2020 年 3 月 March 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37550

## 混合捕收剂浮选锂辉石的应用及作用机理



罗柳<sup>1</sup>, 王毓华<sup>1</sup>, 朱广丽<sup>1</sup>, 于福顺<sup>2</sup>, 高丹校<sup>1</sup>, 卢东方<sup>1</sup>, 郑霞裕<sup>1</sup>

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院,战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室,长沙 410083;2. 山东理工大学 资源与环境工程学院,淄博 255049)

**摘 要:**通过浮选试验,研究十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、油酸、731、环烷酸皂,以及油酸与十二胺的 混合捕收剂对锂辉石、长石和石英单矿物浮选行为及锂辉石实际矿石浮选指标的影响。借助 Zeta 电位、红外光谱 分析、吸附量测试及量子化学计算,探讨混合捕收剂的作用机理。结果表明:油酸与十二胺的混合捕收剂,兼有 捕收性和选择性好的特点,在碱性条件下能实现锂辉石与长石和石英的浮选分离。混合捕收剂在锂辉石表面的吸 附量大于长石和石英。混合捕收剂中油酸在矿物表面以化学吸附为主,十二胺则以物理吸附为主。油酸离子分别 与十二胺离子(或分子)和油酸分子以缔合形态存在,油酸的头基 COO<sup>-</sup>与锂辉石表面的 Al 原子发生化学作用。 关键词:锂辉石;混合捕收剂;浮选;离子分子缔合;作用机理

文章编号: 1004-0609(2020)-03-0675-09 中图分类号: TD913 文献标志码: A

锂拥有优良的物理性质和化学性质, 被广泛应用 于电池、陶瓷、玻璃、核能、医药、航天等领域,享 有"工业味精"的美誉<sup>[1-2]</sup>。锂辉石(LiAl[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>])是一 种重要的提锂矿物,化学组成较稳定,Li<sub>2</sub>O理论含量 为 8.07%, 在花岗伟晶岩中常与石英、长石、云母等 共生<sup>[3]</sup>。锂辉石的选别方法主要有手选法、热裂法、 磁选法、重悬浮液法、浮选法和联合选矿法,其中浮 选法是实验室中研究最多、工业上应用最为广泛的方 法[4-5]。表面纯净的锂辉石单矿物采用油酸及其皂类作 捕收剂就容易浮起,最佳浮选 pH 范围为 4.0~9.0。但 风化的锂辉石表面易受矿泥污染,导致其可浮性变差, 且锂辉石与其共生的铝硅酸盐矿物的表面化学性质相 似,为锂辉石与脉石矿物的分离增添了难度[6-7]。工业 实践中,锂辉石矿的浮选常采用 NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+CaCl<sub>2</sub> 作组合调整剂,既能清洁锂辉石表面,暴露更多活性 位点,又能抑制长石和石英等脉石矿物的上浮[8-9]。目 前锂辉石浮选生产实践中多采用高碱不脱泥法,大大 简化了浮选工艺,得到广泛推广和应用[10],此工艺中 浮选药剂的选择性至关重要,因此锂辉石矿浮选捕收 剂的研发和应用仍是众多研究者关注的焦点。由于锂 辉石矿石品位较低, 且锂辉石与脉石矿物表面性质相 近,采用单一捕收剂,如油酸、环烷酸和氧化石蜡皂 等难以实现锂辉石与脉石矿物的选择性分离。何建璋 等<sup>[11]</sup>采用新型螯合捕收剂 YZB-17, 较氧化石蜡皂对 锂辉石及绿柱石浮选分离的捕收能力和选择性更强, 浮选指标明显提高。王毓华[12]采用油酸和螯合捕收剂 组合使用替代氧化石蜡皂,提高了锂辉石与长石和石 英之间的分选性,但螯合捕收剂普遍价格昂贵,导致 生产成本升高。刘若华等[13-14]采用油酸钠与脂肪酸甲 酯磺酸钠、油酸钠和十二烷基琥珀酰胺这两种组合捕 收剂浮选锂辉石,利用其表面的不均匀性及不同活性 质点间的差异,对于锂辉石浮选均获得了较单一捕收 剂更好的效果, 增强了药剂的捕收性能。已有研究表 明,采用组合捕收剂,既能发挥药剂之间的协同作用, 又可降低药剂的用量[15-16]。然而,关于锂辉石矿浮选 捕收剂研究的报道主要集中于提高捕收剂的捕收能 力,以及锂辉石实际矿浮选应用等方面。在同时提高 捕收剂的选择性和捕收能力,查明组合药剂与矿物间 的作用机理等方面仍有待深入探讨。为此,本文考察 了十二烷基磺酸钠等多种不同类型捕收剂对锂辉石等 矿物浮选行为及实际矿石浮选指标的影响,发现油酸 与十二胺的组合捕收剂在单矿物及实际矿浮选试验中

收稿日期: 2019-03-28; 修订日期: 2019-09-02

通信作者: 王毓华, 教授, 博士; 电话: 13974818327; E-mail: wangyh@csu.edu.cn

**基金项目**:国家自然科学基金资助项目(51674290, 91962223);中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2019zzts698);山东省自然科学基金资助项目(ZR2016EEM19)

体现出较优的综合性能。进而结合 Zeta 电位、红外光 谱分析、吸附量测试和 Materials Studio6.0 分子动力学 模拟,探讨了混合捕收剂的作用机理。

## 1 实验

#### 1.1 试验原料

锂辉石、石英和长石纯矿物取自新疆可可托海稀 有金属矿,块矿经手选、破碎、陶瓷球磨机磨至粒级 为<0.104 mm。对得到的细粒产品经磁选除铁后,再 通过筛分分级得到 0.038~0.104 mm 和<0.038 mm 粒 级产品,分别用于浮选试验及分析检测。两种粒级的 锂辉石、石英和长石单矿物样品的物质组成和表面性 质相同,其中,0.038~0.104 mm 粒级样品的化学全元 素分析及锂辉石矿样 X 射线衍射分析结果分别见表 1 和图 1。结果表明,试验矿样纯度均达到 95%以上, 满足单矿物试验的要求。

实际矿石浮选试验所用的锂辉石矿样取自四川呷 基卡锂辉石矿,经破碎筛分后得到<3 mm 粒级原矿 样品。主要有用矿物为锂辉石,少量绿柱石和钽铌矿。 脉石矿物主要为钠长石、石英、白云母与黑云母,同 时存在少量的钾长石和绿泥石以及微量的磷灰石、锆 石、锰的氧化物、褐铁矿和粘土矿物等,原矿主要矿 物含量及组成见表 2。矿石中 Li<sub>2</sub>O 含量为 1.47%,其 多元素分析结果见表 3。

#### 表1 单矿物化学全元素分析

Tal	ble	1	Mul	ti-el	lement	ana	lysis	of	pure	minera	ls
-----	-----	---	-----	-------	--------	-----	-------	----	------	--------	----



图 1 锂辉石单矿物的 XRD 谱

## Fig. 1 XRD pattern of spodumene

#### 1.2 试剂和实验仪器

试验所用 HCl、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub>、十二烷 基磺酸钠、十二烷基硫酸钠均为分析纯、油酸(油酸与 氢氧化钠按摩尔比 1:1 皂化后使用)、731、环烷酸皂 为工业品,油酸与十二胺的混合捕收剂(以下简称"混 合捕收剂")按二者摩尔比 10:1 在实验室自行配制。 单矿物浮选试验及药剂作用机理研究所用水均为去离 子水(电阻率为 18.2 MΩ·cm),实际矿石浮选试验用水 为长沙生活用自来水。

仪器设备包括: PHS-3C 型精密 pH 计、JB50-D 型磁力搅拌器、JY2002 型电子天平、XFD 挂槽式浮

Minaral				М	ass fraction/	%			
Mineral	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$SiO_2$	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Spodumene	28.43	62.09	7.81	0.22	0.32	0.94	0.15	0.16	0.05
Feldspar	18.86	65.78	-	10.41	2.89	0.13	0.36	_	_
Quartz	1.01	98.28	_	0.11	0.14	0.13	0.37	_	0.13

表2 原矿矿物组成及含量

 Table 2
 Mineral constituents of spodumene ore (mass fraction, %)

Spodumene	Quartz	Muscovite	Biotite	Chlorite	Albite	k-feldspar	Other
17.15	24.54	14.05	9.17	1.71	28.23	1.65	3.5

#### 表3 锂辉石实际矿石化学多元素分析

Table 3	Multi-element ana	lysis o	f spodumene o	re (mass	fraction,	%)
---------	-------------------	---------	---------------	----------	-----------	----

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	$Fe_2O_3$	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S	С	BeO	Li <sub>2</sub> O	$Nb_2O_5$	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
14.43	73.29	2.01	1.37	0.21	0.13	2.32	3.81	0.096	0.35	0.01	1.47	0.011	0.009

选机、740-FTIR 型红外光谱仪、JS94H 型微电泳仪、 TOC-L CPH/CN 型总有机碳分析仪、Smart-Q15 型去 离子纯水机。

#### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 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 1890 r/min。每次称取 3.0 g 单矿物放入 40 mL 浮选槽中,加入适量去离子水,调浆 2 min,再用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值 2 min 后,加入捕收剂,随后搅 拌 2 min、浮选 3 min 后,将泡沫产品和槽内产品过滤、烘干、称量并计算矿物回收率。

实际矿石浮选试验每次称取矿样 500 g,在球磨机 中加入 1000 g/t 碳酸钠,将矿样磨至细度为 0.074 mm 粒级占 70%,在浮选槽容积为 1.5 L 的 XFG 挂槽式浮 选机中,添加氢氧化钠 1200 g/t,搅拌 20 min;添加 40 g/t CaCl<sub>2</sub>并搅拌 3 min;再添加一定用量的捕收剂, 搅拌 5 min 后充气浮选,得到的泡沫产品和槽内产品 分别过滤、烘干、称量,制样送化验分析 Li<sub>2</sub>O 品位, 并计算各产品产率及 Li<sub>2</sub>O 回收率。

#### 1.3.2 Zeta 电位测试

用玛瑙研钵将矿样磨至粒径 5 μm 以下后进行 Zeta 电位测试。每次称取矿样 20 mg 置于 100 mL 烧 杯中,加入 40 mL 去离子水,用 HCl 或 NaOH 溶液调 节矿浆 pH 值,加入一定浓度捕收剂,用磁力搅拌器 搅拌 10 min,静置 5 min 后,测定并记录此时矿浆 pH 值。之后抽取上层清液注入电泳池,在 JS94H 型微电 泳仪上进行 ζ 电位测定,每个样品测量三次,取其平 均值。

#### 1.3.3 吸附量测试

每次取矿样 3 g 放入 40 mL 挂槽式浮选机中,加入适量去离子水,用 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值,加入一定量已知浓度的捕收剂,再加水至 40 mL。搅拌 2 min 后,将矿浆转移至塑料试管,放入高速离心机(6000 r/min, 20 min)离心分离 15 min 后,抽取上层清液,用总有机碳分析仪(TOC)测有机碳的浓度 c。采用式(1)计算捕收剂的吸附量。

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c) \times V}{1000 \times M \times 2} \tag{1}$$

式中: *Γ* 为吸附量; *c*<sub>0</sub>、*c*、*V* 分别为捕收剂原始浓度、 上清液中有机碳的浓度和矿浆的体积; *M* 为捕收剂分 子中碳的摩尔质量。去离子水中有机碳浓度为 0.25 mg/L, 计算时均减去该值。

1.3.4 红外光谱分析

用玛瑙研钵将矿样磨至粒径 5 μm 以下并置于烧

杯中,加入适量去离子水,用 HCl 或 NaOH 溶液调节 矿浆 pH 值,再加入一定浓度捕收剂,在磁力搅拌器 上搅拌 3 min,再用孔径为 0.22 μm 的微孔滤纸过滤, 用去离子水洗滤多次后真空干燥,得到的样品送红外 光谱检测。

#### 1.3.5 量子化学计算

量子化学计算在 Materials Studio 6.0 软件下的 CASTEP 模块中进行。首先对矿物晶体模型及药剂分 子结构进行优化,晶胞模型沿主要解理面(110)面剪切 得到矿物表面模型<sup>[17]</sup>,并对矿物表面模型进行能量优 化,对表层原子进行弛豫,将优化后的表面晶胞扩展 成2×2×1的超晶胞,真空层厚度设为50Å。对优化 好的矿物表面原子与药剂官能团原子之间的作用形式 进行模拟计算,构建矿物表面和药剂可能的作用模型, 并对不同作用模型体系的吸附能量进行计算分析,从 而判断药剂在矿物表面吸附的主要形式。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 单矿物的浮选试验

采用盐酸和氢氧化调节矿浆 pH,分别添加 200 mg/L 的油酸、731、环烷酸皂、十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠和混合捕收剂,锂辉石浮选回收率与矿浆 pH 的关系见图 2,由图 2 可知,在相同用量条件下,油酸及混合捕收剂在 pH 为 8~10 的碱性条件下对锂辉石的捕收能力明显优于其他捕收剂,锂辉石回收率最高分别能达到 79.1%和 84.4%,而其他 4 种捕收剂的最高回收率均未达到 50%。采用 200 mg/L 油酸与十二胺的混合捕收剂时,矿浆 pH 与锂辉石、长石和石英回收率的关系如图 3 所示。结果表明,在 pH 为 8~10



图 2 不同捕收剂时锂辉石浮选回收率与矿浆 pH 的关系 Fig. 2 Relationship between recovery of spodumene and pulp pH using different collectors



图 3 混合捕收剂对锂辉石、长石和石英浮选行为的影响 Fig. 3 Effect of mixed collector on flotation behaviours of spodumene, feldspar and quartz

的碱性条件下,锂辉石与长石、石英浮选回收率相差 近 70%,由此可见,采用混合捕收剂可能实现锂辉石 与长石和石英的浮选分离。

#### 2.2 实际矿石浮选试验

#### 2.2.1 捕收剂性能对比试验

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与NaOH在浮选过程中不只是pH 调整剂 和矿浆分散剂,通过矿浆强烈搅拌,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与NaOH 还能使锂辉石矿物表面产生选择性溶蚀,使捕收剂能 更好地与锂辉石矿物表面作用<sup>[18]</sup>。根据前期探索试验 结果及实践经验,确定磨矿细度为小于 0.075 mm 粒 级占 70%,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>用量 1000 g/t,NaOH 用量 1200 g/t, CaCl<sub>2</sub>用量 40 g/t,捕收剂用量 800 g/t 时,分别考察了 油酸、731、环烷酸皂、十二烷基磺酸钠、十二烷基硫 酸钠和混合捕收剂对锂辉石矿浮选指标的影响,试验 结果见图 4。

由图 4 可知,与图 2 和图 3 中的单矿物浮选试验 结果相同,十二烷基硫酸钠与十二烷基磺酸钠对锂辉 石基本没有选择性捕收作用,粗精矿 Li<sub>2</sub>O 品位与原矿 相当,且 Li<sub>2</sub>O 回收率极低。油酸的捕收能力较强, Li<sub>2</sub>O 回收率可达到 95%以上,然而粗精矿产率较大, Li<sub>2</sub>O 品位偏低。731 的选择性略优于油酸的,但捕收 能力相对较弱。环烷酸皂的捕收性和选择性均比油酸 差。综合比较捕收剂的选择性和捕收能力,油酸与十 二胺的混合捕收剂综合性能是最佳的。

#### 2.2.2 捕收剂用量试验

基于前面的试验结果,按照 1.3.1 节的实验条件, 考察了油酸和混合捕收剂在不同用量条件下的浮选效 果,试验结果见图 5。结果表明,随着油酸和混合捕 收剂用量增加,浮选精矿 Li<sub>2</sub>O 品位逐渐降低,回收率



图4 捕收剂对比试验结果

Fig. 4 Results of collector comparison tests



图 5 油酸和混合捕收剂不同用量试验结果

Fig. 5 Test results of different dosage of oleic acid and mixed collectors

则逐渐升高。当油酸用量低至 200 g/t 时,精矿 Li<sub>2</sub>O 回收率为 89.73%, Li<sub>2</sub>O 品位仅为 2.49%。混合捕收剂 在不同用量条件下的精矿 Li<sub>2</sub>O 品位均高于油酸的,在 用量为 80 0g/t 时, Li<sub>2</sub>O 品位为 3.25%, Li<sub>2</sub>O 回收率为 93.44%;降低用量至 400 g/t, Li<sub>2</sub>O 品位仅升高至 3.51%,但 Li<sub>2</sub>O 回收率明显降低。综合比较,油酸与 十二胺的混合捕收剂,在显著提高锂辉石精矿品位的 同时,仍可以保证较高的精矿 Li<sub>2</sub>O 回收率。

#### 2.3 混合捕收剂的作用机理研究

2.3.1 锂辉石表面动电位测定

锂辉石在去离子水、油酸(油酸与氢氧化钠按摩尔

比 1:1 皂化后使用)及混合捕收剂溶液中的表面动电位 测定结果见图 6,由图 6 可知,在 pH 为 2~3 条件下, 锂辉石在混合捕收剂溶液中的表面动电位高于其在去 离子水及油酸钠溶液中的表面动电位,这是因为矿物 表面吸附了带正电荷的十二胺阳离子。在 pH 大于 3 范围内,锂辉石矿物与混合捕收剂作用后的表面动电 位比其在去离子水中的表面动电位负值增大,但比其 在油酸钠溶液中的表面动电位负值略小,表明混合捕 收剂中的两种药剂组分在锂辉石表面都发生了吸附。

2.3.2 矿物表面吸附量测定

混合捕收剂溶液初始浓度为 6×10<sup>-4</sup> mol/L,采用 总有机碳分析仪(TOC)对捕收剂在矿物表面的吸附量 进行了测定,结果见图 7。由图 7 可知,相同 pH 条件



图 6 锂辉石在不同溶液体系中的表面动电位与溶液 pH 关系曲线

**Fig. 6** Relationship between zeta potential and pH of spodumene in different solution system



图 7 pH 对混合捕收剂在矿物表面吸附量的影响 Fig. 7 Effect of pH on adsorption quantity of mixed collector

on mineral surface

下混合捕收剂在锂辉石表面的吸附量均大于长石和石 英,且在 pH=8.7 附近时,捕收剂在三种矿物表面的 吸附量都达到最大。由此可见,油酸与十二胺混合捕 收剂在提高锂辉石可浮性的同时,兼具良好的选择性。 2.3.3 红外光谱分析

为了进一步分析混合捕收剂与矿物表面的作用形 式,分别对锂辉石、长石及石英与药剂作用前后样品 进行了红外光谱检测,结果分别见图8、图9及图10。 在混合捕收剂红外光谱图中, 2926.5 cm<sup>-1</sup> 和 2853.3 cm<sup>-1</sup> 处分别为一CH<sub>2</sub> 的不对称和对称伸缩振动吸收 峰, 1462.2 cm<sup>-1</sup>处为一CH<sub>3</sub>不对称弯曲振动吸收峰, 726.0 cm<sup>-1</sup>和 3008.7 cm<sup>-1</sup>对应—CH<sub>2</sub>面内摇摆振动吸 收峰和不饱合--CH 的对称伸缩振动吸收峰, 1709.7 cm<sup>-1</sup>处对应羧基—C—O伸缩振动吸收峰。在 1542.7  $cm^{-1}$ 处有对应—NH<sub>2</sub>的弯曲振动吸收峰, 1108.9 cm<sup>-1</sup> 处有一微弱峰对应 C-N 的伸缩振动吸收峰,这两处 谱峰与查阅的十二胺标准红外光谱中位置一致[19-21], 表明十二胺与油酸混合后其结构未发生改变。锂辉石 与混合捕收剂作用后在1542.7 cm<sup>-1</sup>处一NH<sub>2</sub>的弯曲振 动吸收峰处没有变化,表明在矿物表面吸附的胺仍以 分子状态存在,为物理吸附形式。在 2923.6  $cm^{-1}$  和 2855.8 cm<sup>-1</sup> 处分别为一CH<sub>2</sub>的不对称伸缩振动吸收峰 和一CH2的对称伸缩振动吸收峰, 3012.7 cm<sup>-1</sup>处对应 油酸中不饱合--CH 的对称伸缩振动吸收峰。1590.9 cm<sup>-1</sup>处存在羧基 COO<sup>-</sup>与锂辉石表面的铝离子结合后 的伸缩振动吸收峰,说明混合捕收剂中油酸与锂辉石 表面发生了化学吸附。长石与混合捕收剂作用后的红 外光谱图中未出现—NH<sub>2</sub>的特征峰,在 2921.6 cm<sup>-1</sup> 和 2855.8 cm<sup>-1</sup>处分别为一CH<sub>2</sub>的不对称伸缩振动吸收峰 和一CH2的对称伸缩振动吸收峰, 1585.2 cm<sup>-1</sup>处存在





Fig. 8 FT-IR spectra of spodumene before and after acted with mixed collectors



图 9 混合捕收剂与长石作用前后的红外光谱



羧基 COO<sup>-</sup>与长石表面的铝离子结合后的伸缩振动吸 收峰,说明混合捕收剂中油酸与长石表面发生了微弱 的化学吸附。在石英与混合捕收剂作用后的红外光谱 图中,在 2921.0 cm<sup>-1</sup>和 2855.4 cm<sup>-1</sup>处分别为一CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动吸收峰和一CH<sub>2</sub> 的对称伸缩振动吸 收峰,未出现羧基 COO<sup>-</sup>与胺基一NH<sub>2</sub> 特征峰,说明 混合捕收剂在石英表面仅发生了微弱的物理吸附。 2.3.4 混合捕收剂在锂辉石表面吸附状态分析

十二胺在混合捕收剂中所占比例很少, 红外光谱 分析已表明, 混合捕收剂中主要是油酸以离子形式与 矿物表面的金属离子发生化学吸附, 十二胺则是与矿 物表面发生物理吸附。已有研究表明, 破碎与磨矿作



图 10 混合捕收剂与石英作用前后的红外光谱

Fig. 10 FT-IR spectra of quartz before and after acted with mixed collectors

用下,锂辉石的主要解理面为(110)面,且(110)面有利 于油酸离子的吸附<sup>[22]</sup>,因此以锂辉石(110)面作为晶体 表面模型的构建对象,进行药剂分子在矿物表面吸附 状态的计算。通常捕收剂主要通过其官能团与矿物解 理面的活性位点进行结合,因此,初步构建了混合捕 收剂与锂辉石(110)面可能的5种作用模型,具体见图 11,其中,图 11(a)所示油酸离子吸附于锂辉石表面 Al 原子上,十二胺离子吸附于锂辉石表面O原子上; 图 11 (b)所示油酸离子和十二胺离子缔合,油酸头基 COO<sup>--</sup>吸附于锂辉石表面 Al 原子上;图 11 (c)所示油 酸离子吸附于锂辉石表面 Al 原子上,十二胺分子吸 附于 O 原子上;图 11 (d)所示油酸离子和十二胺分子



图 11 混合捕收剂在锂辉石(110)表面可能的作用模型(粉色—Al;紫色—Li;红色—O;黄色—Si;灰色—C;白色—H;蓝 色—N)

**Fig. 11** Typical interaction model of mixed collectors adsorbing on spodumene (110) surface (Pink—Al; Violet—Li; Red—O; Yellow—Si; Grey—C; White—H; Blue—N): (a) Model A; (b) Model B; (c) Model C; (d) Model D; (e) Model E

缔合,油酸头基 COO<sup>-</sup>吸附于锂辉石表面 Al 原子上; 图 11(e)所示油酸分子与油酸离子缔合,油酸头基 COO<sup>-</sup>吸附于锂辉石表面 Al 原子上。

基于第一性原理对上述 5 种作用模型在锂辉石 (110)面的吸附能进行了计算,结果见图 12。由图 12 可知,5 种不同作用模型中,混合捕收剂与锂辉石(110) 面作用后得到的吸附能均为负值,表明混合捕收剂与 锂辉石表面作用后,体系的能量降低,药剂在矿物表 面的吸附过程能自发进行。通常,作用能的负值越大, 体系越稳定,表明药剂越容易在矿物表面吸附。混合 捕收剂的 5 种作用模型中,模型 B 在锂辉石(110)面吸 附能的负值最大,表明油酸离子和十二胺离子缔合, 油酸头基 COO<sup>-</sup>吸附于锂辉石表面 Al 原子的作用方式 最稳定,即油酸离子和十二胺离子/分子相缔合,再与 锂辉石矿物表面作用是主要的作用形式。其次是模型 E,即油酸分子和油酸离子缔合,油酸头基 COO<sup>-</sup>吸附 于锂辉石表面 Al 原子上也是相对稳定的作用形式。



图 12 混合捕收剂在锂辉石(110)表面吸附能

**Fig. 12** Adsorption energy of mixed collector on spodumene (110) surface

## 3 结论

1)单矿物及实际矿石试验结果表明,十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、油酸、731、环烷酸皂,以及油酸与十二胺的混合捕收剂中,混合捕收剂对锂辉石矿浮选的综合性能优于其他5种捕收剂,在碱性条件下能获得最佳的浮选效果和指标。

2) 动电位与吸附量测试表明,混合捕收剂中油酸和十二胺在锂辉石表面均发生了吸附,改变了锂辉石矿物表面电性,且混合捕收剂在锂辉石表面的吸附量大于长石和石英。红外光谱分析结果表明,混合捕收剂在锂辉石及长石表面主要是以油酸离子与矿物表面

Al 活性位点结合的化学吸附作用为主,而在石英表面 仅发生微弱的物理吸附。

3) 混合捕收剂与锂辉石(110)面作用的量子化学 计算结果表明,混合捕收剂在锂辉石(110)表面主要以 油酸离子分别与十二胺离子(或分子)和油酸分子的缔 合形态存在,并通过油酸的头基 COO<sup>-</sup>与锂辉石表面 Al 原子形成化学吸附。

#### REFERENCES

- [1] 纪志永, 焦朋朋, 袁俊生, 王 阳. 锂资源的开发利用现 状与发展分析[J]. 轻金属, 2013(5): 1-5.
  JI Zhi-yong, JIAO Peng-peng, YUAN Jun-sheng, WANG Yang. The exploitation and utilization of lithium resources and its development[J]. Light metals, 2013(5): 1-5.
- [2] 李金林,刘 丹,王伊杰,文书明,夏 节. 锂辉石浮选 机理研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(8): 2400-2406.
  LI Jin-lin, LIU Dan, WANG Yi-jie, WEN Shu-ming, XIA Jie. Review about flotation mechanism on spodumene[J].
  Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(8): 2400-2406.
- [3] 于福顺, 王毓华. 锂辉石矿浮选理论与实践[M]. 长沙: 中 南大学出版社, 2015: 65-80.

YU Fu-shun, WANG Yu-hua. Theory and practice of spodumene ore flotation[M]. Changsha: Central South University Press, 2015: 65–80.

 [4] 彭文革,罗光华,李广梅.世界锂资源概况及开发现状[J]. 江西化工,2017(3): 8-12.
 PENG Wen-ge, LUO Guang-hua, LI Guang-mei. Overview

of the world's lithium resources and development status[J]. Jiangxi Chemical Journal, 2017(3): 8–12.

- [5] 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.
- [6] 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.

[7] 徐龙华,田 佳,董发勤,巫候琴,王 振,王进明. 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 Long-hua, TIAN Jia, DONG Fa-qin, WU Hou-qin, WANG Zhen, WANG Jin-ming. Surface crystal chemistry and anisotropy of spodumene flotation with sodium oleate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(10): 2214–2221.

[8] 杨 敏,杨晓军.四川某低品位锂辉石矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2015(1): 18-21.

YANG Min, YANG Xiao-jun. Experimental research on befeficiation for a low-grade spodumene in sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(1): 18-21.

- [9] 范新斌. 锂辉石浮选中高效浮选剂的联合使用[J]. 新疆有 色金属, 2012, 35(3): 69-70.
   FAN Xin-bin. Combined use of high-efficiency flotation agent in spodumene flotation[J]. Non-ferrous Metals of Xinjiang, 2012, 35(3): 69-70.
- [10] 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-Mu. The mechanism and surface chemical analysis of new collector act with spodumene[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [11] 何建璋. 新型捕收剂在锂铍浮选中的应用[J]. 新疆有色金属, 2009, 32(2): 37-38.
  HE Jian-zhang. The utilization of new collector in the flotation of lithium and beryllium[J]. Non-ferrous Metals of
- Xinjiang, 2009(2): 37-38.
  [12] 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): 11-13.
  WANG Yu-hua. Experimental on the flotation of spodumene using new-type collectors[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2002(5): 11-13.
- [13] 刘若华,孙 伟,冯 木,梅 志,金 娇. 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 Ruo-hua, SUN Wei, FENG Mu, MEI Zhi, JIN Jiao. Mechanism on flotation of spodumene with combined collector[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(3): 612-617.
- [14] 刘若华,孙 伟,冯 木,梅 志,金 娇.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 Ruo-hua, SUN Wei, FENG Mu, MEI Zhi, JIN Jiao. Mechanism on the flotation of spodumene with new collectors[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(2): 87–90, 98.

[15] 巫侯琴,方 帅,徐龙华,田 佳,陈海焱.伟晶岩型锂
 辉石矿石浮选药剂及工艺研究现状[J].金属矿山,2018(7):
 1-6.

WU Hou-qin, FANG Shuai, XU Long-hua, TIAN Jia,CHEN
Hai-yan. Research situation of pegmatite spodumene
flotation reagents and process[J]. Metal Mine, 2018(7): 1–6.

[16] 杨沁红,蒋 吴,纪 婉,谢佳辉,高 雅.季铵盐与辛醇组合捕收剂浮选云母的机理[J].中国有色金属学报, 2018,28(9):1900-1907.

YANG Qin-hong, JIANG Hao, JI Wan, XIE Jia-hui, GAO Yao. Mechanism of flotation of muscovite using mixed quaternary ammonium salt/octanol collectors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(9): 1900–1907.

- [17] KRAUSE J T. Internal friction of twinned spodumene[J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(9): 4472.
- [18] 于福顺. 锂辉石与绿柱石浮选分离工艺及机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005: 1-68.
  YU Fu-shun. Study on the process and mechanism of flotation separation between spodumene and beryl[D]. Changsha: Central South University, 2005: 1-68.
- [19] SEGALL M D, SHAH R, PICKARD C J. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials[J]. Physical Review B, 1996, 54(23): 16317–16320.
- [20] VIDYADHAR A, HANUMANTHA R K. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldsparquartz flotation system[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 306(2): 195–204.
- [21] KOU J, TAO D, XU G. A study of adsorption of dodecylamine on quartz surface using quartz crystal microbalance with dissipation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 368(1/3): 75–83.
- [22] ZHU Guang-li, WANG Yu-hua, LIU Xiao-wen, YU Fu-shun, LU Dong-fang. The cleavage and surface properties of wet and dry ground spodumene and their flotation behavior[J]. Applied Surface Science, 2015, 357(6): 333–339.

# Application and interaction mechanism of mixed collector in flotation of spodumene

LUO Liu<sup>1</sup>, WANG Yu-hua<sup>1</sup>, ZHU Guang-li<sup>1</sup>, YU Fu-shun<sup>2</sup>, GAO Dan-xiao<sup>1</sup>, LU Dong-fang<sup>1</sup>, ZHENG Xia-yu<sup>1</sup>

 (1. School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, Changsha 410083, China;
 2. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**Abstract:** The flotation behaviors of pure minerals such as spodumene, feldspar and quartz, and the effects on flotation index of spodumene ore were studied by flotation test using sodium dodecyl sulfate, sodium dodecyl sulfonate, oleic acid, 731, naphthenic acid soap, and mixed collector of oleic acid and dodecylamine as collector. Furthermore, the interaction mechanisms of the mixed collector were investigated by the measurement of Zeta potential, infrared spectrum analysis, adsorption amount measurement and quantum chemical calculation. The results indicate that the mixed collector of oleic acid and dodecylamine has the characteristics of good collection and selectivity and achieved flotation separation of spodumene from feldspar and quartz under alkaline conditions. The adsorption amount of mixed collector on spodumene is larger than it on feldspar and quartz. Oleic acid is mainly chemisorbed on mineral surface while the adsorption of dodecylamine on mineral surface is physical adsorption. Oleic acid ions exist in association form with dodecylamine ions (or molecules) and oleic acid molecules respectively. The head group COO<sup>-</sup> of oleic acid reacts with Al atoms on the surface of spodumene.

Key words: spodumene; mixed collector; flotation; ionic-molecular association; interaction mechanism

Foundation item: Projects(51674290, 91962223) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2019zzts698) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University; Project(ZR2016EEM19) supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China

Received date: 2019-03-28; Accepted date: 2019-09-02

Corresponding author: WANG Yu-hua; Tel: +86-13974818327; E-mail: wangyh@csu.edu.cn

(编辑 王 超)