

文章编号:0253-9993(2013)04-0662-06

微细高岭石颗粒在惰性电解质溶液中的 质子化和去质子化作用

刘令云¹, 闵凡飞¹, 张明旭¹, 宋少先², 陆芳琴¹

(1. 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001; 2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:为掌握微细高岭石颗粒在惰性电解质溶液中的质子化/去质子化过程对其电动特性的影响规律,通过 ZetaProbe 分析仪测定不同浓度 NaCl 溶液中高岭石颗粒表面 ζ 电位,用 Gouy-Chapman 理论和 Nernst 方程对高岭石颗粒在不同溶液环境中的质子化/去质子化作用进行理论分析。结果表明:两种不同浓度 NaCl 溶液中,高岭石颗粒表面 ζ 电位与 pH 的关系为:在溶液 pH 值为 4.0 和 7.5 附近产生一个非 IEP 的交点;当 NaCl 的浓度由 0.001 mol/L 增加到 0.010 mol/L 时,高岭石的 IEP 从 pH=3.3 降低到 3.0,当 NaCl 的浓度 ≥ 0.100 mol/L 时,高岭石颗粒在整个 pH 范围内均荷负电荷;在 $\text{pH}_{\text{IEP}} < \text{pH} < 4.0$ 和 $\text{pH} > 7.5$ 时,高岭石颗粒表面 ζ 电位与 NaCl 浓度成正比。NaCl 溶液中电解质离子在溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZNPC}}$ 时对高岭石颗粒 HD 面的质子化反应的抑制作用和 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZNPC}}$ 时对 HD 面的去质子化反应的促进作用是微细高岭石颗粒在 NaCl 溶液的电动特性的主要成因。

关键词:高岭石;惰性电解质;质子化/去质子化;电动特性; ζ 电位

中图分类号:TD921 文献标志码:A

Protonation and deprotonation of fine kaolinite particles in the inert electrolyte solutions

LIU Ling-yun¹, MIN Fan-fei¹, ZHANG Ming-xu¹, SONG Shao-xian², LU Fang-qin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The zeta potential of the kaolinite particles at various NaCl concentrations were determined by using the ZetaProbe Analyzer, and the protonation/deprotonation of the kaolinite particle surfaces was analyzed based on Gouy-Chapman theory and the Nernst equation. The results show that the IEPs of the kaolinite particles at the various NaCl concentrations are different, with pH 3.3 and pH 3.0 at 0.001 and 0.010 mol/L NaCl, respectively. Once the NaCl concentration becomes higher than or equal to 0.100 mol/L, the kaolinite particle surface is negatively charged, and no IEP appeared in the entire pH range. There are two common intersection points in the zeta potential curves, appearing at pH 4.0 and pH 7.5. In a pH range of 4.0 to 7.5, the negative zeta potential increases as NaCl concentration also increases. The protonation of the HD-face is negatively affected at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZNPC}}$ and the deprotonation of the HD-face is strengthened at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZNPC}}$ by the presence of NaCl in the suspension. These maybe the main causes of electrokinetic characteristics of fine kaolinite particles in NaCl solutions.

Key words: kaolinite; inert electrolyte; protonation/deprotonation; electrokinetic characteristics; zeta potential

高岭石是煤矸石的一种主要的矿物成分,大量的 高岭石矿物在煤炭的湿法洗选加工过程中易泥化成

收稿日期:2012-11-23 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174006);安徽省自然科学基金资助项目(11040606M121);安徽省科技计划资助项目(1106b0105063)

作者简介:刘令云(1982—),男,安徽舒城人,博士研究生。E-mail:lyunliu@163.com。通讯作者:闵凡飞,教授,博士生导师,博士。Tel:0554-6633103, E-mail:ffmin@aust.edu.cn

微细颗粒进入煤泥水中^[1]。在水溶液中,这些微细颗粒表面通常荷大量同性电荷,从而增加了颗粒之间的静电斥力,不利于颗粒间的凝聚,进而影响煤泥水的澄清沉降处理^[2-3]。在煤泥的浮选过程中,这些微细颗粒还会严重影响煤泥的浮选速度、单位时间的作业回收率以及浮选精煤的品味^[4]。同时,高岭石还是造纸、涂料、塑料、化学催化剂载体、离子吸附剂及有机和生物化合物的重要功能材料,广泛应用于艺术、医学、农业、建筑业、环境工程以及矿业工程和生物工程等领域^[5-6]。这些应用往往对高岭石颗粒在胶体溶液中的分散性能以及其胶体溶液的长期稳定性有较高的要求,而这些性能都直接受到高岭石颗粒表面荷电性质的影响。如何提高高岭石颗粒在胶体溶液中的分散性能及其胶体溶液的长期稳定性仍有待于进一步研究和探讨。因此,研究高岭石颗粒在电解质溶液中的电动特性对高泥化煤泥水的澄清沉降处理以及对高岭石的加工和利用都具有十分重要的意义。

目前,国内外对溶液 pH 值、离子种类和价态以及离子浓度对高岭石颗粒表面荷电性质的影响研究较多^[7-9],矿物晶体结构、化学成分以及表面活性剂对高岭石颗粒表面电性影响的文献也不少见^[10-11]。然而,在全 pH 值范围内,电解质离子浓度对高岭石颗粒表面质子化/去质子化过程影响的研究和分析较少。本文测定了高岭石颗粒在不同浓度 NaCl 溶液中的 ζ 电位,并用 Gouy-Chapman 理论和 Nernst 方程对不同 pH 值范围内 NaCl 溶液对高岭石颗粒表面质子化/去质子化过程的影响进行详细的理论分析,对理解高岭石颗粒在电解质溶液中电动特性提供一定的参考。

1 试 验

1.1 样品来源与处理

高岭石样品源自安徽省淮北市金岩高岭土有限公司。为避免其他阳离子对试验结果的影响,试验前按文献^[12]的方法对高岭石原样进行钠基化处理,其方法为:将高岭石原样按一定比例(180 g : 400 mL)加入到 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中,充分搅拌 12 h,使高岭石钠基化,再用离心机(3 000 r/min)将固体分离。向分离出来的固体物中加入与 NaCl 溶液等体积的去离子水,充分搅拌 12 h,以去除颗粒表面多余的 Na^+ ,重复 6 次,其中前 4 次采用 3 000 r/min 进行固液分离,由于后 2 次溶液中的 Na^+ 极少,高岭石颗粒高度分散,采用 7 000 r/min 进行离心分离。将处理后的样品在 60 °C 烘干,用研钵磨碎,备用。

试验用水为经过孔径 0.2 μm 的树脂层过滤、电导率 $<1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水。NaCl 溶液以及用于调整溶液 pH 值的 HCl 溶液和 NaOH 溶液均为分析纯试剂。

1.2 样品分析

采用日本电子光学公司 JSM-6610LV 型扫描电镜(加速电压 13 kV,高真空模式)对处理好的高岭石样品进行 SEM 分析,如图 1 所示,高岭石颗粒呈薄片状,每个片状颗粒有两个基面和一个端面,各面在电解质溶液中的荷电性质共同决定着整个颗粒的电动特性。采用日本理学公司 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪(Cu K α 辐射,管压 40 kV,管流 40 mA,衍射角度 4° ~ 70°)对其进行 XRD 分析,结果如图 2 所示。可以看出,试验用样品为多种晶型的高岭石,纯度较高。同时,用丹东市百特仪器有限公司 BT-9300H 型激光粒度仪(波长 635 nm,测量范围 0.1 ~ 340 μm)对其进行激光粒度分析,可知试验用高岭石颗粒的粒度特征是 d_{50} 和 d_{85} 分别为 0.78 μm 和 1.48 μm 。

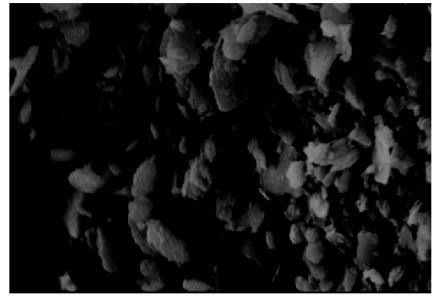
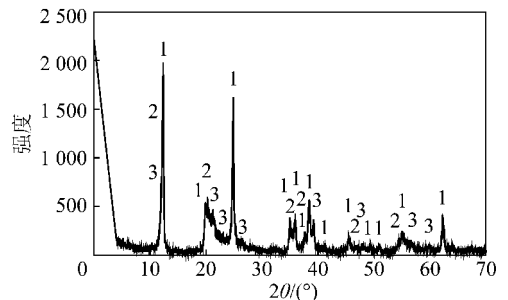


图 1 高岭石颗粒 SEM 图

Fig. 1 SEM micrograph of the kaolinite particles



1— $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 高岭石-1MD; 2— $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 多水高岭土; 3— $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 高岭石-1T

图 2 高岭石颗粒 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of kaolinite sample

1.3 试验方法

制备一定浓度的 NaCl 溶液 250 mL,称取 5 g 高岭石样品加入到配制好的溶液中充分搅拌(300 r/min)15 min 后,用 Colloidal Dynamics ZetaProbe 分析仪测定高岭石颗粒的表面 ζ 电位。分别用 0.01 mol/L NaOH 溶液和 0.01 mol/L HCl 溶液作 pH

调整剂,并用 ZetaProbe 分析仪自带 pH 计测量溶液 pH 值。

2 结果与分析

高岭石颗粒在不同浓度 NaCl 溶液中的 ζ 电位与 pH 值的关系如图 3 所示。可以看出,在同一浓度 NaCl 溶液中,高岭石颗粒表面荷负电荷量随胶体溶液 pH 升高而逐渐增加。当 NaCl 的浓度由 0.001 mol/L 增加到 0.010 mol/L 时,高岭石的等电点(IEP)从 pH=3.3 降低到 3.0;当 NaCl 的浓度 ≥ 0.100 mol/L 时,高岭石颗粒在整个 pH 值范围内均荷负电荷,没有 IEP 出现。同时两条不同浓度的 NaCl 溶液中,高岭石颗粒表面的 ζ 电位与 pH 值关系曲线在 pH=4.0 和 7.5 附近产生两个 ζ 电位不为 0 的交点(C_1, C_2),且在 pH 值为 IEP 和 C_1 之间以及 pH 值大于 C_2 的范围内,高岭石的 ζ 电位随 NaCl 浓度的增加而升高。但常见的氧化物如石英、金红石等在不同浓度惰性电解质溶液中的 ζ 电位与 pH 值的关系曲线只在 IEP 处产生一个交点,矿物 IEP 也不随惰性电解质浓度的改变而改变^[13]。显然,高岭石颗粒表面的电动特性与常见的氧化物存在较大差异;颗粒表面 ζ 电位与惰性电解质浓度呈正比例关系,这也与惰性电解质离子在溶液中对颗粒表面的压缩双电层理论相违背^[14]。

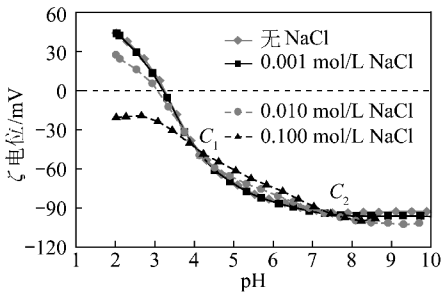


图3 不同浓度 NaCl 溶液中高岭石颗粒表面 ζ 电位与 pH 值的关系

Fig. 3 Relationship between ζ potential of kaolinite particles and pH at various concentrations of NaCl

高岭石属于典型的 1:1 型二八体层状硅酸盐矿物。其基本晶层单元是由一层铝氧八面体(O 面)和一层硅氧四面体(T 面)通过共用氧原子连接而成,各单元层之间通过 O 面的羟基和 T 面的高负电性氧原子之间的氢键连接^[15-16](图 4)。

高岭石颗粒各面具有不同的荷电性质。T 面上由于 Al/Si 在晶格中的类质同象置换而荷永久的负电荷(σ_T)。端面(E 面)上的硅醇基($>SiOH$)、铝醇基($>AlOH$)和 O 面上的强铝醇基($>Al_2OH$)在溶液中

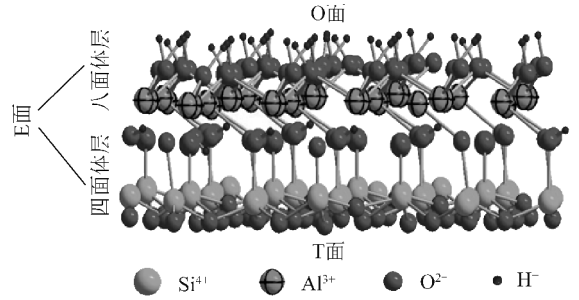


图4 高岭石层状结构

Fig. 4 Molecular structure of kaolinite layer

的质子化/去质子化作用,使其荷可变电荷(σ_H),这种可变电荷与溶液 pH 值有密切的关系(此处将 E 面和 O 面共同定义为 HD 面)。HD 面荷零电荷时的溶液 pH 值称为零净质子电荷点(pH_{PZNPC}),当溶液 pH 值低于 pH_{PZNPC} 时,HD 面因质子化作用而荷正电荷;当溶液 pH 值高于 pH_{PZNPC} 时,HD 面则因产生去质子化作用而荷负电荷^[17-18]。

高岭石颗粒的总电势是由其各个面所荷电荷在电场中产生的电势共同形成的,根据电势的叠加性原理^[19],可将高岭石颗粒在溶液中的 ζ 电位分解成两部分(图 5):一部分是由 T 面的永久电荷产生的电势 ζ_T ;另一部分是由 HD 面产生的与溶液 pH 值有密切关系的可变电势 ζ_{HD} 。则有

$$\zeta = \zeta_T + \zeta_{HD} \quad (1)$$

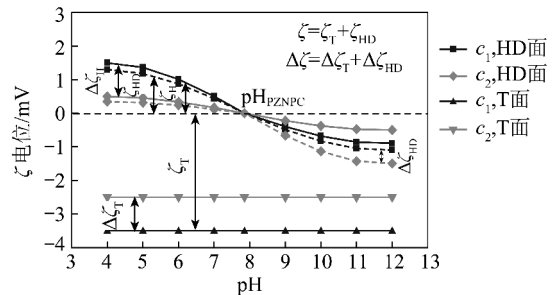


图5 浓度分别为 c_1 和 c_2 ($c_2 > c_1$) 的 NaCl 溶液中高岭石颗粒表面 ζ 电位与 pH 值的关系分解

Fig. 5 Decomposition diagram of ζ potential vs. pH curves of kaolinite in aqueous solution at the NaCl concentrations of c_1 and c_2 ($c_2 > c_1$)

由 Gouy-Chapman 理论^[20]可知,颗粒在溶液中其表面扩散双电层内部电势可表示为

$$\varphi = \frac{2KT}{Ze} \ln \frac{1 + Y_0 \exp(-\kappa x)}{1 - Y_0 \exp(-\kappa x)} \quad (2)$$

其中, φ 为扩散双电层中距离颗粒表面 x 处的电势; K 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度; Z 为溶液中支持电解质离子价态; e 为基元电荷; κ 为 Debye 长度,可表示^[20]为

$$\kappa^2 = \frac{1000e^2N_A}{\varepsilon KT} \sum_i Z_i^2 c_i \quad (3)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数; ε 为介电常数; Z_i 和 c_i 分别为溶液中支持电解质离子 i 的价态和摩尔浓度。

Y_0 可表示为

$$Y_0 = \frac{\exp\left(\frac{Ze\varphi_0}{2KT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Ze\varphi_0}{2KT}\right) + 1} \quad (4)$$

式中, φ_0 为颗粒表面 ($x=0$) 电势。

颗粒表面扩散双电层中的 Stern 面与颗粒表面的距离一般在 2~3 个水分子直径 (约 0.5 nm), 对于同一矿物在同一支持电解质溶液中, 其变化极小^[21-22], 而剪切面十分接近于 Stern 面, 因此可以假定剪切面与颗粒表面的距离 λ 对应于同一电解质离子为常数。位于剪切面的电动电势即为 ζ 电位^[20], 由式(2)可得

$$\zeta_T = \varphi_{TA} = \frac{2KT}{Ze} \ln \frac{1 + Y_{T0} \exp(-\kappa\lambda)}{1 - Y_{T0} \exp(-\kappa\lambda)} \quad (5)$$

$$\zeta_{HD} = \varphi_{HDA} = \frac{2KT}{Ze} \ln \frac{1 + Y_{HD0} \exp(-\kappa\lambda)}{1 - Y_{HD0} \exp(-\kappa\lambda)} \quad (6)$$

为了解不同 pH 值情况下, NaCl 浓度对高岭石颗粒表面质子化/去质子化作用的影响, 将 5 g 高岭石样品加入到 250 mL NaCl 溶液中, 充分搅拌 (300 r/min) 15 min, 测定形成的胶体溶液 pH 值 (pH_{15}) 和 NaCl 溶液的初始 pH 值 (pH_0) 的差值 ΔpH 值, $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{15} - \text{pH}_0$, 结果如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, 在溶液初始 pH=5.0 时, $\Delta\text{pH} > 0$, 说明高岭石颗粒 HD 面发生了质子化过程, 降低了溶液中 H^+ 浓度, 从而使溶液 pH 值升高; ΔpH 随 NaCl 浓度的增加而减小, 说明电解质离子对 HD 面的质子化有抑制作用, 且随 NaCl 浓度的增加, 抑制作用逐渐增强。这种抑制作用会降低 HD 面的荷正电荷能力, 所以当 NaCl 浓度达到 0.100 mol/L 时, 高岭石颗粒在整个 pH 值范围内均荷负电荷, 而没有 IEP 出现 (图 3)。

当溶液初始 pH=10.7 时, $\Delta\text{pH} < 0$, 说明高岭石颗粒 HD 面的发生了去质子化过程, 降低了溶液中 OH^- 浓度, 使溶液 pH 值降低; $|\Delta\text{pH}|$ 随 NaCl 浓度的增加而增大, 说明电解质离子对 HD 面的去质子化有促进作用, 且随 NaCl 浓度的增加, 这种促进作用逐渐增强, 从而增加 HD 面的荷负电荷量。

因此在同一 pH 值情况下, 两种不同浓度 (c_1 和 $c_2, c_2 > c_1$) NaCl 溶液中高岭石颗粒 HD 面表面 ζ 电位差 $\Delta\zeta_{HD}$ 可分解成由电解质离子压缩双电层产生的 $\Delta\zeta_{HDc}$ 和由电解质离子对质子化/去质子化影响而产

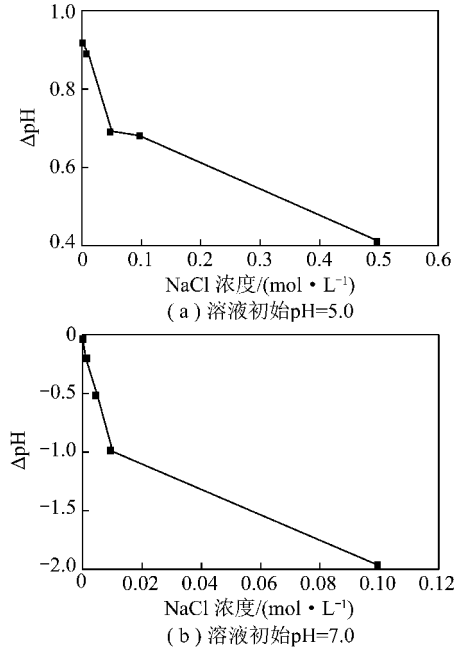


图 6 高岭石颗粒在溶液中搅拌 15 min 后, 溶液 ΔpH 与 NaCl 浓度的关系

Fig. 6 Relationship between ΔpH and concentration of NaCl solution after stirring for 15 min

生的 $\Delta\zeta_{HDp}$, 即

$$\Delta\zeta_{HD} = \Delta\zeta_{HDc} + \Delta\zeta_{HDp} \quad (7)$$

结合式(1)可得

$$\Delta\zeta = \Delta\zeta_T + \Delta\zeta_{HD} \quad (8)$$

$$\Delta\zeta = \Delta\zeta_T + \Delta\zeta_{HDc} + \Delta\zeta_{HDp} \quad (9)$$

$\Delta\zeta_T$ 和 $\Delta\zeta_{HDc}$ 均由压缩双电层而产生, 故由式(5), (6)可得

$$\Delta\zeta_T = \frac{2KT}{Ze} \left[\ln \frac{1 + Y_{T0} \exp(-\kappa_2 \lambda)}{1 - Y_{T0} \exp(-\kappa_2 \lambda)} - \ln \frac{1 + Y_{T0} \exp(-\kappa_1 \lambda)}{1 - Y_{T0} \exp(-\kappa_1 \lambda)} \right] \quad (10)$$

$$\Delta\zeta_{HDc} = \frac{2KT}{Ze} \left[\ln \frac{1 + Y_{HD0} \exp(-\kappa_2 \lambda)}{1 - Y_{HD0} \exp(-\kappa_2 \lambda)} - \ln \frac{1 + Y_{HD0} \exp(-\kappa_1 \lambda)}{1 - Y_{HD0} \exp(-\kappa_1 \lambda)} \right] \quad (11)$$

对于给定的高岭石颗粒, T 面表面 ($x=0$) 电势 φ_{T0} 是一常数, 则式(4) Y_{T0} 也为固定值; 又由式(3)可知, 在 NaCl 电解质溶液中 κ 值与溶液中电解质浓度成正比, 当 $c_2 > c_1$ 时, $\kappa_2 > \kappa_1$ 。因此, 由式(10)可知, $\Delta\zeta_T > 0$ (图 5)。

对于 HD 面, 由 Nernst 方程^[20]得

$$\varphi_0 = 2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{c}{c_{\text{PZNC}}} \quad (12)$$

式中, R 为普适气体常量; F 为法拉第常数; c 为电势离子浓度; c_{PZNC} 为零净荷电点时的电势离子浓度。

当电势离子为 H^+ 时, HD 面表面 ($x = 0$) 的电势为

$$\varphi_{HD0} = 2.303 \frac{RT}{F} (pH_{PZNPC} - pH) \quad (13)$$

显然, 当 $pH < pH_{PZNPC} (c_2 > c_1)$ 时, $\varphi_{HD0} > 0$, 由式(4)得 $1 > Y_{HD0} > 0$, 则 $\Delta\zeta_{HDc} < 0$ 。同时, 由于高浓度 NaCl 对质子化过程的削弱作用(图 6(a)), $\Delta\zeta_{HDp} < 0$, 所以 $\Delta\zeta_{HD} < 0$ 。结合式(6)和(13)可知, $|\Delta\zeta_{HD}|$ 随溶液 pH 值的降低而增加, 当 $|\Delta\zeta_{HD}| = \Delta\zeta_T$ 时, $\Delta\zeta = 0$ 。此时两个不同浓度的 NaCl 溶液中, 高岭石颗粒 ζ 电位与 pH 值的关系曲线产生第 1 个交点 C_1 。由分析可知, 若 $\Delta\zeta_T$ 较大或 $|\Delta\zeta_{HD}|$ 随 pH 值的降低增加较为缓慢, HD 面需要更多的 H^+ , 以达到 $|\Delta\zeta_{HD}| = \Delta\zeta_T$, 则 C_1 会出现在颗粒表面 $\zeta > 0$ 的区域, 交点 C_1 并非等电点 IEP。本文不同浓度 NaCl 溶液使高岭石颗粒在 $\zeta > 0$ 的区域产生 C_1 , 所以高岭石的 IEP 随 NaCl 浓度的增加而降低, 且 pH 值在 IEP 和 C_1 之间, 高岭石颗粒表面的 ζ 电位随 NaCl 浓度的增加而升高。

反之, 当 $pH > pH_{PZNPC}$ 时, $\varphi_{HD0} < 0$, $-1 < Y_{HD0} < 0$, $\Delta\zeta_{HDc} > 0$ 。同时, 由于高浓度 NaCl 溶液对去质子化过程的增强作用(图 6(b)), $\Delta\zeta_{HDp} < 0$ 。此时, 若电解质离子对 HD 面去质子化过程的促进作用不够强, 无法达到 $|\Delta\zeta_{HDp}| > \Delta\zeta_{HDc}$, 则 $\Delta\zeta > 0$, 两个不同浓度的电解质溶液中, 矿物颗粒表面 ζ 电位与 pH 值的关系曲线不会产生第 2 个交点 C_2 。在 c_1 和 $c_2 (c_2 > c_1)$ 两种浓度的 NaCl 溶液中, 高岭石颗粒表面 $|\Delta\zeta_{HDp}| > \Delta\zeta_{HDc}$, 所以 $\Delta\zeta_{HD} < 0$, 且 $|\Delta\zeta_{HD}|$ 随溶液 pH 值的增加而增加(图 5), 当 $|\Delta\zeta_{HD}| = \Delta\zeta_T$ 时, $\Delta\zeta = 0$, 两个不同浓度的 NaCl 溶液中, 高岭石颗粒 ζ 电位与 pH 值的关系曲线产生第 2 个交点 C_2 。因此, 在 $pH > pH_{C_2}$ 时, 高岭石颗粒表面的 ζ 电位随 NaCl 浓度的增加而升高。

3 结 论

(1) 当溶液 $pH < pH_{PZNPC}$ 时, NaCl 溶液中电解质离子对微细高岭石颗粒 HD 面的质子化过程有抑制作用, 抑制能力随溶液中 NaCl 浓度的增加而增强; 当溶液 $pH > pH_{PZNPC}$ 时, NaCl 溶液中电解质离子则对微细高岭石颗粒 HD 面的去质子化过程有促进作用, 且随 NaCl 浓度的增加, 促进作用也得到增强。因此, 不同浓度 NaCl 溶液中高岭石颗粒 ζ 电位与 pH 值的关系曲线产生两个非 IEP 的交点 C_1 和 C_2 。

(2) 在同一浓度 NaCl 溶液中, 高岭石颗粒表面荷负电荷量随胶体溶液 pH 的升高而逐渐增加。当 NaCl 浓度由 0.001 mol/L 增加到 0.010 mol/L, 高岭石的等电点从 $pH = 3.3$ 降低到 3.0, 当 NaCl 浓度 \geq

0.100 mol/L 时, 高岭石颗粒在整个 pH 范围内均荷负电荷, 没有 IEP 出现。

(3) 在 pH 为 IEP 和 C_1 之间以及 $pH > pH_{C_2}$ 的范围内, 高岭石颗粒表面的 ζ 电位随 NaCl 浓度的增加而升高。

参考文献:

- [1] 刘令云, 闵凡飞, 张明旭, 等. 不同密度级原煤的泥化特性[J]. 煤炭学报, 2012, 37(S1): 182-186.
Liu Lingyun, Min Fanfei, Zhang Mingxu, et al. Sliming characteristics of different density raw coal[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(S1): 182-186.
- [2] 张明青, 刘炯天, 王永田, 等. 水质硬度对煤泥水中煤和高岭石颗粒分散行为的影响[J]. 煤炭学报, 2008, 33(9): 1058-1062.
Zhang Mingqing, Liu Jiongtian, Wang Yongtian, et al. Effects of water hardness on the dispersion of fine coal and kaolinite in coal slurry[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(9): 1058-1062.
- [3] 林 喆, 杨 超, 沈正义, 等. 高泥化煤泥水的性质及其沉降特性[J]. 煤炭学报, 2010, 35(2): 312-315.
Lin Zhe, Yang Chao, Shen Zhengyi, et al. The properties and sedimentation characteristics of extremely sliming coal slime water[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(2): 312-315.
- [4] 桂夏辉, 程 敢, 刘炯天, 等. 异质细泥在煤泥浮选中的过程特征[J]. 煤炭学报, 2012, 37(2): 301-309.
Gui Xiahui, Cheng Gan, Liu Jiongtian, et al. Process characteristics of heterogeneous fine mud in the coal flotation[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(2): 301-309.
- [5] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review[J]. Adv. Colloid Interface Sci., 2008, 140: 114-131.
- [6] Okada T, Morita T, Ogawa M. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution[J]. Appl. Clay Sci., 2005, 29: 45-53.
- [7] Yukselen-Aksoy Y, Kaya A. A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder[J]. Environ. Earth Sci., 2011, 62: 697-705.
- [8] Rao F, Song S, Lopez-Valdivieso A. Stability of kaolinite dispersions in the presence of sodium and aluminum ions[J]. Appl. Clay Sci., 2011, 51: 38-42.
- [9] Dumana O, Tunc S, Etinkaya A C. Electrokinetic and rheological properties of kaolinite in poly(diallyldimethylammonium chloride), poly(sodium 4-styrene sulfonate) and poly(vinyl alcohol) solutions[J]. Colloids Surf. A, 2012, 394: 23-32.
- [10] 刘晓文, 胡岳华, 黄圣生, 等. 高岭土的化学成分与表面电性研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 443-447.
Liu Xiaowen, Hu Yuehua, Huang Shensheng, et al. Chemical composition and surface property of kaolins[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, 21(3): 443-447.
- [11] 张晓萍, 胡岳华, 黄红军, 等. 微细高岭石在水介质中的聚团行为[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(4): 514-517.
Zhang Xiaoping, Hu Yuehua, Huang Hongjun, et al. Aggregation behavior of ultrafine kaolinite in water[J]. Journal of China Univer-

- sity of Mining & Technology, 2007, 36(4): 514-517.
- [12] Bergaya F, Theng B K G, Lagaly G. Handbook of clay science [M]. Amsterdam; Elsevier, 2006.
- [13] Lu S, Pugh R J, Forssberg E. Interfacial separation of particles [M]. Amsterdam; Elsevier, 2005.
- [14] Amirtharajah A, Mills K M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation [J]. J. Am. Water Works Assoc., 1982, 74: 210-216.
- [15] Bear F E. Chemistry of the Soil, 2nd ed [M]. New York; Reinhold Publishing, 1965.
- [16] Ma C, Eggleton R A. Surface layer types of kaolinite: a high resolution transmission electron microscope study [J]. Clays Clay Miner., 1999, 47: 181-191.
- [17] Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25 °C [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 3339-3355.
- [18] Tombacz E, Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite [J]. Appl. Clay Sci., 2006, 34: 105-124.
- [19] 贾瑞泉, 薛庆忠. 电磁学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. Jia Ruigao, Xue Qingzhong. Electromagnetic [M]. Beijing: Higher Education Press, 2003.
- [20] Hiemenz P C. Principles of colloid and surface chemistry [M]. New York; Marcel Dekker, 1997.
- [21] Low P F. The Swelling of clay: iii. dissociation of exchangeable cations [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1981, 45: 1074-1078.
- [22] Somasundaran P, Markovic B, Krishnakumar S, et al. Handbook of surface and colloid chemistry [M]. New York: CRC Press LLC, 1997.

《煤炭学报》两篇优秀论文入选

“2011 年中国百篇最具影响国内学术论文”

据“中国科技论文统计结果发布会”发布的信息,《煤炭学报》2007 年刊登的两篇论文入选“2011 年中国百篇最具影响国内学术论文”,分别是:

(1) 康红普, 王金华, 林健. 高预应力强支护系统及其在深部巷道中的应用 [J]. 煤炭学报, 2007, 32(12): 1233-1238;

(2) 胡千庭, 梁运培, 刘见中. 采空区瓦斯流动规律的 CFD 模拟 [J]. 煤炭学报, 2007, 32(7): 719-723。

“中国百篇最具影响国内学术论文”是从 2007—2011 年中国科技论文与引文数据库收录的数百万计的论文中选出的, 主要考察论文的创新性、论文的文献类型、是否前沿重点学科、论文发表的期刊水平、论文的规范化程度、论文他引率等, 评选出的百篇论文代表了各个学科科研成果的最高水平。本次评选的 100 篇论文, 按照学科部类划分, 工业技术 41 篇、医药卫生 31 篇、基础科学 17 篇、农林牧渔 10 篇、管理及其他 1 篇。

“中国百篇最具影响国内学术论文”评选活动影响巨大, 人民网等重要媒体都有报道, 各单位更是将其视为代表科研实力的重要荣誉。《煤炭学报》刊登的论文首次入围, 是一次历史性的突破, 这是论文作者的光荣, 也是本刊的光荣, 在此向论文作者表示祝贺。