

磷矿粉成球性能实验研究

王春林¹, 师本敬¹, 张峰², 岑玉龙², 江祥红², 雷卓为²

(1. 中冶长天国际工程有限责任公司, 湖南长沙 410205; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州贵阳 550025)

[摘要] 以硅钙质磷矿粉和硅质磷矿粉为研究对象, 系统研究两种不同类型磷矿粉的物理性能以及生球性能。实验结果如下: 硅钙质磷矿石主要脉石矿物是白云石, 矿石颗粒呈薄片状, 颗粒表面光滑致密, 吸水性差, 成球性较差。在适宜条件下, 硅钙质磷矿粉生球落下强度为3.5次/(0.5 m), 抗压强度为12.8 N/个, 爆裂温度为333 °C, 生球落下强度不满足生产要求。硅质磷矿石主要脉石矿物是石英, 矿石颗粒呈不规则颗粒状, 颗粒表面粗糙, 吸水性好, 成球性能好。在适宜条件下, 硅质磷矿粉生球落下强度7.5次/(0.5 m), 抗压强度17.1 N/个, 爆裂温度479 °C, 生球强度完全满足生产要求。通过将成球性能优秀的硅质磷矿粉配加到硅钙质磷矿中, 调节混合料酸度在0.75~0.90范围内可提高生球强度。随着生球酸度增加, 生球落下强度和抗压强度提高, 但是爆裂温度下降。添加膨润土可有效提高硅钙质磷矿粉的生球强度和爆裂温度。

[关键词] 磷矿粉; 生球; 成球性能; 物理性能; 酸度

[中图分类号] TD985

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-4566 (2025) 08-0024-08

Experimental research of ballability of phosphate ore fines

WANG Chunlin¹, SHI Benjing¹, ZHANG Feng², CEN Yulong², JIANG Xianghong², LEI Zhuowei²

(1. Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd., Changsha 410205, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: This study focuses on silico-calcareous phosphate ore and siliceous phosphate ore. Physical properties and green ball properties of two different types of phosphate ore fines are studied. The results show that the main gangue mineral of silico-calcareous phosphate ore is dolomite, and the calcareous phosphate ore particles are characterized by the shape of thin slice, smooth and dense surface, poor water absorption and poor ballability. Under suitable condition, the drop number, compressive strength and shock temperature of green balls of silico-calcareous phosphate ore fine are 3.5 times/(0.5 m), 12.8 N/pellet, 333 °C, respectively. The drop number of green balls of calcareous phosphate ore fine is not meet production requirements. The main gangue mineral of siliceous phosphate ore is quartz, and the siliceous phosphate ore particles are characterized by the irregular particle shape, rough surface, strong water absorption and excellent ballability. Under suitable condition, the drop number, compressive strength and shock temperature of green balls of siliceous phosphate ore fine are 7.5 times/(0.5 m), 17.1 N/pellet, 479 °C, respectively, which can meet the requirements of pellet production. The ballability of silico-calcareous phosphate ore is improved by adding the siliceous phosphate ore fine with excellent ballability. The drop number and compressive strength of green balls increase with the rise of acidity of balls from 0.75 to 0.9. However, the shock temperature decreases with the increase of acidity of balls. The addition of bentonite can effectively increase the green pellet strength and shock temperature of silico-calcareous phosphate ore fines.

Key words: phosphate ore fine; green ball; ballability; physical properties; acidity

近年来, 随着我国高品质磷矿资源日益枯竭以及新能源产业的快速发展, 磷矿需求增加, 生产黄磷所需的磷矿块矿资源逐渐短缺, 块矿价格高涨^[1]。与此同时, 磷矿开采、运输、加工以及使用过程中会产生大量细粒级的磷矿粉, 粉化率在20%左右, 甚至高达50%以上, 这部分磷矿粉主要用于低价销售或堆存处理, 大多没有得到合理的利用^[2-3]。若能以细粒级的磷矿粉为原料造球, 然后将该球团

用于电炉生产黄磷, 不仅可以有效利用廉价的磷矿粉资源, 还能缓解我国磷矿块矿资源短缺的问题, 对于保障我国磷化工产业的健康可持续发展具有重

[收稿日期] 2024-12-31

[作者简介] 王春林(1983-), 男, 湖南永州人, 高级工程师, 主要研究方向为烧结、球团和直接还原工艺及技术应用。

[通信作者] 张峰(1989-), 男, 博士, 副教授。

[基金项目] 中国中冶重大研发项目(2024ZYCT01)

要意义。

磷矿粉制备球团工艺可分为造球和压球两种工艺^[4]。压球工艺是将所需的全部物料均匀混合、压制、干燥后制成球团，采用的主要设备是对辊压球机。压球工艺流程简单，通过低温干燥来提高球团的性能，因此对黏结剂的要求比较高，目前磷矿粉压球法的黏结剂主要为水玻璃、腐植酸钠、植物胶、复合黏结剂、湿法磷酸淤渣酸等^[3-5]。压球法制备的球团由于未经过高温焙烧，CO₂脱除率低，对碳酸盐含量较高的磷矿，冶炼黄磷电耗相应较高^[6]。造球工艺是指磷矿粉先经过干燥、磨细至通过粒径0.074 mm (200目)筛颗粒占比60%~80%，在圆盘造球机或圆筒造球机中添加一定量的黏结剂，制成粒径为10~20 mm的生球，然后经过干燥、预热、焙烧、冷却等工序即制得磷矿球团。造球工艺由于有高温氧化焙烧环节，可以脱除磷矿石中的结晶水和碳酸盐，有利于降低电炉冶炼时的杂质分解能耗^[7]。目前关于磷矿粉球团的研究主要集中在压球法黏结剂的开发以及工艺参数的优化等方面，对于磷矿粉造球工艺以及磷矿粉成球性能等方面的研究较少。吴玉元^[2]对磷精矿造球、压球工艺以及磷矿粉压球工艺及焙烧环节进行了详细研究，制备出了强度较高的磷矿粉氧化球团，但是没有对磷矿粉的成球性能以及磷矿粉造球工艺进行研究。师本敬等^[7]研究了不同磨矿细度对磷矿粉成球性能以及生球性能的影响，然而对于磷矿粉的矿石类型、颗粒微观形貌、毛细水迁移速度、比表面积等物理性能对磷矿粉成球性能以及生球性能的影响未进行系统深入研究。

本研究以两种不同种类的磷矿粉为原料，系统研究磷矿粉的物理性能，在此基础上开展造球实验，优化造球实验参数，研究磷矿粉的物理性能对生球性能的影响，探索改善磷矿粉的成球性能的方法，为实际生产提供参考。

1 实验原料与研究方法

本研究所用原料为某黄磷生产企业对生产使用的磷块矿进行干燥-筛分过程中产生的磷矿粉。本研究所用的原料包括磷矿粉和黏结剂，使用的磷矿粉有两种，选用的黏结剂为膨润土。原料的主要化学成分见表1。由表1可知，两种磷矿粉均属于中品位矿石，但是磷矿A中P₂O₅、CaO、MgO含量较高，SiO₂含量较低。磷矿B则与之相反，P₂O₅、CaO、MgO含量较低，SiO₂含量较高。从烧损来看，磷矿A烧损较高，磷矿B烧损较低，说明磷矿

A中具有更高的碳酸盐含量。综合来看，磷矿A和磷矿B属于两种不同类型的磷矿粉。为研究黏结剂对磷矿粉造球性能的影响，本研究选用膨润土作为黏结剂，膨润土属于硅酸盐类矿物，主要成分为SiO₂和Al₂O₃。

表1 原料主要化学成分

原料	w(P ₂ O ₅)	w(SiO ₂)	w(CaO)	w(MgO)	w(Al ₂ O ₃)	w(Fe ₂ O ₃)	w(F)	w(S)	w(LOI)
磷矿A	26.98	12.04	42.98	2.19	3.09	1.52	1.95	1.08	8.52
磷矿B	21.93	39.43	30.12	0.31	2.16	2.10	1.68	0.37	2.26
膨润土		75.05	0.85	2.63	12.69	3.60			10.07

原料的粒度组成如表2所示。由表2可知，两种磷矿粉的粒度分布基本一致，90%以上颗粒小于3 mm，其中，在1~3 mm以及小于0.5 mm的粒级范围内的颗粒占比较多。对于造球来说，两种磷矿粉原矿的粒度太大，因此，有必要在造球之前对磷矿粉进行磨矿处理。

表2 原料粒度组成

原料	粒度组成(质量分数)/%				
	>5 mm	>3~5 mm	>1~3 mm	>0.5~1.0 mm	≤0.5 mm
磷矿A	0.27	7.43	46.60	19.46	26.24
磷矿B	0.72	6.83	37.50	17.58	37.37

两种磷矿粉的X射线衍射分析结果如图1所示。由图1可知，两种磷矿粉的主要矿物组成为氟磷灰石、石英、白云石和少量云母，但是两种磷矿中各种矿物的含量差别较大。磷矿A含有较多的白云石，较少的石英，因此其化学成分中CaO、MgO含量较高，SiO₂含量较低。而磷矿B含有较多的石英，因此其化学成分中SiO₂含量较高。根据脉石矿物的种类，磷矿石可分为钙质磷矿石、硅质磷矿石、硅钙质磷矿石3种类型^[8]。结合图1以及表1的分析结果，可知磷矿A属于典型的硅钙质磷矿石，磷矿B属于典型的硅质磷矿石。

本研究所用膨润土的物理性能如表3所示。由表3可知，膨润土的各项性能指标优异，是一种优质的膨润土。

为了查明两种磷矿粉的物理性能及成球性能，本研究将测定两种磷矿粉的比表面积(SSA)、最大分子水(W₁)、最大毛细水(W₂)、真密度(ρ_v)、堆密度(ρ_b)以及毛细水迁移速度(V)，在此基础上计算出磁铁精矿的静态成球性指数(K)。其中，比表面积测定方法参考水泥比表面积测定方法勃氏法GB/T 8074—2008^[9]，密度测定方法参考GB/T

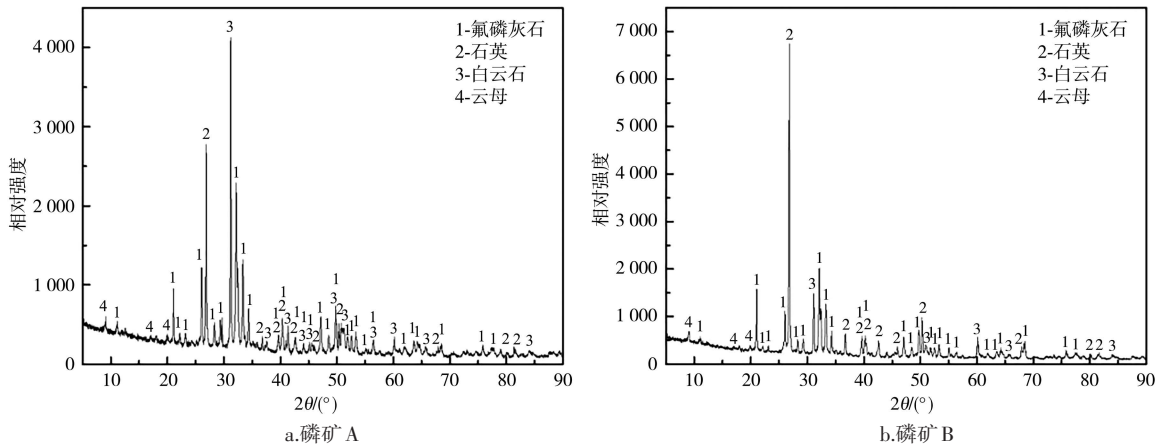


图1 两种磷矿的XRD分析结果

Fig. 1 XRD pattern of two phosphate ores

表3 膨润土的物理性能

Table 3 Physical properties of bentonite %

w(蒙脱石)/ %	100 g吸蓝量/ g	膨胀容/ (mL·g ⁻¹)	吸水率 (2 h)/%	胶价/ %
81.45	36	18	516	100

24586—2009^[10]。采用压滤法测定磁铁精矿的最大分子水，最大毛细水及毛细水迁移速率的测定则采用容量法^[11]。静态成球性指数按式(1)进行计算：

$$K = \frac{W_1}{W_2 - W_1} \quad (1)$$

式中 W_1 —— 最大分子水，%；
 W_2 —— 最大毛细水，%。

成球性指数是一个综合性指数，它不仅反映了物料颗粒的亲水性，同时还反映了物料的结构状态以及颗粒形貌对成球性能的影响^[12]，能够以量化的形式表示物料的静态成球性能，对于判断物料的成球性能具有指导意义。一般来说，成球性指数越大，物料的成球性能越好。物料的静态成球性指数与其成球性能的对应关系如表4所示。

表4 物料静态成球性指数(K)与成球性能的关系

Table 4 Relationship between of staticballing index (K) and ballability of materials

K	成球性能	K	成球性能
≤0.20	无	>0.60~0.80	良好
>0.20~0.35	弱	>0.80	优等
>0.35~0.60	中等		

毛细水迁移速度计算公式^[11]为：

$$V = \frac{H}{\Delta t} \quad (2)$$

式中 V —— 毛细水迁移速度，mm/min；
 H —— 试样料层高度，mm；
 Δt —— 试样吸水时间，min。

本研究用磨矿处理后的磷矿粉作为造球实验的

原料。每批造球料按干质量2 kg计算，首先将原料混匀，然后在混匀料中加入适量的水继续混匀，得到造球原料。然后用造球原料在圆盘造球机中造球，筛出直径10~15 mm的生球作为合格生球。随后将生球取样，检测生球水含量、落下强度、抗压强度以及爆裂温度等指标。本研究所用圆盘造球机的参数为：直径1 000 mm，边高220 mm，转速30 r/min，倾角45°。生球性能检测参照之前的文献^[13]进行测定。

2 结果与讨论

2.1 磷矿粉的物理性能

磨矿处理后的磷矿粉粒度组成见表5。由表5可知，经磨矿处理后，磷矿粉A和磷矿粉B的粒度得到有效减小，磷矿粉A和磷矿粉B中<0.074 mm颗粒占比分别达到63.41%和66.95%，<0.045 mm颗粒占比分别为48.12%和49.30%。后续将以此为原料开展相关造球实验研究。

表5 磨矿处理后的磷矿粉的粒度组成

Table 5 Size distribution of phosphate ore fines after milling

原料	粒度组成(质量分数)/%		
	>0.074 mm	0.045~0.074 mm	<0.045 mm
磷矿粉A	36.59	15.29	48.12
磷矿粉B	33.05	17.65	49.30

磨矿处理后两种磷矿的微观颗粒形貌如图2所示。由图2可知，磷矿粉A的颗粒呈薄片状、长条状结构，棱角尖锐，颗粒表面光滑致密，这种颗粒形貌特征不利于成球。磷矿粉B的颗粒呈不规则颗粒状，表面粗糙，孔隙较多。从微观颗粒形貌看，磷矿粉B的成球性能可能优于磷矿粉A。

磨矿处理后两种磷矿粉的物理性能如表6所

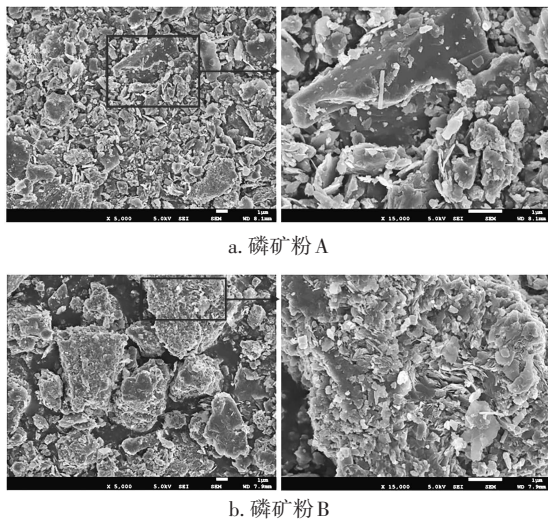


图2 磨矿处理后两种磷矿的微观颗粒形貌

Fig. 2 Microscopic morphologies of phosphate ore fines after milling

示。由表6可知，磷矿粉A和磷矿粉B的比表面积分别为1 863 cm²/g和1 402 cm²/g，磷矿粉A的比表面积高于磷矿粉B，这主要是由于磷矿粉A呈薄片状，而磷矿粉B呈厚度较大的颗粒状，因此在相同

质量下，磷矿粉A的比表面积更大。磷矿粉A的成球性指数为0.66，属于良好的成球性能。磷矿粉B的成球性指数为0.84，属于优秀的成球性能，这说明磷矿粉B的成球性能优于磷矿粉A。此外，从表6中还可以看到，磷矿粉B的最大毛细水和最大分子水均高于磷矿粉A，这说明磷矿粉B比磷矿粉A吸水性更强。磷矿粉B吸水性强的原因在于其脉石矿物主要是石英（如图1所示），石英比白云石更加亲水。表6中磷矿粉A的真密度高于磷矿粉B，说明磷矿粉A颗粒比磷矿粉B颗粒更加致密，该结果与图2的结果相符合。造球过程主要依靠毛细力的紧密作用，而毛细水迁移速率受矿物表面性质的影响，并决定其成球速度，毛细水迁移速率高则成球速率快，造球所需时间短^[12]。从表6可知，磷矿粉B的毛细水迁移速度高于磷矿粉A，这说明磷矿粉B的成球速率要高于磷矿粉A。综合两种磷矿粉的微观颗粒形貌以及各种物理性能指标来看，虽然磷矿粉A的比表面积高于磷矿粉B，但是由于磷矿粉A颗粒呈薄片状，颗粒表面光滑致密，吸水性差，毛细水迁移速度慢，因此其成球性能低于磷矿粉B。

表6 磨矿处理后两种磷矿的物理性能

Table 6 Physical properties of two phosphate ore fines after milling

原料	堆密度/(g·cm ⁻³)	真密度/(g·cm ⁻³)	最大毛细水/%	最大分子水/%	毛细水迁移速度/(mm·min ⁻¹)	比表面积/(cm ² ·g ⁻¹)	成球性指数K
磷矿粉A	1.18	2.96	21.91	8.74	1.35	1 863	0.66
磷矿粉B	1.22	2.84	23.44	10.69	1.78	1 402	0.84

2.2 生球性能

2.1节中分析对比了两种不同类型磷矿粉的微观形貌和物理性能，结果表明磷矿粉B的成球性能优于磷矿粉A。为了进一步验证以上结论，查明两种磷矿粉的生球性能，弄清磷矿粉物理性能与生球性能之间的关系，有必要进一步开展磷矿粉造球实验。

在圆盘造球机中对两种磷矿粉单矿分别造球，优化其造球工艺参数。固定造球时间10 min，研究生球水含量对生球强度的影响，结果如图3所示。

由图3a.可知，随着生球水含量的增加，两种磷矿粉的生球落下强度均呈现先上升后下降的趋势，磷矿粉A生球在w(H₂O)为9%时达到最大落

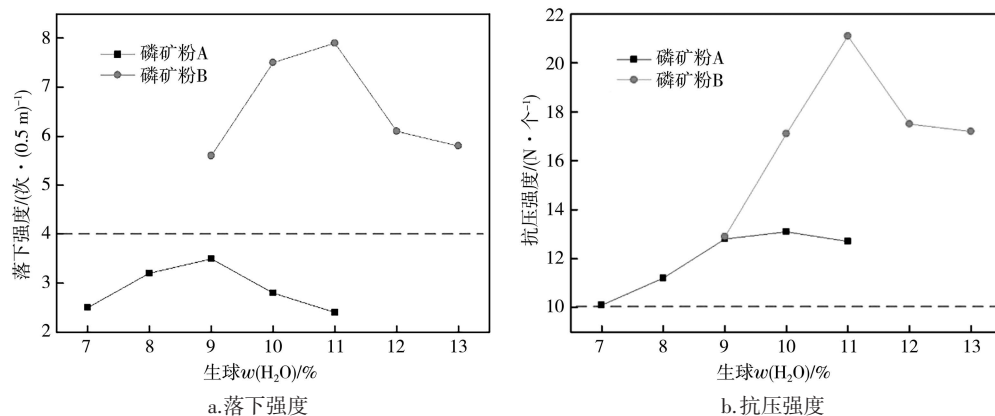


图3 生球水含量对生球强度的影响

Fig. 3 Effect of moisture on drop number and compressive strength of green balls

下强度 3.5 次/ (0.5 m)，磷矿粉 B 生球在 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为 11% 时达到最大落下强度 7.9 次/ (0.5 m)。磷矿粉 A 生球的落下强度均未达到工业生产中大于 4 次/ (0.5 m) 的要求，而磷矿粉 B 生球落下强度均满足工业生产需求。由图 3b. 可知，随着生球水含量的增加，两种磷矿生球的抗压强度先上升后下降，两种磷矿粉生球均满足工业生产中对抗压强度的要求 ($>10 \text{ N/个}$)。磷矿粉 A 生球在 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为 10% 时抗压强度达到最大值 13.1 N/个，磷矿粉 B 生球在 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为 11% 时达到最大值 21.1 N/个。实验结果表明，在适宜范围内，生球强度会随着生球水含量的增加而增加，但是生球水含量过多，会导致生球强度下降。这主要是由于随着水含量的增加，生球内部颗粒间会形成毛细水，颗粒之间的毛细力随之增大，生球的机械强度升高。但是，当颗粒间毛细水过多时，会增加颗粒间的润滑性，导致颗粒间内摩擦力减小，颗粒变得易于滑动，降低生球强度 [13]。此外，生球水含量过多也不利于后续生球干燥脱水，会增加干燥过程的能耗。由图 3 可知，对比磷矿粉 A 和磷矿粉 B 的生球抗压强度，磷矿粉 B 的生球强度优于磷矿粉 A，这是由于磷矿粉 B 颗粒表面粗糙，吸水性强，毛细水迁移速度快，成球性指数更高，这与 2.1 节中两种矿的物理性能结果是吻合的。磷矿 B 的生球水含量比磷矿 A 的生球水含量高，这是由于磷矿粉 B 的吸水性比磷矿粉 A 要好，造球过程中吸收了更多水分。

生球水含量对生球爆裂温度的影响如图 4 所示。由图 4 可知，水含量对磷矿粉生球的爆裂温度影响很大，随着生球水含量的增加，两种磷矿粉生球的爆裂温度均呈降低趋势。这主要是由于随着生球水含量的增加，在生球干燥过程中越来越多的水蒸气从生球内部扩散到外面，生球水含量越高，生球内部的水蒸气越多，水蒸气的扩散阻力越大，因此生球越容易爆裂。此外，从图 4 还可以看出两种磷矿粉的爆裂温度随水含量增加而降低的速度不一样。随着生球 $w(\text{H}_2\text{O})$ 从 7% 增加到 11%，磷矿粉 A 生球的爆裂温度从 460 °C 逐渐降低到 250 °C。磷矿粉 B 的爆裂温度对于水含量变化更加敏感，当生球 $w(\text{H}_2\text{O})$ 从 9% 增加到 11% 的时候，磷矿粉 B 生球的爆裂温度从 663 °C 迅速下降到 236 °C。因此，在实际生产中需要严格控制磷矿粉 B 生球的水含量。需要指出的是，在实际生产中，并不是水含量越低越好，水含量太低时生球强度得不到保障，不能满足生产要求。因此，综合考虑水含量对生球

强度和爆裂温度的影响，磷矿粉 A 适宜的生球 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为 9%，此时，生球落下强度为 3.5 次/ (0.5 m)，抗压强度为 12.8 N/个，爆裂温度为 333 °C。磷矿粉 B 适宜的生球 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为 10%，此时生球落下强度为 7.5 次/ (0.5 m)，抗压强度为 17.1 N/个，爆裂温度为 479 °C。从以上结果可以看出，磷矿粉 B 的成球性能优于磷矿粉 A，磷矿粉 B 的适宜生球水含量高于磷矿粉 A，同时磷矿粉 B 的生球强度高于磷矿粉 A，这是由于磷矿粉 B 具有更高的吸水性、毛细水迁移速度以及成球性指数 (如表 6 所示)。

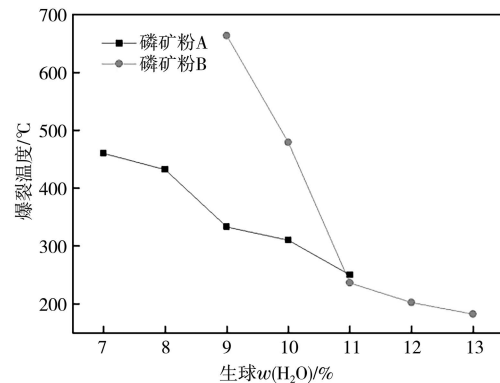


图 4 生球水含量对生球爆裂温度的影响

Fig.4 Effect of moisture on shock temperature of green balls

在最佳的造球水含量下研究造球时间对两种磷矿粉的生球性能的影响，实验结果如图 5 所示。由图 5a. 可知，延长造球时间对提高磷矿粉 A 生球的强度作用不大，其生球落下强度仍然低于 4 次/ (0.5 m)，抗压强度在 10~13 N/个。由图 5b. 可知，随着造球时间的延长，磷矿粉 B 的生球强度逐渐增加，生球落下强度均大于 4 次/ (0.5 m)，抗压强度均大于 10 N/个。一般来说，随着造球时间的延长，生球内部颗粒之间的空隙率会降低，生球会更加紧密，颗粒之间的摩擦力会增大，因此会使生球强度上升。从图 5 中实验结果来看，磷矿粉 B 符合这个规律，随着造球时间的延长，生球强度逐渐增大。但是延长造球时间对于磷矿粉 A 来说影响却不大，随着造球时间的延长，生球强度没有明显的增大。这可能是由于磷矿粉 A 颗粒表面光滑致密，延长造球时间对于增加生球内部颗粒之间摩擦力效果不明显，因此，导致生球强度没有明显改善。

造球时间对生球爆裂温度的影响如图 6 所示。由图 6 可知，随着造球时间的延长，两种磷矿粉的生球爆裂温度均呈现逐渐下降的趋势。这是由于延长造球时间会导致生球越来越紧密，球团内部颗粒之间的空隙越来越少，在高温干燥过程中，球团内部的水蒸气难以排出，因此会导致生球爆裂温度下

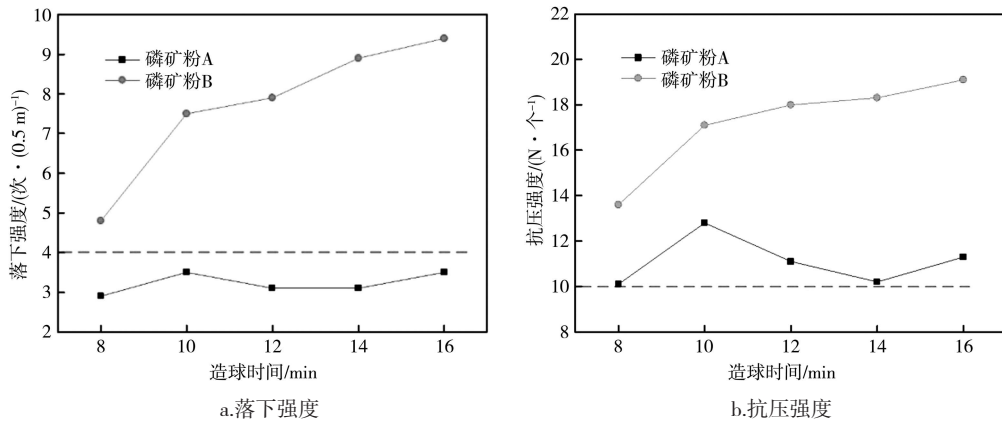


图5 造球时间对生球强度的影响

Fig. 5 Effect of balling time on drop number and compressive strength of green balls

降。结合图5和图6可知，两种磷矿粉的适宜造球时间均为10 min。

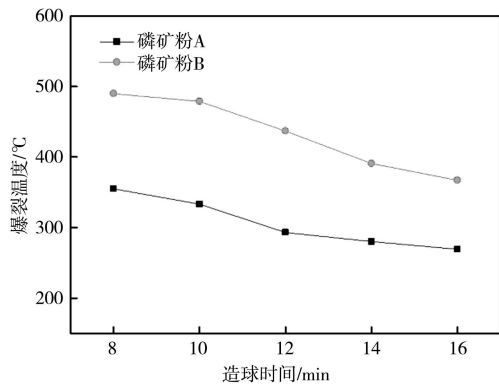


图6 造球时间对生球爆裂温度的影响

Fig. 6 Effect of balling time on shock temperature of green balls

综合图3至图6可知，磷矿粉A的适宜造球 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为9%，造球时间为10 min，此时生球的落下强度为3.5次/ (0.5 m)，抗压强度为12.8 N/个，爆裂温度为333 ℃。磷矿粉B适宜的生球 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为10%，造球时间为10 min，此时生球落下强度为7.5次/ (0.5 m)，抗压强度为17.1 N/个，爆裂温度为479 ℃。从以上结果可看出，磷矿粉B成球性能较好，可直接造出满足工业生产强度要求的生球。而磷矿粉A的生球落下强度较差，不能满足工业生产要求。因此，为了改善磷矿粉A的成球性能，将成球性能好的磷矿粉B与磷矿粉A进行混合，然后再去造球，希望能够使生球强度得到改善。由于工业上电炉冶炼黄磷的炉渣酸度值 (SiO_2/CaO 质量比) 范围在0.75~0.9，因此，磷矿粉A和磷矿粉B的混合比例将按照0.75、0.80、0.85、0.90的酸度值进行混合，经计算，配矿方案如表7所示。

表7 两种磷矿的配矿比例及混合料酸度值

Table 7 The ore blending scheme of two phosphate ore fines and the acidity value of the mixture

配矿方案	$w(\text{磷矿粉A})/\%$	$w(\text{磷矿粉B})/\%$	混合料酸度
方案1	45	55	0.75
方案2	41	59	0.80
方案3	36	64	0.85
方案4	32	68	0.90

酸度对生球强度的影响如图7所示。由图7可知，随着生球酸度的提高，生球的落下强度和抗压强度均逐渐提高，落下强度均在4次/ (0.5 m) 以上，抗压强度均大于10 N/个，满足工业生产要求。图7结果表明，通过与磷矿粉B混合，磷矿粉A的成球性能可以得到有效提高。生球的强度很大一部分受物料粒度组成、颗粒形貌以及表面性质等因素的影响^[14-15]。由于球磨处理后的磷矿粉A和磷矿粉B的粒度组成很接近（如表5所示），因此，在图7中的实验结果中，混合料的粒度组成基本一致，粒

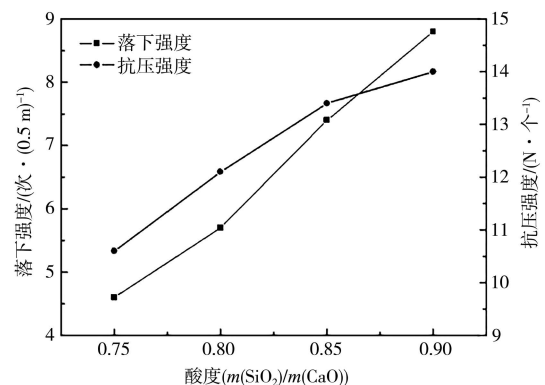


图7 酸度对生球强度的影响

Fig. 7 Effect of acidity on drop number and compressive strength of green balls

度组成不是主要影响因素。磷矿粉B不规则的颗粒形状以及粗糙的颗粒表面(如图2所示)对于混合料的成球性能有很大改善,因此混合料造的生球强度得到很大提高,并且随着酸度值的提高,磷矿粉B配加比例逐渐提高,生球强度随之提高。此外,磷矿粉B更大的亲水性能以及更优的成球性指数(如表6所示)也有助于提高混合料的成球性能,因此随着磷矿粉B配加比例的增加,所得生球的强度指标更好。

图8为酸度对生球爆裂温度的影响。由图8可知,随着酸度的增加,生球爆裂温度逐渐下降,这可能是由于随着酸度提高,生球中磷矿粉B含量增加,磷矿粉B良好的吸水性能导致该混合矿生球的持水性能更强,导致在生球干燥过程中,水蒸气向外排出的阻力增大,所以使生球爆裂温度下降。综合来看,不同酸度混合矿生球的爆裂温度均较低,因此,在实际生产中,需要严格控制干燥温度,避免磷矿粉生球爆裂。

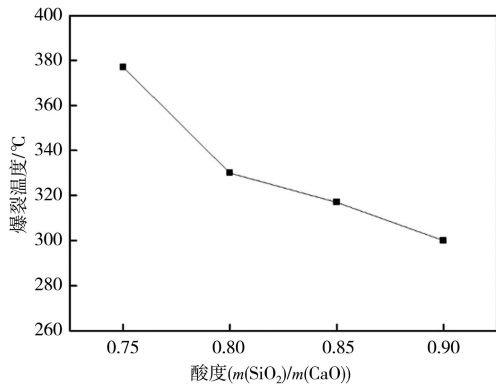


图8 酸度对生球爆裂温度的影响

Fig. 8 Effect of acidity on shock temperature of green balls

为了探索除了调节酸度之外,是否还有其他手段能够改善磷矿粉A的成球性能,本研究进一步考查了膨润土用量对磷矿粉A生球性能的影响。膨润土用量对磷矿粉A生球强度的影响如图9所示。由图9可知,随着膨润土用量的增加,磷矿粉A生球强度逐渐提高,当膨润土质量分数达到1.0%时,生球落下强度可达到5.2次/(0.5 m),抗压强度达到13.8 N/个,满足工业生产要求。这说明,添加膨润土能够明显改善磷矿粉A的成球性能,提高生球强度。膨润土的主要成分为蒙脱石,蒙脱石具有强烈的吸水性,吸水后呈胶体颗粒,填充在生球内部颗粒之间,增加了颗粒之间的粘接力,因此提高了生球的强度^[12]。添加膨润土之后,膨润土吸水后会呈胶体颗粒填充在磷矿A颗粒之间,增大了磷矿A颗粒之间的分子粘接力,因此生球抗压强度提

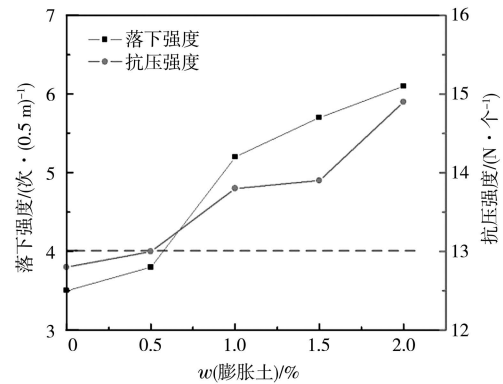


图9 膨润土用量对磷矿粉A生球强度的影响

Fig. 9 Effect of bentonite dosage on drop number and compressive strength of green balls of phosphate ore A

高。此外,添加膨润土之后,当生球受到外力冲击时,生球内部颗粒之间还可产生滑动,因此生球的落下强度提高^[12]。

膨润土用量对磷矿粉A生球爆裂温度的影响如图10所示。由图10可知,随着膨润土用量的提高,生球爆裂温度也逐渐提高。这主要是因为膨润土晶层间含有大量分子水,这种水有较大的黏滞性和较低的蒸汽压,因此不易造成球团内部过剩蒸汽压。此外,添加膨润土后的生球在干燥过程中能够形成一层强度较好的干燥外壳,能够承受较大的内压力的冲击而不破裂。因此,添加膨润土可以使生球的爆裂温度得到提高。与通过配加磷矿粉B提高磷矿粉A的成球性能相比,添加膨润土不仅可以有效提高磷矿粉A的生球强度,还能提高其生球爆裂温度,效果优于配加磷矿粉B。但是,添加膨润土会带入一定量的SiO₂杂质进球团中,不利于后续冶炼黄磷,因此,在满足生球性能的情况下,膨润土的添加量应该尽可能低。磷矿A的适宜膨润土用量为1%,此时,生球落下强度可达到5.2次/(0.5 m),抗压强度达到13.8 N/个,爆裂温度为372 °C。

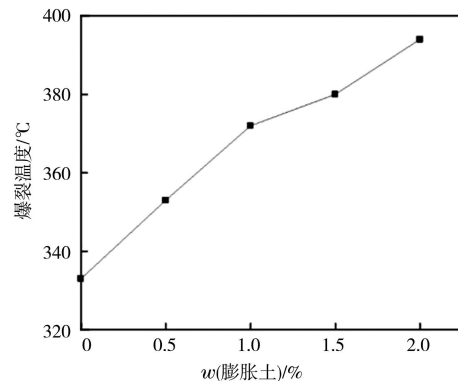


图10 膨润土用量对磷矿粉A生球爆裂温度的影响

Fig. 10 Effect of bentonite dosage on shock temperature of green balls of phosphate ore A

3 结论

(1) 硅钙质磷矿石的脉石矿物以白云石为主, 矿石颗粒呈薄片状、长条状, 表面光滑致密, 吸水性差, 成球性能较差。硅质磷矿石的脉石矿物以石英为主, 矿石颗粒呈不规则颗粒状, 表面粗糙, 吸水性强, 成球性能优秀。

(2) 硅钙质磷矿粉单独造球, 适宜的生球 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为9%, 造球时间为10 min, 此时生球落下强度为3.5次/(0.5 m), 抗压强度为12.8 N/个, 爆裂温度为333 ℃, 生球落下强度不能满足实际生产要求, 此外, 在实际生产中还需要严格控制生球干燥温度, 防止生球爆裂。硅质磷矿粉单独造球, 适宜的生球 $w(\text{H}_2\text{O})$ 为10%, 造球时间为10 min, 此时生球落下强度为7.5次/(0.5 m), 抗压强度为17.1 N/个, 爆裂温度为479 ℃, 生球强度以及爆裂温度完全满足实际生产要求。

(3) 将成球性能较差的硅钙质磷矿粉与成球性能优秀的硅质磷矿粉混合可使混合料颗粒的粗糙度、吸水性能、成球性能得到提高, 从而提高生球强度, 但是随着硅质磷矿粉混合比例的提高, 生球爆裂温度下降。

(4) 膨润土的加入可提高硅钙质磷矿粉的吸水性能, 增强矿物颗粒之间的粘结力, 从而使硅钙质磷矿粉的成球性能得到提高, 随着膨润土用量的增加, 硅钙质磷矿粉生球的强度和爆裂温度均逐渐提高。适宜的 w (膨润土) 为1.0%, 此时生球落下强度为5.2次/(0.5 m), 抗压强度13.8 N/个, 爆裂温度372 ℃。

[参考文献]

[1] 胡敏.我国磷矿产业现状与发展趋势[J].磷肥与复肥, 2023, 38(11):1-5.
HU M. Current situation and development trends of phosphate rock industry in China [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(11):1-5.

[2] 吴玉元.磷矿粉制备黄磷用球团工艺研究[D].武汉:武汉工程大学, 2018.
WU Y Y. Study on pellets process for preparation of yellow phosphorus from phosphate rock [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.

[3] 王学元, 魏立军, 字佳林, 等.低品位磷矿与磷化工废料制备烘干球团实验研究[J].磷肥与复肥, 2021, 36(7):13-15.
WANG X W, WEI L J, ZI J L, et al. Experimental study on preparation of drying pellets with low-grade phosphate rock and phosphorus chemical waste [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021, 36(7):13-15.

[4] 吴玉元, 何东升, 谢志豪, 等.磷矿粉制备球团研究进展[J].化工

矿物与加工, 2018, 47(9):64-66.
WU Y Y, HE D S, XIE Z H, et al. Research progress on production of pellets from phosphate rock powder [J]. Industrial Minerals & Processing, 2018, 47(9):64-66.

[5] 姚语.黄磷生产磷矿粉提质增效的球团预处理工艺研究[J].硫磷设计与粉体工程, 2018(1):1-9, 55.
YO Y. Study on Pellet Pre-treatment Process to Improve Quality of Phosphate Rock Powder for Yellow Phosphorus Production [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2018(1):1-9, 55.

[6] 吴志伟, 李志安.黄磷炉料预处理的初步评价准则[J].磷肥与复肥, 1995, 10(2):16-20.
WU Z W, SONG Z A. Preliminary evaluation criteria for pretreatment of yellow phosphorus charge [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 1995, 10(2):16-20.

[7] 师本敬, 张峰, 刘震, 等.磷矿粉成球特性与球团制备实验研究[J].生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(11):23-28, 74.
SHI B J, ZHANG F, LIU Z, et al. Experimental research on balling characteristics and preparation for pellets of phosphate rock powder [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(11):23-28, 74.

[8] 张覃, 卯松, 黄小芬, 等.磷矿中磷灰石及脉石矿物浮选表面化学研究进展[J].矿产保护与利用, 2024, 44(3):1-15.
ZHANG Q, MAO S, HUANG X F, et al. Research Progress in Surface Chemistry of Flotation for Apatite and Gangue Minerals in Phosphate Ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3):1-15.

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会.水泥比表面积测定方法勃氏法:GB/T 8704—2008[S].北京:中国标准出版社, 2008.

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会.铁矿石外观密度、真密度和孔隙率的测定:GB/T 24586—2009[S].北京:中国标准出版社, 2009.

[11] 朱德庆, 徐梦杰, 潘建, 等.改善超细铁精矿成球性能的实验研究[J].钢铁研究学报, 2017, 29(9):704-710.
ZHU D Q, XU M J, PAN J, et al. Experimental research to improve ballability of ultrafine concentrate [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 29(9):704-710.

[12] 傅菊英, 姜涛, 朱德庆.烧结球团学[M].长沙:中南大学出版社, 1995.

[13] 路漫漫.人工磁铁矿与天然磁铁矿成球性能差异研究[D].武汉:武汉工程大学, 2015.
LU M M. Study on Difference of Ballability between Artificial Magnetite and Natural Magnetite [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.

[14] 范晓慧, 刘昌, 陈许玲, 等.提高赤铁精矿配比对制备铁矿氧化球团的影响[J].矿冶工程, 2012, 32(5):94-97.
FAN X H, LIU C, CHEN X L, et al. Effects of hematite concentrate ratio on preparing oxidized pellets [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(5):94-97.

[15] 彭志伟, 李光辉, 唐兆坤, 等.改善铁精矿成球性能的研究[J].钢铁, 2008, 43(12):7-12.
PENG Z W, LI G H, TANG Z K, et al. Research on ballability of iron concentrates [J]. Iron and Steel, 2008, 43(12):7-12.