



## 常见外界离子影响锂辉石捕收剂性能的研究进展

马艳红, 孙志健, 万丽, 吴桂叶, 刘崇峻

(矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

**摘要:** 这是一篇矿业工程领域的论文。锂辉石自身晶体特性是决定可浮性的内源性因素; 捕收剂是决定锂辉石可浮性的外源性因素, 浮选过程中, 常见金属离子对锂辉石捕收剂的性能产生重要影响。本文从锂辉石晶体特性、外界金属离子对工业生产中常见锂辉石捕收剂的作用两方面对影响锂辉石浮选行为的因素做了介绍和总结。首先归纳了锂辉石的表面晶体特性, 并总结了锂辉石表面晶体活性位点对浮选行为的影响。其次归纳和总结了常见金属离子对工业生产中常用的油酸类、羟肟酸类、胺类及阴阳离子复配类捕收剂性能的影响。研究表明  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  均可提高油酸类捕收剂的性能,  $\text{Pb}^{2+}$  可提高羟肟酸类捕收剂的性能,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  可提高胺类捕收剂的性能, 铁球磨矿介质可抑制胺类捕收剂与锂辉石的作用。该研究对提高锂辉石的分选效率、高效使用锂辉石捕收剂具有理论和现实意义。

**关键词:** 矿业工程; 锂辉石; 晶体结构; 常见金属离子; 捕收剂; 浮选行为

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.001

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)05-0001-06

锂作为自然界最轻的金属元素<sup>[1]</sup>, 具有优良的物理和化学性能, 广泛应用在航空航天<sup>[2]</sup>、军工<sup>[3]</sup>、核反应<sup>[4-5]</sup>、化学合成<sup>[6]</sup>、晶体光学<sup>[7]</sup>等领域。近年来, 以锂电池为动力的高科技产业飞速发展, 也带动了锂资源的需求<sup>[8-10]</sup>。锂矿资源品位低, 开发利用难度大。锂矿资源主要分为硬岩型锂矿和盐湖类锂矿<sup>[11]</sup>。硬岩型锂矿中的花岗伟晶岩类矿床中  $\text{Li}_2\text{O}$  的最低工业品位为 0.8%~1.1%。盐湖类型中  $\text{Li}_2\text{O}$  的最低工业品位为 1000 mg/L<sup>[12]</sup>。锂辉石是硬岩型锂矿的重要组成部分, 是提锂的重要来源<sup>[13]</sup>。锂辉石的分选难点是与石英、长石、绿柱石、角闪石、云母和石榴籽石等不同结构的硅酸盐矿物共生<sup>[10]</sup>。卤水中锂离子质量浓度低, 地处偏远高寒地区更不利于大规模开采。

锂辉石分选方法主要有浮选法、磁选法、重介质法、手选法等<sup>[14-15]</sup>。浮选是分离富集锂辉石的有效手段。锂辉石浮选有正浮选<sup>[16]</sup>、反浮选两种

工艺。正浮选通常采用 NaOH 调浆, 在高碱矿浆中 (pH 值通常为 10.5~11), 锂辉石与石英长石等脉石矿物的溶蚀特点不同, 造成锂辉石表面暴露的 Al 活性位点多于石英和长石, 而矿物表面的 Al 是与油酸等脂肪酸类捕收剂结合的重要位点<sup>[17]</sup>, 这就扩大了锂辉石与脉石矿物的可浮性差异, 达到浮选锂辉石的目的。反浮选一般采用石灰调浆, 添加糊精和淀粉抑制锂辉石, 用阳离子捕收剂浮出硅酸盐类脉石矿物, 槽内产品即为锂辉石精矿。另一方面, 若正浮选的锂辉石精矿品位不理想, 需提质时, 可采用反浮选的方法<sup>[18]</sup>。

浮选过程中采用的捕收剂分为两类, 一类为阳离子捕收剂, 以十二胺为代表; 另一类是阴离子捕收剂, 以油酸为代表。在捕收剂的使用过程中, 锂辉石破碎时的晶面特点以及矿浆中的金属离子对浮选效果影响较大<sup>[19-20]</sup>, 制约着锂辉石捕收剂的高效利用。在国家“30·60”碳达峰碳中和目

收稿日期: 2022-06-19

基金项目: “十四五”国家重点研发计划基金支持项目 (2021YFC29032)

作者简介: 马艳红 (1996-), 女, 硕士, 助理工程师, 主要从事选矿工艺优化、选矿药剂研发相关工作。

通信作者: 吴桂叶 (1982-), 女, 高级工程师, 主要从事选矿药剂研发及应用相关工作。

标<sup>[21-22]</sup>的指引下,更有必要研究锂辉石捕收剂的高效使用。

## 1 锂辉石晶体特点

锂辉石化学式为  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  属于单斜晶系,颜色常呈紫色、灰白等颜色。锂辉石是典型的单链状硅酸盐矿物<sup>[23]</sup>。结构方面:硅原子与氧原子形成  $[\text{SiO}_4]$  四面体,硅氧四面体由两个共角顶氧连接成链,每个硅氧四面体都有两个活性氧与阳离子相连接。铝原子与氧原子结合成  $[\text{AlO}_6]$  八面体,共用边界形成无限延伸的“之”字链<sup>[12]</sup>。锂辉石的晶体结构见图 1<sup>[24]</sup>。

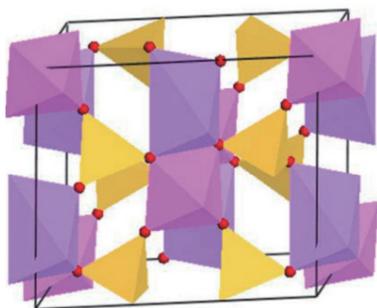


图 1 锂辉石晶体结构

Fig.1 Crystal structure of spodumene

不同解理面的断裂键种类与数量均不同,故暴露电荷数不等,这就导致了不同晶面浮选的各向异性。优势解理面的暴露比例对浮选过程十分重要<sup>[17]</sup>。

(110) 表面、(010) 表面和 (100) 表面为锂辉石的主要晶面<sup>[25-26]</sup>。锂辉石破碎时,大量 Li-O 键断裂,此时 Al-O、Si-O 键也有断裂。由于 Li 易溶于水,  $\text{H}^+$  易与  $\text{Li}^+$  发生交换吸附。 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  吸附  $\text{OH}^-$ , 导致锂辉石表面存在大量羟基<sup>[27]</sup>, 在广泛的 pH 值范围内带负电。

锂辉石的晶面特征对捕收剂在其上的吸附十分重要。锂辉石的三种解理面天然亲水,而捕收剂油酸钠优先吸附在 (100) 和 (110) 表面,形成疏水表面<sup>[28]</sup>。表面的不饱和 Al 位是油酸钠进行化学吸附的主要原因,其他与锂辉石共伴生的长石等铝硅酸盐矿物的 Al 位点藏于矿物晶胞内,从而扩大了锂辉石与其他铝硅酸盐矿物的可浮性差异<sup>[29]</sup>。

不同的磨矿方法如干磨和湿磨对锂辉石晶面的暴露比例产生影响,进而影响锂辉石回收率。湿磨暴露出更多的 (110) 和 (100) 解理面,干磨暴露出更多的 (10) 解理面,同等条件下,油酸钠在湿磨后的锂辉石表面的吸附量约为干磨的

1.7 倍,湿磨回收率高于干磨<sup>[30]</sup>。不同粒度的锂辉石晶体可浮性不同。在  $0\sim 19\ \mu\text{m}$ ,  $19\sim 38\ \mu\text{m}$ ,  $38\sim 45\ \mu\text{m}$  的细粒级区间,  $38\sim 45\ \mu\text{m}$  粒级的锂辉石可浮性较强。原因在于  $38\sim 45\ \mu\text{m}$  粒级的锂辉石暴露出的 (110) 晶面更多<sup>[31]</sup>。

锂辉石晶体表面经碱处理后暴露出的活性位点对浮选过程至关重要。经 NaOH 处理后,锂辉石表面暴露出 Al 和 Li 活性位点,将促进阴离子捕收剂如油酸等在锂辉石表面的吸附<sup>[32]</sup>。但与此同时,矿浆中也会产生大量的  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  等离子组分,反过来会抑制锂辉石的浮选。锂辉石纯矿物浮选实验表明,NaOH 投加量为  $3000\ \text{mg/L}$  时,回收率达到较大值,约为 92%。搅拌作用也有利于锂辉石的浮选,经叶轮速度为  $3.93\ \text{m/s}$  的机械搅拌后,锂辉石回收率可较静置条件下回收率增长约 20%。通过 XPS 手段研究了在锂辉石表面经 NaOH 溶蚀条件下,搅拌作用前后的锂辉石表面的 Si、Al、Li 活性位点的相对含量,认为矿浆经搅拌作用后,铝硅比由 0.5324 提高至 0.5532,锂硅比由 0.5487 提高至 0.5910,促进了 Si 的溶蚀,暴露出更多的 Al、Li 活性位点。使用 Materials Studio(MS) 研究矿物晶体结构、矿物晶体与药剂分子的相互作用是目前的研究热点<sup>[33-34]</sup>。

## 2 金属离子与锂辉石捕收剂的作用

### 2.1 油酸类捕收剂

锂辉石阴离子捕收剂,主要有脂肪酸类捕收剂、硫酸基捕收剂、磺酸基捕收剂及羟肟酸捕收剂。其中应用最为广泛的是脂肪酸类捕收剂中的油酸。油酸中起捕收作用的是羧基,羧基是极性基团,可以附着在锂辉石表面,油酸的另一端为烃基,起到疏水的作用。但油酸的缺点之一是选择性差。使用油酸做捕收剂时,通常要配合使用脉石矿物抑制剂才能达到分选的效果。油酸的密度比水小,为  $0.895\ \text{g/mL}$ ,缺点之二是不耐低温,熔点一般为  $14\ ^\circ\text{C}$ ,低于  $14\ ^\circ\text{C}$  时,流动性降低,导致油酸很难与矿物充分接触,这时一般采用向矿浆中通蒸汽的方法达到升温的目的<sup>[35]</sup>,但生产成本高。寒冷条件下,油酸呈固态,为增加流动性,一般使 NaOH 与油酸反应,生成油酸钠。油酸钠是一种脂肪酸盐,在水中溶解度较好, $20\ ^\circ\text{C}$  时,在水中的溶解度为  $10\ \text{g}/100\ \text{mL}$ 。油酸中羧基中的 O 原子的电负性较强,  $\text{C}=\text{O}$  与  $\text{C}-\text{O}$  中的电子对偏向 O 原子,油酸分子以二缔合体的形式存在。

### 2.1.1 Ca<sup>2+</sup>促进油酸类捕收剂对锂辉石的捕收能力

Ca<sup>2+</sup>可促进油酸钠对锂辉石的捕收能力<sup>[36]</sup>。实验室纯矿物微浮选实验表明<sup>[37]</sup>，仅使用油酸钠做捕收剂时，在 pH 值为 2~12 范围内，锂辉石的回收率较低，均保持在 10% 以下。Ca<sup>2+</sup>投加量在 12×10<sup>-4</sup> mol/L 时，锂辉石的回收率达到 70%。

Ca<sup>2+</sup>可促进 α-溴代十二烷酸对锂辉石的捕收能力<sup>[38]</sup>，Ca<sup>2+</sup>吸附在锂辉石表面形成活性位点，可促进 α-溴代十二烷酸对锂辉石的捕收作用。经 Ca<sup>2+</sup>作用后，α-溴代十二烷酸在锂辉石表面的作用能降低，锂辉石表面的 O 与 Ca 形成的键长为 0.2621 nm 接近于 α-溴代十二烷酸中的 O 与 Ca 的键长 0.2353 nm，锂辉石表面的 O 原子、Ca<sup>2+</sup>与 α-溴代十二烷酸中的 O 原子之间形成了共轭架构，达到了促进锂辉石浮选的目的。α-溴代十二烷酸是一种羧酸类捕收剂，熔点为 52~55 °C，密度为 1.191 g/mL。室温下呈固态，目前未在工业上大规模生产应用，主要考虑到低温流动性以及生产造价两方面的原因。

### 2.1.2 Fe<sup>3+</sup>促进油酸类捕收剂对锂辉石的捕收能力

纯矿物浮选实验中，添加一定量的 Fe<sup>3+</sup>后，可大幅度提高锂辉石的回收率<sup>[39]</sup>。以水杨羟肟酸+油酸做捕收剂，矿浆 pH 值为 9 时，未添加 Fe<sup>3+</sup>的回收率约为 50%，添加 40 mg/L 的 Fe<sup>3+</sup>的回收率约为 90%<sup>[40]</sup>。油酸用量为 6×10<sup>-4</sup> mol/L，Fe<sup>3+</sup>用量为 4×10<sup>-5</sup> mol/L，pH 值为 7.25 时，锂辉石纯矿物浮选回收率约为 90%<sup>[41]</sup>。Rai 等<sup>[42]</sup>通过 MS 模拟不同 pH 值条件下，油酸在锂辉石不同晶面 (001) 和 (110) 面上的吸附程度，认为 pH 值在 4 左右，Fe<sup>3+</sup>可显著活化油酸钠对锂辉石的捕收能力。

### 2.1.3 Mg<sup>2+</sup>可促进油酸类捕收剂对锂辉石的捕收能力

纯矿物浮选实验表明，在 pH 值在 3~12 范围内，Mg<sup>2+</sup>对可促进油酸钠对锂辉石的捕收行为。pH 值为 10.9 时，0.2 mmol Mg<sup>2+</sup>投加量可使锂辉石回收率较未投加时增长 63.4%。碱性条件下，Mg 以 Mg<sup>2+</sup>及少量的 Mg(OH)<sup>+</sup>的形式存在，易与溶液中的油酸根阴离子形成胶体复合物，此时油酸根阴离子在锂辉石表面形成化学吸附<sup>[35]</sup>。Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>均可促进油酸类捕收剂对锂辉石的捕收作用。

### 2.1.4 Pb<sup>2+</sup>促进羟肟酸类捕收剂对锂辉石的捕收能力

苯甲羟肟酸广泛用于浮选锡石、金红石、钽

铁矿、锂辉石等金属氧化矿，Pb<sup>2+</sup>可活化苯甲羟肟酸可对各类金属氧化矿的捕收作用<sup>[43-44]</sup>。

原子力显微镜检测表明，经 Pb<sup>2+</sup>活化后，苯甲羟肟酸在锂辉石表面的排列方式由横向转化为纵向，铅离子介于苯甲羟肟酸与锂辉石之间，形成了苯甲羟肟酸团簇。采用基于第一性原理的密度泛函计算活化前后的吸附能发现，经 Pb<sup>2+</sup>活化后，锂辉石与苯甲羟肟酸的吸附能由 -113 kJ/mol 下降至 -270 kJ/mol，促进了苯甲羟肟酸对锂辉石的捕收。纯矿物浮选实验表明，苯甲羟肟酸用量为 120 mg/L、硝酸铅用量为 40 mg/L 时锂辉石回收率可较未投加硝酸铅时提高约 80%<sup>[45]</sup>。

## 2.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂通常指胺类捕收剂。胺与氨的物理性质相像，低级胺是气体或是易挥发的液体，易溶于水。高级胺为固体，在水中溶解度低，但在酸性水溶液中，胺可形成易溶铵盐。胺氮原子上的孤对电子容易质子化，体现了胺的碱性<sup>[46]</sup>。

胺类捕收剂浮选硅酸盐矿物，当矿浆 pH 值为弱酸性时，胺类捕收剂以 RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>阳离子形式存在。此时可用于浮选表面带负电的矿物。此时的作用力为静电引力。当矿浆环境为高碱性时，此时胺类捕收剂以 RNH<sub>2</sub> 分子形式存在，N 原子上的孤对电子可与金属离子反应，以金属络合物的形式附着在矿物表面，达到疏水的目的。

### 2.2.1 使用新型胺类捕收剂时，Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>可扩大锂辉石与石英、长石的可浮性差异

使用胺类捕收剂 N-{3-[(2-propylheptyl)oxy]propyl}propane-1,3-diamine (暂无中文名称，以下简称 PPPDA) 从石英和长石中分离锂辉石时，加入 Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>后，会扩大锂辉石与其他两种矿物之间的可浮性差异，而加入 Fe<sup>3+</sup>会恶化锂辉石与其他两种矿物的分选<sup>[47]</sup>。在矿浆 pH 值为 5.2，PPPDA 和 Ca<sup>2+</sup>投加量均为 0.171 mmol/L 时，锂辉石、长石和石英的回收率分别为 5.39%、89.31% 和 91.7%。扩大了锂辉石与其他两种矿物的可浮性差异。Ca<sup>2+</sup>扩大锂辉石与其他两种矿物可浮性差异的原因在于在矿物表面 Ca<sup>2+</sup>可与 PPPDA 形成竞争吸附，锂辉石倾向于吸附 Ca<sup>2+</sup>，石英和长石倾向于吸附 PPPDA。

### 2.2.2 铁球磨矿介质可抑制十二胺对锂辉石的捕收

通过 MS 计算发现，经过铁球介质磨矿后，

锂辉石与十二胺的相互作用减弱,铁球磨矿介质对十二胺在锂辉石表面的吸附产生抑制作用<sup>[48]</sup>。

### 2.2.3 Mg<sup>2+</sup>促进十二胺对锂辉石的捕收

经 MS 计算研究,真空条件下,锂辉石(110)面与十二胺之间的吸附能为-283.69 kcal/mol, Mg<sup>2+</sup>活化后锂辉石(110)与十二胺之间的吸附能为-386.34 kcal/mol。水环境下,锂辉石(110)面与十二胺之间的吸附能为-116.64 kcal/mol, Mg<sup>2+</sup>活化后锂辉石(110)与十二胺之间的吸附能为-224.09 kcal/mol。Mg<sup>2+</sup>显著降低锂辉石与锂辉石之间的吸附能。

## 2.3 阴阳离子复配捕收剂

### 2.3.1 NaOH 促进复配捕收剂对锂辉石的吸附

使用油酸含量 90%,十二胺含量 10%的复配药剂浮选锂辉石,发现氢氧化钠对锂辉石的浮选有活化作用,而碳酸钠对锂辉石浮选有抑制作用。XPS 结果表明,氢氧化钠对锂辉石表面进行预处理后,锂辉石表面的暴露的铝和锂的位点要高于碳酸钠预处理,接触角实验同样显示经氢氧化钠预处理后的锂辉石表面更加疏水。扫描电镜图像表明,氢氧化钠预处理锂辉石的表面比碳酸钠的表面粗糙度大<sup>[49]</sup>。

### 2.3.2 Fe<sup>3+</sup>可提高油酸与十二胺含量比为 3:1 的复配药剂对锂辉石的捕收能力

经过 Fe<sup>3+</sup>活化后的纯矿物脱洗实验发现,三次脱洗后,锂辉石回收率只下降约 30%,说明 Fe<sup>3+</sup>可固着在矿物表面。经表面电位测定,Fe<sup>3+</sup>加入后,锂辉石的表面电位向正值方向移动,说明金属离子在锂辉石表面发生了吸附。通过计算 Fe<sup>3+</sup>的水解组分图,认为 Fe<sup>3+</sup>的氢氧化物沉淀是主要活性组分。Fe<sup>3+</sup>的氢氧化物沉淀附着在锂辉石表面,增大了矿物的表面电位,使锂辉石易与油酸根阴离子作用,增强了锂辉石的可浮性。复合捕收剂浓度在 200 mg/L 时,矿浆 pH 值在 2.8 处时达到较佳回收率,约为 90%。通过计算 Fe<sup>3+</sup>与锂辉石表面的非桥氧 O 之间的布居分布,发现 Fe-O 键共价成分较多。从价键强度的角度解释 Fe<sup>3+</sup>对锂辉石浮选的活化作用<sup>[50]</sup>。

## 3 总结与展望

(1) 锂辉石晶体有如下特点。硅原子与氧原子形成 [SiO<sub>4</sub>] 四面体,铝原子与氧原子结合成 [AlO<sub>6</sub>] 八面体,锂辉石破碎时,晶体表面存在大量羟基,在广泛的 pH 值范围内带负电。经

NaOH 处理后,锂辉石表面暴露出 Al 和 Li 活性位点,是促进油酸捕收锂辉石的主要因素。借助 MS 分子模拟软件得到的锂辉石的晶体结构参数可为新型捕收剂的研发提供理论支撑。实际生产过程中改变锂辉石晶体表面性质、扩大锂辉石与脉石矿物的可浮性差异的途径是研究的热点。

(2) Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>均可促进油酸类捕收剂对锂辉石的捕收能力。Pb<sup>2+</sup>可促进苯甲羟肟酸对锂辉石的捕收能力。使用油酸做捕收剂时,起促进作用的组分为 Ca(OH)<sub>2</sub> 或铁的氢氧化物沉淀;使用油酸钠做捕收剂时起促进作用的组分为 Mg<sup>2+</sup>或 Mg(OH)<sup>+</sup>;使用苯甲羟肟酸做捕收剂,其促进作用的组分是 Pb<sup>2+</sup>,使用 α-溴代十二烷酸做捕收剂时, Ca<sup>2+</sup>吸附在锂辉石表面形成的活性位点是促进 α-溴代十二烷酸捕收锂辉石的主要原因。影响油酸类捕收剂性能的外界离子主要集中在常见离子如 Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>,未来可研究其他金属离子对油酸类捕收剂性能的影响规律。

(3) 铁介质抑制十二胺在锂辉石表面的吸附。Ca<sup>2+</sup>促进新型胺类捕收剂 PPPDA 对锂辉石的反浮选捕收。Mg<sup>2+</sup>促进十二胺对锂辉石的捕收作用。

(4) NaOH 促进油酸含量为 90%,十二胺含量为 10%的复配药剂对锂辉石的吸附。Fe<sup>3+</sup>可促进油酸与十二胺含量比为 3:1 的复配药剂对锂辉石的捕收。

## 参考文献:

- [1] 殷德洪,斯提芬·路易多尔德,海尔穆特·安特雷科维兹齐.全球锂的资源、应用及其再生利用[J].世界有色金属,2011(8):25-29.
- [2] YIN D H, S LUIDOLD, H ANTREKOWITSCH. Global lithium resources, applications and recycling[J]. World Nonferrous Metals, 2011(8):25-29.
- [3] 杜康,王军强,曹海龙,等.航空航天用铝锂合金研究进展及发展趋势[J].铝加工,2022(2):3-9.
- [4] DU K, WANG J Q, CAO H L, et al. Research progress and development trend of Al-Li alloys for aerospace applications[J]. Aluminum Fabrication, 2022(2):3-9.
- [5] 郑笑芳,彭晓东,谢卫东,等.锂及其含锂合金的研究与应用现状[J].兵器材料科学与工程,2011,34(4):94-98.
- [6] ZHENG X F, PENG X D, XIE W D, et al. Research and application status of lithium and its alloys[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(4):94-98.
- [7] Mansfield D K, Strachan J D, Bell M G, et al. Enhanced performance of deuterium-tritium-fueled super shots using extensive lithium conditioning in the Tokamak Fusion Test Reactor[J]. Physics of Plasmas, 1995, 2(11):4252-4256.
- [8] 程仁举,李成秀,刘星,等.川西某伟晶岩型锂辉石矿浮选实验研究[J].矿产综合利用,2020(6):148-152.

- CHENG R J, LI C X, LIU X, et al. Experimental research on the flotation of a pegmatite type spodumene ore in Western Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):148-152.
- [6] 徐大鹏, 肖文军, 彭家建, 等. 锂催化酮的硅氢加成反应[J]. *杭州师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 15(4):337-341.
- XU D P, XIAO W J, PENG J J, et al. Hydrosilylation reaction of ketone catalyzed with lithium[J]. *Journal of Hangzhou Normal University (Natural Sciences Edition)*, 2016, 15(4):337-341.
- [7] WAN Y, DU Z B, ZHANG S, et al. Electro-optic properties of indium/erbium-codoped lithium niobate crystal for integrated optics[J]. *Optics & Laser Technology*, 2017.
- [8] 杨俊峰, 潘寻. “十四五”中国锂动力电池产业关键资源供需分析[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(6):37-41+52.
- YANG J F, PAN X. Analysis on supply and demand of key resources of lithium power battery industry in China during the 14th five-year plan period[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2021(6):37-41+52.
- [9] 袁中直, 刘金成, 吕正中, 等. 金属锂原电池技术进展与未来[J]. *电源技术*, 2019, 43(5):735-738.
- YUAN Z Z, LIU J C, LV Z Z, et al. Technical progress and future of lithium primary batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(5):735-738.
- [10] 李波, 张莉莉, 洪秋阳, 等. 废弃锂电池电极材料中有价金属的赋存状态[J]. *矿产综合利用*, 2022(1):200-204.
- LI B, ZHANG L L, HONG Q Y, et al. Study on the occurrence state of valuable metals in waste lithium battery electrode material[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(1):200-204.
- [11] 许志琴, 王汝成, 赵中宝, 等. 试论中国大陆“硬岩型”大型锂矿带的构造背景[J]. *地质学报*, 2018, 92(6):1091-1106.
- XU Z Q, WANG R C, ZHAO Z B, et al. On the structural backgrounds of the large-scale "hard-rock type" lithium ore belts in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2018, 92(6):1091-1106.
- [12] 孙传尧. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- SUN C Y. Principle of silicate mineral flotation[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [13] 吴西顺, 王登红, 黄文斌, 等. 全球锂矿及伴生铍铌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.
- [14] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含锂资源中锂的提取研究现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2021(5):32-37.
- XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospects of Lithium Extraction from Lithium containing resources[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):32-37.
- [15] 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 C X, CHENG R J, LIU X. Research status and prospects of spodumene ore beneficiation technology in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):1-8.
- [16] 陈超, 张裕书, 张少翔, 等. 川西九龙地区低品位锂辉石浮选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):55-58+156.
- CHEN C, ZHANG Y S, ZHANG S X, 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+156.
- [17] 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 H T, WANG Y H, ZHAO Y H, 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.
- [18] 孙志健, 于洋. 某含腐锂辉石的难选锂辉石选矿实验研究[J]. *有色金属工程*, 2021(11):29-33.
- SUN Z J, YU Y. Processing research on a refractory spodumene ore containing cymatolite[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021(11):29-33.
- [19] 吕永信. 锂辉石—绿柱石浮选分离新方法—污染离子 Ca<sup>2+</sup>选择性解吸分离法[J]. *矿产综合利用*, 1980(1):8-16.
- LV Y X. A new flotation separation method of spodumene and beryl-selective desorption separation of contaminated ion Ca<sup>2+</sup>[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1980(1):8-16.
- [20] 赵清平, 蓝卓越, 童雄. 铜离子对闪锌矿、黄铁矿浮选的选择性活化机理研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):27-38.
- ZHAO Q P, LAN Z Y, TONG X. Activation mechanism of selective flotation of sphalerite and pyrite by copper[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):27-38.
- [21] 国务院. 国务院关于印发 2030 年前碳达峰行动方案的通知[J]. *中国钢铁业*, 2021(10):11-20.
- The State Council. Circular of the State Council on the issuance of an action plan to peak carbon emissions by 2030[J]. *China Steel*, 2021(10):11-20.
- [22] 吴西顺, 王登红, 杨添天, 等. 碳中和目标下的锂矿产业创新及颠覆性技术[J]. *矿产综合利用*, 2022(2):1-8.
- WU X S, WANG D H, YANG T T, et al. Lithium mining industry innovation and disruptive technology under the goal of carbon neutrality[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):1-8.
- [23] 孙传尧, 印万忠. 关于硅酸盐矿物的可浮性与其晶体结构及表面特性关系的研究[J]. *矿冶*, 1998(3):23-29+38.
- SUN C Y, YIN W Z. Study on the relationship between floatability, crystal structure and surface characteristics of silicate minerals[J]. *Mining and Metallurgy*, 1998(3):23-29+38.
- [24] 徐龙华, 田佳, 董发勤, 等. 油酸钠浮选锂辉石的表面晶体化学及各向异性[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(10):2214-2221.
- XU L H, TIAN J, DONG F Q, et al. Surface crystal chemistry and anisotropy of spodumene flotation with sodium oleate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(10):2214-2221.
- [25] 雷祖伟, 钟宏. 含铷、铯锂云母矿的复合盐焙烧-浸出性能及机理[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):152-158.
- LEI Z W, ZHONG H. Composite salt roasting - leaching performance and mechanism of lepidolite containing rubidium

- and cesium[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):152-158.
- [26] 周乐光. 矿石学基础 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.  
ZHOU L G. *Fundamentals of ore science* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [27] 印万忠, 孙传尧. 硅酸盐矿物表面特性的 X 射线光电子能谱分析 [J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2002, 23(2):156-159.
- YIN W Z, SUN C Y. X-ray Photoelectron spectrometric analysis on surface property of silicate minerals[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2002, 23(2):156-159.
- [28] Zhu G, Wang X, Li E, et al. Wetting characteristics of spodumene surfaces as influenced by collector adsorption[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 130:117-128.
- [29] Moon K S, Fuerstenau D W. Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene ( $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ ) from other aluminosilicates[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 72(1):11-24.
- [30] Zhu G, Wang Y, Liu X, et al. The cleavage and surface properties of wet and dry ground spodumene and their flotation behavior[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357:333-339.
- [31] 周贺鹏. 微细粒锂辉石聚团浮选特性及矿物表面反应机理 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- ZHOU H P. Flotation characteristics of microfine-grained lithium pyroxene aggregates and mineral surface reaction mechanism[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [32] 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 R Q, ZHU Y M, LIU J, 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.
- [33] 邱鸿鑫, 陈浙锐, 王光辉. 水分子在伊利石表面的吸附作用机理分析 [J]. *矿产综合利用*, 2020, 223(3):197-202+196.
- QIU H X, CHEN Z R, WANG G H. Analysis of adsorption mechanism of water molecules on illite surface[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020, 223(3):197-202+196.
- [34] 杨飞, 房晓红, 曾凡桂, 等. 高岭石表面吸附铅和镉的模拟计算 [J]. *矿产综合利用*, 2020, 225(5):196-202+100.
- YANG F, FANG X H, ZENG F G, et al. Simulation calculation of adsorption of lead and cadmium on kaolinite surface[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020, 225(5):196-202+100.
- [35] 王云飞, 李宏亮, 董宪姝, 等. 伊利石对煤泥水过滤机制的影响研究 [J]. *矿产综合利用*, 2020, 224(4): 202-208.
- WANG Y F, LI H L, DONG X S, et al. Study on effect of illite on the filtration mechanism of coal slime water[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*2020, No. 224(4): 202-208.
- [36] 朱建光. 浮选药剂 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.  
ZHU J G. *Flotation reagents*[M]. Metallurgical Industry Press, 1993.
- [37] Jm A, Lxa B, Dwa B, et al. The activation mechanism of metal ions on spodumene flotation from the perspective of in situ ATR-FTIR and ToF-SIMS[J]. *Minerals Engineering*, 182.
- [38] Yu F S, Wang Y H, Wang J M, et al. First-principle investigation on mechanism of Ca ion activating flotation of spodumene[J]. *Rare Metals*, 2014, 33(3):358-362.
- [39] XIE R Q, ZHU Y M, LIU J, et al. Flotation behavior and mechanism of  $\alpha$ -bromododecanoic acid as collector on the flotation separation of spodumene from feldspar and quartz[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021(336):1-7.
- [40] 石海兰, 朱文龙.  $\text{Fe}^{3+}$ 对锂辉石浮选的影响及机理研究 [J]. *稀有金属与硬质合金*, 2015, 43(4):5-9.
- SHI H L, ZHU W L. Study on influence of  $\text{Fe}^{3+}$  on spodumene flotation and its mechanism[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2015, 43(4):5-9.
- [41] 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 F S, SUN Y F, JIANG M, et al. Activation behavior and mechanism of metallic cations in spodumene flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(1):203-210.
- [42] RAI B, SATHISH P, TANWAR J, et al. A molecular dynamics study of the interaction of oleate and dodecylammonium chloride surfactants with complex aluminosilicate minerals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 362(2):510-516.
- [43] Han H, Hu Y, Sun W, et al. Novel catalysis mechanisms of benzohydroxamic acid adsorption by lead ions and changes in the surface of scheelite particles[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119:11-22.
- [44] Tong, Yue, Haisheng, et al. New insights into the role of Pb-BHA complexes in the flotation of tungsten minerals[J]. *JOM*, 2017, 69(11):2345-2351.
- [45] Tian M, Gao Z, Khoso S A, et al. Understanding the activation mechanism of  $\text{Pb}^{2+}$  ion in benzohydroxamic acid flotation of spodumene: Experimental findings and DFT simulations-ScienceDirect[J]. *Minerals Engineering*, 143: 106006-106006.
- [46] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- XING Q Y, PEI W W, XU R Q, et al. *Basic organic chemistry*[M]. Beijing: Peking University Press, 2017.
- [47] 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(4):1-7.
- [48] 呼振峰, 孙传尧. 铁介质磨矿对锂辉石和绿柱石浮选影响的分子模拟计算研究 [J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2016(6):88-94.
- HU Z F, SUN C Y. A molecular simulation computational study on the effect of iron media grinding on the flotation of lithium pyroxene and beryl[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2016(6):88-94.

## Research Status of the Properties and Application in Building Materials of Typical Lithium Slag

Chen Fang, Chen Zhiyou, Su Xiaoqiong, Zhang Haiping

(School of Physical Science and Engineering Technology, Yichun University, Yichun, Jiangxi, China)

**Abstract:** This is an essay in the field of ceramics and composites. Lithium slag is the solid waste produced in the process of extracting lithium and its compounds from spodumene and lepidolite, in which the content of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is as high as 70%. The stacking and landfilling of lithium slag threaten the surrounding environment due to the residual chemicals, and result in the waste of aluminosilicate mineral resources as well. Lithium slag has high specific surface energy and some pozzolanic activity, as enduring high temperature roasting, mechanical grinding and chemical leaching, which make it possible to be used as construction materials. This paper summarizes the latest research results on the application of lithium slag as building materials at home and abroad, focuses on the following aspects: (1) Substituting part of cement as concrete admixture, and the affects on the mechanical properties, carbonization resistance, abrasion resistance, chloride ion penetration and crack resistance of concrete; (2) Substituting clay to produce cement, and its influence on the flexural and compressive strength of cement clinker age; (3) Preparation of architectural ceramics and its impact on mechanical properties and structure; (4) The influence of lithium slag formula on ceramic quality and process performance. Finally, the application research of lithium slag in building materials is summarized and prospected, for the purpose of providing references for the development of lithium slag in building materials with high dosage and good economic benefits.

**Keywords:** Ceramics and composites; Spodumene lithium slag; Lepidolite lithium slag; Concrete admixtures; Ceramic raw materials; Architectural ceramics

(上接第 6 页)

[49] Wang Y, Zhu G, Zhang L, et al. Surface dissolution of spodumene and its role in the flotation concentration of a spodumene ore[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 125:120-125.

[50] WANG Y H, YU F S. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2007, 17(1):35-39.

## Review on the Influence of Common External Ions on the Properties of Spodumene Collectors

Ma Yanhong, Sun Zhijian, Wan Li, Wu Guiye, Liu Chongjun

(BGRIMM Technology Group Ltd., Beijing, China)

**Abstract:** This is an essay in the field of mining engineering. The crystal characteristics of spodumene are the endogenous factors that determine the floatability. The collector is an exogenous factor that determines floatability of spodumene. In the flotation process, the common metal ions have an important influence on the performance of spodumene collector. In this essay, the factors affecting the flotation behavior of spodumene are introduced and summarized from the crystal characteristics of spodumene and the effect of external metal ions on the common spodumene collector in industrial production. Firstly, the surface crystal characteristics of spodumene are summarized, and the effect of the active site of spodumene surface crystal on flotation behavior is summarized. Secondly, the effects of common metal ions on the properties of oleic acid, hydroxamic acid, amine and anion-cation complex collectors commonly used in industrial production are summarized. Studies have shown that  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  can improve the performance of oleic acid collectors.  $\text{Pb}^{2+}$  can improve the performance of hydroxamic acid collectors.  $\text{Ca}^{2+}$  can improve the performance of amine collectors. The effect of amine collector and spodumene can be inhibited by an iron ball milling medium. This study has theoretical and practical significance for improving the separation efficiency of spodumene and using spodumene collector efficiently.

**Keywords:** Mining engineering; Spodumene; Crystal structure; Common metal ions; Collectors; Flotation behavior