

# 异凝聚理论及应用研究 ——矿粒与油相及气泡间的相互作用<sup>†</sup>

胡岳华 徐 竞 邱冠周

(中南工业大学,长沙,410083)

王淀佐

(北京有色金属研究总院,北京,100088)

**摘 要** 本文研究了矿粒与油相及气泡间静电相互作用力、范德华力、水化力及疏水力。根据扩展 DLVO 理论,计算了矿粒与油相及气泡间相互作用总势能曲线,讨论了油团聚回收细粒矿物、两液萃取分离细粒矿物及矿粒与气泡粘附脱附机理。

**关键词** 矿粒 油相 气泡 相互作用

油团聚及两液萃取是回收细粒矿物的有效方法,利用表面活性剂使目的矿物疏水,选择性进入油相。矿粒进入油相或分散于水相,取决于矿粒与油相间相互作用总势能是吸引,还是排斥。矿粒与气泡的粘附或脱附,取决于矿粒与气泡间相互作用总势能。本文将利用文献[3]所列相互作用能的计算式及 EDLVO 理论,讨论矿粒与油相及气泡的相互作用。

## 1 矿粒/水/非极性油相之间的相互作用

### 1.1 细粒重晶石和方解石的油团聚

图1是重晶石、方解石油团聚回收率与油酸钠浓度的关系,用庚烷作油相,在油酸钠浓度为  $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  mol/L 范围,油团聚可较好地回收细粒重晶石及方解石,且重晶石比方解石的回收率更高。

重晶石和方解石与庚烷之间,除了存在静电及范德华相互作用力外,由于油酸钠使矿物表面疏水,因此还存在疏水矿物表面与庚烷之间的疏水相互作用。

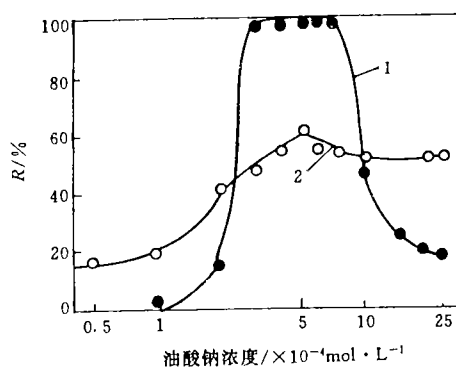


图1 重晶石、方解石油团聚回收率与油酸钠浓度的关系<sup>(1)</sup>

(pH=10.0±0.4;  $1 \times 10^{-3}$  mol/L NaCl; 0.11 mm 筛; 庚烷体积百分数 0.8%)  
1—重晶石; 2—方解石

在 pH=10.0, NaCl  $10^{-3}$  mol/L, 油酸钠  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 的溶液中,重晶石的  $\zeta = -55$  mV, 接触角为  $38^\circ$ , 方解石的  $\zeta = -42$  mV, 接触角为  $12^\circ$ <sup>(1)</sup>。庚烷的  $\zeta = -120$  mV<sup>(1)</sup>。重晶石的  $A_{11} = 16.4 \times 10^{-20}$  J,  $r_s^d = 76$  mJ/m<sup>2</sup>, 方解石的  $A_{11} = 12.4 \times 10^{-20}$  J,  $r_s^d = 41.11$

收稿日期 1994-11-12

<sup>†</sup> 国家自然科学基金与 IET 基金资助课题

$\text{mJ/m}^2$ , 庚烷的  $A_{22} = 3.8 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 水的  $A_{33} = 4 \times 10^{-20} \text{ J}^{(2)}$ 。由此可求得重晶石、方解石的表面能电子给予体分量  $r_s^-$ , 分别为 23.15 和 69.4  $\text{mJ/m}^2$ 。这两种矿物在水溶液中与庚烷界面极性的相互作用能量常数按文献[3]计算分别为 -53.41 和 -17.86  $\text{mJ/m}^2$ 。

由此可计算重晶石、方解石在水溶液中与庚烷的各种相互作用能 ( $R = 40 \mu\text{m}$ )。

对于重晶石/水/庚烷体系:

$$V_W = 6.67 \times 10^{-18} / H \quad (1)$$

$$V_E = 1.52 \times 10^{-15} (0.76p + q) \quad (2)$$

$$V_H = -1.34 \times 10^{-15} \exp(-H/10) \quad (3)$$

对于方解石/水/庚烷体系:

$$V_W = 5.15 \times 10^{-18} / H \quad (4)$$

$$V_E = 1.41 \times 10^{-15} (0.62p + q) \quad (5)$$

$$V_H = -4.12 \times 10^{-14} \exp(-H/10) \quad (6)$$

若根据 DLVO 理论, 只考虑静电和范德华相互作用, 则由式(1)、(2)、(4)、(5), 求得重晶石和方解石与庚烷相互作用的 DLVO 势能曲线(图 2a), 可见, 相互作用势能曲线

上存在较大势垒。这表明, 用 DLVO 理论预测该条件下细粒重晶石和方解石难以进入油相, 不能说明图 1 的结果。根据扩展的 DLVO 理论, 由式(1)~(6)求得重晶石和方解石与庚烷相互作用的 EDLVO 势能曲线(图 2b), 不存在势垒, 相互作用始终为吸引, 这表明, 由于油酸钠使矿物表面疏水, 疏水化矿物表面与油相间的疏水吸引使总的相互作用表现为引力。

另一方面, 重晶石的  $r_s^- = 23.15 \text{ mJ/m}^2$ , 方解石的  $r_s^- = 69.4 \text{ mJ/m}^2$ , 矿粒间界面极性相互作用能量常数为

$$V_{HA}^0 = -4(\sqrt{r_L^+ r_L^-} - \sqrt{r_s^- r_L^+}) \quad (7)$$

对重晶石有:  $V_{HA}^0 = -4.83 \text{ mJ/m}^2 < 0$ , 吸引。对方解石有:  $V_{HA}^0 = 66.27 \text{ mJ/m}^2 > 0$ , 排斥。这表明, 在重晶石/水/庚烷体系中, 重晶石粒子间本身也存在疏水引力, 产生疏水聚团, 进入油相。而在方解石/水/庚烷体系中, 方解石粒子间相互作用为斥力, 方解石粒子以单颗粒形式进入油相后, 再形成油团聚。因此, 图 1 的结果表明重晶石油团聚比方解石油团聚回收率要高得多。

## 1.2 两液萃取分离赤铁矿/石英

羟肟酸对细粒赤铁矿捕收能力强, 对石英无捕收作用。用异羟肟酸钠作捕收剂, 异辛烷(占总体积 15%)作油相, 对赤铁矿(平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$ )和石英(平均粒径  $1.8 \mu\text{m}$ )混合矿(1:1)进行两液萃取分离, 结果见图 3。可以看出, 石英基本上不在油相富集, 回收率不到 20%, 而赤铁矿富集于油相, 回收率达 80%~90%, 品位可达 80%~90%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。下面分析赤铁矿和石英与辛烷的相互作用, 以此讨论两液萃取分离赤铁矿/石英的机理。

赤铁矿的  $A_{11} = 23.2 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 石英的  $A_{11} = 8.6 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 辛烷  $A_{22} = 4.5 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 水  $A_{33} = 4 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 在  $\text{pH} = 8$  左右, 辛烷的  $\zeta = -120 \text{ mV}$ , 石英的  $\zeta = -120 \text{ mV}$ , 赤铁矿的  $\zeta = -40 \text{ mV}$ , 在  $5.88 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  羟肟

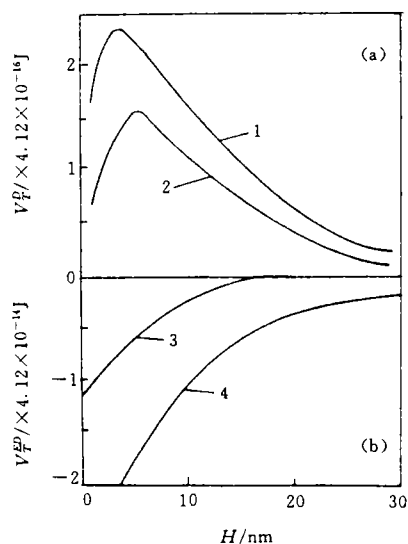


图2 重晶石(方解石)/水/庚烷体系相互作用的 DLVO 及 EDLVO 势能曲线(油酸钠  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ )

1— $\text{BaSO}_4$ -水-庚烷; 2— $\text{CaCO}_3$ -水-庚烷;  
3— $\text{CaCO}_3$ -水-庚烷; 4— $\text{BaSO}_4$ -水-庚烷

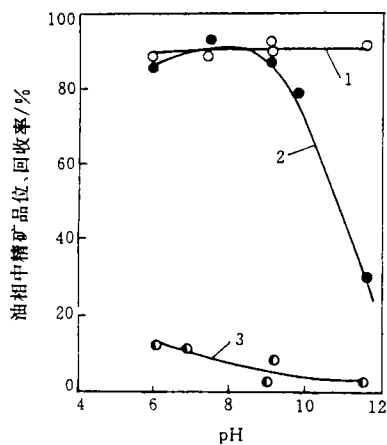


图3 液-液萃取分离细粒赤铁矿-石英混合矿的结果<sup>[4]</sup>

(羟肟酸浓度  $5.88 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ; 异辛烷占总体积 15%)  
1—赤铁矿品位; 2—赤铁矿回收率; 3—石英回收率

酸钠溶液中, 赤铁矿的接触角为  $60^\circ \sim 70^\circ$ , 石英的接触角为  $0^\circ$ , 赤铁矿的  $r_s^d = 76.56 \text{ mJ/m}^2$ ,  $r_s^- = 7.41 \text{ mJ/m}^2$ , 石英的  $r_s^d = 37.27 \text{ mJ/m}^2$ ,  $r_s^- = 76 \text{ mJ/m}^2$ <sup>[2,4]</sup>。由此可计算赤铁矿、石英在水溶液中与辛烷的各种相互作用能 ( $R = 1 \mu\text{m}$ )。

对于赤铁矿/水/辛烷体系:

$$V_w = -5.67 \times 10^{-19}/H \quad (8)$$

$$V_E = 3.13 \times 10^{-17}(0.6p + q) \quad (9)$$

$$V_H = -4.61 \times 10^{-15} \exp(-H/10) \quad (10)$$

对于石英/水/辛烷体系:

$$V_w = -1.85 \times 10^{-19}/H \quad (11)$$

$$V_E = 6.30 \times 10^{-17}(p + q) \quad (12)$$

$$V_H = -8.65 \times 10^{-15} \exp(-H/10) \quad (13)$$

根据 DLVO 及 EDLVO 理论, 由式(8)~(13)分别求得赤铁矿和石英与辛烷相互作用的 DLVO 及 EDLVO 势能曲线, 见图4。可以看出, 不论是赤铁矿/水/辛烷还是石英/水/辛烷体系, DLVO 势能曲线表明这些体系中相互作用为排斥, 不能解释图3的结果。而在赤铁矿/水/辛烷的 EDLVO 势能曲线  $V_{ED}^0$

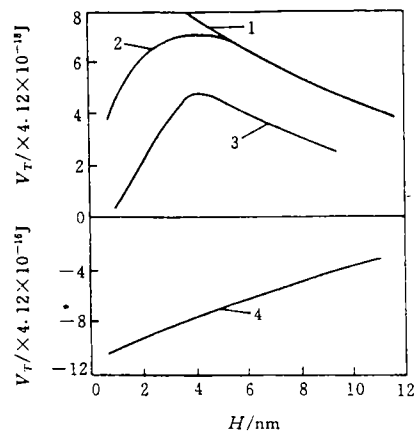


图4 赤铁矿和石英与辛烷相互作用的 DLVO 及 EDLVO 势能曲线  
石英/水/异辛烷: 1— $V_D^0$ ; 2— $V_D^D$ ;  
赤铁矿/水/异辛烷: 3— $V_D^0$ ; 4— $V_D^D$

## 2 矿粒/水/气泡间的相互作用

水溶液中, 矿粒与气泡间除了存在静电力及范德华力外, 还存在界面极性相互作用。当矿粒表面亲水时, 这种界面极性相互作用为水化斥力; 当矿粒吸附捕收剂疏水时, 这种极性相互作用为疏水引力。

在  $\text{pH} = 10$  时, 石英的  $\zeta = -120 \text{ mV}$ , 气泡的  $\zeta = -20 \text{ mV}$ , 石英/水/气泡体系的  $A_{132} = -3.12 \times 10^{-21} \text{ J}$ <sup>[5]</sup>, 界面极性相互作用能量常数  $V_{HR}^0 = 1.0 \text{ mJ/m}^2$ , 取  $\chi = 0.10 \text{ nm}^{-1}$ ,  $h_0 = 2 \text{ nm}$ <sup>[6]</sup>, 可计算该条件下,  $R_1 = 8 \mu\text{m}$  的石英粒子与  $R_2 = 100 \mu\text{m}$  的气泡间各种相互作用能与距离的关系。

(1) 范德华相互作用能

$$V_w = 3.83 \times 10^{-18} / H \quad (14)$$

(2) 静电相互作用能

$$V_E = 2.39 \times 10^{-16} (0.324p + q) \quad (15)$$

(3) 界面极性相互作用能(水化排斥能)

$$V_{HR} = 4.78 \times 10^{-16} \exp(H/2) \quad (16)$$

(4) 总的相互作用能

$$V_T^{ED} = V_w + V_E + V_{HR} \quad (17)$$

由式(14)~(17)求得各种势能曲线见图5。可见,在该条件下,石英与气泡间范德华相互作用为排斥;静电相互作用能存在势垒。在 $H > 10$  nm,为排斥。 $H < 10$  nm后,静电排斥能逐渐减小,直至变为引力;水化排斥能随 $H$ 减小迅速增大,总相互作用能 $V_T^{ED}$ ,表现为排斥,在远距离时, $V_E$ 是主要贡献项,在近距离时, $V_{HR}$ 是主要贡献项。若只考虑静电力与范氏力(DLVO理论),亲水石英粒子与气泡间在外力作用下,克服势垒,有可能变成吸引,从而得出亲水石英粒子在气泡表面粘附的结论,这与一般实验事实不符。实际上,亲水石英粒子与气泡间存在强的水化排斥力,由扩展的DLVO理论得出的总相互作用能 $V_T^{ED}$ ,始终为排斥,即亲水的石英粒子不能与气泡发生粘附。

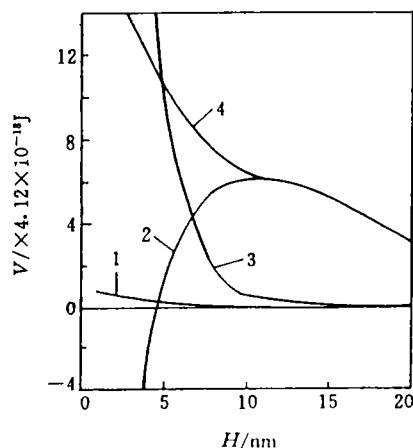


图5 石英/水/气泡体系各种相互作用势能曲线

1— $V_w$ ; 2— $V_E$ ; 3— $V_{HR}$ ; 4— $V_T^{ED}$

如果石英粒子吸附捕收剂,如十二烷基氯化铵,表面变得疏水,界面极性相互作用能

量常数为 $V_{HA}^0 = -1.895$  mJ/m<sup>2</sup>,  $h_0 = 10.3$  nm<sup>[7]</sup>,在pH=10,  $10^{-5}$  mol/L 十二烷基氯化铵溶液中 $\zeta = -45$  mV,则计算求得此时石英与气泡相互作用的静电能为:

$$V_E = 3.91 \times 10^{-17} (0.742p + q) \quad (18)$$

界面极性相互作用能(疏水吸引能)为:

$$V_{HA} = 1.44 \times 10^{-17} \exp(H/10.3) \quad (19)$$

总的相互作用能为:

$$V_T^{ED} = V_w + V_E + V_{HA} \quad (20)$$

由式(18)~(20)得到的势能曲线见图6。可以看出,虽然石英与气泡间范德华及静电相互作用为排斥,但由于捕收剂疏水化石英粒子与气泡间的疏水相互作用 $V_{HA}$ 大,根据EDLVO理论,使总的相互作用能 $V_T^{ED}$ 表现为吸引,疏水化石英粒子将与气泡发生粘附。显然,DLVO理论不能解释此时石英与气泡的粘附,因为 $V_w, V_E$ 均为排斥。

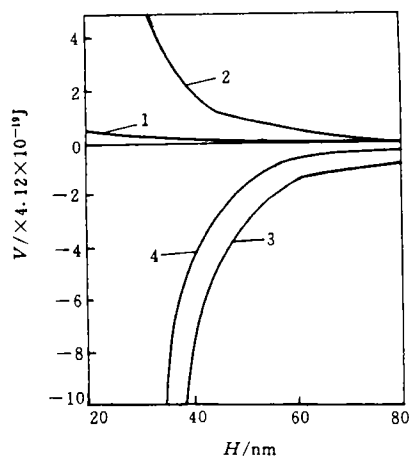


图6 捕收剂存在下,石英/水/气泡体系各种相互作用势能曲线

1— $V_w$ ; 2— $V_E$ ; 3— $V_{HA}$ ; 4— $V_T^{ED}$

### 3 结 论

(1) 矿粒与油相间存在静电、范德华及水化或疏水相互作用,矿粒进入油相或分散于水相,取决于矿粒与油相相互作用总势能。捕收剂疏水化的矿粒与油相间的疏水吸引是

油团聚及两液萃取回收细粒矿物的主要机理,此外,疏水化矿粒本身的疏水团聚也有利于油团聚及两液萃取过程。

(2) 矿粒与气泡的粘附取决于它们之间的相互作用。亲水矿粒(吸附抑制剂)与气泡间的水化排斥将阻止矿粒与气泡的粘附;疏水矿粒(吸附捕收剂)与气泡间的疏水吸引将使矿粒在气泡表面粘附。

(3) 只考虑静电力和范氏力的经典的DLVO理论不能解释矿粒与油相及气泡间的相互作用。必须根据EDLVO理论,综合考虑各种相互作用力才能说明。

### 参 考 文 献

1 Sadowski Z, et al. In: A. J. Plumptre (ed.), Proc In-

ter. Symp. the Production and Processing of Fine Particles, Montreal, 1988, 289~296

2 邱冠周, 胡岳华, 王淀佐. 颗粒间相互作用与细粒浮选. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993. 421

3 胡岳华, 邱冠周, 王淀佐. 矿冶工程, 1994; 14(3): 23~31

4 Raghavan S, et al. Advances in Interfacial Phenomena AIChE Symp. Series, 1975; 71(150): 59

5 Yoon R H. 17th IMPC, Preprints I, Dresden, Germany, 1991, 17~32

6 Churaev N V, et al. J. Coll. Inter. Sci, 1985; 103(2): 542~553

7 Zhanghe Xu, et al. J. Coll. Inter. Sci, 1990; 134(2): 427~434

## HETERAGGREGATION THEORY AND ITS APPLICATION

### ——Interaction of mineral particles with oil phase and gas bubbles

Hu Yuehua Xu Jin Qiu Guangzhou

(Central South University of Technology, Changsha, 410083)

Wang Diansou

(Beijing Research Institute of Non-Ferrous Metals, Beijing, 100088)

**ABSTRACT** This paper studies interacting forces of mineral particles with oils phase and gas bubbles, such as electrostatic force, van der Waal's force, hydration and hydrophobic force. According to the extended DLVO theory, total potential energy curves of the interaction of mineral particles with oil phases and gas bubbles are calculated and mechanisms of recovering fine minerals by oil agglomeration or liquid-liquid extraction and mineral particles' adhesion to or detachment from gas bubbles are discussed.

**KEY WORDS** Mineral particle, Oil phase, Gas bubble, Interaction