

浮选过程中颗粒-气泡黏附作用机理及研究进展

王超,孙春宝[✉],寇珏

北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室,北京100083

[✉]通信作者,E-mail:sunchb@ustb.edu.cn

摘要 系统分析总结了浮选过程中颗粒与气泡的黏附概率模型、EDLVO理论、颗粒-气泡集合体的受力分析、影响因素分析和颗粒-气泡黏附的研究进展。基于接触时间、感应时间的方法和能量势垒的方法,分别从动力学和热力学角度分析总结了黏附概率模型,并从动力学和热力学的角度解释了颗粒大小、气泡大小、颗粒疏水性、颗粒表面粗糙度和溶液pH对黏附概率的影响,对静态环境和湍流环境中颗粒-气泡集合体进行了受力分析,颗粒和气泡的黏附力有毛细作用力、液体静压力和浮力,静态环境中的脱附力只有重力,但是湍流环境中的脱附力还包括振荡力和离心力。很多研究学者利用先进的仪器和检测手段对颗粒-气泡的黏附做了大量的研究,取得了大量研究成果。颗粒-气泡黏附作用过程相当复杂,试验研究时简化了作用条件,目前理论不能满意解释黏附过程,需要结合实际进行更深层次、更全面的研究。

关键词 颗粒;浮选气泡;黏附;概率模型;EDLVO理论;受力分析;影响因素

分类号 TD923

Mechanism and research progress of the bubble-particle attachment in flotation

WANG Chao, SUN Chun-bao[✉], KOU Jue

Key Laboratory of the Ministry of Education of China for High-efficient Mining and Safety of Metal Mines, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

[✉]Corresponding author, E-mail: sunchb@ustb.edu.cn

ABSTRACT The interaction process between particles and bubbles can be classified as collision, attachment, and detachment; all three sub-processes determine the collection probability between particles and bubbles. Upon collision, the hydrophobic particles strongly attach to the rising air bubbles, which carry them to the surface, thereby overflowing the flotation cell in the collecting launder. Hydrophilic particles unattached to the rising air bubbles are left to settle at the bottom of the cell to be discharged. Whether the target mineral particles can attach to the rising air bubbles is the key to froth flotation. Therefore, studying bubble-particle attachment to improve the flotation efficiency is quite significant. The bubble-particle attachment probability model, EDLVO theory, force analysis of the bubble-particle aggregate, influence factors, and experimental progress of the bubble-particle attachment were systematically analyzed. Based on the methods of contact time, induction time, and energy barrier, the adhesion probability model was analyzed from the perspectives of dynamics and thermodynamics, and the effect of particle size, bubble size, particle hydrophobicity, particle surface roughness, and pH values on adhesion probability were explained. The force analysis of the bubble-particle aggregate under quiescent and turbulent conditions was conducted. Typically, there exist three types of attachment forces of the bubble-particle aggregate: capillary force, hydrostatic pressure force, and buoyancy force. The weight force is the only detachment force of the bubble-particle aggregate in the quiescent condition, but the vibration and centrifugal forces are also detachment forces in the turbulent condition. Many researchers have conducted substantial research on particle-bubble adhesion using advanced instruments and detection means, and have made several research achievements. However, because bubble-particle interaction is extremely complicated, the interaction conditions are simplified during experimental study. Therefore, the attachment process is not satisfactorily described by the available theory.

Combined with practical application demands, a bubble-particle study should be conducted from a deeper and more comprehensive level.

KEY WORDS particle; flotation bubble; attachment; probability model; EDLVO; force analysis; influence factors

浮选是一个复杂的界面分选过程,被广泛应用于矿物分选、废水处理、纸浆脱墨等^[1-6]. 颗粒与气泡的相互作用过程可以分为碰撞、黏附、脱附,这 3 个子过程共同决定颗粒与气泡的捕集概率^[7-8]. 颗粒-气泡的黏附又可以分为 3 个子过程;颗粒与气泡间液膜薄化至临界破裂厚度、液膜破裂形成三相接触线、三相接触线扩展形成稳定的润湿周边^[9]. 气泡和矿物颗粒的碰撞受到颗粒大小、密度、形状等物理性质和气泡的运动以及液体流动的流体动力学等因素的影响^[10-12]. 颗粒有选择性地黏附到气泡上是浮选的关键,颗粒和气泡发生碰撞后,疏水性矿粒和上升的气泡紧紧黏附,上升到浮选机泡沫区溢流成为精矿,亲水性矿粒因不能与气泡黏附而在自身重力的作用下沉降至浮选机底部. 然而,气泡和颗粒的黏附和脱附过程尚不很明确,气泡和颗粒表面的物理性质、物理化学性质等众多因素均影响其黏附和脱附过程,每一个因素都难以量化、难以用数学模型表达^[13]. 随着现代仪器的发展,很多研究学者利用高速摄影仪、测力仪 SFA、原子力显微镜 AFM、X 射线光电子能谱分析 XPS 等先进的仪器和检测手段对颗粒-气泡的黏附做了大量的研究,并且取得了大量研究成果. 本文着重对颗粒-气泡黏附的概率模型、影响因素、EDLVO 理论、颗粒-气泡集合体受力分析和最新试验进展进行分类归纳,从而系统地颗粒-气泡黏附作用理论及研究现状做出总结.

1 黏附概率模型

颗粒与气泡碰撞后并不一定能与气泡发生黏附,否则浮选就不能使有价矿物与脉石矿物有效分离,即浮选没有选择性. 一般有两种方法表达颗粒和气泡的黏附概率模型,一种是基于接触时间和感应时间的方法,另外一种是基于能量势垒的方法, Sutherland^[14]认为只有当接触时间大于感应时间时,颗粒和气泡才会发生黏附; Yoon 与 Mao^[15]认为当颗粒的动能大于颗粒和气泡间的能量势垒时,黏附才会发生. 研究颗粒和气泡的相互作用可以用动力学和热力学的方法. 动力学注重过程机理、实现条件和过程的速度,热力学主要依据一些假定条件计算自由能变化,用来判断过程的方向与趋势,注重宏观. 因此基于这两种方法的颗粒和气泡黏附概率

模型可以相应分为动力学模型和热力学模型^[16], 动力学模型包括 Dobby and Finch 模型、Yoon and Luttrell 模型等,热力学模型包括 Yoon and Mao 模型、Scheludko 模型等.

1.1 黏附动力学模型

气泡和颗粒碰撞之后,颗粒开始沿着气泡表面滑动,相应的,颗粒在气泡表面滑动的时间称为滑动时间. 颗粒沿着气泡表面滑动的过程中,如果颗粒和气泡能够发生黏附,颗粒和气泡间的润湿膜就会薄化并破裂. 颗粒和气泡存在一个最大碰撞角 $\theta_{C,max}$,颗粒与气泡的碰撞角 θ_C 小于最大碰撞角 $\theta_{C,max}$ 时,颗粒和气泡才能够发生碰撞. 颗粒在气泡表面的滑动时间是碰撞角 θ_C 的函数,滑动时间随着碰撞角的增大而减小,只有当碰撞角小于临界黏附角 $\theta_{C,A}$ 时,颗粒才能和气泡发生黏附,碰撞角等于临界黏附角时,滑动时间等于黏附时间. 能够和气泡碰撞的颗粒数量与最大碰撞角 $\theta_{C,max}$ 决定的投影面积有关,与气泡碰撞后紧接着黏附在气泡表面的颗粒数量与 $\theta_{C,A}$ 决定的投影面积有关系.

Dobby 与 Finch^[17]认为颗粒与气泡的黏附概率是这两个投影面积的比,如式(1)所示.

$$P_a = \frac{\pi(d_b \sin \theta_{C,A})^2}{4} / \frac{\pi(d_b \sin \theta_{C,max})^2}{4} \quad (1)$$

即

$$P_a = \frac{\sin^2 \theta_{C,A}}{\sin^2 \theta_{C,max}} \quad (2)$$

式中, d_b 为气泡直径.

假定气泡远远大于颗粒,颗粒和气泡均为球形并且气泡不会发生形变,忽略颗粒的惯性力即颗粒运动轨迹与流体流线重合且颗粒在气泡表面的滑动速度等同于流过颗粒中心的流体流线速度,因此 Yoon 与 Luttrell^[18-19]认为黏附概率是临界黏附区域的面积和颗粒与气泡的半径所围成区域的面积之比,如式(3)所示,示意图如图 1^[18]所示.

$$P_a = \frac{R_o^2}{(R_b + R_p)^2} \quad (3)$$

式中, R_o 为临界黏附区域半径, R_b 为气泡半径, R_p 为颗粒半径.

$$\sin \theta_{C,A} = \frac{R_o}{R_b + R_p} \quad (4)$$

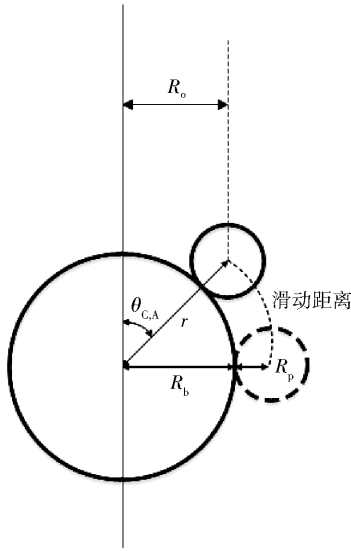


图1 颗粒和气泡黏附的极坐标示意图^[18]

Fig. 1 Polar coordinate system used in determining the probability of adhesion^[18]

所以,

$$P_a = \sin^2 \theta_{C,A} \quad (5)$$

颗粒在气泡表面的滑动时间为

$$t_s = \int_{\theta_{C,A}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{R_b + R_p}{V_t} d\theta \quad (6)$$

当矿物颗粒很小时可以将颗粒的惯性力忽略掉,认为颗粒在气泡表面的滑动速度等同于流过颗粒中心的流体流线速度,因此流体流线的切向速度决定了颗粒的临界黏附角,Dobby 与 Finch^[17,20]认为颗粒滑动至气泡中心位置时,流体会使矿物颗粒脱离气泡,因此式(6)中积分上限为 $\pi/2$ 。

用流体流线函数可以求得式(6)中流体流线即矿物颗粒的瞬时切向速度 V_t ,

$$V_t = \frac{1}{R \sin \theta} \frac{d\psi}{dr} \quad (7)$$

式中, r 为气泡中心与颗粒中心的距离, θ 为气泡中心与颗粒中心连线与竖直方向的夹角。

根据文献[18]可分别求得斯托克斯流、势流和中间流条件下颗粒与气泡的黏附概率。

当气泡雷诺数很小时,流体流线函数可以用斯托克斯流表示,当气泡雷诺数很大时,流体流线函数可以用势流表示,分别如式(8)和(9)所示。

$$\psi = V_b R_b^2 \sin^2 \theta \left(\frac{1}{2} x^2 - \frac{3}{4} x + \frac{1}{4x} \right) \quad (8)$$

$$\psi = V_b R_b^2 \sin^2 \theta \left(\frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{2x} \right) \quad (9)$$

$$x = \frac{r}{R_b} \quad (10)$$

式中, V_b 是气泡的上升速度。

然而在实际浮选中,气泡雷诺数一般在 0.20 ~ 100 之间,因此斯托克斯流和势流都不能用于描述实际的浮选过程,因此根据斯托克斯流和势流得到了中间流的流线函数,如式(11)所示。

$$\psi = V_b R_b^2 \sin^2 \theta \left(\frac{1}{2} x^2 - \frac{3}{4} \mu x - \frac{1}{2x} + \frac{3\mu}{4x} \right) \quad (11)$$

式中, μ 在 0 ~ 1 之间为量纲一的数,当 μ 为 0 时,式(11)简化为(9),当 μ 为 1 时,公式(11)简化为式(8)。

α 与 x 的关系为

$$\alpha = 1 - \frac{4Re^{0.72}}{45} \left(1 - \frac{1}{x} \right) \quad (12)$$

式中, Re 为雷诺数。

将式(12)代入到式(11)中可得到

$$\psi = V_b R_b^2 \sin^2 \theta \left[\frac{1}{2} x^2 - \frac{3}{4} x + \frac{1}{4x} + \frac{Re^{0.72}}{15} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} + x - 1 \right) \right] \quad (13)$$

把公式(8)、(9)、(13)代入到式(7)中可分别求得斯托克斯流、势流和中间流条件下的颗粒瞬时切向速度 V_t ,将式(7)代入到式(6)积分求得滑动时间与临界黏附角的关系式,然后将式(6)代入到式(5)中可最终求得颗粒与气泡黏附概率计算公式。

斯托克斯流条件下颗粒与气泡黏附概率:

$$P_a = \sin^2 \left\{ 2 \arctan \exp \left[\frac{-3V_b t_i}{2R_b (R_b/R_p + 1)} \right] \right\} \quad (14)$$

势流条件下颗粒与气泡黏附概率:

$$P_a = \sin^2 \left\{ 2 \arctan \exp \left[\frac{-(45 + 8Re^{0.72}) V_b t_i}{30R_b (R_b/R_p + 1)} \right] \right\} \quad (15)$$

中间流条件下颗粒与气泡黏附概率:

$$P_a = \sin^2 \left\{ 2 \arctan \exp \left[\frac{-3V_b t_i}{2R_b (R_p + R_b)} \right] \right\} \quad (16)$$

当颗粒与气泡的碰撞角 θ_c 等于临界黏附角 $\theta_{C,A}$ 时,滑动时间 t_s 等于感应时间 t_i 。

感应时间是一个幂函数^[21-22],

$$t_i = C_1 d_p^{C_2} \quad (17)$$

式中, d_p 为矿物颗粒直径, C_1 、 C_2 均为量纲一的数,二者与颗粒大小、颗粒密度、流体的黏性、液膜厚度、颗粒密度、接触角、气泡大小等有关^[21-22],感应时间可以在实验室中用相对简单的仪器得到^[23]。

1.2 黏附热力学模型

Scheludko 等^[24] 得出了细粒浮选的热力学模型,他们认为要使颗粒和气泡发生黏附,必须满足式(18)

$$E_k > E_d + E_{\text{tpel}} \quad (18)$$

式中, E_k 为浮选中细颗粒的动能, E_d 为颗粒与气泡间液膜破裂所需能量, E_{tpel} 为气泡和颗粒间形成三相接触线所需能量。

当式(19)成立时,

$$E_k = E_d + E_{\text{tpel}} \quad (19)$$

可以推导出浮选中颗粒直径的最小值,

$$d_{p(\min)} = 2 \left[\frac{3L^2}{V_b^2 F_{\text{LG}} (\rho_p - \rho_f) (1 - \cos\theta_r)} \right]^{1/3} \quad (20)$$

式中, θ_r 为后退接触角, L 为气-固-液三相接触线的线张力, F_{LG} 为气-液界面张力, ρ_p 和 ρ_f 分别为颗粒和液体的密度。

把线张力代入到杨氏方程中, 如式(21)所示。

$$\cos\theta_L = \frac{F_{\text{SC}} - F_{\text{SL}}}{F_{\text{LG}}} - \frac{L}{R_L F_{\text{LG}}} = \cos\theta_Y - \frac{L}{R_L F_{\text{LG}}} \quad (21)$$

式中, θ_L 为平衡接触角, F_{SC} 和 F_{SL} 分别为固-气和固-液的界面张力, θ_Y 为杨氏接触角, R_L 为三相接触线曲率半径。

Yoon 与 Mao^[15] 的颗粒与气泡黏附的热力学模型如式(22)所示。

$$E_{A-YM} = e^{-E_1/E_k} \quad (22)$$

式中, E_1 为能量势垒。颗粒的平均动能可以由颗粒向气泡接近的径向速度求得, 径向速度可以由中间流的流线函数(11)推导得出。能量势垒 E_1 由 EDLVO 理论决定。

由式(22)可知, 随着颗粒向气泡接近时动能 E_k 的增加、能量势垒 E_1 的减小, 颗粒气泡的黏附概率增加, 因此可以通过提供高速剪切搅拌以增加颗粒的动能或者减小颗粒与气泡的静电排斥能、增大颗粒的疏水性以减小能量势垒的方式来提高颗粒和气泡的黏附概率^[16]。

2 颗粒-气泡黏附的 EDLVO 理论及受力分析

经典的 DLVO 理论 (derjaguin-landau-verwey-overbeek)^[25-26] 研究胶体分散体系的稳定性, 是胶体与表面化学的主要理论。浮选中表面力控制着颗粒与气泡的黏附过程, 因此直接影响矿物颗粒浮选的回收率与选择性^[15, 27]。在描述浮选体系中两颗粒间相互作用时, 经典 DLVO 理论只考虑了静电力和范德华力, 可以用下式表示,

$$V_T^D = V_{\text{ER}} + V_{\text{WA}} \quad (23)$$

式中, V_T^D 为矿浆体系的总位能, V_{ER} 为静电相互作用势能, V_{WA} 为范德华作用势能。

可以通过计算颗粒和气泡的 Zeta 电位得到颗

粒与气泡的静电双电层力, 当颗粒与气泡电荷相反时, 此时静电双电层力为吸引力, 但是静电吸引力比较微弱, 特别是较大颗粒很容易脱附, 另外, 浮选中颗粒和气泡黏附时, 颗粒与气泡间的范德华力通常表现为斥力, 不仅如此, 在多种浮选体系中颗粒和气泡均荷负电, 静电双电层力亦为斥力, 因此要使颗粒与气泡间液膜破裂形成稳定的润湿周边, 肯定存在第三种力, 用表面力仪 SFA 和原子力显微镜 AFM 等先进仪器测得的试验结果并不符合基于经典 DLVO 理论的假设^[28-31], 进一步研究表明存在矛盾的原因是因为还存在疏水引力、水化斥力、空间位阻力等统称为“non-DLVO”的力^[29, 32]。

扩展的 DLVO 理论即 EDLVO 理论^[15] 认为, 浮选体系颗粒和气泡的黏附过程中除了静电双电层作用势能和范德华作用势能外还包括疏水吸引能, 如式(24)所示。

$$V_{\text{ext-DLVO}}(H) = V_{\text{vdw}}(H) + V_e(H) + V_h(H) \quad (24)$$

式中, $V_{\text{ext-DLVO}}(H)$ 为矿浆体系的总位能, $V_{\text{vdw}}(H)$ 为范德华作用势能, $V_e(H)$ 为静电双电层作用势能, $V_h(H)$ 为疏水吸引能。

如果颗粒与气泡能够发生黏附, 颗粒必须能够克服范德华作用势能和静电双电层作用势能形成的能量势垒, 一种方法是给颗粒提供足够大的动能, 另外一种方法是减少能量势垒, 以增加颗粒-气泡的黏附概率^[33]。

下面分别详细介绍范德华作用势能、静电双电层作用势能、疏水吸引能和颗粒-气泡集合体受力分析。

2.1 范德华作用势能

范德华力 F_{vdw} 是分子之间或原子之间的微弱力, 也是颗粒与气泡等宏观物体间一种重要的相互作用力, 不同物体间因形状和大小不同而具有不同的范德华作用势能。

认为颗粒和气泡分别是半径为 R_p 、 R_b 的球形, 当二者距离非常接近时, Hamaker 常数法计算公式^[34]为,

$$V_{\text{vdw}}(H) = -\frac{A_{132}R_pR_b}{6H(R_p + R_b)} \quad (25)$$

式中, H 为球形颗粒面与球形气泡面之间的最短距离, A_{132} 为球形颗粒 1 和球形气泡 2 在介质 3 (水溶液) 中的 Hamaker 常数,

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (26)$$

式中, A_{11} 、 A_{22} 、 A_{33} 表示 1 球形颗粒、2 球形气泡和 3 介质 (水溶液) 在真空中的 Hamaker 常数。

颗粒和气泡相互作用时, Hamaker 常数 A_{132} 为负值, 因此颗粒与气泡黏附时, 范德华作用势能为正值, 范德华力为排斥力^[27].

2.2 静电双电层作用势能

颗粒间的静电双电层作用势能有不同的计算公式^[35-37], 通常由 Hogg-Healy-Fuerstenau (HHF) 方程计算求得, HHF 方程假设气泡和颗粒相互靠近时, 二者的表面电位保持不变, 认为颗粒和气泡分别是半径为 R_1 、 R_2 的球形, 则计算公式为,

$$V_e(H) = \pi \varepsilon \varepsilon_0 \frac{R_p R_b}{R_p + R_b} [2\psi_1 \psi_2 p + (\psi_1^2 + \psi_2^2) q] \quad (27)$$

$$p = \ln \frac{1 + e^{-kH}}{1 - e^{-kH}} \quad (28)$$

$$q = \ln(1 - e^{-2kH}) \quad (29)$$

式中, ε 为介质的介电常数, ε_0 为介质在真空中的介电常数, ψ_1 、 ψ_2 为颗粒和气泡的表面电位, k 为德拜长度的倒数。

表面电位不易测得, 因此通常用 Zeta 电位代替式(27)中的表面电位 ψ 计算静电双电层作用势能^[38].

2.3 疏水吸引能

疏水引力或疏水吸引能有多种计算公式, 如何选择合适的公式目前尚未确定, 根据文献[39], 疏水吸引能计算公式为,

$$V_h(H) = -\frac{R_p R_b}{R_p + R_b} K \lambda e^{-H/\lambda} \quad (30)$$

式中, K 为指数部分的系数, λ 为衰变长度. 这些参数是通过所使用的表面力仪 SFA 或原子力显微镜 AFM 确定的, 有时候, 用带有双指数函数和两个衰变长度的公式计算长程疏水引力。

2.4 颗粒-气泡集合体受力分析

颗粒与气泡之间的液膜薄化、液膜破裂、形成三相润湿周边后, 颗粒-气泡集合体能否稳定取决于作用在三相润湿线上的黏附力是否大于脱附力. 净黏附力 F_{AD} 等于黏附力 F_A 减去脱附力 F_D , 如式(31)所示,

$$F_{AD} = F_A - F_D \quad (31)$$

如果净黏附力 F_{AD} 等于 0, 则颗粒-气泡集合体达到稳定的平衡状态, 如果 F_{AD} 小于 0, 则颗粒会从集合体上脱落至矿浆中。

2.4.1 黏附力分析

无论在静态环境还是在湍流环境中, 颗粒-气泡集合体的黏附力一般有 3 种, 毛细作用力 F_c (capillary force)、液体静压力 F_h (hydrostatic pressure

force) 和浮力 F_b (buoyancy force), 所以,

$$F_A = F_c + F_h + F_b \quad (32)$$

颗粒-气泡集合体的黏附力和脱附力中, 毛细作用力 F_c 可能是浮选过程中最重要的力^[19], 颗粒和气泡黏附时很大程度上取决于毛细作用力 F_c , 三相接触线的半径、界面表面张力和接触角均影响毛细作用力的大小^[40-41]. 当矿物颗粒与一个非常大的气泡发生黏附时, 如图 2 所示^[42], 毛细作用力 F_c 的计算公式如(33)所示,

$$F_c = 2\pi(R_p \sin \alpha) \sigma \sin \beta = 2\pi R_p \sigma \sin \alpha \sin(O - \alpha) \quad (33)$$

式中, $R_p \sin \alpha$ 为三相接触线半径, σ 为气-液界面表面张力, $\sigma \sin \beta$ 为表面张力的竖直分量。

液体静压力 F_h 的计算如式(34)所示,

$$F_h = \pi(R_p \sin \alpha)^2 H_d \rho_l g \quad (34)$$

式中, $\pi(R_p \sin \alpha)^2$ 是三相接触线所围成的面积, H_d 为三相接触线形成的气液界面的深度, 其为接触位置和接触角的函数, g 为重力加速度。

浮力的计算公式如(35)所示,

$$F_b = \frac{\pi}{3} R_p^3 [(1 - \cos \omega)^2 (2 + \cos \omega)] \rho_l g = \frac{\pi}{3} R_p^3 (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha) \rho_l g \quad (35)$$

式中, $\frac{\pi}{3} R_p^3 (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha)$ 为球形颗粒浸入到液相中的体积。

因此, 由式(32) ~ (35) 得到颗粒-气泡集合体的黏附力 F_A 为,

$$F_A = 2\pi R_p \sigma \sin \alpha \sin(O - \alpha) + \pi(R_p \sin \alpha)^2 H_d \rho_l g + \frac{\pi}{3} R_p^3 (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha) \rho_l g \quad (36)$$

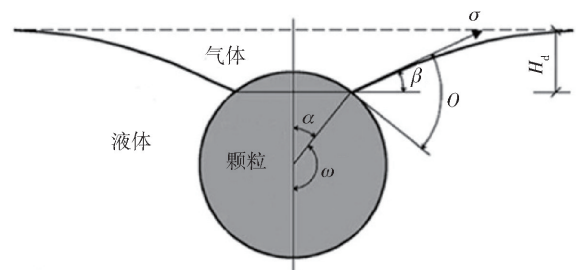


图 2 球形颗粒与气-液界面黏附示意图^[42]

Fig. 2 Notation of a sphere attached to an initially planar gas-liquid interface^[42]

2.4.2 脱附力分析

颗粒-气泡集合体在静态环境和湍流环境中所受脱附力不同. 一般认为, 在静态环境中, 颗粒-气泡集合体的脱附力仅为颗粒的重力, 在湍流环境中,

颗粒-气泡集合体的脱附力除了重力外还有振荡力、离心力。

颗粒所受重力如公式(37)所示,

$$F_g = \frac{4}{3}\pi R_p^3 \rho_p g \quad (37)$$

式中, ρ_p 为颗粒密度。

气泡在外力的作用下如同弹簧-质量系统 (spring-mass system), 如果外力是振动力, 则可以认为气泡做简谐运动, 对于球形颗粒, 作用在颗粒-气泡集合体上的最大振动力为^[43],

$$F_{v,max} = \frac{4}{3}\pi R_p^3 \rho_p a_{max} \quad (38)$$

式中, $\frac{4}{3}\pi R_p^3 \rho_p$ 为颗粒质量, a_{max} 为最大加速度。

$$a_{max} = 2\pi f A \quad (39)$$

式中, f 为振动频率, A 为振幅。

颗粒-气泡集合体的振动在浮选机中能够真实发生, 因为浮选机中颗粒-气泡集合体可以和大颗粒发生碰撞或者颗粒-气泡集合体在浮选槽的湍流环境中做加速运动而引起气泡的振动, 由于振动, 颗粒可能会围绕气泡表面做圆周运动, Cheng 与 Holtham^[43] 利用高速摄影仪在振动试验装置中清楚地观察到了颗粒在气泡表面做加速圆周运动的现象, 因此颗粒在湍流环境中会受到额外的离心力, 计算公式为,

$$F_d = \frac{4}{3}\pi R_p^3 \rho_p b_m \quad (40)$$

$$b_m \approx 1.9\eta^{2/3} / \left(\frac{d_p}{2} + \frac{d_b}{2} \right)^{1/3} \quad (41)$$

式中, b_m 为离心加速度, η 为耗散能。

由式(36) ~ (41) 可以分别求得静态环境和湍流环境中颗粒-气泡集合体的净黏附力 F_{AD} 。

静态环境中, 净黏附力 F_{AD} 为,

$$F_{AD} = 2\pi R_p \sigma \sin \alpha \sin(O - \alpha) + \pi (R_p \sin \alpha)^2 H_d \rho_l g + \frac{\pi}{3} R_p^3 (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha) \rho_l g - \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_p g \quad (42)$$

湍流环境中, 净黏附力 F_{AD} 为,

$$F_{AD} = 2\pi R_p \sigma \sin \alpha \sin(O - \alpha) + \pi (R_p \sin \alpha)^2 H_d \rho_l g + \frac{\pi}{3} R_p^3 (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha) \rho_l g - \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_p g - \frac{8}{3} \pi^2 R_p^3 \rho_p f A - \frac{7.6}{3} \pi R_p^3 \rho_p \frac{\eta^{2/3}}{\left(\frac{d_p}{2} + \frac{d_b}{2} \right)^{1/3}} \quad (43)$$

3 颗粒-气泡黏附的影响因素

颗粒大小、气泡大小、颗粒形状和表面粗糙度、

溶液中离子浓度、溶液 pH、浮选药剂和浮选温度等均会影响颗粒与气泡的黏附, 本文根据黏附概率模型从动力学和热力学的角度解释这些因素对颗粒-气泡黏附概率的影响。

3.1 颗粒大小的影响

由式(3)可知, 随着颗粒尺寸的减小, 颗粒-气泡的黏附概率随之增加, 另外, 由式(17)可知, 感应时间与颗粒尺寸相关, 颗粒尺寸增大感应时间增加, 由式(14) ~ (16)可知, 黏附概率与感应时间、颗粒半径均成反比, 颗粒尺寸增大、感应时间增加, 则黏附概率减小, 但是并不意味着颗粒尺寸越小浮选效果越好, 因为颗粒与气泡的碰撞概率与颗粒尺寸成反比即颗粒尺寸越小, 颗粒与气泡的碰撞概率越小; 另外, 非常小的气泡黏附矿物颗粒后上升速度会减小, 因此会使浮选时间增加、浮选效率降低等。

3.2 气泡大小的影响

由公式(3)可知, 随气泡尺寸的减小, 颗粒与气泡的黏附概率一直增大。但是如图 3 所示^[18], 随气泡尺寸的减小, 颗粒与气泡的黏附概率先增大之后反而减小, 对比图 3 中的 4 条曲线, 虽然感应时间不同, 但是均在气泡尺寸约为 400 μm 时黏附概率最大。图 3 是根据式(16)画出的, 颗粒尺寸为 20 μm , 颗粒的感应时间分别为 10, 20, 30 和 50 ms。

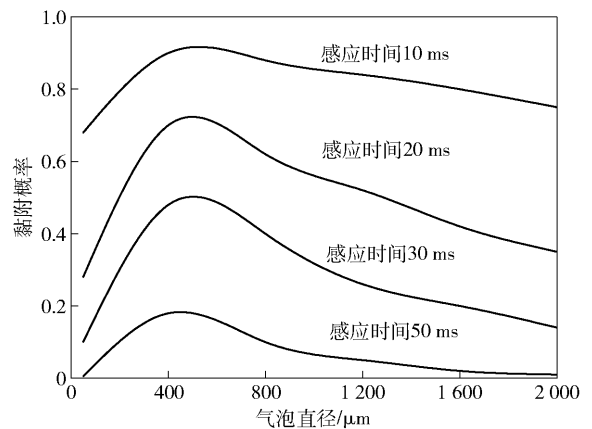


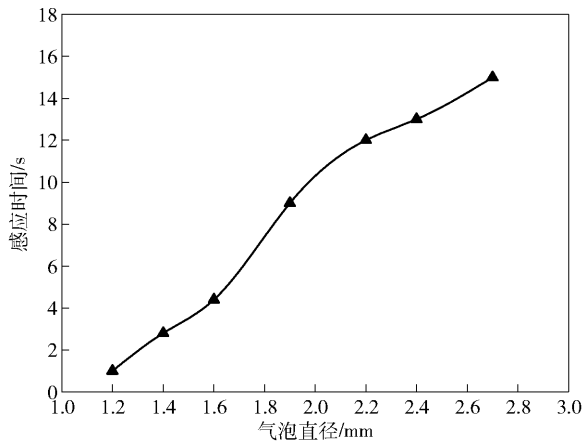
图 3 气泡尺寸对黏附概率的影响^[18]

Fig. 3 Effect of bubble size on the probability of adhesion^[18]

Gu 等^[44] 试验发现气泡减小, 随之感应时间减少, 图 4 为在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的十二胺盐酸 (dodecylamine hydrogen chlorid) 溶液中, pH 值为 2, 温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 石英颗粒的感应时间与气泡尺寸之间的关系图^[44]。

3.3 颗粒疏水性的影响

辉钼矿、沥青、煤、石蜡和萤石等矿物具有不同程度的疏水性, 这些矿物即使不添加浮选药剂也具有良好的可浮性。这些矿物在大气中的氧化会在矿

图4 石英颗粒的感应时间与气泡尺寸之间的关系^[44]Fig. 4 Induction time for quartz particles vs bubble diameter^[44]

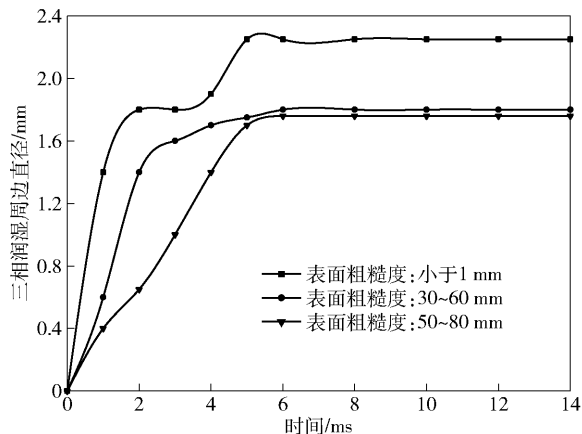
物颗粒表面形成有机物或无机物从而降低颗粒表面的疏水性^[45],从而降低矿物的可浮性。

增加颗粒表面疏水性会使气泡和颗粒之间的液膜尽早破裂,因为颗粒表面疏水性增加,颗粒和气泡的疏水引力增大,根据 EDLVO 理论,颗粒和气泡之间的净黏附力(合力)会增大,因此会加快液膜的排液速度。

Albjanic 等^[46]研究了硫化铜矿物的捕收剂用量和有价矿物解离度对黏附时间的影响,研究发现,当铜品位高时,即使捕收剂用量很少也会使黏附时间大大缩短,但是,当铜品位比较低时,捕收剂对黏附时间的影响不大,当铜品位很低时,捕收剂对黏附时间几乎没有影响,结果表明,矿物解离度、铜品位、捕收剂用量和黏附时间之间存在非线性关系。

3.4 颗粒表面粗糙度的影响

三相润湿周边扩展的时间会受到颗粒表面粗糙度的影响^[47],如图 5 所示。

图5 不同表面粗糙度的铁氟龙矿物三相润湿周边直径与时间的关系^[47]Fig. 5 Evolution of the three phase contact diameter at Teflon surfaces of different roughness with time^[47]

与平滑的颗粒表面相比而言,许多研究者^[48-49]发现表面有凸起的或有角的颗粒在浮选中的回收率较高。可能是因为,粗糙的颗粒表面微小的突起能够促进颗粒与气泡液膜的破裂。

3.5 溶液 pH 值的影响

研究学者^[50]通过试验表明矿浆 pH 值对矿物浮选有很大程度的影响。

浮选中用阳离子捕收剂时,低 pH 值时浮选会受到抑制,因为捕收剂阳离子会和氢离子在矿物表面形成竞争吸附;相反,浮选中用阴离子捕收剂时,高 pH 值时浮选会受到抑制。根据文献^[23],在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的聚氧乙烯甲基醚 (polyoxyethylene methyl ether) 溶液中,pH 值对石英颗粒和浮选回收率的影响如表 1 所示,当 pH 值为 9.8 时,气泡和颗粒均荷负电,浮选回收率为零,抑制了石英颗粒的浮选。

表1 pH 值对石英颗粒感应时间和浮选回收率的影响^[23]Table 1 Effect of pH values on the induction time and recovery of quartz particles^[23]

pH 值	电位/mV		感应时间/ ms	浮选回收率/ %
	气泡	颗粒		
4.5	30	-30	10	22.0
9.8	-40	-50	125	0

4 颗粒-气泡黏附研究进展

随着现代仪器的发展,很多研究者利用高速摄影仪^[51-56]、测力仪 SFA^[57]、原子力显微镜 AFM^[58-68]、X 射线光电子能谱分析 XPS^[69-70] 等先进的仪器和检测手段对颗粒-气泡的黏附做大量的研究,并且取得了大量研究成果。

Sun 等^[71]研究发现,在高速搅拌条件下,水利空化作用有利于小气泡的形成,这些小气泡与矿物颗粒有较高的碰撞概率,颗粒-气泡黏附试验发现,在高速搅拌条件下,细颗粒表面会形成许多小气泡,这些小气泡会因为桥联作用而聚集,有利于细颗粒浮选。

Ren 等^[72]采用单气泡浮选管结合电解浮选法,研究了锡石颗粒和氢气泡的相互作用过程,锡石颗粒的回收率受颗粒尺寸和气泡尺寸的影响,当回收率最大时,颗粒尺寸和气泡尺寸有一个最佳的匹配范围,用高速摄像机观察了颗粒和气泡的碰撞、黏附和脱附的过程,研究发现,颗粒和气泡的尺寸影响二者的碰撞概率、黏附概率,进而影响细粒矿物的浮选回收率。

Wang 等^[73]对玻璃球进行不同的表面处理后,其自由下落与静止的气泡碰撞,高速摄像机拍摄记录整个过程,然后逐帧分析.研究发现,疏水性颗粒落在气泡的上半部分,在气泡表面滑动,气泡的滑动速度随着与气泡碰撞角度的增加而增加;疏水性颗粒在气泡表面滑动并没有与气泡脱附;当角度为 $90 \sim 100^\circ$ 时,颗粒的滑动速度达到最大值,之后减速;疏水性颗粒的滑动速度小于亲水性颗粒;碰撞角度增大时,黏附概率减小;向溶液中加入表面活性剂后,颗粒的疏水性减弱,甚至变为亲水性,因此黏附概率减小.

Spyridopoulos 与 Simons^[74]研究了玻璃球和气泡之间的黏附力,研究发现表面疏水性对黏附力有很大的影响,疏水性越强,黏附力越大,溶液中表面活性剂的存在会使黏附力减小,因为水中含有腐殖质(天然表面活性剂),浮选法是饮用水净化处理的方法之一,主要用于处理废水中靠自然沉降或上浮难以去除的浮油或相对密度接近于 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的悬浮颗粒,因此,当用浮选法净化饮用水时,这项研究对于预测浮选效率很有帮助.

Xing 等^[75]研究发现小气泡有利于可浮性差的颗粒的浮选回收,他们认为,在实际浮选中,要注意气泡的尺寸,因为气泡的尺寸不仅影响气泡与颗粒的碰撞概率而且也影响黏附行为.

Nguyen 与 Evans^[76]用 CCD 高速摄像仪系统观察了气泡表面矿物颗粒的运动轨迹、疏水性颗粒和气泡表面润湿膜的破裂过程和随之发生的三相润湿周边的形成过程,试验表明润湿膜破裂后表面力才会对颗粒在气泡表面的运动起到作用,试验装置如图 6 所示,他们认为现有的理论不能满意地解释气泡和颗粒的黏附作用.

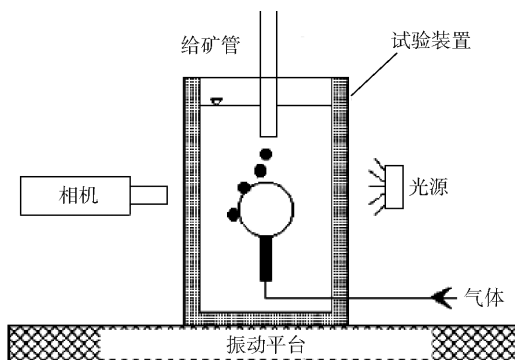


图 6 颗粒与气泡相互作用试验装置^[76]

Fig. 6 Experimental apparatus of bubble-particle interaction^[76]

Feng 与 Nguyen^[77]研究了带有颗粒尖角 (sharp edge) 的钉扎效应 (pinning) 称之为吉布斯不等式

(Gibbs inequality condition) 对浮选颗粒的稳定性和脱附的影响,以不同角度去切球形颗粒顶端,然后用测力仪测试颗粒和液体接近时的力,然后结合理论模型计算,研究吉布斯不等式对颗粒稳定和脱附的影响,试验装置如图 7 所示. 他们发现当角度小时,吉布斯不等式不会影响颗粒的稳定性,经典理论仍然适用,然而,当角度大时,吉布斯不等式决定着颗粒与气泡黏附的稳定性,经典理论不再适用,同时也确定了二者之间的临界角度.

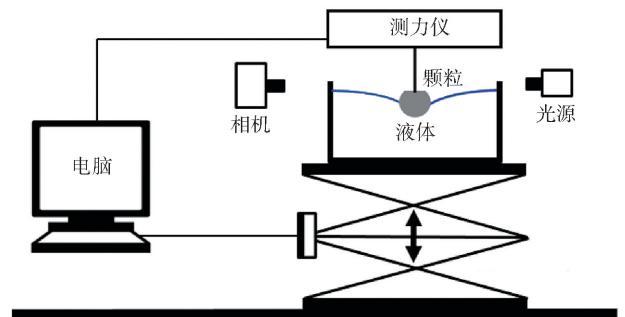


图 7 钉扎效应试验装置示意图^[77]

Fig. 7 Schematic of the experimental setup of pinning effect^[77]

Feng 和 Nguyen^[78]用一种新方法测定了单个球形颗粒浮选时接触角的变化,因为颗粒表面的粗糙性,接触角并非常数,而是在一个特定范围内变化,遵循正态分布,因此,浮选颗粒的稳定性和脱附理论会受到挑战,他们认为未来的挑战是能够用统计学的方法定量接触角,并且根据矿物颗粒的表面形态和化学异质性能够给出明确的可以用于实际中的接触角.

Ejtemaei 和 Nguyen^[69]利用高速摄影显微仪 (high-speed video microscopy, HSVM) 和 X 射线光电子能谱分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究了经硫酸铜活化后的闪锌矿、黄铁矿后与气泡的黏附作用,利用 X 射线光电子能谱分析在闪锌矿表面检测到有多硫化物的生成,闪锌矿变得疏水,然而黄铁矿的亲水性不变,通过增加活化时间和活化剂硫酸铜的浓度,闪锌矿颗粒与气泡的排液速率和接触角均迅速增大,然而黄铁矿仍然保持不变,试验装置如图 8 所示. 如果闪锌矿与黄铁矿以表面积之比为 1:1 的比例同时用硫酸铜溶液活化,这时,闪锌矿的活化速率保持不变,但是当混合比例从 1:3 到 1:6,闪锌矿的活化速率迅速下降,说明黄铁矿的存在严重影响了硫酸铜对闪锌矿的活化,浮选给矿时闪锌矿和黄铁矿在给矿中比例会不断变化,因此这项研究对于工业应用非常重要.

Xu 等^[79]用振动装置做颗粒-气泡集合体的稳

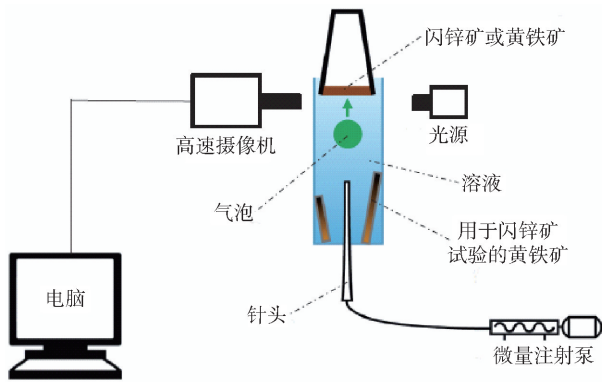


图8 观察液膜排液和颗粒-气泡相互作用的试验装置示意图^[69]

Fig. 8 Schematic of the experimental setup for monitoring the liquid film drainage and bubble-mineral surface contact interaction^[69]

定性试验,研究发现颗粒-气泡集合体的稳定性取决于颗粒尺寸、平均接触角、介质的黏度以及振动频率.颗粒从气泡表面脱附的脱附力随平均接触角的增加、介质黏度的增大而增大;当振动频率低时,准静态环境模型可以比较准确地预测脱附力,但是,在此试验中振动频率高时,准静态环境模型并不能准确地预测脱附力.

Fosu等^[80]用振动装置研究颗粒-气泡的脱附,当振动频率为50 Hz,用颗粒从气泡上脱落的最大振幅来计算颗粒的脱附力.研究表明,颗粒表面的疏水性改变或者接触角的变化对颗粒从气泡表面的脱落有很大影响,当颗粒尺寸相同时,接触角大的颗粒从气泡表面脱落时所需的脱附力要大于接触角小的颗粒,黏附在气泡上的完全解离的颗粒的脱附力要大于复合颗粒,不规则颗粒的脱附力大于圆形颗粒的脱附力.

5 总结与展望

本文对颗粒-气泡黏附的概率模型、影响因素、EDLVO理论、颗粒-气泡集合体受力和最新研究进展进行了分类归纳,从而系统地对颗粒-气泡黏附作用理论及研究现状做出总结.

(1)基于接触时间、感应时间和基于能量势垒的方法,从动力学和热力学的角度,把颗粒-气泡黏附概率模型分为动力学模型和热力学模型,动力学模型包括Dobby and Finch模型、Yoon and Luttrell等,热力学模型包括Yoon and Mao模型、Scheludko模型等.

(2)从动力学和热力学的角度解释了颗粒大小、气泡大小、颗粒疏水性、颗粒表面粗糙度和溶液pH对黏附概率的影响.

(3)浮选体系颗粒和气泡的黏附过程中除了考

虑静电双电层作用势能和范德华作用势能外,再加上疏水吸引能,进而提出了扩展的DLVO理论即EDLVO理论.颗粒-气泡集合体所受黏附力有3种:毛细作用力、液体静压力和浮力,静态环境中所受脱附力为重力,湍流环境中所受脱附力有3种:重力、振动力和离心力.

(4)颗粒-气泡黏附作用过程相当复杂,研究学者主要针对单气泡单颗粒、单气泡矿粒层等进行了试验研究,用自制振动装置模拟浮选机的湍流环境,对复杂的作用条件作了简化,与实际生产过程相差很远,目前的颗粒-气泡黏附作用理论不能满意地解释实际作用过程,因此需结合实际应用需求进行更深层次、更全面的理论研究和试验研究.

参 考 文 献

- [1] Drelich J, Miller J D. Improved flotation deinking of sorted office papers by flocculation of ink particles. *Prog Pap Recycl*, 2001, 11(1): 38
- [2] Ejtemaei M, Gharabaghi M, Irannajad M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. *Adv Colloid Interface Sci*, 2014, 206: 68
- [3] Aghazadeh S, Mousavinezhad S K, Gharabaghi M. Chemical and colloidal aspects of collectorless flotation behavior of sulfide and non-sulfide minerals. *Adv Colloid Interface Sci*, 2015, 225: 203
- [4] Wu Z J, Wang X M, Liu H N, et al. Some physicochemical aspects of water-soluble mineral flotation. *Adv Colloid Interface Sci*, 2016, 235: 190
- [5] Cai X L, Chen J Q, Liu M L, et al. Numerical studies on dynamic characteristics of oil-water separation in loop flotation column using a population balance model. *Sep Purif Technol*, 2017, 176: 134
- [6] Vashisth S, Bennington C P J, Grace J R, et al. Column flotation deinking: state-of-the-art and opportunities. *Resour, Conserv Recycl*, 2011, 55(12): 1154
- [7] Wang B, Peng Y J. The effect of saline water on mineral flotation—a critical review. *Miner Eng*, 2014, 66-68: 13
- [8] Yoon R H, Soni G, Huang K, et al. Development of a turbulent flotation model from first principles and its validation. *Int J Miner Process*, 2016, 156: 43
- [9] Nguyen A V, Schulze H J, Ralston J. Elementary steps in particle-bubble attachment. *Int J Miner Process*, 1997, 51(1-4): 183
- [10] Jameson G J. Physical factors affecting recovery rates in flotation. *Miner Sci Eng*, 1977, 9(3): 103
- [11] Schulze H J. Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions. *Miner Process Extr Metall Rev*, 1989, 5(1-4): 43
- [12] Nguyen A V. Hydrodynamics of liquid flows around air bubbles in flotation; a review. *Int J Miner Process*, 1999, 56(1-4): 165
- [13] Nguyen A V, Ralston J, Schulze H J. On modelling of bubble-particle attachment probability in flotation. *Int J Miner Process*,

- 1998, 53(4): 225
- [14] Sutherland K L. Physical chemistry of flotation; kinetics of the flotation process. *J Phys Chem*, 1948, 52(2): 394
- [15] Yoon R H, Mao L Q. Application of extended DLVO theory, IV; derivation of flotation rate equation from first principles. *J Colloid Interface Sci*, 1996, 181(2): 613
- [16] Miettinen T, Ralston J, Fornasiero D. The limits of fine particle flotation. *Miner Eng*, 2010, 23(5): 420
- [17] Dobby G S, Finch J A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. *Int J Miner Process*, 1987, 21(3-4): 241
- [18] Yoon R H, Luttrell G H. The effect of bubble size on fine particle flotation. *Miner Process Extr Metall Rev*, 1989, 5(1-4): 101
- [19] Yoon R H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. *Int J Miner Process*, 2000, 58(1-4): 129
- [20] Dobby G S, Finch J A. A model of particle sliding time for flotation size bubbles. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 109(2): 493
- [21] Jowett A. Formation and disruption of particle-bubble aggregates in flotation. // *Symposium on Fine Particles Processing*. Las Vegas, 1980: 720
- [22] Dai Z F, Fornasiero D, Ralston J. Particle-bubble attachment in mineral flotation. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 217(1): 70
- [23] Yoon R H, Yordan J L. Induction time measurements for the quartz-amine flotation system. *J Colloid Interface Sci*, 1991, 141(2): 374
- [24] Scheludko A, Toshev B V, Bojadjev D T. Attachment of particles to a liquid surface (capillary theory of flotation). *J Chem Soc Faraday Trans 1*, 1976, 72(4): 2815
- [25] Derjaguin B, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Prog Surf Sci*, 1993, 43(1-4): 30
- [26] Verwey E J W. Theory of the stability of lyophobic colloids. *J Phys Chem*, 1947, 51(3): 631
- [27] Nguyen A, Schulze H J. *Colloidal Science of Flotation*. Boca Raton: CRC Press, 2003
- [28] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Specific ion effects: why DLVO theory fails for biology and colloid systems. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(16): 168103-1
- [29] Christenson H K, Claesson P M. Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water. *Adv Colloid Interface Sci*, 2001, 91(3): 391
- [30] Attard P. Long-range attraction between hydrophobic surfaces. *J Phys Chem*, 1989, 93(17): 6441
- [31] Yoon R H, Aksoy B S. Hydrophobic forces in thin water films stabilized by dodecylammonium chloride. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 211(1): 1
- [32] Grasso D, Subramaniam K, Butkus M, et al. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2002, 1(1): 17
- [33] Piñeres J, Barraza J. Energy barrier of aggregates coal particle-bubble through the extended DLVO theory. *Int J Miner Process*, 2011, 100(1-2): 14
- [34] Yin W Z, Wang J Z. Effects of particle size and particle interactions on scheelite flotation. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2014, 24(11): 3682
- [35] Hetzel F, Doner H E. Some colloidal properties of beidellite; comparison with low and high charge montmorillonites. *Clays Clay Miner*, 1993, 41(3): 453
- [36] Lagaly G, Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 100-102: 105
- [37] Chheda P, Grasso D, Van Oss C J. Impact of ozone on stability of montmorillonite suspensions. *J Colloid Interface Sci*, 1992, 153(1): 226
- [38] Sharma P K, Rao K H. Adhesion of *Paenibacillus polymyxa* on chalcopyrite and pyrite; surface thermodynamics and extended DLVO theory. *Colloids Surf B*, 2003, 29(1): 21
- [39] Gao Y, Evans G M, Wanless E J, et al. DEM simulation of single bubble flotation; implications for the hydrophobic force in particle-bubble interactions. *Adv Powder Technol*, 2014, 25(4): 1177
- [40] Amirfazli A, Neumann A W. Status of the three-phase line tension: a review. *Adv Colloid Interface Sci*, 2004, 110(3): 121
- [41] Chau T T, Bruckard W J, Koh P T L, et al. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Adv Colloid Interface Sci*, 2009, 150(2): 106
- [42] Feng D X, Nguyen A V, Tong X. Effect of contact angle and contact angle hysteresis on the floatability of spheres at the air-water interface. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 248: 69
- [43] Cheng T W, Holtham P N. The particle detachment process in flotation. *Miner Eng*, 1995, 8(8): 883
- [44] Gu G X, Xu Z H, Nandakumar K, et al. Effects of physical environment on induction time of air-bitumen attachment. *Int J Miner Process*, 2003, 69(1-4): 235
- [45] Somasundaran P, Zhang L, Fuerstenau D W. The effect of environment, oxidation and dissolved metal species on the chemistry of coal flotation. *Int J Miner Process*, 2000, 58(1-4): 85
- [46] Albijanic B, Bradshaw D J, Nguyen A V. The relationships between the bubble-particle attachment time, collector dosage and the mineralogy of a copper sulfide ore. *Miner Eng*, 2012, 36-38: 309
- [47] Krasowska M, Malysa K. Wetting films in attachment of the colliding bubble. *Adv Colloid Interface Sci*, 2007, 134-135: 138
- [48] Anfruns J F. Rate of capture of small particles in flotation. *Trans Inst Min Metall Sect C*, 1977, 86: 9
- [49] Blake P, Ralston J. Controlled methylation of quartz particles. *Colloids Surf*, 1985, 15: 101
- [50] Vieira A M, Peres A E C. The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz. *Miner Eng*, 2007, 20(10): 1008
- [51] Verrelli D I, Koh P T L, Bruckard W J, et al. Variations in the induction period for particle-bubble attachment. *Miner Eng*, 2012, 36-38: 219
- [52] Verrelli D I, Bruckard W J, Koh P T L, et al. Particle shape

- effects in flotation. Part I: microscale experimental observations. *Miner Eng*, 2014, 58: 80
- [53] Brabcová Z, Karapantsios T, Kostoglou M, et al. Bubble-particle collision interaction in flotation systems. *Colloids Surf A*, 2015, 473: 95
- [54] Verrelli D I, Koh P T L, Nguyen A V. Particle-bubble interaction and attachment in flotation. *Chem Eng Sci*, 2011, 66(23): 5910
- [55] Zawala J, Kosior D. Dynamics of dewetting and bubble attachment to rough hydrophobic surfaces- Measurements and modeling. *Miner Eng*, 2016, 85: 112
- [56] Kosior D, Zawala J, Krasowska M, et al. Influence of n-octanol and α -terpineol on thin film stability and bubble attachment to hydrophobic surface. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(7): 2586
- [57] Del Castillo L A, Ohnishi S, Carnie S L, et al. Variation of local surface properties of an air bubble in water caused by its interaction with another surface. *Langmuir*, 2016, 32(30): 7671
- [58] Gui X H, Xing Y W, Rong G Q, et al. Interaction forces between coal and kaolinite particles measured by atomic force microscopy. *Powder Technol*, 2016, 301: 349
- [59] Pan J N, Zhu H T, Hou Q L, et al. Macromolecular and pore structures of Chinese tectonically deformed coal studied by atomic force microscopy. *Fuel*, 2015, 139: 94
- [60] Yu X K, Burnham N A, Tao M J. Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy. *Adv Colloid Interface Sci*, 2015, 218: 17
- [61] Yin X H, Gupta V, Du H, et al. Surface charge and wetting characteristics of layered silicate minerals. *Adv Colloid Interface Sci*, 2012, 179-182: 43
- [62] Yan L J, Masliyah J H, Xu Z H. Understanding suspension rheology of anisotropically-charged platy minerals from direct interaction force measurement using AFM. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2013, 18(2): 149
- [63] Yang D Z, Xie L, Bobicki E, et al. Probing anisotropic surface properties and interaction forces of chrysotile rods by atomic force microscopy and rheology. *Langmuir*, 2014, 30(36): 10809
- [64] Lu Z Z, Liu Q X, Xu Z H, et al. Probing anisotropic surface properties of molybdenite by direct force measurements. *Langmuir*, 2015, 31(42): 11409
- [65] Rudolph M, Peuker U A. Mapping hydrophobicity combining AFM and Raman spectroscopy. *Miner Eng*, 2014, 66-68: 181
- [66] Xing Y W, Gui X H, Cao Y J. Effect of calcium ion on coal flotation in the presence of kaolinite clay. *Energy Fuels*, 2016, 30(2): 1517
- [67] Albijanic B, Ozdemir O, Hampton M A, et al. Fundamental aspects of bubble-particle attachment mechanism in flotation separation. *Miner Eng*, 2014, 65: 187
- [68] Tabor R F, Grieser F, Dagastine R R, et al. Measurement and analysis of forces in bubble and droplet systems using AFM. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 317(1): 1
- [69] Ejtemaei M, Nguyen A V. A comparative study of the attachment of air bubbles onto sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate. *Miner Eng*, 2017, 109: 14
- [70] Ejtemaei M, Nguyen A V. Kinetic studies of amyl xanthate adsorption and bubble attachment to Cu-activated sphalerite and pyrite surfaces. *Miner Eng*, 2017, 112: 36
- [71] Sun W, Hu Y H, Dai J P, et al. Observation of fine particle aggregating behavior induced by high intensity conditioning using high speed CCD. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(1): 198
- [72] Ren L Y, Zhang Y M, Qin W Q, et al. Collision and attachment behavior between fine cassiterite particles and H₂ bubbles. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2014, 24(2): 520
- [73] Wang W X, Zhou Z A, Nandakumar K, et al. Attachment of individual particles to a stationary air bubble in model systems. *Int J Miner Process*, 2003, 68(1-4): 47
- [74] Spyridopoulos M T, Simons S J R. Direct measurement of bubble-particle adhesion forces on the effects of particle hydrophobicity and surfactants. *Chem Eng Res Des*, 2004, 82(4): 490
- [75] Xing Y W, Gui X H, Cao Y J. Effect of bubble size on bubble-particle attachment and film drainage kinetics-A theoretical study. *Powder Technol*, 2017, 322: 140
- [76] Nguyen A V, Evans G M. Attachment interaction between air bubbles and particles in froth flotation. *Exp Therm Fluid Sci*, 2004, 28(5): 381
- [77] Feng D X, Nguyen A V. How does the Gibbs inequality condition affect the stability and detachment of floating spheres from the free surface of water? *Langmuir*, 2016, 32(8): 1988
- [78] Feng D X, Nguyen A V. Contact angle variation on single floating spheres and its impact on the stability analysis of floating particles. *Colloids Surf A*, 2017, 520: 442
- [79] Xu D, Ametov I, Grano S R. Detachment of coarse particles from oscillating bubbles—the effect of particle contact angle, shape and medium viscosity. *Int J Miner Process*, 2011, 101(1-4): 50
- [80] Fosu S, Skinner W, Zanin M. Detachment of coarse composite sphalerite particles from bubbles in flotation: influence of xanthate collector type and concentration. *Miner Eng*, 2015, 71: 73