



油酸钠及超声预处理对钒钛磁铁矿磨矿的影响研究

周钰沅¹, 钱功明^{1,2}, 叶青^{1,2}, 令新科¹, 谢俊¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081; 2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。以攀西钒钛磁铁矿为对象, 研究了油酸钠和超声预处理对其磨矿的影响。对磨矿产品的粒度、Zeta 电位、矿石形貌、分散情况、表面元素及表面吸附特性等进行测定分析以探究油酸钠和超声预处理对钒钛磁铁矿磨矿的影响规律及作用机理。结果表明: 磨矿过程中按 1 000 g/t 添加油酸钠时, 可使磨矿产品中-0.074 mm 粒级产率提高 3.37%; 经超声预处理后加油酸钠进行磨矿, 可使磨矿产品中-0.074 mm 粒级产率提高 4.19%。在磨矿过程中, 油酸钠能在钒钛磁铁矿表面产生化学吸附, 降低矿物表面硬度。超声预处理能清洁矿物表面, 暴露更多的吸附位点, 且能将矿物表面的 Fe^{2+} 部分氧化成 Fe^{3+} , 有利于油酸钠与矿物的相互作用。由此可见, 添加油酸钠和超声预处理能有效提高钒钛磁铁矿的磨矿效率。

关键词: 矿物加工工程; 钒钛磁铁矿; 油酸钠; 超声预处理; 磨矿效率; 吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.016

中图分类号: TD951;TF041 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 06-0102-06

引用格式: 周钰沅, 钱功明, 叶青, 等. 油酸钠及超声预处理对钒钛磁铁矿磨矿的影响研究[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 102-107.

ZHOU Yufeng, QIAN Gongming, YE Qing, et al. Effects of sodium oleate and ultrasonic pre-treatment on the grinding of vanadium-titanomagnetite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 102-107.

截止 2015 年, 攀西钒钛磁铁矿已探明处理 146 亿 t, 伴生钒、钛分别占全国钒、钛储量的 40%、90%^[1]。由于该矿共伴生有多种有益组分, 故极具综合利用价值。如何更高效地实现该矿目的组分的单体解离具有较高的研究价值。

助磨剂是一种通过改变磨矿环境或物料表面的物化性能来提高磨矿效率的化学添加剂(气态、液态或固态)。改变磨矿环境一般是改变矿浆流变性, 有国内研究学者发现用乙酸铵和 NM-3 对氧化铁矿石进行磨矿时, 各粒级磨矿速度均高于不加助磨剂, 说明助磨剂改善了矿浆流变性^[2]。在钒尾渣的磨矿实验中, 加入 1.8% 的焦磷酸钠可使矿浆粘度降低 59.82%^[3]。改变物料表面

物化性能一般是降低矿物表面硬度, 如在鲕状赤铁矿磨矿过程中添加 Z-164D 助磨剂, 可对矿物表面进行侵蚀, 产生裂纹^[4]。在物料研磨过程中, 使用适合的助磨剂往往能在不改变现有工艺流程的基础上, 提高磨矿效率, 是比较经济的手段, 如在赤铁矿磨矿过程中添加 0.3% 的六偏磷酸钠能使产品中 -0.074 mm 粒级的含量提高了 6.38%^[5]。在铜镍硫化矿的磨矿过程中使用 400 g/t 水玻璃可使 -0.074 mm 粒级产率提高 1.5%, 能耗降低 13.09%^[6]。

超声波具有方向性好、穿透力强、能量集中的特点, 合理利用其高能量密度和高频应力可达到破碎效果。有研究发现超声波对磨矿后+0.074 mm

收稿日期: 2022-02-07

作者简介: 周钰沅 (1997-), 男, 硕士研究生, 主要工作方向为矿物加工。

通信作者: 钱功明 (1977-), 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 主要工作方向为矿物加工。

粒级的矿物具有解离效果^[7]。除此之外，超声波在液相中会发生空化作用，能使产生的微气泡瞬间闭合并释放巨大能量，在局部形成高温高压，改变物体的表面状态^[8]，或有助于磨矿过程。本文研究了油酸钠和超声预处理对其磨矿效果的影响并探究机理，对钒钛磁铁矿高效解离提供新思路。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为攀西钒钛磁铁矿，根据图1中XRD分析，该矿主要含铁矿物为磁铁矿和钛铁矿，脉石矿物为透辉石和斜长石。原矿主要化学组成见表1。试样经过颚式破碎机和辊式破碎筛分机破碎至0.16~2 mm备用。

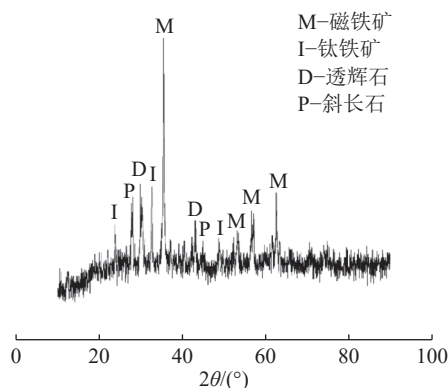


图1 钒钛磁铁矿的XRD
Fig.1 XRD of VTM

表1 钒钛磁铁矿的主要化学成分/%
Table 1 Main chemical composition of the VTM

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	V ₂ O ₅	TFe	TiO ₂
25.59	9.94	7.95	6.72	0.35	30.53	11.52

1.2 实验设备和试剂

实验所用到的主要设备有：PE-60 mm×100 mm型颚式破碎机；HLXPS-Φ250 mm×150 mm型辊式破碎筛分机；HLXMQ-Φ240 mm×90 mm型锥形球磨机，介质填充率35%，转速96 r/min；KQ3200E型超声波清洗器，频率40 kHz，额定功率150 W。

实验所用试剂为油酸钠，化学纯。

1.3 实验方法

每次取样200 g，在磨矿浓度为70%的条件下按不同比例添加油酸钠，进行磨矿，对磨矿产品的粒度、Zeta电位、微观形貌、分散情况及红外光谱（FTIR）进行分析。取样200 g，进行不同条件的超声预处理，再在磨矿浓度为70%的条件下

直接磨矿或添加油酸钠进行磨矿。对超声处理前后样品的微观形貌（SEM）及表面微区（XPS）、磨矿产品的粒度、Zeta电位、FTIR和微观形貌进行分析。

1.4 表征

原矿样品的物相组成使用X射线衍射分析仪（SmartLab SE）检测；磨矿后试样的Zeta电位由微电泳仪（JS94J）进行测定；磨矿后试样的FTIR使用红外光谱仪（IN10）分析；磨矿后试样的分散情况通过在线颗粒成像分析仪（EasyViewer 100 System）观察；超声处理前后试样的微观形貌通过场发射扫描电子显微镜（Nova100 NanoSEM）进行观测；超声处理前后试样的XPS光谱由X射线光电子能谱仪（AXIS SUPRA+）完成。

2 结果与讨论

2.1 油酸钠用量对磨矿产品的影响

添加不同用量的油酸钠进行磨矿，磨矿产品中-0.074 mm粒级产率的变化见图2。由图2可知，随着油酸钠用量提高，-0.074 mm粒级的产率先明显增加后略有降低，在1 000 g/t磨矿效果达到较佳，与未添加药剂相比，提高了3.37%。

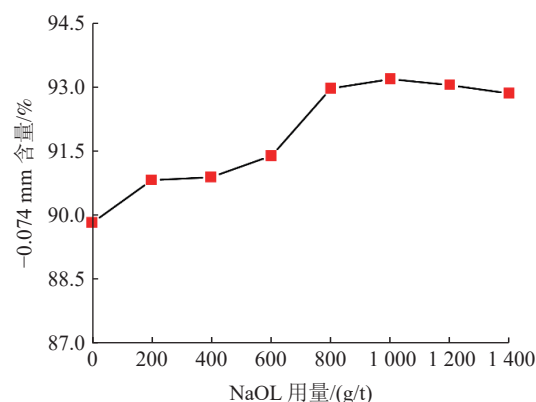
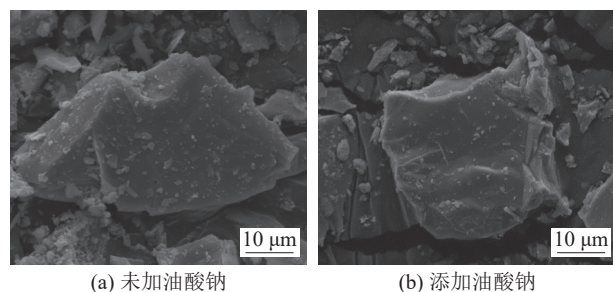


图2 添加不同用量油酸钠时-0.074 mm粒级的产率
Fig.2 Yield of -0.074 mm grain with different dosage of sodium oleate

对磨矿后的产品的进行SEM分析，发现未添加油酸钠磨矿的矿物颗粒（图3（a））表面较为平整，添加油酸钠磨矿的颗粒（图3（b））变得凹凸不平。在磨矿过程中，一方面油酸钠会吸附在矿物表面使表面硬度降低，提高磨矿效率^[9-10]；另一方面，由于油酸钠含疏水碳链，其吸附会导致矿物颗粒团聚^[10-12]，在用量少于1 000 g/t时，少量的颗粒团聚有助于颗粒与磨矿介质之间的碰撞，提

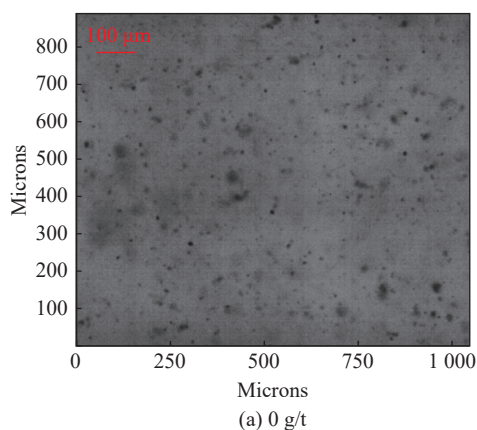
高磨矿效率。但用量大于 1 000 g/t 后，团聚程度增加（图 4），会恶化矿浆流动性，助磨效果减弱。



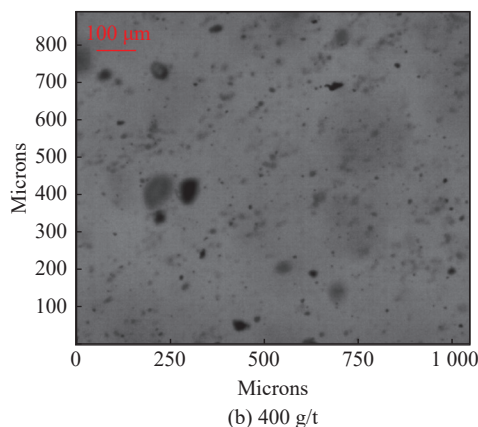
(a) 未加油酸钠

(b) 添加油酸钠

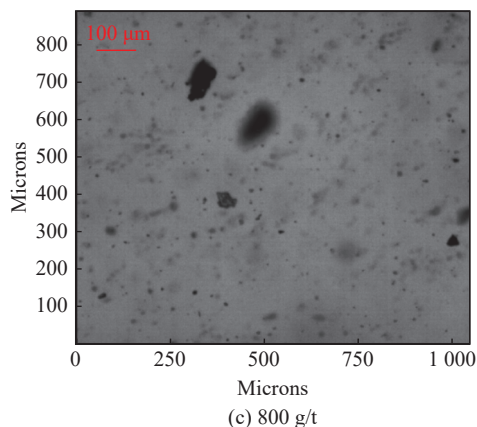
图 3 磨矿产品的 SEM
Fig.3 SEM of grinding product



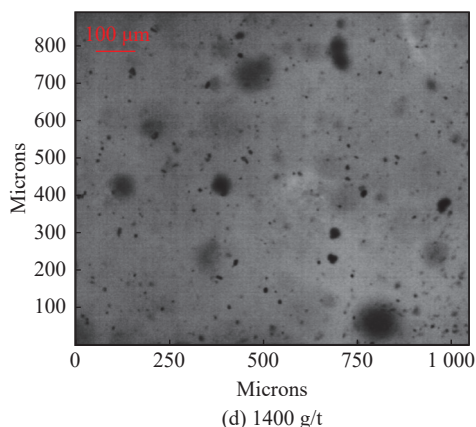
(a) 0 g/t



(b) 400 g/t



(c) 800 g/t



(d) 1400 g/t

图 4 不同油酸钠用量磨矿后的 PVM

Fig.4 PVM after grinding with different sodium oleate dosage

2.2 超声预处理对磨矿产品的影响

对矿样进行超声预处理后，在相同磨矿条件下不加油酸钠磨矿，产品中-0.074 mm 粒级的产率见图 5，产率随超声处理时间增加而增大，但在 10 min 之后增加不明显，处理时间 20 min 达到较大 91.25%，比直接磨矿提高 1.43%。而在油酸钠用量 1 000 g/t 的条件下磨矿，产品中-0.074 mm 粒级的产率先随超声处理时间增加而增大，但超过 10 min 后小幅减小，处理时间 10 min 达到较大 94.01%，比直接磨矿提高 4.19%。

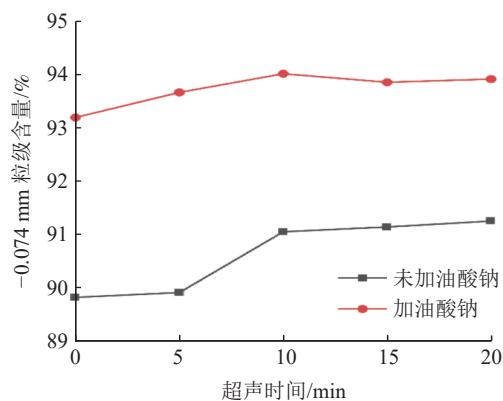


图 5 不同超声时间下-0.074 mm 粒级的产率

Fig.5 Yield of -0.074 mm grain at different ultrasonic time

由于矿石内部存在裂纹和微裂纹，在超声作用下产生的空穴气泡能透入微裂纹中并对矿石发出冲击，扩展裂纹，对矿石产生空穴化破碎作用^[13]，这有助于提高磨矿效率。为了更好地了解超声对矿物的影响，对超声处理前后的矿物分别进行 SEM 分析，观察其微观形貌（图 6）。由图 6 可看出，经过超声处理后，因空化作用，矿物表面受到气泡破裂带来的冲击和剥离，粘附在上面的矿泥减

少许多，新鲜表面被暴露出来，吸附点位增多，在有油酸钠的情况下，有助于其吸附。

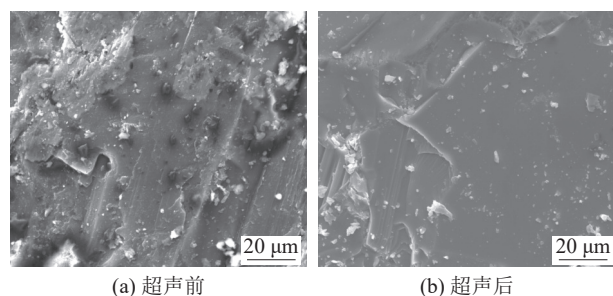
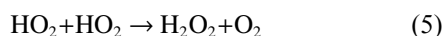
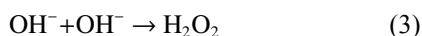


图6 超声处理前后的 SEM
Fig.6 SEM of VTM before and after ultrasonic

另一方面，水在超声处理下的解离过程如下^[14]：



对超声 10 min 处理前后的样品进行了 XPS 分析，运用 Avantage 软件对 Fe2p 峰进行分峰拟合得到 Fe²⁺和 Fe³⁺的结合能与相对含量，结果见图7和表2。结果显示经过超声处理后钒钛磁铁矿样品表面 Fe³⁺的相对含量从 35.99% 提升到 65.30%。因此，可以认为经过超声处理后，H₂O₂ 将部分 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺。超声处理前后的矿样在相同油酸钠添加量的条件下磨矿，经超声处理后的磨矿产品的 Zeta 电位更大（表3），说明经过超声处理后，矿物表面的活性点位吸附了更多的油酸根离子。因为相对于 Fe²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺，油酸根更容易与 Fe³⁺发生反应^[15]。

通过 FTIR 分析超声处理前后油酸钠在钒钛磁铁矿表面的吸附机理。图8为油酸钠、钒钛磁铁矿、未超声处理加油酸钠磨矿后的钒钛磁铁矿以及超声处理再加油酸钠磨矿后的钒钛磁铁矿的 FTIR 光谱。所有样品在 1 625.8 和 3 440.5 cm⁻¹ 附近左右的吸收峰都来自于吸附水的弯曲振动。在油酸钠的 FTIR 光谱中，2 923.7 和 2 852.3 cm⁻¹ 处的吸收峰是油酸钠中 -CH₂-和 -CH₃ 中 C-H 键的对称振动吸收峰，1 562.1，1 452.2 和 1 423.3 cm⁻¹ 处的吸收峰是 R-COOH 中 -COO-基团的特征吸收峰。

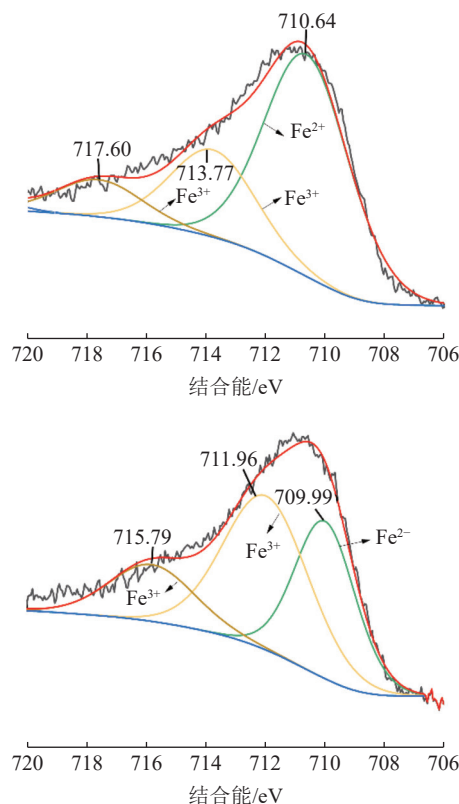


图7 超声处理前后钒钛磁铁矿表面 Fe²⁺和 Fe³⁺的 XPS
Fig.7 XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ on the surface of VTM before and after ultrasonic treatment

与未处理钒钛磁铁矿的光谱相比，添加油酸钠磨矿后的矿样在 2 925.8，2 854.2 和 1 577.6 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰，波数分别移动了约 2.1，1.9 和 15.5 cm⁻¹，说明添加油酸钠后，油酸钠在钒钛磁铁矿表面发生了化学吸附，这些吸收峰对应着油酸铁。而当矿样经过超声处理后再加油酸钠磨矿，光谱中在 1 454.1 cm⁻¹ 处出现 -COOC- 对称拉伸振动导致的吸收峰，且对比未超声处理加油酸钠磨矿的矿样光谱，其 2 916.0，2 850.4 和 1 573.7 cm⁻¹ 处的吸收峰更加明显，说明更多吸附点位的暴露和矿样表面部分 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺，加深了矿物对油酸钠的吸附。

当矿物经过 10 min 超声处理，对磨矿后的产品进行 SEM 分析，结果见图9。与图3对比分析发现，无论是否添加油酸钠，超声处理后的磨矿产品表面均比未超声处理缺陷更多，更不平整。在添加 1 000 g/t 油酸钠的情况下，超声处理有助于其吸附来降低矿物表面硬度，提高磨矿效率。但超声时间过长可能溶解掉 Fe³⁺，降低油酸钠的吸附，降低磨矿效率。

表 2 钒钛磁铁矿的 XPS 分析：通过分峰拟合得到的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的结合能与相对含量

Table 2 XPS analysis of VTM: binding energy and relative contents of Fe^{2+} and Fe^{3+} obtained by XPS peak fitting and separation

样品	结合能/eV			相对含量/%	
	Fe^{2+}	Fe^{3+}		Fe^{2+}	Fe^{3+}
超声处理前	710.64	713.77	717.60	64.07	35.99
超声处理后	709.99	711.96	715.79	34.70	65.30

表 3 超声处理前后磨矿产品的 Zeta 电位

Table 3 Zeta potential of grinding product before and after ultrasonic treatment

样品	Zeta 电位/mV
未处理	-19.754
未超声处理+1 000 g/t 油酸钠	-32.038
超声处理 10 min+1 000 g/t 油酸钠	-33.618

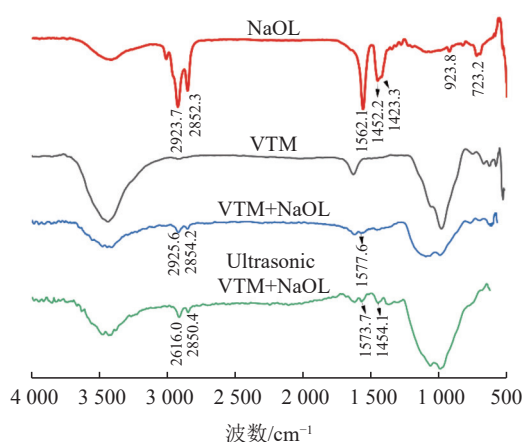


图 8 超声处理前后油酸钠在钒钛磁铁矿表面吸附的 FTIR

Fig.8 FTIR spectra of sodium oleate absorbed on VTM surface before and after ultrasonic

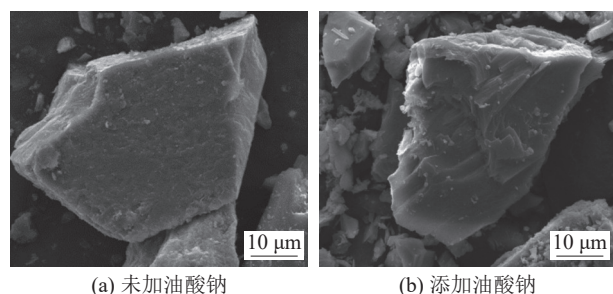


图 9 超声处理后磨矿产品的 SEM

Fig.9 SEM of grinding product after ultrasonic

3 结 论

(1) 油酸钠的在钒钛磁铁矿的磨矿过程中可产生化学吸附，主要通过降低矿物表面硬度来提

高其磨矿效率。油酸钠添加量 1 000 g/t 时，在相同磨矿条件下，磨矿产品中-0.074 mm 粒级的产率可提高 3.37%。

(2) 超声预处理有助于扩展矿石微裂纹来提高磨矿效率且超声预处理后，钒钛磁铁矿表面状态发生变动。一方面空化作用带来的冲击清洗了矿物表面矿泥，暴露更多的吸附点位；另一方面 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，提高了 Fe^{3+} 的相对含量，在有油酸钠时能使油酸钠的化学吸附程度加深，进一步提高了钒钛磁铁矿的磨矿效率。超声预处理后直接磨矿和添加 1 000 g/t 油酸钠磨矿，在相同磨矿条件下，磨矿产品中-0.074 mm 粒级的产率最高可分别提高 1.43% 和 4.19%。

参考文献：

- [1] 肖仪武. 钒钛磁铁矿矿石基因特性及其对选铁的影响[J]. 矿产综合利用, 2021(5):198-201.
- XIAO Y W. Ore genetic characteristics of vanadium-titanium magnetite and its influence for mineral processing[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):198-201.
- [2] 李三华, 周崇文, 张甲宝. 复配助磨剂在长石湿法磨矿中的应用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(6):129-131.
- LI S H, ZHOU C W, ZHANG J B. Study on the application of composite grinding aids in feldspar wet grinding[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):129-131.
- [3] 卢敏, 陈铁军, 张一敏, 等. 助磨剂对石煤提钒尾渣超细磨磨的影响[J]. 中国粉体技术, 2017, 23(2):65-69.
- LU M, CHEN T J, ZHANG Y M, et al. Influence of grinding aids on ultrafine grinding of stone coal vanadium tailings[J]. *China Powder Science and Technology*, 2017, 23(2):65-69.
- [4] 李国峰, 王泽红, 徐昌, 等. 助磨剂提高鲕状赤铁矿磨矿效率实验研究[J]. 中国矿业, 2014, 23(3):110-113.
- LI G F, WANG Z H, XU C, et al. Study on improving grinding efficiency of oolitic hematite using grinding aids[J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(3):110-113.
- [5] Liang B, Zhao L B, Han M M, et al. The influences and the mechanism of action of sodium hexametaphosphate during micro fine particle of lean hematite ore of grinding operation[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 548(641-642):469-473.
- [6] 刘绪光. 助磨剂对铜镍硫化矿石的助磨作用及其影响[J]. 矿产综合利用, 2009(3):20-23.
- LIU X G. The role of grinding-aids agent in grinding process of villamaninite ores and its influence[J]. *Multipurpose of Mineral*

Resources, 2009(3):20-23.

[7] 史帅星, 江宇, 曹亮, 等. 超声作用对+38 μm 萤石矿的再粉碎、解离度和成分构成的影响研究[J]. 有色金属 (选矿部分), 2010(2):31-34.

SHI S X, JIANG Y, CAO L, et al. The study of the influence of ultrasonic irradiation on +38 μm fluorite ore with re-crushing, liberation and components[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2010(2):31-34.

[8] 程翔宇, 钱功明, 蔡先炎, 等. 复杂难选铁矿石预处理方法的研究进展[J]. 金属矿山, 2020(12):1-11.

CHENG X Y, QIAN G M, CAI X Y, et al. The research progress of pretreatment technology for complex refractory iron ore[J]. Metal Mine, 2020(12):1-11.

[9] 邓善芝, 王泽红, 程仁举, 等. 助磨剂作用机理的研究及发展趋势[J]. 有色矿冶, 2012, 22(10): 2902-2907.

DENG S Z, WANG Z H, CHENG R J, et al. The research and development trend of the mechanism of grinding aids[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2010, 26 (4): 25-27.

[10] 张泾生, 阙焯兰. 矿用药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 859-883.

ZHANG J S, QUE X L. Mining agents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010, 26(4): 25-27.

[11] 欧阳超, 卢毅屏, 冯其明, 等. 油酸钠作用下磁铁矿与硫化矿物间异相聚团研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(2):34-37+42.

OUYANG C, LU Y P, FENG Q M, et al. Sodium oleate induced heterogeneous agglomeration of magnetite and sulfide minerals[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(2):34-37+42.

[12] 朱阳戈. 微细粒钛铁矿浮选理论与技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

ZHU Y G. Research on theory and technology of micro-fine ilmenite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[13] 云溪. 应用超声波破碎矿山岩石的可能性的介绍[J]. 探矿工程, 1957(2):20-25.

YUN X. Introduction to the possibility of using ultrasonic to break mine rock[J]. Drilling Engineering, 1957(2):20-25.

[14] Binoy K, Saikia, Arju M, et al. Ultrasonic assisted cleaning of high sulphur Indian coals in water and mixed alkali[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 123:107-113.

[15] 张国范, 鄢代翠, 朱阳戈, 等. pH对油酸钠在钛铁矿与钛辉石表面吸附的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(10):2898-2904.

ZHANG G F, YAN D C, ZHU Y G, et al. Influence of pH on adsorption of sodium oleate on surface of ilmenite and titanite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(10):2898-2904.

Effects of Sodium Oleate and Ultrasonic Pre-treatment on the Grinding of Vanadium-titanomagnetite

ZHOU Yufeng¹, QIAN Gongming^{1,2}, YE Qing^{1,2}, LING Xinke¹, XIE Jun¹

(1.College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2.Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. With vanadium-titanomagnetite (VTM) from Panxi as the investigation object, the effects of sodium oleate and ultrasonic pre-treatment on grinding and separation were studied. The particle size, Zeta potential, morphology, dispersion, surface elements and adsorption characteristics of grinding products were measured and analyzed to explore the influence and mechanism of ultrasonic and sodium oleate on grinding process of VTM. The results showed that the yield with size of -0.074 mm of grinding products increased by 3.37% when sodium oleate was added 1 000 g/t. The yield with size of -0.074 mm of grinding products increased by 4.19% after ultrasonic pretreatment and grinding with sodium oleate. In the grinding progress, sodium oleate is chemically adsorbed on the surface of VTM to reduce the mineral surface hardness. Ultrasonic pre-treatment can clean the mineral surface and expose more adsorption sites. Moreover, part of Fe^{2+} on the mineral surface can be oxidized to Fe^{3+} , which is conducive to the adsorption of sodium oleate. It is demonstrated that sodium oleate addition and ultrasonic pre-treatment can effectively improve the grinding efficiency of VTM.

Keywords: Mineral processing engineering; Vanadium-titanomagnetite; Sodium oleate; Ultrasonic pre-treatment; Grinding efficiency; Adsorption