

纳米气泡浮选细粒煤的效果及机理

郭思瑶¹, 董红卫¹, 赵通林¹, 张明泽², 马芳源¹

(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)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。本研究通过改变浮选捕收剂的用量、起泡剂的用量、给矿速度和充气量等可控因素, 针对细粒煤在有纳米气泡和常规气泡条件下进行了浮选柱对比实验研究。在此基础上, 阐述了纳米气泡对细粒煤的回收机理。实验结果表明: 纳米气泡能够有效提高超细煤颗粒的回收率, 保持产品灰分相同的情况下可节省约 1/2 药剂的用量。此外, 较低的充气量条件下, 浮选体系中引入纳米气泡依然能够获得较好的分选指标。纳米气泡能够优先吸附在疏水颗粒表面使得细颗粒煤团聚成较大的颗粒, 增强了气泡与煤颗粒的碰撞概率从而达到强化浮选的效果。

关键词: 矿物加工工程; 纳米气泡; 浮选; 煤; 浮选柱; 机理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.01.026

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 01-0194-05

引用格式: 郭思瑶, 董红卫, 赵通林, 等. 纳米气泡浮选细粒煤的效果及机理[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(1): 194-198.

GUO Siyao, DONG Hongwei, ZHAO Tonglin, et al. Effect and mechanism of nanobubbles flotation for fine coal[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(1): 194-198.

亚烟煤是低阶煤, 由于具有热值低、水分高、挥发分低等特点, 因而在我国的利用受到严重限制。研究有效利用亚烟煤技术, 对煤炭行业未来发展正具有重要的意义。在煤浮选领域中, 泡沫浮选一般适用于分离小于 0.5 mm 的细粒级煤^[1]。当煤的粒度过细时, 细颗粒煤与气泡接触的概率也会大大降低, 导致细颗粒煤不能充分粘附在气泡上, 从而降低了细粒煤的浮选效率^[1-2]。纳米气泡一般是指气泡直径小于 1 μm 的微小气泡。现阶段纳米气泡应用于泡沫浮选已经有较多实例。此外, 纳米气泡还应用在其他领域, 如污水处理^[3], 医疗^[4], 水产养殖^[5] 等。在矿物浮选体系中, 适当增大微小气泡的比表面积, 可以提高气泡与细颗粒矿物的碰撞概率, 从而保证微细粒能够吸附在这些微小气泡上。特别是在煤炭分选中, 纳米气泡可以改善细粒煤的浮选效果^[2,6]。纳米气泡的形成方式有多种, 包括: 水力空化、超

声空化、光空化和粒子空化, 其中水力空化是产生纳米气泡的常见方式之一^[7]。文丘里管是形成纳米气泡常用的水力空化装置^[8-9]。浮选领域中, 浮选柱处理细颗粒矿物性能较好, 逐渐被广泛应用于细颗粒矿物浮选。本研究中, 在静态微泡浮选柱循环闭路中安装纳米气泡发生器, 利用水力空化原理产生纳米气泡, 对含有细颗粒亚烟煤样进行了浮选实验研究。在有纳米气泡和常规气泡 (不安装纳米气泡发生器) 两种情况下, 通过改变浮选捕收剂的用量、起泡剂的用量、给矿速度和充气量, 比较浮选柱精煤的浮选指标, 探索纳米气泡对细粒煤浮选的改善效果。

1 样品及研究方法

1.1 样品

实验煤样为亚烟煤, 经过混匀、称重、湿筛, 测得不同粒级的产率和灰分。筛析结果见表 1。

收稿日期: 2021-05-11

基金项目: 辽宁省高等学校创新团队支持计划 (LT2018010)

作者简介: 郭思瑶 (1998-), 女, 研究生, 主要从事细粒煤分选。

通信作者: 赵通林 (1970-), 男, 硕士, 从事煤炭和铁浮选方面的研究。

表1 煤样筛析和灰分化验结果

Table 1	Results of coal sample screening and ash analysis			
粒级/mm	+0.3	-0.3+0.1	-0.1	合计
灰分/%	6.51	48.57	44.83	40.52
产率/%	13.88	26.87	59.25	100

1.2 研究方法

本研究选用柱腔直径为5 cm的浮选柱。在矿浆循环管路上安装一个纳米气泡发生器，将水力空化作用整合到浮选柱中。水力空化是一种最简单产生纳米气泡的方式，当液体经过纳米气泡发生器时，气泡出现剧烈的收缩及膨胀现象，当气泡进入喉部时会发生射流，射流增大对气泡的剪切力，增加扩张段的紊流强度，更易引起气泡的破碎化，从而使气泡变得更小，从而产生纳米气泡，这个结论在2013年就已经被美国肯塔基大学 Sobhy 和 Tao 所证实，他们通过激光粒度分析仪测定出纳米气泡的尺寸分布情况^[2]。

在未特殊强调的情况下，实验均在充气量1.5 L/min、冲洗水量0.25 L/min、捕收剂（柴油）用量200 g/t、起泡剂（仲辛醇）用量200 g/t、给矿速度0.5 L/min、泡沫层厚度30 cm、矿浆浓度10%的条件下进行。实验时，将捕收剂加入装有浓度为10%矿浆的搅拌桶中搅拌10 min，通过蠕动泵（起泡剂、矿浆和冲洗水各由一个蠕动泵泵入柱体内）将起泡剂、矿浆、冲洗水泵入浮选柱腔内，浮选泡沫通过高差自流进入到精矿桶内，尾矿通过蠕动泵泵入尾矿桶内。待浮选柱工作稳定后同时对尾矿、精煤以及原矿进行取样，样品经过滤、烘干后制取代表性样品进行化验分析。

2 实验研究

2.1 起泡剂用量实验

通常情况下，起泡剂用量越高，矿浆中气含率越高，泡沫层越稳定，气泡的负载能力越强，精煤回收率越高。图1可以看出，纳米气泡能够有效改善细粒煤浮选效果。加入纳米气泡后，精煤的回收率提高了6%~18%，灰分提高了1.5%~2%。起泡剂用量为300 g/t时，常规纳米气泡产品回收率大约为67%，灰分为11%。加入纳米气泡的情况下获得精煤灰分为11%的产品，只需150 g/t的起泡剂用量，回收率为71%，产品回收率提高了4%。

因此，纳米气泡能够节省原有起泡剂用量的1/2。

2.2 捕收剂用量实验

通常情况下，捕收剂用量越高，精煤回收率越高，品位降低。在不同捕收剂用量的条件下，考查了起泡剂用量对纳米气泡浮选细粒煤的影响。实验结果见图2。

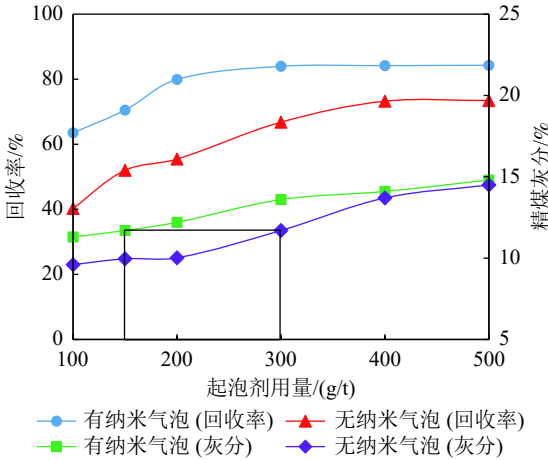


图1 起泡剂用量实验结果

Fig.1 Test results of frother dosage

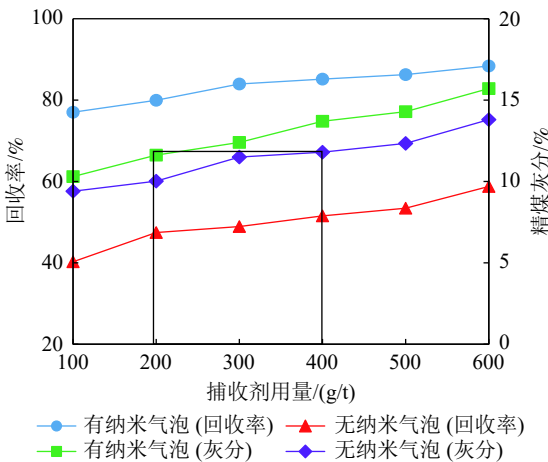


图2 捕收剂用量实验结果

Fig.2 Test results of collector dosage

从图2可以看出，加入纳米气泡后，精煤的回收率提高了28%~39%，有效地改善了细颗粒煤的浮选效果，并且节省了捕收剂的用量。当捕收剂用量为200 g/t时，加入纳米气泡产品的回收率大约为80%，灰分约为12%。未加入纳米气泡的情况下获得灰分12%的产品的回收率为62%，此时需要消耗400 g/t的捕收剂。这表明获得同样灰分的产品，加入纳米气泡后只需要200 g/t的捕收剂用量就能使得精煤的灰分达到12%，而且回收率提高了18%。因此，纳米气泡有效提高了精煤的回收率，获得相同的精煤指标能够节省捕收剂

用量的 1/2。也就是说纳米气泡的引入颗粒促进对细颗粒煤的捕收，从而降低了捕收剂的用量。

2.3 给矿速度实验

通过改变浮选柱给矿速度，考查了给矿速度对纳米气泡回收细粒煤的影响效果。根据图 3 可以看出加入纳米气泡后，精煤的回收率提高了 6%~22%，而精煤的灰分仅提高了 1%~2.2%，纳米气泡能够提高细粒煤的浮选效率。在给矿速度 0.7 L/min 的条件下，加入纳米气泡精煤的灰分大约为 10%，回收率为 66%，而未加入纳米气泡条件下获得 10% 灰分的精煤，回收率约为 57%，此时对应的给矿速度大约为 0.25 L/min。这表明了加入纳米气泡后，获得灰分相同的产品可以提高给矿速度，而且回收率也提高了 9%。因此，纳米气泡使得较高的给矿速度条件下仍然得到较好的产品指标，提高了实际应用中精煤的回收率。

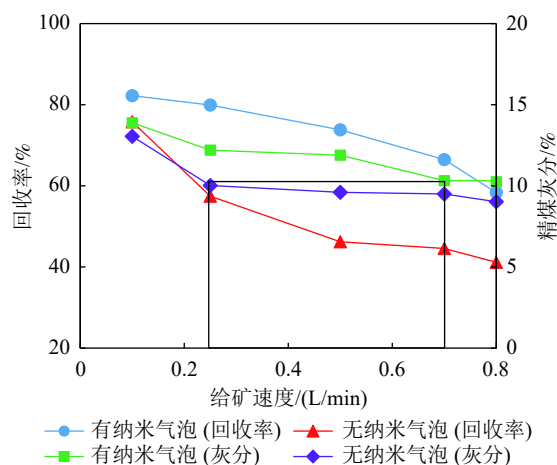


图 3 给矿速度对比实验结果
Fig.3 Test results of feeding velocity

2.4 充气量实验

在浮选体系中，为了探索充气量加入纳米气泡后产品指标的影响，通过改变浮选柱充气量的大小来考查浮选产品指标的变化。实验结果见图 4。

根据图 4 可以看出，加入纳米气泡后随着充气量增大，精煤的回收率提高了 14%~38%，灰分提高了 1.5%~3.5%。在较低的充气量条件下，加入纳米气泡仍然能够保持着稳定的回收率，而未加入纳米气泡条件下，必须通过提高充气量来获得较高的回收率。充气量为 1.8 L/min 时，常规气泡产品的回收率为 67%，灰分为 15.5%。加入纳米气泡获得灰分 15.5% 的产品只需要 1 L/min 的充气量，回收率为 80%。纳米气泡使精煤的回收率提高了 13%。因此，纳米气泡不但能够节省充气量而降低了成本，还能一定程度上提高产品的回

收率。

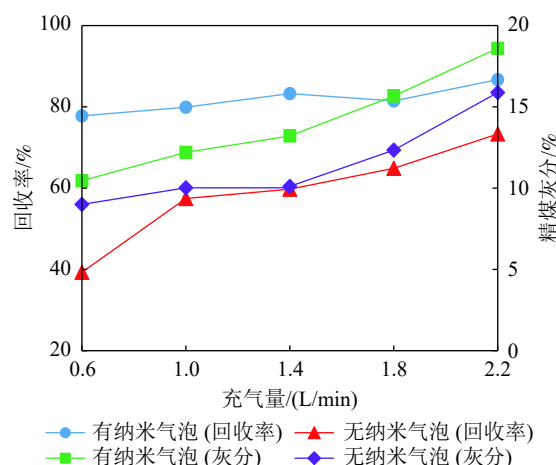


图 4 充气量实验结果
Fig.4 Test results of air velocity

3 机理分析

泡沫浮选是不同性质颗粒之间的分离过程，主要是由颗粒表面疏水性决定的。疏水颗粒能否成为精煤取决于疏水颗粒的矿化效率，矿化效率越高，分选效率越佳。浮选体系中，伴随着气泡与颗粒的附着、脱落和粘附方式，将煤颗粒看成球形颗粒，其碰撞、粘附、脱落形式见图 5^[5]。

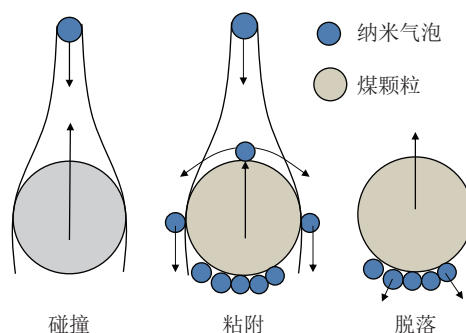


图 5 泡沫与煤颗粒作用的三种作用形式
Fig.5 Tree action forms of bubbles and coal particles

浮选效率与气泡捕收颗粒的概率有着很密切关系，浮选产品能否具有较好的指标关键取决于气泡对矿物颗粒的捕收概率，而捕收概率由气泡与颗粒的碰撞概率、粘附概率、脱落概率决定的。这三种概率的关系如下：

$$P = P_c P_a (1 - P_d) \quad (1)$$

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

$$P_a = \sin^2 \left[2 \tan^{-1} \exp \left(-\frac{45 + 8Re^{0.72} \mu_b t_i}{15D_b \left(\frac{D_b}{D_p} + 1 \right)} \right) \right] \quad (3)$$

$$P_d = \left[1 + \left(\frac{3(1 - \cos \theta_d) \gamma}{g \left(\rho_p - \rho_w \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4} \cos \frac{\theta_d}{2} \right) \right)} \right) \left(\frac{1 + \frac{D_p}{D_b}}{\frac{D_p}{D_b}} \right) \right]^{-1} \quad (4)$$

式中, P —气泡捕收颗粒的概率; P_c —碰撞概率; P_a —粘附概率; P_d —脱落概率; Re —雷诺系数; D_p —颗粒尺寸; D_b —气泡尺寸; μ_b —气泡上升速度; t_i —诱发时间; θ_d —气泡与颗粒之间的接触角; γ —液体表面张力; ρ_p —颗粒的密度; ρ_w —水的密度。

根据方程(2)、(3)和(4)可以看出,当浮选柱可控条件、给入物料粒级一定时,由于纳米气泡具有较小的直径,相应的使得气泡与颗粒之间的碰撞概率 P_c 、粘附概率 P_a 升高,脱附概率 P_d 降低。根据方程(1)能够得出气泡捕收颗粒的概率 P 增加,这说明了纳米气泡对煤颗粒的捕收效果更好^[9]。针对本实验研究的细粒亚烟煤而言,与常规气泡相比,纳米气泡与这些煤颗粒的碰撞概率以及气泡与煤颗粒的粘附概率都有所增加。相反,由于纳米气泡微小的尺寸使得颗粒在气泡表面的脱附概率随之降低,从而增加了整个浮选体系中煤炭的捕收概率。

大气泡和小气泡在矿物颗粒表面的吸附状况,可以明显的看出小气泡优先吸附在矿物颗粒表面形成一层膜,这层膜使得矿物颗粒表面更具有疏水性^[10]。实际上,这些微小气泡中经过检测有纳米气泡存在。此外,由于纳米气泡之间存在桥接毛细管力,这种现象促进了细颗粒疏水团聚,使得颗粒尺寸增加,这增加了常规气泡与团聚后的颗粒浮选概率,达到强化浮选的目的。纳米气泡在浮选中的另一个重要方面与它在浆体中的数量浓度有关。浮选柱内气泡数量浓度是指浮选柱单位体积内气泡数。Meyer and Deglon表明颗粒与气泡的碰撞速率随气泡数的增加而增大,更高的气泡数量浓度会提高粒子的碰撞率,导致更快的浮选速率或更有效的浮选过程^[11]。Ma等^[12]报道相同条件下纳米气泡产生的浓度高于常规气泡浓度6个数量级。也就是说单位体积内纳米气泡的比表面积要远远高于常规气泡,增强了煤炭颗粒的矿化效率。

在本实验中,由于纳米气泡的疏水性团聚作

用,细颗粒亚烟煤被团聚成较大的颗粒,由上述提及到的方程式能得出,矿物颗粒的增加有助于气泡与矿物颗粒之间的碰撞概率和粘附概率的增加,这对矿化气泡的形成起到了辅助作用,从而增加了常规气泡对煤颗粒的捕收概率。同时,这也解释了相同条件下纳米气泡浮选得到的精煤回收率总是高于常规气泡浮选精煤回收率的原因。纳米气泡较高的矿化效率强化了浮选效果,促进对细颗粒煤的捕收,因而在精煤产品指标相同情况下仍可以降低常规气泡浮选捕收剂和起泡剂用量的1/2。根据上述讨论,在相同充气量的条件下,纳米气泡的比表面积值必然高于常规气泡的比表面积值,此时纳米气泡对煤炭颗粒的承载能力也远远高于常规气泡,所以在较高给矿速度的条件下,纳米气泡浮选仍能够确保精煤的回收率。相反,常规气泡没有足够的承载能力会导致精煤的回收率降低。相应地,在较低充气量的条件下,纳米气泡比表面积值完全可以达到高充气量条件下常规气泡的比表面积值,即在低充气量的条件下,纳米气泡就能具备高充气量条件下常规气泡的负载能力,从而确保低充气量时精煤的回收率指标。

纳米气泡回收细粒煤颗粒分为三个过程,分别为优先吸附在疏水颗粒表面、疏水颗粒团聚、常规气泡与团聚颗粒表面的纳米气泡兼并。疏水性团聚使得细颗粒团聚为大颗粒,增强常规气泡在浮选体系中的作用。这种纳米气泡和常规气泡合二为一的效果增加了浮选概率,从而实现强化浮选的目的。

4 结 论

(1) 在改变起泡剂用量的条件下,精煤回收率能够提高6%~18%;在改变起泡剂用量的条件下,精煤回收率能够提高28%~39%,并降低常规气泡捕收剂和起泡剂用量的1/2以上,即纳米气泡在煤炭浮选体系中起到辅助捕收的作用,降低了浮选药剂的用量,降低了药剂成本。

(2) 在获得灰分指标相同的泡沫产品精煤的情况下,纳米气泡的引入降低了充气量,同时使得泡沫产品精煤的回收率升高,降低了浮选工艺中药剂成本的消耗。此外,与常规气泡浮选相比,纳米气泡浮选技术在较高给矿速度的条件下依然可以获得较好的精煤浮选指标,在生产中可增加原煤的处理量,创造了更大的经济效益。

(3) 纳米气泡存在时间长,上浮速度慢,选

择性的优先吸附在煤颗粒表面, 实现疏水细颗粒之间的凝聚, 增大了疏水颗粒的尺寸, 碰撞和附着过程合二为一, 矿化效率高, 增强了常规气泡对煤炭颗粒的捕收能力。此外, 纳米气泡提高了疏水颗粒与纳米气泡碰撞、粘附的概率, 降低了颗粒在上浮过程中从气泡上脱落的概率, 对回收细粒煤有着很大的改善效果。

参考文献:

- [1] TAO Youjun, LIU Wenli, LU Maixi, et al. A entrapment model of water flow on fine coal in forth flotation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2004, 14(1):1-5.
- [2] SOBHY A, TAO D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 124:109-116.
- [3] 张敏, 宋昭峥, 孙珊珊, 等. 微纳米气浮技术用于炼化污水的深度处理[J]. 环境工程学报, 2016, 10(2):599-603.
- ZHANG M, SONG Z Z, SUN S S, et al. Advanced treatment of refining sewage with a new micro/nano-bubble flotation technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(2):599-603.
- [4] GUO Lu, SHI Dandan, MENG Dong, et al. New FH peptide-modified ultrasonic nanobubbles for delivery of doxorubicin to cancer-associated fibroblasts[J]. *Nanomedicine*, 2019, 14(22):2957-2971
- [5] 王扬才, 刘又毓, 孙元, 等. 超微气泡技术在对虾室内养殖中的初步应用[J]. 渔业现代化, 2018, 45(2):21-28.
- WANG Y C, LIU Y Y, SUN Y, et al. Primary application of Micro-Nano-Bubble technology in indoor shrimps aquaculture[J]. Fishery Modernization, 2018, 45(2):21-28.
- [6] FAN Maoming, TAO Daniel, HONAKER Rick, et al. Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part III): specially designed laboratory scale column flotation of phosphate[J]. *Mining Science and Technology (China)*, 2010, 20(3):317-338.
- [7] 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, 2017, 48(1):9-15.
- [8] 王澜, 艾光华, 罗丽芳, 等. 纳米技术浮选技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(1):29-32.
- WANG L, AI G H, LUO L F, et al. Development of nano flotation technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):29-32.
- [9] 刘安, 韩峰, 李志红, 等. 纳米气泡在微细粒矿物浮选中的应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2018(3):81-86.
- LIU A, HAN F, LI Z H, et al. Research progress of nano-bubble in micro-fine mineral flotation[J]. Mineral Protection and Utilization, 2018(3):81-86.
- [10] SOBHY Ahmed, TAO Daniel. High efficiency nanobubble coal flotation[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2013, 33:242-56.
- [11] MEYER C J, DEHLON, D A. Particle collision modeling-A review[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(8):719-30.
- [12] MA Fangyuan, TAO Dongping, TAO Youjun. Effects of nanobubbles in column flotation of Chinese sub-bituminous coal [J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2019, 1-17.

Effect and Mechanism of Nanobubbles Flotation for Fine Coal

GUO Siyao¹, DONG Hongwei¹, ZHAO Tonglin¹, ZHANG Mingze², MA Fangyuan¹

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

2.Anshan city urban development center, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: This is is an article in the field of mineral processing engineering. In this study, the controllable factors such as the amount of collector used in the flotation, the amount of foaming agent, the ore feeding rate and the aeration amount were changed, we conducted a column flotation comparative test study on fine coal with or without nanobubbles. On this basis, the recovery mechanism of nano-bubble to fine coal was expounded. The test results show that nano-bubbles can improve the recovery rate of ultra-fine coal particles, save about 1/2 of the dosage of the agent under the same ash content, and play the role of the second collector. In addition, the use of nanobubble flotation can still obtain a better sorting index under the condition of lower airflow velocity. Nanobubbles can be preferentially adsorbed on the surface of hydrophobic particles to make fine-grained coal agglomerate into larger particles, enhancing the collision probability of conventional bubbles and coal particles to achieve the effect of enhanced flotation.

Keywords: Mineral processing engineering; Nanobubbles; Flotation; Coal; Flotation column; Mechanism