

用磁处理油酸钠溶液浮选钛铁矿及增效机理研究

袁致涛, 许元凯, 孟庆有, 赵 轩

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了磁处理油酸钠溶液对钛铁矿和钛辉石浮选的影响. 研究发现磁处理油酸钠溶液使钛辉石回收率由 75.0% 降至 60.6%, 钛铁矿回收率由 75.2% 降至 69.3%; 磁处理后的油酸钠溶液中钛铁矿和钛辉石的 Zeta 电位均正移, 且钛辉石正移幅度较大, 说明磁处理后油酸钠对钛铁矿的选择性增加. 通过研究磁处理后油酸钠溶液的电导率、表面张力和光谱性质的变化揭示磁处理影响浮选的机理. 磁处理后油酸钠溶液的电导率和表面张力增加, 溶液中氢键作用减弱, 促进了油酸根离子的释放, 数量增多且得以释放的油酸根离子选择性吸附在钛铁矿表面, 使钛铁矿和钛辉石之间的可浮性差异扩大.

关 键 词: 磁处理; 油酸钠溶液; 钛铁矿浮选; 可浮性差异; 机理研究

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2020)08-1195-06

Mechanism of Enhancing Separation Performance of Ilmenite by Magnetic Treatment of Sodium Oleate Solution

YUAN Zhi-tao, XU Yuan-kai, MENG Qing-you, ZHAO Xuan

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XU Yuan-kai, E-mail: 2430636543@qq.com)

Abstract: The effect of magnetic treatment of sodium oleate solution on the flotation of ilmenite from titanite was studied. It is found that after magnetic treatment of sodium oleate, the recovery of titanite decreases from 75.0% to 60.6%, and the recovery of ilmenite decreases from 75.2% to 69.3%. The zeta potential of titanite shifts more positively than that of ilmenite. It is suggested that the selectivity of sodium oleate to ilmenite increases after magnetic treatment. The effects of magnetic treatment of sodium oleate on its electrical conductivity, surface tension and spectral properties are researched, and the mechanism of magnetic treatment is revealed. After magnetic treatment, the electrical conductivity and surface tension increase and the hydrogen bonds in the solution are weakened. Consequently, the oleate ions are released more, and increased and released oleate ions are selectively adsorbed on the surface of ilmenite. Hence, the floatability difference between ilmenite and titanite is enlarged.

Key words: magnetic treatment; sodium oleate solution; ilmenite flotation; floatability difference; mechanism study

物质置于磁场中某些物理化学性质发生改变,称之为磁化效应^[1]. 运用这一效应,使物质产生某些预期的变化,改善其生产效果和使用效益就是磁处理技术. 溶液的磁处理从 1953 年 Sophie^[2]第一次尝试对液体进行磁处理开始,其研究和应用已有 60 多年的历史. Hasaani 等^[3]发现对自来水施加场强为 0.656 T 的外加磁场时,其表面张力下降了 18%. Holysz 等^[4]发现磁处理

后碳酸钠溶液的表面张力有所降低,而且此效应维持了 4 h. Marangoni^[5]研究了弱磁场中 NaCl 溶液的黏度随磁感应强度提高而增加. Silva 等^[6]研究了几种电解质溶液在磁场中黏度的变化情况,结果显示,二价阳离子溶液的黏度增加效应远远高于一价阳离子溶液. Surendran 等^[7]测量了数种盐溶液在 0.18~0.20 T 的磁场中处理后 pH 的变化情况,发现呈增长趋势,记忆效应时间为 108 h,

并认为磁场影响了氢键,增加了离子迁移率,从而导致 pH 上升. 经过 60 多年的发展,磁处理技术已经应用于矿物加工领域. 王秋风等^[8]发现磁处理黄药可以明显加强其选别效果,使方铅矿、闪锌矿和黄铁矿回收率分别提高 15%、23% 和 20%. 边炳鑫等^[9]发现磁处理后水玻璃对煤矸石、黄铁矿的抑制效果增强,而对煤无明显影响. 邱廷省等^[10]发现磁处理浮选可以简化萤石与石英浮选流程,强化对石英的抑制,提高降硅效果. 王真等^[11]使用磁处理水改善钼矿浮选,使其粗选回收率提高了 2.41 个百分点.

前人的研究侧重于应用研究,未能深层次解释磁处理影响浮选的机理,所采用的磁场强度多数较低($<1.0\text{T}$),磁处理对溶液的影响较弱;而且磁处理作为一项预处理技术,磁场可能无法直接影响浮选药剂在矿物表面的吸附过程. 因此本文以油酸钠溶液为研究对象,重点研究磁处理过程中其物理化学性质变化,探明药剂分子在磁场中发生的变化,在此基础上进一步阐明磁处理后的油酸钠溶液用于浮选钛铁矿时在钛铁矿和钛辉石表面吸附行为的改变. 从溶液性质变化的角度丰富磁处理技术理论研究.

1 材料和方法

1.1 矿样和药剂

试验中钛铁矿和钛辉石单矿物均从四川攀枝花攀钢集团钛业有限责任公司选钛厂的强磁选精矿进一步提纯而得,将两种单矿物磨细筛分,取 $-74+38\text{ }\mu\text{m}$ 粒级用于浮选试验. 两种单矿物的 X 射线粉晶衍射分析结果如图 1 所示,钛铁矿单矿物衍射图谱中所有峰值与钛铁矿衍射峰值对应,其主要矿物为钛铁矿. 钛辉石单矿物衍射图谱强度较大的峰均为钛辉石,存在少量绿泥石峰. 在光学显微镜下半定量观察统计,钛辉石质量分数在 90% 以上,其他杂质矿物质量分数低于 10%.

试验所用试剂均用去离子水($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配置成溶液备用,其中硫酸为化学纯,溶液浓度为 1.0 mol/L ,作为 pH 调整剂;油酸钠为分析纯,溶液浓度为 0.1 mmol/L ,作为捕收剂.

1.2 磁处理方法

磁处理采用自制装置,如图 2 所示. 试验时,将 100 mL 油酸钠溶液倒入烧杯,开启蠕动泵,控制蠕动泵转速为 175 r/min ,液体流量为 7.3 mL/s ,使油酸钠溶液经冷凝管穿过磁场流出,溶液在闭合管道循环流动. 稳定可调的强磁场由

高梯度强磁选机提供,通过恒温水浴锅保证溶液温度不变. 磁处理过程中用电导率仪实时监测液体电导率变化.

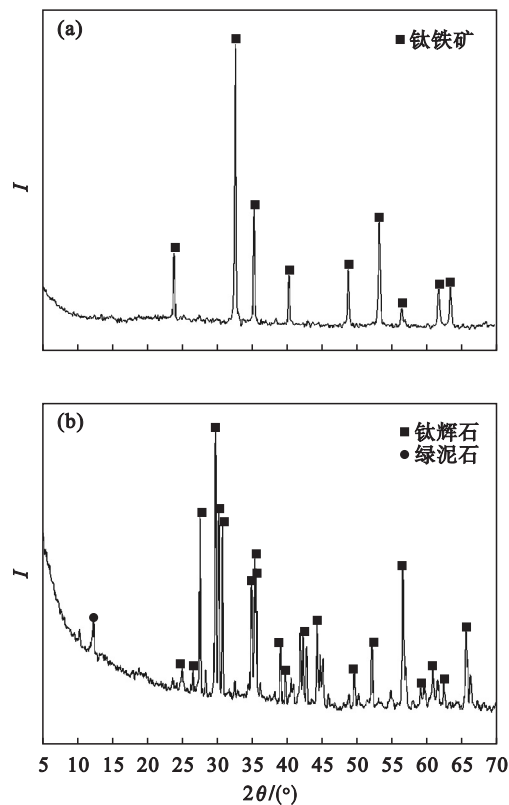


图 1 X 射线粉晶衍射图
Fig. 1 X-ray of powder diffraction patterns
(a)—钛铁矿; (b)—钛辉石.

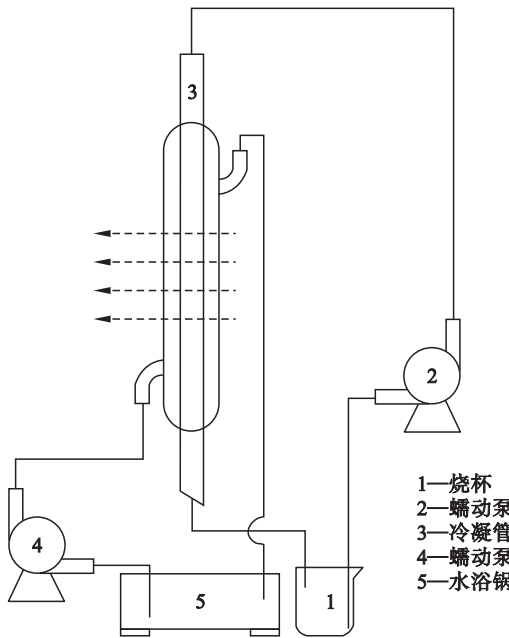


图 2 磁处理装置
Fig. 2 Magnetic treatment device

1.3 单矿物浮选试验

浮选试验在 XFG II 型挂槽式浮选机中完成,

浮选槽有效容积 40 mL, 叶轮直径 25 mm, 搅拌转速设定为 1 700 r/min. 试验时加入 2 g 单矿物后加入 40 mL 经磁处理或未经磁处理的浓度为 0.1 mmol/L 的油酸钠溶液, 调节 pH 并搅拌调浆后浮选刮泡, 泡沫产品和槽内产品分别过滤烘干、称重, 计算回收率. 试验流程如图 3 所示.

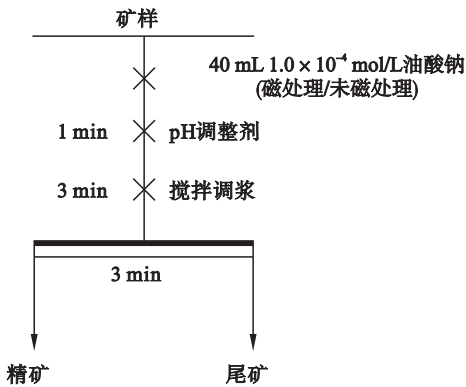


图 3 单矿物浮选试验流程
Fig. 3 Single mineral flotation test flow

1.4 Zeta 电位测量

Zeta 电位测量采用 Nano-ZS90 型 Zeta 电位分析仪. 称取 30 mg 粒度为 $-2\text{ }\mu\text{m}$ 的单矿物样品置于烧杯中后加入 40 mL 经磁处理或未经磁处理 0.1 mmol/L 的油酸钠溶液, 搅拌 4 min 后放入样品槽进行 Zeta 电位测量, 每个试验条件下测量 3 次取平均值. 改变磁处理磁感应强度和时间重复上述步骤, 得出矿物在不同磁处理条件下油酸钠溶液中 Zeta 电位的变化.

1.5 表面张力测量

表面张力测量采用 JK99C 型全自动表面张力仪的吊环法, 吊环直径 20.9 mm, 速度模式为慢速. 每次测量前, 用流水冲洗白金环, 并用酒精灯灼烧至表面泛红, 时间约 25 s. 盛放待测样品的玻璃皿预先清洗烘干并用待测样品预湿润, 将白金环和样品放置于表面张力仪中开始测量, 同一条件下重复测量 3 次取平均值.

1.6 红外光谱测量

红外光谱测量采用 Nicolet380 FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪的 BaF₂ 压膜法, 测量前用酒精清洗盐片, 待酒精完全挥发后, 在两片 BaF₂ 盐片之间滴加 20 μL 的待测样品, 使之形成一层薄液膜, 使用一定厚度的垫片来控制液膜的厚度. 随后用夹具轻轻夹住盐片进行测量.

1.7 拉曼光谱测量

采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司生产的 HR800 型拉曼光谱仪进行油酸钠溶液的拉曼光谱测定. 该拉曼光谱仪采用 Ar 离子激光, 波长

633 nm, 功率 20 mW. 测量范围 $100\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 1 cm^{-1} , 积分时间 20 s, 积分次数 2. 试验时, 将 10.0 mL 待测液体置于液体池中, 设置测量参数后, 将激光焦点聚到液体表面, 进行拉曼光谱测定.

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选

油酸钠溶液在不同条件下进行磁处理后, 钛铁矿和钛辉石单矿物可浮性变化如图 4 所示. 随着磁处理时间或者磁感应强度的增加, 钛铁矿和钛辉石的浮选回收率均呈降低趋势, 并且钛辉石下降趋势更加明显, 表明增加磁处理时间和磁感应强度可以扩大钛铁矿和钛辉石之间的可浮性差异. 油酸钠溶液在磁感应强度为 1.5 T 的磁场中处理 20 min 后用于浮选, 钛辉石浮选回收率由 75.0% 降至 60.6%, 而钛铁矿浮选回收率仅由 75.2% 降至 69.3%. 这说明在适当条件下对油酸钠溶液进行磁处理后浮选钛铁矿, 可以增加其对钛铁矿的选择性.

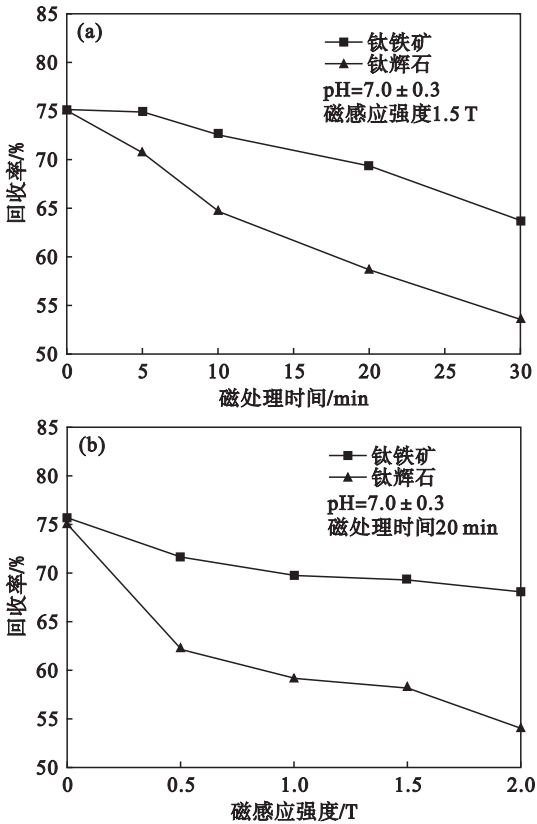


图 4 油酸钠溶液磁处理时间和磁感应强度对矿物浮选的影响

Fig. 4 Effect of magnetic treatment time and magnetic induction strength of sodium oleate solution on mineral flotation

2.2 矿物表面电性分析

在磁处理后油酸钠溶液中钛铁矿和钛辉石表面 Zeta 电位的测试结果如图 5 所示. 随着磁处理时间和磁感应强度的增加, 油酸钠溶液中钛铁矿和钛辉石表面的 Zeta 电位均正移. 在 1.5 T 磁场中磁处理 30 min 后, 钛铁矿由 -34.8 mV 正移至 -29.0 mV, 钛辉石由 -32.8 mV 正移至 -24.0 mV; 在 2.0 T 磁场中磁处理 20 min 后, 钛铁矿由 -34.6 mV 正移至 -29.2 mV, 钛辉石由 -32.1 mV 正移至 -23.8 mV. 这说明磁处理后的油酸钠溶液中, 油酸根离子在二者表面的吸附均受到削减, 且在钛辉石表面的吸附强度降幅高于钛铁矿.

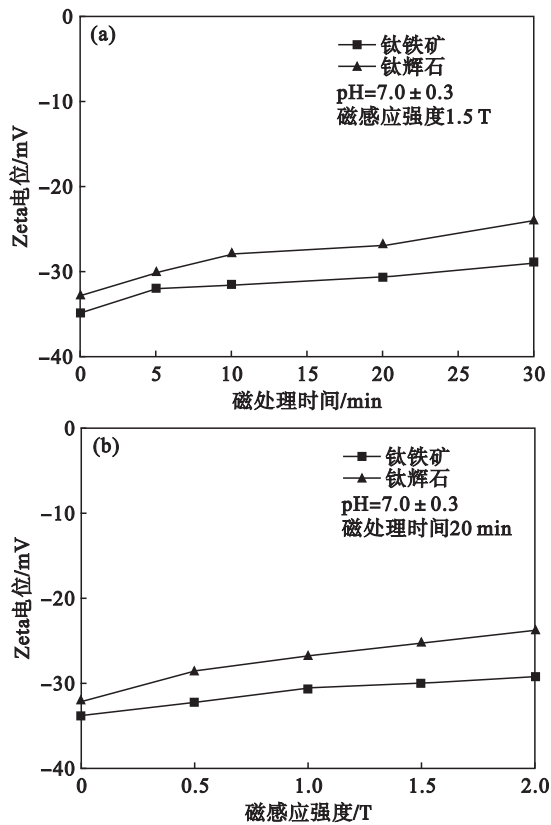


图 5 油酸钠溶液磁处理时间和磁感应强度对矿物 Zeta 电位的影响

Fig. 5 Effect of magnetic treatment time and magnetic induction strength of sodium oleate solution on zeta potential of minerals

2.3 油酸钠溶液电导率变化

由图 6 可知, 随着磁处理时间增加, 油酸钠溶液的电导率逐渐升高, 15 min 后趋于稳定. 而且磁感应强度越高, 电导率增幅越大, 在磁感应强度为 2.0 T 磁场中磁处理 30 min 后, 油酸钠溶液电导率由 7.54 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 增至 8.67 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 增幅约为 15%. 电导率与溶液中离子的种类和数量有关, 磁处理后油酸钠溶液的电导率增加说明磁场促进了

油酸分子的电离, 使油酸钠溶液中的离子成分增多. 油酸钠在钛铁矿表面的吸附形式主要有两种: 油酸分子通过范德华力的物理吸附, 油酸根离子结合 Fe^{3+} 沉淀于矿物表面的化学吸附. 由于钛铁矿表面的 Fe 活性位点的数量高于钛辉石, 因此油酸根离子的化学吸附对钛铁矿具有更高的选择性. 由此可知, 磁处理改变了油酸钠溶液成分组成, 使其离子成分增多, 促进其在钛铁矿表面的化学吸附, 从而增加其选择性, 使钛铁矿和钛辉石的可浮性差异增大.

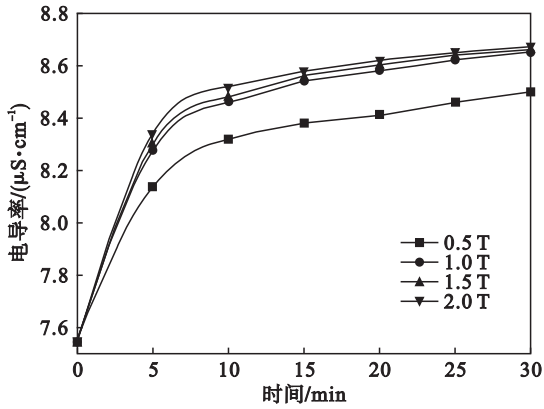


图 6 不同磁感应强度下磁处理时间对油酸钠溶液电导率的影响

Fig. 6 Effect of magnetic treatment time on conductivity of sodium oleate solution under different magnetic induction intensity

2.4 油酸钠溶液表面张力变化

磁场对油酸钠溶液表面张力的影响如图 7 所示, 随着磁感应强度增加, 油酸钠溶液的表面张力先增加后趋于平稳, 磁感应强度为 0.5 T 时, 其表面张力到达极大值 42.53 mN/m. 整体来说, 磁处理后油酸钠溶液的表面张力升高, 说明油酸钠溶液中的表面活性组分向其他组分转化, 研究表明^[12], 油酸钠溶液中离子分子二聚物浓度最大时, 表面张力最低. 因此, 磁处理后油酸钠溶液中离子分子二聚物占比减少, 二聚物分解, 油酸分子解离, 这与电导率测试结果一致. 油酸钠溶液中表面活性组分的减少, 使得在矿物表面形成的疏水层减弱, 因此矿物上浮率减少, 这也印证了油酸钠溶液磁处理后, 其对钛铁矿和钛辉石的捕收性均降低.

2.5 油酸钠溶液光谱性质变化

磁场对油酸钠溶液红外光谱的影响如图 8 所示, 油酸钠的特征吸收峰中, 1 407.8 cm^{-1} 和 1 465.7 cm^{-1} 是 $-\text{COO}-$ 的特征吸收峰, 2 854.2 cm^{-1} 和 2 927.5 cm^{-1} 归属于 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 中 C—H 键的对称振动. 相较于水, 油酸钠溶液在

1 238.1 cm^{-1} 处存在吸收峰,该峰是羧基与水分子之间形成氢键而形成的,磁处理后该吸收峰强度降低,说明磁处理减弱了该氢键的形成. 1 407.8 cm^{-1} 和 1 465.7 cm^{-1} 处—COO—基团的吸收峰在磁处理前后未发生变化. 位于 2 854.2 cm^{-1} 和 2 927.5 cm^{-1} 处的—CH₂—和—CH₃中 C—H 键的对称振动吸收峰在磁处理后均向波数增大的方向位移. 这可能是因为,磁处理后部分油酸根离子分子二聚物分解,C—H 键所处的化学环境发生改变,这些变化说明磁处理能够改变油酸在溶液中存在状态甚至改变油酸分子的结构.

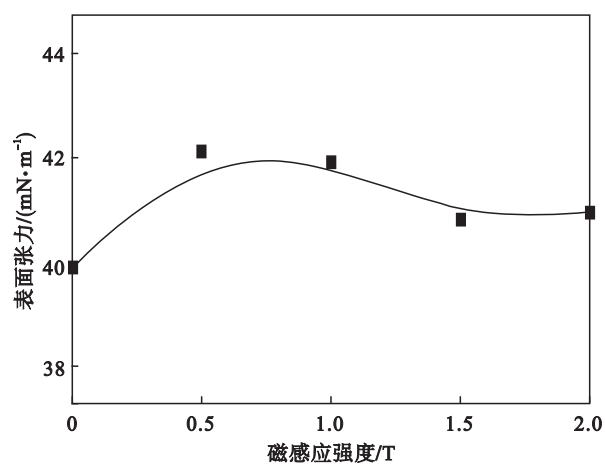


图 7 磁感应强度对油酸钠溶液表面张力的影响
Fig. 7 Effect of magnetic induction intensity on the surface tension of sodium oleate solution

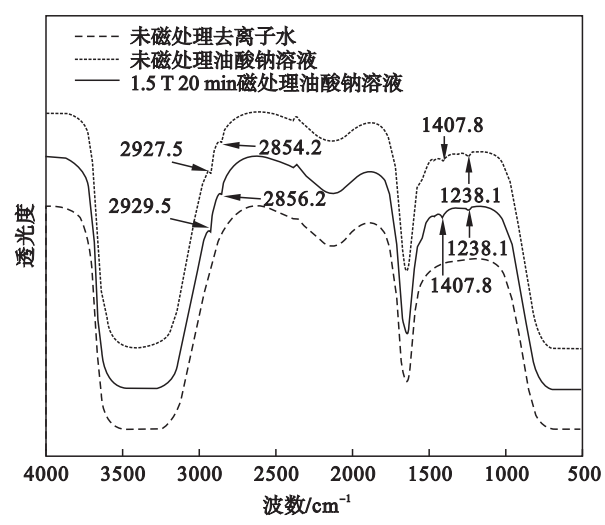


图 8 磁处理对油酸钠溶液红外光谱的影响
Fig. 8 Effect of magnetic treatment on infrared spectrum of sodium oleate solution

磁处理前后的油酸钠溶液拉曼光谱的变化如图 9 所示. 拉曼光谱中未出现与油酸钠分子结构相关的峰,是因为试验中油酸钠溶液浓度太低,其

拉曼散射活性不足. 但对比于纯水的拉曼散射峰,油酸钠溶液中位于 3 000 ~ 3 600 cm^{-1} 处 O—H 键的伸缩振动谱带的宽度增加;该谱带越宽,氢键作用越强^[13]. 位于 3 400 cm^{-1} 附近的拉曼散射峰源自于部分氢键化的水分子,位于 3 250 cm^{-1} 附近的拉曼散射峰源自于完全氢键化的水分子^[14],二者强度均明显增强,说明溶液中油酸钠分子和水分子形成了氢键. 磁处理后,位于 3 000 ~ 3 600 cm^{-1} 处 O—H 键的伸缩振动谱带变窄,位于 3 400 cm^{-1} 和 3 250 cm^{-1} 的拉曼散射峰强度减弱,甚至弱于未磁处理水的散射峰强度. 这说明磁处理减弱了油酸钠分子和水分子之间的氢键作用,甚至破坏了水分子之间已形成的氢键结构,这与前文电导率测试和红外光谱测量结果一致.

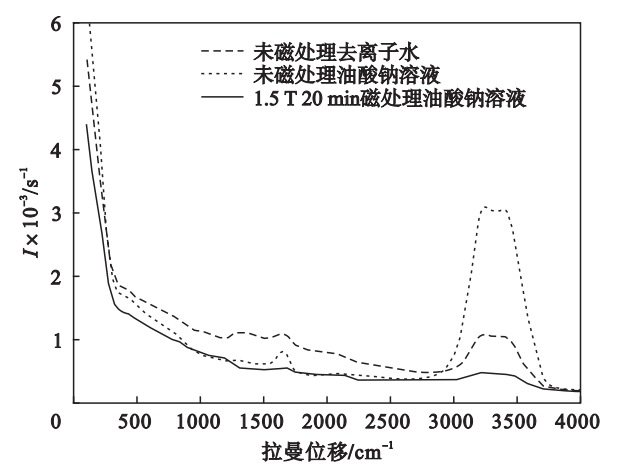


图 9 磁处理对油酸钠溶液拉曼光谱的影响
Fig. 9 Effect of magnetic treatment on Raman spectrum of sodium oleate solution

以上分析说明,磁处理可减弱油酸分子和水分子之间的氢键作用,甚至破坏水分子已形成的氢键网络,破坏离子周围第一水化层,进而释放离子,增加溶液的电导率. 另一方面,磁场能量的输入使离子具有更高的能量,可以在一定程度上增加油酸根离子与矿物碰撞的可能性,有利于油酸根离子突破与 Fe³⁺ 结合的能垒,从而增加油酸钠对钛铁矿的选择性,扩大钛铁矿和钛辉石之间的可浮性差异.

3 结 论

1) 使用磁处理后的油酸钠溶液进行浮选,钛铁矿和钛辉石单矿物浮选回收率均有所降低,二者在磁处理后的油酸钠溶液中均受到“抑制”,但钛辉石的降幅大于钛铁矿,使二者可浮性差异增大.

2) 磁处理后油酸钠溶液中, 钛铁矿和钛辉石的表面 Zeta 电位均升高, 钛辉石增幅较大, 油酸钠在钛铁矿和钛辉石表面的吸附均被削弱, 但对钛辉石的削弱作用更强。

3) 磁处理后, 油酸钠溶液的电导率升高, 溶液中离子成分增多, 油酸钠溶液中离子分子二聚物数量减少, 表面活性成分向其他组分转化, 溶液表面张力升高。红外光谱和拉曼光谱的分析表明, 磁处理使油酸钠溶液中氢键作用减弱, 油酸根离子得以释放。数量增多且得以释放的油酸根离子吸附在钛铁矿表面, 使钛铁矿和钛辉石之间的可浮性差异扩大。

参考文献:

[1] 罗仙平, 邱廷省, 方夕辉, 等. 磁处理技术的理论及其在矿冶中的应用[J]. 江西理工大学学报, 2001, 22(2): 85–89.
(Luo Xian-ping, Qiu Ting-sheng, Fang Xi-hui, et al. Theory of magnetic treatment technology and its application in mining and metallurgy[J]. *Journal of Jiangxi University of Science and Technology*, 2001, 22(2): 85–89.)

[2] Sophie V T I. Magnetic treatment device for liquids: US2652925 A[P]. 1953–09–22.

[3] Hasaani A S, Hadi Z L, Rasheed K A. Experimental study of the interaction of magnetic fields with flowing water[J]. *International Journal of Basic and Applied Science*, 2015, 3(3): 1–8.

[4] Holysz L, Szczes A, Chibowski E. Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2007, 316(2): 996–1002.

[5] Marangoni A G. Steady-state fluorescence polarization spectroscopy as a tool to determine microviscosity and structural order in food systems[J]. *Food Research International*, 1992, 25(1): 67–80.

[6] Silva I B, Queiroz N J C Q, Petri D F S. The effect of magnetic field on ion hydration and sulfate scale formation[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 465: 175–183.

[7] Surendran U, Sandeep O, Joseph E J. The impacts of magnetic treatment of irrigation water on plant, water and soil

characteristics[J]. *Agricultural Water Management*, 2016, 178: 21–29.

[8] 王秋风, 黄开国. 磁化对浮选的影响[J]. 国外金属矿选矿, 1996(8): 10–16.
(Wang Qiu-feng, Huang Kai-guo. Influence of magnetization on flotation[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1996(8): 10–16.)

[9] 边炳鑫, 陈清如, 韦鲁滨. 药剂磁化处理对煤泥浮选效果影响的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(3): 343–346.
(Bian Bing-xin, Chen Qing-ru, Wei Lu-bin. Study on the effect of magnetization treatment on slime flotation[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2004, 33(3): 343–346.)

[10] 邱廷省, 付丽珠. 萤石磁处理浮选工艺研究[J]. 江西理工大学学报, 1997, 18(4): 255–258.
(Qiu Ting-sheng, Fu Li-zhu. Study on flotation process of fluorite by magnetic treatment[J]. *Journal of Jiangxi University of Technology*, 1997, 18(4): 255–258.)

[11] 王真, 何廷树, 王宇斌, 等. 磁化水改善钼粗选作业回收率试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2018, 38(9): 72–74.
(Wang Zhen, He Ting-shu, Wang Yu-bin, et al. Experimental study on improving recovery of molybdenum roughing operation with magnetized water[J]. *Mining Research and Development*, 2018, 38(9): 72–74.)

[12] 王学文, 刘润哲, 张晖, 等. 油酸钠溶液表面张力和溶液组成的关系研究[J]. 化工矿物与加工, 2017(5): 19–20, 59.
(Wang Xue-wen, Liu Run-zhe, Zhang Hui, et al. Study on the relationship between surface tension and solution composition of sodium oleate solution[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2017(5): 19–20, 59.)

[13] 欧阳顺利, 李正强, 吴楠楠, 等. 变温过程中二甲基亚砷与水之间氢键行为的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(9): 2425–2428.
(Ouyang Shun-li, Li Zheng-qiang, Wu Nan-nan, et al. Raman spectroscopic study on the hydrogen bond between dimethyl sulfoxide and water in the process of temperature change[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(9): 2425–2428.)

[14] Crupi V, Longo F, Majolino D, et al. T dependence of vibrational dynamics of water in ion-exchanged zeolites A: a detailed Fourier transform infrared attenuated total reflection study[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(15): 154702.