

纳米气泡对金矿浮选效果影响的探索

吴中贤^{1,2}, 周波¹, 董鸿良³, 冉金城¹, 陶东平^{1*}

(1. 山东理工大学资源与环境工程学院; 2. 中国矿业大学化工学院; 3. 山东烟台鑫泰黄金矿业有限责任公司)

摘要:针对某选矿厂细碎矿样进行了实验室纳米气泡浮选与常规浮选的比较试验,详细考察不同药剂用量对-0.074 mm 占比 92 % 的微细粒金矿纳米气泡浮选效果的影响。结果表明:纳米气泡浮选可显著提高金精矿的 Au 品位和 Au 回收率,同时提高浮选速率。在一粗三精两扫的闭路浮选流程中,纳米气泡浮选可获得 Au 品位 35.32 g/t、Au 回收率 93.11 % 的精矿。相比常规浮选,纳米气泡的引入使精矿中 Au 品位增加了 3 g/t, Au 回收率提高了 12.33 百分点。基于原子力显微镜和激光粒度测试结果,提出空化产生的纳米气泡在疏水性黄铁矿表面优先生成并引发的疏水性团聚是改善微细粒矿物分选的主要途径。

关键词:浮选;金矿;纳米气泡;微细粒;动力学;丁基黄药

中图分类号:TD923

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)01-0089-06

doi:10.11792/hj20250114

引言

金常与黄铁矿、毒砂、黄铜矿等金属硫化物矿物共生^[1],并以独立矿物、显微包裹体、类质同象及吸附状态存在于硫化物矿物内部或表面,其中,独立矿物和显微包裹体为其主要存在形式^[2-3]。随着资源的开发利用,以独立矿物形式存在的金矿资源日益减少,显微包裹体形式的金矿资源日益受到重视,该类型金矿即使通过细磨作业也很难获得较高的金解离度,通常利用细磨—浮选工艺,以浮选载金矿物的形式将金矿物富集^[1,4]。在磨矿作业中,由于自然金具有密度高、延展性好的特性,导致载金矿物在磨矿—分级流程中积聚,只有载金矿物颗粒的质量被降至足够低,才能进入分级溢流^[5]。上述特性导致浮选矿浆中包含大量-10 μm 甚至-1 μm 的微细(或称超细)颗粒,利用常规浮选技术会导致金回收率低、品位低、分选效率低的“三低”现象,只能通过增加精选、扫选次数才能获得理想指标,显著增加了选矿成本^[6-7]。因此,研究新型适用于微细粒金矿的高效浮选分离技术是实现低品位难选金矿可持续利用的必由之路。

依据现阶段研究成果,纳米气泡浮选技术的卓越性能主要体现在对浮选指标的优化、浮选动力学的提升及药剂用量的节约等方面^[8-9]。从纳米气泡的尺寸效应视角出发,可以发现纳米气泡对浮选过程中碰撞、附着和脱附概率具有改善作用,进而对浮选动力

学产生积极影响^[10]。此外,纳米气泡在矿物表面的形成表现出选择性,其更倾向于在疏水性较强的矿物表面形成^[11]。以往研究结果表明,纳米气泡通常以铆钉状覆盖在疏水矿物表面,其微观接触角主要分布在 75°~120°,显著大于宏观气泡的接触角^[12-13]。纳米气泡在疏水矿物表面的直接生成省略了气泡与矿物颗粒间的碰撞和黏附过程,而这 2 个过程在传统浮选中被认为是不可或缺的步骤,也是影响微细粒矿物浮选效率的关键因素^[8-9]。当 2 个疏水表面相互靠近时,纳米气泡之间会发生兼并现象,形成凹形毛细管,在纳米气泡桥毛细管力的作用下,促进细颗粒形成较大的团聚体^[14]。综上所述,纳米气泡在微细粒矿物浮选领域具有显著的应用潜力和广阔的发展前景。

针对现有金矿浮选技术中存在的问题,本文重点研究纳米气泡对微细粒金矿浮选的影响,进行了实验室纳米气泡浮选与常规浮选的对比试验研究,详细考察了不同浮选条件下,尤其是不同药剂用量条件下,纳米气泡对微细粒金矿浮选效果的影响。

1 试验矿样及药剂

1.1 试验矿样

本研究的金矿样品为某选矿厂破碎车间的-3 mm 细碎产品,采集的样品经过混匀、缩分,被储存于密封袋中。金矿矿物组成采用 AMICS 矿物分析仪进行分析,结果如表 1 所示。

收稿日期:2024-09-22; 修回日期:2024-11-03

基金项目:国家自然科学基金项目(52204274);山东省自然科学基金项目(ZR2021QE122)

作者简介:吴中贤(1995—),男,博士研究生,研究方向为微细粒浮选;E-mail:wuzhongxian567@163.com

* 通信作者:陶东平(1963—),男,教授,从事矿物加工新工艺、新技术研究工作;E-mail:dptao@qq.com

表 1 金矿矿物组成分析结果

Table 1 Mineral composition analysis results of gold ores

矿物名称	相对含量/%	矿物名称	相对含量/%
黄铁矿	2.27	角闪石	11.16
磁黄铁矿	0.13	方解石	7.14
磁铁矿	0.43	白云石	5.68
石英	45.69	黑云母	3.66
钠长石	2.56	绿泥石	4.07
斜长石	4.49	伊利石	2.82
辉石	2.62	磷灰石	0.23
绿帘石	1.34	其他	5.43
橄榄石	0.28		

由表 1 可知:该金矿中主要金属硫化物矿物为黄铁矿,其次为磁黄铁矿;金属氧化物矿物主要为磁铁矿;脉石矿物主要为石英、长石和云母等硅酸盐类矿物。由于含金矿物的相对含量极低,无法准确地对其进行定量分析,所以采用化学分析方法对原矿中 Au 品位进行分析。分析结果表明,原矿中 Au 品位为 1.13 g/t。此外,金通常与黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂等金属硫化物矿物伴生^[15]。随着金矿资源的持续开发与利用,微细粒效应与低品位化问题日益严重,自然金多以显微包裹形式存在于金矿中,即使通过细磨作业也难以获得较高的金解离度,因此金矿的选别通常采用细磨—浮选工艺,通过浮选载金矿物实现金矿物的富集。

1.2 试验药剂

浮选试验所用药剂及其用途如表 2 所示。

表 2 试验药剂
Table 2 Test reagents

药剂名称	用途	级别
丁基黄药	捕收剂	工业级
杂醇	起泡剂	工业级

2 试验装置及方法

2.1 纳米气泡浮选系统

纳米气泡浮选系统如图 1 所示。纳米气泡浮选系统主要由 1.5 L 单槽浮选机和纳米气泡发生装置组成,纳米气泡发生装置包括纳米气泡发生器、循环泵、压力表、气体流量计和连接管件。该纳米气泡浮选系统的原理已在文献[16]和文献[17]中被详细地阐述,因此,本文不再赘述。

2.2 浮选试验方法

取 450 g 样品配成浓度为 60 % 的矿浆加入到球磨机中,通过控制磨矿时间获得磨矿细度为-0.074 mm

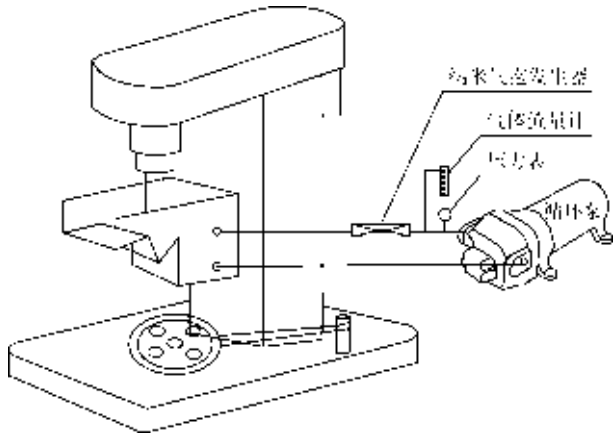


图 1 纳米气泡浮选系统

Fig. 1 Nanobubble flotation system

占比 92 % 的浮选入料。浮选试验采用 1.5 L 单槽浮选机。浮选试验条件:浮选矿浆浓度为 30 %,浮选机转子转速为 2 000 r/min,丁基黄药用量为 100 g/t,杂醇用量为 40 g/t,作用时间分别为 3 min 和 1 min,浮选时间为 4 min,充气方式为自然吸气。浮选精矿和尾矿产品过滤、烘干、称量、混匀、缩分、取样,化验 Au 品位,计算产率和 Au 回收率等参数。纳米气泡浮选时,丁基黄药作用结束后,打开循环泵,并调节气体流量为 0.1 L/min,循环 2 min 后加入杂醇再进行浮选。

2.3 原子力显微镜测试

为满足原子力显微镜的测试需求,依次采用 400 目、800 目、1 200 目、2 000 目及 3 000 目砂纸和绒布对块状黄铁矿和石英样品进行抛光。原子力显微镜测试过程中采用温差法在矿物表面产生纳米气泡。将块状黄铁矿和石英样品置于 5 mg/L 的丁基黄药溶液中,使黄铁矿和石英样品表面具有一定的疏水性差异;将黄铁矿和石英样品同时置于液体样品池并添加一定量的冷藏 24 h 以上 4 ℃ 冷水,室温下平衡 30 min;在峰值力定量纳米力学模式下,使用原子力显微镜对黄铁矿表面上的纳米气泡进行表征;选择弹性系数为 0.35 N/m 的 DNP-S10-A 探针进行界面纳米气泡扫描。Setpoint 值采用 500 pN,峰值力频率、分辨率和扫描范围分别保持在 2 kHz、256×256 像素和 5 μm×5 μm。图像处理使用 Nanoscope 分析离线软件。

3 试验结果与讨论

3.1 纳米气泡对金矿浮选动力学的影响

浮选动力学是评价浮选过程速率和难易程度的重要指标。纳米气泡对金矿浮选动力学的影响如图 2 所示。

由图 2-a 可知:相同浮选时间条件下,纳米气泡

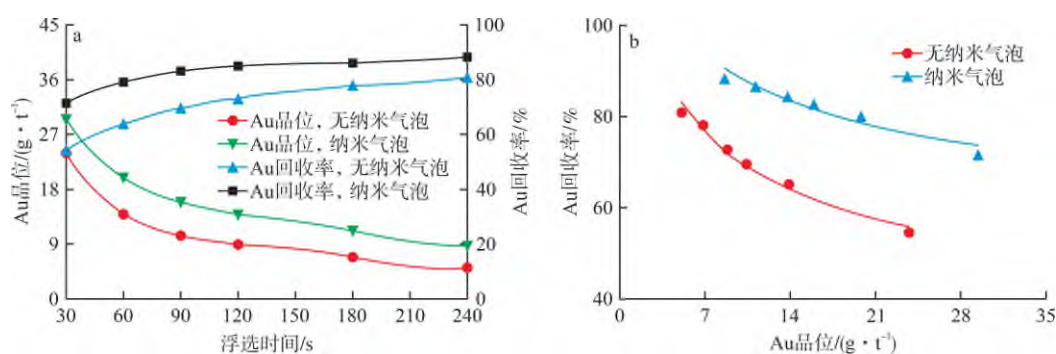


图 2 纳米气泡对金矿浮选动力学的影响

Fig. 2 Effect of nanobubbles on gold ore flotation kinetics

浮选始终可以获得较高的金精矿 Au 品位和 Au 回收率。纳米气泡的引入使 Au 品位增加了 5 g/t , Au 回收率提高了 8~17 百分点。根据经典的一阶浮选速率方程,纳米气泡的引入使浮选速率常数 k 值从 0.020 min^{-1} 增加至 0.026 min^{-1} ,此结论与以往的研究结果一致。由图 2-b 可知:在获得相同 Au 品位条件下,纳米气泡浮选始终可以获得更高的 Au 回收率。例如:当金精矿中 Au 品位为 23 g/t 时,无纳米气泡浮选 Au 回收率

仅为 54 %,而纳米气泡浮选的 Au 回收率高达 80 %。

3.2 不同丁基黄药用量下纳米气泡对金矿浮选效果的影响

丁基黄药在硫化矿浮选过程中主要用于控制和增强硫化矿的可浮性,其用量对金矿浮选效果有着举足轻重的作用。在丁基黄药用量分别为 0, 25, 50, 100, 150 g/t 的条件下进行有无纳米气泡的金矿浮选对比试验,试验结果如图 3 所示。

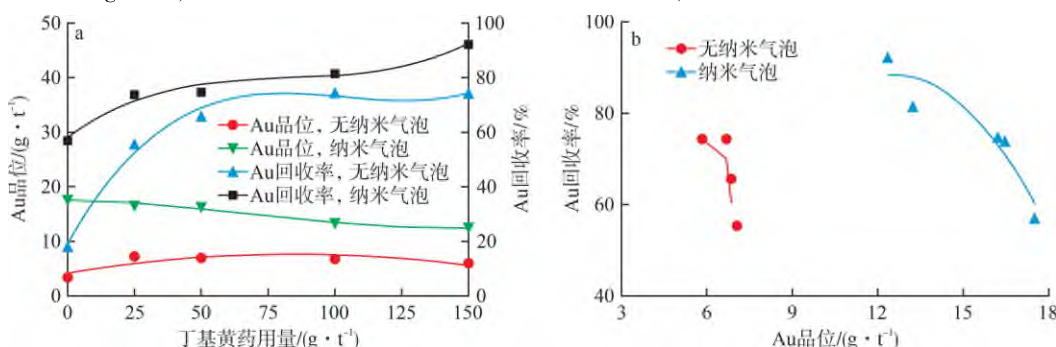


图 3 不同丁基黄药用量下纳米气泡对金矿浮选效果的影响

Fig. 3 Effect of nanobubbles on gold ore flotation performance under different dosages of butyl xanthate

由图 3-a 可知:相同丁基黄药用量下,纳米气泡浮选始终可以获得较高的金精矿 Au 品位和 Au 回收率。随着丁基黄药用量增加至 150 g/t 时,无纳米气泡浮选的金精矿 Au 品位始终为 $(5 \pm 2) \text{ g/t}$, Au 回收率从 17.6 % 增加至 74.2 %。在纳米气泡浮选中,随着丁基黄药用量的增加,金精矿 Au 品位从 17.5 g/t 下降至 12.4 g/t ,但始终远高于无纳米气泡浮选。同样,纳米气泡浮选 Au 回收率也始终高于无纳米气泡浮选,随着丁基黄药用量增加至 150 g/t , Au 回收率从 57 % 增加至 92.3 %。值得注意的是,无捕收剂纳米气泡浮选可以获得金精矿 Au 品位和 Au 回收率分别为 17.5 g/t 和 57 % 的指标,说明纳米气泡能显著强化载金矿物浮选,即使在低疏水载金矿物表面也可以显著提高其可浮性。由图 3-b 可知:纳米气泡的存在使曲线向右上角发生了显著移动,说明纳米气泡提高了金精矿 Au 品位和 Au 回收率。例如:当金精矿中 Au 回收率为 75 % 时,无纳米气泡浮选 Au 品位仅

为 6.5 g/t ,而纳米气泡浮选 Au 品位高达 16.5 g/t 。

3.3 不同杂醇用量下纳米气泡对金矿浮选效果的影响

起泡剂在浮选过程中决定着浮选泡沫的稳定性。起泡剂用量较低时,浮选泡沫不稳定,造成 Au 回收率降低;当起泡剂用量过高时,浮选泡沫过于稳定,造成水回收率增加和脉石矿物夹带现象的加剧。因此,起泡剂用量也是制约金矿浮选指标的关键因素。不同杂醇用量下纳米气泡对金矿浮选效果的影响如图 4 所示。

由图 4 可知:当杂醇用量从 10 g/t 增加至 80 g/t 时,无纳米气泡浮选情况下,金精矿中 Au 品位从 10 g/t 下降至 5.1 g/t , Au 回收率从 51.3 % 增加至 75.5 %;纳米气泡浮选情况下,金精矿中 Au 品位从 18.9 g/t 下降至 12.7 g/t , Au 回收率从 60.2 % 增加至 85.2 %。纳米气泡强化浮选时得到的金精矿中 Au 品位与 Au 回收率的关系曲线总是在常规浮选的右上方,这种差异在 Au 品位方面体现的更为显著。在相同 Au 回收率时,纳米气泡浮选能够得到更高的 Au 品位,其差值为 10 个百分点左右。

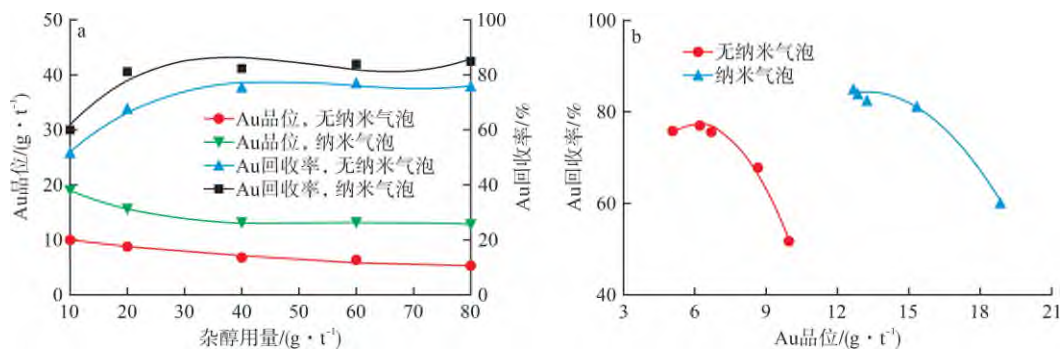


图4 不同杂醇用量下纳米气泡对金矿浮选效果的影响

Fig. 4 Effect of nanobubbles on gold ore flotation performance under different dosages of fusel alcohol

3.4 开路浮选试验

粗选试验条件:丁基黄药用量 100 g/t、杂醇用量 40 g/t;扫选一试验条件:丁基黄药用量 50 g/t、杂醇用量 20 g/t;扫选二试验条件:丁基黄药用量 25 g/t。开路浮选试验流程如图 5 所示,纳米气泡浮选和常规浮选的开路试验结果对比如表 3 所示。

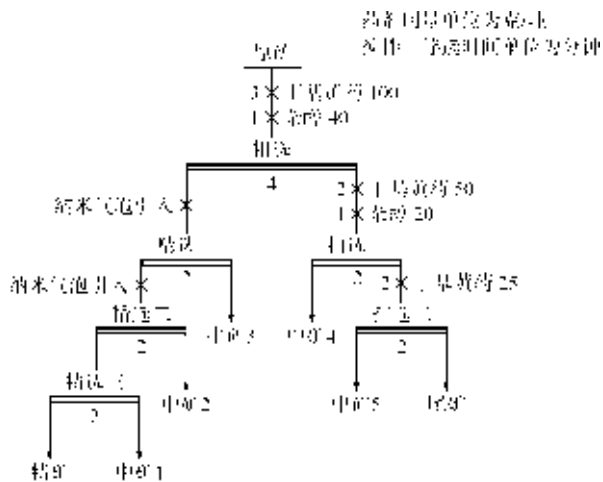


图5 开路浮选试验流程

Fig. 5 Flowchart of open-circuit flotation test

表3 开路浮选试验结果对比

Table 3 Comparison of open-circuit flotation test results

试验	产物	产率/%	Au 品位/(g · t ⁻¹)	Au 回收率/%
常规浮选	精矿	1.16	49.33	44.84
	中矿 1	0.54	14.21	5.97
	中矿 2	1.18	3.38	3.10
	中矿 3	10.49	2.26	18.53
	中矿 4	5.88	1.02	4.67
	中矿 5	4.45	0.95	3.30
	尾矿	76.30	0.33	19.59
	原矿	100.00	1.28	100.00
纳米气泡浮选	精矿	1.32	56.73	51.31
	中矿 1	0.47	16.43	5.25
	中矿 2	0.81	6.17	3.42
	中矿 3	6.77	5.37	24.90
	中矿 4	3.67	1.84	4.64
	中矿 5	2.19	1.18	1.77
	尾矿	84.77	0.15	8.71
	原矿	100.00	1.46	100.00

由表 3 可知:在一粗三精两扫的开路试验中,常

规浮选获得了 Au 品位 49.33 g/t、Au 回收率 44.84 % 的指标;纳米气泡浮选获得了 Au 品位 56.73 g/t、Au 回收率 51.31 % 的指标。相比之下,纳米气泡的引入使 Au 品位增加了 7.4 g/t,Au 回收率提高了 6.47 百分点。

3.5 闭路浮选试验

在与开路试验相同的浮选参数下进行闭路浮选试验,试验流程如图 6 所示,纳米气泡浮选和常规浮选的开路试验结果对比如表 4 所示。

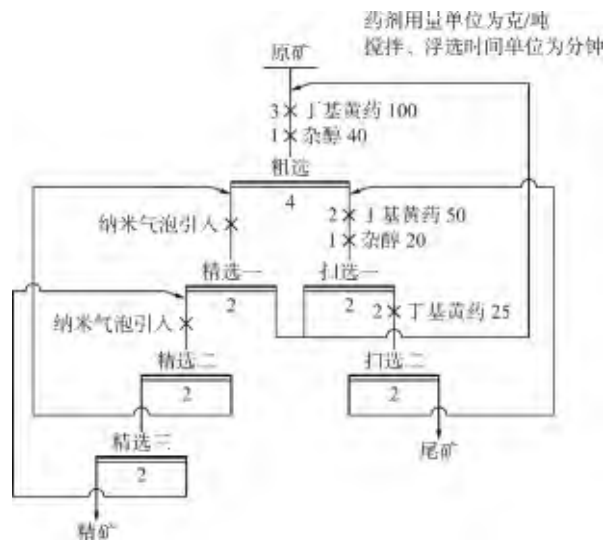


图6 闭路浮选试验流程

Fig. 6 Flowchart of closed-circuit flotation test

由表 4 可知:在闭路试验中,常规浮选获得了 Au 品位 32.32 g/t、Au 回收率 80.78 % 的指标;纳米气泡浮选获得了 Au 品位 35.32 g/t、Au 回收率 93.11 % 的指标。相比之下,纳米气泡的引入使精矿中 Au 品位增加了 3 g/t,Au 回收率提高了 12.33 百分点。

3.6 纳米气泡强化金矿浮选机理

温差法作用后,黄铁矿表面明显出现呈铆钉状的界面纳米气泡(如图 7-a)所示),而石英表面没有观察到界面纳米气泡(如图 7-b)所示),说明纳米气泡可以选择性地在疏水矿物表面生成,而难生成于亲水

表 4 闭路浮选试验结果对比

Table 4 Comparison of closed-circuit flotation test results

试验	产物	产率/%	Au 品位/(g · t ⁻¹)	Au 回收率/%
常规浮选	精矿	3.03	32.32	80.78
	尾矿	96.97	0.24	19.22
	原矿	100.00	1.21	100.00
纳米气泡浮选	精矿	3.69	35.32	93.11
	尾矿	96.31	0.10	6.89
	原矿	100.00	1.40	100.00

矿物表面。

采用激光粒度分析仪对空化前后黄铁矿和石英颗粒进行粒度分析,以验证纳米气泡在疏水性黄铁矿

表面优先生成并引发的疏水性团聚,结果如图 8 所示。

由图 8 可知:空化作用前,黄铁矿和石英颗粒的 d_{50} 尺寸均为 $(37.9\pm0.1)\mu\text{m}$ 。空化作用后,黄铁矿颗粒的 d_{50} 由 $38.05\mu\text{m}$ 显著增加至 $55.38\mu\text{m}$;而石英颗粒无明显变化, d_{50} 仅从 $37.75\mu\text{m}$ 增加至 $42.55\mu\text{m}$ 。综上所述,纳米气泡在黄铁矿表面的选择性生成,强化了黄铁矿与石英之间的宏观接触角差异^[18]。此外,纳米气泡在黄铁矿表面的生成促进了微细粒黄铁矿之间发生疏水性团聚作用,增大了表观尺寸^[19-20],从而增强了浮选过程中气泡与微细粒黄铁矿之间的碰撞和黏附概率^[21]。

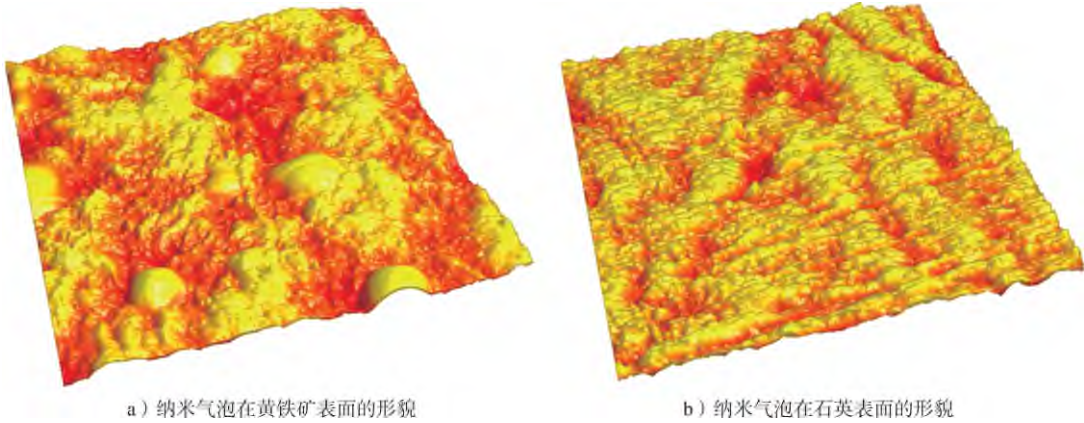


图 7 纳米气泡在黄铁矿和石英表面的形貌

Fig. 7 Morphology of nanobubbles on the surfaces of pyrite and quartz

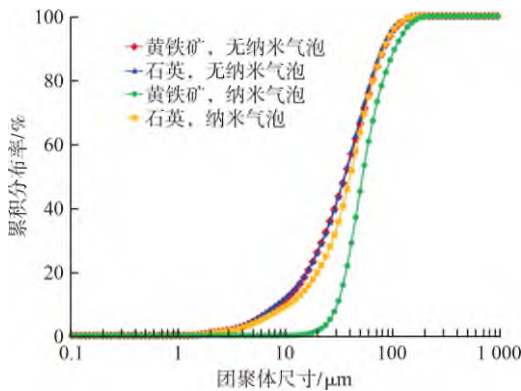


图 8 纳米气泡对黄铁矿和石英颗粒的团聚效应

Fig. 8 Aggregation effect of nanobubbles on pyrite and quartz particles

4 结 论

本文研究了纳米气泡用于金矿浮选试验中的可行性,重点考察不同药剂用量条件下纳米气泡对金矿浮选效果及动力学的影响,获得的主要结论如下:

- 1) 纳米气泡强化了金矿浮选动力学,浮选速率常数 k 值从 0.020 min^{-1} 增加至 0.026 min^{-1} 。
- 2) 丁基黄药用量和杂醇用量试验结果显示,纳米气泡的引入可以显著提高金精矿的 Au 品位和 Au 回收率。

3) 在一粗三精两扫的闭路流程中,纳米气泡浮选获得了 Au 品位 35.32 g/t 、Au 回收率 93.11% 的指标。相比常规浮选,纳米气泡的引入使精矿中 Au 品位增加了 3 g/t ,Au 回收率提高了 12.33 百分点。

4) 纳米气泡浮选过程中,空化产生的纳米气泡可以选择性优先产生于疏水黄铁矿表面,并导致黄铁矿颗粒发生疏水性团聚,从而增强了气泡在疏水性颗粒表面吸附的选择性和捕收概率。

[参 考 文 献]

[1] ERKAN E, EKMEKCI Z, ALTUN E. Comparison of flash flotation and gravity separation performance in a greenfield gold project[J]. Physico-chemical Problems of Mineral Processing, 2022, 58(3): 146979.

[2] 张月, 刘杰, 张淑敏, 等. 某金矿工艺矿物学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(5): 63-72.

[3] 纪婉颖, 魏转花, 徐其红, 等. 某微细粒含金硫化矿石选矿试验研究[J]. 黄金, 2021, 42(7): 73-77.

[4] 王艺竹, 王佳怡, 向泽慧, 等. 山东某金矿工艺矿物学及选矿影响因素研究[J]. 黄金, 2024, 45(2): 33-36.

[5] V · C · 波姆比拉, 崔洪山, 李长根. 秘鲁 BHP Tintaya 选矿厂铜回路中的金重选回收[J]. 国外金属矿选矿, 2003, 40(5): 24-27.

[6] TAO D P. Recent advances in fundamentals and applications of nanobubble enhanced froth flotation: A review[J]. Minerals Engineering, 2022, 183: 107554.

[7] 吴为荣, 华芳, 周健, 等. 某金矿石浮选试验研究[J]. 黄金, 2021, 42(9): 76-80.

- [8] 张水旺,张海明.某微细浸染型低品位难处理金矿石选矿工艺试验研究[J].黄金,2022,43(7):71-74.
- [9] 吴中贤,杨晓,于晓兵,等.响应曲面法优化赤铁矿纳米气泡反浮选试验研究[J].黄金,2023,44(2):38-45.
- [10] MA F Y,TAO D P,TAO Y J.Effects of nanobubbles in column flotation of Chinese sub-bituminous coal[J].International Journal of Coal Preparation and Utilization,2022,42(4):1126-1142.
- [11] SOBHAY A,TAO D P.High-efficiency nanobubble coal flotation[J].International Journal of Coal Preparation and Utilization,2013,33(5):242-256.
- [12] MA F Y,ZHANG P,TAO D P.Surface nanobubble characterization and its enhancement mechanisms for fine-particle flotation: A review[J].International Journal of Minerals Metallurgy and Materials,2022,29(4):727-738.
- [13] GUAN N,WANG Y,WEN B,et al.The regulation of surface nanobubble generation via solvent exchange on different substrates[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2023,676:132290.
- [14] BIRD E,LIANG Z.Nanobubble-induced aggregation of ultrafine particles: A molecular dynamics study[J].Langmuir,2023,39(28):9744-9756.
- [15] 于凯.某金矿石可选性试验研究[J].黄金,2023,44(8):63-65.
- [16] WU Z X,TAO D P,TAO Y J,et al.New insights into mechanisms of pyrite flotation enhancement by hydrodynamic cavitation nanobubbles[J].Minerals Engineering,2023,201:108222.
- [17] ZHANG X Y,WANG Q S,WU Z X,et al.An experimental study on size distribution and zeta potential of bulk cavitation nanobubbles[J].International Journal of Minerals Metallurgy and Materials,2020,27(2):152-161.
- [18] 杨晓,陶东平,邵怀志,等.纳米气泡浮选技术研究进展[J].矿产综合利用,2024(5):123-132.
- [19] 周伟光,刘欣然,王森,等.空化处理油酸钠体系一水硬铝石聚团行为[J].中国有色金属学报,2023,33(12):4237-4253.
- [20] 任浏祎,曾维能,张喆怡,等.微纳米气泡对微细粒锡石团聚影响的可视化研究[J].中国有色金属学报,2022,32(5):1479-1490.
- [21] 王学霞,于梅,王焱敏,等.微细粒煤泥浮选分离强化方法及技术研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(8):185-202.

Exploration of the effects of nanobubbles on gold ore flotation

Wu Zhongxian^{1,2}, Zhou Bo¹, Dong Hongliang³, Ran Jincheng¹, Tao Dongping¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology;

2. School of Chemical Engineering Technology, China University of Mining and Technology;

3. Shandong Yantai Xintai Gold Mining Co., Ltd.)

Abstract: A comparative study was conducted on laboratory nanobubble flotation and conventional flotation for fine crushed ore samples from an ore-dressing plant. The study investigated the effects of different reagent dosages on the flotation performance of microfine-grained gold ore, with -0.074 mm particles accounting for 92 % of the sample. The results showed that nanobubble flotation significantly improved the Au grade and Au recovery of gold concentrate, as well as the flotation rate. In a closed-circuit flotation process with once roughing, three times cleaning, and twice scavenging, nanobubble flotation achieved a concentrate with an Au grade of 35.32 g/t and a recovery rate of 93.11 %. Compared with conventional flotation, the introduction of nanobubbles increased the Au grade of the concentrate by 3 g/t and the Au recovery rate by 12.33 percentage points. Based on atomic force microscopy and laser particle size analysis, it was proposed that nanobubbles generated by cavitation preferentially form on the hydrophobic surface of pyrite and induce hydrophobic agglomeration, thereby improving the separation of fine-grained minerals.

Keywords: flotation; gold ore; nanobubbles; microfine particles; kinetics; butyl xanthate