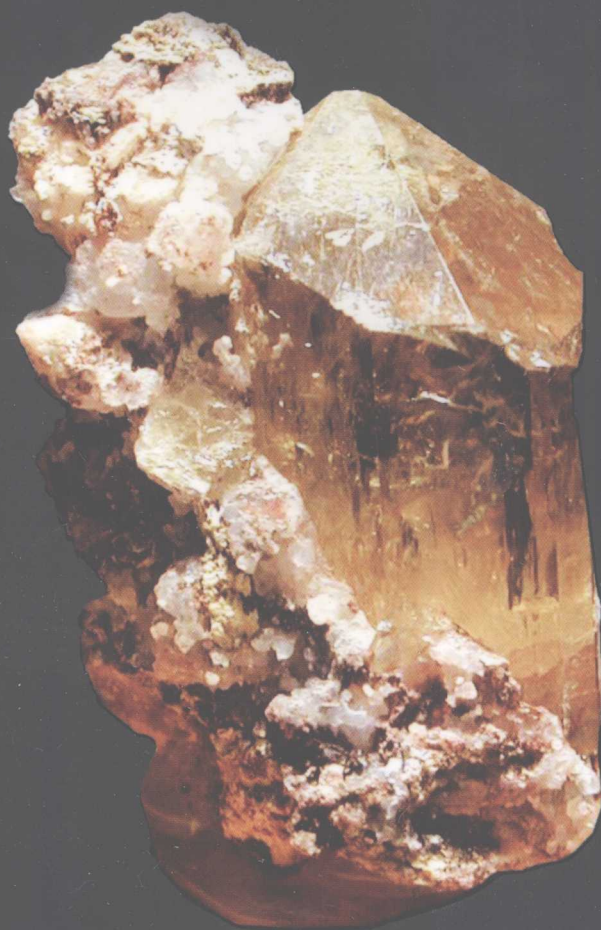
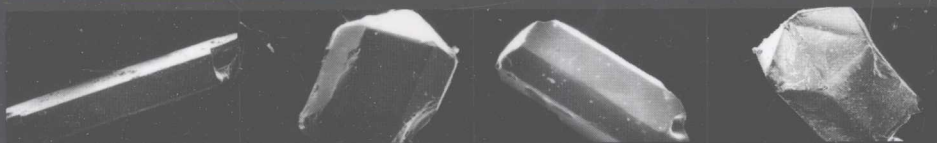




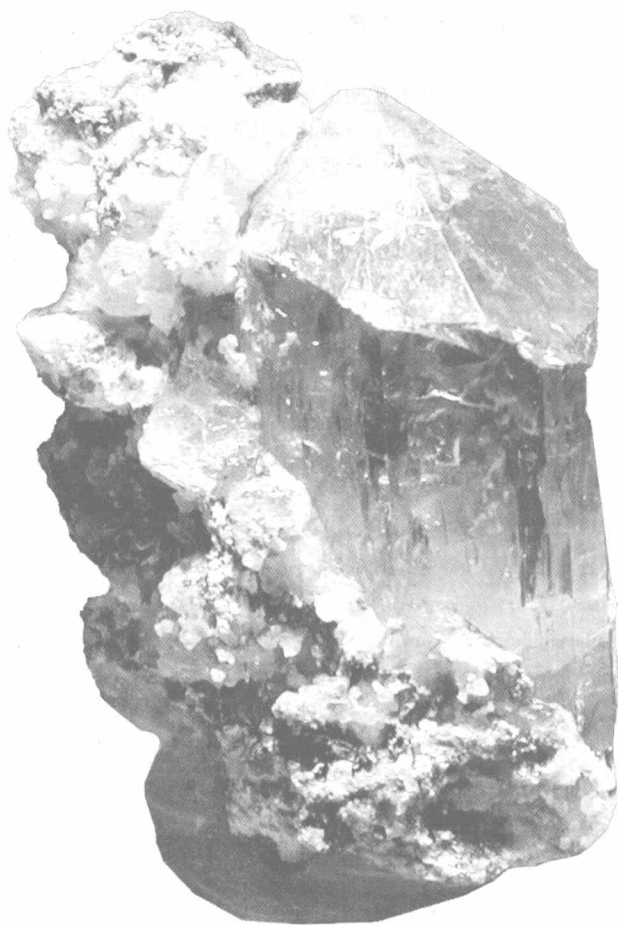
LINHUIISHI KUANGWU CAILIAO

磷灰石矿物材料

黄志良 主编 刘 羽 胥焕岩 石和彬 罗惠华 副主编



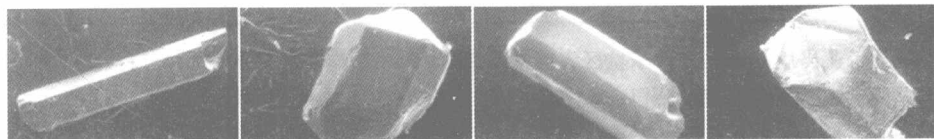
化学工业出版社



LINHUIISHI KUANGWU CAILIAO

磷灰石矿物材料

黄志良 主编 刘羽 胥焕岩 石和彬 罗惠华 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了磷灰石矿物材料的相关知识,以磷灰岩资源和矿物学特征及其选矿提纯工艺为研究对象,以溶液湿化学法改性合成为特点,以具有生物、化学分离、环保、催化功能材料的制备为重点。内容包括磷灰石矿物学特征、磷灰石矿物的选矿提纯、磷灰石的比较晶体化学特征、磷灰石矿物材料的功能开发和磷灰石矿物材料的溶液湿化学法改性合成等。内容新颖、实用性强。

本书适合从事矿物及生物材料的企事业单位科研人员、相关专业大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

磷灰石矿物材料/黄志良主编. —北京:化学工业出版社, 2008.8

ISBN 978-7-122-03493-9

I. 磷… II. 黄… III. 磷灰石-矿物学 IV. P578.92

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 116413 号

责任编辑:曾照华

文字编辑:颜克俭

责任校对:陈 静

装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19¼ 字数 467 千字 2008 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00 元

版权所有 违者必究

编写人员

主 编：黄志良

副 主 编：刘羽 胥焕岩 石和彬 罗惠华

编写人员：(按撰写章节顺序排列)

黄志良	武汉大学
刘 羽	福州大学
胥焕岩	哈尔滨理工大学
罗惠华	武汉大学
石和彬	武汉大学
王树林	武汉大学
何前军	武汉大学
陈 伟	武汉大学
程晓巍	武汉大学
喻 俊	武汉大学
王 涵	武汉大学
李剑秋	武汉大学
孙 念	武汉大学

前 言

我国磷矿物资源总量接近 500 亿吨（广泛分布于湖北、云南、贵州、广东、广西、湖南、河北、陕西等地），储量仅次于摩洛哥，居世界第二位，具有显著的资源优势，但并不具备产品优势，原因之一是占磷矿资源总储量的 87.6 % 的是天然磷块岩，而沉积变质型和岩浆型磷灰岩仅占总储量的 22.4 %，由于天然磷块岩中含磷矿物主要是具隐晶质胶状结构的羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ （简称为胶磷矿），给选矿和后续加工增添了麻烦，特别是 $\text{P}_2\text{O}_5 < 16\%$ 的中低品位胶磷矿，目前尚不能直接利用，其研究程度相对较低；原因之二是磷产品单一，主要以肥料磷酸盐、普通磷酸盐或精细磷酸盐（酯）以及各种磷系专用品等低附加值化学品为主，而用于高附加值的磷灰石矿物材料很少。磷灰石矿物材料的研究将对我国磷产品开发有重要意义。

本书以磷灰岩资源和矿物学特征及其选矿提纯工艺为研究对象，以溶液湿化学法改性合成为特色，以具有生物、化学分离、环保、催化等功能的材料制备为重点。将这一系列成果汇编成此书，以期对磷矿企事业单位科研人员以及从事矿物、生物、化工材料专业大专院校的教师和学生有参考价值。

本书第 1 篇由黄志良、刘羽、胥焕岩编写；第 2 篇由罗惠华编写；第 3 篇由黄志良、刘羽、石和彬编写；第 4 篇由黄志良、王树林、何前军；第 5 篇由黄志良、胥焕岩、石和彬、陈伟、程晓焜、喻俊、王涵、李剑秋、孙念编写。

本书第 4 篇和第 5 篇的部分内容是国家自然科学基金项目“从天然胶磷矿中制备孔形碳羟磷灰石及其泡界模板组装法机理研究，编号：50774055”的研究成果，这里要感谢国家自然科学基金对本书的资助。

由于编者水平有限，书中难免有不当之处，恳请广大读者批评指正。

编著者

2008 年 5 月

目 录

第 1 篇 磷灰石矿物学特征

第 1 章 中国磷灰石矿物资源分布特征	3
1.1 四个聚磷成矿带的特征	3
1.2 大陆伸展盆地之形成证据	6
1.3 伸展盆地的增生和扩展作用	6
1.4 找矿方向	7
第 2 章 磷灰石矿物学特征	8
2.1 磷灰石成因及矿物学特征	8
2.2 磷灰石的晶体化学特征	9
2.3 磷灰石类质同象替换	10
参考文献	13
第 3 章 磷灰石矿物研究方法	17
3.1 化学方法	17
3.1.1 简易化学分析	17
3.1.2 化学全分析	17
3.2 物理方法	19
3.3 物理-化学方法	20
3.4 间接研究法	20
3.4.1 红外光谱法	20
3.4.2 X 射线衍射峰对法	20
3.4.3 电子探针-化学式计算法	20
参考文献	21
第 4 章 磷灰石矿物表征方法	22
4.1 X 射线衍射	22
4.2 红外光谱	25
4.3 Raman 光谱	28
4.4 电子显微镜	30
4.5 电子探针	32
4.6 X 射线光电子能谱	33
4.7 固态魔角自旋核磁共振	34
参考文献	36

第5章 磷灰石矿相学特征	37
5.1 概述	37
5.2 地质概况	38
5.3 矿石的自然类型与工业类型	38
5.3.1 致密条带状磷块岩	38
5.3.2 白云质条带状磷块岩	39
5.3.3 页岩条带状磷块岩	39
5.4 矿石的矿物成分	39
5.4.1 原矿的矿物种类分析	39
5.4.2 碳氟磷灰石	40
5.4.3 白云石	42
5.4.4 钠长石	43
5.4.5 钾长石	43
5.4.6 黏土矿物	44
5.4.7 硅质矿物	44
5.4.8 铁碳质矿物	44
5.5 磷块岩条带和脉石条带的矿石工艺性质	45
5.5.1 条带的化学成分及其主要组分的分布	45
5.5.2 条带的宽度分布	46
5.5.3 条带的单体解离特征和硬度	46
5.5.4 条带的密度分布	46
5.6 全层样品多元素分析及不同粒级成分分析	48
5.6.1 原矿全层多元素分析	48
5.6.2 原矿磨矿粒度分析	49
5.6.3 全层矿不同粒级主要被考查组分的成分分析	49
5.7 全层矿主要考查组分在矿物中的赋存状态研究	51
5.7.1 各矿物在全层矿中的含量测定	51
5.7.2 主要考查组分在各矿物中的赋存状态研究	51
5.8 全层矿中各类矿物的嵌布粒度分析	52
5.9 矿物的嵌布嵌镶特征分析	54
5.9.1 矿物的嵌布特征	54
5.9.2 矿物的嵌镶特征	55
5.10 矿物的单体解离度分析	55
5.10.1 胶磷矿的单体解离度测定	55
5.10.2 碳酸盐矿物单体解离度测定	56
5.10.3 石英-长石-黏土类矿物的单体解离度测定	56
5.10.4 铁碳质矿物的单体解离度测定	56
5.11 总体矿相学特征	57
5.11.1 自然类型与工业类型	57
5.11.2 矿石的矿物成分与含量	57
5.11.3 磷块岩条带和脉石条带的矿石工艺性质	57
5.11.4 全层样品多元素分析及不同粒级成分分析结果	57
5.11.5 主要考查组分在各矿物中的赋存状态研究结果	58
5.11.6 全层矿中各类矿物的嵌布粒度分析结果	59

5.11.7 矿物的嵌布嵌镶特征分析结果	59
5.11.8 矿物的单体解离度分析结果	59

第2篇 磷灰石矿物的选矿提纯

第1章 磷矿资源概述	63
1.1 国外磷矿资源	63
1.2 我国磷矿资源的基本情况	64
1.2.1 资源储量与资源分布	64
1.2.2 赋存条件与资源特点	65
第2章 磷矿物、磷矿石工艺特征	66
2.1 磷矿物	66
2.2 磷矿石	67
2.2.1 磷灰石矿	67
2.2.2 磷块岩矿	67
2.2.3 磷灰岩矿	68
第3章 磷矿床	69
3.1 沉积磷矿床	69
3.1.1 震旦纪磷矿床	69
3.1.2 寒武纪磷矿床	69
3.2 变质磷矿床	70
3.3 内生磷矿床	71
3.4 次生磷矿床	71
3.5 鸟粪磷矿床	72
第4章 磷矿选矿工艺与药剂	73
4.1 磷矿选矿工艺	73
4.1.1 浮选工艺	73
4.1.2 擦洗脱泥工艺	74
4.1.3 重介质分选技术	74
4.1.4 焙烧消化工艺	75
4.1.5 化学选矿	75
4.1.6 光电拣选技术	75
4.2 磷矿浮选药剂	75
参考文献	77
第5章 磷灰石矿选矿	78
5.1 岩浆型磷灰石矿选矿	78
5.1.1 河北省矾山磷矿	78
5.1.2 河北省丰宁招兵沟铁磷矿	78

5.1.3 河北省承德兴林磷矿	79
5.1.4 河北省承德宽城磷矿	79
5.1.5 辽宁省建平磷铁矿	79
5.2 沉积变质型磷灰岩矿选矿	80
5.2.1 宿松磷矿	80
5.2.2 黄梅磷矿	81
5.2.3 黄麦岭磷矿	82
5.2.4 锦屏磷矿	82
参考文献	82
第6章 沉积磷块岩选矿	83
6.1 荆襄磷矿胡集矿区磷矿选矿	83
6.1.1 湖北放马山磷矿选矿	83
6.1.2 王集磷矿	84
6.1.3 大峪口磷矿	84
6.2 宜昌磷矿选矿	85
6.2.1 宜昌磷矿的直接浮选	85
6.2.2 宜昌磷矿的单一反浮选	86
6.2.3 宜昌磷矿的正-反浮选	86
6.2.4 宜昌磷矿的双反浮选	86
6.2.5 宜昌磷矿的重介质选矿	87
6.3 保康磷矿的选矿	87
6.4 云南海口中品位磷矿选矿	88
6.4.1 海口磷矿直接浮选	89
6.4.2 海口磷矿单一反浮选	89
6.4.3 海口磷矿正-反浮选	89
6.4.4 海口磷矿双反浮选	90
6.4.5 海口磷矿重浮联合选矿工艺	90
6.5 贵州瓮福磷矿矿石实验室试验	91
6.6 湖南洗溪磷矿试验	91
6.7 四川马边磷矿单一反浮选	91
参考文献	92

第3篇 磷灰石的比较晶体化学特征

第1章 矿物比较晶体化学的研究内容	95
1.1 非常温常压条件（高温、低温及高压）下的比较晶体化学	95
1.2 常温常压条件下的成分比较晶体化学	95
1.2.1 Vegard 定律	95
1.2.2 Pauling 第一规则	96
1.2.3 Smith-Bailey 关系式	96

1.2.4	Hazen-Finger 关系式	96
1.2.5	成分比较晶体化学研究发展趋势	96
第2章	阳离子替换磷灰石固溶体的成分比较晶体化学特征	98
2.1	不同阳离子替换的磷灰石固溶体的制备	98
2.2	不同阳离子替换的磷灰石固溶体结构	98
2.3	端员二价阳离子磷灰石结晶常数的变化	99
2.4	同价阳离子替换磷灰石固溶体的成分比较晶体化学	100
2.5	异价阳离子替换磷灰石固溶体的成分比较晶体化学	100
2.6	“铅异常”成分比较晶体化学的 XRD 分析	101
2.7	不同阳离子替换磷灰石固溶体 FT-IR 结构表征	102
第3章	通道位离子替换磷灰石固溶体的成分比较晶体化学	103
3.1	不同通道位离子替换磷灰石固溶体的制备	103
3.2	通道位离子替换固溶体磷灰石的结构	103
3.3	OH-ClAP、F-OHAP、F-ClAP 三系列固溶体的晶胞参数的变化	104
3.4	OH-ClAP、F-OHAP、F-ClAP 三系列固溶体 XRD 特征峰研究	105
3.5	OH-ClAP、F-OHAP、F-ClAP 三系列固溶体晶体化学的 FT-IR 谱表征	106
3.5.1	F-OHAP 的 FT-IR 谱	106
3.5.2	F-ClAP 的 FT-IR 谱	108
3.5.3	OH-ClAP 的 FT-IR 谱	109
第4章	不同 Ca/P 摩尔比羟基磷灰石的成分比较晶体化学	111
4.1	不同 Ca/P 摩尔比 HAP 的合成	111
4.2	不同 Ca/P 摩尔比 HAP 的晶粒大小与晶形	111
4.3	不同 Ca/P 摩尔比 HAP 的结晶度	113
4.4	不同 Ca/P 摩尔比 HAP 的晶格缺陷度	113
4.5	不同 Ca/P 摩尔比 HAP 的晶格缺陷模型	114
4.6	不同 Ca/P 摩尔比 HAP 的相变 (热稳定性)	114
4.6.1	相变特征	114
4.6.2	相变机理	115
第5章	碳酸根替换磷灰石 (CHAP) 的成分比较晶体化学特征及其相变	118
5.1	不同 CO_3^{2-} 掺量 CHAP 的制备	118
5.1.1	磷灰石中 CO_3^{2-} 含量测定方法	118
5.1.2	纳米 CHAP 的合成与处理	118
5.2	不同原始 Ca/P 摩尔比与 CHAP 中 CO_3^{2-} 最大替换量的关系	118
5.3	CHAP 中的 CO_3^{2-} 替换结构表征及替换结构模型	121
5.3.1	有关样品制备	121
5.3.2	表征方法	121
5.3.3	CHAP 中的 CO_3^{2-} 替换结构表征	122
5.4	不同 CO_3^{2-} 掺量的 CHAP 的相变	129

5.4.1 CHAP 相变的 FT-IR 和 DTA/TG 表征	129
5.4.2 CHAP 相变的缺陷化学分析	130
5.4.3 CHAP 相变的晶体化学参数分析	131
参考文献	132

第 4 篇 磷灰石矿物材料的功能开发

第 1 章 磷灰石固体碱催化功能材料	137
1.1 前言	137
1.1.1 固体碱	137
1.1.2 生物柴油的制备	141
1.2 固体碱锶化合物/CHAP 的制备与表征	143
1.2.1 固体碱锶化合物/CHAP 的制备	143
1.2.2 固体碱锶化合物/CHAP 的表征	144
1.3 固体碱锶化合物/CHAP 在豆油酯交换反应中的作用	149
1.3.1 酯交换反应与表征方法	149
1.3.2 固体碱锶化合物/CHAP 在豆油酯交换反应中的作用	150
1.3.3 影响因素的讨论	152
1.3.4 酯交换反应动力学及固体碱锶氧化物/CHAP 催化机理	154
1.3.5 结论与展望	155
参考文献	156
第 2 章 磷灰石化学分离功能材料	161
2.1 选择吸附机理	161
2.2 草鱼肌肉亮氨酸氨肽酶的分离纯化	162
2.3 螺旋藻藻蓝蛋白提取纯化	163
2.3.1 钝顶螺旋藻藻蓝蛋白提取纯化	163
2.3.2 极大螺旋藻藻蓝蛋白的提取纯化	165
2.4 猪肾二胺氧化酶的纯化	166
参考文献	167
第 3 章 磷灰石生物功能材料	169
3.1 磷灰石的生物特质	169
3.1.1 羟基磷灰石的生物活性	169
3.1.2 羟基磷灰石的生物可降解性	169
3.2 抑制癌细胞	170
3.3 骨缺陷的修复与替换	170
3.4 生物复合材料	171
3.5 掺锶羟基磷灰石在口腔保健领域中的应用	172
3.6 载银 HAP 复合材料的抗菌作用	172
参考文献	173
第 4 章 磷灰石智能材料	174
4.1 湿敏元件和传感器	174

4.2 感湿机理	175
4.2.1 接触粒界势垒理论	175
4.2.2 质子导电理论	176
4.3 免疫传感器	177
4.4 纳米药物控释载体	177
参考文献	179
第5章 磷灰石除镉功能环境材料	180
5.1 实验方法	180
5.2 除镉行为的影响因素	180
5.3 除镉动力学研究	183
5.4 天然磷矿石除镉行为研究	185
5.5 磷灰石除镉过程的等温吸附曲线分析	187
5.6 除镉作用机理	188
参考文献	198
第6章 磷灰石除氟功能环境材料	200
6.1 实验方法	200
6.2 吸附理论	200
6.2.1 吸附平衡	200
6.2.2 吸附等温线	201
6.3 离子交换理论	202
6.3.1 离子交换平衡	202
6.3.2 离子交换等温线	202
6.4 固相反应法合成磷灰石的除 F^- 行为	203
6.4.1 平衡吸氟量与吸附机理	203
6.4.2 固相反应法合成磷灰石的除 F^- 行为与 pH 的关系——活化条件	205
6.5 Sol-gel 法合成的不同 Ca/P 摩尔比 (R) 羟基磷灰石 (HAP) 的除 F^- 行为	206
6.5.1 不同 Ca/P 摩尔比 (R) HAP 的结晶特征与静态吸附行为的关系	206
6.5.2 纳米尺寸效应吸附机理分析	207
6.5.3 不同 Ca/P 摩尔比 (R) HAP 的动态吸附特征	207
6.6 碳羟磷灰石 (CHAP) 的吸 F^- 行为	209
6.6.1 CHAP 的成型温度与吸 F^- 容量的关系	209
6.6.2 CHAP 的晶形与吸 F^- 容量的关系	211
6.6.3 CHAP 的 CO_3^{2-} 掺量与吸 F^- 容量的关系	215
6.6.4 影响 CHAP 吸 F^- 效率的介质条件因素	218
6.6.5 CHAP 动态吸 F^- 实验	220
6.6.6 CHAP 的吸 F^- 机理	221
6.6.7 CHAP 的吸 F^- 动力学	228
第7章 磷灰石除铅功能环境材料	232
7.1 磷灰石去除水溶性铅离子的作用	232

7.1.1 磷灰石去除水溶液中铅离子	232
7.2 磷灰石固定水溶性铅离子的机理	240
7.2.1 离子吸附与离子交换	240
7.2.2 溶解-沉淀作用	240
7.3 影响磷灰石固定水溶性铅离子的因素	241
7.3.1 磷灰石的晶体化学特征	241
7.3.2 介质条件	241
7.3.3 磷灰石的用量与处理时间	241
7.3.4 杂质离子	241
7.4 结语	242
7.4.1 反应机理	242
7.4.2 磷灰石的应用	242
参考文献	242

第 5 篇 磷灰石矿物材料的溶液湿化学法改性合成

第 1 章 泡界模板自组装法制备孔形碳羟磷灰石 (CHAP) 材料	247
1.1 绪论	247
1.1.1 CHAP 简介	247
1.1.2 CHAP 形貌控制的研究现状	249
1.1.3 多孔 CHAP 的制备方法	250
1.1.4 CHAP 的应用现状和发展趋势	251
1.1.5 多孔 CHAP 目前存在的问题	252
1.2 多孔 CHAP 的控制制备与表征	253
1.2.1 原料和反应装置	253
1.2.2 样品的制备	254
1.2.3 表征方法	254
1.2.4 样品的表征	255
1.3 影响因素与控制条件	259
1.3.1 钙磷初始浓度对产物组成的影响	259
1.3.2 缓释剂浓度对产物形貌的影响	260
1.3.3 模板剂浓度对孔径的控制	261
1.3.4 分形调孔剂浓度对孔径的控制	262
1.4 控制机理研究	265
1.4.1 结晶热力学研究与产物成分分析	265
1.4.2 多孔 CHAP 的生长过程与结晶动力学研究	269
第 2 章 CHAP 不同晶形的控制合成	276
2.1 粒状-短柱状晶形纳米 CHAP 的制备及其 TEM 形貌表征	276
2.2 CHAP 晶须的制备、表征及其 SEM 形貌	277
2.2.1 制备装置	277

2.2.2	制备过程	277
2.2.3	制备条件	278
2.2.4	成分与结构表征	278
2.2.5	SEM 形貌表征	278
2.3	片状纳米 CHAP 的制备、表征及其 TEM 形貌	279
2.3.1	片状纳米 CHAP 的制备	279
2.3.2	TEM 形貌分析	280
2.3.3	XRD 结构表征	281
2.3.4	FT-TR 结构表征	281
2.3.5	胶原蛋白模板诱导机理分析	281
2.4	碳羟磷灰石 (CHAP) 结晶习性的负离子配位多面体生长基元模型分析	282
2.4.1	平行双面 $c\{0001\}$ 面族的显露与 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体结晶方位	283
2.4.2	六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、 $a\{11\bar{2}0\}$ 显露与 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体结晶方位	283
2.4.3	六方锥面 $O\{10\bar{1}1\}$ 和 $S\{11\bar{2}1\}$ 显露与 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体结晶方位	283
	参考文献	286

第1篇

磷灰石矿物学特征

第1章 中国磷灰石矿物资源分布特征

第2章 磷灰石矿物学特征

第3章 磷灰石矿物研究方法

第4章 磷灰石矿物表征方法

第5章 磷灰石矿相学特征

第 1 章 中国磷灰石矿物资源分布特征

越来越多的证据表明，不同聚磷期形成的磷矿在空间上显线性带状分布，这种线性带状分布是受古大陆伸展构造作用形成的盆地（伸展盆地）沉积所控制。本书将中国磷矿划分成 4 个聚磷成矿带，通过构造解析发现，伸展盆地具有增生和扩展作用。根据伸展盆地的增生和扩展作用特征及聚磷成矿带的时、空分布规律，可以指出找寻新的磷矿区的方向。

1.1 四个聚磷成矿带的特征

根据我国磷矿的空间分布特征可分为以下四个聚磷成矿带。

A 带：集安-浑源-固阳-喀什东西向聚磷成矿带。

B 带：浑源-黎城-峨眉-昆阳北东向聚磷成矿带。

C 带：锦屏-合肥-宿松-大悟-贵阳-开阳北东向聚磷成矿带。

D 带：南京-中余-凤台-鲁山-宁强-永昌北西向聚磷成矿带。

空间分布图如图 1-1-1 所示。

时间分布图见表 1-1-1～表 1-1-4 所列。

表 1-1-1 早元古界含磷地层对比

界	辽 宁	吉 林	内 蒙 古	时 限
下元古界	宽甸群 砖庙组	集安群 清河组	渣尔泰群 增隆昌组	2200～1800m. y.

注：m. y. 为百万年的英文缩写，下同。

表 1-1-2 中元古界含磷地层对比

界	河北	内蒙古	吉林	辽宁	苏北	皖中	皖南	鄂东北	时限
中元古界	大红峪组 长城系	尖山组 白云鄂博群	珍珠门组 老岭群	大石桥组 辽河群	锦屏组 海州群	铜山组 巢县群	柳坪组 宿松群	黄麦岭组 红安群	1900～1100 m. y.

表 1-1-3 下寒武统含磷地层对比

统	阶	云南	四川	贵州	湖北	新疆、甘肃、内蒙	华北	时限
下寒武统	龙王庙阶	○	○	○	○	○	○	
	沧浪铺阶	○	○	○	○	★	辛集组 侯家山组 苏峪口组	600～585m. y.
	筇竹寺阶	★	★	○	○	○		
	梅树村阶	中谊村段	麦地坪段	戈仲伍段	天柱山段	肖尔布拉克组	★	615～603 m. y.

注：★代表磷酸盐地层；○代表无磷层位。