

文章编号: 1000 1964(2007) 04 0514 04

微细粒高岭石在水介质中的聚团行为

张晓萍, 胡岳华, 黄红军, 邓美姣  
(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 通过采用沉降法以及颗粒表面动电位测试, 考察了水介质中 pH 的变化以及阳离子表面活性剂对微细粒高岭石颗粒聚团行为的影响. 结果表明: pH<7 时, 水介质中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. 阳离子型表面活性剂的加入使颗粒表面动电位增大, 显著提高了高岭石的聚团效果. 随表面活性剂浓度的增大, 高岭石的聚团行为更加显著. pH=7 时, 烷基伯胺醋酸盐随着碳链的增长, 对高岭石的聚团效果减弱; 同一浓度下季胺盐的聚团效果优于烷基伯胺盐.

**关键词:** 微细粒高岭石; 水介质; 表面活性剂; 聚团机理

**中图分类号:** TD 9      **文献标识码:** A

Aggregation Behavior of Ultrafine Kaolinite in Water

ZHANG Xiao ping, HU Yue hua, HUANG Hong jun, DENG Mei jiao  
(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

**Abstract:** The change of pH and the effect of cationic surfactants on aggregation behavior of ultrafine kaolinite in the water were investigated by sedimentation tests and Zeta potential measurements. The experimental results show that kaolinite particles aggregate when the pH of system is less than 7 and disperse when the pH of system is more than 9. With the addition of cationic surfactants, the value of Zeta potential of kaolinite increase and the aggregation effect is improved. The higher the surfactant concentration is, the more obvious the aggregation effect is. While pH is 7, the sediment yield of kaolinite decreases with the increase of length of alkylamine acetate chains. At the same concentration, the quaternary ammonium compounds produce better aggregation effect than alkylamine acetate.

**Key words:** ultrafine kaolinite; water media; surfactant; aggregation mechanism

我国铝土矿主要为一水硬铝石型铝土矿, 具有高铝、高硅、低铁的特点, 铝硅比偏低. 针对我国铝土矿铝硅比低的特点, 多年的研究发现选矿-拜耳法是处理我国高硅铝土矿生产氧化铝的较好途径<sup>[1-3]</sup>. 为了向成本较低的拜耳法提供 A/S(铝硅质量比)大于 10 的优质铝土矿, 必需采用经济有效的脱硅技术.

铝土矿脱硅工艺近年来取得了较大的进展, 物

理脱硅方法以流程简单、能耗低、污染小而倍受关注. 现研究较多的物理脱硅方法是浮选脱硅工艺, 分为正浮选脱硅和反浮选脱硅工艺. 而在铝土矿反浮选脱硅过程中, 矿浆悬浮液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. 高岭石是铝土矿中主要硅酸盐矿物, 其元素组成及晶体结构的差异造成了矿物表面性质的不同, 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.崔吉让<sup>[3]</sup>等讨论了高岭石的分散和聚团行为与体系 pH 值的关系,并进行了理论计算,指出由于高岭石底面端面荷电的不同,可以通过调节溶液 pH 值来控制高岭石的分散和聚团行为.本文考察了化学因素对高岭石在水介质中聚团行为的影响,并对机理进行了探讨,旨在对铝土矿反浮选脱硅技术提供基础.

表 1 高岭石的化学成份分析  
Table 1 The analysis of chemical component for kaolinite

名称	w <sub>B</sub> /%									烧失量 /%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	
高岭石	39.2	43.67	0.32	1.98	0.01	0.068	0.094	0.028	13.65	13.98

表 2 高岭石粒度分布  
Table 2 Size distribution of kaolinite

体积累积 /%	10	50	90
高岭石粒度 / $\mu\text{m}$	0.63	2.94	8.68

注:平均粒径为 3.85  $\mu\text{m}$ .

试验所用表面活性剂有不同碳原子的直链烷基胺,如十二胺、十四胺、十六胺、十八胺,这些烷基胺在试验中都用冰醋酸配成相应的醋酸盐使用.试验用到的表面活性剂还有季铵盐 1227 和 CTAB,均为分析纯.试验用水采用蒸馏水.盐酸、氢氧化钠均为分析纯试剂,用蒸馏水配成 0.1 mol/L 和 0.01 mol/L 的浓度调整矿浆 pH 值.

1.2 方法

1.2.1 沉降试验

称取高岭石 3 g 放入 200 mL 的烧杯里,加入蒸馏水至 40 mL 处,用电子搅拌机以 1 300 r/min 转速搅拌 15 min,保证矿粉充分分散,加(或不加)一定浓度的表面活性剂,调 pH,保证悬浮液体积为 60 mL,再用电子搅拌机以 300 r/min 的速度搅拌 2 min,使药剂与矿浆充分作用.之后立即高速搅拌一定时间,置于 100 mL 沉降管,定容至 100 mL,上下翻转均匀摇 10 次,然后沉降 8 min.抽上层 50 mL 测试 pH 值( $\pm 0.02$ ),下层 50 mL 过滤烘干、称重,记录数据.根据下式计算沉降产率.

沉降产率 =  $M_0 / M \times 100\%$ , (1)

式中:  $M_0$  为沉降后下层 50 mL 过滤烘干后的重量;  $M$  为沉降试验所用的总矿样重量.

1.2.2 动电位的测量

用药匙取 20 mg 粒度小于 5  $\mu\text{m}$  的样品放入 100 mL 烧杯里,加入蒸馏水,磁力搅拌器搅拌 5 min,加或不加一定浓度的表面活性剂,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 min 内注入样品池,用 Zeta plus Zeta 分析仪进行测量,每个样

1 试验

1.1 试样和药剂

试验所用的高岭石矿样取自山西孝义.矿样经人工手选,鄂式破碎机破碎,然后在周期式搅拌磨中湿磨,经水筛、低温烘干后得高岭石粉末样品,矿物的分析结果见表 1,粒度组成见表 2.

品循环测量 3 次,取平均值.

2 结果与讨论

2.1 pH 值的影响

图 1 为加入表面活性剂前后高岭石沉降产率与 pH 的关系.由图 1 可以看出,加或不加表面活性剂,高岭石的聚团行为都随着溶液 pH 值的增大而减弱.当  $\text{pH} < 7$  时沉降产率较大,高岭石颗粒间表现为强烈的聚团行为;当  $\text{pH} = 7 \sim 9$  时沉降产率随 pH 的增大而变化不大,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.在整个 pH 范围内,高岭石在十二胺醋酸盐溶液( $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ )中的沉降产率都高于水溶液中的产率,说明十二胺醋酸盐能提高高岭石的聚团效果.

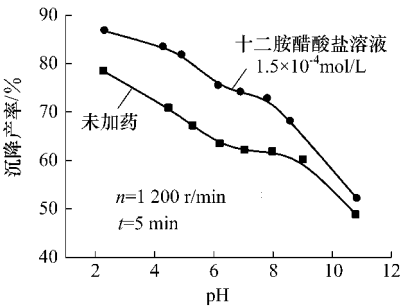


图 1 高岭石沉降产率与 pH 值的关系  
Fig. 1 Relationship between sediment yield of kaolinite and pH value

2.2 烷基伯胺盐类表面活性剂浓度的影响

图 2 为高岭石沉降产率与烷基伯胺醋酸盐浓度  $C$  的关系.由图 2 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 2 还比较了碳链的长短对高岭石聚团行为的影响.显然,随着烷基伯胺盐碳链的增长,高岭石的沉降产率下降,聚团效果减弱,其由大到小的顺序依次为:十二胺、十四胺、十六胺、十八胺.

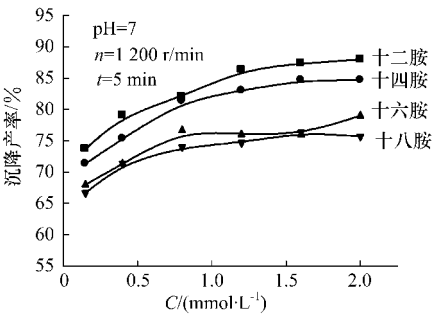


图 2 高岭石沉降产率与烷基伯胺醋酸盐浓度的关系  
Fig. 2 Relationship between sediment yield of kaolinite and concentration of alkylamine acetate

2.3 不同表面活性剂浓度的影响

图 3 为高岭石沉降产率与不同类表面活性剂浓度的关系. 由图 3 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. 季胺盐类表面活性剂的聚团效果明显强于烷基伯胺盐的, 而对于季胺盐类表面活性剂, CTAB 的聚团效果又明显强于 1227. 3 种表面活性剂的聚团效果由好到差依次为: CTAB, 1227, 十二胺醋酸盐.

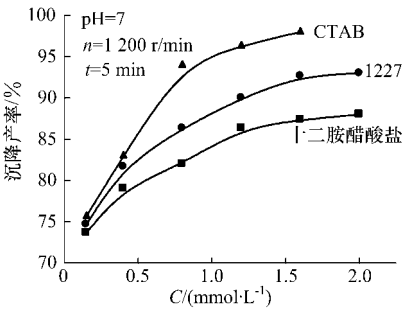


图 3 高岭石沉降产率与不同表面活性剂浓度的关系  
Fig. 3 Relationship between sediment yield of kaolinite and concentration of different surfactants

2.4 高岭石动电位与 pH 的关系

图 4 为加入表面活性剂前后高岭石动电位与 pH 的关系.

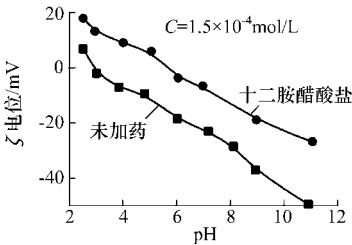


图 4 高岭石动电位与 pH 的关系  
Fig. 4 Relationship between Zeta potential of kaolinite and pH value

由图 4 可见, 试验所用高岭石的“零电点”为  $\text{pH}=3$  左右, 与文献[4 5] 结果符合. 在所测的 pH 范围内, 十二胺醋酸盐 ( $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) 的加入使高岭石的动电位值都比在水溶液中的高, 图 5 为十

二胺醋酸盐 ( $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) 溶液中高岭石的  $\Delta\zeta$  电位与 pH 的关系.

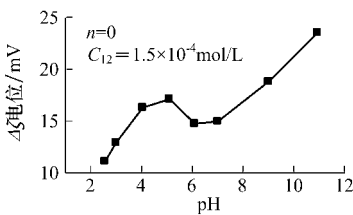


图 5 高岭石的  $\Delta\zeta$  电位与 pH 的关系  
Fig. 5 Relationship between change of Zeta potential of kaolinite and pH value

由图 4, 5 可以看出, 在  $\text{pH}>3$  高岭石表面带负电时, 动电位显著增加, 说明十二胺醋酸盐在高岭石表面因静电作用发生了吸附. 在  $\text{pH}<3$  高岭石表面带正电时, 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.

2.5 高岭石动电位与不同表面活性剂浓度的关系

图 6 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, 其原因是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. 在试验所测浓度范围内, 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 3 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, 与沉降试验的结果相符.

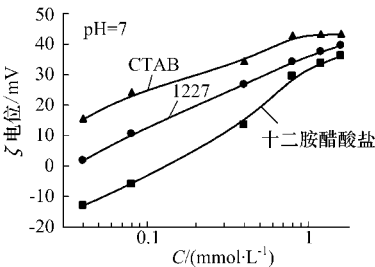


图 6 高岭石动电位与不同表面活性剂浓度的关系  
Fig. 6 Relationship between Zeta potential of kaolinite and concentration of different surfactants

3 微细粒高岭石在水中的聚团作用机理

已有的研究认为<sup>[4, 6~10]</sup>, 当高岭石晶体断裂时, 主要产生两类性质不同的晶面: 一类是高岭石晶体的底面, 由于四面体片和八面体片之间存在类质同相现象, 因此在底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, 但近来也有人<sup>[8,9]</sup>认为底面荷电的数量也随介质 pH 值而变化. 另一类是高岭石晶体的端面, 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. 文献[11]认为, 高岭石的端面荷电性质受介质的 pH 值制约; 酸性介质中, 其端面荷正电; 中性或弱酸性介质中, 端面不荷电; 碱性介质中, 端面荷负电. 在试验所测的不同 pH 值下, 由于高岭石底面与端面所带电荷的不同, 所以表现为不同的聚团行为. 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, 所以颗粒之间主要通过静电力的作用以“端面-底面”的形式团聚; 当 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, 高岭石颗粒亦有“端面-底面”“端面-端面”的形式团聚; 碱性水介质中, 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分散. 加入的烷基伯胺醋酸盐和季胺盐都是阳离子表面活性剂, 在中性及碱性介质中, 高岭石颗粒底面带负电, 通过静电引力吸附阳离子表面活性剂而发生疏水团聚. 当表面活性剂浓度适当增大时, 吸附量增大, 疏水性增强, 聚团更加显著. 季胺盐使高岭石表面 $\zeta$ 电位的变化大于烷基胺盐, 提示季胺盐在高岭石表面吸附作用更强, 疏水作用更大, 疏水聚团效果更好.

## 4 结 论

1) 由于高岭石底面与端面荷电的不同, 所以通过调节溶液 pH 值可控制微细粒高岭石颗粒之间的分散与聚团行为. 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) 阳离子型表面活性剂的加入可显著提高高岭石的聚团效果. pH = 7 时, 随表面活性剂浓度在一定范围内的增大, 高岭石的聚团行为更加显著.

3) pH = 7 时, 烷基伯胺醋酸盐随着碳链的增长, 对高岭石的聚团效果减弱, 由强到弱依次为: 十二胺、十四胺、十六胺、十八胺; 同一浓度下季胺盐的聚团效果优于烷基伯胺盐, 其由强到弱的顺序为: CTAB, 1227 和十二胺醋酸盐.

## 参考文献:

[1] 王恩孚, 马朝建, 陆钦芳, 等. 拜耳法处理中国高硅铝

土矿生产氧化铝的探讨[J]. 轻金属, 1996(7): 3-6.

WANG En fu, MA Chao jian, Lu Qin fang, et al. Discussion of disposal high silica bauxite ore by Ore dressing Bayer process in alumina production of China [J]. Light Metals, 1996(7): 3-6.

[2] 蒋 昊, 胡岳华, 王淀佐, 等. 阳离子表面活性剂在一水硬铝石表面吸附研究[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(4): 500-503.

JIANG Hao, HU Yue hua, WANG Dian zuo, et al. Structure of the adsorbed layer of cationic surfactant at diasporite water interface [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2005, 34(4): 500-503.

[3] 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[J]. 有色金属, 1999, 51(4): 25-30.

CUI Ji rang, FANG Qi xue, HUANG Guo zhi. Crystal structures and surface properties of diasporite and kaolinite [J]. Nonferrous Metals, 1999, 51(4): 25-30.

[4] YUAN J, PRUETT R J. Zeta potential and related properties of kaolin clays from Georgia [J]. Minerals and Metallurgical Processing, 1998(2): 50-52.

[5] 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.

[6] NEWMAN A C D. Chemistry of clays and clay minerals [M]. London: Longman Group UK Limited, 1987: 168-169.

[7] STUMM W, MORGAN J J. Aquatic Chemistry [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1970.

[8] JOHNSON S B, FRANKS G V, SCALES P J, et al. Surface chemistry rheology relationships in concentrated mineral suspensions [J]. Mineral Processing, 2000, 58: 267-304.

[9] HERRING T M, CLARKE A Q, WATTS J C. The surface charge of kaolin [J]. Colloids Surfaces, 1992, 68: 161-169.

[10] RAND B, MELTON I E. Particle interactions in a aqueous kaolinite suspensions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1977, 60(2): 308-320.

[11] 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 [J]. 金属矿山, 2001(6): 29-33.  
YIN Wan zhong, HAN Yue xin, WEI Xin chao, et al. The crystal chemical analysis of the floatability of diasporite and kaolinite [J]. Metal Mine, 2001(6): 29-33.

(责任编辑 骆振福)