

微细鳞片石墨纳米气泡浮选与传统浮选的对比研究

李明娇, 南楠, 马芳源, 李湘微, 王睿, 张迪, 唐崇亮

辽宁科技大学 矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051

中图分类号: TD923; TD975.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)01-0040-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.01.005

摘要 微细鳞片石墨资源将是未来利用的主要石墨资源, 为了实现微细鳞片石墨高效回收, 探究了纳米气泡对微细鳞片石墨浮选强化行为的影响。通过浮选动力学、激光粒度分析仪、Zeta 电位仪以及接触角分析仪研究了纳米气泡浮选和传统浮选行为的差异。结果表明, 纳米气泡比传统浮选提前 25 s 完成微细鳞片石墨浮选。传统浮选精矿回收率和碳含量分别为 87.89% 和 72.31%, 纳米气泡浮选精矿回收率和碳含量分别为 92.91% 和 73.40%, 相比传统浮选精矿回收率高约 5 百分点, 碳含量高约 1 百分点。纳米气泡可以有效团聚微细鳞片石墨, 增大其表观尺寸, 改善浮选效果。纳米气泡可以回收传统浮选不能有效回收的 10 μm 以下微细鳞片石墨, 进而提高了回收率。纳米气泡浮选精矿表面接触角比传统浮选精矿表面接触角高 6.92°, 有利于柴油在石墨表面的吸附, 改善了石墨表面疏水性。纳米气泡降低了微细鳞片石墨颗粒间的静电斥力, 有利于微细鳞片石墨疏水性团聚体的稳定结构, 从而提高浮选概率。

关键词 微细鳞片石墨; 纳米气泡; 粒度; 浮选行为

鳞片石墨是 21 世纪的新兴战略性资源, 被广泛应用于航天、医疗、电气等各个领域。随着大鳞片易开采石墨矿的持续开采, 微细鳞片石墨将会成为未来主要利用的石墨资源^[1]。国内部分细鳞片石墨矿石中微细鳞片石墨含量较高, 如黑龙江省萝北某石墨矿石中-38 μm 细鳞片石墨含量可达 57.88%, -75 μm 细鳞片石墨含量可达 73.11%^[2]。由于微细鳞片石墨粒度细, 相比于大鳞片石墨回收难度较大。因此, 有研究者从浮选设备、浮选药剂、浮选工艺等方面对细鳞片石墨浮选进行了改进, 如超声波增强浮选^[3]、浮选柱替代浮选槽^[4-5]、乳化柴油改善浮选等^[6]。但上述方法对细鳞片石墨浮选的强化效果仍然有限。就浮选回收技术而言, 传统浮选气泡体积大、比表面积小, 浮选过程中微细鳞片石墨矿化效率低, 导致回收难度增加。

纳米气泡是强化细颗粒浮选的技术之一, 但是有关纳米气泡对微细鳞片石墨浮选行为影响的研究较少。本文以山东省某石墨选厂的微细鳞片石墨为研究对象, 对比了传统浮选和纳米气泡浮选对微细鳞片石墨浮选行为的影响, 为微细鳞片石墨纳米气泡高效浮选提供了理论研究基础。

1 样品的性质

实验所用样品取自于山东省平度县某石墨选厂粗选精矿。采用 MLA 对样品进行分析, 获得了如表 1 所示的矿物组成分析结果以及图 1 样品中石墨片径分布特点。根据表 1 可以看出样品的固定碳含量为 29.86%, 脉石矿物以石英、白云母、黄铁矿、石榴石和高岭石为主。黄铁矿具有良好的可浮性, 这可能会影响石墨精矿的品位。

表 1 样品主要矿物组成

Table 1 Main mineral composition of the sample

矿物	石墨	白云母	黄铁矿	石英	石榴石	高岭石
含量/%	29.86	17.29	8.20	22.12	4.36	7.26

图 1 展示了石墨在样品中的粒度分布。根据图 1a 可以看出, 大部分石墨分布在 20~38 μm 范围内, 占比 30.16%; 其次, 10~20 μm 占比 19.11%, 38~75 μm 占比 16.23%; 150~180 μm 和 75~150 μm 分别占比 10.35% 和 10.08%; 270~500 μm 和 -10 μm 占比分别为 3.32% 和 3.62%。图 1b 表明+150 μm 的石墨占比 13% 左右, -75 μm 的粒度范围占比 75% 左右; -38 μm 粒级

收稿日期: 2023-10-04

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目 (LJKQZ20222340); 辽宁科技大学博士启动基金; 辽宁科技大学大学生创新创业训练计划项目经费

作者简介: 李明娇 (2004—), 女, 辽宁锦州人, 本科生, 研究方向为细颗粒矿物浮选, E-mail: 3068244273@qq.com。

通信作者: 马芳源 (1991—), 男, 辽宁凌源人, 博士, 研究方向为细颗粒矿物浮选, E-mail: 1209468883@qq.com。

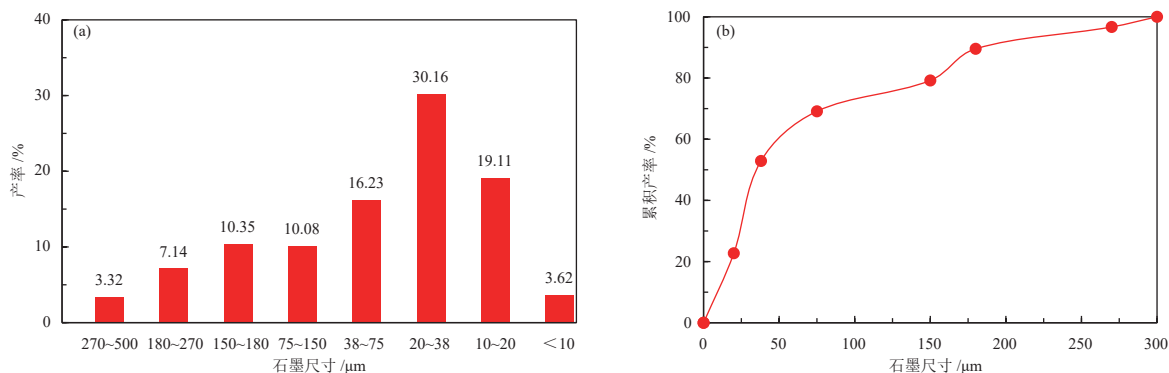


图 1 样品中石墨粒度分布情况

Fig. 1 Distribution of graphite flake diameter and particle size in the sample

为 52% 左右。此外, 样品中石墨 d_{50} 约为 35 μm 。目前关于微细鳞片石墨没有严格的定义, 但是 Zhang 等人的报道表明 $-38 \mu\text{m}$ 石墨占比超过 50% 可认为是微细鳞片石墨矿, 因此所用石墨矿满足实验要求^[2]。

2 实验装置与方法

2.1 实验装置

采用图 2 所示的浮选机装置研究微细鳞片石墨的纳米气泡浮选与传统浮选差异。采用水力空化的方法产生纳米气泡, 该方法目前被广泛应用于矿物浮选。当矿浆经过气泡发生器时, 水压力会随着流速的增加而降低, 导致溶解在水中的空气以气核或纳米气泡 ($<1 \mu\text{m}$) 的形式在颗粒表面或液相中析出^[7-8]。当阀门 1 打开、阀门 2 关闭时, 可以得到纳米泡浮选矿浆或纳米气泡浮选精矿。相反, 阀门 2 打开、阀门 1 关闭时, 可以得到传统浮选矿浆或传统浮选精矿。因此, 可以采用激光粒度分析仪或光学显微镜研究纳米气泡浮选矿浆(或精矿)及传统浮选矿浆(或精矿)粒度差异来探究两种浮选行为的差异。

2.2 实验方法

在 pH 值为 11(石灰调节)、抑制剂用量 650 g/t(六偏磷酸钠)、捕收剂 350 g/t(柴油)、起泡剂 300 g/t(MIBC)、矿量 300 g、矿浆质量浓度 10%、搅拌速度 1 600 r/min、矿浆循环速度 15 L/min、矿浆循环时间 2 min 的条件下, 获得不同浮选时间的泡沫产品, 经过过滤、烘干和化验获取浮选产品相关指标。同时, 在上述条件下获得传统气泡和纳米气泡的浮选精矿或矿浆, 通过激光粒度分析仪对样品进行粒度表征, 进而研究纳米气泡和传统气泡两种情况下矿物粒度差异。

在捕收剂用量 350 g/t、起泡剂用量 300 g/t、矿浆质量浓度 5% 的条件下, 取微细鳞片石墨(固定碳含量 99.9% 的高纯石墨, $-43 \mu\text{m}$ 含量 100%)的纳米气泡浮选和传统浮选泡沫产品烘干、取样、压片, 然后测试两种浮选精矿表面的接触角; 同时, 取两种气泡情

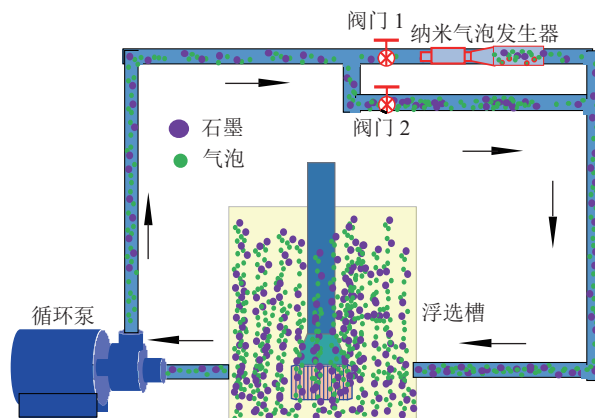
图 2 纳米气泡浮选与常规浮选实验装置示意图^[7]

Fig. 2 Schematic diagram of experimental equipment for nanobubble flotation and conventional flotation

况下的石墨矿浆(固定碳 99.9% 的高纯石墨, 43 μm 以下占比 100%)测定石墨表面电位差异。Zeta 电位以及接触角分别测试 4 次, 取平均值作为最终的实验值。

3 结果与讨论

3.1 气泡尺寸

纳米气泡通常指小于 1 μm 的球形气泡。图 3 为充气量 0.2 L/min 情况下, 10 mg/L 的 MIBC 水溶液经过水力空化 2 min 后, 对溶液进行取样, 通过纳米粒子 Zeta 电位分析仪测试获得的纳米气泡尺寸分布结果。由图 3 可以看出, 纳米气泡发生器可以有效地产生纳米气泡, 平均直径大约在 300 nm 左右。这是因为气泡在离喷嘴一定距离处以较高的速率聚集, 导致压力迅速增大^[8-9]。Ma 等人通过这种方法产生的纳米气泡研究了纳米气泡对石墨表面性质的影响^[10]。纳米气泡的尺寸分布受到水溶液 pH 值、充气量、表面活性剂种类的影响^[11], 因此不同的条件下纳米气泡的尺寸分布会略有不同。

3.2 纳米气泡对微细鳞片石墨浮选动力学的影响

图 4 分别为纳米气泡和传统气泡两种情况下微

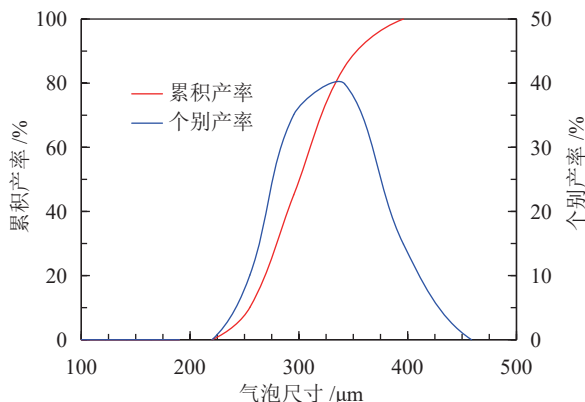


图3 0.1 L/min 的充气速率下纳米气泡的尺寸分布

Fig. 3 Size distribution of nanobubbles at 0.1 L/min air flow rate

细鳞片石墨浮选动力学的差异。根据图 4a 可以看出,随着浮选时间的增加石墨的回收率增加。特别是在前 40 s 时,纳米气泡的浮选速率明显高于传统浮选。此外,纳米气泡浮选在浮选时间超过 40 s 时,石墨回

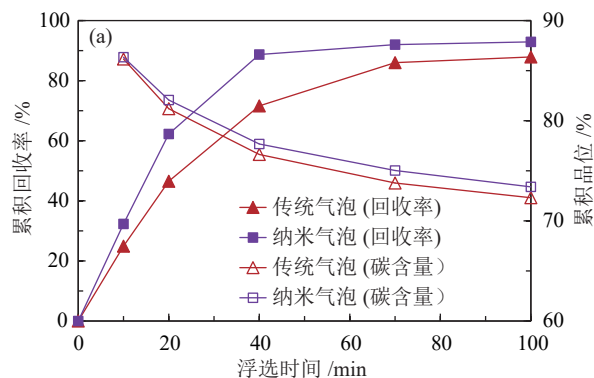


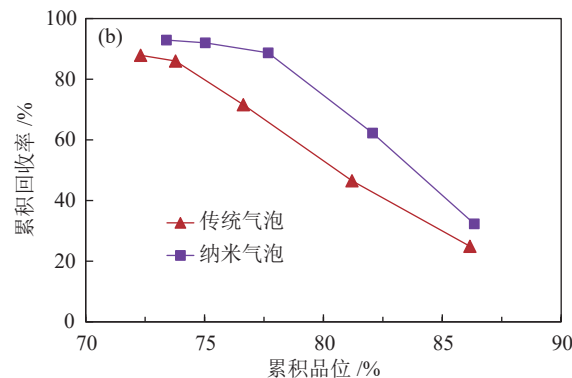
图4 纳米气泡对微细鳞片石墨浮选动力学的影响

Fig. 4 Effect of nanobubbles on flotation kinetics of micro-fine flake graphite

3.3 纳米气泡对矿浆固体颗粒团聚的影响

图 5 为在两种气泡情况下石墨浮选矿浆的固体颗粒粒度差异。根据图 5 可以看出在纳米气泡存在的情况下,矿浆固体颗粒粒度较传统气泡时更粗,如纳米气泡存在时矿浆中 $-70\ \mu\text{m}$ 的颗粒占比为 76.5%,而传统气泡存在时矿浆中 $-70\ \mu\text{m}$ 颗粒仅占 87.5%。这是因为两个石墨颗粒表面的纳米气泡存在“毛细管力”,可以促进矿浆中微细鳞片石墨的疏水性团聚,形成较大表观尺寸的颗粒,这种现象已经被 Ma 等人所证实^[12]。事实上,在其他矿物浮选中也发现了纳米气泡对微细疏水颗粒具有很好的疏水性团聚作用,如煤^[13]、白钨矿^[14]。到目前为止,有关这种“毛细管力”的性质还没有得出确切的结论,但是 Tang 等人认为石墨表面的纳米气泡降低了两个石墨颗粒间静电斥力且增加了疏水引力,促进了疏水性团聚体的稳定性^[10]。也就是说“毛细管力”的性质可能是 DLVO 力和非 DLVO 力共同作用的结果。此外, Ma 等人还发现石

收率曲线接近平稳趋势,而传统浮选在浮选时间超过 70 s 后回收率曲线趋于平稳。这说明纳米气泡可以优先完成浮选,比传统浮选提前约 25 s,显著地提高了浮选速率,并且最终精矿回收率高出传统浮选约 5 百分点。图 4a 还可以看出,同样浮选时间下纳米气泡浮选精矿的品位总是高于传统浮选。如当浮选时间在 70 s 时,纳米气泡浮选精矿碳品位约为 75%,传统浮选精矿碳品位约为 73.5%,前者比后者高出 1.5 百分点。相比之下,纳米气泡浮选的选择性要优于传统浮选。纳米气泡浮选具有较好的选择性的原因可以从两个方面来解释:一方面,表面纳米气泡可以放大疏水颗粒表面的接触角,增加颗粒表面的疏水性;另一方面,表面纳米气泡的存在增强了宏观气泡在颗粒表面的黏附性,显著提高了宏观气泡的浮选选择性。图 4b 表明在品位相同的情况下,纳米气泡的回收率显著高于传统浮选。如当品位约为 82% 时,纳米气泡浮选回收率约为 62%,传统浮选回收率约为 44%。



墨表面的纳米气泡促进了柴油在石墨表面的吸附作用,可以快速增强石墨表面的疏水性能,进而提高浮选速率和浮选选择性^[12]。

微细鳞片石墨颗粒的这种团聚作用对浮选的影响很大,可以用浮选概率方程来解释。浮选的性能由气泡-颗粒的碰撞概率、气泡-颗粒的黏附概率及气泡

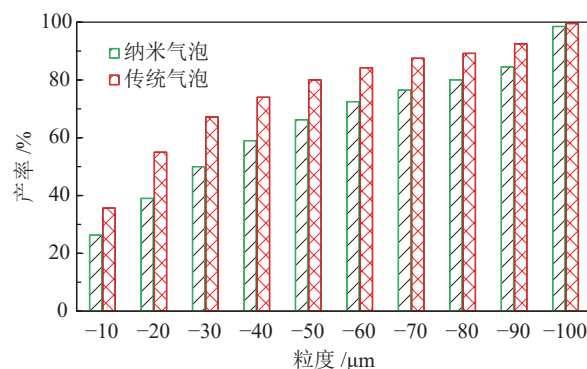


图5 纳米气泡对矿浆颗粒粒度的影响

Fig. 5 Effect of nanobubbles on particle size of pulp

一颗粒的脱落概率决定, 具体见公式(1)~(4)^[15]。根据公式可以发现, 微细鳞片石墨疏水性团聚后表观尺寸增加, 可以有效提高颗粒与气泡的碰撞概率和黏附概率。对于脱落概率而言, 当矿物颗粒粒度过大, 超出了气泡的负载能力, 导致脱落概率就会增加。但是 Sobhy 和 Tao 的报道中表明, 当颗粒粒度在气泡负载承受的范围内, 粒度变化对脱落概率影响并不大^[16]。因此, 只要确保疏水性团聚体的表观尺寸处于这一适宜粒度范围, 浮选概率也会显著增加, 促进微细颗粒矿物的高效回收。

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

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

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

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

其中, P 为气泡捕收颗粒的概率, P_c 为碰撞概率, P_a 为黏附概率, P_d 为脱落概率, Re 为雷诺系数, D_p 为颗粒尺寸, D_b 为气泡尺寸, μ_b 为气泡上升速度, t_i 为诱发时间, θ_d 为气泡与颗粒之间的接触角, γ 为液体表面张力, ρ_p 为颗粒的密度, ρ_w 为水的密度。

3.4 纳米气泡对浮选精矿粒度的影响

图 6 为纳米气泡对微细鳞片石墨精矿粒度的影响。根据图 6 可以看出, 纳米气泡可以有效回收微细鳞片石墨, 特别是在 $-10 \mu\text{m}$ 的范围内, 传统浮选精矿中几乎没有该粒度范围内的颗粒, 而纳米气泡浮选精矿中 $-10 \mu\text{m}$ 粒级大约占比 5%。纳米气泡浮选精矿中

小于 $20 \mu\text{m}$ 的产物产率约为 10%, 而传统浮选精矿中仅占比约 0.8%。在其他的精矿粒度范围内仍旧遵循上述规律, 说明微细鳞片石墨矿浆体系中引入纳米气泡可以提高微细鳞片石墨的回收效果。这是因为纳米气泡浮选过程中微细鳞片石墨疏水性团聚为较大表观尺寸的团聚体, 提高了微细鳞片石墨的浮选概率, 进而纳米气泡浮选精矿的粒度较传统浮选精矿产品粒度更细^[16]。Zhang 等人发现纳米气泡可以回收小于 $2 \mu\text{m}$ 的微细石墨, 相比于常规浮选回收粒度降低了 $17 \mu\text{m}$ 左右^[12]。

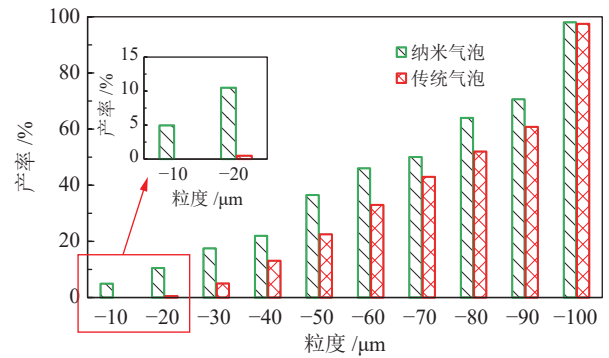


图 6 纳米气泡对微细鳞片石墨浮选精矿粒度的影响

Fig. 6 Effect of nanobubbles on particle size of micro-fine flake graphite flotation concentrate

3.5 纳米气泡对精矿表面接触角和石墨表面电位影响

图 7 分别为纳米气泡和传统气泡两种情况下石墨表面电位以及石墨精矿表面接触角差异。图 7a 表明纳米气泡存在时石墨表面接触角平均值为 70.29° , 而传统气泡时石墨表面接触角为 63.37° , 纳米气泡存在时精矿表面接触角提高了 6.92° , 这表明纳米气泡存在时石墨表面疏水性更强, 有助于柴油在石墨表面的吸附。Calgaroto 等人研究表明石英表面存在纳米气泡时可以使接触角从宏观气泡的 18° 增加到 46° , 这与

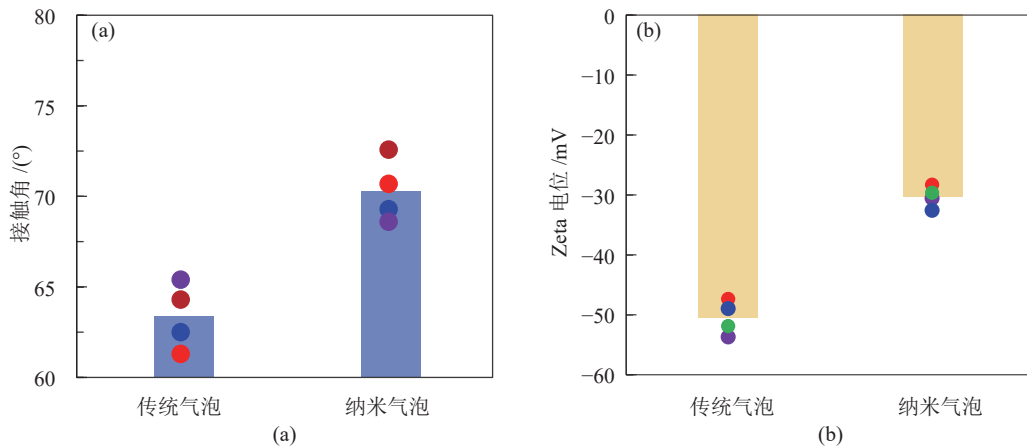


图 7 纳米气泡和传统气泡两种情况下石墨表面接触角(a)和石墨表面电位(b)

Fig. 7 Difference of surface contact angle(a) and surface potential of graphite with or without nanobubbles(b)

本研究的结论一致^[17]。图 7b 表明纳米气泡存在时石墨表面电位平均值为-30.27 mV, 而传统气泡时石墨表面电位为-50.74 mV, 表明纳米气泡降低了石墨表面的电位。当石墨表面电位降低时, 微细鳞片石墨团聚的静电斥力就会降低, 有利于微细鳞片石墨维持稳定的团聚体结构。这种稳定的团聚结构表观尺寸较单一的微细鳞片石墨尺寸更大, 大幅度提高了宏观气泡对微细鳞片石墨的捕收概率, 从而提高浮选回收率。

4 结论

(1) 纳米气泡的浮选速率明显高于传统浮选, 浮选时间 40 s 就可完成浮选, 而传统浮选则需要 70 s 才能完成浮选, 纳米气泡可以提前 25 s 完成浮选, 显著地提高了浮选速率。

(2) 纳米气泡对微细鳞片石墨具有良好的团聚效应, 显著增大了微细鳞片石墨的表观尺寸, 进而提高了微细鳞片石墨的浮选概率。

(3) 纳米气泡浮选可以有效回收粒度小于 10 μm 的微细鳞片石墨, 相比之下传统浮选无法有效回收。在其他粒度范围内, 纳米气泡浮选精矿的产率总是高于传统浮选精矿, 这表明纳米气泡浮选可以高效回收传统浮选不能回收的微细鳞片石墨。

(4) 接触角分析结果表明, 纳米气泡浮选精矿表面接触角比传统浮选精矿表面接触角提高了 6.92°, 即纳米气泡存在时石墨表面疏水性更强, 有助于柴油在石墨表面的吸附, 从而疏水性更好。同时, 纳米气泡降低了微细鳞片石墨颗粒间的静电斥力, 有利于微细鳞片石墨维持稳定的团聚体结构, 从而提高浮选概率。

参考文献:

- [1] 马芳源. 石墨矿纳米气泡高效浮选及其机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
MA F Y. Study on high-efficiency nanobubble flotation of graphite ore and its mechanisms[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [2] ZHANG D, MA F, TAO Y. Study on effect of nanobubble on ultra-fine flake graphite (UFG) flotation[J]. Particulate Science and Technology, 2023, 41(7): 1062–1070.
- [3] KANG W, LI H. Enhancement of flaky graphite cleaning by ultrasonic treatment[J]. Royal Society Open Science, 2019, 6(12): 191160.
- [4] BU X, ZHANG T, CHEN Y, et al. Comparison of mechanical flotation cell and cyclonic microbubble flotation column in terms of separation performance for fine graphite[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2018, 54(3): 732–740.
- [5] BU X, ZHANG T, PENG Y, et al. Multi-stage flotation for the removal of ash from fine graphite using mechanical and centrifugal forces[J]. Minerals, 2018, 8(1): 15.
- [6] SHI Q, LIANG X, FENG Q, et al. The relationship between the stability of emulsified diesel and flotation of graphite[J]. Minerals Engineering, 2015, 78: 89–92.
- [7] MA F, TAO D, TAO Y, et al. An innovative flake graphite upgrading process based on HPGR, stirred grinding mill, and nanobubble column flotation[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(6): 1063–1074.
- [8] ALHESHBRI M, QIAN J, JEHANNIN M, et al. A history of nanobubbles[J]. Langmuir, 2016, 32: 11086–11100.
- [9] SADA E, Y ASUNISHI A, KATOH S, et al. Bubble formation in flowing liquid[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1978, 56(6): 669–672.
- [10] TANG C, MA F, WU T, et al. Study on surface physical and chemical mechanism of nanobubble enhanced flotation of fine graphite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 122: 389–396.
- [11] ZHANG X, WANG Q, WU Z, et al. An experimental study on size distribution and zeta potential of bulk cavitation nanobubbles[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2021, 27(2): 152–161.
- [12] MA F, TAO D. A study of mechanisms of nanobubble-enhanced flotation of graphite[J]. Nanomaterials, 2022, 12(19): 3361.
- [13] LIU L, HU S, WU C, et al. Aggregates characterizations of the ultra-fine coal particles induced by nanobubbles[J]. Fuel, 2021, 297: 120765.
- [14] ZHOU W, CHEN H, OU L, et al. Aggregation of ultra-fine scheelite particles induced by hydrodynamic cavitation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157: 236–240.
- [15] MA F, TAO D, TAO Y. Effects of nanobubbles in column flotation of Chinese sub-bituminous coal[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2022, 42(4): 1126–1142.
- [16] SOBHAY A, TAO D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 124: 109–116.
- [17] CALGAROTO S, AZEVEDO A, RUBIO J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 137: 64–70.

Comparative Study of Nanobubble Flotation and Traditional Flotation for Micro-fine Flake Graphite

LI Mingjiao, NAN Nan, MA Fangyuan, LI Xiangwei, WANG Rui, ZHANG Di, TANG Chongliang

School of Mining Engineering, University of Science & Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China

Abstract: With the depletion of large flake graphite resources, micro-flake graphite resources will be the main graphite resources in the future, and it is imperative to develop micro-scale graphite ore separation technology. This work mainly investigated the effect of nanobubbles on the strengthening flotation behavior of fine flake graphite in order to achieve efficient recovery of micro-fine flake graphite. The differences between nanobubble flotation and conventional flotation were studied by flotation kinetics, laser particle size analyzer, Zeta potentiometer and contact angle analyzer. The results showed that the nano-bubble flotation time was 25 seconds earlier to complete the flotation of fine flake graphite compared with the traditional flotation. The recovery and carbon content of nanobubble flotation concentrate were 92.91% and 73.40%, respectively, which were about 5 percentage points and 1 percentage point higher than that of traditional flotation concentrate. The results of laser dynamic analysis of pulp showed that nanobubbles can effectively aggregate micro-fine flake graphite, increased its apparent size and improved the flotation effect. The results of particle size analysis of concentrate showed that nanobubbles can recover the micro-fine flake graphite below 10 μm which can not be recovered effectively by traditional flotation, thus improving the recovery of concentrate flotation. The contact angle analysis results showed that the surface contact angle of the nanobubble flotation concentrate was 6.92° higher than that of the traditional flotation concentrate, so the surface hydrophobicity of the graphite was improved. The Zeta potential test results showed that the nanobubbles reduced the electrostatic repulsion between the particles of micro-fine flake graphite, which was conducive to the stable aggregate structure of microscale graphite to improve the flotation probability.

Keywords: micro-fine flake graphite; nanobubbles; particle size; flotation behavior

引用格式: 李明娇, 南楠, 马芳源, 李湘微, 王睿, 张迪, 唐崇亮. 微细鳞片石墨纳米气泡浮选与传统浮选的对比研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(1): 40–45.

LI Mingjiao, NAN Nan, MA Fangyuan, LI Xiangwei, WANG Rui, ZHANG Di, TANG Chongliang. Comparative study of nanobubble flotation and traditional flotation for micro-fine flake graphite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(1): 40–45.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn