不同磁化方式对赤铁矿反浮选的影响机理研究*

来有邦[1],柴思杨[2],李凤久[2],孟奥书[1],贾清梅[2],赵留成[2]

(1.河北钢铁集团司家营研山铁矿有限公司, 河北 唐山市 063000;
2.华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山市 063000)

摘要:为探究磁化处理对十二胺-木薯淀粉体系下赤铁矿反浮选行为的影响机理,分别对水、淀粉、十二胺、矿浆进行磁化,通过检测不同磁化方式下的药剂吸附量、接触角和Zeta电位的变化,分析了磁化处理在赤铁矿反浮选中的作用机理。结果表明,在pH=9、淀粉用量为800 g/t、十二胺浓度为20 mg/L、浮选机转速为2 100 r/min的条件下,磁化水、磁化淀粉和磁化矿浆分别可使赤铁矿的浮选回收率提高2.78,4.16与3.84个百分点。磁化水、磁化淀粉和磁化矿浆可以提高赤铁矿颗粒表面的淀粉吸附量,并降低溶液在其表面的接触角,同时磁化水、磁化淀粉还会使赤铁矿颗粒的Zeta电位正移,磁化十二胺则使Zeta电位负移。磁化水与磁化淀粉促进了淀粉在赤铁矿表面的吸附,磁化十二胺则抑制了淀粉在赤铁矿表面的吸附,磁化矿浆促进了赤铁矿表面的水解,使赤铁矿颗粒表面能够吸附更多的淀粉,从而提高了赤铁矿回收率。

关键词:赤铁矿;反浮选;磁化处理;十二胺;木薯淀粉

中图分类号:TD923 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2025)06-0237-10

Research on the Influence Mechanism of Different Magnetization Methods on Reverse Flotation of Hematite

LAI Youbang[1], *CHAI Siyang*[2], *LI Fengjiu*[2], *MENG Aoshu*[1], *JIA Qingmei*[2], *ZHAO Liucheng*[2]

(1.Sijiaying Yanshan Iron Mine Co., Ltd., Hebei Iron and Steel Group, Tangshan, Hebei 063000, China;
2.College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei 063000, China)

Abstract: In order to explore the effect mechanism of magnetization treatment on the reverse flotation behavior of hematite in dodecylamine-cassava starch system, water, starch, dodecylamine and pulp were magnetized respectively, and the mechanism of magnetization treatment in reverse flotation of hematite was analyzed by detecting the changes of reagent adsorption capacity, contact angle and Zeta potential under different magnetization methods. The results show that under the conditions of pH=9, starch dosage of 800 g/t, dodecylamine concentration of 20 mg/L and flotation machine speed of 2 100 r/min, the flotation recovery rate of hematite can be increased by 2.78, 4.16 and 3.84 percentage points respectively by magnetized water, magnetized starch and magnetized pulp. Magnetized water, magnetized starch and magnetized pulp can increase the capacity of starch adsorbed on the surface of hematite particles and reduce the contact angle of the solution on its surface. At the same time, magnetized water and magnetized starch also make the Zeta potential of hematite particles shift positively, while magnetized dodecylamine makes the Zeta potential shift negatively. Magnetized water and magnetized starch promote the adsorption of starch on the surface of hematite. Magnetized dodecylamine inhibits the adsorption of starch on the surface of hematite. Magnetized pulp promotes the hydrolysis of hematite surface, so that more starch can be adsorbed on the surface of hematite particles, thus improving the recovery rate of hematite.

Key words: Hematite, Reverse flotation, Magnetization treatment, Dodecylamine, Cassava starch

0 引言

我国铁矿石储量在世界排名第四[1],但国内铁矿以贫矿为主,且随着铁矿资源的不断开发,其"贫、细、杂"的特点愈发突出[2],选别难度大大增加。赤铁矿作为铁资源的主要来源之一,其粒度细小并与脉石矿物嵌布紧密的特点使得机械分选法的分选效果大大降低,须进行浮选才能够获得所需品质精矿

* **收稿日期**:2024-10-24
基金项目:河北省中央引导地方科技发展资金项目(236Z4109G)
作者简介:来有邦(1988—),男,河北唐山人,高级工程师,主要从事选矿技术研究与管理工作。E-mal:lyb1190126.com
通信作者:李凤久(1977—),男,河北唐山人,博士,教授,硕士生导师,主要从事复杂难选矿物高效分选理论与工艺研究。E-mail:tslifengjiu@126.com

产品[3]。石英是赤铁矿中最常见的脉石矿物[4],反浮选能够有效地分离铁矿石与含硅脉石,降低铁矿中细粒嵌布的有害杂质[5]。淀粉[6]与胺类捕收剂[7]是赤铁矿反浮选中常见的抑制剂与捕收剂,因此选用了木薯淀粉与十二胺作为赤铁矿的抑制剂与石英的捕收剂。实现赤铁矿与石英更为高效的浮选分离,提高低品位赤铁矿的品位与回收率,有利于更好地应对资源枯竭问题,缓解国内对国外铁矿石的依赖,降低后续冶炼难度。

近 30 年,国内相关学者进行了大量磁化处理技术与矿业相结合的研究,主要集中于开采过程中的喷雾降尘[8-10]以及选矿领域的浮选[11-13]与浸出[14-16]。其中有关浮选的研究大多集中于赤铁矿[17]、辉钼矿[11]及萤石[12]的浮选。在引入磁化处理后,最终精矿的回收率往往会得到提高,其主要原因有以下两点:磁化处理影响了水和药剂溶液的表面张力[17]、pH[18]及润湿性[19]等性质,促进了药剂与矿物的作用效果[20],从而改善了浮选效果;矿浆经磁化处理后,矿物颗粒表面的水化膜[19]、Zeta 电位与微水解发生变化[20],并由此导致了微细粒赤铁矿的絮凝效果增强,使颗粒表观粒度增大,颗粒直径的适当增大有利于颗粒与气泡的碰撞[21],对颗粒与气泡的黏附起到了一定的有利影响,从而促进了选别的进行。

影响磁化处理效果的主要因素有:磁化时间、磁场强度、磁场位型[17]以及介质流速[22]。根据磁化对象通常可分为 3 种磁化方式:磁化水、磁化药剂与磁化矿浆,3 种磁化方式的处理效果不同[23]。目前,磁化处理对赤铁矿浮选的影响研究中通常采用油酸钠或油酸作为捕收剂[24],揭示了不同磁化条件对赤铁矿正浮选的影响。周文波等[23]研究了 3 种磁化方式对玉米淀粉体系下微细粒鲕状赤铁矿絮凝的影响,但并未进行反浮选试验。因此,开展磁化处理技术对赤铁矿反浮选影响的研究,有利于进一步揭示和完善磁化处理技术作用于赤铁矿浮选的机制与理论体系。

为明确不同磁场强度下磁化水、磁化药剂(包含磁化捕收剂和磁化抑制剂)、磁化矿浆 3 种磁化方式对十二胺-木薯淀粉反浮选体系中赤铁矿浮选的影响机理,研究了不同磁化方式对赤铁矿与石英浮选回收率的影响,并通过检测不同磁化方式下矿物颗粒表面的药剂吸附量、润湿性和 Zeta 电位的变化,进一步揭示不同磁化方式在该体系下的作用机理,完善磁化处理赤铁矿反浮选的基础理论。

1 试验原料与方法

1.1 原矿性质与药剂

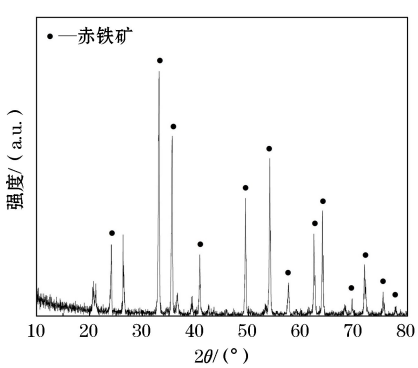
本研究所用矿样为纯赤铁矿矿物和纯石英矿物,试验前进行了原矿样的制备,并对其纯度和粒度进行了测试。赤铁矿原矿取自巴西,其主要化学成分见表 1。由表 1 可知,TFe 品位为 64.38%,SiO_2 含量为 2.25%。

表 1 赤铁矿原矿主要化学成分

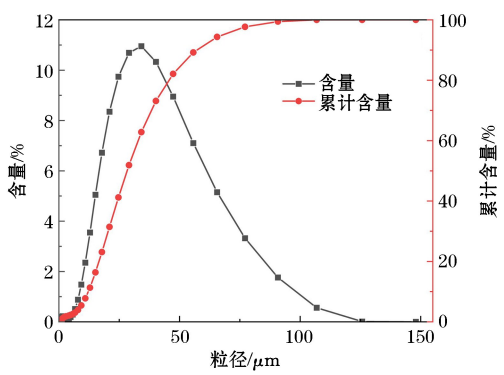
Table 1 Main chemical composition of hematite ore %

TFe	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	P	S
64.38	2.25	0.34	0.37	0.85	0.05	0.06

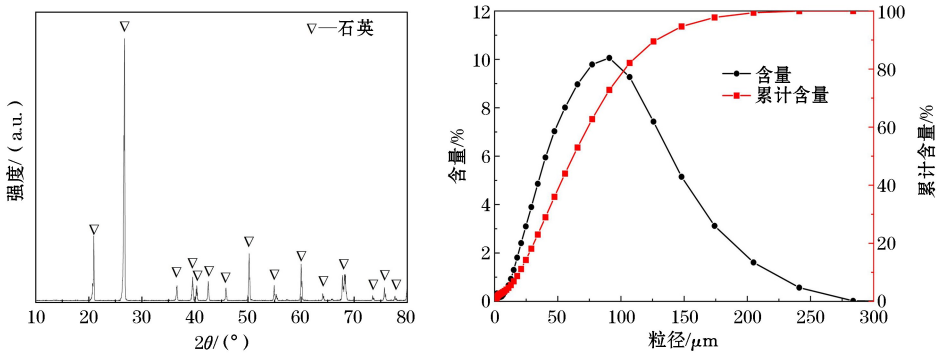
经过破碎—磨矿—重选的流程,制得 TFe 品位为 67.34%、纯度为 96.2%的赤铁矿纯矿物。赤铁矿和石英纯矿物的性质分析结果如图 1 所示。赤铁矿纯矿物的 D_{50} 值为 28.26 μm,达到微细粒粒级标准,真密度为 4.94 g/cm³。石英原矿样取自美国的 99.99%高纯石英,铁含量小于 0.3 mg/kg,铝含量小于 14 mg/kg。石英纯矿物的 D_{50} 值为 62.24 μm,真密度为 2.61 g/cm³。试验所用药剂为碳酸钠、木薯淀粉与十二胺。



(a) 赤铁矿 XRD 分析



(b) 赤铁矿粒度分析



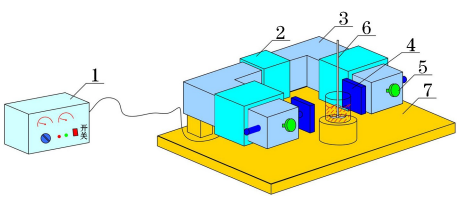
(c) 石英 XRD 分析　(d) 石英粒度分析

图 1　赤铁矿和石英纯矿物性质分析

Fig.1　Analysis of pure mineral properties of hematite and quartz

1.2　磁化装置及方法

磁化处理由实验室自制磁化装置实现，装置结构如图 2 所示，主要由搅拌器、控制器、激磁线圈和可拆卸磁极等构成。不同类型起泡剂溶液在图 3 所示的区域磁化，两磁极的大小和形状完全相同，磁极间距可调节，通过调节激磁电流改变磁感应强度，更换磁极类型可改变磁化区域的磁场位型和磁场分布。



1—控制器；2—激磁线圈；3—磁导体（铁芯）；
4—磁极；5—固定螺帽；6—搅拌器；7—支撑桌面

图 2　磁化装置结构

Fig.2　Structure of magnetization device

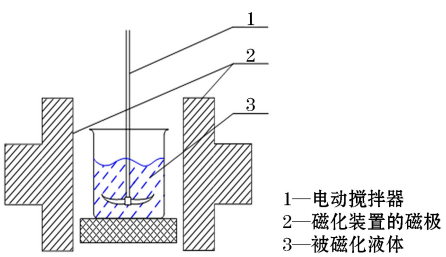


图 3　磁化区域

Fig.3　Magnetization region

磁化方法如下。

(1) 磁化水：首先将 35 mL 超纯水放入磁化区域内，启动搅拌器，搅拌转速为 610 r/min，激磁，磁化时间为 8 min，通过调整激磁线圈的电流大小改变磁感应强度。磁化后，关闭电源并取出试样。由于本文主要研究弱磁状态下磁化的影响，故设备磁感应强度范围设为 0～400 mT。

(2) 磁化抑制剂：将 5 mL 木薯淀粉溶液置于磁化装置中进行时长为 8 min、搅拌转速为 610 r/min 的磁化过程，通过调整电流以改变磁化装置的磁感应强度，制得磁化木薯淀粉。

(3) 磁化捕收剂：将 5 mL 十二胺溶液置于磁化装置中进行时长为 8 min、搅拌转速为 610 r/min 的磁化过程，通过调整电流以改变磁化装置的磁感应强度，制得磁化十二胺。

(4) 磁化矿浆：将 5 g 纯矿物与 10 mL 水混合搅拌后置于磁化装置中，搅拌转速为 610 r/min，磁化时间为 8 min，制得磁化矿浆。

1.3　浮选试验方法

1.3.1　纯矿物浮选

向浮选槽中加入 5 g 赤铁矿纯矿物或石英纯矿物，并加入 35 mL 浮选用水。搅拌 1 min，并按照顺序和用量加入相应的药剂。再次搅拌 1 min 后，以每分钟 30 次的频率刮去泡沫，持续 4 min。浮选机转速为 2 100 r/min，通过 Na_2CO_3 将 pH 调整为 9，木薯淀粉用量为 800 g/t，十二胺用量为 20 mg/L。之后，将刮出的泡沫进行过滤、烘干并称重，以此计算回收率。所有试验重复 3 次，最终取 3 次试验结果的平均值。

1.3.2　检测方法

吸附量检测方法：药剂在矿物颗粒表面的吸附量可以较为直观体现药剂的作用效果。使用 TOC 总有机碳检测设备并依据溶液内剩余的总有机碳含量的测试结果，可以推算出矿石表层所附着的化学试剂量。将磁化后浮选用水和浮选药剂按赤铁矿反浮选时的比例混合，沉降 1 h，提取上清液并放入仪

器中测定总有机碳含量,计算得出药剂在矿物表面的吸附量。

接触角检测方法:将矿化后的矿浆过滤、烘干,研磨至-20 μm,取 0.3 g 在 30 MPa 条件下压片 2 min,置于接触角测量仪载物台上,滴加一滴纯水,进行接触角测试。

Zeta 电位检测方法:称取 500 mg 粒度为-5 μm 的矿样,将其置于 40 mL 浮选用水中进行充分润湿,之后加入药剂反应 5 min,静置抽滤出带有微细粒的中上层清液,然后从所得的均质溶液中提取样本倒入 Zeta 电位仪,测定其电位值。

2 磁化处理影响反浮选的单因素条件试验

由于磁化水、磁化药剂及磁化矿浆已被证实对浮选存在明显的影响,且水、药剂及矿浆的性质变化对浮选存在重要影响,因此本节进行了上述 3 种磁化方式的单因素条件试验。

2.1 磁化水单因素条件试验

在 pH=9、抑制剂木薯淀粉用量 800 g/t、捕收剂十二胺浓度 20 mg/L 及浮选机转速为 2 100 r/min 的条件下进行浮选试验。预先对 35 mL 超纯水进行磁化处理,不同磁感应强度对赤铁矿和石英矿物浮选回收率的影响如图 4 所示。

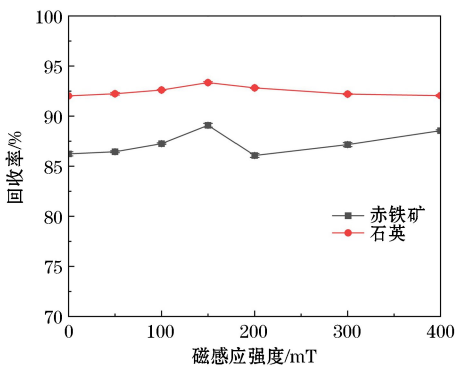


图 4 磁化水对分选效果的影响

Fig.4 Influence of magnetized water on separation effect

由图 4 可知,赤铁矿回收率先随磁感应强度的增大而上升,且在磁感应强度为 150 mT 时达到峰值,赤铁矿回收率为 89.02%,与未磁化(赤铁矿回收率 86.24%)时相比提升 2.78 个百分点,提升幅度较小,随后在 200 mT 时回收率降为 86.04%,略低于未磁化,此时磁化处理水会抑制反浮选流程,继续增大磁感应强度,回收率继续缓慢上升,磁化处理水的影响效果增强。在磁感应强度从 0 增大至 400 mT 的过程中,石英回收率略有上升。根据磁感应强度对水的影响试验,得出赤铁矿反浮选中磁化处理水的最佳磁感应强度为 150 mT。

2.2 磁化抑制剂单因素条件试验

在与磁化水相同的试验条件下进行浮选试验。预先对抑制剂木薯淀粉进行磁化处理,不同磁感应强度对赤铁矿和石英矿物浮选回收率的影响如图 5 所示。

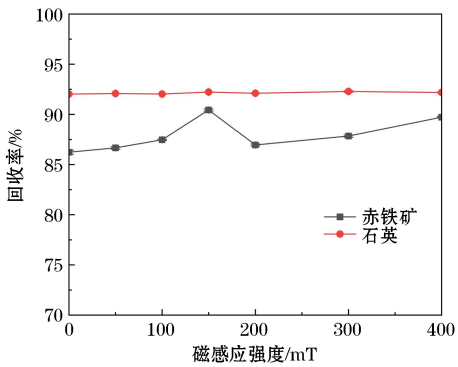


图 5 磁化抑制剂对分选效果的影响

Fig.5 Influence of magnetization inhibitor on separation effect

由图 5 可知,当磁感应强度低于 150 mT 时,赤铁矿回收率随磁感应强度的增大而上升,且在 150 mT 时达到峰值,赤铁矿回收率为 90.4%,与未磁化时相比提升 4.16 个百分点,此时磁化处理对木薯淀粉的抑制效果增强,随后在 200 mT 时回收率出现下降,回收率为 87%,与未磁化时大致相等,此时磁化处理对木薯淀粉的影响效果减弱,继续增大磁感应强度,当大于 200 mT 时,回收率继续缓慢上升,磁化处理对木薯淀粉的影响效果增强。在磁感应强度从 0 增大至 400 mT 的过程中,石英回收率保持在 91%左右且波动幅度不大,磁化木薯淀粉对石英可浮性的影响不大。根据磁感应强度对木薯淀粉的影响试验,得出磁化处理木薯淀粉的最佳磁感应强度为 150 mT。

2.3 磁化捕收剂单因素条件试验

在与磁化水相同的试验条件下进行浮选试验。预先对捕收剂十二胺进行磁化处理,不同磁感应强度对赤铁矿和石英矿物浮选回收率的影响如图 6 所示。

由图 6 可知,当磁感应强度低于 100 mT 时,赤铁矿回收率随磁感应强度的增大而下降,且在 100 mT 时达到谷值,与未磁化时相比下降了 3.56 个百分点,此时磁化处理对浮选分离产生不利影响。继

续增大磁感应强度,回收率缓慢回升。石英回收率的变化趋势与赤铁矿回收率的变化趋势相反。由此可以得出结论,在低磁感应强度范围内,磁化处理十二胺对赤铁矿的回收率存在不利影响,且在磁感应强度为 100 mT 时影响最严重。

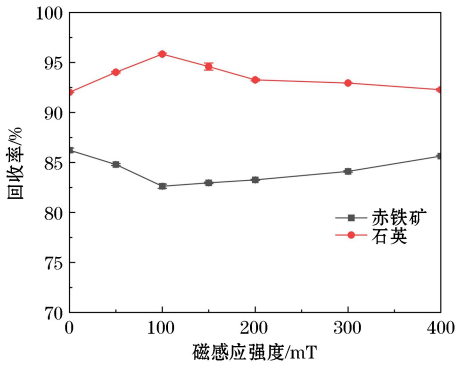


图 6 磁化捕收剂对分选效果的影响

Fig.6 Influence of magnetized collector on separation effect

2.4 磁化矿浆单因素条件试验

在与磁化水相同的试验条件下进行浮选试验。预先对矿浆进行磁化处理,不同磁感应强度对赤铁矿和石英矿物浮选回收率的影响如图 7 所示。

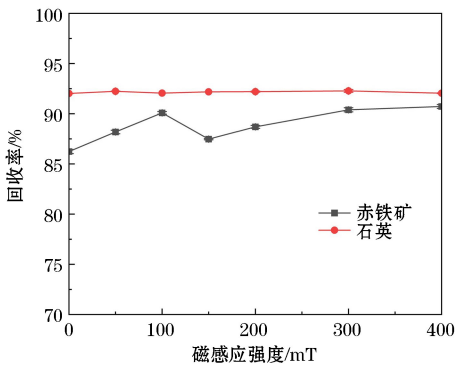


图 7 磁化矿浆对分选效果的影响

Fig.7 Influence of magnetized pulp on separation effect

由图 7 可知,当磁感应强度低于 100 mT 时,赤铁矿回收率随磁感应强度的增大而上升,且在 100 mT 时达到峰值,赤铁矿回收率为 90.08%,与未磁化时相比提升 3.84 个百分点,此时磁化处理矿浆对反浮选产生优化作用,随后在 150 mT 时回收率下降为 87.44%,略高于未磁化,此时磁化处理矿浆的影响减弱,继续增大磁感应强度,当大于 150 mT 时,回收率继续缓慢上升并趋于平缓。在磁感应强度从 0 增大至 400 mT 的过程中,石英回收率保持在 91%左右且波动幅度不大,磁化矿浆对石英可浮性的影响不大。根据磁感应强度对矿浆的影响试验,得出磁化处理矿浆的最佳磁感应强度为 100 mT。从磁化水与磁化矿浆的第一个峰值可知,磁化矿浆产生的效果不仅是因为磁场对矿浆中所含水的影响,还包含了其他影响机理,导致二者峰值点的磁感应强度不一。

3 磁化对药剂在矿物颗粒表面作用的影响与机理分析

药剂吸附量、颗粒表面的接触角和 Zeta 电位可以表征药剂在矿物颗粒表面的作用情况及其对颗粒表面性质的影响,因此本节通过检测这 3 种特性参数来解释磁化处理对浮选的影响。

3.1 磁化对药剂吸附量的影响

药剂吸附量对浮选过程具有决定性的影响,它直接关系到矿物表面性质的改变,进而影响矿物颗粒在水中的浮选分离。通过对水、药剂和矿浆进行不同磁感应强度的磁化处理,利用 TOC 总有机碳分析仪对药剂的吸附量进行测试,分别研究磁化水、磁化捕收剂十二胺、磁化抑制剂木薯淀粉和磁化矿浆对药剂吸附量的影响,每次试验仅加入一种药剂进行检测,探究药剂在赤铁矿颗粒表面的吸附状况。

磁化水对吸附量的影响如图 8 所示。由图 8 可知,在 0～100 mT 磁感应强度范围内,十二胺吸附量随磁感应强度的增大先增加后减小,从未磁化时的 0.033 mg/g 增加至 100 mT 时的 0.040 mg/g,提升了 21.2%,而后随着磁感应强度增大,磁化对十二胺吸附量的影响逐渐减弱;淀粉吸附量在磁感应强度为 150 mT 时接近极大值,从未磁化的 0.425 mg/g 增加至 150 mT 时的 0.452 mg/g,提升了 6.3%,继续增大磁感应强度,吸附量不再变化。

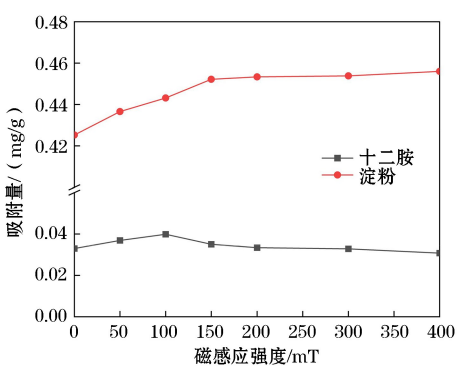


图 8 磁化水对吸附量的影响

Fig.8 Influence of magnetized water on adsorption capacity

磁化药剂对吸附量的影响如图 9 所示。由图 9 可知,在磁化药剂时,十二胺吸附量随磁感应强度的增大先减小后增加,在 100 mT 时达到最小值,从未磁化的 0.033 mg/g 降至 100 mT 时的 0.027 mg/g,

下降了 18.2%,当磁感应强度大于 100 mT 时,十二胺吸附量出现回升并持续增大;淀粉吸附量随磁感应强度的增大先增加后减小,在 150 mT 时达到最大值,从未磁化的 0.425 mg/g 增大至 150 mT 时的 0.477 mg/g,提升了 12.2%,继续增大磁感应强度,淀粉吸附量降低。

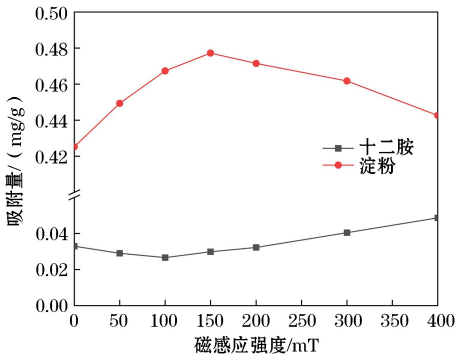


图 9 磁化药剂对吸附量的影响

Fig.9 Influence of magnetized agent on adsorption capacity

磁化矿浆对吸附量的影响如图 10 所示。由图 10 可知,在磁化矿浆时,十二胺吸附量在 100～150 mT 间出现波动,先从未磁化的 0.033 mg/g 增大至 100 mT 时的 0.047 mg/g,提升了 42.4%,然后在 150 mT 时降至 0.029 mg/g,而后继续增大磁感应强度,十二胺吸附量持续增加。淀粉吸附量随磁感应强度的增大先增加后减小,从未磁化的 0.425 mg/g 增大至 100 mT 时的 0.458 mg/g,提升了 7.7%,继续增大磁感应强度,淀粉吸附量降低。磁化矿浆对矿物表面吸附药剂的能力有一定的加强。

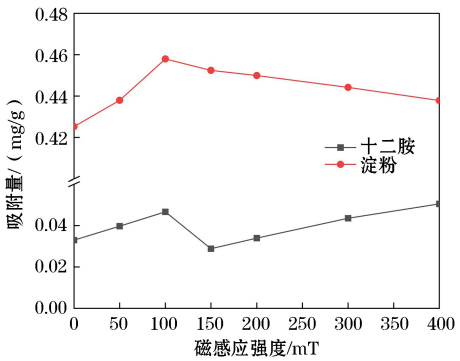


图 10 磁化矿浆对吸附量的影响

Fig.10 Influence of magnetized pulp on adsorption capacity

3.2 磁化对矿物颗粒润湿性的影响

矿物的润湿性反映了矿物颗粒与液体接触后液体在矿物表面扩散程度。在矿物颗粒浮选过程中,润湿性直接影响颗粒在气泡表面的附着效率。采用 0～400 mT 磁感应强度,对浮选用水、捕收剂十二胺、抑制剂木薯淀粉和矿浆进行磁化处理(8 min),并测试了浮选用水在矿物表面的接触角,以探究磁化处理对赤铁矿表面润湿性的影响。

磁感应强度对赤铁矿接触角的影响如图 11 所示。由图 11 可知,磁感应强度从 0 逐渐增加至 150 mT 时,磁化淀粉和磁化水分别使赤铁矿表面的接触角由 30.4°降低至 22.8°和 25.1°;磁感应强度从 0 增长到 100 mT 时,磁化矿浆使赤铁矿表面的接触角由 30.4°减少至 24.2°。而捕收剂十二胺磁化后,赤铁矿表面的接触角略有增大;随着进一步提高磁感应强度,对接触角的影响逐渐减小。

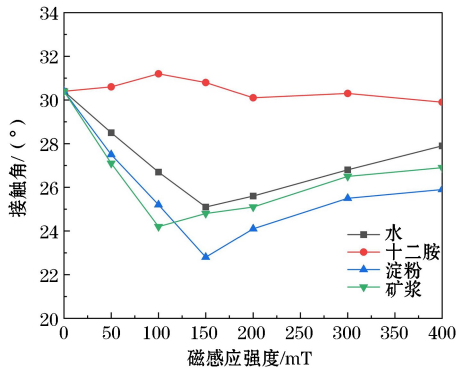


图 11 磁感应强度对赤铁矿接触角的影响

Fig.11 Influence of magnetic induction intensity on the contact angle of hematite

磁感应强度对石英接触角的影响如图 12 所示。由图 12 可知,磁感应强度从 0 逐渐增加至 150 mT,磁化水后石英表面的接触角由 140.2°增加到 145.8°;磁感应强度从 0 增加到 100 mT,磁化处理捕收剂十二胺时石英表面的接触角从 140.2°增大到 146.6°。磁化处理淀粉和矿浆时石英表面的接触角几乎不变,与未磁化时相差不大;继续增大磁感应强度,磁化处理对接触角的影响减小。

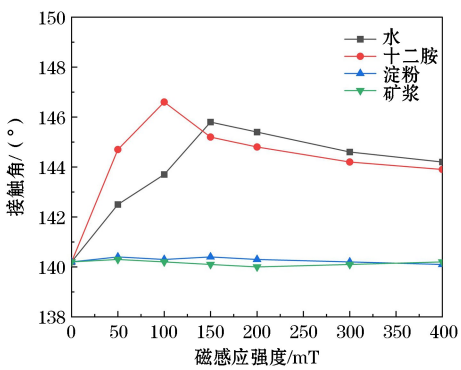


图 12 磁感应强度对石英接触角的影响

Fig.12 The effect of magnetic induction intensity on the contact angle of quartz

磁化处理水、淀粉、矿浆使赤铁矿接触角减小,表面亲水性增强,矿物表面对水的亲和力提高,矿物颗粒不易与气泡附着,降低了赤铁矿上浮概率,增强了赤铁矿反浮选的抑制效果,提高了赤铁矿反浮选回收率。石英本身亲水性好,由于添加了捕收剂十二胺,其疏水性大大增强,浮选用水、捕收剂十二胺经过磁化处理后,石英表面接触角进一步增大,疏水性增强,更倾向于接触气泡,有助于石英矿物颗粒与气泡附着并随气泡上浮,提高了石英回收率。磁化处理有利于赤铁矿和石英的浮选分离。

3.3 磁化对矿物颗粒 Zeta 电位的影响

Zeta 电位可以反映颗粒表面电荷的大小和分布,在浮选过程中,Zeta 电位的改变对矿物表面的吸附能力、矿物颗粒之间的相互作用以及矿物与药剂之间的相互作用都有着重要影响。以 0～400 mT 磁感应强度磁化处理浮选用水、捕收剂十二胺、淀粉,测试溶液中的 Zeta 电位。

磁感应强度对赤铁矿 Zeta 电位的影响如图 13 所示。由图 13 可知,在磁感应强度从 0 增大至 150 mT 的过程中,磁化水使的赤铁矿的 Zeta 电位从 −39 mV 降至 −33.12 mV;磁化淀粉后赤铁矿的 Zeta 电位从 −39 mV 降至 −28.68 mV,继续增大磁感应强度,Zeta 电位呈现增大的趋势。磁感应强度从 0 增大至 100 mT 时,磁化十二胺后赤铁矿的 Zeta 电位从 −39 mV 上升至 −44.6 mV。

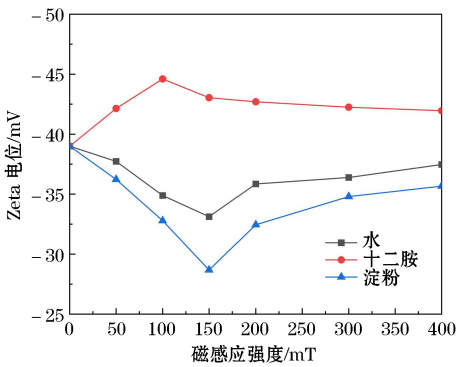


图 13 磁感应强度对赤铁矿 Zeta 电位的影响

Fig.13 Influence of magnetic induction intensity on Zeta potential of hematite

磁感应强度对石英 Zeta 电位的影响如图 14 所示。由图 14 可知,当磁感应强度逐步增大时,石英的 Zeta 电位呈现负值上升趋势。具体来看,磁感应强度从 0 增大至 150 mT 时,用于浮选的磁化处理水的 Zeta 电位由 −49.5 mV 上升至 −53.7 mV,而处理后的淀粉的 Zeta 电位也从 −49.5 mV 升至 −51.4 mV。进一步增大磁感应强度后,可以看出石英的 Zeta 电位发生了下降。磁化处理十二胺时,磁感应强度从 0 增大至 100 mT 时,石英的 Zeta 电位从 −49.5 mV 增长到 −53.2 mV。

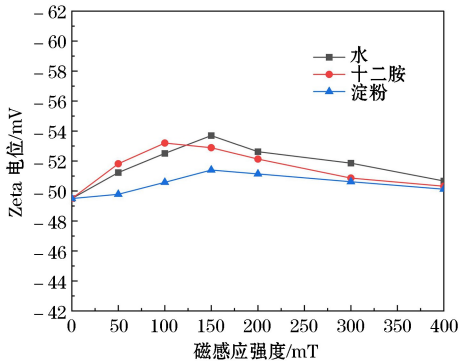


图 14 磁感应强度对石英 Zeta 电位的影响

Fig.14 Influence of magnetic induction intensity on the Zeta potential of quartz

3.4 机理分析

在碱性条件下赤铁矿羟基化程度较高,表面存在大量亲水基,使颗粒表现出亲水性[25]。由于淀粉在赤铁矿表面的吸附能相较于水和羟基更低[26],使得淀粉能够通过竞争吸附在赤铁矿表面附着,进一步抑制赤铁矿颗粒的可浮性。

在磁感应强度为 0～400 mT 范围内,磁化水会使得赤铁矿表面接触角和 Zeta 电位先减后增,在 150 mT 时达到峰值,此时水在赤铁矿颗粒表面的润湿性最高,在石英颗粒表面的疏水性最强,对赤铁矿的抑制和石英的上浮起到了良好的促进作用。在 pH=9 的条件下,吸附苛性木薯淀粉和十二胺会使赤铁矿和石英的 Zeta 电位正移[26],且淀粉会同时在赤铁矿表面和石英表面进行吸附[27]。由此可知,磁化水促进了淀粉在赤铁矿表面的吸附,并抑制了淀粉在石英表面的吸附,导致两种颗粒表面的 Zeta 电位出现了相反的变化趋势,并使得相应磁化方式下的淀粉吸附量在 150 mT 时到达峰值。最终促进了浮选分离过程的进行,提高了浮选回收率。

磁化抑制剂同样促进了淀粉在赤铁矿颗粒表面的吸附,淀粉吸附量先增后减,赤铁矿表面接触角和 Zeta 电位先减后增。但不同于磁化水的是,淀粉的磁化对石英表面的接触角和 Zeta 电位的影响微弱,且对赤铁矿的影响强于磁化水,说明磁化后的淀粉分子更容易在赤铁矿颗粒表面吸附,具有更强的选择性和作用效果。磁化十二胺会使赤铁矿和石英颗粒表面的 Zeta 电位先负移后正移,在 100 mT 时达到峰值,结合回收率的变化可以得出结论:磁化捕收剂会使得十二胺在两种颗粒表面的吸附量增加,导

致淀粉分子在两种颗粒表面的吸附量大大降低,从而使得赤铁矿颗粒和石英颗粒大量上浮。

在磁感应强度为 0～100 mT 的范围内,磁化矿浆会导致两种药剂的吸附量都升高,但增加的淀粉吸附量更高,并且矿浆的磁化并未改变石英表面的接触角。向军等[20]认为磁化后的水和药剂促进了赤铁矿颗粒表面的水解,释放出了更多的 Fe^{3+}。磁化后赤铁矿颗粒表面的变化情况如图 15 所示,水解后的颗粒表面含有更多的正点位点,同时磁化对水润湿能力的影响也使得水分子更易附着在颗粒表面,最终造成了颗粒表面能够吸附更多的水分子,羟基化程度升高。与赤铁矿类似,在碱性条件下石英表面也可以生成水解产物,但 $Fe(OH)_3$ 具有较强的吸湿性,能够更为强烈地吸附水分子,再由淀粉通过竞争吸附增加赤铁矿颗粒表面的药剂吸附量,因此磁化矿浆能够单方面促进赤铁矿表面的淀粉吸附量。由于磁化还会对赤铁矿颗粒的絮凝产生影响[23],在较高磁感应强度范围内可能会造成微细粒范围内的赤铁矿颗粒表观粒度增大,促进了浮选过程的进行,因此磁化水、磁化淀粉、磁化矿浆的回收率在峰值后会出现先下降后升高的现象,且磁化矿浆的升高更快到达峰值。

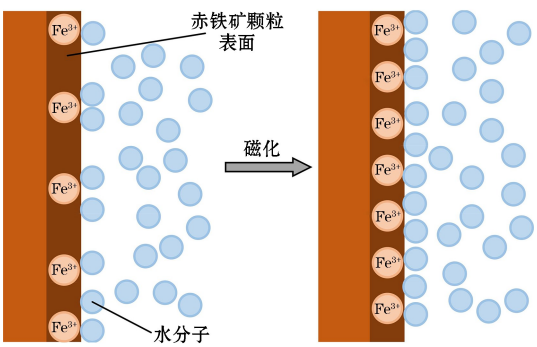


图 15 磁化后赤铁矿颗粒表面的变化情况

Fig.15 Change of hematite particle surface after magnetization

综上所述,不同的磁化处理方式的影响机理不同。其中,磁化水、磁化淀粉和磁化矿浆通过改变淀粉在赤铁矿和石英表面的吸附量,促进了反浮选过程的进行。由于磁化水抑制了淀粉在石英表面的吸附,因此磁化水还提高了石英的回收率。磁化淀粉和磁化矿浆对石英表面的接触角无影响,因此这两种磁化方式对石英的回收率无明显影响。磁化十二胺通过增强十二胺的捕收性能,无差别地促进了赤铁矿颗粒与石英颗粒的上浮。

4 结论

(1) 在 pH=9、木薯淀粉用量为 800 g/t、十二胺浓度为 20 mg/L、浮选机转速为 2 100 r/min 的条件下,磁化水、磁化木薯淀粉及磁化矿浆分别可使赤铁矿浮选回收率提高 2.78,4.16 和 3.84 个百分点,其最佳磁感应强度分别为 150 mT、150 mT 与 100 mT。磁化处理捕收剂会增强赤铁矿与石英的可浮性,对赤铁矿反浮选起抑制作用。

(2) 随着磁感应强度的增大,磁化水中淀粉的吸附量逐渐增加,在磁感应强度达 150 mT 后趋于平缓,十二胺的吸附量则表现出先增后减的趋势,在磁感应强度达 100 mT 时达到峰值;磁化淀粉使得淀粉的吸附量先增后减,磁化十二胺使十二胺的吸附量先减后增;磁化矿浆使淀粉的吸附量先增后减,十二胺的吸附量先增后减再增。

(3) 在磁感应强度为 0～400 mT 的范围内,磁化水、磁化淀粉和磁化矿浆均会导致赤铁矿表面接触角先减后增,磁化十二胺则表现出相反的趋势;磁化水与磁化十二胺会使得石英颗粒表面接触角先增后减,磁化淀粉与磁化矿浆对石英表面接触角无影响。磁化水、磁化淀粉和磁化十二胺均会使石英颗粒的 Zeta 电位呈现负值上升趋势,但对于赤铁矿颗粒的 Zeta 电位来说,前两者使 Zeta 电位正移,后者使 Zeta 电位负移。吸附量、接触角和 Zeta 电位峰值点的磁感应强度与回收率峰值点的磁感应强度一致。

(4) 磁化水促进了淀粉在赤铁矿表面的吸附,并抑制了淀粉在石英表面的吸附;磁化淀粉加强了淀粉分子;磁化十二胺抑制了淀粉在赤铁矿表面的吸附;磁化矿浆促进了赤铁矿表面的水解,使赤铁矿颗粒表面能够吸附更多的淀粉,从而提高了赤铁矿回收率。

参考文献(References):

[1] 贾蕗繁,罗溪梅,王云帆,等.阴阳离子组合捕收剂对微细粒赤铁矿与石英浮选分离的研究[J].矿产保护与利用,2024,44(1):33-39.
JIA Lufan, LUO Ximei, WANG Yunfan, et al. Research on the flotation separation of fine-grained hematite and quartz by combined cation-anion collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2024,44(1):33-39.

[2] 王倩,李宁,秦彩霞,等.镜铁山复杂难选氧化铁矿石选别试验研究[J].矿业研究与开发,2024,44(3):215-219.
WANG Qian, LI Ning, QIN Caixia, et al. Experimental study on separation of complex refractory iron oxide ore in Jingtieshan[J]. Mining Research and Development,2024,44(3):215-219.

[3] 袁颖杰,于晓东,牛福生,等.十四烷基三甲基氯化铵/乳酸捕收剂对赤铁矿反浮选性能及机理研究[J].有色金属(选矿部分),2024(9):97-104.
YUAN Yingjie, YU Xiaodong, NIU Fusheng, et al. Study on the reverse flotation performance and mechanism of tetradecyl trimethyl ammonium chloride/lactic acid collector for hematite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2024(9):97-104.

[4] 荆茂晨,安登极,王纪镇.赤铁矿与石英浮选溶液化学与药剂作用机制研究进展[J].矿产保护与利用,2023,43(6):120-129.
JING Maochen, AN Dengji, WANG Jizhen. Research progress on flotation solution chemistry and mechanism of reagents of hematite and quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2023,43(6):120-129.

[5] 依爽,赵通林,涂继娴,等.油酸钠组合捕收剂对铁矿石反浮选脱硅的影响[J/OL].矿产综合利用:1-13[2024-09-15]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231122.1028.004.html.
YI Shuang, ZHAO Tonglin, TU Jixian, et al. Effect of sodium oleate combined collector on desilication of Iron ore by reverse flotation[J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources:1-13[2024-09-15]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231122.1028.004.html.

[6] 依爽,郑业超,赵通林,等.基于新型耐低温捕收剂的铁矿反浮选脱硅试验研究[J].矿业研究与开发,2024,44(8):242-247.
YI Shuang, ZHENG Yechao, ZHAO Tonglin, et al. Experimental study on reverse flotation desiliconization of iron ore based on new low-temperature resistant collector[J]. Mining Research and Development, 2024, 44(8):242-247.

[7] 王婷霞,巩明辉,刘宝山.十二胺和十二烷基三甲基氯化铵对石英浮选行为及浮选机理[J].矿产综合利用,2023(6):23-29.
WANG Tingxia, GONG Minghui, LIU Baoshan. Behaviors and mechanism of quartz flotation with DDA and DTAC[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(6):23-29.

[8] 徐丹丹,邱进伟.磁化对表面活性剂性能影响及降尘效果研究[J].煤炭工程,2023,55(9):134-139.
XU Dandan, QIU Jinwei. Effect of magnetization on surfactants performance in dust suppression[J]. Coal Engineering,2023,55(9):134-139.

[9] 秦波涛,周刚,周群,等.煤矿综采工作面活性磁化水喷雾降尘技术体系与应用[J].煤炭学报,2021,46(12):3891-3901.
QIN Botao, ZHOU Gang, ZHOU Qun, et al. Dust removal system and application of the surfactant-magnetized water spray in the fully mechanized mining face of coal mines[J]. Journal of China Coal Society,2021,46(12):3891-3901.

[10] 李哲,葛少成,孙丽英,等.磁化荷电水雾最佳降尘参数确定实验研究[J].中国安全生产科学技术,2022,18(11):77-84.
LI Zhe, GE Shaocheng, SUN Liying, et al. Experimental study on determination of optimal dust reduction parameters of magnetized charged water mist[J]. Journal of Safety Science and Technology,2022,18(11):77-84.

[11] 张帅,田家怡,彭祥玉,等.辉钼矿回收率对水体磁化改性因素敏感性的BP神经网络研究[J].有色金属工程,2023,13(7):69-74.
ZHANG Shuai, TIAN Jiayi, PENG Xiangyu, et al. Sensitivity of molybdenite recovery to factors of water magnetization modification by BP neural network[J]. Nonferrous Metals Engineering,2023,13(7):69-74.

[12] 周文波,李青青,向军,等.磁化水对萤石浮选的影响机理研究[J].非金属矿,2018,41(5):57-59.
ZHOU Wenbo, LI Qingqing, XIANG Jun, et al. Study on the influence mechanism of magnetized water on fluorite flotation[J]. Non-Metallic Mines,2018,41(5):57-59.

[13] 李海鹏,李志红,樊民强.磁化煤油对低阶煤泥浮选效果的影响[J].矿业研究与开发,2019,39(3):59-62.
LI Haipeng, LI Zhihong, FAN Minqiang. Flotation effect of magnetized kerosene on low-rank coal slime[J]. Mining Research and Development,2019,39(3):59-62.

[14] 邱廷省,方夕辉,罗仙平,等.磁处理强化草酸沉淀稀土浸出液过程的研究[J].稀有金属,2004(4):811-814.
QIU Tingsheng, FANG Xihui, LUO Xianping, et al. Intensification effect by magnetic field on rare earth deposition with oxalic acid[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2004(4):811-814.

[15] 陈向,廖德华.磁处理提高广东某含铜金矿金浸出率的试验研究[J].金属矿山,2021(5):120-124.
CHEN Xiang, LIAO Dehua. Experimental research on improving gold leaching rate of a copper-contained gold ores by magnetization treatment[J]. Metal Mine, 2021(5):120-124.

[16] 陈向,阳俊,廖德华.某硬岩铀矿磁场强化浸出试验研究[J].有色金属(选矿部分),2021(3):45-49.
CHEN Xiang, YANG Jun, LIAO Dehua. Experimental study on intensified leaching of a hard rock uranium ore by magnetic field[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2021(3):45-49.

[17] 李凤久,孔亚然,赵留成,等.药剂的磁化处理对赤铁矿浮选的影响及机理研究[J].金属矿山,2022(9):87-93.
LI Fengjiu, KONG Yaran, ZHAO Liucheng, et al. Effect of reagents magnetization treatment on hematite flotation and its mechanism[J]. Metal Mine,2022(9):87-93.

[18] 朱巨建,李晓安,陈炳辰.水的磁化处理对赤铁矿的可浮性影响及其机理研究[J].中国矿业,2003(8):46-48.
ZHU Jujian, LI Xiaoan, CHEN Bingchen. Influence of water magnetization on the floatability of hematite and its mechanism[J]. China Mining Magazine,2003(8):46-48.

[19] 戎鑫,李建军,但宏兵,等.磁化水的特性、机理及应用研究进展[J].材料导报,2022,36(9):65-71.
RONG Xin, LI Jianjun, DAN Hongbing, et al. Characteristics, mechanism and applications of magnetized water:a review[J]. Materials Reports,2022,36(9):65-71.

[20] 向军,周文波,熊玮,等.磁化处理对微细粒赤铁矿浮选的影响与机理研究[J].金属矿山,2020(8):76-82.
XIANG Jun, ZHOU Wenbo, XIONG Wei, et al. Study on the effect and mechanism of magnetization on fine grain hematite flotation[J].Metal Mine,2020(8):76-82.

[21] LI Hui, XIAO Wei, JIN Jianping, et al. Influence mechanism of magnetized modified kerosene on flotation behavior of molybdenite[J].Minerals,2022,12(1):2.

[22] 朱巨建,李晓安,陈炳辰.水的磁化处理对赤铁矿可浮性影响的正交试验研究[J].中国矿业,1998(6):69-72.
ZHU Jujian, LI Xiaoan, CHEN Bingchen. Study of the influence of magnetic parameters on the flotability of hematite in water-system treated by magnetic field based on orthogonal test[J].China Mining Magazine,1998(6):69-72.

[23] 周文波,向军,李艾强,等.微细粒鲕状赤铁矿磁化絮凝行为与机理研究[J].金属矿山,2019(4):58-63.
ZHOU Wenbo, XIANG Jun, LI Aiqiang, et al. Study on magnetizaition flocculation behavior and mechanism of micrograined oolitic hematite[J].Metal Mine,2019(4):58-63.

[24] 李凤久,孔亚然,赵留成.磁化处理水对微细粒赤铁矿浮选的影响[J].矿产综合利用,2024,45(2):127-132.
LI Fengjiu, KONG Yaran, ZHAO Liucheng. Effect of magnetized treated water on flotation of fine hematite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2024,45(2):127-132.

[25] SHRIMALI Kaustubh, JIN Jiaqi, HASSAS Behzad Vaziri, et al. The surface state of hematite and its wetting characteristics[J].Journal of Colloid And Interface Science, 2016,477:16-24.

[26] ZHANG Hongliang, XU Zhijie, SUN Wei, et al. Selective adsorption mechanism of dodecylamine on the hydrated surface of hematite and quartz [J]. Separation and Purification Technology,2021,275:119137.

[27] 汪桂杰,孙伟.几种改性淀粉对赤铁矿和石英抑制效果的研究[J].矿业研究与开发,2013,33(5):35-39.
WANG Guilin, SUN Wei. Study on depression effect of several modified starches on hematite and quartz[J].Mining Research and Development,2013,33(5):35-39.