

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0684-04

硬质和软质高岭石的晶体结构与浮选行为^①

刘晓文, 胡岳华, 蒋 昊, 曹学锋, 邱冠周

(中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了硬质和软质高岭土中的高岭石晶体结构、晶体形态与表面性质之间的关系及其对浮选行为的影响。硬质和软质高岭土表面 Zeta 电位随 pH 值的变化规律基本相同, 具有相近的表面零电点(PZC)值。几种硬质高岭土的 PZC 值的变化范围为 2.5~3.8。在较宽的 pH 值范围, 软质高岭土比硬质高岭土的电位高。铝土矿中高岭石以硬质高岭石为主, 结晶有序度低, 与药剂作用不强, 可浮性较软质高岭石差, 在铝土矿反浮选中, 需强化对高岭石的捕收作用。

[关键词] 浮选; 高岭土; 高岭石; 表面性质; 晶体结构

[中图分类号] TD 923; TD 912

[文献标识码] A

软质高岭土指主要由高岭石矿物组成的松散集合体, 用手摸上去有柔软、疏松之感觉; 硬质高岭土指主要由高岭石矿物组成的坚硬岩石, 在破碎后为贝壳状断口、而且放在拇指和食指间很难碾碎^[1]。Hinckley 在确定佐治亚州软质高岭土与硬质高岭土之间的基本差别时, 认为相对来说^[1]: 软质高岭土中高岭石的排序是十分有序的, 硬质高岭土中高岭石的排序常为沿 *b* 轴不规则平移; 在结晶度良好的软质高岭土中的 Al_2O_3 含量较高, 在结晶度差的硬质高岭土中的 Fe_2O_3 含量较高。

在铝土矿浮选研究中, 硬质高岭土与软质高岭土的浮选行为存在很大的差异, 我们从这两种高岭土的结构和高岭石的晶体结构与其表面性质的差别, 研究其对浮选行为的影响。

1 实验

软质高岭土样品分别采自湖南汨罗和广东茂名, 硬质高岭土样品分别采自河南郟县、大峪沟、浍池和新密等地, 其中河南浍池和新密两处的硬质高岭土位于未矿化的铝土矿层位上。

氢氧化钠、盐酸、十二烷基胺、醋酸和十六烷基三甲基溴化铵均为分析纯试剂, 实验用水为蒸馏水。

在日本岛津 X 射线衍射仪上进行高岭石的结晶度计算; 在美国 Brookhaven 仪器公司生产的 Zeta

Plus Zeta 电位仪上进行 ζ 电位测试; 在 XFG 挂槽式浮选机上进行浮选实验; 溶液的 pH 值分别由稀盐酸和稀氢氧化钠溶液调配而成。

2 结果与分析

2.1 晶体结构与有序度

2.1.1 高岭石的晶体结构

高岭石的结构单元层属双层型, 即一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层与一个 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层连结组成单元层。结构单元层之间, 是通过氢氧—氢键结合在一起, 高岭石的结构就是由高岭石结构单元层堆积而成的。按晶体结构特征不同, 可分为有序的(结晶好的)和无序的(结晶差的)高岭石。1946 和 1947 年, Brindley 和 Robinson 首先用沿 *b* 轴以若干倍的 $1/3b_0$ 移动阐明了高岭石无序结构的本质。1954 年 Robertson 等给出了沿 *b* 轴结构无序的高岭石的 X 射线粉末衍射数据^[2]。

高岭石中羟基分为 3 类: 一类为外羟基, 第二类为内表面羟基, 第三类为内羟基。微晶表面羟基及微晶断裂口上暴露出来的羟基为外羟基。八面体基团 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 的羟基为内表面羟基。八面体基团 $\text{AlO}_4(\text{OH})_2^{7-}$ 的羟基为内羟基。

2.1.2 高岭石晶体结构的有序度

由于高岭石产出的地质条件不同, 其晶体结构的有序度亦可不同。影响有序度的因素较多, 主要

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064901-1)
[作者简介] 刘晓文(1961-), 男, 讲师, 博士。

[收稿日期] 2001-02-21; [修订日期] 2001-03-12

有层堆垛无序、阳离子分配无序、非平面层结构及机械无序等等。目前高岭石的有序度较为广泛采用的方法是利用 Hinckley 方法来测定高岭土的结晶指数^[3], 并普遍认为结晶度大于 0.9 时表明高岭土是有序的^[4]。作者对不同产地的高岭土进行了 X 射线衍射分析, 并利用 Hinckley 方法测定了高岭石的结晶度指数(表 1)。

由表 1 可知, 软质高岭土中的高岭石的结晶度指数较硬质高岭土中的高, 表明软质高岭土中的高岭石的结晶程度较硬质高岭土中的好。同时可知, 河南新密的硬质高岭土(与铝土矿同一层位产出)在层位中由上至下高岭石的结晶指数变小, 晶体有序度降低, 河南铝土矿中的高岭土主要为硬质高岭土。

2.2 高岭土的 pH—Zeta 电位图

在不同的 pH 值条件下, 测量了软质和硬质两种高岭土的 Zeta 电位值, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出: 硬质和软质高岭土表面 Zeta 电位随 pH 值的变化规律基本相同, 具有相近的表面零电点(PZC)值。几种硬质高岭土的 PZC 值的变化范围为 2.5~3.8。在较宽的 pH 值范围, 软质高岭土比硬质高岭土的电位高。

2.3 浮选实验

分别对河南郑县和湖南汨罗高岭土在不同药剂作用下进行浮选, 结果如图 2~4 所示。

从图中可以看出: 以十二烷基胺醋酸盐或十六烷基三甲基溴化铵为捕收剂时, 在不同的 pH 值条件下, 硬质高岭土的回收率皆较软质高岭土的低; 当 pH 为 2.4, 十二烷基胺醋酸盐的用量在大于 $2 \times$

$10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 软质高岭土的回收率近 100%, 而硬质高岭土的回收率为 80%。

2.4 高岭石的表面性质和高岭土的结构特征对浮选行为的影响

2.4.1 高岭石的表面性质

当高岭石晶体断裂时, 主要产生两类性质不同的晶面: (001) 晶面及 (110) 和 (010) 晶面(图 5)。(001) 晶面为晶体的底面, (110) 和 (010) 晶面为晶体的端面。根据高岭石化学组成和晶体结构特点, 其晶胞内的电荷是平衡的, 但是近年发现高岭石晶胞中存在着 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 和 Fe^{2+} , Mg^{2+} 替代 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的类质同相现象, 因此在 (001) 晶面上必然会产生少量的永久负电荷。这种负电荷的数量决定于晶格中离子置换的数量。

高岭石晶体的端面通过表面组分的选择性解离而带电。这种电荷为可变电荷, 其数量随介质的 pH 值而变化, 据报导^[5, 6]高岭石晶体端面上的等电点为 $\text{pH } 7.3 \pm 0.2$ 。粘土颗粒上的净电荷为粘土颗粒上正电荷和负电荷(包括永久的和可变的电荷)的代数和。显然从上面的分析可知负电荷一般都多于正电荷, 所以除了在较强酸性条件下, 能出现少量净正电荷, 一般高岭石晶体皆带有净负电荷^[7, 8]。

2.4.2 高岭土的结构

软质高岭土中高岭石的排序是十分有序的, 硬质高岭土中高岭石的晶体结构单元层排序常为沿 b 轴不规则平移, 软质高岭土中高岭石的晶体常数 a 值和 b 值与硬质高岭土中高岭石的基本相同, 而软质高岭土中高岭石的晶体常数 c 值较硬质高岭土中高岭石的小。因此可知, 在单位晶胞中, 软质高岭土中高岭石晶体端面上的荷电数较硬质高岭土

表 1 两种高岭土中高岭石的结晶度指数

Table 1 Crystallinity index of kaolinite in two kinds of kaolin clays

No.	Location	Sample	Crystallinity index	Note
K π KGD01	Maoming	Soft kaolin	1.05	Sediment-weather type
K π KML01	Miluo	Soft kaolin	0.97	Weather-eluviation type
K π KML02	Miluo	Soft kaolin	1.00	Weather-eluviation type
K π KJX01	Jiaxian	Hard kaolin	0.77	In coal-bearing strata
K π KDY01	Dayugou	Hard kaolin	0.74	In coal-bearing strata
K π KMC01	Mianchi	Hard kaolin	0.82	In bauxite horizon
K π KXM01	Xinmi	Hard kaolin	0.57	In top of bauxite horizon
K π KXM02	Xinmi	Hard kaolin	0.44	In median of bauxite horizon
K π KXM03	Xinmi	Hard kaolin	0.35	In underpart of bauxite horizon

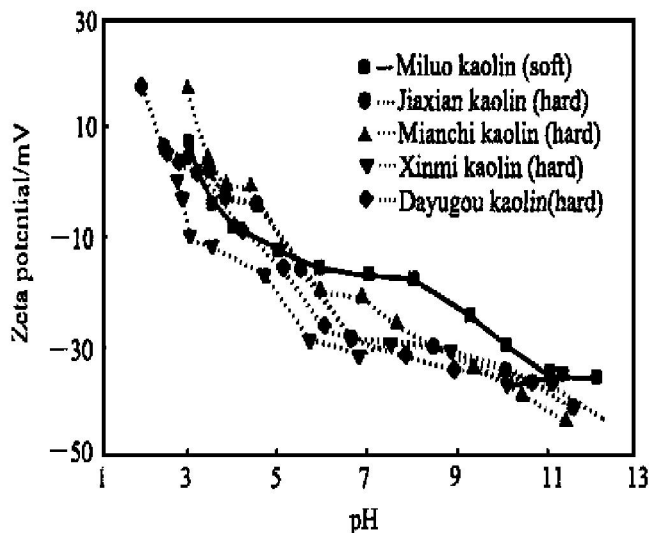


图 1 不同高岭土的 pH—Zeta 电位图
Fig. 1 Zeta potential of different kaolins as function of pH

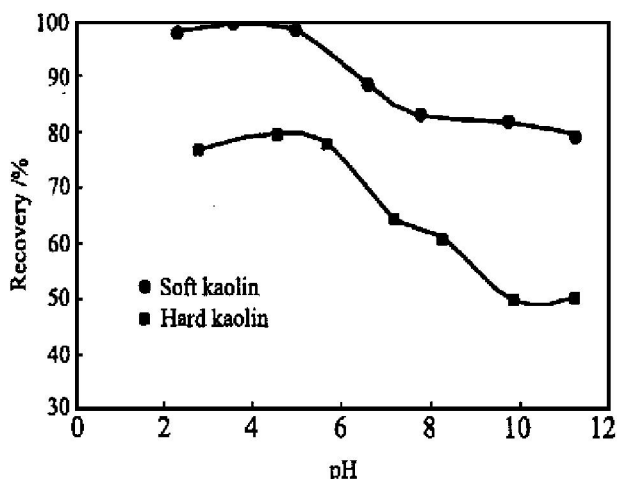


图 2 十二烷基胺醋酸盐为捕收剂时不同高岭土的浮选回收率与 pH 的关系(十二烷基胺醋酸盐 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 2 Flotation recoveries of different kaolins versus pH with dodecyl amine acetate as collector ($2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

中高岭石的少,但是由于这两种高岭石的结构单元层相同,因此软质高岭土中高岭石晶体的底面上和端面上单位面积的荷电数与硬质高岭土中高岭石的基本相同^[9, 10]。

据报导^[1]结晶度差的硬质高岭土是在海洋环境中以面对面的方式堆集形成的,结晶度良好的软质高岭土可能是在淡水环境中以棱对面的方式堆集形成的;孔隙多的软质高岭土比孔隙少的硬质高岭土淋滤得更充分,重结晶得更完全。因此,结晶度差的硬质高岭土岩石硬度较高,岩石的结构较为致密,常为碎屑状结构、隐晶质结构、似流动状结构等等,主要矿物高岭石大致呈定向排布,由于粘土

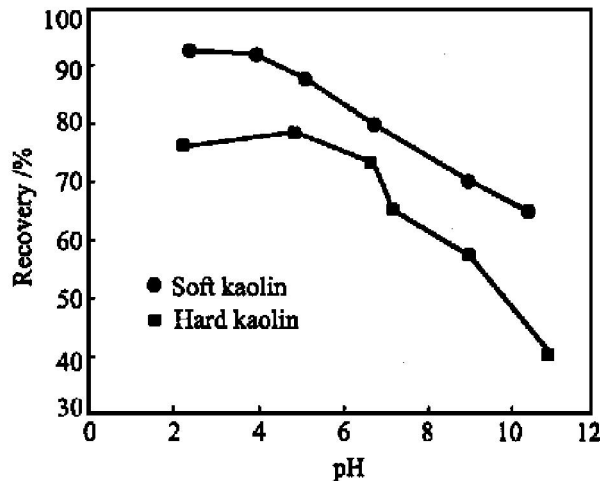


图 3 十六烷基三甲基溴化铵为捕收剂时不同高岭土的浮选回收率与 pH 的关系(十六烷基三甲基溴化铵 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 3 Flotation recoveries of different kaolins versus pH with cetyl trimethyl ammonium bromide as collector ($2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

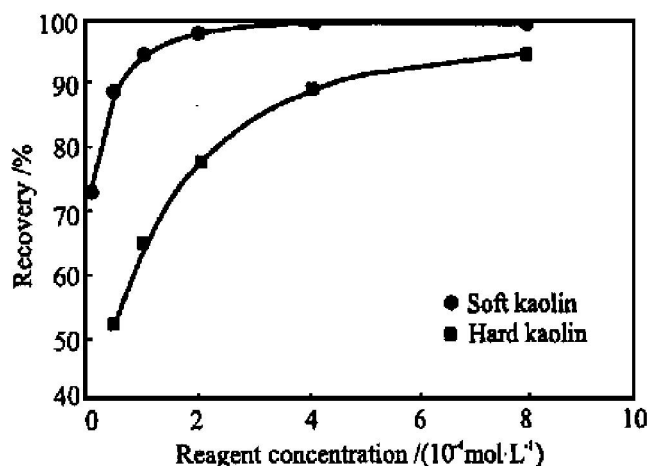


图 4 十二烷基胺醋酸盐用量对不同高岭土浮选的用量(pH 2.4)

Fig. 4 Effects of dodecyl amine acetate concentration on flotation recoveries of different kaolins at pH 2.4

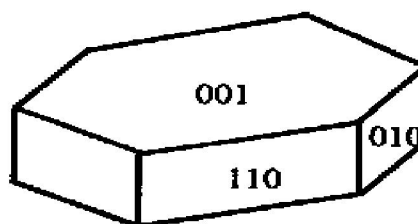


图 5 高岭石的晶体

Fig. 5 Crystal of kaolinite

矿物很细,经破碎后可能主要为以底面与底面相聚集的颗粒;结晶度良好的软质高岭土为松散的集合体,其中的高岭石可能主要为以棱对面相聚集的颗

粒, 在溶液中颗粒之间可能较易分散并易与药剂相互作用。由于软质高岭土中高岭石与硬质高岭土中高岭石在晶体结构、晶体形态和表面性质等方面存在较大的差别, 因此使得这两种高岭石的浮选行为差异很大。此外, 浮选行为还可能与其分散状态、药剂作用机理、溶解行为等有关, 有待于进一步深入研究。

3 结论

河南铝土矿中的高岭土主要为硬质高岭土, 并且, 河南新密的硬质高岭土(与铝土矿同一层位产出)在层位中由上至下, 高岭石的结晶指数变小, 晶体有序度降低。

在单位晶胞中, 软质高岭土中高岭石的晶体底面的荷电数与硬质高岭土中高岭石的基本相同, 而软质高岭土中高岭石的晶体端面的荷电数较硬质高岭土中高岭石的少; 但是, 软质高岭土中高岭石晶体的底面上和端面上单位面积的荷电数与硬质高岭土中高岭石的基本相同。

软质高岭土中高岭石与硬质高岭土中高岭石在晶体结构、晶体形态和表面性质等方面存在较大的差别, 并对其浮选行为有很大的影响。

[REFERENCES]

- [1] Weaver C E, Pollard L D. ZHANG De-yu(张德玉) transl. The Chemistry of Clay Minerals(粘土矿物化学)

[M]. Beijing: The Geology Press, 1983. 92– 101.

- [2] ZHANG Guan-ying(张冠英). Non-metallic Mines Mineralogy(非金属矿产矿物学) [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1989. 189.
- [3] ZHANG Zhen-ru(张振儒). New Technique of Modern Testing in Research of Rocks and Minerals (近代岩矿测试新技术) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987. 12– 14.
- [4] MA Lan-fang(马兰芳). 高岭土的粘度及其改进 [J]. Non-metallic Mines(非金属矿), 2000, 23(9): 16– 18.
- [5] Rand B, Melton I E. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1977, 60(2): 308– 320.
- [6] Newman A C D. Chemistry of Clays and Clay Minerals [M]. London: Longman Group UK Limited, 1987. 208.
- [7] Brady P V, Cygan R T, Nagy K L. Molecular controls on kaolinite surface charge [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 183: 356– 364.
- [8] Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 3339– 3355.
- [9] HU Yue-hua(胡岳华), LIU Xiao-wen(刘晓文), QIU Guan-zhou(邱冠周), et al. 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离溶液化学 I — 晶体结构与可浮性 [J]. Mining and Metallurgical Engineering(矿冶工程), 2000, 20(2): 11– 14.
- [10] LI Yun-long(李云龙). 黑钨矿系列晶体化学特征与其可浮选性关系的研究 [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1988.

Crystal structure and surface property of kaolinite in hard kaolins and soft kaolins

LIU Xiao-wen, HU Yue-hua, JIANG Hao, CAO Xue-feng, Qiu Guan-zhou
(Department of Mineral Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The crystal structure, crystal photography and surface property of kaolinite in hard kaolins and soft kaolins have been studied. The surface zeta potential's variation of the hard kaolins as a function of pH is almost the same as that of the soft kaolin. The surface points of zero charge (PZC) of the different kaolins are almost the same. The PZC of the hard kaolins varies from 2.5 to 3.8. In the broad range of pH, the zeta potential of soft kaolin is higher than that of hard kaolins. The crystallinity index of hard kaolin is lower than that of soft kaolin. The floatability of hard kaolin is lower than that of soft kaolin. Hard kaolin is the dominant kaolin in bauxite. It is required to explore new type collector for hard kaolin in order to separate selectively kaolin from diaspore in bauxite.

[Key words] flotation; kaolin; kaolinite; surface property; crystal structure

(编辑 吴家泉)