

纳米浮选技术研究进展

王澜¹, 艾光华^{1,2}, 杨冰¹, 罗丽芳¹, 陈倩文¹

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 江西省矿业工程重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 本文简述了微细粒矿物资源开发利用现状、纳米技术概况和纳米捕收剂的应用。介绍了纳米技术在微细粒矿物浮选中应用发展趋势。重点介绍了纳米气泡的基本性质、纳米药剂的合成以及纳米捕收剂应用现状。研究发现纳米气泡在微细粒浮选中可以大幅度提高浮选效率, 尽可能减小气泡尺寸有利于细矿粒的浮选。纳米药剂的合成存在诸多困难, 乳化合成是主要的纳米粒子的合成方法。应用纳米技术合成新型浮选药剂是未来的发展方向。

关键词: 微细粒; 纳米技术; 纳米捕收剂; 纳米气泡

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.005

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0029-04

资源高效合理利用已成为当今世界所面临的难题, 特别是在我国经济建设高速发展、城镇化基础建设加快的情况下, 对金属材料的需要量加大, 增加了难冶炼的矿产量, 尤其是铜矿、铝土矿、铅矿、锌矿、锡矿、锑矿和钨矿原矿品位逐渐下降, 同时铜矿、铝土矿和钨矿的选矿回收率也不同程度的下降, 见表1。

表1 我国有色金属矿石原矿品位和回收率统计
Table 1 National mineral resources conservation and comprehensive utilization report

名称	入选品位		选矿回收率	
	2006	2013	2006	2013
铜矿	0.63	0.53	87.55	84.99
铝土矿	-	-	87.88*	78.90*
铅矿	3.24	2.65	84.7	85.18
锌矿	5.67	4.92	87.56	89.76
锡矿	0.65	0.46	66.22	66.70
锑矿	0.90	0.80	81.34	84.76
钨矿	0.37	0.27	80.60	74.97

资源来源: 全国矿产资源节约与综合利用报告 (2015年) [1]
注: 铝土矿的选矿回收率数据为氧化铝冶炼总回收率

由于资源日益衰竭, 矿物浮选工艺已无法满足当今社会对矿物资源的需求, 在实际浮选过程中, 存在着大量的资源浪费。据不完全统计 [2-3], 目前世界上 16.7% 的铜矿物、33.3% 的磷酸盐矿物,

玻利维亚 50% 的锡矿物和美国 10% 的铁矿物都是以细粒形式丢失, 不能被回收利用, 这与细粒矿物的浮选性能差密切相关。细粒有用矿物比表面积大, 密度小, 活化能高, 易氧化特性直接导致矿物浮选困难 [4]。目前对细粒矿物浮选研究主要集中在聚团浮选、浮选溶液化学、浮选药剂 (包括捕收剂、调整剂、絮凝剂和起泡剂) 和微细粒浮选设备的研究上, 由于矿石性质复杂和浮选技术存在一定的缺陷, 绝大多数微细矿粒仍无法得到很好的回收。

目前国内对纳米技术在选矿领域中应用的研究还不多, 主要集中在纳米气泡的形成、影响纳米气泡的因素以及纳米气泡在浮选过程中的行为。在浮选药剂方面, 合成制备纳米新药剂的基础较为薄弱, 而利用纳米技术合成纳米捕收剂对微细粒矿物浮选可能极为重要。

1 纳米技术

1.1 纳米技术

国际上公认 0.1 ~ 100 nm 为纳米尺度空间, 在三维上至少有一维处在纳米尺度的材料称为纳米材料。由纳米技术所制备的纳米颗粒可以有多种形式构成纳米材料, 包括纳米粒子集合所形成的纳米粉体材料, 纳米粉体材料进一步压制所形成

收稿日期: 2018-09-28; 改回日期: 2018-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (面上项目, 重点项目, 重大项目) “蛇纹石存在下纳米颗粒强化微细粒硫化铜镍矿物表面疏水性研究”资助

作者简介: 王澜 (1995-), 男, 硕士研究生, 从事矿物浮选理论研究。

高密度的纳米块体材料。当今, 纳米技术的广泛应用使纳米技术成为一门融合科学前沿和高技术于一体的综合性交叉科学技术。

纳米材料可分为四个维度^[5]: (1) 零维纳米材料: 具有原子簇和原子束结构; (2) 一维纳米材料: 具有纤维结构; (3) 二维纳米材料: 具有层状结构; (4) 三维纳米材料: 三维方向上晶体尺寸均在 100 nm 以内。纳米粒子具有如下的物理和化学特性: (1) 光学性能: 表现为宽带强吸收和蓝移现象; (2) 热性能: 熔点、烧结温度和结晶温度低于常规粉末, 纳米粒子的热膨胀可调; (3) 磁学性能: 纳米磁性颗粒具有高磁化率和矫顽力, 低饱和磁矩和磁损耗; (4) 催化活性: 由于纳米颗粒的大比表面积, 表面活性增强。

纳米技术广泛用于石油化工、生物制药和环境保护领域。对纳米材料改性, 可以为石油化工业油水分离技术和设计新材料提供一种选择^[6]。在环境管理应用方面, 碳纳米材料由于其大的比表面积而在氧化处理后的原子结构层上含有大量的含氧官能团, 例如羟基和羧基, 从而增强其离子交换能力和与水中重金属污染物络合, 是一类高效重金属去除剂。研究表明, 碳纳米管对各种重金属离子具有良好的去除效果, 如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} 、 As^{3+} 和 Ni^{2+} 等^[7]。

1.2 纳米气泡性质

气泡的直径小于 10 μm 被称为纳米泡, 可利用超声波或者文丘里管来形成。纳米气泡具有比表面积大, 在水中停留时间长, 自加压和溶解性能强, 界面 Zeta 电位高, 可产生自由基, 传质效率高等特点。

张雪花等^[8]介绍了纳米气泡的形成机制和形貌、分布特征等基本性质以及纳米气泡的存在对疏水长程作用和流体滑移的影响, 并阐述了生物学中一些与纳米气泡存在有关的问题。提出纳米气泡存在于固液界面, 并通过原子力显微镜的图像证明了该设想是正确的。

高速摄像机捕获气泡特征, 然后经图像处理软件统计计算^[9], 可以确定纳米气泡的大比表面积和长寿命周期。图像分析发现气泡矿化过程可分为矿粒与气泡的碰撞、矿粒与气泡的粘附、气泡-矿粒复合物的漂浮和稳定的矿化泡沫层的形成几个阶段。

溶解在液体中的气体量、外部压力、温度和矿粒粗糙的疏水表面都影响纳米气泡的形成^[10]: 预先脱气的水中产生的气泡很少, 这表明水中的气体溶解氧含量促进纳米气泡的产生; 外部压力

增大不影响气泡尺寸和形状。当外部压力降低时, 水中气体的溶解量减少, 而水中气体过饱和可促进纳米气泡的形成。疏水性颗粒表面的粗糙可促进纳米气泡的形成, 而当表面光滑时纳米气泡的形成需要气体过饱和。微观角度分析表明, 矿粒表面的凹陷处所形成的空隙正是纳米气泡形成的有利条件, 气泡的弧度也直接影响气泡的稳定性: 通过降低弧形曲率, 可以提高气泡稳定性; 气体在粗糙疏水表面上的强附着能力也可促进纳米气泡的形成。

1.3 纳米气泡的浮选研究现状

纳米气泡可以有效的改善浮选效果, 其主要原因是在浮选过程中纳米气泡不需要通过颗粒间的碰撞而直接粘附在疏水颗粒表面上, 大大地提高了颗粒与气泡之间的粘附几率, 从而起到辅助捕收效果。另一方面, 浮选过程中纳米气泡具有较低离心力和加速度, 可降低气泡上颗粒脱附几率。浮选研究表明, 大气泡适应大颗粒浮选, 小气泡适应小颗粒浮选。因此, 在浮选中, 适当减小气泡尺寸有利于细矿粒浮选。

冯其明^[11]运用自制的纳米气泡发生装置对纳米气泡的形成及性质进行了研究, 结果发现, 纳米气泡的存在可以使得微细粒级的白钨矿浮选回收率和浮选速率得到提升, 这得益于纳米气泡和细粒矿物的碰撞几率增加。研究表明, 纳米气泡可以在合适的油酸钠溶液中稳定存在 1 h 以上, 气泡稳定性好; 随着油酸钠浓度的增加, 纳米气泡的尺寸减小, 并随着 pH 值的增大而增加。Jia 等人的研究结果显示, 药剂对纳米气泡的影响符合如下规律: 芳香烃油 > 脂类烃油, 氧化的非离子烃油 > 普通烃油。

相关微泡理论^[3]及计算表面: 气泡和矿粒大的碰撞几率 P_c 与矿粒直径、水流运动状况及矿浆浓度等有关。其关系为:

$$P_c = [D_p/D_b]^2 [1.5 + 4Re^{0.75}/15]$$

式中 D_p 矿粒直径; D_b 气泡直径; Re 气泡的雷诺数。上述理论表明: 在矿粒直径一定的情况下, 碰撞概率 P_c 随着气泡直径的减小呈二次幂提高。理论上证明微细粒矿物浮选中, 降低气泡直径是提高浮选指标的有效方法。

2 纳米浮选药剂

2.1 纳米药剂的合成

可对纳米粒子的表面进行改性, 以增强其对微细矿粒的捕收性和选择性, 因此, 研究纳米粒

子的合成方法是非常重要的。乳液聚合反应是纳米粒子剂的合成的基础。纳米粒子的制备方法可分为液相法、气相法和固相法^[12-13]。

固相法主要包括机械球磨法、高温燃烧法和离子注入法。机械球磨法主要是通过对物料的粉碎和研磨等获得纳米级材料，该法可以获得纳米级材料、纳米合金和纳米复合材料。

燃烧合成法是由外部提供不低于系统内物质的化学反应所需的能量来诱导物料发生变化。系统中的不均匀热量导致系统局部产生热量，并继续使得化学反应持续进行，随着反应在整个系统中扩散，从而获得最终所需产物。

气相化学反应法是在保护气氛中快速冷凝挥发性的金属化合物来制备纳米颗粒的方法。它包括气相合成法和气相分解法。气相合成法是选用两种或两者以上物质在高温气相环境下经过快速冷凝而制备纳米粒子，其特点是具有互换性和灵活性。气相分解法是在气相中通过加热、蒸发和分解将待分解的化合物分解成不同的纳米颗粒，该方法可广泛应用于所有金属氧化物，特别是纳米薄膜材料的制备。

液相法是制备纳米粒子的有效方法，可分为水热法、还原法、沉淀法、乳化法和热分解法。化学沉淀法是将沉淀剂添加到金属盐的水溶液中，然后控制条件以获得沉淀物，再通过过滤、洗涤和加热获得金属纳米颗粒。水热法需要在高压釜中进行。乳化法是指用乳化剂将相互不相溶的单体和溶剂制成纳米乳液。

固相热分解法获得的纳米产物易于结块，纯度不高，成本高。优点是机械粉磨控制方便，产率高。气相反应法需要在良好的封闭环境中进行，所得纳米颗粒具有较高的纯度，分散性好，粒径小等。液相法设备简单，操作方便，制备条件可控，但溶液中的副反应较多，机理较复杂。

2.2 纳米捕收剂研究现状

乳化纳米捕收剂要求具有良好的捕收性能、选择性和疏水性及一定的起泡性。大的比表面积和高的表面活性使得纳米粒子成为良好的捕收剂，通过乳化加入功能性物质的方式可以使得普通纳米粒子具有选择性，能够有效地捕收或者吸附矿物和离子。此外，纳米粒子捕收剂具有特定的表面特性和表面电位，可以增加矿物的疏水性。

王玉彤^[14]发现，离子型纳米粒子对黄铜矿的捕获性能比非离子型纳米粒子强，它对黄铜矿的表面接触角和表面动电位影响大，扫描电子显微

镜显示，纳米粒子捕收剂主要以微球形状均匀地吸附在黄铜矿表面凸起部分上，而凹部吸附的很少。

Behnam^[16]使用轻质碳酸钙颗粒和胶体二氧化硅颗粒等无机纳米颗粒作为捕收剂，研究了它们对玻璃珠浮选的影响。Yang^{[15][17]}等人考察了聚苯乙烯、聚苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物等有机纳米颗粒作为浮选捕收剂的可能性。

2.3 纳米捕收剂的应用

近年来，纳米浮选药剂在矿物浮选、污水处理、纸浆脱墨和染料废水等领域的应用研究逐步增多，并取得了较好的成果，但仍然处于研究阶段，尚有很多问题未得到充分解决。

加拿大 Mc Master 大学的 Yang 等^[18]将纳米粒子有效的运用于矿物浮选中。较系统的研究了具有疏水性的纳米捕收剂对光滑玻璃球的浮选规律。研究结果表明，纳米粒子可以很好的吸附在玻璃球表面上，从而提高玻璃球的疏水性，大大提高了玻璃球的浮选回收率。还研究了该纳米捕收剂对镍黄铁矿的影响，结果显示，其它明显促进了镍黄铁矿的浮选。

曹明强^[18]采用乳化方法制备出两种不同的聚苯乙烯纳米乳液，作为浮选捕收剂应用于变质程度不同的煤泥浮选中，同时与煤油捕收剂进行对比。试验结果表明，纳米捕收剂具有良好的捕收性和选择性。纳米乳液捕收剂效果均强于煤油，阳离子型聚苯乙烯纳米乳液浮选捕收性能优于阴离子型纳米乳液。

贺兰鸿等^[13]将柴油、乳化剂、醇与水按比例制成乳化捕收剂，并对山西西曲瘦煤进行浮选试验。由条件试验可知，200g/t 乳化捕收剂获得的精煤的产率比 800g/t 柴油的产率高 3.90%，并且乳化捕收剂获得的精煤的灰分大幅度降低。试验证明，新型乳化捕收剂具有用量少，选择性高的特点。

在污水处理中^[19-20]，可用纳米材料作为吸附剂，它不仅可以去污水中的重金属离子，还可以控制淡水湖泊中的藻类。它可很好地去除 Cr^{6+} ，其去除率可高达 86%。孙正斌现场合成了 Fe_3O_4 磁性纳米粒子，用于处理印染厂废水，磁性粒表面吸附污染物，再通过磁性桥接，在外磁场作用下，磁性纳米粒子快速团聚，可以有效地去除废水中的污染物。

杨磊等采用纳米 TiO_2 对废纸浆进行浮选脱墨试验^[21]，研究了料浆温度、纳米粒子用量、pH 值对浮选脱墨的影响。在温度为 50℃，pH 值 = 10，纳米 TiO_2 用量为 0.06 % 时，纸浆中的油墨含量可

降低到 773 mg/kg。

靳丽雪^[22]以疏水纳米二氧化硅为捕收剂从染料废水中浮选除去结晶紫,该法的优点是不需要添加任何表面活性剂。

3 发展趋势

利用纳米技术解决目前存在的微细粒矿物处理难题具有广阔的前景,应在以下三个方向突破:

(1) 将纳米材料特性与界面浮选理论结合起来,对纳米粒子进行改性,以改善浮选药剂对微细矿粒的捕收性能和选择性。

(2) 深入研究纳米气泡在浮选矿浆中的形成过程、形貌特征以及疏水矿粒在纳米气泡上的附着机理。

(3) 进一步研究纳米药剂的合成方法,合成新型浮选药剂,拓展其应用范围。

参考文献:

- [1] 刘天科, 靳利飞. 中国矿产资源节约与综合利用问题探析 [J]. 中国人口·资源与环境, 2016, 26(5): 424-429.
- [2] 姚伟, 李茂林, 崔瑞, 等. 微细粒矿物的分选技术 [J]. 现代矿业, 2015, 549(1): 66-69.
- [3] 杜文平. 微细粒矿物浮选研究进展 [J]. 铜业工程, 2017, 144 (2): 63-68.
- [4] 葛英勇, 侯静涛, 余俊. 微细粒矿物浮选技术进展 [J]. 金属矿山, 2010, 414 (12): 90-94.
- [5] 马向东. 纳米材料的进展及展望 [J]. 水利电力机械, 2004, 26(2): 35-37.
- [6] 聂云亮, 张贤明. 纳米材料在油水分离应用方面的研究进展 [J]. 应用化工, 2017, 46 (12): 2467-2471.
- [7] 樊伟, 卞战强, 田向红, 等. 碳纳米材料去除水中重金属研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2013, 36 (6): 72-77.
- [8] 张雪花, 胡钧. 固液界面纳米气泡的研究进展 [J]. 化学进展, 2004, 16(5): 673-681.
- [9] 马利凤, 高淑玲, 孟令国, 等. 浮选气泡及其与颗粒作用研究进展 [J]. 金属矿山, 2017, 494 (8): 20-26.
- [10] 骆庆群, 杨洁明. 基于纳米气泡的煤炭浮选模型研究 [J]. 太原理工大学学报, 2014, 45(2): 201-209.
- [11] 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.
- [12] 张国福. 纳米粒子的化学制备方法及应用 [J]. 甘肃高师学报, 2003, 8(2): 39-41.
- [13] 康倩. 乳液聚合制备纳米粒子捕收剂及其表征 [D]. 江西理工大学硕士论文, 2016.
- [14] 王玉彤. 新型纳米粒子捕收剂浮选回收微细粒黄铜矿的机理研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
- [15] Yang S, Pelton R. Nanoparticle Flotation Collectors II: The Role of Nanoparticle Hydrophobicity. ACS applied materials & interface, 2012, 4(9): 4882~4890.
- [16] Behnam N. Studies of inorganic nanoparticles as collectors for flotation: [Master Thesis]. Hamilton: Mc Master University, 2011.
- [17] Yang S, Pelton R, Raegen A, Montgomery M, Dalnoki-Veress K. Nanoparticle Flotation Collectors: Mechanisms Behind a New Technology. Langmuir, 2011, 27(17): 10438~10446.
- [18] 曹明强, 王怀法. 聚苯乙烯纳米粒子作为浮选捕收剂的试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2017 (4): 46-51.
- [19] 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): 70-72.
- [20] 孙正滨, 杨慧慧, 熊忠, 等. 磁性纳米粒子制备及其在印染厂污水处理中的应用 [J]. 科技导报, 2010, 28(22): 25-28.
- [21] 杨磊, 陈小泉, 沈文浩, 等. 纳米 TiO₂ 在废纸浆浮选脱墨中的应用 [J]. 中国造纸, 2007, 26(12): 23-25.
- [22] 靳丽雪, 胡楠, 李雅杰, 等. 疏水纳米二氧化硅作为捕收剂泡沫浮选结晶紫的工艺研究 [J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(5): 1072-1079.

Development of Nano Flotation Technology

Wang Lan, Ai Guanghua, Yang Bing, Luo Lifang, Chen Qianwen

(1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi China; 2. Key Laboratory of Jiangxi Mining Engineering, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: This paper introduces the microgranular mineral resources development utilization status, nanotechnology and application of nano-collector. The development trend of applications of nanotechnology in the microgranular mineral flotation development trend was Introduced. It was found that the nanobubbles can greatly improve the flotation efficiency in the fine flotation, and the bubble size can be reduced as much as possible to the fine minerals. There are many difficulties in the synthesis of nano-agents. Emulsion synthesis is the main synthesis method. The development of pharmaceutical methods and the application of extended agents are the future direction of nano-pharmaceuticals.

Keywords: Microfines; Nanotechnology; Nano-collector; Nanobubbles