



# 助磨剂对石煤提钒尾渣超细粉磨的影响

卢 敏<sup>a</sup>, 陈铁军<sup>a,b</sup>, 张一敏<sup>a,b</sup>, 胡佩伟<sup>a,b</sup>, 向跟华<sup>a</sup>

(武汉科技大学 a. 资源与环境工程学院; b. 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** 采用搅拌磨对钒尾渣进行超细粉磨, 考察 4 种助磨剂的助磨效果, 确定最合适的助磨剂为焦磷酸钠, 对焦磷酸钠助磨产品的粒径分布、表面电位、表面吸附特性以及颗粒形貌等进行测定分析。结果表明, 搅拌磨制备钒尾渣微粉的最佳参数为: 添加焦磷酸钠质量分数为 1.8%, 矿浆质量浓度为 1 g/mL, 粉磨 30 min, 所得产品  $D_{50}=7.85\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=19.78\ \mu\text{m}$ , 相比未添加焦磷酸钠的磨矿产品  $D_{50}$ 、 $D_{90}$  分别减小了 2.97、8.47  $\mu\text{m}$ , 粉磨时间缩短至少 10 min。焦磷酸钠通过在钒尾渣颗粒表面的吸附, 增大颗粒的表面电位, 减少微细颗粒在表面的粘附, 降低矿浆黏度, 从而提高钒尾渣的粉磨效率。

**关键词** 钒尾渣; 助磨剂; 磨矿效率

**中图分类号** TD98

**文献标志码** A

**文章编号** 1008-5548 (2017) 02-0065-05

## Influence of grinding aids on ultrafine grinding of stone coal vanadium tailings

LU Min<sup>a</sup>, CHEN Tiejun<sup>a,b</sup>, ZHANG Yimin<sup>a,b</sup>,  
HU Peiwei<sup>a,b</sup>, XIANG Genhua<sup>a</sup>

(a. College of Resource and Environment Engineering;

b. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and

Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan

University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Vanadium tailing ultra-grinding experimental research was carried out in an agitating mill. Sodium pyrophosphate was found to be the most effective aid in four kinds of grinding aids. The results show that the best parameters of ultra-grinding of vanadium tailing in agitating mill which determine through particle size distribution, surface potential and surface adsorption properties and morphology are as follows: the sodium pyrophosphate mass ratio of 1.8%, pulp mass concentration of 1 g/mL and grinding 30 min. The product obtained  $D_{50}=7.85\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=19.78\ \mu\text{m}$  which reduce 2.97, 8.47  $\mu\text{m}$  respectively

compared with the blank and grinding time shorten at least 10 min in addition. The surface potential is increased, the adhesion of fine particles on the surface and the viscosity of pulp is reduced with the sodium pyrophosphate adsorbing on the surface of vanadium tailing particle, which improve the fine grinding of vanadium tailing efficiency in the end.

**Keywords:** vanadium tailing; grinding aid; grinding efficiency

无机粉体填料应用于橡塑、造纸、涂料等领域, 可降低企业生产成本。一般来说, 在分散均匀的情况下, 无机粉体填料粒度越小, 填充制品的力学性能越好<sup>[1-3]</sup>。在无机粉体超细粉磨过程中, 颗粒粒径在不断减小的同时, 其相互作用力增大, 易发生团聚, 出现“逆粉碎”现象, 使磨矿效率降低<sup>[4-5]</sup>。粉磨过程中加入助磨剂可改变颗粒表面的物理化学性质, 提高粉碎效率, 获得更细的粉体<sup>[6-8]</sup>。

郝保红<sup>[9]</sup>在研究石英超细粉磨过程中发现, 由于 Si—O 的断裂形成不饱和价键造成团聚现象, 而添加助磨剂能有效抑制团聚, 提高粉磨效率。谢志鹏等<sup>[10]</sup>选用了 7 种助磨剂对湖北某磁铁矿助磨效果进行研究, 结果表明, 适量的焦磷酸钠等能较大幅度地提高球磨产品中 45~75  $\mu\text{m}$  粒级的含量。王泽红等<sup>[11]</sup>研究了助磨剂六偏磷酸钠提高鄂西鲕状赤铁矿的磨矿效率的机理。钒尾渣是石煤提钒浸出作业后剩余的尾渣<sup>[12]</sup>, 具有良好的潜在活性, 可粉磨成微粉用作橡塑填料, 但超细粉磨中存的问题使钒尾渣微粉的生产和应用受到限制, 因此考虑在粉磨过程中添加助磨剂, 以提高磨矿效率。

本文中采用搅拌磨进行钒尾渣微粉的制备, 考察不同助磨剂对粉磨产品的影响, 确定适宜的助磨剂和最佳工艺参数, 并结合颗粒表面电位、红外光谱、微观形貌等表征方法, 分析助磨机理。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验原料

试验原料为湖北某地石煤提钒酸浸渣, 将钒尾渣用水洗至中性, 制得试验矿样。对矿样进行化学组分、X 射线衍射 (XRD) 分析及粒度组成测定, 结果分别见

收稿日期 2016-04-21, 修回日期 2016-10-11。

第一作者简介 卢敏 (1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为尾矿综合利用。E-mail 734155744@qq.com。

通信作者简介 陈铁军 (1973—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为烧结球团及直接还原理论与工艺。E-mail ctj\_56@163.com。

表 1、图 1 和表 2。

表 1 钒尾渣的化学组分

Tab. 1 Chemical composition of vanadium tailing

| 组分         | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO             | K <sub>2</sub> O |
|------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|
| 质量<br>分数/% | 53.98            | 2.47                           | 7.60             | 2.71                           | 1.15            | 0.61             |
| 组分         | MgO              | Na <sub>2</sub> O              | TiO <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | SO <sub>3</sub> | 烧失物              |
| 质量<br>分数/% | 0.17             | 0.27                           | 0.35             | 0.17                           | 16.51           | 13.61            |

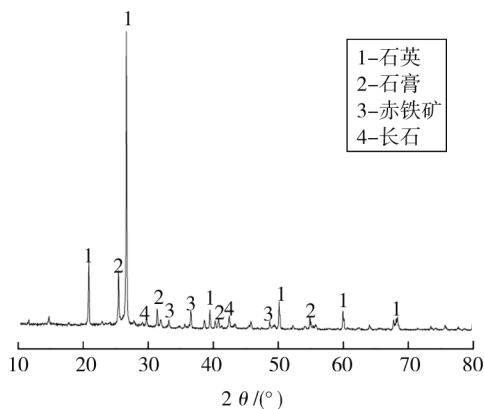


图 1 钒尾渣的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of vanadium tailing

表 2 钒尾渣粒度组成

Tab. 2 Particle size composition analysis of vanadium tailing

| 粒径/ $\mu\text{m}$ | >150 | 150~>74 | 74~>45 | 45~>38 | 38~>30 | $\leq 30$ |
|-------------------|------|---------|--------|--------|--------|-----------|
| 质量<br>分数/%        | 5.62 | 13.54   | 19.31  | 10.94  | 11.88  | 38.71     |

由表 1 可知,该钒尾渣主要化学组分为 SiO<sub>2</sub>、CaO。由图 1 可知,钒尾渣矿物组成主要为石英、石膏、赤铁矿和长石。由表 2 可知,钒尾渣颗粒粒度较细,小于 74  $\mu\text{m}$  的颗粒占总质量的 80.86%。

## 1.2 药剂与设备

试验所用 4 种助磨剂为焦磷酸钠、六偏磷酸钠、硅酸钠、三乙醇胺,均为分析纯。

试验所用设备为 BJM-2 型搅拌磨矿机,搅拌器转速为 200 r/min,研磨介质为粒径 3 mm 氧化锆球。

## 1.3 试验方法

每次称取 200 g 矿样置于搅拌磨机中,加入 1 kg 氧化锆球,考察助磨剂的质量分数、搅拌时间对磨矿产品粒度的影响。采用激光粒度分析仪进行产品粒度测定,以  $D_{50}$  和  $D_{90}$  的大小作为对比分析依据,其中要求  $D_{90} \approx 20 \mu\text{m}$ 。

对所得磨矿产品进行表面电位、矿浆黏度、扫描电镜 (SEM) 以及红外光谱 (FTIR) 检测,探究焦磷酸钠对钒尾渣的助磨机理。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同助磨剂对钒尾渣超细粉磨粒度的影响

在矿浆质量浓度  $\rho$  为 1 g/mL,粉磨时间为 1 h 的条件下,分别添加质量分数  $w$  为 1.0% 的焦磷酸钠、六偏磷酸钠、硅酸钠、三乙醇胺以及未添加助磨剂的试验对钒尾渣进行超细粉磨,考察不同助磨剂对磨矿产品粒度分布的影响,结果见图 2。

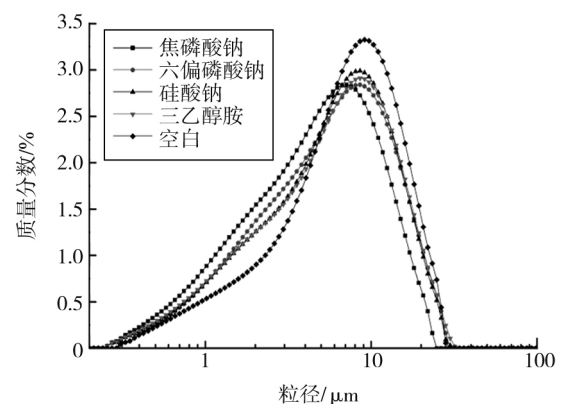


图 2 不同助磨剂对钒尾渣超细粉磨粒度的影响

Fig. 2 Influence of grinding aid on particle size distribution of grinding product

由图可知,所选用的助磨剂对钒尾渣均有助磨效果,粒度曲线均分布在未加助磨剂粉磨粒度曲线左边。其中,助磨效果最好的是焦磷酸钠,粒度曲线向左偏移最多,六偏磷酸钠、硅酸钠和三乙醇胺的助磨效果相当,但助磨效果不明显。粉磨 1 h 以后,未加助磨剂的磨矿产品  $D_{90}=18.64 \mu\text{m}$ ,焦磷酸钠助磨矿产品  $D_{90}$  降低至  $13.15 \mu\text{m}$ ,因此,选择焦磷酸钠为钒尾渣超细粉磨的助磨剂。

### 2.2 焦磷酸钠助磨试验

#### 2.2.1 药剂用量对磨矿产品的影响

试验在矿浆质量浓度为 1 g/mL,磨矿时间为 30 min 条件下,考察焦磷酸钠的质量分数对磨矿产品粒度的影响,结果如图 3 示。对添加不同量焦磷酸钠的矿浆进行表面电位和黏度测定,考察其对钒尾渣颗粒表面电位和矿浆黏度的影响,结果如表 3、表 4 所示。

由图可知,添加焦磷酸钠助磨后,磨矿产品  $D_{50}$ 、 $D_{90}$  先急剧减小,随着焦磷酸钠用量的增加, $D_{50}$ 、 $D_{90}$  值减小幅度降低,在  $w=1.8\%$  时, $D_{50}$  和  $D_{90}$  均达最小值,分别为 7.85、19.78  $\mu\text{m}$ , $w>1.8\%$  后, $D_{50}$ 、 $D_{90}$  反而

有增大趋势。说明粉磨过程中加入少量焦磷酸钠就能明显降低产品粒度,但助磨剂过量反而会使磨矿效果变差。

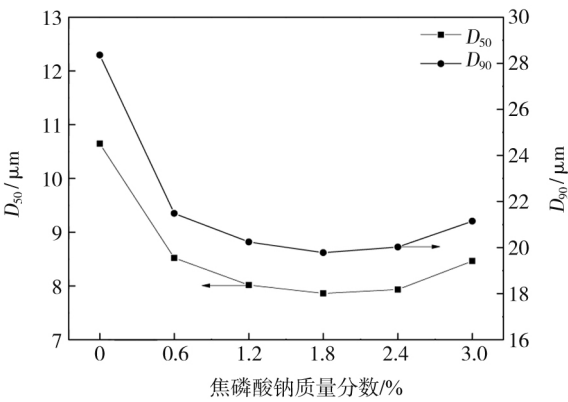


图 3 焦磷酸钠质量分数对磨矿产品粒度的影响  
Fig. 3 Influence of mass fraction of TSPP on size of grinding product

表 3 焦磷酸钠质量分数对磨矿产品表面电位的影响  
Tab. 3 Effect of sodium pyrophosphate mass fraction on surface potential of grinding product

| $w/\%$ | 0      | 0.6    | 1.2    | 1.8    | 2.4    | 3.0    |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 电位/mV  | -20.44 | -42.73 | -55.64 | -60.85 | -62.47 | -62.21 |

表 4 焦磷酸钠质量分数对矿浆黏度的影响  
Tab. 4 Effect of sodium pyrophosphate mass fraction on pulp viscosity

| $w/\%$    | 0     | 0.6   | 1.2   | 1.8   | 2.4   | 3.0   |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 黏度/(Pa·s) | 455.0 | 326.5 | 210.6 | 182.8 | 235.7 | 331.2 |

由表 3 可知,添加焦磷酸钠以后,矿浆表面电位显著增大。未添加焦磷酸钠时,矿浆颗粒表面电位只有-20.44 mV,加入  $w=1.8\%$  的焦磷酸钠后,矿浆颗粒表面电位变为-60.85 mV,再增大焦磷酸钠用量,电位变化不大。

由表 4 可知,添加焦磷酸钠以后,矿浆黏度显著减小,加入  $w=1.8\%$  的焦磷酸钠后,矿浆黏度最小,为 182.8 Pa·s,继续增加焦磷酸钠用量矿浆黏度反而增大。综上所述,最佳焦磷酸钠质量分数为  $w=1.8\%$ 。

焦磷酸钠易溶于水并发生水解电离,产生带较多单位负电荷的阴离子。钒尾渣主要化学成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ ,颗粒断裂面上主要是分子力,且形成大量的羟基基团,加入的焦磷酸钠分子及其电离产生的阴离子可能会通过分子力或氢键作用吸附于颗粒表面,使钒尾渣颗粒表面电位增大,静电斥力增加,从而达到分散

矿浆中颗粒(特别是微细颗粒),减小矿浆黏度,提高磨矿效率的目的。

2.2.2 磨矿时间对磨矿产品的影响

试验在焦磷酸钠质量分数为  $w=1.8\%$ ,矿浆质量浓度为 1 g/mL 条件下,考察磨矿时间对产品粒度的影响,结果如图 4 所示。

由图可知,随着磨矿时间的增加,产品  $D_{90}$  逐渐减小,磨矿时间为 30 min 时,产品  $D_{90}=19.78 \mu\text{m}$ ,而未加焦磷酸钠的磨矿试验中达到相同粒级时,所需磨矿时间超过 40 min,说明助磨剂焦磷酸钠能促进钒尾渣粒度减小,缩短磨矿时间。磨矿时间超过 40 min 后, $D_{90}$  减小的幅度变小。综合考虑确定最佳磨矿时间为 30 min。

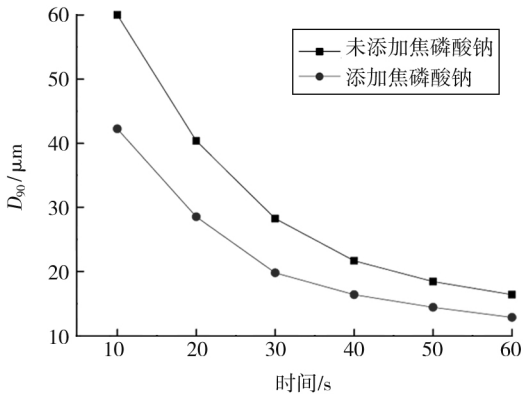


图 4 磨矿时间对产品粒度的影响  
Fig. 4 Influence of time on grinding product

2.2.3 矿浆质量浓度对磨矿产品粒径分布的影响

磨矿过程中,矿浆质量浓度  $\rho$  是重要的工艺参数,直接影响磨矿产品的粒度和磨矿效率<sup>[13]</sup>。在焦磷酸钠质量分数  $w=1.8\%$ ,磨矿时间为 30 min 条件下,考察矿浆质量浓度对钒尾渣磨矿产品粒径的影响,结果见图 5。

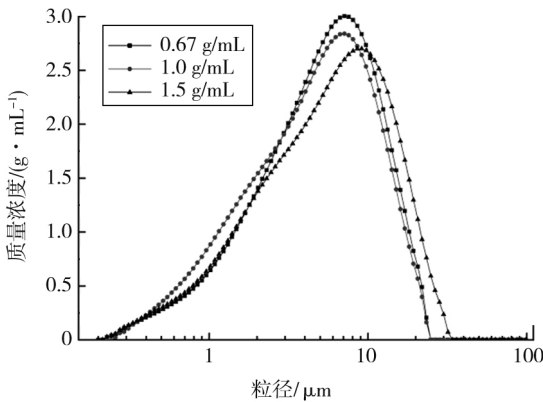


图 5 矿浆质量浓度对磨矿产品的影响  
Fig. 5 Influence of pulp mass concentration on grinding product



由图可知,矿浆质量浓度的大小对产品粒度有明显影响, $\rho=0.67\text{ g/mL}$ 时, $D_{90}=21.29\text{ }\mu\text{m}$ , $D_{50}=7.96\text{ }\mu\text{m}$ ;  $\rho=1\text{ g/mL}$ 时, $D_{90}=19.78\text{ }\mu\text{m}$ , $D_{50}=7.85\text{ }\mu\text{m}$ ;当 $\rho$ 增大至 $1.5\text{ g/mL}$ 时, $D_{90}$ 、 $D_{50}$ 分别增大至 $22.53$ 、 $8.32\text{ }\mu\text{m}$ 。这是因矿浆浓度较小时,颗粒间、颗粒与磨矿介质之间的接触不充分,颗粒难以磨细;而矿浆浓度较大时,黏度增大,颗粒间易相互粘附,使磨矿介质与颗粒间不能形成有效接触,导致磨矿效率降低,因此确定最佳矿浆质量浓度为 $1\text{ g/mL}$ 。

### 3 作用机理分析

Griffith 理论<sup>[14]</sup>认为,破碎过程中,颗粒表面裂纹和缺陷附近产生应力集中现象,当应力到达临界点时,裂纹开始扩展,破裂发生。加入助磨剂会对颗粒的表面性质产生影响,改变颗粒表面电位和形貌,从而降低临界应力大小。

#### 3.1 焦磷酸钠在钒尾渣颗粒表面的吸附特性

助磨剂分子吸附在颗粒上能降低颗粒的表面能或者引起近表面层晶格的位错、缺陷,从而降低颗粒的硬度和强度,促进裂纹的产生和扩展<sup>[15-16]</sup>。为了解焦磷酸钠在钒尾渣表面的吸附情况,对原尾渣及其磨矿产品进行 FTIR 分析,结果见图 6。

由图中曲线 a 可知, $3\,434\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{—OH}$  的伸缩振动峰, $1\,153$ 、 $1\,115\text{ cm}^{-1}$  附近为  $\text{Si—O}$  非对称伸缩振动峰, $797$ 、 $778$ 、 $694\text{ cm}^{-1}$  附近为  $\text{Si—O}$  的对称伸缩振动峰, $595\text{ cm}^{-1}$  附近为  $\text{SO}_4^{2-}$  的非对称伸缩振动峰, $459\text{ cm}^{-1}$  附近为  $\text{Si—O}$  的弯曲振动峰。对比 b、c 曲线可知,加入焦磷酸钠助磨后, $\text{—OH}$  的伸缩振动峰由  $3\,435\text{ cm}^{-1}$  处迁移至  $3\,425\text{ cm}^{-1}$  处,说明

可能形成氢键,焦磷酸钠分子通过氢键与钒尾渣颗粒表面上的活性氧原子结合形成吸附层,使原来的伸缩振动频率向低频方向迁移。 $\text{Si—O}$  非对称伸缩振动峰由曲线 b 中的  $1\,144$ 、 $1\,093\text{ cm}^{-1}$  处简并并宽化至曲线 c 中的  $1\,097\text{ cm}^{-1}$  处。这是因为超细粉磨添加的焦磷酸钠加剧了  $\text{Si—O}$  结构的破坏程度,使颗粒结晶程度降低,向非晶态结构发展,晶格中规则排列的分子被破坏,分子间的相互振动作用减弱,吸收谱带由 2 个尖锐的吸收带向 1 个宽、弱的带吸收变化。

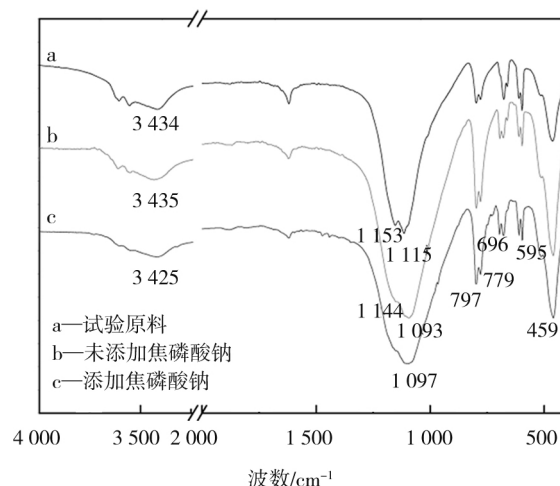
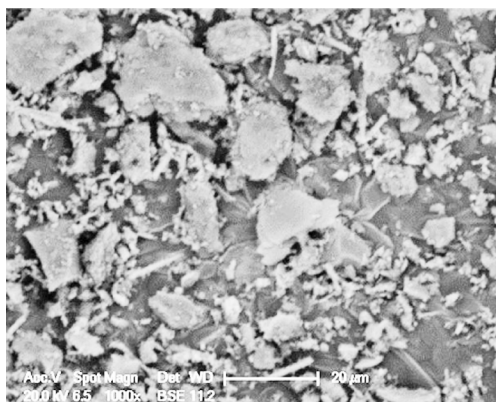


图 6 各矿物的 FTIR 谱图

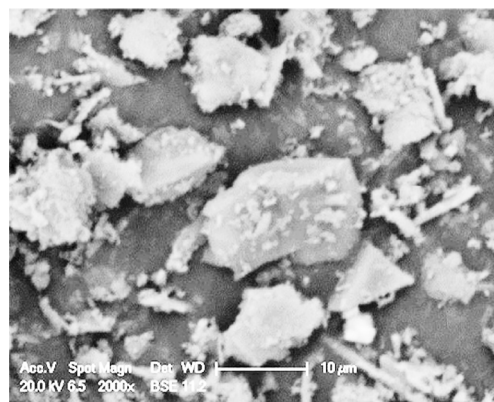
Fig. 6 FTIR spectra of grinding products

#### 3.2 焦磷酸钠对钒尾渣颗粒形貌的影响

为了解焦磷酸钠对钒尾渣磨矿产品颗粒粒度及形貌的影响,对未添加与添加焦磷酸钠的磨矿产品进行 SEM 分析,结果如图 7 和图 8 所示。



a 放大 1 000 倍



b 放大 2 000 倍

图 7 未添加焦磷酸钠的磨矿产品 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of grinding product without TSPP

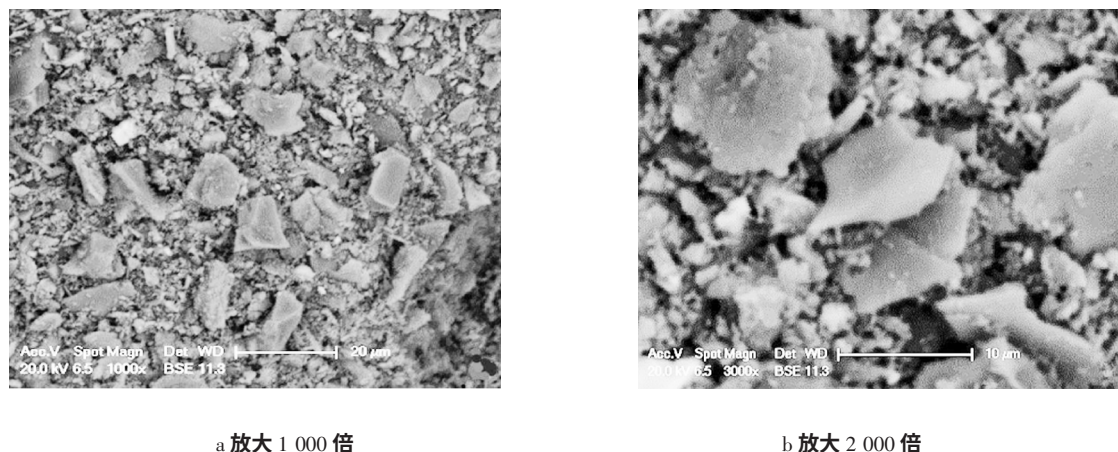


图8 添加焦磷酸钠的磨矿产品 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of grinding product with TSPP

从图 7a、8a 中可以看出：未添加焦磷酸钠的磨矿产品中，粗粒级颗粒多呈较大块状或片状，部分细粒级颗粒呈短棒状，粒度分布不均匀；添加焦磷酸钠的磨矿产品中，粗粒级颗粒呈均匀块状或片状分布，细粒级多呈无定型结构。从图 7b、8b 中可以发现：不加焦磷酸钠的磨矿产品中，颗粒表面粘附有较多微细颗粒，加入焦磷酸钠的磨矿产品颗粒表面粘附的微细颗粒减少。因添加的焦磷酸钠吸附于颗粒表面，使钒尾渣颗粒表面电位增大，静电斥力增大，从而使矿浆中颗粒分散，减少微细颗粒在大颗粒表面的粘附。综上所述，添加焦磷酸钠使磨矿产品形貌发生改变，促进无定型结构的产生，并减少微细颗粒在大颗粒表面的粘附，有利于降低矿浆黏度。

#### 4 结论

1) 石煤提钒尾渣主要化学成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ ，钒尾渣颗粒粒度较细，小于  $74\ \mu\text{m}$  的颗粒占总质量 80.86%，焦磷酸钠对钒尾渣助磨效果较好，能显著减小粉磨产品粒度，优化产品粒度分布。

2) 钒尾渣超细粉磨试验在焦磷酸钠质量分数  $w=1.8\%$ ，矿浆质量浓度  $\rho=1\ \text{g/mL}$  时，对钒尾渣超细粉磨 30 min，所得产品  $D_{50}=7.85\ \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=19.78\ \mu\text{m}$ ，相比未添加焦磷酸钠的磨矿产品  $D_{50}$ 、 $D_{90}$  分别减小了 2.97、8.47  $\mu\text{m}$ ，粉磨时间缩短至少 10 min。

3) 焦磷酸钠通过氢键或范德华力吸附于钒尾渣颗粒表面形成吸附层，从而增加了颗粒表面动电位，增加颗粒表面斥力，进而减少微细颗粒在粗颗粒表面的粘附，改善矿浆流动性，最终起到提高钒尾渣超细磨矿效率的目的。

#### 参考文献 (References) :

- [1] 黄飞, 周莉, 朱月, 等. 超细滑石粉的表面改性研究[J]. 矿冶, 2014, 23 (10) : 69-71, 76.
- [2] 孙水升, 李春忠, 张玲, 等. 纳米碳酸钙增韧聚氯乙烯复合材料的微结构及界面行为[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31 (6) : 812-815.
- [3] 蔡龙龙, 陈美玲, 高宏. 偶联剂 KH570 在低表面能纳米防污涂料中的应用[J]. 中国涂料, 2013, 28 (2) : 49-52.
- [4] 张庆生. 陶瓷原料细磨过程的机械力化学效应[J]. 中国陶瓷, 1990, 18 (5) : 12-17.
- [5] 陆文洋, 王栋民, 杨振洲, 等. 改性丙三醇制备水泥助磨剂的应用研究[J]. 中国水泥, 2013 (4) : 63-64.
- [6] 屈彬, 刘波. 助磨剂在陶瓷粉体机械粉磨过程中的助磨作用[J]. 中国陶瓷, 2002, 38 (2) : 53-55.
- [7] 梁冰, 张锦瑞, 赵礼兵, 等. 助磨剂在微细粒贫赤铁矿磨矿作业中的影响及其作用机理[J]. 有色矿冶, 2015, 31 (2) : 26-29.
- [8] 邓善芝, 王泽红, 韩跃新. 助磨剂对铝土矿的作用机理研究[J]. 现代矿业, 2013, 9 (9) : 101-103.
- [9] 郝保红. 超细粉磨时粉石英化学键变化的红外光谱分析[J]. 矿冶工程, 2001, 21 (4) : 64-66.
- [10] 谢志鹏, 程海洋, 马猛, 等. 湖北某磁铁矿助磨剂试验研究[J]. 现代矿业, 2012, 8 (8) : 21-23.
- [11] 王泽红, 徐昌, 李国峰. 六偏磷酸钠提高鄂西鲕状赤铁矿石磨矿效率研究[J]. 金属矿山, 2013 (5) : 71-74.
- [12] 张一敏, 包申旭, 刘涛, 等. 我国石煤提钒研究现状及发展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015 (2) : 24-30.
- [13] 杨华明, 邱冠周. 超细粉碎过程助磨剂的作用机理[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2000, 31 (5) : 40-42.
- [14] 杨小生, 吕桂芝, 张麟. 磨矿流变效应研究[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5 (3) : 22-26.
- [15] 郑水林. 超细粉碎原理、工艺设备及应用[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1993 : 128-135.
- [16] 印万忠, 宋振国, 王泽红. DA 分散剂在超细  $\text{SiO}_2$  粉磨过程中的助磨作用研究[J]. 矿冶工程, 2006, 15 (4) : 30-33.