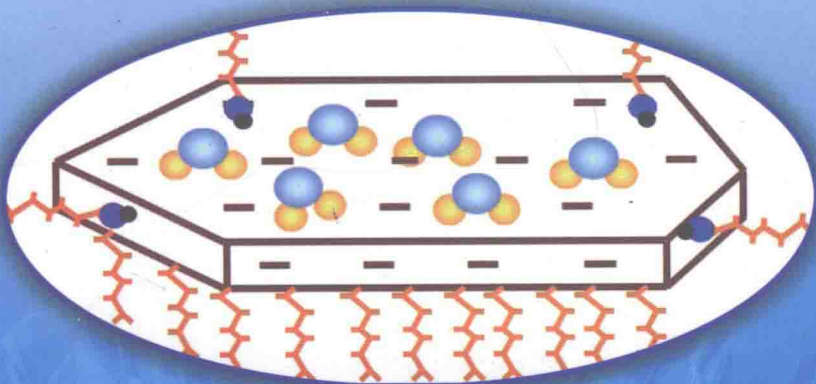



# 伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体 各向异性及其浮选应用

WEIJINGYANXING LÜGUISUANYAN KUANGWUJINGTI  
GEXIANG YIXING JIQI FUXUAN YINGYONG

徐龙华 胡岳华 董发勤 孙伟 著



 冶金工业出版社  
www.cnmp.com.cn

# 伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体 各向异性及其浮选应用

徐龙华 胡岳华 董发勤 孙伟 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2017

## 内 容 提 要

本书针对锂辉石与云母、长石等伟晶岩型铝硅酸盐矿物的浮选分离困难问题,从晶体化学和界面化学方面系统阐述了伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体表面各向异性与浮选行为的关系。重点介绍了矿物与油酸钠作用各向异性在浮选分离中的应用、高效阴阳离子组合捕收剂与铝硅酸盐矿物的界面作用。基于理论研究成果,开发出“阶段磨矿阶段选别-组合捕收剂强化浮选分离”的选别工艺综合回收云母、锂辉石和长石的技术。

本书适合选矿行业,特别是从事浮选理论、浮选晶体化学、浮选界面化学等领域的生产技术人员、研究人员,以及高校师生参考和使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体各向异性及其浮选应用/徐龙华等著. —北京:冶金工业出版社, 2017. 7

ISBN 978-7-5024-7476-8

I. ①伟… II. ①徐… III. ①铝硅酸盐—矿物晶体—浮游选矿 IV. ①TD923

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017) 第 098923 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 常国平 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 禹蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7476-8

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷  
2017 年 7 月第 1 版, 2017 年 7 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 10.25 印张; 201 千字; 154 页

45.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 前 言

伟晶岩被称作是稀有金属之家、宝石之库。与伟晶岩有关的稀有金属矿产很多，包括锂、铍、铌、钽、锡等重要战略稀有金属。其中的锂作为能源金属，广泛应用于计算机、数码相机、手机、新能源汽车等数码或移动产品的电池中。由于目前我国的高锂镁比卤水提锂技术还未达到工业化生产的水平，现有锂原料主要来自伟晶岩型锂辉石。我国锂辉石资源十分丰富，但开采量只占全球总产量的5%。中国的锂电池生产企业似乎正在重复着钢铁企业曾经走过的路：守着丰富的矿产资源，却又严重依赖进口。导致这种局面的原因主要是受矿石性质复杂、开发难度大等因素制约，锂辉石矿加工成本一直居高不下，综合经济效益较差，资源优势尚未转化为经济优势。为了满足国内对锂的需求，减少锂资源的对外依存，我们应当对锂辉石矿选矿技术进行创新和突破。四川康定甲基卡、马尔康地区的锂铍矿和新疆可可托海的锂矿等为著名的伟晶岩矿脉。伟晶岩型锂辉石矿浮选体系，主要实现锂辉石与云母、长石等铝硅酸盐矿物的浮选分离。对于伟晶岩型铝硅酸盐矿物浮选体系，由于上述主要矿物的表面活性质点均为  $Al^{3+}$ ，表面性质差异性小，可浮性相近，与浮选药剂作用的选择性差，一直是矿物加工领域的世界性难题，所以研究伟晶岩型铝硅酸盐矿物的浮选分离具有重要的理论和实践意义。

本书针对伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体结构复杂、表面化学性质相似、与药剂作用选择性差的特点，以矿物晶体结构特征为切入点，从分子-原子微观尺度开展伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体表面化学性质（矿物的化学键性质、断裂键性质、润湿性、表面电性等）的各向异性研

究；基于矿物晶体表面与油酸钠作用的各向异性，揭示不同粒度伟晶岩型铝硅酸盐矿物的浮选行为差异性机制，以期指导选择性磨矿；利用阴阳离子组合捕收剂来强化浮选分离伟晶岩铝硅酸矿物，并系统研究阴阳离子组合捕收剂与伟晶岩铝硅酸矿物的界面作用；基于理论研究成果，开发出川西伟晶岩型锂辉石矿“阶段磨矿阶段选别-组合捕收剂强化浮选分离”的选别工艺综合回收云母、锂辉石和长石的技术。本研究对解决我国复杂伟晶岩型锂辉石矿的浮选分离技术难题，进一步提高我国锂等稀有金属资源的保障程度和综合利用率，都有重要的理论意义和实际指导价值。同时在一定程度上可以丰富浮选晶体化学和浮选界面化学理论，为其他难选硅酸盐矿物的浮选分离提供理论参考和借鉴。

本书的研究工作获得了国家自然科学基金（51674207、51304162）和矿物加工科学与技术国家重点实验室开放课题（BGRIMM-KJSKL-2016-03）的资助，在此表示感谢。感谢中南大学资源加工与生物工程学院、蒋昊副教授、高志勇副教授等给予实验方法和数据分析的指导。中国地质科学院矿产综合利用研究所的杨耀辉博士、曾小波高级工程师及邓伟博士在原矿工艺矿物学研究及实际矿石选别过程中给予很多帮助和指导，在此表示衷心的感谢。西南科技大学环境与资源学院的刘璟教授、王振博士、王进明博士、张海阳博士和谭道永博士等人提出的很好的意见，同时研究生田佳同学也做了大量实验工作，一并表示感谢。

由于作者知识水平所限，难免存在不妥之处，敬请广大读者批评、指正。



2016. 11

# 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 伟晶岩型锂辉石矿资源概述 .....	1
1.2 伟晶岩型锂辉石矿浮选研究现状 .....	3
1.3 铝硅酸盐矿物晶体化学与可浮性关系概述 .....	4
1.4 铝硅酸盐矿物晶体化学性质的各向异性 .....	6
1.5 铝硅酸盐矿物与药剂作用的各向异性 .....	8
1.6 组合捕收剂浮选矿物的作用机理概述 .....	9
1.6.1 表面活性剂复配的基本性质 .....	10
1.6.2 组合捕收剂浮选矿物的作用机理研究 .....	11
1.7 组合捕收剂在矿物浮选中的应用 .....	13
1.7.1 脂肪酸类捕收剂与阳离子捕收剂的组合使用 .....	13
1.7.2 脂肪酸类捕收剂与其他阴离子捕收剂的组合使用 .....	14
1.7.3 脂肪酸类捕收剂与螯合捕收剂的组合使用 .....	14
1.7.4 脂肪酸类捕收剂与非离子型表面活性剂的组合使用 .....	14
参考文献 .....	15
2 铝硅酸盐矿物浮选晶体化学基础 .....	23
2.1 矿物晶体的定义 .....	23
2.2 矿物晶体的性质 .....	24
2.2.1 自限性 .....	24
2.2.2 均一性 .....	25
2.2.3 各向异性 .....	25
2.2.4 对称性 .....	26
2.2.5 内能最小性 .....	26
2.2.6 稳定性 .....	27
2.3 晶体的分类 .....	27
2.4 单形和聚形 .....	29
2.4.1 单形的定义 .....	29
2.4.2 结晶单形与几何单形 .....	29

2.4.3	单形的分类 .....	32
2.4.4	聚形 .....	34
2.5	晶体定向和晶面符号 .....	34
2.5.1	晶体定向和晶体常数 .....	34
2.5.2	晶面符号 .....	36
2.6	矿物的解理 .....	38
2.6.1	矿物的价键类型 .....	38
2.6.2	矿物的解理、裂开和端口 .....	39
2.6.3	矿物的断裂面 .....	40
2.7	铝硅酸盐矿物晶体化学基本原理 .....	42
2.7.1	鲍林规则 .....	42
2.7.2	铝硅酸盐矿物的分类 .....	46
2.7.3	Al 和 O 在铝硅酸盐矿物中的作用 .....	53
	参考文献 .....	54
<b>3</b>	<b>伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体结构的各向异性</b> .....	<b>56</b>
3.1	伟晶岩型铝硅酸盐矿物的晶体结构 .....	56
3.1.1	锂辉石的晶体结构 .....	56
3.1.2	长石的晶体结构 .....	58
3.1.3	白云母的晶体结构 .....	60
3.2	伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体结构中化学键特征 .....	62
3.2.1	化学键特征的理论计算 .....	62
3.2.2	伟晶岩型铝硅酸盐矿物碎磨后表面特性预测分析 .....	64
3.3	伟晶岩型铝硅酸盐矿物各晶面的表面能计算 .....	65
3.4	伟晶岩型铝硅酸盐矿物断裂键的各向异性 .....	68
3.4.1	锂辉石晶体断裂键的各向异性 .....	69
3.4.2	钠长石晶体断裂键的各向异性 .....	72
3.5	伟晶岩型铝硅酸盐矿物表面润湿性的各向异性 .....	74
3.6	伟晶岩型铝硅酸盐矿物表面电性的各向异性 .....	78
3.7	本章小结 .....	80
	参考文献 .....	81
<b>4</b>	<b>油酸钠与伟晶岩型铝硅酸盐矿物表面作用的各向异性</b> .....	<b>83</b>
4.1	单矿物试样的制备 .....	83
4.2	实验试剂和仪器 .....	85

4.3 实验方法	87
4.3.1 浮选试验	87
4.3.2 Zeta 电位的测定	87
4.3.3 红外光谱分析	88
4.3.4 扫描电镜分析 (SEM)	88
4.3.5 吸附量的测定	88
4.3.6 X 射线光电子能谱分析	89
4.3.7 荧光光谱分析	89
4.3.8 分子动力学模拟	90
4.4 全粒级伟晶岩型铝硅酸盐矿物在油酸钠作用下的浮选行为	90
4.5 不同粒级伟晶岩型铝硅酸盐矿物在油酸钠体系作用下的浮选行为	92
4.5.1 不同粒级锂辉石的浮选行为	93
4.5.2 不同粒级钠长石的浮选行为	94
4.6 油酸钠在伟晶岩型铝硅酸盐矿物表面的吸附机理研究	95
4.6.1 动电位研究	95
4.6.2 红外光谱分析	97
4.7 油酸钠与伟晶岩型铝硅酸盐矿物作用的分子动力学模拟	98
4.7.1 铝硅酸盐矿物晶体及药剂分子建模及优化	98
4.7.2 矿物表面-浮选剂相互作用的吸附能	100
4.7.3 油酸钠在锂辉石表面的吸附构型	102
4.8 油酸钠作用后伟晶岩型铝硅酸盐矿物表面润湿性的各向异性	104
4.9 油酸钠在不同粒级伟晶岩型铝硅酸盐矿物表面的吸附行为	105
4.10 不同粒级矿物浮选行为差异性的机理	107
4.10.1 不同粒级矿物解理面性质与其浮选行为差异性	107
4.10.2 不同粒级矿物解理面性质与其浮选行为差异性的表面分析	110
4.11 基于伟晶岩型铝硅酸盐矿物晶体表面各向异性的选择性磨矿初探	112
4.12 本章小结	114
参考文献	115
5 阴阳离子组合捕收剂与伟晶岩型铝硅酸盐矿物的界面作用	117
5.1 阴阳离子组合捕收剂的表面性质	117
5.1.1 组合捕收剂的表面张力与浓度的关系	117
5.1.2 组合捕收剂的微极性分析	119
5.2 阴阳离子组合捕收剂在气-液界面上的协同作用	120



5.3 阴阳离子组合捕收剂浮选伟晶岩型铝硅酸盐矿物 .....	121
5.3.1 阴阳离子组合捕收剂浮选分离白云母 .....	121
5.3.2 阴阳离子组合捕收剂浮选分离锂辉石与钠长石 .....	123
5.4 阴阳离子组合捕收剂与锂辉石和钠长石选择性作用机理 .....	125
5.4.1 组合捕收剂的浮选溶液化学 .....	125
5.4.2 组合捕收剂对锂辉石和钠长石表面电位的影响 .....	126
5.4.3 组合捕收剂在锂辉石和钠长石表面吸附产物分析 .....	128
5.5 阴阳离子组合捕收剂在白云母-水界面上的组装协同作用 .....	129
5.5.1 组合捕收剂对矿物表面润湿性的影响 .....	129
5.5.2 组合捕收剂对矿物表面电荷的影响 .....	131
5.5.3 组合捕收剂在矿物表面的吸附行为 .....	132
5.5.4 组合捕收剂与矿物表面相互作用能的模拟计算 .....	133
5.6 本章小结 .....	133
参考文献 .....	135
<b>6 川西伟晶岩型锂辉石矿强化浮选分离工艺试验研究 .....</b>	<b>137</b>
6.1 川西伟晶岩型锂辉石矿工艺矿物学特性 .....	137
6.1.1 矿石的化学成分 .....	137
6.1.2 矿石的矿物成分 .....	138
6.1.3 矿石中主要矿物的工艺特征 .....	139
6.1.4 分析影响锂辉石回收的矿物学因素 .....	143
6.2 选择性磨矿试验 .....	143
6.2.1 钢球配比制度的理论计算确定 .....	143
6.2.2 磨矿时间的确定 .....	145
6.2.3 磨矿浓度的确定 .....	146
6.2.4 钢球充填率的确定 .....	147
6.3 锂辉石磨矿—浮选工艺流程方案对比 .....	148
6.3.1 连续磨矿—脱泥—浮选工艺试验 .....	148
6.3.2 一段磨矿—粗粒浮选云母—尾矿再磨—脱泥—浮选锂辉石 工艺试验 .....	149
6.3.3 一段磨矿—脱泥—浮选云母—锂辉石粗选—粗精矿再磨精选 工艺试验 .....	151
6.4 尾矿回收长石的选矿工艺流程试验 .....	152
6.5 本章小结 .....	154
参考文献 .....	154

# 1 绪 论

铝硅酸盐矿物是硅酸盐矿物中结构最复杂的一类矿物且种类繁多,在矿石中它有时以脉石的形式(长石等)存在,影响有用矿物的分离;有时又是用来提取稀有金属(锂、铍等)的主要原料和重要的工业原料。此外,随着矿山开发年限的增长和矿石综合利用率的提高,矿石中的有用矿物含量越来越低,铝硅酸盐矿物种类和共生关系也趋于复杂。因而基于矿物颗粒表面性质差异的分离工艺——浮选法对铝硅酸盐矿物的分离显得越来越重要。在伟晶岩锂辉石浮选体系中,主要是要实现有用矿物锂辉石与脉石矿物长石和云母等伟晶岩型铝硅酸盐矿物分离。这类铝硅酸盐矿物晶体结构复杂,结构单位层均由铝氧八面体和硅氧四面体组成,其表面化学性质相似,表面活性质点皆主要为 $Al^{3+}$ ,与传统脂肪酸类捕收剂作用的选择性差,致使浮选分离难度大,因此伟晶岩型铝硅酸盐矿物之间的浮选分离是当今矿物加工领域的难题之一。长期以来,针对铝硅酸盐矿物浮选,国内外开展了大量的研究工作,主要集中在铝硅酸盐矿物的晶体结构与表面特性之间关系以及捕收剂捕收性能的强化(组合用药)等方面。

## 1.1 伟晶岩型锂辉石矿资源概述

伟晶岩被称作是稀有金属之家、宝石之库。与伟晶岩有关的稀有金属矿产很多,包括锂、铍、铌、钽、锡等重要战略稀有金属<sup>[1,2]</sup>。K. A. 弗拉索夫根据花岗伟晶岩矿床中矿物的共生关系和结构特征,将伟晶岩矿床分为5个类型:文象和等粒型伟晶岩、块状型伟晶岩、完全分异型伟晶岩、稀有金属交代型伟晶岩、长石-锂辉石型伟晶岩。长石-锂辉石型伟晶岩主要由钠长石( $Na[AlSi_3O_8]$ )、锂辉石( $LiAl[Si_2O_6]$ )、石英( $SiO_2$ )、云母( $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ )和大量稀有金属元素矿物构成<sup>[3,4]</sup>。一般把锂辉石、云母和长石等矿物称为伟晶岩型铝硅酸盐矿物。其中,锂辉石和云母等是具有工业利用价值的铝硅酸盐矿物,长石等则是大部分金属以及非金属矿物的脉石矿物。

锂辉石,理论上含 $Li_2O$  8.03%、 $Al_2O_3$  27.4%、 $SiO_2$  64.6%,作为锂化学制品的主要原料,广泛应用于锂化工、玻璃、陶瓷行业,享有“工业味精”的美誉<sup>[5]</sup>。锂是一种重要的能源金属,1/4的锂用来储存能量,在原子能、宇航等热核反应中也有所应用,被称为“推动世界进步的能源金属”、“能源生命金属”、“21世纪新能源”,具有极高的战略价值,对社会的发展与进步具有重要作用<sup>[6]</sup>。

锂被称为“白色石油”，锂资源具有重要的战略价值，锂资源储备和提锂技术直接影响到国家的战略安全，在前美国总统奥巴马的能源战略里，已经把锂排在铀的前面。有一种说法，石油和稀土之后的下一个资源王者就是锂。虽然我国能源资源禀赋决定了煤炭消费比重很高，但在清洁环保大趋势下，需要有新的动能驱动经济社会发展。新能源是能源革命的重要突破口，大力发展以锂资源为基础的新能源，有利于我国突破资源瓶颈，转变发展方式，占领新一轮国际竞争的制高点<sup>[7,8]</sup>。当前，随着锂离子电池的广泛使用，锂原料的需求不断增加，我国金属锂的消费需求将以每年 25% 的速度快速增长，其生产规模会得到迅猛发展，锂矿石及锂盐面临着良好的市场机遇<sup>[9,10]</sup>。

目前世界上两种最主要的锂资源：一是来自盐湖里的氯化锂；二是伟晶岩中的锂辉石矿。据美国地质调查局 2016 年最新统计，世界已查明的锂资源量约为 4099 万吨，储量约为 1400 万吨<sup>[11]</sup>。从分布来看，主要分布在南美洲和亚洲（约 70%），重要富集地为南美洲“锂三角”（玻利维亚、阿根廷、智利）。我国探明的金属锂资源量为 510 万吨，储量 320 万吨，总储量居世界第二位，其中卤水锂盐占总储量的 79%。虽然拥有丰富的资源储量，但我国锂产品加工原料对外依存度很高。其中，进口锂矿石加工占比 66%；进口高浓度卤水加工占比 18%。以 2014 年锂辉石为例，进口量为 33 万吨，国内产量仅约 2 万吨，锂资源严重依赖进口<sup>[12]</sup>。

中国的锂电池生产企业似乎正在重复着钢铁企业曾经走过的路：守着丰富的矿产资源，却又严重依赖进口<sup>[13,14]</sup>。目前国外大多是采用低成本的卤水提锂，而我国储量丰富的卤水锂基本上没有得到工业规模利用，其主要原因是盐湖卤水中含镁较高， $Mg/Li$  一般大于 40（国外如智利阿塔卡马盐湖仅 6.47）<sup>[15,16]</sup>，镁锂难以分离。此外，我国盐湖地区自然条件恶劣，开发难度较大，投资盐田建设的费用高，锂产品产出率低，卤水提锂的工艺技术还未获得突破和完善<sup>[17]</sup>。这些问题严重阻碍了我国卤水提锂在实际生产中的大规模应用，2009 年我国盐湖卤水提取碳酸锂仅占当年全部碳酸锂产量的 25%，大部分仍然是从矿山锂资源中提取的锂精矿产品加工而成<sup>[18,19]</sup>，因此为满足国内对锂的需求，在卤水提锂还没有大规模生产时，矿石锂资源仍然是未来我国相当长一个时期内的重要提锂来源。

伟晶岩型锂辉石矿是最主要的有经济开发价值的锂矿资源。我国这种锂辉石矿资源储量较为丰富，分布较为集中，主要分布在四川、新疆、江西、湖南等 7 个省区，主要集中在四川和新疆地区。其中，四川省锂辉石矿储量占我国锂辉石矿总储量的 60% 以上，基本分布在四川甘孜藏族自治州、阿坝藏族羌族自治州两地<sup>[20]</sup>。我国主要伟晶岩型锂矿床有：四川甘孜州呷基卡锂铍矿、四川金川-马尔康可尔因锂铍矿、新疆富蕴可可托海锂铍钽铀矿、新疆富蕴柯鲁木特锂铍钽铀

矿、江西宜春钽铌锂矿、湖南临武香花铺尖峰山锂铌矿等<sup>[21]</sup>，见表 1-1。川西两州锂矿具备大规模开发的条件，但矿山自然环境恶劣，海拔高，基础设施配套差，开采难度大，尾矿处理难度大，环保问题对开发影响大。整体上我国锂矿受矿石性质（锂品位比较低以及嵌布粒度细等）、开发难度、选矿工艺等因素制约，锂辉石矿石加工成本一直居高不下，综合经济效益较差，资源优势尚未转化为经济优势<sup>[22]</sup>。

表 1-1 我国锂资源储量 (万吨)

产地	主要矿物	储量	基础储量	资源量	查明资源储量
四川	锂辉石	14.74	16.44	38.75	54.81
新疆	锂辉石	0.52	1.66	1.26	2.90
福建	锂辉石	—	—	0.20	0.20
山西	锂辉石	—	—	0.02	0.02
江西	锂云母	23.6	26.30	3.42	29.60
河南	锂云母	0.17	0.23	0.33	0.56
湖南	锂云母	0.06	0.09	16.72	16.66
湖北	地下卤水	—	—	50.54	50.54
青海	盐湖卤水	297.37	310.00		350.00
西藏	盐湖卤水	47.15	168.26		200.00
合计		383.61	522.98	111.24	705.29

## 1.2 伟晶岩型锂辉石矿浮选研究现状

目前，在锂辉石矿浮选的基础理论、分选工艺等多个方面都取得了一些成果，重点体现在锂辉石矿浮选药剂方面。根据国内外文献调研发现，伟晶岩型锂辉石矿有用矿物嵌布粒度粗，浮选工艺简单，基本上采用一次磨矿和一粗三精二扫的浮选作业就可达到指标。关于锂辉石反浮选的工艺研究较少，这可能与原矿中锂辉石含量及品位不高有关；在阴离子捕收剂正浮选研究方面，传统单一捕收剂难以满足锂辉石与其他脉石矿物的浮选分离，联合用药是新的方向发展；在新型捕收剂研究方面，主要集中在多基团的螯合捕收剂和两性捕收剂等方面。

目前锂辉石浮选主要为正浮选，在 NaOH 形成的高碱性介质（ $\text{pH} = 11 \sim 12$ ）中，再辅助添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、脂肪酸或皂盐作为捕收剂。控制好 NaOH 用量、搅拌时间等因素，使矿浆中的硅酸盐矿泥变为形成一定量的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。这些“自生水玻璃”本身就是一种无机调整剂，可提高锂辉石的选择性<sup>[23]</sup>。

在混合药剂方面，赵云等<sup>[24]</sup>采用氧化石蜡皂和妥尔油联合作捕收剂浮选江西某花岗伟晶岩锂辉石矿，得到了较好的指标，解决了回收率低的问题。孙蔚

等<sup>[25]</sup>采用氧化石蜡皂和环烷酸皂做混合捕收剂,对四川某地伟晶岩型锂辉石( $\text{Li}_2\text{O}$ 品位1.42%)进行了浮选试验研究,最终获得精矿 $\text{Li}_2\text{O}$ 品位6.04%,回收率85.88%的良好指标。刘宁江<sup>[26]</sup>针对新疆可可托海稀有矿V26、V38矿体锂辉石进行了浮选试验研究,采用强搅拌擦洗脱泥,在中性偏弱碱条件下用阳离子捕收剂配合起泡剂浮选云母,然后用碳酸钠、氢氧化钠组合调整剂调浆,使pH值为10.5~11.5,用氧化石蜡皂和环烷酸皂混合捕收剂浮选锂辉石,获得了5.65%~6.37%的锂辉石精矿,回收率为80.77%的良好指标。赵开乐<sup>[27]</sup>等在对锂辉石矿石工艺矿物学特征研究的基础上,采用预先沉降脱泥的方式和添加新型组合捕收剂SD-5,采用“一粗两扫三精”及中矿顺序返回的闭路流程,获得了 $\text{Li}_2\text{O}$ 品位为6.12%、回收率达86.01%锂辉石精矿。于福顺等<sup>[28]</sup>研制出阴阳离子组合捕收剂YAC应用于锂辉石的浮选,浮选效果明显优于油酸钠、氧化石蜡皂等阴离子捕收剂,并成功应用于工业生产;对于原矿 $\text{Li}_2\text{O}$ 品位为1.48%左右的锂辉石矿,获得 $\text{Li}_2\text{O}$ 品位为5.59%精矿,回收率可达85%以上。

在锂辉石浮选新药剂的开发方面,任文斌等<sup>[29]</sup>对新疆可可托海某锂辉石尾矿进行了再回收锂试验,采用羟肟酸代替原来的氧化石蜡皂做捕收剂,锂辉石精矿品位( $\text{Li}_2\text{O}$ )从2.30%提升到了5.80%。王毓华等<sup>[30]</sup>利用新型两性捕收剂YOA-15浮选锂辉石取得了较脂肪酸类捕收剂更好的效果。何建璋<sup>[31]</sup>采用YZB-17浮选锂辉石,试验也发现较氧化石蜡皂选择性更强,浮选指标明显提高。但这些药剂大多为选择性好的螯合捕收剂,其价格昂贵,导致生产成本高。

### 1.3 铝硅酸盐矿物晶体化学与可浮性关系概述

矿物晶体化学,是研究矿物晶体成分与晶体结构以及它们与矿物晶体物理化学性质之间关系的科学。伴随着矿物学、晶体学、固体物理学、物理化学、量子化学等学科发展以及X射线分析、电子扫描电镜、原子力显微镜以及分子动力学模拟等手段的飞速发展,矿物晶体结构的缺陷、矿物表面空间结构和原子配位情况等结构、矿物表面反应性等矿物表面物理化学性质研究越来越深入,矿物晶体化学已成为研究浮选理论的重要部分。

铝硅酸盐矿物的可浮性与矿物解理后表面暴露元素的数量、种类密切相关,而这直接取决于矿物的晶体结构及断裂特征<sup>[32]</sup>。不同结构类型铝硅酸盐矿物解理时Si—O键和Al—O键的断裂程度、 $\text{Al}^{3+}$ 对 $\text{Si}^{4+}$ 的替代程度及Al的配位方式、矿物的化学组成及矿物的解理程度等晶体化学特征的差异,导致矿物表面电性(包括零电点),暴露于矿物表面的阴阳离子的种类、性质和相对含量,表面多价金属阳离子对于阴离子的相对密度( $\sum \text{M}^{n+} / \sum \text{O}^{2-}$ ),表面金属阳离子的溶解度及表面键合羟基的能力等诸多表面特性的不同,从而对铝硅酸盐的浮选产生影响<sup>[33]</sup>。

Manser 和 Fuerstenau 等<sup>[34,35]</sup>对铝硅酸盐矿物晶体化学与可浮性关系做了系统总结。他们认为：铝硅酸盐矿物的表面性质直接取决于它的晶体化学，由此可确定表面断裂键的种类和强弱。铝硅酸盐矿物的解理一般都在阳离子，例如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$  等占优势的表面产生，而在  $[\text{SiO}_4]$  四面体中  $\text{Si}-\text{O}$  键很少断裂，故铝硅酸盐矿物表面一般都有很强的亲水性，由于金属阳离子的溶解，也使其零电点较其他矿物低。

孙传尧、印万忠对铝硅酸盐矿物晶体化学与可浮性关系进行了广泛深入的研究<sup>[36-38]</sup>。他们选择了能代表岛状、环状、单链、双链、层状、架状五种结构并且是同一矿体的几种铝硅酸盐矿物——铁铝石榴子石、绿柱石、锂辉石、锂云母、长石等作为研究对象，选择油酸钠、十二胺作捕收剂，分别探讨了当不加任何调整剂时矿物的可浮性与晶体化学关系；多价金属阳离子对硅酸盐矿物可浮性的影响与晶体化学的关系；无机阴离子调整剂对硅酸盐矿物可浮性的影响及晶体化学分析；有机抑制剂对硅酸盐矿物可浮性影响；不同颜色锂辉石可浮性差异及与晶体化学关系等问题。他们认为岛状结构铝硅酸盐矿物铁铝石榴子石、蓝晶石解理时  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  占优势， $\text{Si}-\text{O}$  键的断裂程度较低，故该类矿物解理后表面存在高价阳离子区，高价金属阳离子的相对密度（金属离子之和与氧原子和之比）均高于其他结构类型矿物，矿物在水溶液中零电点高，易于油酸钠在矿物表面的吸附；又由于  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  都易键合  $\text{OH}^-$ ，使矿物表面带负电，故也可用阳离子捕收剂十二胺获得很好的可浮性。环状铝硅酸盐矿物绿柱石解理时，有可能垂直环平面或沿上下环间断裂，因此  $\text{Be}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$  键能发生断裂， $\text{Si}-\text{O}$  键也有一定程度的断裂，故表面暴露金属阳离子  $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  及  $\text{Si}^{4+}$ ，金属阳离子键合  $\text{OH}^-$  而使矿物表面带负电。由于解理时部分环的破裂而使环之间  $\text{Na}^+$  暴露并溶于水中与  $\text{H}^+$  离子交换， $\text{H}^+$  吸附于矿物表面氧区而增加了矿物表面负电荷，而高价金属阳离子对阴离子相对密度不高，故与岛状结构矿物相比零电点低，用油酸钠作捕收剂时尽管可与表面部分金属离子作用而具有一定可浮性，但较岛状结构硅酸盐差；而用十二胺可获得较好可浮性。链状铝硅酸盐矿物锂辉石解理时  $\text{Li}-\text{O}$  键大量断裂， $\text{Al}-\text{O}$  键断裂相对较少， $\text{Si}-\text{O}$  键有少量断裂，解理后表面大量暴露  $\text{Li}^+$ ，少量  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 。表面  $\text{Li}^+$  易溶于水与  $\text{H}^+$  置换而使  $\text{H}^+$  吸附于氧区， $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  能键合水中  $\text{OH}^-$ ，金属离子与阴离子相对密度较小，故锂辉石零电点低、负电性很高，用阳离子捕收剂十二胺浮选可获得较好可浮性，而用阴离子捕收剂油酸钠浮选的可浮性差。层状结构矿物锂云母解理时沿层间断裂，故大半径的碱金属离子得到暴露，这些阳离子溶解于水后，与水中  $\text{H}^+$  发生交换，使  $\text{H}^+$  吸附于表面氧区。由于锂云母为片状构造，因此  $\text{H}^+$  可大面积吸附在矿物表面。由于  $\text{Al}$  对  $\text{Si}$  的取代，也必然使矿物表面带有更多的负电荷，因此该矿物零电点极低，用油酸钠浮选时锂云母完全不浮，用十二胺浮选时，在较宽 pH 值范围内

均可以完全回收。长石解理时, Si—O、Al—O 键断裂, 使  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  及补偿电荷的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  在矿物表面暴露,  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  易溶于水与  $\text{H}^+$  交换,  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  可键合  $\text{OH}^-$ , 可使表面带负电, 表面高价金属阳离子对于阴离子相对密度很小, 故易用十二胺浮选而难以用油酸钠浮选。

印万忠等<sup>[39]</sup>通过对高岭石和一水硬铝石的晶体结构分析以及通过化学键的理论计算, 结果发现一水硬铝石解理时大量 Al—O、Al—OH 键断裂,  $\text{Al}^{3+}$  在矿物表面大量暴露, 使矿物表面正电性强; 而高岭石解理时是层间氢键断裂, Al—O、Si—O 键难以发生断裂, 加之类质同象替换使其底面永久荷负电, 高岭石表面负电荷较强。因此矿物解理时 Al—O 键的断裂程度是影响一水硬铝石和高岭石可浮性差异的主要原因。张国范<sup>[40]</sup>通过计算一水硬铝石和高岭石矿物表面铝离子的前线轨道能量发现, 高岭石和一水硬铝石表面均存在  $\text{Al}^{3+}$ , 而且性质差异也不大, 这表明油酸钠都可以吸附这两种矿物, 导致正浮选铝土矿难度比较大。

崔吉让等<sup>[41]</sup>对高岭石和一水硬铝石的晶体结构和表面荷电性质进行了研究, 并对高岭石颗粒的分散、团聚行为进行了研究和理论计算, 认为高岭石的溶液特性、端面与底面荷电性质的差异以及底面的晶格取代, 是影响颗粒团聚和分散行为的重要影响因素。张晓萍等<sup>[42,43]</sup>则对微细粒高岭石与伊利石的疏水聚团机理进行了研究, 指出高岭石在碱性溶液中主要以分散的形式存在; 在酸性溶液中主要以“端面-底面”形式聚团; 并且季铵盐的加入, 能促进高岭石的疏水絮团。骆兆军等<sup>[44]</sup>根据经典的 DLVO 理论, 从颗粒间相互作用出发分析了微细粒一水硬铝石在高岭石、叶蜡石和伊利石矿物表面的黏附情况, 认为微细粒一水硬铝石与粗粒铝硅酸盐矿物颗粒间的范氏力作用总是表现为吸引; 而静电作用在酸性条件下为吸引, 碱性条件下为排斥; 总的结果为颗粒间在弱酸性条件下为吸引力, 由此引起一水硬铝石夹带上浮较严重, 若加入分散剂可使情况有所改善。

冯其明等<sup>[45]</sup>应用密度泛函-赝势的量子化学方法模拟了一水硬铝石及一水硬铝石的 (010) 面的原子和电子结构, 采用广义梯度近似 (GGA-PBE) 函数计算得到了一水硬铝石的晶格参数和原子分数坐标, 根据表面态密度、表面原子排布、表面原子的前线轨道计算得出, 一水硬铝石 (010) 面上没有 Al 原子暴露, 所以阳离子捕收剂不是与 Al 作用, 只可能是表面的 H 原子产生了氢键作用。

#### 1.4 铝硅酸盐矿物晶体化学性质的各向异性

同类型矿物的晶体习性不同, 沿着晶格的不同结晶方向和解理方向, 暴露出的表面原子和活性质点的排布和密度不同, 晶体的表面化学性质 (表面能、表面荷电性、润湿性和吸附性等) 也存在差异, 这种差异性称为矿物晶体表面物理化学性质的各向异性, 一般也简称为矿物晶体表面的各向异性<sup>[46]</sup>。关于高岭石、锂辉石、长石和云母等铝硅酸盐矿物晶体表面化学性质的研究, 国内外已有大量

报道。对铝硅酸盐矿物晶体化学这一课题有过较系统研究的代表性学者是 Fuerstenau、Manser、孙传尧和印万忠、贾木欣等。但其大多从矿物整体的晶体结构考虑，而从原子-分子微观角度对不同暴露晶面表面化学性质的各向异性研究相对还比较少。

近年来，随着计算机模拟和微观分析测试技术的成熟发展，矿物表面性质的各向异性研究已成为矿物加工及相关学科领域的研究热点。由化学键模型理论可知，矿物沿某一方向断裂之后，由于表面层原子朝外方向具有不饱和的价键，键能得不到补偿，使得表面质点较本体内质点具有额外的势能，称为表面能，热力学上称为表面自由能。矿物的表面自由能与矿物润湿性、吸附性和界面动力学特征具有直接的关系。因此，矿物表面自由能一直是矿物加工及相关学科领域的研究热点。但是，表面自由能的直接测定是一个世界难题。近年来，随着计算机技术的成熟发展，科研工作者可借助计算机模拟较为准确地计算矿物表面能。De Leeuw 等<sup>[47]</sup>模拟计算了镁橄榄石各个晶面的表面能，发现非极性的(010)面具有最小的表面能，是镁橄榄石最主要的解理面。这些研究发现，通过比较矿物晶体不同结晶方向的表面能差异，可预测并确定矿物最常见的解理面和暴露晶面，为深入研究矿物与药剂的作用机理及矿物的浮选分离行为提供参考。Moon 等<sup>[48]</sup>系统计算了锂辉石4个晶面的断裂键数，并分析了锂辉石的解理特性。计算表明，锂辉石各晶面单位面积( $\text{cm}^2$ )上断裂的离子键的键强大小顺序为(110)面 < (010)面 < (001)面 < (100)面，因此解理将沿键合最弱的(110)面产生，(110)面和(001)面是锂辉石最常见的暴露面。刘晓文等<sup>[49-51]</sup>系统研究了铝土矿中铝硅酸盐矿物(高岭石、叶蜡石、伊利石)晶体结构、表面润湿性与可浮性的关系，计算了矿物晶体单位晶面上的断裂键数，借此分析了矿物各晶面的润湿性差异。计算发现，这3种铝硅酸盐矿物晶体表面上晶面的单位面积断裂键数皆为  $N_{\text{Si-O}|110|} < N_{\text{Si-O}|010|} < N_{\text{Si-O}|100|}$ ， $N_{\text{Al-O}|110|} < N_{\text{Al-O}|010|} < N_{\text{Al-O}|100|}$ ；并推导分析出亲水性顺序为：(100)面 > (010)面 > (110)面。这些研究发现，通过比较矿物晶体不同结晶方向的断裂键密度也可以预测并确定矿物最常见的解理面和暴露晶面以及不同晶面的润湿性。

Sölc 等<sup>[52]</sup>利用分子动力学模拟了纳米水滴与高岭石两个底面(硅氧四面体(001)和铝氧八面体(00 $\bar{1}$ ))的相互作用，结果发现(00 $\bar{1}$ )面形成羟基且完全亲水；而(001)面通过微观计算出其接触角大约为 $105^\circ$ ，说明(001)面疏水。美国工程院 J. Miller 院士团队<sup>[53,54]</sup>通过原子力显微镜(AFM)及 DLVO 理论模型测算了高岭石表面的荷电性质，发现(001)面在  $\text{pH} > 4$  时，表面荷负电；而对于(00 $\bar{1}$ )面在  $\text{pH} < 6$  时，表面荷正电，在  $\text{pH} > 8$  时，表面荷负电；说明了高岭石两个不同底面的荷电性具有各向异性。同时，加拿大工程院徐政和院士团队<sup>[55,56]</sup>等也采用 AFM 及 DLVO 理论模型测算了滑石、白云母表面电荷的各向



异性。发现对于底面，在 pH 为 6~10 时，长程力为单调的斥力且与 pH 值无关；对于端面，在 pH < 10 范围内，测量的斥力随 pH 减小而降低，在 pH = 5.6 时，变为引力，端面电荷与 pH 有关。因此，同一矿物的不同晶面会表现出润湿性和荷电性的各向异性。

## 1.5 铝硅酸盐矿物与药剂作用的各向异性

矿物表面活性质点密度及其空间方位分布是影响药剂分子在矿物表面吸附行为的关键因素。关于水分子及有机小分子捕收剂在矿物不同晶面上的吸附行为，英国巴斯大学的 Steve Parker 研究小组和伦敦大学的 Nora de Leeuw 研究小组进行了大量的计算机模拟研究工作。他们的研究思路可概括为：建模矿物晶体结构再切割一系列晶面，然后探寻并确定水分子和小分子捕收剂在这些晶面上的最小能量吸附模型，并计算吸附能。但是关于这方面的实验研究国内外文献报道很少。

De Leeuw 等<sup>[57]</sup>研究了水分子在石英 5 个晶面上的吸附行为。研究发现，在 (001) 面上的吸附模式为水分子的氧原子与石英表面的 Si 质点发生作用，作用距离为 0.173nm，其中一个氢原子与石英表面的 O 质点形成键长为 0.164nm 的氢键，另一个氢原子则相对远离该表面。单个水分子在 (001) 面的吸附能为 -75.8kJ/mol，可认为发生了物理吸附。但在 (100) 和 (101) 面上，水分子中的氧原子除分别以 0.153nm 和 0.163nm 的距离与 Si 质点发生作用外，两个氢原子皆与表面的 O 质点形成了键长在 0.18~0.203nm 之间的氢键，因此，水分子在这两个晶面的吸附能达到了 -182.6kJ/mol 和 -230.2kJ/mol，属于化学吸附的范围。

Mkhonto 等<sup>[58]</sup>采用原子模拟研究了甲酸、羟基甲酰胺、甲胺、羟基乙醛 4 种有机小分子捕收剂在氟磷灰石表面的吸附行为。研究表明，(001) 面是氟磷灰石最稳定的表面，捕收剂吸附后对该晶面表面结构的影响较小，因此吸附能较小。由于表面质点的配位数较低，(110) 和 (100) 面很不稳定，因此二者的表面能较大，与有机捕收剂的作用能也较大。(103) 面表面能是几个晶面中最大的，但是与捕收剂的作用能却是相对最小的，这是由于尽管捕收剂与该晶面作用较强，但是该晶面的单位晶胞面积是几个研究晶面中最大的，捕收剂的吸附对该晶面表面结构影响相对较小，该晶面上仍然存在大量的未饱和活性质点。

在铝硅酸盐矿物方面，Du 等<sup>[59]</sup>通过分子动力学模拟研究了滑石分别与水分子和十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 的吸附作用，发现滑石的端面具有亲水性而底面具有疏水性；亲水的端面通过静电作用吸附 DTAB，而疏水的底面通过疏水缔合作用吸附 DTAB；端面与 DTAB 作用之后疏水性增大，而底面与 DTAB 作用之后疏水性反而下降。

Fuerstenau 等<sup>[60]</sup>通过油酸对锂辉石  $[\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2]$  与其他铝硅酸盐矿物 (长