

分散剂对微细粒白云石分散行为的影响及作用机理

时景阳^{1,2}, 罗娜^{1,2}, 汤家焰^{1,2}

1. 内蒙古科技大学 矿业与煤炭学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区矿业工程重点实验室, 内蒙古 包头 014010

中图分类号: TD923[·]14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0092-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.01.009

摘要 为研究微细粒白云石矿浆体系分散行为,通过纯矿物沉降试验,考察了矿浆 pH 值、分散剂种类(ZSC、ZSS、ZSP-1、ZSP-2、ZSP-3)及其添加量对白云石分散率的影响并采用 Zeta 电位、红外光谱分析、润湿接触角测量等手段进行了表征。试验结果表明:不添加分散剂时,pH 值对体系分散影响较大,碱性条件下微细粒白云石分散率可达到 20%,优于酸性条件(分散率 5%);分散剂对白云石矿物分散能力强弱顺序为 ZSP-1>ZSP-2>ZSP-3>ZSS>ZSC。分析表明,不同种类分散剂在微细粒白云石表面主要以物理吸附与化学吸附形式共同作用,分散剂通过改变矿物表面 Zeta 电位使颗粒间静电斥力增强,以及降低矿物表面接触角,使颗粒表面亲水性增强,从而提高矿物颗粒间距来强化白云石的分散。

关键词 微细粒;白云石;分散行为;分散剂

引言

沉积型钙镁质磷块岩是我国磷矿资源主要类型之一,其中有用矿物胶磷矿是由细晶或隐晶质磷灰石与脉石矿物组成的集合体,单体难以解离,选矿需要的磨矿细度较细,产生的细粒比表面积大、表面能高,致使药剂选择性差、消耗量大^[1]。白云石作为其主要脉石矿物,由于含有与磷灰石相同晶格离子 Ca²⁺,导致二者可浮性相近,较难分选。良好的分散状态是微细粒矿物分选的必要前提之一^[2]。近年来研究表明,在微细粒矿物浮选分离过程中,加入分散剂可以有效调整颗粒间的团聚现象,从而更好地改善和强化细粒矿物浮选^[3]。

分散剂作为表面活性剂的一种,可以改变矿浆体系的流变性能和矿物的表面润湿性,从而促进颗粒在溶液中的分散及矿物表面的作用能力。目前已有分散剂用于强化细粒矿物浮选的研究^[4]。王飞^[5]采用沉降抽液法研究了碳酸钠、氢氧化钠和硅酸钠对微细粒胶磷矿分散行为的影响,结果表明碳酸钠在碱性条件下分散胶磷矿效果较好,而硅酸钠效果不明显可能与所用浓度较低有关。卢毅屏等^[6]进行了不同结构的磷酸盐对蛇纹石的分散作用研究,进行了 Zeta 电位、镁溶出量以及吸附量的检测试验等,试验结果表明,针对蛇纹石有良好分散作用的磷酸盐主要是缩合磷酸

盐类。唐鑫^[7]考察了调整剂浓度与磷灰石及石英表面 Zeta 电位及润湿接触角的关系,结果表明,在相同的调整剂浓度下,表面电位绝对值大小依次为:六偏磷酸钠>水玻璃>固体硅酸钠,润湿接触角大小依次为:固体硅酸钠>水玻璃>六偏磷酸钠,表明六偏磷酸钠对微细粒磷灰石及石英分散效果最好,强于其他两种分散剂。目前针对微细粒白云石有效分散难的问题,采用分散剂提高白云石浮选效果的研究还鲜有报道。因此开展微细粒白云石的分散行为研究,可以更好地实现细粒胶磷矿与白云石的浮选分离,为提高钙镁质磷矿石的浮选效果奠定基础。

本文选择沉降天平法作为主要研究手段,采用沉降颗粒分析仪来表征不同分散剂条件下矿物颗粒分散行为,并采用 Zeta 电位和润湿接触角来研究其分散机理。

1 试验部分

1.1 试样和药剂

白云石纯矿物采自贵州某典型钙镁质磷矿石,经手选、破碎、振动磨磨矿、筛分制得-28 μm 粒级微细粒白云石的纯矿物样品,用去离子水反复冲洗,低温烘干待用。

对纯矿物样品进行 X 射线衍射分析和 X 射线荧光光谱分析,结果分别见图 1 和表 1。

收稿日期: 2022-07-01

基金项目: 内蒙古科技大学创新基金项目(2019QDL-S06)

作者简介: 时景阳(1991-),女,内蒙古赤峰人,讲师,硕士,研究方向: 难选矿石选矿及资源综合利用, Email: 1252638289@qq.com。

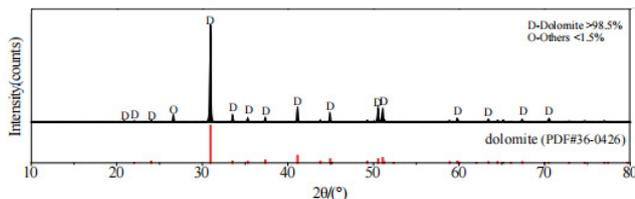


图 1 白云石纯矿物 X 射线粉晶衍射图

Fig. 1 Results of X-ray powder diffraction for dolomite

表 1 白云石 XRF 分析结果

/%

Table 1 Results of multielement analysis for cellophane by XRF

样品	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO
白云石	0.36	21.25	30.09	2.16	0.41	0.25	0.089

由表 1 可知,白云石 MgO 含量较高,白云石纯度为 97.92%。通过 X 射线衍射分析(如图 1)可知,纯矿物样品中主要矿物为白云石,基本没有杂峰。

1.2 药剂

pH 调整剂,盐酸和氢氧化钠;分散剂,ZSC 是碳酸盐类分散剂,ZSS 是硅酸盐类分散剂,ZSP-1、ZSP-2、ZSP-3 是不同磷酸根阴离子的磷酸盐类分散剂;药剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

1.3 试验方法

1.3.1 沉降试验

沉降试验可以表征矿物在不同分散剂条件下的分散性,沉降试验在沉降颗粒分析仪(上海中晨,JCJ04)上进行,每次试验量取 500 mL 去离子水,加入 400 mL 于搅拌槽内,称取 3.0 g 纯矿物矿样倒入 XJT-2 充气多功能浸出搅拌槽内,加入不同浓度分散剂溶液,在转速为 2 000 r/min 条件下搅拌分散 5 min,将搅拌结束后的矿浆转移至 500 mL 量筒中,用余下的 100 mL 去离子水冲洗搅拌槽内剩余矿浆使其全部转入至 500 mL 量筒内,用混匀棒上下搅动 10 次,放入沉降盘,迅速移至沉降颗粒分析仪上记录沉降质量。沉降试验中没有落入沉降盘中的质量默认为是矿物颗粒分散质量,分散质量与最大沉降质量的比值即为分散率,计算公式如下:

$$\gamma = \frac{M-m}{M} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为沉降托盘中质量, g ; M 为最大沉降质量, g ; γ 为矿物分散率, %。

1.3.2 Zeta 电位测定

将 40 mg 纯矿物样品置于 50 mL 烧杯中,加入 40 mL 1×10^{-3} mol/L 的 KNO_3 溶液,保证悬浊液浓度为

0.1%,超声波分散 1 min,磁力搅拌 2 min,添加盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值,用 pH 计监测悬浊液 pH 值,作用 2 min,添加一定浓度的分散剂溶液,作用 2 min,利用电位分析仪(美国贝克曼)测定矿物颗粒表面 Zeta 电位,相同条件下测量三次取平均值。

1.3.3 润湿接触角测定

润湿接触角是衡量矿物表面润湿性的重要指标。采用德国 Kruss 公司 DSA100 光学接触角测定仪测定矿物表面与分散剂作用前后的接触角。将矿物磨片后经蒸馏水反复冲洗、晾干后测量,重复测量 3 次取平均值。

1.3.4 红外光谱测定

红外光谱可对矿物和药剂分子结构进行定量和定性分析。采用日本岛津公司的 IRPrestige-21 型变换红外光谱仪测定,采用溴化钾压片法,测量范围 $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。红外分析样品制备过程如下:取 3.0 g 矿样于浸出搅拌槽中,加入不同浓度分散剂,搅拌 5 min,然后固液分离,取固体于低温干燥烘箱中烘干,然后进行红外光谱测试。

2 结果及讨论

2.1 pH 值对微细粒白云石分散行为的影响

采用 HCl、NaOH 作为 pH 值调整剂,研究 pH 值对微细粒白云石分散行为的影响,搅拌速度为 2 000 r/min,搅拌时间为 5 min,试验结果见图 2。

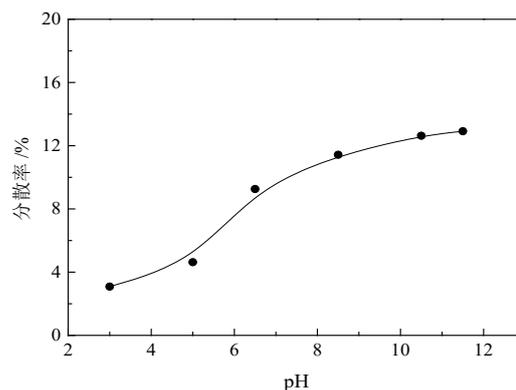


图 2 pH 对白云石分散率的影响

Fig. 2 Dispersion behaviour of dolomite as a function of pulp pH

由图 2 可知,酸性条件下,微细粒白云石矿物颗粒分散率低于 5%,基本不分散;在碱性条件下,其分散率显著升高,但分散率仍小于 20%,分散效果不理想。

2.2 ZSC、ZSS 对微细粒白云石分散行为的影响

在自然 pH 值条件下,固定搅拌速度为 2 000 r/min、搅拌时间为 5 min,加入不同浓度的 ZSC、ZSS 分散剂,考察其对微细粒白云石分散行为的影响,试

验结果见图 3。

由图 3 可知,随 ZSC、ZSS 浓度增大,白云石分散率均逐渐升高。当 ZSC 浓度大于 800 mg/L 时,白云石分散率升高幅度趋于平缓,矿浆体系分散趋于平衡,矿物颗粒总体分散率小于 20%。ZSS 对白云石的分散率可以达到 30%,整体分散效果优于 ZSC。这主要是由于 ZSS、ZSC 均为酸式盐,相同用量条件下硅酸盐体系碱性强于碳酸盐,由于 SiO_3^{2-} 和 OH^- 的协同作用,所以 ZSS 分散剂的分散性能优于 ZSC,结果与图 2 试验结果相符。

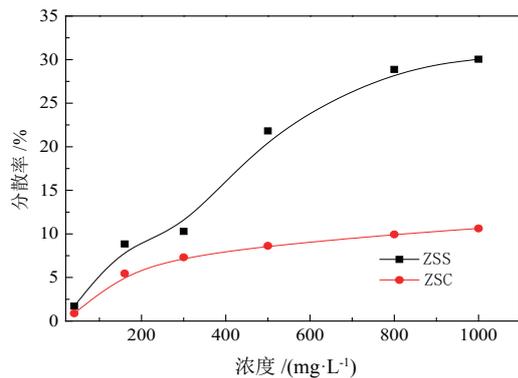


图 3 ZSC、ZSS 浓度对白云石分散率的影响

Fig. 3 Dispersion behaviour of dolomite as a function of ZSC, ZSS concentration

2.3 磷酸盐分散剂对微细粒白云石分散行为的影响

在自然 pH 值条件下,搅拌速度为 2 000 r/min、搅拌时间为 5 min,考察不同浓度 ZSP-1、ZSP-2、ZSP-3 三种分散剂对微细粒白云石分散行为的影响,试验结果见图 4。

由图 4 可知,随三种磷酸盐浓度的增加,微细粒白云石分散率不断上升。当分散剂浓度超过 10 mg/L 时,白云石分散率为 45% 上升趋于平缓,分散效果优于 ZSS、ZSC 两种分散剂;三种磷酸盐分散剂对微细粒白云石的分散效果顺序为 ZSP-1>ZSP-2>ZSP-3。由

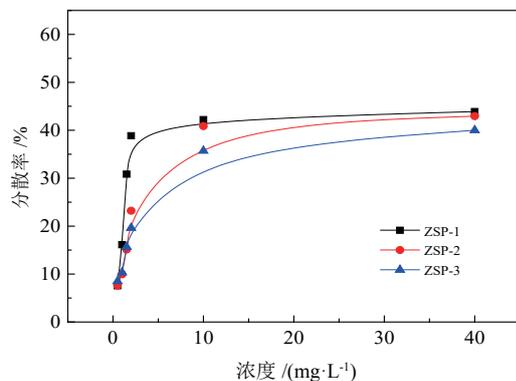


图 4 磷酸盐浓度对微细粒白云石分散行为的影响

Fig. 4 Dispersion behaviour of dolomite as a function of ZSP-1, ZSP-2, ZSP-3 concentration

于三种磷酸盐分散剂均为大分子物质,含磷酸根分子形态及数目不同,其大分子附着在矿物颗粒表面容易形成较厚的吸附层,导致矿粒间相互靠近,使两个吸附层之间会产生排斥作用,阻止矿物颗粒的相互聚团^[8],使白云石颗粒分散。ZSP-1 能够与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成络合物,使溶液在悬浮液中分散。同时 ZSP-1 吸附于白云石矿物表面后,导致颗粒间产生强烈的位阻效应,强化矿物颗粒之间的分散效果,使颗粒间更易形成稳定的分散体系,分散性更好^[9-10]。

2.4 pH 对微细粒白云石 Zeta 电位的影响

采用 HCl、NaOH 作为 pH 调整剂,研究不同 pH 值条件下,微细粒白云石矿物表面 Zeta 电位的变化,试验结果见图 5。

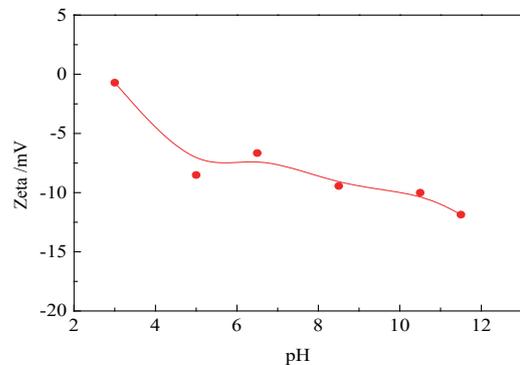


图 5 pH 对微细粒白云石 Zeta 电位的影响

Fig. 5 Zeta potential of dolomite as a function of pulp pH

由图 5 可知,在不添加分散剂的条件下,随矿浆 pH 值的增加,白云石表面 Zeta 电位绝对值逐渐变大,与其分散曲线相吻合。这主要是由于矿物表面 Zeta 电位绝对值越大,其表面静电斥力越大,使矿物颗粒间分散性越好。

2.5 分散剂浓度对微细粒白云石 Zeta 电位的影响

在自然 pH 值条件下,研究 ZSC、ZSS 及三种不同磷酸盐分散剂浓度对微细粒白云石表面 Zeta 电位的影响情况,试验结果见图 6、图 7。

由图 6 可知,当 ZSC 分散剂作用时,白云石的 Zeta 电位从 -7.23 mV 降到 -19.35 mV;而 ZSS 作分散剂时,白云石的 Zeta 电位从 -9.42 mV 降到 -28.15 mV。可知随两种分散剂浓度增大,矿物表面 Zeta 负电位逐渐增大。原因可能是矿浆中加入的 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 阴离子在矿物表面产生静电吸附,从而使颗粒分子间斥力逐渐增大,颗粒分散性变好。表明矿物颗粒表面 Zeta 电位绝对值越大,颗粒间分子作用力越大,矿物的分散性越好。

由图 7 可知,白云石表面电位绝对值随三种磷酸盐浓度增大而增加。ZSP-1 与矿物颗粒作用时 Zeta 电位绝对值最大,其次是 ZSP-2 和 ZSP-3。三种磷酸盐

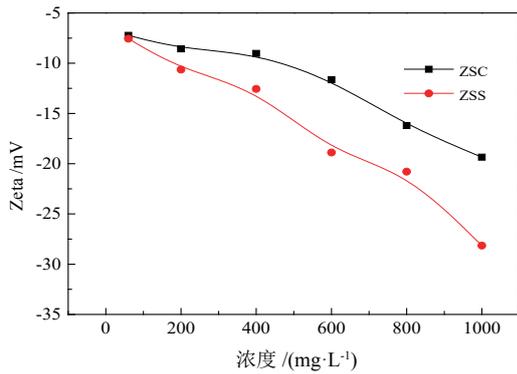


图 6 ZSC、ZSS 浓度对微细粒白云石 Zeta 电位的影响
Fig. 6 Zeta potential of dolomite as a function of ZSC、ZSS concentration

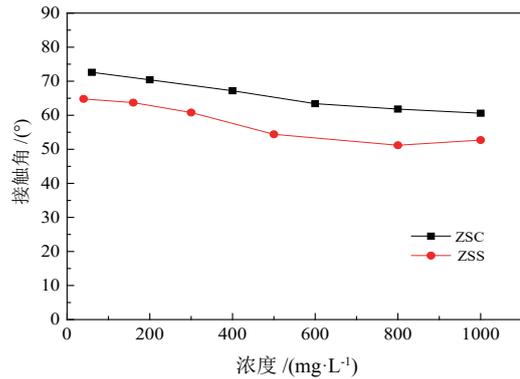


图 8 ZSC、ZSS 浓度对微细粒白云石表面接触角的影响
Fig. 8 Surface contact angle of dolomite as a function of ZSC、ZSS concentration

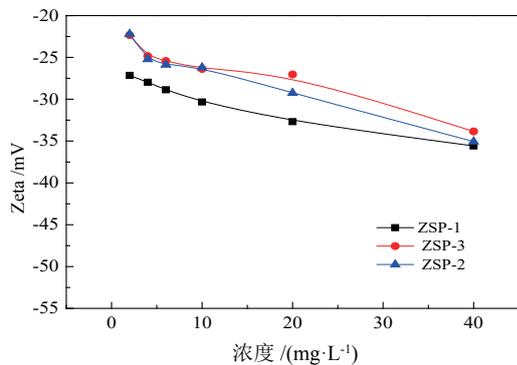


图 7 磷酸盐浓度对微细粒白云石 Zeta 电位的影响
Fig. 7 Zeta potential of dolomite as a function of ZSP-1、ZSP-2、ZSP-3 concentration

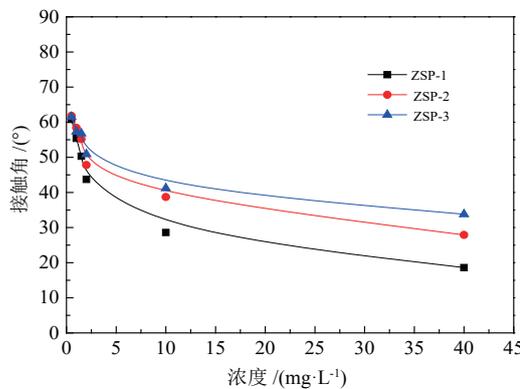


图 9 磷酸盐浓度对微细粒白云石表面接触角的影响
Fig. 9 Surface contact angle of dolomite as a function of ZSP-1、ZSP-2、ZSP-3 concentration

分散剂与矿物颗粒作用后,其表面负电位增大,可能是由于矿浆中含有较多磷酸根阴离子吸附在矿物表面使其表面荷负电。三种磷酸盐对矿物颗粒 Zeta 电位绝对值由大到小分别为 ZSP-1>ZSP-2>ZSP-3,分子间静电斥力逐渐变小,对矿物颗粒的分散性逐渐变差。

2.6 分散剂对微细粒白云石表面润湿接触角的影响

自然 pH 值条件下,为考察不同分散剂浓度对微细粒白云石润湿接触角的影响效果,对其进行了润湿接触角测量,试验结果见图 8 和图 9。

由图 8 可知,添加 ZSC、ZSS 分散剂后,微细粒白云石表面润湿接触角降低,但变化并不明显。同时,在分散剂浓度相同的条件下,ZSS 对矿物润湿性影响相对较明显,而 ZSC 较弱。即白云石矿物颗粒表面润湿接触角减小时,矿物颗粒间水化斥力越大,矿物分散效果越好。

由图 9 可知,随磷酸盐分散剂浓度增加,微细粒白云石表面接触角明显下降。在分散剂相同浓度条件下,ZSP-1 对白云石润湿性的影响最显著,分散效果优于 ZSC 和 ZSS。分散剂浓度小于 20 mg/L 时,微细粒白云石表面润湿接触角受三种磷酸盐作用下均较明显,但随分散剂浓度不断增大,矿物颗粒接触角

下降趋势逐渐变缓。试验结果与分散试验相吻合,即随磷酸盐浓度增大,矿物表面润湿接触角下降,表面亲水性增大,矿物间水化斥力增大,从而分散性变好^[11]。

2.7 分散剂对微细粒白云石表面红外光谱的影响

为进一步了解 ZSC、ZSS、ZSP-1 三种分散剂在微细粒白云石表面的吸附形式,对其进行了红外光谱测定,试验结果见图 10。

由图 10 可知,CO₃²⁻离子具有较强的共价键,因此其振动模式决定了微细粒白云石红外光谱图的基本轮廓^[12]。在 2 523.00 cm⁻¹和 2 343.61 cm⁻¹附近属于 C=O 伸缩振动峰,1 441.67 cm⁻¹处是 CO₃²⁻离子反对称伸缩振动吸收峰,881.51 cm⁻¹处是 CO₃²⁻离子面外弯曲振动吸收峰,729.12 cm⁻¹处是 CO₃²⁻离子面内弯曲振动吸收峰,这些都是微细粒白云石的特征吸收峰。2 895.28 cm⁻¹和 3 023.55 cm⁻¹为分子内螯合羟基伸缩振动峰,表明白云石纯矿物中含有微量化合水,并且与三种不同分散剂作用后该峰变尖变强且向高波移动,分析可能是分散剂中存在游离羟基导致的。对比加入三种分散剂前后白云石红外光谱图可知,1 441.67 cm⁻¹处 CO₃²⁻离子反对称伸缩振动吸收峰均变

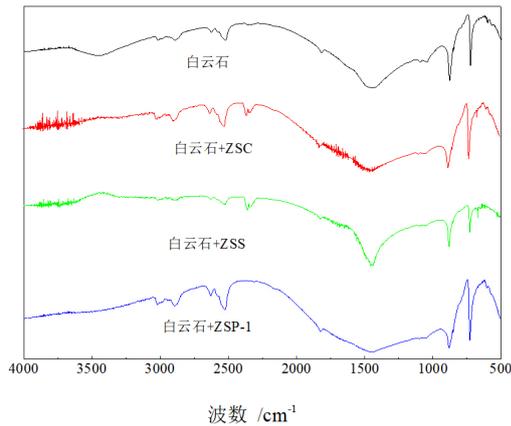


图 10 分散剂在微细粒白云石表面作用前后红外光谱分析
Fig. 10 Infrared spectrum analysis of dispersant before and after its action on the surface of fine dolomite

宽变强,且 ZSP-1 作用后其峰变化最大,表明分散剂在矿物表面同时发生化学吸附与物理吸附,ZSP-1 吸附效果最强。

3 结论

(1) 不添加分散剂时,在酸性条件下,白云石矿物颗粒分散率均低于 5%,基本不分散;在碱性条件下,其分散率升高,但均小于 20%。

(2) 随 ZSC、ZSS 及三种磷酸盐五种分散剂浓度增加,白云石分散率均逐渐升高,五种分散剂对矿物分散率大小顺序为 ZSP-1>ZSP-2>ZSP-3>ZSS>ZSC。

(3) 未添加分散剂时,随 pH 值增大,白云石矿物颗粒表面 Zeta 电位绝对值增大,白云石表面润湿接触角略有下降;当加入 ZSC、ZSS 及磷酸盐五种不同分散剂时,随分散剂浓度增大,白云石表面 Zeta 电位绝对值均增大。分散剂作用后矿物颗粒表面 Zeta 电位大小为 ZSP-1>ZSP-2>ZSP-3>ZSS>ZSC,与分散试验结果相吻合;白云石矿物颗粒表面接触角不断减小,且磷酸盐分散剂作用后矿物表面接触角明显小于 ZSC、ZSS。

(4) 不同种类分散剂条件下,分散剂主要以物理吸附和化学吸附两种吸附形式共同作用于微细粒白云石矿物表面。

参考文献:

[1] 李冬莲,汪桥,马孝爽.一种高分子絮凝剂对细粒胶磷矿浮选的影响[J].武汉工程大学学报,2015(11):1-5.
LI D L, WANG Q, MA X S. Effect of high-polymer flocculant on flotation of fine-grained colophane[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015(11): 1-5.

[2] 宋少先,李长根,崔洪山.细粒矿物絮团浮选的理论和应用[J].国外金属选矿,2007(5):4-9.
SONG S X, LI C G, CUI H S. Theory and application of fine mineral floc flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2007(5): 4-9.

[3] 张静茹,汤家焰,任建辉,等.四种分散剂对萤石和石英分散行为的影响[J].内蒙古科技大学学报,2020,39(3):217-221.
ZHANG J R, TANG J Y, REN J H, et al. Effects of four dispersants on the dispersion behavior of fluorite and quartz[J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2020, 39(3): 217-221.

[4] 张占兵,胡佩伟,谢志诚,等.分散剂强化细粒级含钒页岩的钒浸出及作用机理[J].中国有色金属学报,2022,32(9):11.
ZHANG Z B, HU P W, XIE Z C, et al. Vanadium leaching enhanced by dispersant and its mechanism in fine vanadium shale[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 11.

[5] 王飞,张芹,邓冰,等.3种调整剂对微细粒胶磷矿分散行为的影响[J].金属矿山,2011(2):57-59.
WANG F, ZHANG Q, DENG B, et al. Effects of three kinds of regulators on dispersion behavior of ultrafine colophonite[J]. Metal Mine, 2011(2): 57-59.

[6] 卢毅屏,丁鹏,冯其明,等.不同结构的磷酸盐对蛇纹石的分散作用[J].中南大学学报(自然科学版),2011(12):3599-3604.
LU Y P, DING P, FENG Q M, et al. Dispersing effect of phosphate with different structure on serpentine[J]. Journal of Central South University (Natural Science), 2011(12): 3599-3604.

[7] 唐鑫.安宁地区低镁风化磷矿分选试验研究[D].徐州:中国矿业大学,2014.
TANG X. Experimental study on the separation of low magnesium weathered phosphate rock in Anning area[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2014.

[8] SUBRAHMANYAM T V, FORSSBERG K S E. Fine particles processing: shear-flocculation and carrier flotation — a review[J]. International Journal of Mineral Processing, 1990, 30(3/4): 265-286.

[9] 赵文婷,郭坤,李志红,等.无机磷酸盐对高灰煤泥浮选的作用研究[J].煤炭技术,2016,35(10):310-313.
ZHAO W T, GUO K, LI Z H, et al. Study on the effect of inorganic phosphate on flotation of high ash slime[J]. Coal Science and Technology, 2016, 35(10): 310-313.

[10] 王毓华,陈兴华,胡业民,等.磷酸盐对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2007(2):238-244.
WANG Y H, CHEN X H, HU Y M, et al. Effect of phosphate on dispersion behavior of fine aluminosilicate minerals[J]. Journal of Central South University (Natural Science), 2007(2): 238-244.

[11] 邱冠周,胡岳华,王淀佐.颗粒间相互作用与细粒浮选[M].长沙:中南工业大学出版社,1993.
QIU G Z, HU Y H, WANG D Z. Particle interaction and fine particle flotation[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993.

[12] 肖坤明.胶磷矿与白云石及石英的浮选分离[D].赣州:江西理工大学,2011.
XIAO K M. Flotation separation of colophonite from dolomite and quartz[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2011.

Three Dispersants Enhance Dispersion Behavior and Mechanism of Fine Dolomite

SHI Jingyang^{1,2}, LUO Na^{1,2}, TANG Jiayan^{1,2}

1. School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Key Laboratory of Mining Engineering of Inner Mongolia, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

Abstract: In order to study the dispersion behavior of fine dolomite pulp system, through the single mineral sedimentation experiment, solution pH and dispersant type (ZSC, ZSS, ZSP-1, ZSP-2, ZSP-3) and dosages on the influence of dolomite dispersion. In this study, the effect of dispersant on the Zeta potential, infrared spectrum analysis and wetting contact angle measurement of fine dolomite were investigated. Results indicated that the pH value had a great influence on the dispersion of the system without adding dispersant. The dispersion rate of alkaline conditions (20%) was about 15% higher than that of acidic conditions (5%). The order of dispersing ability of dispersant to dolomite minerals was ZSP-1>ZSP-2>ZSP-3>ZSS>ZSC. The analysis showed that different kinds of dispersants mainly acted together in the form of physical adsorption and chemical adsorption on the surface of fine dolomite. The dispersant increased the electrostatic repulsion of the fine dolomite, while enhanced the hydrophobicity of the fine dolomite, thereby improving the dispersion of dolomite.

Keywords: micro-fine; dolomite; dispersion behavior; dispersant

引用格式: 时景阳, 罗娜, 汤家焰. 分散剂对微细粒白云石分散行为的影响及作用机理[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 92-97.

SHI Jingyang, LUO Na, TANG Jiayan. Three dispersants enhance dispersion behavior and mechanism of fine dolomite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 92-97.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn