

# 六偏磷酸钠对钾长石和赤铁矿的分散作用机理<sup>①</sup>

舒有顺, 曾海鹏, 黄红军

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 通过沉降率实验、浊度实验、Zeta 电位测定、溶液化学分析以及扩展 DLVO 理论分析, 揭示了六偏磷酸钠对微细粒钾长石和赤铁矿的分散作用。结果表明, 六偏磷酸钠电离产生的  $\text{Na}_m(\text{PO}_3)_n^{m-n}$  ( $m < n$ ) 阴离子会以螺旋状长链聚合物形式包裹在矿粒表面, 形成厚厚的大分子亲水保护膜; 水解生成的  $\text{HPO}_4^{2-}$  会吸附在矿粒表面, 导致矿粒表面电位降低、矿粒间静电斥力以及空间位阻效应增强, 矿粒达到稳定凝聚态需要克服的势垒增大, 矿粒间非选择性团聚现象减弱, 分散体系稳定性显著增强。

**关键词:** 分散; 六偏磷酸钠; 钾长石; 赤铁矿; 扩展 DLVO 理论

中图分类号: O647

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.014

文章编号: 0253-6099(2023)02-0061-05

## Dispersion Mechanism of Sodium Hexametaphosphate on Potassium Feldspar and Hematite

SHU Youshun, ZENG Haipeng, HUANG Hongjun

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** By performing settling rate test, turbidity test, zeta potential measurements, solution chemistry study and extended DLVO theoretical analysis, the mechanism for sodium hexametaphosphate (SHMP) to disperse ultrafine potassium feldspar and hematite was investigated. It is shown that,  $\text{Na}_m(\text{PO}_3)_n^{m-n}$  ( $m < n$ ) anions derived from SHMP ionization can wrap around mineral grains in a form of spiral long-chain polymers, forming thick hydrophilic macromolecule protective films. Meanwhile,  $\text{HPO}_4^{2-}$  formed by hydrolysis can be adsorbed onto ore grains, leading to decrease of the surface potential and increase of the interparticle electrostatic and steric repulsions. In this case, mineral particles need to overcome a higher potential barrier to reach a stable condensed state. Therewith, the non-selective agglomeration of ore particles weakens, resulting in a significant improvement in dispersion stability.

**Key words:** dispersion; sodium hexametaphosphate; potassium feldspar; hematite; extended DLVO theory

钾长石在自然界中常常与赤铁矿等含铁矿物共生<sup>[1-2]</sup>。钾长石多产自花岗岩和伟晶岩中, 嵌布粒度较大, 多数钾长石粗磨即可实现单体解离<sup>[3]</sup>。自身可磨性较好的性质会造成部分钾长石过磨泥化, 且随磨矿细度增加, 细粒级矿物铁含量升高<sup>[4]</sup>。细粒级钾长石除铁难度大、选矿成本高, 除铁不彻底会严重影响钾长石精矿品质, 细粒级钾长石矿常被作为脱泥尾矿直接丢弃<sup>[5-6]</sup>。随着矿产资源日渐枯竭, 回收利用微细粒矿物成为了资源利用的发展方向。

预先分散是实现微细粒矿物分离的前提, 因此, 在选矿作业前通常需要在矿浆中加入分散剂, 使矿粒表

面带上相同电荷并在颗粒表面形成稳定的水化膜, 以削弱矿粒间的非选择性团聚、增强颗粒间的排斥作用, 使颗粒达到稳定的分散状态<sup>[7]</sup>。目前, 微细粒钾长石和赤铁矿预先分散的研究已有较多报道<sup>[8-9]</sup>, 但目前有关研究还停留在实际矿石选矿阶段, 并没有关于微细粒钾长石和赤铁矿分散机理的报道。本文通过沉降率实验、浊度实验、Zeta 电位测试、溶液化学分析和扩展 DLVO 理论分析, 考察六偏磷酸钠对钾长石和赤铁矿的分散效果, 研究微细粒钾长石和赤铁矿矿浆体系下六偏磷酸钠的作用机理, 为微细粒级钾长石和赤铁矿的分散提供理论依据。

① 收稿日期: 2022-10-17

基金项目: 高等学校学科创新引智计划资助(B14034)

作者简介: 舒有顺(1995—), 男, 云南昭通人, 硕士研究生, 主要研究方向为矿产资源综合利用。

通信作者: 黄红军(1980—), 男, 湖南永州人, 博士, 副教授, 主要研究方向为矿物加工工程学、二次资源综合利用等。

## 1 试验

### 1.1 试验样品与试剂

试验样品钾长石矿纯度 85.79%, 赤铁矿纯度 98.16%, 满足单矿物试验要求。钾长石矿样平均粒度 14.943  $\mu\text{m}$ , 赤铁矿矿样平均粒度 14.642  $\mu\text{m}$ 。

试验中所用试剂均为分析纯, 主要有氢氧化钠 (pH 值调整剂)、盐酸 (pH 值调整剂)、六偏磷酸钠 (分散剂) 等; 整个试验和分析测定用水均为去离子水。

### 1.2 沉降率及浊度实验

往 250 mL 浮选槽中加入 2 g 微细粒矿和适量去离子水充分搅拌, 沉降 5 min 后, 抽取 230 mL 上清液, 将剩下矿浆过滤、烘干、称重, 计算沉降率。

pH=9 时, 向 20 mL 浮选槽中加入 1 g 单矿物或混合矿 (钾长石和赤铁矿质量比 1:1) 和一定量六偏磷酸钠, 搅拌 9 min, 将混合液转入 100 mL 沉降筒中, 沉降 5 min, 抽取上清液, 采用 WAG-100 型浊度仪测定浊度。

### 1.3 Zeta 电位测定

称取 20 mg 纯矿物与 1 mmol/L KCl 溶液配制成浓度 0.5 g/L 的纯矿物溶液, 在一定 pH 值条件下, 连续均匀搅拌 5 min, 再静置 5 min, 抽取上清液注入样品皿中, 采用 Zetasizer nano 型动电位分析仪测试 Zeta 电位, 每组实验重复 3 次, 取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 六偏磷酸钠对矿物分散行为的影响

沉降率能表征矿物分散效果, 沉降率越小, 说明该矿浆体系的分散性能较好; 反之, 说明矿浆体系聚团较多, 分散性能较差。pH=8.5、搅拌速率 1 000 r/min、搅拌时间 9 min 条件下, 六偏磷酸钠用量对钾长石和赤铁矿分散行为的影响见图 1。结果显示, 随着六偏磷酸钠用量增加, 钾长石和赤铁矿沉降率均逐渐降低, 六偏磷酸钠用量 20 mg/L 时, 钾长石和赤铁矿均达到最佳分散效果, 且六偏磷酸钠对赤铁矿分散效果的影响更显著; 六偏磷酸钠用量超过 20 mg/L 后, 钾长石和赤

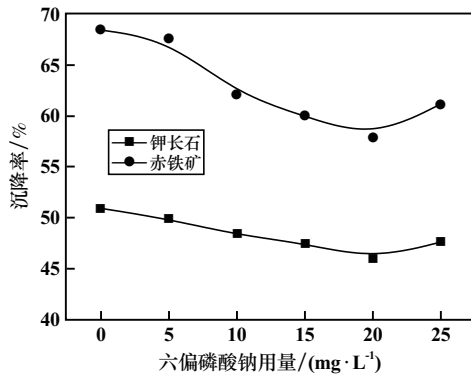


图1 六偏磷酸钠用量对钾长石和赤铁矿沉降率的影响

铁矿沉降率开始上升, 可能是因为六偏磷酸钠在矿粒表面发生了物理吸附, 导致吸附质从矿粒表面解吸, 赤铁矿及钾长石沉降率有所回升。

六偏磷酸钠用量 20 mg/L 时, pH 值对六偏磷酸钠分散效果的影响见图 2。由图可知, 在整个 pH 值范围内, 赤铁矿沉降率均比钾长石高; 赤铁矿沉降率随 pH 值升高缓慢降低, 在 pH>9 后趋于稳定; 钾长石沉降率基本不随 pH 值变化; 表明六偏磷酸钠对赤铁矿的分散作用较钾长石强。特别地, 在整个 pH 值范围内, 钾长石沉降率最大差值仅为 1%, 表明六偏磷酸钠对钾长石分散效果影响不大。

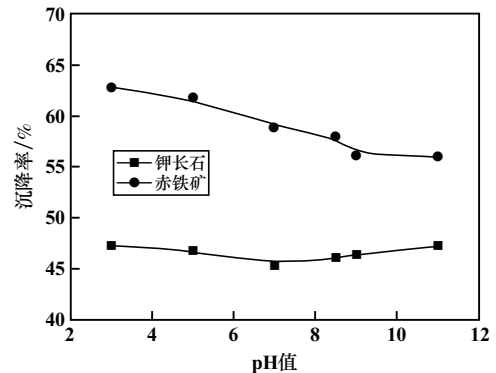


图2 pH 值对钾长石和赤铁矿沉降率的影响

### 2.2 分散剂作用机理研究

#### 2.2.1 浊度实验

钾长石/赤铁矿平均浊度 (后续称平均浊度) 及混合矿实验浊度 (后续称实验浊度) 能表征钾长石和赤铁矿间的非选择性团聚现象<sup>[10]</sup>。平均浊度是指钾长石和赤铁矿单矿物浊度的算术平均值, 实验浊度是指混合矿实验测量浊度。钾长石和赤铁矿悬浮液浊度实验结果见图 3。由图 3 可见, 4 个浊度值均随六偏磷酸钠用量增加呈上升趋势。需要指出的是, 钾长石和赤铁矿混合体系中, 六偏磷酸钠用量高于 5 mg/L 后, 混合体系实验浊度逐渐接近平均浊度, 说明随着六偏磷酸钠用量增加, 矿粒间排斥力增大, 矿粒团聚现象逐渐

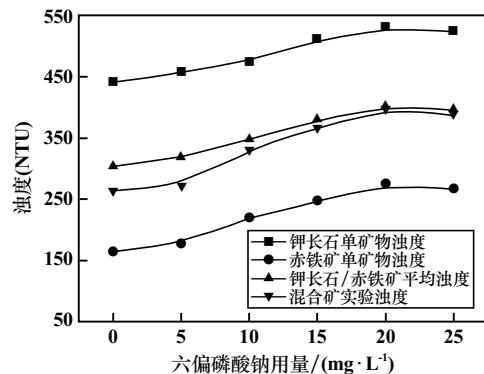


图3 六偏磷酸钠用量对悬浮液浊度的影响

减弱,分散效果增强。六偏磷酸钠用量 20 mg/L 时,实验浊度接近平均浊度,矿粒间仅存在微弱的团聚,分散达到最佳效果。试验结果与沉降率试验结果一致。

2.2.2 动电位测试

六偏磷酸钠用量 20 mg/L 时, pH 值对钾长石、赤铁矿表面动电位的影响见图 4。可以看出,未添加六偏磷酸钠时,随 pH 值升高,钾长石表面电位逐渐降低,且恒荷负电;而在 pH<4 时,赤铁矿表面荷正电,易与钾长石发生静电吸附形成非选择性团聚体,不利于钾长石和赤铁矿的分离。添加六偏磷酸钠后,钾长石和赤铁矿动电位均出现负移,表明六偏磷酸钠在矿粒表面发生了吸附,增大矿粒间静电斥力的同时减弱了颗粒间的非选择性团聚;pH>5 时,赤铁矿表面动电位的负移远大于钾长石,表明六偏磷酸钠在赤铁矿表面发生了更为强烈的化学吸附。

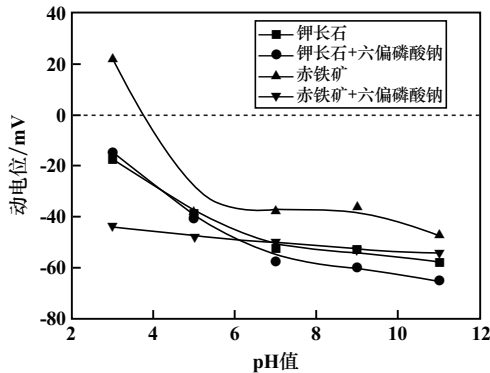


图 4 pH 值对矿物表面动电位的影响

2.2.3 溶液化学分析

六偏磷酸钠是一种长链无机盐,在水溶液中会相互聚成长链聚合体,即  $(\text{NaPO}_3)_n, n = 20 \sim 100$ 。这种长链经电离后生成基本结构单元  $\text{NaPO}_3$  (见图 5(a)) 和  $\text{PO}_3^-$  (见图 5(b)), 结构表达式见图 5(c) 和图 6(a) 的长链  $\text{Na}_m(\text{PO}_3)_{n-m-n}$  ( $m < n$ )<sup>[11]</sup>。通过对图 6(a) 的磷酸根

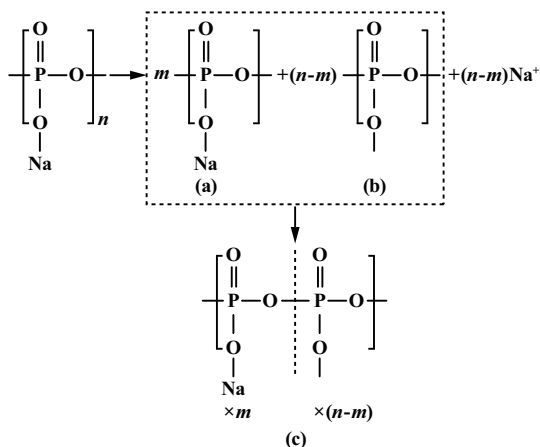


图 5 六偏磷酸钠在溶液中的电离过程

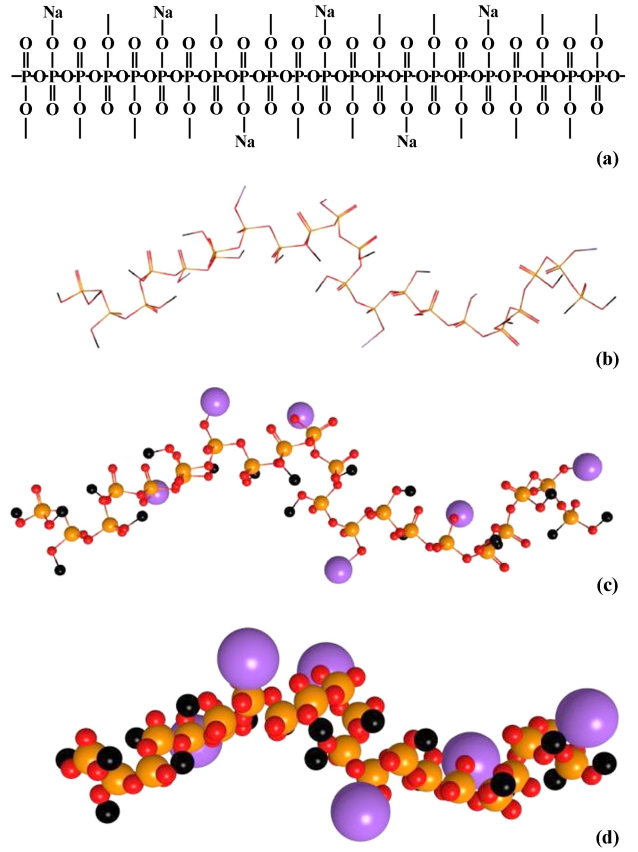
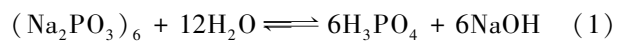


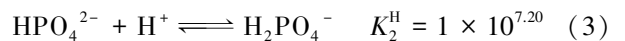
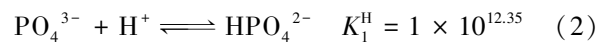
图 6 六偏磷酸钠在水溶液中的模拟长链模型

离子结构式进行化学模拟,得到磷酸根阴离子的“棒棒模型”(图 6(b))、“棒球模型”(图 6(c))和“球球模型”(图 6(d))。磷酸根阴离子聚合形成的螺旋状长链聚合体阴离子会与矿粒表面的非碱金属阳离子发生络合反应,增大矿物表面水化膜厚度,显著提高矿物表面负电位,从而增强矿粒间的排斥力。

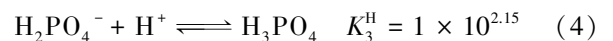
此外,水溶液中,六偏磷酸钠还存在以下水解平衡<sup>[12]</sup>:



然后解离:



$$\beta_2^{\text{H}} = K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} = 1 \times 10^{19.55}$$



$$\beta_3^{\text{H}} = K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}} = 1 \times 10^{21.7}$$

P 的组分总含量为:

$$c(P)' = c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$\varphi_0 = \frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{c(P)'} = \frac{1}{1 + K_1^{\text{H}}c(\text{H}^+) + \beta_2^{\text{H}}c(\text{H}^+)^2 + \beta_3^{\text{H}}c(\text{H}^+)^3} \quad (5)$$

$$\varphi_1 = \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(P)'} = K_1^H \cdot \varphi_0 \cdot c(\text{H}^+) \quad (6)$$

$$\varphi_2 = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(P)'} = \beta_2^H \cdot \varphi_0 \cdot (c(\text{H}^+))^2 \quad (7)$$

$$\varphi_3 = \frac{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}{c(P)'} = \beta_3^H \cdot \varphi_0 \cdot (c(\text{H}^+))^3 \quad (8)$$

图7为公式(2)~(8)给出的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 水解组分含量 $\varphi$ 与pH值的关系。

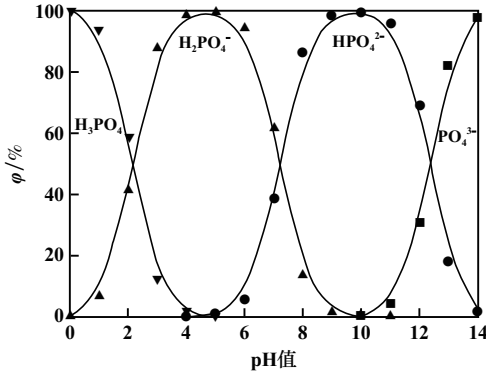


图7  $(\text{NaPO}_3)_6$  溶液组分 $\varphi$ -pH图

由图7可知,pH=9时,对微细粒钾长石和赤铁矿起分散作用的优势水解组分是 $\text{HPO}_4^{2-}$ 。

由于钾长石为架状结构的铝硅酸盐矿物<sup>[13]</sup>,绝大部分 $\text{Al}^{3+}$ 包裹在钾长石三维骨架内部缝隙中,仅少量 $\text{Al}^{3+}$ 暴露在矿物表面。相反,赤铁矿中大量 $\text{Fe}^{3+}$ 暴露在矿物表面,相对于钾长石,六偏磷酸钠在赤铁矿表面发生了较强的化学吸附。另外,钾长石表面的钾和钠等碱金属离子不易与磷酸根离子作用<sup>[14]</sup>,而赤铁矿表面 $\text{Fe}^{3+}$ 易于与溶液中的磷酸根离子发生络合反应,进一步验证了六偏磷酸钠对赤铁矿有更强的分散作用。

#### 2.2.4 分散机理分析

考虑颗粒间静电作用能、范德华相互作用能、空间稳定化作用能,利用经典DLVO理论和扩展DLVO理论分析六偏磷酸钠对矿浆分散体系稳定性的影响机理。

DLVO理论模型为:

$$V = V_E + V_W \quad (9)$$

扩展DLVO理论模型为:

$$V = V_E + V_W + V_{SR} \quad (10)$$

式中 $V_E$ 为静电相互作用能,J; $V_W$ 为范德华相互作用能,J; $V_{SR}$ 为空间稳定化作用能,J。

静电相互作用能 $V_E$ 为:

$$V_E = \frac{\pi \varepsilon_a R_1 R_2}{R_1 + R_2} (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2) \left[ \frac{2\psi_{01}\psi_{02}}{\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2} p + q \right] \quad (11)$$

$$p = \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right]$$

$$q = \ln[1 - \exp(-2\kappa H)]$$

范德华相互作用能 $V_W$ 为:

$$V_W = -\frac{A_{132}}{6H} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (12)$$

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (13)$$

空间稳定化作用能 $V_{SR}$ 为:

$$V_{SR} = \frac{4\pi R^2(\delta - 0.5H)}{A_p(R + \delta)} \ln \frac{2\delta}{H} \frac{KT}{H} \quad (14)$$

式中 $R_1 = 7.47 \times 10^{-6}$  m; $R_2 = 7.32 \times 10^{-6}$  m; $\psi_{01} = -0.05864$  V; $\psi_{02} = -0.05052$  V; $\varepsilon_a = 7.17 \times 10^{-10}$  F/m; $\kappa^{-1} = 9.61 \times 10^{-9}$  m; $H$ 为矿粒间相互作用距离,m; $A_{11} = 8.6 \times 10^{-20}$  J, $A_{22} = 23.2 \times 10^{-20}$  J, $A_{33} = 4.0 \times 10^{-20}$  J; $K = 1.381 \times 10^{-23}$  J; $\delta = 5.45 \times 10^{-9}$  m; $T = 293.15$  K; $A_p = 1.9 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>。

结合式(9)~(14),绘制出六偏磷酸钠作用后矿浆中微细粒钾长石和赤铁矿间的各项相互作用能如图8所示。

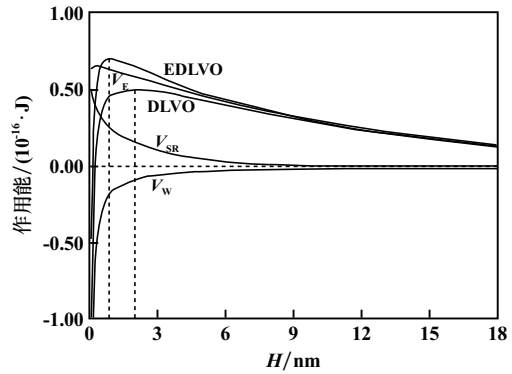


图8 六偏磷酸钠溶液中矿粒间的各项作用能

据DLVO理论,未添加六偏磷酸钠时,钾长石和赤铁矿间以静电力( $V_E$ )和范德华力( $V_W$ )为主。 $H = 0.2$  nm时矿粒间作用力表现为引力, $H = 0.2 \sim 2$  nm时矿粒间斥力随着矿粒间距减小逐渐减弱, $H = 2$  nm时“势垒”出现。

据EDLVO理论,添加六偏磷酸钠后,新引入的空间稳定化作用能 $V_{SR}$ 显著提高了矿粒达到稳定凝聚状态需要克服的势垒。另外,势垒在 $H = 0.9$  nm时出现,添加六偏磷酸钠大大缩短了矿粒出现势垒时的粒子间距离,进一步削弱矿粒间的非选择性聚团,从而提高分散体系的稳定性。

## 3 结 论

1) 沉降实验结果表明,pH=9、六偏磷酸钠用量20 mg/L时,钾长石和赤铁矿达到最佳分散效果,并且六偏磷酸钠对赤铁矿的分散效果更显著。

2) 浊度试验结果显示,随着六偏磷酸钠用量增加,矿粒间排斥力增大,矿粒团聚现象逐渐减弱,六偏磷酸钠用量 20 mg/L 时,实验浊度接近平均浊度,矿粒间仅存在微弱的团聚,分散达到最佳状态。

3) 动电位测定结果表明,六偏磷酸钠在赤铁矿表面发生了强烈的化学吸附,增大矿粒间静电斥力的同时,还减弱了颗粒间的非选择性团聚。

4) 溶液化学分析结果证明,六偏磷酸钠电离产生的  $\text{Na}_m(\text{PO}_3)_n^{m-n}$  阴离子和水解优势组分  $\text{HPO}_4^{2-}$  易于与赤铁矿表面暴露的大量金属阳离子发生化学吸附,进一步增强了矿物表面的亲水性,导致六偏磷酸钠对赤铁矿分散作用更强。

5) 扩展 DLVO 理论分析结果表明,添加六偏磷酸钠增大矿粒间势垒的同时,缩短了出现势垒时的粒子间距离,从而提高了分散体系的稳定性。

#### 参考文献:

- [1] LIN N, HAN Y, ZHOU J, et al. A low temperature molten salt process for aluminothermic reduction of silicon oxides to crystalline Si for Li-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(11):3187-3191.
- [2] 非金属矿工业手册编辑委员会. 非金属矿工业手册(上册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992.
- [3] 王 斌,张可成,何东升. 湖北某中低品位磷矿石中倍半氧化物赋

存状态研究[J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(2):32-35.

- [4] 刘 旭,缪亚兵,彭泽友,等. 河南某长石矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(5):58-62.
- [5] 刘 鸣. 醚多胺磷矿反浮选钾长石的研究[D]. 武汉:武汉理工大学资源与环境工程学院, 2018.
- [6] 艾 晶,刘崇峻,吴桂叶,等. 阴离子捕收剂在长石浮选分离中的研究进展[J]. *中国矿业*, 2019, 28(S2):314-316.
- [7] Sever, Ivana, Žmak, et al. Stabilization of Highly Concentrated Alumina Suspensions by Different Dispersants[J]. *Transactions of FAME-NA*, 2018, 42(3):61-70.
- [8] 郝小非,张成强,胡宏杰,等. 河南某钾长石矿的精选除铁研究[J]. *佛山陶瓷*, 2013, 23(8):22-24.
- [9] 石贵明,周意超,李 涛,等. 某风化钾长石细粒级综合利用研究[J]. *非金属矿*, 2018, 41(3):72-75.
- [10] 李 东,钟河东,印万忠,等. 微细粒混合磁选精矿分级——分散浮选试验研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(12):1761-1767.
- [11] 胡岳华. 矿物浮选[M]. 长沙:中南大学出版社, 2014.
- [12] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙:湖南科学技术出版社, 1988.
- [13] 刘跃龙,王林林,刘够生. 十二胺捕收剂在三种不同矿物表面吸附的分子动力学模拟[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(7):82-87.
- [14] 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.

引用本文: 舒有顺,曾海鹏,黄红军. 六偏磷酸钠对钾长石和赤铁矿的分散作用机理[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(2):61-65.

(上接第 60 页)

#### 参考文献:

- [1] 张亚明,李文超,王海军. 我国磷矿资源开发利用现状[J]. *化工矿物与加工*, 2020, 49(6):43-46.
- [2] 赵玉凤,李文超,王海军. 中国磷矿资源开发利用现状与思考[J]. *产业创新研究*, 2021(16):62-63.
- [3] 杨稳权,张 华,何海涛,等. 磷矿浮选药剂研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2021, 50(11):29-36.
- [4] 石 波,徐 伟,田 言,等. WF-04 反浮选贵州某钙镁质磷矿及作用机理研究[J]. *化工矿物与加工*, 2021, 50(10):10-13.
- [5] 贫细杂难选胶磷矿资源化利用关键技术[N]. *中国矿业报*, 2021-09-03(002).
- [6] 王举亮,胡 兴. 湿法磷酸用磷矿石主要杂质危害及选别方法[J]. *化工矿物与加工*, 2020, 49(4):32-33.
- [7] 张佳丽,张如意,谌伦建. 现代测试技术在矿物加工学科中的应用[J]. *洁净煤技术*, 2004, 10(1):11-15.
- [8] KOU J, TAO D, XU G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 95(1-4):1-9.

- [9] 张汉泉,许 鑫,肖林波,等. 油酸钠在细粒白云石表面吸附特性研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(2):33-38.
- [10] 朱一民,陈 通,闫 啸,等. 新型磷灰石常温捕收剂的浮选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(6):39-43.
- [11] 许鹏云,李 晶,陈 洲,等. 红外光谱分析技术在浮选过程中的应用研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(8):2389-2396.
- [12] YANG B, HUANG P, SONG S, et al. Hydrophobic Agglomeration of Apatite Fines Induced by Sodium Oleate in Aqueous Solutions[J]. *Results in Physics*, 2018, 9:970-977.
- [13] Sis H. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(9):839-848.
- [14] Mielczarski J A, Cases J M, Bouquet E, et al. Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution. 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies[J]. *Langmuir*, 1993, 9(9):3357-3370.

引用本文: 梁 群,徐 伟,田 言,等. 正浮选捕收剂 SGC-01 的浮选性能及其吸附行为研究[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(2):57-60.