在药剂浓度较低的情况下, 组合捕收剂 SDI-101 仍能较好地改善溶液的表面张力; 表面张力测试结果反映了组合捕收剂 SDI-101 通过协同作用获得更好的疏水性, 推测这一现象可能源于 SD、SDI 中的长疏水碳链发生缔合, 增加了

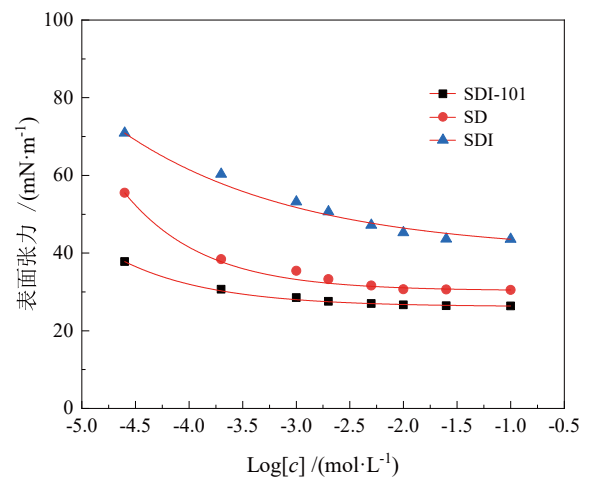


图 7 几种捕收剂表面张力测量结果
Fig. 7 Results of surface tension of several collectors

疏水端的长度或数量,从而使组合捕收剂表现出更好的疏水性。为了了解捕收剂的表面活性,计算了不同捕收剂的表面参数,计算结果如表 1。结果显示 SDI-101 能有效降低溶液的 γ_{CMC} (表面张力),同时通过降低药剂分子在气-液界面的 CMC 值(临界胶束浓度),有利于药剂分子与矿物表面发生吸附^[15]。另外表面性质的另外两个参数 Γ_{max} (饱和吸附值)和 A_{min} (捕收剂分子所占的平均最小面积)也反映了该现象,即 SDI-101 在气-液界面的最大吸附量大于 SD 和 SDI 的吸附量;并且 SDI-101 在气-液界面单位面积上分子数量更多。

表 1 不同捕收剂的表面参数

Table 1 Surface properties of different collectors

捕收剂种类	CMC/(mol·L ⁻¹)	γ_{CMC} /(mN·m ⁻¹)	Γ_{max} /(mol·m ⁻²)	A_{min} /nm ²
SDI-101	1.21×10 ⁻⁴	22.34	4.38×10 ⁻⁶	0.315
SD	8.91×10 ⁻³	29.93	0.85×10 ⁻⁶	1.95
SDI	4.63×10 ⁻³	34.25	0.526×10 ⁻⁶	3.79

4.3.3 药剂与锂云母作用前后的红外光谱特征

药剂与锂云母作用前后的红外光谱如图 8 所示。未与药剂作用时,1 002.04 cm⁻¹ 处是硅氧四面体的非

对称价键的振动引起的,751.44 cm⁻¹、476.4 cm⁻¹ 两处的吸收峰是铝氧八面体和硅氧四面体变形所致。药剂 SD 中 2 921.22 cm⁻¹ 和 2 847.88 cm⁻¹ 处分别表示 -CH₂ 和 -CH₃ 基团的 C-H 伸缩振动吸收峰,2 954.84 cm⁻¹ 和 3 330.73 cm⁻¹ 为 NH₃⁺ 的 N-H 伸缩振动吸收带。药剂 SDI 中 2 930.18 cm⁻¹ 和 2 820.37 cm⁻¹ 处分别表示 -CH₂ 和 -CH₃ 基团的 C-H 伸缩振动吸收峰,1 601.02 和 1 354.07 cm⁻¹ 处属于 -COO- 的不对称伸缩振动峰和对称振动伸缩峰,在 3 433.45 cm⁻¹ 处出现了较强的 O-H 吸收峰,来自被测 SDI 样品中含有少量水分子。对比 SDI-101 和 SD 处理后的锂云母,锂云母红外光谱中新增了 1 350.42 cm⁻¹ 和 2 817.32 cm⁻¹ 两处吸收峰,为药剂 SD 中 C-N 和 -CH₃ 基团的 C-H 伸缩振动吸收峰,表明组合捕收剂 SDI-101 中 SD 与锂云母发生了物理吸附;而 1 601.02 cm⁻¹ 和 1 350.42 cm⁻¹ 新增的两处吸收峰为药剂 SDI 中 -COO- 的不对称伸缩振动峰和对称振动伸缩峰,表明组合药剂 SDI-101 中 SD 在锂云母表面的吸附也为物理吸附。另外 O-H 的伸缩振动峰由 3 621.05 cm⁻¹ 偏移至 3 413.24 cm⁻¹ 处,表明捕收剂 SD 吸附在锂云母矿物表面后取代了原先的水分子并形成氢键。综上所述,组合药剂 SDI-101 在锂云母表面上的吸附方式为物理吸附和氢键的共同作用^[16]。

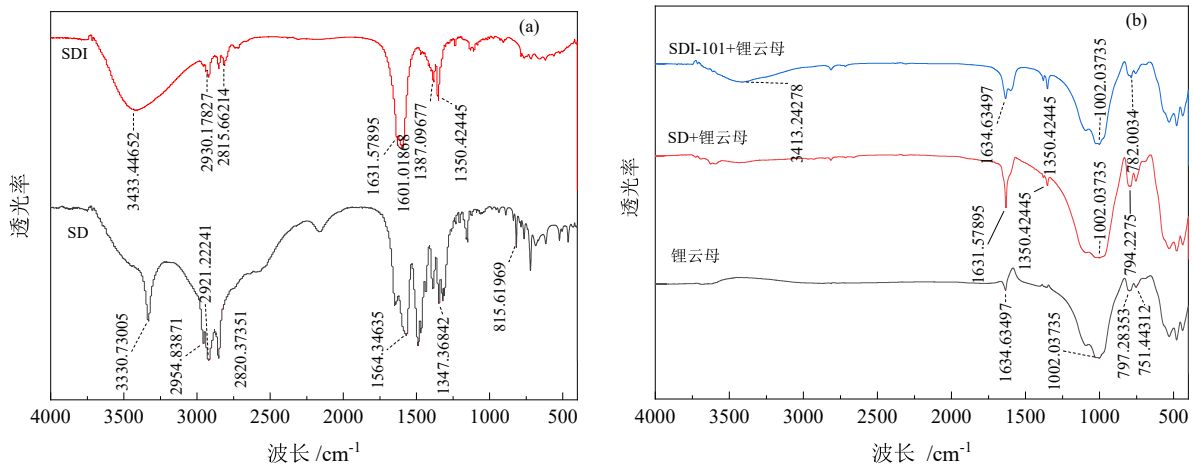


图 8 药剂与锂云母作用前(a)与作用后(b)的红外光谱

Fig. 8 Infrared spectrum before (a) and after (b) the action of reagent with lepidolite

4.3.4 药剂对锂云母表面 Zeta 电位的影响

固定药剂用量为 500 g/t,考察不同 pH 值条件下组合捕收剂 SDI-101 对锂云母表面 Zeta 电位的影响,结果如图 9 所示。由图可知,未加药剂时锂云母表面的零电点很低,大约在 pH 值 2 左右;相较于不加药剂时,加入单一捕收剂 SD、SDI 后,锂云母表面电位均发生变化,表明捕收剂在锂云母表面发生吸附;可以明显看出,加入阴离子捕收剂 SDI 后锂云母表面电位负向移动,而加入阳离子捕收剂 SD 后锂云母表面电位正向移动,并且 SD 使锂云母表面的电位移动的幅

度更大,表明捕收剂 SD 在锂云母表面的吸附作用更强;造成这一现象的原因是锂云母表面带正电的活性位点较少,主要集中在锂云母的端面,且由于锂云母表面带大量负电,在静电力的作用下与阴离子捕收剂发生排斥,使单独的阴离子捕收剂不易吸附在锂云母表面。组合捕收剂 SDI-101 作用后,锂云母表面电位向正向移动,但移动幅度小于单独加入阳离子捕收剂 SD、大于单独加入阴离子捕收剂 SDI 时的幅度,说明 SD 吸附在锂云母表面后降低了锂云母表面的负电性,有利于 SDI 在锂云母表面的吸附,同时 SD 在锂云母表面的吸附量比 SDI 更大;故结合浮选实验结果,组

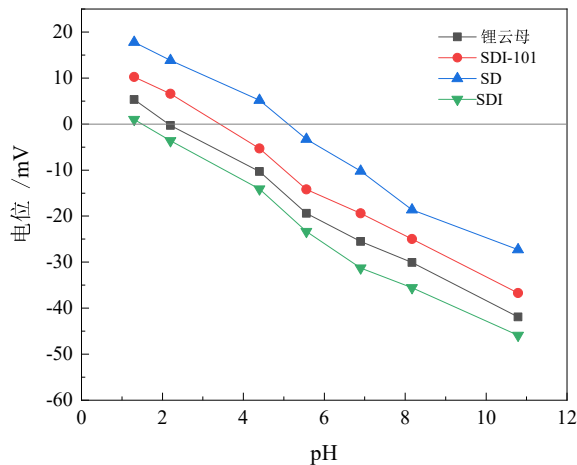


图 9 不同 pH 条件下锂云母 Zeta 电位
Fig. 9 Zeta potential of lepidolite at different pH

合捕收剂 SDI-101 组分间的协同作用表现为阴阳离子捕收剂带异种电荷头基在锂云母表面的插入屏蔽, 减弱了锚固头基间的静电斥力, 使得固体表面的捕收剂吸附层更加稳定, 从而提高了对锂云母的捕收性能^[17]。

4.3.5 捕收剂起泡能力及泡沫稳定性测量

在矿浆温度为 25 ℃、矿浆 pH 值为自然 pH 的条件下, 分别选用 SDI-101、DDA+NaOL 为捕收剂, 探究捕收剂质量配比对泡沫性能的影响, 结果如表 2 所示。分析实验结果可知, 随着 SDI-101 中阳离子捕收剂占比的减少, 泡沫层高度逐渐下降, 即捕收剂的起泡能力逐渐降低; 而泡沫的半衰期和含水量的变化则表现为先下降后升高, 反映了药剂配比对泡沫稳定性的影响, 说明组合药剂组分间的合理配比有利于降低泡沫的稳定性, 从而减少浮选过程中因泡沫稳定、不易破碎而导致的脉石夹带、影响精矿品位的问题^[18]; 参照前面单矿物浮选实验数据, SDI-101 药剂质量配比为 1 : 1 时泡沫产品回收率最高, 与泡沫性能测试结果一致。对比同等条件下 SDI-101 和 DDA+NaOL 的泡沫参数可知, SDI-101 的起泡性能、泡沫的稳定性能均弱于 DDA+NaOL, 因此相比 DDA+NaOL, SDI-101 的泡沫性能更有利于锂云母浮选。

表 2 捕收剂质量对比对泡沫性能的影响
Table 2 Effect of collector ratio on foam properties

捕收剂种类	阳/阴离子捕收剂质量比	泡沫层高度/mm	泡沫半衰期/s	泡沫含水量/%
捕收剂 SDI-101	2 : 1	39	189	54.1
捕收剂 SDI-101	1 : 1	33	178	49.3
捕收剂 SDI-101	1 : 2	29	185	52.7
捕收剂 DDA+NaOL	2 : 1	67	298	71.6
捕收剂 DDA+NaOL	1 : 1	65	276	68.9
捕收剂 DDA+NaOL	1 : 2	61	257	67.1

5 结论

(1) 单矿物浮选实验结果表明, 与传统组合捕收剂 DDA+NaOL 相比, 组合捕收剂 SDI-101 对锂云母具有更好的捕收性能。在组合捕收剂 SDI-101(阴阳离子捕收剂质量比为 1 : 1)用量为 500 g/t、六偏磷酸钠用量为 2 800 g/t、矿浆 pH 值为 6.9(自然 pH 值)的条件下可实现对锂云母的回收率超过 84%, 对长石的回收率为 12.5%、石英基本不浮。

(2) 组合捕收剂的协同作用主要表现为阴阳离子捕收剂带异种电荷头基在锂云母表面的插入屏蔽, 减弱了锚固头基间的静电斥力, 增加矿物表面的疏水性; 同时长疏水碳链发生缔合, 增加了疏水端的链长或数量, 从而提高药剂对锂云母的捕收性能, 有利于锂云母的上浮, 实现矿物间的分离。

(3) 组合药剂 SDI-101 在锂云母表面上的吸附方式为物理吸附和氢键的共同作用。组合捕收剂 SDI-101 的起泡性能以及泡沫的含水量和半衰期低于 DDA+NaOL, 即稳定性比 DDA+NaOL 低, 有利于减少浮选过程中脉石夹杂等问题。

参考文献:

[1] 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[J]. 中国地质, 2017, 44(2): 263-278.
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[J]. Geology in China, 2017, 44(2): 263-278.

[2] 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[J]. 大地构造与成矿学, 2022, 46(5): 848-866.
WANG H, HUANG L, BAI H Y, et al. Types, distribution, development and utilization of lithium mineral resources in China: Review and Perspective[J]. Geotectonics and Metallogeny, 2022, 46(5): 848-866.

[3] 邢凯, 朱清, 邹谢华, 等. 新能源背景下锂资源产业链发展研究[J]. 中国地质, 2023, 50(2): 395-409.
XING K, ZHU Q, ZOU X H, et al. Research on development of industry chain of lithium resources under the background of new energy[J]. Geology in China, 2023, 50(2): 395-409.

[4] 王芳. 锂矿资源研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
WANG F. Research on lithium mineral resources[D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2020.

[5] 高春亮, 余俊清, 闵秀云, 等. 全球盐湖卤水锂矿床的分布特征及其控制因素[J]. 盐湖研究, 2020, 28(4): 48-55.
GAO C L, YU J Q, MIN X Y, et al. Distribution characteristics and controlling factors of lithium brine deposits in the World[J]. Journal of Salt Lake Research, 2020, 28(4): 48-55.

[6] 茹存一. 中国锂矿资源供需形势评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
RU C Y. Research on risk evaluation and situation of China's lithium resources supply[D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2021.

[7] 李燕, 王敏, 赵有璟, 等. 盐湖卤水锂资源提取技术及开发现状[J]. 盐湖研究, 2023, 31(2): 71-80.

- LI Y, WANG M, ZHAO Y, et al. Technology and development of lithium extraction from salt lake brine[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2023, 31(2): 71–80.
- [8] 胡瑞忠, 温汉捷, 叶霖, 等. 付山岭. 2020. 扬子地块西南部关键金属元素成矿作用[J]. *科学通报*, 65(33): 3700–3714.
- Hu R Z, Wen H J, Ye L, et al. Metallogeny of critical metals in the Southwestern Yangtze Block (in Chinese)[J]. *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3700–3714.
- [9] 韩佳欢, 卮贞, 方朝合, 等. 中国锂资源供需现状分析[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(12): 61–66.
- HAN J H, NIE Z, FANG C H, et al. Analysis of existing circumstance of supply and demand on China's lithium resources[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(12): 61–66.
- [10] 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, 27(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, 27(10): 1–7.
- [11] 雷晓力, 胡永达, 杜轶伦. 我国锂供需形势分析及对策建议[J]. *中国矿业*, 2016, 25(S1): 25–26.
- LEI X L, HU Y D, DU Y L. Analysis on the supply and demand trend of indium and recommended management strategies in China[J]. *China Mining Magazine*, 2016, 25(S1): 25–26.
- [12] 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 Q, CHEN W, LIU G Y. Review on progress of lepidolite flotation collectors and depressants[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(2): 11–19.
- [13] 白阳, 崔万顺, 文伟翔, 等. 阴阳离子组合捕收剂在锂云母浮选气液界面的协同作用机理[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(1): 44–49.
- BAI Y, CUI W S, WEN W X, et al. Synergistic mechanism of mixed anionic/cationic collectors at gas–liquid interface in lepidolite flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(1): 44–49.
- [14] 陈旭东, 刘文刚, 彭祥玉, 等. 氨基三亚甲基膦酸抑制剂在菱镁矿和白云石浮选分离中的作用机理[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 91–99.
- CHEN X D, LIU W G, PENG X Y, et al. Effect and mechanism of depressant amino trimethylene phosphonic acid on flotation separation of magnesite and dolomite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 91–99.
- [15] 高子蕙, 朱一民. 疏水碳链长度对胺类捕收剂起泡性能的影响研究[J]. *金属矿山*, 2019.
- GAO Z H, ZHU Y M. Effect of hydrophobic carbon chain length on properties of monoamine collector foaming abilities[J]. *Metal Mine*, 2019.
- [16] 杨刚. 弱酸条件下含铷锂云母与长石的浮选分离研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2020.
- YANG G. Research on the Flotation of Rubidium-containing Lepidolite and Feldspar under the Condition of Weak Acid [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2020.
- [17] 刘文宝, 刘文刚, 张乃旭, 等. N, N-二(3-氯-2-羟丙基)十二胺对菱镁矿浮选脱硅性能的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(8): 1192–1195+1210.
- LIU W B, LIU W G, ZHANG N X, et al. Effect of N, N-2(3-chloride, 2-hydroxypropyl) dodecylamine on flotation desilicication of magnesite ore[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2018, 39(8): 1192–1195+1210.
- [18] 何建聪, 罗溪梅, 蒋旺强, 等. 十二胺与十二烷基磺酸钠组合捕收剂对赤铁矿浮选的优化及其泡沫性能调控[J]. *有色金属工程*, 2023, 13(5): 75–83.
- HE J C, LUO X M, JIANG W Q, et al. Optimization of mixed collector of DDA and SDS on flotation and foam during hematite flotation[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(5): 75–83.

Study on the Flotation Performance of a New Combined Collector for Lepidolite, Albite and Quartz

LIU Wenbao^{1,2}, GAN Qiqiang¹, LIU Wengang¹, HAN Cong¹, CHEN Mengqiang¹

1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, China

Abstract: The research and development of novel high-efficiency lepidolite collector is of great strategic significance for the development of China's lithium industry. Taking single minerals (lepidolite, albite and quartz) as the research object, a novel type of anionic and cationic combined collector SDI-101 composed of organic amines and multi-functional carboxylic acid collectors was used. The effects of factors such as reagent mass ratio, dosage, pulp pH, and depressant dosage on the flotation behavior of the three single minerals were systematically investigated, and compared with traditional anionic and cationic combined collector (dodecylamine (DDA)+sodium oleate (NaOL)). The adsorption mode and mechanism of the novel combined collector on lepidolite surface were systematically studied by means of infrared spectroscopy, Zeta potential, contact angle, surface tension, foam performance test and other analysis methods. The experimental results showed that when the dosage of combined collector SDI-101 (the mass ratio of cationic collector to anionic collector 1:1) was 500 g/t, the recovery rate of lepidolite was more than 90%, which was higher than 40% of the traditional combined collector DDA+NaOL. The collection performance of lepidolite was stronger, with a feldspar recovery rate of only 12.5% and a quartz recovery rate of less than 2%, which was hardly floating. The mechanism research results showed that, compared with conventional combined collector, SDI-101 had good foam performance. The novel combined collector showed stronger synergistic effects by hydrophobic association co-adsorption on the lepidolite surface and reducing the electrostatic repulsion during adsorption, which could improve the adsorption quantity and stability of collector molecules on the lepidolite surface, and thus enhanced the collection performance of lepidolite.

Keywords: lepidolite; combination collector; collecting property; mechanism; synergistic effect; flotation

引用格式: 刘文宝, 甘琦强, 刘文刚, 韩聪, 陈猛强. 新型组合捕收剂对锂云母、钠长石和石英的浮选性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(3): 34-42.

LIU Wenbao, GAN Qiqiang, LIU Wengang, HAN Cong, CHEN Mengqiang. Study on the flotation performance of a new combined collector for lepidolite, albite and quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(3): 34-42.

**作者简介:**

刘文宝, 东北大学副教授, 博士生导师。主要从事新型浮选药剂的研发及设计方法的研究、复杂难处理氧化矿安全高效分选及过程仿真、固废资源化处理技术等研究。主持国家自然科学基金、中国博士后基金、贵州省科技支撑等省部级以上项目 7 项; 担任《中国有色金属学报》(中/英文版)、《中国矿业大学学报》(中/英文版)、《中南大学学报(自然科学版)》、《金属矿山》等青年编委, 同时担任多个国际 SCI 期刊 (Minerals Engineering、Separation and Purification Technology、Chemical Engineering Journal、Powder Technology、Separation Science and Technology 等) 经常性审稿人; 在国内外期刊上发表学术论文 40 余篇, 其中 SCI 收录 30 余篇; 已申请或授权国家发明专利 10 余项; 获辽宁省科学技术进步奖二等奖 1 项, 绿色矿山科学技术奖一等奖 1 项、辽宁省研究生教学成果奖 1 项、辽宁省自然科学学术成果奖二等奖和三等奖各 1 项。

**通信作者简介:**

刘文刚, 教授, 博士生导师, 东北大学资源高效利用与过程仿真研究所所长, 辽宁省固废产业技术创新研究院副院长, 国家级青年人才计划入选者、辽宁省“兴辽英才计划”青年拔尖人才。主要研究方向为浮选理论与工艺、非金属矿高效利用以及矿山固废资源化。承担省部级以上纵向项目 30 余项, 发表学术论文 180 余篇, 出版教材/专著 5 部, 授权发明专利 19 项; 获绿色矿山科学技术一等奖、辽宁省科技进步二等奖等省部级以上科技奖励 7 项。现担任国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心技术委员会委员、硼镁资源开发与精细化工技术国家地方联合工程实验室学术委员会委员、辽宁省化工学会资源化工与材料专业委员会副主任委员, 任《金属矿山》《矿产保护与利用》《黄金》等期刊编委。