

细粒浮选体系中颗粒间静电及范德华相互作用*

中南工业大学 胡岳华 徐竞 邱冠周 王淀佐

• 摘要 • 本文系统研究了颗粒间范德华及静电相互作用, 浮选剂的吸附对矿粒间范德华相互作用的影响。捕收剂在矿粒表面的吸附使矿粒间范德华吸引势能减小, 起泡剂在气泡表面的吸附使矿粒与气泡表面范德华排斥能减小。根据DLVO理论, 解释了矿粒在水中及稀电解质溶液中的凝聚行为。

关键词 细粒浮选 颗粒 相互作用 DLVO理论

1 前言

细粒浮选体系中, 目的矿物的选择性凝聚及与气泡的碰撞、粘附(载体浮选、絮凝浮选、剪切絮凝浮选、乳化浮选); 目的矿物的选择性凝聚及与油相的相互作用(油团聚、两液分离)以及非目的矿物的选择性分散, 是细粒浮选工艺过程的关键。而细粒矿物的选择性凝聚、分散及与气泡的碰撞粘附或与油相的作用, 又取决于这些体系中颗粒(如果把油滴、气泡也看作特殊的颗粒)间各种相互作用力。

浮选体系中, 讨论颗粒间相互作用, 一般是沿有胶体化学或流体力学中的有关理论。在早期的研究中, 是利用讨论胶体分散体系稳定性的经典的DLVO理论来讨论矿粒间的凝聚行为, DLVO理论仅考虑静电力和范德华力。

2 DLVO理论

这个理论分别是由Derjaguin—Landau和Verwey—Overbeek四人提出的, 是解释胶体稳定性的理论。该理论以胶体粒子

间的相互吸引和相互排斥为基础, 当粒子相互接近时, 这两种相反的作用力就决定了胶体体系的稳定性。

令 V_T^D 为颗粒间相互作用总能量, 则

$$V_T^D = V_W + V_E \quad (1)$$

式中: V_W 为范德华相互作用能, V_E 为静电相互作用能, 单位均为J或RT ($1 \text{ RT} = 4.12 \times 10^{-21} \text{ J}$)

2.1 范德华相互作用能

2.1.1 计算公式

颗粒间范德华相互作用能的计算与颗粒几何形状有关, 浮选体系中, 常考虑球形颗粒。对于半径分别为 R_1 和 R_2 的两球形颗粒, V_W 为

$$V_W = -\frac{A}{6H} \left[\frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \right] \quad (2)$$

若 $R_1 = R_2 = R$, 则

$$V_W = -\frac{AR}{12H} \quad (3)$$

若 $R_2 \gg R_1 = R$ (相当于细粒与大颗粒间的作用) 则

* 本课题得到国家自然科学基金资助。

$$V_W = -\frac{AR}{6H} \quad (4)$$

式(2)~(4)中, H 为颗粒间相互作用距离(m、nm), A 为有效HamaRer常数(J)。

2.1.2 HamaRer 常数

HamaRer常数是计算颗粒间相互作用的范德华能的重要参数,表1给出了一些

常见矿物在真空中相互作用的HamaRer常数。由于浮选体系中,颗粒间的相互作用主要发生在水介质中,则矿粒①在水介质中相互作用的有效Hamaker常数为

$$A_{131} \approx A_{11} + A_{33} - 2A_{13} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (5)$$

颗粒①和②在水介质中相互作用的有效Hamaker常数为

表1 一些矿物在真空中相互作用的Hamaker常数

矿物	Hamaker常数 ($\times 10^{-20}J$)	矿物	Hamaker常数 ($\times 10^{-20}J$)	矿物	Hamaker常数 ($\times 10^{-20}J$)	矿物	Hamaker常数 ($\times 10^{-20}J$)
水	3.7~4.38	CdS	15.3	云母	10.0	石英	5~6,10.9
赤铁矿	23.2	MgO	10.6	萤石	6.55, 7.2		8.6, 15
锐钛矿	19.7	CaO	12.4	煤	6.07	锡石	25.6
金红矿	11.0~31.0	石墨	27.6~59.0	Au	29.6~45.5	烷烃	3.8~5.0
重晶矿	16.4	刚玉	12.0, 15.5	菱锰矿	7.05	庚烷	3.8

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (6)$$

$$\text{其中 } A_{ij} \approx \sqrt{A_{ii} A_{jj}} \quad (7)$$

式(5)~(7)中, A_{ii} 为颗粒 i 在真空中相互作用的Hamaker常数, A_{ij} 为颗粒 i 和 j 在真空中相互作用的Hamaker常数。

由表1的数据可知,刚玉(A_{11})在水中(A_{33})相互作用的有效Hamaker常数为

$$A_{131} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 = \sqrt{15.5} - \sqrt{4})^2 \times 10^{-20} = 3.75 \times 10^{-20} J$$

刚玉在水溶液中与气泡或与十二烷(A_{22})相互作用的有效Hamaker常数为

$$\text{刚玉/水/气相: } A_{132} = (\sqrt{15.5} - \sqrt{4})(\sqrt{0} - \sqrt{4}) \times 10^{-20} = -3.87 \times$$

$10^{-20} J$

$$\text{刚玉/水/十二烷: } A_{132} = (\sqrt{15.5} - \sqrt{4})(\sqrt{5} - \sqrt{4}) \times 10^{-20} = 0.45 \times$$

$10^{-20} J$ 可以看出,同类颗粒间相互作用的 $A_{131} > 0$,则 $V_W < 0$,即同类颗粒间范德华相互作用能为吸引。而异类体系相互作用的 A_{132} 可以大于零,也可以小于零,取决于体系性质,即异类体系范德华相互作用可能是吸引,也可能是排斥,与异类体系相互作用的有效Hamaker常数的符号有关。

2.1.3 吸附浮选剂的矿粒/气泡间范德华相互作用

设 A_P 、 A_W 、 A_C 、 A_B 、 A_F 分别代表矿粒、水、捕收剂吸附层、气泡及起泡剂吸附层在真空中的Hamaker常数,捕收剂、起泡剂吸附层厚度分别为 δ_1 和 δ_2 。

则吸附捕收剂的半径分别为 R_1 和 R_2 的两球形矿粒间范德华相互作用能为:

$$V_W = - \frac{1}{6} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left[\frac{A_{CWC}}{H} - \frac{2 A_{PCW}}{(H + \delta_1)} + \frac{A_{PCP}}{(H + 2\delta_2)} \right] \quad (8)$$

式中:有效Hamaker常数 A_{CWC} 、 A_{PCW} 、 A_{PCP} 仍按式(5)、(6)计算。附起泡剂的半径为 R_2 的气泡间范德华相互作用能为:

吸附捕收剂的半径为 R_1 的矿粒与吸

$$V_W = - \frac{1}{6} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left[\frac{A_1}{H} + \frac{A_2}{(H + \delta_1)} + \frac{A_3}{(H + \delta_2)} + \frac{A_4}{(H + \delta_1 + \delta_2)} \right] \quad (9)$$

式中: $A_1 = (\sqrt{A_C} - \sqrt{A_W})(\sqrt{A_F} - \sqrt{A_W})$

$A_2 = (\sqrt{A_P} - \sqrt{A_C})(\sqrt{A_F} - \sqrt{A_W})$

$A_3 = (\sqrt{A_C} - \sqrt{A_W})(\sqrt{A_B} - \sqrt{A_F})$

$A_4 = (\sqrt{A_P} - \sqrt{A_C})(\sqrt{A_B} - \sqrt{A_F}) \quad (10)$

由表1, 赤铁矿 $A_P = 23.2 \times 10^{-20} \text{J}$, 水 $A_W = 4 \times 10^{-20} \text{J}$, 假定油酸钠在赤铁矿表面形成单分子层吸附, $\delta_1 = 1.3 \text{nm} = 1.3 \times 10^{-9} \text{m}$, $A_C = 4.7 \times 10^{-20} \text{J}$, 按式(4)及(8)求得半径 $R = 5 \mu\text{m} = 5 \times 10^{-6} \text{m}$ 的细粒赤铁矿与粗粒赤铁矿与粗粒赤铁矿范德华相互作用能曲线, 见图1, 可见, 由于油酸钠的吸附, 使赤铁矿矿粒间范德华相互作用能减小, 范德华吸引力减小。

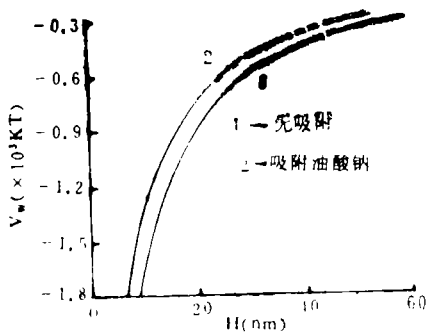


图1 $5 \mu\text{m}$ 赤铁矿与粗粒赤铁矿间范德华相互作用势能与作用距离的关系

图2则是按式(9)~(10)计算求得的刚玉粒子与气泡表面相互作用范德华势能曲线。曲线1表示气泡表面无起泡剂吸附, $A_F = A_W$, 此时矿粒与气泡间范德华相互作用能始终为排斥, 当气泡表面吸附起泡剂, 使吸附层的 $A_F > A_W$, 则矿粒与气泡表面间范德华相互作用在某一距离为排斥, 接近到某一距离后变为吸引, 见图2中曲线2、3。这说明起泡剂在气泡表面吸附, 有利于矿粒与气泡的粘附。

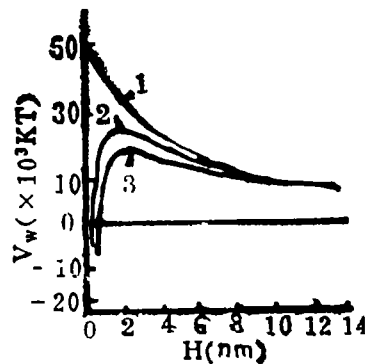


图2 起泡剂吸附层对刚玉与气泡表面范德华相互作用势能的影响

$R_1 = 0.1 \text{mm}$ $R_2 = 1000 \mu\text{m}$ $\delta_1 = \delta_2 = 2 \text{nm}$, $A_P = 15.5 \times 10^{-20} \text{J}$, $A_C = 7 \times 10^{-20} \text{J}$, A_W

$=4.38 \times 10^{-20} \text{J}$ A_F: 1— $4.38 \times 10^{-20} \text{J}$; 2— $7 \times 10^{-20} \text{J}$; 3— $10 \times 10^{-20} \text{J}$

2.2 静电相互作用能

对于半径分别为 R_1 和 R_2 的两同类矿粒, 静电相互作用能为:

$$V_E = -\frac{4\pi\epsilon_a R_1 R_2 \psi_0^2}{R_1 + R_2} \ln [1 + e \times P(-KH)] \quad (11)$$

式中: H 为相互作用距离(m, nm), ψ_0 为矿粒表面电位(V), ϵ_a 为分散介质的绝对介电常数

$$\epsilon_a = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (12)$$

ϵ_0 为真空中绝对介电常数($8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ_r 为分散介质相对介电常数, 水介质的 $\epsilon_r = 78.5$, K^{-1} 为Debye长度(m, nm), 代表双电层厚度, 由下式确定:

$$K = \left(\frac{2e^2 N_A C Z^2}{3a RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

其中: e 为电子电荷($1.602 \times 10^{-19} \text{C}$), R 为Boltzmann常数($1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度(K), C 为离子体积摩尔浓度($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), N_A 为Avogadro常数($6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$), Z 为离子价数。

对不同类矿粒, 静电相互作用能为

$$V_E = -\frac{\pi \epsilon_a R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left(\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2 \right) \left(\frac{2 \psi_{01} \psi_{02} P + q}{\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2} \right) \quad (14)$$

式中 $P = \ln \left[\frac{1 + e \times p(-KH)}{1 - e \times p(-KH)} \right]$

$$q = \ln [1 - e \times p(-KH)] \quad (15)$$

式(11)、(14)适用于 $KR_1 > 10$, $KR_2 > 10$, 且电位恒定的情形。

注: 式(11)~(15)中 κ 为希文。

3 DLVO 理论在浮选体系中的应用

3.1 同类矿粒间的凝聚

图3反映了微粒赤铁矿在粗粒赤铁矿上的粘附情况, 在 $\text{PH} < 6$, 加入载体, $-5.5 \mu\text{m}$ 赤铁矿含量变化不大, 即表明 $-5.5 \mu\text{m}$ 赤铁矿在粗粒赤铁矿上没发生粘附。在 $\text{PH} = 8.5$ 左右, 载体的加入使 $-5.5 \mu\text{m}$ 赤铁矿含量显著减少, 表明此时 $-5.5 \mu\text{m}$ 赤铁矿在粗粒赤铁矿上发生了粘附。

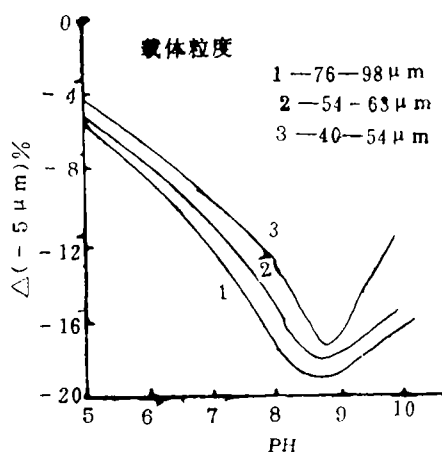


图3 加入载体使 $-5.5 \mu\text{m}$ 赤铁矿减少量与 PH 的关系

根据DLVO理论来计算赤铁矿间相互作用的DLVO势能

3.1.1 计算范德华能: 赤铁矿 $A_{11} = 23.2 \times 10^{-20} \text{J}$, $R = -5.5 \mu\text{m}$, 水 $A_{33} = 4 \times 10^{-20} \text{J}$, 则 $A_{131} = (\sqrt{23.2} - \sqrt{4})^2 \times 10^{-20} = 7.93 \times 10^{-20} \text{J}$, 由式(4)得

$$V_w = -\frac{A_{131} R}{6H} = -7.27 \times 10^{-26} \left(\frac{1}{H} \right) \quad (J)$$

用 RT 作能量单位, 并使上式中 H 的单位为nm,

$$\text{则 } V_w = -1.76 \times 10^4 \left(\frac{1}{H} \right) (RT) \quad (16)$$

3.1.2 计算静电能：赤铁矿的 $\text{PH}_{\text{PZC}} = 8.4$ ，按下式计算赤铁矿的表面电位

$$\psi_0 = 0.059 (\text{PH}_{\text{PZC}} - \text{PH}) \quad (17)$$

$\text{PH} = 5.0$, $\psi_0 = 0.2\text{V}$, $\text{PH} = 8.5$, $\psi_0 = 0.0059\text{V}$, 假定电解质浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 由式 (13) 有

$$X = 0.328 \times 10^{10} \sqrt{C} (\text{m}^{-1}) = 0.140$$

$$(\text{nm}^{-1})$$

则由式 (12) 得

$$\text{PH} = 5.0, V_E = 4.66 \times 10^5 \ln [1 + e \times P (-0.104H)] \quad (18)$$

$$\text{PH} = 8.5, V_E = 4.06 \times 10^2 \ln [1 + e \times P (-0.104H)] \quad (19)$$

由式 (1), (16) ~ (19), 可以求出 $-5.5 \mu\text{m}$ 赤铁矿与粗粒赤铁矿间相互作用的 DLVO 势能曲线, 见图 4, 可见, 在 $\text{PH} = 5$, 由于静电排斥能大, 使总相互作用

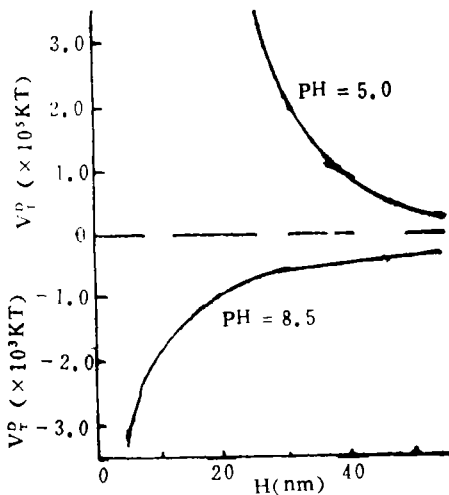


图 4 微粒赤铁矿与粗粒赤铁矿间相互作用 DLVO 势能曲线

(DLVO 能) 为排斥, 微粒赤铁矿不能在粗粒赤铁矿上粘附。在 $\text{PH} = 8.5$, 由于静电排斥能小, 范德华吸引能大, 使总相互作用为吸引, 使微粒赤铁矿在粗粒赤铁矿上发生粘附。这解释了图 3 的实验结果。

3.2 不同类矿粒间的凝聚

3.2.1 $-5 \mu\text{m}$ 赤铁矿在粗粒磁铁矿上的粘附

在 $\text{PH} = 8.5$, 测得磁铁矿的, $\xi = -0.035\text{V}$, 以 ξ 代替 ψ_0 , 取 $K = 0.104 \text{ nm}^{-1}$, 假定赤铁矿与磁铁矿有相同的 A 值, 则赤铁矿与磁铁矿相互作用的范德华能按式 (2) 计算, 静电相互作用能按式 (14) 计算, 得到 $5 \mu\text{m}$ 赤铁矿与 $45 \mu\text{m}$ 磁铁矿相互作用的 DLVO 势能曲线, 见图 5。可见, 在 $\text{PH} = 8.5$, 赤铁矿与磁铁矿

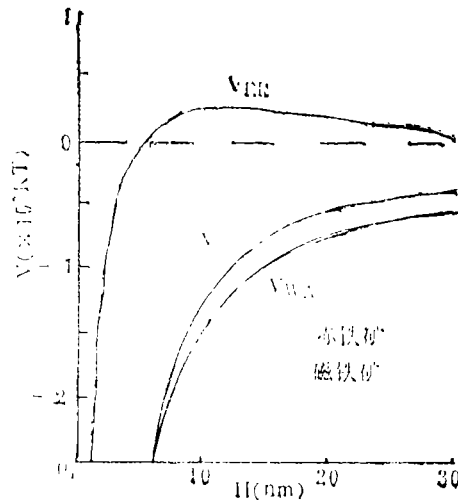


图 5 $5 \mu\text{m}$ 赤铁矿与 $45 \mu\text{m}$ 磁铁矿相互作用 DLVO 势能曲线

间范德华势能为吸引, 静电势能在远距离为排斥, 并有一小的势垒, 作用距离接近到小于 6 nm 时, 变为吸引, 总的 DLVO 势能为吸引。因此, 粗粒磁铁矿可作为细粒赤铁矿的载体, 使细粒赤铁矿在粗粒磁铁

矿上发生粘附。图6表明,加入粗粒磁铁矿后,在 $\text{PH}=8.5$ 左右 $-5\mu\text{m}$ 赤铁矿含量大大减少。

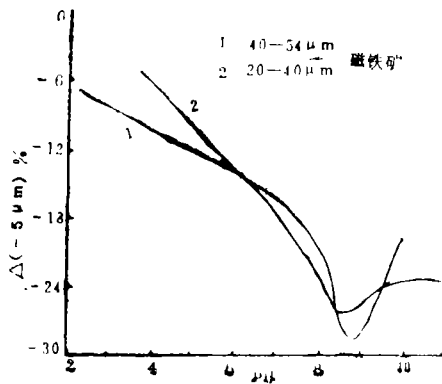


图6 粗粒磁铁存在下 $-5\mu\text{m}$ 赤铁矿减少量与 PH 的关系

3.2.2 矿泥罩盖

图7是 $R=2\mu\text{m}$ 及 $5\mu\text{m}$ 的赤铁矿与粗粒石英相互作用的DLVO势能曲线,在作用距离较远时,相互作用为排斥,并存

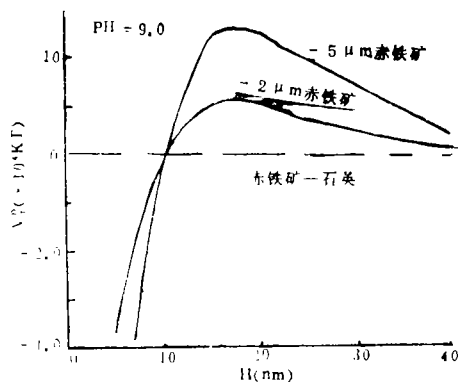


图7 赤铁矿泥与粗粒石英间相互作用的DLVO势能曲线

在势垒。当矿粒接近到一定距离时($\leq 10\text{nm}$),相互作用变为引力,铁矿泥将在石英表面粘附,罩盖。而且,粒度愈细,相互作用势垒愈小,愈易发生矿泥罩盖。矿泥罩盖显著恶化粗粒矿物的浮选,如图8所示,当针铁矿泥粒度小于 $5\mu\text{m}$ 时,

显著抑制石英的浮选。

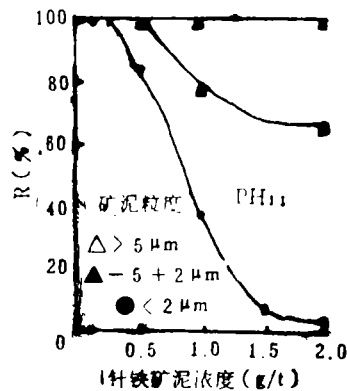


图8 针对矿泥粒度对石英浮选的影响

4 结 论

本文研究表明,同类矿粒间范德华相互作用为吸引;异类矿粒间范德华能可能是吸引,也可以是排斥,取决于体系性质;浮选剂的吸附使矿粒间范德华相互作用能降低;矿粒与气泡间范德华能为排斥,起泡剂在气泡表面的吸附,使矿粒与气泡间范德华排斥能减小。同类矿粒间静电相互作用为排斥,异类矿粒间静电相互作用可以为排斥,也可以是吸引,也取决于体系性质。DLVO理论可以解释水中或稀电解质溶液中,矿粒间的凝聚行为或矿泥对粗粒矿物的罩盖机理。

参考文献

1. 邱冠周、胡岳华、王淀佐, 颗粒间相互作用与细粒浮选, 中南工业大学出版社, 长沙1993
2. Churaev, N.V. et al., Cott. Potym.Sci., 1975, 25: 120—126
3. Usui, S. et al., Effect of Adsorbed Layers on the van der Waals Interaction between Particles and Bubbles in Aqueous Media, J. Colloid Inter. Sci., 1990, 137(1): 281—288