

## 疏水-亲水分选研究进展

薛中华, 董连平, 杨崇义, 李海鹏, 郭月亭, 马猛, 樊民强

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 这是一篇矿物加工工程领域的论文。疏水-亲水双液分选相较于泡沫浮选在微细粒(煤 30~50  $\mu\text{m}$ 、非煤矿物 10~20  $\mu\text{m}$ )回收方面有较大优势。基于油团聚、奥蒂斯工艺、驱替脱水、双液浮选和低沸点非极性液体回收等开发的新型疏水-亲水双液分选技术(Hydrophobic-hydrophilic Separation)能够促使超细粒团聚体在双相系统中充分破碎再分配,从而达到驱水除杂的双重目的。从HHS选煤过程、团聚体破碎理论、疏水液体回收可行性、相较于泡沫浮选和油团聚的技术优势以及细粒煤脱水技术等方面对疏水-亲水分选近些年的发展进行梳理比较,以期能够为下一步发展提供参考建议。

**关键词:** 矿物加工工程; 油团聚; 双液浮选; 细颗粒; 接触角; 脱水

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.015

中图分类号: TD94 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)05-0102-09

**引用格式:** 薛中华, 董连平, 杨崇义, 等. 疏水-亲水分选研究进展[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 102-110.

XUE Zhonghua, DONG Lianping, YANG Chongyi, et al. Progress in hydrophobic-hydrophilic separation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 102-110.

浮选是分离微细矿粒的主要分选方法。对于微细粒浮选,其比表面积大使得药剂选择性差;活化表面发育(晶格缺陷增多)使得细粒相互凝结,造成部分粗粒覆盖;质量小与动能低使得其与气泡的碰撞概率低,难以和气泡发生矿化反应,制约了微细粒矿产资源的回收<sup>[1-2]</sup>。

疏水-亲水分选过程的原理建立在双液浮选<sup>[3-4]</sup>、油团聚<sup>[5]</sup>、奥蒂斯工艺(Otisca T-Process)<sup>[6]</sup>、驱替脱水(Dewatering-By-Displacement)<sup>[7]</sup>和低沸点非极性液体回收的基础上。将油团聚后的团聚体置于油水双相分层的玻璃柱中用多种方式破碎,以达到降低产品水分和杂质含量的效果<sup>[8]</sup>。HHS工艺本质上是先将矿物油团聚再双液浮选。

## 1 HHS 研究进展

在HHS分选过程中,大部分疏水颗粒存在于

油相中,大部分亲水颗粒在水相中,借助油水双相自发分离成层实现矿物分选。油相由非极性油构成,其主要作用在于增强颗粒疏水性、为颗粒团聚提供桥联作用以及充当疏水颗粒浮选载体<sup>[9]</sup>。

### 1.1 双液浮选

双液浮选是指在矿浆中加入非极性油后调浆,油相携带疏水性矿物从水乳浊液中分离富集形成油层,亲水性矿物则留存在水相中。油/水界面表面活性剂能使油滴在水乳浊液中保持稳定,避免过早聚结。油水分层后抽取油层,进一步提取其中的有用矿物<sup>[4]</sup>。

双液浮选法-埃耳莫尔油浮选法中将油与10%~12%固体含量的矿浆混合,然后送入锥形选矿装置,将含矿物的油层作为溢流分出<sup>[10]</sup>。

国内外的研究人员用双液浮选分选方法进行硅酸盐矿物的提纯实验,其中最具代表性的是高

收稿日期: 2022-10-21

基金项目: 国家重点研发计划多源煤基固废活性粉体制备与增值化关键技术研究(2019YFC1904302); 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题资助项目(2021-K81); 国家能源集团煤制油研究院技术[2020]010课题资助项目

作者简介: 薛中华(1997-),男,硕士,研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 董连平(1976-),男,副教授,研究方向为矿物加工工程。

岭土除杂与萃取锡石<sup>[11-12]</sup>。

日本学者日下英史等<sup>[13]</sup>对双液浮选微细粒磷钇矿的情况进行论述,作者详细研究了在不同碳链烷基胺存在的条件下,磷钇矿的电位、回收率与pH值、碳链长度的关系,为微细粒磷钇矿的回收提供了理论基础与有效方法。Otsuki A等<sup>[14]</sup>采用两步法来分离三种不同的稀土荧光粉(即红色、绿色和蓝色)的混合物。双液浮选以最大限度地提高工艺的效率。这些研究为双液浮选提取稀有元素提供了理论研究与技术支持。

### 1.2 油团聚分选

油团聚分选是指疏水溶剂在剪切力作用下分散成液滴,在范德华力、静电力和疏水作用力等共同作用下与水介中的疏水性矿物颗粒接触形成团聚物,之后通过浮选或者筛分等手段实现油团提取分离,进而得到最终产品疏水性颗粒<sup>[5]</sup>。

自20世纪20年代以来,油团聚在选煤中被用于煤炭的降灰处理。早期的方法是将干燥的原煤和石油的混合物在水中搅拌,将油润湿的颗粒从水润湿的矿物质中分离出来。由于石油产率低造成的高昂团聚体成本,该工艺无法与当时的其他选矿工艺相竞争<sup>[15]</sup>。

20世纪50年代初,世界范围内的石油产率剧增,德国开发了Convertol工艺<sup>[16]</sup>,此工艺克服了早期工艺油团聚物难以分离的缺点,但在小规模工厂实验中由于煤损失量太大而停产。

在20世纪六七十年代,加拿大、美国、波兰、澳大利亚等国的学者重新开始研究煤的油团聚工艺并在此期间申请了多项专利<sup>[17]</sup>,包括NRCC法、壳牌球团分离法、Olifloc法、CFRI法和BHP法,解决工厂实验中煤耗量的问题。

由于低阶煤的难浮问题<sup>[18]</sup>,20世纪80年代末,许多学者开始研究几种在低阶煤上进行油团聚的方法,重点在于通过团聚动力学来解释油团聚分选的絮团组成、结构与生长状态。

但是油团聚生产过程中巨大的耗油量,史密斯和凯勒采用低沸点(4.4~70.5℃)的氟氯碳化物进行煤的油团聚,使水油分离后的团聚物中的疏水液体易于回收以降低成本。后来使用短链烃类(如2-甲基丁烷、戊烷和正庚烷)代替这些对大气臭氧层有不良影响的试剂<sup>[19]</sup>。

此外影响油团聚技术推广市场的另一问题是产品水分问题。在煤的油团聚团聚过程中所使用的油量一般在原料煤重量的5%~30%之间。在低

剂量时,组成团聚体的颗粒间的空隙水填满,其中分散有细小的矿物质(例如粘土),使很难获得低水分和低灰分的产品。于是人们尝试使用足够多的油,使空隙尽量被油填满,从而使水夹带的细小矿物量最小化<sup>[20]</sup>。Capes等发现,进行煤的油团聚时当使用的油量小于5%时,按重量计算,水分超过50%;当油量增加到35%时,水分大幅度降低到17%~18%<sup>[6]</sup>。其最终产品的水分阻碍油团聚产品的市场推广。

### 1.3 疏水-亲水分选

1995年,Yoon等<sup>[7]</sup>公开一种使用可回收的非极性液体脱水细煤的方法。脱水是通过疏水液体取代煤颗粒表面水分来实现的。专利中指出驱替脱水(DBD)的过程能够达到与热干燥机相同或更好的脱水效果,而且能耗大大降。

1997年Yoon等<sup>[21]</sup>研究丁烷与煤的质量比、矿浆浓度和相分离的沉降时间对产品水分的影响。在较佳操作条件下,浮选柱的精煤产品可以脱水至水分含量低至1%,优于任何常规机械脱水方法。由于丁烷的沸点仅为-1℃,DBD工艺中使用的丁烷很容易回收。但该工艺需要在压力环境下操作,这会增加操作成本。

2012年,史密斯<sup>[22]</sup>将团聚体从水-煤-油体系分离出来后,引入一个柱状分离器(morganizer)。该柱创造一个独特的戊烷-水两相体系,利用超声波能量分散油相中的团聚体,以使其释放团聚体内包裹的水滴于柱底部的水相,以达到降低团聚体水分与灰分的效果。DBD过程由于柱状结构Morganizer的发明与不断改进,使大规模设计实验和试点工厂设计成为可能,此过程被称为疏水-亲水双液分选(HHS)。

2013年,里蒂卡·贾恩<sup>[23]</sup>将HHS工艺成功地用于亚烟煤的改造,他将戊烷-亚烟煤-水体系中形成的团聚体转移到柱状分离器(morganizer)中,利用双层排布的双层筛来回反复破碎油相中的团聚体,释放其水分,以降低最终产品的水分与灰分,使热值提高50%。

2014年,Gupta<sup>[24]</sup>测试了来自几个加工厂的四种不同类型的煤,并获得低灰分和低水分产品灰分值通常小于5%,水分值始终低于10%,回收率高达97%。这是HHS工艺首次在工厂应用成功。

2019年,Alan W. Jones III<sup>[25]</sup>用HHS工艺测试超细煤时,在morganizer的底部通入空气产生更多的湍流,得到个位数的灰分和水分的产物。

弗吉尼亚理工发明的柱状分离器 (morganizer)。团聚体 (乳液) 从中间注入油水两相的柱状分离器, 柱上端溢流而出精矿; 柱右下端疏水液体不断向上注入, 可以很大程度上抵消较大颗粒的重力影响, 使更多颗粒到达油水界面, 提高产率。若颗粒只考虑重力、浮力和射流推力, 可以很直观地看出该柱此端口的作用效果; 柱左下端底流出尾矿; 柱最底端注入空气, 产生湍流以提高产品质量; 双叉部分从上到下依次是油相 (轻油) 与水相。

除此之外, 弗吉尼亚理工<sup>[26]</sup>还设计了三种 morganizer: Rushton Mixer-Screen Basket Morganizer、Jig Morganizer、Wemco Morganizer。这三种 Morganizer 是将里蒂卡·贾恩的 Morganizer 的双层筛换成双层叶轮, 或内置一个筛网, 或内置石英, 或外壁加挡板。在破坏团聚体过程中, 叶轮产生的湍流使团聚体破碎, 留下分散在戊烷中的疏水煤颗粒, 同时释放出团聚体内部的小水滴。小水滴在筛网表面或石英或挡板表面聚结形成较大的水滴, 依次累计, 最终在重力作用下落到底部的水相中。

## 2 理 论

为了更好地了解 HHS 过程的理论, 首先要了解以前的研究人员关于油-水-固体三相之间的关系的理解与分歧。

### 2.1 双液浮选理论

双液浮选的理论基础是基于油-水-固三相界面张力的差异。在油、水、固三相分散体系存在着以下几种情况。 $\gamma_{ow}$ 、 $\gamma_{sw}$ 和 $\gamma_{so}$ 分别代表代表油-水、固-水和固-油之间的界面张力<sup>[27]</sup>。

$$\gamma_{so} > \gamma_{sw} + \gamma_{ow} \quad \text{固体将分散于水相中;} \quad (1)$$

$$\gamma_{sw} > \gamma_{so} + \gamma_{ow} \quad \text{固体将分散于油相中;} \quad (2)$$

$$\gamma_{ow} > \gamma_{sw} + \gamma_{so} \quad \text{固体将富集于油/水界面。} \quad (3)$$

当第三种情况发生时, 引入 Yong-Dupre 方程:

$$\gamma_{so} = \gamma_{sw} + \gamma_{ow} \cos\varphi \quad (4)$$

其中,  $\varphi$ 为矿物的接触角, 若 $\gamma_{sw} < \gamma_{so}$ ,  $\cos\varphi$ 为正值,  $\varphi$ 小于 $90^\circ$ , 固体较多地为水润湿, 固体大部分将留在水相; 若 $\gamma_{so} < \gamma_{sw}$ ,  $\cos\varphi$ 为负值,  $\varphi$ 大于 $90^\circ$ , 固体较多地为油润湿, 固体大部分将在油相; 若 $\gamma_{so} = \gamma_{sw}$ ,  $\cos\varphi = 0$ ,  $\varphi$ 等于 $90^\circ$ , 矿粒为油和

水润湿的机会均等, 矿粒将停留在油-水界面, 以此通过 $\varphi$ 判断矿物颗粒的润湿性<sup>[28]</sup>。

### 2.2 油团聚理论

1979年, Jacques等提出固体颗粒间进行润湿和桥接的两种方式。图1的构型被称为完全润湿, 被油相包裹的固体颗粒分布在水相中, 水作为桥接液体构成了团聚体。图2的构型模式称之为部分润湿, 两个固体颗粒的部分被油相连接, 其余大部分被暴露于水相中, 油作为桥接液体, 进而构成团聚体<sup>[29]</sup>。

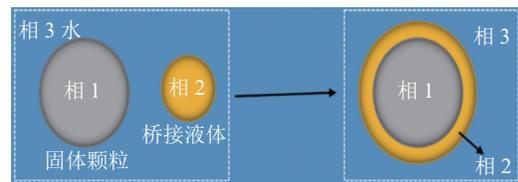


图1 三相的完全润湿情况与液体桥接方式

Fig.1 Complete wetting of three phases and liquid bridging

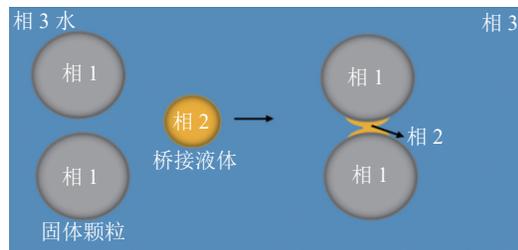


图2 三相的部分润湿情况与液体桥接方式

Fig.2 Partial wetting of three phases and liquid bridging

Keller和Burry<sup>[30]</sup>在Jacques等<sup>[29]</sup>的理论基础上以煤为例研究了油-水-固体三相之间的桥接方式。煤是亲/疏水组分的混合物, 其中包括: 混合的碳氢化合物、混杂有机物、多种孔隙和亲水矿物质, 它们与水的接触角从 $0^\circ$ 到 $100^\circ$ 以上。微观上模拟的水在煤上的平均接触角, 无法精确计算团聚体内部去除水分的分离能。宏观上高油滴在剪切搅拌条件下破碎成小液滴与煤颗粒碰撞, 扩散到颗粒表面, 并在颗粒之间形成连接桥, 进而形成团聚体。

Good等<sup>[31]</sup>认为, 水实际上起到了桥接液体的作用 (图3), 许多油滴只是简单地散布在疏水性的煤表面, 当其被油包围时, 亲水位点的存在会形成接触角大于 $90^\circ$ 的水珠。当其中的两个水珠接触时形成桥, 而水的表面张力会将煤颗粒拉到一起。如图4, 油相只是包裹着颗粒, 为水形成连接桥提供了一个条件。

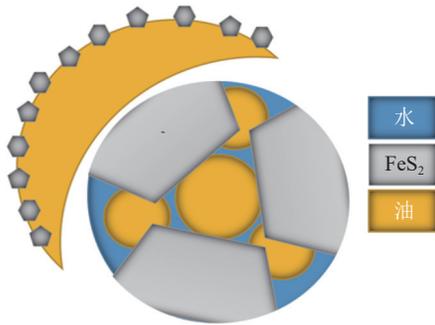


图3 稳定的煤/油/水系统中水连接桥  
Fig.3 Water bridges in stable coal/oil/water systems

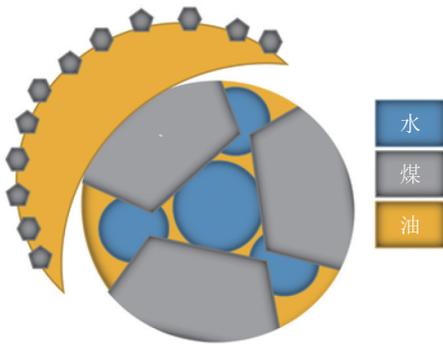


图4 亲水固体的团聚体的内部结构  
Fig.4 Internal structure of agglomerates of hydrophilic solids

团聚体中水滴的位置取决于桥接液体种类。如果疏水液体是桥接液体，那么只有少量的水会被困在亲水点的团聚体中。如果水是桥接液体，那么团聚体保持其形态所需的水量是一定的。无论何种情况，自由水珠可能位于团聚体之间的空隙和孔隙中，随着油量增加，这些小水滴可能会被完全封闭起来，这是油团聚产品水分高的主要原因<sup>[32]</sup>。

### 2.3 驱替脱水理论

1995年，Yoon发明了驱替脱水(Dewatering-By-Displacement)的概念<sup>[7]</sup>，为HHS的建立奠定了基础，图5是DBD过程的热力学自发可视化模型<sup>[33]</sup>。

图6水环境中的两个疏水实体相互吸引。当疏水煤粒子1在水中3遇到疏水性液体2，疏水液体可以表面上铺展<sup>[22-25]</sup>。

与此过程有关的单位面积吉布斯自由能( $dG/dA$ ):

$$dG/dA = \gamma_{12} - \gamma_{13} \quad (5)$$

$\gamma_{12}$ 和 $\gamma_{13}$ 分别是煤/疏水性液体的界面张力和煤/水界面。为了使位移过程是自发的， $dG/dA$ 必须小于零<sup>[33-34]</sup>。

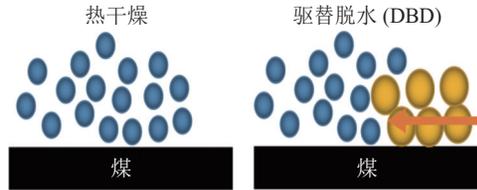


图5 煤颗粒干燥与DBD的可视化模型  
Fig.5 Drying and DBD visual models of the coal particles

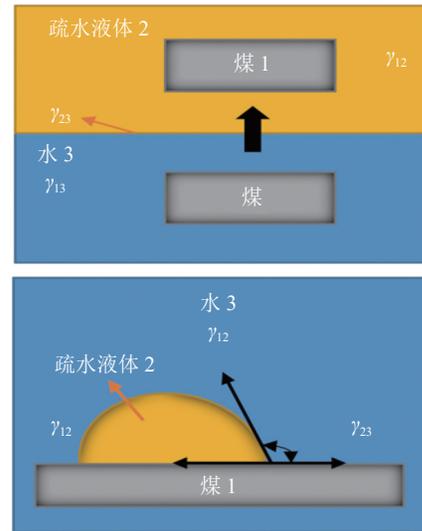


图6 疏水相互作用示意<sup>[24]</sup>  
Fig.6 Schematic of hydrophobic interactions

图6显示，在三相接触时，通过水相疏水液体放置在水接触角( $\theta$ )测量。可以应用杨氏方程<sup>[24]</sup>:

$$\gamma_{12} - \gamma_{13} = \gamma_{23} \cos \theta \quad (6)$$

$\gamma_{23}$ 是水和疏水液体间的界面张力。将(5)与(6)两个方程结合，得到如下关系<sup>[25]</sup>:

$$dG/dA = \gamma_{23} \cos \theta < 0 \quad (7)$$

方程(7)表明，三相接触角 $\theta$ 的大于 $90^\circ$ 时，疏水液体将取代煤颗粒周围的水，其降低产品水分效果与热干燥技术接近。由于这一过程在热力学上是自发的，除了回收疏水性液体供循环使用所需的能量外，与传统的热干燥技术相比成本大大降低<sup>[26]</sup>。

## 3 团聚体分散

在HHS工艺中的团聚体分散，Gupta将此定义为团聚体的破坏和均匀化再分配<sup>[24]</sup>。去团聚体的破坏是将其分解成较小的团聚体或单个颗粒；在均匀化过程中，每个子体与其母体重新分配，以达到更均匀的效果，并且这两个过程是同时进行的<sup>[34]</sup>。在单团聚体分散在流场中的研究中，观

察到了两种不同的分散模式：侵蚀分散和破裂分散<sup>[35]</sup>。对于煤炭、二氧化钛、碳酸钙和二氧化硅等团聚体，当流体渗透最小时，分散是由侵蚀引起的，水动力的变化导致团聚体从侵蚀分散到破裂分散的转变<sup>[36]</sup>。Pontente 等认为这两种方式既可以单独进行还可以同时发生<sup>[37]</sup>。John 用疏水化的二氧化硅微球团聚进行了两种分散模式的实验，侵蚀分散的特征是整个断裂面承受水动力载荷，而破裂分散则是在固水界面处产生的断裂面部分强度降低，此时，破裂面湿润部分承受更大的水动力载荷，这将会导致水动力的有效集中<sup>[38]</sup>。

为了更好地理解团聚体分散过程，需要对形成团聚体粒子间的力进行分析。例如煤的油团聚，煤表面疏水液体的润湿机理受到团聚体内部的水滴桥联作用、亲水性颗粒时接触点的桥联力、不规则形状颗粒联结的机械力<sup>[39]</sup>以及范德华力的控制<sup>[40]</sup>，当粒径小于 1  $\mu\text{m}$  时，范德华力开始变得显著。液体介质中由于搅拌而产生的分散作用由剪切力与粒子间力的竞争所支配。这些水动力可以通过研究剪切力场的强度和几何形状来确定，而粘聚力可以从团聚体的颗粒-颗粒相互作用和堆积排列来评价。

## 4 煤的 HHS 过程

在高剪切条件下，原煤分散润湿，疏水液体加入煤浆，油水界面形成，高剪切条件下，完全亲水颗粒留在水相，完全疏水的碳颗粒和部分疏水的碳颗粒在范德华力、静电力和疏水力等力的作用下向油水界面运动进入油层，由于部分疏水的碳颗粒带有亲水位点会造成团聚体内水分较高。碳颗粒之间会有疏水液体连接桥形成，团聚体物形成，或大或小。

将分离的团聚体置于油水双相分层的玻璃柱中的油相中，机械力或超声波破碎，水珠（内含灰）被释放以使其释放团聚体内包裹的水滴，水滴或直接坠落或相互结合，携带灰等矿物质穿过油水界面，到达柱底部的水相。最后回收油相中的煤颗粒，便可得到低灰分和低水分的优质煤。

## 5 HHS 工艺特点

### 5.1 与油团聚相比

在标准团聚步骤之后增加了矿物分散/水聚结阶段。以煤的 HHS 过程为例，煤块进入液体戊烷-

水双相柱进行分散。疏水分散后的煤颗粒停留在戊烷中，而团聚体中的滞留水分被释放并沉降到戊烷塔的下部，落入水相。该步骤具有清洁和脱水超细煤颗粒的双重目的<sup>[24]</sup>。

### 5.2 与泡沫浮选相比

#### 5.2.1 表面张力的变化

在浮选中，一定量的介质（气体或中性油）在水中分散的程度越高，形成气泡或油滴的数量就越多，与矿粒接触的几率就越大。

将一定量的物质分散成同样大小的情况下，所需的外功取决于分散相间界面张力的大小，即

$$\Delta W_1/\Delta W_2=\gamma_1/\gamma_2 \quad (8)$$

$$\Delta W=\gamma\Delta A \quad (9)$$

对于油-水、气-水界面而言，界面张力是有区别的，例如在油酸浓度为  $2\times 10^{-4}$  克分子的油-水和气-水界面，界面张力分别为 15 达因/厘米和 40-达因/厘米<sup>[41]</sup>。

$$\Delta W_{\text{气}}/\Delta W_{\text{油}}=8/3 \quad (10)$$

一定量的气或油分散到矿浆中，形成一定大小的气泡或油滴时，前者所需的外功是后者的 8/3 倍<sup>[42]</sup>。在 HHS 过程中油滴相较于气泡更容易在矿浆中分散，进而提高与矿物颗粒接触的概率。

#### 5.2.2 疏水性接触角的变化

在任意两相界面都存在界面自由能，以  $\sigma_{\text{SL}}$ 、 $\sigma_{\text{LG}}$  和  $\sigma_{\text{SG}}$  分别代表固-水、水-气、固-气三个界面上的界面自由能。固-水与水-气两个界面自由能所包之角（包括水相）称为接触角，以  $\theta$  表示。实际上，固水气三项系统中最大接触角均小于  $110^\circ$ 。据测定，固、气、水系统中石蜡所具有的接触角最大，为  $106^\circ$ 。Sohn 间接确定了几种短直链烃类液体（C4~C10）-煤-水体系中的平衡接触角都大于  $90^\circ$ <sup>[42]</sup>。有些矿物在油中的疏水性接触角可达  $180^\circ$ ，远大于其在空气中的疏水性接触角。这样就使得疏水矿粒可能完全进入油相，达到与亲水性矿物完全分离<sup>[26]</sup>。

#### 5.2.3 油滴对矿粒粘附能的变化

矿粒与气泡和油滴之间的作用能是不同的，若仅从范德华力能着手进行讨论。范德华力的所有相互作用定律都取决于物体的几何特征和 Hamaker 常数 A。粒子之间的引力与 Hamaker 常数成正比，借助于 Hamaker 常数的定义式<sup>[42]</sup>

$$A=\pi^2 C\rho_1\rho_2 \quad (11)$$

C-原子对势中的常数,  $\rho_1$ 和 $\rho_2$ 是两个物体单位体积的原子数。大多数固体和液体的 Hamaker 常数的典型值在真空范围内为  $(0.4-4) \times 10^{-19}$  J, 矿粒与油滴的 Hamaker 常数大约是矿粒与气泡的 1 236 倍(以赤铁矿为例)<sup>[41]</sup>。这就是说, 在不考虑其他力的条件下, 油滴与矿粒的吸引力比气泡与矿粒的吸引力大 1 000 多倍。如果考虑疏水缔合能和疏水化能的话, 两者之间的差别更大<sup>[26]</sup>。

HHS 在微细粒煤的分选<sup>[24]</sup>、铜矿的分选<sup>[25]</sup>均表现出优越的性能, 且分选得到的微细粒精煤水分多在 10% 以下。

### 5.2.4 动力学对比

#### (1) 浮选动力学<sup>[42]</sup>

$$\frac{t}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_{\infty}^2 k} + \frac{t}{\varepsilon_{\infty}} \quad (12)$$

$\varepsilon$ -目的矿物的回收率;  $t$ -浮选时间;  $k$ -浮选速率常数;  $\varepsilon_{\infty}$ -目的矿物最大回收率。

#### (2) 团聚动力学<sup>[24,43]</sup>

$$\frac{t}{d_{50}} = \frac{1}{k_2 d_{50\infty}^2} + \frac{t}{d_{50\infty}} \quad (13)$$

式中,  $d_{50}$ -50% 团聚所达到的团聚体尺寸,  $d_{50\infty}$ -经过较长时间的团聚过程后可以得到的平衡尺寸,  $t$ 为团聚周期,  $k_2$ 为二阶速率常数。

从热力学角度看, 团聚过程的动力学要快于浮选过程。这是因为在浮选中, 当气泡与微粒接触时, 它的曲率会发生变化。这对存在于气泡颗粒之间的水化膜产生了额外的压力(P)。曲率变化引起的超压( $P_{cur}$ )称为拉普拉斯或毛细管压力。这种压力只会使薄膜变薄再到临界状态。在临界状态下的厚度, 双电层和范德华力相互交互, 产生楔裂压力( $\pi$ )。压力平衡的方向正常薄膜方向释放多余的压力, 其等于毛细管压力-楔裂压力( $P = P_{cur} - \pi$ )。在浮选条件下, 双电层和范德华力都是排斥的(正值), 导致多余的压力降低, 从而使薄化过程降低<sup>[44]</sup>。

相反, 在油团聚过程中, 范德华力是吸引的(负值), 而在疏水液体的存在下, 静电斥力是可以忽略的。相反的分力增加了润湿膜上的多余压力, 从而使薄膜减薄过程超过临界厚度。Pan 和 Yoon<sup>[21]</sup>还发现颗粒(如更高级别的煤)的疏水性越高, 相反分离压力越高。因此, 与浮选相比, 煤的油团聚过程具有更快的动力学和热力学上的优势<sup>[24]</sup>。

### 5.3 细颗粒脱水的优势

泡沫浮选不利于回收粒径 30~50  $\mu\text{m}$  (煤)

和 10~20  $\mu\text{m}$  (矿物)的超细颗粒。其产品也不易脱水, 一般来说, 粒度越小, 其表面积越大, 即单位重量物料所具有的总表面越大, 吸附的水量越多, 脱水后含水量也较高。同时粒度越小, 料层的孔隙率越小, 间隙水脱水阻力增大, 脱水越困难<sup>[45]</sup>。

国内细粒煤脱水技术研究主要集中在以下方面<sup>[46-47]</sup>: 机械脱水、复合脱水技术、外加物料促进脱水和加热干燥技术。

在美国, 煤细颗粒的脱水通常是通过筛管离心、真空过滤或热干燥来完成的然而, 由于成本和水分都随着粒径的减小而增加, 这些方法在粒径方面也受到限制<sup>[24,47]</sup>。

HHS 过程是解决上述问题的一种新方法, 利用驱替脱水的原理, 大大降低了脱水成本, 减少了热干燥产品的过程。例如, Gupta 在 2014 年的报告举例: 分级旋流器脱出的干基灰分 60.5% 为煤泥经过 HHS 工艺可以得到灰分 2.7% 与水分 12.5% 的产品, 可燃体回收率可达 84.4%。如果这种高质量的产品出售给炼焦煤市场, 煤炭生产商每年的毛收入将达到 2 350 万美元。如果 HHS 工艺产品与公用煤混合, 按市场价格计算, 每年的毛收入将为 950 万美元<sup>[24]</sup>。

## 6 疏水液体的回收

### 6.1 HHS 工艺中疏水溶剂回收动力学分析

在 HHS 工艺中疏水相与水相分离后, 怎么将附着于疏水液体的疏水颗粒分离是一个困难问题。尽管 HHS 需要使用大量的疏水液体, 但是绝大部分沸点较低的疏水液体在回收之后投入使用。

公式(5)~(7)已经证明了矿物-水-油三相平衡的可用性<sup>[27-28]</sup>。以选煤为例, 随着三相平衡接触角的可用性, 测量两种状态之间单位面积自由能的变化是可能的, 由 Dupre 方程建立的关系<sup>[24]</sup>。

$$\Delta G_{dis} = \Delta A(\gamma_{13} - \gamma_{12}) + \Delta A \gamma_{23} \cos \theta \quad (14)$$

$$\Delta G_{dis} / \Delta A = \gamma_{13} - \gamma_{12} + \gamma_{23} \cos \theta \quad (15)$$

如图煤颗粒(1)从水(3)的疏水液相(2)然后得到平衡接触角 $\theta$ <sup>[35]</sup>。

同样, 单位面积的功需要位移可以确定从以下热力学计算。粘着功, 单位面积上拉开两个相/物(假设 A 和 B)所需要的功, 在第三相存在时, 由下式给出(Harkins, 1928)。

黏附功:

$$W_{adhesion(A-B)} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (16)$$

同样，凝聚力的功<sup>[26]</sup>，单位面积上拉动单个物体所需的功能，按其界面张力计算，可表示为：

$$W_{cohesion(A)} = 2\gamma_A \quad (17)$$

当  $\gamma_{AA}=0$  时

由上述关系，在平衡接触角和表面张力已知的情况下，可以计算出在有其他液体存在的情况下，将一种液体拉到煤表面所需要的能量。能量越低（即负自由能越多），这个过程对热力学越有利。

在（2）中，从煤表面（1）去除水珠（3）所需的单位面积为<sup>[24,26-27]</sup>，

$$W_{321} = W_{13} + W_{22} - W_{12} - W_{23} \quad (18)$$

因此，单位面积驱逐水的功可简单描述为：

$$W_{321} = \gamma_{23}(1 + \cos\theta) \quad (19)$$

方程（14）~（19）可以用于该过程的热力学能量计算。

例如，Gupta N<sup>[24]</sup>所设计的连续生产能力为 1 t/h（灰分低于 5%）的产品流程中，戊烷试剂的损耗量为产品质量的 0.5%，由此产生的经济效益是可观的。

## 6.2 HHS 工艺回收疏水溶剂的方法

HHS 工艺可以通过蒸发，冷凝<sup>[48]</sup>和汽提<sup>[49]</sup>回收大部分的疏水液体，只有少量残留的疏水液体附着在疏水颗粒的表面上。

如果液体的沸点低于环境温度，回收流程都是在加压反应器中进行的，少量的剩余疏水液体可以通过压力释放以气态的形式回收，并在再次循环之前将其转化为液体。

如果沸点高于环境沸点，疏水液体通过蒸发回收。在热力学上，蒸发和冷凝可回收的疏水性液体所需的能量，比蒸发颗粒表面的水所需的能量要少。

如果使用的是像正庚烷这种沸点较高的疏水液体，可以使用加压过滤与汽提的方式回收溶剂，但是这种方式耗能较多，应该仔细核算工艺成本再使用。

## 7 结 论

（1）油团聚分选技术与双液浮选技术由来已久，但是这两种技术分选得到的产品含水量较高，一直是阻碍其推广于市场的原因。

（2）将油团聚产生的团聚体置于拥有油水两相的柱状结构中，其中油相中的团聚体用多种方式破碎，团聚体破碎可以极大地降低产品的水分，提高产品纯度。

（3）新型的疏水-亲水双液分选技术处理细颗粒煤可以产生个位数产品的水分，使用的低沸点疏水液体易回收。但是，此类疏水液体在生产过程中会发生局部温度升高，易泄露和回收率不高的问题，需要科研人员持之以恒，攻坚克难。

## 参考文献：

- [1] 刘子帅, 李宁钧. 微细粒钨锡矿物选矿技术研究现状及进展[J]. *矿产综合利用*, 2017(2):12-14, 7.
- [2] LIU Z S, LI N J. Research status and development of mineral processing technology of fine grain tungsten tin ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(2):12-14, 7.
- [3] 王澜, 艾光华, 杨冰, 等. 纳米技术浮选技术研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):29-32.
- [4] WANG L, AI G H, YANG B, et al. Development of nano flotation technology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):29-32.
- [5] 侯思懿, 铁生年. 利用双液浮选法回收硅片切割废料中 SiC 的试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(8):2816-2821.
- [6] HOU S Y, TIE S N. Experimental study on the recovery of SiC from silicon wafer cutting waste using bi-liquid flotation[J]. *Silicate Bulletin*, 2017, 36(8):2816-2821.
- [7] 葛英勇, 侯静, 涛余俊. 微细粒矿物浮选技术进展[J]. *金属矿山*, 2010(12):90-94+106.
- [8] GE Y Y, HOU J, TAO Y J. Advances in flotation technology for fine-grained minerals[J]. *Metal Mines*, 2010(12):90-94+106.
- [9] 翁巧银, 陈雯, 沈强华. 煤的选择性聚团法深度脱灰研究[J]. *矿产综合利用*, 2007(1):19-21.
- [10] WEN Q Y, CHEN W, SHEN Q H. Research on the preparation of ultra-clean coal with selective agglomeration[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2007(1):19-21.
- [11] [6] Capes C E, Darcovich K. A survey of oil agglomeration in wet fine coal processing[J]. *Powder Technology*, 1984, 40(1-3): 43-52.
- [12] [7] Yoon R H, Luttrell G H. Method for dewatering fine coal, US: 5458786[P].1995-10-11.
- [13] [8] Yoon R H, Eraydin M K. Cleaning and dewatering fine coal[J]. 2018.
- [14] [9] 于淙权. 疏水改性聚丙烯酰胺的制备及选择性絮凝-浮选研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):199-203.
- [15] YU C Q. Preparation of hydrophobic modified polyacrylamide and study on selective flocculation-flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):199-203.
- [16] [10] Elmore S E. Separating mineral substances by the selective

- action of oil, US: 689070A[P]. 1901-12-17.
- [11] YI H S, NIAN T S, University Q. Experimental investigation on recycling silicon carbide from silicon wafers cutting waste through dual-liquid flotation[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017.
- [12] 张香亭, 刘晨宏, 郭东风. 双液浮选脱除煤系高岭土中的铁[J]. *煤炭学报*, 2000, 25(1):186-192.
- ZHANG X T, LIU C H, GUO D F. Removal of iron from kaolin occurring in coal bearing formation through dual liquid flotation[J]. *Journal of China Coal Society*, 2000, 25(1): 186-192.
- [13] 日下英史, 徐秀芝. 用烷基胺液-液萃取法回收微细粒磷钇矿的研究[J]. *国外稀有金属*, 1992, 000(001):17-24.
- RIXIA Y H, XU X Z. Study on recovery of microfine grain phosphorus yttrium mine by alkylamine liquid-liquid extraction[J]. *Raremetals Abroad*, 1992, 000(001):17-24.
- [14] Otsuki A, Dodbiba G, Shibayama A, et al. Separation of rare earth fluorescent powders by two-liquid flotation using organic solvents[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 47(6):5093-5099.
- [15] Mehrotra V P, Sastry K V S, Morey B W. Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1983, 11(3): 175-201.
- [16] 竺桦, 陈诵英. 煤的油团聚脱灰工艺[J]. *煤炭综合利用译丛*, 1989(3):1-9.
- ZHU H, CHEN S Y. Oil reunion removal process of coal[J]. *Comprehensive Utilization of Coal*, 1989(3):1-9.
- [17] Armstrong, L. W., Swanson, A. R. Nicol, S. K. Selective agglomeration of fine coal refuse[J]. *BHP Tech. Bull*, 1978, 22(1): 37-40.
- [18] 王市委, 陶秀祥, 陈松降, 等. 低阶煤-油泡浮选技术研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):48-58.
- WANG S W, TAO X X, CHEN S J, et al. Development of oily bubble flotation research for low-rank coal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):48-58.
- [19] Keller D V. Coal recovery process, US: 4248698[P]. 1981-02-03.
- [20] Yoon, Roe-Hoan. Methods for separation and dewatering fine particles. CAN: 2875024[P]. 2006-01.
- [21] Yoon R, Sohn S, Luttrell J, et al. Hydrophobic dewatering of fine coal. Topical report, March 1, 1995-March 31, 1997[J]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports.
- [22] Smith, Sarah Ann. Methods of improving oil agglomeration[D]. US: the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2012.
- [23] Jain R. Processing low coal and ultrafine mineral particles by hydrophobic-hydrophilic separation[D]. US: the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2013.
- [24] Gupta N. Development of a novel fine coal cleaning and dewatering technology[D]. US: the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2014.
- [25] Alan W. Jones III. Advancement of the hydrophobic-hydrophilic separation process[D]. US: the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2019.
- [26] Biao Li. Hydrophobic-hydrophilic separation process for the recovery of ultrafine particles[D]. US: the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2019.
- [27] 惠学德. 双液浮选及其在细粒物料分选中的应用[J]. *国外金属矿选矿*, 1992(11):18-22.
- HUI X D. Double liquid flotation and its application in fine-grain material sorting[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1992(11):18-22.
- [28] 徐宏祥, 孙先凤, 张立峰, 等. 油水分离浮选柱的旋流分离作用研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(4): 28-32.
- XU H X, SUN X F, ZHANG L F, et al. Research on cyclonic efficiency in oil-water separation flotation column[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1): 199-203.
- [29] Hunter G W, Xu J C, Biaggi-Labiosa A M, et al. Chapter 17-Smart Sensor Systems for Human Health Breath Monitoring Applications[M]// *Volatile Biomarkers*. Elsevier B. V. 2013.
- [30] Burry D V, Keller K J. An investigation of a separation process involving liquid-water-coal systems[J]. *Colloids and Surfaces*, 1988: 37-50.
- [31] Robert J, Good, et al. Liquid bridges and the oil agglomeration method of coal beneficiation: an elementary theory of stability[J]. *Langmuir*, 1991: 3219-3221.
- [32] 宋帅, 樊玉萍, 马晓敏, 等. 煤泥水中煤与不同矿物相互作用的模拟研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):168-172.
- SONG S, FAN Y P, MA X M, et al. Simulation study on interaction between coal and different minerals in coal slurry[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):168-172.
- [33] Yoon R H, Eraydin M K. Cleaning and Dewatering Fine Coal, US: 9789492B2[P]. 2018-10-17.
- [34] Patterson I, Kamal M R. Shear deagglomeration of solid aggregates suspended in viscous liquids[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1974, 52(3):306-315.
- [35] Boyle J F, Manas-Zloczower I, Feke D L. Hydrodynamic analysis of the mechanisms of agglomerate dispersion[J]. *Powder Technology*, 2005, 153(2):127-133.
- [36] Scurati A. Dispersion engineering and modeling of silica filled rubber compounds[D]. US: Case Western Reserve University. 2003.
- [37] Potente H, Kretschmer K, Flecke J. A physical-mathematical model for the dispersion process in continuous mixers[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 42(1):19-32.
- [38] 药靖晖, 杨润全, 王怀法. 叶轮转速对粗粒浮选机分选动力煤的影响[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):153-158.
- YAO J H, YANG R Q, WANG H F. Effect of rotation speed of impeller on separation of steam coal by coarse flotation machine[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,

2019(4):153-158.

[39] 程万里, 邓政斌, 刘志红, 等. 煤泥浮选中矿物颗粒间相互作用力的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):48-55.

CHENG W L, DENG Z B, LIU Z H, et al. Research progress of interaction force between mineral particles in coal slurry flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):48-55.

[40] 高丽娜, 闵凡飞, 彭陈亮, 等. 黏土矿物疏水改性研究现状及发展[J]. *矿产综合利用*, 2014(1):20-24.

GAO L N, MIN F F, PENG C L, et al. Study on hydrophobic modification of clay minerals[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(1):20-24.

[41] 罗琳, 邱冠周, 王淀佐, 等. 赤铁矿-油酸钠体系的界面力机理研究[J]. *矿产综合利用*, 1996(3):36-40.

LUO L, QIU G Z, WANG D Z, et al. Study on the interface force mechanism of hematite-sodium oleate system[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1996(3):36-40.

[42] 谢广元. 选矿学[M]. 中国矿业大学出版社, 2016.

XIE G Y. *Xuankuangxue*[M]. China University of Mining and Technology Press, 2016.

[43] Freeland, Chad Lee. Low temperature drying of ultrafine coal[D]. US: the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2010.

[44] 王成勇, 陈鹏, 潘东, 等. 疏水引力在煤泥浮选过程中的作用机理及应用[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):105-110.

WANG C Y, CHEN P, PAN D, et al. Mechanism and application of hydrophobic attraction in coal flotation process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,

2020(3):105-110.

[45] 谢锐, 王艳, 韩彬, 等. 都龙矿区尾矿高效浓缩脱水试验研究与应用[J]. *矿产综合利用*, 2017(3):99-102.

XIE R, WANG Y, HAN B, et al. Experimental study and application of high capacity thickening and dewatering in Dulong Mine Area[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(3):99-102.

[46] 冉银华, 李学智. 某超细粒物料的脱水实践[J]. *矿产综合利用*, 2006(5):51-52.

RAN Y H, LI X Z. Dehydration practice of a ultra-fine grain[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2006(5):51-52.

[47] 闫奋飞, 齐健, 王怀法. 表面活性剂在细粒煤过滤脱水中的作用研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(3):61-65.

YAN F F, QI J, WANG H F. Investigation on impact of surfactants in filtration dewatering[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(3):61-65.

[48] 江玲, 邓秀文, 颜世栋, 等. 某铀矿石在磷酸三丁酯-乙酸四乙酸二钠体系中铀的萃取性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(6):136-138.

JINAG L, DENG X W, YAN S D, et al. Extraction properties of uranium from a uranium ore in TBP-EDTA system[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(6):136-138.

[49] 马跃, 王鞍山, 高飞, 等. 一种超细粒级尾矿分选方法: 106216085A[P]. 2016-08-15.

MA Y, WANG A S, GAO F, et al. A kind of ultra-fine grained tailings sorting method: 106216085A[P]. 2016-08-15.

## Progress in Hydrophobic-hydrophilic Separation

XUE Zhonghua, DONG Lianping, YANG Chongyi, LI Haipeng, GUO Yueting, MA Meng,  
FAN Minqiang

(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** This is an article in the field of mineral processing engineering. Compared with foam flotation, the hydrophobic-hydrophilic two-liquid separation has a greater advantage in the recovery of ultra-fine particles (coal 30~50 μm, non-coal 10~20 μm). Based on oil agglomeration, Otiska process, displacement dehydration, dual-liquid flotation and low boiling point non-polar liquid recovery, a new kind of hydrophobic-hydrophilic dual-liquid separation technology (HHS) can promote the full fragmentation and redistribution of ultra-fine aggregates in the dual-phase system, so as to achieve the purpose of flooding water and ash reduction. In this article, the development of hydrophobic-hydrophilic separation in recent years was summarized and compared from the aspects of HHS coal preparation process, aggregate crushing theory, feasibility of hydrophobic liquid recovery, technological advantages compared with foam flotation and oil agglomeration, and dehydration of fine coal, in order to provide references for the further development.

**Keywords:** Mineral processing engineering; Oil agglomeration; Double-liquid flotation; Fine particles; Contact angle; Dehydration