

纳米气泡的形成及其对微细粒矿物浮选的影响

冯其明, 周伟光, 石晴

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 通过 1 个自制的、运用水力空化原理产生纳米气泡的发生装置, 研究发现纳米气泡能够强化微细粒白钨矿浮选。为了更好地认识纳米气泡的性质, 运用 Malvern Nano ZS 90 纳米粒径电位分析仪研究放置时间、油酸钠浓度、溶液 pH 以及空化时间对纳米气泡尺寸分布和 Zeta 电位的影响。研究表明: 纳米气泡能够在油酸钠溶液稳定存在 1 h 以上, 具有很强的稳定性; 纳米气泡尺寸随着油酸钠浓度增高而减小, 随着 pH 增大而增大; 表面电负性则随着 pH 的增大不断增强; 超过一定时间范围后, 延长空化时间对纳米气泡的尺寸并无显著影响, 这可能是溶液中溶解气体在水相和气相中达到动态平衡所致。纳米气泡能够提高微细粒白钨矿的浮选速率和回收率。

关键词: 纳米气泡; 水力空化; 白钨矿; 浮选

中图分类号: TD952

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2017)01-0009-07

Formation of nano-bubbles and their influences on ultrafine mineral flotation

FENG Qiming, ZHOU Weiguang, SHI Qing

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The enhancing effect of nano-bubbles in ultrafine scheelite flotation was studied using a homemade nano-bubble generator based on the hydrodynamic cavitation. The effects of storage time, NaOI concentration, pH value and cavitation time on nano-bubble size distribution and Zeta potential were studied through a Zetasizer nano ZS(Malvern Nano ZS 90). The results show that nano-bubbles can be stable in NaOI solution for more than 1 h. The average size of nano-bubble decreases with the increase of NaOI solution concentration, and increases as the pH values of solution raise. The electronegativity of nano-bubble is enhanced when pH values of solution increase. By contrast, increasing the cavitation time has no significant impact on the size of nano-bubbles beyond a certain time, probably because the dissolved gas reaches a dynamic equilibrium in liquid and gas phases in solution. Nano-bubbles in flotation can increase the flotation rate and recovery.

Key words: nano-bubbles; hydrodynamic cavitation; scheelite; flotation

纳米气泡是指尺寸在几百个纳米范围内的小气泡。大量的 AFM 观察和散射光实验^[1-2]证实纳米气泡

确实存在于液体和疏水固体界面上。通过空化作用产生纳米气泡是形成纳米气泡常见的方式之一。空化是

收稿日期: 2016-01-10; 修回日期: 2016-03-19

基金项目 (Foundation item): 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB643402); 国家自然科学基金资助项目(51504289) (Project(2014CB643402) supported by the National Basic Research Development Program (973 Program) of China; Project(51504289) supported by the National Natural Science Foundation of China)

通信作者: 石晴, 博士, 讲师, 从事矿物加工研究; E-mail: qing_shi@csu.edu.cn

指液体内部局部压力降低时,液体内部或液固界面上气核的形成、发展和溃灭的过程^[3]。根据空化产生的方式,一般将其分为 4 类:水力空化、超声空化、光空化和粒子空化^[1]。水力空化由于具有设备操作简便、能量转换效率高、易实现工业大型化等优点而成为研究的重点^[4]。文丘里管是最常用的水力空化装置,当液流流经文丘里管收缩喉部时,流速变大,根据 Bernoulli 方程,当液流速度达到一定值时,液体内部产生负压,溶解在液体中气核析出,形成纳米气泡。纳米气泡由于具有独特的表面物理化学性质,如比表面积大,生存周期长等,在泡沫浮选、废水处理、生物医药、食品工程以及纳米材料等领域受到广泛关注^[1]。在泡沫浮选中,纳米气泡主要用于浮选微细矿物颗粒^[5-6]。研究表明:纳米气泡能够选择性吸附在疏水颗粒表面上,提高不同矿物间可浮性差异^[2];研究者对石英矿、煤矿、磷矿、铁矿和黄铜矿的浮选研究发现^[5,7-9],纳米气泡的存在提高了有用矿物的回收率和浮选速率、减少了药剂用量。然而,在浮选领域,纳米气泡的研究主要集中在其对浮选的影响上^[10],对纳米气泡自身性质的研究却较少。研究纳米气泡自身性质的影响机制对更好地理解纳米气泡强化微细粒浮选具有重要意义。本文作者运用 Malvern Nano ZS 90 纳米粒径电位分析仪,在微细粒白钨矿浮选体系下,测定不同空化条件对纳米气泡尺寸分布和表面电位的影响,为更好地理解纳米气泡强化微细粒白钨矿浮选机制提供了基础认识。

1 试验

1.1 矿样与试剂

白钨矿取自湖南辰州矿业公司钨摇床精矿。经过反复重选、磁选除去其中黑钨矿及其他杂质,并反复用蒸馏水擦洗得到白钨矿单矿物。X 线衍射和化学分析结果表明 WO_3 质量分数为 80.24%,纯度为 99.64%。矿样经细磨、筛分、水析后得到小于 $10\ \mu\text{m}$ 粒级部分。表 1 所示为矿样粒度检测结果。

表 1 白钨矿试样粒度检测结果

Table 1 Analysis results of particle size of mineral sample

体积累积 10%粒度/ μm	体积累积 50%粒度/ μm	体积累积 90%粒度/ μm	体积 平均粒度/ μm
0.991	3.685	9.699	4.608

试验用油酸钠、HCl 和 NaOH 均为分析纯,试验用水为一次蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 纳米气泡的产生和尺寸测定

纳米气泡的产生装置如图 1 所示,它是通过微型水泵(新为诚 ASP5540)连接橡胶管(直径为 $7\ \text{mm}$)组成的闭合系统。药剂经调浆槽调匀后,加入至气泡发生器中,再经水泵实现循环空化。当溶液通过文丘里管

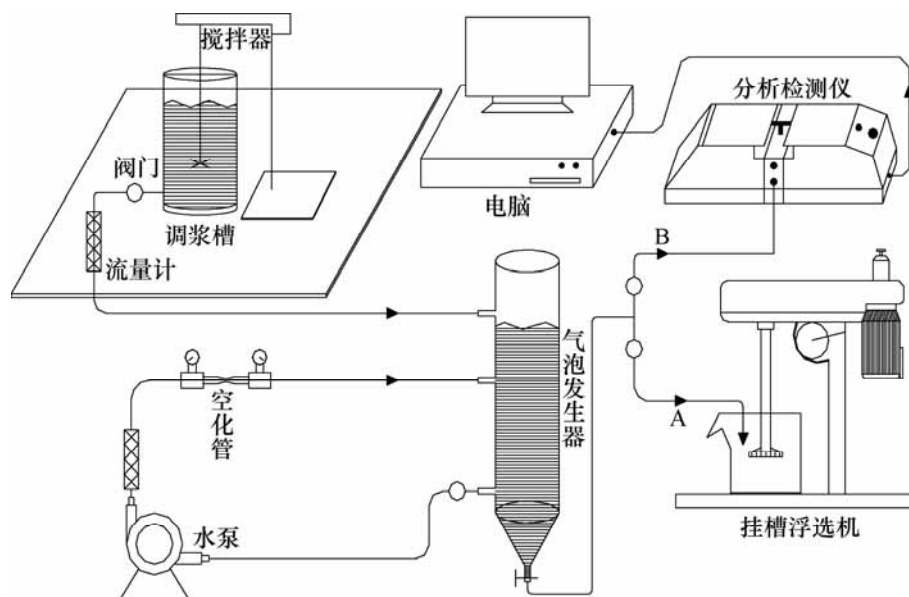


图 1 纳米气泡产生和尺寸检测系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of nanobubbles generation and dimensional measuring system

喉部时, 由于液流截面积显著减小, 液流流速迅速增加, 达到 16 m/s, 此时, 液流内部压力低于气体溶解饱和蒸汽压, 气核以纳米气泡的形式析出, 实现空化。XIONG^[11]研究发现: 溶液中溶解气体含量、溶液物理化学性质、空化管结构等都能够影响空化效应强弱和纳米气泡性质, 为简化试验内容, 本文在使用同一空化管的条件下, 考察单一条件变量对纳米气泡性质的影响。每次试验量取蒸馏水 100 mL 加入调浆槽内, 加入浮选药剂并搅拌 5 min, 调节 pH 后, 通过管路加入至气泡发生器中。经水泵循环处理一段时间后, 将溶液放出, 用于后续检测或试验。试验流程示意图如图 1 所示, 空化管结构参数如图 2 所示。

气泡尺寸检测装置采用 Malvern Nano ZS 90 纳米粒径电位分析仪。依据米氏理论, 设定气泡的折射率为 1, 水的折射率为 1.33, 在(22±1) °C 条件下测定尺寸。取空化后溶液 15 mL 用于检测, 每组试样结果测定 3 次, 得到 6 个测量值(Z 拟合平均), 取平均值作为最终值。

1.2.2 单矿物浮选试验

浮选试验采用 40 mL XFG 型挂槽浮选机, 浮选温度为 20 °C。每次称取白钨矿样品 2 g, 加入至 38 mL

制备好的药剂溶液中, 搅拌 3 min 后, 浮选 5 min。浮选过程采用手工刮泡, 浮选完成后将所得的泡沫产品烘干、称质量, 计算回收率。

1.2.3 Zeta 测定

采用 Malvern Nano ZS 90 测定不同 pH 条件下溶液中纳米气泡 Zeta 电位。每次测量重复操作 3 次, 算取平均值作为该条件下 Zeta 电位最终值。

1.2.4 表面张力测定

采用 GBX 3S 型表面张力测试仪测定表面张力, 试验温度为 20 °C。不同浓度油酸钠溶液制备好后, 取 30 mL 加入样品烧杯, 采用吊片法测定表面张力。每组试样重复测量 3 次, 取平均值作为最终值。

2 结果与讨论

2.1 纳米气泡的性质研究

2.1.1 纳米气泡稳定性

图 3 所示为停止空化后溶液放置时间对纳米气泡尺寸分布的影响。由图 3(a)可知: 气泡尺寸随着放置时间的延长而变大, 这可能是由于随着放置时间的延

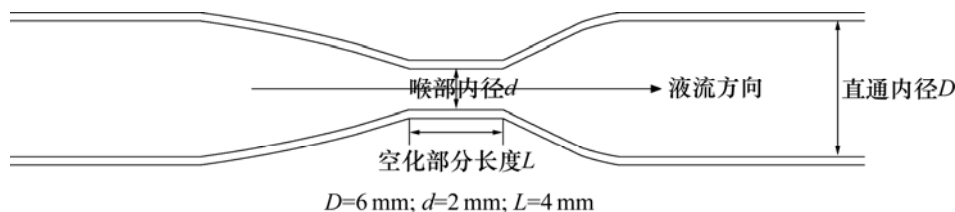
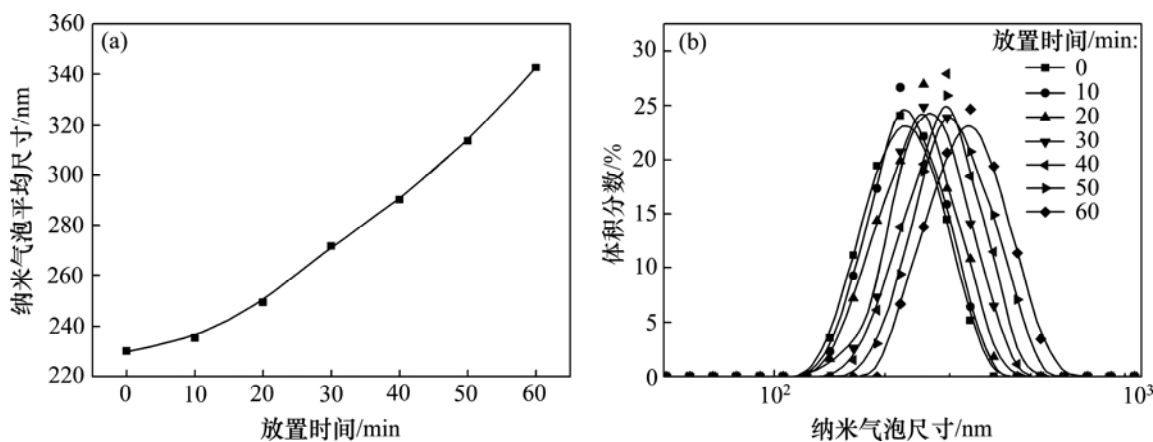


图 2 空化管结构参数示意图

Fig. 2 Schematic diagram of structural parameters of cavitation tube



(a) 放置时间对纳米气泡平均粒径的影响; (b) 放置时间对纳米气泡尺寸分布的影响

$c(\text{NaOl})=2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=10$; 空化时间 $t=10 \text{ min}$

图 3 放置时间对纳米气泡尺寸的影响

Fig. 3 Effect of storage time on size distribution of nanobubbles

长, 纳米气泡表面电位减小, 气泡间兼并加剧^[9, 12]。图 3(b)所示为纳米气泡尺寸分布随放置时间的变化, 气泡尺寸集中在 100~1 000 nm 之间, 小于常规机械搅拌产生的气泡尺寸。随着时间延长, 分布峰值右移, 但在 1 h 内, 纳米气泡仍然存在, 这说明纳米气泡在油酸钠溶液中具有很强的稳定性。其他研究者同样发现类似的规律, 例如 WEIJS 等^[13]证明研究发现纳米气泡在 SDS 溶液中能够生存 1 d 以上。

关于纳米气泡稳定性机制, 学者们提出许多种假说^[14], SEDDON 等^[15]指出纳米气泡中的气体呈 Knudsen(气体分子密度很低)状态。纳米气泡在溶液中能够长期稳定是因为其中的气体分子并没有扩散到液体中, 而是在气泡内部形成了 1 个闭合循环, 由于纳米气泡很小, 气体分子能够在不发生分子碰撞的条件下实现在气泡间迁移, 从而保持强稳定性, 这种假说得到 AFM 实验的验证^[6]。

2.1.2 油酸钠浓度对纳米气泡尺寸分布的影响

图 4 所示为油酸钠浓度对纳米气泡尺寸分布的影响。从图 4(a)可知: 气泡尺寸随着油酸钠浓度增大而减小, 但这种减小幅度随油酸钠浓度提高而变小。从图 4(b)可知: 粒度分布峰随着油酸钠浓度增长而左移。

作为一种表面活性剂, 油酸钠能够显著降低气-液界面的表面张力。由图 5 可知: 随着油酸钠浓度增加, 溶液的表面张力先迅速减小, 后稳定在一定的低值。杨氏-拉普拉斯方程^[9]为

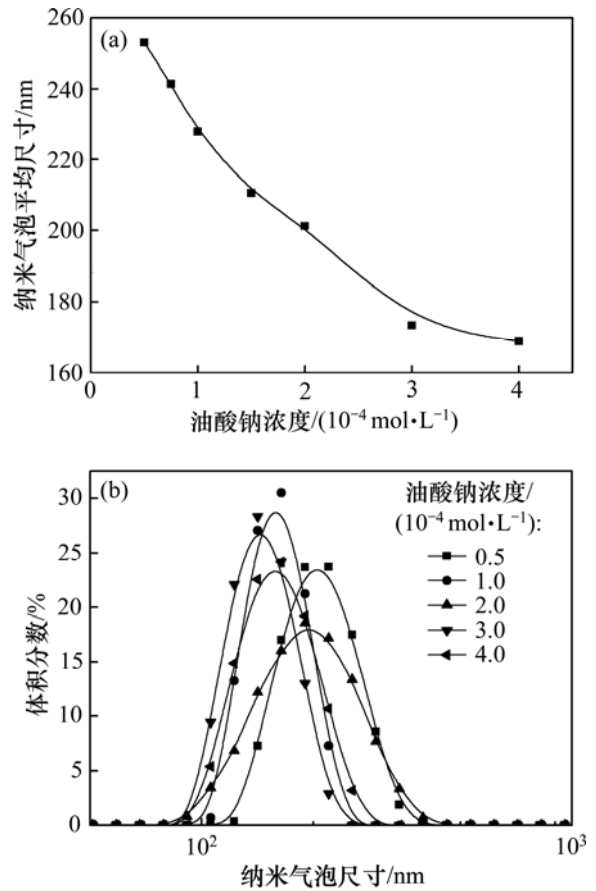
$$p_{\text{内}} = p_{\text{外}} + 2\gamma / R \quad (1)$$

式中: $p_{\text{内}}$ 为气泡内压力; $p_{\text{外}}$ 为气泡外压力; γ 为液体表面张力; R 为气泡半径。

由式(1)可知: 溶液表面张力减小, 有助于减小气泡的尺寸, 增大气泡的稳定性。但是, 关于杨氏-拉普拉斯方程是否适用于纳米气泡, 学术界一直存在争议。文献[9]认为: 杨氏-拉普拉斯方程并不适用于纳米气泡; MATSUMOTO 等^[16]通过研究则证实杨氏-拉普拉斯方程在纳米级适用; ZHANG 等^[17]发现在纳米气泡形成阶段添加表面活性剂 SDS 能够显著降低纳米气泡尺寸。结合本文研究, 表面活性剂可能就是通过减小溶液表面张力, 来增强纳米气泡稳定性的, 杨氏-拉普拉斯方程对于纳米气泡仍然适用。

2.1.3 溶液 pH 对纳米气泡尺寸分布的影响

研究发现: 纯水中, 水分子水解产生的 H^+ 主要游离在溶液中, 而 OH^- 通常存在于气液界面形成双电层^[18-19], 因此纳米气泡自身带负电(图 6 反映了不同 pH 条件下纳米气泡的表面电位)。很多人认为酸性条件下, 纳米气泡更加稳定, 但关于纳米气泡尺寸与 pH



(a) 油酸钠浓度对纳米气泡平均粒径的影响;

(b) 油酸钠浓度对纳米气泡尺寸分布的影响

pH=10; 空化时间为 10 min

图 4 油酸钠浓度对纳米气泡尺寸的影响

Fig. 4 Effect of NaOl concentration on size distribution of nanobubbles

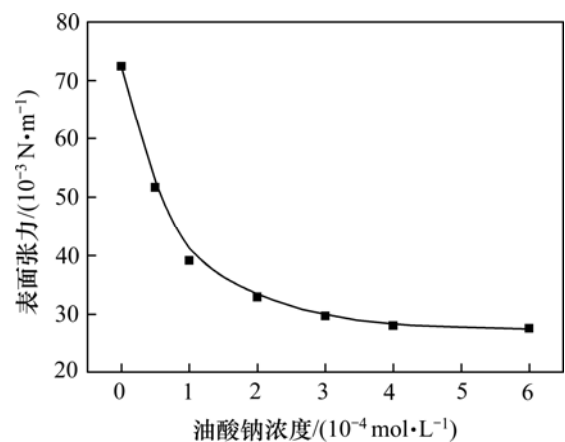
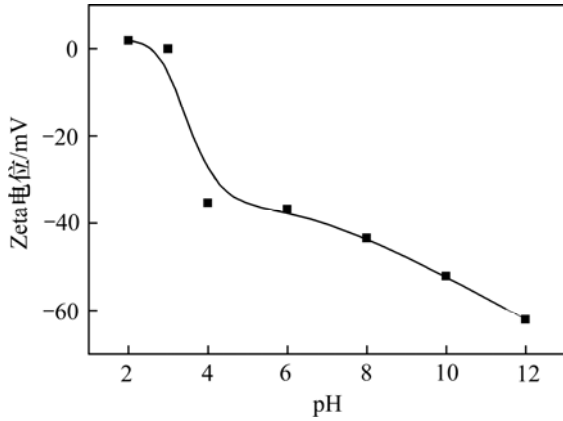


图 5 油酸钠浓度对溶液表面张力的影响

Fig. 5 Effect of NaOl concentration on solution surface tension

的关系, 目前却无定论^[18, 20-22]。为了考察 pH 对纳米气泡尺寸的影响, 试验测定了不同 pH 溶液空化后其中的纳米气泡尺寸, 试验结果如图 7 所示。

由图 7 可知: 在试验 pH 区间范围内, 气泡尺寸



$c(\text{NaOl})=2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=10$; 空化时间为 10 min

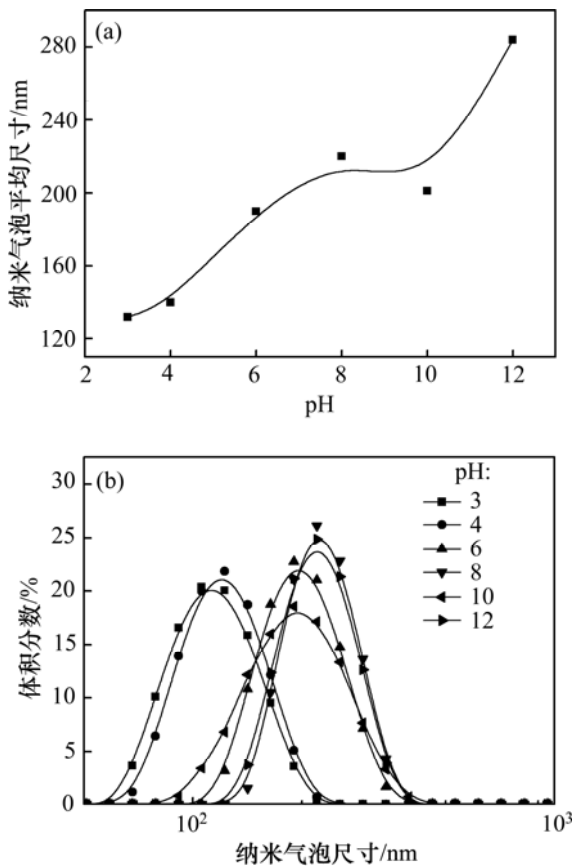
图 6 pH 对纳米气泡表面电位的影响

Fig. 6 Effect of pH values on Zeta potential of nanobubbles

随着 pH 增大而增长。这可能是 NaOH 一方面提供更多的 OH⁻, 增强纳米气泡表面电负性, 强化气泡间的排斥力; 但另一方面, 也增加了溶液离子强度, 减小气泡内部排斥力, 而且高 pH 条件下油酸钠起泡能力强, 导致产生更多的气泡, 提高气泡间的碰撞和粘附概率, 加剧了气泡的聚集和合并^[21]。因此, 高 pH 条件下测定纳米气泡的尺寸比低 pH 条件下的大。

2.1.4 空化时间的影响

图 8 所示为空化时间对纳米气泡尺寸的影响。由图 8 可知: 当空化时间超过 5 min 时, 纳米气泡尺寸基本稳定在 200 nm 左右, 这说明再延长空化时间并不能减小纳米气泡尺寸^[22]; 水泵循环处理初期, 溶液扰动较大, 产生大量微米气泡, 随着空化时间的延长, 自身稳定性较强的纳米气泡在强紊流条件下仍能够稳定存在, 而大气泡则会慢慢破裂^[23-24], 空化一段时间后, 气泡内部气体和溶液溶解气体随着已有气泡的破灭和新气泡的形成而达到动态平衡, 纳米气泡的尺寸和数量维持相对稳定^[22]。



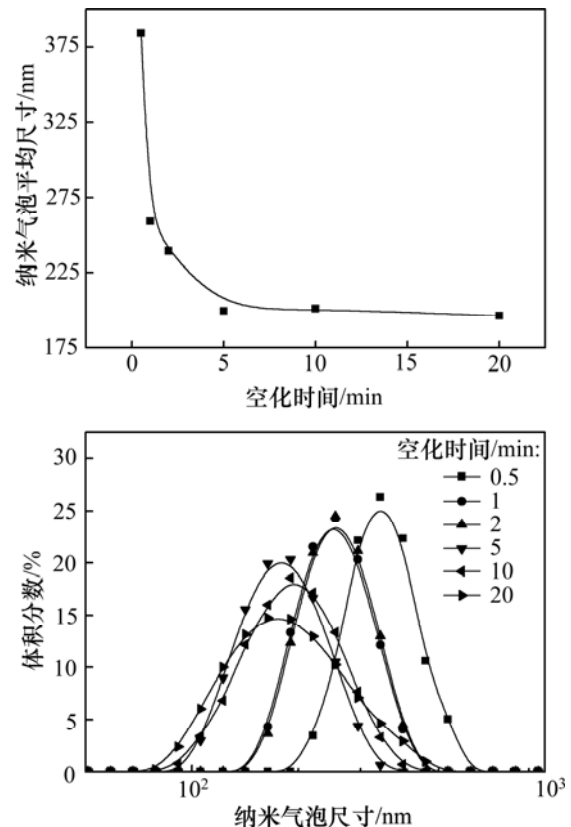
(a) pH 对纳米气泡平均粒径的影响;

(b) pH 对纳米气泡尺寸分布的影响

$c(\text{NaOl})=2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=10$; 空化时间为 10 min

图 7 pH 对纳米气泡尺寸的影响

Fig. 7 Effect of pH values on size distribution of nanobubbles



(a) 空化时间对纳米气泡平均粒径的影响;

(b) 空化时间对纳米气泡尺寸分布的影响

$c(\text{NaOl})=2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=10$

图 8 空化时间对纳米气泡尺寸的影响

Fig. 8 Effect of cavitation time on size distribution of nanobubbles

2.2 单矿物浮选试验

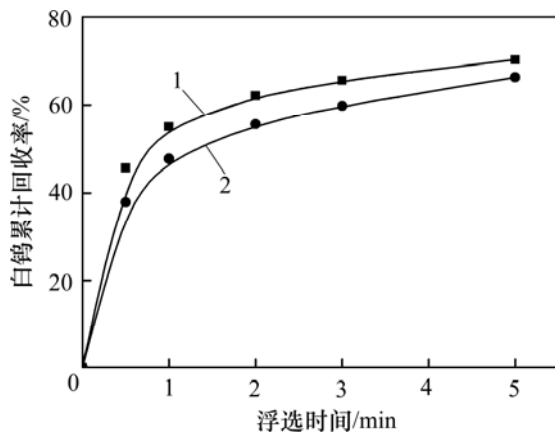
综上所述,水力空化过程能够产生纳米气泡,这将显著减小浮选过程中气泡的平均尺寸^[25]。

Yoon-Luttrell 碰撞概率方程^[26]为

$$P_c = \left[\frac{3}{2} + \frac{4Re^{0.72}}{15} \right] \left[\frac{D_p}{D_b} \right]^2 \quad (2)$$

式中: P_c 为碰撞概率; D_p 为颗粒尺寸; D_b 为气泡尺寸; Re 为雷诺数。

由式(2)可知:固-气碰撞概率随气泡尺寸减小而增大。对于微细粒矿物,其难以有效浮选的主要限制因素是固-气碰撞概率太低,水力空化过程产生的纳米气泡提高了气泡与颗粒间的碰撞概率,从而改善微细粒矿物浮选。为验证纳米气泡对微细粒矿物浮选的这一影响,以白钨矿单矿物为研究对象,进行了浮选试验,结果如图 9 所示。



$c(\text{NaOl})=2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $\text{pH}=10$; 空化时间为 10 min

1—空化溶液; 2—未空化溶液。

图 9 纳米气泡对微细粒白钨矿浮选的影响

Fig. 9 Effect of nanobubbles on ultrafine scheelite flotation

由图 9 可知:使用经过空化处理的溶液(含纳米气泡)进行浮选,能够获得更高的浮选速率和回收率。对浮选速率数据采用二次矩形分布浮选速率方程模型拟合,进一步考察纳米气泡对浮选行为的影响,方程为

$$R = R_\infty \left[1 - \frac{\ln(1+kt)}{kt} \right] \quad (3)$$

式中: R 为时间 t 时刻的回收率, %; R_∞ 为时间 t 趋近无穷大时目的矿物的理论最大回收率, %; k 为二级浮选速率常数, min^{-1} ; t 为累计浮选时间, min。

通过 IBM 公司开发的 SPSS(统计产品与服务解决方案)统计分析软件对试验数据进行非线性回归拟合

处理,得到模型参数 R_∞ 和 k , 同时得到曲线相关系数(拟合度) R^2 。 R^2 范围在 0~1 之间, R^2 越接近于 1, 说明曲线的拟合程度越高。表 2 所示为经过不同方式处理药剂溶液后,白钨矿浮选的二级浮选速率模型参数。

由表 2 可知:试验拟合度 R^2 均较大,说明模型参数 R_∞ 和 k 可靠,同时,使用含有纳米气泡的溶液(空化溶液)浮选时,浮选速率常数更大,而且理论最大回收率也更高,这再次证实纳米气泡能够提高微细粒矿物浮选的浮选速率和回收率。

表 2 不同空化条件下白钨矿的二级浮选速率模型参数

Table 2 Parameters of second-order flotation rate model of scheelite under different cavitation conditions

溶液	k/min^{-1}	$R_\infty/\%$	R^2
空化溶液	7.649	76.697	0.999
未空化溶液	4.981	74.546	0.998

3 结论

1) 通过水力空化装置能够产生纳米气泡,并且纳米气泡能够在油酸钠溶液中存在 1 h 以上。

2) 纳米气泡尺寸随着油酸钠浓度增加而减小,这可能是油酸钠降低溶液表面张力所致;纳米气泡尺寸随着空化 pH 增大而增大,电负性则随着 pH 增大而增强;超过一定时间范围后,延长空化时间对纳米气泡尺寸影响不大。

3) 纳米气泡能够提高微细粒白钨矿的浮选速率和浮选回收率,这是因为纳米气泡提高了气泡和微细矿物颗粒间的碰撞概率。

参考文献:

- [1] FAN M, TAO D, HONAKER R, et al. Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): nanobubble generation and its effects on properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions[J]. Mining Science and Technology (China), 2010, 20(1): 1-19.
- [2] AGARWAL A, NG W J, LIU Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment[J]. Chemosphere, 2011, 84(9): 1175-1180.
- [3] DOKTYCZ S J. The chemical effects of ultrasound[J]. Dissertation Abstracts International, 1990, 51(3): 1223
- [4] GOGATE P R, PANDIT A B. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future[J].

- Ultrasonics Sonochemistry, 2005, 12(1/2): 21–27.
- [5] ZHOU Z A, XU Z, FINCH J A, et al. Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 51(1): 139–149.
- [6] CALGAROTO S, WILBERG K Q, RUBIO J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation[J]. Minerals Engineering, 2014, 60(6): 33–40.
- [7] FAN M, TAO D. A pilot-scale study of effects of nanobubbles on phosphate flotation[C]// Beneficiation of Phosphates: New Thought, New Technology, New Development. Kunming, 2012: 21–31.
- [8] SOBHY A, TAO D. Nano-bubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 124(6): 109–116.
- [9] AHMADI R, KHODADADI D A, ABDOLLAHY M, et al. Nano-microbubble flotation of fine and ultrafine chalcopyrite particles[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2014, 24(4): 559–566.
- [10] FAN M, TAO D, HONAKER R, et al. Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part II): fundamental study and theoretical analysis[J]. Mining Science and Technology (China), 2010, 20(2): 159–177.
- [11] XIONG Y. Bubble size effects in coal flotation and phosphate reverse flotation using a pico-nano bubble generator[D]. Morgantown: West Virginia University, 2014: 70–83.
- [12] USHIKUBO F Y, FURUKAWA T, NAKAGAWA R, et al. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 361(1/2/3): 31–37.
- [13] WEIJS J H, LOHSE D. Why surface nanobubbles live for hours[J]. Physical review letters, 2013, 110(5): 54501.
- [14] PENG H, BIRKETT G R, NGUYEN A V. Progress on the surface nanobubble story: what is in the bubble? why does it exist?[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 222: 573–580.
- [15] SEDDON J R, ZANDVLIET H J, LOHSE D. Knudsen gas provides nanobubble stability[J]. Physical Review Letters, 2011, 107(11): 116101.
- [16] MATSUMOTO M, TANAKA K. Nanobubble–size dependence of surface tension and inside pressure[J]. Fluid Dynamics Research, 2008, 40(7): 546–553.
- [17] ZHANG X, UDDIN M H, YANG H, et al. Effects of surfactants on the formation and the stability of interfacial nanobubbles[J]. Langmuir, 2012, 28(28): 10471–10477.
- [18] JIN F, LI J, YE X, et al. Effects of pH and ionic strength on the stability of nanobubbles in aqueous solutions of α -cyclodextrin [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(40): 11745–11749.
- [19] 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.
- [20] ATTARD P, MOODY M P, TYRRELL J W G. Nanobubbles: the big picture[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2002, 314(1/2/3/4): 696–705.
- [21] MAZUMDER M, BHUSHAN B. Propensity and geometrical distribution of surface nanobubbles: effect of electrolyte, roughness, pH, and substrate bias[J]. Soft Matter, 2011, 7(19): 9184–9196.
- [22] CHO S, KIM J, CHUN J, et al. Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 269(1/2/3): 28–34.
- [23] ZIMMERMAN W B, TESAŘ V, BANDULASENA H C H. Towards energy efficient nanobubble generation with fluidic oscillation[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011, 16(4): 350–356.
- [24] SHEKHAR A, NOMURA K, KALIA R K, et al. Nanobubble collapse on a silica surface in water: billion-atom reactive molecular dynamics simulations[J]. Physical review letters, 2013, 111(18): 184503.
- [25] WANG W, ZHOU Z, NANDAKUMAR K, et al. An induction time model for the attachment of an air bubble to a hydrophobic sphere in aqueous solutions[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 75(1): 69–82.
- [26] LUTTRELL G H, YOON R H. A hydrodynamic model for bubble–particle attachment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, 154(1): 129–137.

(编辑 杨幼平)