

浮选微泡调控及其作用机制的研究进展

梁艳男, 王海楠, 周若谦, 张海军

(中国矿业大学国家煤加工与洁净化工程技术研究中心,
中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 气泡作为浮选过程的载体, 其特征对浮选效率有显著影响, 气泡特征调控是强化浮选过程的有效手段, 近年来, 微泡浮选引起广泛的关注。本文从微泡生成、气泡特征调控及矿化机制等方面总结了微泡浮选的研究进展。介绍了射流发泡、微孔介质发泡、溶气发泡、超声发泡和电解发泡的发泡原理及应用。从表面活性剂、电解质和能量输入角度分析了微泡直径的调控机制, 并基于气泡形态和上升速度方面探讨了微泡运动特性的调控机制; 从颗粒与气泡的碰撞、粘附和脱附过程角度全面分析了微泡与颗粒的作用机理。最后对浮选微泡调控及其作用机制的未来发展趋势进行展望。

关键词: 浮选; 微泡; 气泡直径; 运动特征; 矿化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.029

中图分类号: TD94 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 02-0158-09

浮选是一种基于颗粒表面疏水性差异进行分离的分选技术, 它广泛应用于选矿、纸张脱墨、油水分离和水处理等领域。在浮选过程中, 颗粒在湍流作用下与气泡产生碰撞, 疏水性颗粒粘附在气泡表面, 随着气泡上升到达泡沫层, 而亲水性颗粒则留在矿浆中, 以实现物质分离。因此, 气泡作为浮选的载体, 其特性对浮选过程有着显著影响。大量矿化概率模型证实了合理尺寸的气泡会得到较高的浮选回收率。一般而言, 气泡直径越小, 气泡与颗粒的碰撞概率越高, 导致更多气泡与颗粒相互作用, 强化矿化过程^[1]。近年来, 微泡已经成为浮选领域的研究热点, 并在微细粒浮选中显示出巨大的应用价值。与传统的浮选气泡相比, 微泡显现出很小的直径, 从而导致高碰撞概率。

传统的浮选气泡大多采用机械搅拌发泡和射

流发泡技术。在机械搅拌发泡过程中, 叶轮搅拌产生湍流, 该湍流由不同尺度的涡组成, 其中大尺度涡转化成小尺度涡, 最终由于流体内能而耗散, 湍流涡与引入的空气流碰撞, 导致空气流破裂生成气泡, 此外, 叶轮的搅拌切割也对气泡生成有促进作用。在射流发泡过程中, 矿浆通过喷嘴收敛加速并形成高速射流, 射流流动速度远高于周围空气质点流动速度, 两者间存在速度梯度, 产生剪切力, 射流质点与空气质点发生换位, 空气被吸入射流中并在周围形成局部真空, 空气源源不断被吸入, 被吸入射流的空气在射流内高强度剪切力作用下破裂成大量气泡, 在释压后释放^[2]。大量研究发现, 利用机械搅拌发泡技术生成的气泡直径均超过 0.5 mm, 而利用射流发泡的喷射式浮选机产生的气泡直径要小于利用机械搅拌发泡产生的气泡直径^[3]。如何生成直径更小的

收稿日期: 2020-07-19

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (51722405); 国家自然科学基金面上项目 (51974310); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (KYCX21_2402)

作者简介: 梁艳男 (1996-), 女, 在读硕士研究生。

通信作者: 张海军 (1981-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事矿物分离流体界面力学、混合分离过程强化技术与装备、工业固废资源化利用方面的科研工作, E-mail: zhjcumt@163.com。

气泡引起国内外学者的广泛关注。对于射流发泡而言，增加射流强度则会进一步降低气泡直径，产生微泡。此外，微泡还可以采用微孔介质发泡、溶气发泡、超声波发泡和电解发泡等技术生成，其直径一般小于 0.2 mm^[4]。在微泡浮选中，微泡特征，如微泡尺寸、运动速度、形状和运动轨迹，对颗粒气泡间相互作用有显著影响，从而影响整个浮选过程。通过调控表面活性剂、无机电解质和能量输入可有效调控微泡特征，强化浮选过程。此外，探究微泡特征有利于促进对微泡浮选机理的进一步了解。

1 微泡生成

1.1 射流发泡

射流发泡是一种常见的微泡生成方式，矿浆通过喷嘴收敛加速，形成高速射流，气体在液体射流的抽吸压缩作用下生成气泡，并被劈分为微泡。射流发泡主要应用在浮选柱的气泡发生器和詹姆森浮选柱中。

射流微气泡发生器结构见图 1，一般被分为三段^[5]。加压矿浆通过泵输送至喷嘴，收敛加速进入一段，此时矿浆的压能转化为动能，形成一股高速射流束，气相和液相均为连续介质。由于能量交换导致吸入室处产生的负压及射流边界层与气体间存在的粘滞作用，外界的气体被吸入吸入室，空气与矿浆间的速度梯度使二者做相对运动，随后一起进入喉管（二段）。气体与液体在喉管中产生强力的相互冲击，液体质点发生紊动扩散，液体被剪切成大量液滴，液相转化为非连续介质，高速运动的液滴与气体分子进行激烈碰撞并将能量传递给气体，使气体被加速和压缩，但气相仍保持为连续介质，液滴与气体充分混合，进入扩散室（三段）。扩散管横截面积逐渐增大，液滴与空气混合液的流速逐渐减小，动能转

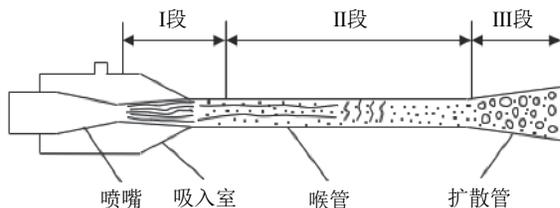


图 1 射流微泡发生器发泡^[5]
Fig.1 Schematic diagram of the foaming of the jet microbubble generator

变成压能，压力升高，液滴继续对气体分子不断作用，气体被粉碎成大量的微泡溶于液体射流中，而液滴重新聚合为液体，此时气体转化为非连续介质，液体重新变为连续介质，最终微泡随液体射流以泡沫流的形式进入浮选柱^[2,5]。

詹姆森浮选柱是另一种典型的射流发泡设备。值得注意的是，詹姆森浮选柱采用向下射流，其下导管中的气溶率较高，微泡停留时间较短，尺寸较小，有利于微细粒浮选。

很多学者研究了射流发泡在浮选中的应用。李浙昆等^[6]对射流发泡过程进行数值仿真和物理实验分析，验证了其设计理论，并认为其具有较好的发泡性能。邵延海^[7]对比了射流和陶瓷微孔两种气泡发生器，发现与陶瓷微孔发泡器相比，射流发泡器生成的微泡平均直径较小，具有一定的优势。此外，射流发泡器的管段外形有利于气泡的均匀分布^[2]。这些研究证实了射流发泡具有发泡性能好、气泡尺寸合适、发泡均匀等优势，有利于矿化。此外，射流发泡器无需机械搅拌装置及压缩空气系统，能耗低，产生的噪声小。在生成的气泡性质及设备结构方面均适应微泡浮选的需要，在工业应用中具有较大的发展潜力。

1.2 微孔介质发泡

微孔介质发泡是指压缩空气经过微孔介质，被其上的微孔切割生成微泡。其过程见图 2。

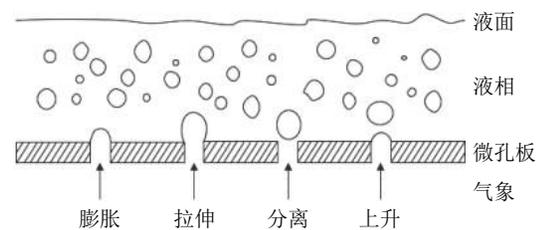


图 2 微孔介质发泡示意图^[8]
Fig.2 Schematic diagram of microporous media foaming

在此过程中，气泡的形成分为四个阶段：膨胀阶段、拉伸阶段、分离阶段和上升阶段。在膨胀阶段，气体被引入气泡，气泡开始径向生长；在拉伸阶段，气泡持续增长，但仍未脱离微孔；在分离阶段，随着气泡的持续拉伸，气泡与微孔的孔口分离，并逐渐向上运动；在上升阶段，气泡持续上升，并与周围介质相互运动，直至达到平衡状态。微孔介质对产生的气泡特征有显著影响，一般常见的微孔介质包括塑料、卵石层、微

孔金属膜管和微孔陶瓷膜管等。其中，多孔陶瓷膜具有耐腐蚀、强度高和比表面积大等优良性能，在微孔介质发泡中应用较多。程敏^[9]以多孔陶瓷膜为微孔介质研究了孔隙率、孔结构和空气渗透率等与发泡性能的关系。黄光耀等^[10]考查了微孔发泡器润湿性对产生气泡的大小的影响，发现亲水型微孔发泡器较疏水型发泡器，更有利于产生小气泡。

1.3 溶气发泡

溶气发泡包括加压溶气析出发泡和减压真空析出发泡。溶气发泡的理论基础取决于亨利定律： $V=K_T P$ 。式中： V 为空气在水中的溶解度， mg/L ； P 为气压， Pa ； K_T 为亨利常数。环境的温度一定时，空气在水中的溶解度随压力的增大而增大。

1.3.1 加压溶气析出发泡

加压溶气析出发泡是指，在加压条件下，将空气导入盛有液体的密闭空间内并使其达到饱和状态，大量空气溶解在矿浆内，溶气矿浆被送至浮选槽后，由于骤然降至常压，导致空气的溶解度降低，溶气矿浆中过饱和的空气便以微泡的形式逸出。压强是加压溶气发泡的重要影响因素，若气压过低，则溶解的空气量少，产生的微泡数量少；若气压过高，溶解的空气量过高，降压后生成的气泡过多，会在矿浆中形成紊流，同时，过多的微泡之间存在强烈的相互碰撞，导致气泡兼并，增大气泡直径，均不利于浮选过程的进行。大量研究表明，使用加压溶气析出发泡产生的气泡的直径约为 $10\sim 120\ \mu\text{m}$ ^[4]。高莹等^[11]利用溶气浮选法处理低浓度含铬废水，发现溶液 pH 为 9，表面活性剂浓度为 $15\ \text{mg/L}$ ，浮选时间为 $35\ \text{min}$ 是最佳的处理条件，此时铬离子去除率可达 95.48% 。

1.3.2 减压真空析出发泡

减压真空析出发泡是指通过在矿浆表面形成负压，自溶于矿浆中的空气在真空状态下析出生成微泡，其发泡机制类似于加压溶气析出发泡过程，但生成的微泡相对稳定。刘殿文等^[12]采用减压真空析出浮选法浮选细粒孔雀石，研究结果证实了真空浮选优于常规浮选。Matis 和刘明鉴^[13]利用真空浮选法处理萤石-石英和石英重晶石（小于 $10\ \mu\text{m}$ ），也取得了良好的分选效果。

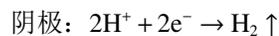
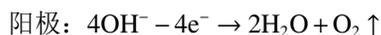
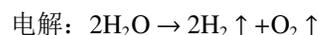
1.4 超声波发泡

超声波发泡是指超声波在含有气体和杂质的水中通过空化生成微泡。通常，超声波是指频率范围为 $20\ \text{kHz}\sim 10\ \text{MHz}$ 振动频率较高的声波。研究表明，在 $20\sim 40\ \text{kHz}$ 之间的低频范围内，超声波可以产生微泡，在兆赫兹范围内尚未发现空化气泡的生成^[14]。超声波在介质传输中产生两种形式的机械振荡，即横波和纵波，超声波的纵向振荡在矿浆传播中会引起液体质点的纵向振动，从而交替产生压缩相和稀疏相。波的正半周产生压强，负半周形成拉力。当声压值超过液体承受的阈值时，液体中的气体在稀疏相所形成的高负压影响下过饱和析出，由于强大的拉应力，液体分子间的键力被破坏，液体被“撕开”成一空洞，因而产生大量的微泡。

已有研究证实了超声波发泡受超声波的功率、频率及溶液中溶解气体的量的影响。欧乐明等^[15]研究发现超声波发泡能力与溶液中气体含量直接相关，超声波空化气泡的体积与超声波的功率有关，且生成气泡的速率与超声波功率、频率及溶液中溶解气体的量呈正相关。

1.5 电解发泡

电解发泡是指在外加电场作用下，矿浆中的水通过电解析出平均直径为 $17\sim 105\ \mu\text{m}$ 的微泡^[16]。其中氧气微泡在阳极生成，氢气微泡在阴极生成，过程反应式如下：



在电解发泡过程中，气泡经历成核，成长及脱离电极等阶段。当气泡半径达到临界气泡半径时，电极表面发生气泡成核现象；在成长阶段，当气泡尺寸大于临界气泡尺寸，产生的气体连续进入气泡，且气泡与电极表面其他气泡聚集，不断增大；在分离阶段，气泡受到浮力、气泡内部的压力、分离力以及气泡与电极间的附着力，当分离力大于附着力时，气泡从电极表面脱落。

通常，电解发泡产生的微泡尺寸及数量受矿浆环境、电极及电流密度影响。矿浆为酸性溶液时，产生的氢气微泡较大，并且微泡直径随着 pH 值的增大而减小，产生的氧气微泡较小；矿浆为碱性溶液时相反；中性溶液下生成的微泡数量

多且尺寸较小，但是在强酸性和强碱性溶液均会生成较大的微泡^[16]。此外，通过研究电极性质对微泡直径的影响发现，铁质电极产生的氢气微泡半径小于铂质电极。当电极为镍时，网状电极产生微泡的直径比板状电极要小。表面粗糙的电极电解生成的微泡尺寸比光滑表面产生的大^[17]。此外，在较低的电流密度时会产生少量大气泡，在较高的电流密度下，电解会产生大量的小气泡；在更高的电流密度下，气泡成核速率随着电流密度的增加而增加，但若电流密度过大，会促使一些微泡碰撞并兼并成大气泡^[18]。

由于电解产生的微泡具有分散浓度高、在矿浆内的固体颗粒上均匀分布、表面存在电荷、有较高的物理活性等特点，电解浮选成为一种有效的浮选方式。朱超英等^[19]研制出一种新型电解微泡浮选柱，研究发现电解浮选柱与普通浮选机相比能获得更高的精矿品位。但电解发泡浮选对于导电性差的矿物处理效果不理想，且生产成本较高，如何通过设备的优化补偿额外的能源成本，实现电解发泡在浮选工业中的应用，仍需进一步探索。

2 微泡特征调控

大量研究表明，在浮选过程中，气泡特征对浮选动力学和分离效率有显著影响，调控气泡特征是提高浮选分离效率的重要手段。通常，微泡特征主要分为静态特征和动态特征，其中，静态特征以气泡直径为主，而动态特征包括气泡形态变化、运动速度和运动过程。

2.1 微泡直径调控

在矿浆中，气泡总是自发趋向于兼并，但在流体湍流流动及介质间相互碰撞作用下，气泡会发生破裂，气泡兼并与破裂在浮选过程中是同时存在的，其中兼并增大气泡尺寸，而破裂使气泡尺寸减小，两者间的动态平衡决定了最终的气泡直径^[2]。大量研究发现，微泡直径在 50~120 μm 范围内最适合浮选，在此范围内，气泡直径越小，浮选分离效果越好^[20]。如何对微泡直径进行调控，使其达到适合浮选分离的尺寸是强化浮选过程的前提，而表面活性剂、电解质和能量输入是影响微泡直径的主要因素。

2.1.1 表面活性剂

表面活性剂的加入会改变矿浆的表面活性，

是调控微泡尺寸的重要手段。表面活性剂的类型和添加量对微泡直径的调控机制不同。微泡直径随着表面活性剂浓度的增大而减小，直至达到临界兼并浓度（Critical Coalescence Concentration，简称 CCC）。当表面活性剂分子吸附在气液界面时，其非极性基团朝向气相，极性基团朝向液相并形成定向分子排布，抑制气泡兼并，导致微泡尺寸减小。不同类型的表面活性剂具有不同的 CCC 值。通常，表面活性剂的非极性基团是烷基，表面活性剂的表面活性随着其碳原子数的增加而增强，但当烷基的长度超过一定值，表面活性剂的溶解度将迅速降低，其对矿浆表面活性的调控降低，气泡兼并加剧，导致大气泡的生成^[21]。Zhu 等^[22]分析了表面活性剂共混物对气泡尺寸影响的机理，认为表面活性剂共混物会在微泡表面上形成共吸附，从而抑制气泡兼并，减小气泡尺寸。

2.1.2 电解质

矿浆中加入的电解质通常以离子的形式存在，与表面活性剂不同，电解质并不是通过降低液相的表面张力实现对微泡尺寸的调控，而是添加电解质会增大液相的表面张力。电解质主要通过抑制微泡兼并的方式来减小微泡直径。很多研究探讨了电解质抑制气泡兼并的机理，Craig 等^[23]认为电解质的加入使电解质离子吸附在气液界面上，降低了微泡之间的疏水力，从而抑制气泡兼并。同时，溶液中的电解质离子和水分子形成的有序结构可以减缓气泡间液膜的排液，抑制了微泡的兼并。此外，电解质溶液的粘性效应和溶解空气量也被认为是抑制气泡兼并的重要因素。但只有当电解质浓度超过 CCC 值时，电解质才对气泡兼并产生抑制作用。

Lessard 等^[24]对不同类型不同浓度的无机盐溶液中的气泡兼并进行研究，认为气泡尺寸与电解质类型无关，而与离子强度有关。随着离子强度的增加，气泡兼并概率降低，生成的气泡尺寸更小。张雪勤等^[25]研究发现，在低浓度的无机盐的表面活性剂复配体系中，表面张力下降，发泡能力增加，在高浓度的无机盐的表面活性剂复配体系中，发泡能力下降，且不同价态的无机盐的影响也不同。值得注意的是，电解质对非离子起泡剂影响很小。

2.1.3 能量输入

浮选是一个多相、多尺度的流动分离体系，其输入能量，例如叶轮搅拌产生的机械能，射流产生的动能等，可以对气泡尺寸进行调控。机械能输入会促进气泡间碰撞及使气液界面附近的压力不稳定，导致气泡变形，最终破裂，产生小气泡。Gorain 等^[26]指出，气泡尺寸随着叶轮转速的增加而减小，而且气泡尺寸在叶轮出口处最小，靠近叶轮轴处最大。Zhu 等^[27]发现在喷射式浮选槽中，气泡尺寸会随着射流流速及射流的动能的增加而减小，在较低的起泡剂浓度环境下，气泡尺寸的减小更加明显。惠恒雷^[28]研究发现，在射流微泡发生器中，随着液体压力增加，矿浆射流速度增加，气泡尺寸减小，而且尺寸变化趋势明显。

2.2 微泡运动特性调控

微泡在浮选槽中，受浮力作用处于上升状态，受初始动量的支配，先做直线运动，然后加速运动，Basset 力和附加质量力消失，导致气泡受力不均，做周期性的波动运动。在上升过程中，气泡顶部和底部之间存在压力差，产生从气泡底部推向顶部的射流流动，并在气泡的两端形成旋涡，气泡形状发生变化。在气泡上升过程中，上升速度逐渐增大，达到最大上升速度时下降，并趋于稳定，随后气泡速度在稳定速度附近波动^[29]。调控矿浆性质是调控微泡运动特性的有效手段。

通常，表面活性剂的加入，能够降低气泡上升速度，稳定气泡形态和运动轨迹。王军超等^[30]研究了正戊醇、MIBC、仲辛醇和聚丙二醇四种醇类起泡剂，发现均可以降低气泡上升速度，并且气泡速度随着表面活性剂浓度的增加，逐渐降低，最大速度逐渐减小。贾彦^[29]发现表面活性剂可以抑制气泡的变形，随着表面活性剂浓度越大，气泡接近球形，运动轨迹接近直线，因此，认为可以通过添加表面活性剂增加气泡运动的稳定性。此外，有研究发现，气泡形状与气泡运动轨迹和运动速度有一定的关系。Wu 等^[31]在纯水中探究气泡的运动形态，指出体积相同的情况下，球型气泡较椭圆型气泡上升速度明显变小，气泡形变使气泡尾流不稳定，从而导致运动路径不稳定。气泡在矿浆中上升，水流携带表面活性剂分子向气泡下部运动并聚集在气泡下部，导致

气泡表面的表面活性剂分布不均匀，产生表面张力梯度，从而生成与之相平衡的 Marangoni 剪切应力，这被称为 Marangoni 效应。该剪切力的出现增大了气泡受到的曳力，使气泡运动降低，同时，由于 Marangoni 剪切应力与引起气泡变形的压差作用力方向是相反的，减小了使气泡变形的净作用力，减缓气泡发生变形。

3 微泡对浮选过程的影响机制

浮选过程一般可分为碰撞、粘附和脱附过程，浮选过程中颗粒的矿化概率表示为：

$$E = E_c E_a (1 - E_d)$$

式中： E 为浮选过程中颗粒的矿化概率； E_c 为气泡与颗粒的碰撞概率； E_a 为气泡与颗粒的粘附概率； E_d 为气泡与颗粒的脱附概率。通过微泡调控强化碰撞和粘附过程，并抑制脱附过程可以强化矿化过程，提高浮选效率。由此可知，微泡特性在气泡与颗粒碰撞、粘附和脱附过程中的作用机制是十分重要的。

3.1 微泡对碰撞过程的影响

一般，颗粒与气泡的碰撞过程被认为是矿化过程的初始过程，也是发生粘附过程的前提条件，碰撞的粒子的动能打破颗粒与气泡间的能垒，促使两者接触，导致粘附发生。颗粒与气泡在浮选过程中的碰撞被认为有四种碰撞机制：重力碰撞、截流碰撞、惯性碰撞和湍流碰撞，它们受诸多因素的影响，如流体曳力、颗粒的惯性力、重力以及溶液化学调控等作用，是一个复杂的非线性过程。碰撞概率被广泛用来评估颗粒与气泡间的碰撞过程，许多学者采用不同的理论，基于不同的假设对碰撞概率进行研究，并建立大量的碰撞概率模型，如 Sutherland 模型、Gaudin 模型、Reay and Ratcliff 模型和 Yoon and Luttrell 模型等^[1,32-33]，从这些模型可以推算出碰撞概率随着气泡尺寸的减小而增大。近年来，随着对浮选矿化过程理论加深了理解，一些新的碰撞概率模型被提出，考虑了流体流动和粒子运动的影响，如 Flint-Howarth 模型、Anfruns-Kitchener 模型和 Weber-Paddock 模型等^[34-35]，从中可以发现碰撞概率与微泡的运动速度是密切相关的。当颗粒的 Stokes 数在 0.001~0.1 之间，不管是重力碰撞还是截流碰撞，碰撞概率均随气泡运动速度的减小而

增大。在惯性碰撞时，气泡运动速度对碰撞概率的影响机制并不明确。当气泡尺寸减小，在同样的充气量条件下，微泡数量增加，气泡的总比表面积增加，颗粒与气泡的碰撞概率增加。研究发现，当直径小于0.12 cm时，气泡在溶液中直线上升，大于这个值时，呈现锯齿状或螺旋状运动^[30]，偏离颗粒的直线碰撞，碰撞概率降低，因此可以推测，减小微泡尺寸，有利于维持气泡的直线运动，从而增大碰撞概率。但在黄铜矿浮选中发现，小气泡与极细颗粒的碰撞概率较大，中间尺寸颗粒由于气泡尺寸不够大，碰撞效率并不高^[36]。此外，气泡尺寸的减小会导致气泡运动速度降低，碰撞角增大，导致气泡表面的有效碰撞面积增大，而且气泡在矿浆中的滞留时间延长，也在一定程度上增加了颗粒气泡间的碰撞概率。因此，对于微细矿粒而言，小直径和低速度的微泡可以增大颗粒与气泡间的碰撞概率，对于粗颗粒而言，微泡的调控则需匹配颗粒的实际直径。

3.2 微泡对粘附过程的影响

颗粒与气泡发生碰撞后，两者间的距离不断缩小，直至接近到二者的水化膜，水化膜开始薄化，当水化膜达到临界厚度，则迅速破裂，颗粒与气泡发生直接接触，气固液三相润湿周边开始形成并扩展，实现颗粒的粘附。与颗粒气泡间的碰撞过程不同，粘附过程受颗粒与气泡性质、溶液环境和湍流等多个因素的影响，只有当诱导时间小于颗粒在气泡表面的接触时间时，颗粒才能实现在气泡表面的粘附^[37]。

气泡特性对粘附过程有显著影响。Yoon等^[38]发现，随着气泡尺寸的减小，颗粒与气泡的粘附概率呈上升趋势。微泡的尺寸小，会影响气液界面的拉普拉斯压力，从而影响薄膜的排液动力学（即诱导时间），诱导时间随着气泡直径的减小而减小，有利于促进粘附概率的增大。但是，当气泡尺寸过小时，小气泡的浮力可能无法提升粗颗粒，影响浮选效率，因此，提出了一种微泡与大气泡结合的气泡环境，以提高颗粒与气泡间的粘附，但又给粗颗粒提供足够的浮力，提高浮选效率^[39]。

3.3 微泡对脱附过程的影响

粘附在气泡表面的颗粒随着气泡上浮，在上浮过程中，当脱附力小于吸附力时，颗粒则保持

粘附状态，进入泡沫层，反之，从颗粒从气泡表面脱落进入矿浆中。大量学者从力的平衡角度研究了脱附过程，在浮选过程中，气泡与粘附颗粒之间的作用力可以分为四种^[35]： F_p （毛细管压力）、 F_e （过剩力）、 F_w （颗粒在溶液环境中的重力）、 F_d （曳力）。在微泡浮选中， F_p 和 F_e 为吸附力， F_w 和 F_d 为脱附力。从力的平衡原则，推导出的脱附概率模型近似为：

$$\frac{1}{E_d} = 1 + \frac{3(1 - \cos\theta_d)\gamma}{g(\rho_p - \rho)\left(0.5 + 0.75 \times \cos\left(\frac{\theta_d}{2}\right)\right)} \frac{1 + \frac{D_p}{D_b}}{D_p^2}$$

式中： θ_d 为脱附时的三相接触角； γ 为液体表面张力； g 为重力加速度， ρ_p 和 ρ 分别为颗粒与液体的密度； D_p 为颗粒直径； D_b 为气泡直径。

从上式可以看出，气泡颗粒间的脱附概率随着气泡直径和颗粒直径的减小而减小，有学者认为，在微细粒浮选中，可以不考虑微泡与微细粒间的脱附情况^[40]。在矿浆中，气泡尺寸减小，导致曳力减小，过剩力所带来的粘附效应增强，颗粒气泡间脱附概率降低；在矿浆与泡沫层交界处，小气泡的上浮速率较小，使得颗粒在气泡表面滑移的最大高度较小，很难超过气泡半径，这时颗粒所受径向力主要是重力分量，较升浮速率大的颗粒所受径向力小^[41]，颗粒脱落概率小。在泡沫层中，微泡趋向兼并，颗粒易脱附，但气泡上脱落的疏水性颗粒仍处于泡沫层中，会发生二次粘附现象^[42]。因而，对于中粗颗粒浮选而言，微泡的应用可以降低浮选中粗颗粒脱附概率，从而提高浮选效率。

4 结论与展望

(1) 综述了射流发泡、微孔介质发泡、溶气析出发泡、超声发泡和电解发泡五种发泡方式系统的综述了微泡生成原理及应用。目前，射流发泡和微孔介质发泡技术在矿物浮选领域中得到了广泛的应用，溶气析出发泡在各行业的废水处理中得到了很好的应用，超声发泡和电解发泡技术应用还在实验室规模上，在工业应用上还不成熟，需要进一步的研究探索和优化。

(2) 添加表面活性剂、电解质和能量输入是微泡直径调控的有效手段。目前，尽管微泡调控在药剂耦合方面已经有所研究，但大量研究还是

多集中在单因素调控。实际浮选过程中,微泡直径及运动特征受溶液环境、能量输入等多因素协同影响,因而多因素耦合的微泡调控技术,具有一定的发展前景。

(3) 对于细颗粒而言,微泡可以通过增加颗粒气泡间碰撞概率和粘附概率,降低脱附概率,从而实现浮选速率和浮选回收率的增加。从理论角度,微泡对粗颗粒的颗粒气泡间相互作用的影响与细颗粒相同,但微泡没有足够的浮力携带粗颗粒上浮,从而影响浮选效率。微泡可以强化细粒浮选,但对于粗颗粒而言,微泡的作用机制并不明确,微泡的特征需要进一步调控。

参考文献:

- [1] Zongfu Dai, Daniel Fornasiero, John Ralston. Particle Bubble Collision Models: A Review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, 85:231-256.
- [2] 郭晟. 微泡生成机理及微泡发生器的优化设计研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- GUO S. Research on microbubble generation mechanism and optimized design of microbubble generator[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [3] 朱宏政, 王海艳, 王海楠, 等. 机械搅拌式浮选装置中气泡粒径分布规律[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(4):1140-1145.
- ZHU H Z, WANG H Y, WANG H N, et al. Bubble size distribution in a mechanical flotation device[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(4):1140-1145.
- [4] 李小兵, 郭杰, 周晓华, 等. 浮选气泡制造技术进展[J]. *选煤技术*, 2003(6):60-62.
- LI X B, GUO J, ZHOU X H, et al. Development of floatation bubble manufacturing technology[J]. *Coal Preparation Technology*, 2003(6):60-62.
- [5] 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, 2016.
- HAN Z W. Study on foaming performance of combined microbubble generator[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [6] 李浙昆, 张宗华, 郭晟, 等. 微泡浮选射流气泡发生器的研究[J]. *矿业研究与开发*, 2007, 27(5):54-56.
- LI Z K, ZHANG Z H, GUO S, et al. Research on jet bubble generator for microbubble floatation[J]. *Mining Research and Development*, 2007, 27(5):54-56.
- [7] 邵延海. 浮选柱气泡发生器充气性能及应用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- SHAO Y H. Study on aeration performance and application of flotation column bubble generation[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [8] 徐振华. 气浮工艺中金属微孔管制造微气泡的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.XU Z H.
- Research on microbubbles generation by metal microporous tube in flotation technology[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [9] 程敏. 堇青石板式陶瓷膜微泡发生器的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- CHENG M. Study on cordierite plate ceramic membrane microbubble generator[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [10] 黄光耀, 陈雯, 冯其明, 等. 浮选柱内微孔发泡器发泡性能研究[J]. *金属矿山*, 2010(10):129-133.
- HUANG G Y, CHEN W, FENG Q M, et al. Foaming performance of microporous foaming generator[J]. *Metal Mine*, 2010(10):129-133.
- [11] 高莹, 王晖, 鲁双, 等. 溶气浮选法处理含铬(VI)废水的研究[J]. *应用化工*, 2009, 38(10):1469-1472.
- GAO Y, WANG H, LU S, et al. Research on removal of Cr(VI) from waste-water by using dissolved-air flotation method[J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(10):1469-1472.
- [12] 刘殿文, 尚旭, 方建军, 等. 微细粒氧化铜矿物浮选方法研究[J]. *中国矿业*, 2010, 19(1):79-81.
- LIU D W, SHANG X, FANG J J, et al. Flotation method research on fine-particle copper oxide minerals[J]. *China Mining Magazine*, 2010, 19(1):79-81.
- [13] Matis K A, 刘明鉴. 溶气浮选和电解浮选[J]. *国外金属矿选矿*, 1990:1-15.
- MATIS K A, LIU M J. Dissolved air flotation and electrolytic flotation[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1990:1-15.
- [14] Kentish S, Ashokkumar M. The physical and chemical effects of ultrasound. in *ultrasound technologies for food and bioprocessing*, Feng, H, Barbosa-Canovas G, Weiss J. Eds. Springer New York: New York, NY, 2011; pp 1-12.
- [15] 欧乐明, 耿少沛, 冯其明. 超声波发泡及对气含率的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2015, 6(5):80-84.
- OU L M, GENG S O, FENG Q M. Ultrasonic foaming and its

- effect on gas hold-up[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2015, 6(5):80-84.
- [16] Jiménez C, Talavera B, Sáez C, et al. Study of the production of hydrogen bubbles at low current densities for electro-flotation processes[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85:1368-1373.
- [17] Glembotsky V A, Mamakov A A, Romanov A M, et al. Selective separation of fine mineral slimes using method of electric flotation[J]. *Proceedings of 11th International Mineral Processing Congress Cagliari*, 1975, 561-582.
- [18] 陈金奎, 万晶, 施汉昌. 电解浮选反应器设计研究 [C]. 2006 新工艺新设备在自来水厂, 污水处理厂, 回用水厂, 垃圾处理场的应用研讨会论文集, 2006.
- CHEN J L, WAN J, SHI H C. Research on the design of electrolytic flotation reactor[C]. 2006 Proceedings of the Seminar on the Application of New Technology and New Equipment in Waterworks, Sewage Treatment Plants, Recycled Water Plants and Waste Disposal Plants, 2006.
- [19] 朱超英, 易峦, 程建国, 等. 新型电解微泡浮选柱的研制与试验研究[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(8):46-48.
- ZHU C Y, YI L, CHENG J G, et al. Development and experimental study of a new electrolytic microbubble flotation column[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2012, 32(8):46-48.
- [20] 薛伟江. 环保型直通孔结构多孔陶瓷的制备与性能 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- XUAN W J. Preparation and properties of porous ceramics with features of eco- friendly and unidirectional aligned pores[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [21] Tan Y H, Finch J A. Frother Structure-property Relationship: Effect of Alkyl Chain Length in Alcohols and Polyglycol Ethers on Bubble Rise Velocity[J]. *Minerals. Engineering*, 2016, 95:14-20.
- [22] Zhu H, Zhu J, Alejandro L V, et al. Effect of Reagent Blend on Characteristics and Dispersion of Bubbles in A Flotation Column[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44:1586-1592.
- [23] Craig V S J, Ninham B W, Pashley R M. Effect of Electrolytes on Bubble Coalescence[J]. *Nature*, 1993, 364:317-319.
- [24] Lessard R R, Zieminski S A. Bubble Coalescence and Gas Transfer in Aqueous Electrolytic Solutions[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1971, 10(2):260-269.
- [25] 张雪勤, 蔡怡, 杨亚江. 两性离子/阴离子表面活性剂复配体系协同作用的研究[J]. *胶体与聚合物*, 2002, 20(3):1-5.
- ZHANG X Q, CAI Y, YANG Y J. Study of cooperative effect of mixed system of zwitterionic and anionic surfactants[J]. *Chinese Journal of Colloid and Polymer*, 2002, 20(3):1-5.
- [26] Gorain B K, Franzidis J P, Manlapig E V. Studies on Impeller Type, Impeller Speed and Air Flow Rate in An Industrial Scale Flotation Cell—Part 1: Effect on Bubble Size Distribution[J]. *Minerals. Engineering*, 1995, 8:615-635.
- [27] Zhu H, Valdivieso L A, Zhu J, et al. A Study of Bubble Size Evolution in Jameson Flotation Cell[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 137:461-466.
- [28] 惠恒雷. 射流发泡制造微气泡技术试验研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2011.
- HUI H L. Experimental study on technology of micro-bubble jet foam[D]. Qingdao: China University of Petroleum (Huadong), 2011.
- [29] 贾彦. 起泡剂作用下单气泡运动特性实验研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
- JIA Y. Experimental study of surfactant effect on motion characteristic of single bubble[J]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016.
- [30] 王军超, 李国胜, 韩加展, 等. 起泡剂对溶液中气泡形状和速度的影响研究[J]. *煤炭工程*, 2016, 48(9):142-145.
- WANG J C, LI G S, HAN J Z, et al. Study on bubble shape and velocity in different frother solutions coal[J]. *Engineering*, 2016, 48(9):142-145.
- [31] Wu M, Gharib M. Experimental Studies on the Shape and Path of Small Air Bubbles Rising in Clean Water[J]. *Physics of Fluids*, 2002, 14(7):49-52.
- [32] David Reay, Ratcliff G A. Removal of Fine Particles from Water by Dispersed Air Flotation: Effects of Bubble Size and Particle Size on Collection Efficiency[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2009, 51(2):178-185.
- [33] Yoon R H, Luttrell G H. The Effect of Bubble Size on Fine Particle Flotation[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1989, 5(1):101-122.
- [34] Flint L R, Howarth W J. The Collision Efficiency of Small Particles with Spherical Air Bubbles[J]. *Chemical Engineering Science*, 1971, 26(8):1155-1168.

- [35] 张世杰. 煤泥浮选过程中颗粒与气泡碰撞, 吸附规律研究 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2015.
- ZHANG S J. Study on collision and attachment behavior between particle and bubble in coal slime flotation[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2015.
- [36] Hassanzadeha A, Hassasb B V, Kouachic S, et al. Effect of Bubble Size and Velocity on Collision Efficiency in Chalcopyrite Flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 498:258-267.
- [37] Lee J E, Lee J K. Effect of microbubbles and particle size on the particle collection in the column flotation[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002, 19(4):703-710.
- [38] Yoon R, Luttrell G. The Effect of Bubble Size on Fine Particle Flotation[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1989, 5:101-102.
- [39] 罗德里古斯 R T, 李长根, 崔洪山. 溶解气体浮选法 (DAF) 在矿业和矿物加工中的潜在应用[J]. 国外金属矿选矿, 2007:4-10.
- RODRIGUES R T, LI C G, CUI H S. Potential application of dissolved gas flotation (DAF) in mining and mineral processing[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2007:4-10.
- [40] Finch, Dobby. Column flotation[M]. Pregamon Press, 1991.
- [41] 许光前. 基于静态矿浆/泡沫界面区的气泡-颗粒脱附机理研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- XU G Q. Mechanism of bubble-particle detachment at the static pulp/froth interface[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [42] Bournival G, de Oliveira e Souza L, Ata S, et al. Effect of Alcohol Frothing Agents on the Coalescence of Bubbles Coated with Hydrophobized Silica Particles[J]. *Chemical Engineering Science, Elsevier*, 2015, 131:1-11.

Investigation Advances on Regulation and Mechanism of Microbubbles in Flotation

Liang Yannan, Wang Hainan, Zhou Ruoqian, Zhang Haijun

(National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: As the carrier in the flotation process, bubble motion features have a significant impact on the flotation efficiency. The regulation of bubble characteristics is an effective method to enhance the flotation process. In recent years, microbubble flotation has received extensive attention. This paper reviews the advance of microbubble flotation from microbubble generation, microbubble features regulation and mineralization mechanism. The foaming principles and applications of jet foaming, microporous medium foaming, dissolved gas foaming, ultrasound foaming and electrolysis foaming are introduced. The regulation mechanism of microbubble size is analyzed from surfactants, electrolytes and energy input. The regulation mechanism of microbubble movement characteristics is discussed based on the bubble shape and rising velocity. Interaction mechanism of particles and microbubbles is fully analyzed from particle-bubble collision, attachment and detachment. Finally, the development of microbubble regulation and action mechanism is prospected.

Keywords: Flotation; Microbubbles; Bubble size; Motion features; Mineralization