

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0934- 03

用剪切絮凝法脱除高岭石中的赤铁矿^①

曹明礼¹, 陈礼永², 龚文琪¹, 袁继祖¹

(1. 武汉工业大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070; 2. 景德镇陶瓷学院 材料工程系, 景德镇 333001)

[摘 要] 采用剪切絮凝工艺, 可有效脱除高岭石中的赤铁矿。Auger 电子能谱研究表明, 油酸钠能够化学吸附于赤铁矿表面使其疏水。通过对赤铁矿颗粒间总作用势能的计算, 推测赤铁矿在剪切搅拌力场的作用下发生疏水作用是其絮凝的主要原因, 而在同样的条件下高岭石与油酸钠未发生相互作用, 其颗粒仍保持高度的分散。

[关键词] 剪切絮凝; 油酸钠; 高岭石; 赤铁矿

[中图分类号] TD 923

[文献标识码] A

高岭土中的氧化铁矿物常以微细粒形式存在, 采用传统的选矿工艺(例如浮选、磁选等)很难将其脱除。1975 年, Warren^[1]通过对白钨矿微粒与粗粒间及微粒间聚团行为的研究, 提出了剪切絮凝的概念。此后, 剪切絮凝逐渐成为超细粒矿物回收的有效方法之一, 被国内外许多学者应用于赤铁矿、菱锰矿、石英及磷灰石等矿物的研究中^[2, 3]。本文作者通过控制适宜的工艺条件, 用油酸钠剪切絮凝赤铁矿, 成功地脱除了高岭石中的赤铁矿; 同时, 利用俄歇电子能谱和固体颗粒间的各种相互作用势能计算研究了高岭石与赤铁矿剪切絮凝分离机理。

1 试验材料和研究方法

对所取高岭石和赤铁矿矿样分别进行手选手碎, 经重选和磁选分离提纯。X 射线粉末衍射和化学分析结果表明, 其纯度均达 95% 以上。分别采用人工研磨法和气流粉碎法加工试样直至试样中 < 2 μm 粒级占 80% 左右。所用油酸钠($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$)为化学纯, 其分子量为 304.45。其它药剂均为分析纯。试验用水均为蒸馏水。

剪切絮凝实验在自制的高 80 mm, 直径 60 mm 圆柱形的有机玻璃槽中进行, 槽内均匀装有 4 块缓冲板(60 mm $\times$ 5 mm $\times$ 5 mm), 其下缘与槽子的底部接触, 搅拌叶片直径为 10 mm。剪切絮凝槽安装在 XFGC-80 型挂槽浮选机上。

试验取矿样 1.0 g, 其中高岭石与赤铁矿人工混合矿的质量比为 98:2, 用 90 mL 蒸馏水配成悬浮液置于剪切絮凝槽中, 依次添加适量 pH 值调整剂、

分散剂和油酸钠, 充分搅拌, 待完成后测量矿浆 pH 值, 将其倒入 100 mL 具塞量筒, 反复倒置数次后进行沉降分离, 烘干沉淀物和悬浮物, 分别计量。

采用 ESCALAB MK 型 X 射线光电子能谱仪测定赤铁矿的 Auger 电子能谱。模拟剪切絮凝工艺条件制取赤铁矿试样。pH 值为 7.8, 油酸钠用量 1.5×10^{-4} mol/L, 离心分离, 沉淀物用蒸馏水冲洗 5 次, 40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥后测试。

2 结果与讨论

2.1 剪切絮凝试验

由高岭石、赤铁矿单矿物和混合矿物剪切絮凝试验可知, 影响高岭石与赤铁矿选择性分离的因素为剪切速度、时间、矿浆 pH 值和油酸钠浓度等。试验结果表明: 剪切速度越高, 时间越长, 高岭石精矿回收率越高, Fe_2O_3 含量越低, 但当叶轮转速超过 2 000 r/min, 剪切时间大于 40 min 时, 高岭石回收率增加趋缓, Fe_2O_3 含量降低亦不明显。因此适宜的叶轮转速确定为 2 000 r/min, 剪切时间为 40 min。矿浆 pH 值对高岭石与赤铁矿选择性分离效果影响显著。随着矿浆 pH 值的升高, 高岭石回收率明显增加, pH > 7 时, 高岭石回收率可达 70% 以上, 而当 pH > 8.3 时, 虽然可获得较高的回收率, 但其 Fe_2O_3 含量增大, 分离选择性恶化, 故矿浆的 pH 值应控制在 7.0~8.3 之间。当矿浆 pH 值在 7.0~8.3 之间、叶轮转速为 2 000 r/min、时间为 40 min 时, 油酸钠浓度对高岭石与赤铁矿混合矿样分离选择性的影响如图 1 所示。

① [收稿日期] 1999- 12- 30; [修订日期] 2000- 03- 20

[作者简介] 曹明礼(1965-), 男, 副教授, 硕士。

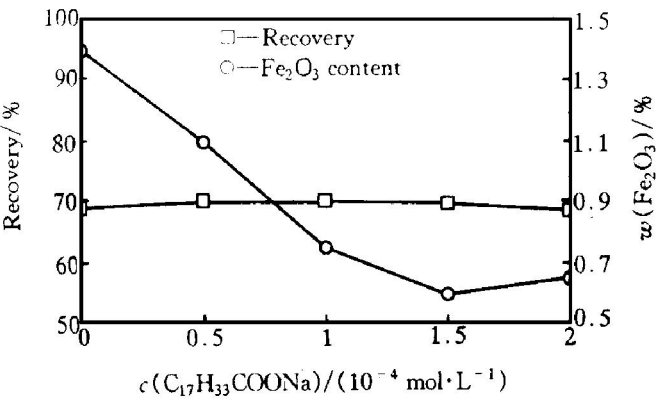


图 1 油酸钠浓度对高岭石回收率和 Fe_2O_3 含量的影响曲线

Fig. 1 Influence of sodium oleate concentration on recovery and Fe_2O_3 concentration of kaolinite at pH 7.8, stirring at 2000 r/min for 40 min

从图 1 可看出, 矿浆中油酸钠浓度对高岭石回收率的影响不明显, 在油酸钠浓度为 $0 \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内, 高岭石回收率始终维持在 70% 左右。而油酸钠对高岭石中 Fe_2O_3 含量的影响较为显著, 矿浆中未加油酸钠时, 高岭石中 Fe_2O_3 含量为 1.4%, 随着油酸钠浓度增加, 其 Fe_2O_3 含量逐渐降低; 当油酸钠浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 高岭石中 Fe_2O_3 含量出现最低值 0.6%。由此可见, 采用剪切絮凝工艺可较有效脱除高岭石中的赤铁矿, 在保证高岭石的回收率为 70% 左右时, 可将其 Fe_2O_3 含量从 1.4% 降至 0.6%。

2.2 高岭石与赤铁矿剪切絮凝分离机理

2.2.1 油酸钠在赤铁矿表面吸附的 Auger 电子峰

由 X 射线激发的 Auger 电子谱线与相应的光电子谱线伴随, 与主光电子谱线的线间距离是元素的化学状态特征。因为 Auger 电子的能量更容易受化学环境的影响, 所以 Auger 电子谱线比光电子谱线具有明显的化学位移, 而且其位移方向同光电子谱线的位移方向一致。

表 1 为赤铁矿经油酸钠处理前后 X 射线光电子分析数据, Auger 参数 α^* 采用 Gaarenstroom 等人^[4]改进的 Auger 参数定义公式计算:

$$\alpha^* = E_k(A) + E_b(PE)$$

即取最强的光电子线的结合能 $E_b(PE)$ 加上最尖锐的 Auger 线动能 $E_k(A)$ 作为元素给定化学态的 Auger 参数值 α^* 。 α^* 是与荷电、功函和射线源无关的化学位移量, 且总是正值。

从计算结果可知, 油酸钠处理前后, 赤铁矿表

表 1 赤铁矿的 X 射线光电子能谱表面分析数据

Table 1 X-ray photoelectron spectroscopy analytic data of hematite surface

Sample and treatment method	Fe _{LMM} $E_k(A)$ / eV	Fe _{2P} $E_b(PE)$ / eV	α^* / eV	$\Delta \alpha^*$ / eV
Hematite	702. 75	710. 65	1 413. 4	1. 85
Hematite+ sodium oleate	704. 40	710. 85	1 415. 25	
pH 7. 8, sodium oleate: 1.5×10^{-4} mol/L				

面铁的 α^* 参数的改变值为 1.85 eV, 由于系统测试误差不大于 0.1 eV, 说明油酸钠在赤铁矿表面产生了化学吸附。

2.2.2 油酸钠-赤铁矿体系的粒间总作用能

Warren 认为^[1, 5], 剪切絮凝是一种通过施加足够大的剪切力场而使悬浮在表面活性剂溶液中的细粒物料(0.5~ 10 μm) 聚团的现象, 它有别于电解质凝聚和高分子絮凝。湍流搅拌可以赋予矿粒足够大的动能以克服粒间的排斥能垒, 使颗粒相互靠近, 而颗粒聚团的形成则要靠疏水颗粒直接接触时产生的“疏水缔合”能。卢寿慈^[6]运用近代水结构理论及胶团形成的原理, 提出了疏水作用能的量化计算, 认为矿物微粒间的疏水作用能是由基于界面水结构变化的疏水作用 U_{HI}^I 和基于烃链间穿插缔合作用的疏水缔合能 U_{HI}^{II} 两部分组成。因此, 油酸钠-赤铁矿体系的粒间总作用能应由颗粒间的静电排斥势能 U_R 、范德华分子吸引势能 U_A 及粒间疏水作用能 U_{HI} 构成, 即

$$U_T = U_R + U_A + U_{HI}^I + U_{HI}^{II}.$$

选取高岭石与赤铁矿剪切絮凝分离效果最佳的试验条件为原始数据分别按 DLVO 理论及上式计算油酸钠-赤铁矿体系的粒间总作用能, 将结果绘制成曲线, 如图 2 所示。

由图 2 可知, 当颗粒间距 $h = 10 \text{ nm}$ 时, 曲线出现峰值, 即势垒, 其值高达 $3.3 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。依照 DLVO 理论, 如此大的势垒是颗粒的热运动难以克服的^[7], 而此时颗粒的疏水作用能开始起作用。当颗粒间距 $h = 6 \text{ nm}$ 时, 疏水作用能成为体系的主导因素, 使颗粒间的总作用势能急剧下降, 由正值变为负值, 从而可引起颗粒的强烈絮凝。但这种絮凝的发生, 必须伴以强烈的剪切搅拌使疏水的颗粒能够越过势垒而直接接触。因此, 颗粒的疏水缔合是剪切絮凝的内在原因, 而强烈的剪切搅拌则是疏水颗粒形成絮团的重要外在条件。

综上所述, 可得出高岭石与赤铁矿剪切絮凝分离机理, 即在矿浆中施以强烈的剪切搅拌, 油酸钠

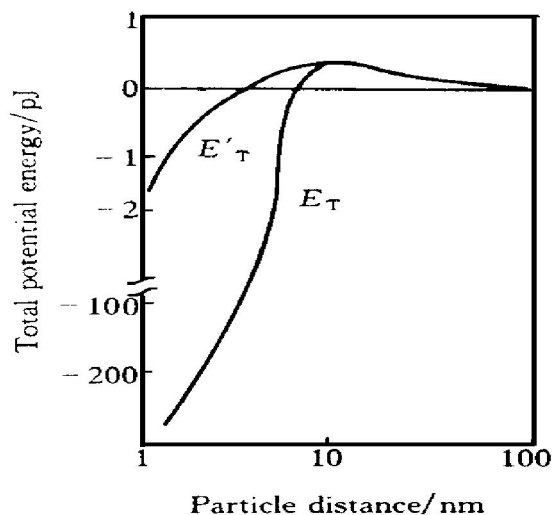


图 2 赤铁矿的粒间总作用势能曲线

Fig. 2 Total potential energy curves between hematite particles

E_T —Involving hydrophobic energy;

E'_T —According to DLVO theory

化学吸附于赤铁矿表面使其疏水以发生絮凝。红外光谱研究发现, 高岭石表面与油酸钠不发生相互作用而具有亲水性^[8], 因此, 高岭石在矿浆中仍保持高度的分散状态, 从而能够实现高岭石与赤铁矿的有效分离。

[REFERENCES]

[1] Warren L J. Shear-flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1975, 50(2): 307.

[2] Li C and Fuerstenau D W. The effects of the adsorption of sodium dodecyl sulfate on the stability of stirred suspensions of hematite fines [A]. Attia Y A. Flocculation in Biotechnology and Separation Systems [C]. Elsevier, Amsterdam, 1987. 695.

[3] Koh P T L, Andrews J R G and Uhlherr P H T. Floc-size distribution of scheelite treated by shear-flocculation [J]. International Journal of Mineral Processing, 1986, 17: 45.

[4] WANG Dian-fen(王典芬). Applications of X-ray photoelectron spectroscopy in research of non-metallic materials (X 射线光电能谱在非金属材料研究中的应用) [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1994. 48.

[5] Warren L J. Principles of mineral flotation [A]. Jones M H and Woodcock J T. The Wark Symposium [C]. Parkville, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1984. 57.

[6] LU Shou-ci(卢寿慈) and LI Guo-qing(李国庆). 微细矿粒在水中的疏水絮凝行为研究 [J]. Journal of Wuhan College of Steel(武汉钢铁学院学报), 1984, 7(2): 1-8.

[7] HOU Wan-guo(侯万国), SUN De-jun(孙德军) and ZHANG Chun-guang(张春光). Applied Colloid Chemistry(应用胶体化学) [M]. Beijing: Scientific Publishing Press, 1998. 38.

[8] GONG Wen-qi. DRIFT spectroscopic study of mechanism of selective shear-flocculation of hematite from kaolinite [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 1997, 12(1-2): 83-93.

Removing hematite from kaolinite by shear-flocculation

CAO Ming-li¹, CHEN Li-yong², GONG Wen-qi¹, YUAN Ji-zu¹

(1. Department of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China;

2. Department of Materials Engineering, Jingdezhen College of Ceramics, Jingdezhen 333001, P. R. China)

[Abstract] Hematite was successfully removed from kaolinite by shear-flocculation, when sodium oleate was used. The mechanism of selective shear-flocculation of hematite from kaolinite was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the calculation of the total potential energy between hematite particles. It was found that the surface of hematite could adsorb chemically sodium oleate and made it hydrophobic, which would remain under the shear field. Under the same condition, the surface of kaolinite does not adsorb sodium oleate and remains hydrophilic. The shear field of sufficient magnitude makes the hydrophobic ultrafine particles of hematite aggregate, whereas the hydrophilic ultrafine particles of kaolinite remain suspended in solution.

[Key words] shear-flocculation; sodium oleate; kaolinite; hematite

(编辑 何学锋)