

# 磷矿配炭球团高温固结工艺研究<sup>①</sup>

魏世发<sup>1</sup>, 马彪<sup>2</sup>, 任国兴<sup>1,2</sup>

(1.长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南长沙410012; 2.郑州大学中原关键金属实验室,河南郑州450001)

**摘要:**为解决窑法磷酸工艺中回转窑结圈问题,提出一种球团高温固结工艺,考察了黏结剂种类、固结温度、固结时间对磷矿球团强度及其还原性的影响。结果表明,固结温度800℃以上,采用膨润土为黏结剂,球团抗压强度和落下强度明显高于腐殖酸钠为黏结剂的球团。在配碳量为理论用量的1.4倍、CaO与SiO<sub>2</sub>物质的量比0.35、膨润土添加量为总物料量的1.5%、固结温度1000℃、固结时间30 min条件下,球团抗压强度和落下强度分别为345.36 N和33.50次。

**关键词:** 磷酸; 配炭球团; 高温固结; 窑法磷酸; 回转窑结圈; 球团强度; 黏结剂; 膨润土; 腐殖酸钠

中图分类号: TF046

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.023

文章编号: 0253-6099(2024)02-0092-04

## Preliminary Study on High-Temperature Consolidation Conditions for Carbon-Bearing Phosphate Ore Pellets

WEI Shifa<sup>1</sup>, MA Biao<sup>2</sup>, REN Guoxing<sup>1,2</sup>

(1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China; 2. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

**Abstract:** In order to avoid formation of material ring in a rotary kiln caused by kiln phosphoric acid process, a technique of high-temperature consolidation of pellets was proposed, and the effects of types of binder, temperature and time of consolidation on the strength and reducibility of phosphate ore pellets were investigated. The results show that consolidation at a temperature over 800 °C with bentonite as binder can lead to the pellets with compressive strength and drop numbers obviously higher than those with sodium humate as the binder. With an addition of carbon at 1.4 times of the theoretical amount, CaO and SiO<sub>2</sub> at a molar ratio of 0.35, an addition of bentonite at an amount of 1.5% of the total material weight, consolidation at 1 000 °C for 30 min results in the produced pellets with compressive strength of 345.36 N and drop numbers of 33.50.

**Key words:** phosphoric acid; carbon-bearing pellet; high-temperature consolidation; kiln phosphoric acid; material ring in a rotary kiln; pellet strength; binder; bentonite; sodium humate

磷酸是重要的化工原料,广泛应用于农业、冶金、医药、半导体等行业<sup>[1]</sup>。目前,磷酸的生产工艺主要有湿法和电炉法<sup>[2-3]</sup>,这两种工艺对磷矿品位的要求都很高,通常要求磷矿P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>品位不低于25%<sup>[4]</sup>。然而,我国磷矿资源贫矿多、富矿少,富矿资源( $w(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 30\%$ )仅占总量的8%,而中低品位磷矿( $w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 18\%$ )则占50%以上<sup>[5]</sup>。随着富矿资源逐渐减少,传统的磷酸生产工艺受到严重制约。

窑法磷酸工艺因适合处理中低品位磷矿,且能耗

较低,已受到了广泛关注和大量研究<sup>[4,6]</sup>。但窑法磷酸工艺存在回转窑结圈问题,至今未能实现工业化<sup>[7-8]</sup>。入炉球团强度不足是引起回转窑结圈问题的关键因素之一<sup>[9-10]</sup>。高温固结(800~1 200℃)可有效提高球团强度,已广泛应用于电炉法黄磷的生产过程<sup>[11-12]</sup>。为此,本文提出了一种用于窑法磷酸工艺的球团高温固结方法,重点考察了黏结剂种类、固结温度和固结时间对球团性能的影响,相关研究结果可为窑法磷酸工艺产业化提供基础技术支持。

① 收稿日期: 2023-10-22

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1900204)

作者简介: 魏世发(1966—),男,湖南长沙人,高级工程师,主要从事化工及环保方面的设计及研究工作。E-mail: 1076187675@qq.com

## 1 实验机理及实验方法

### 1.1 球团固结机理

球团成球是将细磨物料加水润湿,在机械力和毛细力作用下滚动而形成一定粒度的生球。细磨物料在成球过程中,首先形成球核,接着球核长大,然后是生球紧密阶段。造球物料中添加黏结剂的目的在于改善其成球性和提高生球内颗粒之间的分子黏结力,以便提高生球强度和热稳定性。

球团矿的固结主要靠固相反应,包括在高温下单元系颗粒固相扩散固结、多元系通过固体扩散形成化合物或固溶体。这些过程一般都发生在它们熔化温度之下,可以不产生液相或产生少量液相,便可使球团矿固结起来,并且具有足够的强度。焙烧球团矿固结过程中固相扩散机理如下:固态物质中的质点不断运动,温度愈高,运动愈激烈,而且质点之间可以进行反应。根据前人研究结果,固态物质之间开始反应的温度远低于它们的熔化温度。球团矿在焙烧过程中,随着温度升高,矿物晶格中的质点——分子或离子运动加速,一旦获得足够的活化能,它们就能够克服周围质点的作用力,不仅可以在晶格内部迁移(即内扩散),也可以扩散到晶格表面,乃至扩散到与之邻近的其他晶体的晶格之内,由此发生固结效应。

### 1.2 实验原料与设备

实验用磷矿、硅石、无烟煤主要化学成分分析结果分别见表1~3。由表1可见,实验用磷矿的 $P_2O_5$ 品位为19.23%。

表1 磷矿主要化学成分(质量分数) %

$P_2O_5$	$SiO_2$	CaO
19.23	35.58	28.16

表2 硅石主要化学成分(质量分数) %

$SiO_2$	CaO
98.01	0.035

表3 无烟煤主要化学成分(质量分数) %

C	挥发分	灰分	灰分成分	
			$SiO_2$	CaO
67.32	10.84	21.84	65.10	3.16

为了考察黏结剂种类对固结球团强度性能的影响,选用了无机黏结剂膨润土和有机黏结剂腐殖酸钠两种常见的黏结剂进行实验。膨润土主要化学成分见

表4,粒度为 $-75\ \mu\text{m}$  粒级占90%;腐殖酸钠选用HG/T 3278—2011 优级品(可溶性腐殖酸含量大于70%,粒度为1~4.75 mm)。实验中膨润土可直接使用,腐殖酸钠则根据添加量配成溶液使用。

表4 膨润土主要化学成分(质量分数) %

蒙脱石	MgO	CaO	水分
67.0	5.9	1.98	10.6

造球过程主要使用的仪器有V型混料机、轮碾机和圆盘造球机( $\Phi 1000$ );球团性能检测所用仪器主要有抗压强度测试仪、UW1020型电子天平(精确至1 mg)、气氛还原炉、DHG-9070A型鼓风干燥箱等。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 球团制备

先将称量好的磷矿、硅石、无烟煤粉料倒入V型混料机进行混匀,然后将混合好的物料放入容器,加入黏结剂再进行人工预混,使物料和黏结剂混匀;再将预混好的物料放入轮碾机中,运行设备约10 min,达到运行时间后,查看物料中的母球状态;调节圆盘造球机参数,启动圆盘造球机,进行造球。

将得到的生球放入干燥箱内 $200\ \text{℃} \pm 5\ \text{℃}$  烘干2 h,蒸发生球团表面水分防止球团爆裂。干燥后的球团放入气氛控制炉中,隔绝炉内空气,分别升温至设定温度,并恒定保温时长,使球团能够在高温炉内固结。恒温干燥过程结束后,将其冷却至室温。

#### 1.3.2 球团性能的测定

落下强度测定:首先将球团置于一定高度(生球为0.5 m,干球为1.0 m)自由落下至10 mm厚的钢板上,若落下 $n$ 次后发生破裂,则该球的落下强度为 $n-1$ 次。每次测20个球,取平均值作为球团的落下强度(单位为次)。

抗压强度测定:将球团置于抗压强度测量仪上,在其上部缓缓施加一个垂直向下的压力,直至生球发生破裂,此时电子天平所显示的压力值即为该球的抗压强度,每次测20个球团,取平均值作为球团样品的抗压强度(单位为N)。

还原性表征:固结后球团放入已称重坩埚内(坩埚底部开有小孔以便磷蒸气溢出),将坩埚放入还原气氛炉的中心位置,打开气体阀门,以流速0.2 L/min稳定通入高纯氮气,再打开还原气氛炉,设置升温程序,反应温度为 $1350\ \text{℃}$ ,保温时间30 min,反应结束后自然降温至室温,测定还原后球团的质量及 $P_2O_5$ 含量,计算黏结剂对球团中 $P_2O_5$ 还原性能的影响。

$$R = \left( 1 - \frac{M_{\text{后}} \times C_{\text{后}}}{M_{\text{前}} \times C_{\text{前}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中  $R$  为球团还原率, %;  $M_{\text{前}}$ 、 $M_{\text{后}}$  分别为球团还原前、后的质量, g;  $C_{\text{前}}$ 、 $C_{\text{后}}$  分别为球团中还原前、后的  $P_2O_5$  含量, %。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 固结工艺对球团强度的影响

#### 2.1.1 固结温度对球团强度的影响

配碳量为理论用量的 1.4 倍、CaO 与  $SiO_2$  物质的量比 0.35、黏结剂(腐殖酸钠或膨润土)用量为总物料量的 1.5%、固结时间 60 min, 考察了固结温度对球团强度的影响, 结果如图 1 所示。

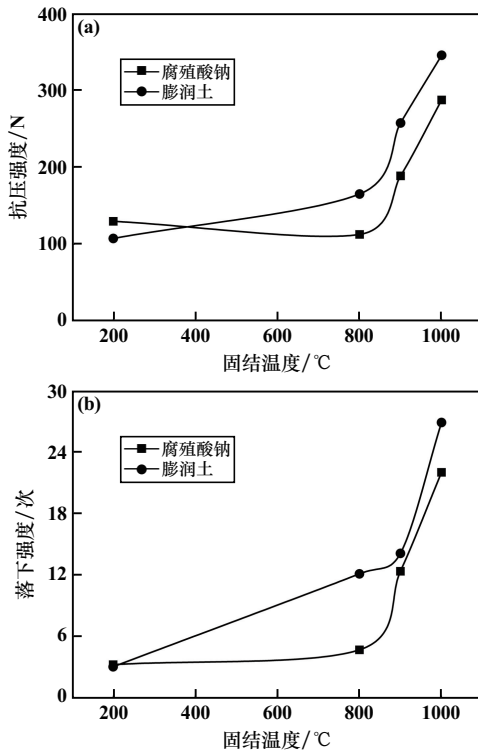


图 1 固结温度对球团强度性能的影响

由图 1(a) 可见, 固结温度越高, 对球团抗压强度的影响越显著。固结温度从 200 °C 增加至 800 °C, 以膨润土为黏结剂球团的抗压强度从 107.39 N 缓慢增加至 165.08 N, 随着固结温度进一步增加, 球团抗压强度迅速增加, 固结温度 1000 °C 时, 抗压强度达到 345.01 N。对于腐殖酸钠为黏结剂的球团, 固结温度从 200 °C 增加至 800 °C, 其抗压强度从 129.6 N 缓慢降至 112.6 N, 而进一步增加固结温度, 其抗压强度明显增大, 固结温度 1000 °C 时, 抗压强度达到 287.00 N。

如图 1(b) 可见, 固结温度 200 °C 时, 膨润土和腐殖酸钠为黏结剂的球团落下强度分别为 3.05 次和

3.25 次, 随着固结温度增加至 800 °C, 两种球团的落下强度分别增加至 12.10 次和 4.70 次, 固结温度进一步增加至 1000 °C, 两种球团的落下强度迅速增加至 26.85 次和 22.00 次。此外, 固结温度超过 800 °C 后, 膨润土为黏结剂的球团落下强度始终高于腐殖酸钠为黏结剂的球团。固结温度 1000 °C 为宜。

#### 2.1.2 固结时间对球团强度的影响

固结温度 1000 °C, 其他条件不变, 固结时间对球团强度的影响如图 2 所示。

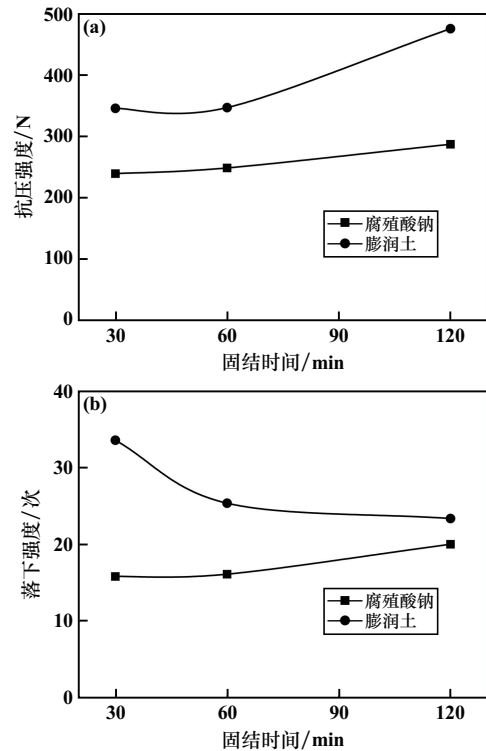


图 2 固结时间对球团强度性能的影响

由图 2(a) 可见, 随着固结时间增加, 球团抗压强度逐渐增大, 而且在实验固结时间范围内, 以膨润土为黏结剂的球团抗压强度明显高于以腐殖酸钠为黏结剂的球团, 固结时间 120 min 时, 以膨润土为黏结剂的球团抗压强度达到 474.79 N, 而腐殖酸钠黏结剂的球团抗压强度仅 287.01 N。

由图 2(b) 可见, 对于腐殖酸钠为黏结剂的球团, 其落下强度随固结时间增加而增加, 而对于膨润土为黏结剂的球团, 其落下强度随固结时间增加而降低, 但在实验固结时间范围内, 以膨润土为黏结剂球团的落下强度始终高于以腐殖酸钠为黏结剂的球团。较佳的固结时间为 30 min。

#### 2.1.3 固结球团优化实验

以膨润土为黏结剂, 在固结温度 1000 °C、固结时间 30 min 条件下, 球团可以获得较高的抗压强度和落

下强度,分别为 345.36 N 和 33.50 次。

## 2.2 黏结剂对球团还原性的影响

配碳量为理论量的 1.4 倍、CaO 与 SiO<sub>2</sub> 物质的量比 0.35、黏结剂用量为磷矿用量的 1.5%、固结温度 1 000 ℃、固结时间 2 h、还原温度 1 350 ℃、还原时间 30 min,考察了两种黏结剂对球团还原性的影响,结果见表 5。

表 5 黏结剂对球团的还原性的影响

黏结剂 种类	球重/g		球团中 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量/%		还原率/%
	还原前	还原后	还原前	还原后	
腐殖酸钠	6.171	5.059	13.30	1.28	92.11
膨润土	10.640	8.977	12.51	1.15	92.25

由表 5 可见,两种黏结剂制成的球团经高温固结后,其失重率分别为 18.02% 和 15.63%,还原率均在 92% 以上,说明这两种黏结剂制成的球团还原性能良好,且两者对球团还原性能影响的差异较小。综上所述,为了降低回转窑的结圈风险,使球团具有更高的抗压强度和落下强度,选择膨润土为黏结剂。

## 3 结 论

1) 黏结剂种类、固结温度和固结时间是影响球团抗压强度和落下强度的关键因素。当固结温度超过 800 ℃ 时,球团的抗压强度和落下强度急剧增加;采用膨润土为黏结剂时,球团抗压强度随着固结时间升高而增加,而落下强度则随着固结时间升高而降低;采用腐殖酸钠为黏结剂时,球团抗压强度和落下强度均随着温度升高而增大。固结温度 800~1 000 ℃ 时,以膨润土为黏结剂的球团抗压强度和落下强度均高于以腐殖酸钠为黏结剂的球团。因此,膨润土是磷矿球团高温固结时更理想的黏结剂。

2) 在配碳量为理论用量的 1.4 倍、CaO 与 SiO<sub>2</sub> 物

质的量比 0.35、膨润土添加量为总物料量的 1.5%、固结温度 1 000 ℃、固结时间 30 min 条件下,球团可以获得较佳的抗压强度和落下强度,分别为 345.36 N 和 33.50 次。

3) 膨润土和腐殖酸钠两种黏结剂对球团的还原性能影响较小,球团经高温固结后再进行还原,其 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 还原率可达 92% 以上。

## 参考文献:

- [1] 王 广,董剑豪,张 燕. 磷矿-碳复合球团冷固成型实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2021,50(3):16-20.
- [2] 杨亚斌. 热法磷酸生产技术和趋势[J]. 云南化工, 2019,46(11):32-35.
- [3] 张存康,严达攀,冯伟珍,等. 湿法磷酸生产工艺优化探讨[J]. 磷肥与复肥, 2023,38(4):23-24.
- [4] 吴 潘,吕 莉,李剑锋. 中低品位磷矿窑法磷酸工艺条件的研究[J]. 辽宁化工, 2017,46(12):1176-1178.
- [5] 李 枫. 磷酸生产工艺浅析及窑法磷酸工艺优化改进构想[J]. 中氮肥, 2022(6):1-5.
- [6] 杨 超,吕 莉,梁 斌,等. 窑法磷酸磷矿还原渣矿化固定 CO<sub>2</sub>[J]. 化工矿物与加工, 2016,45(8):17-22.
- [7] 王兴锋,李铁柱,孙孝东,等. 大孤山球团厂回转窑结圈机制与抑制措施研究[J]. 冶金能源, 2022,41(6):45-49.
- [8] 潘 建,田宏宇,朱德庆,等. 回转窑结圈形成机理及应对措施的研究进展[J]. 钢铁, 2020,55(7):13-22.
- [9] 姚强王,付立民. 球团结圈现象成因及解决途径[J]. 矿业工程, 2004(3):32-35.
- [10] 范福军,吕 莉,吴 潘,等. 窑法磷酸还原反应物料的造球研究[J]. 磷肥与复肥, 2012,27(6):23-25.
- [11] 张兴华. 一种磷矿粉制成球团黄磷炉料的加工方法:102701164A[P]. 2012-10-03.
- [12] 罗宗恬. 利用磷矿粉和碳粉生产黄磷的方法:104891461A[P]. 2015-09-09.

引用本文:魏世发,马 彪,任国兴. 磷矿配炭球团高温固结工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):92-95.

(上接第 91 页)

- [10] 施 佳,李茂林,杨哲辉,等. 超声处理对水玻璃和油酸钠体系中 方解石浮选行为的影响及其机理研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):45-49.
- [11] Atia T A, Spooren J. Fast microwave leaching of platinum, rhodium and cerium from spent non-milled autocatalyst monolith[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2021,164(7):1-8.
- [12] 王 俊,王清良,胡鄂明. 新疆某低品位铍矿微波预处理浸出工艺研究[J]. 矿冶工程, 2017,37(3):108-110.
- [13] ZHANG Y L, CHEN X, CHU W, et al. Removal of vanadium from petroleum coke by microwave and ultrasonic-assisted leaching[J]. Hydrometallurgy, 2020,191(1):1-4.
- [14] XIE H M, LI S W, GUO Z H, et al. Extraction of lead from electro-

lytic manganese anode mud by microwave coupled ultrasound technology[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,407(4):1-11.

- [15] 马密霞,秦 宁,闵 清,等. 微波超声波联用萃取白藜芦醇及其苷的 HPLC 测定[J]. 化工学报, 2019,70(增刊 1):124-129.
- [16] 王树楷. 钢冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.
- [17] YAO J H, LI X H, PAN L P, et al. Enhancing physicochemical properties and indium leachability of indium-bearing zinc ferrite mechanically activated using tumbling mill[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012,43(3):449-459.

引用本文:申星梅,彭倩柔,李 乐,等. 超声-微波复合场下从钢铁酸锌中强化提钼[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):88-91.