

助磨剂 EDTA 在超细石膏粉体制备过程中的作用机制

王雯雯, 马晓晓, 王宇斌, 华开强, 鱼博, 李淑芹

西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD921+.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0100-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.012

摘要 为阐明 EDTA 在生石膏超细磨过程中的作用机理, 采用黏度、XRD、XPS 和红外光谱等方法表征生石膏料浆及超细磨产品。结果表明, 在排矿口宽度为 12 mm、料浆浓度为 20% 和超细磨时间为 15 min 的条件下, 质量分数 0.40% 的 EDTA 可有效强化生石膏晶格应变效应和晶粒细化效应, 减小生石膏的结晶度和粒度, 使其 d_{50} 由 42.43 μm 减小为 16.69 μm 。EDTA 与生石膏表面的 Ca^{2+} 生成 $\text{Ca}(\text{COO})_2$, 并覆盖其表面的羟基化活性点 Ca^{2+} 导致 ζ 电位负向增大, 进而减少了生石膏表面的吸附水相对含量及颗粒间的黏结力。上述作用既增强了生石膏颗粒间的排斥作用能使其形成稳定的分散体系, 还可使生石膏料浆的浊度增大 27.78%, 而黏度减小 18.16%, 最终提高了生石膏的超细磨矿效果。

关键词 生石膏; 超细磨; EDTA; 助磨机理

引言

与其它短纤维材料相比, 硫酸钙晶须因其独特的理化性质和较高的性价比等优点, 广泛应用于建材、橡胶等领域^[1-3]。而在硫酸钙晶须的制备过程中, 原料粒度过大会使其晶体生长受到限制^[4-6], 因此, 需对原料进行超细磨矿以稳定和提高硫酸钙晶须的质量。有研究表明, 利用有机助磨剂可显著提高矿物的磨矿效率, 并且决定助磨效果的影响因素是助磨剂的官能团类型和数量^[7-9]。如 Prince 等^[10-11] 研究发现, 含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 等官能团的助磨剂分子能够以特定的吸附状态存在于物料表面, 经空间阻力与静电屏蔽力等作用, 中和表面游离电荷与不饱和价键, 防止颗粒团聚, 降低物料强度。而伍根伙等^[12-13] 研究表明, 与其它官能团相比, 羧基的极性最强, 可吸附于矿物颗粒表面并平衡破碎颗粒表面的不饱和价键, 并且羧基数目越多、碳链越长, 其助磨效果就越好。目前关于羧酸盐类助磨剂与生石膏作用机理的研究鲜见报道, 课题组曾以羧酸类助磨剂制备超细脱硫石膏粉体^[14], 结果表明, 适量的柠檬酸钠可吸附在脱硫石膏表面, 增大脱硫石膏颗

粒间的排斥能和降低脱硫石膏的显微硬度, 从而提高了超细磨效果。此外, 课题组还研究了油酸钠的吸附状态对半水硫酸钙晶须稳定化的影响^[15], 发现油酸钠用量为 0.025% 时, 羧酸根离子在半水硫酸钙晶须表面形成的化学吸附牢固, 不易脱落。基于此, 研究以 EDTA 为助磨剂制备超细生石膏粉体并探讨其在生石膏超细磨过程中的作用机理, 以期制备性能良好的硫酸钙晶须提供粒度分布稳定的微纳米生石膏粉体。

1 试验

1.1 原料与药剂

试验以河南省三门峡市某厂的生石膏为原料, 其化学成分和 XRD 图谱见表 1 和图 1。试验过程中所用到的 EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为分析纯, 购自烟台市双双化工有限公司。

表 1 生石膏原料的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of gypsum

CaO	SO ₃	Na ₂ O + K ₂ O	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	烧失量
31.24	44.78	0.21	1.42	1.14	0.16	19.95

收稿日期: 2021-07-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51974218)

作者简介: 王雯雯 (1997-), 女, 陕西咸阳人, 硕士研究生, 主要从事矿物材料及资源综合利用研究, E-mail: www20201125@163.com。

通信作者: 王宇斌 (1972-), 男, 河南洛阳人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物材料及资源综合利用研究, E-mail: wywywyb@xauat.edu.cn。

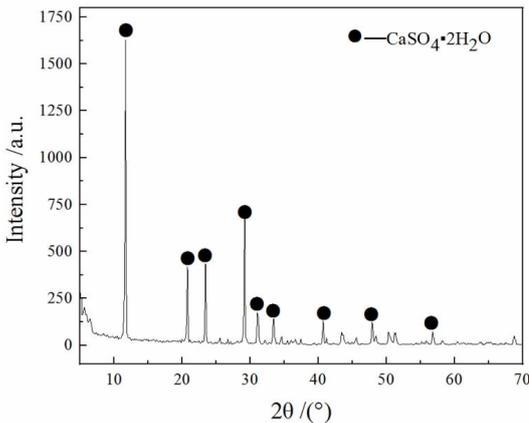


图1 生石膏的 XRD 谱

Fig. 1 The XRD pattern of gypsum

由表 1 可知,生石膏原料的纯度较高,杂质含量很低。由图 1 可知,生石膏试样的特征衍射峰与 JCPDS 标准卡中二水硫酸钙的特征衍射峰高度吻合,且其特征吸收峰峰形尖锐,表明生石膏的结晶程度较好,生石膏中二水硫酸钙的含量达到了 95.9%。

1.2 试验方法

超细磨试验采用 JML-50A 型立式胶体磨机进行。超细磨试验前称取 200 g 生石膏配制成质量浓度为 20% 的料浆,分别添加不同用量的 EDTA 后在排矿口宽度为 12 mm 的条件下超细磨 15 min 后再取样、抽滤、干燥,最后对样品进行性质检测。需要指出的是,EDTA 用量(质量分数,下同)为生石膏干基用量的 0~0.80%。

1.3 检测方法

粒度检测:采用 BT-900 型激光粒度分析仪检测生石膏超细磨产品粒度,折光率为 1.52,分散介质为蒸馏水。

XRD 分析:利用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪表征生石膏产品的晶体结构,选用镍滤波和 Cu 靶辐射,工作温度为 25 °C,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 $2\theta = 0^\circ \sim 70^\circ$ 。

红外光谱表征:采用 Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪表征生石膏产品表面基团,扫描范围为 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$,波数精度为 $\pm 0.01\ \text{cm}^{-1}$,最小分辨率为 $0.09\ \text{cm}^{-1}$ 。

XPS 分析:利用 Al 靶发射的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪表征生石膏样品表面价键,激发源能量为 1 436.8 eV,分辨率为 0.1 eV。

Zeta 电位检测:采用 Delsa-440SX 型动电位仪检测生石膏试样表面电位,每组样品测量 6 次取平均值得出 ζ 电位。

浊度检测:利用 WZS-185 型浊度仪检测生石膏料浆浊度,波长为 940 nm,待浊度仪数值稳定后读取数值。

黏度检测:选用 Haake Mars 40 型旋转流变仪检测生石膏料浆黏度,采用 4 面叶片转子对生石膏料浆预剪切 60 s, $0\ \text{s}^{-1}$ 下稳定料浆 10 s 后,在 $100\ \text{s}^{-1}$ 下剪切 60 s,去除误差较大点取平均值得出黏度。

2 结果与讨论

2.1 EDTA 用量对生石膏超细磨产品粒度及晶体结构的影响

EDTA 用量与生石膏超细磨产品的 d_{50} 粒径的关系如图 2 所示。

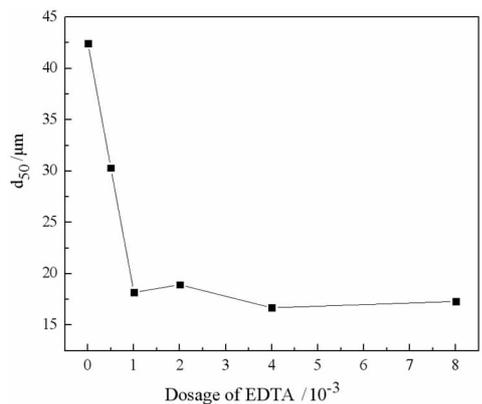


图2 EDTA 用量对生石膏超细磨产品粒度的影响

Fig. 2 Effect of dosage of EDTA on the size of gypsum ultrafine grinding products

由图 2 可知,不同用量的 EDTA 对生石膏超细磨的效果不同。当 EDTA 用量小于 0.10% 时,生石膏产品的粒度减小幅度比较明显,当其用量进一步增大时,生石膏粒度基本不变。并且当 EDTA 用量为 0.40%

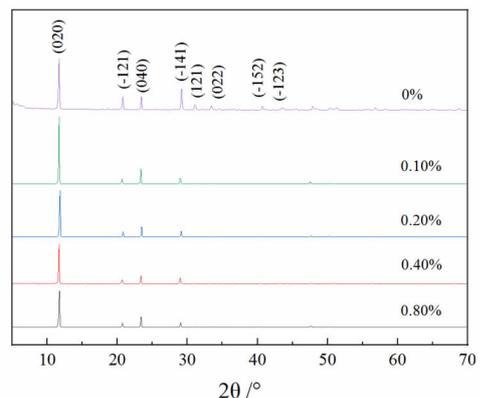


图3 生石膏超细磨产品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of gypsum ultrafine grinding products

时,生石膏磨矿产品的粒度最小,此时产品的 d_{50} 由原样的 42.43 μm 减小至 16.69 μm ,这说明 EDTA 对生石膏有较好的助磨效果。研究还对不同用量的 EDTA 作用下的生石膏超细磨产品进行了 XRD 检测,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着 EDTA 用量的增加,经 EDTA 作用后生石膏的特征衍射峰强度呈减弱的趋势,同时 (121)、(022) 等晶面的特征衍射峰消失。并且当 EDTA

用量为 0.40% 时,生石膏产品各晶面的特征衍射峰强度的减弱现象最为显著,这说明该用量条件下 EDTA 对生石膏的晶体结构影响最大。为进一步了解 EDTA 用量对生石膏产品晶体结构的影响,根据二水硫酸钙晶态的晶面面积所占总面积的比例计算了其结晶度,并根据 Scherrer 等公式计算了其晶粒尺寸和显微应变,结果如图 4 所示。

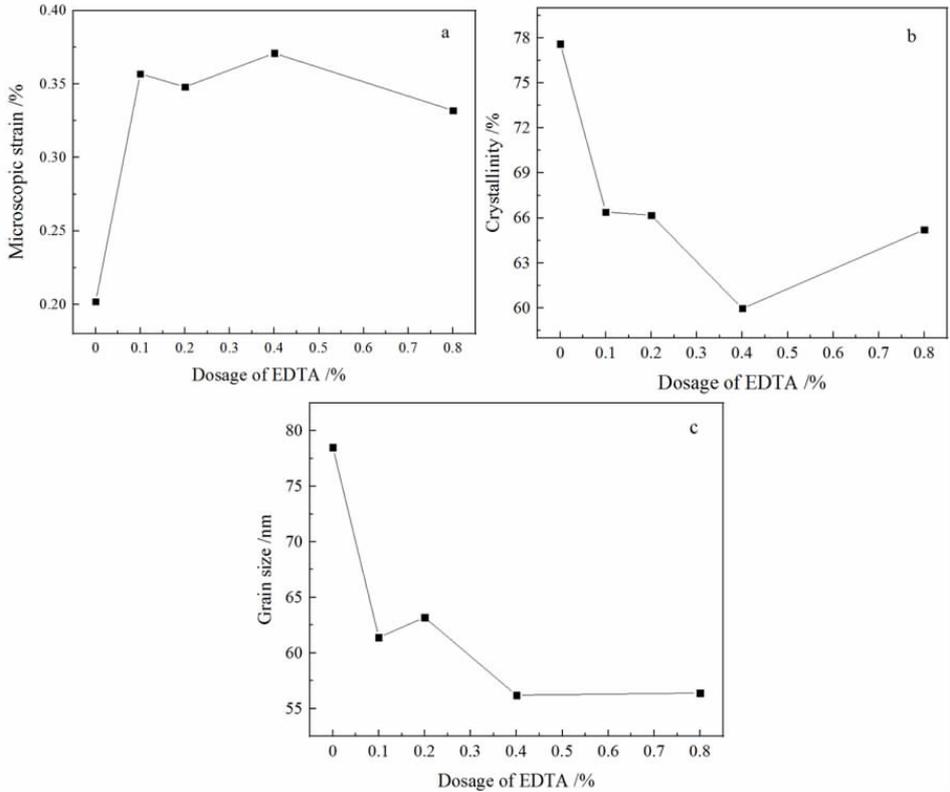


图 4 EDTA 用量对生石膏显微应变(a)、结晶度(b)和晶粒尺寸(c)的影响
Fig. 4 Effect of dosage of EDTA on the microscopic strain (a), crystallinity (b) and grain size (c) of gypsum

从图 4 可以看出,生石膏产品的显微应变与结晶度和晶粒尺寸存在一定的负相关关系。当 EDTA 用量为 0.40% 时,显微应变由 20.2% 增大至 37.1%,而结晶度由 77.60% 减小至 59.97%,晶粒尺寸由 78.5 nm 减小至 56.2 nm。由此可见,EDTA 在生石膏的超细磨过程中可引起生石膏晶粒内部的应力缺陷和晶格缺陷,导致其晶体结构受到强烈的破坏^[16],使其从结晶态向非晶态转变甚至无定形化,最终强化生石膏颗粒强烈的晶格应变效应和晶粒细化效应,使其粒度变细。

2.2 EDTA 对生石膏的超细助磨机理

为了解 EDTA 在生石膏表面的吸附状态以及对生石膏表面性质的影响规律,对生石膏超细磨产品进行了 FTIR 分析,结果如图 5 所示。

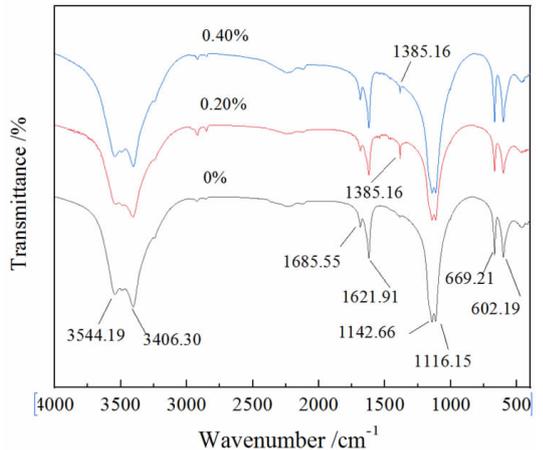


图 5 生石膏超细磨产品的红外光谱图
Fig. 5 Infrared spectra of gypsum ultrafine grinding products

由图 5 可知,波数为 $3\,544.19\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,406.30\text{ cm}^{-1}$ 处属于吸附水和结晶水中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰,波数为 $1\,685.55\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,621.91\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别属于吸附水和结晶水中 $-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰。而波数为 $1\,142.66\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,116.15\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则属于 SO_4^{2-} 的伸缩振动吸收峰,波数为 669.21 cm^{-1} 和 602.19 cm^{-1} 处的吸收峰属于 SO_4^{2-} 的弯曲振动吸收

峰^[17]。此外,经 0.20% 和 0.40% 的 EDTA 作用后,生石膏样品在 $1\,385.16\text{ cm}^{-1}$ 处新出现了羧酸钙的特征吸收峰^[18],这说明 EDTA 与生石膏表面的 Ca^{2+} 发生了化学反应。为进一步了解 EDTA 对生石膏表面价键组成的影响规律,研究对生石膏超细磨产品进行了 XPS 分析,并对 Ca2p 进行了分峰处理,结果如图 6 和表 2 所示。

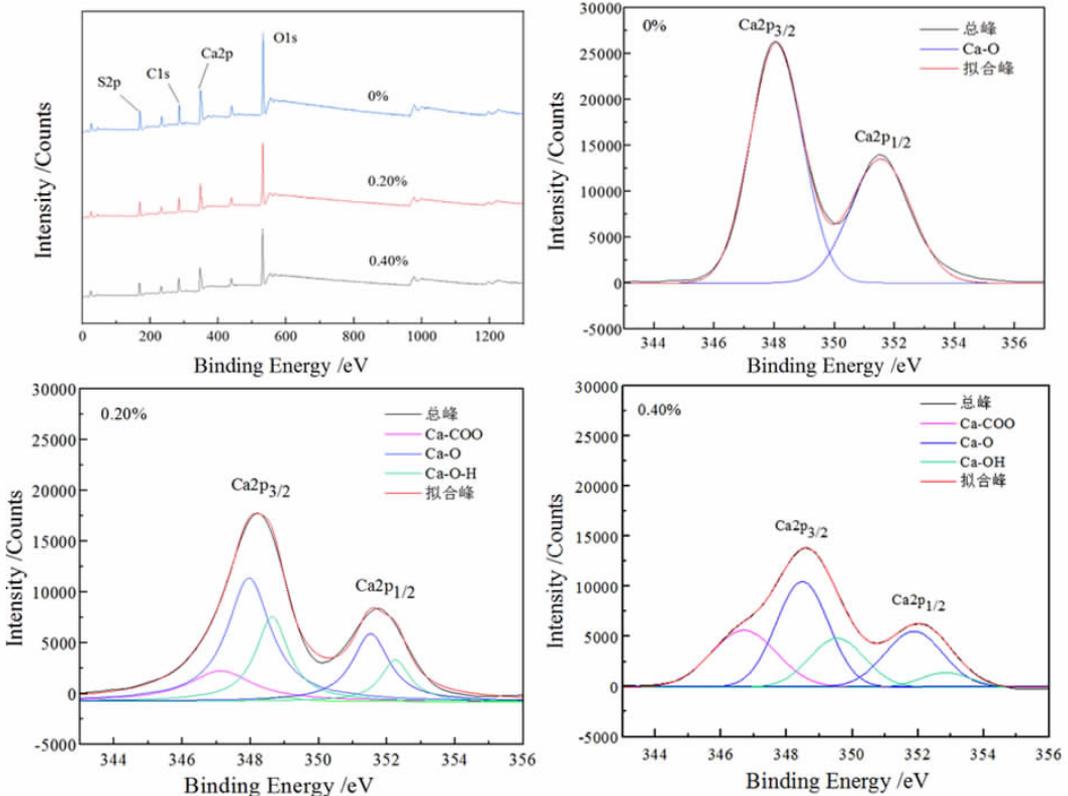


图 6 生石膏 XPS 全谱图及 Ca2p 的分峰拟合图

Fig. 6 XPS full spectra of gypsum and peak fitting diagram of Ca2p

表 2 Ca2p 的价键形态及其分布

Table 2 The bond morphology and distribution of Ca2p

EDTA 用量/%	面积			相对含量/%		
	Ca - COO	Ca - O	Ca - OH	Ca - COO	Ca - O	Ca - OH
0	0	91 152.8	0	0	100.00	0
0.20	10 188.09	40 113.97	20 784.09	14.34	56.43	29.24
0.40	14 078.52	33 353.34	12 827.88	23.36	55.35	21.28

结合图 6 和表 2 可知,经不同用量 EDTA 作用的生石膏磨矿产品表面各元素的特征峰强度均减小并且

宽化。并且经不同 EDTA 用量作用后,生石膏产品的 Ca - O 键含量逐渐减小,同时出现了 Ca - OH 和 Ca - COO 键。当 EDTA 用量增大至 0.40% 时,Ca - COO 键的含量由 14.34% 增加至 23.36%,而 Ca - OH 键的含量由 29.24% 减少至 21.28%。生石膏表面的 Ca^{2+} 可与料浆中的 OH^- 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,也可与 $-\text{COO}-$ 反应生成 $\text{Ca}(\text{COO})_2$,使生石膏表面 Ca - OH 键含量减小,Ca - COO 键含量增大。考虑到生石膏表面羟基对其料浆黏度存在一定的影响,研究对羟基吸收峰进行了分峰处理,结果如图 7 和表 3 所示。

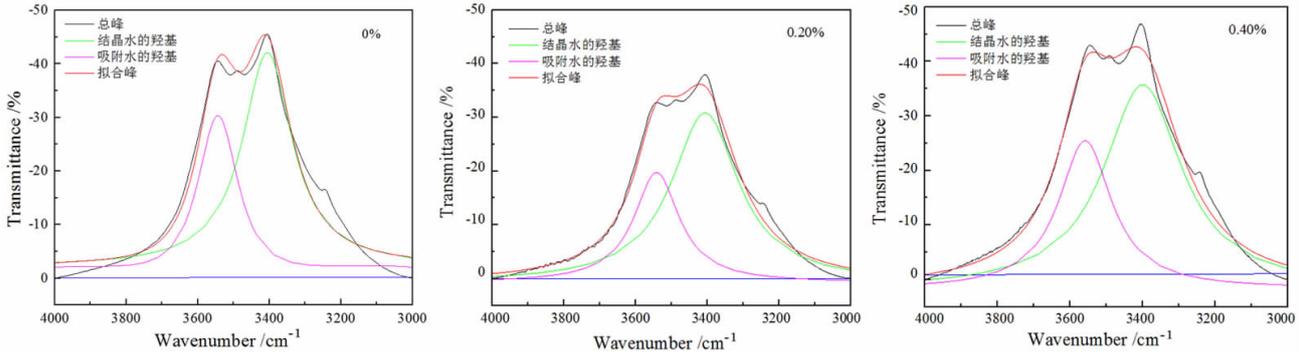


图 7 生石膏样品的表面羟基分峰拟合图
 Fig. 7 The fitting diagram of the surface hydroxyl peaks of the gypsum sample

表 3 生石膏样品的羟基吸收峰分峰拟合参数
 Table 3 Peak fitting parameters of hydroxyl absorption peak of gypsum sample

EDTA 用量/%	面积		相对含量/%	
	结晶水羟基	吸附水羟基	结晶水羟基	吸附水羟基
0	4 220.34	9 392.13	31.00	69.00
0.20	4 443.88	9 592.27	31.66	68.34
0.40	6 685.83	12 750.08	34.40	65.60

结合图 7 和表 3 可知,生石膏表面的羟基主要有结晶水的羟基和吸附水的羟基,EDTA 作用后可改变生石膏表面不同种类羟基的组成比例。随着 EDTA 用

量的增大,其结晶水的羟基相对含量逐渐增加,吸附水的羟基相对含量逐渐减少,原因在于 -COO- 具有十分显著的配位作用,可与生石膏表面的 Ca²⁺ 结合生成 Ca(COO)₂,同时覆盖生石膏表面具有羟基化作用的活性点 Ca²⁺,也弱化了生石膏表面 Ca²⁺ 的羟基化反应,导致其表面吸附水羟基的相对含量逐渐减少,这与 XPS 分析结果一致。

EDTA 在生石膏表面的吸附也会对其表面电位及料浆的流变性质有所影响,故研究对 EDTA 作用前后生石膏颗粒的表面电位、料浆浊度和黏度进行了检测,结果如图 8 所示。

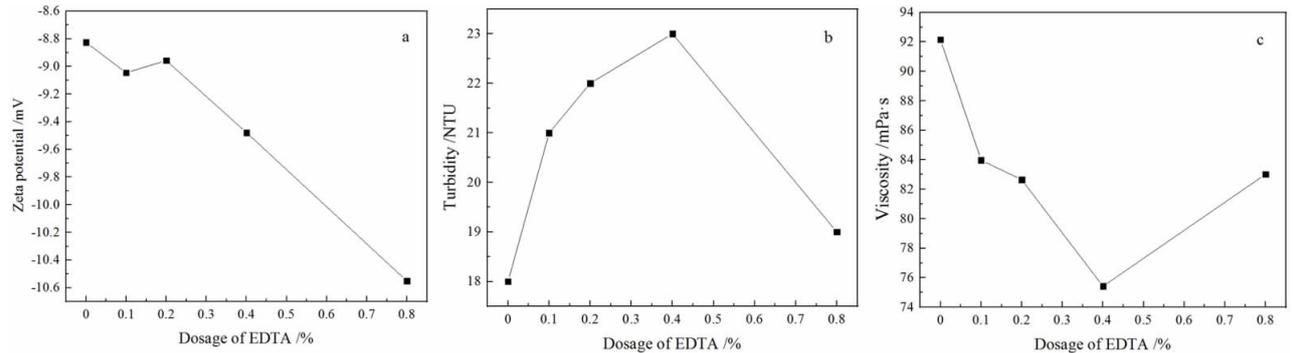


图 8 EDTA 用量对生石膏表面电位(a)、料浆浊度(b)和黏度(c)的影响
 Fig. 8 Effect of dosage of EDTA on surface potential of gypsum (a), slurry turbidity (b) and viscosity (c)

从图 8 可以看出,随着 EDTA 用量的增加,生石膏表面电位基本呈负向增大的趋势,原因在于料浆中的 -COO- 与生石膏表面的 Ca²⁺ 反应生成 Ca(COO)₂,而 Ca(COO)₂ 覆盖生石膏表面的羟基化活性点 Ca²⁺ 使生石膏表面 ζ 电位负向增大至 -9.48 mV,此时生石膏浆体可处于临界凝聚状态^[19],减小了其表面吸附水相对含量及颗粒间的黏结力。上述不同反应的协同作用增强了生石膏颗粒间的排斥作用,使生石膏料浆形成稳定的分散体系。此外,与未添加 EDTA 的生石膏料

浆相比,当 EDTA 用量为 0.40% 时,其浊度增大了 27.78%,而黏度则减小了 18.16%。由于 EDTA 使生石膏颗粒在料浆中悬浮时间变长,因而增大了生石膏料浆的浊度,同时降低了料浆的黏度,最终改善新生裂纹重新闭合或重新黏结现象,强化了生石膏的超细磨矿效果。

3 结论

(1) EDTA 对生石膏有较好的助磨效果,在排矿口

宽度为 12 mm、料浆浓度为 20% 和超细磨时间为 15 min 的条件下,0.40% 的 EDTA 可有效强化生石膏晶格应变效应和晶粒细化效应,减小生石膏的结晶度和粒度,使其 d_{50} 由 42.43 μm 减小为 16.69 μm 。

(2) EDTA 与生石膏表面的 Ca^{2+} 反应生成 $\text{Ca}(\text{COO})_2$, 并覆盖生石膏表面的羟基化活性点 Ca^{2+} 使其表面吸附水相对含量及颗粒间的黏结力减小,同时使生石膏表面 ζ 电位负向增大至 -9.48 mV , 上述作用既增强了生石膏颗粒间的排斥作用从而使生石膏料浆形成稳定的分散体系,使生石膏颗粒在料浆中悬浮时间变长,导致生石膏料浆的浊度增大 27.78% 而黏度减小 18.16%, 最终强化了生石膏的超细磨矿效果。

参考文献:

- [1] 史培阳,邓志银,袁义义,等. 利用脱硫石膏水热合成硫酸钙晶须[J]. 东北大学学报:自然科学版, 2010,11(1):78-81.
- [2] 朱一民,张勇,王晓丽. 改性硫酸钙晶须/聚丙烯复合材料力学性能研究[J]. 矿产保护与利用,2015(3):46-49.
- [3] 张毅,赵志曼,全思臣,等. 硫酸钙晶须对磷建筑石膏性能影响[J]. 非金属矿,2020,43(2):103-106.
- [4] 徐伟,李梅,张栋梁,等. 稀土石膏常压酸化法制备硫酸钙晶须的研究[J]. 无机盐工业,2020,52(8):66-71.
- [5] 宋景尧,史培阳,姜茂发. 原料粒度对烧结烟气脱硫灰制备硫酸钙晶须的影响作用[J]. 粉煤灰综合利用,2017,31(5):27-29+35.
- [6] 梁现红,谭琦,张传祥,等. 大长径比硫酸钙晶须的制备及形貌研究[J]. 矿产保护与利用,2017(6):87-92+96.
- [7] 林辉,王学光,王栋民,等. 不同官能团有机物对矿渣粉磨及矿渣水泥性能的影响[J]. 非金属矿,2014,37(5):53-56.
- [8] 王英,王玉江,张战营,等. 不同有机物基团对水泥粉磨的影响[J]. 硅酸盐通报,2009,28(3):576-579.
- [9] 肖晓辉. 羟基助磨剂的助磨机理对水泥性能影响的研究[J]. 公路交通科技(应用技术版),2017,13(3):213-215.
- [10] PRINCE W, ESPAGNE M, ATCIN P C, Ettingite Formation: A crucial step in cement superplasticizers compatibility[J]. Cement & Concrete Res, 2003, 33(5): 635-641.
- [11] LI C Z, FENG N Q, LI Y D, et al. Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers[J]. Cement & Concrete Res, 2005, 35(5): 867-873.
- [12] 伍根伙,张雄,吴永东. 不同极性官能团助磨剂对水泥粉磨及水化性能影响研究[J]. 水泥,2016(8):1-6.
- [13] 蒋勇,卢忠远,牛云辉,等. 聚羧酸助磨剂分子结构对助磨效果的影响[J]. 水泥,2015(10):1-5.
- [14] 李淑芹,王宇斌,曹德生,等. 柠檬酸钠对脱硫石膏的超细助磨机理[J]. 化工矿物与加工,2020,49(11):5-8.
- [15] 王宇斌,张鲁,毛欣钰,等. 氢氧根对半水硫酸钙晶体形貌的影响机理[J]. 无机盐工业,2020,52(11):20-23+55.
- [16] 李国武,宋功保,彭同江,等. 超细粉体的晶粒度与晶格畸变的 X 射线分析研究[J]. 非金属矿,1999,22(S1):39-40.
- [17] 闫蔚,曾柏淋,孟江,等. 石膏红外图谱鉴定研究[J]. 光谱学与光谱分析,2016,36(7):2098-2103.
- [18] 付文健,林美庆,何慧艳,等. 添加剂在半水硫酸钙表面的吸附特征研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版),2019,45(2):266-274.
- [19] 杨小生,陈葶. 选矿流变学及其应用[M]. 长沙:中南工业大学出版社. 1995.

Study on the Effect Mechanism of EDTA on the Preparation of Ultrafine Gypsum Powder

WANG Wenwen, MA Xiaoxiao, WANG Yubin, HUA Kaiqiang, YU Bo, LI Shuqin

Xi'an University of Architecture and Technology, School of Resources Engineering, Xi'an 710055, Shaanxi, China

Abstract: To clarify the mechanism of EDTA in the procession of ultrafine grinding of gypsum, viscosity, XRD, XPS and infrared spectroscopy were used to characterize the gypsum slurry and its ultrafine grinding products. The results showed that EDTA with a dosage of 0.40% could effectively strengthen the strain effect and grain refinement effect in the gypsum lattice and reduced the crystallinity and particle size of the gypsum, then reduced its d_{50} from 42.43 μm to 16.69 μm under the conditions of a discharge port width of 12 mm, a slurry concentration of 20% and an ultra-fine grinding time of 15 minutes. $\text{Ca}(\text{COO})_2$, generated by EDTA and Ca^{2+} of gypsum surface, covered hydroxylated active point Ca^{2+} which causes a negative increase in zeta potential, thereby reduced the relative content of adsorption water on the surface of the gypsum and the bonded force between the gypsum particles. The mentioned effects not only enhanced the repulsion between the gypsum particles to form a stable dispersion system, but also increased the turbidity of the gypsum slurry by 27.78% and decreased the viscosity by 18.16%, so improved the ultrafine grinding effect of EDTA on the gypsum finally.

Key words: gypsum; ultrafine grinding; EDTA; mechanism

引用格式:王雯雯,马晓晓,王宇斌,华开强,鱼博,李淑芹.助磨剂 EDTA 在超细石膏粉体制备过程中的作用机制[J].矿产保护与利用, 2021,41(4):100-106.

Wang WW, Ma XX, Wang YB, Hua KQ, Yu B and Li SQ. Study on the effect mechanism of EDTA on the preparation of ultrafine gypsum powder[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 100-106.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn