

锂辉石浮选技术现状及发展趋势研究*

何湛, 祁忠旭, 孙大勇, 李杰, 肖舜元, 宋水祥

(长沙矿山研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要:为深入研究锂辉石选矿工艺,改善我国锂矿战略资源受限的困境,对锂辉石浮选技术的研究进展进行了系统的总结和评述。首先概述了锂辉石的晶体结构以及影响锂辉石可浮性的因素;然后归纳了锂辉石脱泥和不脱泥浮选工艺的优缺点以及实际应用情况;最后重点介绍了锂辉石浮选药剂,包括捕收剂和调整剂的新进展及应用现状。指出了目前锂辉石浮选技术存在的问题,并表明在当前趋势下,基于矿物与药剂作用的构效关系研究,筛选和开发高效的浮选药剂是锂辉石浮选技术的主要发展方向之一。研究成果可为锂辉石浮选技术的实际应用和稳健发展提供参考和借鉴。

关键词:锂辉石;浮选工艺;选矿药剂

中图分类号:TD95 **文献标识码:**A

文章编号:1005-2763(2024)05-0243-08

0 引言

锂作为一种重要的新兴战略资源,因其独特的物理结构和性能,被广泛应用于能源电池、航空航天、国防军工等领域^[1]。随着新能源产业成为未来社会可持续发展的焦点,锂作为新能源电池中不可或缺的关键元素,近10年被爆发式地投入生产与应用,成为国家战略性矿产资源和关键金属^[2-3],也被誉为“21世纪的能源金属”。

中国拥有丰富的锂矿资源,主要有锂辉石、锂云母等固体矿床以及盐湖和地下卤水等液体矿床,其中盐湖卤水型锂矿多处于藏区高原环境,且镁锂比均较高,导致其开发利用成本高、难度大,因此以锂辉石和锂云母为代表的硬岩型锂矿的开发越来越受到重视。我国锂辉石储量居世界第二^[4],主要分布在新疆、四川、江西、河南等省和自治区^[5]。随着地质勘探工作不断发展,在我国境内陆续发现了多个规模巨大的锂辉石矿床,这些地区将成为锂资源重

要开发基地,为锂产业的可持续发展做出重要贡献^[6-7]。

我国目前开采的锂辉石品位较低,嵌布特征复杂,多与石英、长石、云母、绿柱石等物性类似的硅酸盐矿物共生,且锂辉石表面易风化变质或被矿泥污染^[8],导致矿浆中的离子同时活化锂辉石和脉石矿物^[9],使得锂辉石与脉石的分离难度变大、分离效率降低。目前新能源产业迅猛发展,对锂资源的需求与日俱增,但由于我国锂资源长期依赖进口^[10-11],存在锂矿资源紧缺的瓶颈问题。因此,高效开发利用既有的难处理锂资源,深入研究锂辉石选矿技术,对于我国锂产业链的稳健发展至关重要。

目前在工业生产中锂辉石选矿方法较多,包括浮选法、磁选法、重介质选矿法以及多种选矿方法的联合等^[12],其中浮选法是最常用也是最重要的选矿方法。通过研究性能优异的浮选药剂和调整反应条件,可以实现对锂辉石等有价矿物的高效分离与富集,提高资源利用效率和经济效益^[13]。本文对锂辉石的晶体结构及其可浮性进行综述,并重点探讨了锂辉石的浮选工艺及药剂研究现状。以期为锂辉石浮选技术的研发与应用提供参考和借鉴。

1 锂辉石的晶体结构及其可浮性

锂辉石是一种单链状结构铝硅酸盐矿物,其理论化学式为 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$,属于单斜晶体^[14]。锂辉石的基本结构由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体链和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体链组成。这两种多面体链借助Li的连接以2:1的比例形成夹心状的“1”形杆链。图1(a)为 $[\text{SiO}_4]$ 四面体构型,通过共角顶氧的方式,众多 $[\text{SiO}_4]$ 四面体沿c轴方向无线延伸;图1(b)为锂辉石的晶体结构沿c轴方向的投影,其中Li在M1位置,Al在

* 收稿日期:2023-07-07

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC2903202)。

作者简介:何湛(1996—),男,江西赣州人,硕士,助理工程师,主要从事有色金属矿选矿技术研究,E-mail:253384473@qq.com。

通信作者:祁忠旭(1985—),女,辽宁新宾人,硕士,正高级工程师,主要从事有色金属矿选矿技术研究,E-mail:qizhongxu2004@126.com。

M2 位置^[15-16]。研究人员认为,在锂辉石的解离过程中,主要集中在(110)面进行解离,同时(100)面和(010)面也会有一定程度的裂解。这样的解离过程会暴露出大量的阳离子,其中包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 等离子。除了化学键断裂,锂辉石的结构链在垂直于链的方向上也可能发生断裂,导致一些链间的 Si—O 键和 Al—O 键等断裂。相对于 Al—O 键, Li—O 键的结合强度较弱。因此,在锂辉石中,主要是由于链间键的断裂,使更多的 Li 离子暴露^[17]。在水介质中,锂辉石表面有大量的羟基结合,导致其具有负电性且拥有较低的零电点。这是由于 Li^+ 在水中时容易进行交换吸附,而 Al^{3+} 和 Si^{4+} 也能够吸附水中的羟基离子。因此,在锂辉石浮选的过程中添加阳离子捕收剂能使其可浮性较好^[18]。通过检测分析,进一步证明了有更多的大半径和低电荷的锂离子存在于锂辉石的表面,而 Al^{3+} 相对更少。因此,在存在阴离子捕收剂油酸钠等的浮选体系中,锂辉石的可浮性较差^[14]。由此可见,研究锂辉石的晶体结构及其可浮性关系对于提高锂资源的开采和利用效率,推动新能源领域的发展,以及优化整个矿物选别过程都具有重要的意义。

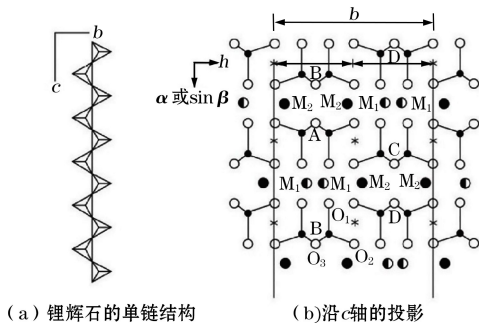


图1 锂辉石的晶体结构

Fig.1 The crystal structure of spodumene

2 锂辉石的浮选工艺

2.1 脱泥浮选工艺技术

锂辉石选矿中预先脱泥技术是一种常见的工艺。易泥化矿物主要是云母等黏土硅酸盐矿物,为了降低在浮选过程中泥化矿物的影响,通常会在选矿前进行脱泥设备物理脱泥或者添加合适少量的浮选药剂,将易泥化的矿物进行一次作业,获得的产品即是泥化矿物,可直接与尾矿合并,从而达到有效脱泥的目的。在脱泥后先通过添加 Na_2CO_3 或者 NaOH 作为调整剂调节矿浆 pH,再加入脂肪酸、皂

基类捕收剂和带有金属阳离子(Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 等)的锂辉石活化剂进行后续浮选。

何建璋^[19]在锂铍混合浮选之前添加 Na_2CO_3 和十二胺作为预先脱泥的调整剂和捕收剂,将矿浆中易浮泥化矿物除去。试验结果表明,使用选择性和捕收能力优异的捕收剂 YZB-17 进行锂铍混合浮选可以显著提高浮选效率。在存在 Fe^{3+} 的情况下,采用 NaOH 、 Na_2CO_3 和 Na_2S 作为调整剂,配合合适的浮选条件,可以成功地对锂铍进行有效分离,并获得较优的浮选指标。

朱加乾等^[20]比较了脱泥与不脱泥工艺对 Li_2O 的品位和回收率的影响,在磨矿细度为 -0.105 mm 占 70% 的情况下设置预先沉降脱泥。脱泥后以 Ty+油酸钠为组合捕收剂, Na_2CO_3 和 NaOH 为调整剂, CaCl_2 为锂辉石的活化剂,流程采用一粗两精两扫的闭路流程,获得了 Li_2O 品位为 5.52%、回收率达 70.90% 的锂精矿。

戴艳萍等^[21]基于对某伟晶岩型锂辉石矿石特性,经过磨矿试验、调整剂与矿浆的作用时间试验、调整剂种类和用量试验、捕收剂种类及用量试验研究,最终确定的工艺流程为在磨矿细度为 -0.074 mm 占 66.55% 的条件下,采用脱泥—磁选—浮选的工艺流程,选取 ZT 为中性调整剂、ZB 为组合捕收剂,浮选闭路流程为一粗两精两扫,获得了 Li_2O 品位为 6.05%、 Li_2O 回收率为 79.77%、 Fe_2O_3 含量为 0.83% 的锂精矿。

针对含有较多矿泥的澳大利亚某进口锂辉石,于福顺等^[22]采取了多种预先脱泥的方法,如水力沉降法、浮选法等,并对比了不同方法对后续锂辉石浮选过程的影响。研究表明,使用十二烷基硫酸钠作为浮选药剂的条件下,锂辉石矿进行浮选脱泥取得了最佳的效果。该方法能够有效去除大量的矿泥,并使得脱泥后的矿石含有较低的锂品位,且锂的损失较小。预先脱泥后经过一粗两精三扫闭路试验,获得的锂辉石精矿 Li_2O 品位为 5.83%、 Li_2O 回收率为 78.54%。

2.2 不脱泥浮选工艺技术

在预先脱除脉石矿物的过程中,由于锂辉石的嵌布粒度较细,矿石的单体解离度存在一定偏差,并且常与云母、长石等脉石矿物连生。因此,在对锂辉石进行脉石的脱泥作业时,不可避免地会有一部分锂辉石被连带上浮,从而影响品位和回收率^[23]。同时,考虑到脱泥设备和脱泥效率等问题,有的研究人

员采用不脱泥的浮选工艺技术。不脱泥的浮选工艺一般在碱性的条件下进行选矿,加入碱性液体分散矿泥,再加入捕收剂使锂辉石浮出。

张垒等^[24]在分析了四川某低品位难选锂辉石矿选矿工艺矿石性质后,对捕收剂种类及用量、碳酸钠用量、氢氧化钠擦洗时间、氢氧化钠用量、氯化钙用量等开展了条件试验。试验结果表明:在不进行预先脱泥的条件下,使用新型的捕收剂 YOA,并通过调整氢氧化钠、碳酸钠和氯化钙的用量及比例进行一粗两精三扫闭路流程,最终实现了锂辉石的浮选分离,锂辉石精矿 Li_2O 品位为 5.59%,回收率达到了 85.24%。

罗仙平等^[25]采用了不脱泥直接浮选工艺流程,使用 NaOH 作为 pH 调整剂, Na_2CO_3 作为分散剂, CaCl_2 作为活化剂,以 731 和油酸组合作为混合捕收剂。通过进行一粗四精两扫闭路试验,得到了锂辉石精矿 Li_2O 的品位为 5.68%,回收率为 76.72%。与现场的工艺相比,该工艺流程既提高了锂辉石精矿的品位,还显著提高了锂的回收率。

2.3 工艺对比

锂辉石浮选两种基本浮选工艺,即脱泥和不脱泥,在提高选矿效率和产品品质方面发挥着重要作用。脱泥工艺有助于有效分离锂辉石和脉石矿物,提高产品的品位和回收率,但这一过程可能会带走部分锂辉石,从而降低选矿效率。不脱泥工艺简化了工艺流程,节省了时间和成本,但这种方法可能受到其他脉石矿物的干扰,影响锂辉石的回收率。

综上所述,脱泥和不脱泥工艺各有利弊,应通过改进脱泥设备和工艺参数,提高脱泥效率,减少锂辉石损失。同时优化不脱泥工艺,着眼于研究更有效的捕收剂,开发更高效、节约成本的锂辉石浮选技术。通过持续创新和技术改进,进一步提升锂辉石浮选工艺的效率,保证其可持续性开发,以满足不断增长的市场需求。

3 锂辉石的浮选药剂

3.1 捕收剂

3.1.1 单一捕收剂

在锂辉石的浮选过程中,常见的捕收剂可以分为阳离子捕收剂和阴离子捕收剂两类。阳离子捕收剂一般为胺类捕收剂,通常被应用于酸性条件下的反浮选^[26]。将矿浆中云母、石英等脉石矿物反浮选出后,所得的尾矿即是锂辉石粗精矿,但由于并不能

获得品位较高的锂辉石精矿,还需进行后续的浮选作业,因此,此类药剂应用不太广泛,主要应用于粗选^[27]。阴离子捕收剂主要是脂肪酸及其皂类捕收剂,如氧化石蜡皂、油酸、油酸钠、塔尔油等^[28]。此类药剂有着应用广泛、价格低廉的优点,但缺点是选择性差、对温度和水质敏感、选矿指标波动较显著等^[29]。

吕玲芝^[30]使用硫酸作为 pH 调整剂,设置预先脱泥作业并采用十二胺作为捕收剂优先浮选云母,然后以 NaOH 为调整剂、 CaCl_2 为活化剂,油酸为捕收剂浮选锂辉石,浮选粗精矿经再磨后使用 Na_2CO_3 为调整剂进行精选,获得含 Li_2O 精矿品位为 6.04%、回收率为 76.77% 的锂辉石精矿和纯度较高的云母精矿。

3.1.2 组合捕收剂

由于不同矿石的性质存在差异,而且矿石成分复杂,同时还需要实现低品位锂辉石矿的综合利用,因此捕收剂的使用趋势正往混合用药的方向发展,将多种捕收剂进行组合使用,以实现更好的浮选效果和更高的资源利用效率。

由于不同的捕收剂具有不同的化学性质和作用机理,将它们组合使用,不仅可以产生协同作用,还能在矿物表面形成复杂的吸附层,并改变矿物表面的电性态和化学活性,从而实现浮选的选择性和回收率的提高^[31]。使用组合捕收剂可以减少药剂的使用量,具有更高的捕收性和选择性,经济上更加实用。

刘若华等^[32]通过研究发现,组合捕收剂 NaOL 与 HZ 在摩尔比为 5:1 的条件下,组合捕收剂的浮选效果明显优于任意单一捕收剂,此时浮选效果最佳,回收率达到 88.48%。分析表明,两种捕收剂组合使用后的正协同作用是由于锂辉石矿物表面的差异使这两种不同药剂能选择性地吸附在矿物表面的不同地方,从而提高药剂捕收性能。

孙蔚等^[33]通过对四川某地锂辉石矿进行浮选试验,结果表明,在水质较软的条件下,使用捕收剂氧化石蜡皂和环烷酸皂组合,可明显提高回收率。当单一使用氧化石蜡皂时,锂辉石粗精矿品位为 5.38%,回收率为 83.50%,而当加入 200 g/t 环烷酸皂后,粗精矿品位为 5.28%,回收率提升为 88.71%。

何桂春等^[34]对四川某低品位锂辉石矿进行浮选试验,该矿石 Li_2O 品位为 1.31%,属于低品位难选锂辉石矿类型。首先通过浮选的方法以椰油胺作

为捕收剂脱出云母矿物及部分矿泥,然后以氧化石蜡皂、油酸与磺化皂作为组合捕收剂浮选锂辉石,经过一粗两精一扫的闭路试验获得精矿 Li_2O 品位为 5.87%,回收率为 84.64%。

罗柳等^[35]通过浮选试验研究了十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、油酸、731、环烷酸皂以及油酸与十二胺的混合捕收剂对锂辉石、长石和石英单矿物的浮选行为,并考察了这些药剂在浮选过程中对锂辉石浮选效果的影响。试验结果表明,在碱性条件下,油酸与十二胺的混合捕收剂对锂辉石具有良好的捕收性和选择性,能够实现锂辉石与脉石矿物的有效浮选分离。

XU 等^[36]经试验比较发现,当使用油酸钠和十二烷基琥珀酰胺按摩尔比 4:1 的组合作为捕收剂时,与单独使用油酸钠或十二烷基琥珀酰胺相比,能够显著提高长石和锂辉石的浮选分离效果。该组合捕收剂的应用实现了混合矿的有效分离,成功获得了锂辉石精矿,其 Li_2O 回收率达到 82.67%,品位为 6.53%。

3.1.3 新型捕收剂

随着对锂辉石浮选技术的深入研究,近些年出现了各种高效的新型捕收剂。王毓华等^[37]进行了锂辉石的浮选试验,研究了油酸钠、C7-9 羟肟酸、十二烷基磺酸钠和新型两性捕收剂 YOA-15 对锂辉石和绿柱石的捕收性能。通过试验探究不同药剂对矿物浮选的影响,研究发现,YOA-15 对锂辉石和绿柱石具有很强的捕收能力。在酸性条件下,YOA-15 的捕收效果最佳。与油酸钠和其他类捕收剂相比,在中性和碱性条件下,YOA-15 的捕收性能更为优秀。这些结果表明,YOA-15 可以作为一种可行的捕收剂用于锂辉石和绿柱石的浮选分离,可以提高分离效率和降低成本。

谢瑞琦等^[38]合成了一种新型两性螯合捕收剂 DRQ-3 对锂辉石进行浮选。试验结果显示,在室温(26℃)、矿浆 pH=8.5 和 DRQ-3 用量为 50 mg/L 并且未使用活化剂的条件下,锂辉石的回收率可达 94.50%。通过对比,在同条件下使用工业药剂回收率才能达到 92.42%,这表明 DRQ-3 具有很强的捕收能力。

梅志等^[39]根据四川某锂辉石矿的矿石性质,采用新型组合捕收剂 OPS-3 对锂辉石进行浮选试验研究,由氧化石蜡皂和另外两种阴离子捕收剂组合而成的 OPS-3 对锂辉石具有良好的选择性和捕收

能力。在一粗两精一扫的闭路试验中,获得精矿 Li_2O 品位为 5.86%,回收率为 81.30%。

XIE 等^[40]在研究中成功合成了新型阳离子捕收剂 PPPDA,并研究了其对锂辉石、长石和石英的浮选分离效果。通过测试分析,发现 PPPDA 能够通过静电力和氢键的吸附作用与锂辉石、长石和石英发生相互作用,PPPDA 在长石和石英上的吸附量明显高于在锂辉石上的吸附量,因此,PPPDA 可以用于实现对锂辉石的反浮选处理。

3.2 调整剂

锂辉石浮选调整剂是在锂辉石矿物的浮选过程中,用于增加矿物与捕收剂之间的相互作用强度,从而提高锂辉石的浮选效率和选择性的浮选药剂。锂辉石浮选调整剂主要包括“三碱”活化剂和金属离子活化剂,以及传统和新型抑制剂。“三碱”是目前锂辉石选矿中应用最为广泛的调整剂组合,即 Na_2CO_3 、 NaOH 和 CaCl_2 ^[41],其能够改变矿物表面的电荷状态,提高浮选效果。传统抑制剂主要通过阳离子与阴离子之间的相互作用,使杂质矿物不能与捕收剂结合并附着在锂辉石上。新型抑制剂则通过破坏杂质矿物表面的化学键,防止其与捕收剂发生反应。总的来说,锂辉石浮选调整剂的研究与应用,可以在一定程度上提高锂辉石的浮选效率和选择性,从而满足生产和市场需求。

陈少学^[42]采用“三碱”作为调整剂对某花岗伟晶岩型锂辉石矿进行浮选试验,获得了精矿 Li_2O 品位 5.64%、回收率 78.10% 的浮选指标,同时发现采用粗精矿再磨和再精选工艺有助于提前排除大量的尾矿,从而使整个锂辉石浮选过程更加高效和节能。周贺鹏等^[43]将氧化石蜡皂和 ZH 作为捕收剂,三碱作为调整剂对微细粒锂辉石进行浮选,在原矿含 Li_2O 1.51% 的情况下,可获得含 Li_2O 5.86%、回收率为 83.41% 的浮选指标,使该锂辉石矿得以高效开发利用。陈超等^[44]采用“三碱”作为调整剂在川西九龙地区低品位锂辉石上使用,在磨矿细度为 -200 目含量 84.04% 的条件下,闭路流程为一粗四精两扫,获得的锂精矿 Li_2O 品位为 5.52%,回收率为 76.18%。

高丹校等^[45]通过浮选试验以及测试分析研究了通过氢氧化钠预处理锂辉石和硅酸盐矿物浮选行为的影响,结果表明,经过氢氧化钠预处理后,锂辉石与石英、长石之间的可浮性差异增大,且在此过程中,锂辉石与其他脉石的表面组分溶解速度也存在

差异, 锂辉石的表面组分溶解速度最快, 这意味着在碱性条件下, 锂辉石表面组分会优先溶解。而氢氧化钠的添加用量、添加顺序、作用时间对于锂辉石的浮选也存在一定的影响。在浮选试验中, 率先添加氢氧化钠能够显著提高精矿中 Li_2O 的品位, 延长其作用时间, 也可以有效提高回收率。在使用氢氧化钠预处理过程中, 加入机械搅拌能够使锂辉石表面发生溶蚀, 为捕收剂提供更多吸附位点, 但强化机械搅拌的同时, 也会使具有强亲水性的硅酸盐阴离子吸附于矿物表面, 导致回收率下降^[46-47]。

于福顺等^[48] 在油酸体系中分别加入 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子开展浮选试验, 并分析研究了 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子在锂辉石浮选过程中的活化行为以及作用机理。试验结果表明, 在油酸浮选体系中 3 种离子均可有效地活化锂辉石的浮选, 但是不同离子对应的活化 pH 区间不尽相同。

戴艳萍等^[21] 将碳酸钠和木质素磺酸钙以质量比为 5 : 3 配成组合调整剂, 加上捕收剂 ZB, 全流程未加入其他调整剂, 最终经一粗两精两扫闭路流程对锂辉石进行了高效回收, 同时解决了回收碱性过高的问题。

SHU^[49] 在 pH 为 6 的矿浆条件下, 将海藻酸钠作为抑制剂、十二胺作为捕收剂进行了锂辉石和长石的浮选试验。试验结果显示, 在此条件下, 锂辉石相较于长石表面会含有更多的不饱和氧和羟基铝。在试验中, 海藻酸钠和十二胺同时吸附在锂辉石表面上, 从而保持了锂辉石的良好可浮性。然而, 由于长石表面的铝位点的数量较少, 并且被海藻酸钠占据, 阻碍了十二胺在其表面的吸附, 导致长石的可浮性变差。

张良柱^[50] 在使用十二胺和油酸钠作为捕收剂的条件下, 通过浮选试验考察了没食子酸丙酯、果胶、羧化壳聚糖和聚醚等抑制剂对锂辉石、钠长石和石英浮选行为的影响。混合矿试验可知, 上述抑制剂对锂辉石和石英的混合矿分离效果良好。特别是果胶对于锂辉石、钠长石和石英的混合矿也能实现一定程度的分离。而在十二胺存在的情况下, 只有羧化壳聚糖对锂辉石混合矿有一定的分离效果, 但锂的回收率并不高。

4 结语

作为常用的工艺技术, 脱泥工艺在锂辉石浮选中起到降低细泥影响、提高浮选效率的作用。然而,

由于脱泥过程中嵌布粒度细的特征, 会导致部分锂辉石损失, 这种情况下不脱泥工艺成为较好的选择。随着锂辉石资源开发程度, 需要针对不同锂辉石的矿石性质, 制定合理的选矿方案, 实现资源的综合回收。

在锂辉石浮选药剂方面, 单一捕收剂使用简单、成本低廉, 但其选择范围有限且效果受限。相比之下, 组合捕收剂能适应不同类型的矿物浮选, 但技术复杂, 需要研究药剂间的相互作用和最优的配比, 成本也较高。锂辉石捕收剂的发展方向是开发绿色环保型、高效提取型、高效经济型的锂辉石捕收剂。目前主要使用的锂辉石调整剂为“三碱”, 然而在不同类型锂矿浮选中可能存在适应性不足的问题。因此, 通过研究调整剂的构效关系, 选择合适的捕收剂和调整剂, 以应对日益复杂的锂辉石矿石成分和物理化学特性, 从而提高浮选效率, 仍然是未来锂辉石选矿的重要研究方向。

综上所述, 由于锂辉石与脉石矿物在物理化学特性上存在一定差异, 基于矿物与药剂作用的构效关系研究, 筛选开发经济高效的浮选药剂, 是未来锂辉石浮选技术的主要发展方向之一。

参考文献(References):

- [1] 王浩, 黄根红, 陈瑞英, 等. 全球锂资源供需展望及锂产品价格预测[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(6): 1-11.
WANG Hao, HUANG Genhong, CHEN Ruiying, et al. Supply and demand outlook of lithium resources and price forecast of lithium products [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(6): 1-11.
- [2] 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): 24-29.
WANG Tai, HU Zhen, WANG Wei. Research status and prospects of lithium beryllium rare metals beneficiation and comprehensive utilization [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(6): 24-29.
- [3] 付小方, 张光明, 郝雪峰, 等. 中国锂资源亟待上升到国家战略层面统筹发展[J]. 中国战略新兴产业, 2018(8): 30-32.
FU Xiaofang, ZHANG Guangming, HAO Xuefeng, et al. China's lithium resources urgently need to be elevated to the national strategic level for coordinated development [J]. China Strategic Emerging Industry, 2018(8): 30-32.
- [4] 张苏江, 张彦文, 张立伟, 等. 中国锂矿资源现状及其可持续发展策略[J]. 无机盐工业, 2020, 52(7): 1-7.
ZHANG Sujiang, ZHANG Yanwen, ZHANG Liwei, et al. Present situation and sustainable development strategy of China's lithium resources [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(7): 1-7.

- [5] 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 He, HUANG Liang, BAI Hongyang, et al. Types, distribution, development and utilization of lithium mineral resources in China: review and perspective[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2022, 46(5): 848-866.
- [6] 耿海涛,周雄,倪志耀,等.川西道孚县惹惹一卡地区土壤地球化学异常特征及锂矿找矿前景[J].盐湖研究,2020,11(1):177-182.
GENG Haitao, ZHOU Xiong, NI Zhiyao, et al. Characteristics of soil geochemical anomalies and lithium prospecting potential in Reyika area, western Sichuan [J]. Mineral Exploration, 2020, 11(1): 177-182.
- [7] 李侃,高永宝,滕家欣,等.新疆和田县大红柳滩一带花岗伟晶岩型稀有金属矿成矿地质特征、成矿时代及找矿方向[J].西北地质,2019,52(4):206-221.
LI Kan, GAO Yongbao, TENG Jiabin, et al. Metallogenic geological characteristics, mineralization age and resource potential of the granite-pegmatite-type rare metal deposits in Dahongliutan area, Hetian county, Xinjiang [J]. Northwestern Geology, 2019, 52(4): 206-221.
- [8] 于福顺,闫平科,蒋曼,等.锂辉石、钾长石矿物基因特性及其可浮性分析[J].金属矿山,2020(6):75-80.
YU Fushun, YAN Pingke, JIANG Man, et al. Minerals genetic properties and their floatability of spodumene and potassium feldspar[J]. Metal Mine, 2020(6): 75-80.
- [9] 董栋,程宏伟,郭保万,等.锂辉石选矿技术现状及展望[J].矿产保护与利用,2018(4):130-134.
DONG Dong, CHENG Hongwei, GUO Baowan, et al. Research situation and prospect on the mineral processing technology of spodumene[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 130-134.
- [10] 韩佳欢,包贞,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 Jiahuan, BAO Zhen, FANG Chaohe, et al. Analysis of existing circumstance of supply and demand on China's lithium resources[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(12): 61-66.
- [11] 张泽南,张照志,吴晴,等.中国锂矿资源需求预测[J].中国矿业,2020,29(7):9-15.
ZHANG Zenan, ZHANG Zhaozhi, WU Qing, et al. Chinese lithium mineral resource demand forecast[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(7): 9-15.
- [12] 李成秀,程仁举,刘星.我国锂辉石矿选矿技术研究现状及展望[J].矿产综合利用,2021(5):1-8.
LI Chengxiu, CHENG Renju, LIU Xing. Research status and prospects of spodumene ore beneficiation technology in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5): 1-8.
- [13] 杨晓敏,胡娟,吴以群,等.锂辉石浮选技术研究现状及发展趋势[J].矿冶工程,2020(4):34-39.
YANG Xiaomin, HU Juan, WU Yiqun, et al. Research status and development trend of spodumene flotation technology[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2020(4): 34-39.
- [14] 董发勤.应用矿物学[M].北京:科学出版社,2015:397-398.
DONG Faqin. Applied mineralogy [M]. Beijing: Science Press, 2015: 397-398.
- [15] 徐龙华,田佳,巫侯琴,等.复杂伟晶岩铝硅酸盐矿物晶体结构与表面特性和可浮性的关系[J].金属矿山,2017(8):12-19.
XU Longhua, TING Jia, WU Houqin, et al. Relationship between crystal structure, surface property and the floatability of complex pegmatite aluminosilicate minerals[J]. Metal Mine, 2017(8): 12-19.
- [16] 孙传尧,周俊武,贾木欣,等.基因矿物加工工程研究[J].有色金属(选矿部分),2018(1):1-7.
SUN Chuanyao, ZHOU Junwu, JIA Muxin, et al. Research on genetic mineral processing engineering[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(1): 1-7.
- [17] 谢瑞琦,朱一民,刘杰,等.基于密度泛函理论的锂辉石晶体结构及(110)面表面化学基因特性研究[J].金属矿山,2020(6):68-74.
XIE Ruqi, ZHU Yimin, LIU Jie, et al. The first principle calculation of spodumene electronic structure and surface chemistry features of spodumene (110) surface[J]. Metal Mine, 2020(6): 68-74.
- [18] 谢贞付,王毓华,唐子君,等.伟晶岩型锂辉石矿浮选研究综述[J].稀有金属,2013(4):641-649.
XIE Zhenfu, WANG Yuhua, TANG Zijun, et al. Reviews of flotation research on pegmatite spodumene ores[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013(4): 641-649.
- [19] 何建章.新型捕收剂在锂铍浮选中的应用[J].新疆有色金属,2009,32(2):37-38.
HE Jianzhang. Application of new collectors in lithium beryllium flotation[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2009, 32(2): 37-38.
- [20] 朱加乾,徐宝金,宋学文,等.西澳某锂辉石矿石浮选试验[J].金属矿山,2018(7):127-130.
ZHU Jiaqian, XU Baojing, SONG Xuwen, et al. Flotation test on a spodumene ore from Western Australia[J]. Metal Mine, 2018(7): 127-130.
- [21] 戴艳萍,王全亮,赵建湘,等.某伟晶岩型锂辉石矿石中锂的高效回收试验[J].金属矿山,2021(9):107-112.
DAI Yanping, WANG Quanliang, ZHAO Jianxiang, et al. High-efficient recovery test of lithium in a certain pegmatite-type spodumene[J]. Metal Mine, 2021(9): 107-112.
- [22] 于福顺,蒋曼,王建磊,等.澳大利亚某锂辉石矿预先脱泥:浮选试验研究[J].有色金属(选矿部分),2019(6):69-72.
YU Fushun, JIANG Man, WANG Jianlei, et al. Study on pre-desliming-flotation tests of spodumene ore in Australia [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(6): 69-72.

- [23] ZHOU H P, HU J, ZHANG Y B, et al. Effectively enhancing recovery of fine spodumene via aggregation flotation[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(3):114-124.
- [24] 张垒, 王毓华, 于福顺, 等. 四川某低品位难选锂辉石矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(6):50-53.
ZHANG Lei, WANG Yuhua, YU Fushun, et al. Research on mineral processing technology for a low grade spodumene ore in Sichuan[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2015(6):50-53.
- [25] 罗仙平, 吕玲芝, 陈晓明, 等. 江西某低品位难选锂辉石矿直接浮选工艺[J]. 有色金属工程, 2012, 2(5):36-39.
LUO Xianping, LYU Lingzhi, CHEN Xiaoming, et al. Direct flotation process of a low-grade refractory spodumene ore in Jiangxi[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2012, 2(5):36-39.
- [26] 张超达. 四川甲基卡稀有金属矿锂铍浮选研究[J]. 四川有色金属, 1994(1):22-26.
ZHANG Chaoda. Research on lithium beryllium flotation of Sichuan Jiajika rare metal ore [J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 1994(1):22-26.
- [27] 巫侯琴, 方帅, 徐龙华, 等. 伟晶岩型锂辉石矿浮选药剂及工艺研究现状[J]. 金属矿山, 2018(7):1-6.
WU Houqin, FANG Shuai, XU Longhua, et al. Research situation of pegmatite spodumene flotation reagents and process[J]. *Metal Mine*, 2018(7):1-6.
- [28] 冯海强, 王毓华. 锂辉石浮选捕收剂及其构效关系研究综述[J]. 稀有金属, 2022, 46(8):1083-1096.
FENG Haiqiang, WANG Yuhua. Review on flotation collectors and structure-activity relationship of spodumene [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2022, 46(8):1083-1096.
- [29] 邓菲菲. 锂提取方法研究进展与展望[J]. 沈阳工程学院学报(自然科学版), 2010, 6(3):285-288.
DENG Feifei. Research progress and prospects of lithium extraction methods [J]. *Journal of Shenyang Institute of Engineering (Natural Science Edition)*, 2010, 6(3):285-288.
- [30] 吕玲芝. 某复杂难选低品位锂辉石矿综合回收工艺[J]. 有色金属工程, 2014, 4(2):54-57.
LYU Lingzhi. Comprehensive recovery process of a complex and difficult to select low-grade spodumene ore [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2014, 4(2):54-57.
- [31] 徐龙华, 田佳, 巫侯琴. 组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述[J]. 矿产保护与利用, 2017(2):107-112.
XU Longhua, TIAN Jia, WU Houqin. A review on the synergetic effect of the mixed collectors on mineral surface and its application in flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(2):107-112.
- [32] 刘若华, 孙伟, 冯木, 等. 组合捕收剂浮选锂辉石的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(3):612-617.
LIU Ruohua, SUN Wei, FENG Mu, et al. Mechanism of flotation of spodumene using combination collectors [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(3):612-617.
- [33] 孙蔚, 叶强. 对四川某地锂辉石矿浮选的认识[J]. 新疆有色金属, 2004(4):28-30.
SUN Wei, YE Qiang. Understanding the flotation of spodumene ore in a certain area of Sichuan [J]. *Xinjiang Nonferrous Metals*, 2004(4):28-30.
- [34] 何桂春, 项华妹, 蒋巍, 等. 四川某低品位锂辉石矿选矿工艺试验研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(1):48-50.
HE Guichun, XIANG Huamei, JIANG Wei, et al. Study on beneficiation process of low grade refractory spodumene ore in Sichuan [J]. *Non-Metallic Mines*, 2014, 37(1):48-50.
- [35] 罗柳, 王毓华, 朱广丽, 等. 混合捕收剂浮选锂辉石的应用及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3):675-683.
LUO Liu, WANG Yuhua, ZHU Guangli, et al. Application and mechanism of mixed collectors in flotation of spodumene [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(3):675-683.
- [36] XU L, JIAO F, JIA W H, et al. Selective flotation separation of spodumene from feldspar using mixed anionic/nonionic collector [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 594:124605.
- [37] 王毓华, 于福顺. 新型捕收剂浮选锂辉石和绿柱石[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005(5):807-811.
WANG Yuhua, YU Fushun. Flotation of spodumene and beryl with a new collector [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2005(5):807-811.
- [38] 谢瑞琦, 朱一民, 韩旭倩, 等. 新型锂辉石捕收剂 DRQ-3 的浮选性能及作用机理研究[J]. 金属矿山, 2019(2):97-101.
XIE Ruiqi, ZHU Yimin, HAN Xuyuan, et al. Flotation behaviors and mechanisms of an amphoteric chelated type collector DRQ-3 for spodumene flotation [J]. *Metal Mine*, 2019(2):97-101.
- [39] 梅志, 孙伟, 刘若华, 等. 四川某锂辉石矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(5):46-48.
MEI Zhi, SUN Wei, LIU Ruohua, et al. Beneficiation test on some spodumene ore from Sichuan [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2015, 35(5):46-48.
- [40] XIE R Q, ZHU Y M, LIU J, et al. The flotation behavior and adsorption mechanism of a new cationic collector on the separation of spodumene from feldspar and quartz [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 264:118445.
- [41] 朱一民, 谢瑞琦, 张猛. 锂辉石浮选捕收剂及调整剂研究综述[J]. 金属矿山, 2019(2):15-21.
ZHU Yimin, XIE Ruiqi, ZHANG Meng. Review of spodumene flotation collectors and regulators [J]. *Metal Mine*, 2019(2):15-21.
- [42] 陈少学. 某微细粒锂辉石浮选流程对比试验研究[J]. 现代矿业, 2023, 39(3):158-161.
CHEN Shaoxue. Comparative experimental study on flotation process of a micro fine spodumene [J]. *Modern Mining*, 2023, 39(3):158-161.

- [43] 周贺鹏,张永兵,雷梅芬,等.微细粒锂辉石强化浮选回收试验研究[J].非金属矿,2019,42(4):24-27.
ZHOU Hepeng, ZHANG Yongbing, LEI Meifen, et al. Experimental study on enhanced flotation recovery of fine spodumene[J]. Non-Metallic Mines,2019,42(4):24-27.
- [44] 陈超,张裕书,张少翔,等.川西九龙地区低品位锂辉石浮选试验研究[J].矿产综合利用,2019(4):55-58.
CHEN Chao, ZHANG Yushu, ZHANG Shaoxiang, et al. Flotation test of low-grade spodumene in the Jiulong area of West Sichuan [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2019(4):55-58.
- [45] 高丹校,王毓华,郑海涛,等.表面预处理对锂辉石和硅酸盐矿物浮选的影响[J].中国矿业大学学报,2020,49(5):991-997.
GAO Danxiao, WANG Yuhua, ZHENG Haitao, et al. Effects of surface pretreatment on flotation of spodumene and silicate minerals [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2020,49(5):991-997.
- [46] 王祥坤,高玉德,吕昊子,等.碳酸钠和氢氧化钠对锂辉石矿浮选的影响[J].现代矿业,2019,35(8):97-100.
WANG Xiangkun, GAO Yude, LYU Haozi, et al. Influence of sodium hydroxide and sodium carbonate in spodumene flotation [J]. Modern Mining,2019,35(8):97-100.
- [47] 郑海涛,王毓华,赵悦豪,等.NaOH和机械搅拌对锂辉石表面及浮选行为的影响[J].有色金属工程,2019,9(6):61-68.
ZHENG Haitao, WANG Yuhua, ZHAO Yuehao, et al. Influence of NaOH and mechanical agitation on the surface and flotation behavior of spodumene[J]. Nonferrous Metals Engineering,2019,9(6):61-68.
- [48] 于福顺,孙永峰,蒋曼,等.金属阳离子在锂辉石浮选中的活化行为及作用机理[J].中国有色金属学报,2021,31(1):203-210.
YU Fushun, SUN Yongfeng, JIANG Man, et al. Activation behavior and mechanism of metallic cations in spodumene flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021,31(1):203-210.
- [49] SHU K Q, XU L H, WU H Q, et al. Selective flotation separation of spodumene from feldspar using sodium alginate as an organic depressant [J]. Separation and Purification Technology,2020,248:117122.
- [50] 张良柱.有机抑制剂对锂辉石和钠长石、石英浮选分离的影响及机理研究[D].赣州:江西理工大学,2022.
ZHANG Liangzhu. Effect and mechanism of organic depressants on flotation separation of spodumene, albite and quartz [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology,2022.

Research on Current Status and Development Trend of Spodumene Flotation Technology

HE Zhan, QI Zhongxu, SUN Dayong, LI Jie, XIAO Shunyu, SONG Shuixiang
(Changsha Institute of Mining Research Co., Ltd., Changsha, Hunan 410012, China)

Abstract: In order to conduct in-depth research on spodumene flotation technology and improve the limited strategic resources of lithium mines in China, a systematic summary and evaluation of the research progress of spodumene flotation technology were conducted. Firstly, the crystal structure of spodumene and the factors affecting its floatability were summarized. Then, the advantages and disadvantages of lithium pyroxene desliming and non-desliming flotation processes were summarized, as well as their practical applications. Finally, the focus was on introducing the new progress and application status of spodumene flotation reagents, including collectors and adjusters. It pointed out the problems in the current technology of spodumene flotation, and indicated that under the current trend, screening and developing efficient flotation reagents based on the structure-activity relationship between minerals and reagents is one of the main development directions of spodumene flotation technology. The research result can provide a reference and inspiration for the practical application and stable development of spodumene flotation technology.

Key words: Spodumene, Flotation process, Flotation reagents