溶液环境对高岭石分散行为的影响*

刘杰[1,2]，曹亦俊[2]，李晓恒[1,2]，孙利青[1,2]，孙丽娟[1,2]
(1. 中国矿业大学 化工学院，江苏 徐州 221116；2. 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心，江苏 徐州 221116)

摘　要：采用沉降试验研究高岭石在不同pH及钙镁离子浓度下的分散行为，并结合Zeta电位分析及EDLVO理论计算进一步研究了高岭石颗粒间的相互作用。试验结果表明，pH的升高可促进高岭石的分散，而钙镁离子的加入可促进高岭石的凝聚；结合Zeta电位结果可知，pH的升高会降低表面电位，而钙镁离子加入会使表面电位升高。电位绝对值越大，颗粒间排斥力越大，易于分散。碱性条件下钙镁离子在矿物表面形成氢氧化物沉淀，导致高岭石表面的Zeta电位升高，破坏悬浮液的稳定性。EDLVO理论计算结果与沉降试验和Zeta电位试验的结果一致，可以对高岭石的分散行为进行理论解释。

关键词：高岭石；钙镁离子；分散；EDLVO
中图分类号：TD973+.2　**文献标识码**：B　**文章编号**：1001－0076(2017)04－0035－05
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2017.04.008

Effect of Solution Environments on Dispersion Behavior of Kaolinite

LIU Jie[1,2], *CAO Yijun*[2], *LI Xiaoheng*[1,2], *SUN Liqing*[1,2], *SUN Lijan*[1,2]
(1. China University of Mining and Technology, Xuzho u 221116, China; 2. National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, Xuzhou 221116, China)

A bstract: To study the effect of solution pH, calcium and magnesium ions on dispersion of kaolinite, sedimentation test, zeta potential measurement and EDLVO theory calculation were adopted to explain the interaction between kaolinite particles. The results showed that pH increase promoted kaolinite dispersion, but the addition of calcium and magnesium ions accelerated the kaolinite agglomeration. Zeta potential analysis indicated that surface potential of kaolinite decreased with the solution pH increase. While the addition of calcium and magnesium ions could increase its surface potential. Electrostatic repulsion was proportional to the absolute value of zeta potential. Meanwhile, a strong electrostatic repulsion benefited the dispersion behavior of kaolinite. In alkaline medium, calcium and magnesium ions generated hydroxide precipitation on the kaolinite surface, increasing the zeta potential of kaolinite surface and thus destroying the stability of suspension. The results of EDLVO theory calculations were consistent with the results of sedimentation tests and zeta potential measurements, which could give theoretical explanations to the dispersion of kaolinite.

Key words: kaolinite; calcium and magnesium ions; dispersion; EDLVO

* **收稿日期**：2017－04－19
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51574240)
万方数据
作者简介：刘杰(1994－)，男，安徽寿县人，硕士研究生，主要研究方向为金属矿选矿。

引 言

高岭石属于黏土矿物,化学组成为 $Al_4[Si_4O_{10}]\cdot(OH)_8$,属三斜晶系的层状硅酸盐矿物。高岭石在浮选环境中极易泥化成微细及超微细颗粒,且其表面带有稳定的负电荷,在自然条件下极难沉降。根据 DLVO 理论可知,高岭石表面 Zeta 电位存在是其稳定存在难以沉降的主要原因[1]。研究发现,加入金属阳离子(Ca^{2+},Mg^{2+},Al^{3+},Fe^{3+} 等)可以压缩黏土颗粒表面的双电层,并减少颗粒表面的负电性,使黏土颗粒易凝聚。

国内外学者对高岭石分散特性进行了较为全面的研究,F. Andreola[2] 以六偏磷酸钠为分散剂,研究钙离子对高岭石分散的影响,发现钙离子主要通过压缩高岭石的双电层和消耗分散剂两种方式减弱高岭石的分散作用;孙大翔[3] 等采用沉降试验究了钙离子对一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶腊石单矿物分散性能的影响,结果表明碱性条件下钙离子对矿物分散性影响较大;张明青[4] 等利用 EDLVO 理论对高岭石间的相互作用进行计算表明,自然条件下的高岭石始终保持分散状态;张明青等[5] 证明了黏土表面的 $Ca(OH)_2$ 沉淀可以使颗粒间形成的非选择性静电桥进而影响分散和浮选效果。虽然钙镁离子在浮选中的离子浓度不高,但其来源广泛可以以不同的形式存在,极大地影响了矿物的表面物理化学性质、吸附特性和分散行为。

本文在已有工作基础上,针对性的考察了 pH 值和钙镁离子浓度对高岭石分散行为的影响,并利用 Zeta 电位及 EDLVO 理论对高岭石的分散特性进行了理论分析,对理解高岭石在不同溶液环境下的凝聚分散行为及高岭石的分选具有现实意义。

1 试 验

1.1 试验材料及仪器

高岭石纯矿物取自河北灵寿,取纯度较高的矿样 1 kg,利用锤碎和湿式搅拌磨将其磨至 0.074 mm 以下,同时配置 $CaCl_2$、$MgCl_2$ 溶液各 0.1 mol/L,pH 调整剂 HCl/NaOH 分别标记待用。

试验用到的主要设备有套筛、具塞量筒(250 mL)、虹吸管、精密 pH 计、电子天平、Zeta 电位分析仪(Zeta PALS (Brookhaven, USA))、浊度计(2100 N turbidimeter (HACH, America))。

万方数据

1.2 试验方法

1.2.1 沉降试验

向去离子水中加入 pH 值调整剂,配制 pH 分别为 2、5、8、10、12 的水溶液,再选择性加入一定浓度钙镁离子。称取制备好的高岭石 12.5 g,取干净 250 mL 具塞量筒,将称量好的矿物缓慢倒入具塞量筒中,并且加入少量的配制好的水溶液,上下倒置,直至矿物全部润湿并分散在水中为止,继续加水溶液至 250 mL。

将蛇形日光灯放在具塞量筒附近,以观察澄清界面的形成和下降情况。将具塞量筒上下翻转 5 次,速度以每次翻转时气泡上升完毕为止。各组试验翻转次数、力度和时间基本一致。当翻转结束时,迅速将量筒立于日光灯前,并立即开始计时。澄清界面每下降 0.5 ~1 cm,记录沉降时间,开始时沉降速度较快,以 1 cm 为记录时间间隔,待澄清液界面接近压缩区的时,再以 0.5 cm 记录时间间隔,直到沉淀物的体积不发生变化为止。沉降结束后,用浊度计测量的上清液浊度。

1.2.2 Zeta 电位分析

首先称取 50 mg 高岭石样品,用 pH 调整剂和去离子水配制不同 pH 水溶液。先加入 50 mL 不同 pH 水溶液溶解高岭石样品,再加入 0.1 mol/L 的钙镁离子,用磁力搅拌器搅拌 10 min,自由沉降 6 h。待高岭石沉降完全后。取沉降后的上清液进行 Zeta 电位测试。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 下的高岭石分散试验

不添加离子条件下,不同 pH 对高岭石分散的影响如图 1 所示,高岭石颗粒的沉降速度随着 pH 的增大先升高后降低,在 pH = 10 时又呈现出升高的趋势。在 pH = 2 时,高岭石上清液浊度最低,固体含量最少。随着 pH 值的增加,高岭石的上清液浊度不断增大,悬浮液的稳定性也随之增强。pH 值的增加会降低高岭石表面电位,静电排斥力增大,增强了高岭石的分散行为。

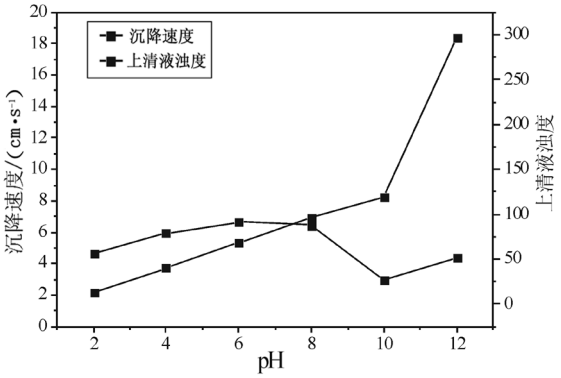

图 1　pH 对高岭石沉降速度和浊度的影响

2.2　离子浓度对高岭石分散的影响

在不同 pH 条件下,对高岭石在不同浓度下的钙镁离子的分散行为进行了探索,试验结果如图 2、图 3 所示。在离子浓度一定的条件下,高岭石的沉降速度随 pH 值的增加表现出先增加后降低,在 pH 大于 8 后,又呈现出增加的趋势。钙镁离子浓度为 0.01 mol/L,沉降速度最快,可以发现离子浓度的增加降低了高岭石的沉降速度。

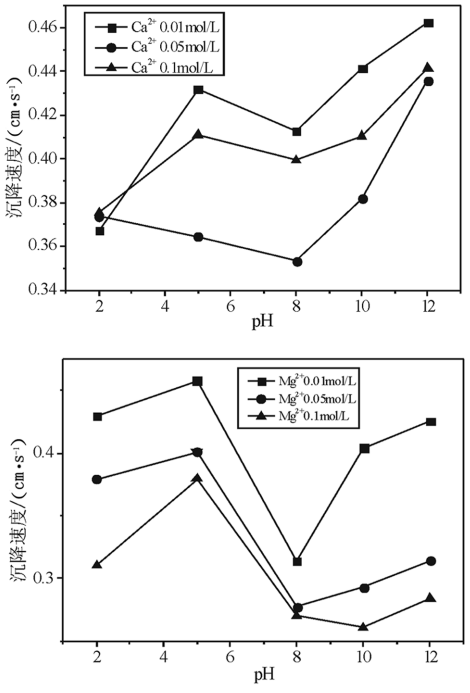

图 2　不同 pH 条件下 Ca^{2+}(上)、Mg^{2+}(下)浓度对高岭石分散的影响

在钙离子存在条件下,随着 pH 的增加,高岭石上清液浊度先降低,在 pH = 8 会有上升的趋势;而在镁离子的存在条件下,随着 pH 的增加,高岭石上

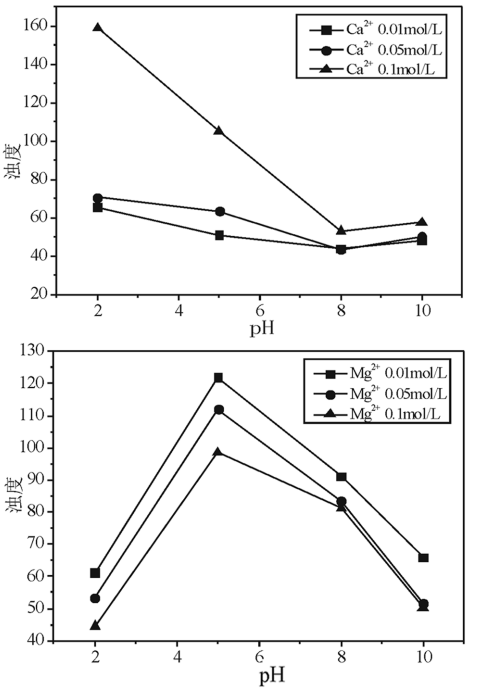

图 3　不同 pH 条件下 Ca^{2+}(上)、Mg^{2+}(下)对上清液浊度的影响

清液浊度先升高后降低,拐点的位置出现在 pH = 5 时。在钙离子浓度为 0.01 mol/L,镁离子浓度为 0.1 mol/L的条件下,上清液浊度最低,固体含量最少。由此可以确定,钙离子浓度的增加会提高高岭石上清液的浊度,而镁离子则相反。

2.3　Zeta 电位试验

钙镁离子浓度分别为 0.1 mol/L 和不加离子条件下,高岭石的 Zeta 电位随着 pH 的变化情况如图 4 所示。不加钙镁离子时,高岭石的 Zeta 电位随着 pH 的增大而不断降低,增强了高岭石表面的静电排斥力,进而加速沉降,说明高岭石悬浮液在酸性条件下稳定性较差[6],这与前面的分散试验结果一致。

钙离子浓度为 0.1 mol/L 时,高岭石的 Zeta 电位随着 pH 的增大先降低后升高,在 pH 为 10 时,Zeta 电位最小。镁离子浓度为 0.1 mol/L 时,高岭石 Zeta 电位的变化规律与加入钙离子一致,在 pH 为 8 时,Zeta 电位最小。随着 pH 值的升高,钙镁离子以沉淀的形式吸附在高岭石颗粒表面[3],其对 Mg^{2+}、Ca^{2+} 的吸附量也随之增加 ,高岭石 Zeta 电位的变化与其表面钙镁离子的吸附量有关[7]。

高岭石的零电点在 2 ~ 3 之间。在 pH < 5 时,随着 pH 的增加,颗粒间的 Zeta 电位降低,高岭石表

万方数据

面的静电排斥力降低,沉降速度增加;在 pH >5 时,颗粒间的 Zeta 电位为负值,pH 的增加会增强高岭石表面的静电排斥力,沉降速度降低;碱性条件下钙镁离子会在高岭石表面形成氢氧化物沉淀,加速高岭石的沉降。

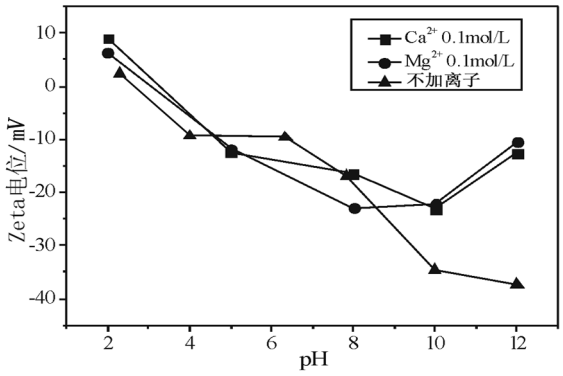

图 4 不同 pH 条件下高岭石 Zeta 电位的变化情况

2.4 高岭石颗粒之间的相互作用

EDLVO 理论[8]认为,高岭石颗粒间的相互作用主要包括:DLVO 相互作用和 AB—非 DLVO 相互作用。DLVO 相互作用包括胶体颗粒间的静电作用能和范德华氏作用能,作用于短程距离(< 5 nm);AB—非 DLVO 相互作用能比静电作用能和范德华氏作用能 2 个数量级以上,起主导作用,作用于长程距离(>10 nm)。一般假设小于 20 μm 的矿物微粒为球形粒子,颗粒间的各种作用能计算[9]如下:

(1)范德华氏作用能 V_F

$$V_F = \frac{A_{131}R}{12H} \tag{1}$$

式中 H—界面力作用距离,m;

A_{131}—颗粒在介质中的有效 Hamarker 常数。

$$A_{131} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)^2 \tag{2}$$

式中 A_{11}—颗粒本身在真空中的 Hamarker 常数,$A_{11} = 8.49 \times 10^{-20}$,J;

A_{33}—介质本身在真空中的 Hamarker 常数,$A_{33} = 4.84 \times 10^{-20}$,J。

(2)静电作用能 V_E

$$V_E = \frac{1}{2}\varepsilon R\Phi^2 \ln(1 + \exp(-kH)) \tag{3}$$

式中 V_E 为颗粒间双电层排斥作用势能,J;

Φ_0—为颗粒表面电位,通常可用 ζ 电位代替,V;

k—为 Debye 常数,其倒数为双电层厚度,4.73×10^7 m^{-1};

ε—为溶液的介电常数,F/m,可用 $\varepsilon = \varepsilon_0 \times \varepsilon_R$ 计算,其中 ε_0 为真空中的介电常数,8.854×10^{-12} F/m;ε_R 为溶液的相对介电常数,6.951×10^{-10} F/m。

(3)界面极性相互作用能 V_H

高岭石颗粒间的界面极性相互作用能的计算尚无理论推导,采用经验公式

$$V_H = -2.51 \times 10^{-3} R k_1 h_0 \exp\frac{H}{h_0} \tag{4}$$

其中 疏水化系数

$$k_i = \frac{\exp\left(\frac{\theta}{100} - 1\right)}{e - 1} \tag{5}$$

衰减长度 $h_0 = (12.2 \pm 1.0)k_1$ (6)

(4)颗粒间相互作用总势能 V_T

$$V_T = V_F + V_E + V_H \tag{7}$$

为了解高岭石沉降过程中各种作用能随 pH 的变化情况,根据试验数据及相关文献进行计算。Ca^{2+} 浓度为 0.1 mol/L 时,试验测得水在高岭石表面的接触角为 0,pH = 2 和 10 时高岭石的 Zeta 电位分别是 9.03 和 -23.11 mV,可由式(2)计算出高岭石颗粒在水中的有效 Hamarker 常数 $A_{131} = 0.51 \times 10^{-20}$,水的介电常数为 6.95×10^{-10},不完全疏水化系数 $k_1 = 0.21$,衰减长度 $h_0 = 2.61$ nm。

EDLVO 理论认为,颗粒间的聚散由其总作用势能 V_T 决定,当 $V_T > 0$ 时,颗粒间相互排斥分散;当 $V_T < 0$ 时,颗粒相互吸引凝聚。

由图 5 可知,在 pH = 2 时,高岭石颗粒间的总作用势能在颗粒间的所有间距都为负值,表明在该 pH 条件下高岭石颗粒相互凝聚。而在 pH = 10 时,在颗粒间距大于 70 nm 时,总作用势能为负值,高岭石颗粒相互吸引;但随着颗粒间距进一步减小,总作用势能增加变为正值,高岭石颗粒相互排斥,并随着颗粒间距离减小,排斥势能逐渐增加至最大能垒,颗粒间距离大于临界距离后,范德华作用能和极化作用能之和大于静电作用能,能垒被击穿,排斥势能急剧减小至负值,颗粒之间相互吸引凝聚。EDLVO 理论计算可以与沉降试验和 Zeta 电位试验结果结合起来,对高岭石的分散行为进行合理的解释。

万方数据

表 1　高岭石颗粒间的相互作用

pH	范德华作用能 V_F	静电作用能 V_E		极化作用能 V_H
	$\times 10^{-17}/H$	Ca^{2+} ($\times \ln(1+\exp(-0.047\times H))$)	Mg^{2+} ($\times \ln(1+\exp(-0.047\times H))$)	$\times 10^{-17}\times \exp(-H/2.61)$
2	-1.61	1.08×10^{-18}	5.27×10^{-19}	-5.33
5	-1.61	2.03×10^{-18}	1.85×10^{-19}	-5.33
8	-1.61	3.60×10^{-18}	6.93×10^{-18}	-5.33
10	-1.61	7.05×10^{-18}	6.50×10^{-18}	-5.33
12	-1.61	2.12×10^{-18}	1.44×10^{-18}	-5.33

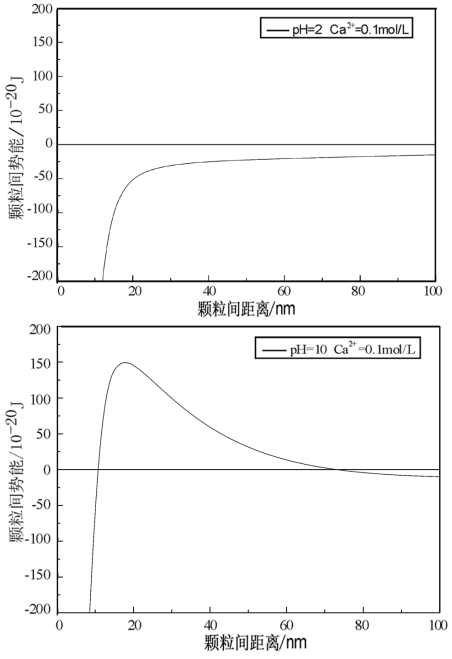

图 5　Ca^{2+} 浓度为 0.1 mol/L 时,不同 pH 条件下颗粒间作用势能(上)pH = 2、(下)pH = 10

3　结 论

(1)高岭石的沉降速度随着 pH 的升高表现出先增大后减小再增大的规律,钙镁离子的存在会降低高岭石的沉降速度,且随着浓度的增加沉降速度会进一步降低。

(2)未添加离子时,高岭石的浊度随 pH 的升高不断增加;钙离子存在条件下,高岭石的上清液浊度随 pH 的增大表现出先降低,在 pH > 8 时又表现出升高的趋势,随着钙离子浓度的增加上清液浊度会随之增加;镁离子存在条件下,随着 pH 的增大,高岭石的上清液浊度先升高再降低,拐点的位置出现在 pH = 5 时,随着钙离子浓度的增加上清液浊度会随之降低。

(3)pH 的升高可增加表面电位,而钙镁离子加入可减少表面电位。碱性条件下钙镁离子会以氢氧化物沉淀的形式吸附在矿物表面,使高岭石表面 Zeta 电位的绝对值减小,有利于高岭石凝聚。

(4)EDLVO 理论计算表明,高岭石颗粒间的相互作用势能与 pH 密切相关。酸性条件下,范德华作用和极化作用占主导作用,颗粒相互吸引凝聚;碱性条件下,静电作用占主导作用,颗粒相互排斥分散。

参考文献:

[1] Pierre A. C. Sedimentation behaviour of kaolinite and montmorillonite mixed with iron additives, as a function of their zeta potential[J]. Journal of Materials Science,1997,32(11):2937 - 2947.

[2] F. Andreola, E. Castellini, T. Manfredini,et al. The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin[J]. Journal of the European Ceramic Society,2004(24):2113 - 2124.

[3] 孙大翔,王毓华,周瑜林. 钙离子对铝土矿选择性絮凝的影响及消除的试验研究[J]. 矿冶工程,2010(5):34 - 39.

[4] 张明青,刘炯天,王永田. 水质硬度对煤泥水中煤和高岭石颗粒分散行为的影响[J]. 煤炭学报,2008(9):1058 - 1062.

[5] 张明青,刘炯天,单爱琴,等. 煤泥水中 Ca^{2+} 在黏土矿物表面的作用[J]. 煤炭学报,2005(5):95 - 99.

[6] W. K. Mekhamer, N. Al Andis, M. El Shabanat. Kinetic study on the sedimentation behavior of Na - and Ca - kaolinite suspension in the presence of polyethyleneimine[J]. Journal of King Saud University - Science, 2009,21(2):125 - 132.

[7] 朱国君,桂夏辉,徐中金,等. 煤泥水中钙镁离子的吸附特性研究[J]. 中国煤炭,2011,37(11):71 - 74.

[8] 郭玲香,欧泽深,胡明星. 煤泥水悬浮液体系中 EDLVO 理论及应用[J]. 中国矿业,1999(6):72 - 75.

[9] 贺斌,董宪姝,樊玉萍,等. 基于 EDLVO 理论的煤泥水沉降机理的研究[J]. 煤炭技术,2014(4):249 - 251.

引用格式:刘杰,曹亦俊,李晓恒,等. 溶液环境对高岭石分散行为的影响[J]. 矿产保护与利用,2017(4):35 - 39.
LIU J, CAO Y J, LI X H, et al. Effect of solution environments on dispersion behavior of kaolinite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 35 - 39.

万方数据