

锂辉石晶体结构及浮选药剂作用机理综述

王萍¹, 刘建^{1,2}, 郝佳美¹, 秦晓艳¹, 高虎林¹, 李达¹, 代龙富¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD955; TD923⁺.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0001-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.001

摘要 锂资源作为当前新型能源矿产备受关注。锂辉石是典型的伟晶岩型锂矿,也是提取锂的主要原料,目前主要通过浮选法对锂辉石进行分离和提纯。对锂辉石矿石性质及其浮选药剂展开系统评述,介绍了锂辉石晶体结构和表面特性以及锂辉石浮选捕收剂、活化剂和抑制剂的作用机理。锂辉石碎磨后通过表面暴露出的 Li^+ 和 Al^{3+} 与捕收剂发生吸附反应,金属离子活化剂 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要通过增加锂辉石表面的捕收剂吸附位点来促进锂辉石浮选,而抑制剂主要通过阻碍矿物表面捕收剂的吸附或在矿物表面形成亲水性沉淀来达到浮选分离效果。通过分析前人对锂辉石浮选药剂作用机理研究成果,以期能够为锂资源的高效利用提供支撑,并对锂辉石浮选的未来发展方向进行了展望,为新型药剂的开发提供新思路。

关键词 锂辉石; 晶体结构; 捕收剂; 调整剂; 浮选

前言

锂被广泛应用于电池、玻璃、陶瓷、医药、化工、核工业和航空航天等领域,被视为新型能源矿产^[1]。自然界的锂资源储量丰富,主要分为伟晶岩型、黏土型和盐湖卤水型三大类^[2]。截至 2019 年,在全球探明的锂资源中,66% 的锂资源存在于盐湖卤水型矿床中,26% 的锂资源存在于伟晶岩锂矿中,8% 的锂资源存在于黏土型锂矿中^[3]。黏土型锂矿也被称作沉积型锂矿,其主要矿体是富锂黏土和凝灰石,主要分布于墨西哥、美国、塞尔维亚等国^[4]。盐湖卤水型锂矿含锂矿物主要为 LiCl ^[5],主要分布在玻利维亚、智利、中国及阿根廷^[2]。伟晶岩型锂矿是提取锂的主要原料,这类矿床主要分布在澳大利亚、中国、加拿大等国^[6],我国伟晶岩型锂矿大多数分布在新疆、四川、河南、江西等地^[7],伴生矿物多而杂,锂品位相对较低。

锂辉石主要赋存在伟晶岩型锂矿中,其化学式为 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$,属单链状硅酸盐矿物,晶体常呈柱状、粒状或板状,颜色呈灰白、灰绿、紫色或黄色等^[8]。锂辉石常见伴生脉石矿物有石英、云母、长石和绿柱石等^[9]。锂辉石常用的选矿方法有浮选法、重介质法、磁选法、联合选矿法等^[10],浮选法应用较为广泛^[11]。本文将系

统论述锂辉石的晶体结构以及浮选药剂的作用机理,旨在为新型浮选药剂的开发提供借鉴。

1 锂辉石的晶体结构与表面特性

1.1 锂辉石的晶体结构

锂辉石的基本结构由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体组成^[12],硅氧四面体链由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过共角顶氧的方式沿 c 轴方向连结而成, $[\text{AlO}_6]$ 八面体通过共棱方式沿 c 轴方向连结成“之”字形的无限延伸的八面体链,一个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体链与两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体链通过 Li 形成 1:2 夹心状的“I”形杆链^[13-14],锂辉石的晶体结构见图 1。

1.2 锂辉石的表面特性

锂辉石晶体结构中各原子的价电子构型为 $\text{Li } 1s^2 2s^1$ 、 $\text{Al } 3s^2 3p^1$ 、 $\text{Si } 3s^2 3p^2$ 、 $\text{O } 2s^2 2p^4$ 。构成锂辉石晶体的四种元素中 O 原子为电子供体,其他三种原子均为电子受体^[15]。因此, O 原子在锂辉石晶体结构中主要起连接 Li、Al、Si 原子的作用,是锂辉石晶体原子间成键的关键。

项华妹^[16]通过密度泛函理论对锂辉石的能带结

收稿日期: 2023-03-08

基金项目: 云南省基础研究专项重点项目 (202301AS070033)

作者简介: 王萍 (1999—), 女, 陕西榆林人, 硕士研究生, E-mail: 1197171209@qq.com。

通信作者: 刘建 (1984—), 男, 四川广元人, 博士, 教授, 主要从事浮选表面化学研究, E-mail: vacation2008@126.com。

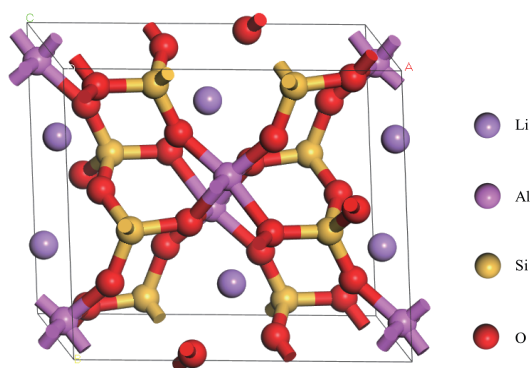


图1 锂辉石晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of spodumene

构、态密度、Mulliken 布居以及前线轨道进行了计算,表1为锂辉石晶体中各原子间化学键的 Mulliken 布居及键长,锂辉石晶体结构中 Si-O 键呈现较强的共价性,为主要共价键;Al-O 的布居值小于 Si-O 的布居值,说明其共价性弱于 Si-O 键;Li-O 的布居值接近于零,共价性最弱,因此,锂辉石在碎磨时表面最易断裂的是 Li-O 键。通过能带结构分析,可知锂辉石的能带间隙宽度为 5.77 eV,锂辉石为绝缘体;通过对锂辉石晶体的态密度分析,可知费米能级附近的态密度贡献最大的是 O 的 2p 轨道,因此 O 是锂辉石中最活跃的原子,其次是 Si、Al 和 Li 原子;通过前线轨道分析,可知锂辉石的最高占据分子轨道(HOMO)基本由 O 原子组成,因此当与其他体系作用时,HOMO 上的电子容易转移,参与到其他体系中成键,锂辉石的最低空轨道(LUMO)主要由 Si、O、Li 和少量 Al 原子组成。

表1 锂辉石晶体中各原子间化学键的 Mulliken 布居及键长
Table 1 Mulliken population and bond length of chemical bonds between atoms in spodumene crystal

键种类	布居值	键长/nm
Si-O	0.52~0.70	1.594~1.651
Al-O	0.28~0.42	1.836~2.040
Li-O	-0.04~0.01	2.107~2.308

碎磨后的锂辉石表面会暴露出(100)、(001)和(110)等切面, Moon^[17-18] 通过研究发现锂辉石各切面 Al、Li、Si 原子数量不同,且 Al-O、Li-O、Si-O 键的断裂数也不同,这导致锂辉石不同切面的化学性质不同。徐龙华^[19] 基于密度泛函理论对锂辉石各切面的态密度、Mulliken 布居等进行了计算,结果表明,锂辉石的表面化学特征主要取决于(110)和(001)切面,锂辉石(110)切面和(001)切面见图2。体相锂辉石中 Si 原子配位数是 4, Al 原子配位数为 6,锂辉石各个切面的解离会导致其切面上某些原子的配位数减少,在锂辉石(110)切面和(001)切面上,有些 Si 原子的配位数是 3,有些 Al 原子的配位数是 4,解离后切面的原子会出现不同程度的弛豫,主要是因为缺少了附近原子的束缚。谢瑞琦^[20] 通过计算锂辉石切面的能带结构和态密度,可知锂辉石(110)切面的价带主要由 O 原子的电子能级组成,Al 和 Si 原子的轨道贡献基本可以忽略不计,因此推测 Al-O 和 Si-O 键的极化程度很高;同时,费米能级附近的轨道也基本由 O 原子的 2p 轨道组成,且峰值最高,说明锂辉石(110)切面的 O 原子是活性位点。

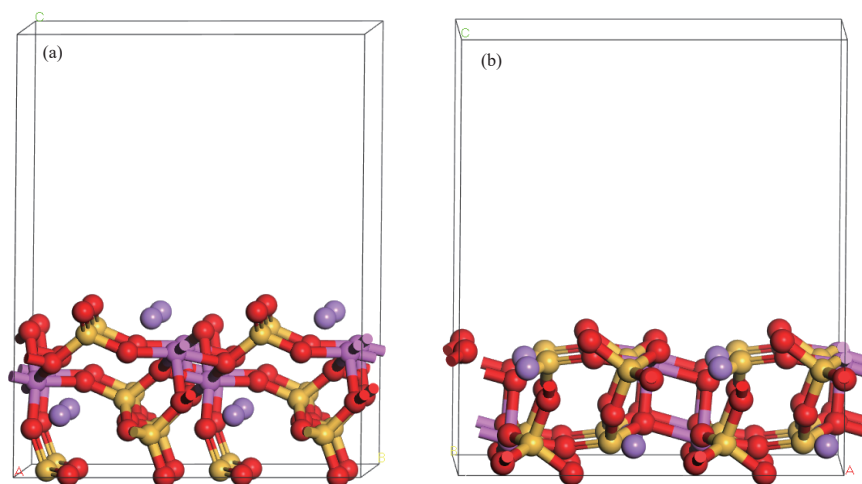


图2 锂辉石晶体结构切面图: (a) (110)切面; (b) (001)切面

Fig. 2 Spodumene crystal structure section: (a) (110) plane; (b) (001) plane

2 锂辉石浮选的难点

锂辉石与脉石矿物如长石、云母等同属硅酸盐矿

物,晶体结构与表面性质相近,浮选分离难度大^[21]。此外,矿浆中常存在大量 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等难免离子^[22],难免离子虽然能活化锂辉石,但同时也能活化石英、

长石等脉石矿物,降低了锂辉石的浮选分离效果。因此,系统研究不同脉石矿物的浮选行为及其对锂辉石浮选行为的影响十分必要。

锂辉石浮选难点之一是矿泥的影响,矿泥主要来源于原生矿泥和碎磨后易泥化的脉石矿物如绿泥石、云母等产生的次生矿泥^[23],矿泥罩盖在锂辉石上影响浮选,还会吸附大量浮选药剂,造成药剂浪费^[24]。为避免矿泥的干扰,工业生产普遍采用脱泥作业预先脱除此类矿泥^[25]。目前选矿厂的脱泥作业均采用高浓度、强搅拌,并多次洗矿脱泥后进入浮选流程,该工序不但使工艺复杂,且脱泥率较低,整体经济效益不高^[26]。

目前,浮选中所使用的捕收剂大都存在一定的缺陷,主要表现在阴离子捕收剂选择性差、耐低温性能不佳、药剂难于溶解和分散,阳离子捕收剂对矿泥敏感等。例如使用油酸钠作为捕收剂时需添加金属阳离子调控浮选的选择性,且用量较大。锂辉石浮选抑制剂的选择性也有待提高,生产实践中常用的抑制剂有 Na_2CO_3 、柠檬酸、乳酸、木素磺酸盐等^[27]。这些药剂在环保、用量、稳定性等诸多方面尚存在问题。

另外,浮选药剂体系回水利用困难,回水中含有较多浮选药剂,其组成较为复杂,回水净化难度较大。

3 捕收剂作用机理

锂辉石的捕收剂分为阴离子捕收剂、阳离子捕收剂、两性捕收剂及组合捕收剂^[11],组合捕收剂主要包括阴/阳离子组合捕收剂、阴离子组合捕收剂、阴离子/非离子组合捕收剂等^[28]。

在锂辉石浮选过程中,常用的阴离子捕收剂有油酸钠、氧化石蜡皂、塔尔油、羟肟酸、十二烷基磺酸钠、环烷酸皂等,还包括螯合捕收剂^[29]。阴离子捕收剂具有选择性好的特点,适用于锂辉石的正浮选^[30],在使用时需要通过添加金属阳离子活化,以改善浮选效果。

常用的阳离子捕收剂主要有十二胺、十四胺、椰油胺等^[29]。相对于阴离子捕收剂,阳离子捕收剂具有更好的捕收能力,但其选择性也较差^[31]。

3.1 阴离子捕收剂

从晶体化学和表面化学的角度来看,阴离子捕收剂可以与锂辉石表面的 Al^{3+} 进行化学吸附^[32]。因此,阴离子捕收剂在浮选锂辉石时,其吸附能力和选择性主要取决于锂辉石表面的 Al^{3+} 含量。

3.1.1 脂肪酸及其皂类捕收剂

锂辉石使用最广泛的阴离子捕收剂为油酸钠^[33],徐龙华^[34]研究了油酸钠浮选锂辉石的作用机理,通过对锂辉石表面 Zeta 电位分析,锂辉石表面零电点(PZC)为 $\text{pH}=3$,加入油酸钠后,锂辉石 Zeta 电位向负偏移,表明油酸根阴离子吸附在锂辉石表面,使 Zeta

电位降低;当矿浆 $\text{pH}>3$ 时,锂辉石表面荷负电,油酸钠依然显著改变锂辉石表面 Zeta 电位,这说明两者间存在氢键或化学作用力;锂辉石 Zeta 电位发生最显著的负向移动是在 pH 为8左右,此时油酸钠的吸附作用最强。通过红外光谱分析,可知油酸钠在锂辉石表面存在明显的化学吸附。

此外,锂辉石常用阴离子捕收剂氧化石蜡皂和环烷酸皂在锂辉石浮选中也能获得良好的指标。氧化石蜡皂、环烷酸皂是脂肪酸皂类捕收剂,主要官能团为 $\text{R}-\text{COONa}$,其浮选锂辉石的机理为与锂辉石表面的 Al^{3+} 进行了化学吸附。冯木^[35]研究了氧化石蜡皂作捕收剂时浮选锂辉石的效果,获得了 Li_2O 品位3.43%、回收率78.40%的粗精矿;陈勇^[36]研究了环烷酸皂作捕收剂时浮选锂辉石的效果,获得了 Li_2O 品位5.58%、回收率82.11%的锂精矿。

3.1.2 螯合捕收剂

螯合捕收剂也属于阴离子捕收剂,是一种能与矿物表面金属原子发生配位并生成稳定螯合物的捕收剂,含有提供配位原子的碱性官能团(如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等)或酸性官能团结构(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $=\text{N}-\text{OH}$ 等)^[37]。螯合捕收剂虽具有良好的选择性和浮选性能,但价格昂贵,目前未被广泛使用。

何建璋^[38]用含有羟基和肟基两种极性基团的新型螯合捕收剂(YZB-17),研究了锂辉石和绿柱石混合浮选及分离浮选。研究表明YZB-17的官能团羟基、肟基与锂辉石表面的金属原子发生配位反应,存在明显的化学吸附。最终获得了 Li_2O 品位为2.83%的锂辉石和绿柱石混合精矿,通过锂辉石和绿柱石的分离试验,获得了 Li_2O 品位为5.81%及回收率为57.01%的锂精矿。

王毓华^[39]研制出一种新型螯合捕收剂,该螯合捕收剂的主要基团 $-\text{CONH}$ 能有效与锂辉石表面的金属离子发生螯合,实现锂辉石与石英及长石的浮选分离,得到 Li_2O 品位为6.55%和回收率为72.39%的锂粗精矿。

3.1.3 新型阴离子捕收剂

近年来也有学者研制出了新型阴离子捕收剂。焦益民^[40]在传统脂肪酸捕收剂的羧基上引入过氧基,合成了过氧粗酸皂,该捕收剂的主要官能团为过氧羧基,通过化学作用吸附在锂辉石表面。该捕收剂不但保持了较好的选择性,捕收能力和起泡性较传统的脂肪酸捕收剂有所提高。

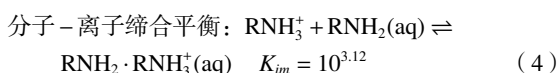
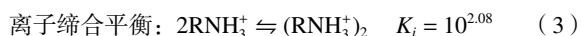
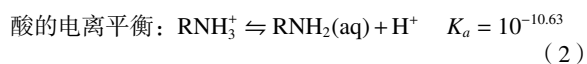
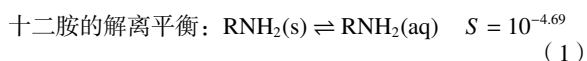
温胜来^[41]采用改性油酸为捕收剂,对江西某低品位锂辉石进行浮选,改性油酸的主要官能团为 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{S}=\text{O}$,通过化学作用吸附在锂辉石表面,最终获得 Li_2O 品位4.45%、回收率74.17%的锂精矿。与传统捕收剂氧化石蜡皂和油酸相比,改性油酸的捕收性更好。

3.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂大部分为胺类捕收剂,主要通过静电力或范德华力的作用吸附在锂辉石表面^[42]。

以常用的十二胺(DDA)为例,在锂辉石单矿物浮选的最佳 pH 条件下,十二胺在矿浆中的主要存在形式为十二胺离子和离子-分子缔合物^[43]。十二胺可分解出阳离子 RNH_3^+ 或 $\text{RNH}_2\cdot\text{RNH}_3^+$, 阳离子通过静电力吸附在荷负电的锂辉石表面上,这种吸附力较弱,在捕收剂浓度适宜时,锂辉石表面会形成半胶束吸附,促使静电力吸附和烃链间的范德华力共同起吸附作用^[44]。印万忠^[45]用十二胺为捕收剂浮选锂辉石,在不添加任何调整剂的条件下,可在 pH=8 的条件下获得锂辉石回收率为 91.55% 的浮选指标,浮选效果较好。

Shu^[46]研究了十二胺作捕收剂浮选锂辉石的效果,通过表面 Zeta 电位分析,在十二胺的作用下,锂辉石表面 Zeta 电位显著向正方向偏移,表明十二胺吸附在锂辉石表面;通过红外光谱分析,表明十二胺在锂辉石表面的作用以静电力吸附为主;X 射线光电子能谱(XPS)分析及表面化学和溶液化学分析结果表明,锂辉石表面 Si 原子和 Li 原子的溶解及金属键的断裂可导致不饱和氧原子和 Al^{3+} 形成铝氢氧化物。因此,在一定 pH 值下,锂辉石表面的活性位点 Al 及其氢氧化物数量越多越有利于十二胺在锂辉石表面的吸附。十二胺在溶液中水解、解离和缔合过程如式(1)~(4)^[47]所示。



Xie^[48]合成了一种新型阳离子捕收剂 PPPDA,并研究了其与锂辉石和长石、石英浮选分离的效果,通过表面 Zeta 电位分析及红外光谱分析,可知 PPPDA 通过静电力和氢键吸附在锂辉石、长石和石英上,且 PPPDA 在长石和石英上的吸附量远大于在锂辉石上的吸附量,对长石和石英有明显的浮选效果,锂辉石基本不浮,因此 PPPDA 可用于锂辉石的反浮选。

3.3 两性捕收剂

两性捕收剂主要有氨基酸、氨基磺酸和氨基磷酸等^[29],是指分子结构中同时含阴离子和阳离子活性基团的捕收剂,阳离子官能团一端通常连接胺基,如各类氨基羧酸,而阴离子官能团一般除羧酸外,还有磺酸盐型的胺基磺酸。两性捕收剂的异性活性基团强化了捕收剂性能^[49],具有良好的水溶性、抗低温性和选择性。

王毓华^[50]研究了新型两性捕收剂 YOA-15 对锂

辉石和绿柱石的浮选分离效果,YOA-15 分子中同时含有 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的异极性基团,在酸性条件下,YOA-15 以阳离子形式存在,当矿浆 pH 值大于锂辉石表面零电点 pH 值时,锂辉石表面荷负电,YOA-15 与锂辉石表面发生强烈的静电吸附,使锂辉石疏水上浮;在碱性条件下,YOA-15 以阴离子形式存在,对锂辉石和绿柱石的捕收能力很弱;当矿浆 pH=6 时,浮选回收率最低,可能是由于在此 pH 值下 YOA-15 既不带正电荷,也不带负电荷,呈中性,捕收能力最弱。与传统捕收剂油酸钠、 C_{7-9} 羟肟酸和十二烷基磺酸钠的浮选效果对比,YOA-15 的捕收能力最强,浮选指标较好。

3.4 组合捕收剂

组合捕收剂相比于单一捕收剂使得多种药剂的协同效应得到了更好的发挥,锂辉石表面的吸附行为在组合捕收剂影响下得到了极大改善^[38],矿物的浮选分离效果显著提升,降低了药剂用量,具有更好的捕收性和选择性,经济实用^[41]。

3.4.1 阴/阳离子型组合捕收剂

阴/阳离子型组合捕收剂在锂辉石表面存在协同吸附作用^[51],由于异性离子的存在,阴、阳离子间产生了较强的静电吸引作用,亲固基团之间的静电斥力受阴、阳离子型两种捕收剂头部基团携带的相反电荷影响,斥力降低,表面吸附层分子更加紧密地排列,所以阴/阳离子型组合捕收剂的表面活性提高,捕收能力相应提高,使阴/阳离子型捕收剂在矿物表面的吸附量增加^[52]。此外,阴/阳离子型组合捕收剂还能形成同时具有阴、阳离子的官能团或形成新的复合物,复合物在脉石矿物表面及锂辉石表面表现出不同的作用形式,通过造成可浮性差异实现锂辉石的高效浮选分离^[53]。

田佳^[54]研究了在锂辉石和长石的浮选分离中使用油酸钠和十二胺组合捕收剂的作用效果,试验结果表明,油酸钠与十二胺物质的量比为(6~10):1 时,锂辉石和长石分离效果最显著,锂辉石的回收率可达 85%。通过表面 Zeta 电位分析可知,油酸钠使锂辉石表面 Zeta 电位发生较大的负移,十二胺使锂辉石表面 Zeta 电位发生正移,而使用油酸钠和十二胺组合捕收剂时锂辉石 Zeta 电位比使用单一油酸钠的 Zeta 电位整体有所正移,这是由于锂辉石表面吸附了一定量的十二胺阳离子。通过红外光谱分析可知油酸钠与锂辉石表面的金属活性质点发生了化学作用,十二胺以分子形式吸附在锂辉石表面,组合捕收剂在锂辉石表面有更明显的吸附。

阴/阳离子型组合捕收剂主要通过阴离子捕收剂与锂辉石表面的金属活性质点 Al^{3+} 发生化学作用及阳离子捕收剂与锂辉石表面的静电吸附共同作用,协同

作用使吸附效果加强, 浮选效果优于单一捕收剂。

3.4.2 阴离子型组合捕收剂

阴离子型组合捕收剂可通过与锂辉石表面上的阳离子或分子之间的氢键或范德华力相互作用来增强其捕收性能, 这种方法成本较低, 浮选指标较好。严更生^[55]研究了国内某锂辉石选矿厂中油酸钠和氧化石蜡皂的阴离子型组合捕收剂的浮选效果, 试验结果表明, 该组合捕收剂具有较好的浮选性能, 可浮选出 Li₂O 品位为 6%、回收率为 62% 的锂辉石精矿。

刘若华^[56]考察了油酸钠和脂肪酸甲酯磺酸钠 (MES) 阴离子型组合捕收剂对锂辉石浮选的影响, 通过表面 Zeta 电位分析, MES 作用后锂辉石 Zeta 电位明显向负偏移, 这可能是由于 MES 中的磺酸基在矿浆中的电离度较高, 导致锂辉石 Zeta 电位降低; 与油酸钠作用后锂辉石的 Zeta 电位相比, 该阴离子组合捕收剂电位偏移较为显著, 可能是因为 MES 荷负电且电离程度较高, 与油酸钠组合之后使锂辉石表面荷更多负电, 浮选效果更好。通过红外光谱分析可知油酸钠与锂辉石表面的 Al³⁺ 形成化学吸附, MES 与锂辉石表面通过静电力吸附; MES 并没有与油酸钠生成新物质, 只是加强了油酸钠在锂辉石矿物表面的吸附。

3.4.3 阴离子/非离子型组合捕收剂

对于阴离子/非离子型组合捕收剂, 阴离子捕收剂与体积较大的非离子捕收剂分子不会形成新的复

合物结构, 非离子捕收剂作为增效剂, 通过烃链间范德华力或氢键作用促进阴离子捕收剂在浮选溶液中溶解和分散, 降低捕收剂的临界胶团浓度, 提高其浮选性能^[57]。阴离子/非离子型组合捕收剂可以获得较好的浮选指标并使药剂的受限条件减少, 发展前景较好。

Xu^[58]研究了油酸钠和十二烷基琥珀酰亚胺组合捕收剂对锂辉石和长石的浮选分离效果, 锂辉石与长石实现有效浮选分离。与单一油酸钠相比, 使用油酸钠和十二烷基琥珀酰亚胺组合捕收剂时, 精矿中 Li₂O 的品位和回收率分别提高了 0.77 百分点和 15.56 百分点。通过表面 Zeta 电位分析可知, 单一油酸钠浮选锂辉石时, 锂辉石的表面 Zeta 电位负移, 说明油酸钠吸附在锂辉石表面; 用十二烷基琥珀酰亚胺浮选锂辉石时, 锂辉石的表面 Zeta 电位有轻微变化, 该变化不如油酸钠明显, 可能是因为十二烷基琥珀酰亚胺作为非离子捕收剂本身不带电荷, 而油酸钠作为阴离子捕收剂带有负电荷, 通过化学吸附作用在锂辉石表面, 使其带更多负电荷; 使用该组合捕收剂浮选锂辉石时, 锂辉石的表面 Zeta 电位与使用单一油酸钠时的 Zeta 电位相比略有正移, 说明油酸钠和十二烷基琥珀酰亚胺共同吸附在锂辉石表面。由红外光谱分析可知, 油酸钠通过化学作用吸附在锂辉石表面的 Al³⁺ 上, 十二烷基琥珀酰亚胺通过氢键作用于锂辉石表面, 且油酸钠与十二烷基琥珀酰亚胺并未生成新化合物。

综上, 对锂辉石常用捕收剂作用机理总结见表 2。

表 2 锂辉石常用捕收剂作用机理
Table 2 Action mechanism of common collectors for spodumene

捕收剂类型	药剂	主要官能团	最佳 pH 范围	作用机理	特点
单一捕收剂	油酸钠	油酸根离子	7.0~8.8	油酸根离子与锂辉石表面的 Al ³⁺ 发生化学作用	选择性好, 捕收能力弱
	十二胺	RNH ₃ ⁺ 、RNH ₂ ·RNH ₃ ⁺	2~12	阳离子通过静电力吸附在锂辉石表面	捕收能力好, 选择性差
	螯合捕收剂	-COOH、-SO ₃ H、=N-OH、-NH ₂ 、-C=O、-OH	7~9	与锂辉石表面金属原子发生配位, 生成稳定螯合物	选择性和浮选性好, 价格昂贵
	两性捕收剂	-COOH 和 -NH ₂	6~9	同时含阴离子和阳离子活性基团结构, 强化捕收性能	具有良好的水溶性和抗低温性, 选择性好
组合捕收剂	油酸钠和十二胺组合捕收剂	油酸根离子和 RNH ₃ ⁺ 、RNH ₂ ·RNH ₃ ⁺	8~9	通过油酸钠的化学吸附和十二胺的静电吸附共同作用于锂辉石表面	
	油酸钠和脂肪酸甲酯磺酸钠阴离子组合捕收剂	油酸根离子和磺酸根	7~9	脂肪酸甲酯磺酸钠加强了油酸钠在锂辉石表面的吸附	选择性和捕收能力好
	油酸钠和十二烷基琥珀酰亚胺组合捕收剂	油酸根离子和酰亚胺基团	7~9	十二烷基琥珀酰亚胺通过烃链间范德华力或氢键作用促进油酸钠在矿浆中的溶解和分散	

4 调整剂作用机理

锂辉石常用的调整剂主要分为 pH 调整剂、活化剂和抑制剂, pH 值调整剂主要有 Na₂CO₃、NaOH 和

Na₂S, 活化剂主要是金属阳离子 Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等, 抑制剂主要有 Na₂CO₃、柠檬酸、乳酸、六偏磷酸钠等^[59]。

根据目前国内外的研究和应用情况, 锂辉石浮选应用最广泛的调整剂是“三碱”, 即 Na₂CO₃、NaOH

和 $\text{Na}_2\text{S}^{[60]}$ 。程仁举^[61]使用组合调整剂 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCl}_2$ 对川西某低品位锂辉石进行浮选, NaOH 为矿浆 pH 调整剂, Na_2CO_3 为脉石抑制剂, CaCl_2 为锂辉石活化剂, 获得了 Li_2O 品位为 5.69%、回收率为 83.06% 的锂精矿。

4.1 活化剂

通常有两种方法可以活化目的矿物: 一种方法是以特定的方式(如焙烧或微波照射)改变目的矿物表面的结构或价态, 另一种方法是将所需的活性成分或离子引入目的矿物的表面^[62]。这两种方法都可以增加目的矿物表面的活性位点, 实现对矿物的活化。

在锂辉石的浮选中, 为提高锂辉石的浮选回收率和选择性, 常使用金属离子调整剂, 如铁离子(Fe^{3+})、钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})等^[63]。金属离子的作用机理主要是通过吸附在锂辉石的表面或与锂辉石表面的阴离子发生化学反应, 改变锂辉石表面化学性质, 促进与捕收剂的作用^[64]。

4.1.1 Fe^{3+} 对锂辉石浮选的影响

张杰^[65]研究发现 Fe^{3+} 能活化锂辉石并显著提高其可浮性, 锂辉石的浮选回收率最大可达 90%, 较单独使用油酸钠时的捕收效果好。研究表明, Fe^{3+} 能够吸附于锂辉石表面, 增加了油酸钠的吸附量, 提高浮选回收率^[66]。通过对锂辉石表面 Zeta 电位分析可知, 经 Fe^{3+} 活化后的锂辉石 Zeta 电位发生了偏移, 这是因为 Fe^{3+} 进入锂辉石双电层的内层形成了化学吸附; 当未加入 Fe^{3+} 时, 锂辉石在 $\text{pH}=3\sim 12$ 的范围内带负电, 以 Fe^{3+} 作活化剂时锂辉石在 $\text{pH}=2\sim 7$ 的范围内带正电, 因此可认为在 $\text{pH}<8$ 时, Fe^{3+} 减少了锂辉石表面的负电荷, 促进了锂辉石表面对油酸钠的吸附。

徐龙华、于福顺等^[34-68]研究表明, 在 pH 约为 8 的

条件下, 油酸钠作捕收剂对锂辉石进行选别时, 矿浆中不加入 Fe^{3+} , 锂辉石的回收率最高为 27%; 加入 Fe^{3+} 后, 锂辉石回收率可提高至 90%。

4.1.2 Ca^{2+} 对锂辉石浮选的影响

冯木^[68]发现油酸钠作锂辉石的捕收剂时, Ca^{2+} 在一定浓度范围内对锂辉石有活化作用, 但 Ca^{2+} 浓度过高时反而会使油酸钠对锂辉石的浮选受到抑制, 因为过高浓度的 Ca^{2+} 使锂辉石表面吸附饱和, 与油酸钠生成不溶物, 浮选药剂大量损耗。通过表面 Zeta 电位测定发现, 经 Ca^{2+} 活化后的锂辉石 Zeta 电位出现正向的偏移, Ca^{2+} 在锂辉石表面进行了化学吸附。

于福顺^[69]试验发现, 未加 Ca^{2+} 时, 锂辉石在整个 pH 范围内回收率较低, 不超过 6%; 加入 Ca^{2+} 后, 锂辉石的回收率随着矿浆 pH 值的上升逐渐上升, 可达 70% 以上。通过对 Ca^{2+} 浮选溶液化学分析发现, 在酸性和中性的条件下, 矿浆中主要成分为 Ca^{2+} , 随着溶液 pH 的增大, 矿浆中逐渐出现 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等物质, 并且在 $\text{pH}>12.3$ 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量最多。通过计算各物质在锂辉石表面吸附能的大小, 可知 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在锂辉石表面吸附更为牢固, 活化锂辉石的主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

4.1.3 Mg^{2+} 对锂辉石浮选的影响

刘伟军^[70]通过微浮选试验和表面 Zeta 电位分析发现, 在油酸钠作捕收剂、 Mg^{2+} 作活化剂浮选锂辉石时, $\text{pH}=10$ 时锂辉石回收率最高; 通过红外光谱和 XPS 分析发现, Mg^{2+} 在矿浆中形成了羟基络合物(MgOH^+)和氢氧化物沉淀($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 油酸根离子与锂辉石表面的羟基络合物发生反应, 生成油酸镁, 锂辉石的可浮性得到了提高。

综上, 金属离子对锂辉石活化作用机理总结见表 3。

表 3 锂辉石常用金属离子活化作用机理

Table 3 Activation mechanism of metal ions used in spodumene floatation

金属离子	作用机理	最佳 pH 范围
Fe^{3+}	Fe^{3+} 在锂辉石双电层的内层形成了化学吸附	6~8
Ca^{2+}	最佳 pH 范围内, 活化锂辉石的主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	11~13
Mg^{2+}	Mg^{2+} 在矿浆中形成的羟基络合物 MgOH^+ 起活化作用	6~8
Pb^{2+}	Pb^{2+} 改变了捕收剂在锂辉石表面的吸附方式 ^[33]	7~9
Al^{3+}	Al^{3+} 改变了锂辉石表面的 Al 位点 ^[33]	7~9

4.2 抑制剂

4.2.1 正浮选抑制剂

锂辉石正浮选抑制剂有海藻酸钠、丹宁、 Na_2CO_3 、 NaOH 等, 主要对脉石矿物进行抑制。海藻酸钠是一种新型抑制剂, 无毒、化学稳定性好。Shu^[46]用海藻酸

钠作抑制剂、十二胺为捕收剂对锂辉石和长石的浮选行为进行了试验, 通过红外光谱、表面 Zeta 电位、XPS 分析可知, 在矿浆 $\text{pH}=6$ 时, 锂辉石和长石的可浮性差异较大, 这是由于锂辉石表面的不饱和氧和羟基铝比长石表面的多, 锂辉石表面同时吸附了海藻酸钠和十二胺, 仍保持较好的可浮性; 长石表面由于铝位点更

少且被海藻酸钠占据,从而阻碍了十二胺的吸附,使其可浮性变差。

刘仁辅^[71]研究了以丹宁为抑制剂对锂铍分离浮选的效果,丹宁可有效抑制脉石矿物绿柱石。其抑制机理为丹宁酸离子通过静电作用和范德华力吸附在脉石矿物表面,从而达到抑制的目的。

高扬^[72]对四川康定选铁尾矿回收锂辉石进行研究,以 Na_2CO_3 、 NaOH 为调整剂抑制脉石矿物云母,抑制剂与云母形成亲水性物质,从而达到脉石矿物与锂辉石的浮选分离效果。将 Li_2O 的品位由0.76%提高到了5.71%,回收率可达75.78%。

4.2.2 反浮选抑制剂

乳酸、草酸、柠檬酸、EDTA二钠和酒石酸等有机小分子调整剂可以对锂辉石产生抑制作用,用于锂辉石的反浮选,其中选择性抑制效果最好的是EDTA二钠,EDTA二钠对绿柱石基本无作用,但微量即可使锂辉石不浮^[31]。大多数有机抑制剂均具有高活性基团,如羟基、羧基、磺酸基等,这些基团能与矿物表面金属离子发生相互作用,使得矿物表面的作用位点被占据,阻止矿物活化,从而被抑制。

王毓华等^[73]研究了无机调整剂 Na_2S 对锂辉石的抑制效果及机理,结果表明 Na_2S 能将锂辉石表面的 Fe^{3+} 还原为亲水性的 FeS ,从而抑制锂辉石。但 Na_2S 具有毒性且易氧化等缺点。

5 结论

(1) 锂辉石的表面性质与其晶体结构密切相关。锂辉石表面的作用位点为Li和Al,不同晶面上的Li和Al数量不同。因此,锂辉石的可浮性是由 Li^+ 和 Al^{3+} 在矿浆中形成各种羟基配合物的能力决定的。

(2) 油酸钠和十二胺是锂辉石浮选中广泛使用的捕收剂,不能兼顾捕收性和选择性。螯合捕收剂和两性捕收剂对锂辉石的捕收能力和选择性相比之下较强,但由于价格昂贵,在选矿厂的应用受到限制。

(3) 单一捕收剂已逐步被各种类型的组合捕收剂所取代,通过组合捕收剂多种活性基团间的协同作用,弥补了单一捕收剂的局限性和不足,可获得更好的分离指标。基于锂辉石与脉石矿物的物理化学性质差异,应深入研究不同捕收剂的浮选机制,进一步加强对组合捕收剂的研究。

(4) 金属离子能有效改善和加强锂辉石的浮选行为, Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的羟基络合物对捕收剂的吸附起着重要作用。金属离子活化机理的研究可以为锂辉石新型活化剂的开发提供理论帮助。

参考文献:

[1] 林大泽. 锂的用途及其资源开发[J]. 中国安全科学学报, 2004(9):

76-80+98.

LIN D Z. Uses of lithium and its resource exploitation[J]. China Safety Science Journal, 2004(9): 76-80+98.

[2] 朱丽, 顾汉念, 杨永琼, 等. 黏土型锂矿资源提锂工艺研究进展[J]. 轻金属, 2020(12): 8-13.

ZHU L, GU H N, YANG Y Q, et al. Research progress of lithium extraction from clay-type lithium ore resources[J]. Light Metals, 2020(12): 8-13.

[3] 刘爽, 王水龙, 邢新龙, 等. 江西省锂矿资源分布、矿床类型及找矿前景[J]. 资源环境与工程, 2019, 33(2): 195-198+207.

LIU S, WANG S L, XING X L, et al. Distribution of lithium ore resources, types of deposits and prospecting prospects in Jiangxi Province[J]. Resources Environment & Engineering, 2019, 33(2): 195-198+207.

[4] WANG D H, DAI H Z, LIU S B, et al. Research and exploration progress on lithium deposits in China[J]. China Geology, 2020, 3(1): 137-152.

[5] 殷德洪, 斯提芬·路易多尔德, 海尔穆特·安特雷科维兹. 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.

YIN D H, STEFAN L, HELMUT A. Global lithium resources, applications and their recycling[J]. World Nonferrous Metals, 2011(8): 25-29.

[6] 钟辉, 周燕芳, 殷辉安. 卤水锂资源开发技术进展[J]. 矿产综合利用, 2003(1): 23-28.

ZHONG H, ZHOU Y F, YIN H A. Technical progress in the development of lithium brine resources[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2003(1): 23-28.

[7] 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 Metallogenesis, 2022, 46(5): 848-866.

[8] 张明杰, 郭清富. 21世纪的能源金属—锂的冶金现状及发展[J]. 盐湖研究, 2001(3): 52-60.

ZHANG M J, GUO Q F. Metallurgical status and development of lithium in the 21st century[J]. Salt Lake Research, 2001(3): 52-60.

[9] 冯安生. 锂矿物的资源、加工和应用[J]. 矿产保护与利用, 1993(1): 39-46.

FENG A S. Resources, processing and application of lithium minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1993(1): 39-46.

[10] 陈胜虎, 罗仙平, 杨备, 等. 锂辉石的选矿工艺研究及现状[J]. 现代矿业, 2010(7): 5.

CHEN S H, LUO X P, YANG B, et al. Research and current status of spodumene beneficiation process[J]. Modern Mining, 2010(7): 5.

[11] 谢贞付, 王毓华, 于福顺, 等. 伟晶岩型锂辉石矿浮选研究综述[J]. 稀有金属, 2013, 37(4): 641-649.

XIE Z F, WANG Y H, YU F S, et al. Review of flotation studies in pegmatite-type spodumene ore[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(4): 641-649.

[12] 李新冬, 黄万抚, 文金磊, 等. 锂辉石矿的工艺矿物学与选矿工艺研究[J]. 硅酸盐报, 2014, 33(5): 1207-1301.

LI X D, HUANG W F, WEN J L, et al. Study on process mineralogy and mineral processing technology of spodumene ore[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(5): 1207-1301.

[13] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 56.

SUN C Y, YIN W Z. Flotation principle of silicate minerals[M]. Beijing: Science Press, 2001: 56.

- [14] 潘兆鲁. 结晶学与矿物学(下)[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
PAN Z Q. Crystallography and Mineralogy (Part II) [M]. Beijing: Geological Publishing House: 1994.
- [15] LEV F, SAEED F, LICHAU L, et al. Spodumene flotation mechanism[J]. Minerals, 2019, 9(6): 37.
- [16] 项华妹. 锂辉石电子结构及其可浮性的量子化学研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2014.
XIANG H M. Quantum chemical study on electronic structure and flotabilityof spodumene[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2014.
- [17] MOON, K. S. 1986. Surface and crystal chemistry of spodumene and its flotation behavior[Z]. Diss. Abstr. Int. 46.
- [18] 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: 11.
- [19] XU L H, PENG T F, TIAN J, et al. Anisotropic surface physicochemical properties of spodumene and albite crystals: Implications for flotation separation[J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 1005–1022.
- [20] 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.
- [21] 田佳. 伟晶岩型锂辉石矿强化浮选分离的基础研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
TIAN J. Basic research on enhanced flotation separation of pegmatite-type spodumene ore[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [22] 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]. 中国矿业大学, 2020.
ZHOU H P. Agglomeration flotation characteristics of micro-fine spodumene and the reaction mechanism on minerals surface[D]. China University of Mining and Technology, 2020.
- [23] 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, 49(6): 75–80.
YU F S, YAN P K, JIANG M, et al. Minerals genetic properties and their floatability of spodumene and potassium feldspar[J]. Metal Mine, 2020, 49(6): 75–80.
- [24] HAOUAOUI M., MAIER H J., KARAMAN I. Flow stress anisotropy and Bauschinger effect in ultrafinegrained copper[J]. Acta Materialia, 2006, 54(20): 5477–5488.
- [25] BULATOVIC S. M. Handbook of flotation reagents[M]. Netherlands: Elsevier Publishers, 2007.
- [26] KOH P. T. L., HAO F. P., SMITH L. K., et al. The effect of particle shape and hydrophobicity on flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(2): 128–134.
- [27] MIETTINEN T., RALSTON J. FORNASIERO D. The limits of fine particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 420–437.
- [28] 胡阳, 吴港生, 褚浩然, 等. 锂辉石矿浮选理论与药剂研究的新进展[J]. 有色金属工程, 2021, 11(11): 10–19.
HU Y, WU G S, CHU H R, et al. New development in the flotation theory and reagents of spodumene ore[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(11): 10–19.
- [29] 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 D, CHENG H W, GUO B W, et al. Research situation and prospect on the mineral processing technology of spodumene[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 130–134.
- [30] 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 Y M, XIE R Q, ZHANG M. Review of spodumene flotation collectors and regulators[J]. Metal Mine, 2019(2): 15–21.
- [31] 张杰. 锂辉石矿浮选基础理论与工艺研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
ZHANG J. Research on the basic theory and process of spodumene flotation[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.
- [32] ZHU G L, WANG X M, LIE Z, et al. Wetting characteristics of spodumene surfaces as influenced by collector adsorption[J]. Minerals Engineering, 2019, 130: 117–128.
- [33] XIE R Q, ZHU Y M, LIU J, et al. Research status of spodumene flotation: a review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021, 42(5): 321–334.
- [34] 徐龙华, 董发勤, 巫侯琴, 等. 油酸钠浮选锂辉石的作用机理研究[J]. 矿物学报, 2013, 33(2): 181–184.
XU L H, DONG F Q, WU H Q, et al. Study on the mechanism of action of sodium oleate flotation spodumene[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(2): 181–184.
- [35] 冯木, 孙伟, 刘若华, 等. 组合捕收剂在锂辉石浮选中协同作用的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(2): 96–100.
FENG M, SUN W, LIN R H. Study of synergistic effect of combined collectors in the flotation of spodumene[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2015(2): 96–100.
- [36] 陈勇, 常宝乾, 李恒等. 澳大利亚某锂辉石矿石浮选试验[J]. 金属矿山, 2019(9): 87–91.
CHEN Y, CHANG B Q, LI H, et al. Experimental research on a spodumene flotation in Australia[J]. Metal Mine, 2019(9): 87–91.
- [37] 何桂春, 蒋巍, 项华妹. 锂辉石选矿研究现状及展望[J]. 矿业研究与开发, 2014, 34(4): 61–65.
HE G C, JIANG W, XIANG H M. Research status and prospects of spodumene beneficiation[J]. Mining Research and Development, 2014, 34(4): 61–65.
- [38] 何建璋. 新型捕收剂在锂辉石浮选中的应用[J]. 新疆有色金属, 2009(2): 37–41.
HE J Z. Application of novel collector in lithium beryllium flotation[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2009(2): 37–41.
- [39] 王毓华. 新型捕收剂浮选锂辉石矿的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2002(5): 11.
WANG Y H. Experimental study of a new collector flotation spodumene mine[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2002(5): 11.
- [40] 焦益民. 过氧脂肪酸皂的制备及应用[J]. 化学世界, 1988(8): 337–339.
JIAO Y M. Preparation and application of peroxy fatty acid soap[J]. Chemical World, 1988(8): 337–339.
- [41] 温胜来, 王玲珑, 范林青. 江西某低品位锂辉石矿选矿试验[J]. 金属矿山, 2017(6): 109–112.
WEN S L, WANG L L, FAN L Q. Beneficiation experiment on a low grade spodumene ore from Jiangxi[J]. Metal Mine, 2017(6): 109–112.
- [42] ABRAMOV A A, LI C G, CUI H S. Theoretical basis and regularity of action mechanism of cation collector in mineral flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2007(8): 9.
- [43] 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 H Q, WANG Y H. Review of spodumene flotation collector and its structure-activity relationship[J]. *Rare Metals*, 2022, 46(8): 1083–1096.
- [44] 陈家灵, 谢海云, 柳彦昊, 等. 锂辉石的选矿研究进展[J]. *矿冶*, 2022, 31(3): 112–118.
- CHEN J L, XIE H Y, LIU Y H, et al. Research progress of spodumene beneficiation[J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31(3): 112–118.
- [45] 印万忠, 孙传尧. 硅酸盐矿物可浮性研究及晶体化学分析[J]. *有色金属(选矿部分)*, 1998(3): 1.
- YIN W Z, SUN C Y. Study on floatability and crystal chemical analysis of silicate minerals[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Part)*, 1998(3): 1.
- [46] 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.
- [47] R. J. PUGH The role of the solution chemistry of dodecylamine and oleic acid collectors in the flotation of fluorite[J]. *Colloids Surf*, 1986, 18: 19–41.
- [48] 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.
- [49] 田建利, 肖国光, 黄光耀, 等. 两性浮选捕收剂合成研究进展[J]. *湖南有色金属*, 2012, 28(1): 13–16+60.
- TIAN J L, XIAO G G, HUANG G Y, et al. Research advance on synthesis of amphoteric flotation collectors[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2012, 28(1): 13–16+60.
- [50] 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): 93–97.
- WANG Y H, YU F S. Flotation of spodumene and beryl with a new collector[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2005(5): 93–97.
- [51] HUANG L, MALTESH C, SOMASUNDARAN P. Adsorption behavior of cationic and nonionic surfactant mixtures at the alumina-water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 177(1): 222.
- [52] HUANG Z, YAN Z L, GU T R. Mixed adsorption of cationic and anionic surfactants from aqueous solution on silica gel[J]. *Colloids and Surfaces*, 1989, 36(3): 353.
- [53] ALEXANDROVA L, HANUMANTHA R K, FORSBERG K S E, et al. The influence of mixed cationic anionic surfactants on the three-phase contact parameters in silica-solution systems[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 373(1): 145.
- [54] 田佳, 徐龙华, 邓伟, 等. 混合捕收剂浮选分离锂辉石与长石及其机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(3): 511–515.
- TIAN J, XU L H, DENG W. Flotation separation of spodumene from feldspar with mixed collectors and its mechanism[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2018, 49(3): 511–515.
- [55] 严更生. 锂辉石浮选生产实践[J]. *新疆有色金属*, 2007(1): 27.
- YAN G S. Spodumene flotation production practice[J]. *Xinjiang Nonferrous Metals*, 2007(1): 27.
- [56] 刘若华, 孙伟, 冯木, 等. 新型捕收剂浮选锂辉石的作用机理研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2018(2): 87–90+98.
- LIU R H, SUN W, FENG M, et al. Mechanism on the Flotation of Spodumene with New Collectors[J]. *Nonferrous Metals Mineral Processing Section*, 2018(2): 87–90+98.
- [57] 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 R H, SUN W, FENG M, et al. Mechanism of action of flotation spodumene by combined collector[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(3): 612–617.
- [58] 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.
- [59] 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 prospect of spodumene ore beneficiation technology in China[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2021(5): 1–8.
- [60] 张闯. 浮选药剂的组合使用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.
- ZHANG M. Combined use of flotation agents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
- [61] 程仁举, 李成秀, 刘星, 等. 川西某低品位锂辉石矿分选试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2017(5): 42–45+50.
- CHENG R J, LI C X, LIU X, et al. Experimental research on beneficiation for a low-grade spodumene ore in Western Sichuan[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2017(5): 42–45+50.
- [62] 朱建光. 浮选药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- ZHU J G. Flotation reagent[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993.
- [63] ZHANG Y B, ZHOU H P, CAO Y J, et al. Activation mechanism of calcium hydrolysate on the spodumene surface and its effect on the adsorption of collector[J/OL]. *Minerals Engineering*, 2021, 174: 107221. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107211>.
- [64] 高跃升, 高志勇, 孙伟. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(4): 859–868.
- GAO Y S, GAO Z Y, SUN W. Research progress of influence of metal ions on mineral flotation behavior and underlying mechanism[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(4): 859–868.
- [65] ZHANG J, WANG W Q, LIU J, et al. Fe(III) as an activator for the flotation of spodumene, albite, and quartz minerals[J]. *Mineral Engineering*, 2014, 61: 16–22.
- [66] 李金林, 刘丹, 王伊杰, 等. 锂辉石浮选机理研究现状[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(8): 2400–2406.
- LI J J, LIU D, WANG Y J, et al. Review about flotation mechanism on spodumene[J]. *Bulletin of Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(8): 2400–2406.
- [67] YU F S, WANG Y H, ZHANG L, et al. Role of oleic acid ionic_molecular complexes in the flotation of spodumene[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 71: 7–12.
- [68] 冯木. 新型捕收剂在锂辉石浮选中的作用机理及表面化学分析[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- FENG M. Mechanism and surface chemical analysis of new collector in spodumene flotation[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [69] 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.
- [70] LIU W J, ZHANG S Q, WANG W Q, et al. The effects of Ca (II) and Mg (II) ions on the flotation of spodumene using NaOH[J]. *Minerals Engineering*, 2015(79): 40–46.
- [71] 刘仁辅. 锂辉石、绿柱石浮选分离若干问题的探讨[J]. *新疆有色金属*, 1981(2): 19–26.

- LIU R F. Discussion on some problems of flotation separation of spodumene and beryl[J]. *Xinjiang nonferrous metals*, 1981(2): 19–26.
- [72] 高扬, 刘全军, 宋建文. 四川康定选铁尾矿回收锂辉石选矿试验研究[J]. *轻金属*, 2017(7): 1–5.
- GAO Y, LIU Q J, SONG J W. Experimental study on beneficiation of spodumene recovery from iron tailings in Kangding, Sichuan[J]. *Light Metals*, 2017(7): 1–5.
- [73] 王毓华, 于福顺, 陈兴华, 等. 锂辉石与绿柱石浮选分离的试验研究[J]. *稀有金属*, 2005, 29(3): 320–323.
- WANG Y H, YU F S, CHEN X H, et al. Experimental study on flotation separation of spodumene and beryl[J]. *Rare Metals*, 2005, 29(3): 320–323.

Crystal Structure of Spodumene and Mechanism of Flotation Reagents: A Review

WANG Ping¹, LIU Jian^{1,2}, HAO Jiamei¹, QIN Xiaoyan¹, GAO Hulin¹, LI Da¹, DAI Longfu¹

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, Kunming 650093, China

Abstract: As one of new energy mineral, lithium resources have attracted much attention. Spodumene ore is a typical pegmatite lithium ore, serves as the primary source for lithium extraction. Currently, flotation is the predominant method employed for the separation and purification of spodumene. In this paper, the properties of spodumene and its flotation reagents are systematically reviewed, focusing on the crystal structure and surface properties, as well as the action mechanisms of collectors, activators and depressants for spodumene flotation. The exposed Li^+ and Al^{3+} on spodumene surface after comminution are responsible for the adsorption of collectors, and metal ion activators such as Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} enhance spodumene flotation mainly by increasing the adsorption sites of collectors. While depressants achieve flotation separation by hindering the adsorption of collectors on mineral surface and form hydrophilic precipitation on the mineral surface. This review aims to provide a valuable theoretical support for the efficient utilization of lithium resources by analyzing the previous researches on the flotation mechanism of spodumene. Additionally, the future directions for spodumene flotation are proposed, which provides a new idea for the development of new flotation reagents.

Keywords: spodumene ore; crystal structure; collector; regulator; flotation

引用格式: 王萍, 刘建, 郝佳美, 秦晓艳, 高虎林, 李达, 代龙富. 锂辉石晶体结构及浮选药剂作用机理综述[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 1–10.

WANG Ping, LIU Jian, HAO Jiamei, QIN Xiaoyan, GAO Hulin, LI Da, DAI Longfu. Crystal structure of spodumene and mechanism of flotation reagents: a review[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(2): 1–10.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn