

磁罩盖分选技术最新研究进展

卢冀伟,袁致涛,郝海青,张其东,陆帅帅
(东北大学资源与土木学院,辽宁 沈阳 110819)

摘要:磁罩盖技术作为一种新的分选方法,因其具有操作简单、分选效率高等优点,在废水处理、矿物分选以及细胞分离等领域得到了广泛应用。本文从磁罩盖分选的原理、影响因素和最新研究进展进行了总结,尤其是对磁罩盖分选技术在矿物分选领域的国内外应用进展进行了重点介绍。

关键词:磁罩盖;磁种;磁选;磁铁矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.01.003

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)01-0011-07

磁罩盖分选技术是向高速搅拌的矿浆中,添加分散剂,使矿物颗粒均匀分散,然后添加一定量的磁种(多为细粒磁铁矿),有时需要控制一定的 pH 值和添加具有选择性的粘附剂,从而使磁种选择性的粘附在目的矿物上,增强其磁性,最后通过磁选技术使之与非目的矿物分离,即为磁罩盖分选,有的也称之为磁种分选或磁载体分选。磁罩盖分选技术最早应用在钢铁废水中用于除去其中的弱磁性或非磁性粒子。20 世纪 90 年代开始用于矿物分选领域,首次用于除去粘土、高岭土中的染色矿物 TiO_2 和 Fe_2O_3 等,随后在其他矿石分选中也有所研究和报道。尤其是进入 21 世纪以来,磁罩盖技术作为一种特殊选矿方法重新受到选矿工作者的重视,在难选矿物分离中取得了很好的进展。

1 磁罩盖分选技术的机理

通常,矿物颗粒在矿浆中行为表现为分散和聚团,而分散和聚团的根源就是颗粒间存在着相互作用能。若为排斥能,颗粒处于分散状态;若为吸引能,颗粒则会聚团。这个作用能可用下式表示,即(E)DLVO 理论^[1]:

$$V_T = V_A + V_R + V_{HPB} + V_M + V_{ST} + V_{BR} + V_{HDN} + V_{ASSOC} + V_B$$

式中, V_T 是总的相互作用; V_A 是范德华作用能; V_R 是静电作用能; V_{HPB} 是疏水作用能; V_M 是磁吸引作用能; V_{ST} 是空间位阻作用能; V_{BR} 是桥连作用能; V_{HDN} 是水化作用能; V_{ASSOC} 是烃链疏水缔合能; V_B 是颗粒靠近时电子云重叠引起的排斥能。

综合上述各种作用能,在磁罩盖分选体系中,颗粒间必不可少的存在着范德华作用、静电作用和磁吸引作用。除此之外,有时根据需要添加分散剂或者粘附剂,以强化体系中产生选择性磁团聚体,即①水化作用或亲水排斥作用,分散剂吸附在矿物表面使之亲水而使颗粒间产生排斥力;②疏水作用能,表面活性剂可以吸附在矿物-水界面上,使固体疏水,再通过强烈搅拌并借助于颗粒上的疏水层的引力使颗粒相互粘附;③聚合物桥连:颗粒间借助长烃链高分子聚合物的桥连而实现絮凝。

虽然矿物加工过程中所处理的微细颗粒大多数比真正胶体颗粒粗很多,但是它们在矿浆中的分散与凝聚现象仍可用 DLVO 理论或 EDLVO 理论很好地说明。下面具体分析支配磁罩盖体系中颗粒间不可缺少的范德华作用、静电作用以及磁吸引作用。

1.1 范德华作用

宏观物体间相互作用时最重要的一个力,它总

收稿日期:2015-10-17

基金项目:中央高校基本业务科研费(No: N130601003)

作者简介:卢冀伟(1983-),博士研究生,主要研究方向为金属矿选矿理论及新工艺研究。

是存在的。而颗粒间的范德华作用是多个原子(分子)之间的集合作用,假定颗粒中所有原子间的作用具有加和性,那么就可以求出不同几何形状颗粒间的范德华作用。

1)半径分别为 R_1 和 R_2 的两个球形颗粒,其范德华作用可用下式表示:

$$V_w = \frac{AR_1R_2}{6H(R_1+R_2)}$$

2)半径为 R 的球形颗粒与板状颗粒间的范德华作用可用下式表示:

$$V_w = \frac{A}{6} \left(\frac{2R}{H} + \frac{2R}{H+4R} + \ln \frac{H}{H+4R} \right)$$

式中, H 为颗粒间的距离, m ; A 为颗粒的相对 Hamaker 常数, J ; R 为颗粒的半径, m ;

单个原子(分子)间的范德华作用仅存在二者距离 $< 1 \text{ nm}$ 内,而作为矿物颗粒是多个原子(分子)的集合体,其范德华作用可在 100 nm 内表现出来。由上式可知,范德华作用除与与颗粒半径(大小) R 有着直接关系外,还与相对 Hamaker 常数 H 有关。其计算式:

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$$

式中, A_{11} 为矿物颗粒 1 在真空中的 Hamaker 常数; A_{22} 为矿物颗粒 2 在真空中的 Hamaker 常数; A_{33} 为介质的 Hamaker 常数。

由 Hamaker 常数 A 的计算式可知,当两个颗粒为相同矿物时, A 值恒为正,因此范德华作用恒为吸引作用;当两个颗粒为不同矿物时, A 值可为正也可为负,因此范德华作用可为吸引,也可为排斥作用。

1.2 静电作用

矿物颗粒在矿浆中相互接近到双电层开始重叠时,颗粒间开始产生静电作用,可在 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 内表现出来。其根源是扩散层中各种离子相互靠近而产生的相互吸引(异号)或者相互排斥(同号)。同质粒子的静电作用恒为排斥;异质粒子间的静电作用既可为排斥也可为吸引,取决于其颗粒表面电荷情况。由于在镍矿石分选中主要涉及地是含镁脉石-蛇纹石与镍黄铁矿间“异质凝聚”,因此仅对异质颗粒间的静电作用进行介绍。

当电位恒定时,半径分别为 R_1 和 R_2 的不同球形颗粒间的静电作用表达式:

当矿物颗粒 zeta 电位小于 25 mV 时:

$$V_R = \frac{\pi\epsilon_0\epsilon_r R_1 R_2}{R_1 + R_2} (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \left[\frac{2\zeta_1 \zeta_2}{\zeta_1^2 \zeta_2^2} \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} + \ln(1 - e^{-2\kappa H}) \right]$$

当矿物颗粒 zeta 电位小于 60 mV 时:

$$V_R = \frac{\pi\epsilon_0\epsilon_r R_1 R_2}{R_1 + R_2} (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \left[\frac{2\zeta_1 \zeta_2}{\zeta_1^2 \zeta_2^2} \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} - \ln(1 - e^{-2\kappa H}) \right]$$

式中 ϵ_0 为真空中绝对介电常数; ϵ_r 为介质(选矿多为水)的介电常数, 78.5 ; R 为颗粒的半径, m ; ζ 为 zeta 电位, V ; κ 为 Debye 长度的倒数, m^{-1} ; H 为颗粒间距离, m 。

1.3 磁吸引作用

颗粒在外磁场作用下发生相互吸引可形成团聚,基本可分为三种:强磁性颗粒间磁吸引作用、强磁性颗粒与弱磁性颗粒间的磁吸引作用和弱磁性颗粒间的磁吸引作用。宋少先等^[2]人根据磁学理论,推导出了计算更为简单的、结果更为准确的强磁性颗粒与弱磁性颗粒间,在外磁场中的磁吸引作用表达式:

$$V_M = \frac{2}{27} \pi^2 R_1^3 R_2^3 \chi_2 M \left[\frac{3B_0}{(R_1 + R_2 + H)^2} + \frac{10\pi R_1^3 M \mu_0}{(R_1 + R_2 + H)^6} \right]$$

式中, R_1 为强磁性颗粒的半径, m ; R_2 为弱磁性颗粒的半径, m ; χ_1 和 χ_2 为强磁性颗粒和弱磁性颗粒的体积磁化系数; M 为强磁性颗粒的磁化强度; B_0 为磁感应强度; μ_0 为真空磁导率; H 为颗粒间的距离; ρ_1 为强磁性颗粒的相对密度。

在无外加磁场时,微细粒强磁性颗粒在其近表面区域(小于 $1 \mu\text{m}$ 或者稍远一点距离)内会产生较高的磁场梯度,即高梯度效应。杨久流等^[3]人在前任研究的基础上,推导了强磁性颗粒与弱磁性颗粒在无外加磁场时颗粒间的磁吸引作用表达式:

$$V_M = \frac{2V_2 \rho_2 \chi_2 R_1^6 \sigma_0^2}{9(R_1 + R_2 + H)^6}$$

式中, σ_0 为地磁作用, 1040 A/m ; ρ_2 、 V_2 分别为弱磁性颗粒的相对密度和体积。

由上面的式子可知,磁吸引作用恒为吸引作用。它与静电作用、范德华作用一起基本决定了颗粒在矿浆中的分散和聚团行为,是必须考虑的。在矿浆中,除上述三种相互作用外,还存在溶剂化作用、水化(亲水)排斥作用等。由于它们与作用距离的关系目前尚还没有理论计算公式,多数研究学者都是根据大量的试验数据,进行统计分析建立的经验公式,较为复杂多变,在这里不做详细的介绍。

2 影响磁罩盖分选技术的因素

影响磁罩盖分选的主要因素主要有:

(1)磁种如磁铁矿颗粒粒度^[4]。磁铁矿颗粒过大,吸附过程很难发生;而颗粒过小,制备复杂且成本偏高,综合各种因素,其最佳粒度应为15 μm以下或者-10 μm 80%。并且磁铁矿粒度减小到-10 μm后,整个颗粒将具有磁力“高梯度效应”,会对周围的弱磁性超微细颗粒如赤铁矿具有吸引作用,从而产生磁力聚团。

(2)磁种用量及磁场强度。幸伟中等^[5]在对赤铁矿和褐铁矿采用磁种分选时,发现随磁种用量的增加,磁场强度随之降低。由不加磁种需要0.33 T背景磁场强度,下降到添加2.5 kg/t磁种的0.24 T;同时,在同一分选磁场强度下,赤铁矿的回收率也随之磁种用量的增加而急剧升高。

(3)矿浆pH值。调节矿浆的pH值会影响矿物颗粒表面离子在水中组成,进而改变矿物颗粒表面的荷电情况;同时也会影响药剂在水中的水解特性,即药剂在水中分子或者离子的存在形式。幸伟中等人也采用磁罩盖法对赤铁矿和石英的人工混合矿的分离结果表明,赤铁矿和石英均在磁种零电点附近具有最高的回收率,随着pH值向碱性或酸性区域变化,两种矿物的回收率均急剧下降。这是因为在碱性条件下,矿物和磁种的表面均荷负电,同时油酸离子数目也较多,于是它们之间出现了静电斥力作用,但是石英表面荷有更强的负电以及油酸与铁矿物间特性吸附更强等原因,在碱性条件下,铁的回收率仅出现少许的下降。

(4)搅拌时间和强度。幸伟中等人对赤铁矿和石英采用磁罩盖分离时,指出在较高转速2050 r/min、搅拌3 min,铁的回收率就可高达88%,时间延长到10~15 min其回收率将会大于95%,之后基本保持稳定;而当转速降至1200 r/m时,铁回收率会快速下降到37.6%。这表明团聚过程需要高转速和高能量的输入,其原因:一方面促进形成油酸乳状液,利于它与矿物的作用;另一方面据沃伦的研究,高能量的输入可克服静电排斥作用,使矿物表面吸附油酸的颗粒与磁种产生烃链缔合,促进了聚团体的形成,与矿浆的流变学有着十分密切的关系。

此外,磁团聚的形成还受表面活性剂种类以及其添加量、磁选机的性能、聚团的形式等因素的影响。但是无论哪种因素,目的就是使得磁种选择性地粘附在目的矿物上,才能使之分离。因此调浆过程是磁罩盖发生的关键所在,它的成功与否直接关系到磁罩盖法最终分离指标的好坏。

3 磁罩盖分选技术的研究进展

3.1 磁罩盖分选技术在废水中研究进展

美国麻省理工学院的Kolm, H. H.在1970年首先预测了高梯度磁选技术可用于废水处理。由于钢铁废水含铁磁性物较多,可用高梯度磁选机分离,而对其中的非磁性物,可通过加入强磁性粒子作为磁种预处理,再加入絮凝剂,使磁种粒子进入絮团,使之磁性增强,最后在通过高梯度磁选机达到分离的目的,称为磁絮凝分离或者加载絮凝磁分离技术。其作用的机理,仅从磁场角度出发,将磁场引入絮凝过程后,可以强化絮(混)凝剂对固体物质的吸附效果和絮凝沉淀。Fathi等^[6]研究发现,固体中固体微颗粒经磁场作用后,稳定性变差,促进了大量游离的离子或有机分子粘附到固体微粒上,最终加速了它们的凝聚和沉淀。还有人指出磁场的引进,水分子的约束力也会降低,其粘度随之减小,最终导致磁团聚体下降速度加快。

近年来,磁(种)絮凝技术作为一种新兴的水处理工艺,在国内外得到了迅速发展并应用处理各种废水。Chin等^[7]将该技术用于给水厂中高浊水的预处理,当磁种的投加量为1 g/L时,其浊度有原来的10000 NTU降至1000 NTU以下,效果十分显著,从而避免了氯化带来的毒性致癌等副作用。Shigehiro等^[8]采用该技术处理造纸废水,在磁种循环利用的条件下,出水的COD的浓度在40 mg/L以下。利用磁铁矿具有良好的吸油性,除制备出磁流体外,还将此法用于含油废水的处理,尤其对乳化油废水(油滴<60 μm)特别有效。朱又春等^[9]采用该法连续处理餐饮含油废水,在仅加混凝剂时,水中含油量由原来的194 mg/L降至20 mg/L,而再加入磁铁矿后含油量可降至7 mg/L,其作用机理就是微细磁铁矿(荷正电)与废水中微细的乳化油(荷负电)发生了静电吸引,起到了破乳的效果。黄自力等^[10]采用

了磁种絮凝分离法对某含锌离子的重金属废水进行处理,在碱性条件下使溶液中的 Zn^{2+} 生成 $Zn(OH)_2$ 胶体,再加入聚丙烯酰胺使之絮凝,然后再加入磁铁矿使之聚团而成磁种-氢氧化锌团聚体(磁性矾花团聚体),加速了沉降速度,污泥压缩更快、更实,最终上清液 Zn^{2+} 浓度降至 0.83 mg/L 。分离出的磁性矾花团聚体经酸或碱溶液浸泡后,磁种可重复循环利用。而在其他重金属离子如铬、铅、铜等废水都可采用该技术进行处理。除此之外,在其他废水如含磷废水、放射性废水、食品业废水、玻璃业废水以及景观水等磁絮凝分离技术都得到了很好的应用,这均是源自该技术除污能力强、可降低絮凝剂用量、集成度高、易操作控制、净水率高以及便于对原污水处理厂升级改造等优点越来越受到污水处理领域的重视,具有良好的应用前景。

3.2 磁罩盖分选技术在矿物加工中研究进展

磁罩盖技术在矿物分选方面最早应用在高岭土中用于除去染色矿物,进而推广到其他矿物分离。它与选矿其他技术如疏水团聚、选择性絮凝以及载体浮选技术结合在一起,使之应用到了金属矿物的分离方面,也取得了良好的结果。Parsonage, P^[11] 根据不同的增强磁性的方式和机理将磁罩盖分成了4种形式: I 是 Magnex 工艺,即五羰基铁分解法,是一种干式分选工艺。最早利用该法除去煤中的灰分和黄铁矿。把加热的煤暴露在含有五羰基铁的蒸汽中,其分解后会在灰分表面生产 Fe,而在黄铁矿表面生成 FeS 相,然后通过磁选将它们分离; II 是 Murex 工艺,即油团聚磁罩盖法,是将细磨的超细磁种与非极性油如柴油、汽油等相混或制备成胶体油酸磁种相(类似磁流体),该相可与疏水性相对强的矿物如煤、硫化矿粘附在一起以增强其磁性,再用磁选实现分离; III 是选择性絮凝磁罩盖工艺,该法是将选择性絮凝与磁罩盖分选结合起来的一种方法,最早应用在废水除去固体颗粒或细菌等。而在矿物分选中,需要控制一定的化学条件首先使不同矿物处于分散状态,然后添加高分子絮凝剂和磁铁矿,使它们与目的矿物产生选择性絮凝,从而通过磁选实现与非絮凝的矿物分离,该法选择性差,可分选矿物种类少; IV 是疏水团聚磁罩盖工艺,其原理与浮选相类似,用类似浮选中的捕收剂使目的矿物表面疏水,而

能被细粒磁铁矿粘附,使之带有磁性后被磁选分离。该法适应分选矿物种类较多,选择性较好以及药剂消耗较小等优点,被国内外学者研究的较多,取得的成果也很丰富。其本人对浮选难以分选的钙质磷酸盐采用疏水团聚磁罩盖法对其中的碳酸盐和磷灰石进行了分离。在 $\text{pH} = 11.0$, 磁铁矿用量为 50 kg/t , 油酸钠用量为 2.8 kg/t 时,在碳酸盐矿物上罩盖效果较佳,非磁性产品 P_2O_5 品位接近理论最大值 26% ,回收率为 84.7% 。与此同时,还用该法成功分离了石英与萤石以及金属铅和铜,并指出 Zeta 电位和表面活性剂油酸的吸附是实现选择性疏水团聚的关键所在。

Gray, S. R. 等^[12] 将磁铁矿用硅烷偶联剂(silanes)改性后其疏水性更强,可用于从锆石中回收 $<10 \mu\text{m}$ 的金。在金-锆石-磁铁矿体系中,作者研究了锆石含量对金回收率的影响,低含量 (14 mg/L) 时对其回收率几乎没有影响;其含量增加到 1.4 g/L 时,金的回收率下降了 40% ,但是通过调节 pH 值到 9.0 其回收率又会有所增加;再添加戊基黄药(PAX)从 2.6 mg/L 增加到 260 mg/L 时,金的回收率从 40% 增加到 80% ,并且几乎不受锆石浓度的影响,仅有当添加锆石粒度变大,金的回收率会略有下降,原因是粗粒的锆石添加,减少了细粒金和磁铁矿发生碰撞的几率。但是通过添加 PAX,使得细粒金与磁铁矿间形成了更强的疏水缔合作用,从而实现了与锆石的分离。Liu, X. Q. 等^[13] 报道了一种磁性药剂,该药剂由三部分组成,内核为纳米胶体状磁铁矿,其表面包裹一层类似油酸的亲铁表面活性剂,然后在通过疏水缔合作用再包裹一层活性剂(基团),其最外层的活性剂根据分选矿物的不同可任意设计呈阴离子型、阳离子型和分子型,以便与目的矿物粘附增强其磁性。Hwang 等^[14] 研究了阴离子型磁性药剂对方解石和石英分离,研究结果表明:在 $\text{pH} = 5.0 \sim 9.0$ 之间,该药剂可以吸附在方解石表面,其磁化率由 $3.94 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 增加到 $38 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (磁性药剂用量 2 kg/t); 同样采用该磁性药剂,其用量为 40 mg/L 和 $\text{pH} = 5.0 \sim 9.0$ 之间实现了金红石与石英的磁选分离,金红石的磁化率由 $2.02 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 增加到 $90.12 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。Anastassakis, G. N.^[15] 采用磁罩盖技术分选了

蛇纹石和菱镁矿, DLVO 理论计算表明在不添加任何表面活性剂时,理论上磁铁矿在 $\text{pH}=6.0\sim 6.8$ 之间可与蛇纹石发生粘附而与菱镁矿粘附的 pH 为 $7.0\sim 8.3$ 之间,但是实际试验中却发现它们之间不能产生任何粘附;而当添加表面活性剂十二胺 $4.5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 、柴油 2.5 L/t 和松醇油 400 g/t 时,在 $\text{pH}=6.0\sim 11.0$ 之间大量的磁铁矿选择性粘附在蛇纹石矿物表面,形成疏水团聚;而在菱镁矿表面仅在 $\text{pH}>9.0$ 时磁铁矿才会产生有限地少量吸附,然后在磁场强度 96 kA/m 下磁选实现了二者的分离。

Prakash, S. 等^[16] 针对赤铁矿、石英和刚玉砂三元人工混合矿物,在 $\text{pH}=7.2$, 油酸-磁铁矿 (oleate magnetite) 0.25 mL/g 和磁场强度 0.78 T 下,对 $30\sim 150\ \mu\text{m}$ 的赤铁矿分选效果较佳。在给矿 Fe_2O_3 的含量 45% 下,获得的精矿中 Fe_2O_3 90% ,回收率为 90% 。同时指出加入少量的六偏磷酸钠效果会更佳,Zeta 电位测试结果显示在 $\text{pH}=7.2$ 是赤铁矿的零电点,此时石英表面荷强负电,油酸-磁铁矿荷负电(其零电点为 $\text{pH}=5.3$,而磁铁矿零电点为 $\text{pH}=6.8$);因此油酸-磁铁矿与赤铁矿之间可以产生强磁罩盖,其结果也被 XRD、FTIR 和 SEM 所证实。Ucbas, Y. 等^[17-18] 研究了铬铁矿与蛇纹石的磁罩盖分离,Zeta 电位结果显示在不加十二胺时,铬铁矿、蛇纹石和磁铁矿的零电点分别为 7.2 、 3.1 和 5.0 ,而添加十二胺后,它们的零电点均向正值方向移动,分别变为 9.8 、 7.2 和 6.6 ,并指出仅靠矿物颗粒的静电吸引作用不能形成有效的磁团聚体;而当添加非极性煤油后,在 $\text{pH}=12.0$ 下,尽管矿物颗粒都带负电,但是由于存在更强的疏水缔合作用,可在铬铁矿与磁铁矿间形成了选择性磁团聚体,从而实现了它与蛇纹石的分离。 $1:1$ 的人工混合矿试验表明,在添加 $4.0\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 十二胺、 2.5 kg/t 磁铁矿和 500 g/t 煤油时,经磁场强度 24 kA/m 磁选后,磁性产品中 Cr_2O_3 含量由 27.0% 提高到 49.7% ,其回收率为 82.8% 。Singh, S. 等^[19] 采用磁罩盖法对本国带状碧玉型赤铁矿矿石 (BHJ) 和赤铁矿矿石选矿过程中产生的含铁细泥进行了研究,前者矿石中 TFe 47.8% , SiO_2 25.6% 和 Al_2O_3 2.30% ,主要铁矿物为赤铁矿和针铁矿,脉石矿物为石英型碧玉,采用常规的磁选法最终铁精矿品位为 60.8% ,回收率为

51% ;而通过添加磁铁矿(胶体磁铁矿和油酸状胶体磁铁矿)作磁种后,磁种可以粘附在铁矿物增强其磁性,然后通过磁选分离后精矿铁品位 60.2% ,回收率提高到 56% ;而针对后者含铁细泥采用磁罩盖工艺后,最终磁选精矿品位为 62.6% ,回收率为 72% ,与传统磁选工艺相比,品位基本保持不变,而回收率却增加了十个百分点。

Li, X. B. 等^[20] 针对一水铝石与石英的分离采用了溶液化学调控法在矿物表面如一水铝石、菱铁矿等矿物表面结晶生成 Fe_3O_4 以增强其磁性,从而实现与非磁矿物间的磁选分离。其过程是在 150 mL 的不锈钢反应釜中,加入 5 g 铝土矿, 100 mL 纯水和质量浓度为 0.5% 的 NaF 2 mL 作为分散剂,搅拌 5 min ,再加入一定量的氨水、氯化铁和硫酸亚铁(比例为 $3:2$),最后将反应釜密封后至于油浴锅中加热至 85°C 搅拌反应 30 min ,冷却后在磁场强度为 140 kA/m 下磁选。试验结果表明在 NaF 用量为 20 g/t , Fe^{2+} 用量为 0.025 mol/L ,氨水用量为 1.25 mol/L 下磁选效果较佳,磁选精矿的铝硅比由 6.29% 提高到 9.38% , Al_2O_3 的回收率为 44.66% ,并指出添加 NaF 后,其发生最佳磁罩盖的 pH 值范围扩大到 $7.4\sim 8.5$ (不添加是其 pH 范围为 $6.8\sim 7.2$)。Wu, X. Q. 等^[21] 针对菱铁矿在矿浆中溶解特性,通过调节矿浆温度、 pH 值、搅拌速率和反应时间等矿浆环境,使菱铁矿溶解产生的 Fe^{2+} 反应生成 Fe_3O_4 罩盖在菱铁矿表面实现自磁化而实现磁选分离。得到的最佳自磁化的条件: NaOH 用量为 0.1 mol/L 、反应温度为 60°C 、搅拌速度为 900 r/min 、反应时间为 10 min 。最终在磁场强度为 168 kA/m 下磁选,菱铁矿的回收率可由 26.9% 提高到 88.8% 。除此之外,磁罩盖技术在其他矿物如镍黄铁矿与蛇纹石、红土镍矿与石英、锡石与石英、绿柱石与石英、重晶石与方解石、白钨矿与方解石、黄铁矿与黄铜矿、粉煤灰中除铁以及放射性矿物提取等矿物分离方面都进行过研究,取得了显著的效果,显示出了磁罩盖技术广阔的应用前景。

3.3 磁罩盖分选技术在其他领域研究进展

磁罩盖技术,除在废水处理和矿物分选领域得到了广泛应用外,在其他分离领域如废纸脱墨、细胞分离、蛋白质纯化等也有所报道。严波等^[22] 用改性

疏水的磁铁矿(用油酸和硬脂酸改性)作为磁种用于废纸脱墨,试验结果表明,在改性磁铁矿用量 3 g/L、煤油用量 0.3125 g/L、pH = 9.0、搅拌时间 45 min、温度为 45℃下形成的疏水磁团聚体,磁选脱墨效果最佳,油墨在磁性产品中的回收率达 94.99%。生物磁分离技术是传统磁分离技术基础上发展起来的,以细胞、细菌、核酸和蛋白质等生物体为分离对象,是利用磁性物或者磁性标记生物体可在外磁场作用下做定向运动,从而实现目标生物体进行提取、富集、分离和纯化等。具有高效、快速、准确、溶剂消耗少、容易实现自动化等优点受到人们的重视。其磁性物的内核为强磁性的 Fe_3O_4 , 然后对其进行生物改性得到具有磁性的标记生物体或称之为磁性微珠^[23]。20世纪90年代初, Treleaven, J. G. 等人^[24]将磁性聚苯乙烯微珠与单克隆抗体结合,注入骨髓中使之与其内癌细胞粘附,然后在外磁场作用下可以快速有效地除去骨髓中的癌细胞。在骨髓移植的临床实验中^[25],也采用了磁性免疫微珠来除去自体骨髓移植中残存的肿瘤细胞,以降低白血病的复发;同样也可用于除去异体骨髓移植中的 T 细胞,来防止移植抗宿主病的发生。

3.4 磁罩盖分选技术存在的问题

磁罩盖技术作为一种比较新的分选技术,目前在污水处理方面获得了良好的应用。但是在矿物加工分选应用方面主要存在以下三个问题:

一是对磁罩盖技术的基本元素磁种的性能要求比较高。研究表明天然磁种如磁铁矿制备容易,但是分选效果不如改性后的磁铁矿作磁种分选效果好。但是改性工艺较为复杂,且所用改性药剂成本较高,制备出合格磁种的产量较低,不便于规模生产等限制了其应用,而采用化学合成法合成磁种成本就更高了。即使采用天然磁铁矿作为磁种,一般要求磁铁矿的细度在 $-10\ \mu m$,在其制备时很易受外部分选环境的影响而发生自团聚,从而影响磁罩盖分选的效果。同时,其用量的多寡也会对分选结果产生重大影响,磁种添加过少,分选效果不理想,磁种过多,势必会影响磁性产品的质量。二是磁罩盖技术在矿物分选成功实现的核心是选择性,但要求实现的条件苛刻。在国内外研究磁罩盖分选技术时,发现磁种可以在任意固体物料上产生粘附,而实现

选择性粘附则要对外部分选环境实施控制,比如 pH 值,有时实现选择性的 pH 范围较窄,在现有条件下,很难实现精确控制,从而导致磁罩盖分选效果很差。三是对磁罩盖分选技术的设备研究较少。目前磁罩盖技术大多还处于实验室研究阶段,较易实现。然而欲使其得到良好的应用,专门的分选设备和配套设备尚未研制出来,如磁种附着过程所需的强力搅拌装置、强磁选设备以及磁种脱离再回收设备等仍有待研制。

此外,磁罩盖在应用时,对其操作水平要求也较高,其分选对象目前仅围绕黑色金属矿物或者某些氧化矿物进行了有限的研究,且还易受给矿性质变化等因素的影响,这些在一定程度上都限制了磁罩盖技术的推广和应用。尽管如此,作者认为随着科学技术的进步,磁罩盖分选技术最有可能在一些特殊矿物分选环节如铀矿石分选时产生的含铀废水处理、矿物浮选的精选后精矿再提高品位如非金属矿除杂、硫化镍精矿降镁等矿物组成简单的作业,会发挥出良好的作用。

4 结 论

随着现代科学技术的发展,尤其是胶体与表面化学理论以及磁选理论的进步,人们利用其相关理论研究了磁罩盖分离技术在各个领域应用的粘附机理如疏水缔合、油团聚、磁絮凝等,丰富了磁分离技术的内容,尤其是在矿物分选领域,磁罩盖技术实现了多种不同类型矿物间的分离,并且这些技术仍在不断发展优化,日益受到人们的重视和关注。从目前的应用和研究现状来看,磁罩盖技术具有十分巨大的应用潜力和广泛的应用前景。

参考文献:

- [1]任俊,沈健,卢寿慈. 颗粒分散科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2]宋少先,卢寿慈,朱立谷. 外磁场作用下水中铁磁性粒子与弱磁性粒子间的磁吸引力[J]. 武汉钢铁学院学报, 1988(3):12-18.
- [3]杨久流,罗家珂,王淀佐. 微细粒黑钨矿复合团聚理论研究[J]. 矿冶,1999(4):18-22.
- [4]骆兆军,钱鑫,王文潜. 磷灰石处理新工艺——磁罩盖法[J]. 中国矿业,1999(1):60-62.
- [5]幸伟中,徐建本. 细粒铁矿凝聚磁种分选法的研究[J].

- 金属矿山,1984(5):29-36.
- [6] FATHI A, 2, MOHAMED T, CLAUDE G, etc. Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate[J]. Water Research, 2006(10):1941-1950.
- [7] WATANABE K, NISHIJIMA G, AWAJI S, etc. Cryocooled superconducting magnets for high magnetic fields at the HFLSM and future collaboration with the TML; proceedings of the Journal of Physics; Conference Series, F, 2006 [C]. IOP Publishing.
- [8] CHIN C-J M, FAN Z-G. Magnetic seeding aggregation of high turbid source water[J]. Journal of Environmental Engineering and Management, 2010, 20(3):145-150.
- [9] 朱又春, 曾胜. 磁分离法处理餐饮污水的除油机理[J]. 中国给水排水, 2002(7):39-41.
- [10] 黄自力, 陈治华, 夏明辉. 磁种絮凝-磁分离法处理含锌废水的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2010(3):323-326.
- [11] PARSONAGE P. Selective magnetic coating for mineral separation[J]. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C: Mineral Processing Extractive Metall, 1984, 93:37-44.
- [12] GRAY S R, LANGBERG D E, GRAY N B. Fine mineral recovery with hydrophobic magnetite [J]. International Journal of Mineral Processing, 1994, 41(3):183-200.
- [13] LIU X, KAMINSKI M D, GUAN Y, etc. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 306(2):248-253.
- [14] HWANG J-Y, MICH H. Reagents for magnetizing nonmagnetic materials US4834898[P]. 1989.
- [15] ANASTASSAKIS G N. Separation of Fine Mineral Particles by Selective Magnetic Coating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 256(1):114-120.
- [16] S. PRAKASH B D, J. K. MOHANTY, R. VENUGOPAL. The recovery of fine iron minerals from quartz and corundum mixtures using selective magnetic [J]. Int J Miner Process, 1999, 57:87-103.
- [17] UCBAS Y, BOZKURT V, BILIR K, etc. Separation of Chromite from Serpentine in Fine Sizes using Magnetic Carrier [J]. Separation Science and Technology, 2014, 49(6):946-956.
- [18] UCBAS Y, BOZKURT V, BILIR K, etc. Concentration of chromite by means of magnetic carrier using sodium oleate and other reagents [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2014, 50(2):767-782.
- [19] SINGH S, SAHOO H, RATH S S, etc. Recovery of iron minerals from Indian iron ore slimes using colloidal magnetic coating [J]. Powder Technology, 2015, 269:38-45.
- [20] LI X, HUANG X, QI T, etc. Preliminary results on selective surface magnetization and separation of alumina-/silica-bearing minerals [J]. Minerals Engineering, 2015, 81:135-141.
- [21] WU X, XU P, DUAN Y, etc. Surface magnetization of siderite mineral [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22(6):825-830.
- [22] 严波, 郑其, 车小奎, 等. 油墨的疏水聚团磁种分选试验研究 [J]. 环境科学与技术, 2010(2):165-168.
- [23] MM E, MN S. A simple method for preparation of immunomagnetic liposomes [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2001(2):45-50.
- [24] A R, RC Y, DHK, etc. Cell labeling and magnetic separation by means of immunoreagents based on polyacrolein microspheres [J]. Journal of Immunological Methods, 1982(3):341-351.
- [25] C K, U S, E R, etc. T cell depletion from human bone marrow using magnetic beads [J]. Bone Marrow Transplantation, 1990(1):21-24.

Recent Progress of Magnetic Coating Separation Technology

Lu Jiwei, Yuan Zhitao, Hao Haiqing, Zhang Qidong, Lu Shuaishuai

(School of Resources & Civil Engineer, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Magnetic coating technology, as a new separation method, has been widely applied in wastewater treatment, minerals processing and cell separation due to the advantages of simple operation, high efficiency and so on. The separation mechanism, influencing factors, and latest development of magnetic were summarized and especially the research advancement in minerals processing was primarily introduced in this paper.

Keywords: Magnetic coating; Magnetic seeds; Magnetic separation; Magnetite