



金属阳离子在锂辉石浮选中的活化行为及作用机理

于福顺^{1,2}, 孙永峰¹, 蒋 曼¹, 徐国栋¹, 王建磊², 李 军², 安峰文²

(1. 山东理工大学 资源与环境工程学院, 淄博 255000;

2. 山东华特磁电科技股份有限公司 磁电工程技术中心, 临朐 262600)

摘 要: 在油酸浮选锂辉石体系中分别加入 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子, 通过单矿物浮选试验、金属离子吸附量检测、金属离子水解组份浓度计算、矿物表面动电位测试、红外光谱检测以及量子化学模拟计算研究 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子对锂辉石浮选的活化行为和作用机理。结果表明: Ca^{2+} 离子的最佳活化区间为 pH 大于 12 的强碱性条件, Al^{3+} 离子的最佳活化 pH 为 6.47, 而 Fe^{3+} 离子的最佳活化 pH 为 7.25; 在这些 pH 区间内, 锂辉石浮选回收率和金属离子吸附量均达到最大值。在锂辉石浮选过程中起活化作用的有效组份为它们分别对应的氢氧化物沉淀。 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子可使锂辉石表面动电位向正值方向显著偏移; Ca^{2+} 离子在锂辉石表面双电层的外层发生静电吸附, Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子在锂辉石表面双电层的内层发生特性吸附。钙原子与锂辉石矿物表面吸附后形成的 Ca—O 键的键强较小, 以离子键为主; 铁原子与矿物表面形成 Fe—O 化学键的键强较大, 含有一定的共价键组份; 而铝原子与矿物表面吸附后形成的 Al—O 键的键长、键强等参数介于钙、铁的参数之间。油酸在 Ca^{2+} 活化后的锂辉石表面发生了化学吸附和少量的物理吸附, 而在 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 活化后的锂辉石表面发生了较为强烈的化学吸附。

关键词: 金属阳离子; 活化作用; 锂辉石浮选; 水解溶液化学

文章编号: 1004-0609(2021)-01-0203-08

中图分类号: TD913

文献标志码: A

引文格式: 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36509

YU Fu-shun, SUN Yong-feng, JIANG Man, et al. Activation behavior and mechanism of metallic cations in spodumene flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 203–210. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36509

在氧化矿浮选过程中, 体系中存在的金属阳离子通常对矿物浮选起着重要的活化作用: 例如石英表面无阳离子质点, 在无外来活化的条件下, 石英在阴离子捕收剂作用下的浮游性几乎为 0, 而被 Ca^{2+} 离子活化后的石英非常容易被脂肪酸类捕收剂所捕收^[1-2]; 破碎后的锡石表面具有 Sn 金属质点, 以苯甲羟肟酸为捕收剂仅可实现锡石的少量上浮, 而当锡石被溶液中的 Fe^{3+} 离子活化后, 浮选回收率可大幅度上升^[3]。研究金属离子在各类矿物浮选过程中的活化行为和作用机理具有十分重要的意义。

近些年来, 有很多科研人员对这一课题开展了大量的研究工作, 取得了较多的研究成果。人们对金属离子对矿物的活化机理提出了各自的观点: FUERSTENAU 等^[4]和 COOKE^[5]、DONG 等^[6]、FENG 等^[7]和 MENG 等^[8]认为矿物表面吸附的金属离子第一羟基络合物是对矿物起活化作用的主要组份; 从金瑶等^[2]、王淀佐等^[9]、张波等^[10]和陈俐全等^[11]认为金属离子形成氢氧化物沉淀, 并吸附在矿物表面上是矿物受到活化的原因; 而陈彦等^[12]、印万忠等^[13]、沙惠雨等^[14]归纳出金属离子的活化形

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016EEM19, ZR2018BEE015)

收稿日期: 2019-11-04; 修订日期: 2020-06-10

通信作者: 孙永峰, 副教授, 博士; 电话: 0533-2789058; E-mail: sdzbsyf@sina.com

式与金属离子所带电荷和大小有关,对于高电价、小半径的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 来说,它们的有效活化组份是氢氧化物沉淀,而对低电价、大半径的 Ca^{2+} 来说,它的有效活化组份是羟基络合物。最近, TANG 等^[15]、WANG 等^[16]、CAO 等^[17] 和孙伟等^[18] 提出金属离子与捕收剂发生反应生成金属-有机配合物并吸附到矿物表面是矿物受到活化的作用机理。

本文以锂辉石为研究对象,考察了钙、铝、铁离子在锂辉石浮选过程中的活化行为,并对其作用机理进行了分析。

1 实验

1.1 试样及药剂

1.1.1 单矿物制备

试验所用锂辉石矿样取自新疆可可托海稀有金属矿,将大块的锂辉石晶体用铁锤锤碎后进行手工挑选。挑选出纯度较高的锂辉石矿样用带有刚玉衬板的颚式破碎机碎至 5 mm 左右,再用陶瓷球磨机磨细并过筛。将粒径小于 0.104 mm 筛下细粒级产品用场强为 2.0 T 的高梯度磁选机进行多次选别,以去除表面受铁污染的矿样。磁选后表面纯净的矿样用 0.038 mm 标准筛筛分分级,得到粒径为 0.038~0.104 mm 和粒径小于 0.038 mm 两个粒级产品,分别用超纯水多次洗涤,并过滤、低温烘干,得到用于单矿物浮选试验和各种检测用锂辉石矿样。

化学分析结果表明,制得的锂辉石单矿物 Li_2O 品位为 7.81%,而锂辉石($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)的 Li_2O 理论品位 8.07%,锂辉石矿样的 XRD 谱如图 1 所示,从化学分析结果和 XRD 谱结果可以得出所用锂辉石矿样具有很高的纯度。

1.1.2 试验用水及药剂

试验用水为电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水,试验中用到的浮选药剂有氢氧化钠、盐酸、氯化钙、氯化铝、氯化铁、油酸,均为分析纯规格。分别将上述药剂配成一定浓度的水溶液使用,其中油酸需加入适量氢氧化钠皂化后溶解使用。

1.2 试验方法

1.2.1 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验在 XFG 型挂槽浮选机上进行,浮选槽容积为 40 mL。浮选试验时,每次称取 2 g

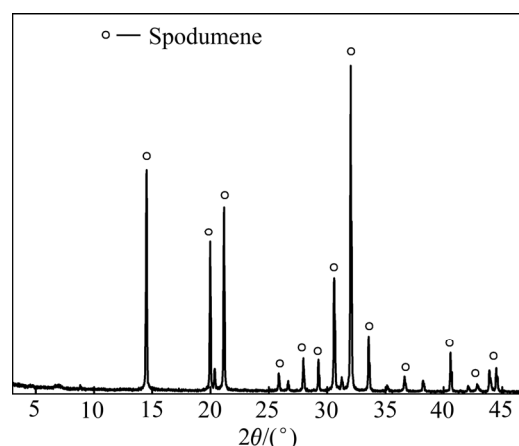


图 1 锂辉石矿样 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of spodumene sample

单矿物试样放入浮选槽中,加入适量超纯水,调浆 2 min 后,用盐酸或氢氧化钠溶液调节矿浆 pH 值,搅拌 2 min,根据试验需要依次加入一定用量的活化剂、捕收剂,并分别搅拌 2 min,定容至 40 mL 刻度线处,测定并记录浮选前矿浆 pH 值。插入档板并开始浮选刮泡,浮选时间为 3 min。浮选结束后,将泡沫产品和槽内产品分别过滤、烘干并称取质量,以计算单矿物的浮选回收率。

1.2.2 吸附量检测

40 mL 挂槽式浮选机中加入固定浓度与用量的金属离子溶液,用 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值后加入 2 g 锂辉石,记录此时矿浆 pH 值。搅拌 2 min,用高速离心机对矿浆进行离心处理。将上层清液用原子吸收分光光度计检测金属离子含量。矿物表面对金属离子吸附能力的强弱可用吸附沉淀率(ρ_{AP})来表征,其定义如下式所示:

$$\rho_{\text{AP}} = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为金属离子的初始浓度; c 为测得的滤液中金属离子的浓度。 ρ_{AP} 值越大,表明矿物表面对金属离子的吸附能力越强。

1.2.3 矿物表面动电位测试

将制得粒径小于 0.038 mm 粒级矿样用玛瑙研钵进一步磨至粒径小于 5 μm 后用于 Zeta 电位测试。测试中每次称取矿样 0.02 g 置于烧杯中,加入超纯水后用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值,根据测试需要加入固定用量的金属离子溶液,用磁力搅拌器搅拌 10 min 后,静置 5 min,测定并记录此时矿浆 pH 值。抽取上层悬浮液置入电泳池,在 JS94H 型微电

泳仪上进行 ζ 电位测量,每个试验平行测量三次,取其平均值。

1.2.4 红外光谱检测

将适量用玛瑙研钵磨至小于 $2\ \mu\text{m}$ 的矿样置入烧杯,加入超纯水,用 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值,再加入一定浓度的药剂,在磁力搅拌器上搅拌 3 min,然后用孔径为 $0.22\ \mu\text{m}$ 的微孔滤纸进行过滤,过滤后的矿样用超纯水淋滤多次后送真空干燥。将干燥后的样品送红外光谱检测。

1.2.5 量子化学计算

量子化学计算采用 Materials Studio5.5 软件下的 CASTEP 模块进行,首先对矿物晶体及药剂分子结构进行优化,选取最优的截断能和交换相关泛函,获得矿物晶体电子结构性质,然后截取矿物表面进行原子层数和真空层厚度优化,选取最优化矿物表面。将优化好的矿物表面和药剂分子进行吸附模拟计算,从而得到吸附前后矿物表面和药剂分子的态密度、表面能、Mulliken 布居分布等一系列量子化学性质。分析这些量子化学性质的变化,从而在原子及电子层面上分析、判断矿物与药剂之间的作用机理。

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

试验以 $6\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 用量的油酸为捕收剂,考察了锂辉石在没有金属阳离子活化及分别受到 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子活化时,不同 pH 条件下锂辉石的浮选回收率,浮选过程中 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子用量均为试验得出的最佳用量,其作用浓度分别为 6×10^{-2} 、 5×10^{-4} 和 $4\times 10^{-5}\text{ mol/L}$,其试验结果如图 2 所示。

分析图中数据可知,以油酸为捕收剂,锂辉石在不受活化的条件下具有一定的可浮性,浮选回收率最高处所对应的 pH 为 8.2 左右,这是由于在这一 pH 条件下,油酸水解产物中的油酸分子-离子缔合物占优势组份,这种缔合物的疏水性强于油酸离子,亲固性强于油酸分子,因此,对锂辉石具有更强的捕收性能^[19]。 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子对锂辉石浮选都具有较强的活化能力,活化后的锂辉石浮选回收率都有了很大程度的提高。但三种离子起活化作

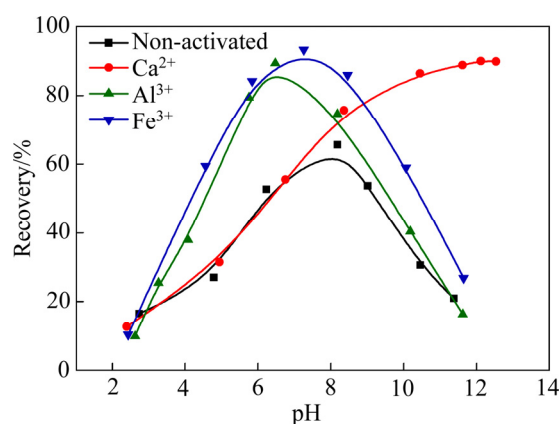


图2 不同活化条件下 pH 对锂辉石浮选回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH on recovery of spodumene under diverse activated circumstances

用的 pH 区间并不相同: Ca^{2+} 离子的最佳活化 pH 区间为强碱性,只有当 $\text{pH}>12$ 以上时,锂辉石浮选回收率才能达到最高值; Al^{3+} 离子的最佳活化 pH 区间为弱酸性,当 $\text{pH}=6.47$ 时,锂辉石浮选回收率达到最大值,并在 $\text{pH}>8$ 之后回收率迅速下降; Fe^{3+} 离子的最佳活化 pH 区间为中性,当 $\text{pH}=7.25$ 时,锂辉石浮选回收率达到最大值,当 $\text{pH}>10$ 时,锂辉石回收率显著下降。

2.2 金属离子吸附量检测

不同 pH 条件下 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 金属离子在锂辉石矿物表面吸附沉淀率如图 3 所示。试验中 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 金属离子初始浓度分别为 6×10^{-2} 、 4×10^{-5} 和 $5\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 。

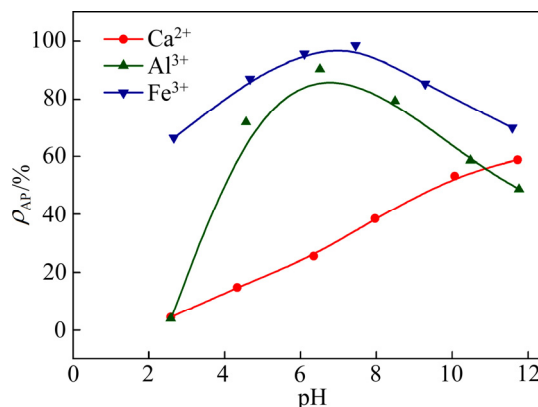


图3 不同 pH 条件下金属离子在矿物表面吸附沉淀率

Fig. 3 Adsorption precipitation of metallic ions on spodumene surface under different pH conditions

由图中数据可知,在 pH 为 2~12 区间内,锂辉石对 Ca^{2+} 离子的吸附能力随 pH 值的增大而增大, pH 值越高,越有利于 Ca^{2+} 离子在矿物表面的吸附;在 pH 为 6~8 区间内,锂辉石对 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子的吸附能力最强,酸性或碱性 pH 条件都不利于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子在矿物表面的吸附。 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 金属离子在锂辉石矿物表面的吸附规律与锂辉石浮选活化规律相符。

2.3 金属离子水解溶液化学

金属离子在溶液中发生水解反应,生成各种羟基络合物或氢氧化物沉淀,不同 pH 条件下对应的羟基络合物或氢氧化物沉淀的优势组份不同,通过溶液水解平衡式计算,可得到不同 pH 条件下,各金属离子水解组份的浓度^[20]。经计算得到初始浓度分别为 6×10^{-2} 、 5×10^{-4} 和 4×10^{-5} mol/L 的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 水解组份图,如图 4 所示。

由前述锂辉石单矿物浮选试验结果可知: Ca^{2+} 离子对锂辉石活化能力最强的 pH 区间是 $\text{pH} > 12$ 的强碱性条件; Al^{3+} 离子的最佳活化 pH 区间为 $\text{pH} = 6.47$ 左右; Fe^{3+} 离子在 $\text{pH} = 7.25$ 左右的中性 pH 区间活化效果最好。分别对照 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 水解组份图可以得出:在这三个 pH 区间内 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的优势水解组份分别为氢氧化钙、氢氧化铝及氢氧化铁的沉淀物。由此可以得出, Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 在锂辉石浮选中起活化作用的水解产物为它们分别对应的氢氧化物沉淀。本文得到的金属离子活化机理与王淀佐和胡岳华的观点一致^[9,20]。

2.4 矿物表面动电位测试

试验测得锂辉石分别在超纯水、 6×10^{-2} mol/L 的 CaCl_2 溶液、 5×10^{-4} mol/L 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液以及 4×10^{-5} mol/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中的表面动电位随 pH 变化曲线,试验结果如图 5 所示。

分析图中数据可知:1) 锂辉石在超纯水中表面动电位随着 pH 的增大而不断减小,测得的锂辉石表面零电点 PZC 为 2.83,当 pH 值小于矿物零电点时,矿物表面荷正电;当 pH 值大于矿物零电点时,矿物表面荷负电。2) 经 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子作用后,锂辉石矿物表面动电位均向正值方向偏移,表明金属离子在三种矿物表面均发生了吸附。锂辉石与 Ca^{2+} 离子作用后,PZC 没有发生变化,表明 Ca^{2+}

离子在矿物表面双电层的外层发生吸附,这是一种由静电作用引起的物理吸附。而锂辉石与 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 离子作用后,PZC 发生了显著变化,表明 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子可在矿物表面双电层的内层发生吸附,这种吸附属于特性吸附^[21-22]。3) 在碱性 pH 区间内,锂辉石经 Ca^{2+} 离子作用后,表面动电位向正值方向有显著偏移,而且 pH 值越高,表面动电位向

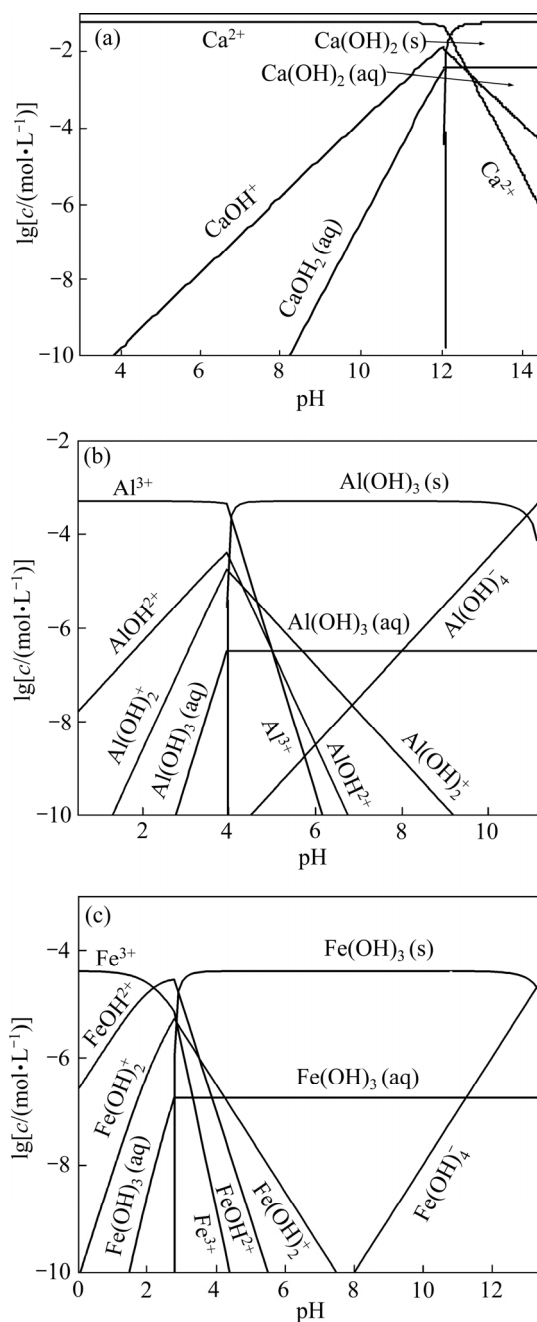


图4 不同初始浓度金属离子水解组份浓度与 pH 的关系
Fig. 4 Relationship between pH and metal ions hydrolyzing species at different initial metal ions concentrations: (a) 6×10^{-2} mol/L Ca^{2+} ; (b) 5×10^{-4} mol/L Al^{3+} ; (c) 4×10^{-5} mol/L Fe^{3+}

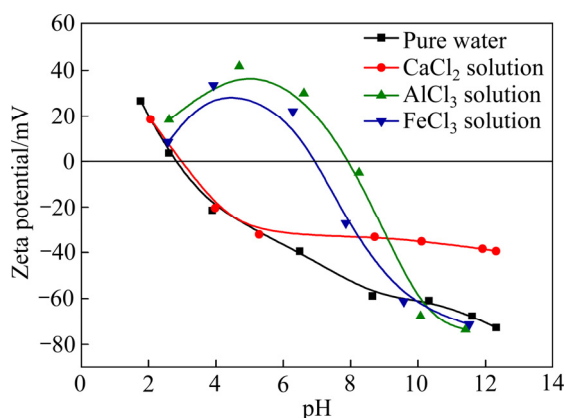


图5 锂辉石在不同溶液中表面动电位与溶液pH的关系
Fig. 5 Relationship between pH and surface zeta-potential of spodumene under various solution conditions

正值偏移的程度越大, 对照 Ca^{2+} 离子水解组份图, 可以得出: pH 越高, Ca^{2+} 离子水解形成的羟基络合物带有的羟基数量越多, 越有利于 Ca^{2+} 在矿物表面的吸附。锂辉石与 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 离子作用后, 在 pH 为 4~6 区间内, 矿物表面动电位向正值方向有大幅偏移, 并在这一区间内形成了动电位正值高峰, 对照金属离子水解组份图, 可以得出: 与 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 离子作用后的锂辉石在 pH 为 4~6 区间内形成的动电位正值高峰与这两种离子分别水解得到的羟基络合物及氢氧化物沉淀密切相关。4) 与 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 离子作用后的锂辉石 PZC 由原来的 2.83 分别变成了 8.01 和 6.92, 这两个数值分别与氢氧化铝固体、氢氧化铁固体的理论 PZC 接近^[9], 进一步说明在此 pH 条件下, 锂辉石矿物表面生成了氢氧化铝沉淀或氢氧化铁沉淀。当 pH 进一步增大时, 氢氧化铝沉淀或氢氧化铁沉淀进一步与水中的 OH^- 络合, 形成四羟基络阴离子, 因此矿物表面动电位迅速下降。

2.5 红外光谱分析

图6中曲线a、b、c、d、e分别为锂辉石、与油酸作用后的锂辉石、先经 Ca^{2+} 活化再与油酸作用后的锂辉石、先经 Al^{3+} 活化再与油酸作用后的锂辉石、先经 Fe^{3+} 活化再与油酸作用后的锂辉石红外光谱图。

在锂辉石与油酸作用后的红外光谱图中, 2923.6 cm^{-1} 、 2855.8 cm^{-1} 处出现的峰分别为油酸分

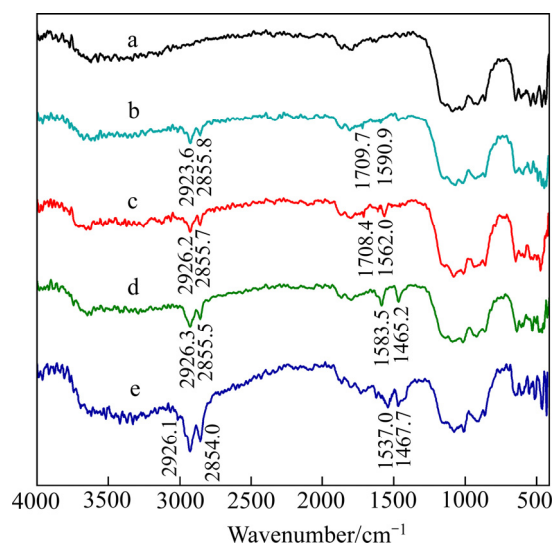


图6 锂辉石在不同活化条件下与油酸作用前后的漫反射红外光谱

Fig. 6 DRIFT-IR spectra of spodumene before and after reacted with oleic acid under different activated conditions

子中亚甲基— CH_2 的不对称及对称伸缩振动吸收峰, 1709.7 cm^{-1} 处峰为油酸分子中的 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰, 1590.9 cm^{-1} 处出现的微弱峰为羧基 COO^- 与矿物表面的金属离子结合后的伸缩振动吸收峰, 说明油酸在未活化的锂辉石表面发生的吸附以物理吸附为主, 同时有少量的化学吸附。

经 Ca^{2+} 活化后再与油酸作用后的锂辉石红外光谱图中, 2926.2 cm^{-1} 、 2855.7 cm^{-1} 处出现的峰分别为— CH_2 的不对称及对称伸缩振动吸收峰, 1562.0 cm^{-1} 处的峰对应于油酸中的羧基— COO^- 与矿物表面的钙离子结合后的伸缩振动吸收峰, 同时在 1708.4 cm^{-1} 处仍有微弱的油酸分子— $\text{C}=\text{O}$ 特征峰, 说明油酸在 Ca^{2+} 活化后的锂辉石表面发生了化学吸附和少量的分子吸附。

经 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 活化后再与油酸作用后的锂辉石红外光谱图中, 2926.3 cm^{-1} 、 2926.1 cm^{-1} 、 2855.5 cm^{-1} 、 2854.0 cm^{-1} 处出现的峰分别对应于油酸中— CH_2 的不对称及对称伸缩振动吸收峰, 1583.5 cm^{-1} 和 1583.5 cm^{-1} 处的峰对应于油酸中的羧基— COO^- 与矿物表面的铝或铁离子结合后的伸缩振动吸收峰, 1465.2 cm^{-1} 和 1467.7 cm^{-1} 处的峰对应于油酸中甲基— CH_3 不对称弯曲振动吸收峰。红外光谱图表明油酸在 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 活化后的锂辉石表面发生了较为强列的化学吸附。

2.6 量子化学模拟

采用 Materials Studio 软件, 对 Ca、Al、Fe 原子在锂辉石(110)面的吸附行为进行了模拟计算。计算结果表明, 当金属原子吸附在锂辉石表面两个非桥氧 O1 和 O2 之间所形成的空位时, 吸附能最低, 表明金属原子在这个位置时形成的体系最稳定。

表 1 所列为 Ca、Al、Fe 原子在锂辉石矿物表面发生吸附后, 分别与矿物表面的氧原子形成的化学键布居分布值及键长。通过两个原子之间成键的布居分布, 可以判断成键的类型及强弱。键的布居分布数值在-1 至 1 之间; 1 代表纯共价键, 0 代表纯离子键, 数值小于 0 代表反键, 说明没有成键作用; 布居分布数位于 0 至 1 之间, 说明这个键既有共价键成份, 又有离子键成分, 数值越靠近 1, 则共价键成份越多, 形成的键就越稳定。

表 1 金属原子与锂辉石矿物表面吸附后成键的布居分布值及键长

Table 1 Bond population and bond length of metal atom with oxygen on spodumene surface

Bond	Population distribution value	Bond length/nm
Ca—O1	0.09	0.2053
Ca—O2	0.02	0.2337
Al—O1	0.15	0.1746
Al—O2	0.02	0.2591
Fe—O1	0.25	0.1822
Fe—O2	0.17	0.1941

从表中数据可以看出, 钙原子与锂辉石矿物表面吸附后形成的 Ca—O1 和 Ca—O2 键的布居分布值分别为 0.09 和 0.02, 数值很小, 表明钙原子与锂辉石矿物表面结合主要靠静电吸附, 所形成的键以离子键为主; Fe—O1 和 Fe—O2 键的布居分布值分别为 0.25 和 0.17, 比 Ca—O 键的布居分布值要大, 表明吸附后铁原子与矿物表面形成的化学键中有一定的共价键组份; 而铝原子与矿物表面吸附后形成的 Al—O 键的布居分布值分别为 0.15 和 0.02, 表明铝原子与矿物表面形成的化学键中既有一定的共价键组份, 又有一定的离子键组份。钙原子在锂辉石表面的吸附, 与锂辉石中的两个氧形成的 Ca—O 键键长分别为 0.2053 nm 和 0.2337 nm, 铝原

子与锂辉石中的两个氧形成的 Al—O 键键长分别为 0.1746 nm 和 0.2591 nm, 铁原子与锂辉石中的两个氧形成的 Fe—O 键键长分别为 0.1822 nm 和 0.1941 nm, 由于两个原子之间的键长越大, 则键强越小, 以两个键的平均键长为依据, 可以推断出与锂辉石表面吸附强度由大到小依次为 Fe、Al、Ca。

通过 Materials Studio 软件还可以计算出不同吸附质在矿物表面的吸附能。吸附能可按式(2)进行计算^[23]:

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{adsorbent}} \quad (2)$$

式中: ΔE 为吸附能; E_{complex} 表示吸附质在矿物表面吸附后体系的总能量; E_{slab} 表示吸附前矿物表面总能量; $E_{\text{adsorbent}}$ 表示吸附前吸附质的总能量。

吸附能计算结果表明, 钙原子、铝原子和铁原子在锂辉石矿物表面的吸附能分别为-187.14、-226.63 和-369.00 kJ/mol。吸附能负值越大, 表明吸附越容易发生, 吸附后所形成的体系也越稳定。比较上述数据可以得出, 铁原子最容易吸附在锂辉石矿物表面, 其次为铝原子, 钙原子与锂辉石矿物表面的吸附作用最弱。

3 结论

1) Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子均可有效活化油酸浮选体系中锂辉石的浮选, 但最佳活化 pH 区间不尽相同, 对照金属离子在不同 pH 条件下的水解组份图可以得出: Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 在锂辉石浮选过程中起活化作用的有效组份为它们分别对应的氢氧化物沉淀。

2) 锂辉石表面吸附 Ca^{2+} 离子后, 零电点没有发生改变, 表明 Ca^{2+} 离子在锂辉石表面双电层的外层发生了静电吸附; 吸附到锂辉石表面的 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 离子强烈地改变了矿物零电点, 表明 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子在锂辉石表面双电层的内层发生了特性吸附。

3) 红外光谱检测表明油酸在 Ca^{2+} 活化后的锂辉石表面发生了化学吸附和少量的物理吸附, 而在 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 活化后的锂辉石表面发生了较为强烈的化学吸附。

4) 量子化学模拟计算表明: 钙原子与锂辉石矿物表面吸附后形成的 Ca—O 键的键强较弱, 以离子键为主; 铁原子与矿物表面形成 Fe—O 化学键的键

强较强,含有一定的共价键组份;而铝原子与矿物表面吸附后形成的Al—O键的键长、键强等参数介于钙、铁的参数之间。

REFERENCES

- [1] 郭文达,朱一民,韩跃新,等. 钙离子对脂肪酸类捕收剂浮选石英的影响机理[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(3): 409–415.
GUO Wen-da, ZHU Yi-min, HAN Yue-xin, et al. Effects and activation mechanism of calcium ion on the flotation of quartz with fatty acid collector[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2018, 39(3): 409–415.
- [2] 从金瑶,王维清,林一明,等. 油酸钠体系下钙离子活化石英浮选机理研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(6): 77–79.
CONG Jin-yao, WANF Wei-qing, LIN Yi-ming, et al. Flotation mechanism of calcium ion activation quartz in system of sodium oleate[J]. Non-Metallic Mines, 2018, 41(6): 77–79.
- [3] TIAN Meng-jie, LIU Run-qing, GAO Zhi-yong, et al. Activation mechanism of Fe(III) ions in cassiterite flotation with benzohydroxamic acid collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 31–37.
- [4] FUERSTENAU M C, HAN K N. Metal-surfactant precipitation and adsorption in froth flotation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 256(1): 175–182.
- [5] COOKE S R. The flotation of quartz using calcium ion as an activator[J]. Trans AIME, 1949, 184: 306–309.
- [6] DONG Liu-yang, JIAO Fen, QIN Wen-qing, et al. Activation effect of lead ions on scheelite flotation: Adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 209: 955–963.
- [7] FENG Qi-cheng, ZHAO Wen-juan, WEN Shu-ming, et al. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 178: 193–199.
- [8] MENG Qing-you, YUAN Zhi-tao, YU Li, et al. Study on the activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using benzyl hydroxamic acid as collector[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 62: 209–216.
- [9] 王淀佐,胡岳华. 氢氧化物表面沉淀在石英浮选中的作用[J]. 中南矿冶学院学报, 1990, 21(3): 248–253.
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. The investigation of role of surface precipitation of meta hydroxide in flotation of quartz[J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1990, 21(3): 248–253.
- [10] 张波,李解,张雪峰,等. Cu^{2+} , Fe^{3+} 对萤石浮选的活化作用机制[J]. 稀有金属, 2016, 40(9): 963–968.
ZHANG Bo, LI Jie, ZHANG Xue-feng, et al. Activation and mechanism of Cu^{2+} and Fe^{3+} in flotation system of fluorite ore[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(9): 963–968.
- [11] 陈俐全,张凌燕,陈志强,等. 铝离子对油酸钠浮选石英的影响及作用机理[J]. 金属矿山, 2018, 499(1): 120–124.
CHEN Li-quan, ZHANG Ling-yan, CHEN Zhi-qiang, et al. Effect and mechanism of aluminum ion on quartz flotation in the system of sodium oleate[J]. Metal Mine, 2018, 499(1): 120–124.
- [12] 陈苒,陈万雄,孙中溪. 金属离子活化石英的判据及规律[J]. 金属矿山, 1982(6): 30–33.
CHEN Jin, CHEN Wan-xiong, SUN Zhong-xi. Criterion and law of metal ion activated quartz[J]. Metal Mine, 1982(6): 30–33.
- [13] 印万忠,孙传尧. 硅酸盐矿物浮选原理研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2001(3): 17–22.
YIN Wan-zhong, SUN Chuan-yao. Review on research status on flotation principles of silicate minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2001(3): 17–22.
- [14] 沙惠雨,刘长淼,方霖,等. 常见金属阳离子对黑云母浮选行为影响研究[J]. 金属矿山, 2017, 487(1): 94–98.
SHA Hui-yu, LIU Chang-miao, FANG Lin, et al. Effect of metallic cations on floatability performance of pure biotite[J]. Metal Mine, 2017, 487(1): 94–98.
- [15] TIAN Meng-jie, GAO Zhi-yong, SUN Wei, et al. Activation role of lead ions in benzohydroxamic acid flotation of oxide minerals: New perspective and new practice[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 529: 150–160.
- [16] WANG Ji-zhen, MAO Yong, CHENG Ya-zhi, et al. Effect of Pb(II) on the flotation behavior of scheelite using sodium oleate as collector[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 161–167.
- [17] CAO Miao, GAO Yu-de, BU Hao, et al. Study on the mechanism and application of rutile flotation with benzohydroxamic acid[J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 275–280.
- [18] 孙伟,王若林,胡岳华,等. 矿物浮选过程中铅离子的活化作用及新理论[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(2): 91–98.

- SUN Wei, WANG Ruo-lin, HU Yue-hua, et al. Activation and new theory of lead ion in minerals flotation process[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2018(2): 91–98.
- [19] YU Fu-shun, WANG Yu-hua, ZHANG Lei, et al. Role of oleic acid ionic-molecular complexes in the flotation of spodumene[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 7–12.
- [20] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988: 32–37.
- WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 32–37.
- [21] FUERSTENAU D W, PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2005, 114/115: 9–26.
- [22] YU F S, WANG Y H, WANG J M, et al. Investigation on different behavior and mechanism of Ca^{2+} , Fe^{3+} adsorption on spodumene surface[J]. Physicochem Probl Miner Process, 2014, 50(2): 535–550.
- [23] CAO Qin-bo, CHEN Xiu-min, FENG Qi-cheng, et al. Activation mechanism of lead ion in the flotation of stibnite[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 173–182.

Activation behavior and mechanism of metallic cations in spodumene flotation

YU Fu-shun^{1,2}, SUN Yong-feng¹, JIANG Man¹, XU Guo-dong¹, WANG Jian-lei², LI Jun², AN Feng-wen²

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

2. Magnetoelectric Engineering Technical Center,

Shandong Huate Magnetoelectricity Science and Technology Ltd., Linqu 262600, China)

Abstract: Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ions were added as activator into spodumene flotation system using collector of oleic acid. The activation performance and mechanism of Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ions on spodumene flotation were investigated by single mineral flotation experiments, metal ion adsorption detection, calculation of solution chemistry of metal ions, zeta potential measurements, infrared spectroscopy analysis and quantum chemical simulation calculation. The results show that the optimum activation range of Ca^{2+} is in strong alkaline condition with pH greater than 12, the optimum activation pH of Al^{3+} is 6.47, and the optimum activation pH of Fe^{3+} is 7.25. Within these pH ranges, the recovery of spodumene flotation and the adsorption capacity of metal ions reach the maximum value. The dominant active components are hydroxide precipitation of Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ions accordingly. The ions can make the surface potential of spodumene shift significantly to the positive direction. Ca^{2+} ions are adsorbed on the outer layer of the electric double layer on the surface of spodumene by electrostatic adsorption, while Al^{3+} and Fe^{3+} ions are adsorbed on the inner layer of the electric double layer by specific adsorption. Ca—O bonds formed by the adsorption of calcium atoms on the surface of spodumene minerals are weak, mainly in the form of ion bonds. The bond strength of Fe—O bonds is strong and contained certain covalent bond components, while the bond length and bond strength of Al—O bonds formed by adsorption of Al atom on mineral surface are between those of Ca and Fe. It is chemical and faint physical reaction by which oleic acid is adsorbed on the Ca^{2+} activating spodumene surface, and the strong chemical adsorption occurs on the surface of spodumene activated by Al^{3+} and Fe^{3+} .

Key words: metallic cations; activation behavior; spodumene flotation; hydrolysis solution chemistry

Foundation item: Projects(ZR2016EEM19, ZR2018BEE015) supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China

Received date: 2019-11-04; **Accepted date:** 2020-06-10

Corresponding author: SUN Yong-feng; Tel: +86-533-2789058; E-mail: sdzbsyf@sina.com

(编辑 李艳红)