

纳米气泡浮选技术研究进展

杨晓, 陶东平, 邵怀志, 申有悦

(山东理工大学资源与环境工程学院, 山东 淄博 255049)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。泡沫浮选是分选矿物颗粒的主要方法, 但传统浮选技术所用的常规气泡尺寸较大, 对微细颗粒分选效果较差。作为解决微细颗粒分选问题重要手段的纳米气泡因其独特的物理化学性质, 在矿物浮选等领域受到广泛关注和深入研究。本文综述了纳米气泡的形成、制备和稳定性方面的研究进展, 介绍了纳米气泡浮选在矿物加工和环境治理等方面的应用, 并对纳米气泡浮选未来的研究和发展进行了展望。

关键词: 矿物加工工程; 纳米气泡; 浮选; 微细颗粒; 水力空化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.018

中图分类号: TD923 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0123-10

引用格式: 杨晓, 陶东平, 邵怀志, 等. 纳米气泡浮选技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 123-132.

YANG Xiao, TAO Dongping, SHAO Huaizhi, et al. Research progress of nanobubble flotation technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 123-132.

我国大多数矿产资源有着“贫、细、杂”的特性, 为了更有效地实现目标矿物的单体解离, 矿物磨得越来越细, 更细的颗粒尺寸导致颗粒和气泡之间的相互作用愈加困难。因此常规气泡浮选工艺已无法解决当今社会对矿物资源的要求, 在实际浮选过程中, 还面临着巨大的资源耗费。

微细粒矿物具有粒度细、比重小、比表面积大、质量轻等特点, 以往研究表明, 提高微细矿物颗粒浮选效率的关键是增加它们与气泡的碰撞概率。针对微细粒矿物的浮选现状, 目前微细粒矿物选矿的主要研究方向集中在新型药剂的应用研究、增大微细粒表面粒径和减小气泡尺寸这三个方面。其中减小气泡尺寸方面主要体现在纳米气泡浮选技术的研究和开发应用上。

纳米气泡在浮选过程中直接粘附于疏水颗粒表面, 显著增加颗粒与气泡的碰撞效率, 降低颗粒的脱附概率, 提高浮选效率^[1]。Tao 等^[2]研究发现颗粒疏水性和颗粒表面生成的纳米气泡通过影响颗粒在气泡表面运动轨迹的流体动力和表面化

学力之间的平衡, 增强颗粒-气泡相互作用。Zhang 等^[3]在温差法的基础上, 提出了一种引入纳米气泡强化褐煤浮选的新方法, 研究发现当宏观气泡接近含有纳米气泡的褐煤表面时, 气泡首先与纳米气泡合并, 不仅缩短了感应时间, 而且增加了三相接触线的表观接触角和长度。本文将从多个方面综述纳米气泡浮选技术的最新研究进展。

1 纳米气泡的形成和制备

纳米气泡一般是指尺寸在几百个纳米范围内的微小气泡。在三相水溶液中, 纳米气泡通常倾向于在疏水表面优先形成。水溶液中气体的过饱和是纳米气泡成核的前提。关于气核的形成, 有三种普遍接受的理论: 哈维核^[4], 自由气体核^[5], 蒸汽腔核^[6]。目前对纳米气泡形成的理解主要基于大量的实验、理论和模拟 (例如分子动力学模拟) 工作。随着各种先进分析测试技术的出现, 纳米气泡的存在和成核得到了证实。Zhou 等^[7]使用

收稿日期: 2022-10-21

作者简介: 杨晓 (1998-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米气泡浮选研究。

通信作者: 陶东平 (1963-), 男, 教授, 主要从事矿物加工领域研究工作。

原子力显微镜研究了用温差法在天然亲水白云母及经过十二烷基胺溶液疏水预处理后的白云母表面纳米气泡的形成。不仅可以证实在白云母表面存在稳定的纳米气泡,也可以表明纳米气泡在疏水性较强的矿物表面优先形成。许多学者进行的大量 AFM 观察和散射光实验也证实纳米气泡确实存在于液体和疏水固体界面上。

随着纳米气泡研究的进展,制备纳米气泡的新方法不断涌现。现有的技术包括溶剂交换法^[8]、电化学法^[9]、压差法^[10]、升温法^[7]和水力空化法^[11]等。在颗粒浮选方面,压差法和水力空化法是目前产生纳米气泡最常用的方法。这些制备方法的共同点是依赖于气体在水中溶解度的变化。其中空化法设备简单,运行费用低,是工业上最常用的方法。文丘里管是一种典型的水力空化装置,在工业上得到广泛应用。

目前进行纳米气泡浮选的设备主要有常规浮选柱^[12]、微泡浮选柱^[13]和电浮选柱^[14]等浮选设备。微泡浮选柱的原理主要是由外部的文丘里管产生空化现象,使气体在矿物表面成核产生纳米气泡随矿浆一起给入浮选柱。气泡收集的疏水矿物上升到顶部,亲水矿物留在水中从底部排出,从而实现不同矿物的分选。中矿通过文丘里空化管和静态混合器循环获得进一步分选的机会。微泡浮选柱主要是通过流体混合成泡的方式产生纳米气泡,提高了成泡效率,降低了整体能耗。电浮选柱主要是利用外部装置电解水产生气泡,纳米气泡随矿浆一起从浮选柱底部给入,通过底部搅拌装置增强矿粒与气泡的碰撞。电浮选柱生成的气泡易于控制,并且气泡尺寸不会被充气速率和给料速度影响。

2 纳米气泡的特性及其稳定机理

纳米气泡具有比表面积大、接触角大、气泡上升速度慢、界面电位高、气体溶解率高等与常规气泡不同的特性,这些特性成为维持微纳米气泡稳定性的重要因素。

根据经典热力学理论,纳米气泡应该瞬间溶解。气泡内部的压力与气泡寿命直接相关。根据拉普拉斯方程,对于接触半径为 100 nm 的界面纳米气泡,内外压差 $\Delta p = 2\gamma_{lg}/R \approx 14$ 大气压,其中 γ_{lg} 是环境水蒸气的表面张力。由于内部压力高,

该尺寸的纳米气泡应仅存在 $\approx 0.1 \mu s$ 。然而,图 1 的 AFM 图像显示了不同环境温度下纳米气泡 4 d 的时间序列。4 d 之后,同一区域的图像看起来是一样的。仔细观察才会发现一些非常小的气泡在第三天消失了,这表明纳米气泡在固体表面和体相中可以稳定数小时甚至数天^[15]。

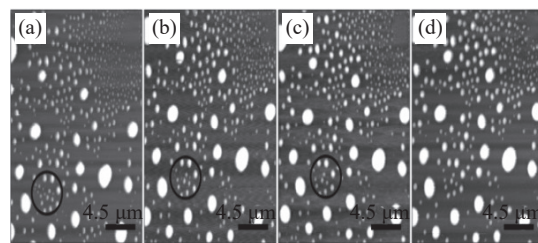


图 1 乙醇和水的温度为 30 °C 时,不同环境温度下纳米气泡随时间的稳定性: (A) 21 °C 下 20 min, (B) 21 °C 下 2 d, (C) 23 °C 下额外一天, (D) 25 °C 下第二天(开始日后的第 5 天)

Fig.1 Stability of nanobubbles over time at different ambient temperatures when the temperature of ethanol and water is 30 °C: (A) 20 minutes at 21 °C, (B) 2 days at 21 °C, (C) an additional day at 23 °C, (D) the second day at 25 °C (the fifth day after the starting date)

Zhao 等^[16]用定量纳米力学方法研究了纳米气泡的原位接触角和界面张力,发现在微观尺度上纳米气泡的表面张力远低于溶液气液界面的宏观表面张力,并随着乙醇浓度的增加而降低。Hu 等^[17]利用纳米粒子跟踪分析仪测试了不同溶液中体相纳米气泡的浓度,发现纳米气泡浓度大小排列依次为碱性>酸性/纯水>盐溶液。

Yang 等^[18]于 2003 年首次提出了纳米气泡稳定性的线张力理论。一般情况下,根据杨氏方程,材料表面的亲疏水性质决定了水滴或气泡的润湿角。纳米气泡的接触角 θ_b 应该满足式 (1):

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta_b \quad (1)$$

其中, L 、 S 和 V 指液固气三相。对于相同表面上的水滴,其接触角 θ_d 满足杨氏方程,见式 (2)。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta_d \quad (2)$$

也就是说,界面纳米气泡的接触角(液相一侧)应该基本等于水滴在相同表面上的接触角。但是,实验中测量的纳米气泡在许多固体表面上的固液界面润湿角一般在 $120 \sim 165^\circ$ 之间,远远大于宏观情况下同样表面的润湿角。这一现象无法用杨氏方程合理地解释。而线张力理论认为这是由于线张力的影响,纳米气泡的微观接触角会明显大

于宏观尺度上的杨氏接触角，这增加了气泡的曲率半径。而众所周知，纳米气泡的内压与气泡的曲率半径直接相关。于是导致纳米气泡内部的压力降低，从而增加了纳米气泡的寿命。然而，气泡内外的压力差仍然太大，无法持续几天，因此一定有其他因素在起作用，需要进一步深入研究。

Zhou 等^[19] 采用同步辐射扫描透射软 X 射线显微技术 (STXM) 计算研究纳米气泡内部气体密

度。STXM 测量纳米气泡内部氧气密度的示意图见图 2 (a)。图 2 (b) 中两个主要吸收峰可以表明纳米气泡内的氧气压力远远高于 50 atm 压力，图 2 (c) 也可以看出在相同的尺寸下，纳米气泡内的气体密度始终大于周围水中空气密度，并且纳米气泡内气体密度会随着横向直径增大而减小。这些结果表明，界面纳米气泡内部确实存在高气体密度，推断纳米气泡内部的高密度可以解释纳米气泡在疏水表面上的稳定性。

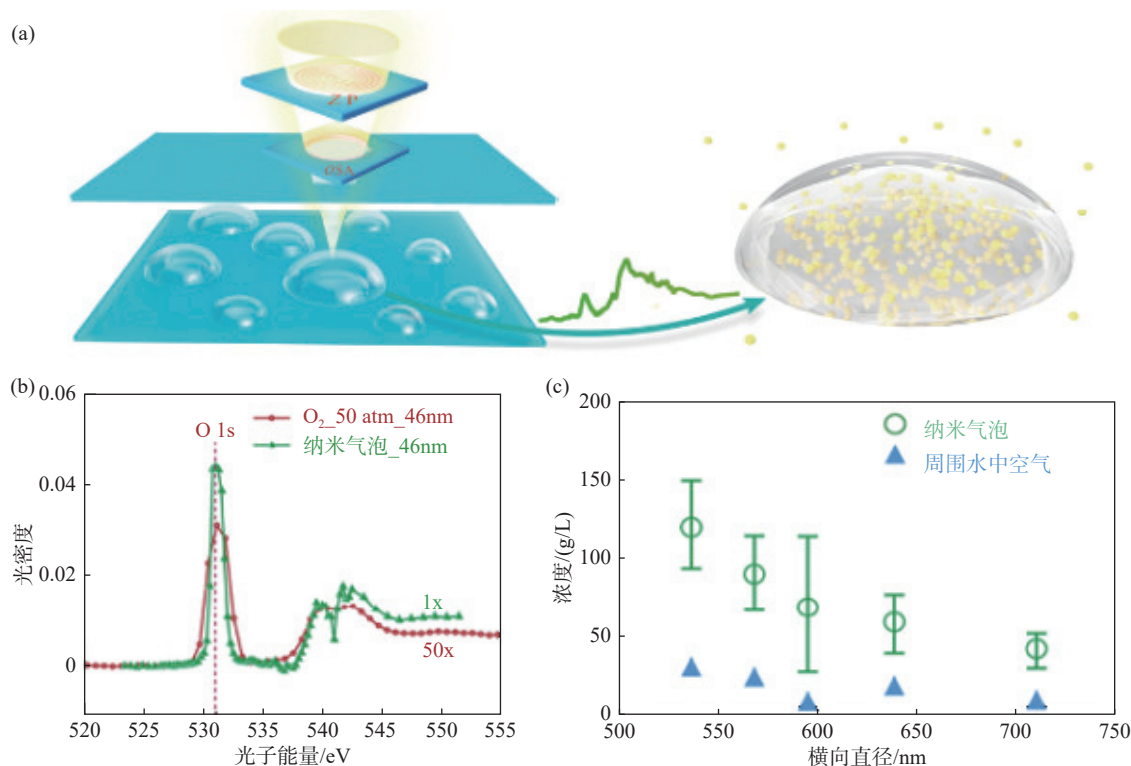


图2 (a) STXM 测量水电解产生的高密度氧气纳米气泡示意；(b) 纳米气泡中氧气吸收光谱与 50 atm 压力下氧气吸收光谱对比；(c) 计算不同尺寸纳米气泡内部氧气密度以及周围水中氧气浓度

Fig.2 (a) Schematic diagram of STXM measuring high-density oxygen nanobubbles generated by water electrolysis; (b) Absorption spectra of oxygen in nanobubbles were compared with those under 50 atm pressure; (c) Internal oxygen density of nanobubbles with different sizes and the oxygen concentration in the surrounding water

王硕等^[20] 为了从实验上验证纳米气泡是否存在高密度气体，利用 AFM 的力谱测量了纳米气泡内部的气固界面上的粘附力，并根据范德瓦尔斯理论反推出气体的密度。之后根据 Lifshitz 范德瓦尔斯理论分析表明在固气界面上气体的密度比标况下的气体密度大三个数量级。这一结果与分子动力学模拟的结果相吻合，但关于纳米气泡内部高密度的起源仍需进一步的研究。

Chun-Lei 等^[21] 利用分子动力学模拟了水/石墨界面处的 N_2 和 H_2 纳米气泡，揭示了 N_2 和 H_2 纳

米气泡的高密度，在等温等压条件下其值与液态 N_2 和液态 H_2 相当，进一步证实了高密度对纳米气泡稳定性的影响。但是这个理论并不能预测气体的长期稳定性，高密度模型需要更多的实验证据来支持和解释。

目前在界面纳米气泡中引用较多的稳定机制为“接触线钉扎效应”，即气泡被一个固定的接触“环”压住，这个“环”为三相接触线。Zhang^[22] 认为，纳米气泡三相边界的钉扎和周围水中溶解气体的饱和水平是导致纳米气泡长寿命的两个关键

因素。由于这种钉扎作用, 纳米气泡内部的拉普拉斯压力在溶解过程中降低, 在生长过程中增加, 与漂浮在体相水中的小气泡的预期相反。

Guo 等^[23]指出, 纳米气泡的稳定不一定需要接触线钉扎。相比之下, 气体吸附单层、气体富集层和界面附近的水氢键等其他因素可能是纳米气泡稳定性的必要条件。并提出了两种界面纳米气泡在没有接触线钉扎的情况下的稳定机制。图 3 (左) 显示的界面恢复模型原理是由于有机小分子在纳米气泡表面的不断吸附, 通过纳米气泡的扩展和收缩引起界面张力的增长或减小, 作为恢复力使纳米气泡达到平衡尺寸。图 3 (右) 显示的自钉扎模型原理是由于气泡形成引起的软基底的变形, 从而通过阻碍接触线运动来稳定纳米气泡, 类似于微滴在基底上的自钉扎。但这两种稳定机制都需要一定的条件, 其中界面恢复模型要求存在具有界面活性的微量污染, 而自钉扎模型则要求界面纳米气泡位于可变形基底上。

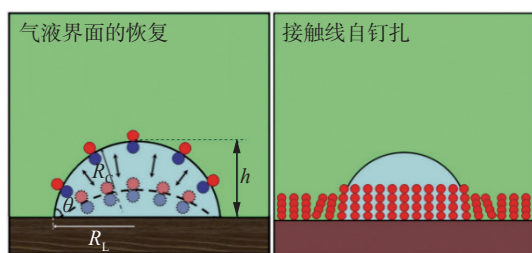


图 3 对于均匀基底上的界面纳米气泡的两种稳定性机制

Fig.3 Two stability mechanisms for interfacial nanobubbles on a uniform substrate

Elisavet 等^[24]利用电子顺磁共振 (EPR) 光谱法定量分析了体相纳米气泡的自由基, 提出纳米气泡的产生机制及其超长时间的稳定性主要归因于氢键的相互作用。由于静电相互作用, 通过吸收 OH 形成扩散层, 导致表面带负电荷, 而离子与表面羟基的相互作用提供了水的质子化和去质子化之间的平衡, 最终形成稳定的界面层。

Nirmalkar 等^[25]认为带电荷-气界面产生的静电排斥力可以阻止气泡合并, 从而提高纳米气泡的稳定性。Zhang 等^[26]发现纳米气泡表面 ζ 电位和气泡尺寸与溶液 pH 值存在线性相关关系见图 4。由图 4 可知, 随着 pH 值升高, ζ 电位值增加, 气泡表面电荷及其相互间的静电斥力越来越大, 导致纳米气泡尺寸减小。

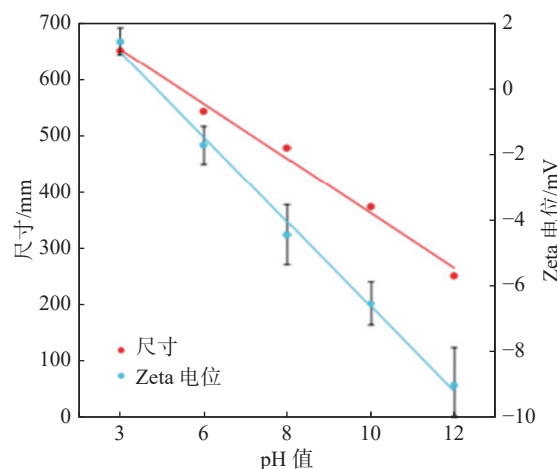


图 4 pH 值对纳米气泡平均尺寸和 ζ 电位的影响

Fig.4 Effect of pH value on average size of nanobubbles and zeta potential

基于纳米气泡具有生存周期长、稳定性强、比表面积大、表面 ζ 电位高等特殊性质, 纳米气泡应用于浮选中的主要优点有: (1) 浮选中存在的纳米气泡可以提高气泡和矿物颗粒之间的碰撞概率和附着概率, 同时会降低气泡和矿物颗粒之间的脱附概率^[27], 从而强化浮选过程。(2) 一般情况下, 纳米气泡会在疏水的矿物颗粒表面优先生成, 这使纳米气泡具有对疏水矿物的先天选择性^[28], 这种先天选择性有效提高了对目的矿物的浮选效率和回收率, 同时改善了精矿的品位。

(3) 纳米气泡应用于矿物浮选时, 由于其独特的特性, 纳米气泡可以作为副捕收剂^[28], 在矿物浮选时可有效降低化学捕收剂的用量。(4) 由于纳米气泡独特的生成机理, 纳米气泡应用于浮选中可显著降低起泡剂的用量^[29]。

3 纳米气泡浮选在选矿中的应用

我国的矿产资源丰富, 但是大多数资源都有“贫、细、杂”的特征。为了更有效地选别出目的矿物, 需要将矿物磨得很细, 以实现目的矿物的单体解离。而矿物磨细之后, 虽然达到了更高的单体解离度, 但是微细矿物颗粒的可浮选性会下降, 选别过程会变得十分困难。

微细粒矿物的选别困难, 主要是因为微细粒矿物颗粒质量小、比表面积大、表面能高、颗粒间的运动差异小、机械夹杂严重^[30]。微细粒矿物颗粒粒度和质量小的特点在浮选中会使矿物颗粒在矿浆中的动量变得很小, 造成微细粒矿物颗粒

与气泡的碰撞概率变小，从而出现矿物颗粒难以粘附在矿物表面的结果。而微细矿物颗粒比表面积大、表面能高的特点在浮选中会造成矿物颗粒的异相团聚，使得矿物浮选选择性变差。

由于微细粒矿物的自身特性，改善微细粒矿物浮选一般有两种思路，一是使微细粒矿物选择性聚团，增大矿物粒度；一是减小气泡尺寸，增加气泡与微细粒矿物的碰撞效率。

浮选动力学理论研究表明，纳米气泡可大大增加矿物细颗粒和气泡之间的碰撞、附着概率，降低脱落概率^[27]。由于纳米气泡有着比表面积大、表面能高等特性，纳米气泡浮选的选择性优于常规气泡浮选。因此，纳米气泡浮选正逐渐成为微细矿物浮选领域的一个新的研究热点。

Tao 等^[31]将纳米气泡浮选应用于赤铁矿反浮选中，所得的数据表明：在纳米气泡存在的情况下，纳米气泡的存在可同时提高精矿品位和回收率。并且在较低的淀粉用量条件下，纳米气泡对精矿品位的改善更为显著。而在不同的淀粉用量下，回收率的提高相当稳定。类似的结果也在不同捕收剂用量条件下获得证实。他们的数据也表明，纳米气泡的存在显著增强了浮选动力学，将所需的浮选时间从 3 min 缩短至不到 1 min。同时，他们对纳米气泡浮选机理进行了探究，传统浮选和纳米气泡浮选的主要区别见图 5。常规浮选中宏观浮选气泡是由叶轮机械地粉碎大量外部空气产生的，疏水颗粒通过碰撞与附着过程最终被宏观浮选气泡浮选出来；纳米气泡浮选中纳米气泡是由溶解在矿浆中的空气沉积形成的，它们可以在颗粒表面直接生成（无需经过碰撞），而且优先在疏水颗粒表面形成。这样生成的界面纳米气泡还可导致疏水细颗粒的选择性团聚，从而增加与宏观气泡的碰撞概率与附着概率，提高浮选效率和浮选回收率。

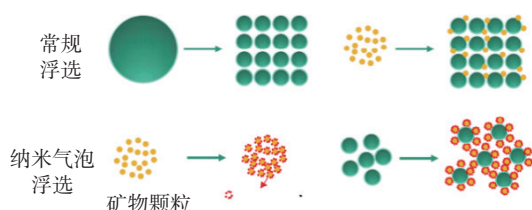


图 5 常规浮选和纳米气泡浮选差异示意

Fig.5 Difference between conventional flotation and nanobubble flotation

Tao 和 Sobhy^[32]进行的纳米气泡煤浮选实验不

仅显著提高了可燃体回收率，还降低了精煤灰分和药剂消耗。深入分析表明，纳米气泡改善了所有粒度范围的煤粒浮选分选性能，对于超细和较粗颗粒的浮选效果改善尤其明显。

Ma 等^[33]在不同操作参数下考查了纳米气泡对细粒煤浮选的影响。实验结果表明，在浮选过程中，水力空化产生的纳米气泡优先吸附在细粒煤颗粒表面，导致细粒煤颗粒的团聚，增加了常规气泡对细粒煤颗粒的捕收能力。在同等条件下，纳米气泡的存在提高了煤的回收率 10%~39%，且捕收剂和起泡剂的用量减少了约一半。此外，纳米气泡还降低了浮选柱的耗气量，提高了浮选柱的处理能力，但添加纳米气泡的浮选柱需要添加洗涤剂来控制泡沫的稳定性。

Tao 等^[34]采用专门设计的纳米气泡发生器和常规气泡发生器相结合的浮选柱，对不同操作条件下纳米气泡对磷矿浮选性能的影响进行了考察。实验结果表明，在精矿品位基本相同的前提下，纳米气泡存在时捕收剂用量仅需 0.9 kg/t 浮选回收率就可达 98%，无纳米气泡时捕收剂用量需 2.1 kg/t 浮选回收率才能达到较大值 94%。换言之，纳米气泡的存在显著提高了浮选回收率，同时降低了捕收剂用量。

曾维能等^[35]通过引入微纳米气泡及控制固气界面性质强化了细粒矿物的浮选效果。实验发现微纳米气泡吸附在矿物表面后可增大矿物表面疏水性，提高矿物与气泡的吸附效率，明显改善了锡石、白钨矿、黑钨矿、石英 4 种氧化矿物的浮选效果。

Nazari 等^[36]通过对粗颗粒纯石英 (-425+106 μm) 进行常规浮选和纳米气泡浮选对比实验探究了纳米气泡浮选对粗颗粒浮选回收率的影响。实验结果表明，在存在纳米气泡的情况下，粗颗粒的回收率增加了约 14%。采用 Kendall's tau (τ) 统计方法利用实验数据对纳米气泡对粗颗粒浮选的影响进行了评估。在存在纳米气泡的情况下，可以在更广泛的雷诺数和常规气泡尺寸范围实现高回收率，气泡-颗粒附着率的提高和雷诺数影响的减小可能是提高粗颗粒回收率的主要原因。

Zhang 等^[37]采用纳米气泡水对金红石微粒进行预处理来探究纳米气泡对金红石微粒浮选的影响，并用高速摄像机观察了气泡与颗粒的碰撞与

附着情况。浮选实验结果表明,经过纳米气泡水处理的金红石具有更高的回收率和浮选效率,并且还减少了捕收剂用量。高速摄像机拍摄的图像显示,无纳米气泡情况下气泡附着的矿物颗粒聚集粘附部位角度为 56° ,有纳米气泡的情况下气泡附着的矿物颗粒聚集粘附部位角度为 70° ,可以推断出有纳米气泡的情况下附着在气泡上的矿物颗粒数量大于没有纳米气泡的状态。这个结果表明用纳米气泡水处理过的颗粒具有更高的团聚效应和粘附概率。

Ma 等^[38]采用高压辊磨机和搅拌磨机作为主要粉碎工艺,纳米气泡浮选柱作为关键选别工艺对鳞片石墨提质进行了浮选新工艺探究实验,重点研究了不同磨矿细度下纳米气泡对石墨浮选的影响。结果显示,当 -0.074 mm 颗粒含量大于 80% 时,没有纳米气泡的情况下石墨回收率陡降到 90% 左右,而存在纳米气泡的情况下石墨回收率仍然在 96% 左右。而且在相同的磨矿细度下,存在纳米气泡情况下的石墨品位始终要高于没有纳米气泡情况下的石墨品位。与传统浮选工艺相比,采用纳米气泡浮选法选别鳞片石墨可以显著提高石墨回收率、简化工艺流程、更好的保护鳞片尺寸、降低药剂消耗。

荆树励等^[39]采用加压减压法产生微纳米气泡,研究了纳米气泡对细粒稀土矿物聚团行为的影响,表明微纳米气泡会影响絮团的粒度和密度,从而影响与气泡的碰撞效率和吸附效率。

李军等^[40]采用纳米气泡浮选法对微硅粉分离提纯进行了研究。研究结果表明,在微硅粉的浮选中引入纳米气泡后,纳米气泡会吸附在纳米石英颗粒表面,纳米气泡的吸引力使纳米石英颗粒相互黏结,强化了与常规气泡的作用,回收率提高了 9.4 个百分点。

4 纳米气泡浮选的其他应用

纳米气泡浮选技术作为一种环境友好型的新兴技术,不仅用于微细粒金属矿物、煤浮选等,而可应用于更多的资源综合利用领域中,如修复重金属污染土壤、治理污染废水等。

4.1 修复重金属污染土壤

环境中的重金属离子进入土壤后,迅速转变为水溶态、离子交换态、有机结合态及硫化物结

合态等,这些重金属污染物在土壤中被微生物降解,移动性小且不易随水淋滤,严重危害人体健康和生态环境,是全球主要环境危害之一。

国内外针对土壤中重金属去除技术很多,依据修复原理大致可分为物理修复、化学修复和生物修复三大类^[41],但目前缺乏有效处理土壤重金属污染突发事件的技术。浮选法处理土壤中重金属具有速率快、效率高的特点。其中纳米气泡浮选能快速脱除污染土壤中重金属离子,适合用于突发土壤重金属污染事件的应急处理。

傅开彬等^[42]通过纳米气泡浮选对污染土壤进行铜离子脱除预实验。由于重金属离子均匀分散,且粒度较小,硫化后形成细小重金属硫化物颗粒,经纳米气泡浮选将重金属硫化物颗粒选别出来,修复后的土壤则留在浮选柱的底部排出。经过 1 粗 3 扫浮选后,污染土壤中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 脱除率分别为 90.08%、87.92%、85.95%、84.77%、78.85% 和 75.58%。重金属离子含量大大降低,迁移能力急剧下降。

4.2 处理污水

纳米气泡浮选在处理废水方面的应用研究主要体现在处理印染废水方面。印染废水存在色度高、化学需氧量浓度高、可生化性差、生物难降解、水体物质分布不均、成分复杂等特点,其处理技术一直是一个难题^[43]。

混凝沉淀是一种常见的印染废水初级处理方法,但它存在混凝剂用量大、污泥产生量大、时间间隔长、占用空间大等缺点。有效的预处理会使后续的生物处理过程顺利进行。浮选工艺与混凝相结合是一种有效的途径。新型微纳气泡气浮装置与普通溶气气浮装置相比,气泡尺寸更小,气泡保留时间更长,具有很大的优越性。并且微纳米气泡具有水中停留时间长、 ζ 电位高以及不受外部因素影响可自身释放自由基的优势,还具有费用低廉、见效迅速、杜绝二次污染等特点。

Liu^[44]利用微纳米气泡浮选技术对印染废水进行了预处理实验研究,研究结果显示了微纳米气泡浮选与常规气泡浮选两种不同工艺在 COD、脱色和除油方面的性能差异。微泡浮选对 COD、色素和油类的去除率分别比混凝常规气泡浮选提高 30%、110% 和 40%。具体而言,微纳米气泡浮选和常规气泡浮选的除油效率分别为 99.1% 和

70.1%。这一数据表明微泡浮选工艺几乎可以完全脱除染料废水中的油分。微纳米气泡体积更小，保留时间更长，可以降低油滴的密度，提高分离过程的效率，且纳米气泡浮选需要更少的混凝剂剂量和更短的预处理时间。微纳米气泡浮选技术在混凝过程中的应用可能为废水处理提供一种经济而有效的途径。

4.3 浮选锂电池电极材料

随着科技的发展，锂电池在人们生活中的应用也越来越广泛，不仅应用于各种便携式电子设备，近几年来，更是开始被应用于电动汽车行业。然而，锂电池的寿命一般在2~3年间，于是每年都会产生大量的废弃锂电池。这些废弃锂电池如果处理不好，不仅会造成严重的环境污染，更是对其中可二次回收的资源的浪费。

废弃锂电池电极材料的组成主要为石墨和钴酸锂粉末，由于两者具有相反的表面润湿性，所以泡沫浮选是分离两者的一种较为理想的方法。然而由于电极材料的颗粒尺寸较小，采用常规的浮选方法难以得到好的浮选指标，可以考虑应用纳米气泡浮选的方法进行电极材料的分离。

李臣威等^[45]采用冷水升温的方法产生纳米气泡进行对锂电池石墨电极材料的浮选实验。图6（上）显示了有无纳米气泡两种情况下石墨可燃体回收率随时间变化的曲线，可以明显地看出有纳米气泡时的可燃体回收率始终要大于没有纳米气泡情况。图6（下）显示了有无纳米气泡两种情况下通过MATLAB软件拟合的选择性曲线，通过比较拟合公式中的指数（用k表示）的大小来定量比较不同浮选条件下的浮选选择性，该值越大，表明浮选选择性越好，反之则越差。有纳米气泡的情况下， $k=1.96$ ；没有纳米气泡的情况下， $k=1.39$ 。由此可知，纳米气泡不仅有效地提高了可燃体的回收率，还显著提高了浮选选择性。

5 结论与展望

(1) 纳米气泡的存在已经被证实，但纳米气泡的成核机理还需要进一步的研究。在浮选方面产生纳米气泡的主要方法是水力空化法，所应用的设备主要是微泡浮选柱和电浮选柱。

(2) 纳米气泡具有比表面积大、气泡上升速度慢、界面电位高、能产生大量自由基、传质效率

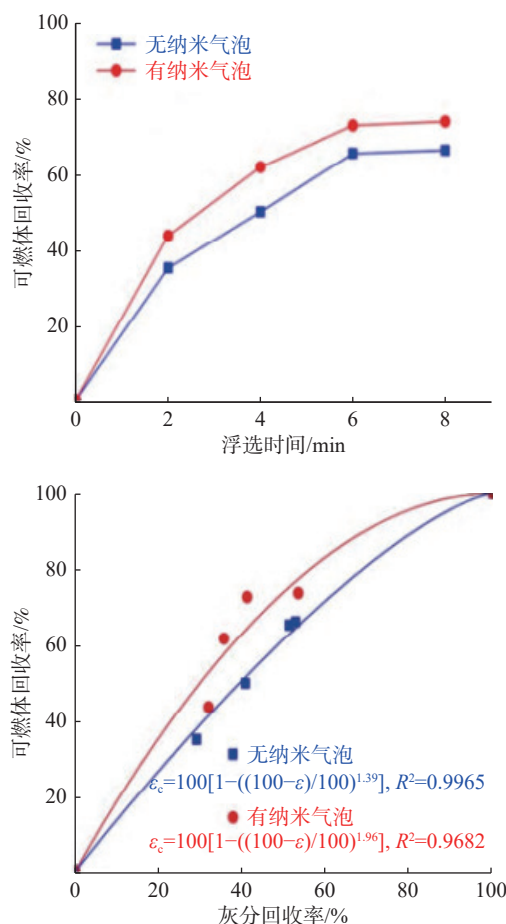


图6 纯水中纳米气泡对电极材料浮选回收率和浮选选择性的影响

Fig.6 Effect of nanobubbles in pure water on flotation recovery and flotation selectivity of electrode materials

高、气体溶解率高等特殊性质，这些特性成为维持微纳米气泡稳定性的重要因素。许多专家学者基于特定领域提出了多种解释纳米气泡长寿命的稳定性理论，但都存在一些争议，缺乏公认的纳米气泡稳定性理论，系统全面的理论仍待开发。

(3) 纳米气泡可以提高浮选气泡和矿物颗粒之间的碰撞概率和附着概率，同时会降低气泡和矿物颗粒之间的脱附概率；且纳米气泡会在疏水的矿物颗粒表面优先生成，对于疏水矿物具有先天选择性。所以纳米气泡应用于矿物浮选时可以有效提高浮选效率，改善精矿品位和回收率，同时还可以有效降低药剂用量。

(4) 纳米气泡浮选技术因其有着不同于常规浮选技术的优越性，在处理难选微细粒矿物方面已经成为一个新的研究热点。同时纳米气泡浮选技术不止在矿物浮选方面有着优异的研究成果，在浮选废弃锂电池电极材料、处理污染土壤与污染

水等资源利用方面也有着新的研究进展。

(5) 关于纳米气泡的形成和制备, 迄今为止大部分工作都集中在实验现象的分析上, 需要进一步的研究来阐明纳米气泡的成核机理。另一方面, 各种新兴研究手段的融合将促进纳米气泡浮选这一绿色节能新技术的发展。在今后的设计研究中, 应拓展应用视野, 针对不同领域的使用要求改进微纳米气泡发生装置、纳米气泡浮选设备及新型浮选药剂。纳米气泡浮选在资源综合利用方面的应用不仅能提高经济效益, 实现资源合理化利用, 而且有利于我国的可持续发展和环境治理, 对缓解资源短缺具有重要意义。

参考文献:

- [1] 王澜, 艾光华, 杨冰, 等. 纳米技术浮选技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(1):29-32.
- WANG L, AI G H, YANG B, et al. Development of nano flotation technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):29-32.
- [2] TAO D, SOBH Y A. Nanobubble effects on hydrodynamic interactions between particles and bubbles[J]. Powder Technology, 2019, 346:385-395.
- [3] ZHANG F, XING Y, CHANG G, et al. Enhanced lignite flotation using interfacial nanobubbles based on temperature difference method[J]. Fuel, 2021, 293:120313.
- [4] LEE J G, FLUMERFELT R W. A refined approach to bubble nucleation and polymer foaming process: dissolved gas and cluster size effects[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 184(2):335-348.
- [5] ERIKSSON J C, LJUNGGREN S. On the mechanically unstable free energy minimum of a gas bubble which is submerged in water and adheres to a hydrophobic wall[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 159(1):159-163.
- [6] YOUNT D E, KUNKLE T D. Gas nucleation in the vicinity of solid hydrophobic spheres[J]. Journal of Applied Physics, 1975, 46(10):4484-4486.
- [7] ZHOU W, WU C, LV H, et al. Nanobubbles heterogeneous nucleation induced by temperature rise and its influence on minerals flotation[J]. Applied Surface Science, 2020, 508:145282.
- [8] LI D, QI L, LIU Y, et al. Study on the formation and properties of trapped nanobubbles and surface nanobubbles by spontaneous and temperature difference methods[J]. Langmuir, 2019, 35(37):12035-12041.
- [9] LUO L, WHITE H S. Electrogenation of single nanobubbles at sub-50-nm-radius platinum nanodisk electrodes[J]. Langmuir, 2013, 29(35):11169-11175.
- [10] ETCHEPARE R, AZEVEDO A, CALGAROTO S, et al. Removal of ferric hydroxide by flotation with micro and nanobubbles[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 184:347-353.
- [11] GAO Y, DASHLIBORUN A M, ZHOU J Z, et al. Formation and stability of cavitation microbubbles in process water from the oilsands industry[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(7):3198-3209.
- [12] 黄艳. 浮选柱回收微细粒矿物的探索实验: 2013 年全国选矿前沿技术与装备大会[C]. 昆明, 2013.
- HUANG Y. Exploration and experiment on recovery of fine minerals by flotation column: 2013 National Conference on Frontier Technology and equipment for Beneficiation[C]. Kunming, 2013.
- [13] 赵敏捷, 方建军, 李国栋, 等. 旋流-静态微泡浮选柱的应用及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2016(4): 6-10.
- ZHAO M J, FANG J J, LI G D, et al. State and application of cyclonic static microbubble flotation column [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016, No. 200(4): 6-10.
- [14] 阳华玲, 朱超英, 易峦, 等. 微细粒浮选柱的研究现状及其新进展[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(5):11-16.
- YANG H L, ZHU C Y, YI L, et al. Research present situation and new progress of flotation column for fine particles[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(5):11-16.
- [15] ZHANG X H, QUINN A, DUCKER W A. Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid[J]. Langmuir, 2008, 24(9):4756-4764.
- [16] ZHAO B, WANG X, WANG S, et al. In situ measurement of contact angles and surface tensions of interfacial nanobubbles in ethanol aqueous solutions[J]. Soft Matter, 2016, 12(14):3303-3309.
- [17] FANG Z, WANG X, ZHOU L, et al. Formation and stability of bulk nanobubbles by vibration[J]. Langmuir, 2020, 36(9):2264-2270.
- [18] 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.
- [19] ZHOU L, WANG X, SHIN H, et al. Ultrahigh density of gas molecules confined in surface nanobubbles in ambient water[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(12):5583-5593.
- [20] 王硕. 纳米气泡的稳定性及其内部密度的测量[D]. 上海: 中国科学院大学 (中国科学院上海应用物理研究所),

2018.

WANG S. Stability of nano-bubbles and measurement of their internal density [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences), 2018.

[21] CHUN-LEI W, ZHAO-XIA L, JING-YUAN L, et al. High density gas state at water/graphite interface studied by molecular dynamics simulation[J]. *Chinese Physics B*, 2008, 17(7):2646.

[22] ZHANG X, CHAN D Y C, WANG D, et al. Stability of interfacial nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2013, 29(4):1017-1023.

[23] GUO Z, WANG X, ZHANG X. Stability of surface nanobubbles without contact line pinning[J]. *Langmuir*, 2019, 35(25):8482-8489.

[24] MICHAILIDI E D, BOMIS G, VAROUTOGLU A, et al. Bulk nanobubbles: Production and investigation of their formation/stability mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564:371-380.

[25] NIRMALKAR N, PACEK A W, BARIGOU M. On the existence and stability of bulk nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2018, 34(37):10964-10973.

[26] ZHANG X, WANG Q, WU Z, et al. An experimental study on size distribution and zeta potential of bulk cavitation nanobubbles[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(2):152-161.

[27] TAO Y, LIU J, YU S, et al. Picobubble enhanced fine coal flotation[J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41(16):3597-3607.

[28] FAN M, TAO D. A study on picobubble enhanced coarse phosphate froth flotation[J]. *Separation Science and Technology*, 2008, 43(1):1-10.

[29] 李军, 孙健翔, 许泽胜, 等. 微硅粉浮选中的纳米气泡稳定性及协同作用的讨论[J]. *矿业科学学报*, 2022, 7(6):763-769.

LI J, SUN J X, XU Z S, et al. On stability and synergistic effect of nano-bubbles in micro-silica flotation[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2022, 7(6):763-769.

[30] 刘子帅, 李宁钧. 微细粒钨锡矿物选矿技术研究现状及进展[J]. *矿产综合利用*, 2017(2):12-14+7.

LIU Z S, LI N J. Research status and development of mineral processing technology of fine grain tungsten tin ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(2):12-14+7.

[31] TAO D, WU Z, SOBHY A. Investigation of nanobubble enhanced reverse anionic flotation of hematite and associated mechanisms[J]. *Powder Technology*, 2021, 379:12-25.

[32] SOBHY A, TAO D. High-efficiency nanobubble coal flotation[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2013, 33(5):242-256.

[33] 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*, 2019: 1-17.

[34] TAO D, FAN M, WU Z, et al. Investigation of effects of nanobubbles on phosphate ore flotation[J]. *International Journal of Georesources and Environment-IJGE (formerly Int'l J of Geohazards and Environment)*, 2018, 4(3):133-140.

[35] 曾维能, 任浏祎, 魏鹏刚, 等. 微纳米气泡对典型细粒氧化矿物浮选的影响及机理[J]. *金属矿山*, 2020(10): 156-160.

ZENG W N, REN L Y, WEI P G, et al. Effects and mechanism of micro-nano bubbles on typical fine oxidized minerals flotation [J]. *Metal Mine*, 2020 (10): 156-160.

[36] NAZARI S, SHAF AEI S Z, SHAHBAZI B, et al. Study relationships between flotation variables and recovery of coarse particles in the absence and presence of nanobubble[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 559:284-288.

[37] ZHANG Z, REN L, ZHANG Y. Role of nanobubbles in the flotation of fine rutile particles[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 172.

[38] MA F, TAO D, TAO Y, et al. An innovative flake graphite upgrading process based on HPGR, stirred grinding mill, and nanobubble column flotation[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021.

[39] 荆树勋, 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 S L, LI M, RAN Y, 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.

[40] 李军, 刘佳, 孙健翔, 等. 浮选法对非晶微硅粉提纯效果的研究[J]. *选煤技术*, 2021(1): 136-141.

LI J, LIU J, SUN J X, et al. Study on the effects of purification of noncrystalline micro silica powder using flotation process [J]. *Coal Preparation Technology*, 2021 (1): 136-141.

[41] LIANG Y, ZHOU C, GUO Z, et al. Removal of cadmium, lead, and zinc from multi-metal-contaminated soil using chelate-assisted *sedum alfredii* hance[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(27):28319-28327.

[42] 傅开彬, 秦天邦, 龙美樵, 等. 应用纳米气泡气浮应急修复重金属污染土壤[J]. *金属矿山*, 2020(4):200-205.

FU K B, QIN T B, LONG M Q, et al. Emergency remediation of heavy metal contaminated soil by nanobubbles flotation[J]. *Metal Mine*, 2020(4):200-205.

[43] KLANČNIK M. Coagulation and adsorption treatment of printing ink wastewater[J]. Acta Graphica: Znanstveni Časopis Za Tiskarstvo I Grafičke Komunikacije, 2014, 25(3-4):73-82.

[44] LIU S, WANG Q, MA H, et al. Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71(3):337-346.

[45] 李臣威, 张海军. 纳米气泡对锂电池电极材料浮选行为的影响[J]. 煤炭学报, 2021(S1):1-9.

LI C W, ZHANG H J. Influence of nanobubbles on flotation behavior of electrode materials from spent lithium ions batteries[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021(S1):1-9.

Research Progress of Nanobubble Flotation Technology

YANG Xiao, TAO Dongping, SHAO Huaizhi, SHEN Youyue

(School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Froth flotation is the main method for separating mineral particles. However, the conventional bubble size used in traditional flotation technology is relatively large, and the separation effect of fine particles is poor. As an important means to solve the problem of fine particle separation, nano bubbles have attracted extensive attention and in-depth research in the field of mineral flotation because of their unique physical and chemical properties. This article summarizes the research progress in the formation, preparation and stability of nano bubbles, introduces the application of nano bubble flotation in mineral processing and environmental treatment, and looks forward to the future research and development of nano bubble flotation.

Keywords: Mineral processing engineering; Nanobubble; Flotation; Fine particles; Hydraulic cavitation

//////////
(上接第 118 页)

Development Status of Research and Application of Attapulgit

SUN Xiangyun, LIANG Long, XIE Guangyuan, PENG Yaoli

(School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. Attapulgit is an important mineral resource with high utilization value. It is widely used in agriculture, environment, materials, chemical industry, biology, catalysis and other fields. It has abundant reserves in China and has good development prospects. At present, the utilization rate of attapulgit is still low, and a large number of attapulgit has not been effectively developed. This article analyzes and summarizes the current situation of separation, purification and application of attapulgit domestic and abroad. The mineralogical characteristics and crystal structure characteristics of attapulgit are briefly described. The genetic types, resource distribution, mineral reserves, and ore types and physical and chemical properties of attapulgit are summarized. The current research status of attapulgit separation and purification, the methods and research progress of attapulgit surface modification, the application status of attapulgit in mineral functional materials are inductively described. Based on the current research content, the problems that appeared in the research process are analyzed and new ideas and directions for the research and application of attapulgit are proposed.

Keywords: Ceramics and composites; Attapulgit; Physical and chemical properties; Separation and purification; Surface modification; Application development