

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0131- 05

石灰石超细磨助磨剂及其助磨机理^①

唐林生¹, 冯作锋¹, 林 强²

(1. 青岛化工学院 精细化工系, 青岛 266042; 2. 海南大学 理工学院, 海口 570228)

摘 要: 以石灰石为对象, 对超细磨助磨剂及其作用机理进行了研究。结果表明: 六偏磷酸钠、氨基三甲叉膦酸钠和乙二胺四甲叉膦酸钠对石灰石的超细磨具有显著的助磨作用, 在达到相同粒度时, 可以节省能耗 1/3~ 1/2; 超细磨助磨剂的助磨作用决定于它的分散作用; 超细磨助磨剂是能在矿物表面吸附的强亲水性电解质, 其吸附能力越强, 亲水性越好和带电荷越多, 则其分散和助磨作用越好。

关键词: 石灰石; 超细磨助磨剂; 助磨机理

中图分类号: TD921+.4

文献标识码: A

超细磨是当今制备微米级超细材料的主要方法之一。但研磨过程是一种能耗很高而能量利用率很低的过程。由于超细颗粒之间的相互作用力大, 故相对于普通研磨, 超细磨能耗更高, 效率更低。国外的许多研究结果表明, 在研磨过程中添加化学药剂能够提高研磨效率或能量利用率, 这种化学药剂叫助磨剂^[1]。因此, 研究超细磨助磨剂具有重要意义。天然碳酸钙矿物经超细磨和表面改性得到的微细活性碳酸钙(平均粒径为 5~ 10 μm) 在国外已广泛应用于橡胶、塑料、造纸等行业作功能性填料, 而我国微细活性碳酸钙的生产和应用尚不多, 其根本原因是缺乏理想的超细磨技术^[2]。故我们以石灰石为对象, 对超细磨助磨剂及其助磨机理进行了研究, 结果表明, 六偏磷酸钠、氨基膦酸钠有明显的助磨作用。在达到相同细度时, 可节省能耗 1/3~ 1/2。助磨剂的助磨作用主要是由于其强烈的分散作用所致。

1 试验方法

氨基三甲叉膦酸钠(ATMPS)、乙二胺四甲叉膦酸钠(EDTPS)和氨基三乙酸钠(NTAS)为实验室合成的产品, 其它药剂均为分析纯试剂。

细磨试验采用自制的立式搅拌磨机(不锈钢材质)。研磨介质为 $d3\sim d4\text{ mm}$ 玻璃球, 每次加入玻璃球 0.5 kg, 研磨时间为 60 min, 所用研磨物料为 $< 50\ \mu\text{m}$ 石灰石, 每次给料 0.3 kg, 矿浆浓度为 50%。物料经研磨后过滤, 烘干, 以备分析粒度用。

细磨产品的粒度采用沉析法分析。为防止细颗粒之间发生凝聚, 每次沉析时加入足够量的分散剂以使矿浆充分分散。采用日本产的 SKC-2000 型光透过粒度仪对典型的样品进行了对比检测, 结果表明, 两种方法测得的粒度变化规律相似, 即用沉析法测定粒度来衡量助磨剂的效果是可行的。

粗磨试验采用 XMQ $d150\times 50$ 球磨机, 研磨介质为 $d15\sim d25\text{ mm}$ 钢球(质量 3 kg), 所用物料为 $< 3\text{ mm}$ 的石灰石, 每次给料 0.3 kg, 矿浆浓度为 50%, 研磨时间为 20 min。粗磨产品的粒度采用标准筛筛析。

采用涂-4 粘度计测定经研磨后的矿浆粘度。

采用 DXD-2 型电视显微电泳仪测定颗粒表面的 ζ 电位。

矿浆沉降速度的测定方法是将研磨好的矿浆全部倒入 2000 mL 的量筒中, 加水稀释到一定高度后摇匀、静置, 记录其清液面下降的速度。待沉积体积经 24 h 不变化时就作为最终沉积体积。

2 结果及讨论

2.1 几种药剂的助磨作用

详细考查了 $(\text{NaPO}_3)_6$, ATMPS, EDTPS, NATS 和乙二胺四乙酸钠(EDTAS)的用量及研磨矿浆的 pH 值对石灰石超细磨的影响。加入少量的 Na_2CO_3 能改善六偏磷酸钠的助磨效果, 而对另外几种药剂的助磨效果无影响。药剂在最佳用量下的助磨试验结果列于表 1。表 1 中的数据表明, 以上

① 收稿日期: 1999- 02- 11; 修订日期: 1999- 05- 17

作者简介: 唐林生(1962-), 男, 硕士, 副教授

药剂对石灰石的超细磨均有一定的助磨效果,其助磨作用大小的顺序为

$$\text{ATMPS} \approx \text{EDTPS} > (\text{NaPO}_3)_6 > \text{EDTAS} \approx \text{NTAS}$$

考察了未加助磨剂和加入助磨剂(Na_2CO_3 0.4 kg/t, $(\text{NaPO}_3)_6$ 0.5 kg/t)的情况下,研磨时间与研磨细度的关系(见表 2)。表 2 中的结果表明:未加助磨剂时,研磨 60 min 的产品粒度与加入助磨剂时研磨 30 min 的相当,研磨 120 min 的比加助磨剂研磨 60 min 的略细,而比加助磨剂研磨 90 min 的粗,即在达到相同磨矿粒度时,加入 $(\text{NaPO}_3)_6$ 可以使研磨时间减少 1/2~ 1/3。

2.2 助磨与分散作用的关系

对于某一分散体系来说,以下性质与其分散程度有关^[3]:

1) 颗粒(或矿浆)沉降的快慢, 2) 最终沉积体积, 3) 体系的粘度。

分散程度好的体系,颗粒之间相互作用小,不易发生絮凝和凝聚,因而沉降速度慢;分散程度差的体系,颗粒之间容易发生絮凝和凝聚而形成较大的“二次颗粒”,因而沉降速度快。如果颗粒分散良好,则沉降为紧密的沉积物,其最终沉积体积较

小;相反,如果颗粒分散不良,互相之间接触依附,沉降时就会发生“架桥”现象,形成弱网状结构,其沉积物是疏松的,因而最终沉积体积较大。体系的粘度决定于介质、分散质、固含量、分散程度。对于一定浓度和细度的石灰石矿浆,其粘度主要由其分散程度决定,分散得越好,体系的粘度越小。

我们系统地考查了加入各种药剂对研磨矿浆的粘度、矿浆的沉降速度和最终沉积体积的影响。粘度的测定数据列于表 1 和表 2。典型的沉降速度和最终沉积体积测定数据分别示于图 1 和表 3。以上数据表明,加入 $(\text{NaPO}_3)_6$, ATMPS, EDTPS, NTAS, EDTAS 等都能不同程度地降低矿浆的粘度和颗粒的沉降速度,并减小最终沉积体积,即它们对矿浆具有分散作用;而加入油酸钠则使矿浆粘度增加,颗粒沉降加快,最终沉降体积增大,即它对矿浆产生絮凝作用。

比较分散与研磨结果可以看出:能对石灰石矿浆产生分散作用的药剂就对石灰石的超细磨有助磨作用;而对石灰石矿浆产生絮凝作用的药剂就对石灰石的超细磨起反作用。因此,可以认为助磨剂对超细磨产生助磨作用的主要原因是由于它们对矿浆具有分散作用。

表 1 药剂对石灰石超细磨的影响

Table 1 Effect of reagents on ultrafine grinding of limestone

Reagent	Dosage /($\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$)	Viscosity of pulp/s	Particle size distribution/ %			Growth rate of < 10 μm particle/ %	Growth rate of < 5 μm particle/ %
			> 10 μm	5~ 10 μm	< 5 μm		
	0	14.2	22.7	32.7	44.6		
$(\text{NaPO}_3)_6$	0.5	12.2	12.4	33.9	53.7	10.3	9.1
ATMPS	0.8	12.8	9.6	30.1	60.3	13.1	15.7
EDTPS	0.8	11.5	10.3	31.8	57.9	12.4	13.3
NTAS	0.8	11.9	16.8	34.1	49.1	5.9	4.5
EDTAS	0.8	12.4	14.4	34.6	51.0	8.3	6.3
Sodium oleate	0.25	34	32.4	31.9	35.7	- 9.7	- 8.9

表 2 研磨时间与产品细度的关系

Table 2 Relation between product's particle size and grinding time

Grinding time / min	Viscosity of pulp/s	Particle size distribution/ %			Growth rate of < 10 μm particle/ %	Growth rate of < 5 μm particle/ %
		> 10 μm	5~ 10 μm	< 5 μm		
30	Without additive	12.7	34.0	28.8	37.2	
	With additive	11.4	23.3	32.7	44.0	10.7 6.8
60	Without additive	14.2	22.7	32.7	44.6	
	With additive	12.2	12.4	33.9	53.7	10.3 9.1
90	Without additive	15.4	18.3	32.5	49.2	
	With additive	12.9	8.1	28.7	63.2	10.2 14
120	Without additive	16.2	9.5	32.4	58.1	
	With additive	14.8	2.7	22.5	74.8	6.8 16.7

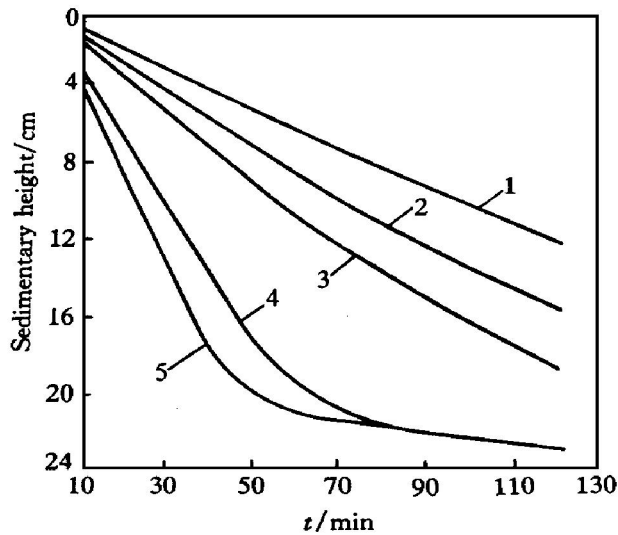


图 1 药剂对研磨矿浆沉降速度的影响

Fig. 1 Effect of reagents on sedimentation velocity of ground pulp
1—NTAS or EDTAS (0.8 kg/t);
2—ATMPS or EDTPS (0.8 kg/t);
3—(NaPO₃)₆ (0.5 kg/t) + Na₂CO₃ (0.4 kg/t);
4—Blank; 5—Sodium oleate (0.25 kg/t)

表 3 药剂对研磨矿浆的最终沉积体积的影响
Table 3 Effect of reagents on final sedimentary volume of pulp

Reagents	Dosage/(kg·t ⁻¹)	Final volume/mL
Blank		390
Sodium oleate	0.25	420
(NaPO ₃) ₆	0.5	340
ATMPS, EDTPS	0.8	340
NTAS, EDTAS	0.8	360

颗粒之间的范德华引力随颗粒粒度的减小而增大,即微细粒之间的范德华引力较大^[4],因而易产生凝聚而形成较大的“二次颗粒”。“二次颗粒”的形成对研磨产生了如下不利影响:重新分散“二次颗粒”需消耗一定的能量;“二次颗粒”的形成使体系的粘度增大,即研磨介质在矿浆中所受运动阻力增大,从而降低了研磨介质对颗粒的冲击力。

加入分散剂,例如 Na₂CO₃,改善了研磨矿浆的分散性,使微细颗粒不易产生凝聚,因而提高了研磨效率。

对于粗磨,研磨物料的颗粒较大,颗粒之间的范德华引力较小,不易产生凝聚,分散性较好,加上粗磨所用的研磨介质钢球质量大,对颗粒的冲击作用受“二次颗粒”的影响小,因而分散剂对粗磨无明显影响(见表 4)。助磨剂的作用机理非常复杂,

国外学者对此进行了大量的研究,目前的主要观点有:

1) 助磨剂的吸附降低了物料硬度,提高了物料的脆性,因而有利于研磨^[5, 6];

2) 磨矿效率与矿浆流变性有关,助磨剂通过调整矿浆流变性如粘度而产生作用^[7, 8]。

以上观点尚不能很好地解释所有的研究结果。我们的试验结果指出,对于超细磨,对矿浆产生分散作用的药剂能降低研磨矿浆的粘度因而具有助磨作用,与第二种观点比较一致。

表 4 六偏磷酸钠用量对粗磨的影响

Table 4 Effect of (NaPO₃)₆ on coarse grinding of limestone

Usage of (NaPO ₃) ₆ /(kg·t ⁻¹)	Particle size distribution/%			
	> 150 μm	150~ 75 μm	75~ 38 μm	< 38 μm
0	9.7	16.3	20.3	53.7
0.2	10.0	18.1	19.3	52.6
0.5	10.1	17.9	20.1	52.0
1.0	9.8	17.6	18.5	54.1
1.5	8.4	15.3	20.5	55.8

2.3 药剂结构与助磨作用的关系

对于超细磨,助磨剂的助磨作用决定于其对矿浆的分散作用,而药剂的分散作用是由以下原因引起的^[4]:

1) 药剂的吸附使颗粒表面带电而产生静电斥力,颗粒表面所带电荷越多,静电斥力越大,矿浆的分散性就越好;

2) 药剂的吸附使颗粒表面形成亲水性膜,该膜阻止颗粒相互靠近而产生分散作用。颗粒表面的亲水性膜越致密,亲水性越强,则矿浆的分散性越好。

由此可见,助磨剂产生助磨作用的根本原因是它能吸附于矿物表面而使矿物表面变得更加亲水和带更多的电荷。因此,我们从助磨剂的亲水性,吸附能力及对矿物表面 ξ 电位的影响三个方面讨论了助磨剂的结构与性能的关系。

2.3.1 助磨剂在石灰石表面的吸附

氨基磷酸钠,氨基羧酸钠在石灰石颗粒表面以化学吸附为主。由软硬酸碱理论可知,“软酸易与软碱结合;硬酸易与硬碱结合”。石灰石颗粒表面的 Ca²⁺ 属于硬酸,易与基团电负性较大的硬碱相结合。基团电负性计算公式^[9]为

$$x_g = 0.31(n^* + 1)/r + 0.5 \tag{1}$$

式中 x_g 为化合物的基团电负性; n^* 为分子中键合原子的有效价电子数; r 为共价半径。按式(1)我

们计算了氨基磷酸、氨基羧酸和油酸的基团电负性, 计算结果列于表 5。

表 5 基团电负性(x_g)和亲水性指数(i)的计算结果

Table 5 Calculation result of x_g and i

Reagents	Group	x_g	Number of groups	Number of charge	i
ATMP	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	4.51	3	6	14.42
EDTP	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	4.51	4	8	17.23
NTA	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N} \end{array}$	4.098	3	3	8.98
EDTA	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N} \end{array}$	4.098	4	4	9.27
Oleic acid	$-\text{COOH}$	4.1	1	1	-10

表 5 中的数据表明, 磷酸根 HO_2PO^- 的基团电负性大于羧酸根 $-\text{COO}^-$ 的基团电负性。因此, 磷酸根较羧酸根更易与 Ca^{2+} 键合, 即氨基磷酸钠在石灰石表面的吸附能力大于氨基羧酸钠和油酸钠。

2.3.2 助磨剂的亲水性指数 i 的计算

在浮选理论中, 王淀佐^[9]提出了用浮选活性指数 i 来评价药剂的亲水性, i 值越大, 药剂的亲水性越强。浮选活性指数 i 按下式计算:

$$i = \Sigma(\Delta x)^2 - \Sigma n \varphi \quad (2)$$

式中 Δx 为药剂的基团电负性与氢的电负性之差; n 为药剂分子中 $-\text{CH}_2-$ 的数目; φ 为 $-\text{CH}_2-$ 的疏水性常数, 取 $\varphi = 1$ 。

表 5 中数据表明, 氨基磷酸钠和氨基羧酸钠的 i 值均很大, 但前者大于后者, 即两者的亲水性均很强, 但前者的亲水性比后者更强。因而它们均具有分散和助磨作用, 但前者的分散和助磨作用更好。油酸钠的 i 值为负值, 即它是疏水的, 故吸附有油酸的石灰石表面是疏水的, 易产生疏水性絮凝, 因而不利于研磨。

2.3.3 ζ 电位的测定

不同药剂对石灰石颗粒表面 ζ 电位影响的测定结果见图 2。

图 2 表明:

- 1) 在蒸馏水中, 石灰石表面带负电;
- 2) 加入六偏磷酸钠能显著地增加石灰石表面的负电荷。有 Na_2CO_3 存在时, 负电荷的增加随六偏磷酸钠用量的增加更迅速, 因而六偏磷酸钠对石灰石有明显的分散和助磨作用。六偏磷酸钠与 Na_2CO_3 同时使用, 分散和助磨作用更好, 这与助

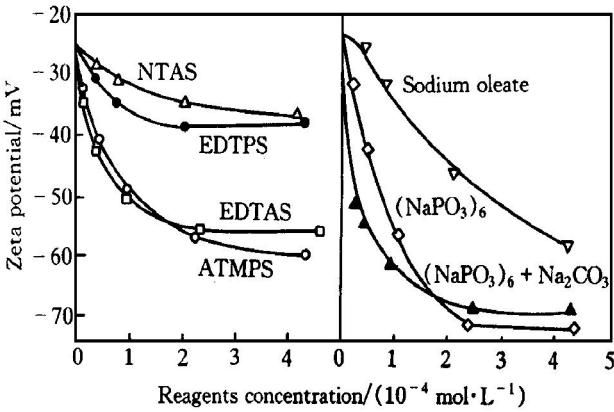


图 2 药剂对石灰石表面 ζ 电位的影响

Fig. 2 Effect of reagents on the zeta potential of limestone

磨试验结果一致;

3) 氨基磷酸钠和氨基羧酸钠都能明显地增加石灰石表面的负电荷, 但前者更明显, 因而分散和助磨作用更显著。这是由于前者在石灰石表面的吸附能力比后者强, 其每个分子所带电荷比后者多;

4) 氨基磷酸钠对石灰石 ζ 电位的影响不如六偏磷酸钠显著, 但其分散和助磨作用好于后者, 这可能与前者在石灰石表面的吸附更牢固, 形成的吸附膜亲水性更强有关;

5) 油酸钠虽然能显著增加石灰石表面的负电荷, 但疏水性太强, 因而降低了研磨效率。

3 结论

1) 六偏磷酸钠和氨基磷酸钠对石灰石的超细磨具有显著的助磨作用。在达到相同粒度时, 可以节省研磨时间 1/3~ 1/2, 即节省能耗 1/3~ 1/2。

2) 超细磨助磨剂的助磨作用决定于它的分散作用。分散作用越好, 助磨作用越好。

3) 超细磨助磨剂为能在矿物表面吸附的强亲水性电解质, 它在矿物表面的吸附能力越强, 亲水性越好和带电荷越多, 则其分散和助磨作用越好。

REFERENCES

[1] ZHENG Shu-lin(郑水林). 超细磨矿(II) [J]. Foreign Non-Metallic Minerals and Gemstones(国外非金属矿与宝石), 1989, (5): 13~ 17.

[2] MAO Ya-ping(毛亚屏). 重质碳酸钙的发展近况及展望 [J]. Hunan Huagong(湖南化工), 1989, (2): 24~ 26.

[3] Patton T C. Paint Flow and Pigment Dispersion(涂料流

- 动和颜料分散) [M]. GUO Jun-kui(郭隽奎) and WANG Chang-zhuo(王长卓) transl. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 277~ 278.
- [4] ZHOU Zu-kang(周祖康), GU Ti-ren(顾惕人) and MA Ji-ming(马季铭). Fundament of colloid chemistry(胶体化学基础) [M]. Beijing: Beijing University Press, 1987: 264~ 283.
- [5] Reh binder P A. Physicochemical Mechanics(物理化学力学) [M]. ZHU Hong-hai transl. Beijing: Chinese Industry Press, 1964: 244~ 246.
- [6] Westwood A R C and Goldheim D L. Chemomechanical phenomena in hard rock drilling [J]. J Appl Phys, 1968, (39): 3401.
- [7] Klimpel R R. Slurry rheology influence on the performance of mineral/ coal grinding circuits(I) [J]. Min Eng, 1982, 34: 1665~ 1668.
- [8] Klimpel R R. Slurry rheology influence on the performance of mineral/ coal grinding circuits(II) [J]. Min Eng, 1983, 35: 21~ 26.
- [9] WANG Dian-zuo(王淀佐). Principle and Application of Flotation Agent(浮选剂作用原理及应用) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 113, 211.

Ultrafine grinding aids and its mechanism

TANG Lin-sheng¹, FENG Zu-feng¹, LIN Qiang²

1. Department of Fine Chemicals,

Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042, P. R. China;

2. College of Technology, Hainan University, Haikou 570228, P. R. China

Abstract: Ultrafine grinding aids of limestone and its grinding promotion mechanism have been investigated. The results show that sodium hexametaphosphate, sodium amino trimethylene phosphonate and sodium ethylenediamine tetramethylene phosphonate have marked promotion activity on the ultrafine grinding of limestone, the energy consumption can reduced by 1/3~ 1/2 for products with same particle size; the activity of ultrafine grinding aids depends on their dispersity; ultrafine grinding aids are a kind of strongly hydrophilic electrolyte which may be adsorbed on minerals, the stronger its adsorption ability and hydrophilicity and more its charge, the better its dispersion and grinding promotion activity.

Key words: limestone; ultrafine grinding aids; grinding promotion mechanism

(编辑 吴家泉)