



油酸钠浮选锂辉石的 表面晶体化学及各向异性

徐龙华^{1,2}, 田佳¹, 董发勤¹, 巫侯琴¹, 王振¹, 王进明¹

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010;
2. 中南大学 资源与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 基于锂辉石与绿柱石和长石等铝硅酸盐矿物的表面皆含有活性 Al 原子, 表面晶体化学特性是产生选择性浮选分离的决定性因素, 通过不同粒级单矿物浮选实验、Zeta 电位测试、红外光谱分析、密度泛函理论计算及分子动力学模拟等方法系统研究油酸钠浮选锂辉石的表面晶体化学及各向异性。结果表明: 锂辉石浮选回收率随 pH 增大先增加而后减小, 当 pH=8.5 左右, 浮选回收率达到最大值; 在一定粒度范围内, 粒度越粗, 锂辉石浮选回收率越高; 锂辉石表面 Al 质点与油酸钠发生化学吸附作用; 锂辉石晶面单位面积的断裂键数以及与油酸钠的相互作用能由大到小依次为(110)、(001), 其是导致不同粒级锂辉石浮选行为差异性的根本原因。

关键词: 锂辉石; 油酸钠; 各向异性; 表面晶体化学; 断裂键; 浮选

中图分类号: TD923; TD952

文献标志码: A

锂辉石(LiAl[Si₂O₆])是铝硅酸盐矿物, 理论上含 Li₂O 8.03%、Al₂O₃ 27.4%、SiO₂ 64.6%, 作为锂化学制品主要原料, 广泛应用于锂化工、玻璃、陶瓷行业, 享有“工业味精”的美誉^[1]。锂辉石目前是我国提锂的主要矿产资源, 锂作为一种稀有金属, 是重要的能源金属, 四分之一的锂都用来储存能量, 被称为“推动世界进步的能源金属”、“能源生命金属”等^[2]。

我国的锂矿产资源丰富, 其中川西地区(康定甲基卡和马尔康)的矿石 Li₂O 金属总量近 200 万 t, 占全国矿石锂资源总量的 60%以上, 位居全国第一^[3]。该类伟晶岩中有益矿物锂辉石与共生矿物均为铝硅酸盐矿物, 如绿柱石、长石和云母等, 这些矿物的晶体结构复杂, 表面化学性质相似, 表面活性质点皆为 Al³⁺, 与传统的脂肪酸类捕收剂作用的选择性差, 浮选分离难度大^[4-5]。

在矿物浮选体系中, 矿物的晶体化学因素是决定矿物可浮性差异性的根本原因, 其主要影响浮选药剂对矿物作用的选择性。矿物表面阳离子质点的性质决定水分子和药剂分子在矿物表面的吸附行为。SOMASUNDARAN 等^[6]指出油酸盐的吸附发生在矿物表面阳离子质点上, 因此, 吸附量以及吸附速率受

表面阳离子质点性质的影响。MOON 等^[7]从表面晶面化学角度阐述了铝硅酸盐矿物表面 Al 质点是决定锂辉石选择性浮选的根本原因。刘晓文等^[8-9]计算了高岭石、伊利石和叶腊石 3 种铝硅矿物的表面断裂键数, 并借此分析了 3 种矿物的解理特性以及各晶面的润湿性差异与浮选行为的关系。同时, 有关矿物晶体各向异性对矿物浮选行为的影响是近几年的研究热点^[10-12]。

本文作者拟在前人研究基础上, 通过密度泛函理论及分子动力学模拟手段尝试从微观角度去研究锂辉石与油酸钠作用的各向异性以及解释不同粒级锂辉石的浮选规律, 对实际浮选锂辉石矿具有理论指导意义。

1 实验

1.1 试样与药剂

试验所用的锂辉石取自新疆可可托海矿区。块矿经手选、破碎、瓷球磨后, 再通过筛分制备 38~75 μm、10~38 μm 和 0~10 μm 的 3 个分粒级的锂辉石矿样, 分别装入广口瓶中用于浮选实验, 机理分析测试的样品再通过玛瑙研钵研磨到仪器要求的粒级。通过 X 射线

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51304162); 四川省教育厅重点项目(16ZA0130); 四川省科技厅应用基础研究计划重点项目(2016JY0127); 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室专职科研创新团队建设基金项目(14tdgk03)

收稿日期: 2015-12-04; **修订日期:** 2016-04-18

通信作者: 徐龙华, 讲师, 博士; 电话: 18281552389; E-mail: neuxulonghua@163.com

衍射分析及化学元素分析出矿样纯度均达到 90%以上,满足试验要求。

所用活化剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、pH 调整剂 HCl 、 NaOH 均为分析纯试剂,捕收剂油酸钠(NaOL)为化学纯,试验所有用水为去离子超纯水(电阻率为 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

单矿物浮选试验在 XFG 挂槽浮选机上进行,主轴转速为 1600 r/min 。每次称取 2.0 g 单矿物放入 40 mL 浮选槽中,加 35 mL 蒸馏水,调浆 1 min ,先加入 0.04 mmol/L 的 FeCl_3 溶液作为活化剂,再用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值 2 min 后,最后加入阴离子捕收剂油酸钠 0.5 mmol/L ,搅拌 3 min ,浮选 4 min 。泡沫产品和槽内产品分别烘干称取质量并计算回收率。

1.2.2 红外光谱的测定

矿物、药剂及矿物与药剂作用后产物的红外光谱在 Nicolet FTIR-740 型红外光谱仪上用透射法测定。与药剂作用矿样的制备方法和测试方法:在浮选槽内加入研磨至粒径小于 $5 \mu\text{m}$ 的 2 g 矿物搅拌,再按照浮选试验顺序加入各种药剂,调浆完后将矿样取出,用同等 pH 条件蒸馏水清洗 3 次,然后真空抽滤,固体产物在室温下自然风干。测量时,取 1 mg 矿物与 100 mg 光谱纯的 KBr 混合均匀,用玛瑙研钵研磨。然后加到压片专用的磨具上加压、制片,最后进行测试^[13-14]。

1.2.3 Zeta 电位的测试

将矿样用玛瑙研钵研磨至粒径小于 $2 \mu\text{m}$,每次称取 20 mg 矿样加入装有 50 mL 的超纯水的 100 mL 烧杯中,用磁力搅拌器搅拌 2 min ,再用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值,测定矿浆 pH 值,最后加入一定浓度的油酸钠捕收剂,搅拌 5 min ,使矿浆充分分散,沉降 10 min 之后,取上层稀释的矿浆注入英国马尔文生产的 Zetasizer Nano Zs90 型电位分析仪的电泳池内进行电位测定。每个样品测量 3 次,取其平均值。

1.2.4 表面能和断裂键的计算

基于密度泛函理论(Density function theory, DFT)的第一性原理超软赝势平面波方法,借助 Materials Studio (MS)6.0 软件中的 CASTEP 模块,计算锂辉石各个晶面的表面能。表面能 E_{surf} 的计算公式如下^[10]:

$$E_{\text{surf}} = [E_{\text{slab}} - (N_{\text{slab}}/N_{\text{bulk}})E_{\text{bulk}}]/(2A) \quad (1)$$

式中: E_{slab} 和 E_{bulk} 分别表示表面模型和原胞的总能量; N_{slab} 、 N_{bulk} 分别代表表面模型与原胞模型的总原子数; A 是表面模型沿 Z 轴方向的面积; 2 表示表面模型沿 Z 轴方向有上下两个表面。

使用 MS 软件 Surface Builder 模块切割出晶体的一系列表面晶胞,进行表面断裂键的计算。用式(2)计算各个晶面的未饱和键密度。未饱和键(断裂键)的计算原则:沿某一面网方向,使得相邻离子层之间的离子键完全断开并形成两个独立的晶面。计算公式如下^[11]:

$$D_b = N_b/A \quad (2)$$

式中: N_b 为某晶面单位晶胞范围内的未饱和键(断裂键)数; D_b 为该晶面上单位面积上的未饱和键数; A 为该晶面上单位晶胞的面积。

1.2.5 矿物晶面与油酸钠相互作用能的计算

采用的力场为 PCFF-层状硅酸盐矿物力场,其由美国阿克伦大学的 HEINZ 在基于 PCFF 基础上建立的适用于硅酸盐体系的一个力场,其计算出的硅酸盐矿物的表面能、晶体结构等值及实验值吻合度很高,而且适用于有机药剂分子的模拟,近年来被广泛应用于硅酸盐矿物的分子动力学模拟^[15-17]。分子动力学模拟借助 MS 的 Forcite 模块。先对锂辉石晶胞及浮选药剂分子(油酸钠)结构建模及 PCFF-层状硅酸盐矿物优化,然后进行矿物表面-浮选剂模型的几何优化及分子动力学模拟,计算各体系能量 E ,相互作用能 ΔE 由方程(3)计算:

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{adsorbate}}) \quad (3)$$

式中: E_{complex} 、 E_{surface} 和 $E_{\text{adsorbate}}$ 分别为经分子动力学模拟之后矿物表面-浮选剂络合物、矿物表面晶胞和浮选剂分子的总能量^[18-19]。需要指出的是,相互作用能 ΔE 的值越负,表示矿物表面和浮选剂之间的相互作用越强,浮选剂越容易在该表面吸附, ΔE 为 0 或正值时,吸附较难发生。

2 结果与分析

2.1 不同粒级锂辉石的浮选行为

图 1 所示为油酸钠浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时不同粒级锂辉石浮选行为与 pH 值的关系曲线。由图 1 可知,3 个分段粒级的锂辉石浮选规律一致,随 pH 增大,锂辉石浮选回收率都是先增大而后减小,即当 $\text{pH} < 8.5$ 时,浮选回收率随 pH 增大而增加;当 $\text{pH} = 8.5$ 时,浮选回收率达到最大值;当 $\text{pH} > 8.5$,浮选回收率随 pH 增大而下降。因此,可确定浮选最佳的 pH 为 8.5。同时,可以看出,随着锂辉石的入选粒度增大,其浮选效果变好,即在一定粒度范围内,粒度越粗,锂辉石在油酸钠作用下,浮选回收率越高。例如,在粗粒级

38~75 μm 粒级范围内, 锂辉石最高浮选回收率为 90%; 在细粒级 0~10 μm 粒级范围内, 锂辉石最高浮选回收率仅为 70% 左右。对于一般氧化矿, 例如石英和赤铁矿, 在合适的浮选粒度范围内, 矿物浮选回收率随着入选粒度增大而降低^[20-21]。粒度越大, 比表面相对越小, 与药剂吸附强度减弱, 与气泡碰撞的机率减小。这些因素将导致粗粒级矿物可浮性小于细粒级的可浮性。不同粒级锂辉石的浮选规律异常可能与锂辉石与药剂作用的各项异性有关, 即锂辉石不同晶面与油酸钠吸附强度不一样。

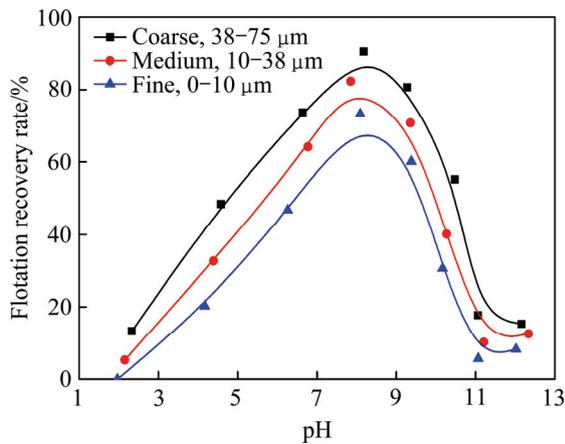


图 1 油酸钠在不同矿浆 pH 值条件下对不同粒级锂辉石浮选回收率的影响

Fig. 1 Effect of pH on flotation recovery rate of spodumene of different particle sizes with NaOL

2.2 油酸钠浮选锂辉石的作用机理

在不同 pH 值条件下, 分别测量纯水和 0.5 mmol/L 油酸钠捕收剂溶液中锂辉石表面的 Zeta 电位, 其结果如图 2 所示。测得的锂辉石零电点(PZC)为 pH=3.0 左右。文献[7]报道, 锂辉石的零电点为 pH=2.3 左右, 这可能与不同产地的锂辉石差异性有关。加入 0.5 mmol/L 油酸钠之后, 锂辉石的 PZC 向酸性 pH 偏移, Zeta 电位曲线整体向下移动, 说明带负电的油酸根离子在锂辉石表面发生了吸附, 使锂辉石表面电位降低。当 $\text{pH} > \text{PZC}(3.0)$ 时, 锂辉石表面荷负电, 而阴离子捕收剂油酸钠依然改变了锂辉石表面 Zeta 电位, 使其负电位增加, 这说明两者之间发生非静电作用力, 可能为氢键或化学作用。明显可以看出, 锂辉石表面 Zeta 电位发生最显著的负向移动是在 pH 值为 8.5 左右, 说明此时油酸钠的吸附作用最大, 正好与浮选回收率在 $\text{pH}=8.5$ 达到最大的结果相吻合。

为了进一步探讨油酸钠在锂辉石表面的吸附作

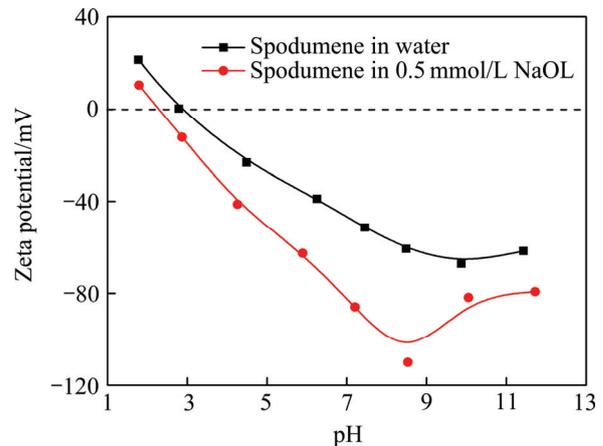


图 2 在纯水和 0.5 mmol/L 油酸钠捕收剂溶液中锂辉石的 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 2 Relationship between zeta potentials of spodumene in water and 0.5 mmol/L NaOL and pH

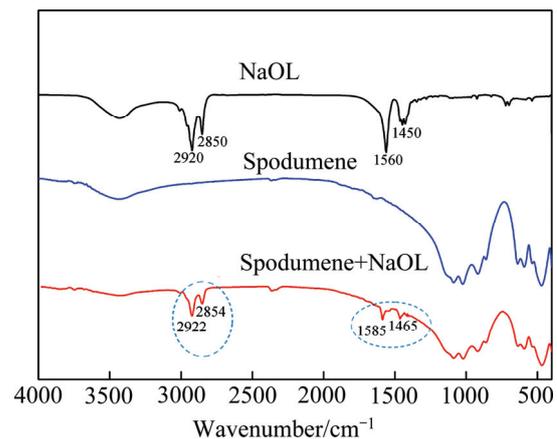


图 3 油酸钠与锂辉石作用前后的红外光谱图($\text{pH}=8.5$)

Fig. 3 Infrared spectra of spodumene with sodium oleate before and after reaction at $\text{pH}=8.5$

用, 对油酸钠、锂辉石以及油酸钠与锂辉石作用后的产物分别进行了红外光谱测试分析(见图 3)。从红外图谱可以看出: 锂辉石与油酸钠作用后除见有锂辉石本身存在的谱峰外, 在 2922、2854、1585、1465 cm^{-1} 处分别出现了新峰(见图 3), 这些谱峰对应— CH_3 (或— CH_2 —)的不对称伸缩振动吸收峰、— CH_2 —的对称伸缩振动吸收峰、— $\text{C}=\text{O}$ —基的伸展振动吸收峰、— CH_2 —的弯曲振动吸收峰, 且位置发生了一定程度的偏移, 说明油酸钠在锂辉石表面发生了明显的吸附。MOON 等^[7]也研究了锂辉石与油酸钠红外光谱体系, 发现化学吸附形成的油酸铝的— COO —不对称伸缩振动峰在 1585 cm^{-1} 处, 与此体系一致, 结合 Zeta 电

位测试结果可以推断出, 锂辉石表面活性质点 Al 与油酸钠发生化学吸附作用。

2.3 锂辉石表面晶体化学特征分析

锂辉石理论化学式为 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, 是单链状结构铝硅酸盐矿物, 属于单斜晶体, C_2^3-C2 , 晶胞参数为 $a_0=9.468 \text{ \AA}$, $b_0=8.412 \text{ \AA}$, $c_0=5.224 \text{ \AA}$, $\beta=110^\circ 11'$, $Z=4$ 。在锂辉石中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体以共角顶氧的方式沿 c 轴方向联结成无限延伸的硅氧四面体链, Al 与 O 形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体并以共棱方式也沿轴方向联结成“之”字形的无限延伸的八面体链。两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体链与一个八面体 $[\text{AlO}_6]$ 链形成 2: 1 夹心状的“1”形杆链, 再借助 Li 连接起来。Li 在 M_1 位置, Al 在 M_2 位置, 其晶体结构如图 4 所示^[4]。

铝与硅酸盐四面体中的 6 个氧(2 个非桥基氧、外加 4 个端氧)形成八配位体。与氧相比, 锂原子半径较小, 锂辉石中的锂与 6 个氧(2 个非桥基氧、2 个桥基氧和 2 个端氧)构成不规则的八配位体。为满足阳离子

电中性规则, 锂与氧形成的八配位体中的静电键合强度为 $1/6$, 铝与氧形成的八配位中的静电键合强度为 $1/2$, 位于硅酸盐四面体中心硅的静电键合强度为 $1/4$ ^[7, 22]。由上述 Zeta 电位和红外光谱分析可知, 油酸钠与锂辉石表面的 Al^{3+} 产生化学吸附作用, 活性位点为 Al, 所以对不同晶面的 Al 质点的性质进行详细研究。基于 DFT 的第一性原理超软赝势平面波方法, 借助 MS 软件中的 CASTEP 模块, 计算得出锂辉石各个晶面(110)、(001)、(100)和(010)的表面能(J/m^2)分别为 1.28、1.57、1.88 和 2.09。比较这组表面能数据可以清楚地得出: 解理最容易沿能量最低的(110)面发生, (001)其次, 而(010)和(100)均很难发生解理。结合实际情况, 锂辉石形成解理面(110)的趋势很明显, 则在宏观上, 无论是块矿还是粉末, 单斜柱状的锂辉石晶体主要以(110)为端面, (001)为底面。所以锂辉石的疏水性和可浮性主要取决于(110)和(001)两个晶面的性质。

借助 MS 软件中的 Crystal Builder 模块切割不同晶面, 然后根据截面上不饱和原子的情况及周期性, 可计算出矿物的不同晶面的断裂键数, 具体计算模型见图 5。对 Al 的静电键合强度、晶面的单位晶胞面积等进行了计算, 计算结果见表 1。

由表 1 可知, 锂辉石两个晶面(110)和(001)上的 Al—O 键的单位面积断裂键数(D)关系为: $D_{b, \text{Al-O}(110)} > D_{b, \text{Al-O}(001)}$ 。Al—O 键断裂后, 晶面就会暴露出 Al^{3+} , 成为药剂吸附活性位点。从理论上来说, 晶面 Al—O 键的单位面积断裂键数越大, Al 活性质点数越多, 与阴离子捕收剂脂肪酸类捕收剂作用越强。即锂辉石两个晶面与油酸钠反应强度由大到小顺序应该为 (110)、(001)。同时, 由表 1 可知, 锂辉石不同晶面上每个 Al 原子断裂的 Al—O 键不同。在(110)面上每个 Al 断裂 2 个 Al—O 键, 每个断裂的 Al—O 键的静电价为 $+1/2$, 则 Al 的静电键强度为 $+1$ 。而油酸钠中的带 -1 价的羧酸根基团的两个 O 的静电价均为 $-1/2$, 则(110)每个 Al 断裂的两个 Al—O 键刚好与羧酸根基团上的 O 的价电相吻合。所以, (110)面上 Al 质点是油酸根离子理想的吸附位点。对于(001)面, 每个 Al 仅断裂 1 个 Al—O, 其静电价为 $+1/2$, 不能满足 -1 价羧酸根离子的吸附。所以, (001)面吸附油酸根离子的强度明显小于(110)面的。由此, 可见锂辉石吸附油酸根离子表现出各向异性, 具体的模型示意图见图 6。通过 MS 分子动力学模拟计算锂辉石两个主要晶面与油酸钠作用的吸附能来进行进一步的验证。

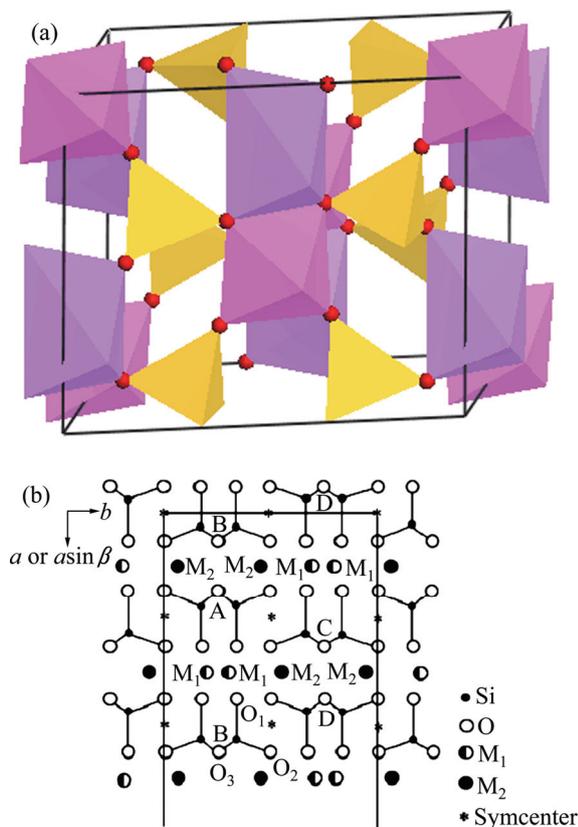


图 4 锂辉石的晶体结构

Fig. 4 Crystal structure of spodumene: (a) Polyhedral model (Pink: Aluminium-oxygen octahedron; Lilac: Lithium-oxygen octahedron; Yellow: Silicon-oxygen tetrahedra); (b) Projection along c axis

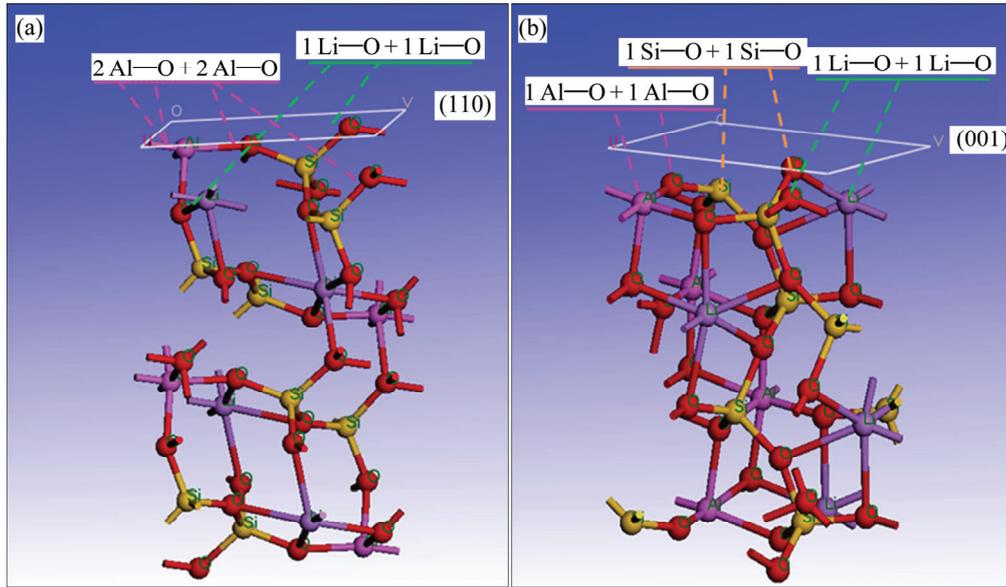


图5 锂辉石主要晶面示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of broken bonds on different crystal planes: (a) (110); (b) (001) spodumene (Yellow: Si; Lilac: Li; Red: O; Pink: Al; White: H)

表1 锂辉石各晶面晶体化学参数

Table 1 Crystal chemistry parameters in crystalline planes of spodumene

Broken bonds per Al		Number of Al—O broken bonds per unit cell area ($N_{b(Al-O)}$)		Calculation method of A		A		Density of surface Al—O broken bonds $D_{b(Al-O)}$		Electrostatic bond strength per Al	
(110)	(001)	(110)	(001)	(110)	(001)	(110)	(001)	(110)	(001)	(110)	(001)
2 Al—O ₁ Al—O ₁	1 Al—O ₁	4	2	$A=5.224 \times 6.333 \times \sin 104.85^\circ$	$A=6.333 \times 6.333 \times \sin 83.24^\circ$	31.979	39.828	12.508	5.022	1	1/2

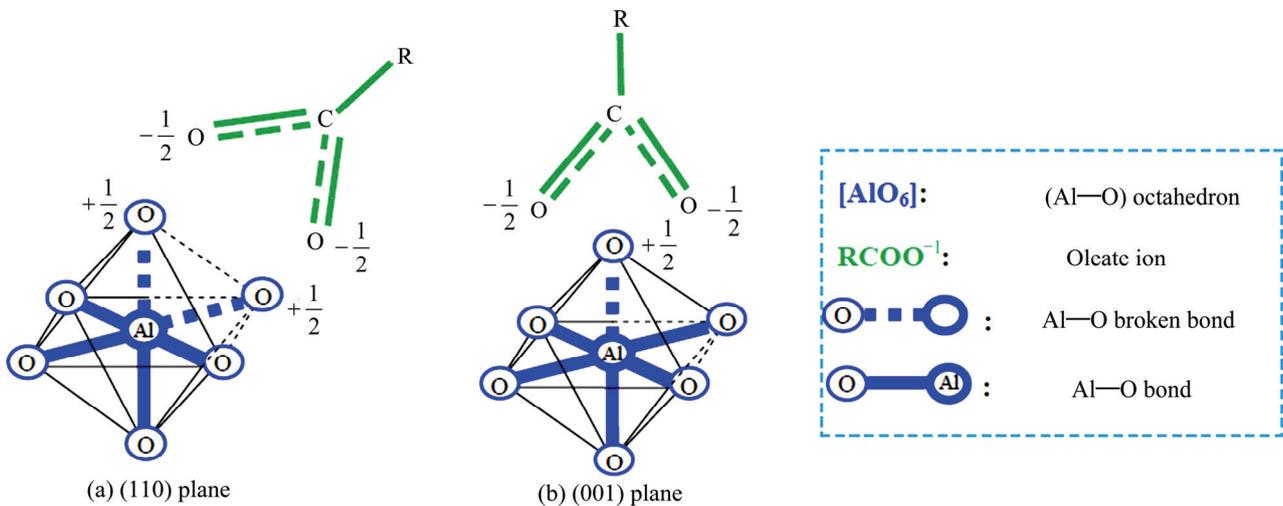


图6 锂辉石不同晶面上 Al 位点吸附油酸根离子的示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of surface Al sites on different crystal planes of spodumene for adsorption of oleate ions

2.4 锂辉石与油酸钠作用的各向异性

利用 MS 进行锂辉石晶胞及浮选药剂分子(油酸钠)结构建模及 PCFF-phyllsilicate 优化, 然后进行不同晶面与油酸钠模型的几何优化及分子动力学模拟, 得到浮选剂-矿物表面作用的最稳定作用构型后进行吸附能的计算。动力学模拟参数如下: 在 NVT 系统下, 温度为 298 K, 以 1.0 fs 为步长, 体系的截断为 18.5 Å, 运行 300 ps, 其他参数选择默认设置。表 2 所列为锂辉石晶体优化结果和实验值。由表 1 可见, PCFF-层状硅酸盐矿物力场优化的锂辉石晶胞参数与实验值非常接近, 这说明该力场能够较好地优化晶格参数和原子坐标, 具有较高的可靠性。采用 PCFF-层状硅酸盐矿物力场分子动力学模拟可计算出锂辉石不同晶面与油酸钠相互作用能, 结果见图 7。

表 2 锂辉石晶胞 PCFF-phyllsilicates 力场优化结果与实验值的比较

Table 2 Comparison of PCFF-phyllsilicates force field optimized structures with experimental value^[52] of crystal structures of LiAl[Si₂O₆]

PCFF-phyllsilicates	Experimental ^[52]
$\beta=108.797$	$\beta=110.167$
$a=9.518, b=8.214, c=5.479$	$a=9.468, b=8.412, c=5.224$

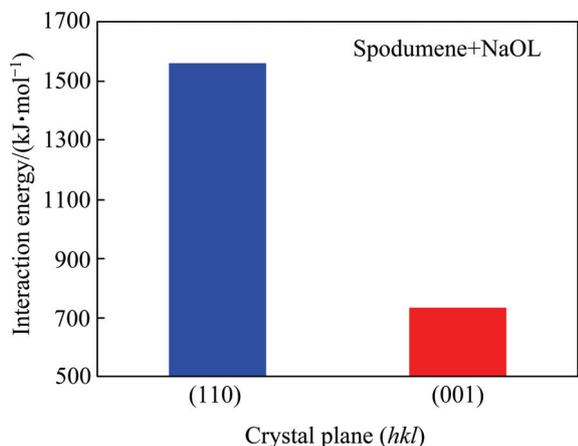


图 7 油酸钠与锂辉石不同晶面的作用能比较

Fig. 7 Comparison of interaction energies between different planes of spodumene and sodium oleate

由图 7 可知, 油酸钠与锂辉石晶面的作用能由大到小依次为(110)、(001)。油酸钠被不同晶面吸附后, 在(110)晶面上的能量负值越大, 越容易在(110)面上形成稳定的吸附, 即(110)的吸附强度大于(001)的, 此模拟结果与 RAI 等^[22]模拟结果具有一致性。与上面锂辉石晶体化学特征分析结果((110)晶面上单位晶面 Al—

O 键的断裂键数大于(001)以及(110)面上 Al 断裂两个 Al—O, 而(001)面上 Al 仅断裂 1 个 Al—O)相吻合。

根据上面对锂辉石不同解理面 Al—O 断裂键分析以及分子动力学模拟结果可以假设出下面的原因来解释不同粒级锂辉石在油酸钠作用的浮选行为。对于柱状型的锂辉石颗粒, 其粒度发生变化时, 端面(110)和底面(001)的相对数量和面积都发生变化。粒度越粗, 锂辉石颗粒沿表面能较小的端面(110)的断裂占的比例多, 在油酸钠作用下, 占主要比例的(110)吸附油酸钠的能力较强, 致使浮选效果好; 而粒度变细, 锂辉石颗粒沿强化化学键断裂的低面(001)占的比例逐渐增大, 而(001)与油酸钠作用强度明显小于(110), 致使在相同的油酸钠捕收剂用量下, 细粒级的锂辉石浮选效果差, 如图 8 所示。

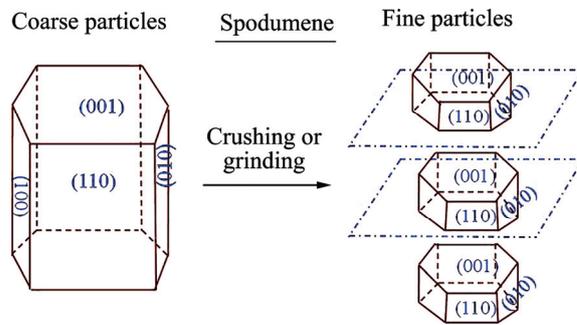


图 8 锂辉石粒度减小后不同晶面数量变化示意图

Fig. 8 Schematic diagram of crystal planes number change of spodumene with decrease of particle size

3 结论

1) 在油酸钠(NaOL)浮选体系中, Fe³⁺作为活化剂, 研究了不同粒级锂辉石的可浮性, 发现回收率随 pH 增大先增加而后减小, 当 pH=8.5 左右, 浮选回收率达到最大值。同时, 在一定的粒度范围内, 粒度越粗, 锂辉石浮选回收率越高。

2) Zeta 电位测试和红外光谱分析发现锂辉石表面的 Al 质点与油酸钠发生化学吸附作用。锂辉石的晶面化学特征分析及 Materials Studio 计算结果发现, 锂辉石晶面单位面积断裂键数以及与油酸钠相互作用能由大到小依次为(110)、(001)。锂辉石的(110)解理面的断裂键具有特殊的性质, 即(110)面上 Al 断裂两个 Al—O 键与油酸钠中的带-1 价的羧酸根基团的价电相吻合, 是油酸根离子理想的吸附位点。而(001)面, 每个 Al 仅断裂一个 Al—O, 不能满足-1 价羧酸根离子的吸附。

3) 锂辉石与油酸钠作用的各向异性表现为(110)面吸附油酸钠的强度明显大于(001)面的, 其是导致不同粒级锂辉石浮选行为差异性的根本原因。

4) 由于粒度越粗, 锂辉石颗粒沿解理面(110)的断裂占的比例多, 占主要比例的(110)吸附油酸钠的能力较强, 致使浮选效果好; 而随着粒度变细, 锂辉石颗粒沿强化学键断裂的底面(001)占的比例逐渐增大, 而(001)吸附油酸钠的能力较弱, 致使浮选效果变差。

REFERENCES

- [1] 林大泽. 锂的用途及其资源开发[J]. 中国安全科学学报, 2004, 14(9): 72-76.
LIN Da-ze. Application and resource development of lithium[J]. China Safety Science Journal, 2004, 14(9): 72-76.
- [2] KUSHNIR D, SANDE B A. The time dimension and lithium resource constraints for electric vehicles[J]. Resources Policy, 2012, 37(1): 93-103.
- [3] 刘建军. 我国锂工业的生产现状和发展对策[J]. 新材料产业, 2004(5): 32.
LIU Jian-jun. Production status and development strategies of China's lithium industry[J]. Advanced Materials Industry, 2004(5): 32.
- [4] 谢贞付, 王毓华, 于福顺, 唐子君, 朱广丽. 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 Zhen-fu, WANG Yu-hua, YU Fu-shun, TANG Zi-jun, ZHU Guang-li. Reviews of flotation research on pegmatite spodumene ores[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(4): 641-649.
- [5] 岳彤, 孙伟, 陈攀. 季铵盐类捕收剂对铝土矿反浮选的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2872-2878.
YUE Tong, SUN Wei, CHEN Pan. Mechanism of reverse flotation desilication for bauxite by quaternary ammonium salt collector[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2872-2878.
- [6] ANANTHAPADRANANABHAN K P, SOMASUNDARAN P. Oleate chemistry and hematite flotation[C]// YARAR B, SPOTTISWOOD D J. Interfacial Phenomena in Mineral Processing. New York: New York Engineering Foundation, 1981: 207-271.
- [7] MOON K S, FUERSTENAUB 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: 11-24.
- [8] HU Y H, LIU X W. Role of crystal structure in flotation separation of diopside from kaolinite pyrophyllite and illite[J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 219-227.
- [9] 刘晓文, 胡岳华, 蒋昊, 曹学锋, 邱冠周. 硬质和软质高岭石的晶体结构与浮选行为[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 684-687.
LIU Xiao-wen, HU Yue-hua, JIANG Hao, CAO Xue-feng, QIU Guan-zhou. Crystal structure and surface property of kaolinite in hard kaolins and soft kaolins[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 684-687.
- [10] GAO Z Y, SUN W, HU Y H, LIU X W. Surface energies and appearances of commonly exposed surfaces of scheelite crystal[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2147-2152.
- [11] GAO Zhi-yong, SUN Wei, HU Yue-hua. Mineral cleavage nature and surface energy: Anisotropic surface broken bonds consideration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2930-2937.
- [12] 高跃升, 高志勇, 孙伟. 萤石表面性质各向异性研究及进展[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 415-422.
GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei. A review of anisotropic surface properties of fluorite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 415-422.
- [13] 冯其明, 赵岩森, 张国范. 油酸钠在赤铁矿及磷灰石表面的吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2902-2907.
FENG Qi-ming, ZHAO Yan-sen, ZHANG Guo-fan. Adsorption mechanisms of sodium oleate on surfaces of hematite and apatite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2902-2907.
- [14] 黄建平, 钟宏, 邱显杨, 王帅, 赵刚, 高玉德, 戴子林, 刘广义. 环己甲基羟胺对黑钨矿的浮选行为与吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2013, 3(7): 2033-2039.
HUANG Jian-ping, ZHONG Hong, QIU Xian-yang, WANG Shuai, ZHAO Gang, GAO Yu-de, DAI Zi-lin, LIU Guang-yi. Flotation behavior and adsorption mechanism of cyclohexyl hydroxamic acid to wolframite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 3(7): 2033-2039.
- [15] XU Y, LIU Y L, HE D D, LIU G S. Adsorption of cationic collectors and water on muscovite (001) surface: A molecular dynamics simulation study[J]. Minerals Engineering, 2013, 53: 101-107.
- [16] FU Y, HEINZ H. Cleavage energy of alkylammonium-modified montmorillonite and relation to exfoliation in nanocomposites: Influence of cation density, head group structure and chain length[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(4): 1595-1605.
- [17] HEINZ H, KOERNER H, ANDERSON K L, VAIA R A, FARMER B L. Force field for mica-type silicates and dynamics of octadecylammonium chains grafted to montmorillonite[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(23): 5658-5669.
- [18] GAO Z Y, SUN W, HU Y H, LIU X W. Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1203-1208.
- [19] 孙伟, 王丽, 曹学锋, 刘润清, 徐龙华, 韩海生. 石煤提钒的浮选工艺及吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2069-2074.

- SUN Wei, WANG Li, CAO Xue-feng, LIU Rui-qing, XU Long-hua, HAN Hai-sheng. Flotation technology and adsorption mechanism of vanadium extraction from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2069–2074.
- [20] KOH P T L, HAO F P, SMITH L K, CHAU T T, BRUCKARD W J. The effect of particle shape and hydrophobicity in flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(2): 128–134.
- [21] MIETTINEN T, RALSTON J, FORNASIERO D. The limits of fine particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 420–437.
- [22] RAI B, SATHISH P, TANWAR J, PRADIP, MOON K S, FUERSTENAU D W. 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.

Surface crystal chemistry and anisotropy of spodumene flotation with sodium oleate

XU Long-hua^{1,2}, TIAN Jia¹, DONG Fa-qin¹, WU Hou-qin¹, WANG Zhen¹, WANG Jin-ming¹

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Due to the same active Al atoms contained by spodumene, beryl and feldspar, the characteristic surface crystal chemistry of minerals was found to be the major contributing factor for the selectivity flotation separation. The surface crystal chemistry and anisotropy of spodumene flotation with sodium oleate were studied using single mineral flotation tests, zeta potential measurements, infrared spectral analysis, density functional theory calculation and molecular dynamics simulation. The results show that the flotation recovery rate first increases, but then decreases with the increasing pH. When the pH=8.5, the flotation recovery rate reaches maximum value. In the appropriate particle size range, particle size is much more coarse, the flotation recovery is higher, which shows Al sites on the surface of minerals react with NaOL by chemisorption. The order of the surface broken bond densities of the spodumene crystal planes and interaction energy with NaOL is (110), (001), which is a leading cause of the difference flotation behavior of spodumene in different particle size fractions.

Key words: spodumene; sodium oleate; anisotropy; surface crystal chemistry; broken bond; flotation

Foundation item: Project(51304162) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (16ZA0130) supported by Key Foundation of Natural Scientific Research of the Education Department of Sichuan Province, China; Project(2016JY0127) supported by Applied Basic Research Foundation of Sichuan Province, China; Project(14tdgk03) supported by Foundation of Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education for Professional Innovation Research Team, China

Received date: 2015-12-04; **Accepted date:** 2016-04-18

Corresponding author: XU Long-hua; Tel: +86-18281552389; E-mail:neuxulonghua@163.com

(编辑 李艳红)