

上海高研院参与申报 2023 年度陕西省科学技术奖项目公示内容

一、项目名称：纳米气泡靶向浮选理论应用基础研究

二、提名者及提名意见：

提名者：陕西省教育厅

提名意见：《纳米气泡靶向浮选理论应用基础研究》项目属于矿山综合利用工程学科，选矿领域，主要研究解决我国微细粒矿产资源储量大、伴生矿多、综合回收利用效率低这一亟待解决的难点问题。项目在纳米气泡稳定性理论、纳米气泡表面改性以及纳米气泡靶向吸附等三个方面的研究中有重大突破，创立了基于纳米气泡靶向改性的微细粒矿物高选择性浮选新方法，该方法突破了传统将微纳米气泡浮选技术限制于浮选柱中的瓶颈。主要创新如下：

提出了纳米气泡内部高密度理论。该理论有助于从分子水平上解释纳米气泡的超稳定性，充分理解其在微细粒矿物浮选中应用的相关效应。

构造了螯合捕收剂在纳米气泡表面自组装的机制模型。揭示了捕收剂溶液性质对体相纳米气泡浓度、直径、稳定性的影响规律；开发了集尺度效应、分子间力和表面力、两相空化多维属性于一体的纳米气泡表面自组装模型。

创建了基于纳米气泡靶向改性的微细粒矿物高选择性浮选新方法。率先揭示了纳米气泡表面性质与微细粒矿物表面金属离子活性质点相互作用的规律，建立了捕收剂分子和纳米气泡在矿物表面共吸附的微观模型。

项目提出的理论、构造的模型以及创建的方法为我国微细粒难处理矿产资源，特别是具有战略性的矿产资源（如钛、锂、稀土、铀等）的高效回收利用开辟了新思路，极大地推动了行业科技进步。

由于以上贡献和原因，推荐本项目参与陕西省科学技术奖二等奖的评选。

三、项目简介：

随着矿产资源开采技术的不断进步，矿石品位高以及易选别的矿产资源逐渐匮乏，深部难选的贫、细、杂矿产资源日益增多。据统计，世界上含磷矿石的 1/3，含氧化铜矿石的 1/6，含钨矿石的 1/5，以及玻利维亚含锡矿石的 1/2 都是在微细粒矿物分选过程中流失掉的，这种矿产资源的流失从本质上归因于微细粒矿物难以有效地分选和回收。微纳米气泡浮选是针对微细粒矿物粒度小、质量轻、比表面积大、表面能高等特点提出一种新型的浮选工艺流程。自 2010 年以来，微纳米气泡浮选技术的研究和应用已成为微细粒矿物综

合回收研究领域的热点之一。因此，利用微纳米气泡处理微细粒矿产资源，对国内及国外当今乃至未来矿产资源高效回收利用都具有重要的科学意义和工程价值。

现有的微纳米气泡浮选技术主要是通过电解浮选法和浮选柱来实现。电解浮选法由于产生的纳米气泡浓度较低且能耗较高，难以实现大规模利用；浮选柱现已实现工业化，它采用的是固-液-气三相空化体系，这样的体系不仅能耗高，空化管磨损非常严重，而且三相空化产生纳米气泡的效率不高。现有的微纳米气泡浮选理论认为：纳米气泡在目的矿物表面的吸附方面只与矿物表面的疏水性、粗糙度、孔隙率等物理性质有关，对于疏水性差的金属氧化矿物，在其表面吸附或者析出纳米气泡的概率较低，所以空化产生的纳米气泡在金属氧化矿物表面的吸附效率低，这是限制纳米气泡技术处理氧化矿物最主要的因素。总之，突破已有的纳米气泡与矿物表面相互作用的理论模型、创新纳米气泡浮选在常规浮选槽中实现的理论和技术迫在眉睫。

针对上述现状，结合成果完成人纳米气泡制备、表征、性质研究等相关方面所积累的经验及微细粒矿物浮选理论与实践所积累的经验，凸显低能耗、矿产资源综合利用效率高及有利后续环保修复处理的新时代新要求，在纳米气泡制备和螯合捕收剂表面改性的基础上，开展了基于纳米气泡在微细矿物颗粒表面靶向吸附的纳米气泡选择性浮选理论与技术研究。

本项目属于矿山综合利用工程学科的选矿领域，主要研究解决我国微细粒矿产资源储量大、伴生矿多、综合回收利用效率低这一亟待解决的难点问题。项目在纳米气泡理论研究和微细粒矿物浮选为主题的多项国家重点研发计划项目和国家自然科学基金的资助下历经4年攻关，在纳米气泡稳定性理论、纳米气泡表面改性以及纳米气泡靶向吸附等三个方面的研究中有重大突破，创立了基于纳米气泡靶向改性的微细粒矿物高选择性浮选新方法，该方法突破了传统将微纳米气泡浮选技术限制于浮选柱中的瓶颈。主要创新如下：

- 1、提出了纳米气泡内部高密度理论。确定了纳米气泡内部的气体分子呈现出一种新奇的“聚集态”，其密度高出空气的几十倍以上；并且纳米气泡周围水环境中的气体浓度同样超过热力学平衡下的饱和浓度数十甚至上百倍。该理论有助于从分子水平上解释纳米气泡的超稳定性，充分理解其在微细粒矿物浮选中应用的相关效应。

- 2、构造了螯合捕收剂在纳米气泡表面自组装的机制模型。揭示了捕收剂溶液性质对体相纳米气泡浓度、直径、稳定性的影响规律；探明了气-液界面物理化学性质变化的作用机制；考察了捕收剂分子与纳米气泡多尺度交互作用关系，明确了捕收剂分子与纳米气泡诱导吸附机制；构建了集尺度效应、分子间力和表面力、两相空化多维属性于一体的纳米气泡表面自组装模型。

- 3、创建了基于纳米气泡靶向改性的微细粒矿物高选择性浮选新方法。率先揭示了纳米气泡表面性质与微细粒矿物表面金属离子活性质点相互作用的规律，提出改性后纳米气泡在目的矿物表面靶向吸附行为由改性的捕收剂亲水端与表面金属离子的络合常数决定；查明了气泡与微细粒矿物颗粒之间的碰撞动力学行为影响因素，建立了捕收剂分子和纳米气泡在矿物表面共吸附的微观模型。

项目发表科技论文230余篇，其中SCI期刊检索200余篇，授权发明专利15项，软件著作权15项，出版学术专著3部，参与编制国家和团体标准3项，其中多篇论文被国内外同行引用。

项目提出的理论、构造的模型以及创建的方法为我国微细粒难处理矿产资源，特别是具有战略性的矿产资源（如钛、锂、稀土、铀等）的高效回收利用开辟了新思路，极大地推动了行业科技进步。

四、客观评价：

1. 科技成果查新报告结论

本项目针对纳米气泡靶向浮选进行了理论及应用基础研究，开创新性地完成了如下工作：

- 1) 提出了纳米气泡内部高密度理论。确定了纳米气泡内部的气体分子呈现出一种新奇的“聚集态”，其密度高出空气的几十倍以上；并且纳米气泡周围水环境中的气体浓度同样超过热力学平衡下的饱和浓度数十甚至上百倍。
- 2) 构造了螯合捕收剂在纳米气泡表面自组装的机制模型。探明了气-液界面物理化学性质变化的作用机制；考察了捕收剂分子与纳米气泡多尺度交互作用关系，明确了捕收剂分子与纳米气泡诱导吸附机制；构建了集尺度效应、分子间力和表面力、两相空化多维属性于一体的纳米气泡表面自组装模型。
- 3) 创建了基于纳米气泡靶向改性的微细粒矿物高选择性浮选新方法。率先揭示了纳米气泡表面性质与微细粒矿物表面金属离子活性质点相互作用的规律，提出改性后纳米气泡在目的矿物表面靶向吸附行为由改性的捕收剂亲水端与表面金属离子的络合常数决定；查明了气泡与微细粒矿物颗粒之间的碰撞动力学行为影响因素，建立了捕收剂分子和纳米气泡在矿物表面共吸附的微观模型。

2. 专家学者评价意见

1) 2020年5月，近年来，纳米气泡技术已经被广泛应用在水处理、水产养殖、农业种植、生命健康等工业生产与生活领域，并凸显出独特的优势，而纳米气泡的基本性质和稳定机制数十年来一直是基础科学研究的热点和难点。二十多年来研究团队一直致力于纳米气泡理化性质与稳定机制的基础科学研究，并做出了突出的贡献。a) 在国际上首次实现了界面纳米气泡结构的原子力显微镜成像，提供了纳米气泡真实存在的直接证据；b) 建立了一系列纳米气泡产生和检测方法，探索了纳米气泡在多学科领域的应用；c) 基于理论分析推测纳米气泡内部是高密度状态，并利用先进的同步辐射显微和谱学技术进行了实验验证，提升了纳米气泡超高稳定性的深入理解。该团队发起并成功举办了两届国际纳米气泡会议，并在国际界面科学领域知名杂志 *Langmuir* 组织了“纳米气泡”专辑论文 60 多篇。此外，还发起并成立了中国颗粒学会微纳气泡专业委员会，为国内微纳气泡的基础科学研究和产业化应用提供了很好的交流平台。

2) 2019年7月，澳大利亚昆士兰大学的终身教授 Nguyen, Anh V 教授在“第二届中国矿物加工大会-青年学者论坛分会场”上，听取了关于《微纳米气泡理论研究进展》的报告后，给予了充分的肯定，认为传统浮选技术缺陷原因在于微细粒矿物的难选性，纳米气泡大致比微米气泡小 2-3 个数量级，可提高颗粒与气泡的碰撞和附着概率，纳米气泡在疏水颗粒上优先生成的天然选择性，碰撞和附着过程合二为一，强化了浮选过程，可以显著提高浮选效率、浮选回收率和精矿品位，大大简化选矿工艺流程，减少选矿药剂用量，减少设备投资，

降低维护和运行费用。“纳米气泡”浮选技术具有无与伦比的优越性和突破性，能够有效解决粗颗粒、细颗粒难浮选难题，彻底打破尾矿难回收的技术瓶颈，帮助矿山企业快速实现降本增效，前景十分广阔。

3) 2018年12月，中国工程院邱冠周院士听取了团队成员《枣阳微细粒难选原生金红石矿强化浮选分离机制》博士学位论文答辩之后，给予充分肯定，认为当前对国家战略性钛资源的高效利用已迫在眉睫，该研究通过纳米气泡靶向改性的方法使微细粒低品位难处理的原生金红石矿资源得到高效的回收利用，为微细粒低品位原生金红石矿的综合回收利用提供了新的指导方向，极大程度缓解了我国在军事、国防、航天等领域需求的高档钛材面临的原料短缺局面。

3. 学术论文引用评价

国内外对比：科技查新与专家评价结果表明，本项目在纳米气泡稳定性理论、纳米气泡表面改性以及纳米气泡靶向吸附等三个方面的研究中有重大突破，创立地基于纳米气泡靶向改性的微细粒矿物高选择性浮选新方法，该方法突破了传统将微纳米气泡浮选技术限制于浮选柱中的瓶颈，国内外无同类理论与方法。

表1 本项目与国内外相关理论和技术对比表

创新理论技术指标	国内情况	国外情况	本项目情况
纳米气泡内部高密度理论	无	无	领先
捕收剂分子在纳米气泡表面自组装模型	无	有	先进
捕收剂分子与纳米气泡多尺度交互作用机制	无	无	领先
纳米颗粒作为气泡成核中心的局部过饱和纳米气泡生成方法	无	有	先进
纳米气泡靶向吸附机制	无	无	领先
纳米气泡浮选技术在浮选槽中的应用	无	无	领先
纳米气泡沉淀浮选技术	无	有	先进
浮选矿浆体系中多因素对纳米气泡性质的影响规律	无	无	领先
微细粒原生金红石纳米气泡浮选技术	无	无	领先

五、代表性论文专著（目录不超过 8 条。其中代表性论文不超过 5 篇，代表性专著不超过 3 部）（自然科学奖填写）

序号	论文专著名称	刊名	作者	年卷页码(XX年 XX 卷 XX 页)	发表时间(年月日)	通讯作者(含共同)	第一作者(含共同)	国内作者	他引总次数	检索数据库	知识产权是否归国内所有
1	Ultrahigh density of gas molecules confined in surface nanobubbles in ambient water	Journal of American Chemical Society	周利民; 王兴亚; Shin, H; 王健; 郇仁忠; 张雪花; 方海平; 肖巍; 王磊; 王春雷; 高兴宇; 胡钧; 张立娟.	2020 年 142 卷 12 期 5583-5593 页	2020 年	张立娟; 胡钧	周利民; 王兴亚	周利民; 王兴亚; 王健; 郇仁忠; 方海平; 肖巍; 王磊; 王春雷; 高兴宇; 胡钧; 张立娟.	72 (其中 SCI 49)	SCI	是
2	Effect of Sodium Oleate on the Adsorption Morphology and Mechanism of Nanobubbles on the Mica Surface	Langmuir	肖巍; 赵玉龙; 杨娟.; 任亚鑫; 杨玮; 黄小涛; 张立娟	2019 年 35 卷 28 期 9239-9245 页	2019 年	肖巍; 张立娟	肖巍	肖巍; 赵玉龙; 杨娟.; 任亚鑫; 杨玮; 黄小涛; 张立娟	37 (其中 SCI 25)	SCI	否
3	Formation and Stability of Bulk Nanobubbles in Different Solutions	Langmuir	柯硕; 肖巍.; 权楠楠.; 董亚明; 张立娟; 胡钧	2019 年 35 卷 15 期 5250-5256 页	2019 年	张立娟	柯硕; 肖巍	柯硕; 肖巍.; 权楠楠.; 董亚明; 张立娟; 胡钧	50 (其中 SCI 36)	SCI	否
4	The Role of Nanobubbles in the Precipitation and Recovery of Organic-Phosphine-Containing Beneficiation Wastewater	Langmuir	肖巍; 柯硕; 权楠楠; 周利民; 王军.; 张立娟; 董亚明; 覃文庆; 邱冠周; 胡钧	2018 年 34 卷 21 期 6217-6224 页	2018 年	胡钧	肖巍	肖巍; 柯硕; 权楠楠.; 周利民; 王军; 张立娟; 董亚明; 覃文庆; 邱冠周; 胡钧	42 (其中 SCI 30)	SCI	否

5	Exploration of a novel depressant polyepoxysuccinic acid for the flotation separation of pentlandite from lizardite slimes	Applied Clay Science	刘诚; 郑云飞; 杨思原; 付翁; 陈欣	2021年202卷1期05939	2021年	杨思原	刘诚	刘诚; 郑云飞; 杨思原; 付翁; 陈欣	37 (其中SCI 30)	SCI	是
6	枣阳微细粒难选原生金红石矿强化浮选分离机制	冶金工业出版社	肖巍	ISBN 978-7-5024-8148-3	2019	肖巍	肖巍	肖巍	2		是
7	硫化铜镍矿浮选中镁硅酸盐矿物强化分散-同步抑制的理论及技术	冶金工业出版社	龙涛	ISBN 978-7-5024-8243-5	2019	龙涛	龙涛	龙涛	8		是
1	Ultrahigh density of gas molecules confined in surface nanobubbles in ambient water	Journal of American Chemical Society	周利民; 王兴亚; Shin, H; 王健; 邵仁忠; 张雪花; 方海平; 肖巍; 王磊; 王春雷; 高兴宇; 胡钧; 张立娟.	2020年142卷12期5583-5593页	2020	张立娟; 胡钧	周利民; 王兴亚	周利民; 王兴亚; 王健; 邵仁忠; 方海平; 肖巍; 王磊; 王春雷; 高兴宇; 胡钧; 张立娟.	72 (其中SCI 49)	SCI	是

六、主要完成人情况：

姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目（学术性/技术创造性）贡献
肖 巍	1	支部书记	副教授	西安建筑科技大学	西安建筑科技大学	主持并负责了项目中技术方案的总体筹划及技术方案确定，负责组织技术攻关、实验方案验证和优化改性。对创新点[1-3]均具有重要贡献，尤其在螯合捕收剂在纳米气泡表面自组装机制模型、纳米气泡靶向改性以及微细粒矿物颗粒高选择性浮选等方面做出了创造性的贡献。
张立娟	2	无	研究员	中国科学院上海高等研究院	中国科学院上海高等研究院	对创新点 1、2 有重要贡献，在纳米气泡制备、性质表征、固-液界面相互作用力的表征、纳米气泡高密度理论推导与实验等方面做出了创造性贡献。
杨思原	3	系副主任	副教授	武汉理工大学	武汉理工大学	对创新点 3 有重要的贡献，纳米气泡表面性质与微细粒矿物表面金属离子活性性质点相互作用的规律、气泡与微细粒矿物颗粒之间的碰撞动力学行为影响因素以及捕收剂分子和纳米气泡在矿物表面共吸附的微观模型的提出有重要的贡献。
胡 钧	4	无	研究员	中国科学院上海高等研究院	中国科学院上海高等研究院	对创新点 1、2 有重要贡献，在纳米气泡制备、性质表征、高密度理论、表面活性剂溶液性质对体相纳米气泡浓度、直径、稳定性的影响规律、多维属性于一体的纳米气泡表面自组装模型的提出等方面做出了创造性的贡献。
龙 涛	5	无	副教授	西安建筑科技大学	西安建筑科技大学	对创新点 3 有重要的贡献，纳米气泡与微米气泡的碰撞模型、纳米气泡表面电性、稳定性、吸附组分等因素对碰撞概率的影响规律以及捕收剂分子/纳米气泡/宏观气泡之间相互作用力的研究等方面有创造性的贡献。
王兴亚	6	无	助理研究员	中国科学院上海高等研究院	中国科学院上海高等研究院	对创新点 1 有重要的贡献，对软 X-射线透射成像技术（STXM）对电解水方法产生的氧气纳米气泡进行测量，在实验方面确定纳米气泡内部高密度等方面有创造性的贡献。

七、主要完成单位(学术性/创新推广)贡献

排名	完成单位	对本项目主要贡献
1	西安建筑科技大学	对本项目主要学术贡献：西安建筑科技大学资源工程学院纳米气泡浮选团队长期从事微细粒难选氧化矿物的微纳米气泡浮选理论和方法研究，微泡对微细粒矿物浮选的促进作用主要体现在：气泡与颗粒的大小尺寸相匹配，提高了微细粒颗粒与气泡之间的碰撞概率。从纳米气泡产生方面，现在的浮选柱采用的是固、液、气三相空化体系，这样的体系不仅能耗高，空化管磨损非常严重，而且三相空化产生纳米气泡的效率不高；从纳米气泡在有用矿物表面吸附方面，纳米气泡的吸附只与矿物表面的疏水性、粗糙度、孔隙率等物理性质有关，对于疏水性差的金属氧化矿物，在其表面吸附或者析出纳米气泡的概率较低，所以空化产生的纳米气泡在金属氧化矿物表面的吸附效率低，这是限制纳米气泡技术处理氧化矿物最主要的因素。纳米气泡和表面活性剂的相互作用形式是纳米气泡在矿物表面具备化学选择性吸附的关键，同时纳米气泡浮选方面的研究集中水处理、煤浮选等工业应用方向，这些成果对于研究表面活性剂改性纳米气泡强化微细粒矿物浮选有重要的借鉴意义。
2	中国科学院上海高等研究院	对本项目主要学术贡献：中国科学院上海高等研究院纳米气泡理论研究团队揭示了纳米气泡的制备和表征是纳米气泡应用的前提。微纳米气泡高效低能的制备工艺及其相应简单快速的表征手段逐步成为微纳米气泡应用发展所需的关键核心技术。申请人一直在该技术领域开展研究工作，在以下方面取得了创新研究成果。溶液中微纳米气泡性质研究：通过模拟浮选矿浆条件，研究不同矿浆体系中纳米气泡的基本性质。上述理论与技术成果已经发表在 Langmuir、JPCB 等国际期刊上；在纳米气泡制备技术方法方面，已申请国家发明专利 3 项。荷兰 S. G. Lemay 教授在多篇国际顶级期刊上引用纳米气泡溶液和纳米颗粒溶液混合法制备纳米气泡的技术方法，其评价为该方法实现了纳米气泡溶液简单高效的制备，并解释了纳米气泡和纳米颗粒的相互作用机制。
3	武汉理工大学	对本项目主要学术贡献：武汉理工大学矿物浮选机理研究团队基于矿物表面、药剂分子与微纳气泡的界面匹配机制，提出浮选药剂与矿浆流场的协同作用方法，强化不同矿物表面疏水性差异，有效提高了矿物浮选效率。申请人主要解决了两个科学问题。一、矿物浮选过程中的界面微观结构及空间结构匹配机制。矿物浮选是一个多相界面作用过程，界面结构和性质决定了分选效率和精度。矿物晶体本身对于吸附、掺杂以及异质接触等界面过程尤其敏感。此外，药剂分子在矿物表面作用时需要在空间结构上相互匹配，以消除空间位阻的影响。申请人查清固-液界面及固-固界面的相互作用，揭示二者空间结构匹配机制，对提高复杂矿产浮选界面调控精度具有重要理论和实践价值。二、浮选药剂与微纳气泡的疏水化协同调控机理。浮选药剂吸附和界面微纳气泡群共同决定了矿物界面性质。通过控制流场环境可以有效调节药剂吸附过程和异相气核形成现象，从而选择性改变不同矿物表面的疏水性。申请人揭示了浮选药剂和界面气泡在矿物表面的协同作用机制，在浮选调浆体系中构建与之匹配的流场环境，实现矿物界面疏水化定向调控，为我国微细粒难处理矿产资源提供了基础支撑。

八、完成人合作关系说明

序号	合作方式	合作者/项目排名	合作起始和完成时间	合作成果
1	论文合著	王兴亚/2, 肖巍/8, 胡钧/12, 张立娟/13,	2015.01-2020.12	Ultrahigh density of gas molecules confined in surface nanobubbles in ambient water
2	论文合著	肖巍/1, 张立娟/2	2015.01-2020.12	Effect of Sodium Oleate on the Adsorption Morphology and Mechanism of Nanobubbles on the Mica Surface
3	论文合著	肖巍/1, 张立娟/2, 胡钧/4,	2015.01-2020.12	Formation and Stability of Bulk Nanobubbles in Different Solutions
4	论文合著	肖巍/1, 张立娟/2, 胡钧/4	2015.01-2020.12	The Role of Nanobubbles in the Precipitation and Recovery of Organic-Phosphine-Containing Beneficiation Wastewater
5	教育厅奖	肖巍/1, 张立娟/2, 胡钧/3, 龙涛/4, 王兴亚/6	2015.01-2020.12	纳米气泡靶向浮选理论应用基础研究
6	教育厅奖	肖巍/1, 杨思原/3	2015.01-2020.12	氰化尾渣破氰处理及资源化充填关键技术
7	科技厅项目	肖巍/1, 龙涛/2	2015.01-2020.12	纳米气泡与捕收剂耦合吸附及其对锂辉石浮选行为的影响
8	国家标准	张立娟/7, 肖巍/17	2015.01-2020.12	微细气泡技术 微细气泡使用和测量通则 第1部分: 术语
9	国家标准	张立娟/8, 肖巍/12	2015.01-2020.12	微细气泡技术 微细气泡使用和测量通则 第2部分: 微细气泡属性分类
10	团体标准	张立娟/7, 肖巍/10	2015.01-2020.12	颗粒技术 微气泡粒径测量浸入式动态图像法