

国家自然科学基金

# 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

白阳<sup>1</sup>, 崔万顺<sup>1</sup>, 文伟翔<sup>1</sup>, 安红运<sup>2</sup>, 于福顺<sup>1</sup>, 闫平科<sup>1</sup>

1. 山东理工大学 资源与环境工程学院, 山东 淄博 255000;

2. 芜湖和成矿业发展有限公司, 安徽 芜湖 241000

中图分类号: TD923<sup>+</sup>.13; TD955 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0044-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.01.005

**摘要** 以某含  $\text{Li}_2\text{O}$  1.09% 的锂云母矿石为研究对象, 将三种阴离子捕收剂油酸钠( $\text{NaOI}$ )、十二烷基磺酸钠( $\text{SDS}$ )和环烷酸钠( $\text{NA}$ )分别与阳离子捕收剂十二胺( $\text{DDA}$ )进行复配, 借助浮选试验、表面张力、泡沫物化性质测试及协同作用参数计算等手段, 从气-液界面研究了阴/阳离子组合捕收剂在锂云母浮选中的协同作用机理。浮选结果表明, 三种阴/阳离子组合捕收剂对锂云母的浮选效果均优于单一捕收剂, 且当  $\text{DDA}$  与  $\text{SDS}$  摩尔比为 1 : 1 时达到最佳浮选效果, 精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  品位和回收率分别为 2.24% 和 61.88%。而此时浮选泡沫的稳定性达到最低, 有利于锂云母的浮选, 其浮选泡沫层的高度、半衰期和含水量分别为 33 mm, 86 s 和 48.72%。结合表面张力和协同作用参数计算结果可知, 在阴/阳离子组合捕收剂体系中, 由于正、负电荷相互吸引, 致使阴离子捕收剂插入到  $\text{DDA}$  之间的空隙中, 两种捕收剂通过静电力和碳链间的疏水缔合作用相互交织。而由于磺酸基较强的电负性, 其降低  $\text{DDA}$  之间静电斥力的能力更强。相比  $\text{DDA}/\text{NaOI}$  和  $\text{DDA}/\text{NA}$ ,  $\text{DDA}/\text{SDS}$  在气-液界面的饱和吸附值增加, 捕收剂分子所占的平均最小面积减小, 因而表现出更高的表面活性, 展现出对锂云母更好的捕收能力及选择性。

**关键词** 锂云母; 气液界面; 协同吸附; 阴阳离子组合捕收剂; 浮选

## 引言

锂云母提锂技术的突破和生产工艺的进步, 使得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<sup>[1-3]</sup>。浮选法作为现阶段应用最广泛、选别效率最高的矿物处理技术, 被广泛应用于锂云母提纯及回收作业, 其主要通过浮选药剂来改变矿物表面的亲疏水性, 从而改变矿物的可浮性。因此, 关于浮选药剂的研发调整在锂云母浮选工艺的优化中占据着举足轻重的地位, 且以捕收剂的研究最为重要。相比酸性环境阳离子捕收剂浮选锂云母工艺, 阴/阳离子组合捕收剂具有协同作用已被众多研究所证实<sup>[3-4]</sup>, 阴离子捕收剂的加入可以显著降低阳离子捕收剂在浮选锂云母时对矿泥和温度的敏感程度, 其在提高阳离子捕收剂溶解度的同时, 改善了传统胺类捕收剂泡沫发黏、消泡困难的缺陷, 减少了矿泥夹带、罩盖等因素对浮选过程的不利影响, 因而锂云母的精

矿品位和回收率都有明显提高<sup>[5-6]</sup>。

近年来, 研究者对阴/阳离子组合捕收剂浮选锂云母时的协同作用机理进行了大量研究, 认为是组合捕收剂在固-液界面上共吸附作用的结果<sup>[7]</sup>。与单一阳离子捕收剂相比, 阴/阳离子组合捕收剂在锂云母表面的吸附量大幅增加, 且更容易形成半胶束吸附。然而, 阴/阳离子组合捕收剂因其良好的起泡性能, 在浮选锂云母的过程中亦起到了起泡剂的作用, 其在改变矿物表面疏水性的同时, 同样影响着浮选泡沫的性质<sup>[8]</sup>。因此, 阴/阳离子组合捕收剂在气-液界面的自组装过程同样也是协同作用机理研究的重要组成部分, 而关于这方面的研究又常常被科研工作者所忽视。

本文针对阴、阳离子捕收剂组合浮选锂云母时会产生协同效应这一现象, 采用三种阴离子捕收剂油酸钠、十二烷基磺酸钠和环烷酸钠分别与阳离子捕收剂十二胺进行复配, 通过泡沫物化性质测试、协同作用参数计算及表面张力等手段, 分析阴/阳离子组合捕收

收稿日期: 2022 - 10 - 08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674137)

作者简介: 白阳(1992—), 男, 河南鹤壁人, 博士, 讲师, 主要从事矿物资源综合利用的研究, E-mail: by9211@163.com。

通信作者: 闫平科(1975—), 男, 陕西宝鸡人, 博士, 教授, 主要从事矿物资源综合利用的研究, E-mail: yanpingke@126.com。

剂在气-液界面的协同作用机理, 进而为锂云母浮选用新型阴/阳离子组合捕收剂的分子设计提供有益参考。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

试验用锂云母原矿取自江西省宜春市, 原矿经破碎、陶瓷球磨后, 经湿法筛分得到 0.074~0.150 mm 矿样, 烘干后装入广口瓶中备用。原矿化学元素分析结果见表 1。矿石中 useful 矿物为锂云母, 脉石矿物有石英、钾长石、方解石、钠长石和黄玉等, 主要矿物组成及含量见表 2。

表 1 锂云母原矿化学元素分析结果  
Table 1 Chemical composition of lepidolite ore

化学成分	Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	其他
含量/%	1.09	67.95	17.37	1.63	3.12	0.55	0.28	3.04	3.34

表 2 锂云母原矿主要矿物组成及含量  
Table 2 Main mineral composition and content of lepidolite ore

矿物	锂云母	石英	钾长石	钠长石	高岭石	黄玉	其他
含量/%	33.82	36.39	6.27	2.15	12.48	4.02	4.87

### 1.2 试剂

pH 值调整剂 NaOH 和 HCl 为分析纯; 捕收剂十二胺(DDA)、油酸钠(NaOl)、十二烷基磺酸钠(SDS)均为分析纯; 环烷酸钠(NA)为工业级; 试验用水为去离子水。

### 1.3 浮选试验

锂云母浮选试验在 XFD-IV 型 0.5 L 单槽浮选机中进行, 设置主轴转速 1 800 r/min, 充气量 0.1 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·min), 浮选矿浆温度为 20 °C。具体操作步骤如下: (1) 每次试验称取原矿 125 g 放入浮选槽内, 加入去离子水并搅拌调浆 1 min; (2) 使用 NaOH 或 HCl 调节矿浆 pH 值为 7, 搅拌 1 min; (3) 按顺序依次加入阴、阳离子捕收剂(捕收剂总剂量为 5.0×10<sup>-4</sup> mol/L), 每种捕收剂加入后搅拌 1 min; (4) 浮选刮泡 3 min; (5) 浮选完成后收集泡沫和槽内矿浆, 过滤烘干后分别计算 Li<sub>2</sub>O 品位及回收率。

### 1.4 捕收剂起泡能力及泡沫稳定性测量

捕收剂起泡能力及泡沫稳定性可以用由泡沫层高度、半衰期和含水量等参数来表征<sup>[9]</sup>, 具体试验步骤如下: (1) 根据浮选试验条件, 关闭浮选机进气阀, 在浮选槽内充分混匀矿样、去离子水、捕收剂和 pH 调整剂, 如图 1 所示; (2) 打开连接浮选槽和量筒之间的球阀, 向量筒内加入 100 mL 的矿浆后关闭球阀; (3) 开

打连接量筒和气泵之间的进气阀, 控制矿浆充气时间为 10 s; (4) 记录泡沫层高度和半衰期, 考察捕收剂的起泡能力和泡沫稳定性; (5) 收集浮选精矿泡沫后称重, 然后在 105 °C 下干燥后称重, 计算泡沫的含水量。

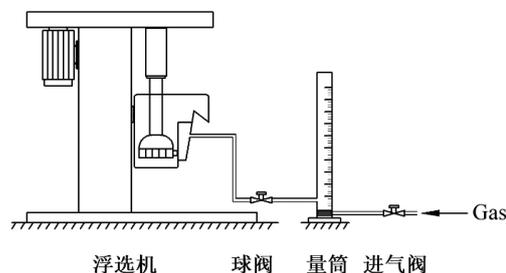


图 1 捕收剂起泡能力及泡沫稳定性试验示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of the foaming capacity and foam stability experiments

## 1.5 表面张力测量

采用 Krüss K100 表面张力仪对阴/阳离子组合捕收剂体系下溶液表面张力的变化进行测量。试验温度恒定为 20 °C。每次测量之前, 用去离子水冲洗铂环并用酒精灯进行焙烧。每个样品在仪器中稳定 10 min 以平衡表面张力, 每个样品进行 5 次平行试验, 取平均值作为最终表面张力的测量值。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同捕收剂作用下锂云母的浮选行为

锂云母是具有层状结构的天然硅铝酸盐矿物, 具有(001)极完全解理, 硅氧四面体中 1/4 的硅原子被铝原子所取代, 层间的锂离子用于平衡由此产生的电荷损失。硅氧四面体和铝氧八面体通过化学键结合牢固, 而锂离子与复式硅氧层之间的连接较为脆弱, 易在矿浆中发生溶解或与氢离子发生交换, 使得(001)面的氧原子易与水分子发生羟基化作用, 使得(001)面带有永久性负电荷<sup>[10]</sup>。

图 2 为矿浆 pH=7 时, 阴/阳离子组合捕收剂种类

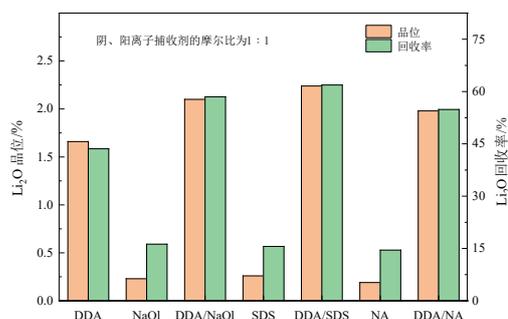


图 2 阴/阳离子组合捕收剂种类对锂云母浮选效果的影响 (矿浆 pH=7)

Fig. 2 The effect of mixed cationic/anionic collector on lepidolite flotation results at pH = 7

对锂云母浮选效果的影响。由图 2 可见, DDA 作为阳离子捕收剂, 其中性条件下带有正电荷, 可与表面带负电的锂云母发生静电吸附, 因而能对锂云母保持较好的捕收效果。与之相对应的是, 在单一阴离子捕收剂作用下, 锂云母表现出较差的可浮性。向 DDA 中加入不同种类的阴离子捕收剂, 在中性环境中均能提高锂云母的浮选效果, 即产生正协同作用。对于这

三种阴/阳离子组合捕收剂而言, 随着阴离子捕收剂摩尔比的增加, 浮选精矿的  $\text{Li}_2\text{O}$  品位及回收率均呈先增加后减小的趋势(图 3), 在摩尔比为 1 : 1 时达到最大值。但在相同条件下, DDA/SDS 的浮选性能要优于 DDA/NaOI 和 DDA/NA, 精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  品位和回收率分别为 2.24% 和 61.88%, 由此表明 DDA 和 SDS 间的协同作用更强<sup>[11]</sup>。

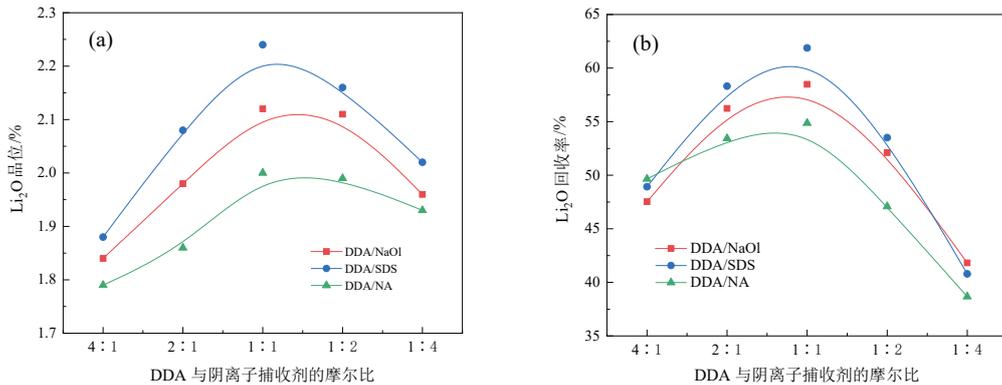


图 3 阴/阳离子组合捕收剂摩尔比对锂云母浮选品位(A)及回收率(B)的影响(矿浆 pH=7)

Fig. 3 Influence of molar ratio of mixed collector on grade (A) and recovery (B) of  $\text{Li}_2\text{O}$  at pH=7

### 2.2 浮选泡沫性质

泡沫性质对浮选结果具有较大影响, 稳定性强的泡沫通常具有较高的黏性, 容易产生脉石夹带、矿泥罩盖等现象, 进而对浮选过程产生不利影响, 而稳定性较低的泡沫易在浮选过程中发生破裂, 导致目的矿物脱附<sup>[12]</sup>。因此, 有必要探究在阴/阳离子组合捕收剂作用下, 浮选泡沫性质与锂云母浮选指标的关系。阴/阳离子组合捕收剂摩尔比对浮选泡沫性质的影响如表 3 所示。

表 3 阴/阳离子组合捕收剂摩尔比对浮选泡沫性质的影响  
Table 3 Influence of the molar ratio of mixed collector on foam properties

捕收剂种类	DDA与阴离子捕收剂的摩尔比	泡沫层高度/mm	泡沫半衰期/s	泡沫含水量/%
DDA	—	62	267	74.52
	2 : 1	43	124	55.19
DDA/NaOI	1 : 1	37	99	52.30
	1 : 2	34	107	54.72
DDA/SDS	2 : 1	39	109	51.68
	1 : 1	33	86	48.72
	1 : 2	30	95	50.73
DDA/NA	2 : 1	45	130	59.53
	1 : 1	38	103	55.92
	1 : 2	35	110	56.75

从表 3 可以看出, 当仅使用 DDA 时, 其泡沫层高度、半衰期和含水量均达到最大值, 表明 DDA 形成的

浮选泡沫相比阴/阳离子组合捕收剂具有更高的稳定性和更强的起泡能力。随着阴离子捕收剂加入量的增加, 阴/阳离子组合捕收剂的起泡能力逐渐降低, 表现为泡沫层高度的降低。而泡沫半衰期和含水量均呈先降低后增高的趋势, 在组合捕收剂摩尔比为 1 : 1 时达到最低值, 表明此时泡沫的稳定性达到最低值。对比 2.1 节的浮选结果可以看出, 在此摩尔比条件下, 浮选精矿中  $\text{Li}_2\text{O}$  的品位和回收率达到最大值。综上可知, 在合理范围内添加阴离子捕收剂有利于降低 DDA 泡沫的稳定性, 改善泡沫发黏的缺陷, 减少了矿泥夹带、罩盖等因素对浮选过程的不利影响, 进而改善了锂云母的浮选效果。横向对比来看, 在相同摩尔比条件下, 捕收剂的起泡能力和泡沫稳定性均表现出相同规律, 具体表现为:  $\text{DDA/NA} > \text{DDA/NaOI} > \text{DDA/SDS}$ , 而这与精矿  $\text{Li}_2\text{O}$  品位和回收率的变化规律相一致。基于上述讨论可知, 降低泡沫稳定性有利于提高浮选指标, 但过量的阴离子捕收剂将导致 DDA 起泡能力的降低, 这可能会降低锂云母的有效浮出, 导致浮选效果变差。

### 2.3 不同捕收剂溶液的表面张力分析及协同作用参数计算

对于阴/阳离子组合捕收剂而言, 较低的表面张力意味着较高的表面活性和较强的协同作用, 而这对锂云母的浮选过程是有利的<sup>[13]</sup>。为了探究阴、阳离子捕收剂混合前后溶液表面张力的变化情况, 考察矿浆 pH=7, 阴、阳离子捕收剂摩尔比为 1 : 1 时, 捕收剂浓度与溶液表面张力的关系, 试验结果见图 4。

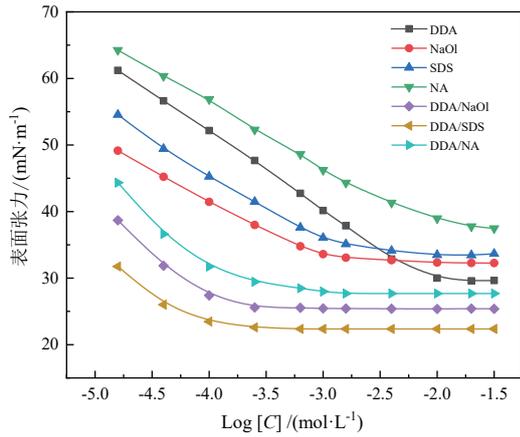


图 4 捕收剂浓度与溶液表面张力的关系  
Fig. 4 Relationship between collector concentration and solution surface tension

由图 4 可以看出, 随着捕收剂浓度的增加, 气-液界面的捕收剂分子数量增加, 其降低表面张力的能力逐渐增强。当达到临界胶束浓度后, 捕收剂分子在气-液界面上的吸附量达到饱和, 表面张力不再随捕收剂浓度的增加而发生进一步变化。对于阴/阳离子组合捕收剂溶液体系而言, 其在任意捕收剂浓度条件下的表面张力均小于单一捕收剂作用下的表面张力, 且在相同浓度条件下, 不同组合捕收剂溶液的表面张力有所差异, 具体表现为: DDA/SDS < DDA/NaOl < DDA/NA。组合捕收剂溶液的表面张力越小, 说明捕收剂间的协同作用也就越强<sup>[14]</sup>。由此看出, 相同条件下, DDA 与 SDS 之间的协同作用最为显著。为了探明不同阴/阳离子组合捕收剂在气-液界面展现出不同协同作用强度的原因, 使用公式(1)~(3)计算了组合捕收剂的表面和胶束的形成参数, 计算结果见表 3。

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{2.303nRT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)_T \quad (1)$$

$$A_{\min} = \frac{10^{18}}{\Gamma_{\max} N_A} \quad (2)$$

表 4 不同阴/阳离子组合捕收剂的表面和热力学性质

Table 4 Surface and thermodynamic properties of different mixed cationic/anionic collectors

捕收剂种类	CMC/(mol·L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\Gamma_{\max}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$	$A_{\min}/\text{nm}^2$	$\Delta G_m^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
DDA	$8.91 \times 10^{-3}$	29.88	$0.85 \times 10^{-6}$	1.95	-11.62
NaOl	$1.98 \times 10^{-3}$	32.25	$1.04 \times 10^{-6}$	1.60	-15.17
SDS	$7.97 \times 10^{-3}$	34.25	$0.91 \times 10^{-6}$	1.83	-12.56
NA	$1.74 \times 10^{-2}$	37.71	$0.83 \times 10^{-6}$	2.00	-9.87
DDA/NaOl	$0.32 \times 10^{-3}$	25.68	$2.24 \times 10^{-6}$	0.74	-19.61
DDA/SDS	$0.49 \times 10^{-3}$	22.31	$2.55 \times 10^{-6}$	0.65	-18.57
DDA/NA	$3.06 \times 10^{-3}$	27.52	$1.89 \times 10^{-6}$	0.88	-14.11

$$\frac{(x_{\text{ca}}^m)^2 \ln \left( \frac{x_{\text{ca}} \text{CMC}_{\text{mix}}^m}{x_{\text{ca}}^m \text{CMC}_{\text{ca}}^m} \right)}{(1-x_{\text{ca}}^m)^2 \ln \left( \frac{(1-x_{\text{ca}}) \text{CMC}_{\text{mix}}^m}{(1-x_{\text{ca}}^m) \text{CMC}_{\text{an}}^m} \right)} = 1 \quad (4)$$

$$\Delta G_m^0 = RT \ln X_{\text{CMC}} \quad (3)$$

式中,  $(\partial \gamma / \partial \log C)$  是溶液表面张力与浓度对数曲线的斜率;  $R$  为气体常数;  $T$  为溶液温度;  $N_A$  为阿伏加德罗常数; 二元组合捕收剂体系  $n = 1$ , 单一捕收剂体系  $n = 2$ ;  $X_{\text{CMC}}$  为组合捕收剂在特定摩尔分数下的临界胶束浓度;  $\Gamma_{\max}$  为饱和吸附值;  $A_{\min}$  为吸附捕收剂分子所占的平均最小面积;  $\Delta G_m^0$  为临界胶束浓度下胶束形成的标准吉布斯自由能的变化量。

饱和吸附值 ( $\Gamma_{\max}$ ) 是指捕收剂分子在气-液界面的最大吸附量, 是衡量捕收剂有效吸附的基础。  $\Gamma_{\max}$  值越大, 捕收剂在气-液界面的有效吸附量就越大。类似地, 当吸附捕收剂分子所占的平均最小面积 ( $A_{\min}$ ) 较小时, 气-液界面单位面积上的捕收剂分子数量也就越多, 捕收剂分子在气-液界面上的排列也就更为紧密。从表 4 可以看出, 阴/阳离子组合捕收剂的  $\Gamma_{\max}$  值比其组分要大, 而  $A_{\min}$  值小于其组分, 这表明组合捕收剂在气-液界面的排列相比单一捕收剂更为密集, 其在气-液界面的排列也更为垂直<sup>[7]</sup>。究其原因, 在单一捕收剂溶液中, 由于捕收剂极性基所带电荷相同, 排斥作用导致捕收剂之间存在空隙。而在阴/阳离子组合捕收剂中, 极性基团之间的静电力和碳链间的疏水缔合作用, 致使阴离子捕收剂插入到 DDA 之间的空隙中, 表现为  $\Gamma_{\max}$  值增大。根据王淀佐提出的基团电负性的计算方法<sup>[15]</sup>, 磺酸基的电负性 (3.07) 高于羧基的电负性 (2.94), 其降低 DDA 之间静电斥力的能力更强, 而受碳链长度及结构的影响, NA 中羧基的电负性略低于 NaOl 中羧基的电负性。因而, 对于这三种阴/阳离子组合捕收剂体系而言, 其  $\Gamma_{\max}$  值表现为: DDA/SDS > DDA/NaOl > DDA/NA。此外, 所有体系的  $\Delta G_m^0$  值均为负值, 表明阴、阳离子捕收剂的组装过程是自发的。为了定量地描述不同种类阴离子捕收剂与十二胺之间协同作用的大小, 分别计算了组合捕收剂间的相互作用参数  $\beta^m$ <sup>[16]</sup>, 计算结果见表 5。相互作用参数计算公式如下:

$$\beta^m = \frac{\ln \left( \frac{x_{\text{ca}} \text{CMC}_{\text{mix}}^m}{x_{\text{ca}}^m \text{CMC}_{\text{ca}}^m} \right)}{(1-x_{\text{ca}}^m)} \quad (5)$$

$$\ln f_{\text{ca}}^m = \beta^m (1-x_{\text{ca}}^m)^2 \quad (6)$$

表 5 不同阴/阳离子组合捕收剂的协同作用参数

Table 5 Synergism parameters for mixed collectors at different mole ratios

捕收剂种类	$x_{ca}$	$x_{ca}^m$	$CMC_{ca}^m/(mol \cdot L^{-1})$	$CMC_{an}^m/(mol \cdot L^{-1})$	$CMC_{mix}^m/(mol \cdot L^{-1})$	$\beta^m$	$f_{ca}^m$
DDA/NaOI	0.5	0.44	$8.91 \times 10^{-3}$	$1.98 \times 10^{-3}$	$0.32 \times 10^{-3}$	-5.71	0.17
DDA/SDS	0.5	0.50	$8.91 \times 10^{-3}$	$7.97 \times 10^{-3}$	$0.49 \times 10^{-3}$	-5.80	0.23
DDA/NA	0.5	0.54	$8.91 \times 10^{-3}$	$1.74 \times 10^{-2}$	$3.06 \times 10^{-3}$	-2.49	0.59

式中,  $x_{ca}^m$ 、 $x_{ca}$  为组合捕收剂胶束和组合捕收剂中阳离子捕收剂的摩尔分数;  $CMC_{ca}^m$ 、 $CMC_{an}^m$  和  $CMC_{mix}^m$  为阳离子捕收剂、阴离子捕收剂和组合捕收剂溶液的临界胶束浓度;  $\beta^m$  为组合捕收剂胶束中捕收剂分子之间的相互作用参数;  $\beta^m < 0$ ,  $f_{ca}^m < 1$ , 表示两组分有相互吸引作用;  $\beta^m > 0$ ,  $f_{ca}^m > 1$ , 表示两组分之间有相互排斥作用;  $\beta^m \approx 0$ ,  $f_{ca}^m \approx 1$ , 表示组合捕收剂中两组分间的相互作用与单一捕收剂体系中同种分子间的相互作用相同; 并且  $\beta^m$  的负值绝对值越大, 表明两者之间的相互作用越强。

如表 5 所示, 所有组合捕收剂体系的  $\beta^m$  值均为负值, 且  $f_{ca}^m$  值均小于 1, 表明 DDA 与阴离子捕收剂之间存在相互吸引, 且吸引强度大于其在混合前的单独作用。比较不同组合捕收剂体系的  $\beta^m$  值可以看出, 在相同条件下, DDA 与 SDS 的相互作用最强, 与 NaOI 次之, 与 NA 之间的相互作用最弱, 这与上述分析结论相一致。结合浮选结果可以看出, DDA 与阴离子捕收剂之间的相互作用越强, 越有利于增强阴/阳离子组合捕收剂浮选锂云母的效果。

### 3 结论

(1) 在合理范围内添加阴离子捕收剂有利于降低 DDA 浮选泡沫的稳定性, 且阴/阳离子组合捕收剂相比单一捕收剂具有更高的表面活性。相同条件下, DDA/SDS 相比 DDA/NaOI 和 DDA/NA 展现出对锂云母更好的捕收能力及选择性。

(2) 在阴/阳离子组合捕收剂体系中, 由于正、负电荷相互吸引, 致使阴离子捕收剂插入到 DDA 之间的空隙中, 当 DDA 与阴离子捕收剂的摩尔比为 1:1 时, 阴/阳离子组合捕收剂的  $\Gamma_{max}$  值达到最大,  $A_{min}$  值达到最小, DDA 与阴离子捕收剂之间的协同作用达到最强。而对于不同种类的阴/阳离子组合捕收剂体系而言, 随着阴离子捕收剂极性基电负性的增加, DDA 与阴离子捕收剂间的相互作用逐渐增强, 在浮选过程中展现出更显著的协同效应。

### 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, 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.
- [2] 雷晓力, 胡永达, 杜铁伦. 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 Z L. Analysis on the supply and demand trend of lithium and recommended management strategies in China[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(S1): 25-26.

- [3] TIAN J, XU L H, DENG W, et al. Adsorption mechanism of new mixed anionic/cationic collectors in a spodumene-feldspar flotation system[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 164: 99-107.
- [4] 徐龙华, 田佳, 巫侯琴, 等. 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 L H, TIAN J, WU H Q, et al. 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.
- [5] 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: 125973-125982.
- [6] HANUMANATHA R, ANTTI B, FORSSBERG K. Flotation of mica minerals and selectivity between muscovite and biotite while using mixed anionic/cationic collectors[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 1990, 7(3): 127-132.
- [7] XU L H, HU Y H, TIAN J, et al. Synergistic effect of mixed cationic/anionic collectors on flotation and adsorption of muscovite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 492: 181-189.
- [8] 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 collectors[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing), 2019(3): 86-92.
- [9] CUI H R, CAO G Q, ZHU S Q, et al. Foaming performance evaluation of frother emulsions in the slime flotation: foamability, foam stability, and foam flow[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 638: 128310-128317.
- [10] 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: 130354-130364.
- [11] BAI Y, LI C X, AN H Y, et al. Flotation and molecular dynamics simulation of muscovite with mixed anionic/cationic collectors[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2020, 56(2): 312-323.
- [12] 邓海波, 张刚, 任海洋, 等. 季铵盐和十二胺对云母类矿物浮选行为及泡沫稳定性的影响[J]. 非金属矿, 2012, 35(6): 23-25.  
DENG H B, ZHANG G, REN H Y, et al. Influence of quaternary ammonium salt and dodecylamine on the flotation behavior and froth stability of mica minerals[J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35(6): 23-25.
- [13] WANG L, LIU R Q, HU Y H, et al. Adsorption of mixed DDA/Naol surfactants at the air/water interface by molecular dynamics simulations[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 155: 167-174.

- [ 14 ] HOLLAND P, RUBINGH D. Mixed surfactant systems[M]. New York: Marcel Dekker, 1992.
- [ 15 ] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [ 16 ] ROSEN M, MILTON J. Surfactants and interfacial phenomena[M]. New York: John Wiley& Sons, 2012.
- WANG D Z. Function principles and applications of flotation agent[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.

## Synergistic Mechanism of Mixed Anionic/cationic Collectors at Gas-liquid Interface in Lepidolite Flotation

BAI Yang<sup>1</sup>, CUI Wanshun<sup>1</sup>, WEN Weixiang<sup>1</sup>, AN Hongyun<sup>2</sup>, YU Fushun<sup>1</sup>, YAN Pingke<sup>1</sup>

1. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China;

2. Wuhu Hecheng Mining Development Co. Ltd, Wuhu 241000, Anhui, China

**Abstract:** A lepidolite ore containing 1.09% Li<sub>2</sub>O was taken as the research object. Three anionic collectors (sodium oleate (NaOl), sodium dodecyl sulfonate (SDS) and sodium naphthenate (NA)) were combined with cationic collector (dodecylamine (DDA)), respectively, and the synergistic mechanism of mixed anionic/cationic collectors on lepidolite flotation was studied from the perspective of the gas-liquid interface by means of flotation experiment, surface tension, physicochemical property of foam and activity coefficient. The flotation results showed that the flotation performance of these three mixed anionic/cationic collectors was better than that of a single collector. When the molar ratio of DDA to SDS was 1 : 1, the flotation performance was the best, and the grade and recovery of Li<sub>2</sub>O of the concentrate were 2.24% and 61.88% respectively. Meanwhile, the stability of flotation foam was the lowest, which was conducive to lepidolite flotation. The height, half-life and water content of the flotation foam were 33 mm, 86 s and 48.72% respectively. The results of surface tension and activity coefficient showed that the anionic collectors were inserted into the gaps between DDA cations and intertwined each other by electrostatic force and hydrophobic association between carbon chains in the mixture systems. Due to the strong electronegativity, the sulfonic groups had a stronger ability to neutralize the positive charges carried by the amine groups. Compared with DDA/NaOl and DDA/NA, the saturation adsorption value of DDA/SDS at the gas-liquid interface increased, and the average minimum area per molecule decreased, showing higher surface activity and better collection ability and selectivity for lepidolite.

**Keywords:** lepidolite; gas-liquid interface; synergistic adsorption; mixed anionic/cationic collectors; flotation

引用格式: 白阳, 崔万顺, 文伟翔, 安红运, 于福顺, 闫平科. 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 Yang, CUI Wanshun, WEN Weixiang, AN Hongyun, YU Fushun, YAN Pingke. 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.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)