

# 研究矿物电极电位对其接触角影响的简便方法<sup>①</sup>

李柏淡 陈建华 王会祥

(中南工业大学矿物工程系, 长沙 410083)

**摘 要** 在 Neumann 法测量接触角的装置中, 引进电位控制参数, 较为精确地研究了矿物电极电位与矿物表面接触角的关系。对方铅矿和黄铁矿的研究结果表明: 矿物电极电位影响矿物表面润湿性, 改变矿物电极电位时, 矿物表面接触角发生明显变化, 在一定电位下接触角可达最大。

**关键词** Neumann 法 接触角 矿物电极电位 浮选电化学

在矿物浮选、材料的防水和润湿以及表面化学、膜化学、胶体化学领域中, 接触角是十分重要的参数和判据。经典的测量方法可分为三大类: 角度、长度和重量法。用影像放大及低倍显微镜或摄影等方法观察固体表面的液滴或气泡的外形, 然后作切线测得接触角的方法以及斜板法都属于角度测量法。该类方法难以分辨  $5^\circ$  以下的接触角变化。而先测量水平固体表面上液滴的高度及长度, 然后再按几何公式计算接触角则属于长度法, 这种方法避免了切线做得不准确的问题。长度测量法中有一种可以测准到  $0.1^\circ$  的 Neumann<sup>[1]</sup> 吊片法, Neumann 把 Wilhelmy<sup>[2]</sup> 测量液体表面张力的方法发展成为测量接触角的方法, 即测量三相交界处液体弯月面沿吊片表面上升的高度, 然后按有关公式求出接触角。重量法的装置与 Neumann 吊片法相同, 只是不测量弯月面的上升高度, 而是按 Wilhelmy 测量液体表面张力的方法, 由已知界面张力数值推算出接触角。

传统的测量接触角的方法一般都没有考虑电位因素。近年来, 随着浮选电化学的迅速发展, 人们已经发现, 导电固体的电极电位可以改变固体表面的润湿性, 即该电位与接触角有明显的关系。有人曾经用贵金属电极在表面引入气泡, 调整电位的同时用角度法测量接触角。该方法虽然可以考查电位对接触面的影

响, 但精确性仍不令人满意。

本文根据浮选电化学研究的需要, 在 Neumann 吊片法的基础上, 引进外控电位研究接触角随电位变化的关系。

## 1 测量方法

测量装置示意图见图 1, 其中包括: H 型玻璃电解池, HPD-1 型恒电位仪, JZHY<sub>I</sub>-180 型界面张力仪, 分辨率为 0.05 mm 的垂高仪以

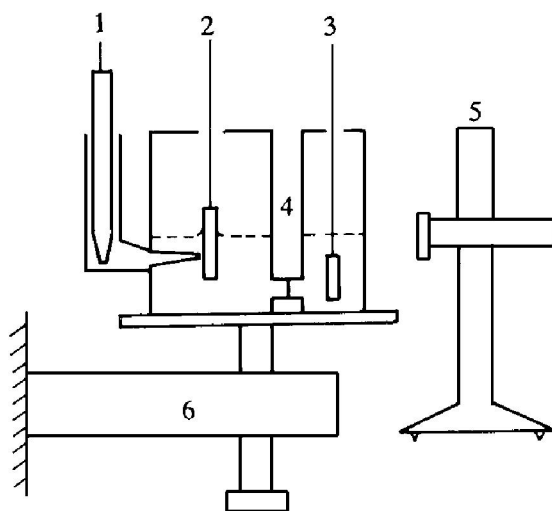


图 1 试验装置图

1—参比电极; 2—矿物电极; 3—辅助电极;

4—H 型玻璃电解池; 5—垂高仪; 6—升降仪

① 收稿日期: 1996-01-22; 修回日期: 1996-06-25

及饱和甘汞参比电极和铂片辅助电极。试片制备过程中还用到了金相抛光机和 CQ50 型超声波清洗器。本文以方铅矿和黄铁矿为研究对象,选择结晶较好的天然方铅矿和黄铁矿在切片机上切下约  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 6\text{ mm}$  的样片,经过不同粒度的碳化硅砂布和 TL4000 金相砂纸在抛光机上磨光和抛光,达到镜面光洁度。

测量操作步骤如下:

(1) 测定溶液的表面张力  $\gamma$ ;

(2) 测量溶液密度  $\rho$ ;

(3) 抛光后的试片在超声波清洗器中经过蒸馏水清洗,吊入溶液,调节升降座使得待测部位进入溶液约  $10\text{ mm}$ ;

(4) 调节恒电仪到需要的电位值极化  $3\text{ min}$ ,然后调节升降座,使得待测部位位于三相交界处,待弯月面稳定后,用垂高仪测量弯月面的高度  $h$  (见图 2)。利用升降座的定位螺母使每次测量的数据都来自试样的同一部位。

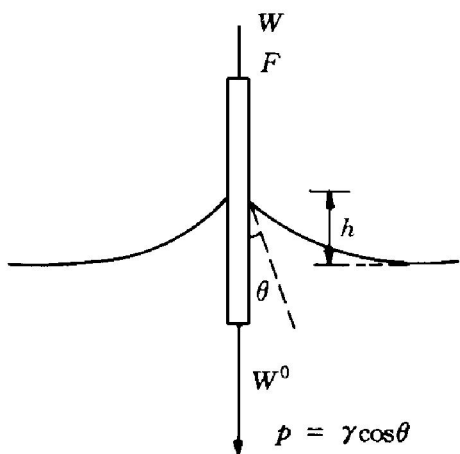


图2 润湿示意图

## 2 测量原理

将平整、光滑的样片垂直悬挂,使其部分浸没于溶液中。接触角  $\theta$  不是很小的情况下,经适当光照,图 2 的弯月面的末端相当明显。用垂高仪(或其它滑动显微镜)可准确测定弯月面上升的高度  $h$ 。 $h$  与接触角的关系为<sup>[1]</sup>:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\rho g h^2}{2\gamma} \quad (1)$$

式中  $\theta$ —接触角, ( $^\circ$ );  $\rho$ —液体密度,  $\text{g/cm}^3$ ;  $g=9.8 \times 10^{-3}\text{ N/g}$ ;  $\gamma$ —液气界面张力,  $10^{-5}\text{ N/cm}$ 。

在不同的极化电位  $\varphi$  下测定  $h$ , 由(1)式可以求得接触角。

将(1)式两边微分有:

$$d\theta = -\frac{\rho g h}{\gamma \cos \theta} dh \quad (2)$$

又由(1)式可得:

$$\cos \theta = \sqrt{\rho g h^2 / \gamma - \rho^2 g^2 h^4 / 4 \gamma^2} \quad (3)$$

将(3)式代入(2)式有:

$$d\theta = -\rho g dh / \sqrt{\rho g \gamma - \frac{1}{4} \rho^2 g^2 h^2} \quad (4)$$

取一组典型数据  $\gamma = 6.5 \times 10^{-4}\text{ N/cm}$ ,  $h = 0.295\text{ cm}$ ,  $\rho = 1.010\text{ g/cm}^3$ 。由(4)式可求得当  $dh = 0.005\text{ cm}$  时,  $d\theta = 1.37^\circ$ , 表明分辨值为  $0.005\text{ cm}$  的垂高仪测得的接触角分辨值为  $1.38^\circ$ , 满足一般实验对精度的要求。

## 3 结果及讨论

### 3.1 方铅矿无 $\text{Na}_2\text{S}$ 体系

图 3 是方铅矿与  $0.5\text{ mol/L CH}_3\text{COONa}$  溶液组成的体系中,不同 pH 下电位对接触角的影响。pH 调整剂为  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $0.1\text{ mol/L NaOH}$  溶液。由图可见:酸性介质中,方铅矿的接触角较大,电位对接触角的影响在电位为  $0.4 \sim 0.6\text{ V}$  间较明显;在碱性介质中, pH 越高,影响 PbS 接触角的电位范围越宽。当 pH

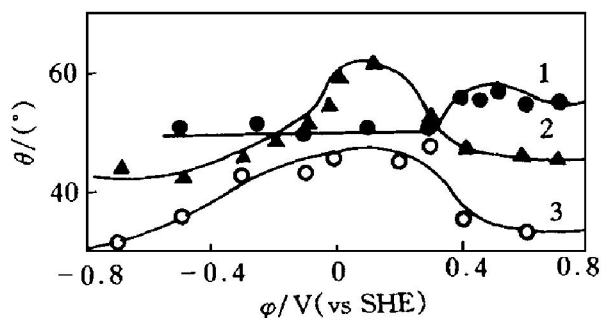


图3 方铅矿-溶液界面极化对接触角的影响

1—pH= 5.7; 2—pH= 9.5; 3—pH= 11.6

为 11.5 时, 电位在  $-0.8 \sim 0.6$  V 间对接触角影响较大。

### 3.2 黄铁矿无 $\text{Na}_2\text{S}$ 体系

图 4 是黄铁矿在无  $\text{Na}_2\text{S}$  时, 电位对接触角的影响, 溶液及 pH 调整剂与上述方铅矿相同。从图中可以看出: 在酸性介质中, 黄铁矿的接触角大一些, 受电位影响也大一些; 在碱性介质中, 黄铁矿的接触角较小, 受电位影响也较小。这一结果表明, 碱性介质中黄铁矿的表面疏水性受电位影响较小。

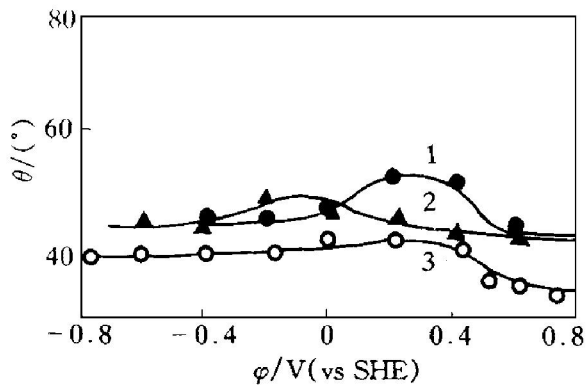


图 4 黄铁矿-溶液界面极化对接触角的影响

1—pH= 5.7; 2—pH= 9.5; 3—pH= 11.6

### 3.3 黄铁矿- $\text{Na}_2\text{S}$ 体系

有  $\text{Na}_2\text{S}$  存在时, 由于硫诱导作用<sup>[3]</sup>, 电位对润湿性影响较大。图 5 是在上述同样的溶液中添加  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $10^{-3}$  mol/L) 后, 测得的黄铁矿电位对接触角的影响。与图 4 相比较, 由于添

加了硫化钠, 电位的调节作用变得十分明显。在酸性介质中没有变化, 在碱性介质中电位对接触角的影响明显变大。尤其当 pH 为 9.5 时, 在电位为  $-0.2 \sim 0.1$  V 间, 黄铁矿的接触角较大, 而在该区间之外则迅速下降。

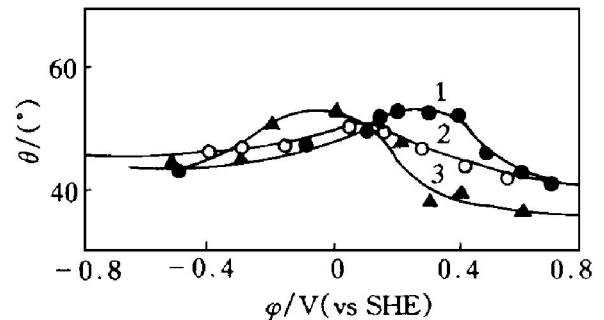


图 5  $\text{Na}_2\text{S}$  体系中黄铁矿-溶液界面极化对接触角的影响

1—pH= 5.7; 2—pH= 11.6; 3—pH= 9.5

文献[3]提出的第 I 类、第 II 类无捕收剂浮选, 包含了上述无  $\text{Na}_2\text{S}$  和有  $\text{Na}_2\text{S}$  的情况。本文图 3~ 5 测得的接触角与文献[3]中浮选研究所得的结果是一致的。

### 参考文献

- 1 Neumann A W, Rengow D. Z Phys Chem NEUE Folge, 1969, 68: 11.
- 2 Wilhelmy L. Ann Phys, 1863, 119: 177.
- 3 孙水裕. 博士论文. 中南工业大学. 1990.

## A NEW METHOD OF STUDING EFFECT OF MINERAL ELECTROPOTENTIAL ON ITS CONTACT ANGLE

Li Bodan, Chen Jianhua, Wang Huixiang

Department of Mineral Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083

**ABSTRACT** An improved method based on Neumann way which is used to measure the contact angle has been developed to study more accurately the effect of mineral electropotential on its contact angle. The results of galena and pyrite showed that the wettability of mineral surface can be changed by adjusting the mineral electropotential. At certain electropotential, the contact angle of mineral surface can reach its maximum value.

**Key words** Neumann way contact angle mineral electropotential electrochemistry of flotation

(编辑 李 军)