

矿物表面粗糙度对颗粒-气泡相互作用影响的研究进展

卜祥宁^{1,2}, 童 正², 孙玉金³, 谢广元^{1,2}, 董宪姝³

(1. 中国矿业大学 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116; 3. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 矿物表面粗糙度是影响浮选效果的重要因素。表面粗糙度会影响矿物的疏水性、药剂的吸附以及颗粒-气泡间液膜的破裂, 对颗粒-气泡相互作用过程产生显著影响。然而, 目前缺乏关于粗糙度影响颗粒-气泡相互作用过程相关研究工作的系统评述。为此, 首先梳理了表面粗糙化修饰技术及粗糙度测试方法。其次, 从浮选动力学、接触角、三相接触线形成时间、颗粒-气泡相互作用力4个方面系统地论述了粗糙度对颗粒-气泡相互作用过程的影响, 明确了粗糙度尺度这一概念对于颗粒-气泡相互作用研究的重要性; 基于粗糙度尺度与矿物表面疏水性在颗粒-气泡相互作用过程中的耦合机制, 提出了矿物表面润湿状态在粗糙表面与气泡相互作用过程的重要性, 并分析讨论了目前粗糙度对接触角、浮选效果的影响研究结论不一致的原因。最后, 通过批判性分析和综述文献研究结果得出结论, 并对未来的研究发展方向进行了展望。有助于更好地理解矿物表面粗糙度对浮选过程的影响, 可以为调控矿物表面粗糙度创造有利的浮选条件, 提高浮选的效率 and 选择性提供理论支撑。

关键词: 粗糙表面; 粗糙度测量; 颗粒-气泡; 接触角; 相互作用力

中图分类号: TD989 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2023)11-4171-12

Research progress on the impact of mineral surface roughness on particle-bubble interaction

BU Xiangning^{1,2}, TONG Zheng², SUN Yujin³, XIE Guangyuan^{1,2}, DONG Xianshu³

(1. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization (Ministry of Education), China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China; 3. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Mineral surface roughness is an important factor affecting flotation efficiency. Surface roughness can affect the hydrophobicity of minerals, the adsorption of reagents, and the rupture of liquid films between particles and bubbles, resulting in a significant impact on the interaction process between particles and bubbles. However, there is currently a lack of systematic review work on the influence of roughness on particle-bubble interaction process. Therefore, the authors firstly reviewed the surface roughening modification techniques and roughness testing methods. Secondly, the influence of roughness on the particle-bubble interaction process was systematically discussed from four aspects: flotation kinetics, contact angle, formation time of triple-phase contact line, and interaction force between particles and bubbles. The concept

收稿日期: 2023-06-05 修回日期: 2023-07-26 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0698

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52204275, 52204296); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2022-059)

作者简介: 卜祥宁 (1990—), 男, 江苏徐州人, 讲师。E-mail: xiangning.bu@foxmail.com

通讯作者: 孙玉金 (1987—), 男, 河北张家口人, 讲师, 博士。E-mail: cumtsyj@163.com

引用格式: 卜祥宁, 童正, 孙玉金, 等. 矿物表面粗糙度对颗粒-气泡相互作用影响的研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(11): 4171-4182.

BU Xiangning, TONG Zheng, SUN Yujin, et al. Research progress on the impact of mineral surface roughness on particle-bubble interaction[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4171-4182.



移动阅读

of roughness scale was proposed for its importance in the research of particle-bubble interactions. Thirdly, based on the coupling mechanism between roughness scale and mineral surface hydrophobicity in the particle-bubble interaction process, the importance of mineral surface wetting state in the interaction process between rough surfaces and bubbles was emphasized. The reasons for the inconsistent research conclusions on the impact of roughness on contact angle and flotation performance were also analyzed and discussed. Finally, the conclusions were drawn through critical analysis and literature review, and the prospects for future research directions were outlined. This paper contributes to a better understanding of the influence of mineral surface roughness on the flotation process, and can provide a theoretical support for regulating mineral surface roughness to create favorable flotation conditions and improve the flotation efficiency and selectivity.

Key words: rough surface; roughness measurement; particle-bubble; contact angle; interaction force

颗粒-气泡相互作用过程受到颗粒性质(大小、密度、疏水性、形状、粗糙度等)、气泡性质(大小、形状、气体类型等)、溶液环境(离子质量浓度、浮选药剂、溶液 pH 和温度等)、流场环境等因素的影响^[1-2]。在以往的研究中,颗粒表观形貌(形状和粗糙度)对浮选过程中颗粒-气泡相互作用的影响往往被忽视。但是,实际上颗粒表观形貌会影响颗粒表面润湿过程、颗粒-气泡诱导时间、接触角及最终的浮选结果。

相较于光滑表面,粗糙表面存在的微结构(裂隙、凹槽和凸起等)能够为药剂的吸附提供位点、促进药剂的吸附,从而提高浮选速度^[3-5]。疏水粗糙表面截留空气形成的“气腔”有利于颗粒-气泡黏附过程中液膜的排液和破裂,可以显著降低气液固三相接触线形成所需时间^[6-10]和颗粒-气泡相互作用过程中的“能垒”^[6]。

然而,一些学者也报道了粗糙度对浮选效果和颗粒-气泡黏附过程会产生不利影响。ULUSOY 和 YEKELER 等^[11-14]发现一些矿物表面接触角随着粗糙度的增加而减小,粗糙度对矿物的可浮性产生了不利影响。LI 等^[9]在孔雀石矿物浮选中也发现了类似的现象。CHEN 等^[15]发现煤表面越粗糙接触角越小。

对于粗糙度的影响,不同学者得出的结论截然相反。出现这种局面的根源是一些学者在矿物颗粒表面粗糙度对浮选过程影响的研究中采用了不可控的粗糙化修饰方法。磨矿是最常用的制备不同粗糙程度颗粒的方法,但磨矿过程通常会同时改变颗粒的形状和表面粗糙度^[3, 16-17]。由于形状的尺度明显大于粗糙度,在颗粒-气泡相互作用过程的研究中,颗粒形状的差异可能掩盖粗糙度的影响^[17-19]。因此,可控地制备表面粗糙的颗粒是揭示粗糙颗粒与气泡相互作用机理的前提。此外,矿物粗糙表面润湿性(接触角)的变化还与矿物自身的疏水程度^[20]、药剂的吸附行为^[5, 21]、磨矿介质与矿物表面之间发生的物理化学反应等因素密切相关^[22-23]。

为揭示粗糙度在颗粒-气泡相互作用过程中的影

响机理,矿物表面粗糙度的精确量化也是一个亟需解决的问题。平板表面粗糙度的测量方法相对成熟,主要包括光学显微镜、电子显微镜、原子力显微镜(AFM)和一些商业化的表面形貌检测设备^[14-15, 24-27]。颗粒表面粗糙度的测量通常直接采用平板表面粗糙度的测试方法,但这些方法仅可以反映颗粒被测试区域表面的粗糙度,无法全面反映颗粒整体的粗糙程度。精准的颗粒表面粗糙度定量化测量方法有利于建立颗粒表面粗糙度与颗粒-气泡相互作用过程的关系模型。目前的研究表明粗糙度对表面润湿性、可浮性影响的结论并不统一,不同的研究中所采用的粗糙化修饰方法多种多样,而且粗糙度测量的方法与设备也各不相同,这也是导致研究结论差异化的一个重要原因。

2015 年以来,相关论文数量迅速增加。总计 26 篇相关综述论文主要从流体动力学特性、湍流强度、界面作用力、CFD 模拟、分子模拟、颗粒-气泡碰撞、黏附和脱附概率模型等方面梳理了颗粒-气泡相互作用过程的研究进展。中文综述方面,邢耀文等^[28]和王超等^[1]分别从微观角度、动力学和热力学的角度分析总结了颗粒-气泡黏附过程的研究进展及困境。卓启明等^[29]系统综述了颗粒-气泡间相对运动理论和试验研究进展。张志军等^[30]介绍了颗粒-气泡脱附试验方法的研究进展。李美等^[31]总结了基于高速摄影技术探究颗粒-气泡相互作用的研究进展。杨海昌等^[32]系统讨论了微纳米气泡在颗粒-气泡黏附过程的作用。由此可见,矿物表面粗糙化方法、粗糙度测量方法及粗糙度对颗粒-气泡相互作用过程的影响规律还未被系统地梳理。

为此,笔者首先介绍了矿物表面粗糙化修饰及测量方法,然后从浮选动力学、接触角、气液固三相接触线的形成和颗粒-气泡相互作用力 4 个方面系统地分析讨论了矿物表面粗糙度对颗粒-气泡相互作用过程的影响。随后笔者提出后续研究中矿物表面润湿状态应该首先被明确。因为即使是相同的矿物,表面润

湿状态不同, 研究结果也会有很大差异。这样才能更准确地理解粗糙度在颗粒-气泡相互作用过程的作用, 厘清现有研究结论不统一的本质。最后展望了粗糙度在浮选颗粒-气泡相互过程中的研究方向。

1 矿物表面粗糙化及测量方法

1.1 表面粗糙化修饰方法

粗糙度研究中最常见的表面粗糙化修饰方法有 2 种, 一种是对光滑平面进行磨抛处理, 另一种是通过破碎和磨矿获得表面凹凸不平的颗粒。不同的固体, 其表面粗糙化修饰及粗糙程度测量方法有较大差异。

砂纸打磨及抛磨机研磨是平板表面粗糙化最常用的修饰方法^[26, 33]。CHEN 等^[15]通过不同目数砂纸研磨煤板表面, 考察了粗糙度对接触角和诱导时间的影响。然而, 矿物表面抛光技术是一种相对粗放的表面粗糙化修饰方法, 在研磨过程中产生的微结构复杂、无规则, 难以用于表面微结构和纳米结构的研究。为此, 激光加工技术被用于精确制造微米甚至纳米级的单个微结构或具有一定周期性结构尺寸特征的微结构^[34-37]。此外, 单点金刚石切削技术 (SPTDT) 将钻石作为切削工具, 可进行纳米尺度微结构的精确加工^[38-39]。气相沉积方法包括物理和化学两大类, 前者是通过物理方法使镀膜材料气化, 从而在基底表面沉积形成具有特定性质的薄膜^[40], 后者是利用气态或蒸汽态的物质在气相或气固界面上发生反应生成固态沉积物的过程^[41]。

磨矿是颗粒表面粗糙化修饰最常用的方法, 主要通过改变研磨设备^[11, 42-47]、研磨介质^[23, 48]、干磨和湿磨条件^[16]等实现颗粒表观形貌的变化, 从而改变颗粒表面粗糙程度。此外, 喷砂预处理^[49]和超声波预处理^[50]也被用于修饰颗粒的表观形貌。然而, 在此过程中, 颗粒的形状往往也会发生改变。众所周知, 颗粒形状和粗糙度都会影响颗粒-气泡相互作用过程^[3, 51-53]。因此, 传统的方法难以将颗粒表面粗糙程度与颗粒形状的影响区分开来。

因此, 为了排除颗粒形状对研究结果产生的影响, 单独考察表面粗糙度对颗粒-气泡相互作用的影响, 学者们将超细研磨技术和酸蚀技术引入球形玻璃珠表面粗糙化修饰过程中。在超细研磨介质 (如碳化硅和氧化铝) 的研磨作用下, 颗粒的形状可以近似认为变化不大^[54]。图 1(a)、(b) 为超细研磨前后玻璃珠表面形貌图像。光滑的玻璃珠表面经过超细研磨介质作用后, 布满刮痕从而变得粗糙, 刮痕的大小与研磨时间、研磨介质的大小密切相关^[55]。DANG-VU 等^[56]首次采用氢氟酸对球形玻璃珠表面进行酸蚀, 酸蚀处

理后的玻璃珠表面可以明显观察到很多圆形凹坑 (图 1(d))。不同粗糙度的样品用于对比光滑和粗糙玻璃珠的润湿行为。在此基础上, GUVEN 等^[6]进一步对酸蚀前后的玻璃珠进行烷基化, 以获得疏水的粗糙颗粒, 探究了粗糙度对浮选效果的影响。

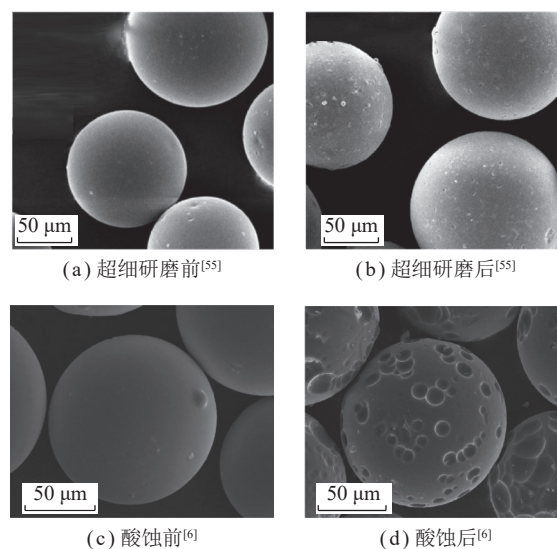


图 1 超细研磨和酸蚀处理前后的玻璃珠

Fig.1 Glass beads treated by ultrafine grinding and acid etching

超细研磨技术和酸蚀技术的出现为排除颗粒形状的影响, 单独分析粗糙度对颗粒-气泡相互作用过程的影响提供了保障。超细研磨技术可以实现高度控制的表面粗糙化。通过使用不同的研磨介质和溶剂, 可以实现对目标矿物表面粗糙度的高度控制, 形成不同等级的粗糙化表面。同时, 可获得高度均匀的粗糙表面, 确保整个矿物表面 (包括表面凹陷和突起) 粗糙高度的均匀性, 从而为表面润湿性的量化调控奠定基础。此外, 超细研磨可以在干态和湿态下操作, 更有利于实验过程的灵活性和对样品润湿状态的掌控, 便于大批量操作, 具有较好的工业应用前景。

超细研磨需要使用研磨介质对目标矿物表面进行处理, 所以需要目标矿物具有一定的硬度和稳定性, 以避免产生过多的破碎而起不到表面修饰的作用。

1.2 粗糙度测试方法

粗糙度可以通过等体积条件下实际表面与假想光滑表面的表面积比值来定量描述^[57]。通常, 扫描电镜 (SEM) 是一种常用的颗粒表面粗糙程度定性比较的方法^[16, 58]。为了进行颗粒表面粗糙度的定量表征, 学者通过引入颗粒等效直径, 得到了颗粒表面粗糙度计算公式^[49-50, 59]为

$$\Lambda_{\text{BET}} = \frac{\rho d_{\text{avg}} A_{\text{BET}}}{6} \quad (1)$$

其中, Δ_{BET} 为表面粗糙指数; ρ 为矿物密度; d_{avg} 为颗粒的平均粒度 (如索特直径); A_{BET} 为 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 测试法得到的比表面积。这种方法常用于微米尺度的粗糙度测试。BET 测试方法中对颗粒群比表面积和等效直径的测试相较于 SEM 照片中有限颗粒的取样更具有代表性。BET 法对于实心矿物颗粒比表面积测试结果的可靠性较差, 这主要与 BET 测试方法的有效测试范围下限较高有关。文献[18, 50, 60]和笔者测量的颗粒比表面积大小也都在 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右 (表 1)。国标 GB/T 19587—2017《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》指出, 对于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右或者更小的低比表面积的样品, 使用氮气测量时仪器的灵敏度不够, 因此建议在液氮温度下用氩作吸附气体来测定比表面积。此外, 需要指出的是, 比表面积是以氮气吸附 BET 法得到的数据为基准进行计算得到的。氮气在颗粒表面的吸附行为, 除了与颗粒表面粗糙程度有关, 还应考虑颗粒表面的疏水性、粒度的影响。因此, BET 测试方法对矿物颗粒表面粗糙度量化的实用性需要进一步论证。

表 1 超细研磨后玻璃珠的比表面积

Table 1 Specific surface area of glass beads treated by ultrafine grinding

$D_{50}/\mu\text{m}$	BET比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	第1次	第2次
*	1.935	0.708
39.55	0.656	2.002
16.69	2.525	0.123
2.72	0.801	0.203
1.52	0.214	0.161

注: D_{50} 为研磨介质颗粒的平均直径; * 为未经超细研磨预处理的平滑玻璃珠。

对于非常平坦的表面 (平板), 光学显微镜、SEM 和 AFM 可分别从微米级、亚微米级和纳米级层面进行表面粗糙程度的定性分析[37, 61-62]。KRASOWSKA 和 MALYSA[62]通过光学显微镜测量了不同目数砂纸打磨后的特氟龙板表面凹坑的大小 ($1 \sim 100 \mu\text{m}$)。对于纳米尺度的粗糙表面, 借助探针在粗糙表面的敲击, 可以通过探针在 Z -方向波动的均方根 (Δ_{RMS}) 进行粗糙度[45]的量化计算:

$$\Delta_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{\text{avg}})^2}{N}} \quad (2)$$

其中, Z_i 为当前测试位置处的 Z ; Z_{avg} 为 AFM 测试区域中表面形貌在 Z 方向高度的平均值; N 为测试区域的

测量点数量。 Δ_{RMS} 是基于 AFM 敲击模式下获得的测试区域的表面形貌高度特征进行计算的。此外, Surtronic 3+测试仪可用于平板上粗糙度的测试[14], 类似的商业化设备还有日本三丰 Mitutoyo 表面粗糙度仪[15, 27, 63]。

光学显微镜、SEM、AFM 等成像方法是常见的粗糙度测试手段。然而, 成像方法往往只能对有限二维区域 (适合于平板) 的形貌特征进行识别, 难以全面反映颗粒在宏观三维层面的粗糙度。基于气体吸附技术的 BET 测试方法难以有效测量矿物颗粒较小的比表面积, 导致其粗糙度测试的适用性不佳。一些比表面积相对较大的矿物 (如煤) 会在 BET 测试抽真空过程中会析出一部分气体有机物而污染测试设备。反气相色谱表面能分析仪 (IGC-SEA) 是用来研究颗粒和纤维材料的表面和体积性质的气相技术, 其可以通过表面能分布特性的测试反应矿物/材料表面的非均质特性, 这种非均质特性与矿物表面亲疏水性、粗糙结构各向异性等直接相关[64-65]。因此, IGC-SEA 可能会为解决矿物颗粒表面粗糙度测量方面的难题提供一个思路。

2 粗糙度对颗粒-气泡相互作用过程的影响

为了有效地考察粗糙度在颗粒-气泡相互作用过程的作用, 笔者主要对平板和球形玻璃珠等规则材料上进行的相关研究进行梳理。

2.1 浮选动力学

浮选适用于处理细粒和微细粒物料。浮选过程伴随气泡的产生—矿化气泡的形成—气泡的破碎—新气泡的形成—矿化气泡的上浮。颗粒捕集效率与气泡—颗粒碰撞概率、黏附概率和脱附概率直接相关[66]。颗粒捕集效率、气泡表面通量决定了浮选速度常数[67-68]:

$$K = \frac{S_b P_{\text{col}}}{4} = \frac{6J_g}{d_b} \quad (3)$$

式中, K 为浮选速度常数 (一级经典动力学模型是最常用的求解模型[69]); S_b 为浮选槽中单位时间单位面积上升气泡的表面积; P_{col} 为颗粒-气泡捕集效率, 与颗粒性质 (大小、表面性质)、气泡性质 (大小、表面性质) 和流体环境有关 (通过气泡雷诺数 Re_b 进行表征)[70-71]; J_g 为表观气速 (气体流量除以柱体的截面积); d_b 为气泡直径。

HASSAS 等[17]发现随着酸蚀时间的增加, 亲水玻璃珠的产率 (捕收剂: 十六烷基三甲基溴化铵) 先增加后降低 (最佳的酸蚀时间 120 s)。一定时间的酸蚀处

理可以让玻璃珠表面变得粗糙 (图 2(a)~(c)), 粗糙表面提供的尖锐的边和角是捕收剂吸附的活性位点。然而, 过长的酸蚀处理会导致尖锐的边和角消失 (图 2(d)~(f)), 从而捕收剂的吸附能力变差, 导致浮选产率下降^[47]。类似的结论也在油酸钠浮选分离磷灰石和白云石的研究中得到验证^[5]。GUVEN 等^[6]研究了粗糙度对烷基化球形玻璃珠浮选速度常数的影响, 发现酸蚀和超细研磨后玻璃珠浮选速度常数从 0.9 min^{-1} (光滑玻璃珠) 提高至 2.0 min^{-1} 左右。对于天然疏水 (或者烷基化处理) 矿物, 粗糙度提高浮选效果的原因可能与粗糙疏水表面形成的气体空腔有关^[7]。此外, KOSIOR 等^[24]发现无论表面粗糙度如何, 起泡剂用量高于一个临界值后浮选速率常数开始变小。

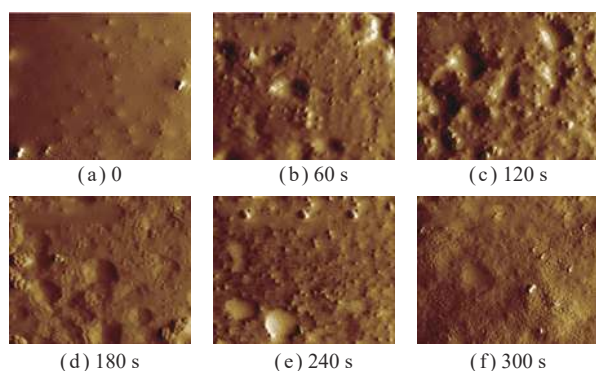


图 2 不同酸蚀时间下球形玻璃珠表面 AFM 表现形貌
(扫描面积: $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)^[17]

Fig.2 Selected AFM surface topography ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ area) of etched spherical particles vs. different etching times^[17]

矿物表面粗糙度影响浮选速率的原因主要与矿物表面与气泡之间的接触面积和颗粒在气泡表面上的附着行为有关。当矿物表面较为粗糙时, 凸起的微结构可以加速液膜的破裂, 矿物颗粒可以更快地在气泡表面上附着, 并且与气泡的接触面积较大, 从而提高了浮选速率。

2.2 接触角

固体表面的润湿性通常通过接触角来表征。粗糙度尺度定义为表面形貌中微小起伏的尺度范围或表面微结构的大小。一般粗糙度尺度可以在纳米到微米范围内变化。通常可以用粗糙度 R_a (单个取样长度内轮廓偏距绝对值的算术平均值) 表示, R_a 可以使用粗糙度仪或表面形貌分析仪进行测量。粗糙度尺度, 从微米到纳米级别, 对固体表面润湿性的影响也是研究人员关注的焦点之一。一些接触角试验结果^[20, 72-73]发现纳米尺度的表面粗糙化修饰 (粗糙度 $< 0.1 \mu\text{m}$) 不会影响天然疏水聚合物 (如特氟龙板、聚苯乙烯板) 基板的润湿性。然而, VEERAMASUN-

EI 和 MILLER^[74-75]的研究结果表明当表面粗糙度从 6 nm 增加到 13 nm 时, 特氟龙板的接触角增加。对于微米尺度的粗糙度, 学者们^[7, 76]发现随着表面粗糙度的增加 ($1 \sim 100 \mu\text{m}$), 特氟龙 (Teflon) 平板的前进和后退接触角呈现增大趋势 (图 3)。总体而言, 相较于光滑表面, 纳米和微米尺度的粗糙表面可以认为有利于疏水平面接触角的增加。

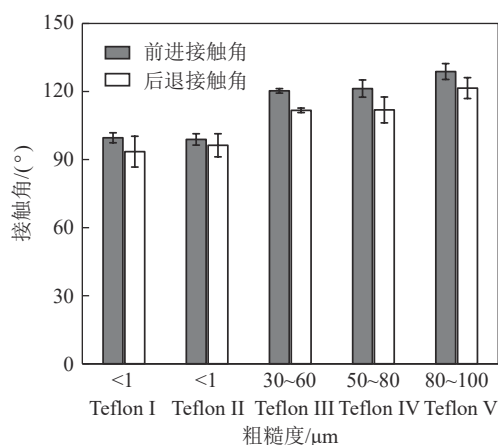


图 3 不同粗糙度的特氟龙板表面的前进和后退接触角
(数据来源: 文献^[7])

Fig.3 Advancing and receding contact angles on Teflon surfaces of different roughness (Data source: Reference [7])

粗糙度尺度对接触角影响的研究结论并不一致, 主要原因可能包括以下 2 个方面: ① 粗糙度表征的局限性: 真实表面形貌通常通过成像来测量, 因此平均粗糙度受分辨率和扫描尺寸的影响。目前还没有方法可以准确获得显微粗糙表面的真实表面。因此, 颗粒真实粗糙度无法通过试验获取, 因为它需要探测无限数量的点 (即连续的地形)。对固体表面的表征, 包括亚微米级的粗糙特征, 是明晰固体表面粗糙度与气泡/液滴扩展效应相关性的必要条件。此外, 不同研究中使用不同的仪器系统, 测量仪器的差异可能会引入错误信息。② 获得真实的表现接触角: 对于 2D 或轴对称系统粗糙体的大小和形状, 杨氏方程和试验测得的接触角之间存在唯一的对应关系。然而, 对于没有特殊对称性 (即非均匀粗糙度) 的 3D 系统, 三相接触线处于不同状态, 局部微观接触角沿接触线变化, 因此接触角可以有很多值^[77]。这也导致了 Wenzel 方程的一个根本缺陷, 因为它意味着在确定粗糙度下, 在固体表面上存在单一的表现接触角。

固体表面天然的疏水程度也是影响粗糙度作用效果的一个重要因素。BUSSCHER 等^[20]发现当聚合物板光滑表面的接触角介于 $60^\circ \sim 84^\circ$ 时, 表面粗糙化处理并不会影响聚合物的接触角。JOHNSON 和

DETTRE 的研究表明水在天然疏水的石蜡表面上的前进接触角随着表面粗糙度的增加而增加^[78]。然而, CHEN 等^[15]发现煤块表面 (天然煤表面接触角 $< 60^\circ$) 的静态接触角随着表面粗糙程度的增加而逐渐降低 (图 4), 他们提出煤表面的润湿状态属于 Wenzel 模式, 粗糙煤表面凹槽更容易被水润湿填充, 这不利于气泡-颗粒的附着及三相接触线的铺展。然而, WANG 等^[10]发现当低阶煤样品的表面粗糙度增加时, 气泡在煤表面润湿周边的直径变小, 三相接触线的膨胀更快, 气泡和粗糙的表面之间的液膜很容易破裂, 并迅速形成三相接触线, 有利于低阶煤颗粒在气泡表面的黏附。在发现减压处理可以促进粗糙无烟煤表面与气泡黏附的基础上, XING 等^[27]提出煤表面的润湿状态更接近于 Wenzel 和 Cassie 模式的结合状态。气泡在非均质的煤表面和均质的聚合物表面的铺展过程是不同的, 天然的煤表面由于非均匀物理化学结构而产生的钉扎效应以及气体融合效应, 使得其三相接触线运动规律和气液界面形态演变与均质固体相差较大^[79-81]。

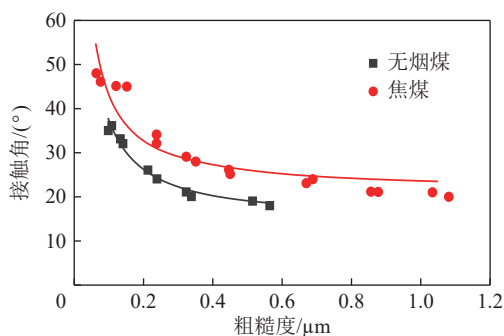


图 4 焦煤和无烟煤接触角与粗糙度的关系^[15]

Fig.4 Contact angle of bubble on coking coal and anthracite coal surfaces with various roughness^[15]

Wenzel 和 Cassie-Baxter 是 2 种描述液滴在固体表面润湿状态的模型。Wenzel 模型指的是, 液滴完全进入固体表面的微观凹凸结构中而展开, 形成一个与固体表面紧密接触的复合界面。Cassie-Baxter 模型指的是, 液滴只部分进入固体表面微观结构间隙而展开, 且在展开过程中空气膜被包含在液滴底部和固体表面间, 形成了一个双重复合界面。通常情况下, 实际的界面状态介于 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型之间, 并可以通过 2 种模型的组合来描述。液滴在复杂表面上的润湿行为受到很多因素的影响, 例如表面化学性质、表面能、表面粗糙度等。

通过上述的分析可以发现目前的研究中主要是通过最终的试验结果来推测矿物表面所处的润湿状态, 并根据润湿状态来进一步解释试验发现, 这可能是导致研究结论不统一的一个重要原因。目前的研

究只考虑了不同表面粗糙度对矿物表面的润湿性和可浮性的影响, 但都没有明确试验时样品所处的表面润湿状态。润湿状态的变化将对接触角、接触面积和黏附强度产生重大影响。即使 2 个表面粗糙度相同的类似样品具有不同的表面润湿状态, 测得的接触角也会有明显不同。关于表面润湿状态对矿物-气泡相互作用过程影响的研究还十分缺乏。因此, 笔者认为在分析粗糙度对表面接触角的影响时, 明确样品表面所处的润湿状态是非常重要的。

相较于天然疏水的煤炭和石蜡, 矿物浮选中大量的矿物需经浮选捕收剂疏水化作用后才能与浮选气泡完成矿化从而进入泡沫产品成为精矿。WANG 和 ZHANG^[5]发现油酸钠 (NaOL) 处理后的方解石表面迅速从亲水状态变为疏水状态。当 NaOL 浓度较低时, 方解石的接触角随着粗糙度的增加而增加。随着 NaOL 浓度进一步增加, 方解石的接触角随着粗糙度的增加而再次减小。方解石表面润湿性 (接触角) 的这种突然变化可能是由于提高浓度超过了 NaOL 的临界胶束浓度 (CMC), 使得 NaOL 在方解石表面经历了由单层吸附到多层吸附或胶束吸附的过渡。因此, 对于天然亲水性的矿物, 可以通过表面疏水改性 with 粗糙化相结合的方式, 进一步提高其表面的疏水性。

复杂系统的简单化对待是目前粗糙度对矿物表面润湿性影响研究结论不统一的重要原因。矿物表面大多数情况下不光滑, 表面上分布着各种微结构。矿物表面上的结构常常是不规则分布的, 并且在大多数情况下, 有多种微结构共存, 因此得出的实验结论可能是多种微结构协同作用下的结果。此外, 实际的矿物表面微观结构、表面异质性和各向异性将导致更复杂的润湿过程^[65]。固体表面形貌对接触角的影响不能简单地通过单一的粗糙度参数来预测。例如, 具有相同粗糙度的平行沟槽结构和凹坑结构样品将展现完全不同的润湿行为^[77]。目前的研究状况是, 在没有得到单个微结构类型对润湿性影响的明确结论的情况下, 大多数研究已经关注于粗糙结构对复杂的实际矿物表面润湿性的影响, 并仅使用单一的粗糙度参数来描述形态特征。没有足够理论支撑下的科学跃迁导致了当前令人困惑的结论。

2.3 气液固三相接触线的形成

气泡首次与固体表面碰撞接触到形成气液固三相接触 (黏附) 所需时间 (t_{TPC}), 是气泡与固体表面碰撞-反弹所需时间 (t_c) 和气泡与固体表面液膜排液所需时间 (t_b) 之和^[82]。气液固三相接触形成的必要条件是气泡与矿物之间液膜的破裂, 液膜的稳定性对气液固三相接触的形成至关重要, 气泡与矿物间液膜越

稳定, t_D 越长, t_{TPC} 也越长^[83]。

KRASOWSKA 等^[7, 62]发现粗糙的特氟龙板可以显著降低固体表面与气泡之间形成三相接触所需时间 (t_{TPC})。SZCZERKOWSKA 等^[84]和 KOSIOR 等^[24]也分别在粗糙特氟龙和聚苯乙烯板表面与气泡之间相互作用过程中发现了类似结果。粗糙表面存在的尖锐边缘 (柱状物), 有利于固体表面液膜的破裂和气泡的铺展, 同时更粗糙的表面存在更大的气体空腔, 这些因素共同作用下导致更短的气液固三相接触线形成时间^[8]。这种润湿状态属于 Cassie-Baxter 模式, 即液滴没有填满粗糙表面上的微结构 (凹槽、孔隙、凸起等), 微结构中存在截留的空气。

此外, SZCZERKOWSKA 等^[84]发现起泡剂的存在可以降低天然疏水的聚苯乙烯板与气泡之间三相接触形成所需的时间 (t_{TPC})。然而, 过高的起泡剂浓度反而会提高 t_{TPC} ^[84]。

在纯水或低浓度表面活性剂的情况下, 微纳米气泡与碰撞气泡之间形成的液膜是不稳定的, 会很快破裂, 有利于 TPC 的形成。因为气泡和附着在固体表面的亚微观气泡的气液界面是完全可移动的。气泡和聚苯乙烯板之间的液膜在过量起泡剂分子吸附作用下变得过于稳定, 由于马兰戈尼效应, 气液界面的移动性大大降低, 增大了 t_D , 导致 t_{TPC} 也相应增大。

2.4 颗粒-气泡相互作用力

表面疏水的矿粒在与气泡碰撞后可形成稳定的三相接触周边, 使得矿粒稳定的黏附在气泡表面并被携带上升成为精矿产品。脉石等表面亲水的矿物颗粒与气泡碰撞时无法发生黏附, 随矿浆从浮选槽底部作为尾矿产品排出。疏水性颗粒与气泡碰撞后附着

于气泡的必要条件是其动能足以克服颗粒与气泡之间的“能垒”, 使水化膜薄化形成稳定的气液固三相接触线^[28]。

颗粒-气泡相互作用力主要包括范德华力 E_{vdw} 、双电层作用力 E_{EDL} 和疏水作用力 E_H 。DRELICH 等^[85-87]将粗糙颗粒假想为带有纳米凸起体的球体 (图 5, 其中, R 为颗粒的半径; h 为颗粒与气液界面 (气泡) 的距离), 提出了粗糙颗粒-气泡之间相互作用力的计算方法。凸起体结构参数包括凸起体高度 ε_s 、数量 n 和覆盖度 θ , 其关系为

$$n = \frac{\theta}{2\pi(R + \varepsilon_s)\varepsilon_s} \quad (4)$$

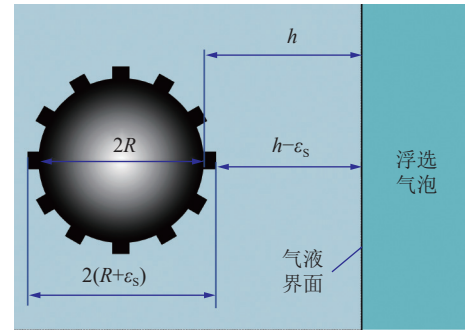


图 5 粗糙颗粒与刚性浮选气泡表面的相互作用示意 (文献^[85])

Fig.5 A schematic of a rough particle interacting with the non-deformable surface of a gas bubble (modified from Reference ^[85])

基于此, 将气泡假想为一个刚性平面, 则粗糙颗粒-气泡范德华力 $E_{vdw-RPS}$ 、双电层作用力 $E_{EDL-RPS}$ 和疏水作用力 E_{H-RPS} 计算公式^[88]分别为

$$E_{vdw-RPS} = 2\pi RA \left(\frac{-2.45\lambda}{120\pi^2 h^2} + \frac{2.17\lambda^2}{720\pi^3 h^3} - \frac{0.59\lambda^3}{3\ 360\pi^4 h^4} \right) + n\pi \left(\frac{2.45\lambda AR}{30\pi} \right) \left[\frac{\varepsilon_s^2}{2h^2} + \ln \left(\frac{h}{h - \varepsilon_s} \right) - \frac{\varepsilon_s}{h - \varepsilon_s} \right] - n\pi \left(\frac{2.17\lambda^2 AR}{360\pi^2} \right) \left[\varepsilon_s^2 \left(\frac{1}{h^3} - \frac{1}{(h - \varepsilon_s)^3} \right) - \frac{1}{h} + \frac{1}{h - \varepsilon_s} - \frac{\varepsilon_s}{(h - \varepsilon_s)^2} + \frac{\varepsilon_s^2}{(h - \varepsilon_s)^3} \right] + n\pi \left(\frac{0.59\lambda^3 AR}{840\pi^3} \right) \times \left[\varepsilon_s^2 \left(\frac{1}{2h^4} - \frac{1}{2(h - \varepsilon_s)^4} \right) - \frac{1}{6h^2} + \frac{1}{6(h - \varepsilon_s)^2} - \frac{\varepsilon_s}{3(h - \varepsilon_s)^3} + \frac{\varepsilon_s^2}{2(h - \varepsilon_s)^4} \right] \quad (5)$$

$$E_{EDL-RPS} = 16R(4\pi\varepsilon\varepsilon_0) \left(\frac{\kappa T}{e} \right)^2 \tan h \left(\frac{e\varphi_1}{4\kappa T} \right) \tan h \left(\frac{e\varphi_2}{4\kappa T} \right) (1 - n\pi\varepsilon_s^2) e^{-\kappa h} + \frac{8n\pi\varepsilon_s}{\kappa} R(4\pi\varepsilon\varepsilon_0) \left(\frac{\kappa T}{e} \right)^2 \tan h \left(\frac{e\varphi_1}{4\kappa T} \right) \gamma_3 e^{-\kappa(h - \varepsilon_s)} \quad (6)$$

$$E_{H-RPS} = -4\pi R\gamma_{hw}H_y D_H (1 - \theta) \exp \left(\frac{-h}{D_H} \right) - 8\pi Rn\gamma_{hw}\varepsilon_s D_H^2 \exp \left(\frac{-h + \varepsilon_s}{D_H} \right) \quad (7)$$

式中, A 为哈马克 (Hamaker) 常数, J ; λ 为范德华相互作用的特征波长, m ; κ 为 Boltzmann 常数, 取 $1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg}/(\text{s}^2 \cdot \text{K})$; e 为电子电荷, 取 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$; T 为温度, 取 298 K ; ε_0 为真空介电常数, 取 $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J} \cdot \text{m})$; ε 为体介电常数; φ_1 和 φ_2 分别为气泡、颗粒

表面电势, V ; γ_3 为颗粒表面凸起体的有效表面电势, V ; D_H 为疏水作用的德拜长度 (decay length), m ; H_y 为 hydra 参数, 疏水颗粒取 1; γ_{hw} 为疏水表面与水的界面张力, J/m^2 。

在此基础上, GUVEN 等^[6]基于 EDVLO 理论对粗

糙玻璃珠与气泡之间的相互作用力进行了计算(图6)。随着纳米凸起体高度的增加,颗粒-气泡之间的“能垒”显著降低,这与粗糙化的疏水玻璃珠浮选效果更好也是相一致的。“能垒”的降低意味着颗粒-气泡黏附过程更容易发生,这与粗糙表面具有更短的 t_{TPC} 是相一致的。

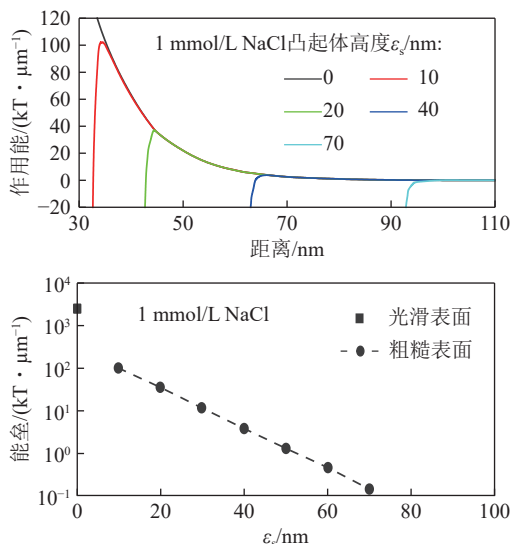


图6 凸起体高度对颗粒-气泡 EDLVO 作用力的影响^[6]

Fig.6 Effect of asperity height values on EDLVO total energy for the particle-bubble interaction^[6]

此外,表征表面粗糙度的几何模型还包括半球形、锥形、分形表面和正弦粗糙度波等^[89]。FRITZSCHE 和 PEUKER^[90]将正态分布的粗糙度半径用于计算粗糙表面间的范德华作用力和疏水作用力。传统的粗糙度几何模型表征方法通常需要人为定义的系数,更适合经过研磨或者其他精密加工方法制备的规则表面。实际表面的粗糙度一般是通过 AFM 测试获得^[37]。因此,人为定义的几何模型通常难以反应真实表面的粗糙状态。为此,ZHAO 和 LI^[91]通过将黏附力与粒子在表面上的正常位置直接关联来计算范德华力。表面位置较深的颗粒对应较大的范德华力,这种新方法计算得到的作用力与 AFM 测试得到的黏附力大小具有较高的一致性。在水中粗糙颗粒间的相互作用力受到润湿性和粗糙度的共同影响。DITSCHERLEIN 等^[61]使用胶体探针光谱法对粗糙样品间进行黏附力测量,发现对于亲水表面,较高的粗糙度导致较小的黏附力,而对于疏水表面则相反,这是由于位于 1 个或 2 个粗糙样品表面上的纳米气泡的毛细桥接及其导致的毛细相互作用。

粗糙表面与气泡之间作用力的研究主要分为测量和理论计算两方面。AFM 测试过程中需要重点关注固体表面粗糙微结构体诱导的纳米气泡桥接效应,

明确粗糙微结构体与纳米桥接作用力之间的构-效关系。作用力的理论计算需要解决的问题主要是粗糙表面的几何模型的建立和粗糙度在固体表面的分布函数的选取。

3 结论与展望

3.1 结 论

(1) 矿物颗粒表面粗糙化修饰技术。颗粒表面粗糙度是影响颗粒-气泡相互作用过程的一个非常重要因素。然而,粗糙度的作用通常体现在微纳尺度,容易被颗粒形状、大小、密度等因素掩盖而被忽视。为明确粗糙度在颗粒-气泡碰撞、黏附和脱附过程中的作用,必要条件是选择合适的表面粗糙化修饰技术和量化测试方法。超细研磨和酸蚀处理可以在保证颗粒形状不变的前提下获取具有不同粗糙度的颗粒。具有异质性和各向异性特点矿物颗粒表面粗糙度的量化测试方法的可靠性仍不尽如人意。IGC-SEA 技术以表面能分布特征为核心,是一种可行的颗粒粗糙度量化方法。

(2) 表面粗糙化提高浮选效果机理总结。大多数研究发现粗糙表面可以促进疏水颗粒-气泡黏附行为的发生,提高矿物浮选速度常数。表面粗糙度对浮选过程的有利影响是多种效应相互作用的结果。这里笔者对这些有利因素进行了总结,称之为粗糙度有利原则:

① 粗糙化通过增加接触角使疏水性表面更加疏水性。在自然界中,疏水性的矿物很少,主要是由于表面氧化和风化。因此,在实际的矿物浮选实践中,需要添加捕收剂吸附在矿物表面,从而使矿物表面变得疏水。在这种情况下,表面粗糙度的增加有利于捕收剂的吸附,将使矿物的接触角增大,可浮性提高。

② 对于天然疏水表面,粗糙表面凹槽中截留的气体(气核)和尖锐凸起,有利于强化颗粒-气泡间液膜排液和破裂过程,促进颗粒-气泡黏附。

③ 粗糙表面存在的尖锐凸起可以成为捕收剂药剂分子吸附的活性位点,有利于提高矿物表面的疏水化程度,促进矿物颗粒与气泡的黏附。

④ 正如 3.4 节中所讨论的那样,颗粒表面的微结构减少了颗粒-气泡粘附过程中的能量障碍。

⑤ 表面粗糙度越高,颗粒与气泡分离所需的脱离力就越大,从而提高浮选回收率。

⑥ 被困于划痕中的微纳米气泡增加了固体的接触角和粘附力,有利于细小颗粒搭桥形成聚合体。微纳米气泡可以优先附着在疏水固体颗粒的表面,形成一个去湿区,这不仅可以提高浮选回收率,还可以提

高其选择性。

(3) 矿物表面粗糙度对润湿性影响的研究困境。当前关于粗糙度对接触角、颗粒-气泡相互作用影响的研究结论并不一致, 主要原因包括以下方面: 首先是粗糙度表征的局限性, 实际表面形貌通常通过成像来测量, 因此平均粗糙度受分辨率和扫描尺寸的影响。缺少准确获得显微粗糙表面的表征方法, 导致颗粒真实粗糙度无法通过试验获取。其次是获得真实的表观接触角困难, 对于没有特殊对称性的 3D 系统, 三相接触线处于不同状态, 局部微观接触角沿接触线变化。另外, 目前表面润湿状态对矿物-气泡相互作用过程影响的研究还十分缺乏, 而实际样品表面所处的不同润湿状态将对接触角、接触面积和粘附强度产生重大影响。此外, 矿物表面结构复杂, 微观结构、表面异质性和各向异性都会影响润湿过程, 在没有得到单个微结构类型对润湿性影响的明确结论的情况下, 目前大多数研究已经关注于粗糙结构对实际矿物表面润湿性的影响, 仅使用单一的粗糙度参数并不能完全描述其形态特征。因此, 为了解决这些问题, 需要明确样品表面所处的润湿状态, 进而对实际的矿物表面微观结构、表面异质性和各向异性进行详细分析, 以寻求更为准确的润湿过程的描述方法, 同时有效整合各种研究方法之间的差异和联系, 以期发现具有普遍适用性的矿物表面润湿性影响机制。

3.2 展 望

(1) 捕收剂疏水化过程中矿物粗糙表面的润湿状态。若亲水和疏水粗糙表面润湿模式分别是理想的 Wenzel 和 Cassie 状态, 则可以大致认为粗糙化可以让亲水表面更亲水、疏水表面更疏水。然而, 实际矿物表面物理化学性质复杂, 例如煤表面可能含有各种嵌布粒度非常细的脉石矿物以及非规则的粗糙结构, 其表面润湿过程也相应的非常复杂, 2 种理想的润湿模型并不能代表疏水性煤表面的润湿状态, 它更应该是 Wenzel 和 Cassie 的复合状态。

同时, 天然矿物大多数是亲水的, 捕收剂是提高矿物疏水性和可浮性的必要手段。捕收剂在完成矿物表面疏水化的过程中, 探究粗糙表面的润湿状态非常重要, 因为不同润湿状态下颗粒-气泡的相互作用过程相差迥异。如果只从单一的粗糙度变化的角度分析结果而忽略润湿状态的影响, 那么最终的结论可能具有误导性。

(2) 粗糙度尺度效应与表面的非均质性耦合作用下的表面润湿机制。目前, 粗糙表面润湿过程中粗糙度尺度效应的相关研究还鲜有系统报道。不同材质固体表面粗糙度尺度对润湿性的影响机制, 这一问题

仍然悬而未决。此外, 实际矿物表面的疏水和亲水分分布是不均匀的, 这意味着实际矿物表面大多是非均质^[27, 65, 80]。因此, 粗糙度尺度和矿物表面非均质性耦合条件下粗糙表面润湿行为尚待进一步明晰。

(3) 微纳气核在粗糙颗粒-气泡相互作用过程中的作用。粗糙表面可以理解为分布在光滑表面的一系列微结构。纳米尺度的粗糙度可在疏水表面的微结构中截留一部分气体, 这有利于增强颗粒和气泡之间的吸引力, 这就是已经在颗粒-气泡黏附过程中被广泛报道的“纳米气泡架桥”作用^[32, 92]。相较于纳米的微结构, 微米尺度微结构是否也会截留一部分气体而形成气垫层仍是一个需要系统研究的问题。这些微结构是否充满水或气体取决于气液界面张力、粗糙度结构尺寸(凹槽尺寸、间距、深度等)、表面的疏水性以及晶体横截面在粗糙表面上的位置等^[77]。

参考文献(References):

- [1] 王超, 孙春宝, 寇珏. 浮选过程中颗粒-气泡黏附作用机理及研究进展[J]. 工程科学学报, 2018, 40(12): 1423-1433.
WANG Chao, SUN Chunbao, KOU Jue. Mechanism and research progress of the bubble-particle attachment in flotation[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(12): 1423-1433.
- [2] NAJAFI A S, XU Z, MASLIYAH J. Measurement of sliding velocity and induction time of a single micro-bubble under an inclined collector surface[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008, 86(6): 1001-1010.
- [3] AHMED M M. Effect of comminution on particle shape and surface roughness and their relation to flotation process[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 94(3-4): 180-191.
- [4] BILAL M, PARK I, HORNN V, et al. The challenges and prospects of recovering fine copper sulfides from tailings using different flotation techniques: A Review[J]. Minerals, 2022, 12(5): 586.
- [5] WANG X, ZHANG Q. Insight into the influence of surface roughness on the wettability of apatite and dolomite[J]. Minerals, 2020, 10(2): 114.
- [6] GUVEN O, CELIK M S, DRELICH J W. Flotation of methylated roughened glass particles and analysis of particle-bubble energy barrier[J]. Minerals Engineering, 2015, 79: 125-132.
- [7] KRASOWSKA M, TERPILOWSKI K, CHIBOWSKI E, et al. Apparent contact angles and time of the three phase contact formation by the bubble colliding with teflon surfaces of different roughness[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2006, 40: 293-306.
- [8] KRASOWSKA M, ZAWALA J, MALYSA K. Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 147: 155-169.
- [9] LI Z, RAO F, CORONA-ARROYO M A, et al. Comminution effect on surface roughness and flotation behavior of malachite particles[J]. Minerals Engineering, 2019, 132: 1-7.
- [10] WANG S, GUO J, TANG L, et al. Effect of surface roughness of

- Chinese sub-bituminous coal on the kinetics of three-phase contact formation[J]. *Fuel*, 2018, 216: 531–537.
- [11] YEKELER M, ULUSOY U, HIÇYILMAZ C. Effect of particle shape and roughness of talc mineral ground by different mills on the wettability and floatability[J]. *Powder Technology*, 2004, 140(1): 68–78.
- [12] ULUSOY U, YEKELER M. Variation of critical surface tension for wetting of minerals with roughness determined by Surtronic 3+ instrument[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74(1): 61–69.
- [13] ULUSOY U, YEKELER M. Flotability of barite particles with different shape and roughness[J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2007, 14(6): 616–625.
- [14] ULUSOY U, YEKELER M. Correlation of the surface roughness of some industrial minerals with their wettability parameters[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2005, 44(5): 555–563.
- [15] CHEN Y, XIA W, XIE G. Contact angle and induction time of air bubble on flat coal surface of different roughness[J]. *Fuel*, 2018, 222: 35–41.
- [16] BU X, CHEN Y, MA G, 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.
- [17] 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.
- [18] VERRELLI D I, BRUCKARD W J, KOH P T L, et al. Particle shape effects in flotation. part 1: Microscale experimental observations[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 58(4): 80–89.
- [19] VERRELLI D I, KOH P T L, NGUYEN A V. Particle-bubble interaction and attachment in flotation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(23): 5910–5921.
- [20] BUSSCHER H J, VAN PELT A W J, DE BOER P, et al. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids[J]. *Colloids and Surfaces*, 1984, 9(4): 319–331.
- [21] WANG X, ZHANG Q. Role of surface roughness in the wettability, surface energy and flotation kinetics of calcite[J]. *Powder Technology*, 2020, 371: 55–63.
- [22] ZHANG X, HAN Y, KAWATRA S K. Effects of grinding media on grinding products and flotation performance of sulfide ores[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2021, 42(3): 172–183.
- [23] ZHANG X, QIN Y, HAN Y, et al. A potential ceramic ball grinding medium for optimizing flotation separation of chalcopyrite and pyrite[J]. *Powder Technology*, 2021, 392: 167–178.
- [24] KOSIOR D, KOWALCZUK P, ZAWALA J. Surface roughness in bubble attachment and flotation of highly hydrophobic solids in presence of frother – experiment and simulations[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, 54: 63–72.
- [25] 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[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(7): 2586–2595.
- [26] XING Y, ZHANG Y, DING S, et al. Effect of surface roughness on the detachment between bubble and glass beads with different contact angles[J]. *Powder Technology*, 2020, 361: 812–816.
- [27] XING Y, ZHANG Y, LIU M, et al. Improving the floatability of coal with varying surface roughness through hypobaric treatment[J]. *Powder Technology*, 2019, 345: 643–648.
- [28] 邢耀文, 桂夏辉, 曹亦俊, 等. 颗粒气泡黏附科学——宏观尺度下颗粒气泡黏附研究进展及困境[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(2): 582–587.
- XING Yaowen, GUI Xiahui, CAO Yijun, et al. Bubble-particle attachment science: Advances and dilemma in bubble-particle attachment on a macroscopic scale[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(2): 582–587.
- [29] 卓启明, 刘文礼, 徐宏祥, 等. 浮选中颗粒-气泡间相对运动研究进展[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(9): 2867–2877.
- ZHUO Qiming, LIU Wenli, XU Hongxiang, et al. Research progress of relative motion between particles and bubbles in froth flotation[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(9): 2867–2877.
- [30] 张志军, 赵治府, 赵亮, 等. 颗粒与气泡脱附的研究进展[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(S1): 423–431.
- ZHANG Zhijun, ZHAO Zhifu, ZHAO Liang, et al. Research progress of particle and bubble desorption[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S1): 423–431.
- [31] 李美, 蒋昊, 刘志龙, 等. 浮选颗粒与气泡间动态作用过程研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(6): 1796–1809.
- LI Mei, JIANG Hao, LIU Zhilong, et al. Research progress of dynamic interaction process between flotation particles and bubbles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(6): 1796–1809.
- [32] 杨海昌, 郭涵, 邢耀文, 等. 固-液界面纳米气泡稳定性及其强化浮选黏附机制研究进展[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(6): 2455–2471.
- YANG Haichang, GUO Han, XING Yaowen, et al. Advances in stability of nano-bubble on solid-liquid interface and mechanism for enhancing flotation adhesion[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(6): 2455–2471.
- [33] 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 Min, ZHANG Youfei, GUO Fangyu, et al. Effect of surface roughness on floatability of coal slime[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(10): 253–258.
- [34] SUN Y, JIANG Y, CHOI C, et al. The most stable state of a droplet on anisotropic patterns: support for a missing link[J]. *Surface Innovations*, 2018, 6(3): 133–140.
- [35] SUN Y, JIANG Y, CHOI C, et al. Direct measurements of adhesion forces of water droplets on smooth and patterned polymers[J]. *Surface Innovations*, 2018, 6(1-2): 93–105.
- [36] JIANG Y, SUN Y, DRELICH J W, et al. Spontaneous spreading of a droplet: The role of solid continuity and advancing contact angle[J]. *Langmuir*, 2018, 34(17): 4945–4951.
- [37] SANSÃO B M B, CROSS W M, ROMKES A, et al. Influence of substrate roughness on particle adhesion and concentration[J]. *Min-*

- ing, *Metallurgy & Exploration*, 2022, 39(1): 3–12.
- [38] 郭晓光, 王晓丽, 康仁科, 等. 刀具磨损对于单点金刚石切削单晶硅的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2020, 38(3): 355–362, 381.
- GUO Xiaoguang, WANG Xiaoli, KANG Renke, et al. Influence of tool wear on cutting mechanism of single point diamond turning of silicon[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2020, 38(3): 355–362, 381.
- [39] CABEZUDO N, SUN J, ANDI B, et al. Enhancement of surface wettability via micro- and nanostructures by single point diamond turning[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2019, 2(1): 8–14.
- [40] 张传鑫, 宋广平, 孙跃, 等. 电子束物理气相沉积技术研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(Z1): 124–126, 146.
- ZHANG Chuanxin, SONG Guangping, SUN Yue, et al. Research progress of electron beam physical vapor deposition technology[J]. *Materials Reports*, 2012, 26(Z1): 124–126, 146.
- [41] 范丽莎, 刘帆, 吴国龙, 等. 激光辅助化学气相沉积研究进展[J]. *光电工程*, 2022, 49(2): 210333.
- FAN Lisha, LIU Fan, WU Guolong, et al. Research progress of laser-assisted chemical vapor deposition[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2022, 49(2): 210333.
- [42] 黄子杰, 孙伟, 高志勇. 磨矿对矿物表面性质和浮选行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(11): 2671–2680.
- HUANG Zijie, SUN Wei, GAO Zhiyong. Effects of grinding on mineral surface properties and flotation behaviors[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(11): 2671–2680.
- [43] 许鹏云, 李晶, 胡聪, 等. 不同磨矿方式下方解石浮选行为差异的颗粒表面特性[J]. *中南大学学报(英文版)*, 2018, 25(6): 1306–1316.
- XU Pengyun, LI Jing, HU Cong, et al. Surface property variations in flotation performance of calcite particles under different grinding patterns[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(6): 1306–1316.
- [44] ULUSOY U, YEKELER M, HIÇYILMAZ C. Determination of the shape, morphological and wettability properties of quartz and their correlations[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(10): 951–964.
- [45] ZHU Z, WANG D, YANG B, et al. Effect of nano-sized roughness on the flotation of magnesite particles and particle-bubble interactions[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 151: 106340.
- [46] ZHU Z, YIN W, WANG D, et al. The role of surface roughness in the wettability and floatability of quartz particles[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146799.
- [47] TONG Z, LIU L, YUAN Z, et al. The effect of comminution on surface roughness and wettability of graphite particles and their relation with flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 169: 106959.
- [48] 江宏强. 磨矿介质对方铅矿浮选行为的影响及消除方法研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
- JIANG Hongqiang. Study on the influence of grinding medium on the flotation behavior of galena and its elimination method[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
- [49] GUVEN O, OZDEMIR O, KARAAGACLIOGLU I E, et al. Surface morphologies and floatability of sand-blasted quartz particles[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 70: 1–7.
- [50] GUNGOREN C, OZDEMIR O, WANG X, et al. Effect of ultrasound on bubble-particle interaction in quartz-amine flotation system[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 52: 446–454.
- [51] CLEARY P W, MORRISON R D. Comminution mechanisms, particle shape evolution and collision energy partitioning in tumbling mills[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 86: 75–95.
- [52] WANG S, FAN H, HE H, et al. Effect of particle shape and roughness on the hydrophobicity of low-rank coal surface[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2020, 40(12): 876–891.
- [53] GUVEN O, KARAKAS F, KODRAZI N, et al. Dependence of morphology on anionic flotation of alumina[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 156: 69–74.
- [54] GUVEN O, ÇELİK M S. Interplay of particle shape and surface roughness to reach maximum flotation efficiencies depending on collector concentration[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2016, 37(6): 412–417.
- [55] ZHOU S, BU X, WANG X, et al. Effects of surface roughness on the hydrophilic particles-air bubble attachment[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 3884–3893.
- [56] DANG-VU T, HUPKA J, DRZYMALA J. Impact of roughness on hydrophobicity of particles measured by the Washburn method[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2006, 40: 45–52.
- [57] JAYCOCK M J, PARFITT G D. Chemistry of interfaces[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1981, 85(9): 718.
- [58] BU X, CHEN Y, MA G, et al. Wet and dry grinding of coal in a laboratory-scale ball mill: Particle-size distributions[J]. *Powder Technology*, 2020, 359: 305–313.
- [59] HODSON M E, LEE M R, PARSONS I. Origins of the surface roughness of unweathered alkali feldspar grains[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(18): 3885–3896.
- [60] RAHIMI M, DEHGHANI F, REZAI B, et al. Influence of the roughness and shape of quartz particles on their flotation kinetics[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2012, 19(4): 284–289.
- [61] DITSCHERLEIN L, KNÜPFER P, PEUKER U A. The influence of nanobubbles on the interaction forces between alumina particles and ceramic foam filters[J]. *Powder Technology*, 2019, 357: 408–416.
- [62] KRASOWSKA M, MALYSIA K. Kinetics of bubble collision and attachment to hydrophobic solids: i. Effect of surface roughness[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 81(4): 205–216.
- [63] UYSAL T, GUVEN O, OZDEMIR O, et al. Contribution of particle morphology on flotation and aggregation of sphalerite particles[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 165: 106860.
- [64] 董耀武, 孙振平, 杨海静, 等. 反气相色谱在水泥颗粒表面性质研究中的应用[J]. *建筑材料学报*, 2017, 20(5): 667–672.
- DONG Yaowu, SUN Zhenping, YANG Haijing, et al. Application of inverse gas chromatography in analysis of cement particle surface characteristic[J]. *Journal of Building Materials*, 2017, 20(5): 667–672.
- [65] 王伟. 基于表面能分布的低阶煤疏水性表征及其调控机制[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- WANG Wei. Hydrophobicity characterization and regulation mech-

- anism of low-rank coal based on surface energy distribution[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [66] HASSANZADEH A, AZIZI A, KOUACHI S, et al. Estimation of flotation rate constant and particle-bubble interactions considering key hydrodynamic parameters and their interrelations[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 141: 105836.
- [67] 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 4: Effect of bubble surface area flux on flotation performance[J]. *Minerals Engineering*, 1997, 10(4): 367–379.
- [68] GORAIN B K, NAPIER-MUNN T J, FRANZIDIS J P, et al. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 5: Validation of k-Sb relationship and effect of froth depth[J]. *Minerals Engineering*, 1998, 11(7): 615–626.
- [69] BU X, XIE G, PENG Y, et al. Kinetics of flotation. Order of process, rate constant distribution and ultimate recovery[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017, 53(1): 342–365.
- [70] YOON R H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble–particle interaction[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 58(1): 129–143.
- [71] TAO D. Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles—A review[J]. *Separation Science and Technology*, 2005, 39(4): 741–760.
- [72] EXTRAND C W. Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands[J]. *Langmuir*, 2003, 19(9): 3793–3796.
- [73] SHENG E, SUTHERLAND I, BREWIS D M, et al. Effects of the chromic acid etching on propylene polymer surfaces[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1995, 9(1): 47–60.
- [74] VEERAMASUNENI S, DRELICH J, MILLER J D, et al. Hydrophobicity of ion-plated PTFE coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1997, 31(3): 265–270.
- [75] MILLER J D, VEERAMASUNENI S, DRELICH J, et al. Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1996, 36(14): 1849–1855.
- [76] WANG J, WU Y, CAO Y, et al. Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2020, 298(8): 1107–1112.
- [77] 孙玉金. 液滴/气泡与微结构表面的粘附机制研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- SUN Yunjin. Study on the adhesion mechanism of droplets/bubbles to the microstructure surface[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [78] JOHNSON R E, DETTRE R H. Contact angle hysteresis. I. Study of an idealized heterogeneous surface[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 1964: 112–135.
- [79] 王伟象, 宋大钊, 何学秋, 等. 煤微表面形貌和电势特征及其对电磁辐射的影响[J]. *西安科技大学学报*, 2020, 40(3): 424–433.
- WANG Weixiang, SONG Dazhao, HE Xueqiu, et al. Characteristics of the microsurface morphology and the surface potential of coal and their influence on electromagnetic radiation[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2020, 40(3): 424–433.
- [80] 江晓凤, 陈仕兴, 许恩乐, 等. 基于高速动态摄像的气泡铺展过程动力学行为[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(7): 2825–2833.
- JIANG Xiaofeng, CHEN Shixing, XU Enle, et al. Dynamic behavior of bubble spreading based on high-speed camera[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(7): 2825–2833.
- [81] GUO Z, WANG L, WANG Y, et al. Effect of surface chemical heterogeneity on kinetics of three phase contact formation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 616: 126348.
- [82] LI Q, LIANG L, TAN J, et al. The influence mechanism of micron surface roughness on slime coating and bubble attachment on coal surface[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 189: 107895.
- [83] 蒋昊, 罗汇丰, 谢佳辉, 等. 十二胺对气泡与疏水性滑石表面三相接触线形成的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(2): 545–554.
- JIANG Hao, LUO Huifeng, XIE Jiahui, et al. Effects of dodecylamine on the formation of triple contact line of bubbles and hydrophobic talc surface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(2): 545–554.
- [84] SZCZERKOWSKA S, WIERTEL-POCHOPIEN A, ZAWALA J, et al. Kinetics of froth flotation of naturally hydrophobic solids with different shapes[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 121: 90–99.
- [85] DRELICH J W. A simplified analysis of the effect of nano-asperities on particle-bubble interactions[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, 54(1): 10–18.
- [86] DRELICH J W, BOWEN P K. Hydrophobic nano-asperities in control of energy barrier during particle–surface interactions[J]. *Surface Innovations*, 2015, 3(3): 164–171.
- [87] DRELICH J, MILLER J D, GOOD R J. The effect of drop(bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 179(1): 37–50.
- [88] SURESH L, WALZ J Y. Effect of surface roughness on the interaction energy between a colloidal sphere and a flat plate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 183(1): 199–213.
- [89] PROKOPOVICH P, STAROV V. Adhesion models: From single to multiple asperity contacts[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 168(1): 210–222.
- [90] FRITZSCHE J, PEUKER U A. Modeling adhesive force distributions on highly rough surfaces[J]. *Powder Technology*, 2016, 289: 88–94.
- [91] ZHAO P, LI Y. Correlation between the normal position of a particle on a rough surface and the van der Waals force[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 585: 124096.
- [92] 刘安, 韩峰, 李志红, 等. 纳米气泡在微细粒矿物浮选中的应用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2018(3): 81–86.
- LIU An, HAN Feng, LI Zhihong, et al. Research progress of nanobubble in micro-fine mineral flotation[J]. *Research Progress of Nanobubble in Micro-fine Mineral Flotation*, 2018(3): 81–86.