

综合评述

# 纳米气泡强化超细颗粒浮选机理研究现状及展望

孟令轩<sup>1</sup>, 赵通林<sup>1</sup>, 范兆琳<sup>1</sup>, 马芳源<sup>1</sup>, 刘欣悦<sup>1</sup>, 张迪<sup>1</sup>, 张明泽<sup>2</sup>, 李湘微<sup>1</sup>, 李明娇<sup>1</sup>

1. 辽宁科技大学 矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051;  
2. 鞍山市城市发展中心, 辽宁 鞍山 114051

中图分类号: TD91; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0162-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.07.002

**摘要** 纳米气泡浮选是回收微细颗粒矿物的有效技术之一, 具有节能、便利、低药耗的优势。目前, 纳米气泡浮选已经应用于煤炭、石墨、赤铁矿、磷矿等多种矿物, 然而, 纳米气泡的理论研究尚存在诸多空白, 如稳定性机制提出的污染物层、动态平衡、三相线钉扎等假说, 且经典的 DLVO 理论也难以解释纳米气泡超强的稳定性。从表面纳米气泡的形成、表面接触角、表面纳米气泡的优先选择性成核、表面纳米气泡的毛细管机制、表面纳米气泡的稳定性等方面阐述了纳米气泡的性质以及强化超细颗粒浮选机制。在此基础上, 总结了纳米气泡强化超细颗粒浮选机制的研究空白, 为超细颗粒纳米气泡浮选理论研究指明了方向。

**关键词** 纳米气泡; 超细颗粒; 浮选; 机理

## 0 引言

超细颗粒(-10 μm)分选一直是矿物加工领域的难题, 即使是最有效的浮选法也会因矿物颗粒过细导致分选效率较低。超细颗粒浮选效率较低的主要原因是颗粒与气泡的碰撞概率和黏附附概率很小, 导致颗粒矿化效率低、浮选回收效果差<sup>[1]</sup>。目前, 超细颗粒矿物分选的主要方法有选择性絮凝<sup>[2-3]</sup>、添加高效浮选药剂<sup>[4]</sup>以及减小浮选气泡尺寸<sup>[5]</sup>。相比之下纳米气泡浮选是实现超细颗粒分选的一种更为简单、有效、低成本的技术。

纳米气泡指的是小于 1 μm 的微小球形气泡<sup>[1]</sup>。目前, 纳米气泡浮选技术已经用于多种矿物浮选。冯其明等人研究表明纳米气泡提高了超细颗粒与气泡的碰撞概率, 进而提高了微细白钨矿的回收率和浮选速率<sup>[6]</sup>; Ma 等人将纳米气泡浮选技术应用于微细鳞片石墨浮选, 显著缩短了石墨浮选段数, 并使得微细鳞片石墨回收率提高了 14.73 百分点<sup>[7]</sup>。Ahmadi 等人研究表明, 纳米气泡浮选可使超细黄铜矿回收率提高 16~21 百分点, 并且可使浮选药剂用量降低 50%~75%<sup>[8]</sup>; 陶有俊等人发现纳米气泡浮选细颗粒煤炭可使得可燃体回收率提高 10~30 百分点<sup>[9]</sup>; Tao 等人研究表明,

纳米气泡反浮选赤铁矿可使得赤铁矿回收率从 68% 提高至 84%<sup>[10]</sup>。

基于纳米气泡浮选应用于超细颗粒矿物浮选的广泛性, 本文综述了近些年来纳米气泡用于超细颗粒矿物浮选的强化机理, 并指出了纳米气泡浮选机理的研究空白, 为纳米气泡浮选机理的未来研究指明了方向。

## 1 纳米气泡的制备方法

纳米气泡通常可以划分为界面纳米气泡和体相纳米气泡。界面纳米气泡指的是疏水表面的纳米气泡, 而体相纳米气泡是以游离形式存在于水溶液中的球形微小气泡。水力空化是常用的纳米气泡制备方法, 主要用于矿物浮选。水力空化形成纳米气泡需要借助气泡发生器(图 1)来实现, 当矿浆经过气泡发生器的喉管时, 水压力会随着流速的增加而降低, 导致溶解在水中的空气以气核或纳米气泡的形式在颗粒表面或液相中析出<sup>[11]</sup>。Oliveira 等人通过水动力空化原理制备的体相纳米气泡平均直径在 220~280 nm 之间; Zhang 等人通过水力空化原理产生纳米气泡研究了纳米气泡在水溶液中的性质, 并成功地应用于赤铁矿反浮选<sup>[12]</sup>。

收稿日期: 2022-09-02

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(LJKQZ20222340); 辽宁科技大学大学生创新训练项目

作者简介: 孟令轩(2002-), 男, 辽宁朝阳人, 本科生, Email: 2950938199@qq.com。

通信作者: 马芳源(1991-), 男, 辽宁凌源人, 博士, 研究方向为细颗粒分选, Email: 1209468883@qq.com。

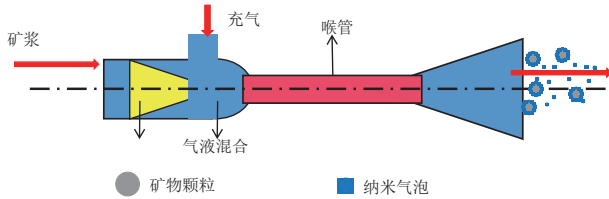


图 1 纳米气泡形成过程原理

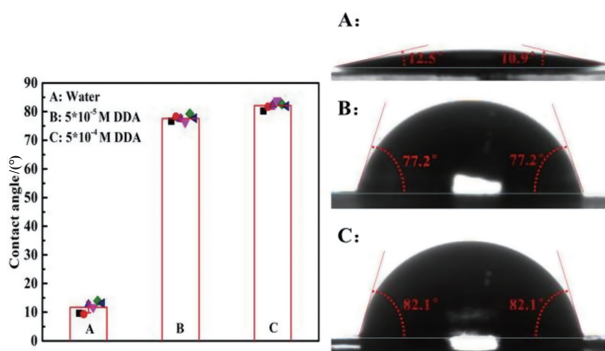
Fig. 1 Principle of nanobubble formation process

纳米气泡还存在其他制备方法, 这些方法主要应用了界面纳米气泡的基础理论研究, 例如溶液交换法<sup>[13-15]</sup>、冷热交换法<sup>[16-18]</sup>、电化学法<sup>[19-20]</sup>、压差法<sup>[21-22]</sup>、滴水法<sup>[23]</sup>、浸渍自发生成法<sup>[24]</sup>、超声空化<sup>[25]</sup>。其中, 溶液交换法和冷热交换法是表面纳米气泡基础研究最常用的方法。

## 2 纳米气泡强化超细颗粒浮选机理

### 2.1 纳米气泡的形成对微细颗粒浮选选择性的影响

纳米气泡在矿物表面成核具有选择性。在水力空化过程中, 黏附功总是小于水的内聚功, 接触角越大, 所产生的黏附功就越小, 这意味着疏水颗粒表面更容易形成纳米气泡<sup>[24]</sup>。目前, 一些研究者也通过试验手段证实了纳米气泡在固体表面成核具有明显的选择性。例如: Zhou 等人通过原子力显微镜发现天然白云母表面经  $10^{-5}$  和  $10^{-4}$  mol/L 十二胺溶液疏水处理后, 纳米气泡的接触角从  $10.9^{\circ} \sim 12.5^{\circ}$  增加到  $77.2^{\circ} \sim 82.1^{\circ}$  (图 2)<sup>[26]</sup>, 也就是说矿物表面越疏水越容易形成纳米气泡。



(A) 新鲜白云母表面; (B)  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 十二胺预处理的白云母表面; (C)  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 十二胺预处理的白云母表面<sup>[26]</sup>

图 2 水在白云母表面的接触角

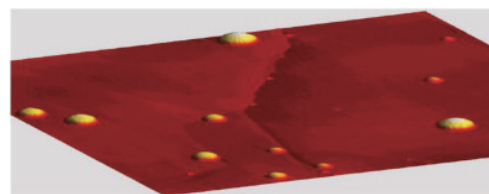
Fig. 2 Contact angle of water on the surface of muscovite (A) Surface of fresh Muscovite; (B) Surface of muscovite pretreated with  $5 \times 10^{-5}$  mol/L dodecylamine; (C) Surface of muscovite pretreated with  $5 \times 10^{-4}$  mol/L dodecylamine<sup>[26]</sup>

表面纳米气泡的选择性成核增强了超细颗粒表面的疏水性差异, 进而显著增强了超细颗粒矿物浮选的选择性。值得一提的是, 常规浮选中, 气泡和颗粒发生碰撞是实现矿物颗粒矿化的先决因素, 而纳米气泡

在矿物颗粒表面形成省去了气泡-颗粒之间碰撞过程。研究还发现, 纳米气泡延长了宏观气泡的三相接触线, 这使得颗粒难以从气泡表面脱落, 确保气泡处于矿化状态, 有助于强化超细颗粒的回收<sup>[27]</sup>。还有研究者报道疏水界面的纳米气泡增加了宏观气泡在矿物表面的接触角。例如, Calgaroto 等研究表明, 经胺处理后石英表面纳米气泡的存在使宏观气泡的接触角从  $18^{\circ}$  增加到  $46^{\circ}$ , 即表面纳米气泡可以增强矿物表面宏观气泡的疏水性, 提高宏观气泡浮选的选择性<sup>[28]</sup>。

### 2.2 纳米气泡的稳定性对浮选的影响

纳米气泡在水溶液中具有很强的稳定性, 但是 Epstein 和 Plesset 的经典气体溶解理论表明, 饱和溶液中的纳米气泡的存活寿命仅为几毫秒甚至更低<sup>[29-30]</sup>, 如半径为 10 nm 的氮气纳米气泡的寿命仅有 1  $\mu$ s。现有的研究表明, 无论是表面纳米气泡还是体相纳米气泡都具有超高的稳定性。Ishida 等人首次提出了表面/界面纳米气泡具有很强的稳定性<sup>[31]</sup>, 随之 Borkent 等人也通过 AFM 观察到了可存活在疏水表面几个小时的纳米气泡 (图 3)<sup>[32]</sup>。如图 4 所示, 张旭瑜通过对水溶液中的体相纳米气泡拍照 (图 4a) 及个数统计 (图 4b) 发现, 纳米气泡可以在水中存活几天甚至几个月<sup>[33]</sup>, Etchepare 等人也得到了类似的研究结论<sup>[34]</sup>, 这表明体相纳米气泡也具有超强的稳定性。目前, 有关纳米气泡稳定性机制的理论有接触线钉扎理论<sup>[35-36]</sup>、线张力理论<sup>[37-38]</sup>、杂质层理论<sup>[39]</sup>、动态平衡模型<sup>[40]</sup>、致密气层理论<sup>[41]</sup>。针对纳米气泡的稳定性机制, 研究者提出了许多理论和假设, 但是这些理论和假设都存在局限性。因此, 有必要对纳米气泡的基本特性及其对浮选、团聚、过滤、废水处理等工程过程的深刻影响进行更系统、更深入的研究。

图 3 原子力显微镜下的界面纳米气泡<sup>[32]</sup>Fig. 3 Interfacial nanobubbles under AFM<sup>[32]</sup>

纳米气泡的稳定性对浮选行为有重要影响<sup>[42]</sup>。表面纳米气泡的稳定存在可以长时间保持矿物颗粒表面的疏水特性, 使矿物颗粒长期处于矿化状态, 并提高浮选过程的选择性。纳米气泡在疏水界面的长期稳定有助于保持超细矿物疏水团聚体的稳定性和强度, 从而提高超细矿物的浮选概率。

### 2.3 接触角

研究发现表面纳米气泡的形态趋于扁平状 (图 5

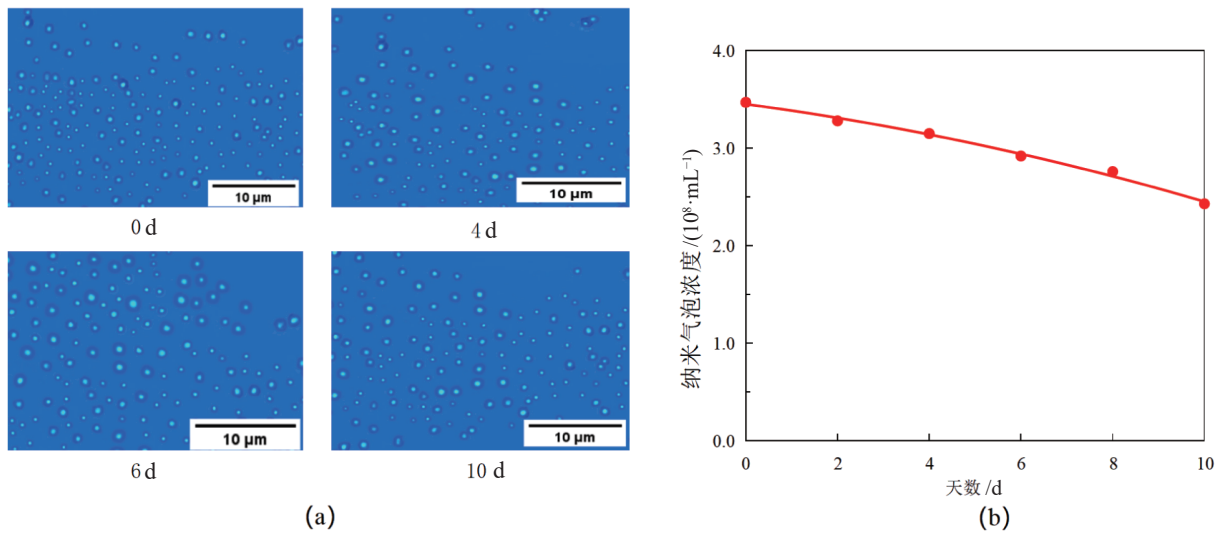


图 4 时间对纳米气泡浓度的影响<sup>[33]</sup>  
Fig. 4 Effect of time on nanobubble concentration<sup>[33]</sup>

左), 与宏观气泡(图 5 右)的形态差异很大<sup>[29]</sup>。纳米气泡的外观高度一般在十到几十纳米之间, 半径在几十到数百纳米之间<sup>[43-44]</sup>。目前发现最大的纳米气泡横向宽度可达到几微米<sup>[45-46]</sup>, 这表明表面纳米气泡的接触角要远远大于宏观气泡的接触角。

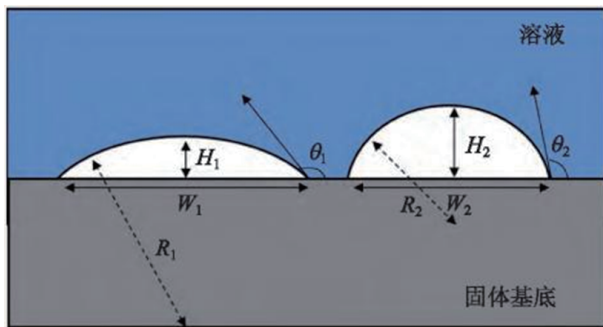


图 5 表面纳米气泡(左)与宏观气泡(右)的形态差异  
Fig. 5 Morphological differences between surface nanobubbles (left) and macrobubbles (right)

Johnson 等人通过 AFM 研究发现纳米气泡的接触角约为 165°(图 6), 是实测宏观气泡接触角(72.6°)的两倍多<sup>[47]</sup>。Yang 等人研究也表明了液相中的纳米气泡的接触角(164°)高于宏观气泡接触角(105°)<sup>[44]</sup>; Song 等人也发现了纳米气泡的接触角要大于宏观接触角(85.2°)<sup>[43]</sup>。不同研究者测量的表面纳米气泡接触角各不相同, 这主要取决于固体表面的疏水性<sup>[26,45]</sup>。固体界面的疏水性越强, 纳米气泡的接触角越大<sup>[10,48]</sup>, 这与宏观气泡的接触角变化规律完全一致。

表面纳米气泡的接触角显著大于宏观气泡的接触角对微细颗粒矿物浮选的强化具有重要的意义。Xu 等人的研究表明表面纳米气泡具有超大的接触角, 横向扩张能力可达到 8 μm<sup>[49]</sup>。基于表面纳米气泡的横向扩张特性可以有效覆盖颗粒表面的亲水位点, 提高宏观气泡浮选中矿物颗粒表面疏水性, 进而增强了

微细颗粒与宏观气泡的黏附作用, 颗粒很难从气泡表面脱落, 有效地提高了超细颗粒的回收效果。

## 2.4 疏水性团聚机制

现有的研究结果表明, 两个疏水界面间纳米气泡的存在是毛细管机制的主要原因, 最初 Park 等人用“一种长程疏水引力”来表述这种毛细管机制<sup>[50]</sup>。后来, Ishida 等人通过 AFM 证实了纳米气泡可以在疏水界面存活几个小时, 从而得出了表面纳米气泡可能是疏水界面间产生毛细管效应的原因<sup>[31]</sup>。如今, 越来越多的研究者证实了表面纳米气泡是两个疏水界面毛细管效应的主要驱动力。Hampton 和 Nguyen 的研究表明疏水表面存在纳米气泡<sup>[51]</sup>; 当两个表面相距很远时, 相互作用就不存在了(图 7a); 当两个表面靠近时, 每个表面上的纳米气泡相互作用并结合, 形成连接两个表面的毛细管(图 7b); 随后, 疏水界面之间形成凹毛细桥, 产生吸引力(图 7c)。事实上, 并没有确切的依据证实毛细管机制的唯一驱动力是表面纳米气泡引起的, 现有的结论仅能证明疏水界面间存在纳米气泡时的毛细管力比不存在纳米气泡时更强。因此, 普遍认为两个疏水界面的毛细管效应是表面纳米气泡引起的。值得一提的是, 界面纳米气泡导致的毛细管力的性质目前尚不清楚, 即使用经典的 DLVO 理论也无法合理解释, 之前的研究者只是证实了这种毛细管力既不是单一的静电引力也不是单一的色散引力<sup>[52]</sup>。

在浮选体系中, 疏水矿物颗粒表面会形成多个纳米气泡。图 8 所示为表面纳米气泡优先在超细颗粒表面形成(图 8a), 然后通过毛细管效应黏附在一起形成表观尺寸较大的颗粒(图 8b)。超细颗粒表观尺寸增加会显著提高矿浆体系中宏观气泡与颗粒的碰撞和黏附概率<sup>[10]</sup>, 增强超细颗粒的矿化效率, 即纳米气泡可辅助宏观气泡浮选(图 8c)。进一步讲, 团聚的颗粒



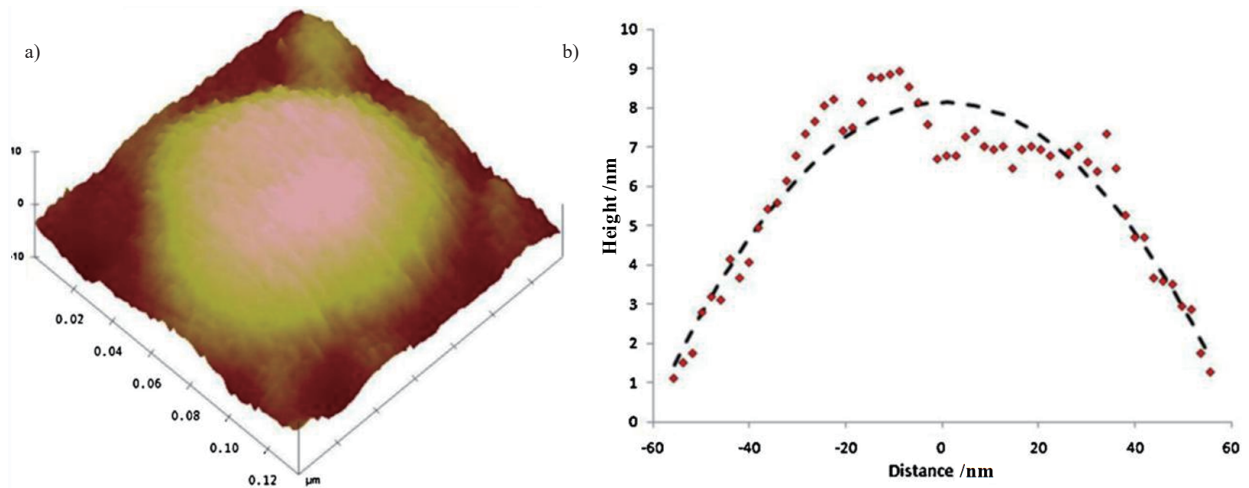


图 6 存在于疏水表面且接触角为 165°的纳米气泡的 AFM 图像<sup>[47]</sup>  
 Fig. 6 AFM image of nanobubbles on hydrophobic surfaces with contact Angle of 165°<sup>[47]</sup>

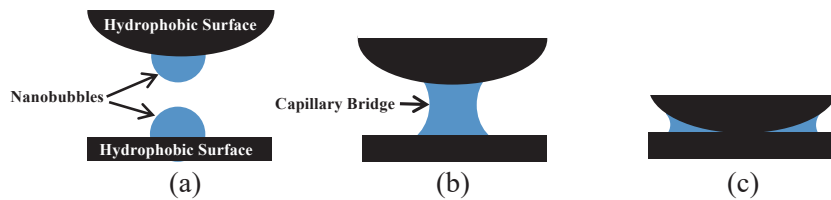


图 7 疏水表面间纳米气泡桥接毛细管效应的形成过程<sup>[51]</sup>  
 Fig. 7 Formation process of bridging effect of nanobubble between hydrophobic surfaces<sup>[51]</sup>

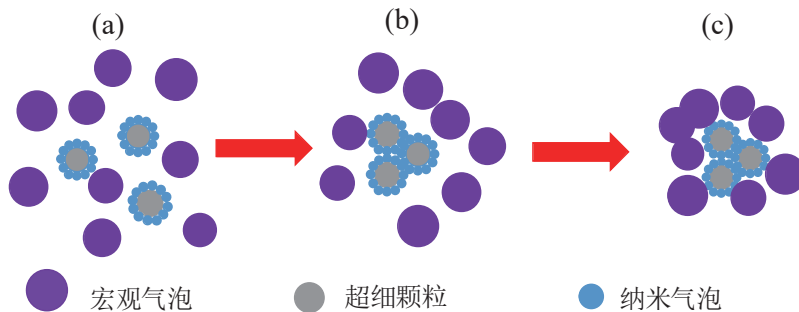


图 8 纳米气泡强化超细颗粒浮选过程简图<sup>[1]</sup>  
 Fig. 8 Nanobubble Enhanced flotation process of ultrafine particles<sup>[1]</sup>

更容易被宏观气泡捕获成为泡沫产品。目前,这种疏水性团聚效应已经在多种超细颗粒矿物浮选中所证实,如白钨矿<sup>[53]</sup>、辉钨矿<sup>[54]</sup>、石墨<sup>[55]</sup>。另外,纳米气泡在浮选矿浆中相当稳定,存活时间长<sup>[12]</sup>,这是超细颗粒疏水性团聚体稳定的前提,有利于宏观气泡与颗粒发生碰撞和黏附。由于纳米气泡对微细颗粒起到辅助捕收的作用,因此可以有效节省捕收剂的用量<sup>[1,10,24]</sup>。

### 2.5 纳米气泡浮选细颗粒矿物的其他强化机制

纳米气泡对超细颗粒浮选还存在其他的强化机制。例如:Wang 等人通过 Zeta 电位测试及浊度测试也发现了微细白钨矿浮选体系中引入纳米气泡会降低辉钨矿表面 Zeta 电位,显著促进了颗粒的团聚效应<sup>[54]</sup>,

使得体系中浊度显著降低。Zhou 等人的研究表明,水力空化后白钨矿颗粒的 Zeta 电位绝对值更小,主要原因是纳米气泡在白钨矿表面降低了 Zeta 电位的绝对值<sup>[53]</sup>,导致微细白钨矿颗粒之间存在的斥力变小,进而增强了颗粒间的团聚作用。

Simonsen 等人 and Stöckelhuber 等人发现纳米气泡会导致疏水矿物颗粒和常规尺寸气泡之间的润湿膜破裂,这是浮选过程中的一个基本步骤。在润湿膜的排水过程中,最大的纳米气泡几乎与润湿膜一样厚(图 9)<sup>[56-57]</sup>。从图 9a 可以看出,当水化膜厚度  $h_w$  大于气泡破裂高度时,纳米气泡对破裂过程没有作用。当水化膜厚度接近气泡高度时,表面力开始作用于最大的纳米气泡与水化膜表面之间,他们认为在润湿膜的

排水过程中,纳米气泡和水化膜表面之间形成了纳米级的水泡沫膜。纳米气泡顶点及其周围的表面力导致膜表面变形,从而在泡沫膜中产生额外的毛细压力,克服液体膜中的 DLVO 排斥力,使水化膜失稳,导致膜破裂。

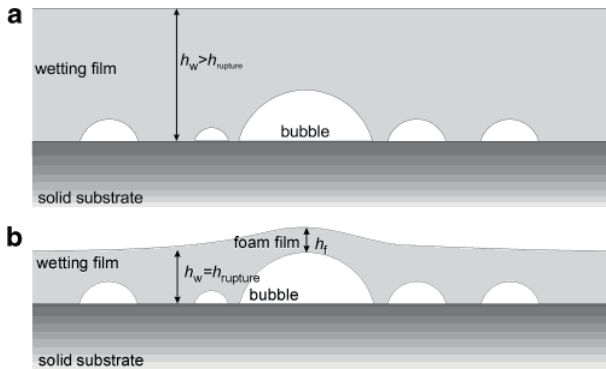


图9 纳米气泡对润湿膜破裂影响的 AFM 图像<sup>[5]</sup>  
Fig. 9 AFM image of the effect of nanobubbles on wetting film rupture<sup>[5]</sup>

水化膜破裂直接影响矿物表面疏水性, Calgaroto 等人研究表明,表面胺处理后石英表面的纳米气泡的存在使宏观气泡的接触角从  $18^\circ$  增加到  $46^\circ$ <sup>[38]</sup>, 这与水化膜破裂机制相互吻合。此外,马芳源<sup>[55]</sup> 研究结果表明,纳米气泡作用过的石墨表面红外光谱-OH 峰明显减低,并且石墨表面的极性亲水性基团含量也有所降低,这归因于表面纳米气泡促进了捕收剂的吸附,有效覆盖了石墨表面的极性亲水性基团,提高了石墨表面的疏水性能,增强了石墨的浮选性能。

### 3 结语

纳米气泡浮选技术是目前处理超细颗粒矿物分离的有效技术之一,它具有操作简单、成本低、能量转换率高的优势。根据现有纳米气泡浮选理论研究现状,未来需要从以下方面进一步深入研究纳米气泡强化矿物浮选机理:

(1) 目前,表面纳米气泡的稳定性理论都具有局限性,尚无一个系统的适用性更为广泛的理论来解释纳米气泡的稳定性机制,深入研究纳米气泡的稳定性对开发纳米气泡在浮选中的技术应用具有重要意义。

(2) 疏水界面间的毛细管效应已经被证实,但是疏水表面间纳米气泡的毛细管力的性质尚不清楚,这种力可能是多种力共同作用机制,需要通过大量的研究手段解析这种毛细管力的性质。此外,目前并不清楚表面纳米气泡是否是影响毛细管机制的唯一因素。

(3) 表面纳米气泡接触角的大小与矿物表面的性质尚未构建直接联系,未来需要深入研究表面纳米气泡的接触角变化与矿物表面性质的联系。

(4) 目前已经证实表面纳米气泡具有很强的稳定

性,但是浮选体系中纳米气泡造成的超细颗粒疏水性团聚体是否具有很好的稳定性尚无研究者报道。疏水性团聚体的稳定性决定着宏观气泡的浮选效率,对超细颗粒矿物浮选的调控意义重大。

### 参考文献:

- [1] MA F Y, TAO D P, TAO Y J. Effects of nanobubbles in column flotation of Chinese sub-bituminous coal[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2022, 42(4): 1126–1142.
- [2] SUN Q Y, YIN W Z, LI D, et al. Improving the sulfidation-flotation of fine cuprite by hydrophobic flocculation pretreatment[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2018, 25(11): 1256–1262.
- [3] HAOH, LI L, SOMASUNDARAN P, et al. Adsorption of Pregelatinized Starch for Selective Flocculation and Flotation of Fine Siderite[J]. *Langmuir*, 2019, 35(21): 6878–6887.
- [4] MEDEIRONS A R S, BALTAR C A M. Importance of collector chain length in flotation of fine particles[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 122: 179–184.
- [5] 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 S S, OU L M, ZHOU W G. Micro-nano bubbles properties induced by hydrodynamic cavitation and their influences on fine mineral flotation[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(7): 1567–1574.
- [6] 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 Q M, ZHOU W G, SHI Q. Formation of nano-bubbles and their influences on ultrafine mineral flotation[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2017, 48(1): 9–15.
- [7] MA F Y, TAO D P, TAO Y J, 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, 31(6): 1063–1074.
- [8] LI C W, XU M, XING Y, et al. Efficient separation of fine coal assisted by surface nanobubbles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 249: 117163.
- [9] 陶有俊, 刘谦, TAO D, 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 Y J, LIU Q, TAO D, et al. Enhancing efficiency of fine coal flotation by picobubbles[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2009, 38(6): 820–823.
- [10] TAO D P, WU Z X, SOBHAY A, et al. Investigation of nanobubble enhanced reverse anionic flotation of hematite and associated mechanisms[J]. *Powder Technology*, 2021, 379: 12–25.
- [11] LI M, BUSSONNIERE A, BRONSON M, et al. Study of venturi tube geometry on the hydrodynamic cavitation for the generation of microbubbles[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 132: 268–74.
- [12] ZHANG X Y, WANG Q S, WU Z X, 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.
- [13] LI C W, LI X, XU M, et al. Effect of ultrasonication on the flotation of fine graphite particles: Nanobubbles or not[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 69: 105243.
- [14] HAIN N, HANDSCHUH-WANG S, WESNER D, et al. Multimodal microscopy-based identification of surface nanobubbles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 547: 162–170.

- [ 15 ] GUO W, SHAN H, GUAN M, et al. Investigation on nanobubbles on graphite substrate produced by the water -NaCl solution replacement[J]. *Surface Science*, 2012, 606(17/18): 1462-1466.
- [ 16 ] ZHANG F, XING Y, CHANG G, et al. Enhanced lignite flotation using interfacial nanobubbles based on temperature difference method[J]. *Fuel*, 2021, 293: 120313.
- [ 17 ] ZHOU L, WANG X, HYUN-JOON S, et al. Surface nanobubbles produced by cold water investigated using scanning transmission x-ray microscopy[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2018, 24(S2): 470-471.
- [ 18 ] OWENS C L, SCHACH E, HEINIG T, et al. Surface nanobubbles on the rare earth fluorocarbonate mineral synchysite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 66-71.
- [ 19 ] ZHANG L J, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2006, 22(19): 8109-8113.
- [ 20 ] 刘玉龙, 金诚, 刘欲文, 等. 纳米气泡电化学研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51(3): 310-322.  
LIU Y L, JIN C, LIU Y W, et al. Recent progress in gas nanobubble electrochemistry[J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2021, 51(3): 310-322.
- [ 21 ] CALAGAROTO S, WILBERG K Q, RUBIO, J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 60: 33-40.
- [ 22 ] XIAO W, WANG X X, ZHOU L M, et al. The influence of mixing and nano-solids on the formation of nanobubbles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(1): 317-323.
- [ 23 ] ZHANG F F, YANG H C, GUI X H, et al. Interfacial nanobubbles on different hydrophobic surfaces and their effect on the interaction of inter-particles[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 582: 152184.
- [ 24 ] SOBHAY A, TAO D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 124: 109-116.
- [ 25 ] 张睿毅, 陈岚, 葛广路. 体相纳米气泡的消除与尺寸调控研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(4): 1310-1316.  
ZHANG R Y, CHEN L, GE G L. Research progress on elimination and size control of bulk nanobubbles[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(4): 1310-1316.
- [ 26 ] ZHOU W G, WU C N, LV H Z, et al. Nanobubbles heterogeneous nucleation induced by temperature rise and its influence on minerals flotation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508(1): 145282.
- [ 27 ] DING S H, XING Y W, ZHENG X, et al. New insights into the role of surface nanobubbles in bubble-particle detachment[J]. *Langmuir*, 2020, 36(16): 4339-4346.
- [ 28 ] TANG C L, MA F Y, WU T Y, ET AL. Study on surface physical and chemical mechanism of nanobubble enhanced flotation of fine graphite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 122: 389-396.
- [ 29 ] 张立娟, 方海平, 胡钧. 纳米气泡的科学之谜[J]. *物理*, 2018, 47(9): 574-583.  
ZHANG L J, FANG H P, HUN J. Scientific mysteries of nanobubbles[J]. *Physics*, 2018, 47(9): 574-583.
- [ 30 ] EPSTEIN P S, PLESSET M S. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions[J]. *Journal of Chemical physics*, 1950, 18(11): 1505-1509.
- [ 31 ] 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.
- [ 32 ] BORKENT B M, BEER S D, MUGELE F, et al. On the shape of surface nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2010, 26(1): 260-268.
- [ 33 ] 张旭瑜. 纳米气泡表征及其在赤铁矿反浮选中的应用[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2020.  
ZHANG X Y. Characterization of nanobubbles and its application in reverse flotation of hematite[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2020.
- [ 34 ] ETCHEPARE R, OLIVEIRA H, NICKNIG M, et al. Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 112: 19-26.
- [ 35 ] LIU Y W, WANG J J, ZHANG X R, et al. Contact line pinning and the relationship between nanobubbles and substrates[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(5): 054705.
- [ 36 ] BROTCHE A, ZHANG X H. Response of interfacial nanobubbles to ultrasound irradiation[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(1): 265-269.
- [ 37 ] 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.
- [ 38 ] CALGAROTO S, AZEVEDO A, RUBIO J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 137: 64-70.
- [ 39 ] DUCKER W A. Contact angle and stability of interfacial nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2009, 25(16): 8907-8910.
- [ 40 ] PETSE N D, SHELL M S, LEAL L G. Dynamic equilibrium explanation for nanobubbles' unusual temperature and saturation dependence[J]. *Physical Review E*, 2013, 88(1): 010402.
- [ 41 ] PENG H, BIRKETT G R, NGUYEN A V. Origin of interfacial nanoscopic gaseous domains and formation of dense gas layer at hydrophobic solid-water interface[J]. *Langmuir*, 2013, 29(49): 15266-15274.
- [ 42 ] MA F Y, ZHANG P, TAO D P. Surface nanobubble characterization and its enhancement mechanisms for fine-particle flotation: A review[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2019, 29(4): 727-738.
- [ 43 ] SONG B, WALCZYK W, SCHOHHERR H. Contact angles of surface nanobubbles on mixed self-assembled monolayers with systematically varied macroscopic wettability by atomic force microscopy[J]. *Langmuir*, 2011, 27(13): 8223-8232.
- [ 44 ] YANG S, DAMMER S M, BREMOND N, et al. Characterization of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water[J]. *Langmuir*, 2007, 23(13): 7072-7077.
- [ 45 ] ZHANG L J, ZHANG X H, ZHANG Y, et al. The length scales for stable gas nanobubbles at liquid/solid surfaces[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(18): 4515-4519.
- [ 46 ] ZHANG X H, CHAN D Y C, WANG D Y, et al. Stability of Interfacial nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2013, 29(4): 1017-1023.
- [ 47 ] JOHNSON D J, S. MALEK A A, AI-RASHID B A M, et al. Atomic force microscopy of nanofiltration membranes: Effect of imaging mode and environment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389: 486-498.
- [ 48 ] DITSCHERLEIN L, FRITZSCHEA J, PEUKER U A. Study of nanobubbles on hydrophilic and hydrophobic aluminasurfaces[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 497: 242-250.
- [ 49 ] XU C L, PENG S H, QIAO G G, et al. Nanobubble formation on a warmer substrate[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(39): 7857-7864.
- [ 50 ] PARKER J L, LAESSON 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.
- [ 51 ] HAMPTON M A, NGUYEN A V. Nanobubbles and the nanobubble

- bridging capillary force[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, 154(1/2): 30–55.
- [ 52 ] ISRAELACHVIL J, PASHLEY R. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance[J]. *Nature*, 1982, 300(5890): 341–342.
- [ 53 ] WANG X, YUAN S, LIN J, et al. Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 346: 118312.
- [ 54 ] ZHOU W G, CHEN H, OU L M, et al. Aggregation of ultra-fine scheelite particles induced by hydrodynamic cavitation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 157: 236–240.
- [ 55 ] 马芳源. 石墨矿纳米气泡高效浮选及其机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- MA F Y. Study on high-efficiency nanobubble flotation of graphite ore and its mechanisms[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [ 56 ] STOCKELHUBER K W, RADOEV B, WNGER A, et al. Rupture of wetting films caused by nanobubbles[J]. *Langmuir*, 2004, 20(1): 164–168.
- [ 57 ] SIMONSEN A C, HANSEN P L, KLOSGEN B. Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273: 291–299.

## Research Status of Nanobubble Enhanced Flotation Mechanism of Ultrafine Particles

MENG Lingxuan<sup>1</sup>, ZHAO Tonglin<sup>1</sup>, FAN Zhaolin<sup>1</sup>, MA Fangyuan<sup>1</sup>, LIU Xinyue<sup>1</sup>, ZHANG Di<sup>1</sup>, ZHANG Mingze<sup>2</sup>, LI Xiangwei<sup>1</sup>, LI Mingjiao<sup>1</sup>

1. School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China;

2. Anshan City Urban Development Center, Anshan 114051, Liaoning, China

**Abstract:** Nanobubble flotation is one of the effective technologies for recovering fine minerals, which has the advantages of energy saving, convenience and low drug consumption. At present, nanobubble flotation is applied to a variety of minerals, such as coal, graphite, hematite, phosphate rock. However, there are still many gaps in the theoretical research of nanobubbles, such as the stability mechanism, dynamic equilibrium, three-phase wire pinning hypothesis. It should be noted that the classical DLVO theory also fails to explain the super-stable nanobubbles. The properties of nanobubbles and the mechanism of enhanced flotation were described from the aspects, including nanobubble formation surface contact angle, preferential selective nucleation, capillary mechanism and nanobubble stability. On this basis, the research blank of nanobubble enhanced flotation mechanism of ultrafine particles was summarized, which pointed out the direction for the theoretical research of ultrafine particles nanobubble flotation.

**Keywords:** naobubbles; ultrafine particles; flotation; mechanism

引用格式: 孟令轩, 赵通林, 范兆琳, 马芳源, 刘欣悦, 张迪, 张明泽, 李湘微, 李明娇. 纳米气泡强化超细颗粒浮选机理研究现状及展望[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 162–168.

MENG Lingxuan, ZHAO Tonglin, FAN Zhaolin, MA Fangyuan, LIU Xinyue, ZHANG Di, ZHANG Mingze, LI Xiangwei, LI Mingjiao. Research status of nanobubble enhanced flotation mechanism of ultrafine particles[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(2): 162–168.