聚苯乙烯纳米粒子作为浮选捕收剂的试验研究

曹明强，王怀法
（太原理工大学　矿业工程学院，山西　太原　030024）

摘要：通过乳液聚合的方法制备出两种聚苯乙烯纳米乳液，将其作为浮选捕收剂，用于不同变质程度煤泥的浮选，并与煤油为捕收剂进行了对比分析。结果表明该类捕收剂对于多种煤样的浮选均具有较好的捕收性和选择性。阳离子型聚苯乙烯纳米乳液浮选效果优于阴离子型纳米乳液，且两种乳液浮选效果均好于煤油。对煤油、乳液作用前后的煤样进行了接触角测量、扫描电镜测量，讨论分析了纳米粒子用作浮选捕收剂的作用机理。试验结果为新型煤炭浮选捕收剂的开发和设计提供了新思路。

关键词：聚苯乙烯；纳米粒子乳液；浮选捕收剂；扫描电镜
doi：10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.010
中图分类号：TD94　**文献标志码**：A　**文章编号**：1000-6532(2017)0046-06

分选细粒级煤泥时，由于入料粒度小，质量轻，密度差异不明显，泡沫浮选被广泛应用于细粒煤处理[1]。浮选过程中，疏水性较强的精煤会附着在气泡上悬浮于矿浆中，随着泡沫浮出；而亲水性较强的脉石矿物如石英、高岭石等则通常留在矿浆中成为尾煤。捕收剂在浮选过程中至关重要，能够增加目标矿物的疏水性，提升浮选效果。在传统煤泥浮选过程中，通常选用煤油、柴油等非极性烃类油作为捕收剂。但是对于一些难浮煤如低阶煤、氧化煤、微细粒煤等，浮选效果往往不理想[2]。国内外专家学者针对这些难浮煤泥，开发探索了一系列高效的煤用捕收剂。廖寅飞等使用乳化煤油，提高了煤油的分散性，改善了浮选效果，降低了药耗[3-5]；部分学者[6-10]通过表面活性剂的复配，制备出了复配型捕收剂，也取得了较好的效果。王豪[11]等使用废旧轮胎热解油的乳状液作为煤泥捕收剂，试验结果表明其具有较强的捕收性能。

新兴纳米材料由于其特殊的尺寸所表现出的物理、化学性能也吸引了浮选界的注意。杨磊等[12]将纳米 TiO_2 胶体溶液用于废纸浆浮选脱墨过程，发现浮选温度选择 50℃、pH 值控制在 10 左右，脱墨效果最好。田喜强等[13]利用纳米材料的吸附性能，用溶液-凝胶法合成纳米铁酸锰，并将其运用于高毒性污染物 Cr^{6+} 的处理，效果较好。

加拿大 McMaster 大学的 Yang 等[14-18]成功地将纳米粒子应用于矿物浮选过程中。试验制备了疏水性纳米粒子，并系统探索了该纳米捕收剂对表面光滑的玻璃球的浮选规律。研究表明纳米粒子吸附在玻璃球表面，从而改善了玻璃球表面的疏水性，极大地提高了玻璃球的浮选回收率；试验同时研究了该纳米捕收剂对镍黄铁矿浮选效果的影响，结果表明该纳米粒子的加入可以明显促进镍黄铁矿的浮选。伊斯坦布尔科技大学的 Karakas 等[19]研究了玻璃球的表面粗糙度对其浮选回收率的影响，结果表明增大矿物表面的粗糙度可以有效的提高矿物的浮选回收率。

本文采用乳液聚合法制备了两种不同的聚苯乙烯聚合物纳米粒子乳液，并分别测试了各乳液的物理化学性质。同时研究了纳米粒子捕收剂对三种煤泥浮选效果的影响，并采用接触角测量、扫描电镜等分析了其对煤泥表面粗糙度和润湿性的影响。

1　试　　验

1.1　试验试剂及样品

1.1.1　试　剂

苯乙烯（St），用去离子水配置成质量分数为

收稿日期：2016-03-25
作者简介：曹明强（1990-），男，硕士研究生。
通讯作者：王怀法（1963-），男，教授，博士生导师。E-mail：tyut01@126.com

万方数据

5% 的氢氧化钠溶液洗去阻聚剂后,减压蒸馏使用;氢氧化钠;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB);偶氮二异丁基脒盐酸盐(V50);十二烷基硫酸钠(SDS);过硫酸钾(KPS);以上试剂均为分析纯。去离子水,实验室自制,比电阻大于 50 万 Ω。

1.1.2　纳米粒径聚苯乙烯乳液聚合过程

采用一步聚合法[20],将适量乳化剂溶于去离子水,加入单体 St,在室温下搅拌乳化 24 h;然后通入氮气,在氮气气氛下加入适量引发剂,升温至恒温(±0.5℃),0.5h 关闭氮气,并以适当的搅拌速度反应 24 h。合成配方和具体条件见表;冷却至室温即可得所需的乳液产品。制得两种聚苯乙烯纳米粒子(乳液)产品,阳离子型纳米乳液 St-01-61 和阴离子型纳米乳液 St-02-53。

用 Malvern Zetasizer NanoZS 型激光粒度仪测定纳米乳液的颗粒粒径及粒径分布,测试条件为 25℃,角度为 90°,功率 22mW,光源为 He-Ne 激光,波长 633.0 nm;并与 JSM-7001F、QX200(EDS)型扫描电镜分析结果相对照,两者结果一致。

1.1.3　煤样

试验煤样选取自三个不同矿区,具有不同的变质程度,见表 2,破碎筛分后,取 -0.5 mm 粒级作为研究对象。

表 2　试验煤样性质

Table 2　The types and ash of the coal samples

名称	煤种	灰分/%
屯兰	1/3 焦煤	31.29
正安	肥煤	16.96
陕西	贫瘦煤	6.77

1.1.4　试验仪器

浮选机:1.5L,XFD-IV;JJ-1 增力电动搅拌器;HH-4 电热恒温水浴锅;Malvern Zetasizer Nano ZS 纳米粒径电位分析仪;DSA100 接触角测定仪;扫描电镜:JSM-7001F、QX200(EDS)。

表 1　聚苯乙烯纳米乳液的配方

Table 1　Recipes for Polystyrene Nanoparticle latex

编号	H_2O/g	St/g	[E]乳化剂/g	[I]引发剂/g	T/℃	直径/nm	PDI
St-01-61	100	10	0.2 CTAB	0.1 V50	75	61	0.068
St-02-53	100	10	0.6 SDS	0.3 KPS	80	53	0.125

1.2　试验方法

1.2.1　浮选试验方法

参照 GB/T 4757-2013《煤粉(泥)实验室单元浮选试验方法》,选用 XFD-IV 型实验室用浮选机,浮选槽容积 1.5 L,叶轮转速 1800 r/min,充气量 1 L/min,刮板转速 30 r/min。固定矿浆浓度为 100 g/L,仲辛醇为起泡剂,用量为 100 g/t。将 150 g 煤样加入浮选槽中搅拌 2 min,加入捕收剂,与矿浆充分作用 3 min,加入起泡剂,10 s 之后打开进气阀门开始刮泡,刮泡持续 3 min。捕收剂分别为煤油、阳离子型聚苯乙烯纳米乳液 St-01-61、阴离子型聚苯乙烯纳米乳液 St-02-53。屯兰、正安、陕西煤样的浮选试验中,煤油用量为 0.5、0.75、1、1.5 和 2 kg/t;三种煤样浮选试验中,乳液用量按照固体含量换算为标准用量,为(0.6,1.2,1.8,2.4) kg/t。

1.2.2　接触角测量

三种煤样及各批次浮选效果较优产品于 30℃ 下烘干备用。将待测试样品磨至 0.2 mm 粒度以下,利用压片机制备成片状待测样品。然后利用接触角测定仪,采用座滴法进行测量。

1.2.3　扫描电镜分析

分别将所制备的乳液纳米乳胶粒子与实验室浮选所得产品烘干之后,取适量粘在导电胶置于样品台上,镀导电膜观察。

2　结果与分析

2.1　配置乳液的表面性质

试验配置了两种乳液,分别是阳离子型乳化剂 CTAB 制备的 St-01-61 和阴离子型乳化剂 SDS 制备的 St-02-53,乳液聚合物体系的性质与所用乳化剂的表面性质关联很大。乳化剂的部分表面性质见表 3。主要包括第一临界胶束浓度(CMC)、第二临界胶束浓度(CMC)、临界表面张力(γ_{CMC})、分子量。

表 3　CTAB 及 SDS 的表面参数

Table 3　Surface parameters of CTAB and SDS

药剂名称	第一 CMC/(mol · L^{-1})	第二 CMC/(mol · L^{-1})	γ_{CMC}/(mN · m^{-1})	分子量
CTAB	8.9×10^{-4}	2.1×10^{-2}	38.17	364.45
SDS	8.0×10^{-3}	5.6×10^{-2}	39.95	288.39

乳液聚合中,乳化剂的选择影响着乳胶颗粒的

万方数据

大小分布、电位、乳液的稳定性等。CTAB 是阳离子型乳化剂,SDS 属于阴离子型乳化剂。以 CTAB 为乳化剂制备的乳液体系,乳胶颗粒带有正电荷,对矿物表面带有负电荷的部分具有较强的静电吸附力。SDS 作为乳化剂聚合而得的乳液,乳液纳米颗粒带负电荷,且由于阴离子型乳化剂乳化能力强,乳液较为稳定[21]。乳液聚合过程中,SDS 在乳胶颗粒表面的吸附能力较强,使得聚合过程中早期出现的小胶粒较为稳定,增大了体系中的胶粒数目,因此 SDS 为乳化剂合成的聚苯乙烯纳米乳液中纳米颗粒的分散性较差,从表 1 中可以看出:以阴离子型 SDS 为乳化剂制备的乳液 St-02-53,与阳离子型 CTAB 乳化剂制备的乳液 St-01-61 相比,纳米颗粒粒径较小,同时分散性较差,即用 CTAB 作为乳化剂制得乳液的纳米颗粒粒径更为均匀。

CTAB 和 SDS 这两种乳化剂的共同特点是其表面张力小,能够有效降低乳液的表面张力。利用德国 KRUSS 的 DSA100 接触角测定仪,使用悬滴法,测出了两种乳液的表面张力:乳液 St-01-61 的表面张力是 38.81 mN/m,乳液 St-02-53 的表面张力是 40.13 mN/m^{-1}。对比各乳化剂的表面张力,可以看出聚苯乙烯纳米乳液的表面张力取决于所使用的乳化剂。在试验过程中,两种乳液在矿浆中的使用,都大大提高了矿浆中气泡的数目和强度,促进了浮选过程进行。

2.2 浮选试验结果

图 1 表明,对于屯兰煤样,在以煤油为捕收剂条件下,用量为 0.75 kg/t 时,精煤的产率最高,为 71.49%,精煤灰分为 13.15%;继续增加煤油用量,精煤产率基本不变,精煤灰分则稳定在 13.70% 附近。煤油用量为 0.75 kg/t 时,可燃体回收率为 71.61%,可以看出屯兰煤样具中等可浮性。当乳液 St-01-61 为捕收剂时,用量为 1.2 kg/t 时,精煤产率为 72.33%,高于煤油的最高精煤产率,此时灰分仅为 13.42%;用量为 1.8 kg/t 时,精煤产率达到最高点 78.13%,比煤油用量为 2 kg/t 时的精煤产率还要高 6.92%,灰分仅仅高 1.29%,此时可燃体回收率为 78.21%;继续增加用量,精煤产率和灰分没有变化。乳液 St-02-53 为捕收剂时,浮选效果随乳液用量增加而提升,在用量为 1.8 kg/t 时,精煤产率与煤油用量 2 kg/t 的数据相近,灰分却更低;用量为 2.4 kg/t,精煤增加到 74.23%,灰分增大为 15.30%,尾煤灰分时 72.51%,此时可燃体回收率为 74.34%。

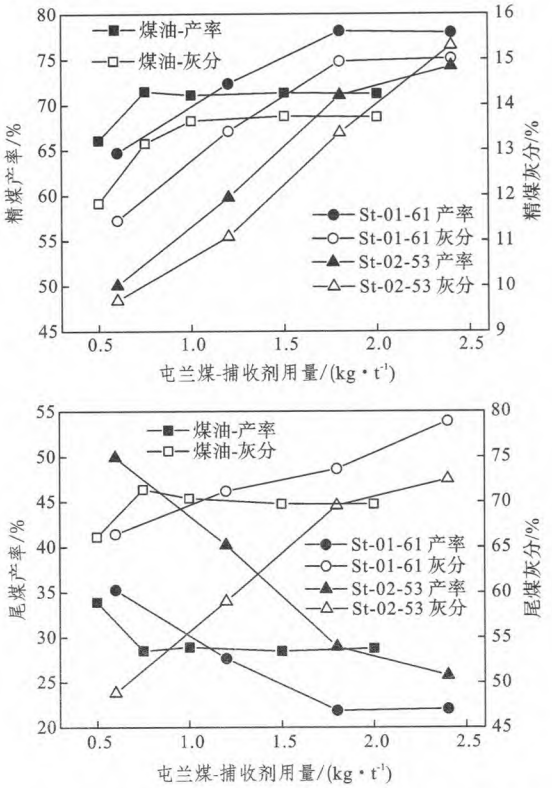

图 1 捕收剂用量对屯兰煤样浮选的影响

Fig. 1 The effect of collectors dosage on flotation result to Tunlan coal

图 2 表明,对于正安煤样,煤油用量为 1 kg/t 时,精煤产率为 58.54%,精煤灰分为 9.64%,尾煤灰分 24.59%,此时可燃体回收率 58.57%。增加药耗到 1.5 kg/t 后,精煤产率只增加了 1.88%,灰分增加 0.55%,相比较于增加的 50% 药耗,并不划算。煤油用量 2.0 kg/t 时,精煤产率没有提升。可以看出,正安煤属于难浮煤。乳液 St-01-61 和乳液 St-02-53 作为捕收剂用量为 1.2 kg/t 时,精煤产率均高于煤油用量为 2 kg/t 的精煤产率同时精煤灰分低;当用量为 2.4 kg/t 时,乳液 St-01-61 的精煤产率更高,为 78.80%,比煤油为捕收剂时的最高产率大 18.38%,比乳液 St-02-53 捕收剂多 6.52%,同时精煤灰分煤油提高。可以看出两种乳液对于正安煤样都具有较好的选择性与捕收能力。

万方数据

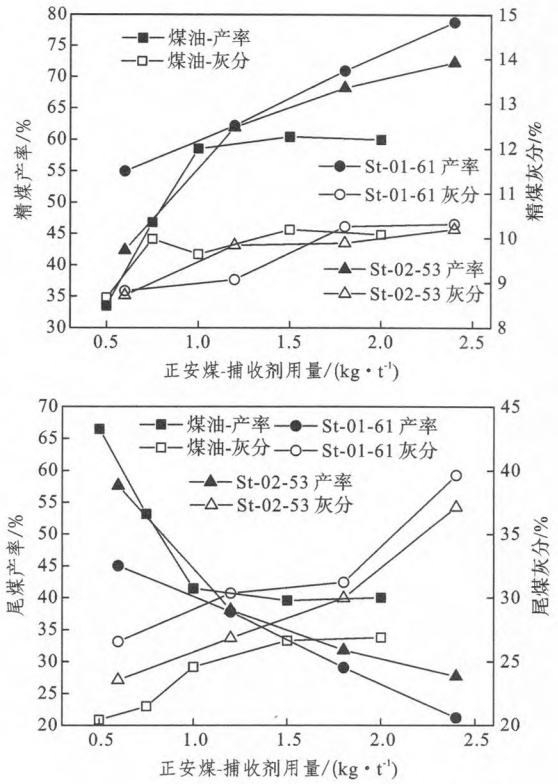

图 2　捕收剂用量对正安煤样浮选的影响

Fig. 2　The effect of collectors dosage on flotation result of Zhengan coal

图 3 表明,对于陕西煤样,在煤油用量为 1 kg/t 时,精煤产率为 36.90%,精煤灰分 3.41%,尾煤灰分 8.84%,此时可燃体回收率为 36.91%,属于极难浮煤。继续增大煤油用量,则精煤产率得到提高,但提高的幅度逐渐减小,在煤油用量为 2 kg/t 时,精煤产率最大,达 47.36%,灰分 3.30%,尾煤灰分 9.74%,可燃体回收率 47.38%。在用量小时,两种乳液捕收数据与煤油相近,增大用量后,精煤产率显著提高,灰分变化不大;在乳液 St-01-61 用量为 1.8 kg/t 时,精煤产率比煤油用量为 2 kg/t 时的产率高 11.49%,同时灰分低 0.43%;在乳液用量为 2.4 kg/t 时,乳液 St-01-61 精煤产率为 63.86%,比第二种乳液的产率高 13%,同时灰分较低,此时得出乳液 St-01-61 所对应的可燃体回收率为 63.88%,乳液 St-02-53 可燃体回收率 50.88%。可以看出纳米乳液作为捕收剂时的效果优于煤油,但是仍然不够理想,在尾煤中仍存在大量的可燃体。

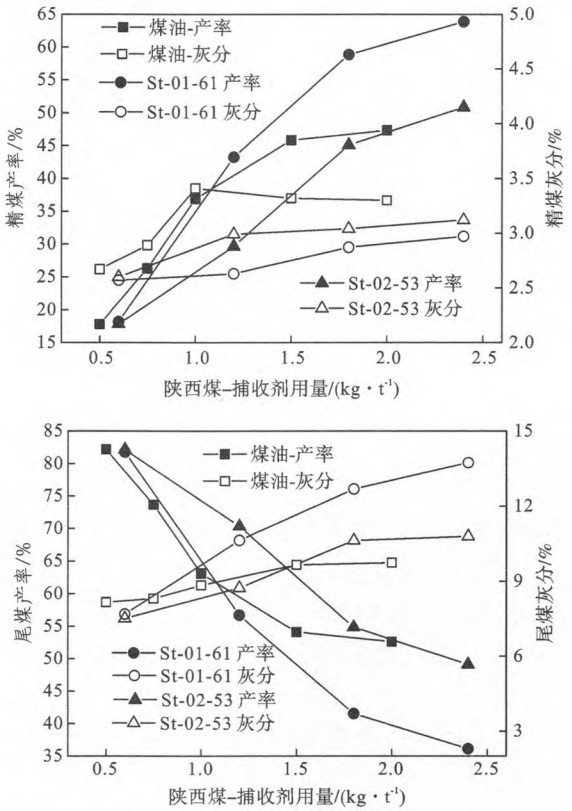

图 3　捕收剂用量对陕西煤样浮选的影响

Fig. 3　The effect of collectors dosage on flotation result to Shanxi coal

综上所述,聚苯乙烯纳米乳液作为捕收剂是可行的,具有较好的捕收性和选择性。同时试验所用的三种煤样都适用,但是其具体浮选效果与煤样的性质密切相关。St-01-61 型乳液的浮选效果要优于 St-02-53 型乳液,说明乳胶表面带有的正电荷能够进一步提升浮选效果。

2.3　接触角测量结果

图 4 表明,对于各个煤样来说,用捕收剂作用过之后所得精煤的接触角与原煤样相比,都明显增大。对于三种煤样来说,浮选效果最优时,纳米乳液 St-01-61 使接触角增大的幅度均最为明显,特别是正安煤和屯兰煤;乳液 St-02-53 的效果则与煤油效果相近,接触角结果相似;对于陕西煤,煤油、St-01-61、St-02-53 三种捕收剂的作用程度较为接近。

万方数据

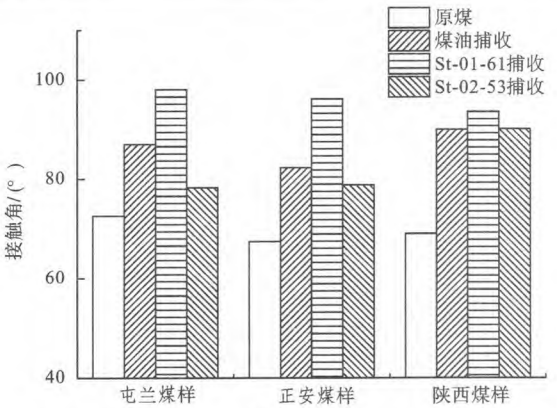

图 4　接触角测量结果

Fig. 4　The result of contact angle measurement

浮选过程中,捕收剂对煤的作用实际上是一个表面改性的过程,这体现在试验样品接触角的改变上。从热力学上来说,煤颗粒的接触角越大,其疏水性越强,煤粒润湿时的润湿功就越小,更容易疏水脱离,煤粒与水的接触面减小,更容易向气泡附着。这些与浮选试验结果也都相一致。

2.4　扫描电镜测量结果

图 5 是 St-01-61 乳液中聚苯乙烯纳米粒子以及使用 St-01-61 时浮选精煤的扫描电镜照片。从图 5 a1 中可以明显看出纳米粒子的粒径及分布,图 b1 ~ b3 是放大倍数逐步增大的精煤扫描图,从图中可以明显看出聚苯乙烯纳米粒子吸附在煤粒表面上。

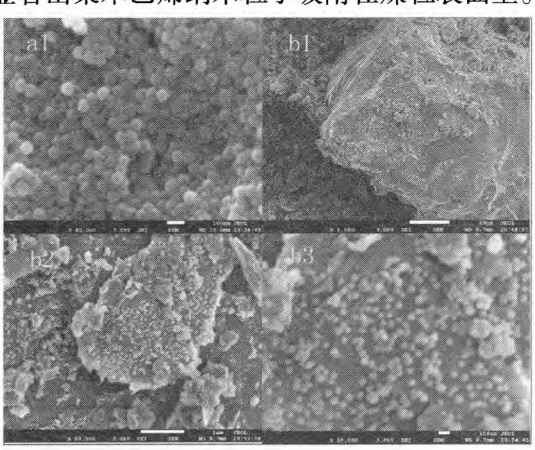

图 5　St-01-61 纳米颗粒与浮选产品扫描电镜

Fig. 5　The result of SEM measurement

与常规性烃类浮选捕收剂不同,烃类油附着在煤粒表面后以柔性油膜包覆存在,而聚合物纳米粒子则是通过静电作用和疏水作用吸附在煤粒表面,增大了煤颗粒表面的粗糙度,增强了表面疏水性。当表面覆盖纳米粒子的煤颗粒与气泡碰撞时,水化膜易于破裂,有利于颗粒与气泡的附着,因而在浮选过程中表现为较强的捕收性能。

在煤泥浮选过程中,疏水性纳米粒子吸附在煤粒表面,增大了煤粒表面的粗糙度,改善了煤表面的疏水性,使煤粒更容易附着在气泡上。

3　结　　论

(1)疏水性的聚苯乙烯纳米粒子能够作为捕收剂运用于煤炭的浮选过程,对于试验中使用的三种不同变质程度的煤泥具有较好的通用性。浮选试验结果表明该捕收剂具有较强的捕收性能和较好的选择性。

(2)阳离子型聚苯乙烯纳米乳液的浮选效果要优于阴离子型聚苯乙烯纳米乳液。这是因为阳离子型纳米粒子与荷负电的煤之间具有较强的静电作用,有利于纳米粒子在煤表面的吸附。

(3)接触角和扫描电镜测试结果表明,聚苯乙烯纳米粒子成功的吸附在煤粒表面,增大了煤炭表面粗糙度,改善了表面疏水性。

参考文献:

[1]李琳,刘炯天,王运来,等. 阴-非离子表面活性剂微乳捕收剂的制备及应用[J]. 煤炭学报,2014,39(11),2315-2320.

[2]李亚萍,沈丽娟,陈建中,等. 煤炭浮选药剂评述[J]. 选煤技术,2006(05):83-88,92.

[3]廖寅飞,安茂燕,夏文成. 煤油乳化捕收剂在细粒煤浮选中的研究[J]. 洗选加工,2010,16(2):17-19.

[4]余萍,毕梅芳,牛勇,等. 乳化煤焦油浮选药剂的制备及性能研究[J]. 现代矿业,2009(11):53-55.

[5]任守政,关家仁. 高级烃类油乳化剂的研究[J]. 选煤技术,1997(03):10-13.

[6]沈亮,王怀法. 动力煤反浮选试验研究[J]. 煤炭学报,2015,40(S2):464-470.

[7]王纪镇,印万忠,刘明宝,等. 浮选组合药剂协同效应定量研究[J]. 金属矿山,2013(05):62-66.

[8]徐初阳,聂容春,唐明康. 高效复合选煤浮选药剂的研究[J]. 煤炭科学技术,2003(06):11-13.

[9]马克玉,宋书宇,樊民强. 表面活性剂 SPAN80 对煤泥浮选促进作用的试验研究[J]. 选煤技术,2011(04):9-12,81.

[10]D. Tao, B. Li, S. Johnson, et. al. A flotation study of refues pond coal slurry[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 76:201-210.

[11]王豪. 轮胎热解油及其乳状液作为新型煤用浮选捕收剂的试验研究[D]. 太原:太原理工大学,2015.

[12]杨磊,陈小泉,沈文浩,等. 纳米 TiO2 在废纸浆浮选脱

万方数据

墨中的应用[J]. 中国造纸,2007,26(12):23-25.
[13]田喜强,董艳萍,赵东江,等. 纳米铁酸锰的合成及其在污水处理中的应用[J]. 工业水处理,2010,30(12):70-73.
[14]YANG S T, Robert P, Adam R, et al. Nanoparticle flotion collectors: Mechanisms behind a new technology[J]. Langmuir,2011,27(17):10438-10446.
[15]YANG S T, Robert P. Nanoparticle flotation collectors II: The role of nanoparticle hydrophobicity [J]. Langmuir, 2011,27(18):11409-11415.
[16]YANG S T, Robert P, Miles M, et al. Nanoparticle flotation collectors III: The role of nanoparticle diameter[J]. ACS Applied Material Interfaces,2012,4(9):4882-4890.
[17]YANG S T, Robert P, Carla A, et al. Towards nanoparticle flotation collectors for pentlandite separation[J]. International Journal of Mineral Processing 2013,123:137-144.
[18] YANG S T. NANOPARTICLE FLOTATION COLLECTORS. [D], Canada, McMaster University, 2011. 11.
[19]Firat KARAKAS, Behzad VAZIRI HASSAS. Effect of surface roughness on interaction of particles in flotation[J]. Physicochem. Probl. Miner. Process,2016,52(1):18-34.
[20]王群,钱瑜,府寿宽,等. 不同尺寸(0.02-0.5μm)单分散聚苯乙烯乳液微球的制备[J]. 功能高分子学报,1993,6(1):12-20.
[21]单分散聚苯乙烯微球的表面电性及自组装的研究[D]. 上海:华东师范大学,2007. 6-7.

Research on Polystyrene Nanoparticles as a New Collector in Coal Flotation

Cao Mingqiang, Wang huaifa
(College of Mining Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: Two kinds of polystyrene nanoparticles (latex) synthesized by emulsion polymerization was used as flotation collectors for different rank coal flotation, and was compared with kerosene collecting performance in paper. Experimental results indicate that the synthesized polystyrene nanoparticle has better flotation performance for different floatability coals than that of conventional flotation collector. Cationic polystyrene nanoparticles (latex) performs better than that of anionic nanoparticles, which is better than kerosene. The contact angle measurement and the scanning electron microscopy (SEM) measurement was done on the before and after the action of the kerosene and the latex of coal sample. The mechanism of nanoparticle as flotation collector is also discussed in paper. The test result has declared for a new trend of coal flotation collector development.

Keywords: Polystyrene; Nanoparticles; Coal flotation collector; SEM

(上接 56 页)

of cooper, gold and sulfur were 0.501%, 0.4 g/t and 3.88% respectively. The Cooper minerals were mainly in the form of copper sulfide, which reached 96% of the total copper. Mosaic size of cooper minerals in it was quite fine, and occurred together dense with pyrite. Based on detailed experiments of flotation condition (including grinding fineness, collector dosage, CaO dosage and grinding fineness during copper sulfur flotation separation) and flow sheet test of technology (including scavenging times and cleaning times). Following results were obtained: the grinding fineness of roughing was 58.13% below 75 μm, the slurry pH value is about 6 with 100 g/t of copper sulfate as the activator, using butyl xanthate and butyl amine black reagent for combination collector with a dosage of 300 g/t (butyl xanthate: butyl amine black reagent = 2 : 1), the grinding fineness of copper and sulphur separation was 82.45% below 45 μm with 2 kg/t of lime as the depressor and adopting a roughing, twice scavenging and three times of cleaning processing. The flotation process of" stage grinding-mixed flotation-copper sulfur separation" was finally adopted to realize the effective recovery of copper, gold and sulfur. Closed circuit test results showed that the grade of copper concentrate was about 19%, the content of gold was about 9.5 g/t and the recovery of copper and gold were Cu78% and Au50% respectively. This flotation process is simple and the production cost is low, which can be provided for technical reference and decision-making basis for the next step construction of copper plant.

Keywords: Low grade cooper-bearing gold ore; Stage grinding; Mixed flotation; Copper sulfur separation.

万方数据