

微细粒矿物分离过程强化

# 微细粒矿物浮选综述：增大颗粒表观尺寸与减小气泡直径

任浏伟<sup>1</sup>, 肖丹丹<sup>1</sup>, 覃文庆<sup>2</sup>

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD91; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)01-0001-15

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.01.001

**摘要** 微细粒矿物的浮选回收是世界性难题, 增大颗粒表观直径与减小气泡尺寸为解决该难题的有效途径。论文综述了增大颗粒表观直径的四种方法: 疏水絮凝浮选、载体浮选、选择性絮凝浮选和剪切絮凝浮选, 详细阐述了其在矿物加工领域中的应用及机理, 尤其是增大颗粒表观粒径过程中新药剂的最新研究进展及应用领域。从减小气泡尺寸角度出发, 以微纳米气泡在矿物加工领域的应用研究为落脚点, 阐述了微纳米气泡现有的稳定性机理, 为后续微纳米气泡稳定性机理的深入研究提供参考; 系统介绍了微纳米气泡在不同种类微细粒矿物浮选中的应用现状; 从微纳米气泡与颗粒间界面作用机理出发, 详细阐述了微纳米气泡在界面作用中的角色; 举例介绍了微纳米气泡浮选设备的研究进展。提出微纳米气泡强化细粒浮选的机理需要进一步明确, 基于微纳米气泡、矿浆精准可控的微纳米气泡浮选设备是微细粒矿物浮选的重要研究方向。

**关键词** 微细粒矿物; 微纳米气泡; 浮选; 絮凝; 浮选柱; 界面作用

## 0 引言

我国矿产资源品位低、嵌布粒度细、复杂伴生矿物多的总体特征日渐凸显, 需要细磨或超细磨使得矿物充分单体解离后才能进行选别。脆性矿物、黏土矿物等在磨矿、运输过程中容易泥化, 且细磨后的物料在选别过程中由于入料粒度过细, 导致难以适应常规浮选方法处理。微细粒矿物质量小, 颗粒与气泡的碰撞与黏附概率低, 易于机械夹带, 使得浮选速率与精矿富集比低; 微细粒矿物的高比表面积导致矿浆中难免离子增多、微细粒矿物互凝使得矿泥覆盖有用矿物, 且高比表面积使得矿粒吸附药剂剂量增大, 造成药剂损耗增多, 导致分选效率低。基于此国内外学者进行了大量的实验研究, 发现增大矿粒表观直径与减小气泡尺寸均为解决上述问题的有效方法。这是因为增大矿粒表观直径, 可以提升矿粒与气泡的碰撞概率, 减少机械夹带与难免离子的影响, 既降低了药剂用量又提升了浮选速率; 减小气泡尺寸则供颗粒黏附的气液界面面积增大, 矿化效率提高。因此气泡微化与增大颗粒表观直径对提高微细低品位微细粒矿物的浮选

效率具有重要意义。

## 1 微细粒矿物资源

### 1.1 微细粒矿物来源

微细粒矿物一般指粒度小于 10  $\mu\text{m}$  的矿物颗粒, 不同的矿物, 粒度上限略有差别。微细矿粒主要有以下三种来源: 一是我国矿产资源呈现“贫、细、杂”的特点, 更高效的搅拌磨机正在取代传统的滚筒球磨机和棒磨机, 在浮选前进行超细研磨, 有利于有用矿物与脉石矿物充分单体解离; 二是因为矿石中含有一些易泥化的脉石矿物、黏土物质和脆性矿物, 在碎矿、磨矿、搅拌、运输过程中易产生微细粒矿物; 三是低品位微细粒尾矿难以处理, 尾矿堆积不仅造成了资源的浪费, 而且加剧环境恶化, 例如水污染、粉尘污染、大气污染等, 为实现高效绿色选矿, 微细粒尾矿浮选研究成为必不可少的课题。

据统计大约 1/3 的磷酸盐矿物、1/6 的铜矿物、1/5 的钨矿物以及许多其他有价值的矿物(包括锡、铁和钼), 以细粒形式损失, 每年达百万吨, 造成资源的

收稿日期: 2024-01-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52274270)

通信作者: 任浏伟, 教授, 博士生导师, 主要从事细粒浮选领域研究, E-mail: rly1015@163.com, rly1015@whut.edu.cn。

巨大浪费。<sup>[1]</sup>。国内外学者对微细粒矿物选别不断深入研究,在微细粒锡石、金矿、煤泥、钛铁矿、锂辉石、钨矿、金红石等矿物浮选中都取得了突出成果。

## 1.2 微细粒矿物特点与浮选难点

浮选过程包括气泡与颗粒的碰撞,气泡-颗粒的附着与分离<sup>[2]</sup>。微细粒矿物的主要特点是质量小、比表面积大、表面能高。

质量小使得惯性力减弱,而黏性阻力开始占主导地位。因此,细颗粒和超细颗粒倾向于沿着流体的流线运动(图 1<sup>[3]</sup>),而不是在接近流体时与迎面而来的气泡发生碰撞,减小了矿粒与气泡的碰撞概率及黏附可能性;比表面积大、表面能高造成矿粒非选择性团聚,增大矿浆黏度与药剂消耗量<sup>[4]</sup>;细粒导致的泥化现象,造成矿泥罩盖,替代了目的矿物或脉石矿物的真实表面,使其难以与捕收剂或抑制剂发生作用,影响矿物分离;细粒矿物难以充分分散,造成脉石矿物夹带,影响分离效果;细粒矿物溶解度大,溶解组分增加,造成难免离子浓度增加,增强了其与捕收剂或抑制剂、矿物表面之间的交互作用,恶化浮选过程。

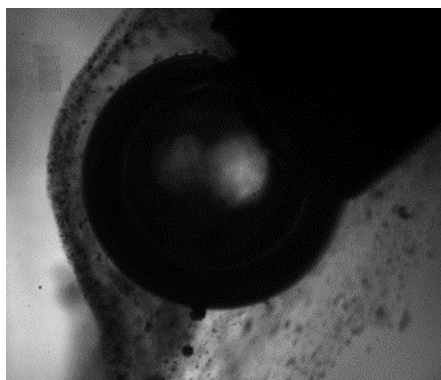


图 1 微细颗粒的流线运动<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Streamlined motion of fine particles<sup>[3]</sup>

以上导致微细粒矿物浮选精矿品位、回收率及浮选效率低,给微细粒矿物浮选带来巨大挑战。

## 1.3 提升微细粒矿物浮选效率的有效途径

为了解决微细粒矿物浮选难题,国内外学者进行了大量实验研究。结果表明,提高微细矿粒矿物浮选效率,使其适用常规浮选工艺的有效途径有两个:一是增大颗粒表观粒径;二是减小气泡尺寸。以上两种途径均能够解决精矿富集比低、浮选速率低、分选效率低等问题,从而实现微细粒矿物的高效回收与利用。

迄今为止,气泡与颗粒之间的碰撞、黏附与脱附作用过程引起了广大浮选研究者的关注。碰撞过程是气泡-颗粒相互作用过程的第一个单元过程,是附着的前提。惯性效应、引力效应和拦截效应已被确认为主要的碰撞机制。国内外学者进行了大量研究,发

现增大颗粒表观粒径与减小气泡尺寸均能增加气泡与矿粒间的碰撞概率,提升精矿回收率<sup>[5-7]</sup>。

## 2 基于增大颗粒表观粒径强化微细粒矿物浮选途径

早在 1999 年, Feng 研究了矿物粒径对复杂硫化矿浮选性能的影响,明确了两地区矿物组成不同的硫化矿粒度与回收率关系,如图 2 所示<sup>[5]</sup>。结果表明,相同条件下,微细粒的回收率低于常规粒径。Je 使用密度分别为 2 600、4 000 和 7 800 kg/m<sup>3</sup> 的矿粒与大小为 1 mm 的气泡进行模拟,运用溶液分析和有限差分法(FDM)计算不同粒度的矿粒与气泡的碰撞概率。仿真结果表明(图 3),随着粒径和密度变大,气泡上升轨迹中的所有颗粒都会由于惯性而与气泡发生碰撞,导致碰撞的概率增加<sup>[6]</sup>。

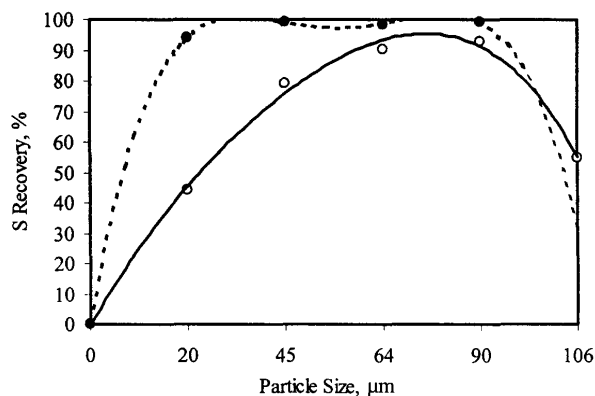


图 2 硫化矿物回收率随粒度变化<sup>[5]</sup>

Fig. 2 Recovery of sulphide ores varies with particle size<sup>[5]</sup>

为了增大微细粒表观直径使其适应原有选矿流程,常采用疏水絮凝浮选、载体浮选、选择絮凝浮选和剪切絮凝浮选等处理方式,使微细粒选择性聚团,以此提升浮选指标。

### 2.1 疏水絮凝浮选

疏水絮凝浮选又称团聚浮选,即微细粒矿物经捕收剂处理过后,在疏水絮凝剂的作用下形成携带颗粒的油状泡沫,从而与脉石矿物分离。疏水分子表面覆盖率高的微细粒矿物通过疏水力桥接在一起形成聚集体增加浮选矿物粒径,然后将絮凝矿物进行常规浮选<sup>[5]</sup>。其捕收剂疏水基团可以增强絮凝性能,疏水烷基链越长,絮凝效果越好<sup>[8]</sup>。

Wang 提出了细小黄铁矿颗粒疏水絮凝浮选的新药剂方案。过乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯基)乙酸与预吸附的椰油-烷基胺-乙酸酯之间的酰胺化反应,产物可以桥接不同的颗粒,从而使细黄铁矿颗粒絮凝成易于浮选的尺寸,提高了微细粒黄铁矿的浮选性能<sup>[9]</sup>。Huang 通过实验证实,苯乙烯基膦酸可以化学吸附的

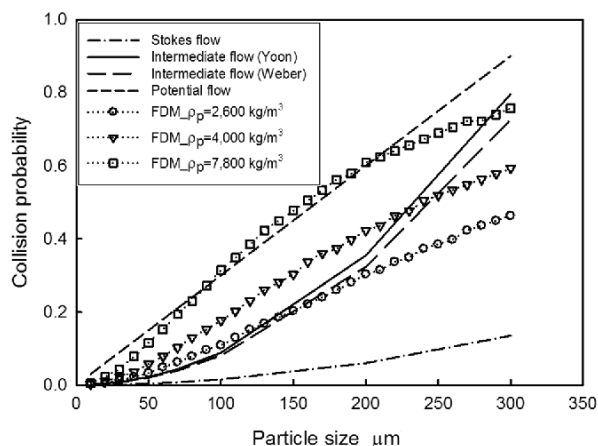


图 3 不同颗粒密度的碰撞概率与粒径的关系<sup>[6]</sup>

Fig. 3 Collision probability of different particle densities as a function of particle size<sup>[6]</sup>

形式诱导金红石颗粒絮凝, 从而增大其表观粒径<sup>[10]</sup>。Yin 使用油酸钠对超细鞍山式赤铁矿进行剪切疏水絮凝浮选, 根据扩展的 DLVO 理论, 发现超细赤铁矿-油酸钠体系的疏水絮凝态主要以双电层排斥相互作用能和疏水相互作用能为主, 且证明了絮凝体的平均尺寸越大, 浮选回收率越高<sup>[11]</sup>。

## 2.2 载体浮选

载体浮选可以看作较细与较粗的疏水颗粒之间发生絮凝, 然后通过常规浮选进行回收<sup>[12]</sup>。载体浮选过程是基于利用载体吸附溶液中的目标矿物, 然后通过浮选实现目标矿物与吸附载体的分离。现有的吸附载体有活性炭、生物吸附剂、矿物颗粒、副产物、氧化石墨烯和二氧化硅纳米颗粒<sup>[13]</sup>。载体尺寸是所得载体与细颗粒聚集体尺寸的主要决定因素<sup>[14]</sup>。目前载体浮选被广泛应用于超细煤颗粒、细粒赤铁矿颗粒与细粒黄铜矿颗粒的浮选<sup>[15-16]</sup>。Bilal 研究了粗粒黄铜矿颗粒作为载体对细粒黄铜矿浮选行为的影响。添加载体颗粒将超细颗粒回收率从约 25% (无载体) 提高到约 80% (含 20 g 载体, 粒径-75+38 μm)<sup>[17]</sup>。

## 2.3 选择性絮凝浮选

决定选择性絮凝成功的关键因素之一是聚合物絮凝剂在矿物表面吸附的选择性。已知聚合物絮凝剂通过疏水相互作用、偶极引力、范德华引力、静电引力、化学键和氢键进行吸附。絮凝后细颗粒之间的静电斥力减弱, 表面疏水性增强, 与气泡的黏附能力增强<sup>[18]</sup>。因此, 矿物表面性质 (如疏水性、表面电荷和表面化学性质) 的差异, 是选择性絮凝浮选的基础<sup>[19]</sup>。

Cheng 研究了聚丙烯酸钠 (PAAS) 对石英中细粒赤铁矿浮选分离的影响, 实验结果表明, 添加和不添加 PAAS 的细粒赤铁矿分离效率分别为 85.71% 和 68.84%。PAAS 处理后, 细小赤铁矿颗粒絮凝良好, 赤

铁矿粒径增加了 52%。赤铁矿平均粒径从 17.69 μm 增加到 26.73 μm, 小于 17 μm 的赤铁矿粒径分布率从 52.51% 降低到 29.58%<sup>[20]</sup>。Zhou 将疏水改性聚丙烯酰胺 (HMPAM) 引入细粒煤浮选, 实验发现, 加入六偏磷酸钠后, 在二氧化硅和氧化铝表面形成了一层薄而坚硬的吸附层。该吸附层抑制了 HMPAM 在二氧化硅和氧化铝上的进一步吸附。实验结果表明, HMPAM 选择性絮凝浮选可以提高精细煤的分离效率与回收率<sup>[21]</sup>。Ren 与 Lee 分别采用改性的聚丙烯酰胺 (HMPAM) 与 3-丙烯酰胺基-2-羟丙基三烷基氯化铵 (AHPTAAC), 研究了高岭土颗粒与药剂在水悬浮液中的相互作用, 发现桥接在絮凝高岭土悬浮液中起主要作用, 疏水改性聚合物可以在高岭土颗粒周围形成网络。因此, 吸附和絮凝效率得到提高<sup>[22-23]</sup>。Ma 采用低压紫外引发技术, 将丙烯酰胺 (AM)、二烯丙基二甲基氯化铵 (DMAAC) 和椰子二乙醇酰胺 (CDEA) 共聚合成了实用絮凝剂新型阳离子聚丙烯酰胺 (PADC), 实验证实了 PADC 在高浑浊高岭土悬浮液处理中的絮凝性能<sup>[24]</sup>。以上实验均表明选择性絮凝对浮选的重要作用。

近年来, pH 响应絮凝剂开始作为新型选择性絮凝剂。该絮凝剂在不同的 pH 值下展示出不同的亲水性与疏水性能。该聚合物的亲水性和疏水性可以通过调节 pH 值进行快速转换, 从而赋予其絮凝和解絮凝性能。LV 通过溶液共聚法合成了一种三元共聚阳离子聚丙烯酰胺 (AM-DEA-DPL) (PADD) 新型 pH 敏感絮凝剂, 优化了合成条件, 提高了聚合物的特性黏度和转化率。实验结果表明, PADD 在不同的酸碱环境中具有不同的结构。聚合物导致高岭土和辉钼矿细颗粒聚集成大絮凝体, 主要通过电荷中和与吸附桥接沉降<sup>[25]</sup>。Peng 发现 pH 响应絮凝剂 PADD 在六偏磷酸钠存在下, 对细小辉钼矿和黄铜矿颗粒具有优异的选择性絮凝作用。这是因为 PADD 与疏水颗粒之间的桥接分子链、静电吸附和疏水相互作用。此外, 当 pH 为 6.0 时, PADD 增强了去质子化效应和电负性, 促使絮凝体可以更好地地解离成小尺寸颗粒。结果表明该 pH 响应絮凝剂可以从二次资源中高效分离和回收 Cu 和 Mo<sup>[26]</sup>。

Franks 提出了温度响应絮凝剂, 实现高效矿物浮选和固体脱水。温度敏感聚合物在温度变化时表现出亲水与疏水转变, 例如聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 已被发现可用作此类多功能试剂<sup>[27]</sup>。这种聚合物可以使矿物颗粒的表面在低于临界溶液温度 (CST=32 °C) 下具有亲水性, 在高于 CST 的温度下具有疏水性。因此, 颗粒表面润湿性和颗粒间相互作用力都是可逆可控的。当表现为亲水性表面时, 颗粒分散是通过颗粒间斥力实现的; 而当表面疏水时, 颗粒聚集是由颗粒间疏水吸引力引起的<sup>[28]</sup>。常见的温度敏感型絮凝剂如表 1 所示<sup>[29]</sup>。

表 1 常见的温度敏感型絮凝剂<sup>[29]</sup>

Table 1 Summary of mineral systems for common temperature-responsive flocculants<sup>[29]</sup>

| 缩写      | 聚合物名称                 | 适用矿物                                                       |
|---------|-----------------------|------------------------------------------------------------|
| PAA     | 聚丙烯酸                  | 二氧化钛、氧化铝、赤铁矿（铁矿石）、高岭石                                      |
| PAEMA   | 聚（2-氨基乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐）    | 高岭石、油砂                                                     |
| PAM     | 聚丙烯酰胺                 | 油砂                                                         |
| PAOPA   | 聚（3-丙烯酰氧基丙酸）          | 方解石                                                        |
| PBAAM   | 聚（N-叔丁基丙烯酸酯）          | 高岭石                                                        |
| PDADMAC | 聚（二烯丙基二甲基氯化铵）         | 二氧化钛、方解石、油砂                                                |
| PDMAPAA | 聚（N，N-二甲氨基丙基丙烯酸酯）     | 二氧化钛、煤、高岭石                                                 |
| PDMAPMA | 聚（N，N-二甲氨基丙基甲基丙烯酸酯）   | 煤、黏土（高岭土、蒙脱石、石英）                                           |
| PDQA    | 聚（二甲氨基丙烯酸乙酯氯化四酯）      | 氧化铝、石英                                                     |
| PMAAB   | 聚（5-甲基丙烯酸胺基-1,2-苯并硼唑） | 高岭石                                                        |
| PNIPAM  | 聚（N-异丙基丙烯酸酯）          | 氧化铝、方解石、石英、二氧化钛、黏土（高岭石、蒙脱石）、石英、煤、黄铜矿与石英混合物、赤铁矿（铁矿石）、高岭石、油砂 |
| PNVCL   | 聚（N-乙烯基己内酰胺）          | 高岭石、石英                                                     |
| PTBA    | 聚（丙烯酸叔丁酯）             | 氧化铝                                                        |
|         | 甲基纤维素                 | 锆石                                                         |

## 2.4 剪切絮凝浮选

“剪切絮凝”一词最早是由 Warren 提出的，他将其描述为“通过施加足够大的剪切场，使悬浮在表面活性剂水溶液中的细颗粒出现聚集的效应”。聚集通常是在捕收剂或表面活性剂分子的帮助下实现的，这些分子使颗粒表面具有疏水性<sup>[30]</sup>。通过剪切絮凝可以选择性地将细粒从表面活性剂水溶液中聚集，并且形成足够稳定的聚集体或絮凝体<sup>[31]</sup>。目前广泛应用于白钨矿、赤铁矿、石英、钴铁矿和天青石<sup>[32-35]</sup>选别。剪切絮凝的目的是产生能够附着在气泡上并通过浮选回收的矿物颗粒聚集体。因此，剪切絮凝的关键要素是疏水性颗粒聚集体的产生<sup>[36]</sup>。Ozkan 将超声波应用到天青石的剪切絮凝浮选中，研究发现超声波能促进表面活性剂在矿物表面的吸附，提高了天青石颗粒的疏水性，从而加速浮选过程中的颗粒-气泡附着，同时可以加速剪切絮凝过程中颗粒之间的烃链缔合<sup>[34]</sup>。

## 2.5 四种絮凝方法优缺点及适用矿物

疏水絮凝浮选优点在于有效地将微细矿物实现回收，有显著的分选效果，可有效提高目的矿物回收率。缺点在于需要大量的水，增加了处理成本，且对浮选矿浆溶液环境要求较高。常适用于处理一些具有较好疏水性的矿物，如方铅矿、黄铁矿、黄铜矿等矿物浮选。

载体浮选能够有效地降低传统浮选过程中化学药剂的使用，降低了环境污染。缺点在于载体浮选成本较高，操作过程相对复杂，难以应用到小型选厂。

常用于黑钨矿、黄铜矿、超细煤、赤铁矿等矿物浮选。

选择性絮凝浮选能够有效提升微细粒矿物精矿品位与回收率，能耗低、污染小，适用范围广，能够实现微细粒矿物与脉石矿物的选择性分离。需要注意的是，该方法对矿石粒度要求较高，容易出现非目的矿物的夹带，聚团选择性不高，对絮凝剂的选择性和矿浆溶液环境要求较高。常适用于赤铁矿、高岭土、细粒煤等矿物浮选。

剪切絮凝浮选药剂用量与常规浮选基本相同，操作稳定、技术成熟，但需要严格控制搅拌强度、药剂用量等参数，操作难度较高。常适用于白钨矿、赤铁矿、石英、钴铁矿、天青石等矿物浮选。

疏水絮凝浮选由于使用大量水，其研究和应用将更加重视水污染问题。未来，疏水絮凝剂的研发将更加注重绿色、无毒无害，以减少对环境的负面影响。降低载体浮选的成本、研究适宜的浮选载体是未来载体浮选的重点。载体的研究可以为微细粒浮选提供更多选别途径，降低成本可以广泛应用载体浮选以减少药剂使用。选择性絮凝剂的研发将成为研究重点，如何提升絮凝剂的选择性以实现微细粒高效浮选是未来研究的目标。深入研究剪切絮凝的原理和机制，进一步完善其理论体系，优化剪切絮凝工艺参数、提高处理效率、降低操作难度，加强剪切絮凝浮选的实际应用。

## 3 微纳米气泡强化微细粒矿物浮选

气泡矿化是浮选的基本行为，经典浮选理论指出气泡矿化过程中目的矿物依次经历颗粒气泡碰撞、黏

附形成矿化气泡。一般认为, 气泡尺寸越小, 供颗粒黏附的气液界面面积越大, 矿化效率越高, 微纳米气泡或疏水性纳米颗粒可用于黏附在细矿物颗粒的疏水域上, 以促进气泡附着<sup>[37]</sup>。因此气泡微化对提高微细低品位矿物的浮选效率具有重要意义<sup>[38]</sup>。泡沫的形成和稳定性是有效浮选的基本条件。AFM 成像已经证实, 通过黏附在疏水矿物表面的纳米气泡的聚结, 可以形成气态毛细管桥, 由此产生的凹陷毛细管桥产生吸引力, 迫使两个表面接触。因此, 纳米气泡附层的颗粒通过毛细管桥接机制形成聚集体, 从而增强了颗粒气泡碰撞和附着概率<sup>[39]</sup>。

### 3.1 微纳米气泡的认识

关于微纳米气泡的尺寸范围, 不同的领域有一定差异。一般来说, 在浮选领域, 微米气泡(MB)和纳米气泡(NB)的直径分别为  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  和小于  $200 \text{ nm}$  的微小气泡, 介于微米气泡和纳米气泡之间的称为微纳米气泡, 指气泡发生时直径在数十微米到数百纳米之间的气泡, 具有常规气泡所不具备的物理与化学特性。而常规气泡直径范围为  $100 \mu\text{m} \sim 10 \text{ mm}$ 。不同气泡尺寸及特性对比如图 4<sup>[40]</sup>、图 5<sup>[41]</sup> 所示。

#### 3.1.1 微纳米气泡的产生与表征手段

微纳米气泡的产生技术分为两类: 一类是化学方法如电解和化学反应等, 另一类是物理方法, 如空化、气体分散、溶液混合、温度改变、电流体动力(EHD)。

微纳米气泡通常都是通过气相分散到液体介质中而产生<sup>[42]</sup>。微纳米气泡产生在实际应用中主要有流体动力空化、多孔介质产生气泡、高压水释放等途径。流体动力空化(HC)方法是一种将液体通过狭窄区域

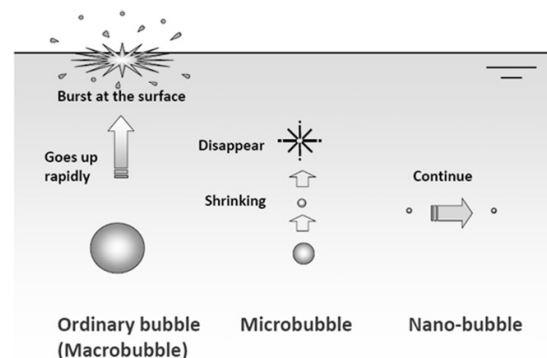


图 4 宏观、微米和纳米气泡的示意图<sup>[40]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of macro, micro, and nano bubbles<sup>[40]</sup>

以增加液体流动速度并将局部压力降低到阈值压力以下以产生微气泡的技术。由于  $2^\circ\text{C}$  时水蒸汽压低至  $20 \text{ kPa}$ , 因此局部流速应足够高, 以产生足够低的压力以产生空化气泡。在工业上, 文丘里管通常用于 HC, 设备示意图如图 6<sup>[43]</sup>。多孔介质产生气泡是通过将加压空气引入多孔管或板中以超过孔隙的毛细管压力(拉普拉斯压力)来实现的, 设备示意图如图 7<sup>[44]</sup>。在高压下溶解在水中的空气通过减压阀将水释放到浮选机中, 从而产生微气泡。在高压下将空气溶解在水中的主要技术有三种: 鼓泡空气、空气注入和填充塔系统。在电解过程中, 通过电极的电流导致水分子电解, 从而产生细小的氢气(阴极:  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ )和氧气(阳极:  $2\text{OH}^- + 2\text{e}^- \rightarrow 0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ )分别在阴极和阳极处出现微气泡<sup>[45]</sup>。微气泡发生器根据生成原理分为溶气浮式、静态混合式、旋转式液体流动式和喷嘴式。

微纳米气泡(MNBs)静态和动态表征气泡特征的

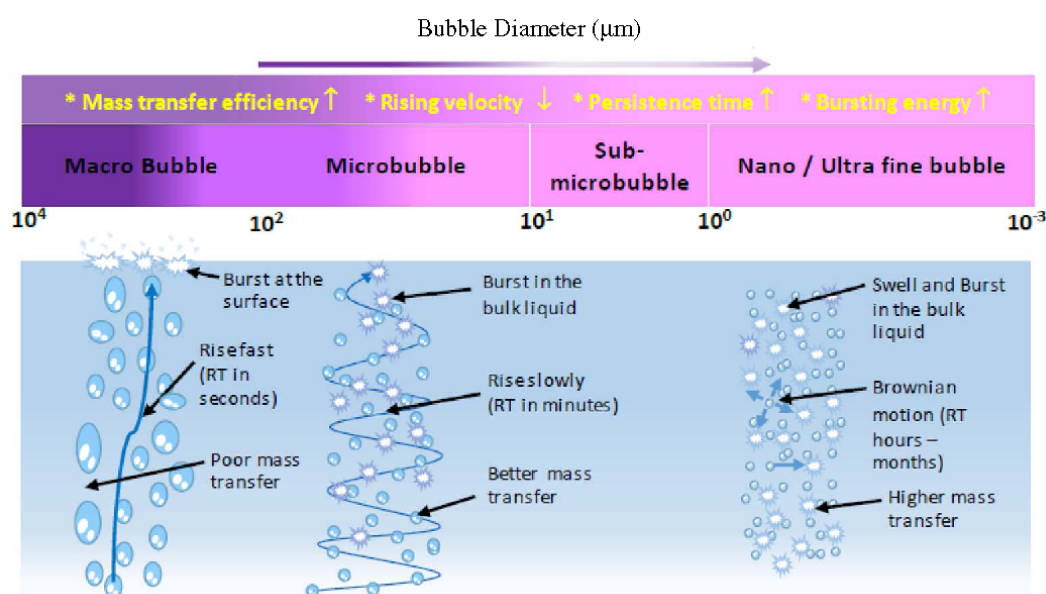


图 5 气泡尺寸和主要特性<sup>[41]</sup>

Fig. 5 Size and main characteristics of bubble<sup>[41]</sup>

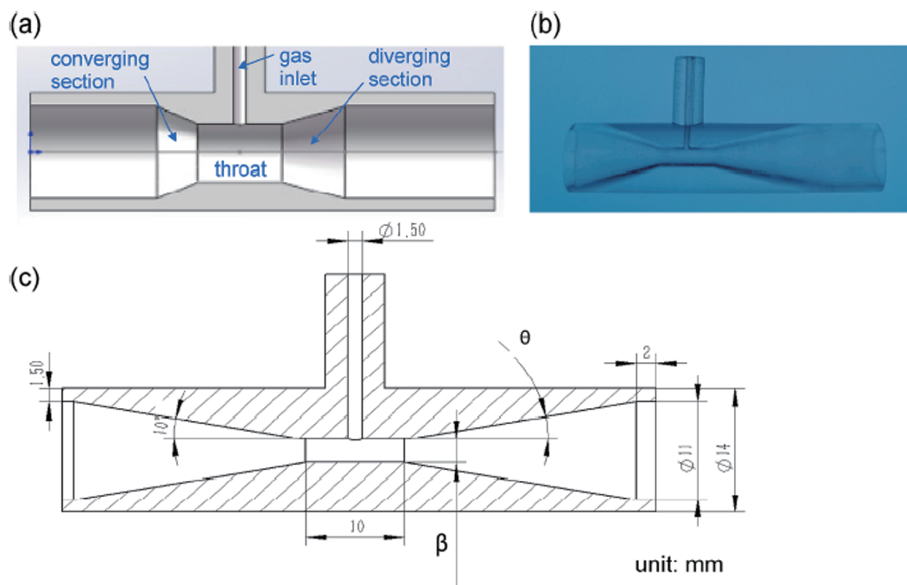


图 6 (a)文丘里气泡发生器示意图; (b)3D 打印文丘里气泡发生器照片; (c)几何参数<sup>[43]</sup>

Fig. 6 (a) Schematic diagram of the Venturi bubble generator; (b) 3D printed photos of the Venturi bubble generator; (c) Geometric parameters<sup>[43]</sup>

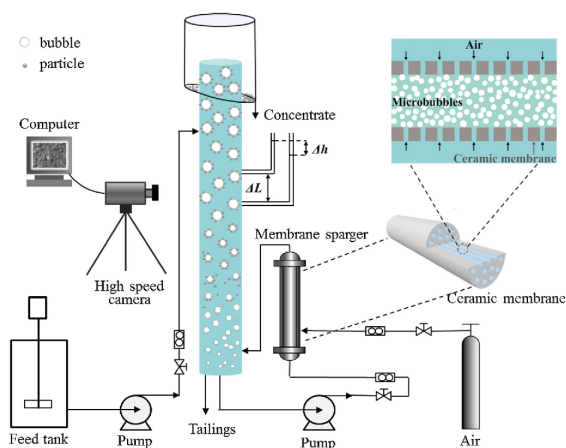


图 7 带膜分布器的微泡浮选柱示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of a micro bubble flotation column with a membrane distributor<sup>[44]</sup>

技术有光学显微镜、高速摄影、流变学、原子力显微镜(AFM)、动态光散射(DLS)、纳米粒子跟踪分析(NTA)、光学流式细胞术和电子显微镜等<sup>[46]</sup>。

### 3.1.2 微纳米气泡的特点

微纳米气泡具有独特的理化性质和生理活性,如体积小、比表面积大、上升速度慢(停留时间长)、溶气速率高、气液传质效率高、自由基产生、界面电位高、马太效应等,在各个领域显示出巨大的应用潜力。目前在水处理、农业生产、医疗保健、食品加工、生物医药、能源转换和利用、矿物浮选、功能材料合成等领域发挥着关键作用。

浮选中的微纳米气泡(MNBs)可以增大接触角(即疏水性),改善气泡颗粒附着(通过缩短薄膜在颗粒和气泡之间的破裂时间来改善诱导时间),增加载

体气泡对矿物颗粒的黏附力,增强选择性,通过形成细颗粒团簇促进矿物浮选,增加浮选动力学,作为辅助收集器,在较低的试剂(尤其是捕收剂和起泡剂)消耗率下提升有用矿物的回收率<sup>[47]</sup>。

### 3.1.3 微纳米气泡的寿命与稳定性

微纳米气泡的寿命和稳定性对微细粒矿物的强化浮选作用至关重要,作为衡量微纳米气泡作用效果的重要因素,其存在时间与稳定机理一直是重点研究领域。

为了研究微纳米气泡的寿命问题,许多学者对微纳米气泡稳定性进行了研究,目前提出了线性张力理论、动态平衡理论、高密度理论、污染理论和三相线钉扎理论。但这些理论均存在一定的局限性,具体见表2。总之,现有的研究尚未解释清楚微纳米气泡寿命长的原因<sup>[48]</sup>。

在这些研究过程中,发现存在一个临界毛细管压力,超过该压力,泡沫变得不稳定,以及存在阈值空气体积分数,超过该分数,气泡聚结速率急剧增加<sup>[49]</sup>。聚结和破裂是细小气泡的两种相反状态。在聚结的情况下,细小的气泡兼并形成更大的气泡,而进一步破裂的可能性有利于超细气泡的产生<sup>[50]</sup>。与常规气泡相比,微纳米气泡具有较小的薄膜面积,在与周围大气团聚前能够达到平衡时的薄膜厚度,因此具有较低的聚结概率,稳定性也因此提高<sup>[51]</sup>。

现有的研究表明,影响微纳米气泡寿命的最主要因素是微纳米气泡的尺寸,因此应该重点研究微纳米气泡尺寸对于微纳米气泡寿命的影响机理,探明微纳米气泡尺寸如何影响临界毛细管压力和阈值空气体积分数这两项重要参数,并且有望以此来弥补以上五

表 2 五种关于微纳米气泡寿命理论的不足之处<sup>[47]</sup>  
Table 2 Inadequacies of the five theories on micro and nano bubbles lifetime <sup>[47]</sup>

| 理论      | 不足之处                                |
|---------|-------------------------------------|
| 线性张力理论  | 无法解释微纳米气泡内外压差过大的作用                  |
| 动态平衡理论  | 无法解释微纳米气泡在亲水性基质上的稳定性                |
| 高密度理论   | 无法预测气体兼并的长期稳定性                      |
| 污染理论    | 污染膜对微纳米气泡的作用尚不明确                    |
| 三相线钉扎理论 | 很难定量描述钉扎的效果, 无法解释微纳米气泡在不饱和条件下长寿命的现象 |

种理论的不足之处。

3.2 微纳米气泡在微细粒矿物浮选中的应用

微纳米气泡浮选技术适用于处理微细粒矿物, 尤其是具有较强疏水性、易于疏水化或与脉石矿物表面性质差异大的矿物, 如锡石、黑钨矿、白钨矿、金红石、云母等。这些微细粒矿物可通过合适的药剂改善其可浮性, 同时, 可通过微纳米气泡预处理, 一定程度上强化矿物表面疏水性, 从而实现较好的浮选效果。

3.2.1 微纳米气泡强化微细粒金属矿物浮选

微纳米气泡强化微细粒金属氧化物浮选时, 微纳米气泡的存在不仅提升了气泡与矿粒的碰撞概率, 而且可以影响常规泡沫, 提升其捕集能力, 同时还提升了浮选过程中气泡的选择性。

Zhang 以苯甲羟肟酸(BHA)为捕收剂, 采用纳米气泡水(NBs)对金红石进行预处理, 实验结果显示在最佳回收条件下, NBs 的加入使捕收剂浓度降低了 25%, 浮选速率从 1.213/min 不断增加到 1.731/min<sup>[52]</sup>。Ahmadi 将微纳米气泡选择性地附着在细粒黄铜矿和超细粒黄铜矿表面, 实验数据显示, 浮选 4 min 后, -38+14.36 μm 粒级黄铜矿颗粒在微纳米气泡存在下的浮选回收率比无微纳米气泡时高 4.93 百分点, 而 -14.36+5 μm 粒级黄铜矿颗粒的浮选回收率提高了 26.73 百分点。微纳米气泡的存在使黄铜矿细颗粒和超细颗粒的回收率提高了 16~21 百分点, 并且还分别减少了 75% 和 50% 的捕收剂和起泡剂的消耗<sup>[53]</sup>。Capponi 在调浆阶段用多相离心泵注入微纳米气泡对细小含铌烧绿石进行塔式粗浮, 发现微纳米气泡对超细粒烧绿石浮选效率及回收率影响较高, 回收率高出 1.4 百分点; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 品位提高 1.5 百分点, 冶金回收率提高 5 百分点(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>[54]</sup>。Tao 探索了纳米气泡对赤铁矿阴离子反浮选的影响, 结果表明, 无纳米气泡浮选的精矿品位和回收率分别约为 67% 和 68%, 有纳米气泡浮选时分别为 67% 和 84%。纳米气泡显著增强了浮选动力学, 所需浮选时间从 3 min 缩短到 1 min 以内<sup>[55]</sup>。

不难看出, 引入微纳米气泡后, 以上几种细粒金属氧化矿物的回收率和浮选速率均得到了显著提升。因此, 微纳米气泡强化浮选的动力学和机理研究可作为细粒金属氧化矿物浮选的重要研究内容。同时, 探

明微纳米气泡对浮选的强化方式、充分发挥微纳米气泡浮选优势意义重大, 后续还需要深入研究。

3.2.2 微纳米气泡在非金属矿物浮选的应用

在非金属矿物浮选方面, 微纳米气泡的预处理提升了细粒矿物的浮选回收率、产率与浮选速率常数, 这主要是由于改善了矿物表面疏水性、增强了捕收剂的吸附效果, 促进了微细颗粒团聚。

Chen 研究了 NBs 预处理对细粒白云母的浮选效果, 结果表明, 在十二烷基胺(DDA)浮选体系中, 无论捕收剂浓度高低, NBs 预处理的细粒白云母浮选回收率均高于未预处理的白云母, 浮选回收率提高约 7 百分点; 同时, 在相同回收率下, 药剂用量减少 25%<sup>[56]</sup>。Tang 实验发现纳米气泡可以改善石墨的表面性能, 增强捕收剂的吸附效果, 与常规浮选相比, 石墨表面的接触角提高了 11.93°。红外光谱和电位分析表明, 纳米气泡可以增强疏水吸引力, 降低集流体与石墨表面之间的静电排斥, 有利于增强石墨的疏水性, 增强细小石墨颗粒的团聚<sup>[57]</sup>。Li 用纳米气泡辅助浮选技术从石墨泥浆中去除超细石墨, 研究结果表明在 pH=7、浆料中存在纳米气泡时, 石墨精矿的产率从 36.16% 提高到 65.10%。同样, 由于引入纳米气泡, 石墨的产率在酸性浆料中从 3.44% 增加到 20.28%, 增加了 23.72 百分点<sup>[58]</sup>。Rosa 在石英和钙钛矿浮选研究中发现, 使用纳米气泡调节后, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的回收率比未使用纳米气泡高 9 百分点, 石英浮选回收率提高了 23 百分点<sup>[59]</sup>。Calgaroto 在优化条件下用纳米气泡辅助石英颗粒浮选, 结果表明纳米气泡的存在使石英浮选回收率提高了 21 百分点, 浮选速率常数提高了 36%<sup>[60]</sup>。

微纳米气泡的预处理对于矿物浮选回收率、产率以及矿物表面性质的影响十分明显, 但是相比于矿物表面改性, 微纳米气泡预处理更加便捷, 成本也更加低廉, 取得的收益也十分可观。但是, 通过微纳米气泡改善矿物疏水性的重点和难点在于如何提升微纳米气泡的稳定性与在矿物表面的停留时间。妥善解决这一问题可使微纳米气泡预处理的应用会更加广泛。

3.2.3 微纳米气泡在煤浮选中的应用

通过国内外学者研究发现, 煤团聚是在纳米气泡

存在下形成的。在吸附力测试中,纳米气泡的存在使更多的煤附着在气泡上。纳米气泡改善了煤的浮选性能,回收率和浮选速率常数增加。

Xia 研究探讨了在调浆中使用带正电荷(PC)的微气泡改善细粒低阶煤浮选响应的可能性。结果表明在 PC 微气泡存在下,颗粒-气泡包裹角显著增加。扩展的 DLVO 理论表明,PC 微气泡不仅能减少细煤颗粒之间的排斥力,而且由于 PC 微纳米气泡提供了额外的双电层吸引力,增强了疏水相互作用,因此可以促进颗粒-气泡的附着<sup>[61]</sup>。Fan 在气体流速 1.5 cm/s、水流速 0.3 cm/s、固体含量 10% 的细粒煤浮选中发现,纳米气泡的使用使煤的浮选回收率提高了 8~33 百分点,浮选速率常数提高了 83%~160%<sup>[62]</sup>。Sobhy 在气体流速 0.5 cm/s、水流速 0.12 cm/s、固体含量 7% 的细粒煤浮选中,纳米气泡的存在使浮选回收率提高了 5~50 百分点,将浮选速率常数提高了 40% 以上,并将捕收剂用量减少了一半<sup>[63]</sup>。

煤天然疏水,细粒煤浮选的关键在于其与气泡间的碰撞概率大小问题,而微纳米气泡比表面积大,易于与细粒煤发生碰撞,一旦碰撞发生,较易成功黏附,微纳米气泡比表面积大,可以黏附更多的微细煤粒,从而提升细粒煤的浮选速率与浮选回收率,这也是微纳米气泡在细粒浮选得以应用的关键。长久以来,众多学者都将目光聚焦在矿物表面改性上,相比之下,基于微纳米气泡改性的药剂研究较少,因此,基于药剂与气泡界面作用,开发合适的新型绿色药剂来实现微纳米气泡的选择性吸附对于微纳米气泡强化细粒浮选的意义重大。

### 3.3 微纳米气泡在固液气界面的作用

#### 3.3.1 界面作用过程动力学

由于微纳米气泡的作用环境涉及到固-液-气三相,因此,对于其作用过程的动力学研究十分重要,探明时间、速度和范德华力等对微纳米气泡作用效果的影响意义重大。

微纳米气泡(NBs)能有效促进颗粒与宏观气泡的碰撞和黏附,起到“二次捕收”的作用。特别是,微纳米气泡可以诱导颗粒之间的长程疏水力,扩大气-液-固三相润湿界面面积,增强毛细管黏附<sup>[64]</sup>。因此,深入了解 NBs 在颗粒浮选中的增强效果对于开发新的浮选技术具有重要的实用意义。

流体函数的可用性使得预测矿粒在浮选机的矿浆相中被气泡收集的概率( $P$ )成为可能,而滑动时间和感应时间是影响微细粒矿物浮选速率的两个重要因素。Yoon 和 Luttrell 使用方程(1)给出的流体函数,计算了颗粒在气泡表面上的滑动时间。使用这个条件,可以推导出  $P$  的表达式(2)采用以下形式<sup>[65]</sup>:

$$\psi = u_b^2 R_b \sin \theta \left[ \frac{1}{2} x^2 - \frac{3}{4} x + \frac{Re^{0.72}}{15} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} + x - 1 \right) \right] \quad (1)$$

$$P_a = \sin \left[ 2 \tan^{-1} \exp \left( \frac{-(45 + 8Re^{0.72} u_b t_i)}{15D \left( \frac{D_b}{D_p} + 1 \right)} \right) \right] \quad (2)$$

式中:  $Re$  是气泡的雷诺数,  $\psi$  是无量纲流函数,  $\theta$  和  $x$  分别是角坐标和无量纲径向坐标,  $R_b$  是气泡半径和,  $u_b$  是气泡上升速度,  $t_i$  是感应时间;  $u_b$  是气泡上升速度,  $D_b$  是气泡的直径;  $D_p$  是粒子的直径。此表达式适用于中间雷诺数范围。诱导时间很大程度上是颗粒疏水性的函数,可以在实验室中使用相对简单的装置常规测定。因此,方程(2)可用于确定  $P_a$  从  $t$  的值在各种试剂条件下测定<sup>[66]</sup>。

图 8 显示了  $P$  使用方程(2)从长时间在水中氧化的煤样上测量的感应时间预测值。方程(2)表明  $P$  也是粒径和气泡大小的函数。研究表明,随着粒径的减小,  $P$  增加,并且  $P$  随着气泡尺寸的减小而增加,直到气泡尺寸变得太小而再次减小<sup>[67]</sup>。

在微细粒矿物浮选过程中, NBs 会选择性地附着在疏水表面上,通过桥接效应促进矿粒的聚集,从而增加颗粒的表观尺寸。由此根据碰撞理论,通过增加粒径可以提高气泡与矿物颗粒之间的碰撞效率<sup>[68]</sup>。

在微纳米气泡与矿粒相互作用的研究中,发现存在明显的“跳入”吸引力,将其解释为粒子-颗粒或粒子-气泡之间形成的 NB 桥,即“NB 桥的毛细管力”<sup>[69]</sup>。Nguyen 等详细描述了 NB 毛细管力(NBCF)及其与长程疏水力的关系。他们指出, NBs 的存在诱导了粒子之间的长程疏水引力,而这种引力的本质是毛细管力。NB 桥接的示意图如图 9(a)、(b)和(c)所示。当两个疏水表面接近时,相邻表面上的 NB 被迫聚结。随着分离距离的减小,形成气桥和吸引毛细管力,在 NBs 聚结的瞬间出现“跳入式”吸引力<sup>[70-71]</sup>。NB 充当“空气桥梁”,增强了颗粒之间的相互作用。NB 的数量

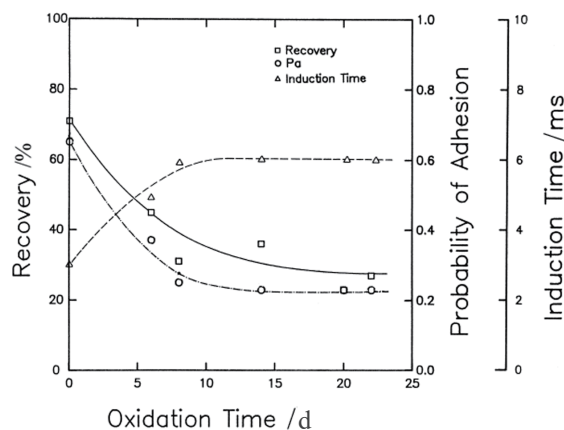


图 8 矿粒被气泡附着的概率与感应时间的关系<sup>[67]</sup>

Fig. 8 Curves of the probability of ore particles being collected by bubbles and the induction time<sup>[67]</sup>

增加, 矿浆体系中总排斥力变小, 吸引力不变, 这加强了颗粒与气泡之间的范德华力, 从而提高了回收率<sup>[72-73]</sup>。

微纳米气泡-颗粒作用动力学研究过程中, 直接测试的难度较大, 尤其是接近于实际矿物浮选体系的

动力学, 需要更多的借助于模拟手段, 它不仅可以帮助我们便捷地了解作用过程, 而且可以解决实际实验过程解决不了的难题, 从而进行模型的建立与参数的优化, 最终指导实际浮选体系研究。

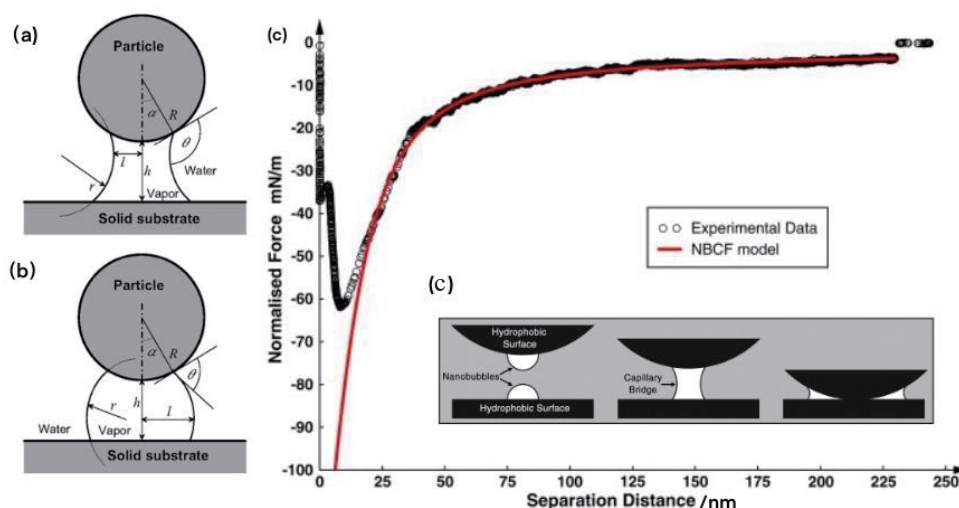


图 9 NB 桥接的示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the NB bridge

### 3.3.2 界面微纳米气泡对矿物表面性质的影响

诸多研究发现, 微纳米气泡的存在可以改变矿物表面的疏水性, 其主要原因是微纳米气泡会在矿物表面上形成气泡层, 在张力的作用下阻碍矿物表面的润湿, 以此来增加矿物的疏水性。

纳米气泡对矿物浮选具有深远的影响, 纳米气泡本身的微观接触角比传统尺寸气泡的宏观接触角大得多。更重要的是, 它们在固体表面的存在可以增加宏观气泡的接触角, 并加强颗粒与传统尺寸气泡之间的相互作用, 这些气泡负责将颗粒悬浮到泡沫产物上<sup>[74]</sup>。

纳米气泡吸附对矿物表面的影响可以从矿物表面润湿性的变化中反映出来, 这可以通过接触角测量<sup>[75-76]</sup>来很好地表征。Zhou 等通过测量两种模式下的矿物接触角, 研究了纳米气泡在改变白云母矿物表面润湿性中的作用。结果表明白云母的接触角随着 DDA 浓度的增加而逐渐增大。在纳米气泡存在下, 测得的接触角值不断变大, 表明纳米气泡的吸附增加了白云母的表面疏水性<sup>[77]</sup>。

微纳米气泡在矿粒表面上的吸附会增大矿粒的宏观接触角, 增加其疏水性, 因此延长微纳米气泡的寿命和其在矿粒表面的停留时间, 是改善反应界面微纳米气泡作用效果的有效途径。

### 3.3.3 体系纳米气泡对颗粒间的相互作用

颗粒间的相互作用关系到整个矿浆体系的分散程度, 也直接影响到回收率的高低, 微纳米气泡的加入为微细粒矿物的团聚提供了媒介, 增强颗粒聚集,

增加与超细矿物的碰撞概率, 提升反应速率。

Wang 等人在煤油/NBs 存在和不存在的条件下, 通过 Zeta 电位测量研究了辉钼矿的表面电荷特性。结果表明, 用 NBs 调质后辉钼矿的绝对 Zeta 电位值降低, 这可能是由于矿物表面附着了微小气泡, 从而降低了颗粒之间的排斥力, 增强了颗粒聚集。超细颗粒难以与常规气泡碰撞并被常规气泡捕获, 导致浮选速率低, 超细颗粒回收率降低。然而, 对于 NBs, 由于其尺寸和对超细颗粒的聚集效应, 与颗粒碰撞的概率显著增加, 这是提高回收率的原因<sup>[78-80]</sup>。

增强微细粒矿物的聚集作用是提升微细粒矿物浮选回收率的有效方式之一, 而微纳米气泡非常适合充当其团聚的媒介。如果要进一步增强超细矿物的团聚作用, 提升其回收率, 增大微纳米气泡的密度是可行的方法之一, 但是更要防止微纳米气泡在矿浆中的兼并作用, 因此, 提升微纳米气泡的机械强度、改良其表面性质可以作为未来的重点研究内容之一。

### 3.3.4 微纳米气泡稳定性理论未来研究思路

深入研究微纳米气泡的形成机制, 包括气泡的尺寸、分布和稳定性等, 有助于优化浮选过程和提高浮选效率。未来的研究可以探索更有效的气泡生成和控制技术, 以提高浮选的稳定性和可重复性。在浮选动力学方面, 研究浮选过程中的动力学行为, 包括气泡与颗粒的相互作用, 有助于揭示浮选的内在机制和提高浮选的选择性。未来的研究可以建立更精确的浮选动力学模型, 以指导实际浮选过程的优化。明晰

界面物理化学性质对微纳米气泡浮选稳定性的影响,包括微纳米气泡对微细粒表面性质的影响及相互作用等,有助于开发有效的界面调控技术,提高微纳米气泡浮选的稳定性和效果。实际浮选过程中存在多种因素的耦合作用,如流体动力学、化学反应和颗粒相互作用等。未来的研究可以侧重于浮选体系多因素耦合作用对微纳米气泡浮选稳定性的影响,以更系统地认识浮选过程,并开发更有效的优化和控制技术。

### 3.4 微纳米气泡浮选设备

目前选矿设备为实现处理量大、分选效率高、设备故障率低和节约资源进行创新与优化。浮选微细粒矿物常用设备为浮选柱,常用的浮选柱有 Jameson 浮选柱、MICROCEL 浮选柱、加拿大 Bcmtin 浮选柱、CPT 浮选柱、MTU 充填介质浮选柱、Flotair 浮选柱、旋流静态浮选柱、旋流充气浮选柱等。充填介质浮选柱、旋流静态浮选柱是两种常用的微纳米气泡浮选柱<sup>[81]</sup>。

#### 3.4.1 充填介质浮选柱

充填式浮选柱柱内装有特定填料,填料通常为波纹板或槽纹板,填料材料通常为金属或塑料等,其减小了气泡直径,增加气泡与矿物间的碰撞概率。除了具有传统浮选柱的优点外,还克服了传统浮选柱气泡易兼并、易发生强烈紊流等流态问题,并取消了易结垢堵塞的气泡发生器,在细粒物料的浮选领域也受到了追捧<sup>[82]</sup>。常用的充填介质浮选塔如图 10 所示。

某赤铁矿矿山在微细粒赤铁矿反浮选流程中,分别选用充填介质浮选柱与 XFD 型单槽浮选机进行对比试验。实验结果表明,在给矿 Fe 品位 42.15% 的条件下,经过一次粗选一次精选一次扫选的流程,可得精矿 Fe 品位 67.05%、Fe 回收率 72.77%,扫选尾矿 Fe 品位降至 11.25%。可见充填式浮选柱在降低尾矿品位方面效果更为显著<sup>[83]</sup>。

#### 3.4.2 旋流静态浮选柱

旋流静态微泡浮选柱是目前应用广泛的浮选设备之一,气泡发生器上设有气泡调节装置,用于控制气泡数量,正是由于浮选柱的这种结构更好地适应了细粒甚至微细物料高选择性分选技术的发展,可以解决选矿工业细粒和微细粒矿物回收效果不好的难题,提高资源回收利用率,得到了越来越广泛的应用<sup>[84]</sup>。常用的旋流静态微泡浮选柱结构如图 11 所示。

陈新等人将旋流静态微泡浮选柱应用于河南某微细粒钨矿选别,对现有充气式浮选柱起到“兜底作用”,将钨回收率提高了 4 个百分点以上<sup>[85]</sup>。吴荣等人在粗选循环泵循环压力 0.25 MPa、捕收剂异戊基黄药补加量 60 g/t、起泡剂 11#油补加量 40 g/t 的条件下,采用旋流静态微泡浮选柱对水力旋流器溢流进行一

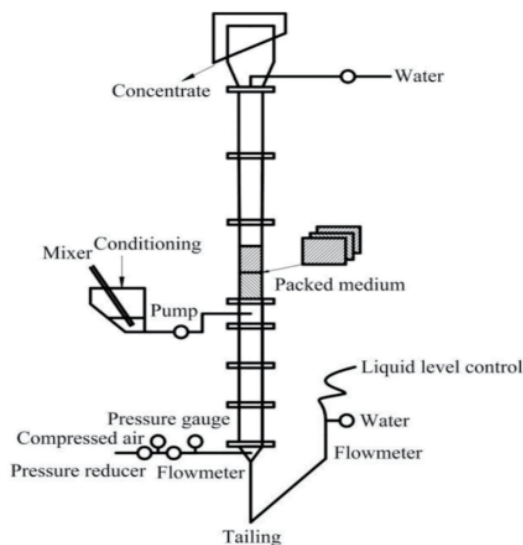


图 10 充填浮选塔示意图<sup>[82]</sup>

Fig. 10 Diagram of the packed flotation tower<sup>[82]</sup>

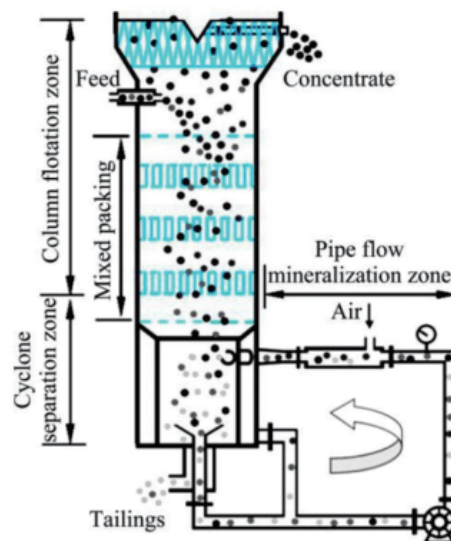


图 11 旋流静态微泡浮选柱示意图<sup>[82]</sup>

Fig. 11 Schematic diagram of cyclonic-static micro-bubble flotation column<sup>[84]</sup>

次粗选一次精选一次扫选半工业试验,可获得金平均品位 72.84 g/t、平均回收率 90.81% 的金精矿,金品位提高 30.72 g/t,表明旋流静态微泡浮选柱能有效回收微细粒含金矿物<sup>[86]</sup>。艾光华等用旋流静态微泡浮选柱强化回收某含钨多金属矿中的微细粒黑钨矿,采用浮选柱“一次粗选二次精选”流程代替浮选机“一次粗选三次精选五次扫选”工艺流程,可以获得  $WO_3$  品位 42.34%、回收率 84.68% 的黑钨精矿,比浮选机流程获得的精矿品位提高 10.43 个百分点,回收率提高 2.15 百分点,实现了微细粒黑钨矿柱式短流程的高效分选<sup>[87]</sup>。

#### 3.4.3 浮选柱发展趋势

(1) 气泡发生器外部化和浮选柱体小型化。采用

能产生均匀稳定的微纳米气泡生成器,提升分选效率。

(2)设备智能化与节能化。通过改进浮选柱的充气装置、使用识别能力高的传感元器件、完善充气,能够降低设备损耗、实时监测浮选柱液面,实现高效节能选矿。

(3)分选矿物种类多样化。改善设备充填方式,研究拥有多个横截面的浮选柱,使浮选柱不发生堵塞,以及广泛应用于不同矿物处理中。

## 4 结论

本文从增大颗粒表观直径与减小气泡尺寸两个角度出发。首先论述了疏水絮凝浮选、载体浮选、选择性絮凝浮选及剪切絮凝浮选四种浮选方法的研究现状,尤其是综述了目前常见的温度敏感絮凝剂及其适用矿物,归纳了四种方法的优缺点,为微细粒矿物浮选研究提供借鉴。其次,综述了微纳米气泡浮选稳定性的现有理论,列举了微纳米气泡在金属矿物、非金属矿物与煤中的应用实例,列举了添加微纳米气泡后的浮选指标,为微纳米气泡提升微细粒浮选效果提供有力依据。并以界面作用过程动力学、微纳米气泡对矿物表面性质的影响、微纳米气泡与微细粒间相互作用为方向,综述了微纳米气泡强化微细粒矿物的作用机理。最后,简述了充填介质浮选柱与旋流静态浮选柱两种常用的浮选设备,论述了未来浮选设备的发展趋势。

总之,我国微细粒矿产资源回收难的问题将会长期存在。经过几十年的研究,虽然在微细粒浮选工艺、机理及设备领域均取得了较好的研究成果,但还有以下几个方面需要进一步深入研究。

(1)浮选工艺的优化迫在眉睫,传统浮选工艺选别微细粒矿物时,浮选效率低下,精矿回收率低,药剂与微纳米气泡协同优化浮选工艺是未来研究的重要切入点,同时,还需优化浮选体系以更好地实现微细粒矿物的有效分离。

(2)研发绿色高效浮选药剂。目前,新型pH响应絮凝剂与温度敏感型絮凝剂已经应用到实际生产中,且取得了不错的指标。开发新型具有选择性且改变矿物表面疏水性的药剂是后续浮选药剂的重点研究领域。

(3)微纳米气泡稳定性机理、微纳米气泡矿化过程中界面作用机理研究尚未完善,因此,进一步深入研究微纳米气泡与矿物颗粒表面的相互作用机制是必要的。

(4)研发高效浮选设备。现有的浮选柱产生的气泡在实际生产应用中,稳定性的提升和气泡尺寸的精准控制仍是需要研究的难点。如何产生有效稳定的特定尺寸气泡,进而提升浮选效率,是选矿研究者重点关注的课题。

## 参考文献:

- [1] WANG X, YUAN S, LIU J, et al. Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022: 118312.
- [2] CHITALU C, CLAYTON B. The role of the water-air and pulp-froth interfaces on particle detachment: Impact of particle size, type, contact angle and bubble rise velocity[J]. Minerals Engineering, 2024, 205: 108453.
- [3] REN L, ZHANG Z, ZENG W, et al. Adhesion between nanobubbles and fine cassiterite particles[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023, 33: 503-509.
- [4] WANG D, LIU Q. Hydrodynamics of froth flotation and its effects on fine and ultrafine mineral particle flotation: A literature review[J]. Minerals Engineering, 2021, 173: 107220.
- [5] FENG D, ALDRICH C. Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores[J]. Minerals Engineering, 1999, 12: 721-731.
- [6] JE J, LEE D, KWON J, et al. Simulation of bubble-particle collision process and estimation of collision probability using a coupled smoothed particle hydrodynamics-discrete element method model[J]. Minerals Engineering, 2022, 176: 107309.
- [7] SHAHBAZI B, REZAI B, JAVAD K. The effect of hydrodynamic parameters on probability of bubble-particle collision and attachment[J]. Minerals Engineering, 2009, 22: 57-63.
- [8] REN H, CHEN W, ZHENG Y, et al. Effect of hydrophobic group on flocculation properties and dewatering efficiency of cationic acrylamide copolymers[J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(7): 601-608.
- [9] WANG Z, LIU N, ZOU D. Interface adsorption mechanism of the improved flotation of fine pyrite by hydrophobic flocculation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119245.
- [10] HUANG X, XIAO W, ZHAO H, et al. Hydrophobic flocculation flotation of rutile fines in presence of styryl phosphonic acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1424-1432.
- [11] YIN W, YANG X, ZHOU D, et al. Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine Anshan hematite using sodium oleate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(3): 652-664.
- [12] ZHOU S, WANG X, BU X, et al. A novel flotation technique combining carrier flotation and cavitation bubbles to enhance separation efficiency of ultra-fine particles[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 64: 105005.
- [13] WANG W, HUANG Y, MA H, et al. Enhanced phosphate pollutant removal from liquid via adsorption flotation strategy: Synergic effect of Fe(III)-fulvic acid carrier and CTAB[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 326: 124791.
- [14] SUBRAHMANYAM T. V, ERIC K. S, FORSSBERG. Fine particles processing: shear-flocculation and carrier flotation — a review[J]. International Journal of Mineral Processing, 1990, 30(3/4): 265-286.
- [15] LI D, YIN W, LIU Q, et al. Interactions between fine and coarse hematite particles in aqueous suspension and their implications for flotation[J]. Minerals Engineering, 2017, 114: 74-81.
- [16] MUHAMMAD B, MAYUMI I, RIKU A, et al. Heterogenous carrier flotation technique for recovering finely ground chalcopyrite particles using coarse pyrite particles as a carrier[J]. Minerals Engineering, 2022, 180: 107518.
- [17] MUHAMMAD B, MAYUMI I, KANAMI K, et al. Effects of coarse chalcopyrite on flotation behavior of fine chalcopyrite[J]. Minerals

- Engineering, 2021, 163: 106776.
- [18] LUVER E, DARWIN E, PEDRO G, et al. The depressing effect of an anionic polyacrylamide on molybdenite flotation and the importance of polymer anionicity[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 629: 127506.
- [19] ELIZAVETA F. Shear selective and temperature responsive flocculation: A comparison of fine particle flotation techniques[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 99(1/2/3/4): 1–10.
- [20] CHENG K, WU X Q, TANG H H, et al. The flotation of fine hematite by selective flocculation using sodium polyacrylate[J]. Minerals Engineering, 2022(176): 107273.
- [21] ZOU W, GONG L, HUANG J, et al. Adsorption of hydrophobically modified polyacrylamide P(AM–NaAA–C16DMAAC) on model coal and clay surfaces and the effect on selective flocculation of fine coal[J]. Minerals Engineering, 2019, 142: 105887.
- [22] REN H, LI Y, ZHANG S, et al. Flocculation of kaolin suspension with the adsorption of N, N–disubstituted hydrophobically modified polyacrylamide[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 317(1-3): 388–393.
- [23] KHAI E L, NORHASHIMAH M, BENG T P, et al. Comparative study on the effectiveness of hydrophobically modified cationic polyacrylamide groups in the flocculation of kaolin[J]. Desalination, 2011, 270(1/2/3): 206–213.
- [24] MA J, SHI J, DING H, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide by low–pressure UV initiation for turbidity water flocculation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 20–29.
- [25] LV S, PENG W, CAO Y, et al. Synthesis and characterisation of a novel pH–sensitive flocculant and its flocculation performance[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 348: 118480.
- [26] PENG W, LV S, CAO Y, et al. A novel pH–responsive flocculant for efficient separation and recovery of Cu and Mo from secondary resources via selective flocculation–flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 395: 136463.
- [27] JOHN P, GREG G, GEORGE V. Temperature responsive flocculation and solid–liquid separations with charged random copolymers of poly(N–isopropyl acrylamide)[J]. Journal of Colloid and Interface Science. 2011, 360(1): 61–70.
- [28] GEORGE V, LI HH, JOHN P, et al. Temperature responsive polymers as multiple function reagents in mineral processing[J]. Advanced Powder Technology, 2009, 203: 273–279.
- [29] WEI S, LUKE A, ELIZAVETA F, et al. A review of temperature–responsive polymers as novel reagents for solid–liquid separation and froth flotation of minerals[J]. Minerals Engineering, 2018, 123: 144–159.
- [30] LEONARD J. Shear–flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1975, 50(2): 307–318.
- [31] NI C, ZHANG Q, JIN M, et al. Effect of high–speed shear flocculation on the flotation kinetics of ultrafine microcrystalline graphite[J]. Powder Technology, 2022, 396((Part A)): 345–353.
- [32] ALPER O, KIRAZ E. Use of ultrasonic treatment as a pre–phase in the shear flocculation process[J]. Ultrasonics, 2023, 134: 107052.
- [33] PASCOE R, DOHERTY E. Shear flocculation and flotation of hematite using sodium oleate[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 51(1/2/3/4): 269–282.
- [34] BHASKAR R, SUBRAHMANYAM T V, SUN Z, et al. Shear–flocculation of quartz[J]. International Journal of Mineral Processing, 1991, 32(3/4): 283–294.
- [35] OZKAN A, UCBEYIAY H, AYDOGAN S. Shear flocculation of celestite with anionic surfactants and effects of some inorganic dispersants[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 281(1/2/3): 92–98.
- [36] 曹阳. 还原体系下解抑活化细粒锡石浮选的应用基础研究[D]. 昆明理工大学, 2023.
- CAO Y. Applied basic research on the flotation of deactivated fine cassiterite in reduction system [D]. Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [37] XIE L, WANG J, LU Q, et al. Surface interaction mechanisms in mineral flotation: Fundamentals, measurements, and perspectives[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 295: 102491.
- [38] 任浏伟, 曾维能, 张喆怡, 等. 微纳米气泡对微细粒锡石团聚影响的可视化研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1479–1490.
- REN L Y, ZENG W N, ZHANG Z Y, et al. Visualization of effect of micro–nano bubbles on agglomeration of fine cassiterite[J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1479–1490.
- [39] HAN G, CHEN S, SU S, et al. A review and perspective on micro and nanobubbles: What they are and why they matter[J]. Minerals Engineering, 2022, 189: 107906.
- [40] ASHUTOSH A, WUN J, LIU Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment[J]. Chemosphere, 2011, 84(9): 1175–1180.
- [41] [41] TEMESGEN T, BUI T T, HAN M, et al. Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water–treatment techniques: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 40–51.
- [42] JAMES J, MARK A. Lipid monolayer collapse and microbubble stability [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2012, 183–184: 82–99.
- [43] RUAN J, ZHOU H, DING Z M, et al. Machine learning–aided characterization of microbubbles for venturi bubble generator[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142763.
- [44] TAO X, LIU Y, JIANG H, et al. Microbubble generation with shear flow on large–area membrane for fine particle flotation[J]. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 2019, 145: 107671.
- [45] MIN U, YEO C, GHISLAIN B, et al. Industrial application of microbubble generation methods for recovering fine particles through froth flotation: A review of the state–of–the–art and perspectives[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, 322: 103047.
- [46] JIA J, ZHU Z, CHEN H, et al. Full life circle of micro–nano bubbles: Generation, characterization and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144621.
- [47] ZAHRA T, EBRAHIM A, MAHDI S, et al. Nano–microbubbles and feed size interaction in lead and zinc sulfide minerals flotation[J]. Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, 2023, 189: 109401.
- [48] ZHANG F, SUN L, YANG H, et al. Recent advances for understanding the role of nanobubbles in particles flotation[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 291: 102403.
- [49] FENG W, NARESH S, SIMON S. Drainage mechanism of microbubble dispersion and factors influencing its stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 337(2): 548–554.
- [50] 孟涛. 浮选体系中颗粒对气泡运动及兼并行为的影响研究[D]. 中国矿业大学, 2019.
- MENG T. Study on the influence of particles on bubble movement and coalescence behavior in flotation system [D]. China University of

- Mining and Technology, 2019.
- [51] PAGUREVA N, TCHOLAKOVA S, RUSANOVA K, et al. Factors affecting the coalescence stability of microbubbles[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 508: 21–29.
- [52] ZHANG Z, REN L, ZHANG Y. Role of nanobubbles in the flotation of fine rutile particles[J]. Minerals Engineering, 2021, 172: 107140.
- [53] RAHMAN A, DARBAN A K, MAHMOUD A, et al. Nano-microbubble flotation of fine and ultrafine chalcopyrite particles[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2014, 24(4): 559–566.
- [54] CAPPONI F, AZEVEDO A, OLIVEIRA H, et al. Column rougher flotation of fine niobium-bearing particles assisted with micro and nanobubbles[J]. Minerals Engineering, 2023, 199: 108119.
- [55] TAO D, WU Z, AHMED S. Investigation of nanobubble enhanced reverse anionic flotation of hematite and associated mechanisms[J]. Powder Technology, 2021, 379: 12–25.
- [56] CHEN G, REN L, ZHANG Y, et al. Improvement of fine muscovite flotation through nanobubble pretreatment and its mechanism[J]. Minerals Engineering, 2022, 189: 107868.
- [57] TANG C, MA F, WU T, et al. Study on surface physical and chemical mechanism of nanobubble enhanced flotation of fine graphite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 122: 389–396.
- [58] LI C, ZHANG Y, ZHANG H. Study on removal of ultrafine graphite by nanobubbles-assisted flotation technique from graphite slime slurry[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 328: 125079.
- [59] ROSA A F, RUBIO J. On the role of nanobubbles in particle-bubble adhesion for the flotation of quartz and apatitic minerals[J]. Minerals Engineering, 2018, 127: 178–184.
- [60] CALGAROTO S, AZEVEDO A, RUBIO J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 137: 64–70.
- [61] XIA Y, WANG L, ZHANG R, et al. Enhancement of flotation response of fine low-rank coal using positively charged microbubbles[J]. Fuel, 2019, 245: 505–513.
- [62] FAN M, TAO D, ZHAO Y, et al. Effect of nanobubbles on the flotation of different sizes of coal particle (Article)[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2013, 30(3): 157–161.
- [63] SOBHAY A, TAO D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 124: 109–116.
- [64] LI M, XU M, SUN L, et al. Effects of surface microbubbles on the adhesion between air bubble/oil droplet and graphite surfaces[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 660: 130809.
- [65] YOON R H, LUTTRELL G H. The effect of bubble size on fine particle flotation[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1989, 5: 101–122.
- [66] YOON R H, YORDAN J L. Induction time measurements for the quartz-amine flotation system[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1991, 141(2): 374–383.
- [67] YOON R H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58(1/2/3/4): 129–143.
- [68] 张凡凡. 浮选过程界面纳米气泡强化作用基础研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学(徐州), 2023.
- ZHANG F, ZHANG F F. Basic research on the strengthening effect of nanobubbles at the interface of flotation process [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology ( Xuzhou ), 2023.
- [69] ANH VN, JAKUB N, JAN DM, et al. Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/2/3/4): 215–225.
- [70] DAI, FORNASIERO, RALSTON. Particle-bubble collision models – a review[J]. Advances in colloid and interface science, 2000, 85: 231–256.
- [71] HAMPTON M A, NGUYEN A V. Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 154(1/2): 30–55.
- [72] MEHDI A, ANH V N, GLEB E Y. Attractive forces between hydrophobic solid surfaces measured by AFM on the first approach in salt solutions and in the presence of dissolved gases (Article)[J]. Langmuir, 2015, 31(6): 1941–1949.
- [73] ATTARD P. Thermodynamic analysis of bridging bubbles and a quantitative comparison with the measured hydrophobic attraction[J]. Langmuir, 2000, 16(10): 4455–4466.
- [74] NAOYUKI I, YASUYUKI K, HIROBUMI U. Hydrophobic attraction between silanated silica surfaces in the absence of bridging bubbles[J]. Langmuir, 2012, 28(39): 13952–13959.
- [75] ESBEN T, ADAM C S, PER L H, et al. Force trace hysteresis and temperature dependence of bridging nanobubble induced forces between hydrophobic surfaces (Article)[J]. ACS Nano, 2008, 2(9): 1817–1824.
- [76] PAUL K, LISA D, URS A P. Nanobubble enhanced agglomeration of hydrophobic powders[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 530: 117–123.
- [77] ZHOU W, NIU J, XIAO W, et al. Adsorption of bulk nanobubbles on the chemically surface-modified muscovite minerals[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 51: 31–39.
- [78] WANG X, GAO P, LIU J, et al. Adsorption performance and mechanism of eco-friendly and efficient depressant galactomannan in flotation separation of chalcopyrite and molybdenite[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 326: 115257.
- [79] WANG X, YUAN S, LIU J, et al. Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 346: 118312.
- [80] TAO T, LUTTRELL G H, YOON R H. A parametric study of froth stability and its effect on column flotation of fine particles[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 59(1): 25–43.
- [81] 韩子伟. 组合微泡发生器发泡性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- HAN Z. Study on foaming performance of combined microbubble generator[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [82] 王宾, 蒋昊. 浮选柱的研究与应用[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 1027–1041.
- WANG B, JIANG H. Research and application of flotation column[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 1027–1041.
- [83] 吴彬启, 李波, 薛立群. 旋流静态微泡浮选柱的应用[J]. 煤炭工程, 2011(S1): 84–85.
- WU B Q, LI B, XUE L Q. Application of swirling static microbubble flotation column[J]. Coal Engineering, 2011(S1): 84–85.
- [84] 王伟之, 李东林. 浮选柱技术的应用现状及发展趋势[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(2): 19–29.
- WANG W, LI D. Application status and development trend of flotation column technology[J]. Non-ferrous Metals (Beneficiation Part), 2023(2): 19–29.

- [ 85 ] 陈新, 晁彦德, 黄业豪, 等. 旋流-静态微泡浮选柱在河南某微细粒钼矿的应用研究[J]. 矿产综合利用, 2023(5): 7-14.  
CHEN X, CHAO Y, HUANG Y, et al. Application of cyclonic-static microbubble flotation column in a fine-grained molybdenum ore in Henan Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(5): 7-14.
- [ 86 ] 吴荣, 石南南. 旋流-静态微泡浮选柱在某微细粒金矿浮选中的应用[J]. 现代矿业, 2017, 33(6): 124-127.  
WU R, SHI N N. Application of cyclone-static microbubble flotation column in flotation of a micro-fine gold ore[J]. Modern Mining, 2017, 33(6): 124-127.
- [ 87 ] 艾光华, 刘炯天, 曹亦俊, 等. 旋流-静态微泡浮选柱强化回收微细粒黑钨矿[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(11): 3983-3990.  
AI G H, LIU J T, CAO Y J, et al. Strengthened recovery of fine wolframite by cyclonic-static microbubble flotation column[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(11): 3983-3990.

## Review on Fine Mineral Flotation: Increasing Apparent Particle Size and Decreasing Bubble Diameter

REN Liuyi<sup>1</sup>, XIAO Dandan<sup>1</sup>, QIN Wenqing<sup>2</sup>

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

**Abstract:** Fine mineral flotation is a worldwide problem, and increasing the apparent particle diameter and reducing the bubble size are effective ways to solve it. In this paper, four methods of increasing the apparent particle diameter were reviewed: hydrophobic flocculation flotation, carrier flotation, selective flocculation flotation and shear flocculation flotation, and their application and mechanism in mineral processing were expounded in detail, especially the latest research progress and application fields of new reagents in the process of increasing the apparent particle size. From the perspective of reducing the bubble size, the stability mechanism of micro nano bubbles in the field of mineral processing was expounded, which provided a reference for its further research. The application of micro nano bubble in the flotation of different kinds of fine minerals is systematically introduced. Based on the mechanism of interfacial interaction between microbubbles and particles, the role of micro-nano bubbles in interfacial interaction was described in detail. Finally, the research progress of microbubble flotation equipment was introduced through cases. It was proposed that the mechanism of micro-bubble enhanced fine flotation needed to be further clarified, and micro-bubble flotation equipment based on precisely controlling of micro-bubble and pulp was an important research direction of micro-fine mineral flotation.

**Keywords:** fine particle; micro-nano bubble; flotation; flocculation; flotation column; interface interaction

引用格式: 任浏伟, 肖丹丹, 覃文庆. 微细粒矿物浮选综述: 增大颗粒表观尺寸与减小气泡直径[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(1): 1–15.

REN Liuyi, XIAO Dandan, QIN Wenqing. Review on fine mineral flotation: increasing apparent particle size and decreasing bubble diameter[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(1): 1–15.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)