

浮选过程诱导时间研究进展

印万忠, 田道来, 谢禹, 薛铭, 姚金

东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: TD91; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)03-0001-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.03.001

摘要 浮选具有分选效率高和应用范围广等优势。诱导时间(指气泡和颗粒从碰撞到黏附所需时间)对于浮选过程起着至关重要的作用。通常而言, 诱导时间越短, 气泡和颗粒越容易黏附, 矿物的可浮性越好。阐述了诱导时间的定义、测试方法及测试技术的发展, 系统分析了近年来诱导时间影响因素(包括气泡特性、颗粒性质和溶液环境)的研究进展。综合分析认为诱导时间是影响浮选效果的重要参数, 可以通过优化矿物颗粒表面特性和浮选溶液条件等措施来缩短气泡-颗粒诱导时间, 进而提高矿物的浮选回收率。

关键词 诱导时间; 浮选; 气泡; 颗粒; 黏附

浮选是一种根据物料表面物理化学性质(主要指润湿性)的差异在气、液、固三相流中对物料进行分离和提纯的技术, 常用于矿物的分选, 在纸浆脱墨、食品加工、生物医药、固体废弃物处理和污水净化等领域也有着广泛应用^[1]。

浮选的效果主要取决于气泡与颗粒的黏附程度, 而气泡与颗粒黏附的难易程度与矿物表面润湿性密切相关。以往研究者大多采用接触角来表征矿物表面的润湿性, 但是接触角测试是在静态条件下进行的, 仅仅是一个热力学参数, 且矿物表面物理和化学不均一性产生的润湿阻滞现象会使得平衡状态下接触角测试变得相当困难^[2]。近些年, 诱导时间测试成为一个新的研究热点。诱导时间是在动态流体环境中测得的, 考虑了矿物表面性质和流体环境等因素的影响, 是热力学和动力学综合作用的结果, 更能反映气泡与颗粒的黏附作用, 且测试范围比平衡接触角更宽^[3]。一般而言, 矿物表面疏水性越强, 则诱导时间越短, 气泡与颗粒越易黏附, 矿物可浮性越好; 矿物表面疏水性越弱, 则诱导时间越长, 气泡与颗粒越难黏附, 矿物可浮性越差。

本文介绍了诱导时间的概念、测试方法及测试技术的发展, 详细阐述了影响诱导时间的主要因素(包括气泡特性、颗粒性质和溶液环境), 旨在更深入地了解浮选过程中的物理化学机制, 优化浮选条件, 进而

为改善浮选效果提供指导和思路。

1 诱导时间定义

颗粒和气泡从碰撞到黏附, 要经历水化膜薄化、破裂、三相润湿周边扩展和颗粒稳定黏附在气泡上4个过程, 这段时间称为感应时间, 又称诱导时间。颗粒和气泡从碰撞至脱附的时间称为接触时间。矿物颗粒要黏附在气泡上, 其诱导时间须小于接触时间, 即在接触时间内完成气泡和颗粒的黏附过程^[4]。

Nguyen 等人^[5]认为诱导时间 t_{ind} 由3个部分组成: 水化膜薄化至临界厚度的时间 t_d , 水化膜破裂并形成三相润湿周边的时间 t_r 以及三相润湿周边扩展至最小半径并发生黏附的时间 t_e , 即 $t_{ind}=t_d+t_r+t_e$ 。Wang 等人^[6]研究发现, t_r 与 t_e 之和只占诱导时间的5%, t_d 可以近似代替诱导时间。

2 诱导时间的测试方法

诱导时间测试方法主要包括诱导时间测试仪法、原子力显微镜法、集成薄膜排水装置测试法、Milli-Timer 测试法和浮选试验反算法等^[3,7]。

诱导时间测试仪法是驱动气泡接近颗粒床层, 记录气泡与颗粒能发生黏附的最短接触时间。原子力显微镜法测量得到的诱导时间被定义为从颗粒和气泡接近至能检测到流体动力, 到颗粒在气泡表面黏附

收稿日期: 2023-04-20

作者简介: 印万忠(1970—), 男, 浙江杭州人, 博士, 教授, 主要从事矿物浮选理论与技术研究, E-mail: yinwanzhong@mail.neu.edu.cn。

通信作者: 田道来(1998—), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要从事界面润湿和浮选基础理论研究, E-mail: tiandaolai@163.com。

时被快速吞没(跳入接触)的时间段,该方法对操作者技能要求极高。集成薄膜排水装置测试法综合了诱导时间测试法和原子力显微镜法的特点,气泡在驱动器的带动下逐渐靠近附着在力传感器上的单颗粒,根据从检测到最小排斥力到黏附时刻的时间来衡量诱导时间,缺点是测试所用颗粒的直径较浮选时大很多。Milli-Timer 测试法是将单个气泡固定,在气泡正上方给入调配好的矿浆,采用高速摄像机记录颗粒在气泡表面的滑移和黏附过程。浮选试验反算法是根据矿物颗粒捕获概率与诱导时间关系的数学模型并结合浮选试验计算得到诱导时间。在上述方法中,诱导时间测试法的设备成本较低,测试范围广,测试和分析速度较快,对操作者的技能要求一般,因而在实验室研究中应用最多。

Sven-Nilsson^[8]首次提出了诱导时间测试仪这一概念,采用固定在毛细管底部的气泡逐步靠近矿物的表面,进行了诱导时间测试。Eigeles 和 Volova^[9]则采用矿物颗粒床层代替矿物平面,完成了诱导时间测试。

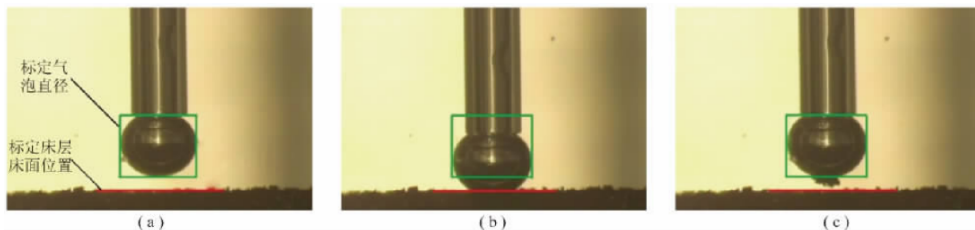


图2 气泡-颗粒黏附过程^[18]

Fig. 2 Process of bubble-particles attachment^[18]

3 影响诱导时间的因素

诱导时间的长短主要取决于矿物颗粒表面的疏水性,随着颗粒表面疏水性的增强而缩短。颗粒的粒度、形状和粗糙度、气泡尺寸和矿浆温度等因素都会影响水化膜的薄化和破裂速率,进而影响诱导时间。

3.1 气泡特性对诱导时间的影响

3.1.1 气泡尺寸的影响

气泡的尺寸越大,则气泡和颗粒间形成的水化膜的半径越大,完成排液和三相润湿周边扩展所需时间就越长^[14,19],即诱导时间越长,不利于浮选。减小气泡尺寸可以增大气泡和颗粒的黏附概率,降低诱导时间,改善浮选效果。微纳米气泡能够被截留在颗粒的孔隙和凹槽中,在颗粒的表面形成气泡层,增强矿物颗粒表面疏水性,进而加快气泡与颗粒间水化膜薄化速度,缩短气泡-颗粒诱导时间,提高矿物浮选回收率^[16,20]。

3.1.2 气泡形变量的影响

诱导时间测试中的气泡形变量 Δh 为气泡向下接

Gu 等人^[10]借助高速摄像机直观地记录了气泡与颗粒之间的黏附过程,并通过计算机实现了对诱导时间测试过程的控制。诱导时间测试仪原理如图1所示。

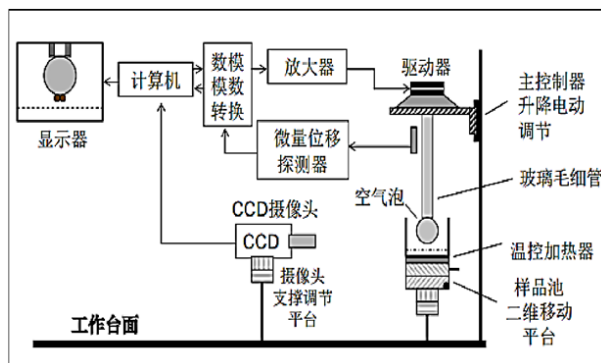


图1 诱导时间测试仪原理^[10-11]

Fig. 1 Principle of induction timer^[10-11]

在诱导时间测试中,可将气泡和颗粒能够发生黏附的最短接触时间定义为诱导时间^[11-17]。气泡与颗粒的黏附过程如图2所示。

触颗粒床层的位移 H_0 与气泡底部和颗粒床层的初始间距 h_0 的差值,即 $\Delta h = H_0 - h_0$ 。

Gu 等人^[10]探究了气泡形变量对二氧化硅颗粒诱导时间的影响,发现诱导时间随着气泡压缩形变量的增加而迅速减小。这是因为随着气泡形变量的增加,作用于水化膜上的压力也随之增加,导致水化膜薄化速率加快,故能缩短诱导时间。陈松降等人^[13]探究了气泡形变量 Δh 对神东低阶煤诱导时间的影响,结果如图3所示。研究表明,增大气泡形变量 Δh ,能够加快气泡与煤粒间的水化膜薄化速率,加快三相润湿周边的形成和扩展,缩短气泡-颗粒诱导时间。

由此可看出,在诱导时间测试过程中,随着气泡形变量 Δh 的增大,作用在水化膜上的压力增大,气泡和颗粒间水化膜能够更快地薄化和破裂,诱导时间减小。

3.1.3 气泡接触速度的影响

诱导时间测试中的气泡接触速度指气泡向下接触矿物颗粒床层时的速度,其大小会影响诱导时间测试结果。

王市委等人^[21]利用浮选速率常数和颗粒进入泡沫层概率之间的关系,结合浮选速率试验,计算出了

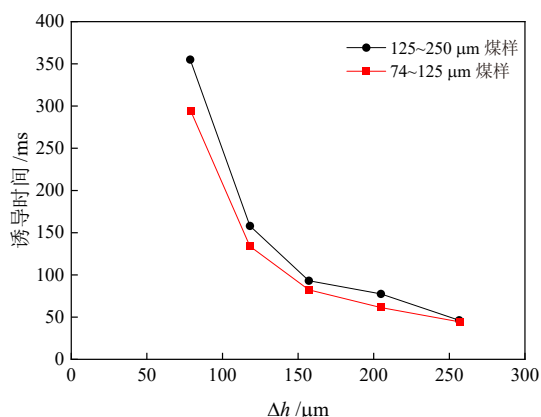


图3 煤样的诱导时间随气泡形变量 Δh 的变化^[13]

Fig. 3 Induction time of coal samples as a function of deformation of air bubble Δh ^[13]

低阶煤颗粒-气泡诱导时间,结果与诱导时间测定仪测量的结果相差较大。这是因为实际浮选过程中气泡的上升速度远高于诱导时间测定仪测试中气泡的接触速度。这表明,气泡和颗粒间的接触速度会对气泡-颗粒诱导时间产生很大影响。Gu等人^[10]发现,增大气泡接近速度能够缩短气泡与沥青颗粒间的诱导时间。这是因为,较高的气泡接近速度能够产生更大的排液驱动压,加速气泡与沥青颗粒间水化膜薄化和破裂,故缩短了诱导时间。陈松降等人^[13]研究发现,当其他操作条件不变时,随着气泡接触速度的增大,煤粒和气泡间的相对加速度增大,导致作用于水化膜上的碰撞压力增加,水化膜可以更快地薄化和破裂,诱导时间更短。

以上研究表明,气泡接触速度会显著影响诱导时间测试结果。增大气泡接触速度,可以增大气泡和颗粒间的相对加速度,产生更大的排液驱动压,加速气泡和颗粒间水化膜的薄化和破裂,进而能够缩短气泡-颗粒诱导时间。

需要注意的是,在诱导时间测试过程中,颗粒床层的松散状态、颗粒的异质性、较难控制的气泡尺寸和形变量等都会对诱导时间测试产生影响,因此诱导时间测试结果具有一定的不确定性,往往需要多次测试。另外,实际浮选时的环境比诱导时间测试环境复杂得多,浮选过程中流体为湍流状态,充气量和搅拌速度等会对气泡大小和气泡-颗粒接触速度等产生影响,进而影响气泡-颗粒诱导时间。也有研究者结合浮选试验和数学模型计算得到浮选中的诱导时间(即浮选试验反算法),但有关理论还需进一步完善。

3.2 颗粒性质对诱导时间的影响

3.2.1 颗粒粒度的影响

通常而言,随着颗粒粒度的增大,颗粒与气泡的黏附概率减小,且粗颗粒需要更大的黏附力才能克服

自身重力黏附于气泡上,形成润湿周边所需的诱导时间增加^[13,22],但当颗粒粒度大于 $50 \mu\text{m}$ 后,诱导时间增幅缓慢^[4]。颗粒粒度减小,则颗粒与气泡的黏附概率增大,诱导时间减小。

Zhou等人^[23]利用气泡-颗粒黏附概率 P_a 与诱导时间 t_i 之间的数学关系,结合高速摄像机测得的气泡尺寸和气泡上升速度,探究了黄铁矿颗粒尺寸对气泡-颗粒黏附的影响。结果表明,当气泡尺寸和捕收剂正戊基黄原酸钾(PAX)浓度一定时,随着黄铁矿颗粒粒度减小,水化膜薄化加快,气泡-颗粒黏附效率增加,诱导时间降低。Zhang等人^[24]通过测试发现, $-0.300+0.200 \text{ mm}$ 粒级煤颗粒的诱导时间约为 47 ms ,而 $-0.088+0.074 \text{ mm}$ 粒级煤颗粒的诱导时间仅为 0.2 ms ,这是因为细颗粒与气泡间水化膜薄化速度更快,故更容易与气泡发生黏附。Fahad等人^[25]研究发现,当煤颗粒的直径从 $63.22 \mu\text{m}$ 增加至 $404.97 \mu\text{m}$ 时,诱导时间逐渐增加。这是由于粗颗粒的动能更大,导致粗颗粒与气泡发生碰撞时,气泡更容易变形,粗颗粒更容易从气泡上被反弹回溶液中。

上述研究表明,诱导时间随着颗粒粒度的增大而增加,这是因为粗颗粒需要更大的黏附力才能克服自身重力而黏附在气泡上,颗粒与气泡的黏附概率降低,水化膜薄化和形成三相润湿周边所需时间增加,且气泡与粗颗粒发生碰撞时更容易变形,导致粗颗粒更容易脱附。此外,颗粒粒径对诱导时间的影响因矿物种类和溶液环境等因素的不同而不同,但相关方面研究较少,影响机制尚未十分完善,还需进一步探究。

3.2.2 颗粒形状的影响

不同方式处理得到的矿物颗粒在形状上往往存在较大差异,而颗粒的形状会对气泡-颗粒诱导时间产生很大影响。一般而言,形状不规则的颗粒更容易穿透气泡与颗粒间的水化膜而与气泡发生黏附,诱导时间更短;而形状接近规则球体的颗粒,诱导时间相对较长。

Bu等人^[26]采用干磨和湿磨两种方式对炼焦煤颗粒进行了处理,并开展了诱导时间测试和浮选试验。试验结果表明,湿磨处理后的炼焦煤颗粒形状更不规则,诱导时间更短,浮选回收率更高。马广喜^[27]探究了颗粒形状对气泡和颗粒黏附的影响规律。结果表明,相较于球形石英颗粒,非球形的石英颗粒更容易与气泡发生黏附,诱导时间更短,浮选回收率更高;颗粒的长径比越大的煤颗粒与气泡的黏附概率越大,诱导时间越短,浮选回收率越高。Verrelli等人^[28]借助 Milli-Timer 测试仪和高速摄像机对气泡和颗粒的黏附过程进行了直接观测,发现了形状不规则、有较多棱角的颗粒,与气泡接触时水化膜更易破裂,诱导时间更短,可浮性更好。

3.2.3 颗粒表面粗糙度的影响

在自然界和工业生产中,矿物颗粒表面都不是绝对光滑的,均存在一定的粗糙度,且表面粗糙度会影响矿物颗粒表面的润湿性,进而影响颗粒与气泡的黏附,影响气泡-颗粒诱导时间和矿物的可浮性。Wenzel^[29]从表面能的角度研究了粗糙度对固体表面润湿性的影响,发现粗糙度对固体表面润湿性有放大效应。这意味着,增大粗糙度会使亲水的矿物表面更亲水,气泡和颗粒黏附更困难,诱导时间增加;而增大粗糙度会使疏水的矿物表面更疏水,气泡和颗粒黏附更容易,诱导时间减小。

刘敏等人^[30]选用砂纸和抛光剂刚玉粉打磨出了不同粗糙度的煤片,测量了煤样的接触角和诱导时间。研究发现,随着煤样表面粗糙度的增加,诱导时间逐渐增加,煤泥可浮性降低,这是由于粗糙煤样表面的凹槽被水填充,增加了煤和水的实际接触面积,使亲水性增强,接触角减小。胡海山^[31]通过砂纸打磨改变煤样表面粗糙度,采用扫描电子显微镜(SEM)分析了-0.5 mm 粒级低阶煤的表面形貌,测试了煤样接触角和诱导时间,并发现随着煤样表面粗糙度减小,煤样接触角增大,煤样和气泡间的诱导时间减小。Chen 等人^[17]采用砂纸抛光打磨来改变煤样的表面粗糙度,借助粗糙度测量仪表征了煤样的表面粗糙度,并进行了诱导时间测试,结果如图 4 所示。研究表明,随着煤样表面粗糙度的增加,煤样的接触角减小,诱导时间增加。气泡与光滑煤样更容易黏附,形成的三相接触线更稳定;气泡在粗糙表面的黏附面积较小,不易黏附,且粗糙表面孔隙中截留了更多的水,阻碍了气泡在煤样表面三相接触线的形成和铺展,使接触角减小,诱导时间增加。

Mao 等人^[32]通过超声波处理得到了不同粗糙度的褐煤颗粒,并发现随着超声波功率和超声时间的增

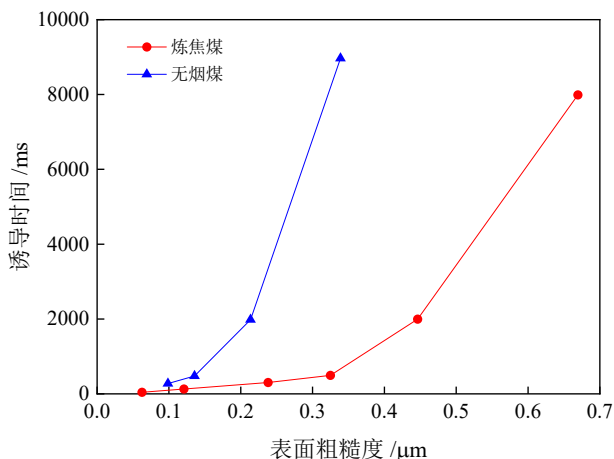


图 4 表面粗糙度对炼焦煤和无烟煤诱导时间的影响^[17]

Fig. 4 Effect of surface roughness on induction time of coking coal and anthracite^[17]

加,褐煤颗粒表面粗糙度增加,颗粒表面截留了更多的水,形成了较厚的水化层,导致褐煤颗粒诱导时间增加,浮选回收率降低。Li 等人^[33]采用酸蚀获得了不同粗糙度的玻璃表面,并对其进行了甲基化处理。研究发现,随着疏水化玻璃表面粗糙度的增加,玻璃表面的表观接触角增大,与水滴的黏附力减小,与气泡间的诱导时间缩短。这可能是由于粗糙疏水颗粒与气泡间的液膜的直径更小,同时粗糙疏水颗粒表面的沟壑截留了更多的气泡并在颗粒和气泡间形成桥联作用,导致水化膜薄化更快,加速了三相润湿周边的形成。

然而,还有一些研究结果与 Wenzel 润湿模型不符。Hassas 等人^[34]发现玻璃微珠呈亲水性,但随着表面粗糙度的增大,玻璃微珠接触角却增加,颗粒与气泡的黏附增强,浮选回收率增大。Zawala 等人^[35]研究发现,萤石矿物属于亲水性矿物,但是增加矿物的表面粗糙度会使气泡与矿物间的诱导时间减小。关于此方面机理的研究尚未十分完善,还需进一步探索。

目前,由于细颗粒形状和表面粗糙度的精确表征较为困难,表征手段多样,且颗粒的形状和表面粗糙度对矿物浮选有协同作用,二者对诱导时间及可浮性的影响机制还有待进一步探讨。矿物颗粒的大小、形状和表面粗糙度会影响颗粒表面的药剂吸附量,进而影响诱导时间,但不同药剂制度下颗粒粒径、形状和表面粗糙度对气泡-颗粒诱导时间影响的研究相对较少。

3.3 溶液环境对诱导时间的影响

3.3.1 pH 值的影响

pH 值对诱导时间的影响与药剂种类和矿物性质密切相关。矿浆 pH 值影响颗粒表面电性、矿浆中的离子组成以及捕收剂在矿物表面的吸附,进而影响矿物的诱导时间和可浮性。

桂东骅^[36]探究了 pH 值对神东不黏煤与油泡黏附的影响并发现,随着溶液 pH 值升高,煤样-油泡诱导时间增大,可燃体回收率降低。这是因为,酸性条件下,随着 pH 值减小,溶液中 H^+ 浓度增加, H^+ 压缩扩散层并被排斥至吸附层,中和了煤粒表面部分负电荷,减小了煤表面极性,使得煤表面水化作用变弱,水化膜变薄,且煤粒与油泡间的静电斥能减小,故诱导时间缩短;碱性条件下,随着 pH 值增大,溶液中以及煤表面的 OH^- 浓度均增加,煤表面疏水性减弱,水化作用增强,水化膜更厚且更稳定,且煤粒和油泡间的静电斥能逐渐增大,故诱导时间延长。Zhou 等人^[37]测试了不同 pH 值下氟碳铈矿颗粒与活性油泡间的诱导时间,发现当 $\text{pH}=4.8\sim 9$ 时,测得的诱导时间较短,矿物可浮性较好。经典的 DLVO 理论(只考虑气泡和颗粒间的范德华作用能和静电作用能)只能解释特定 pH 值

下活性油泡和氟碳铈矿颗粒的黏附,这是由于经典的DLVO理论计算中忽略了疏水作用能的影响。张宁宁^[3]测试了铝硅酸盐矿物与气泡间的诱导时间,结果表明,在阳离子捕收剂十二胺(DDA)体系下,高岭石、叶蜡石和伊利石三种硅酸盐矿物的诱导时间均随着pH值的减小而减小,说明这三种矿物在酸性条件下更容易与气泡黏附;在阴离子捕收剂油酸钠(NaOL)体系下,一水硬铝石在所测的pH值范围内诱导时间均较短,但在弱碱性(pH=8~10)条件下可浮性最好。扩展的DLVO理论(综合考虑气泡和颗粒间范德华作用能、静电作用能和疏水作用能)计算表明,当气泡和颗粒间总作用力为引力时,气泡和颗粒间的诱导时间较小,矿物的可浮性较好。

以上研究表明,pH值会影响溶液中离子组成和矿物表面电性,影响捕收剂的水解及其在矿物表面吸附,故pH值会同时影响气泡和颗粒间的静电作用能和疏水作用能,进而影响诱导时间。未来的研究还需注重从气泡-颗粒作用能的角度来解释pH值对诱导时间的影响,且需综合考虑气泡和颗粒间的范德华作用能、静电作用能和疏水作用能。

3.3.2 浮选药剂的影响

浮选药剂的种类和浓度会对矿物颗粒表面的润湿性产生影响,进而影响诱导时间。自然界中绝大部分矿物表面呈现出较强的亲水性,难以直接与气泡发生黏附,测试得到的诱导时间远大于浮选中气泡与颗粒的接触时间^[38]。加入捕收剂可以增强矿物表面的疏水性,使诱导时间减小,但当浓度大于临界胶束浓度后,再次添加捕收剂会使得捕收剂在矿物表面发生双层吸附,反而增大了诱导时间^[39]。抑制剂在矿物表面吸附能够增强矿物表面的亲水性,进而延长诱导时间^[4,38],如某些金属离子可在矿物表面形成亲水性沉淀物,使诱导时间延长。

Li等人^[40]研究发现,在纯水中氧化煤颗粒诱导时间为995 ms,柴油处理后的氧化煤颗粒诱导时间为500 ms,而经页岩油改性后的氧化煤颗粒诱导时间降为103 ms。页岩油能够强化气泡与氧化煤颗粒间的黏附作用,并形成更大的三相接触线,同时更有效地阻碍了气泡-颗粒脱附过程。这是由于页岩油中含有大量不饱和脂肪酸和更多的长链碳氢化合物,显著提高了氧化煤表面疏水性。蒋善勇等人^[41]研究了药剂对不黏煤颗粒诱导时间的影响,并结合浮选试验进行了分析。结果表明,油酸钠能够改善不黏煤颗粒表面疏水性,使煤粒-气泡黏附概率增加,诱导时间小于30 ms,浮选精煤产率更高;而煤油作用后的煤粒难以与气泡发生黏附,诱导时间超过了500 ms,浮选精煤产率相对较低。郭丛珊^[42]研究发现,煤粒经煤油、十二烷(非极性油)和油酸(极性油)分别作用后,诱导时间均减

小,黏附效率均增高,且相较于经过油酸改性后的煤颗粒,经过煤油和十二烷改性后的煤颗粒的诱导时间更短,黏附效率更高。结合接触角测试结果可知,相比较极性油处理的煤颗粒,非极性油处理的煤颗粒疏水性更强,更容易与气泡黏附。Yoon和Yordan^[43]研究发现,随着十二胺盐酸盐(DAH)浓度的升高,石英的诱导时间先减小后增大,浮选回收率先升高后降低,且诱导时间最小时对应的石英浮选回收率最高,如图5所示。

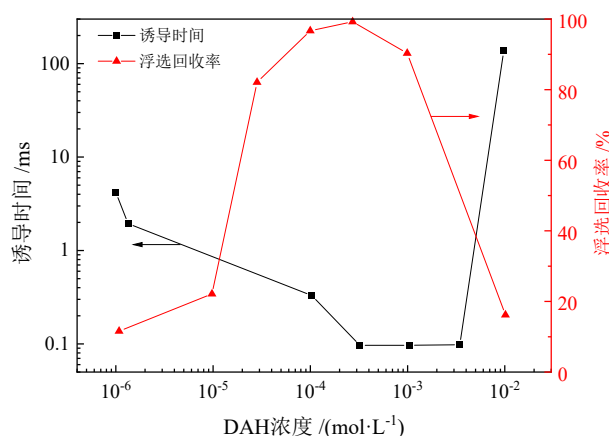


图5 DAH浓度对石英颗粒诱导时间和浮选回收率的影响(pH=6.6)^[43]

Fig. 5 Effect of DAH concentration on the induction time and flotation recovery of quartz particles at pH 6.6^[43]

浮选药剂的协同作用也会对诱导时间和矿物的浮选回收率产生显著影响。程雅丽^[44]研究发现,适当浓度的单一起泡剂能够降低气泡-煤粒诱导时间;直链捕收剂的长度对诱导时间影响较大,直链烷基越多,诱导时间越长;起泡剂与芳烃的交互作用对气泡-煤粒诱导时间的影响与浓度密切相关。郝晓栋^[45]研究发现,正辛酸(羧酸类)和正辛烷(烃类油)分别吸附在低阶煤表面的亲水位点和疏水位点,两者的协同作用大大缩短了气泡-煤片诱导时间,强化了气泡与低阶煤的黏附效果,表明复配捕收剂显著改善了低阶煤的浮选效果。

除对矿物颗粒表面润湿性产生影响外,浮选药剂还可包裹于气泡表面形成油泡(覆盖有油类捕收剂或含捕收剂的油薄层的气泡)。大量研究表明,油泡-颗粒诱导时间通常远小于气泡-颗粒诱导时间,相比较常规浮选,油泡浮选能够显著提高矿物的浮选回收率^[11,18,21,36-37,39,46-47]。

3.3.3 矿浆离子的影响

矿浆中的离子会对矿物表面和溶液特性产生影响,影响气泡-颗粒诱导时间和矿物的浮选回收率。金属离子可能会在矿物表面发生特性吸附,形成络合物或沉淀物,进而对矿物表面起到活化或抑制作用^[48-49]。

加入惰性电解质(如 NaCl 和 KCl)通常能够压缩双电层,导致扩散层中的离子被排斥到吸附层,从而能够中和矿物表面部分负电荷,降低矿物表面的负电位值,减小气泡与颗粒间的静电排斥能,进而缩短诱导时间^[41],也可认为这是由于水合阳离子(络合物)在矿物表面发生了吸附,对矿物表面起到了活化作用,缩短了诱导时间^[50]。

Cao 等人^[51]探究了 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Sr^{2+} 5 种离子对氟碳铈矿诱导时间和浮选的影响,发现这些金属离子均能够抑制氟碳铈矿的浮选,且抑制能力的顺序为 $Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$ 。这主要归因于金属离子在氟碳铈矿颗粒表面的吸附,阻碍了捕收剂水杨羟肟酸在矿物表面的吸附,使得矿物表面水化膜更稳定,延长了诱导时间,降低了氟碳铈矿浮选回收率。Zhang 和 Liu^[52]探究了 Ca^{2+} 对 104~147 μm 粒级煤颗粒和气泡间诱导时间的影响,结果表明诱导时间随 Ca^{2+} 浓度的增加而增加。XPS 分析表明,加入 Ca^{2+} 后,煤表面生成了亲水性的 $Ca(OH)_2$ 或 $CaCO_3$ 沉淀物,削弱了煤表面疏水性,使诱导时间延长。陈亮等人^[53]测试了不同电解质条件下低阶煤-油泡诱导时间,结果如图 6 所示。研究表明,随着 NaCl 和 $CaCl_2$ 两种电解质浓度的增加,双电层被不断压缩,油泡和煤粒表面电位的负值均逐渐减小,油泡和煤粒间的作用能垒降低,诱导时间不断减小,可燃体回收率提高;当 $AlCl_3$ 浓度大于 20 mmol/L 时,油泡和煤粒的表面电性均转为正值,且随着 $AlCl_3$ 浓度的增加,油泡和煤粒的 Zeta 电位均不断增大,导致油泡和煤粒间作用能垒不断增大,诱导时间增加,可燃体回收率降低。

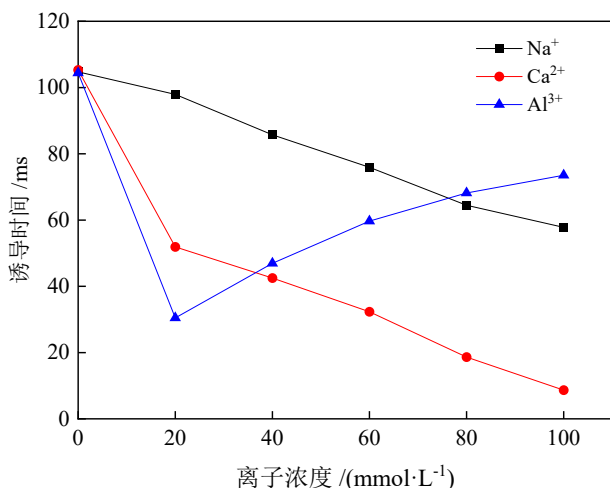


图 6 不同电解质溶液中离子浓度对诱导时间的影响^[53]

Fig. 6 Effect of ion concentration on induction time in different electrolyte solutions^[53]

矿浆离子的种类和浓度会对诱导时间产生显著影响,且矿浆离子对诱导时间的影响与矿物表面特性和溶液环境密切相关,同种离子在不同体系中可能会起不同的作用。另外,矿浆离子可影响捕收剂在矿物

表面吸附,在一定条件下,高浓度的矿浆离子还可降低捕收剂的临界胶束浓度,使捕收剂在矿物表面发生双层吸附,增大诱导时间^[43]。

3.3.4 温度的影响

一般而言,随着矿浆温度的升高,气泡和颗粒间水化膜的薄化速率加快,诱导时间减小。温度对诱导时间的影响可以采用阿伦尼乌斯型方程进行解释^[39,43]:

$$t_{ind} = t_0 \cdot \exp(E/kT) \quad (1)$$

式中: t_{ind} 为诱导时间, t_0 为时间常数, E 为气泡-颗粒吸附活化能, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。由式(1)可以看出,当温度 T 升高时,气泡与颗粒间的诱导时间显著减小。这是因为,升高温度可加速分子热运动,促进药剂的溶解、水解及其与矿物的作用速率,故能改善矿物可浮性,缩短诱导时间^[1]。

Yoon 和 Yordan^[43]研究发现,当捕收剂十二胺盐酸盐(DAH)浓度一定时,随着溶液温度的升高,石英颗粒与气泡间的诱导时间不断减小。Gu 等人^[10]系统研究了各物理参数对沥青颗粒与气泡间诱导时间的影响,发现诱导时间随着矿浆温度的升高而减小,表明较高温度可以促进沥青颗粒与气泡黏附并提高沥青浮选回收率。

总之,矿浆溶液环境会对诱导时间产生重要影响。实际浮选作业中,捕收剂、起泡剂、调整剂和各种矿浆离子并存,溶液化学条件复杂,气泡与颗粒的作用机制有待进一步探索。

4 结论

本文介绍了诱导时间的定义、测试方法和测试技术的发展,详细阐述了浮选过程诱导时间影响因素的研究现状,并探讨了目前尚存在的问题及未来需加强的研究方向。

(1)诱导时间是影响浮选效果的关键参数。诱导时间受到多种因素的影响,包括气泡特性、矿物颗粒性质和溶液环境,在优化浮选过程时需要综合考虑这些因素。

(2)气泡特性会影响诱导时间测试结果,但诱导时间测试技术在国内起步相对较晚,测试装置还需进一步改进和优化,以便更精确地控制气泡大小和与颗粒床层的接触速度等参数,进而提高测试精度。

(3)矿物颗粒性质和溶液环境会显著影响气泡-颗粒诱导时间,但不同溶液环境下颗粒粒径、形状和表面粗糙度对诱导时间影响的研究相对较少,另外 pH 值、浮选药剂及矿浆离子对诱导时间的影响也因交互作用而变得十分复杂,这些方面还需深入探究。

(4)现有研究大多针对实验室条件下纯矿物诱导时间对可浮性的影响,而关于混合矿和实际矿石可浮性与诱导时间关系的研究鲜有报道,还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 魏德洲. 固体物料分选学: 第3版[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015.
WEI D Z. Solid material selection: 3rd edition[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.
- [2] 印万忠, 白丽梅, 荣令坤. 浮游选矿技术问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
YIN W Z, BAI L M, RONG L K. Flotation technology question answering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [3] 张宁宇. 浮选体系中铝硅矿物-气泡作用机制及粘附行为调控研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
ZHANG N N. Study on the interaction mechanism of alumina/silicon minerals-bubbles and regulation of adhesion behavior in the flotation system[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [4] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2016.
XIE G Y. Mineral processing[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2016.
- [5] NGUYEN A, SCHULZE H, RALSTON J. Elementary steps in particle-bubble attachment[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 51(1): 183–195.
- [6] WANG W X, ZHOU Z A, NANDAKUMAR K, et al. An induction time model for the attachment of an air bubble to a hydrophobic sphere in aqueous solutions[J]. International Journal of Mineral Processing, 2004, 75(1): 69–82.
- [7] VERRELLI D I, ALBIJANIC B. A comparison of methods for measuring the induction time for bubble-particle attachment[J]. Minerals Engineering, 2015, 80: 8–13.
- [8] SVEN-NILSSON I. Effect of contact time between mineral and air bubbles on flotation[J]. Kolloid-z, 1934, 69(2): 230–232.
- [9] EIGELES M A, VOLOVA M L. Kinetic investigation of effect of contact time, temperature and surface condition on the adhesion of bubble to mineral surfaces[J]. Proceedings, 1960: 271.
- [10] GU G X, XU Z H, NANDAKUMAR K, et al. Effects of physical environment on induction time of air-bitumen attachment[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 69(1): 235–250.
- [11] 陈亮. 溶液化学特性对低阶煤-油泡矿化行为的影响与调控研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
CHEN L. Research on the effect and regulation of solution chemical characteristics on the mineralization behavior between low rank coal and oily bubble[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [12] 安茂燕. 脂肪酸-烃类油浮选低阶煤协同作用机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
AN M Y. Study on synergistic mechanism of fatty acid-hydrocarbon oil for low rank coal flotation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [13] 陈松降, 陶秀祥, 杨彦成, 等. 神东低阶煤浮选诱导时间的实验研究[J]. 煤炭技术, 2016, 35(7): 319–321.
CHEN S J, TAO X X, YANG Y C, et al. Experimental study on induction time of Shendong low rank coal[J]. Coal Technology, 2016, 35(7): 319–321.
- [14] 邢耀文. 颗粒气泡间相互作用力及液膜薄化动力学研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
XING Y W. Interaction force between bubble and particle and the thinning dynamics of the thin liquid film[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [15] 王让, 陶秀祥, 陈松降, 等. 超声波处理对褐煤黏附及浮选过程的强化作用[J]. 中国科技论文, 2021, 16(9): 992–998.
WANG R, TAO X X, CHEN S J, et al. Strengthening effect of ultrasonic treatment on adhesion and flotation process of lignite[J]. China Sciencepaper, 2021, 16(9): 992–998.
- [16] XIA W C. Role of surface roughness in the attachment time between air bubble and flat ultra-low-ash coal surface[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 168: 19–24.
- [17] CHEN Y R, XIA W C, XIE G Y. Contact angle and induction time of air bubble on flat coal surface of different roughness[J]. Fuel, 2018, 222(JUN.15): 35–41.
- [18] 陈松降, 陶秀祥, 何环, 等. 油泡-低阶煤颗粒间的黏附特性[J]. 煤炭学报, 2017, 42(3): 745–752.
CHEN S J, TAO X X, HE H, et al. Attachment characteristics between oily bubbles and low rank coal particles[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(3): 745–752.
- [19] JE J, KWON J, CHO H. Simulation of bubble-plate attachment and estimation of induction time using smoothed particle hydrodynamics[J]. Minerals Engineering, 2020, 149(C): 106227.
- [20] 曾维能. 微纳米气泡对微细粒锡石浮选的影响及其机理[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
ZENG W N. Effect of micro-nano bubbles on fine cassiterite flotation and its mechanism[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2021.
- [21] 王市委, 吕洪强, 陈松降, 等. 低阶煤颗粒-气/油泡间的诱导时间研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(2): 786–792.
WANG S W, LV H Q, CHEN S J, et al. Investigation of the induction times between low rank coal particles and air/oily bubbles[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(2): 786–792.
- [22] 陈泉源, 张泾生, 王淀佐. 气泡与颗粒作用研究新进展[J]. 国外金属矿选矿, 2001, 38(2): 17–19, 24.
CHEN Q Y, ZHANG J S, WANG D Z. Advances in the study of interaction between bubbles and particles[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2001, 38(2): 17–19, 24.
- [23] ZHOU Y, ALBIJANIC B, PANJIPOUR R, et al. Understanding of attachment efficiency and induction time between bubbles and pyrite particles in flotation[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(2): 424–431.
- [24] ZHANG Z J, ZHUANG L, WANG L, et al. The relationship among contact angle, induction time and flotation recovery of coal[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2018, 41(6): 1–9.
- [25] FAHAD M K, PRAKASH R, MAJUMDER S K, et al. Investigation of the induction time and recovery in a flotation column: A kinetic analysis[J]. Separation Science and Technology, 2022, 57(18): 2937–2954.
- [26] BU X N, CHEN Y R, MA G X, et al. Differences in dry and wet grinding with a high solid concentration of coking coal using a laboratory conical ball mill: Breakage rate, morphological characterization, and induction time[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(11): 2703–2711.
- [27] 马广喜. 颗粒形状对颗粒与气泡粘附-脱附行为的影响机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
MA G X. Influence mechanism of particle shape on bubble-particle attachment and detachment behavior[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [28] VERRELLI D I, BRUCKARD W J, KOH P T, et al. Particle shape effects in flotation. Part 1: Microscale experimental observations[J]. Minerals Engineering, 2014, 58: 80–89.
- [29] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Transactions of the Faraday Society, 1936, 28(8): 988–994.

- [30] 刘敏, 张友飞, 郭芳余, 等. 表面粗糙度对煤泥可浮性的影响[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(10): 253–258.
LIU M, ZHANG Y F, GUO F Y, et al. Effect of surface roughness on floatability of coal slime[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(10): 253–258.
- [31] 胡海山. 低阶煤颗粒-气泡诱导时间测试及表面改性[J]. 中国科技论文, 2019, 14(10): 1055–1059.
HU H S. Low-rank coal particle-bubble induction time test and surface modification[J]. China Sciencepaper, 2019, 14(10): 1055–1059.
- [32] MAO Y Q, XIE G Y, QI X H, et al. Effects of ultrasonic pretreatment on particle size and surface topography of lignite and its relationship to flotation response[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2019, 43(10): 1–9.
- [33] LI M, XING Y W, ZHU C Y, et al. Effect of roughness on wettability and floatability: Based on wetting film drainage between bubbles and solid surfaces[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 32(6): 1389–1396.
- [34] HASSAS B V, CALISKAN H, GUVEN O, et al. Effect of roughness and shape factor on flotation characteristics of glass beads[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 492: 88–99.
- [35] ZAWALA J, DRZYMALA J, MALYSA K. An investigation into the mechanism of the three-phase contact formation at fluorite surface by colliding bubble[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 88(3): 72–79.
- [36] 桂东骄. 不同溶液化学条件下煤与油泡的粘附过程及液膜薄化特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
GUI D J. Study on attachment between coal and oily bubbles and the thinning characteristics of wetting film under various solution chemistry conditions[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [37] ZHOU F, WANG L X, XU Z H, et al. Interaction of reactive oily bubble in flotation of bastnaesite[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(8): 772–778.
- [38] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
HU X G. Flotation theory and technology[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991.
- [39] ALBIJANIC B, OZDEMIR O, NGUYEN A V, et al. A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in the separation of particles by flotation[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 159(1): 1–21.
- [40] LI M, XIA Y C, ZHANG Y F, et al. Mechanism of shale oil as an effective collector for oxidized coal flotation: From bubble-particle attachment and detachment point of view[J]. Fuel, 2019, 255(C): 115885.
- [41] 蒋善勇, 夏文成, 李懿江, 等. 油酸钠联合六偏磷酸钠浮选不黏煤的机理研究[J]. 煤炭转化, 2020, 43(6): 6–65.
JIANG S Y, XIA W C, LI Y J, et al. Mechanism of non-caking coal flotation using sodium oleate and sodium hexametaphosphate[J]. Coal Conversion, 2020, 43(6): 6–65.
- [42] 邹丛珊. 油类捕收剂对煤粒气泡间相互作用行为的影响机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
WU C S. Study on the effect of oil collector on the interaction behavior between coal particle and bubble and the related mechanism[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [43] 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.
- [44] 程雅丽. 煤泥浮选中捕收剂与起泡剂交互作用机理的研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2021.
CHENG Y L. Study on the interaction mechanism of collector and frother in slime flotation[D]. Beijing: China University of Mining and Technology(Beijing), 2021.
- [45] 郝晓栋. 复配捕收剂诱导的油泡形成机制及对低阶煤浮选的影响研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
HAO X D. Formation mechanism of oil bubble induced by compound collector and its effect on flotation of low rank coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [46] RAMIREZ A, GUTIERREZ L, LASKOWSKI J S. Use of “oily bubbles” and dispersants in flotation of molybdenite in fresh and seawater[J]. Minerals Engineering, 2020, 148(C): 1–9.
- [47] 胡海山. 低阶煤-气/油泡的矿化过程特征及其活性油泡浮选过程强化研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
HU H S. Mineralization characteristics of low rank coal-gas/oil bubbles and the flotation process intensification by activated oil bubble[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [48] 艾光华, 蔡鑫, 毕康颖, 等. 金属离子对矿物浮选行为影响的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(6): 70–74.
AI G H, CAI X, BI K Y, et al. Research progress on the effect of metal ions on mineral flotation behavior[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(6): 70–74.
- [49] 高跃升, 高志勇, 孙伟. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 859–868.
GAO Y S, GAO Z Y, SUN W. Research progress of influence of metal ions on mineral flotation behavior and underlying mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 859–868.
- [50] FAN C W, HU Y C, MARKUSZEWSKI R, et al. Role of induction time and other properties in the recovery of coal from aqueous suspensions by agglomeration with heptane[J]. Energy Fuels, 1989, 3(3): 376–381.
- [51] CAO S M, CAO Y J, MA Z L, et al. Metal ion release in bastnaesite flotation system and implications for flotation[J]. Minerals, 2018, 8(5): 203.
- [52] ZHANG Z J, LIU J T. Effect of calcium ions on induction time between a coal particle and air bubble[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2015, 35(1): 31–38.
- [53] 陈亮, 陈松降, 陶秀祥, 等. 电解质对低阶煤油泡浮选矿化过程的影响[J]. 煤炭学报, 2018, 43(5): 1432–1439.
CHEN L, CHEN S J, TAO X X, et al. Effects of electrolytes on the mineralization process in oily-bubble flotation of low rank coal[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(5): 1432–1439.

Research Progress of Induction Time in Flotation Process

YIN Wanzhong, TIAN Daolai, XIE Yu, XUE Ming, YAO Jin

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China

Abstract: Flotation has the advantages of high separation efficiency and wide application range. The induction time refers to the time required for bubble and particle from collision to adhesion, which plays a crucial role in the flotation process. In general, the shorter the induction time, the easier the adhesion between bubble and particle, and the better the floatability of minerals. The definition, testing methods, and development of testing techniques of induction time were introduced, and the research progress of influencing factors of induction time (including bubble characteristics, particle properties and solution environment) in recent years was systematically analyzed. Through comprehensive analysis, it is believed that the induction time is an important parameter that affects the flotation efficiency. Measures such as optimizing the surface characteristics of mineral particles and flotation solution conditions can be taken to shorten the bubble-particle induction time, so as to improve the flotation recovery of minerals.

Keywords: induction time; flotation; bubble; particle; attachment

引用格式: 印万忠, 田道来, 谢禹, 薛铭, 姚金. 浮选过程诱导时间研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(3): 1-9.

YIN Wanzhong, TIAN Daolai, XIE Yu, XUE Ming, YAO Jin. Research progress of induction time in flotation process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(3): 1-9.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



作者简介:

印万忠(1970—), 男, 浙江杭州人, 东北大学教授、博士生导师。教育部新世纪优秀人才, 辽宁省百千万人才工程“百”人层次人选。主要从事矿物浮选理论、贵金属选冶和矿物材料等研究工作, 主持国家自然科学基金项目5项, 国家“863”项目1项, 国家科技部十二五支撑项目1项。主编出版专著16部, 发表学术论文500余篇, 获国家发明专利32项、国家科技进步二等奖1项。



通信作者简介:

田道来(1998—), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生。现就读于东北大学矿物加工工程专业, 师从印万忠教授, 主要从事界面润湿和浮选基础理论研究。2021年荣获一等学业奖学金, 2022年荣获一等学业奖学金和海王奖学金。