



## 微纳米气泡对微细粒锡石团聚影响的可视化研究

任浏祎<sup>1,2</sup>, 曾维能<sup>1</sup>, 张喆怡<sup>1</sup>, 魏鹏刚<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070;

2. 武汉理工大学 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 为探究微纳米气泡对微细粒锡石团聚状态的影响, 在细粒锡石微泡浮选研究基础上, 结合矿物接触角和Zeta电位测试研究微纳米气泡对锡石颗粒表面性质的影响, 利用显微镜、扫描电子显微镜、高速摄影仪对颗粒的团聚状态进行可视化研究, 并使用Image-J图像处理软件进行统计分析。结果表明: 微纳米气泡的引入能有效地提高-10  $\mu\text{m}$ 粒级锡石的浮选回收率, 最佳条件下微泡浮选回收率达到94.05%, 较常规浮选提高约7%; Zeta电位测试结果表明微纳米气泡的引入会降低矿物表面电位的绝对值, 使分散体系的稳定性降低, 颗粒之间更易发生团聚; 微纳米气泡能明显改变锡石疏水性以及团聚状态, 引入微纳米气泡后, 锡石表面接触角达到79°, 形成矿物集合体颗粒的 $d_{50}=25.5 \mu\text{m}$ , 远高于原矿的 $d_{50}=6.9 \mu\text{m}$ 。

**关键词:** 微细粒锡石; 微泡浮选; 可视化; 图像处理

**文章编号:** 1004-0609(2022)-05-1479-12

**中图分类号:** TD923

**文献标志码:** A

**引文格式:** 任浏祎, 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40189

REN Liu-yi, ZENG Wei-neng, ZHANG Zhe-yi, et al. Visualization of effect of micro-nano bubbles on agglomeration of fine cassiterite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1479–1490. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40189

锡金属质软、无毒、熔点低、抗腐蚀能力强, 在工业上有着广泛应用<sup>[1]</sup>, 是一种重要的战略资源。锡石是锡资源的主要来源矿物, 理论锡含量达到了78.6%, 但锡石性脆, 在破碎、磨矿过程中极易过粉碎形成微细粒锡石。微细粒矿物具有粒度小, 比表面积大, 表面能高等特点, 使用传统的浮选方法回收效果较差。近年来, 选矿工作者针对细粒矿物的浮选回收进行了大量的研究, 根据细粒矿物特点以及传统浮选存在的问题总结了以下解决办法<sup>[2-6]</sup>: 1) 增加矿物颗粒的表观粒径或减小气泡尺寸, 增加颗粒气泡的碰撞概率; 2) 研发细粒矿物浮

选的新型药剂; 3) 改进浮选设备, 使其更适用于细粒矿物浮选。

纳米气泡的存在于1972年被证实<sup>[7-8]</sup>, 后续的大量研究表明纳米气泡具有存在时间长、上升速度慢、表面带电荷等特殊性质<sup>[9-11]</sup>, 目前微纳米气泡在污水处理、食品加工、水产养殖等领域有着广泛应用<sup>[12-15]</sup>。在矿物浮选领域, 许多研究人员通过传统浮选流程中引入微纳米气泡改善细粒矿物的回收效果。陶有俊等<sup>[16]</sup>利用微纳米气泡对细粒煤进行浮选, 可燃体的回收率增加了10%~20%; 冯其明等<sup>[17]</sup>研究表明, 微纳米气泡的引入能明显提高油酸

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(U2003129, 51504175)

**收稿日期:** 2020-04-30; **修订日期:** 2021-10-24

**通信作者:** 任浏祎, 副教授, 博士; 电话: 13554359698; E-mail: rly1015@163.com; rly1015@whut.edu.cn

钠浮选体系中微细粒白钨矿的浮选回收率；CALGAROTO等<sup>[18]</sup>研究表明在浮选中加入微纳米气泡可使微细粒石英的回收率提高20%~30%；廖世双等<sup>[19]</sup>预先向捕收剂溶液中引入微纳米气泡，强化了细粒一水硬铝石矿物的浮选，显著提高了浮选回收率。

以上研究均表明微纳米气泡对微细粒矿物浮选回收具有促进作用，但关于气泡对颗粒团聚的影响研究较少。本文作者以-10  $\mu\text{m}$  锡石为研究对象，利用光学显微镜、扫描电子显微镜观察不同溶液条件下矿物颗粒状态，构建了以高速摄影仪为核心的观测系统，对颗粒与气泡之间的黏附现象进行观察，更直观地研究微纳米气泡对锡石矿物颗粒团聚状态的影响。

## 1 实验

### 1.1 试验材料与试剂

锡石原矿来自云南昆明云宝斋珠宝店，矿石颜色多为黑棕色和黄棕色，结晶程度较高，纯度达95%以上，原矿X射线衍射分析如图1所示。挑选部分结晶程度较高的原矿，切割为规则立方体矿块，并将其表面打磨抛光，用于后续测试。剩余矿物经破碎、磨矿、水力分级，得到-10  $\mu\text{m}$  样品用于后续试验。

试验中使用药剂 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{NaOH}$ (国药集团化学试剂有限公司)、辛基异羟肟酸(OHA)(上海阿拉丁试剂)均为分析纯，松醇油(工业生产现场)为工业纯，试验用水为超纯水

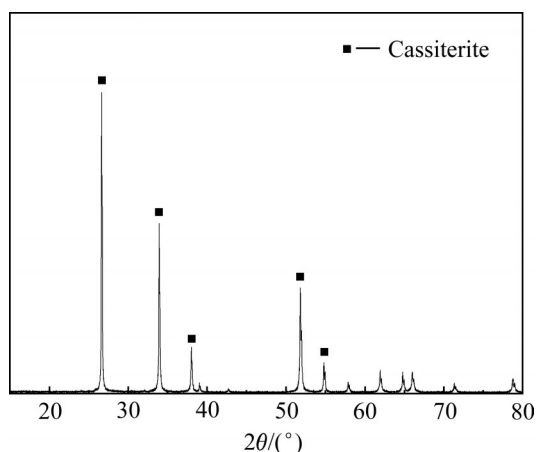


图1 锡石的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of cassiterite

(Ultra-pure water) (电阻率高于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，武汉优普仪器设备有限公司)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 微纳米气泡的产生及矿物预处理

微纳米气泡(Micro-bubbles)由云南夏之春环保科技有限公司研发的微纳米气泡发生器制得，设备型号为XZCP-K，设备铭牌显示制得微纳米气泡水溶液中气含率为84%~90%，气泡大小为200 nm~4  $\mu\text{m}$ 。

使用高速摄影仪对产生的微纳米气泡溶液进行拍摄，得到气泡图像如图2所示。由于设备放大倍数的限制，仅能拍摄到微米级别的气泡，由拍得图像可知，溶液中气含量较高，气泡大小比较均匀，大小在10~20  $\mu\text{m}$ 之间。

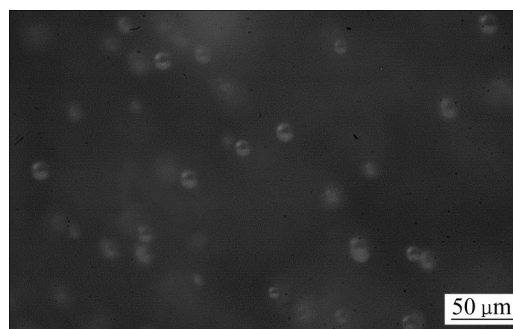


图2 高速摄影仪拍摄气泡图片

Fig.2 Picture of bubbles taken by high-speed camera

XIAO等<sup>[20]</sup>对同样机器相同条件下产生的溶液进行测试，结果表明溶液中纳米气泡的尺寸范围主要为100~200 nm，也有少数分布在250~350 nm之间，能稳定存在数十分钟以上。试验中微纳米气泡水即取即用，不静置保存。

微纳米气泡水对微细粒锡石预处理在100 mL烧杯中完成，采用磁力搅拌器进行搅拌，使矿浆混合均匀，控制温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，磁力搅拌器转速为1900 r/min，预处理时间为5 min。

#### 1.2.2 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验分为常规浮选以及微泡浮选(使用微纳米气泡对矿物预处理)。利用XFG挂槽浮选机进行浮选试验，每次试验称取3 g锡石矿物加入50 mL浮选槽中，按照试验条件依次加入pH值调整剂、捕收剂、起泡剂，开启充气并手工刮泡，收集泡沫层产物以及槽底产物，抽滤、烘干、称取

质量, 计算浮选回收率, 每组条件重复 3 次, 取平均值作为最终结果, 浮选流程如图 3 所示。

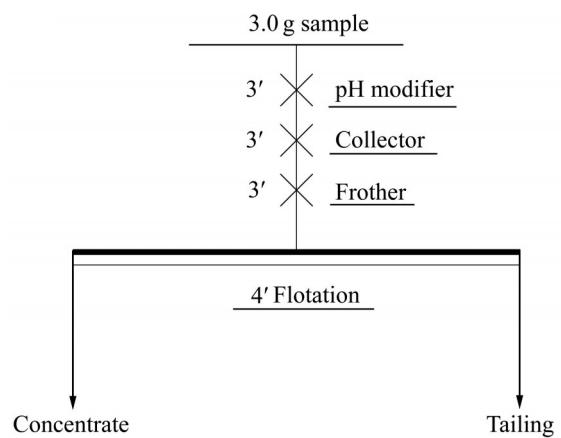


图3 单矿物浮选流程图

Fig. 3 Pure mineral flotation process

### 1.2.3 接触角测试

将表面抛光的长方体矿块置于观测皿中, 分别加入不同溶液对矿块进行处理, 搅拌 20 min 使其充分反应。利用微量进样器和毛细管产生大小相同气泡, 使其与矿物表面缓慢接触, 控制气泡形变量相同, 待气泡黏附在矿物表面后拍摄图片, 进行接触角计算。每个条件均测试三次, 取平均值作为最终结果。

### 1.2.4 Zeta 电位测试

在 Zetasizer Nano ZS90 上对矿物表面电位进行测试。测试前将待测矿物磨至  $-2\ \mu\text{m}$  作为测试样品。每次测试称取 50 mg 矿物加入到 100 mL 烧杯中, 按照浮选流程调节 pH 值并加入药剂, 使用磁力搅拌器进行搅拌, 使矿浆混合均匀。反应 10 min 后取少量液体进行测试, 每组条件测试 3 次, 取平均值作为最终结果。

### 1.2.5 光学显微镜测试

称取 1 g 矿物加入烧杯中, 加入少量超纯水, 超声使其充分分散, 按照浮选流程对矿物进行处理并使用磁力搅拌器搅拌使矿浆混合均匀。不同条件下反应 10 min 后从烧杯中固定位置取 1 mL 矿浆滴加于载玻片上, 待其自然干燥后采用显微镜进行观察。操作流程如图 4 所示。

### 1.2.6 扫描电子显微镜测试

扫描电子显微镜可以以极高的分辨率及放大倍数观察样品表面形貌, 使用型号 JSM-IT200 扫描电子显微镜在 5000 倍的放大倍数下观察不同条件下

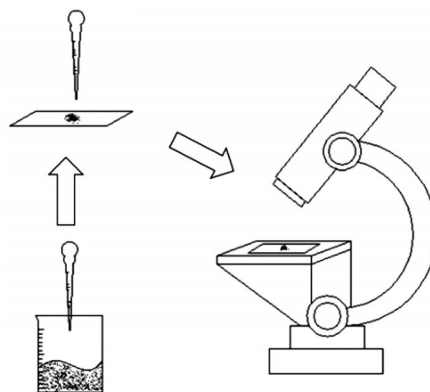


图4 显微镜观测示意图

Fig. 4 Schematic diagram of microscope observation

锡石矿物表面形貌。样品按照浮选流程进行预处理, 待样品干燥后取适量样品黏于导电胶上, 进行镀金处理, 置于仪器下进行观察。

### 1.2.7 高速摄影仪测试

以高速摄影仪为核心构建颗粒气泡的动态观测系统, 该系统主要包括图像拍摄模块、照明模块、图像处理模块。摄像机型号为 Mega Speed MS130K, 最高每秒传输帧数可达 2000, 能有效捕捉到颗粒与气泡黏附过程的动态变化。在拍摄过程中通过调节摄像机参数得到清晰的图片, 每组试验条件均多次拍摄, 保证试验结果具有代表性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微细粒锡石的浮选行为

微泡浮选需对微细粒锡石进行预处理, 通过对比两者浮选结果差异, 从宏观角度展现微纳米气泡对锡石矿物可浮性的影响。

#### 2.1.1 pH 值对微细粒锡石浮选的影响

辛基羟肟酸浓度为 50 mg/L 时, 调节矿浆 pH 值, 考察不同 pH 值条件下微细粒锡石常规及微泡浮选行为, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 常规浮选和微泡浮选随 pH 值的变化规律一致, 酸性条件下, 两者的浮选回收率均较低, 随着 pH 值的增加, 浮选回收率先增加后减小, 在 pH=9 时两种条件的浮选回收率均达到最大值, 微泡浮选回收率达到了 94.05%, 较常规浮选的回收率(88.34%)提高了约 7%。根据两者浮选回收率的差异, 可看出微纳米气泡在相同浮选条件下对微细粒锡石的浮选具有促

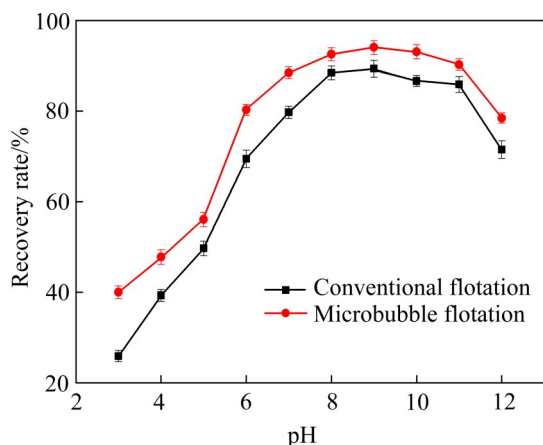


图5 pH对细粒锡石浮选的影响

Fig. 5 Effect of pH value on flotation recovery of fine cassiterite

进作用。这可能是因为微纳米气泡的引入使细粒锡石发生团聚，从而增加了气泡与矿物的碰撞概率<sup>[20-21]</sup>。

### 2.1.2 捕收剂浓度对微细粒锡石浮选的影响

通过pH值条件试验确定常规浮选和微泡浮选的最佳pH值为9，在该条件下探究辛基羟肟酸浓度对浮选的影响，试验结果如图6所示。

由图6可知，常规浮选和微泡浮选的回收率均随着药剂浓度的增加而增加，在药剂浓度较低时，回收率均较低，在药剂浓度为10 mg/L时常规浮选回收率为62.41%，微泡浮选则为65.98%，浮选效果均不理想，药剂浓度为20 mg/L时两者差值最大，达11.82%，随着药剂浓度的继续增加，二者之间的差值稳定在7%左右。当药剂浓度增加到

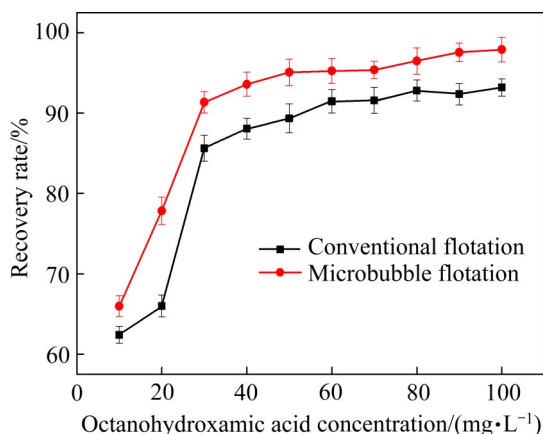


图6 捕收剂浓度对浮选影响

Fig. 6 Flotation recovery of fine cassiterite as a function of octanohydroxamic acid concentration

50 mg/L后，回收率稳定在较高水平，微泡浮选的回收率稳定在95%左右，常规浮选则稳定在88%左右。由回收率与药剂浓度的关系可知，微泡浮选在同等药剂浓度的条件下可获得更高的浮选回收率，微泡的引入对细粒锡石浮选回收起促进作用，在较低的药剂浓度条件下可以获得相近甚至更好的浮选结果，这与朱阳戈等<sup>[22]</sup>的研究结果一致。

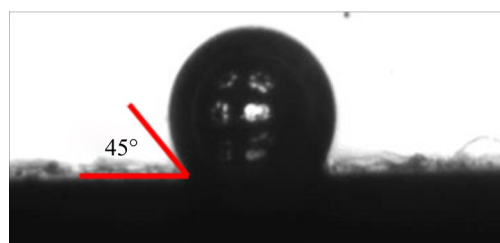
### 2.2 微纳米气泡对锡石接触角的影响

矿物颗粒可浮性与矿物表面的润湿性有关，接触角是衡量矿物表面润湿性的重要依据，一般来说，矿物表面接触角越大，表明矿物表面的疏水性越强，可浮性越好。

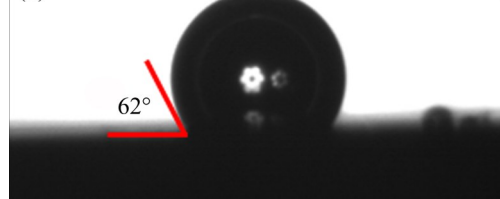
将打磨抛光的块状锡石置于不同条件溶液中预处理5 min。利用微量进样器产生气泡并使其黏附在矿物表面，使用高速摄影仪对图像进行记录并对其接触角进行计算，其结果如图7所示。

由图7可知，锡石在超纯水、50 mg/L 辛基羟

(a)



(b)



(c)

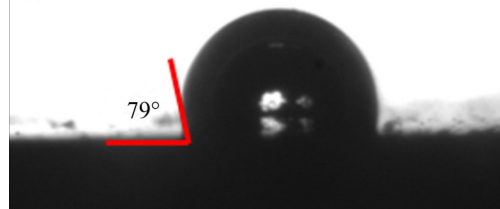


图7 不同条件下矿物表面接触角

Fig. 7 Contact angle of mineral surface under different conditions: (a) Ultrapure water; (b) 50 mg/L octanohydroxamic acid aqueous solution; (c) 50 mg/L octanohydroxamic acid micro-nano bubbles aqueous solution



羟肟酸水溶液、50 mg/L 辛基异羟肟酸微纳米气泡水溶液中接触角分别为40°、62°、79°。由此看出辛基异羟肟酸能显著增加锡石矿物表面接触角,提高了矿物的疏水性。随着微纳米气泡的引入,锡石接触角增大,矿物的可浮性增强,与浮选结果一致。JOHNSON<sup>[23]</sup>利用原子力显微镜观测到微纳米气泡以较大的接触角黏附在细粒矿物表面,在矿物表面形成微纳米气泡层,显著提高矿物表面疏水性。刘力铭<sup>[24]</sup>建立了微纳米气泡增加煤表面接触角的简易模型:微纳米气泡在矿物表面黏附并铺展形成微纳米气泡层,液滴与矿物表面气泡接触,矿物表面的接触角增加。微纳米气泡的引入能增加矿物表面的疏水性。药剂是改变矿物表面接触角的主要原因,引入微纳米气泡后,部分药剂会被气泡取代,黏附在矿物表面的气泡与药剂协同作用,使矿物表面的接触角变大。此时矿物颗粒疏水性最强,在溶液中与气泡黏附的难度最低。

### 2.3 微纳米气泡对锡石 Zeta 电位的影响

Zeta 电位是衡量分散体系稳定性的重要依据,研究锡石表面电位对探究浮选过程中矿物颗粒团聚状态十分必要。锡石矿物在不同溶液条件下表面电位如图8所示。

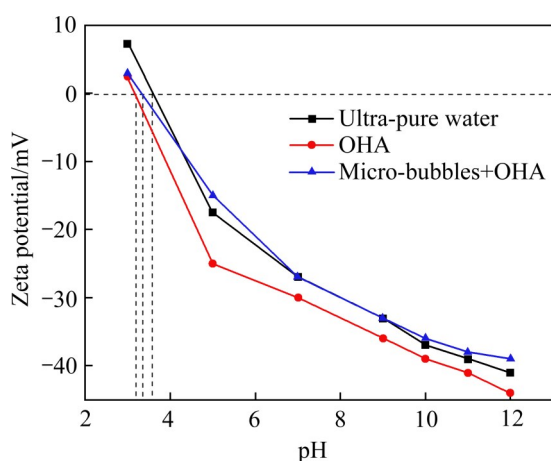


图8 不同条件下锡石 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 8 Relationship between Zeta potential of cassiterite and pH under different conditions

由图8可知,在不添加捕收剂条件下,超纯水中锡石矿物的零电点为3.6,加入辛基异羟肟酸后锡石 Zeta 电位发生负移,锡石等电点为3.1。辛基异羟肟酸为一元弱酸,在溶液中会电离生成带负电

酸根离子<sup>[25]</sup>,随着 pH 值的增加,辛基异羟肟酸的电离程度加强,溶液中辛基异羟肟酸离子浓度增加。邱航<sup>[26]</sup>研究表明 pH 值在 9~10 的范围内辛基异羟肟酸离子以化学吸附方式吸附在锡石表面,改变矿物颗粒界面性质,提高矿物表面疏水性,改善浮选效果。当矿浆 pH 值继续增加时,溶液中 OH<sup>-</sup> 离子浓度增加,与辛基异羟肟酸离子产生竞争吸附,此时矿物表面电位绝对值继续增加,矿物可浮性降低。

表面带电是微纳米气泡的特殊性质之一,溶液中游离 OH<sup>-</sup> 较易在气液界面形成双电层<sup>[27]</sup>,使微纳米气泡表面带负电<sup>[17]</sup>,李永健<sup>[28]</sup>在纯水条件下对微纳米气泡表面电位进行测试,结果表明纯水条件下空气微纳米气泡 Zeta 电位为 -25 mV,且当 pH 值大于 3 时,氧气微纳米气泡表面带负电。

在 pH 值大于 3 矿浆溶液中,颗粒与气泡表面均带负电,两者间存在静电斥力,阻碍气泡在颗粒表面黏附。基于 EDLVO 理论可知,颗粒与气泡之间的疏水作用是影响颗粒-气泡相互作用过程的重要因素<sup>[29-30]</sup>,且疏水作用力远大于颗粒与气泡间的静电力及范德华力。试验中引入微纳米气泡后,在机械力和疏水力共同作用下,气泡和颗粒突破能垒,完成黏附。

由图8可知,在辛基异羟肟酸引入微纳米气泡后,Zeta 电位绝对值降低,推测气泡表面吸附 OH<sup>-</sup> 浓度较矿物表面原有阴离子浓度低,当气泡在矿物表面黏附后,矿物表面阴离子浓度降低,Zeta 电位绝对值下降,此时颗粒间静电斥力减小,颗粒分散体系稳定性下降,更易发生团聚。推测碱性条件下矿物表面离子变化如图9所示。

微纳米气泡对细粒矿物的影响已有广泛研究,在微纳米气泡溶液中,矿物颗粒相互靠近时,颗粒表面的纳米气泡会合并生成纳米气泡桥,在微纳米气泡桥联力的作用下颗粒之间形成团聚<sup>[31-32]</sup>。矿物颗粒团聚后表观粒径增加,与气泡碰撞概率增加,并且矿物表面微纳米气泡与普通气泡之间也存在微纳米气泡桥联力,能强化矿物与普通气泡之间的碰撞黏附过程。目前,关于微纳米气泡对微细粒矿物影响研究多以理论分析为主,现以显微镜、扫描电子显微镜、高速摄影仪对微纳米气泡影响细粒锡石过程进行研究,更直观地展现矿物颗粒的变化情况。

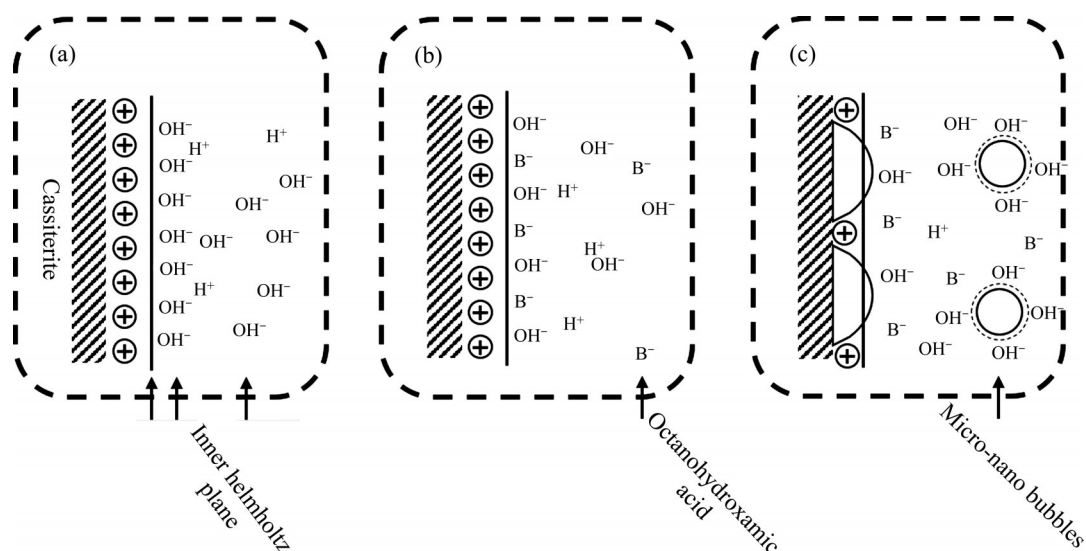


图9 锡石矿物表面离子示意图

Fig. 9 Schematic diagram of cassiterite mineral surface ions: (a) Ultrapure water; (b) Add collector; (c) Add micro-nano bubbles

## 2.4 不同显微镜下锡石颗粒聚集状态研究

### 2.4.1 光学显微镜下锡石颗粒聚集状态

矿物颗粒在不同溶液条件下聚集状态不同，其可浮性也有所差别。在不同条件下对锡石矿物进行预处理，并在显微镜下观察，其结果如图10所示。

图10(a)所示为矿物颗粒在超纯水中团聚状态，由图10(a)可知，超纯水中的矿物较为分散，没有明显的团聚现象，矿物的分布较为均匀，大部分颗粒的粒度小于 $10\ \mu\text{m}$ 。图10(b)所示为矿物在浓度为 $50\ \text{mg/L}$ 的辛基异羟肟酸溶液中的分散情况，可以发现大颗粒矿物周围被小颗粒矿物包裹，形成粒径更大的矿物集合体，单个的矿物颗粒数量较少，矿物之间相互连接形成了明显的网状结构。图10(c)所示为矿物在辛基异羟肟酸浓度为 $50\ \text{mg/L}$ 的微纳米气泡水溶液中的分散情况，可以发现矿物颗粒团聚现象明显，矿物集合体的粒径明显增大，为 $50\ \mu\text{m}$ 左右。

进行显微镜测试时，配制矿浆浓度较低，矿浆在载玻片表面自然干燥后锡石颗粒呈单层分布，液体环境中因桥联作用团聚的矿物颗粒依旧保持接触，现将互相接触的矿物颗粒视为同一单位，利用Image-J软件对图像进行处理，统计不同条件下分散矿物颗粒数量以及颗粒的平均面积，其结果如图11所示。

由图11可知，颗粒数量与其平均面积成反比，

颗粒数量越多，平均面积越小。颗粒数量由多至少以及平均面积由小至大依次为：超纯水、辛基异羟肟酸超纯水溶液、辛基异羟肟酸微纳米气泡水溶液。该结果表明，微纳米气泡的引入促进了微细粒锡石之间的团聚，形成了粒径更大的矿物集合体，更利于矿物的浮选回收。

### 2.4.2 扫描电子显微镜下锡石颗粒聚集的立体状态

光学显微镜观察了平面内矿物颗粒之间的不同团聚状态，矿物颗粒以单层的形式分布，现使用扫描电子显微镜观察微纳米气泡作用前后矿物颗粒团聚体的空间立体形态。在 $5000$ 放大倍数下，分别对经不同条件处理后矿物进行扫描，观察其表面形貌，其结果如图12所示。

由图12(a)可知，锡石原矿经超声处理后较为分散，颗粒粒径在 $8\ \mu\text{m}$ 左右，部分 $1\ \mu\text{m}$ 粒级黏附在颗粒表面，颗粒之间团聚现象并不明显。图12(b)所示为经矿物经浓度为 $50\ \text{mg/L}$ 辛基异羟肟酸溶液处理后颗粒的团聚状态，可以明显观察到有小颗粒聚集体黏附在大块矿物表面，且小颗粒之间存在堆叠现象，黏附的小颗粒粒径在 $1\ \mu\text{m}$ 左右，团聚而成矿物集合体粒径在 $5\ \mu\text{m}$ 左右，图12(c)所示为矿物经浓度为 $50\ \text{mg/L}$ 辛基异羟肟酸微纳米气泡水溶液处理后颗粒的团聚状态。由图12(c)可知，矿物之间的团聚程度进一步提高，大小矿物颗粒共同



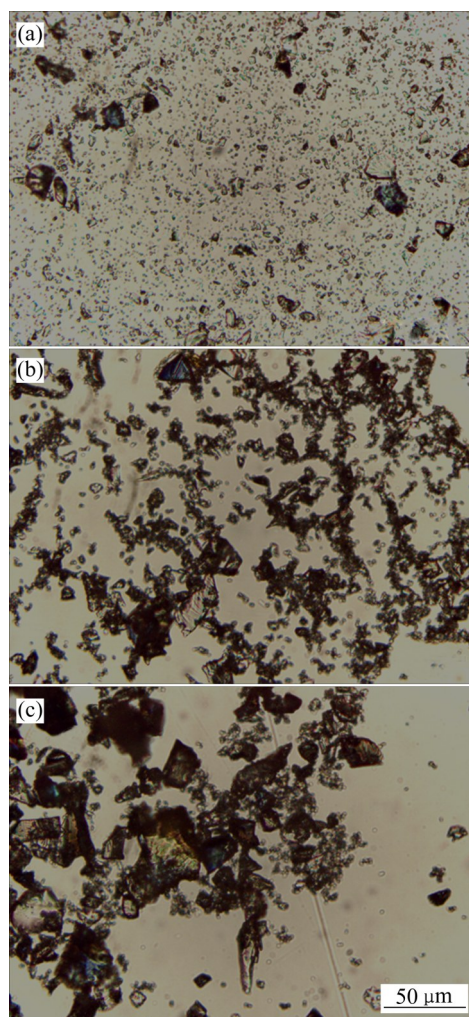


图 10 不同条件下矿物颗粒的显微组织

**Fig. 10** Microstructures of mineral particles under different conditions: (a) Ultrapure water; (b) 50 mg/L octanohydroxamic acid aqueous solution; (c) 50 mg/L octanohydroxamic acid micro-nano bubbles aqueous solution

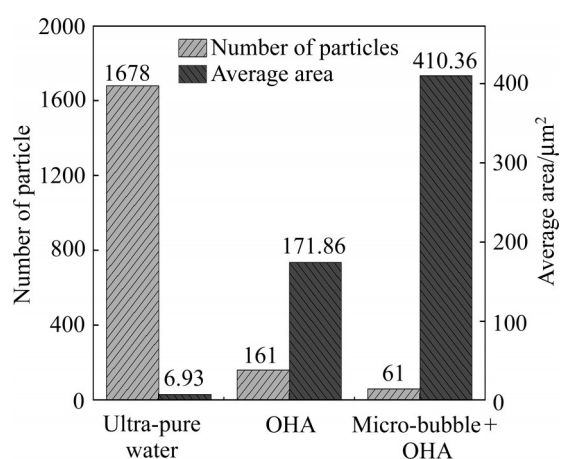


图 11 不同溶液条件下矿物颗粒数量及平均面积

**Fig. 11** Number and average area of mineral particles under different solution conditions

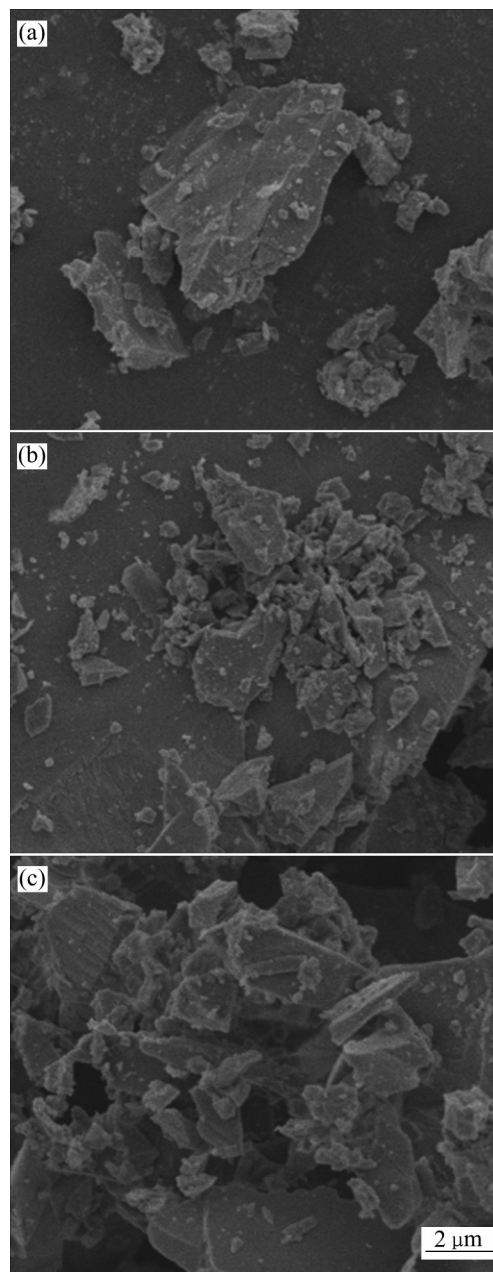


图 12 不同条件下矿物颗粒的SEM像

**Fig. 12** SEM images of mineral particles under different conditions: (a) Ultrapure water; (b) 50 mg/L octanohydroxamic acid aqueous solution; (c) 50 mg/L octanohydroxamic acid micro-nano bubbles aqueous solution

组成团聚, 团聚体表现出明显的空间层次感, 不是颗粒之间的简单堆积。许多研究也证实了微纳米气泡对微细粒矿物的聚团行为的影响, 荆树励等<sup>[33]</sup>探究了微纳米气泡对微细粒稀土矿物的影响, 研究结果表明, 微纳米气泡的尺寸大小、溶液中表面活性剂的浓度均会对矿物之间的团聚造成影响, 其中微

纳米气泡是矿物聚团的桥梁,当矿物之间相互靠近时,颗粒表面的微纳米气泡会发生兼并,使矿物聚团<sup>[34]</sup>。

## 2.5 高速摄影仪图像观测系统测试

颗粒与气泡间的黏附受颗粒的粒径大小、矿物表面的疏水性、气泡的大小、颗粒与气泡的碰撞角度等很多因素的影响。利用高速摄影仪可以有效观察矿物颗粒在溶液中的运动情况以及颗粒气泡之间碰撞、黏附、脱附的动态过程,比较不同条件下颗粒在气泡表面的黏附量,探究颗粒在不同溶液条件下可浮性的差别。

### 2.5.1 微纳米气泡对矿物颗粒聚团粒度影响

由显微镜及扫描电子显微镜的测试结果可知,在不同条件下,细粒锡石的团聚程度不同,以上结果是在矿物颗粒静止时观测所得。当矿物颗粒在溶液中静止时,颗粒间的团聚形态会受流体的影响,在原有静止的基础上发生变化,颗粒状态更接近于实际浮选的情况。

固定高速摄影仪放大倍数以及拍摄区域,将配制好的浓度为 1 g/L 的矿浆溶液在同一高度滴落,观察矿物在沉降过程中的形貌以及团聚状态,不同条件下矿物颗粒形貌如图 13 所示。

图 13(a)所示为细粒锡石在超纯水中的分散状态,锡石颗粒较为分散,且分布均匀。图 13(b)所示为锡石在辛基异羟肟酸浓度为 50 mg/L 的溶液中的分散状态,矿物颗粒团聚现象明显增强,以大颗粒矿物为主体,小颗粒矿物在其表面的黏附使其形成了矿物集合体。由图 13(c)可知,在微纳米气泡和药剂的共同作用下,矿物间的团聚进一步增强,矿物集合体的粒径增大,组成集合体矿物数量明显增加。

颗粒粒度大小对浮选结果有着重要影响,研究人员探究了锡石<sup>[34]</sup>、白钨矿<sup>[35]</sup>粒度大小对浮选回收率的影响,结果表明,细粒矿物在浮选过程中颗粒与气泡的碰撞概率低,浮选效果较差。并且针对不同粒度锡石矿物,其浮选所需最佳气泡尺寸也有所不同<sup>[36]</sup>。不同溶液条件下均随机选取 250 个矿物颗粒,测量粒度并统计分析,其结果如图 14 所示。

由图 14 可知,超纯水、50 mg/L 辛基异羟肟酸水溶液、50 mg/L 辛基异羟肟酸微纳米气泡水溶液

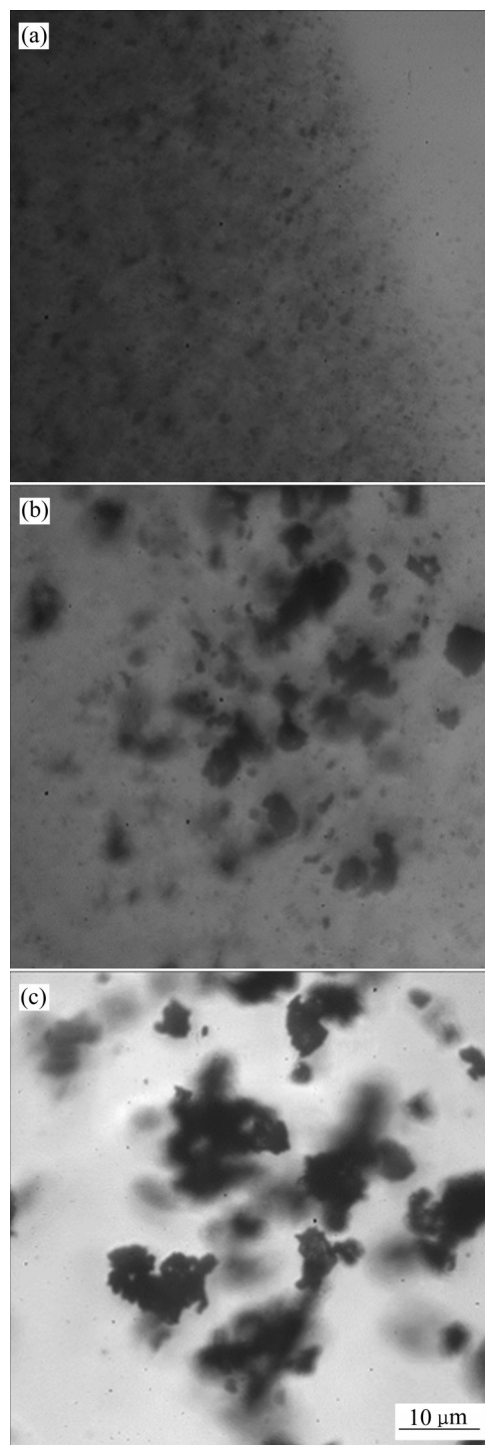


图 13 不同条件下矿物颗粒形貌

**Fig. 13** Morphologies of mineral particles under different conditions: (a) Ultrapure water; (b) 50 mg/L octanohydroxamic acid aqueous solution; (c) 50 mg/L octanohydroxamic acid micro-nano bubbles aqueous solution

条件下矿物颗粒粒度逐渐增加,统计  $d_{50}$  分别为 6.9  $\mu\text{m}$ 、18.4  $\mu\text{m}$ 、25.5  $\mu\text{m}$ 。微纳米气泡的引入加强了矿物颗粒的团聚,矿物集合体的表观粒径增大,提



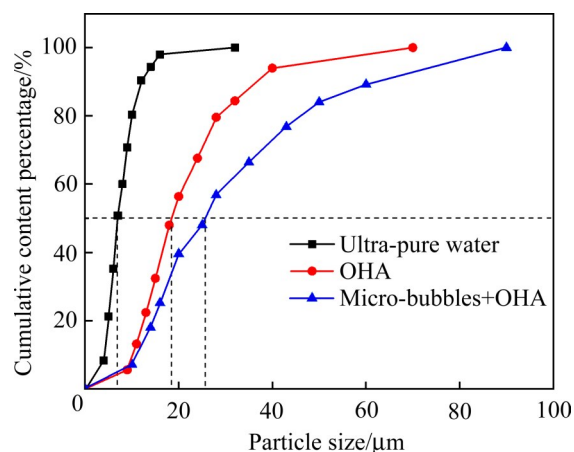


图 14 不同溶液条件下矿物颗粒粒度分布

Fig. 14 Mineral particle size distribution under different solution conditions

高了浮选过程中颗粒与气泡的碰撞概率, 验证了浮选结果。

### 2.5.2 矿物与气泡黏附行为研究

研究中通过固定毛细管的高度和角度, 利用微量进样器控制气泡的大小, 在气泡上方同一高度释放矿物, 使其在溶液中沉降直至与气泡接触, 观察不同条件(超纯水、50 mg/L 辛基异羟肟酸水溶液、含有微纳米气泡的 50 mg/L 辛基异羟肟酸水溶液)下, 颗粒与气泡的碰撞、黏附、脱附动态过程以及颗粒在气泡表面最终的黏附形态, 其结果如图 15 所示。

图 15(a)所示为超纯水条件下颗粒与气泡的黏附结果。在该条件下, 锡石矿物表面亲水, 部分矿物与气泡碰撞后沿气泡壁下滑在底部脱附, 基本没有矿物成功黏附, 图 15(b)所示为 50 mg/L 辛基异羟肟酸水溶液中的黏附结果。与图 15(a)比较可知, 矿物颗粒成功黏附在气泡底部, 黏附矿物对应的圆心角为  $39^\circ$ 。根据矿物边缘轮廓可发现矿物颗粒粒径较小, 该结果说明辛基异羟肟酸的加入使矿物表面疏水性增强, 能提高颗粒在气泡表面的黏附概率。图 15(c)所示为微纳米气泡和辛基异羟肟酸共同作用下的黏附状态。对比前两种结果可知, 此时的圆心角最大( $52^\circ$ ), 且黏附矿物边缘圆形轮廓更加明显, 说明气泡底部矿物集合体粒径增加。

对试验数据的初步分析可以得出以下规律: 颗

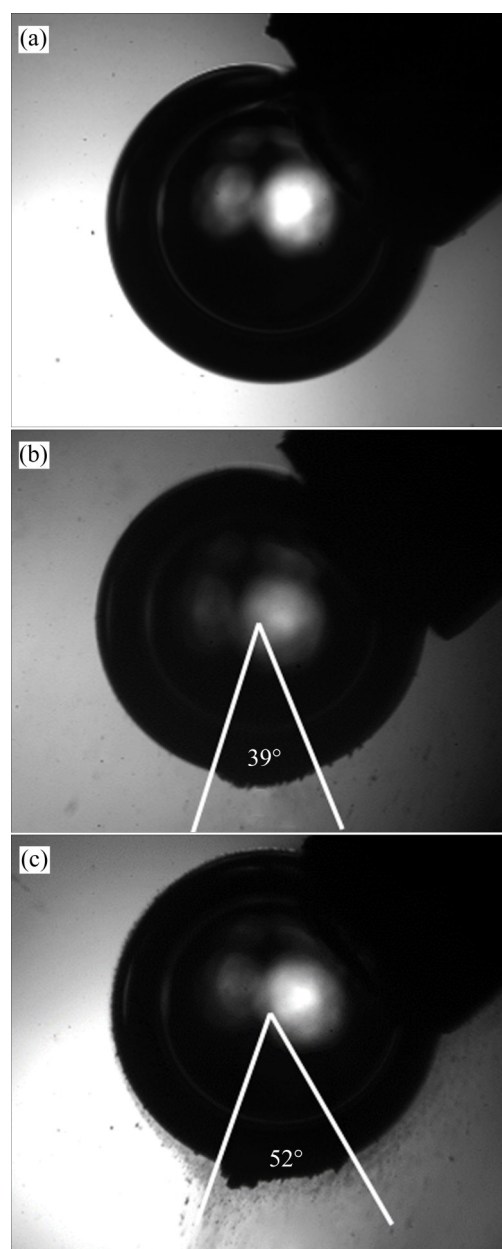


图 15 矿物与气泡动态黏附过程

Fig. 15 Dynamic adhesion process between mineral and bubble adhesion results: (a) Ultrapure water; (b) 50 mg/L octanohydroxamic acid aqueous solution; (c) 50 mg/L octanohydroxamic acid micro-nano bubbles aqueous solution

粒、气泡间的黏附与颗粒之间的团聚程度正相关, 颗粒的团聚程度越高, 颗粒与气泡的黏附效果越好, 在气泡上黏附的矿量越多。颗粒聚团的形态及稳定性对矿物颗粒的浮选起到关键作用, 该规律也已被许多研究证实<sup>[27, 37]</sup>。3 种条件下颗粒聚团的程度由高到低分别为 50 mg/L 辛基异羟肟酸微纳米气泡水溶液、50 mg/L 辛基异羟肟酸水溶液、超纯水。

该规律与浮选中微泡浮选效果优于常规浮选结论一致。

### 3 结论

1) 微纳米气泡的引入提高了微细粒锡石的可浮性, 改善其回收效果。在 pH=9, 辛基异羟肟酸浓度为 50 mg/L 的条件下,  $-10\ \mu\text{m}$  粒级锡石的微泡浮选回收率最高可达 94.05%, 较常规浮选提高了约 7%。

2) 微纳米气泡能提高矿物表面的接触角, 使矿物疏水性增强。Zeta 电位测试结果表明: 微纳米气泡的引入能降低矿物表面电位绝对值, 颗粒之间静电斥力减小, 更易形成团聚。

3) 对锡石颗粒团聚状态的可视化观测表明: 在辛基异羟肟酸作用下, 矿物颗粒疏水性团聚, 微纳米气泡的引入会加强团聚效应, 生成粒径更大的矿物集合体。超纯水、50 mg/L 辛基异羟肟酸水溶液、50 mg/L 辛基异羟肟酸微纳米气泡水溶液条件下矿物颗粒的  $d_{50}$  分别为  $6.9\ \mu\text{m}$ 、 $18.4\ \mu\text{m}$ 、 $25.5\ \mu\text{m}$ 。

4) 微纳米气泡对细粒锡石浮选强化主要体现在两方面, 首先在微纳米气泡桥联力的作用下矿物颗粒团聚形成粒径更大的矿物集合体, 其次矿物表面的微纳米气泡能强化矿物在气泡表面的黏附。

### REFERENCES

- [1] 杨金林, 周文涛, 蒋林伶, 等. 锡石选矿研究概述[J]. 现代矿业, 2016, 32(5): 83–85.  
YANG Jin-lin, ZHOU Wen-tao, JIANG Lin-ling, et al. Overview of the research on cassiterite beneficiation[J]. Modern Mining, 2016, 32(5): 83–85.
- [2] 郑其方, 刘殿文, 李佳磊, 等. 锡石浮选捕收剂机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 785–795.  
ZHENG Qi-fang, LIU Dian-wen, LI Jia-lei, et al. A review on mechanism of flotation collector for cassiterite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 785–795.
- [3] 李振, 王纪镇, 印万忠, 等. 细粒矿物浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2016(2): 70–74.  
LI Zhen, WANG Ji-zhen, YIN Wan-zhong, et al. Research progress of fine particles flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(2): 70–74.
- [4] 尚旭, 张文彬, 刘殿文, 等. 微细粒矿物的分选技术及设备探讨[J]. 矿产保护与利用, 2007(1): 31–35.  
SHANG Xu, ZHANG Wen-bin, LIU Dian-wen, et al. The discussion on beneficiation technologies and equipments for Minuteness Minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2007(1): 31–35.
- [5] 唐敏, 张文彬. 微细粒铜镍硫化矿浮选的疏水絮凝机制研究[J]. 稀有金属, 2008(4): 506–512.  
TANG Min, ZHANG Wen-bin. Mechanism of hydrophobic-flocculation of ultra-fine copper-nickel sulfide containing platinum and palladium during flotation[J]. Chinese Journal of Rare, 2008(4): 506–512.
- [6] 任浏祯. 细粒锡石颗粒-气泡间相互作用及其对浮选的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2012.  
REN Liu-yi. Interaction between fine cassiterite particles and bubbles and its effects on flotation[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [7] ISHIDA N, INOUE T, MIYAHARA M, et al. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy[J]. Langmuir, 2000, 16(16): 6377–6380.
- [8] LOU S T, OUYANG Z Q, ZHANG Y, et al. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2000, 18(5): 2573–2575.
- [9] 时玉龙, 王三反, 武广, 等. 加压溶气气浮微气泡产生机理及工程应用研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(2): 20–23.  
SHI Yu-long, WANG San-fan, WU Guang, et al. Study on the mechanism of the micro-bubble formation of pressure dissolved air flotation and application[J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(2): 20–23.
- [10] KENJI K, AOI I, TAKEO O, et al. Concentration determination of oxygen nanobubbles in electrolyzed water[J]. Journal of colloid and interface science, 2009, 329(2): 306–309.
- [11] MASAYOSHI T. Zeta potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(46): 21858–21864.
- [12] 邱金伟. 纳米气泡对地下水中铁锰去除的研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2018.  
QIU jin-wei. Removal of iron and manganese from groundwater by nano-bubbles[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2018.
- [13] CHENG G, CAO Y, ZHANG C, et al. Application of novel flotation systems to fine coal cleaning[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2020, 40(1): 24–36.
- [14] LIJUAN Z, YUEBIN Z, JIE C, et al. Inert gas deactivates protein activity by aggregation[J]. Scientific Reports,

- 2017, 7(1): 10176.
- [15] MA F, TAO D, TAO Y. Effects of nanobubbles in column flotation of Chinese sub-bituminous coal[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2022, 42(4): 1126–1142.
- [16] 陶有俊, 刘 谦, TAO DANIEL, 等. 纳米泡提高细粒煤浮选效果的研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2009, 38(6): 820–823.
- TAO You-jun, LIU Qian, TAO Daniel, et al. Enhancing efficiency of fine coal flotation by picobubbles[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2009, 38(6): 820–823.
- [17] 冯其明, 周伟光, 石 晴. 纳米气泡的形成及其对微细粒矿物浮选的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2017, 48(1): 9–15.
- FENG Qi-ming, ZHOU Wei-guang, SHI Qing. Formation of nano-bubbles and their influences on ultrafine mineral flotation[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2017, 48(1): 9–15.
- [18] CALGAROTO S, AZEVEDO A, RUBIO J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 137: 64–70.
- [19] 廖世双, 欧乐明, 周伟光. 空化过程微纳米气泡性质及其对细粒矿物浮选的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(7): 1567–1574.
- LIAO Shi-shuang, OU Le-ming, ZHOU Wei-guang. Micro-nano bubbles properties induced by hydrodynamic cavitation and their influences on fine mineral flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(7): 1567–1574.
- [20] XIAO W, KE S, QUAN N, et al. The role of nanobubbles in the precipitation and recovery of organic-phosphine-containing beneficiation wastewater[J]. *Langmuir*, 2018, 34(21): 6217–6224.
- [21] QIN Wen-qing, REN Liu-yi, WANG Pei-pei, et al. Electro-flotation and collision-attachment mechanism of fine cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(4): 917–924.
- [22] 朱阳戈, 张国范, 冯其明, 等. 微细粒钛铁矿的自载体浮选[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(3): 554–560.
- ZHU Yang-ge, ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, et al. Autogenous-carrier flotation of fine ilmenite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(3): 554–560.
- [23] JOHNSON D J, MALEK S, AL-RASHDI B, et al. Atomic force microscopy of nanofiltration membranes: Effect of imaging mode and environment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389: 486–498.
- [24] 刘力铭. 微纳米气泡与矿物颗粒的多相界面作用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- LIU Li-ming. Study of multi-interface interactions between coal particles and micro-nanobubbles[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [25] MURUGANANTHAM G, RAVICHANDRAN K, SARAVANAKUMAR K, et al. Effect of doping level on physical properties of antimony doped nanocrystalline tin oxide films fabricated using low cost spray technique[J]. *Surface Engineering*, 2011, 27(5): 376–381.
- [26] 邱 航. 细粒锡石的浮选及机理[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- QIU Hang. Flotation and its mechanism of fine cassiterite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [27] NAJAFI A S, DRELICH J, YEUNG A, et al. A novel method of measuring electrophoretic mobility of gas bubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(2): 344–350.
- [28] 李永健. 体相微纳米气泡的生成及特性表征研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- LI Yong-jian. Formation and characterization of bulk micro-nanobubbles[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020, 85(2/3): 231–256.
- [29] YANG J, DUAN J, FORNASIERO D, et al. Very small bubble formation at the solid water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(25): 6139–6147.
- [30] DAI Z, FORNASIERO D, RALSTON J. Particle-bubble collision models—A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, 85(2/3): 231–256.
- [31] PARKER J, CLAESSEON P M, ATTARD P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(34): 8468–8480.
- [32] CARAMBASSIS A, JONKER L C, ATTARD P, et al. Forces measured between hydrophobic surfaces due to a submicroscopic bridging bubble[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(24): 5357–5360.
- [33] 荆树励, 李 梅, 冉 宇, 等. 微纳米气泡对细粒稀土矿物聚团行为的影响[J]. *矿业研究与开发*, 2019, 39(3): 113–117.
- JING Shu-li, LI Mei, RAN Yu, et al. Effect of micro-nano bubbles on aggregation behavior of fine-grain rare earth minerals[J]. *Mining Research and Development*, 2019, 39(3): 113–117.
- [34] REN Liu-yi, ZHANG Yi-min, QIN Wen-qing, et al. Collision and attachment behavior between fine cassiterite particles and H<sub>2</sub> bubbles[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(2): 520–527.
- [35] YIN Wan-zhong, WANG Ji-zhen. Effects of particle size and particle interactions on scheelite flotation[J]. *Transactions*



- of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 3682–3687.
- [36] QIN W, REN L, WANG P, et al. Electro-flotation and collision-attachment mechanism of fine cassiterite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 917–924.
- [37] RAHMAN A, AHMAD K D, 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.

## Visualization of effect of micro-nano bubbles on agglomeration of fine cassiterite

REN Liu-yi<sup>1,2</sup>, ZENG Wei-neng<sup>1</sup>, ZHANG Zhe-yi<sup>1</sup>, WEI Peng-gang<sup>1</sup>

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

2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In order to explore the influence of micro-nano bubbles on the agglomeration state of fine-particle cassiterite, based on the investigation of fine-particle cassiterite micro-bubble flotation, combined with mineral contact angle and Zeta potential test to explore the effect of micro-nano bubbles on the surface properties of cassiterite particles, the microscopes, scanning electron microscopes and high-speed cameras were used to visualize the agglomeration state of particles, and Image-J image processing software was used for statistical analysis. The results show that the introduction of micro-nano bubbles can effectively increase the flotation recovery of  $-10\ \mu\text{m}$  cassiterite. Under the best conditions, the recovery of micro-bubble flotation reaches 94.05%, which is about 7% higher than that of conventional flotation. The Zeta potential test results show that the introduction of micro-nano bubbles will reduce the absolute value of the Zeta potential. The stability of the particles is reduced, and the particles are more likely to agglomerate, micro-nano bubbles can significantly change the hydrophobicity and agglomeration state of cassiterite. After the introduction of micro-nano bubbles, the contact angle of cassiterite reaches  $79^\circ$ , and  $d_{50}$  of the formed mineral aggregate particles is  $25.5\ \mu\text{m}$ , much larger than that of the original ore ( $6.9\ \mu\text{m}$ ).

**Key words:** fine-grained cassiterite; microbubble flotation; visualization; image processing

**Foundation item:** Projects(U2003129, 51504175) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2020-04-30; **Accepted date:** 2021-10-24

**Corresponding author:** REN Liu-yi; Tel: +86-13554359698; E-mail: rly1015@163.com; rly1015@whut.edu.cn

(编辑 李艳红)