

• 选矿丛书 •

磁种分选技术

北京矿冶研究总院 幸伟中 编著

中国选矿科技情报网

1987年



前 言

磁种分选(离)技术是新近发展起来的一个技术领域。它与高梯度磁分离技术有着非常密切的关系。六十年代末,国外就开始对高梯度磁分离理论、装备和应用进行了全面的研究。七十年代初,美国科姆(Kolm H.H.)教授予测高梯度磁分离可用于废水处理,并研制出科姆型高梯度磁分离器。由于钢铁废水中含铁磁性物较多,所以首先在钢铁废水处理中直接磁分离获得成功。随后在其它含非磁性物废水处理上也取得很好的结果。在这类废水处理时,需要加入磁种预先处理,使它们先转化为带磁性的固体,或被磁种粘附成较大的絮团,这叫接种。接种后的废水通过高梯度磁分离达到分离,这叫接种磁分离。高梯度磁分离效率高,使用范围广,因而发展很快。

我国七十年代末开始引进高梯度磁分离技术。在上海、北京、武汉、黑龙江等有关单位进行试验。高梯度磁分离使用的聚磁介质——不锈钢导磁钢毛在长沙和武汉研制成功,使冶金系统研制的高梯度磁分离器很快投入应用。目前上钢二厂、鄂钢、首钢、江西钢厂等都有我国自行设计的高梯度磁分离器投入运行,并为其它废水处理积累了经验。

在矿物分选过程中,磁种(Magnetic seeding)在一定条件下粘附到目的矿物表面上,所以也叫磁复盖(Magnetic coating),这样使目的矿物具有磁性,可以进行磁分离。磁种技术在矿物分选中的应用比较晚,从七十年代中期以后,才获得广泛研究,并多为专利。首先研究它用于除去高岭土中的染色矿物 Fe_2O_3 和 TiO_2 等,以提高高岭土的亮度,随后在金属矿物、铁矿物、非金属矿物以及磷酸盐等方面获得应用,不少已在工业上取得成功。

自然界产出的磁性矿物有限,为了使磁选能用于分选非磁性矿物,除用磁种处理外,还可以对其表面进行其它方法处理或改造,使之具有磁性,如五羰基铁法、疏水磁选法、氧压碱浸出法等,我们都将它们归入磁种分选技术领域。

此外,磁种分选技术还可以用于医学等领域。

由于编著者水平所限,书中定会有不少缺点甚至错误之处,恳请读者批评指正。本书第二章的第二节和第三节有关部份的工作是与徐建本工程硕士共同完成的。此外,本书得到了中国选矿科技情报网和赵涌泉高级工程师的热情支持,在此一并表示最衷心的感谢。

目 录

一、磁选发展简史	(1)
二、磁种分选理论	(4)
(一) 概述	(4)
(二) 分散与异质凝聚	(5)
(三) 疏水团聚	(18)
(四) 选择性絮凝	(26)
(五) 磁絮凝	(28)
三、磁种的类型及其制备	(38)
四、高梯度磁选设备和分选原理	(42)
(一) 周期式高梯度磁滤机	(42)
(二) 连续式高梯度磁选机	(45)
(三) 高梯度磁选原理	(47)
五、磁种技术用于分选矿物的实践与研究	(50)
(一) 凝聚磁种法	(50)
(二) 团聚磁种法	(55)
(三) 选择性絮凝磁种法	(61)
(四) 选择性(磁)絮凝脱泥法	(63)
(五) 磁炭法	(65)
(六) 疏水磁选法	(67)
(七) 五巯基铁法	(70)
(八) 氧压浸出法	(72)
六、水处理中的磁种分离法	(73)
(一) 磁铁矿粉法	(73)
(二) 铁氧体法	(83)
(三) 氢氧化亚铁法	(92)
(四) 铁粉法	(94)
(五) 磁性离子交换树脂法	(96)
七、磁种分选在医学上的应用	(96)
参考文献	(97)

一、磁选发展简史

早在战国时代,我国古代劳动人民就知道利用天然的磁铁矿琢磨成指南针。其最早的记载于公元前三世纪。在司马迁的《史记》里记载了用磁铁矿入药治病。北宋何希彰的《圣惠方》(1046年)一书写到:“磁石如枣核大,磨令光,钻作窍,丝穿含,针自出。”讲到用磁石(天然磁铁矿)治小儿误吞针。大概这是磁分离技术的最早记载吧!

磁选的发展史,实际上就是一部磁选机的发展史。有关磁选的第一篇英国专利是1792年阜拉顿(Fularton)用磁选来精选铁矿石^[50]。1845年美国发表了一项工业磁选机专利。1855年诺特波尼(Nonteponi)首先提出用电磁铁来造成磁场^[51]。工业上第一次成功地应用磁选机是用它来从黄铜或由其它锉屑中分选出铁,或者是从谷物和其它作物中除掉铁丝。1906年工业上开始采用湿式圆筒型磁选机分选铁矿石^[12]。直到1955年以前所有的磁选机都是电磁式的。随着永磁材料的发展,弱磁场磁选机逐渐向永磁系方向过渡。五十年代以后,瑞典、挪威、英国、美国、日本、联邦德国、苏联和我国相继生产各种型号的圆筒型永磁磁选机。目前,大直径、多磁极和生产量大的先进的永磁圆筒型磁选机获得了广泛应用,给铁矿山带来良好的分选指标和显著的经济效益。

强磁场磁选机的发展比弱磁场磁选机要晚得多。二十年代,罗奇(Roche)首先应用丁斯(Dings)感应辊式强磁机于选矿实践。随后出现各种类型的强磁机十多种,如带式强磁机、盘式强磁机、盘槽式强磁机、环式强磁机、炉式强磁机、辊式强磁机和鼓式强磁机等^[52],其中感应辊式强磁机用得最广泛。六十年代以前,虽然发展了各种各样的强磁机,但有一个共同的特点是磁极空间只有一个分选面,故可称之为“单层感应强磁机”。这样就决定了该强磁机结构笨重,单位机重的处理能力小,价格昂贵以及处理每吨矿石的成本高等缺点。因此,强磁机一直被人们认为是一种成本高的分选方法,只适合于处理量少的价格较高的矿物^[12]。

琼斯(Jones)提出“多层感应磁极”^[53],在强磁机的设计方面是一项重要的技术进步。多层感应磁极的最大特点是在保证有较高磁场强度和磁场梯度的前提下,大大地增加了磁力的分选面积,从而使磁选机的单位机重的处理能力大为提高。六十年代,根据多层感应磁极设计的强磁机有了广泛发展。联邦德国洪堡公司生产的琼斯湿式强磁选机,由于其处理能力大(直径3.17米的琼斯强磁机处理量高达100吨/时)和分选效果好,首次在巴西CVRD公司考埃选矿厂用它来处理价值低廉的细粒(+30微米)赤铁矿石。

但是,琼斯强磁机在磁路结构上仍未能摆脱传统的结构(图1-1),这种磁路结构不可避免地有一部份磁动势要损失在克服磁路的磁阻上。同时构成磁路的铁心仍使机体较

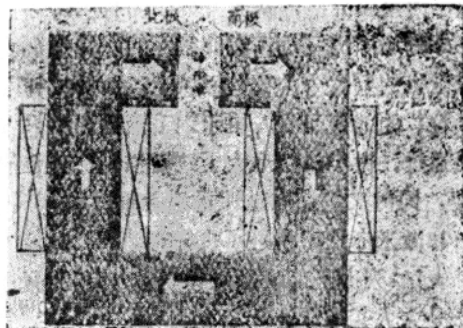


图1-1 传统强磁选机的磁路结构

笨重，并且所用的聚磁介质像齿板或钢球等的体积大，大约占分选空间体积的70%，这样就大大地减少了磁力作用空间的利用率，且处理能力也受到了一定的限制。

1963年科姆（Kolm）提出了无铁心磁选机专利^[54]。科姆—马斯顿磁选机采用了马斯顿（Marston）提出的一种简化的新的磁路设计（图1-2），它改变了在铁心构成的磁路的空气隙中建立分选带的传统结构。从图1-2可以看到新磁路与老磁路的对比关系。马斯顿直接利用线圈内腔作为分选空间，而把铁轭包在线圈外面构成磁路。这种结构大大地节省了材料消耗。高登^[55]对两种磁路曾作了比较，图1-3表示了图1-2所示的两种磁路的磁化曲线的比较。当分选空间的长度为30.48厘米，磁场面积的直径为50.80厘米时，同样的安匝数，新磁路所能达到的磁场强度要比老磁路大得多，如安匝数为50万时，老磁路在1万高斯磁场强度时就饱和了，而新磁路的磁场强度可达到2万高斯。

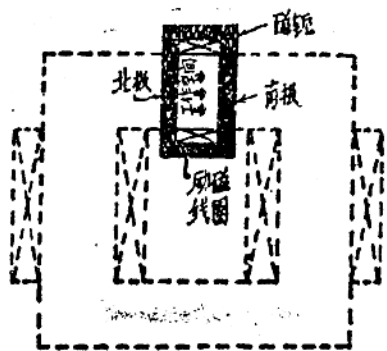


图1-2 马斯顿磁路与老磁路的比较

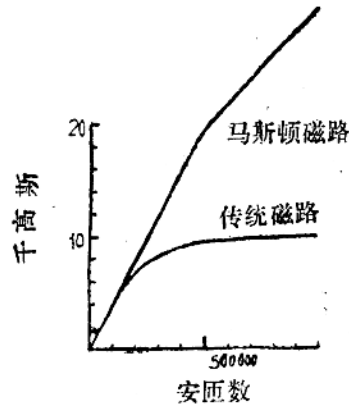


图1-3 两种磁路磁化曲线的比较

新磁路实际上是一种外包铁壳磁轭的螺旋管磁路。由于螺旋管的磁场面积与其直径的平方成正比，而所需的励磁功率则与其直径的一次方成正比。因此，新磁路的单位分选空间面积的成本和生产费用将随磁选机直径的增大而急剧下降。新磁路给制造大直径、大处理能力和高磁场强度（2万高斯以上）的磁选机成了可能。例如，目前萨拉（Sala）480ABCD型高梯度磁选机有4个磁极头，每个磁极头的最大的处理能力为200吨/时。与此同时，在聚磁介质方面也有新的发展。科姆^[56]把美国军方研制的纤维状不锈钢导磁材料（钢毛）引入磁选领域作为聚磁介质，从而开辟了高梯度磁选机的新方向，使磁选机的发展进入一个新阶段。处在外磁场中的钢毛，在其微小的空间出现高的磁场梯度，达到 10^6 高斯/厘米，其磁力比琼斯强磁机的要高一个数量级以上，所以高梯度磁选机特别有利于微细颗粒（甚至胶体或半胶体颗粒）的捕着回收。由于钢毛聚磁介质只占磁场分选空间体积的5~10%，被处理的矿浆容易通过，微小的钢毛大大地增加磁性颗粒的粘附面积，这样就使得高梯度磁选机的处理能力高，同时又能捕收磁性弱的微细颗粒（其下限达5~10微米）。例如，试验处理考埃选矿厂-30微米赤铁矿获得了良好的结果。

表1-1列出了高场强高梯度磁力分离可能的应用范围^[56]。由此看出，高梯度磁选的范围的确是大大扩展了。

表1-1

高场强高梯度磁力分离的可能应用

1 矿物分选 (除了磁选机的一般可选矿物外) 钇、铍、镁、铈、硫、钍、铋、汞、锌、铀、镭、铂族金属、铅、钴、铜、石棉、硅、镓、锗、长石、钒、金、钨、石墨、锑、钼、银、锂、砷、铅、碲、云母	冶炼厂和高炉烟尘 煤和油的灰 尾矿
2 水处理 (磁力过滤) 磁性悬浮状固体 非磁性悬浮状固体 (先用磁性介质使其团聚再过滤) 溶解的固体 (处理方法同上) 油	4 除去顺磁性粒状杂质 化学物 矿物 药物 流体
3 回收磁性物料的废水处理	5 化学处理 弱磁性细粒沉淀剂的回收 物质在磁性颗粒上沉积和回收

奥博特费 (Oberteuffer) [57] 于1974年将不同时期各种磁选机的特性, 综合列于表1-2。

表1-2

各种磁选的特性机

磁选机类型	竞争力	有效磁参数的近似值				
		力程	场强	场梯度 (高	磁力 (达因/厘米,)*	
		(厘米)	(高斯)	斯/厘米)	Fe ₃ O ₄	CuO
格条型	重力	1	500	500	3×10^5	5
鼓型	重力、流体动力	5	500	500	3×10^5	5
带式	重力	1~10	100~1,000	100~1,000	$5 \sim 50 \times 10^4$	2~20
戴维斯磁选管	重力、流体动力	1	4,000	4,000	2×10^6	3×10^2
弗兰茨等磁力分析器	重力	1	10,000	2,000	1×10^6	4×10^2
弗兰茨磁过滤器	流体动力	0.1	10,000	100,000	1×10^8	4×10^4
琼斯型	流体动力	0.1	20,000	200,000	1×10^8	8×10^4
科姆-马斯顿型	流体动力	0.01	20,000	2,000,000	1×10^9	8×10^5

• 颗粒直径小于或等于磁力程

随着超导材料、超导磁体以及深冷技术的发展, 研制超高磁场强度 (2万高斯以上) 的超导磁选机的计划也提到日程上来了[58]。超导磁选机的发展大致可以分为超导磁体的探索 (1970年前)、实验室型样机的研制 (1970~1977年) 和工业样机的研制 (1978~1983年) 等三个阶段[7]。例如, 科恩和古德 (Cohen and Good) 在十一届国际选矿会议上报告了一种由四个超导线圈组成四极头的第一代试验型的超导磁选机 (MK-1型) [59], 为了达到实际应用目的, 1978年前后, 他们又研制了第二代 (MK-2型) 和第三代 (MK-3型) 超导磁选机[5], 现在又制出第四代 (MK-4型) 超导磁选机。可见超导磁选机的发展是迅速的。目前研制出的有筒式超导磁选机、转环式超导强磁选机、往复罐式超导磁选机和新型“落幕”

式超导磁选机等^[7]。

超导磁体由于没有直流电阻,所以可以大体积中产生高于2万高斯的场强而不消耗功率,只需少许提供液氮功率,能耗可以大大节省。例如一台标准实验室型高梯度磁选机,在2万高斯场强作业时,能耗大约是200千瓦,而实验室型超导磁体(如Eriez实验室超导磁选机)在5万高斯场强下作业时,只消耗0.007千瓦,液氮循环液化器消耗20千瓦,估计工业规模的超导磁选机代替标准高梯度磁选机可降低能耗费用80~90%。在选矿工业中,能耗费用一般占生产成本的30%左右。此外,超导磁选机重量轻、体积小、场强高,可以处理5~0微米和亚微米级的顺磁性物料^[6],因此超导磁选技术的前景是光明的。

总之,到目前为止,磁选已发展到一个较高的阶段,不仅对选别强磁性矿物如磁铁矿的分选技术已经臻完善,而且发展了一系列高场强磁选机,高梯度高场强磁选机,对弱磁性价廉的细粒矿物的分选也都有了成功的经验。现在又正高速发展超导强磁选机。可以说,磁选是一种分选效率高、过程简单、成本低、处理能力大和环境污染小的选矿方法。

磁选法是用分选具有磁性差异的矿物。在自然界产出的矿物中,具有天然磁性可用于磁选分离的矿物种类是有限的。例如磷矿中含有的碳酸盐和磷酸盐矿物,铝土矿中含有的铝土矿和石英等都不具有磁性。因此,人们为了扩大磁选的应用范围,充分利用它的优点,一方面在不断改进及创新高效磁选设备的同时,另一方面也从改变矿物的固有磁性着手,进行了大量的研究和探索,已经发展了一种新的分选技术—磁种分选法。该法一般是控制一定的化学条件下,对处理的对象(废水或矿物等等)进行调整,然后添加磁种进行接种,磁种(如强磁性的磁铁矿细粒)粘附于分选对象上,使欲分选的非磁性、抗磁性或弱磁性的物料带上磁性或者磁性变得更强,以适于用磁选法进行分选。这一方法首先在废水处理方面获得了广泛的应用,然后在分选矿物及其它领域也得到了研究和应用。从目前的应用和研究情况来看^[1, 2],磁种分选法具有广阔的前景。

二、磁种分选理论

(一) 概述

众所周知,不同类型矿物的微细粒粘附于较粗矿粒表面,而使其性质发生变化,可以影响矿物在分选过程中的行为。特别是在浮选过程中,微细颗粒向粗粒上的粘附作用是常常发生的,称之为矿泥复盖,它既增加浮选药剂的消耗,也恶化浮选,造成有用矿物的损失,矿泥复盖是有害的。但是,利用这一现象,实现选择性的矿粒复盖,而这种复盖则是有助于分选的,利用它可以发展新的选矿方法,如超细粒的载体浮选就是一例。在载体矿粒上,目的细粒子形成“矿泥复盖”,并随其上浮而达到分选。此法首先在工业上应用的是在美国菲利普矿物和化学公司的麦金太尔工厂用于高岭土提纯^[15]。如果我们能实现强磁性物质的复盖,则可以大大扩展磁选领域,提高分选效率。新近发展起来的磁种分选技术就是这方面的成功尝试。

磁种分选技术首先是在水处理中获得应用,因为该系统相对较为简单。其中的一种方法

是用高梯度磁滤法分离出固体悬浮物之前,采用胶体磁铁矿和固体悬浮物一起絮凝,在絮团中包裹有强磁性粒子,使得整个絮团带有磁性,这样就可以用磁滤法分出。其分选理论将在水处理中一章进行论述。这一章主要论述随后发展到利用磁种技术进行高岭土除杂以及矿物分选等方面的理论。它主要是利用了浮选、胶体及表面化学的有关理论。

微细粒在较粗粒上的粘附,可以通过颗粒之间的相互作用能来完成。两个粒子之间的相互作用能可由下式给出:

$$V_T = V_A + V_R + V_C + V_F + V_M \quad (2-1)$$

式中 V_T 是总的相互作用能, V_A 是由伦敦—范德华力引起的相互作用能, V_R 是双电层的相互作用能, V_C 是由于表面活性剂在粒子表面吸附引起的疏水键合相互作用能, V_F 是聚合物分子吸附的桥联力引起的相互作用能, V_M 是磁效应引起的相互作用能。粒子团聚时,可能是上述某一、二种相互作用能起主导作用或者是它们的联合作用的结果。

综合上述各种作用能,至少有下列四种不同的原理,可以生成团聚体。

(1) 电解质凝聚

添加电解质以减少颗粒间的静电斥力,以实现团聚。

(2) 疏水性键合

表面活性剂可以吸附在矿物—水的界面上,使固体疏水,通过强烈搅拌并借助于颗粒上的疏水复盖层间的引力使固体粒子互相粘着。

(3) 聚合物桥联

颗粒间借助长碳氢链高分子聚合物的桥联而实现絮凝。

(4) 磁力结合

颗粒因受磁力而团聚。

(二) 分散与异质凝聚

在只有电解质而无表面活性剂的溶液中,磁种(一般为磁铁矿)选择性地粘附于其它矿粒上是属于异质凝聚。

选矿所处理的微细颗粒多数比真正胶体颗粒为粗,但是它们多数的分散与凝聚现象仍可用捷略金—朗道—弗尔威—奥弗—贝 克 (Derjaguin-Landau-Verway-Overbeek) (DLVO) 理论很好地说明。支配异性粒子凝聚的基本因素,与控制同性粒子的凝聚的因素是一样的,即双电层的相互作用能及伦敦—范德华力引起的相互作用能:

$$V_T = V_A + V_R \quad (2-2)$$

对于异质物料的两个球形颗粒来说, V_R 可用式2-3来表达^[83, 16]:

$$V_R = \frac{\epsilon a_1 + a_2}{4(a_1 + a_2)} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left[\frac{2\psi_1\psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left(\frac{1 + \exp(-KH)}{1 - \exp(-KH)} \right) + \ln(1 - \exp(2KH)) \right] \quad (2-3)$$

式中 A 是哈马克 (Hamaker) 常数 (焦耳), a_1 和 a_2 是颗粒的半径 (米), ψ_1 和 ψ_2 是 ζ 电位, H 是粒子间的距离 (米), ϵ 是相对介电常数, K 是第拜—休克尔 (Debye-Hückel) 长度倒数参数 (米⁻¹), 它由下式给出:

$$K = \frac{1}{\delta} \left(\frac{8\pi c e^2 z}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (2-4)$$

式中 δ 是双电层的厚度， z 是平衡离子的价数， c 是离子浓度（摩 $^{-3}$ ）， e 是电荷， k 是波兹曼常数（焦耳/K）， T 是温度（K）， ϵ_0 是真空介电常数（等于 8.854×10^{-12} 法/米）。

在 ψ_1 、 ψ_2 的数值较大，或者电解质浓度较低（ K 值较小）的情况下， V_T 曲线上产生势垒。如果这种势垒的高度比胶体颗粒的热运动能（ KT ）更大的话，例如 $15KT$ 以上，则可认为悬浮液是稳定的，胶体颗粒呈分散状态。在 ψ_1 、 ψ_2 较低的情况下，或者电解质浓度较高时，势垒的高度降低或者消失，胶体颗粒就能够发生凝聚。

作为粒径的影响，假如 $a_1 = a_2 = 10$ 微米的同种粒子之间，具有势垒 $V_T = 100KT$ ，则颗粒间不能发生凝聚作用。但是，在其它条件相同的情况下，当 $a = 1$ 微米时，其势垒为 $10KT$ ，以及当 $a = 0.1$ 微米时，其势垒为 $1KT$ ，则颗粒能发生凝聚作用。就是说，颗粒越小越容易凝聚。实际上，颗粒表面都有角和凸起的部份，所以能在颗粒表面有角和凸起的部份产生凝聚。

图2-1是异号双电层间相互作用的电位能（ V_R ）与粒子表面间的距离（ $2d$ ）的关系。从图中可以看出，相互趋近粒子的表面电位符号相同，但量值不同的情况，当粒子接近到一定距离时，则出现静电斥力变为静电吸力。

为了进一步了解粒子间接近到一定距离后，即使表面电位是同号，不管表面电位较高粒子也受到一个静电吸力的作用，关键是 ψ_1 和 ψ_2 大小不等。

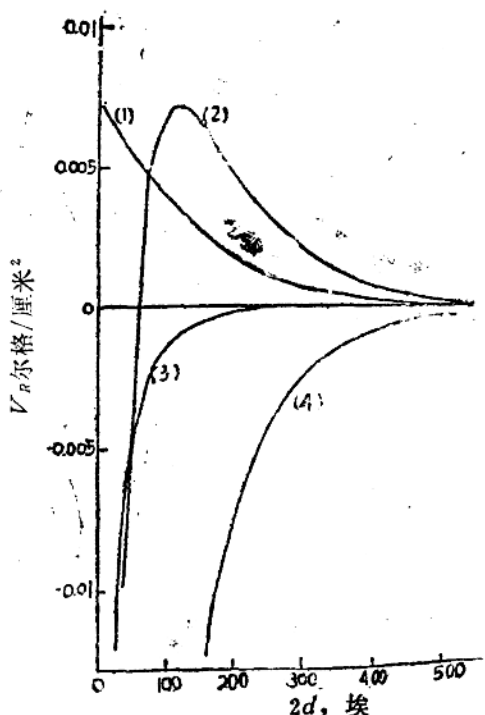


图2-1 异号电双层间相互作用的电位能（ V_R ）与粒子表面间距离（ $2d$ ）的关系

$c = 1$ 毫摩，1-1型电解质（ $k = 10^9$ ）、(1) $\psi_1 = \psi_2 = 10$ 毫伏；(2) $\psi_1 = 10$ 毫伏， $\psi_2 = 30$ 毫伏；(3) $\psi_1 = 0$ 毫伏， $\psi_2 = 10$ 毫伏；(4) $\psi_1 = 10$ 毫伏， $\psi_2 = -30$ 毫伏

$$V_R(\max) = -\frac{ek}{4\pi} \psi_1^2 \quad (2-5)$$

式(2-5)表明, V_R 的最大值只是由低电位 ψ_1 决定的, 不考虑高电位 ψ_2 。图2-2表示就一种浓度为10毫摩的单价电解质而言, 在 ψ_1 和 ψ_2 的不同组合条件下, 电位能与距离 ($2d$) 的关系曲线, 从图可以看出, 不管 ψ_1 和 ψ_2 那种组合, 达到一定距离后, 粒子都受到静电吸引力的作用。这个可以用高电位双电层的诱导作用, 使低电位的双电层的电荷符号改变而量值不变来解释。

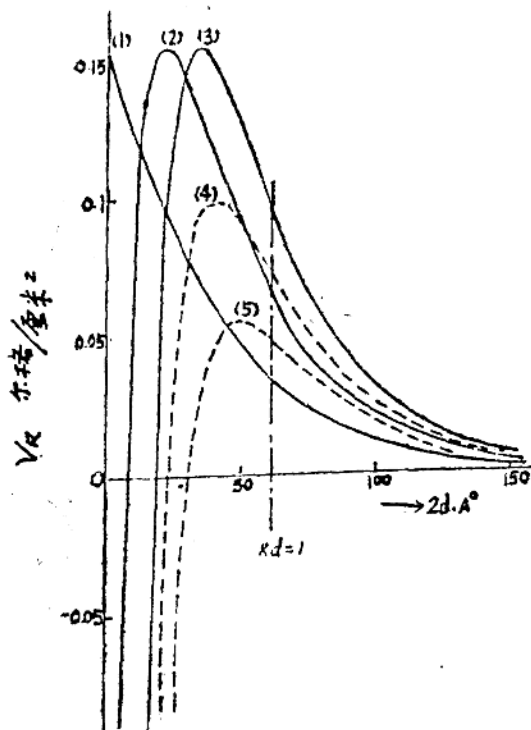


图2-2 当 ψ_1 和 ψ_2 为同号时, 异号双层间相互作用电位能与粒子表面间距函数关系
 $c=10$ 毫摩 1-1 型电解质, (1) $\psi_1 = \psi_2 = 25.6$ 毫伏; (2) $\psi_1 = 25.6$ 毫伏, $\psi_2 = 56.3$ 毫伏; (3) $\psi_1 = 25.6$ 毫伏, $\psi_2 = 102.4$ 毫伏; (4) $\psi_1 = 20.5$ 毫伏, $\psi_2 = 102.4$ 毫伏; (5) $\psi_1 = 15.4$ 毫伏, $\psi_2 = 102.4$ 毫伏

V_A 为吸引相互作用能, 由下述几种力产生: 伦敦分散力, 粒子中固定偶极和诱导偶极之间相互作用的基索姆 (Keesom) 力, 诱导偶极中相互作用的第拜 (Debye) 力^[48]。

在介质中异性粒子间伦敦-范德华力的相互作用能可用方程式(2-6)表示:

$$V_A = -\frac{A}{48\pi d^2} \quad (2-6)$$

式中 $2d$ 是两个异性粒子间的距离, A 是哈马克常数。如果粒子被浸于液体介质中, 对于浸在液体介质中的粒子 1 和 2 哈马克常数写成 A_{12} :

$$A_{12/3} = (A_{12} + A_{33}) - (A_{13} + A_{23}) \quad (2-7)$$

式中 A_{12} 、 A_{33} 、 A_{13} 和 A_{23} 分别代表在真空条件下, 粒子 1-2、3-3、1-3 和 2-3 间的哈马克常数。当

$(A_{12} + A_{33}) > (A_{13} + A_{23})$ 时, 从方程式 (2-7) 知 $A_{12/3}$ 是正值, 因而导致粒子间吸引作用; 然而, $(A_{12} + A_{33}) < (A_{13} + A_{23})$ 时, $A_{12/3}$ 变为负值, 则导致粒子间排斥作用。

对于相同粒子1和1来说, 方程式 (2-7) 可写成:

$$A_{11/1} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (2-8)$$

方程式 (2-8) 表示了在液体介质中, 对于相同粒子, 其哈马克常数是正值, 这意味着相同粒子间的伦敦-范德华力总是吸引力。

对于异性粒子, 方程式 (2-7) 可写成 ..

$$A_{12/3} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (2-9)$$

方程式 (2-9) 表明, $A_{11} < A_{33} < A_{22}$ 时, 则 $A_{12/3}$ 变为负值。这样, 就异质凝聚来说, 它和相同粒子的凝聚是不同的, 同时要考虑 $A < 0$ 和 $A > 0$ 的情况。

通过以上的理论分析, 为了分散和凝聚, 控制粒子表面的电位是非常重要的。使用与目的矿物具有相近等电点的磁种, 通过分散和控制矿浆的 pH 值在两者的等电点之间, 以使目的矿物与磁种产生共凝聚, 可以实现分选。帕赖斯 (price) 在其《利用磁性种子分选金属矿物的方法》专利^[60]中指出, 利用等电点 6.5 左右的粒度小于 1 微米的人造铁氧体磁种, 可以与等电点非常接近的 TiO_2 (等电点 6.2, 下同)、 SnO (7.3)、 ZnO (6.05) 等物质产生异质凝聚, 因而使这些物质表面复盖有磁种, 而能采用磁选分离。他对人工混有 SnO 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 等金属氧化物的粘土样, 进行了添加磁种和不添加磁种的对比试验。结果列于表 2-1。此结果说明, 对于分选 ZrO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、 TiO_2 来说, 添加磁种磁选比常规的不加磁种磁选效果要好得多。

表 2-1 分选结果对比

编号	氧化物	设原样中含量	不加磁种后含量	加磁种后含量	分析法
1	SnO	100	11	2	X射线荧光分析
2	ZrO_2	100	66	0	X射线荧光分析
3	ZnO	100	56	9	X射线荧光分析
4	Cr_2O_3	100	8	6	X射线荧光分析
5	CeO_2	100	39	6	原子发光光谱分析
6	TiO_2	100	85	3	X射线荧光分析

为了考察各种因素对凝聚磁种分选的影响, 我们研究了凝聚磁种分选弱磁性铁矿物^[4]。分选试验的流程见图 2-3。固定条件为: 搅拌速度 1800 转/分, 调浆浓度 57%。

1. 人造磁种用量及磁场强度的影响

试验使用磁选管对 $-45 + 33$ 微米赤铁矿和 $-74 + 53$ 微米褐铁矿凝聚磁种分选时, 磁种用量和磁场强度对分选的影响见图 2-4 和 2-5。

结果表明, 磁种的作用十分显著。随着人造磁种用量的增加, 回收全部铁矿物所需的磁

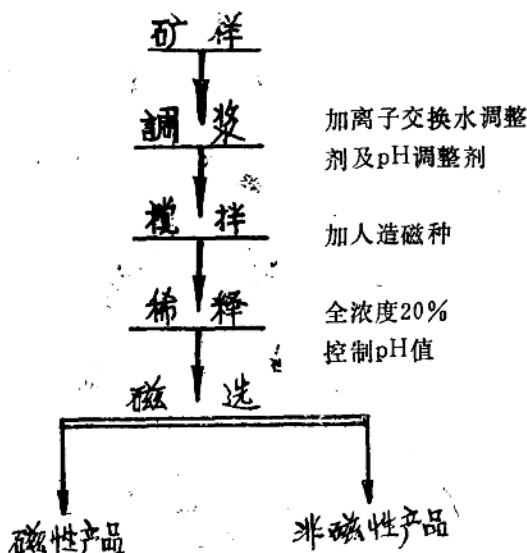


图 2-3 凝聚磁种分选的试验流程

场强度随之大大下降。不加磁种时，回收95%的赤铁矿需要3300高斯的背景磁场；当添加2.5公斤/吨磁种时，回收几乎全部铁矿物所需场强下降至2400高斯。在同一分选场强下，赤铁矿的回收率亦随磁种的加入量的增加而急剧上升。如在1200高斯场强下，不加磁种仅可回收18%的赤铁矿；而添加5公斤/吨磁种后，回收率增至58%，提高了40%。磁种用量对分选褐铁矿的影响规律与对分选赤铁矿的规律相类似。

采用手磁块分选时，磁种用量对石英回收率的影响（图2-6）同样证明了上述规律。

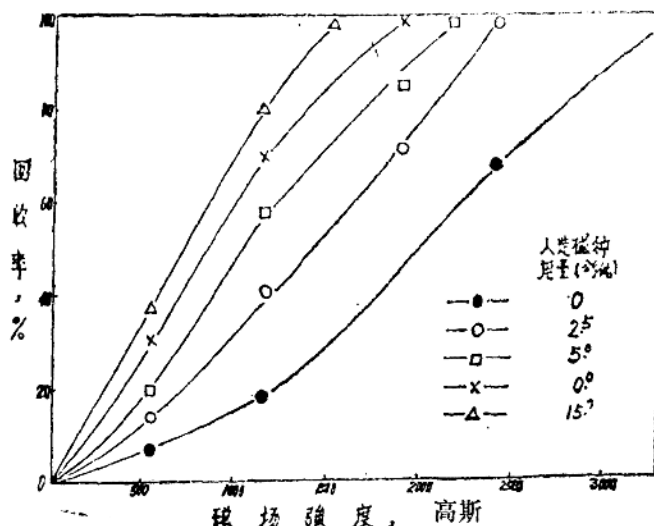


图2-4 人造磁种用量、分选背景场强对-45+33微米级赤铁矿磁选回收率的影响 (pH=7.3, 磁选管分选)

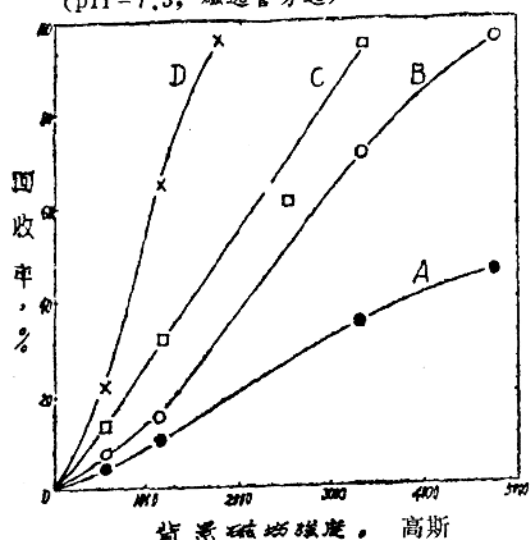


图2-5 人造磁种用量、背景场强与-74+53微米级褐铁矿磁选回收率关系 (pH=7.3)

磁种用量 (公斤/吨)

A, 0 B, 2.5 C, 5.0 D, 10.0

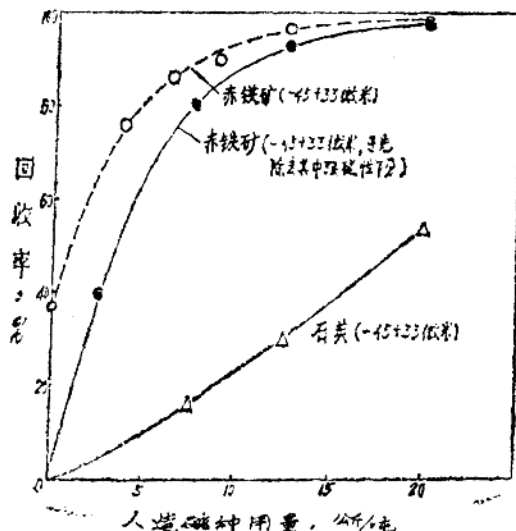


图2-6 人造磁种用量与矿物磁选回收率关系 (pH=7.3, 手磁块分选)

赤铁矿、褐铁矿的磁性很弱，石英为抗磁性矿物，上述结果证明，添加磁种后，这些矿物的磁性都显著增加，能采用较弱的磁场分选。值得指出的是对赤铁矿和石英来说，分选的选择性不高，随着磁种用量的增加，进入磁性产品的石英也增加。

为了查明磁种的作用机理，我们将调浆后的矿粒在去离子水中冲洗倾出悬浮的磁种粒子，然后取样进行电子显微镜扫描照相。图2-7a照片表明，铁矿物和石英之间以及它们同种矿粒之间并没有发生凝聚；单个矿粒放大后，可清楚地见到赤铁矿（图2-7c）和石英（图2-7d）粘附有许多微细粒磁种。赤铁矿表面高低不平，既有1微米以上的磁种，更大量的是0.1~0.2微米的磁种或更细的磁种，粘附比较均匀。石英表面较为平坦，较大的磁种较少见到，而大量的仍是0.1~0.2微米甚至更细的磁种，粘附较在赤铁矿上更为均匀。估计约为10~12个磁种粒子/微米²以上，较密处达到20个/微米²以上。按此计算，每个矿粒上粘附有0.1~0.2微米大小的磁种粒子达到10⁶数量级。

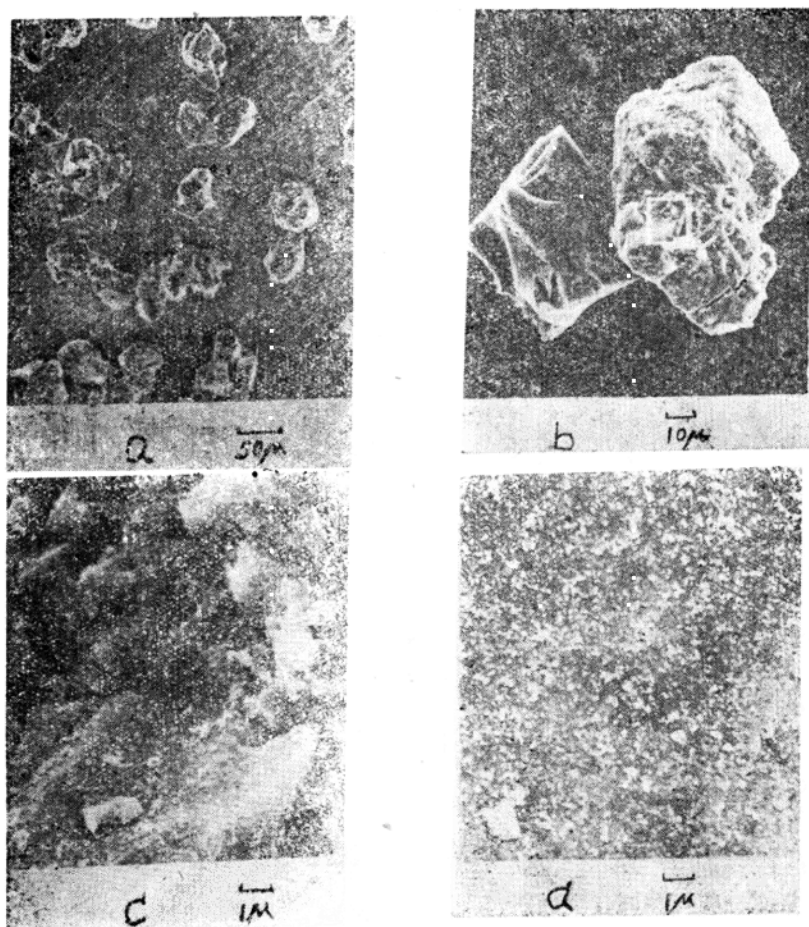


图2-7 赤铁矿和石英混合矿与入造磁种相凝聚的SEM照相

- a, 120 $\times$; c赤铁矿表面 (b中方框) 上磁种放大4800 $\times$
b, 480 $\times$; d: 石英 (b中) 表面上磁种放大4800 $\times$

以上的结果可见,分选的选择性不好是磁种在赤铁矿和石英上粘附选择性差所致。

众所周知,赤铁矿和褐铁矿的等电点与磁种的相近,在 $\text{pH}=7.3$ 条件下,它们和磁种之间产生异质凝聚是毫无疑问的。但对石英和磁种来说,在 $\text{pH}=7.3$ 时,前者比后者表面负电位更高,在电位不等的情况下,靠强烈的搅拌(1800转/分),有可能使粒子靠近到一定距离,克服能垒,使磁种和石英产生异质凝聚。从这点看,对异质凝聚来说,强烈搅拌可能是有害的。

2. pH值的影响

研究结果(图2-8)表明,对赤铁矿和石英均在 $\text{pH}6.5$ 附近(即磁种零电点附近)具有

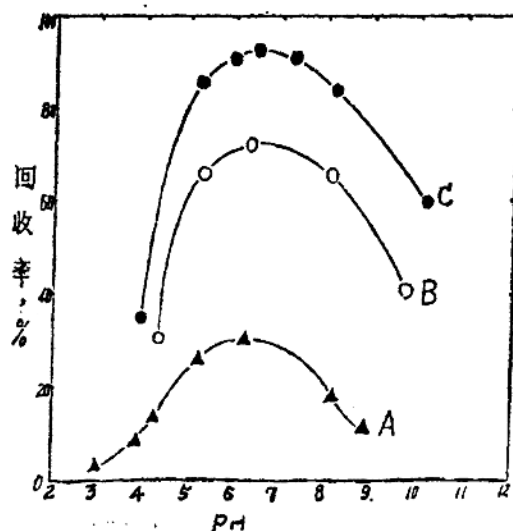


图2-8 添加人造磁种时,矿物回收率与pH关系(手磁块分选)

矿物(-45+33微米);磁种用量(公斤/吨);A石英12.50;B赤铁矿6.25;C赤铁矿12.50

最高的回收率。随着pH向酸性区域或碱性区变化,两种矿物的回收率均急剧下降。当溶液pH值处于人造磁种零电点($\text{pH}=6.45$)时,此时磁种表面电位为零,此时赤铁矿和石英均带负电,磁种与矿物之间静电力为零,粒子在伦敦—范德华力作用下产生凝聚。不带电荷的磁种粘附在矿粒上几乎不影响矿粒表面电位的大小,磁种与矿物间恒为引力,所以此时磁种在矿粒上产生最大凝聚,矿物磁选回收率也最高。

当pH处于磁种和矿物两者零电点之间时,磁种表面电性与矿物表面电性相反,此时磁种和矿粒间将通过静电引力和范德华力联合作用而产生凝聚。因为矿粒很大,相对来说,磁种很小,它在矿粒上的粘附对矿粒形状的影响不大,磁种带有电荷可近似作为点电荷来简化处理。随着带相反电荷的磁种在矿粒表面上的凝聚,矿粒表面电荷将逐渐减少,继而可能被中和。再继续在外力作用下吸引磁种,矿粒表面可视为带有和磁种相同符号的电荷,此时,矿粒和未被粘附的磁种间出现了静电斥力。所以pH远离磁种零电点而接近矿物零电点,磁种表面电荷密度愈来愈大,而矿粒表面电荷密度愈来愈小,在静电吸力作用下可吸附于矿粒表面上中和其电荷的磁种粒子需要愈来愈少,因此矿物的回收率愈来愈低。

当pH至矿物零电点时,矿物表面不带电荷,磁种却带有密度较高的表面电荷,其间静

电力为零,在 V_A 作用下磁种粘附于矿粒上,但一旦有磁种粒子吸附,则矿粒应视为带有与磁种相同符号的电荷,此时静电斥力大于零,将与 V_A 抗衡,磁种表面电位高,仅能吸附少量磁种就可使 V_R+V_A 达到平衡,所以在矿物零电点时,磁种的粘附量应该是低的。

pH值高于种零电点时,矿粒与磁种均带相同符号电荷,粒子间将存在静电斥力。pH愈高,斥力愈大,所以磁种在矿粒上的凝聚愈来愈少,从而矿物的回收率也愈来愈低。

以上的分析完全被试验的资料所证实,图2-9是测定的pH—赤铁矿、石英上磁种粘附量曲线。可以看出,在人造磁种零电点pH6.45附近,人造磁种在赤铁矿上粘附占用量的76% (最大粘附值为9.38毫克/克),在石英上占82% (最大粘附值为10.25毫克/克),磁种在两种矿物上的粘附量均最大,不同pH下回收率曲线与磁种粘附量曲线有很好的对应性。

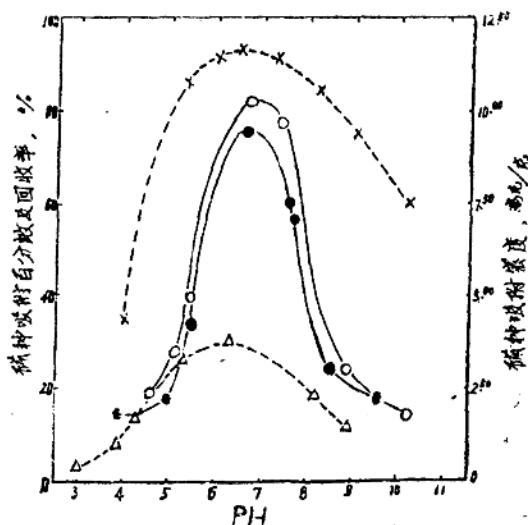


图2-9 pH对矿物上磁种吸附百分数、吸附密度、回收率的影响 (磁种用量12.5公斤/吨)

赤铁矿石英上磁种吸附百分数●○磁种吸附密度●○回收率×△

3. 磁种粘附后矿物磁性的变化

有效的比磁化系数与矿物上磁铁矿的粘附量之间的相互关系可表示为^[71],

$$\alpha = (0.0026 P \cdot 11) \frac{4\pi}{10} \quad (2-10)$$

式中 P 是磁铁矿的体积百分含量,从这个表达式中可以算出,对每个非磁性粒子使它的比磁化系数类似于顺磁性矿物的比磁化系数,如黑钨矿或菱铁矿,其比磁化系数在 $20 \sim 200 \times 10^{-6}$ 厘米³/克之间,所需的磁铁矿的体积百分数为0.01~0.1%。

图2-10表示在不同表面复盖度下,各种矿物凝聚体的计算的比较化系数与矿物粒子粒度和磁铁矿粒度之比的关系。对于一个给定的磁铁矿粒子粒度(a_2)来说,被复盖的矿物粒子的有效的比磁化系数随矿物颗粒(a_1)的增大而成对数关系下降。分选粗粒级时,采用较粗的磁铁矿更有效。例如,在10%的表面复盖度($\theta = 0.1$)时,0.1微米的磁铁矿在1000微米的粒子上($a_1/a_2 = 10^4$),其比磁化系数计算值仅为 5.2×10^{-6} 厘米³/克,而同样的复盖度,用1微米的磁铁矿(即 $a_1/a_2 = 10^3$)复盖,产生的比磁化系数是 67×10^{-6} 厘米³/克。

在我们试验的中性介质条件下,赤铁矿和石英上粘附磁种的数量占总加入量的75%以上

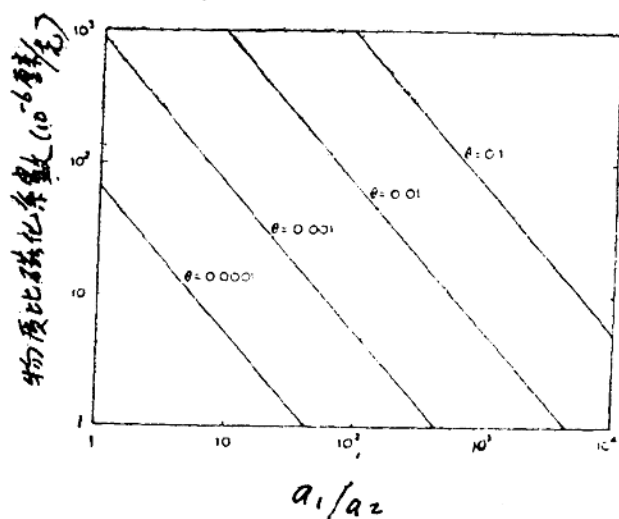


图2—10 在不同的磁铁矿表面复盖度时，被复盖粒子的比磁化系数与粒子粒度和磁铁矿粒度之比的关系（堆积系数0.5）〔70〕

，这两种矿物的磁选回收率也显著增加，这些事实说明它们的磁性有了较大的增长。为此，我们分别对添加有5公斤/吨和12.5公斤/吨人造磁种的赤铁矿和石英经手磁块分选后，产品的磁性采用古依法进行了测量，结果如图2—11所示。可见矿物的磁性产品和非磁性产品的比磁化系数较原矿物有了很大的增长。在外场强为1000奥斯特时，赤铁矿的磁性和非磁性产品的 χ 值分别达到 560×10^{-6} 厘米³/克和 210×10^{-6} 厘米³/克。分别为纯赤铁矿 χ 值(110×10^{-6} 厘米³/克)的5倍和2倍。可见磁性产品的 χ 值已相当于一般假象赤铁矿的 χ 值。仅添加5公斤

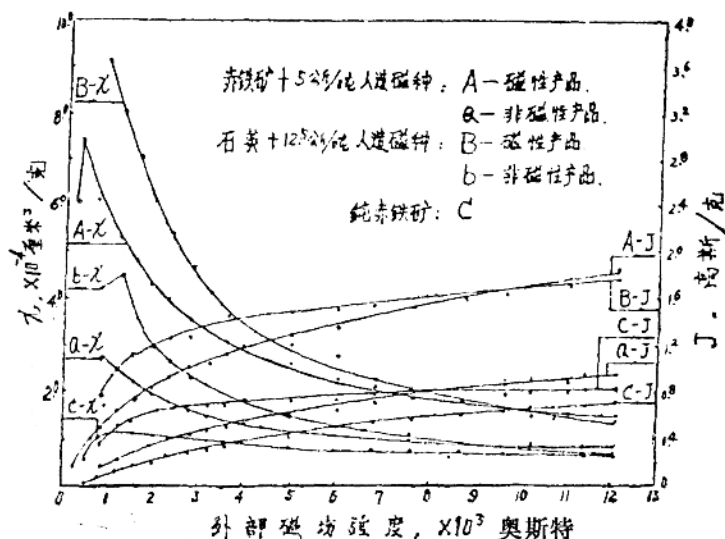


图2—11 添加人造磁种时，手磁块分选出的矿物磁性和非磁性产品的磁性质与外部磁场强度关系。

/吨磁种后，一部份矿物的磁性已由弱磁性提高到了中等磁性，因而可以采用较弱磁场（手磁块）进行分选。

根据对混有不同比例磁种的赤铁矿样磁性测量结果的分析，我们提出了由矿物上磁种粘附量来粗略计算凝聚体的比磁化系数的公式：

$$x = K [Px_{\text{磁种}} + x_{\text{矿物}}(1 - P)] \quad (2-11)$$

式中 K 是修正系数，一般取1.1， P 是磁种在矿物上粘附的重量占矿物重量的百分数。 x 为某一外场强下的比磁化系数。

根据图2-11中赤铁矿用5公斤/吨磁种分选出的磁性和非磁性产品的 x 值、产率 r ，以 r 代替公式中的 P ，用上式计算出的整个磁性和非磁性部份赤铁矿的 x 值和我们测定的混有5公斤/吨人造磁种的赤铁矿混合物的 x 值相接近。利用公式（2-11）对宽级别范围分选时计算其比磁化系数是非常方便的。

4. 人造磁种的接触时间

磁种与矿粒的接触搅拌时间对回收率的影响见图2-12。可见矿物回收率随磁种接触时间的延长而增加，当接触时间为1.5分钟时，赤铁矿的回收率达到最大值，而石英一直到5分钟后其回收率才趋于该条件下的最大值。这种规律，和文献[78]报导氧化铁矿泥在石英上的复盖予先试验时所发现的矿泥复盖随接触时间的增加而增加，至10分钟后才与时间无关的现象相类似。

5. 调整剂的影响

上述的试验都说明，人造磁种在赤铁矿、石英上的凝聚的选择性差。因此，不调整矿物

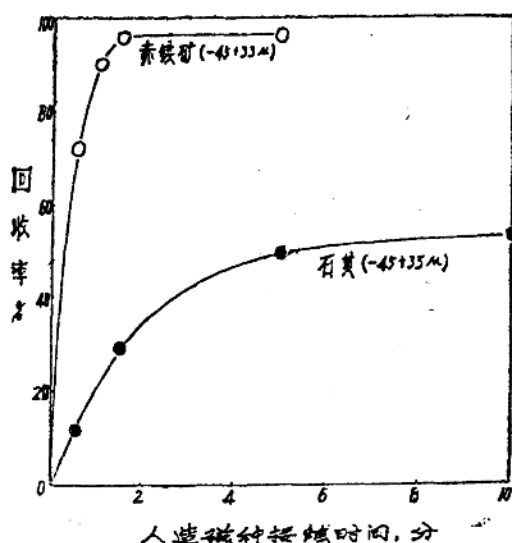


图2-12 人造磁种的接触时间对矿物回收率的影响（ $\text{pH}=7.3$ ，人造磁种12.5公斤/吨，手磁块分选）

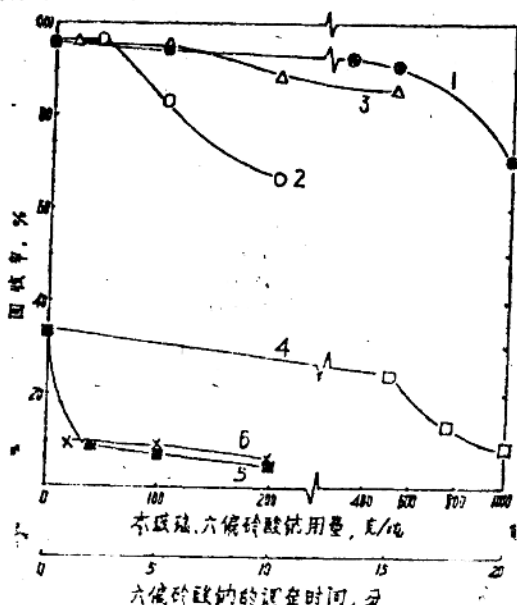


图2-13 水玻璃、六偏磷酸钠用量及接触时间对分选的影响。

	赤铁矿	石英
水玻璃	1	4
六偏磷酸钠	2	5
六偏磷酸钠（40克/吨）接触时间	3	6