

分类号_____

密级_____

U D C _____

编号_____

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目 微细粒高岭石与伊利石疏水聚团的
机理研究

学科、专业 矿物加工工程

研究生姓名 张晓萍

导师姓名及专业技术职务 胡岳华 教授

分类号 VDC_____

密级_____

硕士学位论文

微细粒高岭石与伊利石疏水聚团 的机理研究

Study on Mechanism of the aggregation
of ultrafine kaolinite and illite

作者姓名： 张晓萍
学科专业： 矿物加工工程
学院(系、所)： 资源加工与生物工程学院
指导教师： 胡岳华 教授

论文答辩日期_____

答辩委员会主席_____

中 南 大 学
2007 年 3 月

摘 要

本文通过沉降试验、浮选试验全面详细地考察了 pH、表面活性剂浓度、搅拌速度、搅拌时间以及搅拌器结构对微细粒高岭石与伊利石疏水聚团行为的影响，并通过动电位测试、扫描电镜和 DLVO 理论计算对微细粒高岭石与伊利石的疏水聚团机理进行了研究。

结果表明：pH 值可决定高岭石与伊利石的分散与聚团行为。pH < 7 时高岭石颗粒以“端面-底面”的形式发生强烈的自聚团行为；pH > 9 时因静电斥力而主要处于分散状态。阳离子表面活性剂在矿物表面因静电作用发生吸附，使矿物颗粒因疏水作用发生聚团。酸性阳离子表面活性剂溶液中高岭石颗粒以“端面-底面”形式发生疏水聚团，中性及碱性中则以“底面-底面”的形式疏水聚团。在 pH=7 左右，高岭石与伊利石的沉降产率随烷基伯胺盐碳链的增长而降低，按强弱顺序依次为：十二胺 > 十四胺 > 十六胺 > 十八胺。季铵盐在水溶液中溶解时完全电离，形成季铵盐阳离子，容易在硅酸盐矿物层间域中交换和吸附，吸附稳定性强，因而季铵盐的疏水聚团效果强于烷基伯胺盐。与 1227 相比，CTAB 生成的阳离子体积更大，吸附的稳定性更强，从而疏水聚团效果最好。随表面活性剂浓度增大，矿物颗粒的聚团效果更好，聚团更加紧密。

微细粒颗粒疏水聚团的前提是颗粒表面疏水化。强搅拌会促进疏水矿物颗粒的聚团，高岭石与伊利石疏水聚团的最佳搅拌时间分别为 15min 和 10min。微细矿物的疏水聚团不仅与搅拌器叶片数量有关，还与叶片对称程度及倾角有关。按聚团效果的强弱顺序依次为：四斜叶 > 二斜叶 > 三斜叶 > 三直叶 > 四直叶 > 二直叶。

本论文是在“国家重大基础研究发展规划项目—973 (2005CB623701)”的资助下完成的，旨在对铝土矿反浮选脱硅技术提供参考。

关键词： 高岭石，伊利石，疏水聚团，扫描电镜，DLVO 理论

ABSTRACT

The aggregation of ultrafine kaolinite and illite as functions of pH, cationic surfactant concentration, speed and time of agitating and structure of stirrer was investigated by sedimentation tests and flotation tests. The aggregation mechanism of minerals was studied by Zeta potential measurements, SEM observations and DLVO theory calculation.

Results show that kaolinite particles aggregate by edge to face when the pH of system is less than 7 and disperse for electrostatic repulsion when the pH of system is more than 9. In the presence of cationic surfactants, minerals become hydrophobic because of the static adsorption and the hydrophobic aggregation occurs. Kaolinite particles aggregate by edge to face at acidic cationic surfactant suspension, while the hydrophobic aggregation of face to face occurs at neutral and alkaline cationic surfactant suspension. At pH 7, the settlement yield of minerals decrease with the increase of length of alkylamine acetate chains. Order of settlement yield of the four cationic surfactants is dodecylamine > tetradecylamine > hexadecylamine > octadecylamine. Quaternary ammonium compounds have good dissolvability and ionize completely. The cationic of them can exchange and adsorb between the layers of minerals. So the hydrophobic aggregation of minerals with quaternary ammonium compounds is better than that with alkylamine acetate for stronger adsorption. The cationic of CTAB has bigger volume and better adsorption stability than 1227, so it is the best for the hydrophobic aggregation of minerals. The aggregation is progressively bigger and tighter with the increase of cationic surfactant concentration.

The hydrophobic surface is the key of the hydrophobic aggregation of ultrafine particles. It's help to aggregate for hydrophobic particles to stir strongly. The optimum times for stirring strongly are 15 minute and 10 minute, respectively, for kaolinite and illite. The hydrophobic aggregation of ultrafine particles has relation with the symmetry and the obliquity of lamina, as well as the amounts of lamina. The order of settlement yield of the six kinds of stirrer is four tilted lamina > two tilted

lamina>three tilted lamina>three straight lamina>four straight lamina
>two straight lamina.

The research was supported by “Key Basic Research Program (973) 2005CB623701” of China.

KEY WORDS: kaolinite, illite, hydrophobic aggregation, SEM, DLVO theory

目 录

摘 要.....	4
ABSTRACT.....	5
前 言.....	1
第一章 文献综述.....	2
1.1 铝土矿选矿脱硅研究现状.....	2
1.1.1 化学选矿脱硅.....	2
1.1.2 生物选矿脱硅.....	2
1.1.3 物理选矿脱硅.....	2
1.2 微细矿粒的选矿研究.....	5
1.2.1 浮选药剂研究.....	5
1.2.2 浮选设备的研究.....	5
1.2.3 浮选溶液化学的研究.....	6
1.2.4 聚团分选技术的研究.....	6
1.3 微细矿粒的疏水聚团研究.....	7
1.3.1 基本理论 ^[29]	7
1.3.2 微细矿粒疏水聚团的影响因素.....	8
1.3.3 微细矿粒疏水聚团的分选工艺.....	10
1.3.4 微细矿粒疏水聚团分选工艺的实际应用.....	11
1.4 本课题研究的意义和内容.....	12
第二章 矿样、试剂、仪器设备以及研究方法.....	13
2.1 试验样品.....	13
2.2 药剂.....	14
2.3 仪器和设备.....	14
2.4 研究方法.....	15
2.4.1 X射线衍射分析.....	16
2.4.2 沉降试验.....	16
2.4.3 高岭石纯矿物疏水聚团浮选试验.....	17
2.4.4 动电位测定.....	17
2.4.5 扫描电子显微镜研究.....	17
2.5 试验条件的确定.....	18
2.5.1 沉降浓度的确定.....	18
2.5.2 沉降时间确定 ^[53]	19
2.5.3 试验误差 ^[53]	19
第三章 微细粒高岭石与伊利石的基本聚团行为.....	21
3.1 化学因素对高岭石与伊利石沉降行为的影响.....	21
3.1.1 pH 值决定高岭石与伊利石的分散与聚团.....	21
3.1.2 添加阳离子型表面活性剂可强化高岭石与伊利石疏水颗粒的聚团.....	21

3.1.3 不同阳离子表面活性剂对高岭石与伊利石聚团行为的影响....	23
3.2 物理因素对高岭石与伊利石沉降行为的影响	24
3.2.1 强搅拌促进高岭石与伊利石的疏水聚团.....	24
3.2.2 高岭石与伊利石疏水聚团的最佳搅拌时间.....	25
3.2.3 搅拌器结构对高岭石与伊利石疏水聚团的影响.....	26
3.3 物理因素对高岭石疏水聚团浮选行为的影响	27
3.3.1 强搅拌有利于高岭石的疏水聚团浮选.....	27
3.3.2 高岭石疏水聚团浮选的最佳强搅拌时间.....	28
3.3.3 搅拌器结构对高岭石疏水聚团浮选的影响.....	29
3.4 本章小结	30
第四章 高岭石与伊利石的表面性质变化与聚团机理研究.....	31
4.1 高岭石与伊利石的晶体结构 ^[54]	31
4.2 高岭石与伊利石的荷电机理	31
4.3 pH 值对高岭石与伊利石表面动电位的影响.....	32
4.4 阳离子表面活性剂对高岭石与伊利石表面动电位的影响	34
4.5 本章小结	36
第五章 颗粒间的相互作用能.....	37
5.1 DLVO 理论 ^[63]	37
5.2 颗粒间的作用能计算	37
5.3 结论	41
第六章 高岭石疏水聚团现象的 SEM 图像分析.....	42
6.1 不同 pH 下高岭石自聚团现象的 SEM 图象分析	42
6.2 表面活性剂作用下高岭石聚团现象的 SEM 图像分析	44
6.3 结论	48
第七章 结论.....	50
参考文献.....	52
致 谢.....	57
附 录.....	58

前 言

铝及铝合金是一种国民经济建设的基础性材料和国防现代化建设的战略性材料，其使用范围广、消费量大，成为仅次于钢铁的第二重要金属。

金属铝的主要生产过程包括从铝矿石中生产氧化铝和冰晶石-氧化铝熔体电解炼铝两个主要过程。因此，氧化铝生产的工业技术水平决定着整个铝工业的发展前景。

铝土矿是生产氧化铝的主要资源。我国铝土矿资源储量丰富，但 80%以上是铝硅比为 5~8 的一水硬铝石型铝土矿，其主要有用矿物为一水硬铝石，脉石矿物为高岭石、伊利石和叶蜡石，具有品位低、高铝、高硅和低铁的特点。由于铝土矿原料的铝硅比低，不能满足拜尔法生产氧化铝的要求，氧化铝生产工艺主要采用混联法和烧结法，与拜尔法相比，存在流程长、能耗高、成本高等缺点。因而，提高铝土矿的铝硅比，为铝工业的节能降耗、成功利用铝土矿资源具有非常重要的价值。“九·五”期间，“选矿-拜尔法生产氧化铝新工艺”被列入国家重点攻关项目，抑制铝硅酸盐矿物浮选一水硬铝石的正浮选工艺取得成功。由于正浮选工艺还存在着精矿产率大、药耗高、精矿脱水较难等问题，进而提出进行抑制一水硬铝石浮选铝硅酸盐矿物的反浮选脱硅基础理论研究，并于 1999 年和 2004 年纳入了“国家重点基础研究发展规划项目-973”。

本论文是在“国家重点基础研究发展规划项目-973”的资助下，通过沉降试验、浮选试验全面详细的考察了 pH、表面活性剂浓度、搅拌速度、搅拌时间以及搅拌器结构对微细粒高岭石与伊利石疏水聚团行为的影响，并通过动电位测试、扫描电镜和 DLVO 理论计算对微细粒高岭石与伊利石的疏水聚团机理进行了研究，旨在对铝土矿反浮选脱硅技术提供参考。

第一章 文献综述

1.1 铝土矿选矿脱硅研究现状

铝土矿是铝氧工业和耐火材料工业等的重要原料。随着经济的高速发展,对铝土矿需求量不断增大,对铝土矿的品质要求越来越高。铝土矿作为炼铝原料,不同的冶炼方法对其质量要求有所不同:拜耳法对铝硅比的要求大于 8~10、联合法的为 5~7、烧结法的则为 3.5~5。用拜耳法生产氧化铝的工艺中,硅是最有害的杂质之一,一方面它会造成 Na_2O 和 Al_2O_3 的损失,污染氢氧化铝;另一方面生成钠硅渣结疤,使设备的传热系数降低,溶出能耗增加。因此,用拜耳法生产氧化铝,为提高生产效率,降低能耗,其原料铝土矿需含硅量较低。为充分利用资源,铝土矿的选矿脱硅,特别是一水硬铝石型铝土矿,越来越引起人们的重视。该领域国内外近年来的研究主要集中在如下几个方面。

1.1.1 化学选矿脱硅

化学选矿脱硅的特点是,在脱硅过程中含硅矿物发生分解。见报道的有焙烧-氢氧化钠溶出脱硅工艺和氢氧化钠直接溶出-分选脱硅工艺^[1~3]。

1.1.2 生物选矿脱硅

生物选矿脱硅用微生物分解硅酸盐和铝硅酸盐矿物,可以将铝硅酸盐矿物分子破坏成为氧化铝和二氧化硅,并使二氧化硅转化为可溶物,而氧化铝不溶得以分离^[4~7]。

1.1.3 物理选矿脱硅

物理选矿脱硅工艺以天然矿物形态除去含硅矿物,以降低铝土矿中 SiO_2 的含量。根据分选目的的不同,物理选矿脱硅工艺又可细分为洗矿、筛分、浮选和选择性絮凝等,其中浮选法研究较多。按照选别过程中矿物的走向,浮选法又可分为正浮选和反浮选。

正浮选脱硅是抑制铝硅酸盐矿物,采用阴离子捕收剂浮选一水铝石或三水铝石。采用正浮选脱硅的主要特点是:使用的捕收剂为脂肪酸盐类和油酸盐类,调整剂和抑制剂为碳酸钠、六偏磷酸钠、腐殖酸钠等,药剂来源广泛、成本低;精矿上浮率大,导致脱硅过程中药剂用量大、精矿中药剂残余量大,对后续拜耳溶出工艺产生负面影响;对于矿物组成复杂、嵌布粒度细的铝土矿要求细磨,磨矿能耗高,精矿脱水困难、水分含量较大,不利于降低拜耳法溶出过程的能耗。由于铝土矿中水铝石的可浮性好,采用正浮选来实现铝土矿脱硅的研究也相应较

多, 国内外都有过许多相关报道^[8~11]。

在国外, 研究主要集中于三水铝石型铝土矿。早在 20 世纪 30~40 年代, 美国就用正浮选处理某地的铝土矿 ($A/S=3\sim 8$), 获得了 $A/S=10\sim 19$ 的铝土矿精矿, 但是存在回收率低的问题。到 70 年代初, 针对含高岭石、石英的某三水铝石型铝土矿, 用塔尔油、机油和油酸的混合物作捕收剂, 硅酸钠、六偏磷酸盐作调整剂进行浮选三水铝石的试验, 但同样因精矿的回收率低未获成功。此后, Ishchenko 和 Salatic 等继续对正浮选分离三水铝石和铝硅酸盐矿物的工艺及机理开展了一些研究^[8~10]。

在我国, 根据我国铝土矿资源的特点, 对一水硬铝石型铝土矿进行了正浮选试验研究。代表性试验结果见表 1-1。

表 1-1 中的结果表明, 我国的一水硬铝石可浮性好, 采用正浮选法脱硅是可行的。但从这些结果来看, 对于大多数中低铝硅比的铝土矿而言, 获得的浮选精矿铝硅比平均只有 8 左右, 而且矿石的 Al_2O_3 回收率也不高。

表 1-1 我国早期对铝土矿正浮选脱硅的试验结果

铝土矿产地	试验规模	产品	产率/%	品位 (质量分数) /%		铝硅比	Al_2O_3 回收率/%
				Al_2O_3	SiO_2		
孝义	小型连续试验	精矿	73.23	72.36	8.84	8.54	79.98
		尾矿	26.77	49.56	29.89	1.66	20.02
		原矿	100.00	66.26	14.05	4.66	100.00
孝义	半工业试验	精矿	65.92	71.25	7.85	9.08	71.12
		尾矿	34.08	55.96	23.17	2.42	28.88
		原矿	100.00	66.04	13.07	5.05	100.00
黔中	小型连续试验	精矿	67.79	70.12	8.69	8.07	74.47
		尾矿	32.21	58.62	19.34	3.03	25.51
		原矿	100.00	66.41	12.12	5.45	100.00
平果 (低品位)	小型连续试验	精矿	82.30	55.82	6.14	9.09	88.27
		尾矿	19.70	34.77	23.88	1.46	11.73
		原矿	100.00	52.17	9.28	5.66	100.00
平果 (高品位)	小型连续试验	精矿	80.20	62.30	4.09	15.20	88.14
		尾矿	19.80	31.34	13.23	2.37	11.86
		原矿	100.00	56.17	5.90	9.52	100.00
小关	小型连续试验	精矿	81.31	71.74	6.92	10.35	88.90
		尾矿	18.69	38.98	33.27	1.17	11.10
		原矿	100.00	65.62	11.85	5.53	100.00

进入 20 世纪 90 年代特别是 90 年代后期, 通过“九五”攻关, 我国在铝土矿正浮选脱硅实验研究方面, 无论是在分选工艺上还是在分选指标上都获得了突破性的进展。其中最具代表性的工艺是选择性磨矿—选择性聚团浮选分离工艺和

阶段磨浮分离工艺。当原矿 A/S=5~6 时，采用上述两种新工艺均可获得铝硅比为 11 以上的铝土矿精矿。在 1999 年长城铝业公司的铝土矿选矿工业试验厂进行的工业试验中，铝土矿正浮选脱硅获得了成功。有关试验结果见表 1-2。

表 1-2 “九五” 科技攻关获得的铝土矿正浮选脱硅试验结果

试验单位	试验规模	原矿铝硅比	精矿铝硅比	精矿产率/%	Al ₂ O ₃ 回收率/%
北京矿冶研究总院	实验室小型试验	5.98	14.03	79.38	87.31
	扩大连选试验	5.89	11.41	84.46	90.66
中南大学	实验室小型试验	5.85	11.92	80.85	88.10
	扩大连选试验	5.71	11.03	80.95	87.41
长城铝业公司等	工业试验	5.90	11.39	79.52	86.45

反浮选脱硅则是通过抑制一水硬铝石，采用阳离子捕收剂浮选铝硅酸盐矿物。与正浮选相比较，反浮选有其特殊性，理论上具有诸多优势，其中突出的两个方面是：(1)含硅矿物的捕收剂为阳离子类，上浮产品产率小，符合选矿“浮少抑多”的要求，药剂用量低，精矿表面附着的药剂少，易于过滤，水分含量低；(2)易于实现粗磨矿，有利于降低磨矿能耗和精矿含水量，与拜耳法溶出的粗粒度(-0.074 mm<75 %)、低水分(10%)精矿要求一致。

由于各种铝硅酸盐矿物的表面性质相差很大，导致它们彼此间的可浮性也不一样。因此，国内外有关铝土矿反浮选脱硅的研究报道较少。

在国外，Ishchenko 等使用十二胺对铝硅比为 2.7~2.4 的三水铝矿石进行反浮选获得铝硅比>7 的铝土矿精矿。Anishchenko 等研究了氯化月桂胺为捕收剂，鲕绿泥石与三水铝石的分离。

在国内，作为“国家重大基础研究发展规划(973)”项目“提高铝材质量的基础理论研究”专题内容之一的“铝土矿反浮选脱硅基础理论研究”，通过在基础理论、分选工艺等多个方面的研究，铝土矿反浮选脱硅取得了阶段性的成果。表 1-3 为我国某铝土矿反浮选脱硅的试验结果。

表 1-3 我国某铝土矿反浮选脱硅的试验结果

产 品	产率 %	品 位		A/S	Al ₂ O ₃ 的 回收率 %
		Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %		
精矿	74.10	68.98	6.98	9.88	79.23
尾矿	25.90	51.73	22.74	2.27	20.77
原矿	100.00	64.51	11.07	5.83	100.00

为提高我国铝土矿品质及资源综合利用程度，矿石需细磨方可达到基本单体解离。现有的研究表明^[12]，为有效提高铝硅比磨矿细度一般要求达到-0.074mm

占 95%~98%，甚至更细。细磨时产生的大量矿泥会恶化浮选的选别环境，使浮选的精度和选择性降低，严重影响选别指标。显然，微细物料的产生必将对选别加工带来一系列的不利影响。其综合效应如图 1-1 所示：

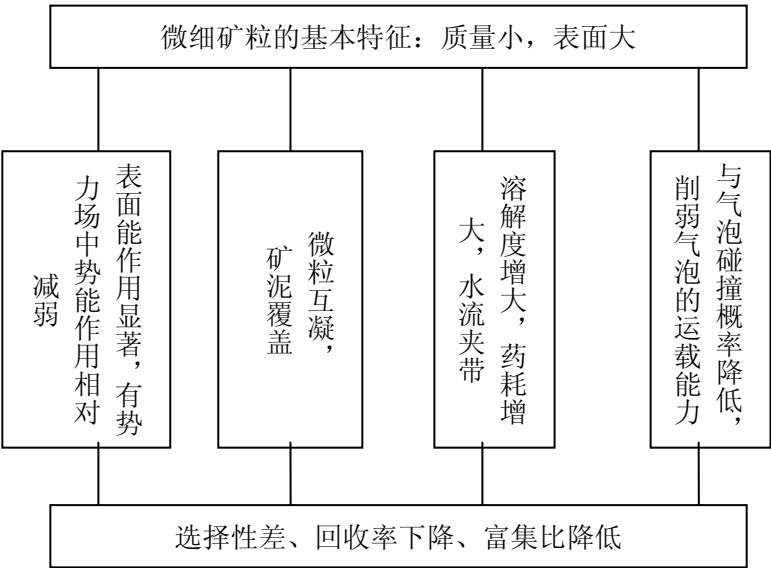


图 1-1 微细物料对选别加工产生不利影响的综合效应

1.2 微细矿粒的选矿研究

1.2.1 浮选药剂研究

由于细粒矿具有许多不同于正常浮选粒级的特性，这些特性恶化了细粒矿浆的浮选环境，所以使用常规的浮选药剂处理细粒矿，往往浮选效果不好。通过对造成细粒难浮原因的分析，许多选矿工作者都在进行对细粒矿浮选效率高选择性能强的浮选药剂的研究和开发。钟宏等进行了细粒浮选特效捕收剂的分子设计，认为细粒浮选的特效捕收剂是具有絮凝和捕收双重作用的聚合物表面活性剂，他们合成的阳离子聚合物表面活性剂甲基苯胺树脂，对东鞍山铁矿—20 μm 矿泥反浮选效果良好^[13]。

1.2.2 浮选设备的研究

浮选柱代替机械搅拌式浮选机，例如充填式浮选柱在浮选美国密执安洲的非磁性钛铁矿^[14]和我国司家营赤铁矿^[15]中已取得较好的效果。另外国外戴氏(Deister)等公司研制的微泡浮选柱利用小气泡提高细粒矿物的回收率，冲洗水提高精矿品位。Ledesma H.^[16]等人用改装的 Hallimond 浮选管研究了微细粒辉铜矿的电浮选，与常规的 Hallimond 浮选管浮选相比较，电浮选回收率高出近

33%。

1.2.3 浮选溶液化学的研究

细粒矿物溶解度大,矿浆中溶解的矿物组分多。各种溶解矿物组分与浮选药剂以及矿物表面可发生各种复杂的化学反应。通过使用浮选溶液化学的知识,对细粒矿浆浮选体系进行溶液化学的研究,从而确定最佳浮选条件,这方面的研究越来越受到人们重视。

王淀佐在其专著中首次系统而详实地论述了浮选溶液化学。他将浮选溶液化学的内容分为三个主要方面:浮选剂在溶液中的平衡与浮选意义;矿物溶解与表面电荷平衡;浮选剂与矿物相互作用的平衡^[17]。

王淀佐提出使用溶液化学研究溶液表面张力 P_{LG} 和矿物润湿临界表面张力 P_c 之间的关系,可以实现“ γ -浮选”分离矿物。

通过浮选溶液化学以及电化学的研究,可以控制硫化矿电位使其表面生成疏水性单质硫,实现“无捕收剂浮选”。

通过研究矿浆中各种离子与浮选药剂及氧化矿表面的相互作用,可以控制氧化矿的电极电位,从而为寻求细粒氧化矿的最佳浮选条件提供理论依据^[18]。

盐类矿物的溶解度大,因而在盐类矿物-浮选剂-水溶液体系中,溶液化学行为支配着盐类矿物的浮选行为和分离效果^[19]。

通过研究溶液中金属离子浓度、沉淀溶剂浓度、pH 值以及溶液中离子强度,可以为矿山、冶炼厂废水中重金属离子的“沉淀浮选”寻求最佳条件^[17]。

1.2.4 聚团分选技术的研究

细粒浮选矿浆体系中各种界面作用力错综复杂,通过对其进行研究,可以选择性聚团疏水性矿粒以增大其“表观粒径”,从而强化疏水性矿粒与气泡的矿化作用,以使其适应常规浮选工艺。

聚团浮选法主要包括以下几种:

1) 电解质凝聚浮选:选择性电解质凝聚浮选是通过添加无机电解质压缩疏水性矿粒表面双电层使其表面电位降低至“不稳定电位而发生聚团,脉石矿粒仍保持分散状态,随后直接浮选或脱泥后再浮选^[20]。

2) 高分子絮凝浮选:通过高分子桥联作用选择性增大疏水性矿粒的“表观粒径”。选择性絮凝浮选分为选择性絮凝直接浮选和选择性絮凝脱泥后浮选两种。J. E. 盖巴特(J. E. Gebardt)和 D. W. 富尔斯特瑙(D. W. Fuerstenau)对人工赤铁矿及石英进行了选择性絮凝直接浮选研究,在用十二烷基磺酸钠(SDS)正浮选前,用聚丙烯酸(PAA)絮凝直径小于 $10\mu\text{m}$ 的细粒赤铁矿^[21]。选择性絮凝脱泥后浮选的最大工业应用是美国蒂尔登选矿厂,其用水玻璃作分散剂,淀粉作絮凝剂,选择性絮凝脱泥后,用胺作捕收剂反浮选 $10\sim 25\mu\text{m}$ 的赤铁矿粗精矿。

3) 剪切絮凝浮选: 剪切絮凝浮选是通过施加足够大的剪切力场使悬浮在表面活性剂溶液中的疏水性细矿粒选择性聚团, 随后进行常规浮选。Koh P. T. 等对澳大利亚金岛白钨矿进行了剪切絮凝浮选研究, 细磨矿石的 stoches 当量直径小于 $1.2 \mu\text{m}$, 该矿石的常规浮选指标甚差, 并产生大量粘泡, 而采用剪切絮凝浮选法, 可在不降低精矿品位条件下, 回收率提高了 20%^[22]。

4) 载体浮选(背负浮选): 使用粗粒作载体使细粒浮选的载体浮选法, 六十年代首先用于高岭土的提纯, 王(Wang)和索玛桑德兰(Somasundaran)指出油酸吸附层之间的作用是矿物微粒和载体形成聚团的根源。邱冠周^[20]提出了粗粒效应概念, 指出在细粒浮选中粗粒对细粒具有载体、中介和助凝三种效应从而强化细粒浮选。Fuerstenau D. W. 研究了载体添加对细粒赤铁矿剪切絮凝浮选的影响, 在搅拌条件相同的情况下, 加粗粒载体可以使回收率提高 10% 左右^[23]。

5) 乳化浮选: 乳化浮选始于 50 年代, 研究表明, 使用捕收剂、中性油及少许乳化剂以一定方式配制的乳状液浮选细粒, 效果比常规浮选好。如十二胺浮选氧化锌矿, 用十二胺、煤油及松油制成乳状液比单用十二胺的浮选效果好^[24~25]。

6) 油团聚分选法: 添加非极性油作为桥液, 使疏水性微细矿物聚集成大而坚实的球状聚团后进行分选。Bandopadhuay P. 用油团聚处理印度细粒煤, 获得比浮选质量更高的精煤, 油团聚半工业试验所得的精煤灰份为 12~27%, 水分仅在 17~19% 的范围内波动^[26]。陈荃等人用油团聚浮选法成功地进行了微细粒钛铁矿—长石混合矿的分离^[27]。

1.3 微细矿粒的疏水聚团研究

早在 1933 年高登就已经注意到了黄药对方铅矿有聚团作用; 1950 年 Rebinder 首次提出了疏水絮凝概念, 指出矿粒在水中疏水化可导致形成疏松大聚团^[28]。但是, 全面而系统地开展对疏水聚团过程的实验研究和理论分析则是近 20 年开始的。

1.3.1 基本理论^[29]

颗粒间的相互作用对细粒矿物的选择性凝聚、分散及矿粒与气泡的粘附起着重要作用。

矿粒间的总作用能 V_T^D 可用 DLVO 理论的通式 (1-1) 表示:

$$V_T^D = V_W + V_E \quad (1-1)$$

式中: V_W 为颗粒间范德华相互作用能;

V_E 为颗粒间的静电相互作用能。

基于颗粒间范德华吸引作用和静电排斥作用的平衡出发而建立的 DLVO 理论

奠定了胶体稳定性理论的基础，它成功的解释了聚沉现象，并对聚沉值和聚沉速度等做出了定量的说明。然而 DLVO 理论的应用限于靠静电维持的体系。但如果在浮选体系中有药剂存在时，经典的 DLVO 理论就不能圆满的解释其凝聚行为，甚至常常得出相反的结果。近几十年来，在胶体分散体系与稳定性的研究中，人们已经发现，由于亲水胶体之间的水化斥力，疏水胶体之间的疏水力及大分子化合物产生的空间斥力，经典的 DLVO 理论不能圆满解释胶体粒子间的凝聚行为，从而提出了扩展的 DLVO 理论。就是在胶体分散体系中，考虑各种可能存在的相互作用力，在粒子间相互作用的 DLVO 理论的势能曲线上，加上其它相互作用项，即粒子间相互作用总能量由下式（1-2）给出：

$$V_T^{ED} = V_w + V_E + V_{HR} + V_{HA} + V_{SR} + V_{MA} \quad (1-2)$$

式中： V_{HR} 为水化相互作用排斥能；

V_{HA} 为疏水相互作用吸引能；

V_{SR} 为空间稳定化作用能；

V_{MA} 为磁吸引势能；

对于亲水体系：

$$V_T^{ED} = V_w + V_E + V_{HR} \quad [1-3(a)]$$

对于疏水体系：

$$V_T^{ED} = V_w + V_E + V_{HA} \quad [1-3(b)]$$

V_{SR} 与 V_{MA} 则取决于体系性质，若有这两项作用时，则分别加入式（1-3）中去。

综上所述，处于溶液中的亲水颗粒可能受范德华作用能、静电作用能、水化作用能和空间稳定化作用能的共同制约而处于分散或聚结状态。

1.3.2 微细矿粒疏水聚团的影响因素

a) 物理因素

影响疏水聚团的物理因素主要包括搅拌速度和搅拌时间。

疏水聚团分选工艺的一个基本特征是需要较高的搅拌强度，即较高的搅拌速度或较长的搅拌时间。

Warren^[30]通过对白钨矿微粒的聚团行为的研究提出了剪切絮凝的概念并指出，湍流搅拌赋予矿粒足够大的动能以克服粒间的排斥能垒。

邱冠周^[29]在对载体浮选进行系统研究基础上提出，粗细粒相互作用，除载体效应外还有载体裂解-中介作用和粗粒的助凝作用，而后两种作用的产生依赖于强搅拌剪切力场的存在。

韦大为^[31]研究了动力学因素对黑钨矿和锡石油团聚过程的影响并指出，搅拌

强度的提高在增大颗粒动能的同时又增大了颗粒间的碰撞速率,从而提高了颗粒间的有效碰撞次数,加快了聚团的生成速度。

武道吉^[32~34]根据紊流水力特征研究絮凝动力学问题,分析絮凝动力因素,得出了主要作用力及主导作用力。认为紊流运动可以看成是各种不同尺度的涡旋运动迭加于平均流速的结果,涡旋运动产生的剪切力和离心惯性力是絮凝颗粒产生接触碰撞的主要作用力,而涡旋剪切力是絮凝反应的主导动力。通过分析紊流条件下两区絮凝模型,提出紊流区主导絮凝速率,过渡区主导絮凝体的成长尺度及密实度,导出了有效能耗的量级及絮凝控制指标。

聚团动力学研究表明^[29, 35],机械搅拌是促进疏水矿粒相互碰撞及粘着的必要动力学条件,因为在强搅拌条件下,粒子获得的动能才能克服粒子间相互作用的势能。Levich 给出的紊流中粒子凝聚速度方程为:

$$J_t = 12 \pi \beta (\epsilon / \nu)^{1/2} R^3 n_e^2 \quad (1-4)$$

式中: β 为常数,

ϵ 为搅拌器中耗散的平均能量;

ν 为流体动力学粘度

R 为粒子半径,

n_e 为粒子浓度

从式(1-4)中可以看出,粒子的碰撞频率与搅拌器中耗散的平均能量 ϵ 的平方根成正比,因此,搅拌速度与搅拌时间增大时 ϵ 增大,颗粒间碰撞速率增加,聚团速度增加。此外,强搅拌引起的湍流运动产生的剪切力,可破坏那些松散的聚团,而对于那些致密的疏水聚团体,湍流运动将增大聚团的强度。

b) 化学因素

影响疏水聚团的化学因素主要包括:矿浆 pH 值、矿物溶解组分、表面活性剂的种类及用量等。

崔吉让^[36]等通过添加 pH 调整剂研究了 pH 值对高岭石颗粒分散与聚团行为的影响,可以看出当 pH 值小于 7 时,高岭石颗粒之间表现为强烈的聚团行为;当 pH 值大于 9 时,高岭石颗粒之间分散较好,通过调节溶液的 pH 值可以控制高岭石的分散与聚团行为。

现有的研究一直认为,加入一定量的表面活性剂微细矿粒表面疏水化后所具有的疏水作用能是颗粒聚团的基础,颗粒的聚团程度与颗粒表面的疏水化变化程度完全一致,而且颗粒的疏水化与表面活性剂种类及用量有着密切的关系^[37~42]。

图 1-2、图 1-3 清楚的展示了颗粒聚团程度(用沉降产率衡量)与表面疏水程度的一致关系;其次,还反映了表面疏水化与表面活性剂浓度及介质 pH 之间的密切关系^[43, 44]。

c) 几何因素

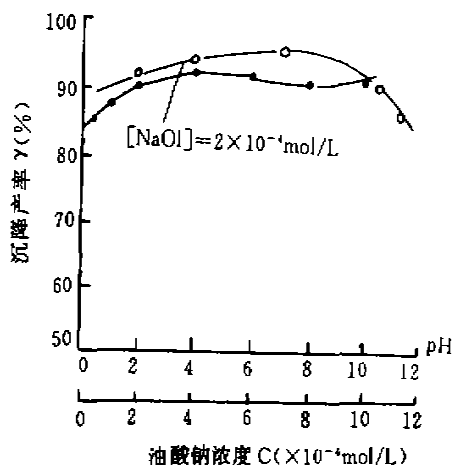


图1-2 赤铁矿沉降产率与油酸钠浓度(c)

以及pH值的关系

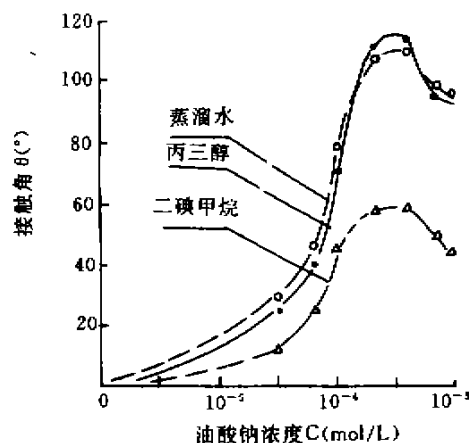


图1-3 赤铁矿接触角与油酸钠浓度的关系

影响疏水聚团的几何因素主要指搅拌容器的结构和叶轮形状。

聚团分选中，矿浆的湍流状态对微细矿粒间的碰撞黏附至关重要。矿浆的湍流状态不仅与搅拌强度、矿浆性质有关，而且还与搅拌容器及叶轮形状有关。邱冠周曾在这方面对黑钨矿做过研究^[29]，使用有挡板搅拌容器调浆，与无挡板搅拌容器相比，黑钨矿载体浮选回收率提高了 10%。不同的搅拌叶轮调浆产生的矿浆湍流状态不同，从而使得各自的调浆效果不同。

d) 非极性油的种类和用量

为强化疏水聚团行为，往往添加非极性油。

欧阳坚^[28]通过对微细粒金红石、菱锰矿疏水聚团的作用机理研究提出，非极性油强化疏水聚团的作用机理主要为：（1）进一步提高矿粒表面的疏水程度，促使疏水聚团更易发生；（2）非极性油在疏水矿粒间形成油桥，从而增大疏水聚团的强度和疏水聚团的粒度。

孙宗华^[45]等通过对攀枝花细粒钛铁矿进行疏水絮凝浮选，再一次证实添加非极性油对细粒钛铁矿浮选非常必要。

王怀法^[46]等进行了剪切絮凝改善细粒煤泥可滤性的试验研究，通过添加表面活性剂和烃类油改变细粒煤表面的润湿性(使其向亲油性转变)，强化了细粒煤粒之间的疏水团聚，形成不同结构的疏水团聚，改变了煤浆体系中颗粒的表观粒度组成^[47]。试验研究得出煤油用量的影响较弱，滤饼密度随煤油用量的增大略有升高。

1.3.3 微细矿粒疏水聚团的分选工艺

已经研究开发出多种多样疏水聚团分选工艺，把整个工艺工程分为聚团调整

工序及分选工序，则根据分选方法的不同，与之相对应的各种疏水聚团分选工艺基本上可用图 1-4 概括。

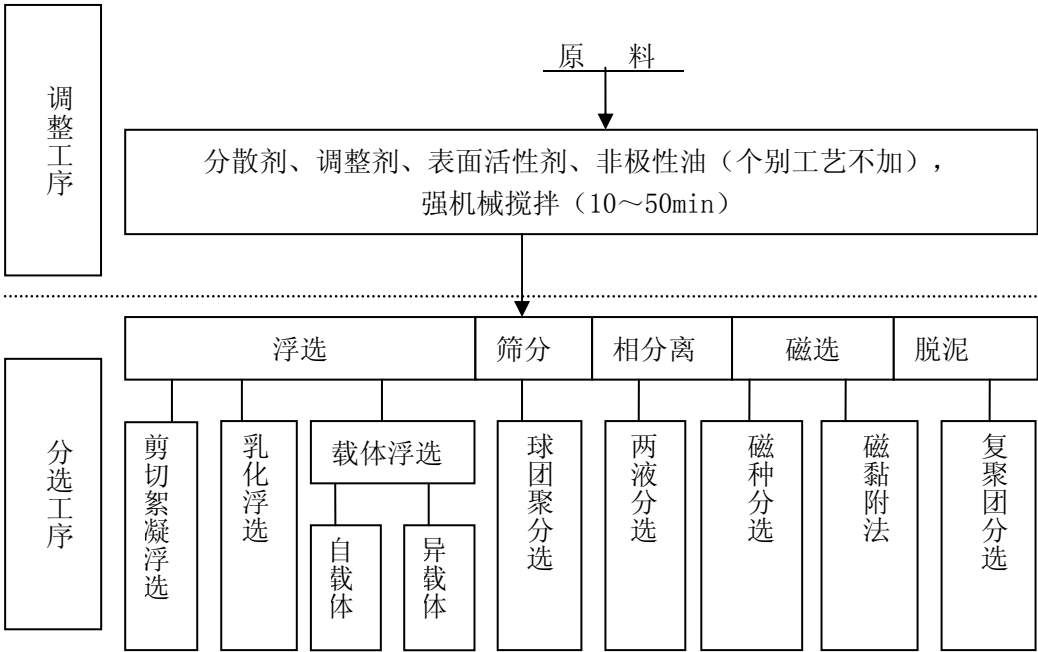


图 1-4 微细矿粒疏水聚团分选工艺

- 总括而言，疏水聚团分选工艺具有如下基本共同点：
- 1) 添加必要的表面活性剂及调整剂, 以使矿物颗粒表面选择性疏水化；
 - 2) 在调浆槽或其它搅拌器中进行中等或强力搅拌, 搅拌时间通常大于 10 min , 矿浆处于强湍流状态；
 - 3) 通过搅拌使某种矿粒形成具有一定强度的疏水聚团, 而其它矿物微粒仍保持分散；
 - 4) 用适当的物理手段分离疏水聚团和分散矿粒, 分离方式可以是浮选、磁选、脱泥、筛分和相分离等；
 - 5) 搅拌时往往添加中性油以强化疏水聚团。

1.3.4 微细矿粒疏水聚团分选工艺的实际应用

目前，国内外选矿人士对疏水聚团浮选工艺的应用也有了一定的研究。

国外，Song . S^[39]对金红石与角闪石(-20 μ m)采用疏水聚团浮选工艺，与常规浮选相比，可使 TiO₂品位提高 45.1%，浮选精矿的回收率提高 43.9%。

国内，欧阳坚^[48]等人采用疏水聚团浮选工艺脱除山西阳泉铝土矿高铝浮选尾矿中的微细粒含铁、钛杂质矿物，显著提高了微细粒杂质矿物的脱除率。

采用复合活化疏水聚团浮选工艺处理微细粒氧化铅锌矿，克服了常规工艺中

药剂用量大, 锌回收率低, 矿浆加温等缺点, 使锌回收率得到较大幅度提高 (5%以上), 药剂成本也有所降低^[49]。将疏水聚团浮选技术应用在绢云母提纯上, 显著提高了细粒嵌布且表面亲水的绢云母矿石的浮选回收率^[50]。

曾研究了八一、神木、太西煤的疏水聚团分选深度脱灰及唐山焦煤的疏水聚团浮选降灰^[51]。太西无烟煤的疏水聚团浮选深度脱灰与常规浮选深度脱灰相比, 仅用一段浮选流程便可获得灰分含量为 0.82%, 可燃体回收率为 81.25%的超净煤; 与油团聚工艺相比所需的非极性油要少许多。

1.4 本课题研究的意义和内容

随着矿产资源日益“贫、细、杂”, 对微细矿粒分选的研究也愈为重要。近年来国内外在该领域虽然进行了大量的研究, 但对选择性疏水聚团的影响因素和机理研究仍旧欠全面, 深入完善这方面的工作无论在理论上还是对实际分选过程都有实际意义。

在铝土矿反浮选体系中, 铝土矿中的脉石矿物绝大部分是高岭石、叶蜡石、伊利石等硅酸盐类矿物, 极易在磨矿过程中过粉碎, 成为微细矿粒。由于细粒矿物质量小, 使得细粒矿物与气泡碰撞接触的几率小, 与气泡形成接触附着的几率也小, 影响浮选回收率; 同时由于矿粒比表面大, 导致不同矿粒之间聚团, 矿泥罩盖、机械夹杂严重使浮选选择性变差。另外铝硅酸盐矿物浮选速率很慢, 造成浮选流程冗长, 使整个系统产能受限, 这些均使铝土矿反浮选技术难以有更进一步的突破和广泛的实际应用。所以, 在铝土矿反浮选脱硅过程中, 研究微细矿粒的分散和聚团行为对硅酸盐矿物的选择性分离起着至关重要的作用。

为此, 本论文将针对铝土矿浮选体系中的微细粒高岭石与伊利石, 考察影响其疏水聚团行为的物理因素和化学因素, 并对其疏水聚团机理进行研究。

第二章 矿样、试剂、仪器设备以及研究方法

2.1 试验样品

试验中的单矿物试验样品为高岭石和伊利石，其中高岭石来自山西孝义，伊利石来自温州。单矿物样品的制备方法是：首先人工手选，颚式破碎机破碎，然后在周期式搅拌磨中湿磨，经水筛、低温烘干后得高岭石和伊利石样品，装瓶备用。

采用 X 射线衍射（XRD）分析对样品进行了物相分析，其结果见图 2-1、图 2-2。从 XRD 分析结果可以看出各单矿物的纯度都比较高，基本上达到了纯矿物研究的要求。

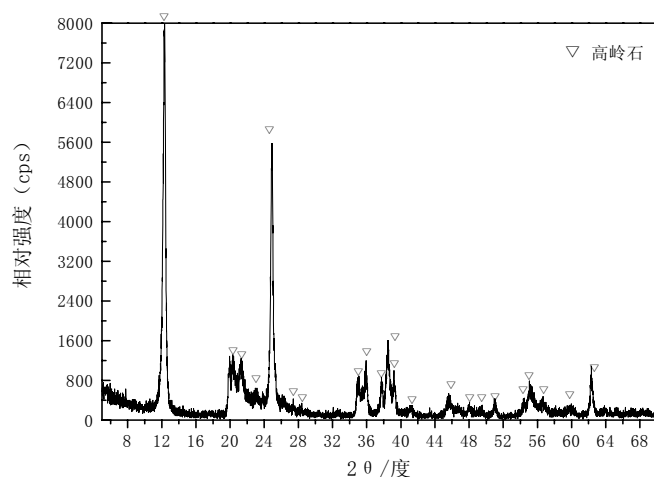


图 2-1 高岭石单矿物的 XRD 图

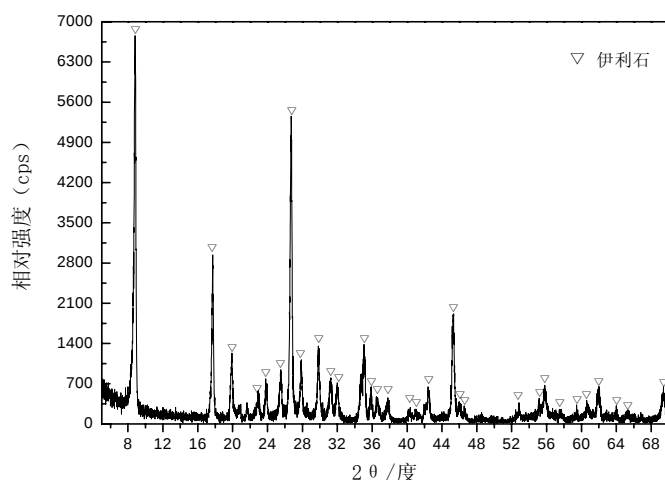


图 2-2 伊利石单矿物的 XRD 图

其次对单矿物样品采用化学全分析方法进行了成份分析, 其结果见表 2-1。从表可以看出, 各单矿物的化学纯度也比较高, 符合单矿物研究的要求。

表 2-1 矿物的化学成份分析结果/%

名称	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O+	烧失量
高岭石	39.2	43.67	0.32	1.98	0.01	0.068	0.094	0.028	13.65	13.98
伊利石	37.71	45.97	0.14	0.21	0.01	0.068	10.2	0.22	4.51	4.85

采用 COULTERMS-II 型激光粒度仪测试, 粒度分布结果见表 2-2, 高岭石的平均粒度为 3.85 μm , 伊利石的平均粒度为 3.75 μm 。

表 2-2 矿样粒度检测结果

体积累积	累积 10%	累积 50%	累积 90%	平均粒径
高岭石粒度/ μm	0.63	2.94	8.68	3.85
伊利石粒度/ μm	0.56	3.50	6.90	3.75

2.2 药剂

试验用药剂由表 2-3 给出:

表2-3 试验用药剂

药剂名称	化学式/分子量	品级	厂家
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
盐酸(36~38%)	HCl	分析纯	湖南省株洲市化学工业研究所
乙酸(36%)	CH ₃ COOH	分析纯	长沙湘科精细化工厂
十二胺	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
十四胺	C ₁₄ H ₂₉ NH ₂	化学纯	中国医药公司北京采购供应站
十六胺	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	分析纯	上海试剂供应站, 进口分装
十八胺	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	化学纯	天津市光复精细化工研究所
十六烷基三甲基溴化胺	C ₁₉ H ₄₂ BrN	分析纯	中国医药(集团)上海化学试剂公司
十二烷基二甲基苄基氯化胺	C ₂₁ H ₃₈ ClN	分析纯	南京旋光科技有限公司

2.3 仪器和设备

本试验所用试验仪器和设备如表 2-4 所示。

试验所用搅拌器为自行设计, 中南大学钼片加工厂制造, 叶片直径 40mm, 叶片高度 30mm, 不锈钢材料, 构造如图 2-3 所示。

表2-4 试验用仪器和设备

仪器、设备名称	设备规格/型号	厂家
X射线衍射仪	Shimadzu D/MAX-rA型	日本Shimadzu
激光粒度仪	COULTERMS-II 型	
Zeta电位测定仪	Zeta Plus 型	美国Brookhaven仪器公司
扫描电子显微镜	JSM-5600LV型	日本JEOL公司
挂槽式浮选机	XFG型	长春探矿机械厂
电子恒速搅拌机	JHS-190型	杭州仪表电机有限公司
升降架	JPX-I型	江苏江堰市分析仪器厂
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电子精密天平	JA系列	上海天平仪器厂
精密pH计	pHS-3C型	上海日岛科技仪器有限公司
电热干燥箱	FN202-1型	长沙仪器仪表厂
数显恒温电热套	SKM型	山东省郓城永兴仪器厂
带磨口塞的沉降管	100ml	上海制造
机械秒表	/	上海秒表厂
载玻片	/	扬州金源医疗器械有限公司



2 直叶片搅拌器



2 斜叶片搅拌器



3 直叶片搅拌器



3 斜叶片搅拌器



4 直叶片搅拌器



4 斜叶片搅拌器

图 2-3 搅拌器形状

2.4 研究方法

2.4.1 X 射线衍射分析

在日本 Shimadzu D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪上进行物相分析。铜靶， $K\alpha_1=0.154056\text{ nm}$ 。滤波片为石墨单色器，管流 100mA，管压 50kv。狭缝为 DS 1、RS 0.30、SS 1，扫描速度 2 度/min，步宽 0.01 度，扫描范围为 $2\theta=5\sim70$ 度。

2.4.2 沉降试验

高岭石、伊利石颗粒的聚团程度由沉降产率来表征，沉降试验步骤如下：

(1) 称取样品 3g 放入 200ml 的烧杯里，加入蒸馏水至 60ml 处，用电子搅拌机搅拌 15min，转速 1300r/min，保证矿粉充分分散。

(2) 加（或不加）一定浓度的捕收剂，再加入 pH 调整剂，保证悬浮液体积为 60ml，用电子搅拌机以 300r/min 搅拌 2min，使药剂与矿浆较好的作用。

(3) 立即高速搅拌（或不搅拌）一定时间，置于 100ml 沉降管，定容至 100mL，上下翻转均匀摇 10 次，然后沉降 8min。

(4) 抽上层 50ml 测试 pH 值（ ± 0.02 ），下层 50ml 过滤烘干、称重，记录数据。

(5) 沉降产率的计算。

沉降产率由式 2-1 计算：

$$\text{沉降产率} = M_0/M \times 100\% \quad (2-1)$$

式中： M_0 —沉降后下层 50ml 过滤烘干后的重量，g

M —沉降实验所用的总矿样重量，g

沉降试验流程图见图 2-4。

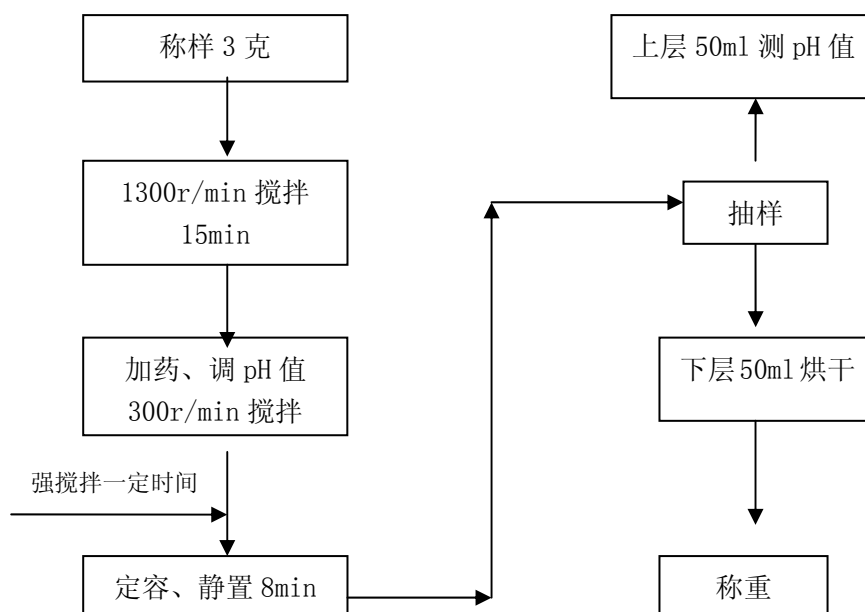


图 2-4 沉降试验流程图

2.4.3 高岭石纯矿物疏水聚团浮选试验

称取样品 3g 放入 200ml 的烧杯里，加入蒸馏水至 60ml 处，用电子搅拌机以转速 1300r/min 搅拌 15min，保证矿粉充分分散。加入十二胺醋酸盐 (4×10^{-4} mol/L)，调 pH，保证悬浮液体积为 60ml，用电子搅拌机以 300r/min 搅拌 2min，使药剂与矿浆作用，立即高速强搅拌一定时间。强搅拌时用不同搅拌形状的搅拌器进行不同搅拌强度和搅拌时间的强搅拌。搅拌后的矿浆先沉降，待基本澄清后，抽去中间清水层，泡沫层和底部的沉淀层倒入 80ml 的浮选槽，在挂槽式浮选机上进行浮选，浮选过程搅拌机主轴转速 1260r/min，先用酸碱调 pH，3 min 后加入起泡剂，1 min 后进行手工刮泡，每 1 min 所刮泡沫为一份样，累计刮泡 10 min，泡沫产品烘干后称取每份样的重量，计算高岭石的回收率。浮选流程如图 2-5。

2.4.4 动电位测定

用药匙取 20 mg 样品放入 100 ml 烧杯里，加入蒸馏水，磁力搅拌器搅拌 5 min，用 HCl 或 NaOH 调 pH 值，保证悬浮液体积为 50 ml；用玻璃棒搅拌 2 min，测试悬浮液 pH 值，1 分钟内注入样品池，用 Zetaplus Zeta 分析仪进行测量，每个样品循环测量 3 次，取平均值。

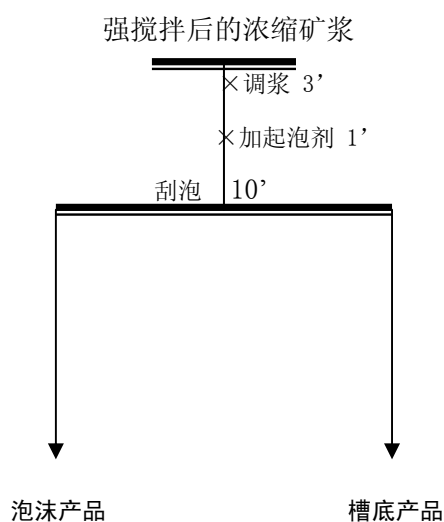


图2-5 高岭石浮选流程图

2.4.5 扫描电子显微镜研究

将沉降试验浓度为 3% 的矿浆在同等 pH 条件下稀释 50 倍。用 5 ml 注射器吸取稀释后的溶液，滴一滴(直径为 5mm±)于盖玻片上，使矿物自然沉降晾干，喷金后即可观察。

2.5 试验条件的确定

2.5.1 沉降浓度的确定

由图 2-6 可以看出, 随着高岭石浓度的增加, 高岭石的沉降产率逐渐降低, 当浓度增大到 40g/L 时, 高岭石的沉降产率最低; 随着矿浆浓度的进一步增大, 高岭石的沉降产率不再明显减少。

里恰兹^[52]等人在研究颗粒沉降时认为, 固体颗粒群的存在改变了介质的性质, 此时悬浮体的密度和粘度均大于分散介质, 因而使得颗粒的沉降速度降低。

高登研究细小颗粒在均一粒群中的干涉沉降时, 基于同样的观点, 得出了另一种形式的适用于斯托克斯阻力范围的公式:

$$v = v_0(1 - \lambda^{2/3})(1 - \lambda)(1 - 2.5\lambda) \quad (2-2)$$

式中 v 为颗粒的干涉沉降速度, 单位与 v_0 相同;

λ 为悬浮体的浓度。

将式 (2-2) 简化, 得到:

$$v = v_0(1 - \lambda)^6 \quad (2-3)$$

由式 (2-3) 可知, 随着悬浮体的浓度增加, 高岭石颗粒的沉降速度下降, 沉降产率减小; 当浓度在 40~50g/L 时, 沉降产率最低。

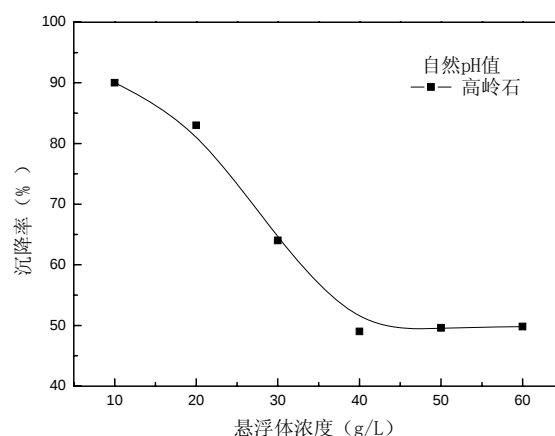


图 2-6 高岭石沉降产率与悬浮体浓度的关系

本试验选择悬浮体浓度为 30g/L, 原因为: 一是浓度过高, 高岭石会发生严重的聚结, 不利于药剂与之作用; 二是浓度过低与实际聚团行为差距过大, 不利于其实际聚团行为。

2.5.2 沉降时间确定^[53]

由图 2-7 高岭石沉降高度和沉降时间的关系，可以看出，随着时间的增加，高岭石沉降高度逐渐降低。

由图 2-7 可知，2.5~35min 相当于澄清区；时间在 35~40min，相当于压缩区，40min 后矿浆进入最终压缩点。在澄清区，滑石颗粒沉降以干涉沉降为主，而在压缩区以压缩沉降为主，所以沉降时间选择在干涉沉降时间段，故沉降时间选择 8min。

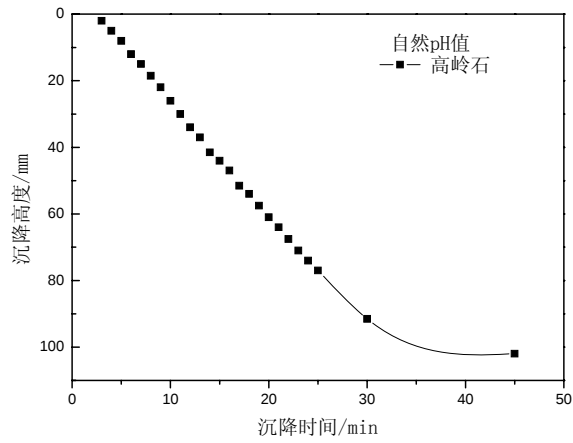


图 2-7 高岭石沉降高度和沉降时间的关系

2.5.3 试验误差^[53]

试验内容：在蒸馏水中直接加入高岭石，1300r/min，强搅拌 15min，重复试验 5 次 (a₁, a₂, a₃, a₄, a₅)，利用公式 (2-1)，计算其最大误差和平均误差。

试验结果如表 2-5 示：

表 2-5 误差分析试验结果					
试验号	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅
沉降产率%	64	60.67	61.33	62.33	60.67

试验结果的平均值：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{64 + 60.67 + 61.33 + 62.33 + 60.67}{5} = 61.8\%$$

测试结果的标准误差：

$$s = \sqrt{\frac{(2.2)^2 + (-1.13)^2 + (-0.47)^2 + (0.53)^2 + (-1.13)^2}{5 - 1}} \\ = \pm 1.41\%$$

平均误差的标准误差：

$$s_M = \frac{\pm 1.41}{\sqrt{5}} = \pm 0.63\%$$

查 t 分布表, 显著水平 $\alpha=0.2$ 时, $t_{\alpha}=1.89$, 即置信度为 80% 时, 最终结果的置信度为 $\pm t_{0.05} S_M = \pm 1.89 \times 0.63 \approx 1.19\%$, 故当沉降产率的改变量小于 1.1% 时, 认为是由试验误差引起。

第三章 微细粒高岭石与伊利石的基本聚团行为

本章通过沉降试验和浮选试验，从化学因素和物理因素两个方面考察了微细粒高岭石与伊利石在水介质中的基本聚团行为。其具体试验方法详见第二章。

3.1 化学因素对高岭石与伊利石沉降行为的影响

3.1.1 pH 值决定高岭石与伊利石的分散与聚团

图 3-1 为高岭石与伊利石的沉降产率与介质 pH 的关系。如图 3-1 所示，高岭石与伊利石的沉降产率随着溶液 pH 值的增大而降低。对于高岭石，当 $\text{pH} < 7$ 时沉降产率较大，颗粒间表现为强烈的聚团行为；当 pH 值在 7~9 时沉降产率变化不大，颗粒聚团效果较弱；当 $\text{pH} > 9$ 时沉降产率低，颗粒处于分散状态。伊利石的聚团效果差，在弱酸性条件下有一定的聚团效果。

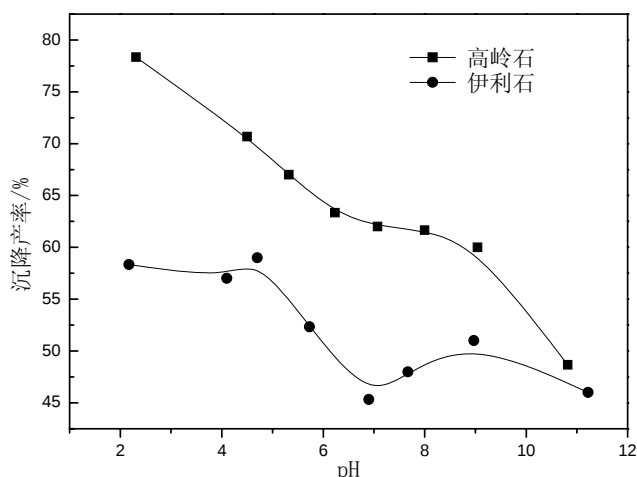


图 3-1 高岭石与伊利石的沉降产率与 pH 的关系

3.1.2 添加阳离子型表面活性剂可强化高岭石与伊利石疏水颗粒的聚团

图 3-2 为加入阳离子表面活性剂前后高岭石沉降产率与 pH 的关系。由图可以看出，在整个 pH 范围内，高岭石在十二胺醋酸盐溶液（ $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ）中的沉降产率都在水溶液中的之上，说明十二胺醋酸盐的加入强化了高岭石疏水颗粒的聚团。

图 3-3 为高岭石的沉降产率与烷基伯胺醋酸盐浓度的关系。由图 3-3 可以看出，随着烷基伯胺醋酸盐浓度的增大，高岭石的沉降产率迅速增大，当浓度增大到一定值后沉降产率变化不大。图 3-3 还比较了碳链的长短对高岭石聚团行为

的影响。显然，随着烷基伯胺醋酸盐碳链的增长，高岭石的沉降产率下降，聚团效果减弱，其顺序依次为：十二胺>十四胺>十六胺>十八胺。这可能与烷基伯胺的溶解性有关，如表 3-1 所示，烷基伯胺的溶解度随着碳链的增长而降低，溶液中存在大量的伯胺分子，使高岭石颗粒的诱导疏水性变差，从而使其疏水聚团性能变差。

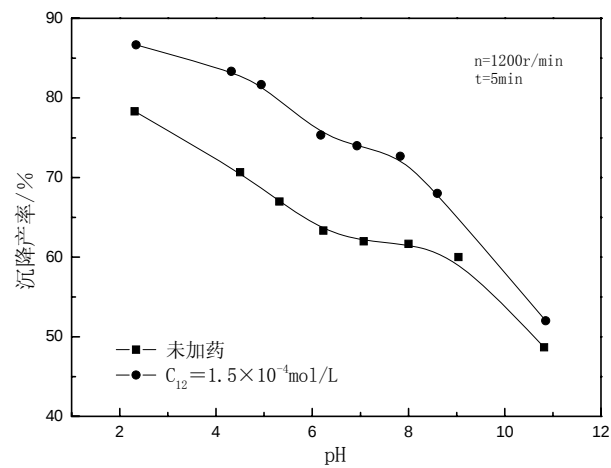


图 3-2 高岭石沉降产率与 pH 的关系

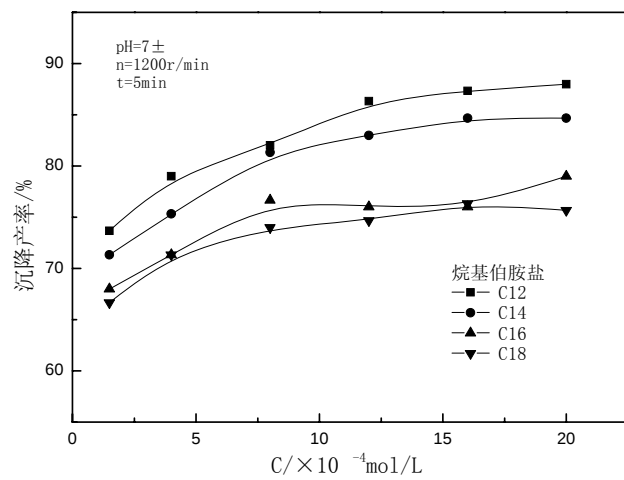


图 3-3 高岭石沉降产率与烷基伯胺盐浓度的关系

表 3-1 烷基伯胺的溶解度及 CMC 值 (mol/L)

胺 种 类	溶解度	CMC
十二胺	2×10^{-5}	1.3×10^{-2}
十四胺	1×10^{-6}	4.1×10^{-3}
十六胺		8.3×10^{-4}
十八胺		4×10^{-4}

伊利石和高岭石的聚团行为不同，伊利石聚团上浮，导致沉降产率减少，同

等实验条件下伊利石与高岭石的不同沉降实验现象如图 3-4 所示，高岭石的聚团下沉，伊利石的聚团悬浮。本文对这种聚团现象的差异，未作进一步的机理研究。

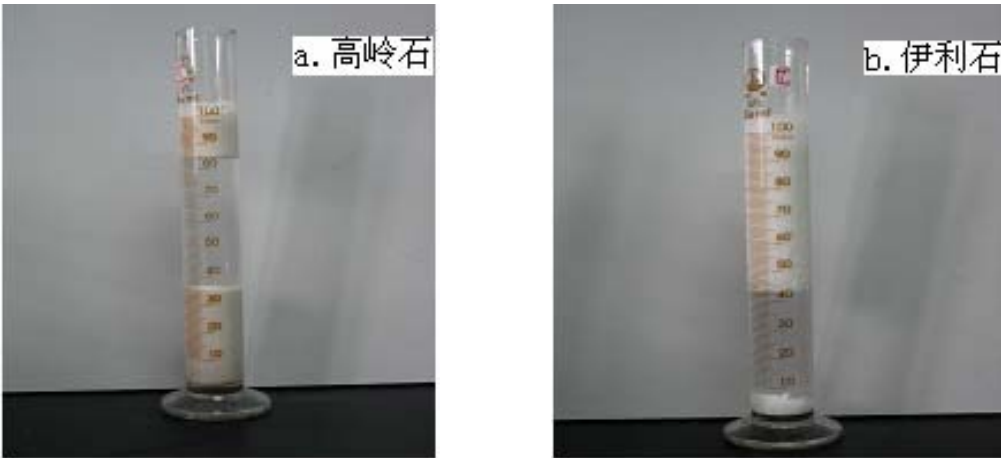


图 3-4 同等试验条件下高岭石与伊利石的不同沉降试验现象

a. 高岭石 b. 伊利石

3.1.3 不同阳离子表面活性剂对高岭石与伊利石聚团行为的影响

图 3-5、3-6 分别为高岭石与伊利石的沉降产率与几种表面活性剂浓度的关系。由图 3-5 可以看出，对于不同类表面活性剂，高岭石的沉降产率都是随着其浓度的增大开始迅速增大，当浓度增大到一定值后增加缓慢。季铵盐类表面活性剂的聚团效果明显强于烷基伯胺盐，而对于季铵盐类表面活性剂，CTAB 的聚团效果又明显强于 1227。三种表面活性剂的聚团效果依次为：CTAB>1227>十二胺醋酸盐。

伊利石有着同样的聚团行为，只是在 1227 和十二胺醋酸盐体系中，随着浓度增大，聚团效果增强，上浮的聚团物增多导致沉降产率降低。

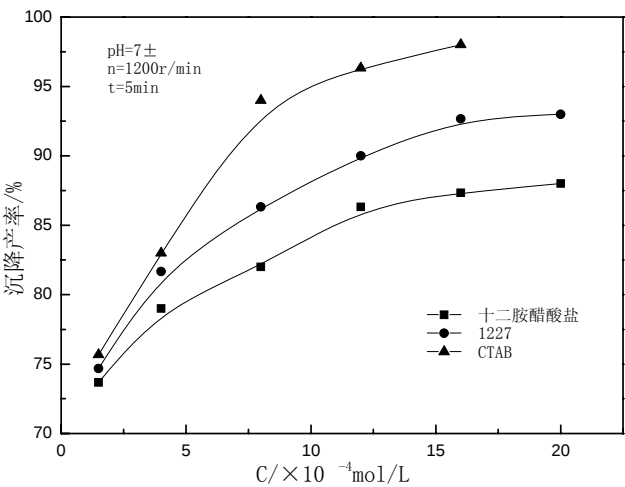


图 3-5 高岭石沉降产率与几种表面活性剂浓度的关系

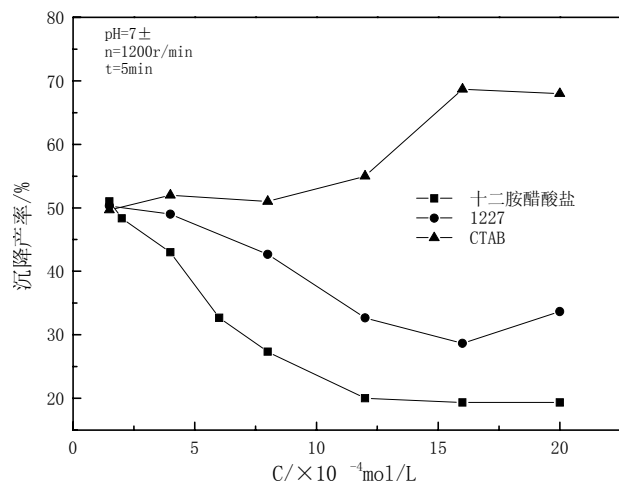


图 3-6 伊利石沉降产率与几种表面活性剂浓度的关系

3.2 物理因素对高岭石与伊利石沉降行为的影响

3.2.1 强搅拌促进高岭石与伊利石的疏水聚团

图 3-7 是高岭石沉降产率与搅拌速度的关系。由图 3-7 可以看出，不加表面活性剂时，高岭石的沉降产率随搅拌速度的增大变化不大，当速度大于 1200 r/min 时沉降产率才有所增大。加入表面活性剂后，高岭石沉降产率随搅拌速度的增大而显著增大，聚团效果明显增强。显然，微细颗粒疏水聚团的前提是颗粒表面疏水化。强搅拌会促进疏水高岭石颗粒聚团。

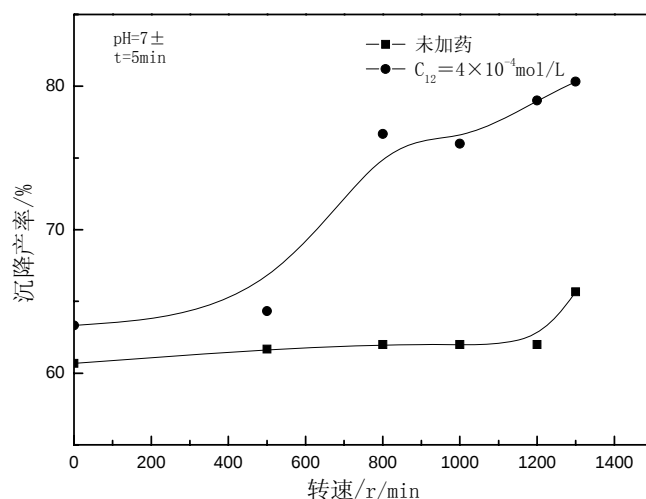


图 3-7 高岭石沉降产率与搅拌速度的关系

图 3-8 是伊利石沉降产率与搅拌速度的关系。试验中，加入表面活性剂后，伊利石的聚团效果随着搅拌速度的增大而增强。与高岭石不同的是，在速度低于

800 r/min 时, 伊利石的聚团物下沉, 高于 800 r/min 时聚团物上浮导致沉降产率降低。因此, 结合试验现象可以确定, 伊利石的聚团效果亦随搅拌速度的增大而增强。

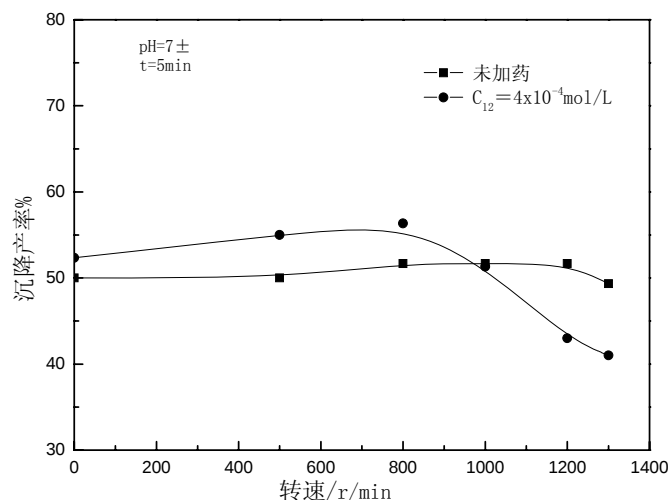


图 3-8 伊利石沉降产率与搅拌速度的关系

3.2.2 高岭石与伊利石疏水聚团的最佳搅拌时间

图 3-9、图 3-10 是高岭石与伊利石的沉降产率与搅拌时间的关系。由图 3-9、3-10 可以看出, 不加表面活性剂时, 高岭石与伊利石的沉降产率随搅拌时间的增加而变化不大。在同等搅拌时间条件下, 表面活性剂的加入可显著增强高岭石与伊利石的聚团效果。加入表面活性剂后, 高岭石与伊利石的聚团效果随搅拌时间的增加而先增强后减弱。高岭石与伊利石疏水聚团的最佳搅拌时间分别为 15min 和 10min。

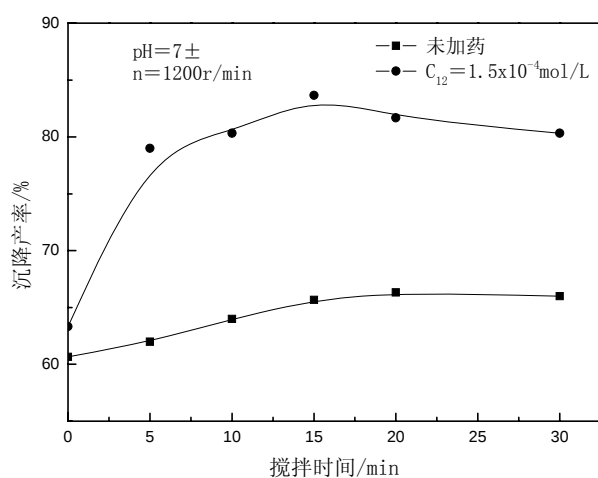


图 3-9 高岭石沉降产率与搅拌时间的关系

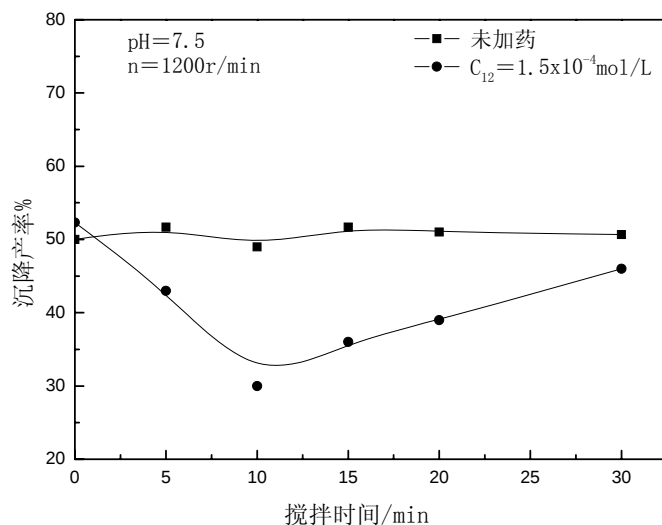


图 3-10 伊利石沉降产率与搅拌时间的关系

3.2.3 搅拌器结构对高岭石与伊利石疏水聚团的影响

图 3-11、图 3-12 是高岭石与伊利石的沉降产率与搅拌器结构的关系。由图 3-11、3-12 可以看出，不加表面活性剂时，搅拌器的结构对高岭石与伊利石的沉降产率没有较大的影响；加入表面活性剂后搅拌器的结构对疏水聚团有较大的影响，按照聚团效果的强弱顺序依次为：四斜叶 > 二斜叶 > 三斜叶 > 三直叶 > 四直叶 > 二直叶。可见叶片有倾角（45 度）的搅拌器强搅拌后的聚团效果要比直叶片的好。

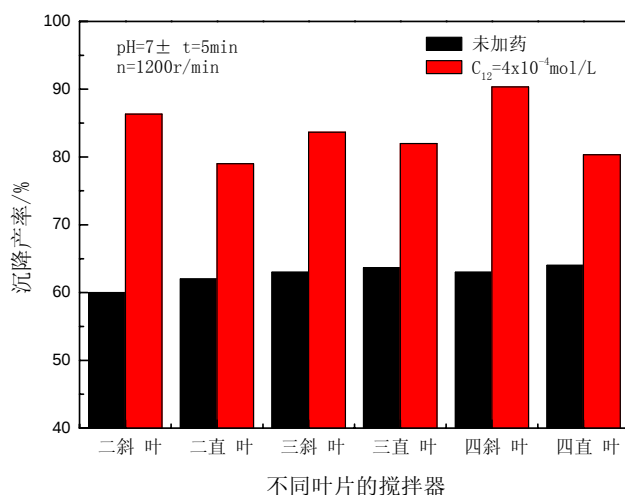


图 3-11 高岭石沉降产率与搅拌器结构的关系

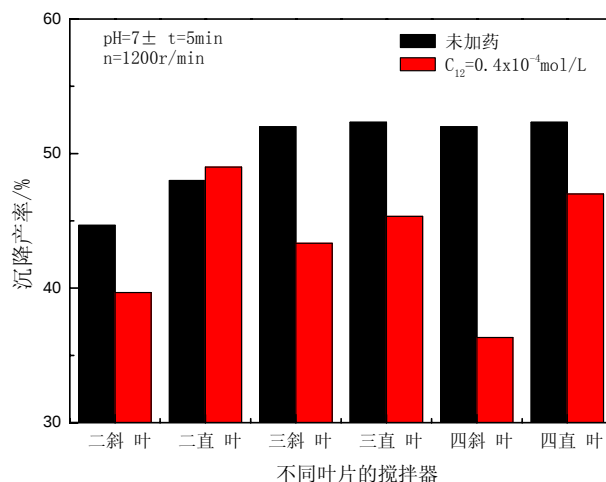


图 3-12 伊利石沉降产率与搅拌器结构的关系

3.3 物理因素对高岭石疏水聚团浮选行为的影响

3.3.1 强搅拌有利于高岭石的疏水聚团浮选

采用二直叶搅拌器强搅拌，搅拌速度对高岭石疏水聚团浮选行为的影响如图 3-13。

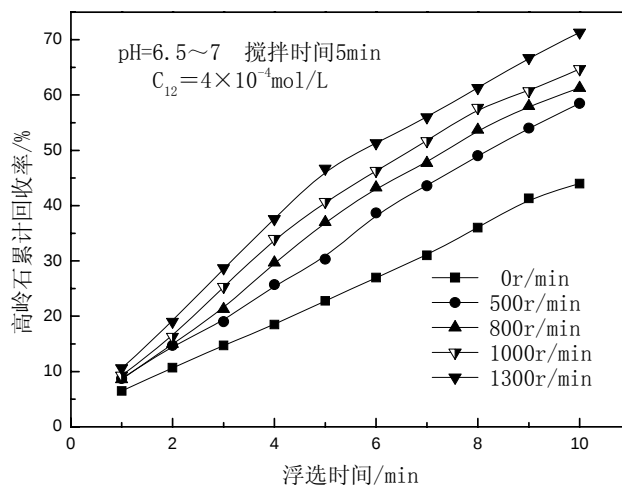


图 3-13 不同搅拌速度下高岭石累计回收率与浮选时间的关系

由图 3-13 可以看出，强搅拌一定时间后，高岭石浮选累计回收率明显提高，搅拌速度为 1300 r/min 的高岭石累计回收率比零搅拌时高出 27%；随着搅拌速度的增大，高岭石浮选累计回收率明显提高，取浮选 10min 的高岭石累计回收率作比较，零搅拌时高岭石累计回收率为 44%，转速 500r/min 搅拌后，其值就提高到 58.5%，而搅拌速度为 1440 r/min 搅拌后的高岭石浮选累计回收率高达 71.3%。

同样,取浮选时间 10min,将不同搅拌速度强搅拌后高岭石的累计回收率作比较,如图 3-14。由图可知,随着搅拌速度的增大,高岭石浮选累计回收率几乎呈直线增长趋势。这种变化趋势与相应的沉降试验相符。

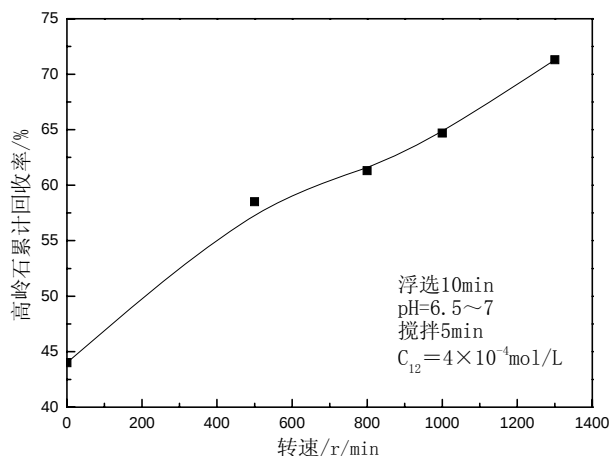


图 3-14 浮选时间为 10min 时高岭石累计回收率与强搅拌速度的关系

3.3.2 高岭石疏水聚团浮选的最佳强搅拌时间

采用二直叶搅拌器强搅拌,搅拌时间对高岭石疏水聚团浮选行为的影响如图 3-15 所示。

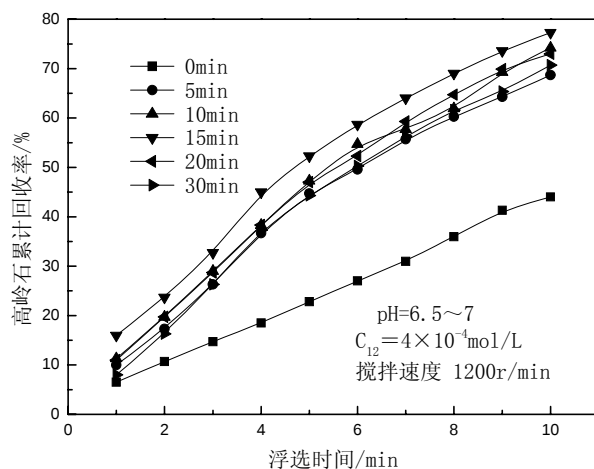


图 3-15 不同搅拌时间下高岭石累计回收率与浮选时间的关系

由图 3-15 可以看到,短时间的强搅拌后,高岭石的浮选回收率就有明显提高,强搅拌 5 min 的高岭石累计回收率比零搅拌的高岭石回收率高约 25 个百分点;适当的延长强搅拌的时间会提高高岭石的浮选回收率,强搅拌 15 min 后,浮选 10 min 的高岭石累计回收率已经达到 77.3%,比零搅拌高出 33.3%。再延长搅拌时间,高岭石的累计回收率开始降低。

取浮选时间 10min,将不同搅拌时间强搅拌后高岭石的累计回收率作比较,如图 3-16。由图 3-16 可知,起初随着强搅拌时间的延长,高岭石浮选累计回收

率提高很快, 15min 之后, 回收率就缓慢降低。因此, 可以确定高岭石疏水聚团浮选的最佳强搅拌时间为 15min, 与沉降试验相符。

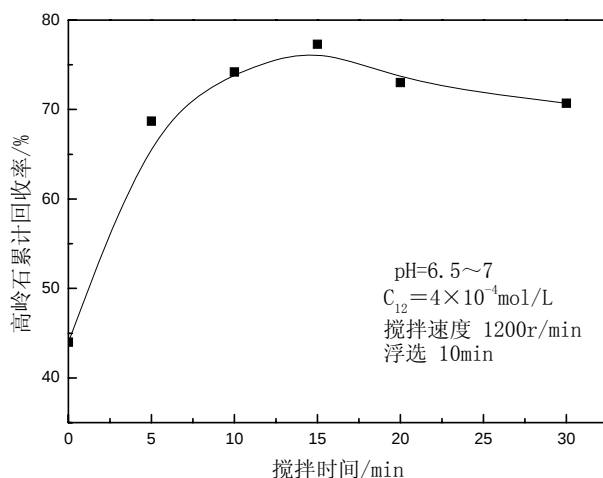


图 3-16 浮选时间为 10min 时高岭石累计回收率与搅拌时间的关系

3.3.3 搅拌器结构对高岭石疏水聚团浮选的影响

由图 3-17 可知, 经不同的搅拌器强搅拌后, 高岭石浮选回收率曲线斜率相近, 说明浮选速率相近。取浮选时间 10min, 将不同搅拌器强搅拌后高岭石的累计回收率作比较, 如图 3-18。按照高岭石浮选 10 min 的累计回收率从高到低的顺序将搅拌器排序如下: 四斜叶 > 二斜叶 > 三斜叶 > 三直叶 > 四直叶 > 二直叶。可见叶片有倾角 (45 度) 的搅拌器强搅拌后浮选效果比直叶片要好, 与沉降试验结果相符。

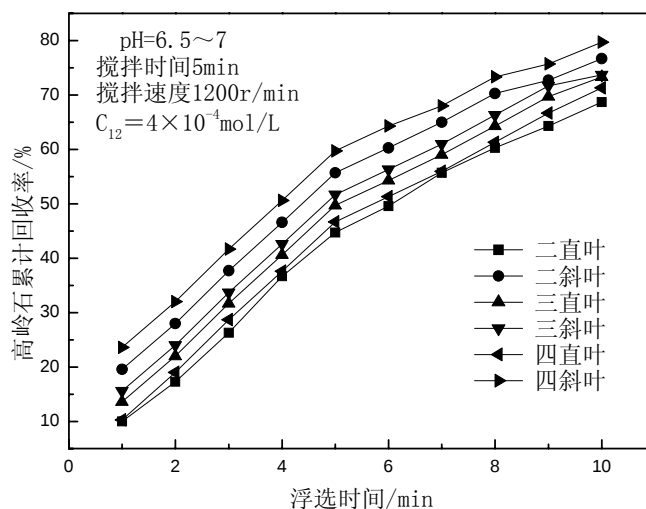


图 3-17 不同搅拌器强搅拌下高岭石累计回收率与浮选时间的关系

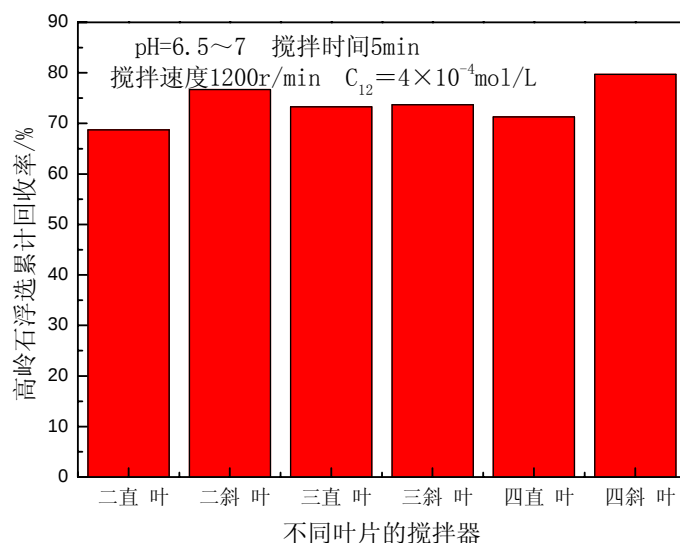


图 3-18 浮选时间为 10min 时高岭石累计回收率与搅拌器结构的关系

3.4 本章小结

本章从沉降产率和浮选累计回收率两个方面研究了微细粒高岭石与伊利石的聚团行为与 pH、表面活性剂浓度、搅拌速度、搅拌时间以及搅拌器结构的关系，得出如下结论：

1. pH 值可决定高岭石与伊利石的分散与聚团行为。pH<7 时高岭石颗粒表现为强烈的聚团行为；pH>9 时主要以分散为主。
2. 阳离子表面活性剂的加入可强化高岭石与伊利石疏水颗粒的聚团。在 pH=7±，高岭石与伊利石的疏水聚团效果随烷基伯胺盐浓度的增大而增强，随着碳链的增长而减弱，按强弱顺序依次为：十二胺>十四胺>十六胺>十八胺。
3. 在 pH=7 左右，同一浓度下季铵盐的聚团效果优于烷基伯胺盐，按强弱顺序依次为：CTAB>1227>十二胺醋酸盐。
4. 微细粒颗粒疏水聚团的前提是颗粒表面疏水化。强搅拌会促进疏水高岭石颗粒聚团。
5. 高岭石与伊利石疏水聚团的最佳搅拌时间分别为 15min 和 10min。
6. 高岭石与伊利石的疏水聚团不仅与搅拌器叶片数量有关，还与叶片对称程度及倾角有关。按聚团效果的强弱顺序依次为：四斜叶>二斜叶>三斜叶>三直叶>四直叶>二直叶。

第四章 高岭石与伊利石的表面性质变化与聚团机理研究

从根本上说,矿物的元素组成及晶体结构的差异造成了矿物表面性质(解离面的化学组成、表面电性和溶液特性及吸附能等)的不同,从而影响矿物颗粒在水介质中的亲水性、分散和聚团行为,进而影响矿物的浮选行为。

4.1 高岭石与伊利石的晶体结构^[54]

高岭石的化学组成为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 为含水铝硅酸盐。高岭石中的水以羟基形式存在。高岭石是由 SiO_4 四面体的六方网层与 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层按 1:1 结合而成的层状硅酸盐矿物,每个单元层间靠氢键联结,没有其它阳离子或水分子存在。高岭石的晶体结构示意图如图 4-1 所示。

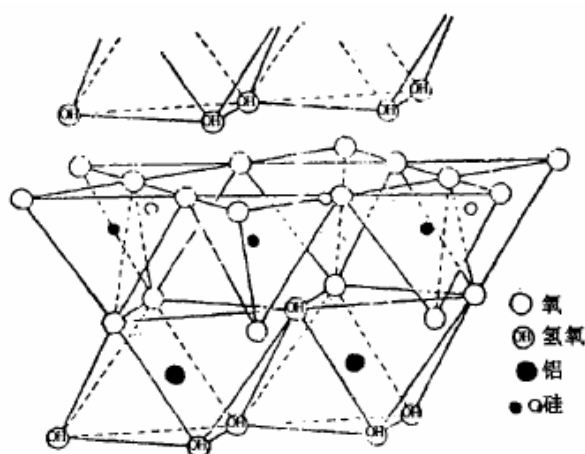


图 4-1 高岭石晶体结构示意图

伊利石的结构单元层属三层型,由两层 $[(\text{SiAl})\text{O}_4]$ 四面体和一层铝氧八面体所构成的结构单元层,由于四面体的硅通常被铝置换而引起正电荷亏损,从而碱或碱金属阳离子进入层间以补充电荷,并将相邻的结构单元层联结起来,层间为较弱的离子键和分子键。层间的阳离子通常为 K^+ , 有时为 Na^+ 、 Ca^{2+} 等部分阳离子被水替代,因此在结构单元层内部,电价是不平衡的,且结构单元层之间,电价亦是不平衡的。

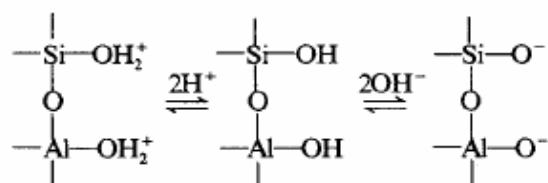
4.2 高岭石与伊利石的荷电机理

矿物表面电荷的来源主要有以下三个方面^[36]: (1) 矿物表面和水对正负离

子的亲和力不同,从而导致矿物表面对溶液中正负离子的不等量吸附,或者矿物晶体表面离子的选择性溶解。(2)矿物表面组分的选择性解离。(3)矿物的晶格缺陷,包括矿物晶格非等电量类质同象替换、间隙原子、空位等引起的表面荷电。

高岭石和伊利石属于层状硅酸盐矿物,当被破碎解离时产生两种不同的表面:(001)与(010)和(110)。其中(001)面为层面,也称底面,(010)和(110)面为端面。端面 and 底面的荷电机理不同。

高岭石的端面荷电机理与一水硬铝石的荷电机理相同^[55],即通过表面的选择性解离而带电,其定位离子为 H^+ 和 OH^- ,主要反应为:



可见,高岭石晶体端面带电受溶液 pH 值的控制:酸性介质中带正电,中性介质中不荷电,碱性介质中带负电。

一般认为,高岭石底面电荷来源于类质同象替换,即晶格上金属离子通过类质同象现象,被带有较低电荷的阳离子取代,如 Si^{4+} 被 Al^{3+} , Fe^{3+} 、 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 替换。这种替换导致晶格中正电荷不足,而使底面带负电荷。其荷电性质仅与晶格中阳离子取代置换程度有关,与介质的 pH 值无关。

从以上分析可以看出:高岭石的层面负电荷与介质 pH 值无关,端面所带电荷与 pH 值有关。在酸性矿浆中,端面带正电;在碱性矿浆中,端面荷负电。高岭石颗粒不同解理面在酸、碱性条件下的荷电情况如图 4-2 所示。高岭石表面的这种带电情况已被许多研究所证实^[56-60]。

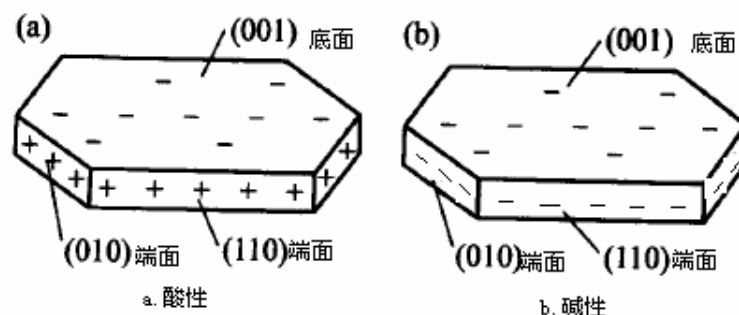


图 4-2 高岭石各解理面的荷电情况
(a. 酸性 b. 碱性)

4.3 pH 值对高岭石与伊利石表面动电位的影响

图 4-3、4-4 分别为加入表面活性剂前后高岭石和伊利石动电位与 pH 的关系。

由图 4-3、4-4 可见，试验所用高岭石和伊利石的“零电点”分别为 $\text{pH}=3$ 和 $\text{pH}=2.7$ 左右，与文献^[61, 62]结果符合。在所测的 pH 范围内，十二胺醋酸盐 ($1.5\times 10^{-4}\text{mol/L}$) 的加入使高岭石和伊利石的动电位值都比在水溶液中的高。

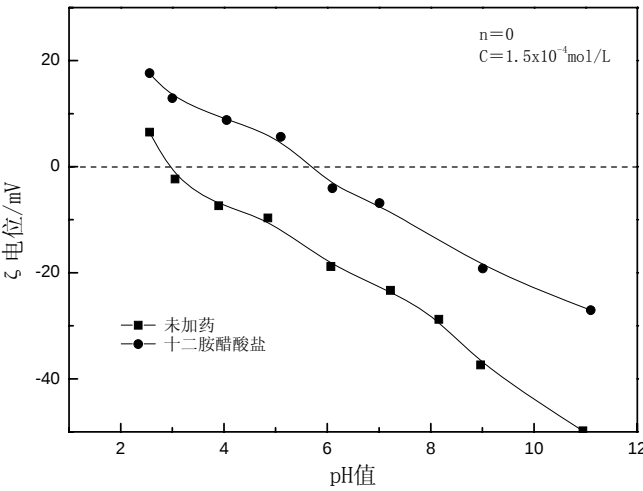


图 4-3 高岭石动电位与 pH 的关系

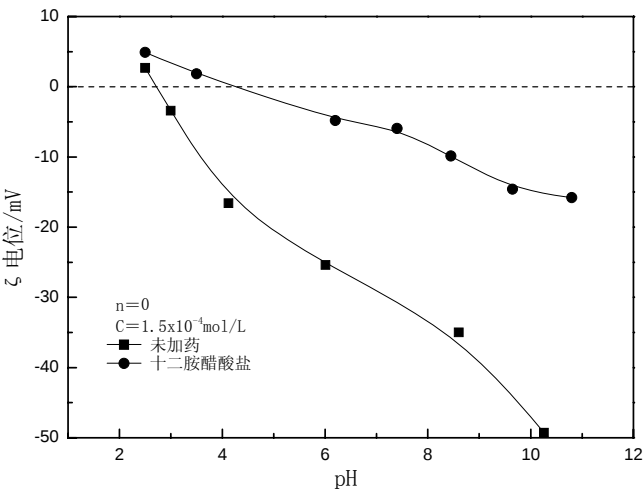


图 4-4 伊利石动电位与 pH 的关系

图 4-5、4-6 所示为十二胺醋酸盐 ($1.5\times 10^{-4}\text{mol/L}$) 溶液中高岭石和伊利石的 $\Delta \zeta$ 电位与 pH 的关系。由图 4-3、图 4-4、图 4-5 和图 4-6 可以看出，当 pH 值高于所测两种矿物的零电点时，矿物表面带负电，动电位显著增加，说明十二胺醋酸盐在矿物表面因静电作用发生了吸附。在 pH 值低于零电点矿物表面带正电时，十二胺醋酸盐也能使其表面电位增加，这种作用可能是由于氢键引起的。

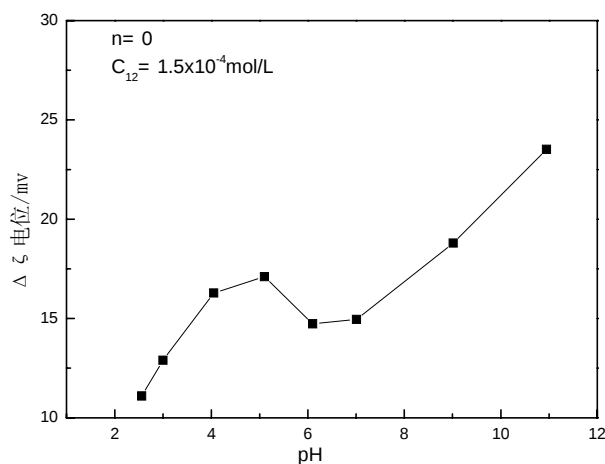


图 4-5 高岭石动电位的变化量与 pH 的关系

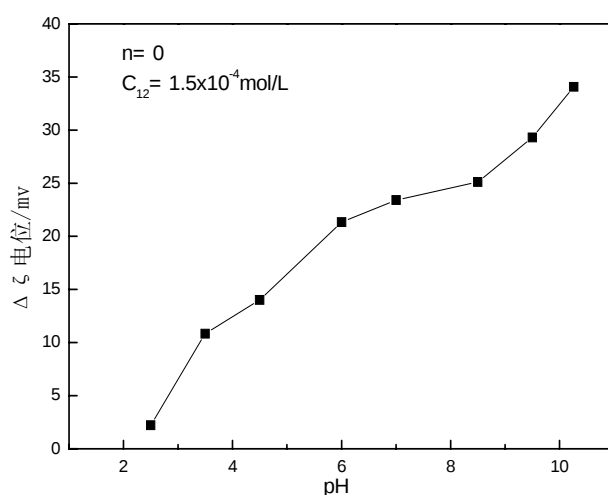


图 4-6 伊利石动电位的变化量与 pH 的关系

4.4 阳离子表面活性剂对高岭石与伊利石表面动电位的影响

图 4-7、图 4-8 分别为高岭石动电位与搅拌速度和搅拌时间的关系。由图可以看出，加或不加表面活性剂，搅拌速度和搅拌时间对高岭石的动电位几乎都没有影响。只是加入表面活性剂后，高岭石的动电位由负值变为了正值，明显比不加时的高出很多，亦说明阳离子表面活性剂在矿物表面因静电发生了吸附。

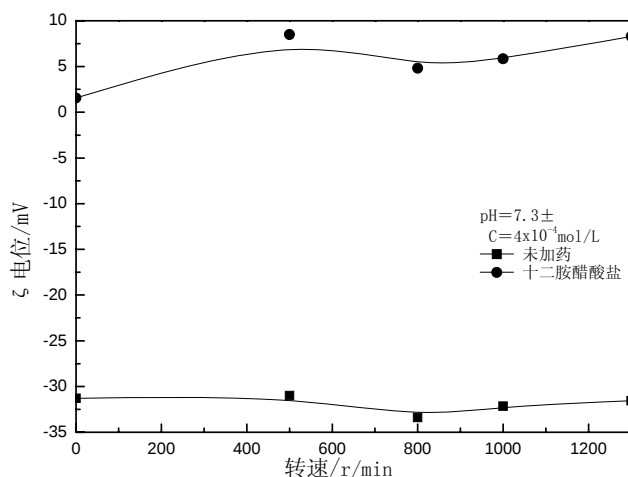


图 4-7 高岭石动电位与搅拌速度的关系

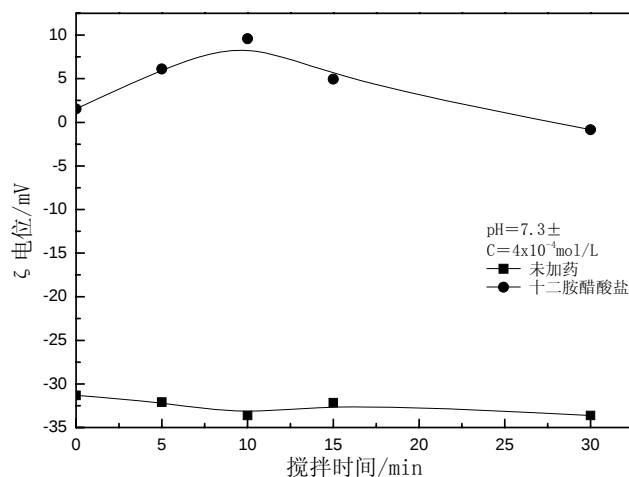


图 4-8 高岭石动电位与搅拌时间的关系

图 4-9 所示为高岭石动电位与不同表面活性剂浓度的关系。由图可以看出，高岭石的动电位随表面活性剂浓度的增大而迅速增大，这主要是因为表面活性剂烃链间的缔合发生了半胶团吸附。浓度增大到一定值后高岭石的动电位变化不大，这时有两种作用支配着表面活性剂的吸附，一是半胶束烃链缔合作用有利于吸附，而颗粒表面已带正电不利于吸附，两种作用的平衡结果导致动电位变化不大。在实验所测浓度范围内，高岭石在 CTAB 溶液和 1227 溶液中的动电位都为正值。高岭石在十二胺醋酸盐溶液中动电位由负变正的浓度约为 $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。同一浓度下，高岭石在三种表面活性剂溶液中动电位的大小顺序为：CTAB > 1227 > 十二胺醋酸盐。

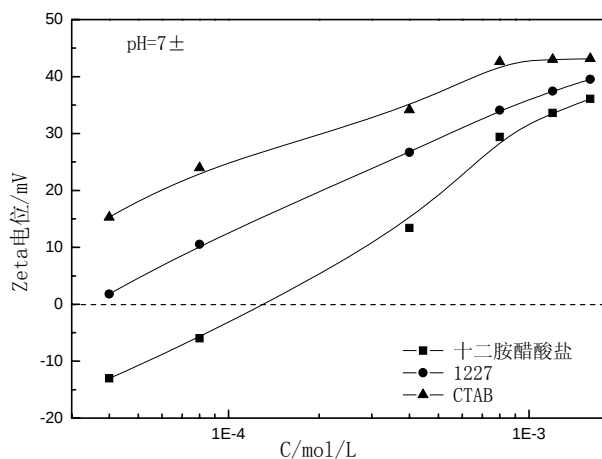


图 4-9 高岭石动电位与表面活性剂浓度的关系

图 4-10 所示为伊利石动电位与不同表面活性剂浓度的关系。比较图 4-9 和图 4-10 可以发现，伊利石与高岭石的动电位在三种表面活性剂溶液中与其浓度变化规律类似，都随浓度的增大，其动电位由负变正，说明三种表面活性剂在两种铝硅矿物表面都有较强的吸附。

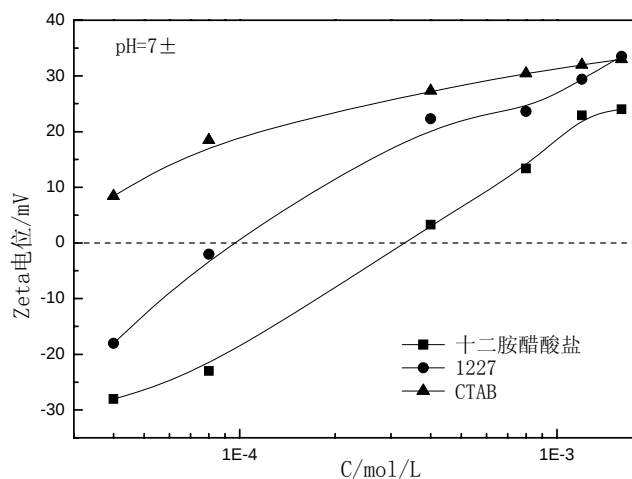


图 4-10 伊利石动电位与表面活性剂浓度的关系

4.5 本章小结

1. 阳离子表面活性剂在矿物表面因静电作用发生吸附，从而使高岭石动电位显著增加。
2. 搅拌速度和搅拌时间对高岭石的动电位几乎没有影响。
3. 高岭石的动电位随表面活性剂浓度的增大而迅速增大。同一浓度下，高岭石在 CTAB 溶液中动电位最大，1227 次之，十二胺醋酸盐的最低。

第五章 颗粒间的相互作用能

本章根据经典的 DLVO 理论, 由范德华相互作用和静电相互作用, 分析了微细粒片状高岭石与伊利石在水介质中的聚团与分散行为。

5.1 DLVO 理论^[63]

DLVO 理论是分别由杰里亚金 Derjaguin—朗道 Landau 和弗威 Verwey—奥弗比克 Overbeek 四人提出的, 是目前对颗粒稳定性和电解质的影响解释得比较完善的定量理论。此理论以颗粒间的相互吸引力和相互斥力为基础, 当颗粒相互接近时, 这两种相反的作用力就决定颗粒的稳定性。

经典的 DLVO 理论^[28, 29, 36, 64]表达式为:

$$V_T = V_W + V_E \quad (5-1)$$

式中, V_T 为颗粒间的总作用能, V_W 为颗粒间范德华相互作用能, V_E 为颗粒间的静电相互作用能。采用两个不同粒子间相互作用的模型来进行计算^[29, 64], 则

$$V_W = -\frac{A}{6H} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (5-2)$$

式中 A 为 Hamaker 常数, R 为颗粒半径, H 为颗粒间的间距, R 和 H 单位均为 nm。

$$V_E = \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_r R_1 R_2}{R_1 + R_2} (\phi_{01}^2 + \phi_{02}^2) \left(\frac{2\phi_{01}\phi_{02}}{\phi_{01}^2 + \phi_{02}^2} p + q \right) \quad (5-3)$$

式中, ϵ_0 为真空中绝对介电常数, ϵ_r 为分散介质相对介电常数, R 为颗粒半径, ϕ_0 为颗粒表面电位, 且

$$p = \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] \quad (5-4)$$

$$q = \ln [1 - \exp(-2\kappa H)] \quad (5-5)$$

式中, H 是两颗粒间的距离, κ^{-1} 为 Debye 长度, 代表双电层厚度, 在 298K 时, 对于 1:1 型电解质:

$$\kappa^{-1} = 0.304 / \sqrt{c_B} \quad (5-6)$$

式中, c_B 为离子浓度。假设 $c_B = 10^{-3} \text{ mol/L}$, 则 $\kappa = 0.104 \text{ nm}^{-1}$ 。

5.2 颗粒间的作用能计算

由于片状粘土矿物的底面与端面的性质存在较为明显的差异而具有异向性, 根据所研究样品的工艺矿物学特性, 本文所研究的两种矿物皆呈片状晶体, 在同种矿物颗粒间的相互作用可以分为三种情况: 底面与底面 (F-F)、端面与底面

(E-F) 以及端面与端面 (E-E)。

当粘土颗粒在水介质中作用时, 假设颗粒的底面半径 R_1 为 500nm, 端面半径 R_2 为 40nm。粘土的底面 (F) 和端面 (E) 及水的 Hamaker 常数为^[29, 64]: 底面 $A_{11}=8.6 \times 10^{-20}$ J, 端面 $A_{22}=15 \times 10^{-20}$ J, 水 $A_{33}=4 \times 10^{-20}$ J, 则粘土的底面与底面、端面与底面、端面与端面在水中相互作用时的有效 Hamaker 常数可有以下式给出:

$$A_{131}=0.87 \times 10^{-20} \text{ J} \quad (5-7)$$

$$A_{132}=1.75 \times 10^{-20} \text{ J} \quad (5-8)$$

$$A_{232}=3.51 \times 10^{-20} \text{ J} \quad (5-9)$$

将以上数据带入式 (5-2), 则粘土矿物颗粒个晶面间的范德华相互作用能分别为:

$$\text{底面与底面, } V_{W(F-F)} = -\frac{A_{131}}{6H} \frac{R_1 R_1}{R_1 + R_1} = -\frac{3.63 \times 10^{-19}}{H} \quad (5-10)$$

$$\text{端面与底面, } V_{W(E-F)} = -\frac{A_{231}}{6H} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} = -\frac{1.08 \times 10^{-19}}{H} \quad (5-11)$$

$$\text{端面与端面, } V_{W(E-E)} = -\frac{A_{232}}{6H} \frac{R_2 R_2}{R_2 + R_2} = -\frac{1.17 \times 10^{-19}}{H} \quad (5-12)$$

粘土矿物的底面电位不随溶液 pH 的变化而变化, 其值可近似为溶液 pH 值等于端面零电点时的表面动电位^[58, 61, 65~72], 端面电位的计算公式如下:

$$\phi_{0(Edge)} = 0.059(PZC_{Edge} - pH) \quad (5-13)$$

高岭石与伊利石的端面零电点分别为 7.73 和 6.84^[73], 则不同 pH 下高岭石与伊利石的动电位如表 5-1 所示:

表 5-1 高岭石与伊利石颗粒底面和端面的 ζ 电位值

pH	ζ 电位 (mV)			
	高岭石		伊利石	
	底面 $\phi_{0\text{底面}}$	端面 $\phi_{0\text{端面}}$	底面 $\phi_{0\text{底面}}$	端面 $\phi_{0\text{端面}}$
2.5	-26	308	-29	256
7	-26	43	-29	-9
10	-26	-134	-29	-186

在不同 pH 下, 将公式 (5-4)、(5-5)、(5-6) 及 (5-13) 代入公式 (5-3), 分别可得高岭石与伊利石同种颗粒间的静电相互作用能, 结果见表 5-2。

表 5-2 同种矿物间颗粒间的静电相互作用能（VE）与颗粒间的间距（H）关系

pH	V_E	高岭石 (10^{-18} J)	伊利石 (10^{-18} J)
2.5	$V_{E(F-F)}$	0.74 (p+q)	0.92 (p+q)
	$V_{E(E-F)}$	7.72 (-0.17p+q)	5.36 (-0.22p+q)
	$V_{E(E-E)}$	8.28 (p+q)	5.72 (p+q)
7	$V_{E(F-F)}$	0.74 (p+q)	0.92 (p+q)
	$V_{E(E-F)}$	0.204 (-0.89p+q)	0.07 (0.57p+q)
	$V_{E(E-E)}$	0.16 (p+q)	0.01 (p+q)
10	$V_{E(F-F)}$	0.74 (p+q)	0.92 (p+q)
	$V_{E(E-F)}$	1.51 (0.37p+q)	2.86 (0.3p+q)
	$V_{E(E-E)}$	1.57 (p+q)	3.02 (p+q)

注: $p=\ln[\frac{1+\exp(-\kappa H)}{1-\exp(-\kappa H)}]$, $q=\ln[1-\exp(-2\kappa H)]$, $\kappa^{-1}=0.304/\sqrt{c_B}$, H 单位为 nm

由公式（5-10）、（5-11）、（5-12）和表 5-2 作图，结果见图 5-1、5-2 和 5-3。

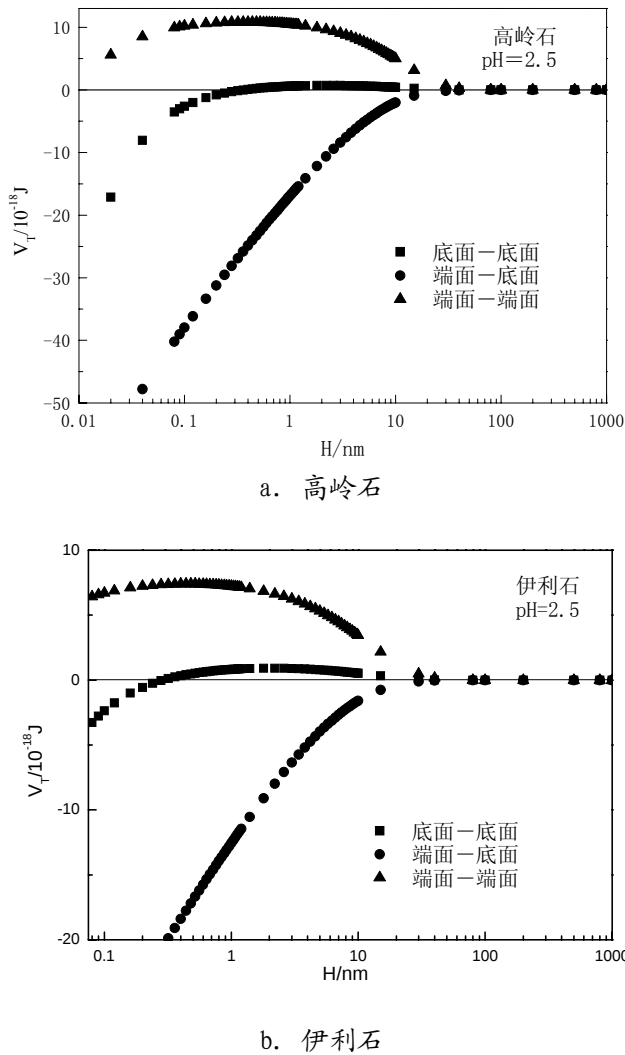


图 5-1 酸性条件下高岭石与伊利石颗粒间相互作用的 DLVO 势能曲线

由图 5-1 可以看出, 酸性介质中, 在端面与端面的总作用能曲线上出现了明显的势垒, 说明矿物颗粒间很难以端面与端面的形式相结合; 端面与底面的总作用能总为负值, 并且值较大, 即表现为较强的引力; 底面与底面的总作用能曲线上也出现了一较为明显的势垒, 说明矿物晶面也难以底面与底面的形式结合。因此, 在酸性水溶液中, 高岭石与伊利石都是因静电作用以端面—底面的形式聚团, 沉降产率较大。

在中性介质中, 如图 5-2 所示, 颗粒底面与底面有一明显的势垒, 说明难以底面与底面的形式相结合; 端面与底面的作用能总为负值, 但值不大, 即也表现为一定的引力; 端面与端面有一较小的势垒, 也不可能出现端面与端面相结合的聚团形式。计算结果表明: 在中性水溶液中, 高岭石和伊利石也都是主要以端面与底面的形式聚团。

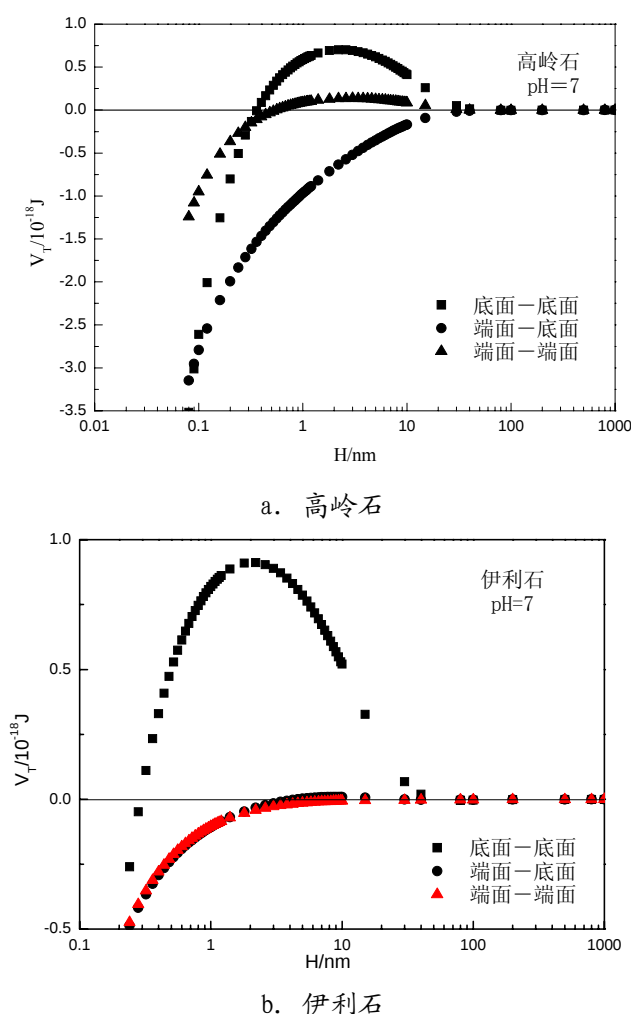
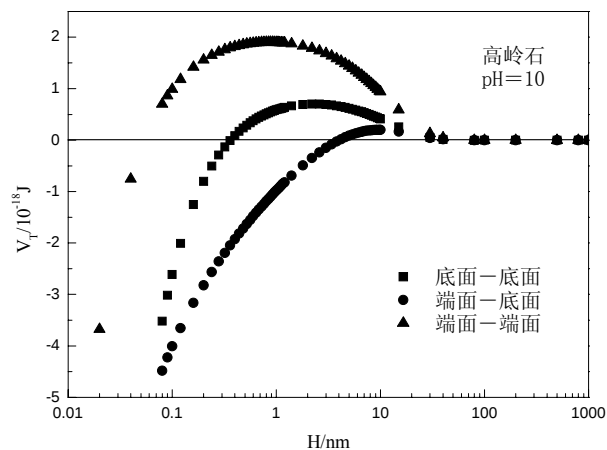


图 5-2 中性条件下高岭石与伊利石颗粒间相互作用的 DLVO 势能曲线

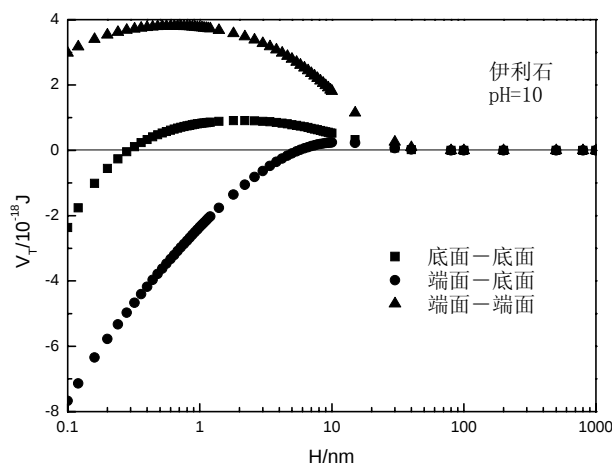
酸性介质中高岭石颗粒间距离在 0.1nm 处时的相互作用能为 $-4 \times 10^{-17}\text{J}$, 如图 5-1 (a) 所示, 而在中性介质中的只有 $-3 \times 10^{-18}\text{J}$, 见图 5-2 (a)。显然, 酸性介质中的引力比碱性条件下的高出一个数量级, 远远大于中性条件下。所以在

沉降试验中，酸性介质中的沉降产率比中性条件下的要高。

而在碱性介质中，见图 5-3，可以看出颗粒以端面与端面以及底面与底面间的总作用势垒大，端面与底面的相互作用在 5~10 nm 处也有一定的势垒。显然，在碱性水溶液中，高岭石和伊利石都难以发生晶面间的聚团，将主要以分散为主，这就是碱性溶液中高岭石沉和伊利石沉降产率低的原因。



a. 高岭石



b. 伊利石

图 5-3 碱性条件下高岭石颗粒间相互作用的 DLVO 势能曲线

5.3 结论

1. 通过 DLVO 理论计算，分析了高岭石与伊利石两种粘土矿物颗粒在水溶液中的分散与聚团行为。在酸性介质中，高岭石和伊利石都主要以端面-底面形式聚团，且静电作用为主；中性介质中亦主要以端面-底面的形式聚团；碱性溶液中难以发生晶面间的聚团，主要以分散为主。
2. 高岭石颗粒间总的相互作用，在酸性条件下的吸引力远远大于中性条件。

第六章 高岭石疏水聚团现象的 SEM 图像分析

本章利用沉降法对高岭石颗粒的聚团与分散行为进行了 SEM 形貌观察，为进一步考察高岭石在水溶液中聚团体的结构。

6.1 不同 pH 下高岭石自聚团现象的 SEM 图像分析

图 6-1 为不同 pH 下高岭石颗粒间相互作用的模型^[72]。

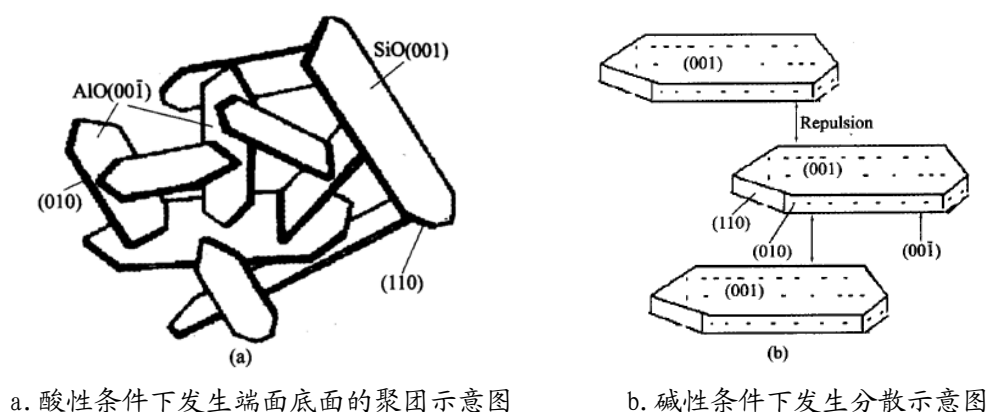


图 6-1 不同 pH 条件下高岭石颗粒间的相互作用

为进一步验证高岭石在不同 pH 条件下颗粒间的聚团结构，对其进行了 SEM 形貌观察。图 6-2 所示为不同 pH 值水溶液中高岭石自聚团的 SEM 照片。由图 6-2 可以看出，试验所用小于 $5\mu\text{m}$ 的高岭石主要成片状形式存在。

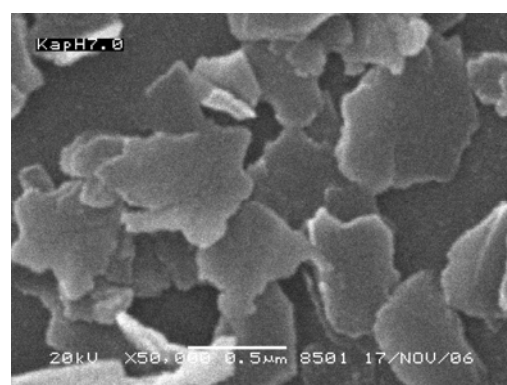
在 pH 值为 2.5 的酸性溶液中，如图 6-2 (a) 所示，高岭石颗粒主要以端面-底面的形式聚团，结合方式非常直观清晰。这主要是因为在酸性水介质中 pH 值小于端面零电点值时，高岭石端面带正电，底面带负电，颗粒之间主要通过静电力的作用以“端面-底面”的形式聚团，从而沉降产率较高，表现为强烈的聚团行为。SEM 图像与 DLVO 理论计算以及前人建立的作用模型结果一致。

中性溶液中，pH 值在端面零电点值附近，由低变高时端面荷电性质处于由正到零、再到负的变化，所以高岭石颗粒亦有“端面-底面”的形式聚团，如图 6-2 (b) 所示。但是在图 6-2 (b) 也可发现部分片状高岭石颗粒以“端面-端面”的形式聚团。经典的 DLVO 理论计算无法解释这一现象。Marek^[67]认为，在粘土矿物晶体的端面存在纳米级的微泡，在纳米气泡的不断兼并过程中形成气桥，气桥的毛细管力使得高岭石晶体端面间产生长距离的引力，从而导致部分颗粒间以“端面-端面”的形式聚团。

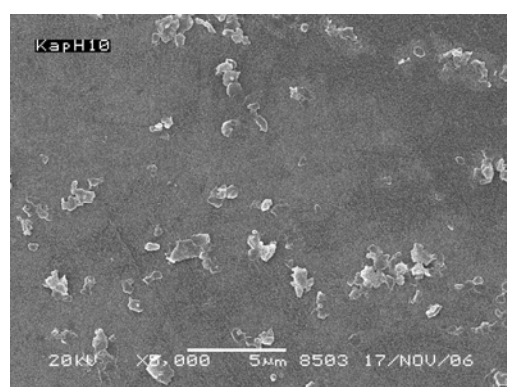
而在碱性溶液中，高岭石端面带负电，底面带负电，所以颗粒之间主要发生静电斥力而以分散为主，如图 6-2 (c)。SEM 图像与沉降试验和 DLVO 理论计算结果以及图 6-1 (b) 的作用模型相一致，都说明了碱性溶液中高岭石颗粒主要处于分散状态。



a



b



c

图 6-2 不同 pH 水溶液中高岭石自聚团现象的 SEM 照片

- a. pH=2.5，颗粒间主要以端面-底面的形式发生聚团；b. pH=7±，颗粒间主要以端面-底面和端面-端面的形式发生聚团；c. pH=10，颗粒主要处于分散状态。

6.2 表面活性剂作用下高岭石聚团现象的 SEM 图像分析

表面活性剂分子总是由非极性的、亲油（疏水）的碳氢链部分和极性的、亲水（或疏油）的基团共同构成，而且两部分处于两端，形成不对称结构。

表面活性剂的极性基与固体表面作用，使颗粒表面的不饱和键得到补偿，而吸附在颗粒的表面上。同时，表面活性剂的疏水基（即碳氢链）朝外伸出，隔断或减弱颗粒表面与水分子的作用，而使颗粒表面诱导疏水化。

烷基伯胺是一种弱电解质，在水溶液中伯胺存在下列水解和解离平衡方程式：



所以十二胺溶液中存在一部分呈离子状态的胺离子,又存在一部分呈分子状态的胺分子,它们之间比例的大小受介质 pH 值支配。

当阳离子表面活性剂十二胺与高岭石共存时,酸性条件下,高岭石(001)底面与(010)和(110)端面相互吸引,产生聚团。但(001)面与十二胺具有特殊的亲和力,因此高岭石表面会因吸附十二胺而疏水,作用模型^[74]见图 6-3(a),SEM 照片见图 6-4(a)。比较发现,SEM 所反映的聚团结构与模型相一致。酸性条件下,高岭石在十二胺表面活性剂溶液中因疏水作用聚团,疏水作用强度大,所以其沉降产率比不加表面活性剂时的要大。

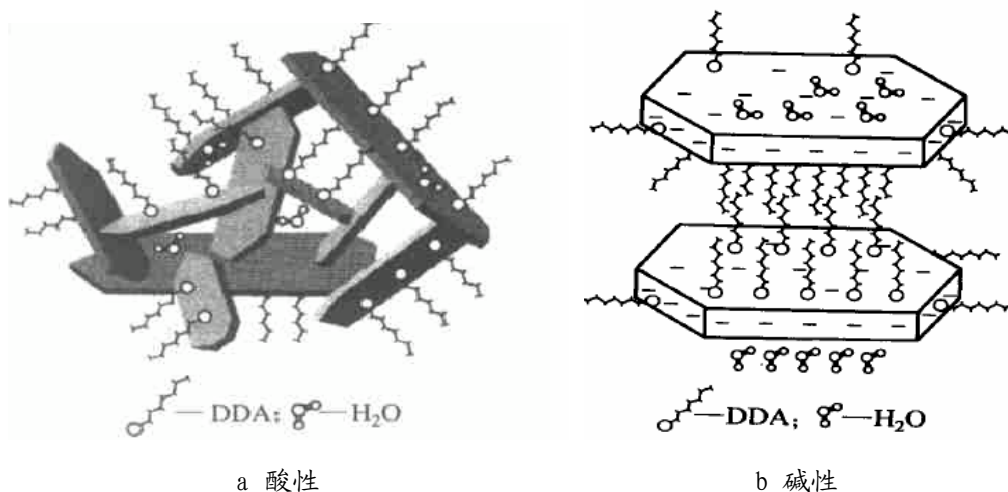


图 6-3 不同 pH 条件下十二胺与高岭石相互作用的模型

在中性及碱性介质中,高岭石颗粒底面带负电,通过静电引力或氢键作用吸

附十二胺阳离子表面活性剂，表面活性剂的疏水端会因疏水力而发生缔合，以底面-底面的形式聚团，模型见图 6-3 (b)，SEM 照片见图 6-4 (b)。但当 pH 大于 10，十二胺醋酸盐 ($1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 则会发生分子沉淀现象^[17]，因而矿物颗粒表面实际对药剂的吸附量则会减少，使得矿物的疏水性聚团现象减弱。与不加表面活性剂相比，碱性条件下高岭石颗粒发生了较强的聚团，如图 6-4 (c) 所示。

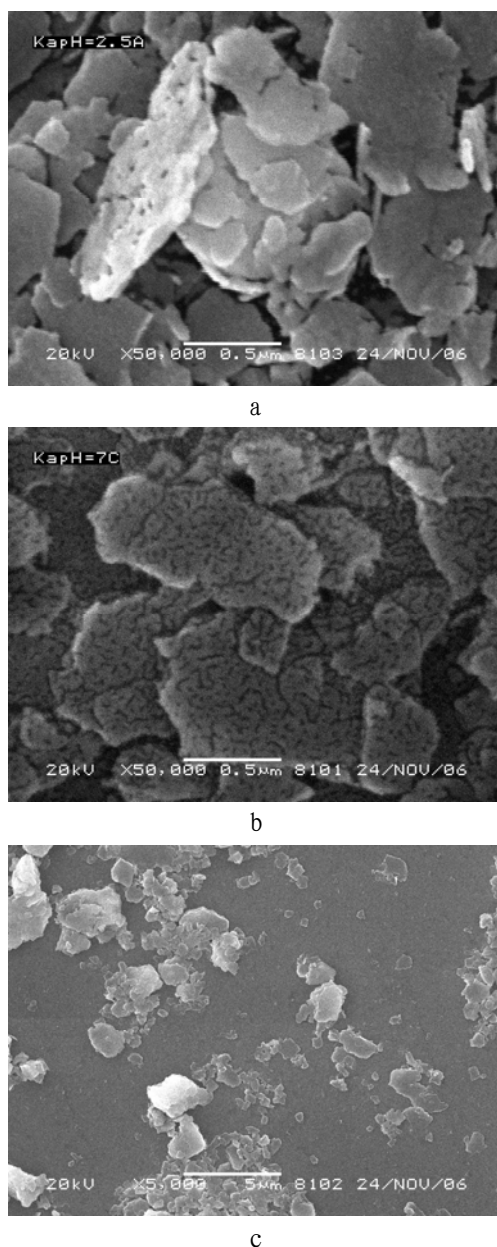
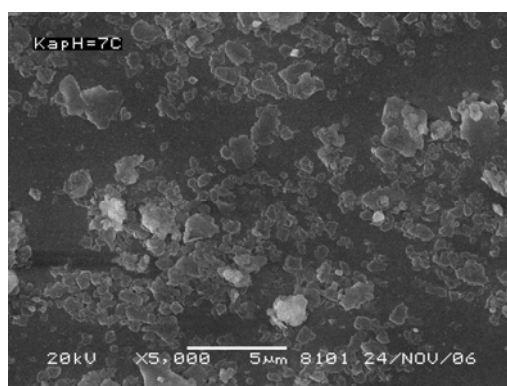
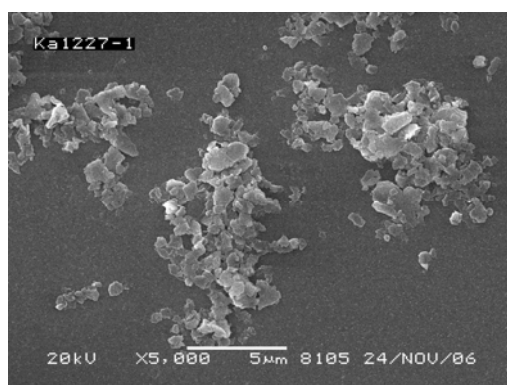


图 6-4 不同 pH 下十二胺醋酸盐溶液 ($1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 中高岭石聚团现象的 SEM 照片
a. pH=2.5，颗粒间主要以端面-底面的形式发生聚团；b. pH=7±，颗粒间主要以底面-底面的形式发生聚团；c. pH=10，颗粒主要处于微弱的聚团状态。

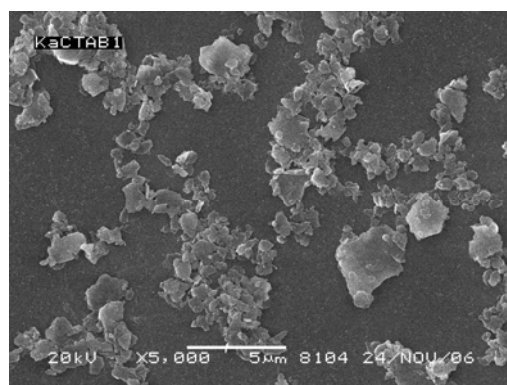
图 6-5 是中性条件下不同类表面活性剂溶液 (1.5×10^{-4} mol/L) 中高岭石聚团现象的 SEM 照片。比较发现, DDA、1227 和 CTAB 三者中 CTAB 的聚团最紧密, 几乎没有单个的高岭石颗粒存在, 1227 次之, DDA 最差, 与沉降试验结果相符。这主要是因为 1227 和 CTAB 是季铵盐, 在水溶液中溶解时完全电离, 形成季铵盐阳离子, 容易在硅酸盐矿物层间域中交换和吸附^[75], 吸附稳定性强, 因而季铵盐的疏水聚团效果强于烷基伯胺盐。与 1227 相比, CTAB 生成的阳离子体积更大, 吸附的稳定性更强, 所以 CTAB 的沉降产率最大, 疏水聚团效果最好。



a. DDA



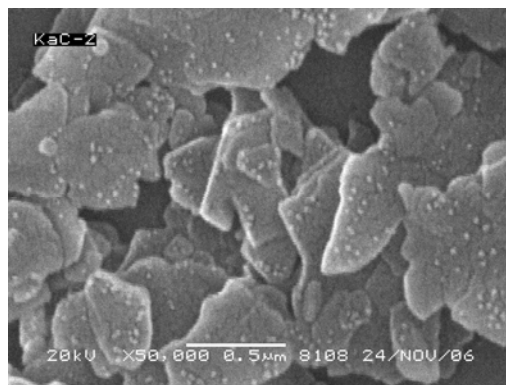
b. 1227



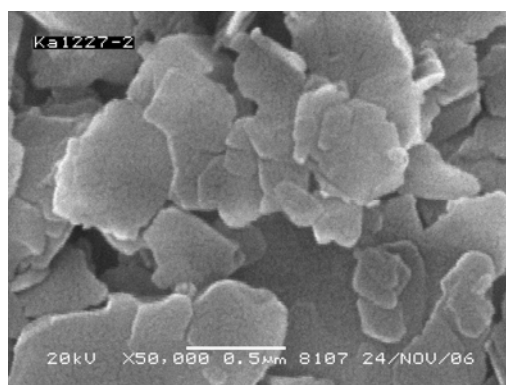
c. CTAB

图 6-5 不同类表面活性剂溶液 (1.5×10^{-4} mol/L) 中高岭石聚团现象的 SEM 照片 (pH=7)

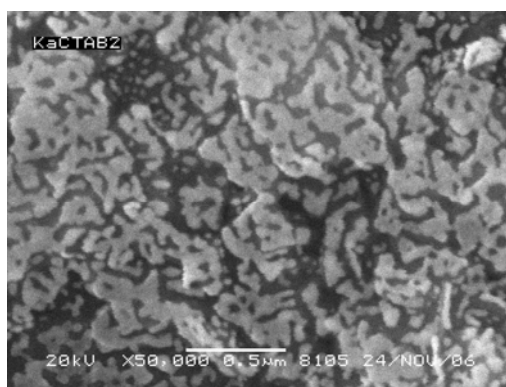
高岭石分别在三种表面活性剂作用下发生层间交换和吸附的聚团结构图见图 6-6。在图 6-6 (a) 中明显可见十二胺的晶体颗粒, 在 6-6 (b) 和 6-6 (c) 中只有发生层间交换后的空隙, CTAB 的最为明显。



a. DDA



b. 1227

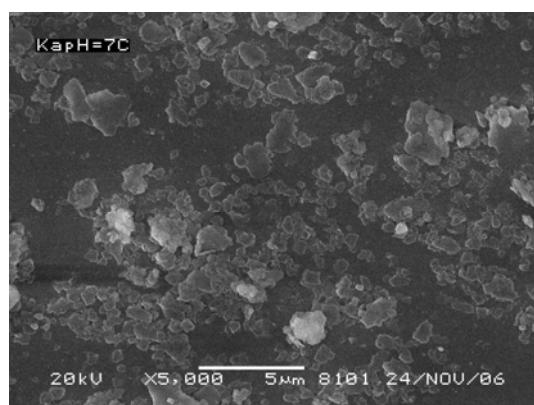


c. CTAB

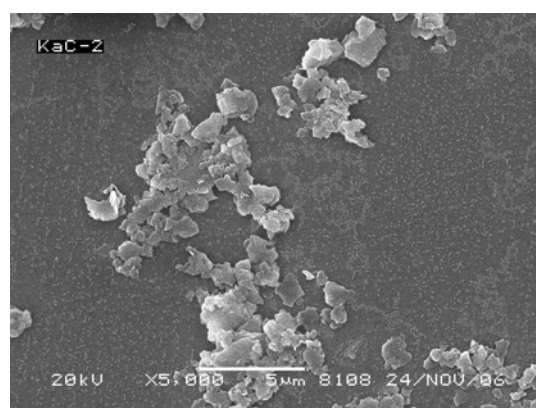
图 6-6 不同类表面活性剂溶液 (8×10^{-4} mol/L) 中高岭石聚团现象的 SEM 照片 (pH=7)

当悬浮体溶液中表面活性剂的浓度较低时, 表面活性剂分子或离子在颗粒表面的吸附量小, 此时它以斜躺的形式存在; 随着浓度的增大, 表面活性剂分子或离子在颗粒表面的吸附量逐渐提高, 它在颗粒表面的存在形式也逐渐站直, 碳氢

链伸向外面；当浓度过高时，表面活性剂分子或离子的碳氢链端在分子力的作用下互相聚集，导致它在颗粒表面产生双层吸附，以极性基朝向外面，此时颗粒表面的疏水性将减弱，甚至变得亲水。所以，随着表面活性剂浓度在一定范围内的增大，高岭石的沉降产率逐渐增大后，疏水性逐渐增强，疏水聚团效果逐渐增强。图 6-7 所示为不同 DDA 表面活性剂浓度下高岭石聚团的 SEM 照片。显然，随着 DDA 浓度的增大，高岭石的聚团更加紧密，几乎未见单个的高岭石颗粒。



a. $C_{\text{DDA}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$



b. $C_{\text{DDA}} = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

图 6-7 不同 DDA 表面活性剂浓度下高岭石聚团的 SEM 照片 (pH=7)

6.3 结论

1. 通过 SEM 照片分析了高岭石颗粒在水溶液中的聚团结构，得出酸性溶液中主要以“端面-底面”形式聚团，在中性溶液中主要以“端面-底面”、“端面-端面”形式存在，而在碱性溶液中主要以分散的形式存在，与沉降试验和 DLVO 理论计算结果相符，验证了前人建立的模型。
2. 加入阳离子表面活性剂后，酸性介质中高岭石颗粒以“端面-底面”形式发生疏水聚团；在中性及碱性介质中，高岭石颗粒底面带负电，通过静电引力或

氢键作用吸附阳离子表面活性剂，表面活性剂的疏水端会因疏水力而发生缔合，以底面-底面的形式聚团。

3. 季铵盐在水溶液中溶解时完全电离，形成季铵盐阳离子，容易在硅酸盐矿物层间域中交换和吸附，吸附稳定性强，因而季铵盐的疏水聚团效果强于烷基伯胺盐。与 1227 相比，CTAB 生成的阳离子体积更大，吸附的稳定性更强，从而疏水聚团效果最好。与沉降试验相符。
4. 随表面活性剂浓度增大，高岭石聚团效果更好，聚团更加紧密。

第七章 结论

本文以山西孝义的高岭石和伊利石纯矿物为研究对象,通过沉降试验、浮选试验全面详细地考察了微细粒高岭石与伊利石的聚团行为与 pH、表面活性剂浓度、搅拌速度、搅拌时间以及搅拌器结构的关系,并对其进行了 SEM 电镜照片分析,探讨了微细粒高岭石与伊利石的疏水聚团机理。得出如下结论:

沉降和疏水聚团浮选试验表明:

1) pH 值可决定高岭石与伊利石的分散与聚团行为。pH<7 时高岭石颗粒表现为强烈的聚团行为; pH>9 时主要以分散为主。

2) 阳离子表面活性剂的加入可强化高岭石与伊利石疏水颗粒的聚团。在 pH=7 左右,高岭石与伊利石的疏水聚团效果随烷基伯胺盐浓度的增大而增强,随着碳链的增长而减弱,按强弱顺序依次为:十二胺>十四胺>十六胺>十八胺。

3) 在 pH=7 左右,同一浓度下季铵盐的聚团效果优于烷基伯胺盐,按强弱顺序依次为:CTAB>1227>十二胺醋酸盐。

4) 微细粒颗粒疏水聚团的前提是颗粒表面疏水化。强搅拌会促进疏水高岭石颗粒聚团。

5) 高岭石与伊利石疏水聚团的最佳搅拌时间分别为 15min 和 10min。

6) 高岭石与伊利石的疏水聚团不仅与搅拌器叶片数量有关,还与叶片对称程度及倾角有关。按聚团效果的强弱顺序依次为:四斜叶>二斜叶>三斜叶>三直叶>四直叶>二直叶。

动点位测试表明:

1) 阳离子表面活性剂在矿物表面因静电作用发生吸附,从而使高岭石动电位显著增加。

2) 搅拌速度和搅拌时间对高岭石的动电位几乎没有影响。

3) 高岭石的动电位随表面活性剂浓度的增大而迅速增大。同一浓度下,高岭石在 CTAB 溶液中动电位最大,1227 次之,十二胺醋酸盐的最低。

DLVO 理论计算结果表明:

1) 在酸性水溶液中,片状高岭石主要以端面-底面形式聚团,且静电作用为主;中性水溶液中亦主要以端面-底面的形式聚团;碱性溶液中难以发生晶面间的聚团,主要以分散为主。

2) 高岭石颗粒间总的相互作用,在酸性条件下的吸引力远远大于中性条件。

SEM 形貌观察照片表明:

1) 酸性水溶液中主要以“端面-底面”形式聚团,在中性水溶液中主要以

“端面-底面”、“端面-端面”形式存在，而在碱性水溶液中主要以分散的形式存在，与沉降试验和 DLVO 理论计算结果相符，验证了前人建立的模型。

2) 加入阳离子表面活性剂后，酸性介质中高岭石颗粒以“端面-底面”形式发生疏水聚团；在中性及碱性介质中，高岭石颗粒底面带负电，通过静电引力或氢键作用吸附阳离子表面活性剂，表面活性剂的疏水端会因疏水力而发生缔合，以底面-底面的形式聚团。

3) 季铵盐在水溶液中溶解时完全电离，形成季铵盐阳离子，容易在硅酸盐矿物层间域中交换和吸附，吸附稳定性强，因而季铵盐的疏水聚团效果强于烷基伯胺盐。与 1227 相比，CTAB 生成的阳离子体积更大，吸附的稳定性更强，从而疏水聚团效果最好。与沉降试验相符。

4) 随表面活性剂浓度增大，高岭石聚团效果更好，聚团更加紧密。

参考文献

- [1] 罗琳, 何伯泉. 高硅铝土矿焙烧预脱硅研究现状评述. 金属矿山, 1999, (1):31-35
- [2] 罗琳. 一水硬铝石型铝土矿化学脱硅与综合利用研究[D]. 长沙:中南工业大学, 1999:3-5
- [3] 马跃如, 罗琳. 铝土矿的化学选矿. 中国锰业, 1999, 17(2):10-13
- [4] Vasan S S, Modak J M, Natarajan K. A.. Some recent advances in the bioprocessing of bauxite. International Journal of Mineral Processing, 2001, (62):173-186
- [5] АНДреев П И, 等. 高硅铝土矿微生物脱硅法. 轻金属, 1992, (3):12-14
- [6] Grondeva V I, 等. 铝土矿的微生物选矿. 国外金属矿选矿, 1989, (11):9-10
- [7] 李聆值. 采用生物技术提高铝土矿质量. 中国有色金属学报, 1998, 18(增刊2):361-364
- [8] Ozawa T A. New method of analyzing thermo gravimetric data. Bulletin of Chemistry Society of Japan, 1965, (38):1881-1883
- [9] Brown H E. Introduction to thermal analysis: techniques and application [M]. London: Chapman &Hall Ltd, 1988:127-128
- [10] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermo gravimetric data. Nature, 1964, (201):68-70
- [11] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987:162-189
- [12] 魏新超, 等. 铝土矿选择性磨矿的必要性与可行性研究. 金属矿山, 2001, (10): 29-41
- [13] 钟宏. 聚合物表面活性剂甲基苯胺树脂的合成和浮选特性的研究[C]. 中国工业大学青年优秀论文集. 长沙:中南工业大学出版社, 1992:46-53
- [14] 周丽, 文书明. 细粒矿物浮选分选技术现状. 国外金属矿选矿, 2003, (2):11-14
- [15] 张强. 用充填介质浮选柱选别铁矿石时主要操作因素的影响. 国外金属矿选矿, 1990, (3):1-5
- [16] Ledesma H, et al. Production and Processing of Fine Particles. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Montreal, 1988, (7):195-202
- [17] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 湖南: 湖南科学技术出版社, 1988:102-198

- [18] 蒋朝澜, 田伟. 矿物表面磁性的电化学调整. 国外金属矿选矿, 1993, 30(11):51-56
- [19] 胡岳华. 细粒浮选的进展. 国外金属矿选矿, 1992, (12):6-9
- [20] 钟宏. 细粒浮选法[C]. 见:第三届中国青年选矿学术研讨会论文集. 沈阳:东北工学院出版社, 1993:265-286
- [21] J. E. Gebhardt, 等. 用聚丙烯酸絮凝的细粒赤铁矿的浮选行为. 国外金属矿选矿, 1988, (4): 50-58
- [22] Koh P. T. et al. XIII IMPC, 1981, (2): 209-293
- [23] D. W. Fuerstenau et al. Production and Processing of Fine Particles. Mineral Processing, 1988, 1(4):329-335
- [24] 谭欣, 李长根. 国内外氧化铅锌矿浮选研究进展(I). 国外金属矿选矿, 2000, (3):7-14
- [25] 见百熙. 国外浮选药剂新进展. 国外金属矿选矿, 1982, (1):41-44
- [26] Bandopadhyay P., 戴子林. 用油团聚和絮凝-浮选法选别超细粒的研究. 国外金属矿选矿, 1988, (6): 1-6
- [27] 陈荃, 陈万雄. 金属离子在油团聚体系中行为的研究. 中南矿冶学院学报, 1989, 20(6):10-14
- [28] 欧阳坚. 微细粒矿物分散和疏水聚团理论与应用研究[D]. 长沙:中南工业大学, 1995:7-10
- [29] 邱冠周, 胡岳华, 王淀佐. 颗粒间相互作用与细粒浮选[C]. 长沙:中南工业大学出版社, 1993:1-122
- [30] Warren L. J. Shear-flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solution. Journal of Colloid and Inter-face Science, 1975, 50(2): 307-318
- [31] 韦大为, 常玉枝. 1986-1987 年国内外微细粒分选进展述评. 有色矿冶, 1989, (1):24-26
- [32] 武道吉, 等. 紊流絮凝动力初探. 工业水处理, 1999, 19(6):6-7
- [33] 武道吉, 等. 絮凝动力学机理与控制指标研究. 环境工程, 2000, 18(5):22-25
- [34] 武道吉, 等. 再论紊流絮凝动力学致因. 水处理技术, 2001, 27(1): 19-21
- [35] Lu s, Ding R, Guo J. Kinetics of fine particle aggregation in turbulence. Advances in Colloid and Interface Sci, 1998, 78(3): 197-235
- [36] 崔吉让, 方启学, 黄国智. 一水硬铝石与高岭石的晶体结构与表面性质. 有色金属, 1999, 51(4):25-30

- [37] 卢寿慈, 李国庆. 微细矿粒在水中的疏水絮凝行为研究. 武汉钢铁学院学报, 1984, 7(2): 1-8
- [38] Sadowski Z. A study on hydrophobic aggregation of calcite aqueous suspensions. Powder Technol, 1994, 80(2): 93-98.
- [39] Song S., Lu S.. Theory and applications of hydrophobic flocculation technology[C]. In: P. Massacci, (eds.). Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress. Rome: Italy, 2000: 5-38
- [40] Xu Z., Yoon R H. The role of hydrophobic interactions in coagulation. Colloids and Interface Sci, 1989, (132): 532-539
- [41] 罗琳, 邱冠周, 胡岳华, 等. 石英-硅酸钠体系与界面相互作用. 中国矿业, 1999, (22): 47-51
- [42] 邱冠周, 戴少涛, 覃文庆, 等. 微细粒锡石-石英疏水凝聚研究. 湖南有色金属, 1998, 14(1): 20-23
- [43] 罗琳, 邱冠周, 王淀佐, 等. 赤铁矿-油酸钠体系的界面机理研究. 矿产综合利用, 1996, (3): 36-40
- [44] 马跃如, 罗琳. 赤铁矿-油酸钠体系的界面相互作用. 矿冶工程, 1999, 19(2): 37-39
- [45] 孙宗华, 等. 攀枝花细粒钛铁矿疏水絮凝浮选工艺研究. 矿产资源综合利用, 1996, (2): 6-10
- [46] 王怀法, 等. 剪切絮凝改善细粒煤泥可滤性的试验研究. 煤炭加工与综合利用, 2000, (6): 30-32
- [47] 卢寿慈, 翁达. 界面分选原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 157-300
- [48] 欧阳坚, 等. 阳泉铝土矿高铝浮选尾矿的疏水聚团浮选. 金属矿山, 1996, (5): 16-18
- [49] 罗琳. 微细粒氧化铅锌矿复合活化疏水聚团浮选分离新工艺. 国外金属矿选矿, 2000, (12): 7-9
- [50] 罗琳. 疏水聚团浮选技术在绢云母提纯上的应用. 中国矿业, 2000, 9(6): 50-53
- [51] 宋少先. 疏水絮凝原理与分选工艺[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1993: 4-20
- [52] 孙玉波. 重力选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 37-39
- [53] 许时. 矿石可选性研究[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 213-218
- [54] 王濮, 潘兆鲁, 翁玲宝, 等. 系统矿物学(中册)[M]. 北京: 地质出版社, 1984年8月: 380-460

- [55] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001:331-352
- [56] Huertas F. J, Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part1 Surfacespeciation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(3):417-431
- [57] Sposito G. The surface chemistry of soils[M]. New York: Oxford University Press, 1984:256
- [58] Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25 °C . *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56(9):3339-3355
- [59] XieZ, Walther J V. Incongruent dissolution and surface are kaolinite. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56(9):3357-3363
- [60] Chorover J, Sposito G. Surface charge characteristics of kaolinite tropical soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(5):875-884
- [61] Yuan J, Pruett R J. Zeta potential and related properties of kaolin clays from Georgia. *Minerals and Metallurgical Processing*, 1998, (2): 50-52
- [62] 张国范. 铝土矿浮选脱硅基础理论及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学矿物工程系, 2001:38-39
- [63] 王果庭. 胶体稳定性[M]. 北京: 科学出版社, 1990:162-165
- [64] 骆兆军, 胡岳华, 王毓华, 等. 铝土矿反浮选体系分散与凝聚理论. *中国有色金属学报*, 2001, 11(4):680-683
- [65] 胡岳华, 王毓华, 王淀佐. 铝硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅[M]. 北京: 科学出版社, 2004:50-90
- [66] Johnson S B, Franks G V, Scales P J, et al. Surface chemistry-rheology relationships in concentrated mineral suspensions. *Mineral Processing*, 2000, 58(1): 267-304
- [67] Marek Zbik, Roger G Horn. Hydrophobic attraction may contribute to aqueous flocculation of clays. *Colloids and Surfaces*, 2003, 222(1):323-328
- [68] C. A. Aurell, A. O. Wistrom. Coagulation of kaolinite colloids in high carbonate strength Water. *Colloids and Surfaces*, 2000, 168(3): 277-285
- [69] Herring T M, Clarke A Q, Watts J C. The surface charge of kaolin. *Colloids Surfaces*, 1992, 68(3):161-169

- [70] Tari G, Bobos J, Gomes C S F, et al. Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7A transformation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 210(2):360-366
- [71] 印万忠, 韩跃新, 魏新超, 等. 一水硬铝石与高岭石可浮性的晶体化学分析. *金属矿山*, 2001, (6): 29-33
- [72] HU Yuehua, SUN Wei, LIU Xiaowen, et al. Cleavage nature, electro kinetics, aggregation and dispersion of kaolinite. *Trans Nonferrous Met Soc, China*, 2003, (13): 1430-1434
- [73] 刘晓文. 一水硬铝石和层状硅酸盐矿物的晶体结构与表面性质研究[D]. 长沙:中南大学资源加工与生物工程学院, 2003:81
- [74] 李海普, 胡岳华, 王淀佐等. 阳离子表面活性剂与高岭石的相互作用机理. *中南大学学报*, 2004, 35(2): 228-233
- [75] 余丽秀, 孙亚光, 张志湘. 蒙脱石离子交换和吸附效应及在水处理中的应用. *中国非金属矿工业导刊*, 2004, (2):31-36

致 谢

本论文是在导师胡岳华教授的悉心指导下完成的。三年来，无论在学术上，还是在生活中，导师都给予我极大的关心和帮助，他们精益求精的治学态度，活跃创新的科学思维，严谨求实的学术风格，孜孜不倦的敬业精神，宽人律己的做人准则使我受益终生。在此，我向我的导师表示最诚挚的谢意！

在整个学习过程中，徐竞老师给予我热情、细致、真诚的关心和帮助，让我格外珍惜；在论文完成过程中还得到了刘晓文老师、孙伟老师、聂珍媛老师、曹学峰老师、蒋昊老师及其他一些老师的热情的指导和帮助，同时还受到众多的师兄姐妹在日常生活、学习和工作中的关心、支持和帮助，在此，我向她们表示我最衷心的感谢！

在此，感谢国家重大基础研究发展规划项目资助课题（2005CB623701）的支持。

最后，我要深深感谢我的家人和朋友在生活上给予我无微不至的关怀。

附 录

一) 学术论文

- [1] 张晓萍, 胡岳华, 黄红军等. 微细粒高岭石在水介质中聚团行为研究. 中国矿业大学学报.

二) 获奖情况

- [1] 2004~2005 年度中南大学优秀硕士研究生干部
- [2] 2004~2005 年度获中南大学优秀研究生奖学金二等奖
- [3] 2005~2006 年度中南大学优秀硕士研究生
- [4] 2005~2006 年度获中南大学优秀研究生奖学金二等奖

三) 社会实践

- [1] 白银公司厂坝铅锌矿“提高厂坝矿选矿指标的实验研究”
- [2] 2005 年参加铝土矿 50 吨/日试验厂初步设计、浮选柱及新药剂开发
- [3] 2005 年参加山西铝土矿选矿脱硅工业实验
- [4] 2006 年参加安徽铜陵冬瓜山选矿厂提高选硫系统指标项目