

细粒菱铁矿、石英和赤铁矿吸附团聚的机理

赵瑞超¹, 韩跃新¹, 杨光², 李艳军¹

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 鞍山钢铁集团公司东鞍山烧结厂, 辽宁鞍山 114001)

摘 要: 含菱铁矿难选铁矿石在磨矿作业过程中, 菱铁矿极易泥化, 并大量吸附在脉石和有用矿物的表面上, 恶化了后续选别作业。为了查明微细粒菱铁矿、石英和赤铁矿在矿浆中吸附团聚的本质及规律, 利用 DLVO 理论探讨了微细粒菱铁矿与粗粒石英、微细粒菱铁矿与赤铁矿及细粒菱铁矿之间的作用机理。计算结果表明: 微细粒菱铁矿容易吸附罩盖在粗粒石英和赤铁矿表面, 微细粒菱铁矿和微细粒赤铁矿相互作用发生团聚现象, 而微细粒菱铁矿之间不发生吸附团聚现象。

关键词: 微细粒菱铁矿; 石英; 赤铁矿; 吸附团聚; DLVO 理论

中图分类号: TD 913 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)04-0596-05

Mechanism of Adsorption and Aggregation of Fine Siderite, Quartz and Hematite

ZHAO Rui-chao¹, HAN Yue-xin¹, YANG Guang², LI Yan-jun¹

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Donganshan Sintering Plant, Anshan Iron & Steel Group Corporation, Anshan 114001, China. Corresponding author: ZHAO Rui-chao, E-mail: wszrc7@126.com)

Abstract: In the grinding process of refractory iron ore containing siderite, the siderite is very easy to be slimed. A large number of fine siderite particles were adsorbed on the surface of gangue and useful minerals, which seriously deteriorates the following processing. In order to find out the essence and rules of adsorption and aggregation among the fine siderite, quartz and hematite in pulp, DLVO theory was applied to study the interaction mechanism between the fine siderite particle and the coarse quartz particle, the fine siderite particle and hematite particle, the fine siderite particles, etc. The calculating results showed that the fine siderite particles are easily adsorbed on the surface of coarse quartz particles and hematite particles. The agglomeration phenomenon occurs between fine siderite particles and fine hematite particles, and doesn't occur between the fine siderite particles.

Key words: fine siderite; quartz; hematite; adsorption and aggregation; DLVO theory

随着我国铁矿石需求量的不断增长, 难选铁矿石的开发利用也日趋受到重视, 但受到技术条件、成本和环境等客观因素的制约, 难选铁矿石资源并没有得到充分的回收利用^[1-4]。含碳酸盐(菱铁矿)铁矿石作为难选铁矿石的一种, 在我国的储量相当可观, 该铁矿石的成分复杂, 具有铁矿物嵌布粒度不均等特点。在磨矿工艺阶段, 由于菱铁矿的机械强度小, 很容易泥化, 产生的微细粒矿物容易互凝团聚、夹杂及在粗颗粒矿物上发生吸附

罩盖等现象, 不仅恶化了后续的选择环境, 严重降低了精矿的品质, 而且微细粒的铁矿资源也不能有效回收。目前对于这种现象产生的机理及原因, 很少有人进行详尽的理论探索和研究^[5-6]。

本文利用胶体与表面化学中经典的 DLVO 理论计算分析颗粒在水溶液中的相互作用机理, 研究石英与微细粒菱铁矿、赤铁矿与微细粒菱铁矿及微细粒菱铁矿之间的团聚和吸附罩盖产生的原因。

收稿日期: 2014-03-26

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAB14B00)。

作者简介: 赵瑞超(1980-), 男, 河南新乡人, 东北大学博士研究生; 韩跃新(1961-), 男, 内蒙古赤峰人, 东北大学教授, 博士生导师。

1 颗粒在水溶液中的相互作用

一般来说,群体颗粒在水溶液中一般表现为分散和团聚两种最基本的形式,这两种形式产生的机理是颗粒间的相互作用能.人们在研究矿物分选过程中发现,除了范德华作用能和静电作用能(DLVO理论)之外,矿物颗粒之间还存在各种其他的作用能,例如:疏水颗粒之间的疏水作用能、亲水颗粒之间的水化作用排斥能及大分子化合物产生的空间稳定化作用能等,即扩展 DLVO 理论.扩展 DLVO 理论是在经典 DLVO 理论即范德华作用能和静电作用能的基础上,加上其他相互作用项,即粒子间的相互作用总能量^[7-8]. DLVO 和扩展 DLVO 理论公式分别为

$$V_d = V_w + V_{el}, \quad (1)$$

$$V_{sd} = V_w + V_{el} + V_{hr} + V_{ha} + V_{sr}. \quad (2)$$

式中: V_d 为 DLVO 理论总作用能; V_{sd} 为扩展 DLVO 理论总作用能; V_w 为范德华作用能; V_{el} 为静电作用能; V_{hr} 为水化相互作用排斥能; V_{ha} 为疏水相互作用吸引能; V_{sr} 为空间稳定化作用能; V_{ma} 为磁吸引能.

本文主要考虑在磨矿工艺矿浆中颗粒之间的相互作用,假设该理想环境是在 pH = 7 的中性水溶液中,没有考虑溶液中离子、无机盐和大分子等物质对颗粒相互之间作用的影响,因此可以用 DLVO 理论来进行分析探讨^[9].另外,微细粒矿物颗粒相互作用时,为方便计算,认为微细粒矿物近似球形,且半径相等.

1.1 范德华作用能

范德华能存在于所有的物质之间,是物质之间存在的一种最重要的作用力^[7-10].

1) 一般认为半径分别为 R_1 和 R_2 的两个颗粒,颗粒间的相互作用的范德华作用能为

$$V_w = -\frac{AR_1R_2}{6H(R_1+R_2)}, \quad (3)$$

当 $R_1 = R_2 = R$ 时,式(3)变为

$$V_w = -\frac{AR}{12H}. \quad (4)$$

式中: V_w 为单位面积上范德华相互作用能, N/m^2 ; H 为两颗粒间的距离, m .

2) 半径为 R 的球和无限厚的厚板,即假设 $R_1 = R$, $R_2 \rightarrow \infty$ 时,其范德华相互作用能的表达式(3)可近似写为

$$V_w = -\frac{AR}{6H}. \quad (5)$$

式(3)~式(5)中的 A 为颗粒在真空中的 Hamaker 常数, J . 颗粒 1 和颗粒 2 在介质 3 中的相互作用的 Hamaker 常数可以近似表示为

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}). \quad (6)$$

2 个相同的颗粒 1, 在介质 3 中相互作用的 Hamaker 常数可以近似写为

$$A_{131} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}). \quad (7)$$

本文所涉及到的主要矿物石英、赤铁矿、菱铁矿及介质水在真空中的 Hamaker 常数分别为 A_{11} (石英) = $5 \times 10^{-20} J$, A_{22} (赤铁矿) = $23.3 \times 10^{-20} J$, A_{33} (菱铁矿) = $6.5 \times 10^{-20} J$, A_{44} (介质水) = $3.7 \times 10^{-20} J$ ^[7,11].

根据上述各矿物在真空中的 Hamaker 常数可以通过式(6)和(7)计算得到石英、赤铁矿和菱铁矿颗粒在介质水中相互作用的 Hamaker 常数: A_{143} (石英-菱铁矿) = $0.2 \times 10^{-20} J$, A_{243} (赤铁矿-菱铁矿) = $1.8 \times 10^{-20} J$, A_{343} (菱铁矿-菱铁矿) = $0.6 \times 10^{-20} J$.

1.2 静电作用能

通常颗粒在分散的介质中相互靠近,当双电层开始接触重叠时,颗粒之间发生静电作用.

1) 相同物理化学性质颗粒之间的静电作用.由于颗粒表面带有相同性质的电荷,因此发生排斥作用,对于半径分别为 R_1, R_2 球形颗粒的静电排斥能可以表示为^[9-10]

$$V_{el} = \frac{128\pi nkT\gamma^2}{\kappa^2} \left(\frac{R_1R_2}{R_1+R_2} \right) e^{-\kappa H}, \quad (8)$$

当 $R_1 = R_2 = R$ 时,式(8)为

$$V_{el} = \frac{64\pi nRkT\gamma^2}{\kappa^2} e^{-\kappa H}, \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right) + 1}.$$

对于低电位表面, $\varphi_0 < 25$ mV, 且 $\kappa R_1 > 10$, $\kappa R_2 > 10$, 则式(9)可简化为^[6-8]

$$V_{el} = 2\pi\epsilon_a R\varphi_0^2 \ln[1 + e^{-\kappa H}]. \quad (10)$$

式中: κ 为 Debye 长度的倒数, m^{-1} ; H 为颗粒间的距离, m ; k 为 Boltzmann 常数, $1.38 \times 10^{-23} J/K$; T 为绝对温度, K ; n 为溶液中电解质的浓度, mol/m^3 ; z 为溶液中离子价数; ϵ_a 为分散介质的绝对电解质常数; φ_0 为颗粒的表面电位, V .

2) 不同物理化学性质颗粒间的静电作用.不同物理化学性质颗粒之间的静电作用能计算相当复杂,由于颗粒的表面电位大小不同,而且所带的电荷有可能是同号也有可能是异号.当电位恒定时,半径

为 R_1 和 R_2 的不同的颗粒间的作用能可表示为^[7-9]

$$V_{el} = \frac{\pi \varepsilon_a R_1 R_2}{R_1 + R_2} (\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2) \times \left(\frac{2\varphi_{01}\varphi_{02}}{\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2} \times \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} + \ln(1 - e^{-\kappa H}) \right), \quad (11)$$

半径 $R_1 = R$ 的球型颗粒和 $R_2 \rightarrow \infty$ 无限大的厚板颗粒之间的静电作用能为

$$V_{el} = \pi \varepsilon_a R (\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2) \times \left(\frac{2\varphi_{01}\varphi_{02}}{\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2} \times \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} + \ln(1 - e^{-\kappa H}) \right). \quad (12)$$

本论文中颗粒的分散介质为水,且水溶液 pH=7,查相关资料可得^[7,11]: $\varepsilon_a = 6.95 \times 10^{-10}$, 假设 $T = 298\text{K}$, 溶液是 1:1 型电解质溶液, 溶液中离子浓度为 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\kappa = 0.104 \text{nm}^{-1}$, φ_{01} 和 φ_{02} 分别为两种矿物的表面电位, 单位是 V. 一般在计算中主要矿物颗粒的表面电位 φ_0 可用矿物在水溶液中的动电位来代替.

2 含菱铁矿难选铁矿石颗粒间的相互作用能

2.1 石英-菱铁矿颗粒之间的作用能

石英在磨矿过程中不易被磨细,因此这里只考虑粗颗粒石英和微细粒菱铁矿之间的作用关系. 当粗颗粒石英的尺寸远远大于微细粒菱铁矿的尺寸时,颗粒之间的作用能可由式(5),式(12)代入式(1)得

$$V_d = -\frac{AR}{6H} + \pi \varepsilon_a R (\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2) \times \left(\frac{2\varphi_{01}\varphi_{02}}{\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2} \times \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} + \ln(1 - e^{-\kappa H}) \right). \quad (13)$$

式中, $A = A_{143} = 0.2 \times 10^{-20}$. 取石英 $\varphi_{01} \approx -43 \text{mV}$, 菱铁矿 $\varphi_{02} \approx -10 \text{mV}$, $\varepsilon_a = 6.95 \times 10^{-10}$, $\kappa = 0.104 \text{nm}^{-1}$, 计算结果见图 1 和图 2.

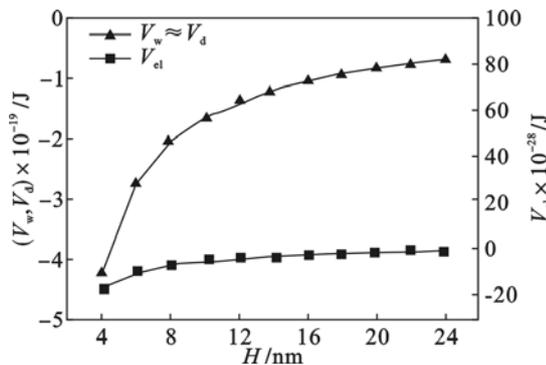


图 1 10 μm 菱铁矿与粗颗粒石英相互作用能与距离 H 的关系
Fig. 1 Interaction potentials of 10 μm siderite and coarse quartz as function of distance H

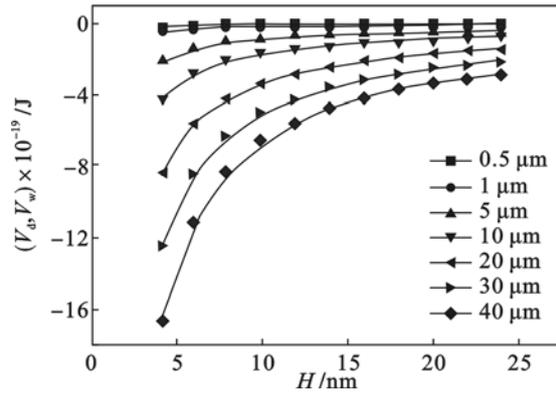


图 2 粒菱铁矿与粗颗粒石英颗粒相互作用能与距离 H 的关系
Fig. 2 Interaction potentials of siderite and coarse quartz as function of distance H

由图 1 可见, V_w 起主要作用, 约等于总作用能 $V_d \approx V_w < 0$. 粗粒石英颗粒和 10 μm 微粒菱铁矿相互作用后, 总能量降低, 表现为吸引力.

图 2 表明, 不同粒级的菱铁矿与粗颗粒石英的作用能 V_d 都小于零, 都表现为吸引力. 因此, 微细粒菱铁矿与粗颗粒石英在矿浆溶液中相互作用时, 微细粒菱铁矿会吸附罩盖在粗颗粒的石英表面.

2.2 赤铁矿-菱铁矿颗粒之间的作用能

赤铁矿是中等硬度的矿物, 在球磨的物料中既有粗颗粒赤铁矿也有微细颗粒赤铁矿, 本论文不仅考虑粗颗粒赤铁矿和微细粒菱铁矿之间, 也考虑微细粒赤铁矿和微细粒菱铁矿颗粒之间的相互作用关系.

1) 粗颗粒赤铁矿和微细粒菱铁矿之间相互作用能. 粗颗粒赤铁矿和微细粒菱铁矿之间相互作用能关系也可用式(13)计算, 其中 $A = A_{243} = 1.8 \times 10^{-20}$, 赤铁矿 $\varphi_{01} \approx -26 \text{mV}$, 菱铁矿 $\varphi_{02} \approx -10 \text{mV}$, $\varepsilon_a = 6.95 \times 10^{-10}$, $\kappa = 0.104 \text{nm}^{-1}$, 计算结果见图 3 和图 4.

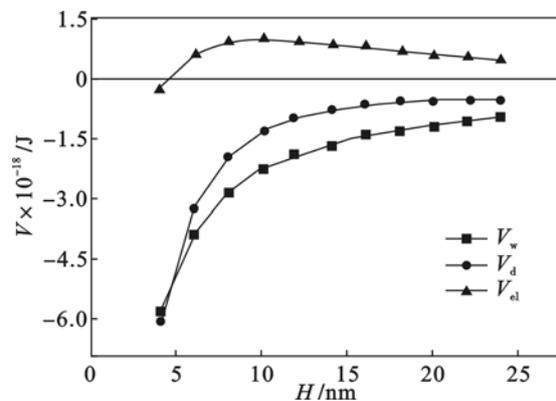


图 3 10 μm 菱铁矿颗粒与粗颗粒赤铁矿相互作用能与距离 H 的关系
Fig. 3 Interaction potentials of 10 μm siderite and coarse hematite as function of distance H

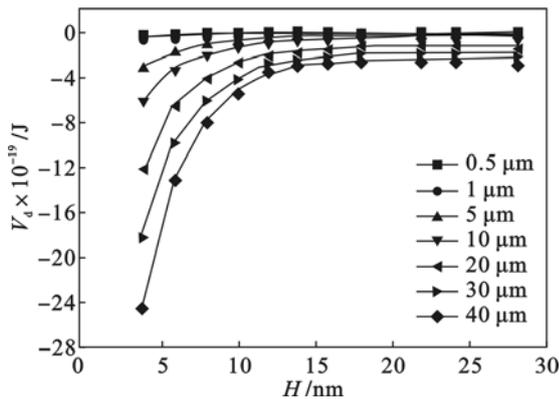


图 4 微细粒菱铁矿与粗颗粒赤铁矿相互作用能与距离 H 的关系

Fig. 4 Interaction potentials of fine siderite and coarse hematite as function of distance H

由图 3 可知, $10 \mu\text{m}$ 的菱铁矿颗粒与粗颗粒赤铁矿之间相互作用后, V_d 小于零, 表现为吸引力. V_{el} 在较近的距离 (小于 4 nm) 时, 为负值, 微细粒菱铁矿颗粒与粗颗粒赤铁矿相互作用为静电吸引力; 而当 H 达到 5 nm 时, $V_{el} > 0$, 相互作用为静电斥力; 当 H 增加到 $8 \sim 10 \text{ nm}$ 时, V_{el} 值最大, 在这个距离范围内, 微细粒菱铁矿颗粒与粗颗粒赤铁矿作用存在一个静电斥力能垒; 当距离进一步增大时, V_{el} 又开始降低, 逐渐接近于零, 但 V_{el} 仍大于零, 相互作用表现为斥力. 通过对不同物理化学性质的物质相互作用的静电能分析可知, 即使带相同电荷, 当作用距离 H 适当时, 静电作用能也有可能小于零, 表现为吸引力. 整体来看, 在中性的水溶液中, $10 \mu\text{m}$ 的菱铁矿颗粒与粗颗粒赤铁矿相互作用能仍表现为吸引力.

图 4 表明, 不同粒级的菱铁矿与粗颗粒赤铁矿的作用能 V_d 都小于零, 表现为吸引力. 这也证明了在许多选矿作业流程中, 很容易发现微细粒菱铁矿颗粒吸附罩盖在粗颗粒的赤铁矿表面. 但由于颗粒增大到一定程度时 (大于 $40 \mu\text{m}$), 质量力占主导时, 在流动的液体中, 颗粒之间的吸附现象会大大减弱^[10].

2) 微细粒赤铁矿和微细粒菱铁矿之间的相互作用能. 在磨矿过程中也有一部分微细粒赤铁矿的产生, 与菱铁矿微细粒产生相互影响, 因此有必要对其进行研究探讨. 总作用能的计算式为

$$V_d = -\frac{AR}{12H} + \frac{\pi\epsilon_a R}{2}(\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2) \times \left(\frac{2\varphi_{01}\varphi_{02}}{\varphi_{01}^2 + \varphi_{02}^2} \times \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} + \ln(1 - e^{-\kappa H}) \right). \quad (14)$$

其中, $A = A_{243} = 1.8 \times 10^{-20}$, 赤铁矿 $\varphi_{01} \approx -26 \text{ mV}$, 菱铁矿 $\varphi_{02} \approx -10 \text{ mV}$, $\epsilon_a = 6.95 \times$

10^{-10} , $\kappa = 0.104 \text{ nm}^{-1}$, 计算结果见图 5 和图 6.

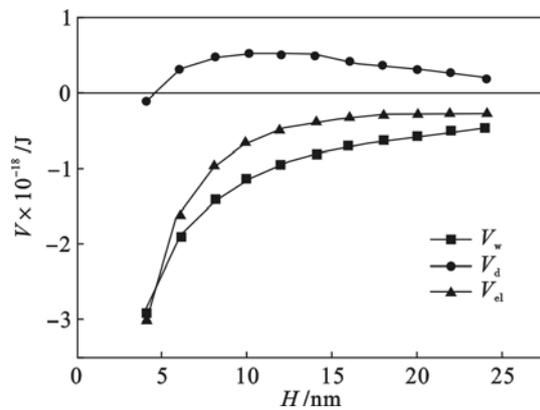


图 5 $10 \mu\text{m}$ 的菱铁矿与 $10 \mu\text{m}$ 的赤铁矿的相互作用能与距离 H 的关系

Fig. 5 Interaction potentials of $10 \mu\text{m}$ siderite and $10 \mu\text{m}$ hematite as function of distance H

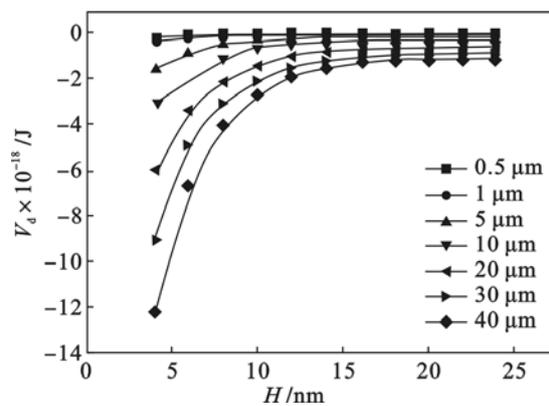


图 6 菱铁矿和赤铁矿的相互作用能与距离 H 的关系

Fig. 6 Interaction potentials of siderite and hematite as function of distance H

微细粒赤铁矿与微细粒菱铁矿之间的作用能与微细粒菱铁矿和粗颗粒赤铁矿的作用能基本相同. 由图 5 得出, $10 \mu\text{m}$ 微细粒的赤铁矿和 $10 \mu\text{m}$ 菱铁矿之间的 V_w 和 V_d 都小于零, V_w 占主导, 即 $V_d \approx V_w$, 颗粒间仍表现为吸引力; 而 V_{el} 在颗粒间距离为 $8 \sim 10 \text{ nm}$ 时存在一个静电能垒, 此时的 V_{el} 值最大, 且 $V_{el} > 0$, 颗粒间的静电斥力也最大. 由图 6 可知, 赤铁矿和菱铁矿颗粒间的作用力不仅与两个颗粒间的距离有关, 而且与颗粒的大小也有关系. 微细粒赤铁矿和微细粒菱铁矿之间相互作用时, 容易产生团聚絮凝现象, 这也与许多文献的实验结果一致^[6].

2.3 微细粒菱铁矿颗粒之间的作用能

菱铁矿在破碎球磨以后的物料中大都以微细粒矿物存在. 假设两个微细粒菱铁矿的半径相等, 即 $R_1 = R_2 = R$, 微细粒菱铁矿之间相互作用能关系为

$$V_d = -\frac{AR}{12H} + 2\pi\epsilon_a R\phi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) \quad (15)$$

其中 $A = A_{343} = 0.6 \times 10^{-20}$, 菱铁矿 $\phi_0 \approx -10 \text{ mV}$, $\epsilon_a = 6.95 \times 10^{-10}$, $\kappa = 0.104 \text{ nm}^{-1}$, 计算结果见图 7 和图 8.

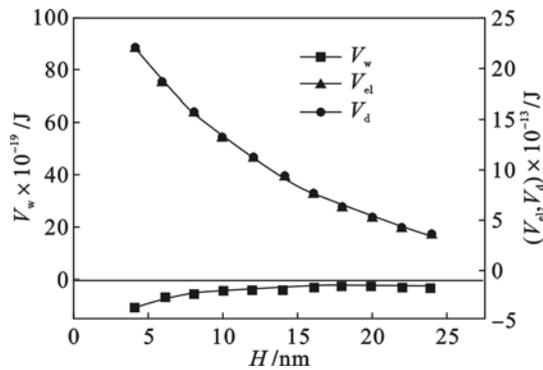


图 7 10 μm 菱铁矿颗粒的相互作用能与距离 H 的关系
Fig. 7 Interaction potentials of 10 μm siderites as function of distance H

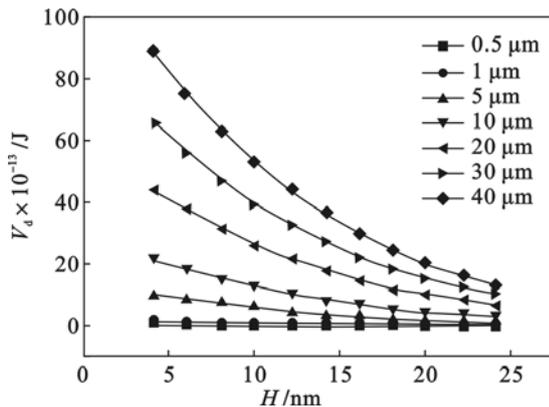


图 8 菱铁矿颗粒相互作用能与距离 H 的关系
Fig. 8 Interaction potentials of siderites as function of distance H

由图 7 和图 8 可知: V_{el} 远大于 V_w , 总作用能 $V_d \approx V_{el} > 0$, 表现为斥力, 10 μm 的微细粒菱铁矿之间在水溶液中不易团聚; 不同粒级的菱铁矿颗粒水溶液中总的相互作用能 V_d 都大于零, 颗粒相互作用后能量升高, 表现为斥力. 因此, 没有其他因素的影响, 矿浆中一般不会出现菱铁矿微粒团聚现象.

3 结 论

1) 微细粒菱铁矿与粗粒石英相互作用时, V_w 为主导, 且 V_d 小于零, 表现为吸引力, 很容易吸附罩盖在粗粒石英表面.

2) 微细粒菱铁矿与粗粒赤铁矿或者微细粒菱铁矿与微细粒赤铁矿相互相互作用时, 仍是 V_w 为主导, 且 V_d 小于零, 表现为吸引力. 微细粒菱铁矿容易吸附罩盖在粗颗粒赤铁矿表面, 或者微细粒菱铁矿和微细粒赤铁矿相互团聚在一起.

3) 微细粒菱铁矿颗粒之间相互作用时, V_{el} 能远远高于 V_d , 并且 $V_{el} > 0$, $V_d \approx V_{el} > 0$, 表现为斥力, 因此微细粒菱铁矿颗粒之间不会发生团聚现象.

参考文献:

- [1] 田嘉印, 刘保平, 陈占金, 等. 我国红铁矿高效节能技术及设备评述[J]. 金属矿山, 2005(9): 4-10.
(Tian Jia-yin, Liu Bao-ping, Chen Zhan-jin. Review of China's high-efficiency energy-saving technology and equipment for beneficiation of red iron ores[J]. *Metal Mine*, 2005(9): 4-10.)
- [2] 张泾生, 余永富, 麦笑宇. 我国黑色冶金矿山的选矿技术进步[J]. 金属矿山, 2000(4): 8-15.
(Zhang Jing-sheng, Yu Yong-fu, Mai Xiao-yu. Advance in China's mineral processing technology of ferrous metal mines[J]. *Metal Mine*, 2000(4): 8-15.)
- [3] 韩跃新, 袁致涛, 李艳军, 等. 我国金属矿山选矿技术进展及发展方向[J]. 金属矿山, 2006(1): 34-40.
(Han Yue-xin, Yuan Zhi-tao, Li Yan-jun, et al. Advances in mineral processing technology of China metallic mine and its development orientation[J]. *Metal Mine*, 2006(1): 34-40.)
- [4] Yu Y F, Chen W. Application of flash magnetizing roasting technique in beneficiation of siderite and limonite [C] // International Symposium on Project Management. Jiangsu, 2011: 54-17.
- [5] Miettinen T, Ralston J. The limits of fine particle flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(5): 420-437.
- [6] Song S X, Lu S C. Hydrophobic flocculation of fine hematite, siderite, and rhodochrosite particles in aqueous solution original research article [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 166(1): 35-42.
- [7] Van Oss C J, Giese R F. DLVO and non-DLVO interactions in hectorite [J]. *Mining Engineering*, 1984, 36: 1177-1181.
- [8] Petsev D N, Denkov N D, Kralchevsky P A. DLVO and non-DLVO surface forces and interactions in colloidal dispersions [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1997, 18(6/7): 647-652.
- [9] Myers D. Surfaces, interfaces and colloids [M]. New York: Wiley, 1999.
- [10] Morrison S R. The chemical physics of surfaces [M]. New York: Plenum Press, 1997.
- [11] Hiemenz P C. Principles of colloid and surface forces chemistry [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1997.