

# 浮选调浆过程金属阳离子对煤油/水界面张力的影响

杨娟利, 刘朝, 贺海波

中煤科工集团信息技术有限公司, 陕西 西安 710054

中图分类号: TD91; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0046-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.007

**摘要** 为了探究金属阳离子在煤油/水界面扩散机制及其对油/水界面张力的影响规律, 试验利用分子动力学模拟、界面静力学平衡分析和高速摄像动态采集测试技术, 研究了不同浓度和离子价态的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  在煤油/水界面迁移规律与对煤油/水界面张力的影响机制。界面张力测试分析结果表明离子溶液与煤油间的界面张力随离子价态的增加而降低。同时分子动力学模拟与静力学分析的结果表明煤油在油/水界面表现出两亲性, 其中羟基朝向水分子, 而烷基链朝向煤油分子。进入煤油分子空隙的水分子数量随水中离子数量的增加而增加。油滴等效直径随离子价态的增加而增加, 油滴需要更多的内能突破油/水界面的表面能, 导致油滴体积增大, 即  $d_{\text{Al}^{3+}} > d_{\text{Mg}^{2+}} > d_{\text{Na}^+}$ 。试验研究结果为浮选过程中及时调整金属阳离子种类及浓度, 消除不利于浮选性能的金属离子, 提高浮选效率提供了一定的理论支撑。

**关键词** 浮选调浆; 金属阳离子; 煤油; 界面张力; 离子水化

## 1 引言

浮选在矿物加工、石油化工、环境保护等行业广泛应用, 尤其是在煤炭清洁高效利用方面, 浮选被认为是最高效的湿式洗选方法之一<sup>[1-2]</sup>。浮选调浆是提高浮选效率的关键环节, 在浮选调浆过程中, 煤油通常被用作油性捕收剂, 预添加到煤泥矿浆中, 在叶轮搅拌或雾化跌落方式下被分散成尺寸微小的油滴, 从而提高与矿物颗粒的碰撞及黏附概率, 以增强煤泥表面的疏水性<sup>[3-4]</sup>。油滴在矿物颗粒表面黏附是一个复杂的过程。油滴向矿物表面黏附, 首先压缩并突破矿物表面的水化膜, 形成三相接触核, 随后水化膜被逐渐驱离, 从而使油滴逐渐在矿物表面形成稳定的三相接触线并使之黏附<sup>[5]</sup>。在实际浮选调浆中, 大量金属阳离子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  及  $\text{Cl}^-$  等吸附在矿物颗粒表面, 其中的金属阳离子对煤油与矿物表面水化膜之间的相互作用将产生显著影响。由于离子种类和离子浓度的差异, 造成煤油与水化膜之间的界面属性变得更加复杂。其中, 探究离子对油/水界面张力的变化是理解离子效应的基础, 同时也是深入揭示煤泥浮选调浆规律的重要前提。

分子动力学模拟被认为是研究复杂油/水界面的有效方法。在微观机制研究中, 受检测时间和空间尺

度的限制, 很难直接观察分子聚集和其他运动的动态过程, 而计算模拟在微观尺度上提供了难以在试验中观察和检测的分子动力学和结构信息<sup>[6-10]</sup>。WANG 等人<sup>[11]</sup>通过分子动力学模拟, 揭示了不同  $\text{NaCl}$  浓度下的水-烷烃体系中界面张力在不同力场下的分子水平, 试图提出一个统一的模型来描述电解质溶液和气相之间的界面性质。研究发现, 阴离子和阳离子之间水合性质的差异导致局部电荷分离, 并在界面处形成静电双电层, 界面张力的大小则主要取决于离子溶剂的介电常数。LI 等人<sup>[12]</sup>研究了不同压力下混合盐水的界面张力, 发现当盐度和温度保持恒定时, 界面张力随压力的增加而降低。综上, 目前已对水/油之间的界面张力的性质和吸附机理进行了广泛的研究。然而上述文献研究主要集中于油和水之间平衡界面张力的特征, 浮选是一个实时动态的过程, 研究动态界面张力受金属阳离子影响的变化有助于进一步理解浮选调浆机制, 为提高浮选调浆效率提供一定的理论支撑。

文章旨在深入探究离子存在时油/水界面张力的变化规律及潜在机制, 探索离子效应对油滴生成过程热力学及动力学特征演变的影响, 研究结果可为表面活性剂吸附和矿物浮选调浆技术的发展提供更深入的理论见解。

## 2 试验

### 2.1 试验材料

采用 NaCl、MgCl<sub>2</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 作为研究对象, 试剂纯度均大于 99%, 所用的试剂均购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国)。试验所用煤油样品同样来源于上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国), 纯度达到试剂级。

为避免外来杂质的干扰, 整个试验过程采用去离子水作为溶剂, 其电阻率为 18.25 MΩ·cm。试验中将 3 种不同类型的离子加入到去离子水中, 配制成为不同

表 1 煤油组分

Table 1 Kerosene components

| 成分   | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> | C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH | C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> OH | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> BrNO | C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O | 其他    |
|------|--|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|
| 含量/% | 30.196   | 25.869                          | 20.196                          | 16.495                             | 5.897                              | 0.218                               | 0.049                             | 0.048                             | 0.005 |

由表 1 可得, 试验所用煤油样品主要由 8 种成分组成, 其中 4 种成分含量占比较高, 分别为十二烯基酸酐、脂肪烃、环烷烃和十六烷醇。进一步分析可得, 该煤油样品主要成分包含 6 种含氧化合物和两种碳氢化合物, 还含有微量的氮和硫, 表明煤油样品成分复杂, 其分子主要由碳和氢原子组成, 属于非极性分子, 原子之间以非极性的碳-碳键和弱极性的碳-氢键结合<sup>[15]</sup>。该煤油样品的密度约为 0.800 g/cm<sup>3</sup>。

煤油/空气、去离子水/空气和煤油/去离子水界面的表面张力分别用 BZY-203 表面张力仪(上海方瑞仪器有限公司)在 20±1℃ 和 pH 7.0 下测定, 如表 2 所示。

表 2 去离子水和煤油的基本参数

Table 2 Basic parameters of deionized water and kerosene

| 界面      | 界面张力<br>(mN·m <sup>-1</sup> ) | 溶液密度<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | 液体动态黏度<br>(mPa·s) |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 去离子水/气  | 72.0                          | 0.99                          | 1.00              |
| 煤油/气    | 30.0                          | 0.80                          | 2.20              |
| 去离子水/煤油 | 41.8                          | 0.99/0.80                     | 1.00/2.20         |

### 2.2 试验系统

采用自制搭建的装置进行界面张力试验研究, 装置中包含一个底面直径为 60 mm、高为 50 mm 的玻璃皿, 用于盛放离子溶液。使用前, 用酒精对玻璃皿进行浸润, 并在超声波清洗器(KQ-500V 型)中清洗 3 min, 然后放进烘箱(DHG-9030A 型)中在 75℃ 下烘干 60 min 备用。玻璃皿中的离子溶液高度为 20 mm, 煤油高度大约为 15 mm。采用 JYW-200B 自动界面张力仪(中国承德金河仪器有限公司)分别在 25±1℃ 和 pH 7.0 条件下测量不同浓度的界面张力。

种类和浓度的离子溶液, 从而形成二元和三元盐/水体系。另外, 试验利用数字式旋转黏度计(NDJ-8 T, 上海富瑞设备有限公司, 中国)测试了一定体积(*V*)的溶液质量(*m*), 以确定不同浓度下离子溶液密度( $\rho$ )。试验发现, 不同浓度的离子溶液密度与纯水的密度基本保持一致(0.998 g/mL), 并且离子溶液的黏度与纯水基本相同( $\eta=0.001$  Pa·s), 试验结果与已有文献报道基本一致<sup>[13-14]</sup>。

煤油的分子组分较为复杂, 为了确定煤油的组成成分和分子结构, 以便于分子动力学模拟对煤油大分子进行分子建模及结构优化, 试验首先利用气质/液相联用仪(TRACE 1300/ISQ 7000, Thermo Fisher Scientific, 美国)对试验煤油样品进行组分分析, 结果如表 1 所示。

油滴生成试验装置如图 1 所示, 采用一个 6 cm×6 cm×30 cm(长×宽×高)的玻璃槽用以盛装去离子水。毛细管的一端与玻璃槽体连接, 另一端与微量注射泵(LSP02-2A 型)连接, 以此产生一个单独的油滴。油纸和光源用于产生试验所需的光源, 并使光均匀分布。试验利用高速摄像运动采集系统记录并分析油滴生成过程中的热力学及动力学属性变化。

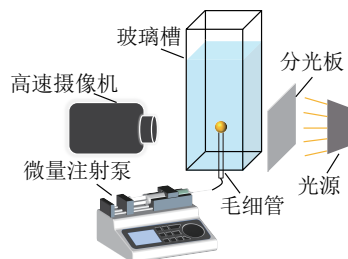


图 1 油滴生成试验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the kerosene droplet generation

方形槽体中的去离子水高度设置为 250 mm, 毛细管上端与水面的距离为 200 mm。试验采用 5 种不同内径的毛细管, 分别为 0.15、0.25、0.60、1.30 和 2.85 mm。微量注射泵的速度设置为 0.05 mm/s。高速摄像机(Olympus UK Ltd.)的像素设置为 60 px, 帧率设置为 4 000 帧/s, 用以记录油滴生成演变过程, 采用 Pro-Analyst 专业分析软件对油滴形态及尺寸进行分析。每组试验进行 3 次, 取 3 次试验平均值作为最终试验测量值。

### 2.3 测量手段与分子模拟

#### 2.3.1 动态表面张力

试验配制了 6 种离子溶液浓度, 分别为 0.1、0.5、

1.0、2.0、3.0 和 4.0 mol/L, 并利用 HJ-4 多联搅拌器(常州麦克诺设备有限公司, 中国)搅拌均匀, 搅拌速度设置为 1 000 r/min, 搅拌时间为 10 min, 槽体内离子溶液高度为 20 mm。试验基于 Du Noüy 法测量液/液两相的界面张力<sup>[6]</sup>, 测量的界面张力值依据 ASTM D-971 修正公式(1)进行校正:

$$\gamma = 0.7250 + \sqrt{\frac{0.01452 \times P}{C^2 \times (D-d)} + 0.04534 - \frac{1.679 \times r}{R}} \quad (1)$$

式中:  $P$  表示仪器显示值, mN/m;  $C$  表示铂金环的周长, 60 mm;  $R$  表示铂金环的内半径, 9.55 mm;  $D$  表示下层液相在 25 °C 时的密度, g/mL;  $d$  表示上层液相在 25 °C 时的密度, g/mL;  $r$  表示铂金环横截面半径, 0.3 mm。

基于 Du Noüy 方法, 利用 JYW-200 B 自动表面张力仪测量离子溶液的界面张力时, 时间间隔设置为 1 min。试验环境温度为 25±1 °C, pH = 7.0±0.2。每组试验进行 3 次, 取 3 次试验平均值作为最终试验值, 采用相对不确定度( $U_r$ )评估试验误差:

$$U_r = u/y \quad (2)$$

式中,  $u$  表示标准不确定度, 通过查表可得;  $y$  表示试验测量值。

### 2.3.2 傅里叶红外光谱测试

傅里叶变换红外光谱(FTIR)常作为一种表征和检测分子团簇的有效手段, 试验利用 FTIR 对溶液中形成的水合离子团簇进行表征。试验中取少量的离子液滴置于制备好的 KBr 平板上, 然后在干燥箱中以 100 °C 干燥 15 min 去除游离的水分子, 干燥后只含有水合离子与 KBr 的混合物作为样片用于检测。在试验中, 采用 FTIR(NICOLET 380, Thermo Fisher Scientific, USA)对样片进行表征。

### 2.3.3 油滴尺寸测量

玻璃槽内盛装高度为 250 mm 的去离子水, 槽内毛细管出口端距水平面 200 mm。试验中使用了 5 种不同内径的毛细管(0.15、0.25、0.60、1.30 和 2.85 mm), 微量注射泵的速度为 0.05 mm/s。采用 i-SPEEDTR 3 高速运动采集装置记录油滴产生过程, 像素为 60 px, 帧率为 4 000 帧/s, 随后利用 Pro-Analyst 软件对试验图像进行分析。每组试验进行 3 次, 取 3 次平均值作为最终试验值。

### 2.3.4 油水界面分子模拟

煤油因其含有丰富的碳链和含氧官能团, 表现出复杂的性质。试验利用分子动力学模拟方法, 以 NaCl 为例, 研究了离子在油/水界面的迁移规律及离子对水分子在油/水界面处的扩散行为的影响。分子动力学模拟软件型号为 MS 8.0(Accelrys Ins., USA), 模拟中

采用 Amorphous 模块, 边界条件设置为 40×40×60 Å<sup>3</sup> (1 Å=0.1 nm), 同时考虑真空层, 并设置为 150 Å<sup>3</sup>。模拟采用 Forcite 模块和 COMPASS II 力场。Forcite 模块是一组分子动力学工具, 基于经典力场研究各种系统的运动规律, 该力场由参数化实验数据和高量子力学计算得到。COMPASS II (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) 力场作为一种从头算的分子力场, 能计算无机和有机分子或离子之间的相互作用, 适用于分析分子结构的变化和计算凝聚态物质的热力学性质。试验中先将煤油分子的主要分子结构分别进行建模并进行结构优化, 然后逐个进行组装, 最后再利用默认设置的 Smart 算法对组装完成的煤油大分子结构进行几何优化, 此外, 模拟体系中按照  $N(\text{H}_2\text{O}) : N(\text{Na}^+) : N(\text{Cl}^-) = 700 : 70 : 70$  的数量比添加粒子, 同时设置体积( $V$ )、温度( $T$ )与 Nosé-Hoover 恒温器合集不变, 环境温度为 298.0 K。时间步长设置为 1.0 fs, 总模拟时长为 400 ps。模拟结束后, 体系达到平衡。为了提高模拟的精确度, 第一次模拟结束后再次进行分子动力学模拟运算, 模拟的步长设置为 0.5 fs, 总时长为 100 ps<sup>[17]</sup>。

### 2.3.5 色散力计算

水分子是强极性分子, 与非极性的煤油分子间存在诱导力和色散力相互作用, 其中以色散力为主。因此, 试验进一步分析了色散力对油/水界面张力的作用, 见公式(3)、(4)<sup>[18]</sup>:

$$\gamma_{\text{wo}} = \gamma_{\text{water}} + \gamma_{\text{oil}} - 2(\gamma_{\text{water}}^d \gamma_{\text{oil}}^d)^{1/2} \quad (3)$$

$$\gamma_{\text{oil}} = \gamma_{\text{oil}}^d \quad (4)$$

式中:  $\gamma_{\text{wo}}$  为油/水界面张力, mN/m;  $\gamma_{\text{water}}$  表示水相界面张力, mN/m;  $\gamma_{\text{oil}}$  为油相界面张力, mN/m;  $\gamma_{\text{water}}^d$  代表水相中色散力作用下的界面张力, mN/m;  $\gamma_{\text{oil}}^d$  表示油相中色散力作用的界面张力, mN/m。

## 3 结果与讨论

### 3.1 离子种类对动态界面张力的影响

图 2 显示了界面张力随时间的变化。计算出 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 和纯水的相对不确定度分别为 3.8%、2.3%、1.9% 和 1.5%。

离子溶液与煤油间的界面张力随时间先逐渐减小, 然后趋于平缓。相同时间内, 油/液界面张力随着阳离子价态的增加而减小。离子的种类对界面张力同样有着显著影响。离子水合热对这一现象起到了重要作用。难免阳离子在水溶液中与水分子结合, 形成相应的水合离子团簇( $M(\text{H}_2\text{O})_n$ ),  $M(\text{H}_2\text{O})_n$  存在于水溶液中, 其中  $M$  表示碱金属阳离子。

FTIR 测试结果如图 3 所示。由图 3 可知, Mg<sup>2+</sup> 和

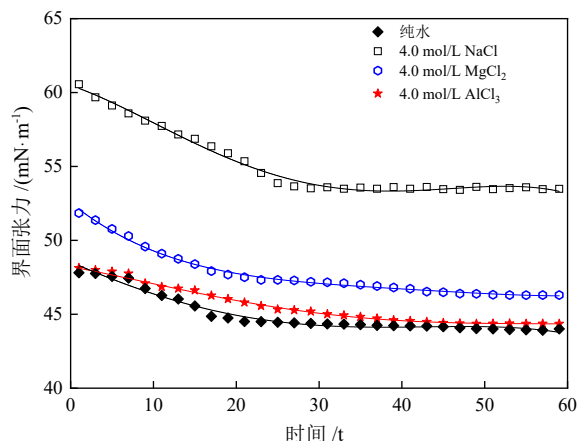


图2 有/无离子存在条件下的动态表面张力变化  
Fig. 2 Dynamic surface tension changes in the presence/absence of ions

$\text{Al}^{3+}$ 有明显的特征峰,在图中用红色虚线圈出, $\text{Na}^+$ 的特征峰并不显著。查阅文献可知<sup>[19-20]</sup>,在此范围内波长对应的峰值表示由氢键连接的O-H结构。由FTIR表征证实了在溶液中水合离子的存在,同时说明离子在溶液中容易与水分子发生离子水合反应。

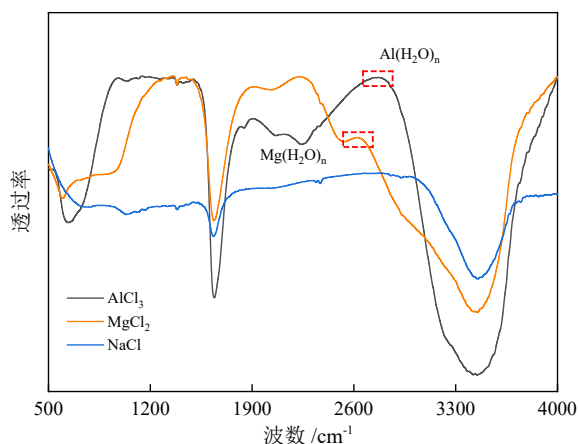


图3  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ 的FTIR表征  
Fig. 3 FTIR characterization of  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$

离子的水合热通常被认为是离子水化的能力程度。离子的水合热越大,离子的水化程度就越高,反之亦然。具有较高水化热的离子更有可能在界面处形成水合离子。因此,与离散离子相比,液/液界面张力受水合离子的影响更大。水合热低的离子在界面处是部分水化的。文献表明, $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+$ 的水化热依次为 $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ <sup>[20]</sup>。

分子动力学模拟被认为是从微观层面研究油/水界面物理化学特性的有效方法,在一定程度上分子动力学模拟弥补了目前试验手段的局限性。本试验以 $\text{Na}^+$ 为例,模拟探究了在含有 $\text{Na}^+$ 的条件下,离子在油/水界面迁移分布规律及对油/水界面张力的影响,模拟结果如图4所示。

图4(a)显示了不含离子的情况,而(b)代表含有

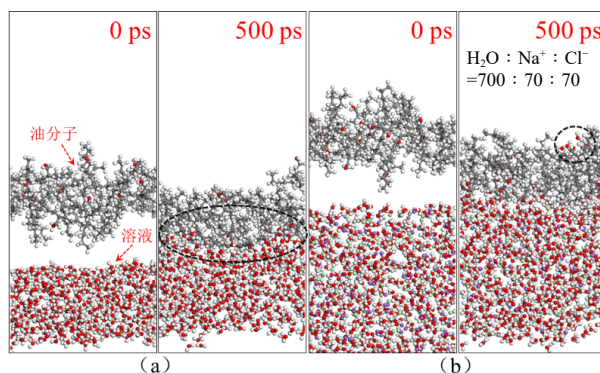


图4 水分子在油/水界面的迁移(a)不存在离子(b)存在离子  
Fig. 4 Water molecules migrate at the oil/water interface (a) without ions and (b) with ions

离子的情形。两种不同的条件下,水分子的迁移分布有明显的差异,油/水界面处的羟基与水分子存在相互作用。由于煤油具有较大的分子结构和稳定的化学性质,其空间位阻较大,导致煤油分子不易向水中扩散,但煤油分子中因含有部分羟基,使得煤油在油/水界面表现出两亲性,即分子结构发生选择性取向,羟基部分朝向水相,而烷基链朝向油相。在溶液中羟基的作用下,水相中的水分子有向油/水界面移动的趋势。由图4(b)可得,当水溶液中加入离子后,出现部分水分子进入油相的现象,但仍未发现煤油分子进入到水相,进一步说明煤油由于其大分子结构,空间位阻较大,不易扩散的特点。水分子在溶液中离子的影响下发生类似向油分子空隙“渗透”的现象,这种“渗透”作用促进了水分子在油/水界面扩散的能力。

### 3.2 离子浓度对动态界面张力的影响

不同离子种类和浓度对油/水及气/液界面张力的影响试验结果如图5所示,试验中数值不确定度小于2.1%。

由图5可知气/液界面张力随离子浓度的增加呈现非线性的变化,而离子溶液与煤油间的界面张力随着离子浓度的增加而减小。在低离子浓度时,由于界面处离散离子的水合作用,界面张力随着离子浓度的增加而增加。同时,文献研究认为在高离子浓度时,界面处出现离子对,弱化了离子水合反应,导致界面张力减小<sup>[21]</sup>。

至于离子溶液/煤油界面,煤油的分子结构对界面张力有明显影响。煤油的成分复杂,其中部分分子含有亲水性基团。羟基在界面上排列,导致油/水界面张力减少。试验结果表明离子存在的条件下,水分子容易进入油相中。

离子及水分子在油/水界面处的迁移行为,模拟结果如图6所示,该体系中,进入油相的水分子数量随着离子数量的增加而增加,同时离子向油/水界面迁移。这是因为煤油分子烷基链较多且复杂,空间位阻



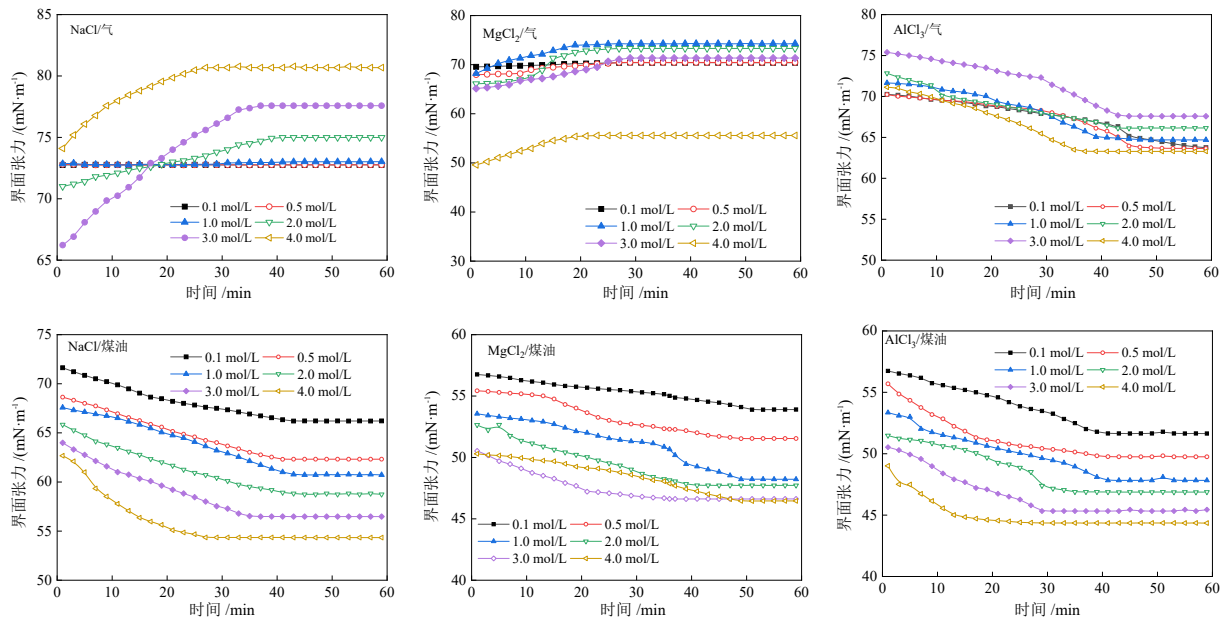


图 5 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 Al<sup>3+</sup>不同浓度下界面张力的变化  
Fig. 5 Changes of interfacial tension at different concentrations of Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>

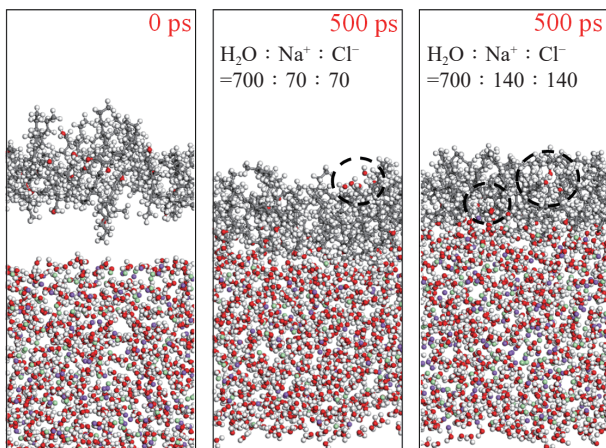


图 6 不同浓度 Na<sup>+</sup>条件下水分子在油/水界面的迁移  
Fig. 6 Migration of water molecules at the oil/water interface under different concentrations of Na<sup>+</sup>

较大,堆积较为松散。当水相中的离子数量增加时,水分子被挤压,进入煤油分子空隙的水分子数量增加,最终导致油/水界面厚度增加,影响油/水间界面张力。已有文献研究结果表明随着水相中的离子数量继续增加,不仅水分子会受到挤压,煤油分子也会受到压力的作用,导致煤油分子间的空隙减小,水分子进入油相的难度增大,导致水分子在界面处的扩散能力下降<sup>[22]</sup>。

### 3.3 色散力对界面张力的影响

试验利用公式估算了不同离子浓度下分子间色散力对油/水界面张力的影响,其中,色散力作用下界面张力如图 7 所示。

$\gamma_{\text{water}}^d$ 随着离子浓度的增加而增加。一价阳离子的  $\gamma_{\text{water}}^d$ 最低,三价阳离子最大。色散力取决于水分子

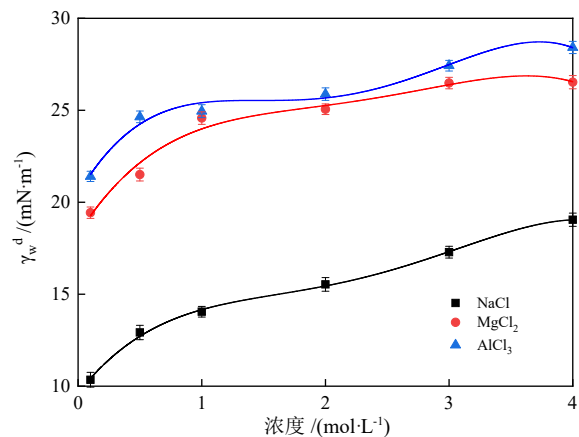


图 7  $\gamma_{\text{water}}^d$ 随 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 Al<sup>3+</sup>浓度变化  
Fig. 7  $\gamma_{\text{water}}^d$  varies with the concentrations of Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>

的形变,即随着分子形变的增加而增大。Al<sup>3+</sup>的价态对水分子结构形变的影响最大。试验的结果与离子效应的结果一致的。

### 3.4 煤油液滴尺寸

界面张力与离子种类和浓度之间的关系,其结果如图 8 所示。

当 NaCl 和 MgCl<sub>2</sub> 存在条件下,离子浓度小于 10<sup>-2</sup> mol/L 时,油滴的等效直径持续增加,当离子浓度超过 10<sup>-3</sup> mol/L 时,油滴的等效直径有轻微的减小。AlCl<sub>3</sub>、NaCl 和 MgCl<sub>2</sub> 表现相反,油滴的等效直径在 AlCl<sub>3</sub> 存在的条件下呈现持续减小的趋势。煤油/离子溶液间的界面张力随着离子价态的增加而减小。这主要是由于在低离子浓度时,在煤油/离子溶液界面处存在的 Cl<sup>-</sup>成为影响界面属性的主导离子。

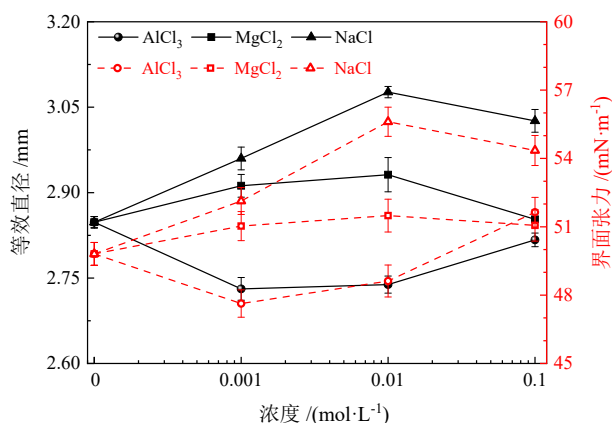


图8 离子影响下的油滴等效直径与界面张力变化  
Fig. 8 Variation of oil droplet equivalent diameter and interfacial tension under the influence of ions

## 4 结论

(1)界面张力的试验结果表明煤油/水界面张力随离子价态的增加而减少。分子动力学模拟结果表明由于离子的存在,进入油相的水分子数量随着水中离子浓度的增加而增加。

(2)离子浓度对色散力引起的界面张力有显著影响,界面张力随金属阳离子浓度的增加而增加,一价阳离子的界面张力最低,三价阳离子的界面张力最高。

(3)当离子浓度小于  $10^{-2}$  mol/L 时,油滴的等效直径随离子浓度的增加而增加,离子浓度大于  $10^{-2}$  mol/L 时,等效直径随离子浓度的增加而减小。一价阳离子的等效直径最大。试验中当三价阳离子存在时,油滴的等效直径呈现先减小后增大的趋势,在  $10^{-2}$  mol/L 时达到最小值,与一价阳离子和二价阳离子存在时界面张力表现出相反的趋势。

## 参考文献:

- 桂夏辉,邢耀文,曹亦俊,等.低品质煤泥浮选过程强化研究进展及其思考[J].煤炭学报,2021,46(9):2715-2732.  
GUI X H, XING Y W, CAO Y J, et al. Recent advances and thinking in process intensification of low quality coal slime flotation[J]. Journal of china coal society, 2021, 46(9): 2715-2732.
- 郭文珍,邓小伟,吕波,等.基于高效浮选法的中低变质烟煤深度脱灰技术研究[J].煤炭技术,2023,42(2):221-224.  
GUO W Z, DENG X W, LV B, et al. Research on deep deashing technology of medium and low metamorphic bituminous coal based on high-efficiency flotation method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023, 42(2): 221-224.
- 刘旭,韩华,申世钰,等.动力煤煤泥高剪切调浆浮选提质研究[J].矿产综合利用,2022(3):158-162+192.  
LIU X, HAN H, SHEN S Y, et al. Research on fluid inclusions in vein quartz as higher purity quartz sand[J]. Coal Technology, 2022(3): 158-162+192.
- 陈鹏,白新伟,石开仪,等.煤泥分级浮选精煤最高产率预测[J].矿业研究与开发,2020,40(5):139-143.  
CHEN P, BAI X W, SHI K Y, et al. Prediction on the maximum yield of

clean coal in classified flotation of coal slime[J]. Mining R&D, 2020, 40(5): 139-143.

- 李世兴,栗褒,车道昌,等.低阶煤表面润湿性调控对油类捕收剂铺展的影响[J].煤炭转化,2023:1-16.  
LI S X, LI B, CHE D C, et al. Effect of surface wettability control of low rank coal on spreading of oil collector[J]. Coal Conversion, 2023: 1-16.
- 徐梦迪,何琳,司伟汗,等.脂肪酸不饱和度对低阶煤浮选强化的影响机制[J].工程科学学报,2023,45(2):195-205.  
XU M D, HE L, SI W H, et al. Influence mechanism of fatty acid unsaturation on the intensification of low-rank coal flotation[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45(2): 195-205.
- 夏阳超,逯鹏程,邢耀文,等.基于分子对接技术的难浮煤浮选捕收剂虚拟筛选研究[J].煤炭学报,2023:1-19.  
XIA Y C, QU P C, XING Y W, et al. Molecular docking: Virtual screening technology for collector of difficult-to-float coal[J]. Journal of China Coal Society, 2023: 1-19.
- 谢炎轩,张雷,郭建英,等.阳-阴离子表面活性剂协同非极性油对低阶煤浮选的影响[J].煤炭科学技术,2022,50(9):267-275.  
XIE Z X, ZHANG L, GUO J Y, et al. Effect of cationic-anionic surfactant synergistic non-polar oil on low-rank coal flotation[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(9): 267-275.
- 杨瑞峰. Gemini表面活性剂协同强化低阶煤浮选机理研究[J].煤炭工程,2022,54(2):127-132.  
YANG R F. Mechanism of Gemini surfactant in synergistic strengthening of low-rank coal flotation[J]. Coal Engineering, 2022, 54(2): 127-132.
- 王磊,李孟乐,常国慧,等.非离子型复配捕收剂强化长焰煤浮选试验研究[J].煤炭科学技术,2022,50(2):323-333.  
WANG L, LI M L, CHANG G H, et al. Study on mechanism of non-ionic compound collector for enhancing flotation of long flame coal[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(2): 323-333.
- WANG R, WANG Z G. Effects of ion solvation on phase equilibrium and interfacial tension of liquid mixtures. J. Chem. Phys., 2011, 135(1): 014707.
- LI X S, BOEK E, MAITLAND GC, et al. Interfacial tension of (brines + CO<sub>2</sub>): (0.864 NaCl+0.136 KCl) at temperatures between (298 and 448) K, pressures between (2 and 50) MPa, and total molalities of (1 to 5) mol·kg<sup>-1</sup>. J. Chem. Eng. Data. 2012, 57(4): 1078-1088.
- 刘宜萍,赵云良,陈天星,等.pH和金属阳离子对煤泥浮选以及动力学的影响研究[J].煤炭工程,2019,51(11):143-147.  
LIU Y P, ZHAO Y L, CHEN T X, et al. Effect of pH and metal cations on coal slime flotation and the kinetics[J]. Coal Engineering, 2019, 51(11): 143-147.
- 田枫,梁龙,彭耀丽.聚合氯化铝对煤泥浮选的影响研究[J].煤炭工程,2019,51(10):143-147.  
TIAN F, LIANG L, PENG Y L. Effect of polymeric aluminum chloride on coal flotation[J]. Coal Engineering, 2019, 51(10): 143-147.
- 陈亮,陈松隆,陶秀祥,等.电解质对低阶煤油泡浮选矿化过程的影响[J].煤炭学报,2018,43(5):1432-1439.  
CHEN L, CHEN S J, TAO X X, et al. Effects of electrolytes on the mineralization process in oily-bubble flotation of low rank coal[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(5): 1432-1439.
- 马壮,栗褒,郭建英,等.非离子表面活性剂对氧化煤吸附及浮选行为的影响[J].煤炭转化,2018,41(3):38-43.  
MA Z, LI B, GUO J Y, et al. Effect of nonionic surfactants on adsorption and flotation behavior of oxidized coal[J]. Coal Conversion, 2018, 41(3): 38-43.
- 刘泽晨,廖寅飞,安茂燕,等.四氢呋喃酯类捕收剂与低阶煤作用

- 机理的量子化学研究[J]. 中国矿业大学学报, 2018, 47(2): 408-414+428.
- LIU Z C, LIAO Y F, AN M Y, et al. Quantum chemistry study of the interaction mechanism between tetrahydrofuran collectors and low rank coal[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2018, 47(2): 408-414+428.
- [18] DEMOND A H, LINDNER A S. Estimation of interfacial tension between organic liquids and water[J]. Environ. Sci. Technol, 1993, 27(12): 2318-2331.
- [19] 甄坤坤, 茹毅, 张海军. 电解质强化煤泥浮选效果的机制[J]. 煤炭技术, 2017, 36(11): 325-327.
- ZHEN K K, RU Y, ZHANG H J. Mechanism of electrolytes for enhancing coal flotation[J]. Coal Technology, 2017, 36(11): 325-327.
- [20] 贺萌, 由晓芳, 张伟, 等. 非离子表面活性剂在低阶煤表面的吸附特性及其对润湿性的影响[J]. 中国科技论文, 2017, 12(15): 1704-1710.
- HE M, YOU X F, ZHANG W, et al. Adsorption characteristic of nonionic surfactant on low-rank coal surface and its influence on wettability[J]. China Science paper, 2017, 12(15): 1704-1710.
- [21] WEN B, SUN C, BAI B, et al. Ionic hydration-induced evolution of decane-water interfacial tension[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(22): 14606-14614.
- [22] LIU W, LIU W, WANG B, et al. Molecular-level insights into the adsorption of a hydroxy-containing tertiary amine collector on the surface of magnesite ore[J]. Powder Technology, 2019, 355: 700-707.

## Effect of Metal Cations on the Kerosene/Water Interfacial Tension in Flotation Conditioning

YANG Juanli, LIU Chao, HE Haibo

Information Technology Co., Ltd., China Coal Technology and Engineering Group, Xi'an 710054, Shanxi, China

**Abstract:** In order to investigate the mechanism of metal cation diffusion at the kerosene/water interface and its effect on the oil/water interfacial tension, the migration patterns of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  with different concentrations and ionic valence states at the kerosene/water interface and the effect mechanism on the kerosene/water interfacial tension were investigated, using molecular dynamics simulation, interfacial static equilibrium analysis and high-speed camera dynamic acquisition test techniques. The results of the interfacial tension test showed that the interfacial tension between ionic solution and kerosene decreased with the increase of ionic valence state. Meanwhile, the results of molecular dynamics simulation and hydrostatic analysis showed that kerosene exhibited amphiphilicity at the oil/water interface, where the hydroxyl groups were directed toward the water molecules and the alkyl chains were directed toward the kerosene molecules. The number of water molecules entering the molecular gap of kerosene increased with the number of ions in water. The equivalent diameter of oil droplets increased with the increase of ionic valence, and oil droplets needed more internal energy to break through the surface energy of the oil/water interface, resulting in an increase of oil droplet volume, i.e.  $d_{\text{Al}^{3+}} > d_{\text{Mg}^{2+}} > d_{\text{Na}^+}$ . The experimental results provide some theoretical support for the timely adjustment of metal cation types and concentrations in the flotation process, elimination of metal ions unfavorable to flotation performance, and improvement of flotation efficiency.

**Keywords:** flotation conditioning; metal cations; kerosene; interfacial tension; ionic hydration

引用格式: 杨娟利, 刘朝, 贺海波. 浮选调浆过程金属阳离子对煤油/水界面张力的影响[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 46-52.

YANG Juanli, LIU Chao, HE Haibo. Effect of metal cations on the kerosene/water interfacial tension in flotation conditioning[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 46-52.