

## 锂辉石晶体结构与浮选药剂之间的作用机理研究现状

李明曦<sup>1</sup>, 田小松<sup>1,2</sup>, 王飞旺<sup>1,3</sup>, 梁泽跃<sup>2</sup>, 戴惠新<sup>1,3</sup>, 杨斌<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南迪庆有色金属有限责任公司, 云南 迪庆 674401; 3. 昆明理工大学 云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 这是一篇矿物加工工程领域的论文。锂矿产是我国重要的战略资源, 目前最常用浮选法来进行锂矿石的选别, 本文从锂辉石晶体结构的角度出发, 探讨了锂辉石的晶体结构构造特性及其与浮选药剂之间的作用机理, 文中从金属阳离子活化剂、有机抑制剂、无机抑制剂、阴离子捕收剂、阳离子捕收剂、混合捕收剂、新型捕收剂七个方面分别进行阐述, 对了解锂辉石与药剂之间的作用特点、研发新型高效的浮选药剂、优化选矿工艺流程等具有重要意义。

**关键词:** 矿物加工工程; 锂辉石; 晶体结构; 药剂机理; 调整剂; 捕收剂; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.004

中图分类号: TD953;TD913 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)04-0027-08

**引用格式:** 李明曦, 田小松, 王飞旺, 等. 锂辉石晶体结构与浮选药剂之间的作用机理研究现状[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4): 27-34.

LI Mingxi, TIAN Xiaosong, WANG Feiwang, et al. Research status of the mechanism of action between spodumene crystal structure and flotation agent[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 27-34.

锂是自然界中最轻的金属元素, 具有优良的物理、化学性质<sup>[1-2]</sup>, 在高能动力电池、冶金、玻璃、宇航、陶瓷、医药等诸多领域都有广泛应用<sup>[3-4]</sup>。我国锂矿矿源富饶, 储量居于世界第二位, 矿床多, 规模大, 大量分布在新疆、四川、湖南和江西等地<sup>[5]</sup>。在迄今为止发现的 30 余种锂矿物中, 锂大量存在于锂辉石、锂云母、锂透长石以及磷锂铝石中<sup>[6]</sup>。锂矿物主要有卤水型、硬岩型以及黏土型三种类型, 其中盐湖卤水锂资源储量为 2 596 万 t, 占全国锂矿资源总储量的 46.58%、伟晶岩型锂矿储量 740 万 t, 占全国锂矿资源总储量的 37.68%。虽然盐湖卤水锂资源储量巨大, 但是目前国内卤水提锂技术尚不完善, 所提取出的锂矿

杂质含量大, 而硬岩型锂矿的提锂技术则相对成熟<sup>[7]</sup>。因此锂辉石是目前提取锂的主要矿石, 其广泛存在于花岗伟晶岩矿脉中, 属于典型的伟晶岩型矿物, 工业上锂辉石的选别方法主要有浮选法、磁选法、重选法、手选法以及联合分选法等<sup>[8]</sup>, 目前最常用的锂辉石选别方法是浮选法, 其也是针对固态锂资源的一种常用加工方法。但由于锂辉石常与长石、石英、绿柱石、电气石等伴生, 这些脉石矿物与锂辉石一样同属铝硅酸盐矿物, 导致选别时难以将目的矿物与脉石矿物有效分离<sup>[9]</sup>, 因此如何有效提高锂辉石的可浮性是目前锂辉石浮选研究的关键。矿物晶体因其本身性质及压力、温度等外界条件的不同, 在生长过程中所生

收稿日期: 2023-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52364033); 中国博士后基金项目资助(2021M693841); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2021-03)

作者简介: 李明曦(1999-), 女, 硕士, 研究方向为浮选理论与工艺。

通信作者: 戴惠新(1966-), 男, 教授, 研究方向为选矿理论与工艺, 磁电选矿设备开发与数值模拟, 资源综合利用, 磨矿理论与工艺。

成的结构也各不相同<sup>[10]</sup>，而矿物的可浮性主要受矿物晶体化学的影响<sup>[11]</sup>，因此研究矿物的晶体结构构造，探索矿物晶体化学特性与可浮性之间的关系，有利于提高锂辉石的可浮性<sup>[12]</sup>。

## 1 锂辉石的晶体结构与表面特性

孙传尧院士提出“基因矿物加工工程”的概念，即矿床成因、矿石特性、矿物晶体结构等具有“基因性质”，这些矿物的“基因”决定了矿物的可浮性与选矿工艺<sup>[13]</sup>。矿物表面的润湿性及表面荷电性决定了矿物浮选的难易程度，而矿物表面的荷电性及润湿性又由矿物的晶体结构决定<sup>[14]</sup>，因此研究矿物的晶体结构对研究矿物的可浮性具有重要意义<sup>[15-16]</sup>。

锂辉石 ( $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ) 属单斜晶系晶体、单链状结构铝硅酸盐矿物，属复杂各向异性矿物，能形成趋势明显的解理面，其单斜柱状晶体颗粒晶面的底面为 (001) 面，侧面为 (110) 面，故 (110) 面和 (001) 面的性质决定了锂辉石表面的亲-疏水性、表面自由能和表面电位等化学性质<sup>[14,17]</sup>，通过对锂辉石不同晶面上的不同类型的原子晶格质点的性质运用锂辉石晶体结构的多面体模型进行研究，发现锂辉石的解理将沿离子键强最弱的 (110) 面发生，而位于 (110) 面上的所有 Al 原子都有两个断裂键，从而导致了 (110) 面带 +1 价的电荷<sup>[18]</sup>；因此可以认为控制锂辉石表面化学性质的主要有 (110) 和 (01) 两个晶面，且 (110) 晶面相较于 (001) 晶面更容易与捕收剂产生吸附<sup>[19]</sup>。

锂辉石晶体中含 Si-O、Al-O、Li-O 三种化学键，其中 Li-O 键的居布值为 -0.025，平均键长为 0.2238 nm；Si-O 键的居布值为 0.52，平均键长为 0.1622 nm；Al-O 键的居布值为 0.29，平均键长为 0.5774 nm，居布值离 0 越近则离子性越强、键合强度越小、稳定性越差；反之离 1 越近则共价性越强、键合强度越大、稳定性越好，锂辉石的晶胞模型见图 1。因而 Si-O 化学键的键合强度最大，轨道杂化最明显；Al-O 化学键的键合强度较大，轨道杂化明显；Li-O 化学键的键合强度最低，轨道杂化模糊<sup>[20]</sup>。破碎时，由于 Al-O 键和 Si-O 键的键能强度远远大于 Li-O 键，导致 c 轴水平方向的 Li-O 键大量断裂，而 c 轴垂直方向的 Al-O 键和 Si-O 键则部分断裂。此外 Li 在水中溶

解后与  $\text{H}^+$  发生交换吸附，同时  $\text{Al}^{3+}$  端和  $\text{Si}^{4+}$  端能与水中的 OH- 发生吸附，导致锂辉石表面产生大量的羟基从而在水中显示负电性<sup>[21]</sup>。

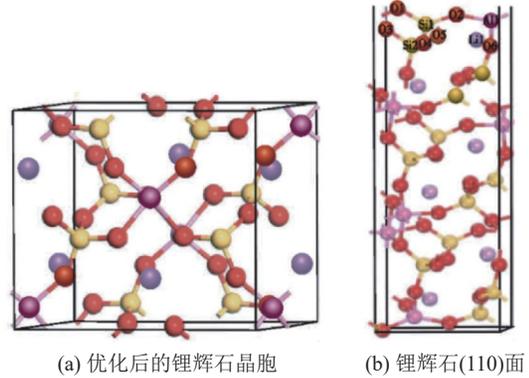


图 1 优化后的锂辉石晶胞模型<sup>[20]</sup>

Fig.1 Optimized spodumene cell model<sup>[20]</sup>

对锂辉石的晶体结构及表面化学特性基于密度泛函理论进行研究发现：在锂辉石中 Al 原子为主要荷正电的活性位点，因此锂辉石易与带 -COOH、-CONHOH、-OSO<sub>2</sub>H 等官能团的阴离子捕收剂发生反应，但由于 Li、Al 位点的活性较低，因而使用阴离子捕收剂时捕收效果不佳；而 O 原子为主要荷负电的活性位点，胺类等阳离子捕收剂以及  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等金属阳离子活化剂易在锂辉石表面产生吸附，O 位点的活性较强，因此使用阳离子捕收剂时捕收效果较好、使用金属阳离子做活化剂时的活化效果也较强<sup>[22]</sup>。

## 2 锂辉石与浮选药剂之间的作用机理

在锂辉石的浮选体系中，锂辉石主要是与石英、云母、长石以及绿柱石等脉石矿物分离，所以查明锂辉石与浮选药剂之间的作用机理，有助于优化浮选实验流程和研制新药剂，其中，捕收剂和调整剂既是浮选药剂研究的基础也是重难点，因此本文将对捕收剂和调整剂与锂辉石之间的作用机理进行讨论。

锂辉石浮选常用的调整剂有金属阳离子调整剂、有机调整剂和无机调整剂；常用的捕收剂有阴离子捕收剂、阳离子捕收剂、组合捕收剂以及新型捕收剂。

### 2.1 调整剂

#### 2.1.1 金属阳离子活化剂

有关于金属阳离子的活化机理，有下面两种观点：(1) “金属离子羟基络合物是矿物活化的

主要组分”假说，由 Fuerstenau 等提出，其理论基础是金属羟基络合物中的氢氧离子能结合目的矿物表面的氢氧离子并脱水，从而使目的矿物表面被金属阳离子吸附；（2）“金属阳离子所形成的氢氧化物沉淀是起活化作用的有效组分”假说，由 James 等提出，他们通过测量金属阳离子的吸附量并进行理论研究分析后发现，金属氢氧化物在溶液中的溶度积大于在界面的溶度积，即金属阳离子很容易在矿物表面形成氢氧化物沉淀<sup>[22]</sup>。由以上可以得出：在锂辉石活化浮选中，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，进而改变锂辉石表面化学性质，促进锂辉石与捕收剂的作用。

目前锂辉石浮选中常用的金属阳离子活化剂有  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  以及  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 。在锂辉石的浮选中， $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  能在目的矿物表面双电层的内层产生特性吸附作用，对应产生的氢氧化物沉淀和二羟基络合物是其在锂辉石浮选活化过程中起作用的有效组分<sup>[23]</sup>；而  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  能在目的矿物表面双电层的外层产生静电吸附作用，其水解后占主导地位的产物是  $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})^{2+}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ ，且其在强碱溶液中易形成羟基络合物  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  和  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ ，DFT 实验结果也证明羟基络合物  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  和  $\text{Mg}(\text{OH})^+$  和沉淀能吸附在锂辉石表面从而促进油酸络合物的形成，能显著提高锂辉石的可浮性<sup>[24-27]</sup>。

### 2.1.2 有机抑制剂

有机调整剂之所以能抑制锂辉石是由于其分子中带有大量羟基、羧基和氨基等极性基团，这些极性基团能与锂辉石表面的金属离子产生络合（或螯合）反应并吸附于目的矿物表面，剩下的极性基团则朝外并在溶液中发生水化作用从而造成矿物表面亲水，阻碍捕收剂与目的矿物的吸附<sup>[28]</sup>。目前常用的锂辉石有机抑制剂有果胶和羧化壳聚糖等，它们都能通过  $-\text{COO}-$  键与锂辉石表面的 Al 位点产生化学吸附作用从而阻碍捕收剂在锂辉石表面的吸附，提高矿物的亲水性，抑制矿物的可浮性<sup>[29]</sup>。但由于有机抑制剂由于其作用效果、形式和机理在浮选过程中十分复杂，有时甚至会出现相反的结果，因此其作用实质还有待进一步的系统性研究。

### 2.1.3 无机抑制剂

常见的无机抑制剂有硫化钠、六偏磷酸钠、

碳酸钠以及氟化钠等。其中硫化钠主要是跟受到  $\text{Fe}^{3+}$  活化的锂辉石产生较强的抑制作用，其原因是硫化钠水解作用产生的  $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  能将锂辉石矿物表面的  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，随后与之反应生成亲水的硫化亚铁胶体会从矿物表面脱落，同时锂辉石在多价金属阳离子的作用下，大幅度降低了矿物界面层内的阳离子捕收剂浓度，减弱了捕收剂与锂辉石之间的捕收作用，进而产生了对锂辉石的抑制效果<sup>[30-31]</sup>；六偏磷酸钠属于多聚磷酸盐，可以在水溶液中可电离产生阴离子，与锂辉石表面的多价金属离子反应生成亲水性的水溶性稳定络合物进而抑制锂辉石的上浮<sup>[30]</sup>；而碳酸钠和氟化钠依赖于沉淀溶液中的活性离子，使其水解产物  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{F}^-$  离子吸附在锂辉石表面造成矿物亲水<sup>[31]</sup>。

综上所述，无论有机抑制剂还是无机抑制剂，大多都运用于胺类等阳离子捕收剂体系下的反浮选工艺。

## 2.2 捕收剂

### 2.2.1 阴离子捕收剂

阴离子捕收剂以油酸钠为代表，经多价金属阳离子活化后的锂辉石表面能与阴离子捕收剂发生化学吸附。油酸钠浮选锂辉石主要是通过油酸根  $\text{COO}^-$  离子与锂辉石表面的  $\text{Al}^{3+}$  离子发生化学吸附，这类吸附具有吸附强度高且不可逆的特点；从锂辉石的分子动力学来看，控制锂辉石表面化学性质的主要是 (110) 与 (001) 两个晶面，而油酸钠易与 (110) 晶面发生吸附从而形成单分子层而疏水上浮<sup>[22]</sup>。

在不同的 pH 值条件下，测量油酸钠溶液中锂辉石表面的 Zeta 电位，结果显示，带负电的油酸根离子能吸附在锂辉石表面，从而降低锂辉石表面电位，增加其负电位，对油酸钠、锂辉石以及两者作用后的产物进行红外光谱测试发现油酸钠与锂辉石表面活性质点发生了化学吸附作用；进一步对锂辉石进行晶面化学特征分析和 MS 计算发现：锂辉石的 (110) 解理面上的 Al 断裂两个 Al-O 键，是油酸根离子的理想吸附位点，而 (001) 解理面上的 Al 仅能断裂一个 Al-O 键则不适合油酸根离子的吸附<sup>[14, 32]</sup>。油酸根离子与锂辉石表面 Al 位点的吸附见图 2。

从晶体化学的角度采用密度泛函理论对油酸钠和锂辉石的吸附进行研究，其结果表明：油酸根离子能以多组分环的形式吸附在锂辉石表面<sup>[33]</sup>；

且油酸钠能优先吸附于锂辉石的 100 和 110 解理面，并主要吸附在锂辉石表面的不饱和 Al 位点上<sup>[34]</sup>。

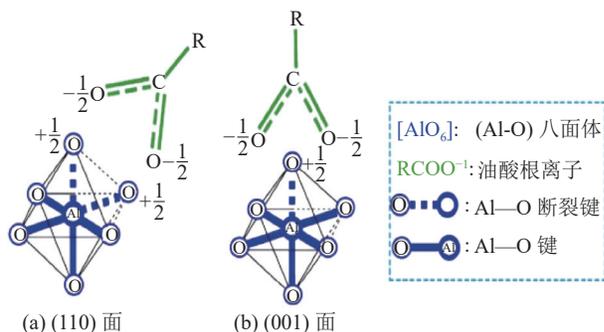


图 2 锂辉石不同晶面上 Al 位点吸附油酸根离子

Fig.2 Surface Al sites on different crystal planes of spodumene for adsorption of oleate ions

### 2.2.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂以十二胺为代表，十二胺浮选锂辉石主要是阳离子  $\text{RNH}_3^+$  或  $\text{RNH}_2\text{zRNH}_3^+$  在矿物表面的双电层通过静电吸附于锂辉石表面，这类吸附强度较弱，因此在浮选时还需要适宜的矿浆浓度使锂辉石表面的十二胺能形成半胶束吸附，从而使烃链间的范德华力与矿物表面的静电引力起到共同的吸附作用。

采用红外光谱分析与吸附量测试等手段对十二胺与锂辉石的作用机理进行研究，结果表明十二胺在锂辉石表面主要是物理吸附，且十二胺离子主要吸附于锂辉石表面的 O 原子上<sup>[34]</sup>。而在真空环境与水环境下分别研究十二胺与锂辉石的吸附机理发现：在真空环境下，十二胺浮选锂辉石主要是十二胺中的胺基 N 原子与锂辉石表面的 Li 原子通过库仑力以及范德华力呈“卧”式吸附于锂辉石 (110) 面；在水环境中，由于水分子层的存在，十二胺与锂辉石表面的吸附能和吸附距离都强于真空环境，其主要是由胺基与锂辉石 (110) 面的水分子层相互作用，通过烃链的疏水作用实现锂辉石的浮选；同时对不同碳链长度的胺类捕收剂与锂辉石表面的吸附强度进行研究发现，胺类捕收剂碳链越长，对锂辉石 (110) 面的吸附能力越强<sup>[35]</sup>。采用锂辉石的纯矿物对十二胺与锂辉石的吸附机理进行研究，可以得出十二胺主要以  $\text{RNH}_3^+$  以及  $(\text{RNH}_3^+)_2^{2+}$  的正电离子形式存在，其通过与锂辉石表面产生静电吸附作用从而捕收目的矿物的结论<sup>[36]</sup>。

锂辉石现有的阴、阳离子捕收剂单独使用时

都不能很好地兼顾捕收性和选择性，阴离子捕收剂浮选时其可浮性普遍较差，而阳离子捕收剂浮选时选择性普遍不高，因此，研制出高效的组合捕收剂和新型锂捕收剂是现阶段的重难点。

### 2.2.3 组合捕收剂

组合捕收剂主要是指阴离子捕收剂和阳离子捕收剂相组合的一类捕收剂。对油酸、十二胺单独浮选与油酸和十二胺混合浮选锂辉石进行对比实验研究，研究表明，在混合捕收剂中，油酸离子分别与胺根离子（分子）和油酸分子在锂辉石 (110) 面呈缔合形态存在，其中油酸主要通过头基  $\text{COO}^-$  与锂辉石 (110) 面的 Al 原子产生化学吸附，而胺根离子则主要产生静电吸附<sup>[37]</sup>；对阴阳离子混合捕收剂油酸钠/DTAC 和油酸钠/TTPC 在锂辉石浮选中的捕收性能进行研究，实验显示：阴阳离子混合捕收剂之间能产生协同作用，从而提高捕收剂表面活性，强化捕收效果<sup>[38]</sup>；在阴离子捕收剂油酸钠和阳离子捕收剂十二烷基氯化铵单独作捕收剂以及混合作捕收剂浮选锂辉石进行的实验研究结果表明，混合捕收剂比单一捕收剂具有更好的表面活性和更密集分子排列，且混合捕收剂在空气/水界面还存在协同作用，同时十二烷基氯化铵的加入促进了油酸钠的吸附，在油酸钠/十二烷基氯化铵混合体系中，油酸钠首先在锂辉石表面的  $\text{Al}^{3+}$  位点发生反应，随后油酸钠与十二烷基氯化铵形成中性络合物，由于油酸钠的化学吸附作用，十二烷基氯化铵共吸附在矿物表面的双电子层上，显著提高了锂辉石的可浮性<sup>[39]</sup>。不同药剂分别与锂辉石表面活性位点的反应见图 3。

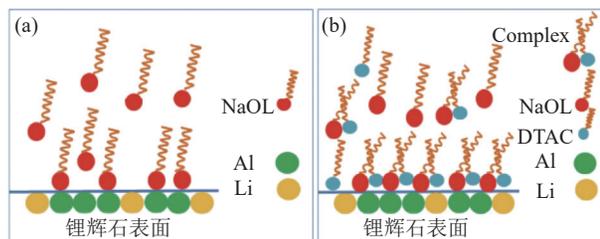


图 3 单 NaOL (a) 和混合 NaOL/DTAC (b) 与锂辉石表面活性位点的反应

Fig.3 Reaction of the single NaOL (a) and mixed NaOL/DTAC (b) with active sites on the spodumene

选取一种常见的阳离子型捕收剂十二胺 (DDA) 以及三种阴离子型捕收剂苯甲羟肟酸 (BHA)、辛基羟肟酸 (OHA) 以及油酸钠 (NaOL)，分别组合成三组不同的阴阳离子组合

捕收剂 BHA-DDA、OHA-DDA 以及 NaOL-DDA，采用原位分析测试技术研究在不同 pH 条件下组合捕收剂对锂辉石表面的吸附机理，研究表明三种阴离子捕收剂均能双齿吸附于锂辉石表面的 Al 位点，在酸性条件下，DDA 会优先在锂辉石表面产生静电吸附，随后 BHA 通过 C=O 键与 DDA 的 -NH 键在矿物表面形成氢键共吸附，实现目的矿物的浮选；在碱性条件下，BHA 会优先与 DDA 形成氢键共吸附；OHA 和 NaOL 在酸性条件下优先单齿吸附在矿物表面，DDA 随后才在矿物表面产生静电吸附，而在碱性条件下，DDA 首先在矿物表面产生静电吸附，后 OHA 和 NaOL 与锂辉石表面的铝位点发生双齿螯合从而捕收目的矿物<sup>[40-41]</sup>，OHA 和 NaOL 与锂辉石表面的吸附模型分别见图 4、5。

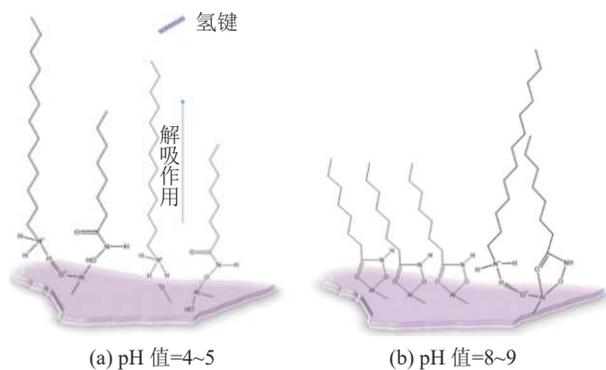


图4 OHA/DDA 在锂辉石表面的吸附模型  
Fig.4 Proposed models for the adsorption of a layer of OHA/DDA on the spodumene

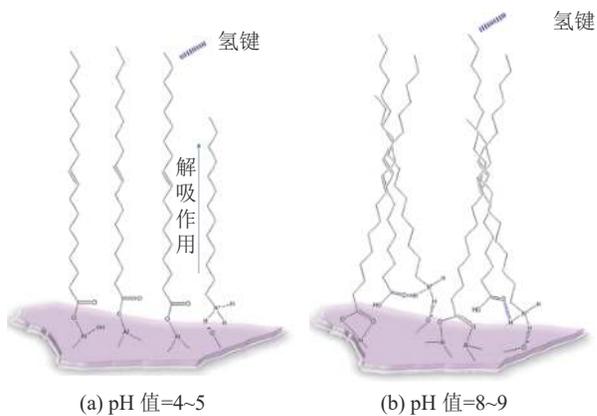


图5 NaOL/DDA 在锂辉石表面的吸附模型  
Fig.5 Proposed models for the adsorption of a layer of NaOL/DDA on the spodumene

#### 2.2.4 新型捕收剂

新型捕收剂主要是指螯合捕收剂。对油酸钠、Fx-6、CY-20 单独浮选锂辉石和油酸钠/Fx-6、

油酸钠/CY-20 混合捕收剂浮选锂辉石进行对比实验研究，发现混合捕收剂的捕收效果明显高于单一捕收剂，其中油酸钠/CY-20 混合捕收剂的浮选效果较好，进一步做红外光谱分析和动电位测试，发现油酸钠和 CY-20 在锂辉石表面主要产生化学吸附；Fx-6 主要产生物理吸附，而混合捕收剂的吸附强度明显优于单一捕收剂 41+1；而对油酸钠 (NaOL) 和十二烷基琥珀酰胺 (HZ) 分别做单一捕收剂和混合捕收剂时对锂辉石的捕收性能进行考察表明，捕收性能由大到小依次为：混合捕收剂>HZ>NaOL，其中油酸钠在锂辉石表明主要产生化学吸附，HZ 则主要产生氢键作用，两者混合并不会生成新的化合物，之所以能提高捕收性能是由于锂辉石表面的不均匀性以及表面活性质点存在差异，导致 HZ 和 NaOL 这两种药剂能选择性地吸附于目的矿物表面的不同位置<sup>[42-43]</sup>。通过研究一种新型两性螯合捕收剂 DRQ-3 对锂辉石的捕收效果也表明，DRQ-3 对锂辉石有很好的捕收效果，随后对锂辉石表面进行了 Zeta 电位和红外光谱分析，红外光谱表明了 DRQ-3 中的活性基团能与锂辉石表面的 Al<sup>3+</sup> 离子产生离子键合反应从而疏水上浮，而 Zeta 电位的结果则表明了 DRQ-3 与目的矿物表面主要产生化学吸附<sup>[44]</sup>。

综上所述，虽然单独使用阴阳离子捕收剂都能时锂辉石疏水上浮，但存在捕收性能和选择性无法兼容的问题，导致浮选效果都不理想；相较于单一捕收剂，混合捕收剂具有捕收性能好、选择性高的特点，采用混合捕收剂能显著提高锂辉石的可浮性；新型捕收剂虽然具有浮选效果好、选择性高的优点，但其尚处于实验阶段。因此研发价格低廉、来源广泛、捕收能力强以及选择性好的高效锂辉石捕收剂是目前选矿工作者需要面对的重点和难点。

### 3 结论

(1) 晶体结构中，锂辉石的 Li-O 键在破碎时大量断裂，其 (110) 和 (001) 解理面的性质决定了锂辉石的表面性质及浮选性能，在锂辉石表面与阴、阳离子浮选药剂发生反应的分别是 Al 原子活性位点和 O 原子活性位点。

(2) 锂辉石与调整剂的作用机理表明：金属阳离子能在矿浆溶液中生成羟基络合物和氢氧化物沉淀吸附在锂辉石表面，促进了捕收剂与目的

矿物的吸附,从而起到活化作用;有机抑制剂依靠自身的极性基团吸附于锂辉石表面后发生水化反应而造成矿物表面疏水;无机抑制剂主要通过其水解产物与锂辉石表面生成亲水性的稳定络合物而抑制矿物上浮。

(3) 锂辉石与捕收剂的作用机理表明:与阴离子捕收剂中作用时其主要依靠表面 Al-O 键断裂产生吸附位点从而与捕收剂中的 COO-等官能团发生化学吸附;与阳离子捕收剂作用时其主要依靠捕收剂水解后产生的阳离子与矿物表面的双电层产生静电吸附从而实现矿物浮选,其中阴离子捕收剂相较于阳离子捕收剂捕收效果更好;与混合捕收剂作用时,化学吸附和静电吸附全都发生,且阴阳离子混合捕收剂之间还能产生协同作用,强化了锂辉石的浮选回收,在目前的文献研究调研中,十二胺与油酸钠的组合捕收剂应用最广泛,而苯甲羟肟酸等螯合型捕收剂与油酸钠的组合最有潜力;与螯合捕收剂作用时锂辉石表面的 Al 位点能与螯合剂中的活性基团产生化学吸附导致矿物疏水上浮。

### 参考文献:

- [1] 舒宇, 乘舟越洋, 汪灵, 等. 我国锂辉石矿的工艺矿物学特征及其对浮选行为的影响[J]. *现代矿业*, 2022, 38(12):55-61.
- SHU Y, CHENGZHOU Y Y, WANG L, et al. Process mineralogy characteristics of spodumene ore in China and its effect on flotation behavior[J]. *Modern Mining*, 2022, 38(12):55-61.
- [2] 夏自发, 邓朝安, 邹毅仁, 等. 提高锂辉石矿选矿指标的工程化关键技术研究[J]. *中国矿山工程*, 2022, 51(3):68-72.
- XIA Z F, DENG C A, ZOU R Y, et al. Study on key engineering technologies for improving mineral processing indexes of spodumene[J]. *China Mine Engineering*, 2022, 51(3):68-72.
- [3] 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(505):127-130.
- ZHU J Q, XU B J, SONG X W, et al. Flotation test on a spodumene ore from Western Australia[J]. *Metal Mine*, 2018(505):127-130.
- [4] 梅亚军, 李潇雨, 李成秀, 等. 四川可尔因选锂尾矿锂辉石再选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2023(4): 83-87+94.
- MEI Y J, LI X Y, LI C X, et al. Re-election of spodumene from lithium processing tailings in Keeryin, Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*. 2023(4): 83-87+94.
- [5] 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(216):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(216):130-134.
- [6] 李强. 锂辉石提锂工艺方法综述[J]. *化工管理*, 2022(647):147-149.
- LI Q. Overview of lithium extraction process from spodumene[J]. *Chemical Engineering Management*, 2022(647):147-149.
- [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]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2022, 46(5):848-866.
- [8] 程仁举, 李成秀, 刘星, 等. 新疆某伟晶岩型锂辉石矿浮选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2023(4):88-94.
- CHENG R J, LI C X, LIU X, et al. Flotation of a pegmatite type spodumene ore in Xinjiang[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(4):88-94.
- [9] 李成秀, 程仁举, 刘星. 我国锂辉石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 status and prospects of spodumene ore beneficiation technology in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):1-8.
- [10] 马广鹏, 韩建儒, 仪修杰, 等. 氧化锌单晶的水热生长与结晶习性[J]. *人工晶体学报*, 2005, 34(5):772-777.
- MA G P, HAN J R, YI X J, et al. Hydrothermal growth and crystalline morphology of bulk ZnO single crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34(5):772-777.
- [11] 幸伟中. 矿物的可浮性及其分类[J]. *金属学报*, 1965(2):259-269.
- XING W Z. The floatability of minerals and their classification[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1965(2):259-269.
- [12] 印万忠, 孙传尧. 矿物晶体结构与表面特性和可浮性关系的研究[J]. *国外金属矿选矿*, 1998(4):8-11.
- YIN W Z, SUN C Y. Study on the relationship between mineral crystal structure and surface properties and floatability[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1998(4):8-11.
- [13] 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 C Y, ZHOU J W, JIA M X, et al. Research on genetic mineral processing engineering[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2018(1):1-7.
- [14] 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(528):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(528):75-80.

[15] Duan Yonghua, Ma Lishi, Li Ping, et al. First-principles calculations of electronic structures and optical, phononic and thermodynamic properties of monoclinic-spodumene[J]. *Ceramics International*, 2017, 43:6312-6321.

[16] Xu Longhua, Tian Jia, Wu Houqin, et al. Anisotropic surface chemistry proper to adsorption behavior of silicate mineral crystals[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 256:340-351.

[17] 徐龙华, 巫侯琴, 田佳, 等. 伟晶岩型铝硅酸盐矿物的晶体化学特征计算与分析[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2017(6):22-27.

XU L H, WU H Q, TIAN J, et al. Theoretical calculation and analysis of crystallochemical characteristic of pegmatite aluminosilicate minerals[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2017(6):22-27.

[18] K·S·孟, D·W·富尔斯特瑙, 于福顺, 等. 从多种铝硅酸盐矿物中选择性浮选锂辉石的表面晶体化学研究[J]. *国外金属选矿*, 2004(4): 25-31+9.

K S MENG, D W Fuerstenau, YU F X, et al. Surface crystal chemistry study of selective flotation spodumene from a variety of aluminosilicate minerals[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2004(4): 25-31+9.

[19] Beena R, Sathish P, Jyotsna T, 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): 510-516.

[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] 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]. 北京: 中国矿业大学, 2020.

ZHOU H P. Flotation characteristics of fine-grained spodumene agglomeration and reaction mechanism of mineral surface[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2020.

[22] 印万忠, 姚金, 唐远. 硅酸盐矿物分选[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2020, 12.

YIN W Z, YAO J, TANG Y. Silicate mineral sorting[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2020, 12.

[23] 石海兰, 朱文龙. Fe<sup>3+</sup>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 Fe<sup>3+</sup> on Spodumene flotation and its mechanism[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2015, 43(4):5-9.

[24] Wei jun Liu, Shi qiu Zhang, Wei qing, et al, The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOL[J]. *Minerals Engineering*, Volume 79, 2015, Pages 40-46,

[25] GAO J D, SUN W L, YU F. Understanding the activation mechanism of Ca<sup>2+</sup> ion in sodium oleate flotation of spodumene: A new perspective[J/OL]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 244: 116742.

[26] 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.

[27] Fu-Shun Yu, Yu-Hua Wang, Jin-Ming Wang, et al. First-principle investigation on mechanism of Ca ion activating flotation of spodumene[J]. *Rare Metals*, 2014, 33(3):358-362.

[28] 王淀佐, 林强, 蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南大学出版社, 1996. 220.

WANG D Z, LIN Q, JIANG Y R. Mineral processing and metallurgical agent molecular design[M]. Changsha: Central South University Press, 1996. 220.

[29] 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 L Z. Effect and mechanism of organic inhibitors on flotation separation of spodumene, albite and quartz[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.

[30] 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(3):320-324.

WANG Y H, YU F S, CHEN X H, et al. Selective flotation between spodumene and beryl[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2005(3):320-324.

[31] 张忠汉, 李毓康, 孙籍, 等. 关于碳酸钠、氟化钠、硫化钠对Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>活化的绿柱石、锂辉石作用规律及作用机理的研究[J]. *稀有金属*, 1983(4): 2-9.

ZHANG Z H, LI Y K, SUN J, et al. The action law and mechanism of sodium carbonate, sodium fluoride and sodium sulfide on the activation of Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> beryl and spodumene[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1983(4): 2-9.

[32] 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.

[33] ZHOU H, XIE F, ZHANG Y, et al. Insights into the floatability between spodumene and albite from crystal chemistry standpoint[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2022, 32(6): 11.

- [34] 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.
- [35] 蒋巍. 锂辉石吸附药剂分子的动力学模拟[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
- JIANG W. Kinetic simulation of spodumene adsorption agent molecules[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2015.
- [36] 舒超. 分选川西呷基卡锂辉石不同类型捕收剂的浮选行为[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
- SHU C. Flotation behavior of different types of collectors of Sichuanxi siakika spodumene[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.
- [37] 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 L, WANG Y H, ZHU G L, et al. Application and interaction mechanism of mixed collector in flotation of spodumene[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(3):675-683.
- [38] 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.
- [39] Tian J, Xu L, Deng W, et al. Adsorption mechanism of new mixed anionic/cationic collectors in a spodumene-feldspar flotation system[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 164(Complete): 99-107.
- [40] 舒开倩. 阴阳离子组合捕收剂对锂辉石矿的强化浮选分离及作用机理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- SHU K Q. Intensive flotation separation and mechanism of spodumene ore by anionic and cation combined collector[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [41] 李云. 某锂辉石矿浮选中组合捕收剂的试验研究及机理探讨[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
- LI Y. Experimental study and mechanism discussion of combined collector in flotation of a spodumene mine[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
- [42] 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 on flotation of spodumene with combined collector[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(3):612-617.
- [43] 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 of action and surface chemical analysis of novel collector in spodumene flotation[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [44] 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(512):97-101.
- XIE R Q, ZHU Y M, HAN X Q, et al. Flotation behaviors and mechanisms of a amphoteric chelated type collector DRQ-3 for spodumene flotation[J]. *Metal Mine*, 2019(512):97-101.

## Research Status of the Mechanism of Action between Spodumene Crystal Structure and Flotation Agent

LI Mingxi<sup>1</sup>, TIAN Xiaosong<sup>1,2</sup>, WANG Feiwang<sup>1,3</sup>, LIANG Zeyue<sup>2</sup>, DAI Huixin<sup>1,3</sup>, YANG Bin<sup>2</sup>  
 (1.National Key Laboratory for Clean Application of Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2.Yunnan Diqing Non-ferrous Metal Co., Ltd., Diqing 674401, Yunnan, China; 3.Yunnan Provincial Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources, Kunming 650093, Yunnan, China)

**Abstract:** This is an article in the field of mineral processing engineering. Lithium ore is an important strategic resource in China. At present, flotation is the most commonly used method for the separation of lithium ore. In this article, the crystal structure characteristics of spodumene and its interaction mechanism with flotation agent are discussed from the point of view of spodumene crystal structure. This article describes it from seven aspects: metal cationic activator, organic inhibitor, inorganic inhibitor, anionic collector, cationic collector, mixed collector and new collector. It is of great significance to understand the characteristics of the interaction between spodumene and reagents, to develop new and efficient flotation reagents and to optimize the mineral processing process.

**Keywords:** Mineral processing engineering; Spodumene; Crystal structure; Pharmaceutical mechanism; Regulating agent; Collector; Flotation