

黏土矿物的结构性质及其对浮选的影响

宋斯宇^{1,2}, 顾帼华^{1,2}, 王艳红^{1,2}, 方天然^{1,2}

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
2. 中南大学 湖南省战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD973+.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0043-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.006

摘要 黏土矿物属于层状硅酸盐矿物, 其中高岭石、蒙脱石是两类最为常见的脉石矿物, 是矿物浮选分离的重大挑战之一。从黏土矿物结构和物理化学性质分析了其对浮选的影响及其机理, 并综述了常见的黏土处理方法及其机理。由于黏土矿物的表面电性, 当其分散在水中时会水化膨胀并剥离成为片层, 组成不同的聚集体, 改变矿浆流变性质从而影响浮选。黏土还会与其他矿物颗粒相互作用, 造成细泥罩盖和机械夹带, 影响精矿品位。为消除黏土矿物对浮选的不利影响, 可采用预先脱泥、高剪切调浆、超声预处理等物理方法和添加黏土抑制剂、使用电解质溶液等化学方法进行处理。对黏土矿物在浮选中的影响和处理方法进行总结和展望, 有利于为含黏土的矿石浮选理论及工艺研究提供参考。

关键词 黏土; 浮选; 聚集体结构; 盐水

黏土矿物是各种矿石常见的脉石矿物, 该类矿物在矿浆中会分散成单元晶层, 对浮选过程造成一系列影响^[1]。黏土矿物在浮选过程中会影响气泡稳定性、消耗浮选药剂、引起机械夹带以及改变矿浆的流变性等, 严重恶化浮选过程。本文结合最新的研究进展, 对黏土的结构性质及其对浮选的影响和机理进行分析, 并对消除黏土矿物对浮选不利影响的主要处理方法作出评述。

1 黏土矿物

1.1 黏土矿物的分类

黏土矿物属于层状或层链状硅酸盐矿物^[2], 由硅氧四面体和铝氧八面体按照不同的组合方式构成, 硅氧四面体和铝氧八面体叠加形成了其单元晶体结构。四面体中心由一个 Si^{4+} 组成, 与四个氧原子配位形成四面体片。在一个八面体中, 中心的 Al^{3+} 或 Mg^{2+} 阳离子与六个羟基配位, 形成八面体片。黏土矿物层内由稳定的共价键连接, 而层间由氢键连接, 由于氢键键能较小, 易被破坏, 所以黏土矿物易沿层间解理^[2]。

根据硅四面体(T)片和氧铝八面体(O)片分布的

比例不同, 将黏土矿分为两类: 一类是 TO 型黏土矿, 这类黏土矿由一层四面体片和一层八面体片构成一个单元层。高岭石是 1:1 层型的典型代表, 如图 1 所示, 其理论化学结构式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$, 层间域无其他物质。1:1 层型的黏土还包括蛇纹石、埃洛石等。

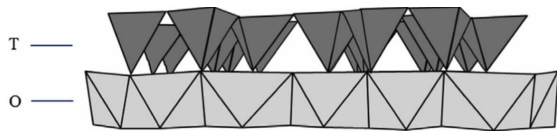


图1 高岭石晶体结构单元^[3]
Fig. 1 Structure unit of kaolinite^[3]

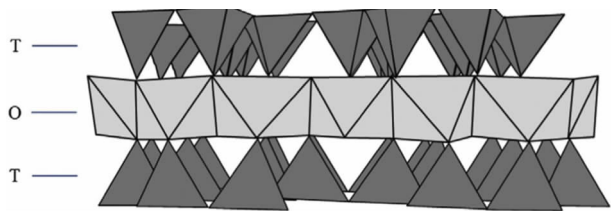
另一类黏土矿是 TOT 型, 这类黏土矿由两层四面体片和一层八面体片构成一个单元层。膨润土是一种常见的黏土矿物, 其主要成分蒙脱石是 2:1 层型的典型代表, 如图 2 所示, 分子式可写为 $\text{E}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Al}, \text{Mg})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 其中 E 表示层间可交换阳离子。根据其可交换阳离子种类还可以分为钠基蒙脱石和钙基蒙脱石等。2:1 层型的黏土还包括绿脱石、蛭石、伊利石等, 该类型黏土中最多的是云母族和蒙脱石族矿物。

收稿日期: 2020-03-02

基金项目: 湖南省自然科学基金(2019JJ50835); 中南大学研究生创新创业项目(2019zzts697); 战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室(2018TP1002)

作者简介: 宋斯宇(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为黏土对硫化矿浮选的影响。

通信作者: 王艳红(1987-), 女, 博士, 讲师, 主要从事细粒脉石矿物的浮选理论与技术研究。

图2 蒙脱石晶体结构单元^[3]Fig. 2 Structure unit of bentonite^[3]

1.2 黏土矿物的物理化学性质

1.2.1 表面电性

黏土矿物的表面电荷性质直接影响着黏土的物理化学性质,其晶层间由于发生晶格取代,即低价阳离子取代高价阳离子,如硅氧四面体中 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 取代 Si^{4+} ,或者铝氧八面体中 Mg^{2+} 取代 Al^{3+} ,矿物中的 O^{2-} 或者 OH^- 离子的负电荷就会空余,这导致了层面存在晶格缺陷,使之带有天然的负电荷,称之为构造电荷(永久电荷);而端面常因为表面断键等原因而存在可变性电荷,其正负取决于溶液中的 pH 和离子强度等^[4-5]。端面与层面的电荷差异,决定了二者之间的作用力。在黏土矿物中,端面电荷一般小于总电荷的 1%,因此通常认为黏土矿物的表面带负电^[6]。刘晓文^[7]通过研究发现,水溶液中黏土矿物颗粒端面间的静电作用力以斥力为主,端面和层面间的静电作用力为吸引力,这两种作用力会随着 pH 值变化;层面间的静电作用力为斥力,层面间的静电作用力与 pH 值无关。

1.2.2 水化膨胀性

黏土矿物的水化膨胀特性是指其吸水后体积增大的性质,膨胀性也是衡量其亲水性的重要指标。黏土的水化并不连续,而是呈现出阶段性变化。一般来说,普遍认为黏土矿物的膨胀分为两个阶段,分别为晶格膨胀和渗透膨胀^[8]。晶格膨胀是指分散在水中的膨润土因为其表面的静电力作用,会吸引水分子在其表面形成定向排列的水分子层,一般会形成四层水分子层^[9]。而渗透膨胀是因为黏土矿物晶体内部的离子浓度差异导致水分子向晶层内部发生扩散,因而形成了扩散双电层,从而发生渗透膨胀^[10]。

黏土矿物水化膨胀是一个不可逆反应,主要影响因素为层间可交换阳离子。在表面水化膨胀阶段,可交换阳离子以两种方式影响其效果:一是阳离子本身也会水化,吸附在黏土表面的不同种类阳离子具有不同的水化能和水化半径,影响表面水化的程度;二是交换性阳离子与水分子在矿物表面发生竞争吸附^[10]。层间可交换阳离子种类会影响黏土矿物层间的作用力,导致其渗透膨胀程度不一样^[11]。伊利石因为其层间阳离子主要为水化性能极差的 K^+ ,水化膨胀性质极

弱。Kittrick^[12]研究了蒙脱石和蛭石的层间作用力,认为蒙脱石结晶层之间存在两种作用力:层间阳离子与片层间的静电引力;相邻单元晶层由于阳离子水合产生的排斥力。高岭土因阳离子交换量少,水化性能差,在水中的分散性也比较差。钙基膨润土可交换性离子以 Ca^{2+} 为主,阳离子对单元晶层间的静电引力大于斥力,只能发生表面水化膨胀;钠基膨润土的可交换性离子以 Na^+ 为主,单元晶层间的静电引力小于斥力,可发生渗透膨胀,膨胀性极强^[13]。Norrish^[14]等通过研究发现,钠基膨润土可以吸附其质量 10 倍的水,并且膨胀至其体积 30 倍。

1.2.3 离子交换性

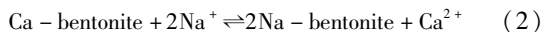
离子交换性是黏土非常重要的性质,阳离子交换容量(CEC)是其离子交换性的量度,是指在 pH 为 7 的条件下,黏土矿物所能交换出来的阳离子总量,单位为 $\text{mmol}/100\text{ g}$ 。黏土矿物的胶体活性主要就是由阳离子交换容量和其层间离子种类决定的,比如黏土的膨胀性、以及黏土的流变性质等都由这两个性质决定^[15]。

根据 Stern 双电层理论,因为黏土矿物表面通常带有负电荷,将其加入溶液后,会吸附溶液中的阳离子在其表面以平衡负电荷。由于吸附了溶液中的阳离子,此时黏土矿物表面的阳离子浓度大于溶液中的阳离子浓度,出现了阳离子浓度梯度,所以阳离子趋向于向溶液中扩散,形成了带有正电荷的扩散层^[16-17]。在这个过程中,因为吸附在黏土矿物表面的阳离子的离子价、离子半径不一样,所以黏土在矿物表面的吸附强弱也不一样,因而一些原本吸附在黏土矿物表面的阳离子会向溶液中扩散,而溶液中一些阳离子则吸附到黏土矿物表面。所以在电解质溶液中晶层间吸附的阳离子会被电解质溶液中的阳离子置换出来,这种置换反应即为离子交换反应,这些被置换出来的阳离子称为交换性阳离子。离子交换过程可以由式(1)表示:



一般认为该反应包括了膜扩散、粒子内扩散和化学交换三种过程,是多相和多过程同时发生的复杂物理化学反应。由于化学交换的反应速率比扩散速率快得多,因而一般认为黏土中的离子交换是传质过程而不是化学反应过程^[18-19]。

黏土矿物离子交换是一个可逆反应,在钙基膨润土的钠化改性过程中,在钙基膨润土-氯化钠溶液系统中发生如下离子交换:



反应达到平衡以后,增加 Ca^{2+} 离子浓度,会使反应逆向进行。除了离子浓度外,温度、压强、水分含量也影响黏土离子交换的平衡。受化学反应平衡的启示,从 20 世纪以来,有过很多关于离子交换平衡的经典模型,但由于这些模型无法阐明离子交换时的界面

反应以及界面上离子分布规律,所以不能完全揭示离子交换吸附发生的机理^[20]。

2 黏土矿物对浮选的影响

黏土在多种矿物中广泛存在,如铜矿、镍矿等^[21],随着高品位矿石的持续消耗,当前选矿行业面临原矿品位降低、嵌布特性复杂等问题,这些矿石需要充分细磨以达到单体解离。在磨矿过程中,硬度较低的黏土矿物极易泥化,对浮选过程造成负面影响^[22-23]。

2.1 黏土的聚集结构体对矿浆流变性及浮选的影响

流变性是指物质在外力作用下的变形和流动性质,主要是指剪切应力与剪切应变之间的关系。依据内摩擦剪应力与剪切速率变化的关系不同,黏性流体又分为牛顿流体和非牛顿流体。牛顿流体的黏度在整个剪切速率范围内是恒定的,而非牛顿流体的黏度随剪切速率的变化而变化^[24]。

矿浆的黏度是矿浆流变性质的重要表征,与矿浆的种类、浓度、剪切应力以及温度等密切相关^[25]。在低浓度下,黏土悬浮液一般是牛顿流体,其黏度与剪切速率无关;高浓度下黏土悬浮液则会呈现非牛顿流体的性质^[26-27]。Vali 等发现,随着黏土的体积浓度提高,悬浮液的性质会发生改变,形成一种黏稠的矿浆^[28]。王琛等通过对高泥氧化锌矿浆的流变性进行研究,发现矿浆的表观黏度与矿浆浓度存在 3 次多项式关系^[29]。

在分散体系中,因为表面和端面电性的差异,黏土矿物可以作为单层、颗粒或者聚集体而存在^[4]。近年来,随着冷冻电镜技术(Cryo-SEM)的使用,发现黏土在浮选中多数以聚集体的形式存在。Van Olphen^[30]认为黏土矿物颗粒在聚集的时候可以分为三种形态:面-面(face to face,FF)、边-面(edge to face,EF)和边-边(edge to edge,EE),如图 3 所示。一般情况下,E-F 和 E-E 网络结构随着屈服应力的发展具有非牛顿流动的特征,并在悬浮液中产生高黏度^[21]。

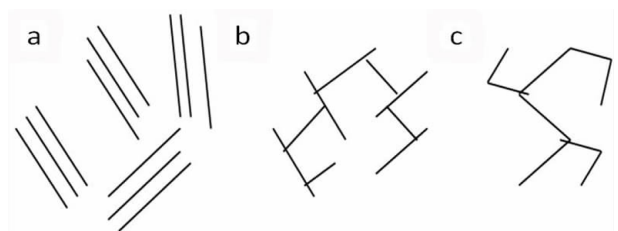


图 3 黏土颗粒的聚集方式:(a)面-面;(b)边-面;(c)边-边^[30]
Fig. 3 Aggregation of clay particles:(a) F-F;(b) E-F;(c) E-E^[30]

Cruz^[31]等通过研究发现,蒙脱石颗粒会在矿浆中以“E-F”形式的聚集集体存在,形成稳定的网状结构,

呈多孔和海绵状的形式,增加了浮选矿浆的黏度;而高岭土在矿浆中聚集形式以 F-F 为主,聚集体则更加紧凑(如图 4 所示)。Zhang^[32]等提出浮选体系中黏土矿物颗粒相互作用主导了矿浆流变性的变化。具体来说,膨润土对矿浆黏度影响最大,结晶不良的高岭石对矿浆黏度的影响很小,结晶良好的高岭石对矿浆黏度的影响在所有浓度下都可忽略不计。

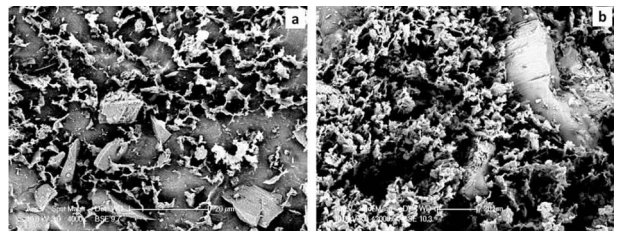


图 4 黏土矿物的聚集形式:(a)膨润土,(b)高岭石^[31]
Fig. 4 Aggregations of clay minerals:(a) bentonite,(b) kaolinite^[31]

Mouzon 等^[33]通过 Cryo-SEM 观测了钠基和钙基蒙脱石凝胶的结构,发现钠基蒙脱石在矿浆中主要以 E-F 或 E-E 形式聚集集体存在,而钙基蒙脱石则是以 F-F 形式存在。因此,除了黏土种类,黏土内部可交换性阳离子种类也会对黏土颗粒的聚集方式产生影响,从而影响矿浆黏度。严昊炜等^[11]发现钠基蒙脱石比钙基蒙脱石具有更高的黏度。除此之外,黏土矿物在矿浆中的聚合方式还受到矿浆 pH 和电解质浓度的影响,因为这两个因素控制了颗粒的双电层厚度和端面电荷^[5]。

一般来说,流变性的改变会影响矿浆的水力学,进而导致浮选中的一些过程发生变化,包括气体弥散、颗粒悬浮、气泡和颗粒的碰撞、黏附和脱附等^[34]。在浮选中,矿物颗粒需要与气泡碰撞黏附才能够被捕收,当矿浆黏度升高时,不仅矿浆的流动性变差,而且不利于泡沫的流动,导致颗粒和气泡间碰撞的概率变小,因此难以进入泡沫层完成捕收^[35]。Zhang 等^[32]研究发现,黏土矿物的含量越高,矿浆黏度越大,进而导致铜矿的回收率越低,对金矿的影响规律也大致相同。但是当黏土矿物轻微提高矿浆黏度时,会有利于金矿的浮选指标。Cruz 和 Peng^[32]指出,相对于纯矿物浮选,矿浆中加入 15% 的膨润土使铜矿的回收率从 92% 下降到 83%,金的回收率从 81% 下降到 64%;而高岭土对两种矿物的回收率几乎无影响。这被归结于膨润土形成的聚集集体结构,该结构在水中的孔隙大小一般小于 5 μm,而典型的矿浆中的泡沫的尺寸一般为 1~2 mm。过小的孔径不利于泡沫的流动,阻碍气泡的生成。而高岭土不用能生成网状结构,所以对矿物的回收率影响不大。

此外,黏土矿物的存在还可以影响泡沫的稳定性。当矿浆黏度过大,会导致泡沫的稳定性过强,进而使泡

沫发黏^[36]。这会弱化泡沫的兼并作用,使分离效果变差。当前矿浆流变性的研究主要集中在磨矿领域,应用于浮选领域还有待进一步研究。

2.2 含黏土矿浆中矿物颗粒的相互作用

黏土矿物硬度较低,在磨矿过程中极易过磨,导致其在矿浆中具有粒度小、比表面积大的特点。在浮选过程中黏土颗粒与自身以及其他矿物颗粒相互作用并主要带来两类基本问题:细泥罩盖和机械夹带^[37]。

细泥罩盖是指微米级的异质细泥在静电作用或通过化学黏附在目的矿物表面以及表面的孔隙和裂隙中^[38]。当亲水性黏土矿物在目标矿物表面发生罩盖时,会降低有用矿物的疏水性,从而导致精矿回收率下降。比如说,黏土吸附在闪锌矿表面,会大幅降低闪锌矿的可浮性^[39]。相比于黄铜矿,氧化程度更深的辉铜矿对黏土矿物的静电吸引力更强,因而在高黏土含量的矿浆中,辉铜矿的回收率会低于黄铜矿^[40]。而黏附在有用矿物表面的黏土颗粒,则会跟随其一起进入精矿产品,降低精矿品位^[41]。

机械夹带是指均匀分散在矿浆中的黏土颗粒,被气泡间的液膜夹带,在浮选过程中进入泡沫层的现象^[42]。于跃先等^[43]发现,颗粒的粒度分布是影响机械夹带的重要因素,颗粒粒度越小,夹带的现象越严重。而黏土在浮选中多以粒径小于 10 μm 的颗粒存在,这极大地提高了夹带发生的概率。同时,起泡剂的使用也会增大泡沫强度,增加泡沫数量,从而加剧黏土夹带^[44]。Farrokhpay 等人^[45]研究发现,在矿浆中分别添加了 30% 的高岭石或 15% 的蒙脱石后,在铜矿的回收率几乎保持不变的情况下,铜的品位从 18% 下降到 1% 左右,同时精矿的总质量大幅上升,并提出了黏土矿物的夹带作用会严重降低精矿品位。Wang 等人^[46]通过研究发现,矿浆中添加 25% 的高岭石,因为机械夹带的发生,使铜矿的品位从 4% 降低到 1.5%。

2.3 黏土矿物与浮选药剂的相互影响

浮选过程中的黏土矿物一般是以大量的小颗粒存在,具有很大的表面积,因而容易吸附大量药剂而造成药剂的消耗。谢宝华^[47]通过研究发现,矿浆中蛇纹石的存在会导致黄药在黄铁矿表面的吸附量下降,认为这是蛇纹石在黄铁矿表面的罩盖抑制了捕收剂的吸附,这需要提高捕收剂的用量来加强黄铁矿的捕收。除此之外,黏土矿物与特定的药剂相互作用,还会对浮选带来其他影响。

Cruz 等^[48]在研究中发现,不同浮选药剂的使用对含黏土矿浆会有一定的影响。其中 pH 调整剂对黏土矿物的影响最大,石灰和氢氧化钠会对黏土矿物产生聚集的作用,从而大幅降低矿浆黏度。这是因为 pH 调整剂会改变黏土矿物的端面电荷,从而改变黏土矿

物的聚集形式。而一些离子型捕收剂如戊基黄药的使用,同样会对黏土矿物的聚集形式产生影响,但是效果不如 pH 调整剂明显。

增加起泡剂的用量会对黏土矿物的负面影响有一定改善。向磊^[49]在研究中发现,增加起泡剂的使用,使矿浆中的气泡粒径变小,数量增加,增大了煤颗粒与气泡碰撞的概率,在一定程度提升了煤的回收率。但由于黏土矿物的表面罩盖作用会降低煤表面的疏水性,所以过量增加起泡剂的使用,并不能明显提升煤的回收率,甚至会造成精矿品位的下降。Bulatovic^[50]在研究中得到了类似的结论,在浮选过程中起泡剂的增加造成了铜精矿品位的下降,并发现水的回收率大幅提升。水的回收率的增加增强了夹带作用,使更多微细粒的黏土矿物进入精矿产品中。Farrokhpay^[51]的研究表明,矿浆中黏土矿物的存在会增加浮选泡沫的强度,使泡沫层发干发黏,使得浮选分离效果变差,在含黏土矿浆中应当选用黏度更低的起泡剂(如 MIBC)。

当矿浆中含有较多黏土矿物时,会吸附药剂或抑制药剂吸附,消耗更多浮选药剂。但是选用合理的捕收剂和起泡剂种类和用量,可以在一定程度上减弱黏土矿物的负面作用。

3 黏土矿物对浮选影响的消除及其调控机制

生产实践中,为减轻黏土对浮选效果的不利影响,常采用的方法包括预先脱泥、添加黏土抑制剂及使用盐水等^[38]。

3.1 物理脱泥

物理方法的作用主要是提供强大的外力来克服黏土与有用矿物之间的引力作用。预先脱泥是最为常见的细泥处理方法之一,可在较大程度上减轻黏土矿物对浮选的不利影响,可有效提升浮选效率^[52]。预先脱泥的方法包括摇床脱泥、水力旋流器脱泥等。水力旋流器一般用于对矿物颗粒进行分级等,但是由于旋流器的强剪切力作用,能够使旋流器对矿物表面进行清洁,在 Oats^[49]的一项研究中,水力旋流器在煤浮选中的应用甚至能够得到比添加黏土抑制剂更好的浮选指标。但是因为黏土矿物在矿物表面发生罩盖时的黏附力较大,较难通过预先脱泥的方式完全清除^[53]。

高剪切调浆在 20 世纪 40 年代开始广泛应用,也是浮选实践中预先脱泥的常用方法之一,并被证明具有改善捕收剂的分散和吸附,改善颗粒聚集等作用^[54]。近年来的一些研究表明,高剪切调浆同时还可以去除煤表面的细泥罩盖^[55]。马力强等对煤泥浮选过程进行了研究,认为高剪切调浆可以剥离煤表面的异质细泥,提高捕收剂的吸附效率^[56]。

虽然目前超声波处理在工业中的应用还面临很大

挑战,但是很多研究证明超声处理是去除细泥覆盖的有效方法。唐超等对某高黏土含量的煤泥进行浮选时,发现超声预处理可使精煤产量提高 17.9%^[57]。Gurpinar 等人^[58]使用 SEM 对超声波处理前后重晶石表面进行研究,发现可以完全去除重晶石表面覆盖的细泥。

3.2 药剂及金属离子的表面电性调控

在生产实践中,为了实现有用矿物与黏土颗粒的分散以及对黏土矿物的抑制,常常需要添加黏土抑制剂,通过调节矿浆 pH 值或在矿物表面产生化学吸附而改变矿物的表面电性,改变矿物颗粒间的相互作用能,进而对矿物产生分散作用。

常见的黏土分散剂或抑制剂包括六偏磷酸钠、CMC(羧甲基纤维素)和有机羧酸、硅酸钠等。以六偏磷酸钠为例,六偏磷酸钠为一种多磷酸盐结构,在溶液中发生水解电离成阴离子,反应活性很强,是黏土矿物的有效分散剂之一^[59]。徐东方^[60]等发现六偏磷酸钠可通过增加蒙脱石与煤颗粒的静电斥力和空间斥力,减少两者之间的异相凝聚。

溶液中的金属离子有助于增强矿物颗粒间的无选择性凝聚。方启学^[61]通过化学计算,发现溶液中的 Ca^{2+} 离子和 Mg^{2+} 离子会在矿物表面生成亲水性的羟基络合物 CaOH^+ 或氢氧化物沉淀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,这些羟基络合物或者氢氧化物表面带有正电,造成黏土矿物表面电位绝对值的下降,并使矿物颗粒间产生了“静电桥”作用,使矿物间发生无选择性凝聚,降低精矿品位^[62]。Klassen 和 Mokrousov^[63]提出添加无机阳离子可有效降低矿物表面电位,破坏颗粒表面水合层的稳定性,从而增加颗粒与气泡黏附的概率。由于这一过程不具有选择性,在实际的浮选过程中会减弱有用矿物和脉石矿物分离效果,从而降低精矿品位。

因此,添加抑制剂或消除矿浆中钙、镁离子,可有效降低黏土在浮选中的不利影响。但上述研究多是在黏度较低的细粒脉石悬浮液中加入少量的药剂或金属离子来考察对目的矿物选择性调控的影响,对工业上黏土含量较高、矿浆黏度大到严重影响生产运作的问题是否有效还有待进一步研究^[64]。

3.3 盐水对黏土矿物浮选行为的调控机理

盐水或者海水具有成本低廉、污染较小等优势,作为浮选用水具有较大的应用潜力。在国外,如澳大利亚、加拿大、智利和印度尼西亚的许多浮选厂已经开始使用海水或盐水进行浮选作业^[27],表 1 列举了其中一些应用实例。我国作为一个人口大国,淡水资源总量为 27 462.5 亿 m^3 ,仅占全球水资源的 6%,人均淡水资源占有量不容乐观^[65]。而选矿是高水耗行业,每吨精矿需要消耗淡水 3~5 t,并产生 2 t 以上废水^[66]。而

我国目前仅有少数地方使用海水或苦咸水作为选矿用水,如山东的三山岛金矿和山西的马脊梁煤矿^[67]。

表 1 国外海水或盐水选矿实例^[68]
Table 1 Application of saline water or seawater in flotation industry abroad

项目名称	公司	国家	水源
Batu Hijau	Newmont	印度尼西亚	海水
Las Luces	Minera Las Cenizas	智利	海水
Michilla	Antofagasta	智利	海水
KCGM	Barrack/Newmont	澳大利亚	盐水
Mt Keith	BHP Billiton	澳大利亚	盐水
Raglan	Xstrata	加拿大	盐水
Texad	Closed	加拿大	海水
Tocopilla	Closed	智利	海水
Esperanza – under development	Antofagasta	智利	海水

传统研究认为,矿浆中溶解的金属阳离子会使浮选精矿品位的降低。而盐水与添加分散剂不同的是,在作用机理上由于黏土遇水膨胀过程不可逆,盐水中的金属阳离子直接通过压缩双电层来抑制黏土的膨胀,从而降低黏土的黏度,有助于实现浮选中黏土与有用矿物的分离^[10]。Lagaly^[69]等认为在黏土悬浮液中,双电层的压缩还可以导致黏土颗粒间的静电斥力减小,从而使黏土颗粒发生凝聚、沉降。刘佳^[70]研究了不同盐水对蒙脱石膨胀性的影响,发现 0.03 mol/L 的二价盐水 (CaCl_2 , MgCl_2) 就对蒙脱石的膨胀性有明显的抑制作用,而一价盐水 (NaCl , KCl) 则在 0.3 mol/L 才有明显抑制作用。Zeta 电位的检测进一步的揭示了这一现象,二价阳离子除了价态高于一价离子,还可以与蒙脱石发生特征吸附^[71],与蒙脱石表面反应生成羟基络合物,进入 stern 层内,因此可以在相对低的浓度大幅压缩蒙脱石的双电层^[72]。

盐水中阳离子在黏土表面的吸附,改变了其端面和表面的电性差异,导致了黏土在水中的聚集形式也发生了变化。Zhang^[73]发现海水可以抑制膨润土在水中的膨胀并且改变其在水中的缔合方式,这导致膨润土在水中形成的网状结构的崩塌,从而降低了矿浆黏度,提高了金矿和铜矿的回收率。

但是含阳离子的盐水或海水对浮选也会产生负面的影响。大量的研究表明,阳离子的存在可以阻止气泡的兼并,从而产生更多更小的气泡^[74]。因此,在浮选实践中,矿物颗粒和气泡碰撞的概率提升,这不仅提高了有用矿物与气泡黏附的概率,也提高了脉石矿物与气泡黏附的概率。而气泡间兼并作用的减弱,使得浮选中的夹带现象被增强,更多脉石矿物进入了泡沫层,浮选分离效果被弱化。Corin 等^[75]研究了南非某含铂矿石中浮选用水的离子强度对有用矿物和脉石回收率的影响。随着体系离子强度的增加,泡沫稳定性

增加,水的回收率和矿物(有用矿物和脉石矿物)回收率都得到一定提升。脉石的夹带率与水的回收率呈正相关,水回收率的增加也说明了体系离子强度的增加会增强浮选中的夹带现象,以微细颗粒存在的黏土矿物更加容易产生夹带作用而进入精矿产品中。由此可见,在使用盐水进行浮选分离的时候,也需要适合的离子浓度和离子种类,才能取得更好的浮选效果。

4 结论和展望

黏土矿物是层状硅酸盐矿物,由硅氧四面体和铝氧八面体按一定比例组成,因其表面电性和层间阳离子的存在,分散在水中会产生水化膨胀,并形成聚集体结构,使矿浆的黏度上升,矿浆的流动性变差,从而影响到矿浆中颗粒间的作用及药剂的使用。

对于高黏土含量矿物的处理方法很多,目前常采用的方法包括预先脱泥、添加黏土抑制剂及使用电解质溶液等。由于黏土遇水膨胀过程不可逆,与添加药剂或物理方法不同的是,在作用机理上盐水中的金属阳离子可以直接通过压缩双电层来降低黏土的黏度。针对目前消除黏土矿物对浮选影响的调控机制,主要存在以下方面的问题及可能的解决方式:

(1) 当前针对黏土等细粒脉石矿物在浮选中产生的不利影响,主要侧重于在工艺上的改进,添加黏土抑制剂,通过调节矿浆 pH 值或在矿物表面产生化学吸附而改变矿物的表面电性,从而改变矿物颗粒间的相互作用能,进而对矿物产生分散作用。

(2) 使用电解质溶液来减轻黏土在浮选中的不利影响,可以减少药剂使用和设备的投资,降低废水处理的难度,对降低成本和环境保护具有重大意义。而海水和苦咸水作为天然的电解质溶液,作为选矿用水处理黏土含量较高的矿物具有十分广阔的前景,而我国在这一领域的研究目前相较于国外相对落后。

(3) 离子交换性是黏土矿物的一个重要性质。当黏土矿物分散在盐水中时,会与盐水中的阳离子发生离子交换反应,进而改变浮选溶液的化学环境,影响矿物浮选。但目前关于浮选中黏土矿物与盐水的离子交换性的研究还很少,针对这一性质进行研究,对盐水在高黏土含量矿物浮选中的应用有更好的指导作用,填补当前浮选领域的研究空白。

参考文献:

- [1] 杨畅. 黏土泥化抑制对煤泥水沉降性能影响研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
- [2] 梁龙. 煤泥中黏土矿物的选择性团聚机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.
- [3] Jeldres R I, Uribe L, Cisternas L A, et al. The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores - a critical review[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 170: 57-69.
- [4] Schoonheydt R A, Johnston C T. Chapter 3 surface and interface chemistry of clay minerals[J]. *Developments in Clay science*, 2006, 5: 87-

- 113.
- [5] Lagaly G, Ogawa M, Dékány, I. Chapter 7.3 Clay mineral organic interactions[M]. *Developments in Clay Science*. Elsevier Ltd, 2006.
- [6] 杨宗义, 刘文礼, 焦小森, 等. 蒙脱石分散体系中用 Zeta 电位修正静电作用能的计算[J]. *煤炭学报*, 2017(6): 1572-1578.
- [7] 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, 2003.
- [8] Low P F. The swelling of clay: II. montmorillonites[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(4): 667-676.
- [9] OLPHEN, Van H. An introduction to clay colloid chemistry[J]. *Soil Science*, 1964, 97(4): 290.
- [10] 杨宗义. 煤泥水体系中抑制蒙脱石膨胀分散的量子化学研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
- [11] 严昊炜, 崔家瑞, 张泽朋. 层间阳离子对蒙脱石凝胶性能的影响[J]. *中国粉体技术*, 2019(3): 48-54.
- [12] Kittrick J A. Interlayer forces in montmorillonite and vermiculite[J]. *Soil Sci Soc Amer proc*, 1969, 33(2): 217-222.
- [13] 孙红娟, 彭同江, 陈彦翠. 层间阳离子对蒙脱石结构与水化膨胀性能的影响[J]. *非金属矿*, 2011(1): 11-13.
- [14] Norrish K, Quirk J P. Crystalline swelling of montmorillonite: use of electrolytes to control swelling[J]. *Nature*, 1954, 173(4397): 255-256.
- [15] 韩秀山. 膨润土(蒙脱石)阳离子的交换容量——CEC[J]. *矿产保护与利用*, 2007(2): 16.
- [16] Nye P H. The measurement and mechanism of ion diffusion in soil: I. The relation between self-diffusion and bulk diffusion[J]. *European Journal of Soil Science*, 1966, 17(1): 16-23.
- [17] Charles D. Shackelford, David E. Daniel. Diffusion in saturated soil. I: background[J]. 1991, 117(3): 467-484.
- [18] Sparks, Donald L. Soil physical chemistry[J]. *Soil Science*, 1988, 145(3): 231-232.
- [19] 靳朝辉. 离子交换动力学的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [20] 杜伟. 极化效应对黏土矿物中离子交换吸附的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [21] Senior G D, Thomas S A. Development and implementation of a new flowsheet for the flotation of a low grade nickel ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 78(1): 49-61.
- [22] Schubert H. On the optimization of hydrodynamics in fine particle flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21(12-14): 930-936.
- [23] Ndlovu B, Becker M, Forbes E, et al. The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(12): 1314-1322.
- [24] He, M. Z., Wang, Y. M., Forssberg, E. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review[J]. *Powder Technol*, 2004, 147(1): 94-112.
- [25] 张鹏, 吴志超, 敖华军. 污泥的黏度与浓度、温度三者关系式的实验推导[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006(3): 72-74.
- [26] He M, Wang Y, Forssberg E. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review[J]. *Powder Technology*, 2004, 147(1-3): 94-112.
- [27] Philippe A M, Baravian C, Bezuglyy V, et al. Rheological study of two-dimensional very anisometric colloidal particle suspensions: from shear-Induced orientation to viscous dissipation[J]. *Langmuir*, 2013, 29(17): 5315-5324.
- [28] Vali H, Bachmann L. Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1988, 126(1): 278-291.
- [29] 王琛, 刘润清, 孙伟, 等. 高泥氧化锌矿脱泥/不脱泥浮选对矿浆流变

- 性能的影响[J]. 矿冶工程, 2018(5): 44–47.
- [30] Van Olphen H, Hsu P H. An introduction to clay colloid chemistry [J]. Soil Science, 1978, 126(1): 59.
- [31] Nestor Cruz, Yongjun Peng, Elaine Wightman, Ning Xu. The interaction of clay minerals with gypsum and its effects on copper – gold flotation[J]. Minerals Engineering, 2015, 77: 121–130.
- [32] Zhang M, Peng Y. Effect of clay minerals on pulp rheology and the flotation of copper and gold minerals[J]. Minerals Engineering, 2015, 70: 8–13.
- [33] Mouzon J, Bhuiyan I U, Hedlund J. The structure of montmorillonite gels revealed by sequential cryo – XHR – SEM imaging[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 465: 58–66.
- [34] 王冉. 黏土泥化抑制对煤泥浮选的影响[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.
- [35] Wang Y, Peng Y, Nicholson T, et al. The different effects of bentonite and kaolin on copper flotation[J]. Applied clay Science, 2015, 114 (sep.): 48–52.
- [36] Farrokhpay S, Zanin M. An investigation into the effect of water quality on froth stability[J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23(4): 493–497.
- [37] 于跃先. 煤泥浮选颗粒间相互作用及对浮选影响研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
- [38] Kirjavainen V M. Application of a probability model for the entrainment of hydrophilic particles in froth flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 27(1–2): 63–74.
- [39] Holuszko M E, Franzidis J P, Manlapig E V, et al. The effect of surface treatment and slime coatings on ZnS hydrophobicity[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12–14): 958–966.
- [40] Liu D, Peng Y. Reducing the entrainment of clay minerals in flotation using tap and saline water[J]. Powder Technology, 2014, 253: 216–222.
- [41] Zhi – li Li, Feng Rao, Shao – xian Song, Yan – mei Li, Wen – biao Liu. Slime coating of kaolinite on chalcopyrite in saline water flotation [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2018, (5): 481–488.
- [42] Warren L J. Determination of the contributions of true flotation and entrainment in batch flotation tests[J]. International Journal of Mineral Processing, 1985, 14(1): 33–44.
- [43] 于跃先, 马力强, 张仲玲, 等. 煤泥浮选过程中的细泥夹带与罩盖机理[J]. 煤炭学报, 2015(3): 652–658.
- [44] Y · S · 楚, 周高云, 雨田. 浮选起泡剂对气泡大小和泡沫稳定性的影响[J]. 国外金属矿选矿, 2002(9): 17–21.
- [45] Farrokhpay S, Ndlovu B, Bradshaw D. Behaviour of swelling clays versus non – swelling clays in flotation[J]. Minerals Engineering, 2016, 96: 59–66.
- [46] Wang Y, Peng Y, Nicholson T, et al. The different effects of bentonite and kaolin on copper flotation[J]. Applied Clay Science, 2015, 114 (sep.): 48–52.
- [47] 谢宝华. 含镁硅酸盐矿物间相互作用及其对硫化矿浮选的影响研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [48] Cruz N, Peng Y, Farrokhpay S, et al. Interactions of clay minerals in copper – gold flotation: Part 1 – Rheological properties of clay mineral suspensions in the presence of flotation reagents[J]. Minerals Engineering, 2013, 50–51: 30–37.
- [49] 向磊. 浮选药剂浓度对不同粒径煤浮选效果的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [50] Bulatovic S M. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Flotation of Sulfide Ores[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(5): 685–685.
- [51] Farrokhpay S, Bradshaw D. Effect of clay minerals on froth stability in mineral flotation: a review[C]. IMPC. 2012.
- [52] Oats W J, Ozdemir O, Nguyen A V. Effect of mechanical and chemical clay removals by hydrocyclone and dispersants on coal flotation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 413–419.
- [53] 唐敏, 张文彬. 微细粒蛇纹石矿泥在含铂钼铜镍硫化矿浮选中的影响[J]. 中国矿业, 2008(4): 66–69.
- [54] Bulatovic S M, Salter R S. High intensity conditioning—a new approach to improving flotation of mineral slimes[M]. Processing of Complex Ores. Pergamon, 1989: 169–181.
- [55] Yu Y, Ma L, Wu L, et al. The role of surface cleaning in high intensity conditioning[J]. Powder Technology, 2017, 319: 26–33.
- [56] 马力强, 韦鲁滨, 江兴华, 等. 调浆剪切强度对煤泥浮选的影响[J]. 煤炭学报, 2013(1): 140–144.
- [57] 唐超. 超声预处理对煤泥浮选过程的强化作用研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [58] Gulpinar G, Sonmez E, Bozkurt V. Effect of ultrasonic treatment on flotation of calcite, barite and quartz[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy, 2004, 113(2): 91–95.
- [59] 韩永华. 高岭石、蒙脱石表面性质及其分散机理的量子化学研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2017.
- [60] 徐东方, 朱书全, 曹国强. 煤泥浮选过程中六偏磷酸钠对蒙脱石分散行为影响[J]. 煤炭学报, 2016, 41(S1): 192–198.
- [61] 方启学. 钙镁对微细矿粒分散稳定性的影响及其机理研究[J]. 国外金属矿选矿, 1998(6): 42–45.
- [62] 李亚峰, 金亚斌, 刘元. Ca ~ (2+) 等 3 种成分在煤泥凝聚中作用机理的研究[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2007(3): 473–477.
- [63] Klassen, V. I., Mokrousov, V. A. An introduction to the theory of flotation, second ed[M]. Butterworths, London, 1963.
- [64] Wang Yanhong. Mitigating the deleterious effect of clay minerals on copper flotation[D]. Queensland: The University of Queensland, 2016.
- [65] 中华人民共和国水利部. 2017 年度中国水资源公报 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2018.
- [66] 闫善郁, 王洪德. 矿山废水控制与处理[J]. 煤矿安全, 2005(7): 27–29.
- [67] 阎文庆, 朱日来. 苦咸水、海水在国内外矿业中的应用[J]. 中国矿业, 2016, (10): 81–87, 113.
- [68] Drelich J, Miller J D. Induction time measurements for air bubbles on chalcopyrite, bornite, and gold in seawater[C]. Water in Mineral Processing, 2012.
- [69] Lagaly G, Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2003, 100(2): 105–128.
- [70] 刘佳. 金属阳离子对水溶液中蒙脱石膨胀性和凝聚的影响[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [71] 翟永功, 次向明, 邹星, 等. 药用蒙脱石黏土的矿物组成与化学成分分析[J]. 中草药, 2002(4): 5–7.
- [72] 孙红娟, 彭同江, 陈彦翠. 层间阳离子对蒙脱石结构与水化膨胀性能的影响[J]. 非金属矿, 2011(1): 11–13.
- [73] Zhang M, Peng Y, Xu N. The effect of sea water on copper and gold flotation in the presence of bentonite[J]. Minerals Engineering, 2015, 77: 93–98.
- [74] Marrucci G, Nicodemo L. Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes [J]. Chemical Engineering Science, 1967, 22(9): 1257–1265.
- [75] K. C. Corin, A. Reddy, L. Miyen. The effect of ionic strength of plant water on valuable mineral and gangue recovery in a platinum bearing ore from the Merensky reef[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(2): 131–137.

The Structure Property of Clay Minerals and Their Effects on Flotation

SONG Siyu^{1,2}, GU Guohua^{1,2}, WANG Yanhong^{1,2*}, FANG Tianran^{1,2}

1. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium – containing Mineral Resources, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract: Clay minerals are phyllosilicate minerals, with kaolinite and montmorillonite as two typical common gangue minerals, which are the major challenges in the flotation of low – grade minerals. This paper analyzes the effect of clay mineral structure and physicochemical properties on flotation and the mechanism, and summarizes common treatment methods for clay ore in flotation and mechanisms. Because of the surface electricity, clay minerals dispersed in water will be hydrated, swell and finally peel off into layers. These layers will form different aggregations, which will affect flotation, clay minerals dispersed in water will hydrate, swell and finally peel off into layers, form different aggregates, which will affect flotation by changing the rheological properties of pulp. Clay minerals also affect the interaction between mineral particles, resulting in slime coating and mechanical entrainment. Physical methods of clay treatment include pre – desliming, high shear mixing, ultrasonic pretreatment, etc. ; chemical methods include adding clay inhibitor and using electrolyte solution, etc. The effect of clay minerals in flotation and treatment methods are summarized, which is helpful to provide technical reference for the research of flotation technology with high clay content, and to put forward the future research content and direction in this field.

Key words: clay minerals; flotation; aggregate structure; saline water

引用格式:宋斯宇,顾帼华,王艳红,方天然. 黏土矿物的结构性质及其对浮选的影响[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):43 – 50.
Song SY, Gu GH, Wang YH and Fang TR. The structure property of clay minerals and their effects on flotation[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 43 – 50.