

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.05.011

微波预处理对钒钛磁铁矿磨矿动力学的影响

王俊鹏, 姜涛, 刘亚静, 薛向欣
(东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 利用磨矿动力学研究了微波处理前后不同粒级钒钛磁铁矿的破碎速率(S_1)及初始破碎分布函数($B_{i,j}$),并分析了磨矿产品的表面形貌及物相组成的变化.结果表明:微波处理前后钒钛磁铁矿均遵循一级磨矿动力学,微波处理后矿石的 S_1 值均高于未处理矿石,且增加的幅度随着矿石粒度的增加而增大.微波处理前后钒钛磁铁矿的 $B_{i,j}$ 取决于入料粒度,微波处理后矿石的粒度分布函数 γ 值均小于未处理矿石;SEM分析表明:微波处理后磨矿产品有着更小的粒度尺寸和更粗糙的表面;XRD分析表明:球磨后,微波处理后的矿石有着更强的衍射峰和更多的脉石相,说明矿石的解离程度得到提高.

关键词: 微波预处理;钒钛磁铁矿;破碎速率;初始粒度分布函数

中图分类号: TF 046.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)05-0663-05

Effects of Microwave Pretreatment on the Grinding Kinetics of Vanadium Titano-Magnetite

WANG Jun-peng, JIANG Tao, LIU Ya-jing, XUE Xiang-xin

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: JIANG Tao, E-mail: jiangt@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The specific rate of breakage(S_1) and primary breakage distribution($B_{i,j}$) of untreated and microwave-treated vanadium titano-magnetite (VTM) with different particle size were investigated using grinding kinetics, and the variations of surface topography and phase composition of ground products were analyzed. The results show that the breakages of both untreated and microwave-treated VTM obey the first-order grinding kinetics. The S_1 of microwave-treated VTM is higher than that of untreated ore and the S_1 increment increases with increasing particle size. The primary breakage distribution parameters(γ) are dependent upon the feed particle size. The γ value of $B_{i,j}$ of microwave-treated VTM is less than that of untreated ore. The SEM analysis shows that the ground products have smaller particle size and rougher surface after microwave treatment. The XRD analysis shows that microwave-treated VTM has stronger diffraction peaks and larger amounts of gangue phases after ball mill, compared to those of untreated ore, which indicates that the degree of dissociation of ore is improved.

Key words: microwave pretreatment; vanadium titano-magnetite; specific rate of breakage; primary breakage distribution function

磨矿过程能耗极高,通常占选矿厂总能耗的50%~70%,但能效还不到1%,尤其是对于致密难解离的矿石^[1-2].钒钛磁铁矿是一种多元素共伴生的复杂难处理矿,是我国重大战略资源之一,我国90%钛和45%钒赋存在其中.钒钛磁铁矿矿

物颗粒嵌布细,为实现有用矿物与脉石的分离,需较大的能耗把矿石磨细,但有些矿物颗粒嵌布过细,无法利用普通磨矿方法实现有价金属的解离.微波辅助磨矿是一种改变矿石物理化学性质、提高磨矿效率的有效预处理方法,其原理是对矿石

收稿日期: 2018-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574082); 国家自然科学基金云南联合基金重点资助项目(U15022273); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N150202001, N172507012).

作者简介: 王俊鹏(1988-),男,辽宁沈阳人,东北大学博士研究生;姜涛(1973-),男,辽宁本溪人,东北大学教授,博士生导师;薛向欣(1954-),男,河北唐山人,东北大学教授,博士生导师.

进行微波加热,利用矿石组分中介电特性的差异,使不同矿相之间产生热应力,诱发晶界断裂,降低矿石强度,提高其易磨性,从而实现提高磨矿效率的目的^[3-5].

磨矿动力学是研究磨矿过程中被磨矿物的破碎速率及其相关的磨矿规律,从而找出提高磨矿效率与生产率的方法^[6].其方程反映了矿石的破碎速率与时间的关系,矿石的破碎速率受多方面因素影响,其物理化学结构是主要的影响因素之一,方程中的数值反映了影响的程度.微波预处理后矿石的可磨性会发生改变,通过研究矿石的磨矿动力学行为,可为微波辅助磨矿提供理论依据.

刘全军等^[7]以选择性破裂函数作为判断依据,研究表明微波的选择性加热可以加速磁铁矿的磨细,而石英不受影响,从而达到磁铁矿选择性磨细的目的.微波加热 5 min 可以增加磁铁矿 -0.3 mm 的粒度质量分数 20% 以上. Vorster 等^[8]研究将块状硫化铜矿和硫化铜锌矿分别微波预处理 90 s,磨矿的 Bond 功指数可下降 70% 左右.二者均只从磨矿后产品的细度方面分析了微波助磨作用的效果.鉴于此,本文在前期研究的基础上^[9],针对攀西地区钒钛磁铁矿,将微波处理前后矿石的破碎速率和初始破碎分布函数进行了对比研究,并分析了磨矿产品的表面形貌及物相组成变化.

1 试验材料与试验方法

1.1 试验原料

试验原料来自四川攀西地区.矿石的主要化学成分如表 1 所示,X 射线衍射分析如图 1 所示.由表 1 可知,矿石中有回收价值的金属元素主要为铁和钛.由图 1 可知,矿石中的主要金属矿物为磁铁矿和钛铁矿,脉石矿物主要为二氧化硅、辉石、长石、绿泥石等.

表 1 矿样的主要化学成分(质量分数)

Table 1 Major chemical composition of ore sample (mass fraction) %

TFe	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO
28.55	9.86	0.23	29.52	11.85	8.78	7.36

由于原矿粒度较大,试验开始前先用颞式破碎机将矿石破碎,然后将矿石筛分成 0.425 ~ 0.600 mm,0.600 ~ 0.850 mm,0.850 ~ 1.180 mm,1.180 ~ 1.700 mm,1.700 ~ 2.360 mm,2.360 ~ 3.350 mm 六个粒度.

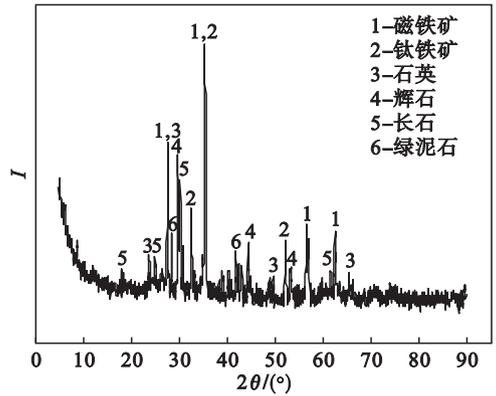


图 1 钒钛磁铁矿 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of vanadium titanomagnetite

1.2 试验方法

微波预处理试验在 MobileLab 系列微波工作站中进行,称取 200 g 不同粒级的钒钛磁铁矿作为试验对象,控制微波功率 4 kW 及处理时间 2 min 对矿石进行加热,加热结束后将矿石自然冷却至室温.

磨矿试验在 XMQ 型锥形球磨机中进行,球磨机的主要技术参数见表 2.试验中对微波处理前后不同粒度矿石进行球磨,每次矿石的加入量为 200 g,矿浆质量分数为 70%,磨矿时间为 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 min.磨矿结束后,将矿石放入振动筛中进行筛分.

表 2 试验用球磨机的特性和操作参数

Table 2 Mill characteristics and test conditions for grinding

名称	数值
筒体容积/L	1
充填率/%	35
装球总质量/kg	1.25
不同直径钢球的质量比	4:3:3
筒体转速/(r·min ⁻¹)	121 ± 2

采用 JSM - 7800F 型扫描电镜分析微波处理前后磨矿产品的表面形貌变化.用 MPD/PW3040 型 X 射线衍射仪分析矿石的物相组成.

2 结果与分析

2.1 破碎速率

图 2 为微波处理前后不同粒度钒钛磁铁矿的 $w_1(t)/w_1(0)$ 与磨矿时间 t 的关系,其在对数坐标上表现为 1 条直线(相关系数 $R^2 > 0.92$),这说明微波处理前后不同粒度钒钛磁铁矿均可以用一级磨矿动力学方程描述^[10]:

$$\lg \frac{w_1(t)}{w_1(0)} = \frac{-S_1 \times t}{2.3} \quad (1)$$

式中, $w_1(0)$, $w_1(t)$ 为磨矿前和磨矿时间 t 后矿石的质量分数; S_1 为矿石的破碎速率。

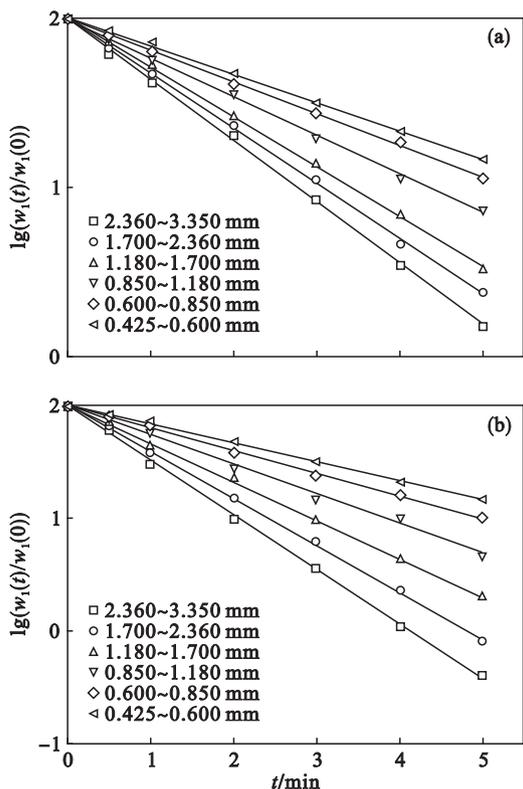


图 2 不同粒级一级磨矿动力学曲线

Fig. 2 First-order plots for different particle sizes

(a) —微波处理前; (b) —微波处理后。

图 3 为微波处理前后不同粒级钽钛磁铁矿的 S_1 值变化曲线。

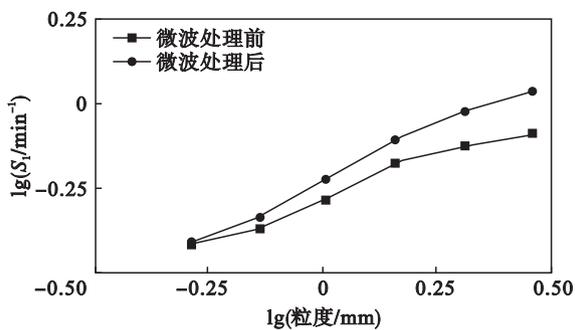


图 3 矿石破碎速率随粒度变化曲线

Fig. 3 Variation of specific rate of breakage with particle sizes

由图可知, 矿石入料粒度越大, S_1 值越高, 这是由于在磨矿的前期, 矿石粒度越大, 球磨机内的钢球对其撞击粉碎能力越强, 对矿石的破碎越有利, 表现为破碎速率 S_1 值增大。微波处理后矿石的 S_1 值均高于未处理矿石, 这是由于微波选择性加热特性, 导致矿石内部的不均匀膨胀, 进而产生

大量的晶界裂纹, 增加了矿石的易磨性, 提高了破碎速率 S_1 值, 并且增加的幅度随着矿石粒度的增加而增大, 这是因为在微波加热过程中, 矿石不仅吸收微波能而迅速升温, 同时也向周围传热, 大颗粒的矿石由于比表面积小, 与周围空气接触的面积也就小于细颗粒的矿石, 也就是说热聚集效应在大颗粒矿石表面要好于细粒级矿石, 矿石的热损耗越小, 升温速率越快, 对矿石易磨性的改变也就越显著。

2.2 初始破碎分布函数

累积破碎分布函数通过 BII 计算方法确定^[11], 即

$$B_{i,j} = \frac{\lg[(1-w_i(0))/(1-w_i(t))]}{\lg[(1-w_{j+1}(0))/(1-w_{j+1}(t))]}, i > j. \quad (2)$$

式中: $B_{i,j}$ 为累积破碎分布函数, 表示 j 粒级矿石经初始破碎后破碎产品进入 i 粒级的累积质量百分率。本试验中, 研究的是单一粒级的累积破碎分布函数, 即 $j=1$, 式(2)可转换为

$$B_{i,1} = \frac{\lg[(1-w_i(0))/(1-w_i(t))]}{\lg[(1-w_2(0))/(1-w_2(t))]} \quad (3)$$

很显然 $B_{2,1} = 1$ 。

图 4 为微波处理前后不同粒级矿石的累积破碎分布曲线, x_i/x_1 为磨矿产品中 i 粒级相对于初始粒级的含量。通常经磨矿时间 t 后, 筛下产品的质量分数占最高粒级质量分数的 20% ~ 40% 时, 计算得到的累积破碎分布函数才能获得较好的实验结果, 因此在本研究中确定的磨矿时间为 0.5 min。累积初始破碎分布函数可以用经验公式表示为^[12]

$$B_{i,j} = \varphi_i \left(\frac{x_{i-1}}{x_1}\right)^\gamma + (1 - \varphi_i) \left(\frac{x_{i-1}}{x_1}\right)^\beta. \quad (4)$$

式中: φ, β, γ 为被粉碎物料的粒度分布参数。在 $B_{i,j}$ 和相对粒度 (x_i/x_1) 的对数坐标中, γ 和 φ 分别为曲线下半段的斜率与截距, β 为曲线上半段的斜率。参数 γ 表示从初始粒级破碎到相应细粒级的比率, φ 和 β 值则表征初始粒级减少到较小粒级的速度。

根据式(3)和式(4)计算磨矿 0.5 min 时累积破碎分布函数的参数, 结果见表 3。由表 3 可知, 累积破碎分布函数取决于入料粒度并且是可规范化函数关系。微波处理前后 φ 值和 β 值均随着入料粒度的降低而降低并且二者下降程度基本相同, 微波处理后矿石的 φ 值均高于未处理矿石, φ 值和 β 值表征进料粒级的矿石减少到较小粒级的速度, φ 值和 β 值越大矿石越容易磨碎进

入下一粒级^[13].

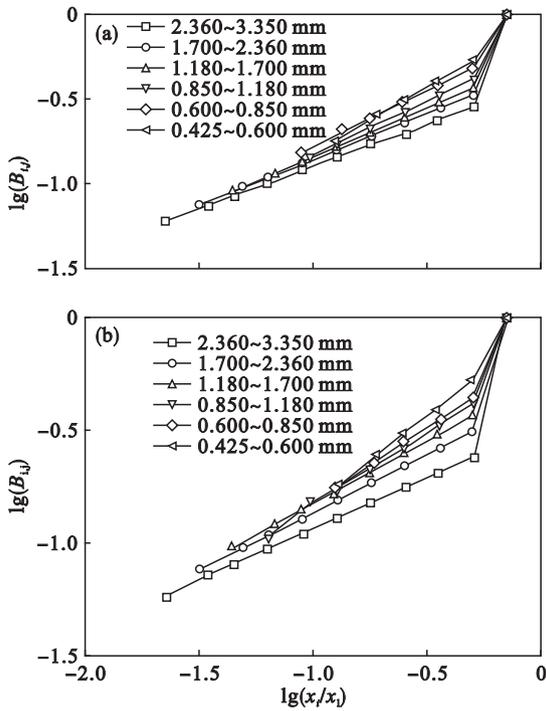


图 4 不同粒级累积破碎分布函数

Fig. 4 Cumulative breakage distribution functions for different particle sizes

(a)—微波处理前; (b)—微波处理后.

表 3 微波处理前后累积破碎分布函数参数

Table 3 Cumulative breakage distribution parameters before and after microwave pretreatment

粒度/mm	$\varphi_{前}$	$\gamma_{前}$	$\beta_{前}$	$\varphi_{后}$	$\gamma_{后}$	$\beta_{后}$
3.350~2.360	0.67	0.50	3.84	0.72	0.45	4.34
2.360~1.700	0.60	0.54	3.22	0.63	0.51	3.21
1.700~1.180	0.55	0.58	3.10	0.57	0.57	3.12
1.180~0.850	0.49	0.65	2.51	0.51	0.63	2.53
0.850~0.600	0.41	0.66	2.16	0.45	0.64	2.43
0.600~0.425	0.30	0.81	1.82	0.32	0.78	1.81

微波处理前后且 γ 值均随着入料粒度的增大而下降. 微波处理后矿石的 γ 值均小于等于未处理矿石, γ 值表征从最大粒级粉碎到相应细颗粒的数量, 它的大小直接影响到矿石的磨矿效率, γ 值越小, 磨矿得到的细颗粒的相对含量越高^[14]. 因此, 微波处理后的矿石在磨矿过程中产生更多的细颗粒产物.

2.3 磨矿产品表面形貌分析

将粒度为 3.35 ~ 2.36 mm 的矿石在微波功率 4 kW 条件下加热 2 min, 将未处理矿石和处理后的矿石分别球磨 10 min. 图 5 为微波处理前后钽钛磁铁矿磨矿产品的表面形貌变化, 对比图 5a

和图 5b 可知, 微波处理后磨矿产品的粒度尺寸下降了, 且粒度分布更加均匀. 对比图 5c 和图 5d 可知, 微波处理后矿石颗粒的表面变得更粗糙. 由此可见, 微波预处理可以降低钽钛磁铁矿的强度, 提高磨矿产品的质量.

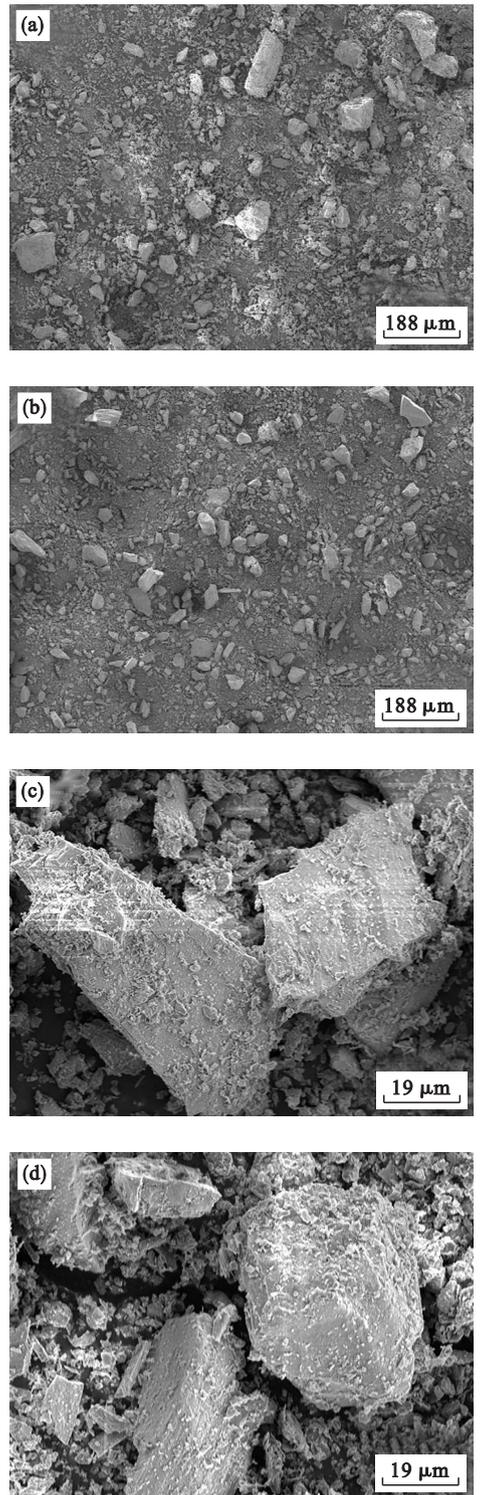


图 5 微波处理前后磨矿产品 SEM 图

Fig. 5 SEM images of the ground products before and after microwave pretreatment

(a), (c)—微波处理前; (b), (d)—微波处理后.

2.4 物相分析

在钒钛磁铁矿的物相中磁铁矿和钛铁矿属于强吸波物质,在微波场中可以显著吸收电磁能并将其转化成热能,而脉石成分中的硅酸盐矿物吸收微波能力弱,难以被有效加热.微波处理后磨矿产品的XRD分析如图6所示,通过与原矿(图1)进行对比可知,矿石在微波加热后,其主要有价矿物磁铁矿和钛铁矿并未发生物相转变,但其峰强明显升高.此外,矿石的脉石相种类增多,经微波处理后镁橄榄石、钛角闪石等作为脉石相出现,这有可能是因为微波辅助磨矿后有更多的单体矿物被解离出来.以上结果表明,微波预处理会在一定程度上提高钒钛磁铁矿的解离程度,对后续的选择作业起到一定的帮助作用.

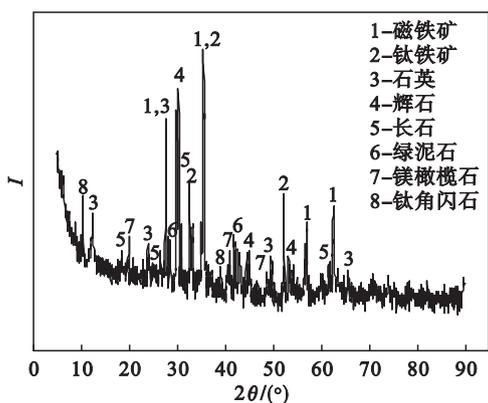


图6 微波预处理后磨矿产品XRD谱

Fig. 6 XRD pattern of the ground product after microwave pretreatment

3 结论

1) 微波预处理前后不同粒级钒钛磁铁矿均可以用一级磨矿动力学方程描述,矿石入料粒度越大,破碎速率 S_1 值越高.微波处理后矿石的 S_1 值均高于未处理矿石,且增加的幅度随着矿石粒度的增加而增大.

2) 微波处理前后钒钛磁铁矿的初始破碎分布函数均取决于入料粒度,微波处理后矿石的 φ 值均高于未处理矿石, γ 值均小于等于未处理矿石.因此,微波处理后的矿石在磨矿过程中有着更快的磨矿速度和更多的细粒级产物.

3) SEM分析表明,微波处理后磨矿产品有着更小的粒度尺寸和更粗糙的表面;XRD分析表

明,微波处理后矿石的衍射峰强度明显提高,并且经球磨后矿石中有更多的脉石物相产生,一定程度上说明了矿石的解离程度得到增强.

参考文献:

- [1] 叶菁,彭凡.微波热力辅助粉碎研究[J].材料科学与工程学报,2004,22(3):358-360.
(Ye Jing, Peng Fan. Improvement on grindability by microwave-assisted grinding [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2004, 22(3): 358-360.)
- [2] Kingman S W, Rowson N A. Microwave treatment of minerals: a review[J]. *Minerals Engineering*, 1998, 11(11): 1081-1087.
- [3] Batchelor A R, Jones D A, Plint S, et al. Deriving the ideal ore texture for microwave treatment of metalliferous ores[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 84(12): 116-129.
- [4] Rizmanoski V. The effect of microwave pretreatment on impact breakage of copper ore [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(14): 1609-1618.
- [5] Jiang Y T, Zhang Q, Liu Y, et al. Influence of microwave irradiation on boron concentrate activation with an emphasis on surface properties [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 385: 88-98.
- [6] Bozkurt V, Özgür I. Dry grinding kinetics of colemanite [J]. *Powder Technology*, 2007, 76(2/3): 88-92.
- [7] 刘全军,熊燕琴.微波在铁矿石选择性磨细中的应用机理研究[J].云南冶金,1997,26(3):25-28.
(Liu Quan-jun, Xiong Yan-qin. The application mechanism of microwave in selective grinding of iron ore [J]. *Yunnan Metallurgy*, 1997, 26(3): 25-28.)
- [8] Vorster W, Rowson N A, Kingman S W. The effect of microwave radiation upon the processing of Neves Corvo copper ore [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2001, 3(1): 9-44.
- [9] 王俊鹏,姜涛,刘亚静,等.钒钛磁铁矿微波助磨实验[J].东北大学学报(自然科学版),2017,38(11):1559-1563.
(Wang Jun-peng, Jiang Tao, Liu Ya-jing, et al. Experiment of microwave-assisted grinding on vanadium titanomagnetite [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2017, 38(11): 1559-1563.)
- [10] Samanlı S. A comparison of the results obtained from grinding in a stirred media mill lignite coal samples treated with microwave and untreated samples [J]. *Fuel*, 2011, 90(2): 659-664.
- [11] Qian H Y, Kong Q G, Zhang B L. The effects of grinding media shapes on the grinding kinetics of cement clinker in ball mill [J]. *Powder Technology*, 2013, 235(2): 422-425.
- [12] Zhao R, Han Y, He M, et al. Grinding kinetics of quartz and chlorite in wet ball milling [J]. *Powder Technology*, 2017, 305(1): 418-425.
- [13] Yekeler M, Ozkan A, Austin L G. Kinetics of fine wet grinding in a laboratory ball mill [J]. *Powder Technology*, 2001, 114(1/2/3): 224-228.
- [14] Austin L G, Yekeler M, Dumm T F, et al. The kinetics and shape factors of ultrafine dry grinding in a laboratory tumbling ball mill [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 1990, 7(1/2/3/4): 242-247.