

六偏磷酸钠对制备超细生石膏粉体的助磨作用及其机理研究

马晓晓, 王宇斌, 华开强, 李淑芹, 李亮

西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号:TQ177.3 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2021)01-0146-06
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.021

摘要 采用胶体磨以六偏磷酸钠为助磨剂制备超细生石膏粉体,通过激光粒度仪和 XRD 等方法对超细磨产品进行表征。结果表明,当生石膏料浆质量浓度为 20%、排矿口宽度为 12 mm、超细磨时间为 15 min、六偏磷酸钠用量为 0.20% 时,可制备出 d_{50} 为 11.12 μm 的超细生石膏粉体。六偏磷酸钠的加入引起生石膏颗粒晶粒尺寸与显微应变的变化,使晶格受到破坏,导致生石膏超细磨矿产品结晶度减小并且趋于无定形化。同时磷酸氢根离子可吸附在生石膏颗粒表面并使生石膏表面 ζ 电位由 -8.83 mV 负移至 -13.39 mV ,生石膏料浆的浊度由 13 NTU 增大至 17 NTU,其黏度则由 $72.49 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 减小至 $48.91 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,促进了生石膏颗粒的分散。在上述因素共同作用下,超细生石膏粉体粒度降低,生石膏的超细磨矿效率提高。研究对超细生石膏粉体的制备和提高超细生石膏粉体质量有一定参考意义。

关键词 生石膏;六偏磷酸钠;超细磨;机理;助磨

引言

超细石膏粉体由于其优良的隔热性、胶凝性、阻燃性及强度高的特性广泛应用于建材、医药等行业^[1-4]。然而,在制备超细粉体过程中,新生的超细颗粒表面具有相当高的表面能和表面静电,使得颗粒极易团聚^[5],并且在粉磨后期,颗粒粒度减小使颗粒团聚现象进一步加剧,对超细粉体的制备产生不利影响^[6]。六偏磷酸钠是一种常用的分散剂并广泛应用于矿物的浮选和磨矿过程中,众多学者研究了六偏磷酸钠的分散机理,如李育彪等^[7-9]发现六偏磷酸钠吸附在矿物表面,通过磷酸根离子置换低价阴离子,增加颗粒表面负电荷密度,增大排斥力进而促进颗粒间的分散。此外,六偏磷酸钠在超细粉体的制备过程中还有较好的助磨效果。如唐林生^[10,11]研究表明,六偏磷酸钠对石灰石的超细磨有明显的助磨作用,一定用量的六偏磷酸钠可使超细磨作业能耗节约 30%~50%。作者认为六偏磷酸钠的助磨作用主要在于其对矿浆具有良好的分散作用,并且矿物的亲水性越好、其表面荷电越多,六偏

磷酸钠的分散和助磨效果就越明显。郭建斌^[12]研究则表明,当六偏磷酸钠用量为 0.4%~0.5% 时,在获得粒度相同的超细硅酸铝粉体的前提下可有效减少磨矿时间。此外,王泽红等^[13,14]认为六偏磷酸钠不仅通过降低矿浆黏度、改变矿粒表面的吸附特性和电位的方式减少了鲕状赤铁矿表面吸附的微细矿粒,还以增加鲕状赤铁矿表面的微细裂隙的方式改善了鲕状赤铁矿的粉碎效果。上述学者的研究主要集中于六偏磷酸钠对金属矿物和石灰石等非金属矿的助磨效果及机理等方面,而关于六偏磷酸钠对生石膏超细助磨作用的文献未见报道。鉴于此,研究以六偏磷酸钠为助磨剂制备超细生石膏粉体,以期为提高生石膏超细粉体质量及其工业实践提供一定的理论依据。

1 试验

1.1 试验原料

试验所用生石膏原料来自于河南省三门峡市永泰石膏厂,为确定生石膏的主要元素含量及物相组成,研

收稿日期:2021-01-28

基金项目:国家自然科学基金(51974218)

作者简介:马晓晓(1996-),女,陕西榆林人,硕士研究生,主要从事矿物材料及资源综合利用研究,E-mail: maxiaoxiao1996@163.com。

通信作者:王宇斌(1972-),男,河南偃师人,博士,教授,主要从事矿物材料及资源综合利用研究,E-mail: wangyubin1972@sohu.com。

究对样品分别进行了多元素和 XRD 分析,结果见表 1 和图 1 所示。

表 1 生石膏原料的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of gypsum

CaO	SO ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	Fe ₂ O ₃	结晶水	重金属
31.24	44.78	1.42	1.14	0.21	0.16	19.95	0.001

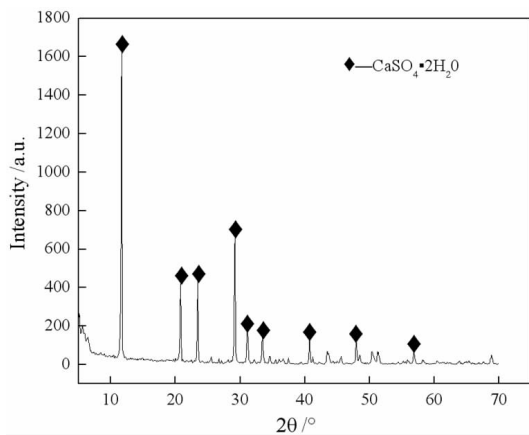


图 1 生石膏的 XRD 谱

Fig. 1 The XRD pattern of gypsum

结合表 1 和图 1 可知, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为样品的主要物相成分, 试验所用生石膏原料的特征衍射峰完全与 JCPDS 标准卡中二水硫酸钙衍射峰吻合且其结晶程度较好。此外, 生石膏原料中还有少量 Fe 和铵盐等元素。

1.2 试验方法

研究采用 JML-50A 型立式胶体磨进行超细磨试验, 试验流程如图 2 所示。

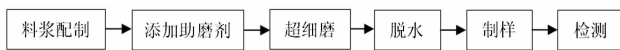


图 2 试验流程

Fig. 2 Test flow chart

结合前期探索试验结果确定胶体磨的超细磨条件为: 料浆质量浓度为 20%、超细磨时间为 15 min、排矿口宽度为 12 mm。在生石膏的超细磨矿过程中加入不同用量的六偏磷酸钠, 六偏磷酸钠用量为生石膏干基用量的 0% ~ 0.80%。

1.3 检测方法

激光粒度检测: 采用 BT-9300ST 型激光粒度分析仪检测生石膏磨矿产品粒度。分散介质为蒸馏水, 折光率为 1.52, 超声分散均匀后对其粒度进行检测。

X 射线衍射分析: 利用 XPert Pro 型 X 射线衍射仪检测, 检测时选用镍滤波, Cu 靶辐射。工作温度为 25 °C, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围为 $2\theta = 0 \sim 70^\circ$ 。

黏度检测: 使用 Haake Mars 40 型旋转流变仪进行流变学测量, 采用 4 面叶片转子, 使样品在 100 s^{-1} 下预剪切 60 s、 0 s^{-1} 下稳定料浆 10 s, 剪切速率为 100 s^{-1} 、剪切时间 60 s, 测得 90 个动力黏度有效数据并取平均值。

Zeta 电位检测: 选用 Delsa-440SX 型动电电位仪对生石膏料浆进行测量, 每组样品测量 5 次后, 取平均值得出 ζ 电位。

浊度检测: 采用 WZS-185 型高浊度仪观察生石膏料浆的分散性。用波长为 940 nm 的近红外光对经六偏磷酸钠作用的生石膏料浆进行检测, 待浊度仪数值稳定后读取数值。

2 试验结果与讨论

2.1 六偏磷酸钠用量对生石膏超细助磨产品粒度的影响

六偏磷酸钠用量对生石膏超细助磨产品的粒度影响如图 3 所示。

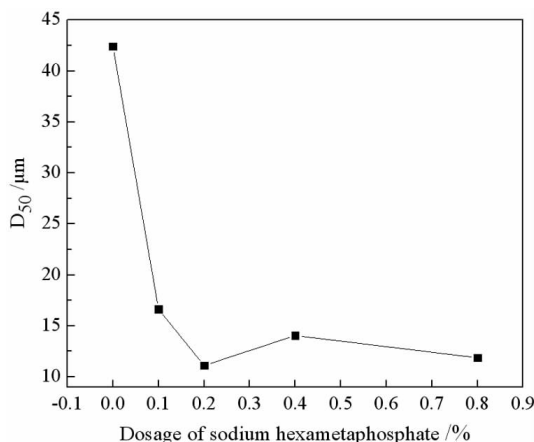


图 3 六偏磷酸钠用量对生石膏超细助磨产品粒度的影响

Fig. 3 Effect of dosage of sodium hexametaphosphate on the size of gypsum

由图 3 可知, 六偏磷酸钠对生石膏有较好的超细助磨效果。当六偏磷酸钠用量为 0.20% 时, 生石膏磨矿产品粒径最小, d_{50} 粒径为 $11.12 \mu\text{m}$, 与未添加六偏磷酸钠的超细助磨产品粒度相比, d_{50} 粒度减少了 $31.31 \mu\text{m}$ 。当六偏磷酸钠的用量继续增大后, 生石膏产品的粒度基本不变。由此可见, 六偏磷酸钠用量为 0.20% 时对生石膏的超细助磨效果最佳。

2.2 生石膏超细助磨产品的 XRD 分析

为了解生石膏磨矿产品的晶体结构,研究对不同用量六偏磷酸钠作用下的超细磨产品进行了 XRD 检

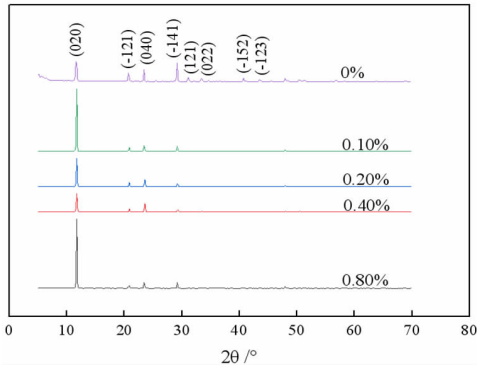


图 4 生石膏超细磨产品的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of gypsum ultrafine grinding products

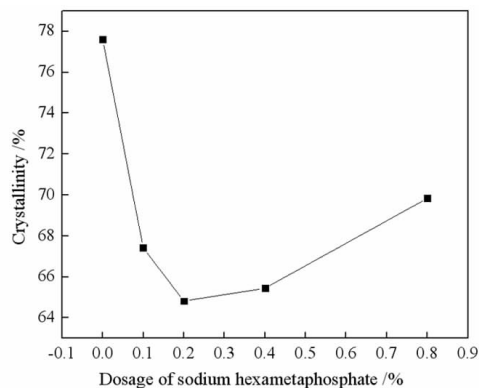
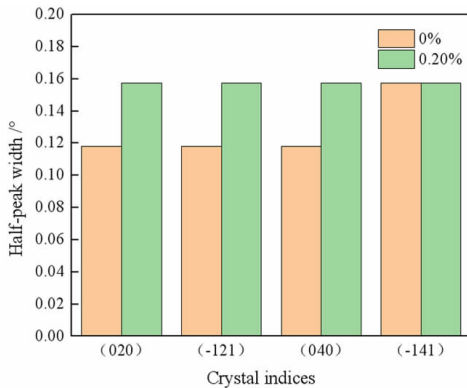


图 5 六偏磷酸钠用量对生石膏晶面半峰宽和结晶度的影响
Fig. 5 Effect of dosage of sodium hexametaphosphate on the half - peak width and crystallinity of gypsum

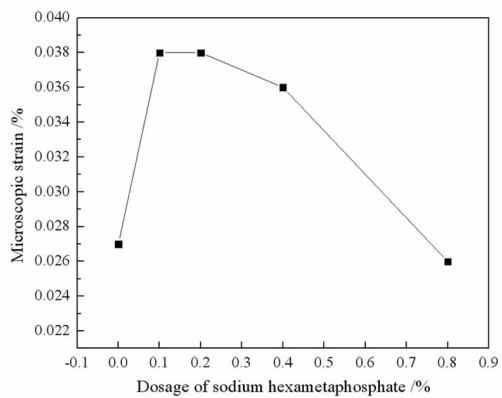
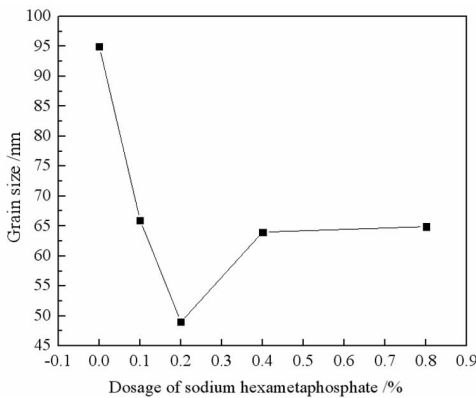


图 6 六偏磷酸钠用量对生石膏晶粒尺寸和微观应变的影响
Fig. 6 Effect of dosage of sodium hexametaphosphate on the grain size and microscopic strain of gypsum

由图 6 可以看出,随着六偏磷酸钠用量的增大,生石膏颗粒的晶粒尺寸迅速减小后增大最后基本不变,

测、半峰宽和结晶度的计算,结果如图 4 和图 5 所示。

结合图 4 和图 5 可知,与生石膏原料相比,生石膏超细磨矿产品的(121)、(022)、(-152)和(-123)等晶面的特征衍射峰消失,(-121)、(040)和(-141)等晶面的特征衍射峰强度减弱,同时其结晶度均有所减小,并且随着六偏磷酸钠用量的增大,结晶度先减小后增大。当六偏磷酸钠用量为 0.20% 时,生石膏产品各晶面的特征衍射峰强度减小,同时(020)、(-121)和(040)等晶面的半峰宽均由 0.118 1° 增大到 0.157 4°,且其结晶度达到最小,为 64.82%,由此可见生石膏超细磨过程中部分晶面的衍射峰出现了钝化现象,这也说明六偏磷酸钠在生石膏的超细磨过程中可使其粒度细化和晶体的无定形化。为进一步了解六偏磷酸钠对生石膏超细助磨产品晶体结构的影响规律,研究计算了生石膏超细磨产品的晶粒尺寸和微观应变的不同晶面平均值,结果如图 6 所示。

而微观应变先增大后减小,这说明生石膏超细磨产品的晶粒尺寸变化与显微应变存在一定的逆变关系^[15]。

并且当六偏磷酸钠用量为 0.20% 时,生石膏超细磨产品的晶粒尺寸为最小值,其显微应变则达到最大。这是由于在六偏磷酸钠的作用下,生石膏颗粒团聚现象较弱,超细磨过程中晶粒的反复变形产生的局部应变导致晶格缺陷密度的增加与表面能的减小,并使晶粒表面形成的畸变层增厚,进而改变生石膏颗粒的晶粒尺寸与微观应变。

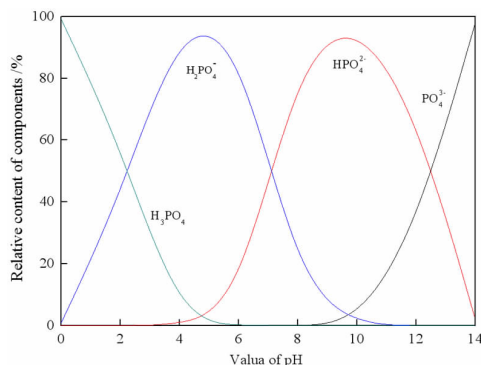


图 7 六偏磷酸钠成分分布系数与 pH 值的关系

Fig. 7 Relationship between distribution coefficient of sodium hexametaphosphate and pH value

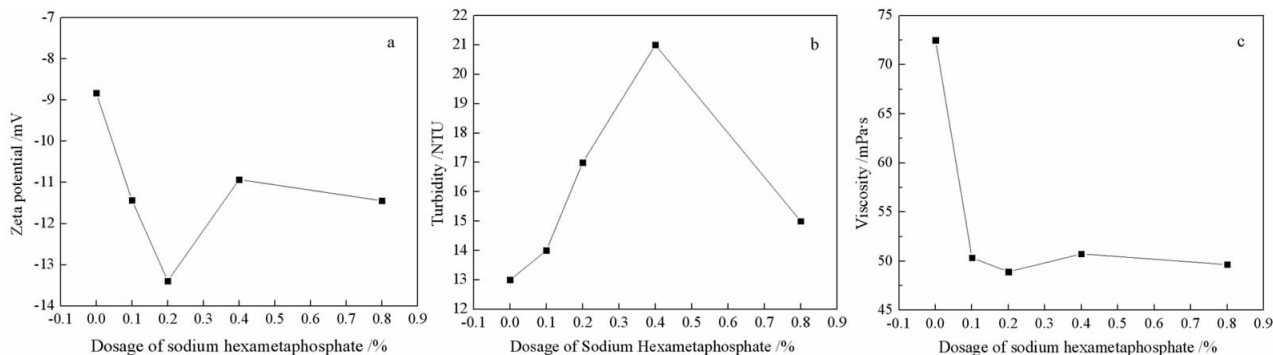


图 8 六偏磷酸钠用量对生石膏表面电位(a)、料浆浊度(b)和料浆黏度(c)的影响

Fig. 8 Effect of dosage of sodium hexametaphosphate on surface potential of gypsum (a), slurry turbidity (b) and slurry viscosity (c)

同用量六偏磷酸钠作用的生石膏料浆分别进行了 ζ 电位、浊度及黏度检测,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,六偏磷酸钠对生石膏表面电位、料浆浊度和黏度均有较大的影响。随着六偏磷酸钠用量的增大,生石膏表面 ζ 电位绝对值先负向增大后正向增大并趋于平缓,生石膏料浆的浊度先增大后减小,而黏度则逐渐减小后基本不变。结合图 3 可知,与未加六偏磷酸钠时相比,当六偏磷酸钠用量为 0.20% 时,生石膏料浆表面 ζ 电位由 -8.83 mV 负移至 -13.39 mV,生石膏料浆的浊度由 13 NTU 增大至 17 NTU,黏度由 72.49 mPa·s 减小至 48.91 mPa·s,相应的生石膏超细磨产品粒径最小。由于六偏磷酸钠在水溶液中可生成磷酸氢根阴离子络合生石膏表面的金属阳离

2.3 六偏磷酸钠对生石膏料浆流变学性质的影响

2.3.1 六偏磷酸钠溶液的化学分析

六偏磷酸钠是一种长链无机磷酸盐,溶液中存在磷酸分子、磷酸根离子等。六偏磷酸钠在不同 pH 值下成分分布系数如图 7 所示。

由图 7 可知,六偏磷酸钠在水溶液中的存在成分与 pH 值有关。当 pH 值小于 2.26 时,溶液中存在 H_3PO_4 和 $H_2PO_4^-$,当 pH 值在 2.26 ~ 7.11 之间时,溶液中以 $H_2PO_4^-$ 成分为主;当 pH 值在 7.11 ~ 12.51 之间时,溶液中主要成分为 HPO_4^{2-} ;当 pH 值大于 12.51 时,溶液中的优势组分为 PO_4^{3-} 。由于超细磨试验时生石膏料浆的 pH 值为 5 ~ 6,此时溶液中的 $H_2PO_4^-$ 与 HPO_4^{2-} 占优势。

2.3.2 六偏磷酸钠用量对生石膏料浆的流变学分析

为了解六偏磷酸钠对生石膏料浆流变性的影响规律,研究在生石膏料浆的 pH 值为 5 ~ 6 的条件下对不

子,从而使生石膏颗粒表面负电荷密度增大,同时高价阴离子置换生石膏表面的低价阴离子后也会增加颗粒的表面负电荷密度,导致生石膏颗粒表面 ζ 电位负值增大,使超细磨产品颗粒间产生强位阻排斥力^[16-18],消除了生石膏颗粒间的相互凝结作用从而促进生石膏颗粒的分散,使生石膏料浆浊度增大而黏度减小,最终改善了生石膏料浆的流变学性质并提高了生石膏的超细磨矿效率。

3 结论

(1)六偏磷酸钠对生石膏有较好的助磨效果,当超细磨质量浓度为 20%、排矿口宽度为 12 mm、六偏磷酸钠用量为 0.20%、超细磨时间为 15 min 时,六偏

磷酸钠的超细助磨效果最佳,可使生石膏粒度的 d_{50} 由原料的 $42.43 \mu\text{m}$ 减小为 $11.12 \mu\text{m}$ 。

(2)六偏磷酸钠对生石膏的超细助磨可引起生石膏晶粒尺寸与显微应变的变化,使生石膏磨矿产品结晶度减小并且趋于无定型化。同时磷酸氢根离子可吸附在生石膏颗粒表面,并使生石膏表面 ζ 电位由 -8.83 mV 负移至 -13.39 mV ,生石膏料浆的浊度由 13 NTU 增大至 17 NTU ,其黏度则由 $72.49 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 减小至 $48.91 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,进而促进生石膏颗粒的分散,最终提高了生石膏的超细磨矿效率。

参考文献:

[1] 范开明,于海彬. 浅谈柠檬酸石膏的综合利用[J]. 化学工程师,2020,34(6):69-70+9.

[2] 郭大江,袁运法,胡浩然,等. 脱硫石膏性能研究及其在普通硅酸盐水泥中的应用[J]. 硅酸盐通报,2010,29(2):357-360.

[3] 陶文宏,刘宗明,张明星,等. 脱硫石膏-石灰-粉煤灰体系胶凝性及水化机理[J]. 济南大学学报(自然科学版),2010,24(3):233-237.

[4] 朱志伟,何东升,陈飞,等. 磷石膏预处理与综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):19-25.

[5] 张敏. 超细粉体团聚的形成机理及消除方法研究[J]. 中国粉体工业,2019(1):23-27.

[6] 龚志辉,李海兰,王增军. 助磨剂应用现状及发展[J]. 四川冶金,

2019,41(1):2-6.

[7] 余晓光,胡家城,石晴. 钙离子和六偏磷酸钠对矿浆流变性影响研究[J]. 非金属矿,2020,43(4):24-27.

[8] 李育彪,杨旭,朱虹嘉,等. 六偏磷酸钠及硅酸钠对海水浮选黄铜矿的影响机理[J]. 金属矿山,2020(10):135-140.

[9] MA M. The Dispersive Effect of Sodium Hexametaphosphate on Kaolinite in Saline Water [J]. Clays & Clay Minerals, 2012, 60(4): 405-410.

[10] 唐林生,冯作锋,林强. 六偏磷酸钠对石灰石磨的助磨作用[J]. 矿冶工程,1999,19(4):29-31.

[11] 唐林生,冯作锋,林强. 石灰石超细磨助磨剂及其助磨机理[J]. 中国有色金属学报,2000,10(1):131-135.

[12] 郭建斌. 六偏磷酸钠、碳酸钠提高硅酸铝超细磨矿效率研究[J]. 非金属矿,2001,24(2):35-36.

[13] 王泽红,徐昌,李国峰. 六偏磷酸钠提高鄂西鲹状赤铁矿石磨矿效率研究[J]. 金属矿山,2013(5):71-74.

[14] 李茂林,汪彬,朱晔,等. 助磨剂对鄂西高磷鲹状赤铁矿磨矿的影响[J]. 武汉科技大学学报,2011,34(2):93-95.

[15] 郭铁明,金硕,吉瑞芳,等. Mo 粉在球磨过程中的机械力效应[J]. 兰州理工大学学报,2017,43(3):6-9.

[16] 刘文萍,尹周澜,丁治英,等. 六偏磷酸钠对黄铁矿超细粉碎影响的研究[J]. 矿产保护与利用,2006(6):13-17.

[17] 左倩. 微细粒赤铁矿分散行为及机理研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2012.

[18] 夏启斌,李忠,邱显扬,等. 六偏磷酸钠对蛇纹石的分散机理研究[J]. 矿冶工程,2002,22(2):51-54.

Effect of Sodium Hexametaphosphate on Preparation of Ultrafine Gypsum Powder and Its Mechanism

MA Xiaoxiao, WANG Yubin, HUA Kaiqiang, LI Shuqin, LI Liang

Xi'an University of Architecture and Technology, School of Resources Engineering, Xi'an 710055, Shaanxi, China

Abstract: Ultrafine gypsum powder was prepared with sodium hexametaphosphate as a grinding agent by colloid mill, and ultra-fine grinding products were characterized through methods such as laser particle size analysis and XRD. The results showed that when the slurry concentration was 20%, and the discharge width was 12 mm, and the dosage of sodium hexametaphosphate was 0.20%, and the ultrafine grinding time was 15 min, the superfine gypsum powder with d_{50} of 11.12 μm could be obtained. Moreover, the change of grain size and micro-strain of gypsum particles caused by ultra-fine grinding damage the lattice, resulting in the decrease of crystallinity ultrafine grinding products and the tendency of amorphous. In addition, hydrogen phosphate ions could be adsorbed on the surface of gypsum particles to make the ζ potential of gypsum surface shifted from -8.83 mV to -13.39 mV, and the turbidity of gypsum slurry increased from 13 NTU to 17 NTU while its viscosity decreased from 72.49 mPa \cdot s to 48.91 mPa \cdot s, which promotes the dispersion of gypsum particles. Under the combined action of the above factors, the particle size of superfine gypsum powder was reduced and the superfine grinding efficiency of gypsum was improved. The research has certain reference significance for preparing ultrafine gypsum powder and improving the quality of ultrafine gypsum powder.

Key words: gypsum; sodium hexametaphosphate; ultrafine grinding; mechanism; aid-grinding

引用格式:马晓晓,王宇斌,华开强,李淑芹,李亮.六偏磷酸钠对制备超细生石膏粉体的助磨作用及其机理研究[J].矿产保护与利用,2021,41(1):146-151.

Ma XX, Wang YB, Hua KQ, Li SQ, and Li L. Effect of sodium hexametaphosphate on preparation of ultrafine gypsum powder and its mechanism[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 146-151.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn