

湿式粉磨提高某磷矿粉释磷特性研究

李莹莹, 李国峰, 单志伟, 李凤久, 梁冰

(华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 采用行星式球磨机对 P_2O_5 含量为 27.07% 的磷矿粉进行超细粉磨, 在已确定的适宜干式粉磨工艺参数下, 考查了矿浆浓度、磨矿时间对粉磨产品粒度和枸溶率的影响。借助 X 射线衍射分析、扫描电镜分析、接触角测量仪等测试手段, 分别考查了不同磨矿时间条件下粉磨产品的结晶程度、微观形貌和表面自由能的变化规律。结果表明: 在矿浆浓度为 55%, 磨矿时间为 150 min 条件下, 粉磨产品中位径为 1.74 μm 、枸溶率达到 66.24%。随着磨矿时间的延长, 磷矿粉中磷矿物结晶程度显著降低, 粉磨产品中基本不存在大颗粒, 产品接触角逐渐减少, 相应的表面自由能呈增加趋势, 提高了磷矿粉的释磷特性。

关键词: 磷矿粉; 超细粉磨; 磨矿时间

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.032

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 04-0188-05

随着经济发展和人口增加, 高效合理地利用有限资源成为当前重要的问题^[1]。磷矿资源是生产磷肥的重要物质基础, 对增加粮食产量、保障农业可持续发展有举足轻重的作用^[2-3]。我国是世界产磷大国, 也是磷资源消耗大国。我国磷矿资源总量丰富, 但以中低品位磷矿为主, 提高中低品位磷矿资源利用率, 对保障磷矿资源可持续利用具有重要的意义^[4-5]。

随着机械力化学的提出和发展, 有学者将该理论应用于中低品位磷矿粉的直接应用领域。普通磷矿粉经超细粉磨, 可降低其颗粒尺寸、增大其比表面积、破坏磷矿物的晶体结构, 进而提高磷矿粉中有效成分的溶解与释放能力, 即增加有

效磷的含量^[6]。作者曾对河北某磷矿粉进行干式粉磨实验, 详细考查了磨机转速、充填率、料球比和球比对粉磨产品粒级的影响, 取得了较好的效果^[7]。在此研究基础上, 本文重点研究湿式粉磨工艺参数对粉磨产品粒度和枸溶率的影响以及粉磨产品结晶程度、微观形貌和表面自由能等性质的变化规律。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

实验所用原料为河北某地磷矿粉, 呈浅灰色。其化学组成见表 1。

表 1 磷矿粉化学多元素分析结果/%

Table 1 Results of chemical multi-element analysis of phosphate rock

P_2O_5	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	TFe	F	Cl
27.07	12.25	41.92	2.77	1.84	5.50	2.17	0.009

从表 1 中可以看出, 原矿主要成分为 CaO 和 P_2O_5 , 含量分别为 41.92% 和 27.07%, 此外还含有少量的 SiO_2 、 Al_2O_3 、MgO、TFe 和 F, Cl 元素含

量极低。

原矿粒度分布累积曲线见图 1。

从图 1 中可以看出, 矿中位径为 38.43 μm , 原

收稿日期: 2020-06-26; 改回日期: 2021-01-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51804123); 华北理工大学研究生创新项目 (CXZZB2019128); 华北理工大学青年基金项目 (Z201711)

作者简介: 李莹莹 (1993-), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李国峰 (1987-), 男, 博士, 副教授, 主要从事固废资源碎磨理论及梯级利用。

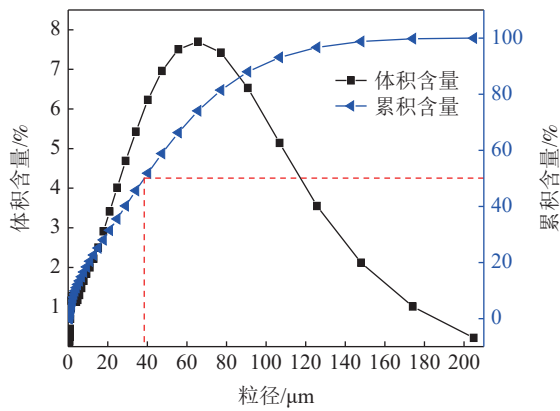


图1 原矿粒度分布曲线

Fig.1 Grain size distribution curve of the raw ore

矿粒度呈正态分布，分布区间为 $-204.88 + 0.31 \mu\text{m}$ ，且主要集中在 $-80+60 \mu\text{m}$ 粒级。

X 射线衍射分析结果见图 2。

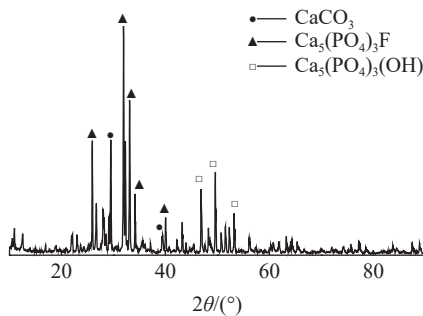


图2 磷矿粉的 XRD 分析

Fig.2 XRD analysis of phosphate rock powder

从图 2 中可以看出，原矿 XRD 分析图谱中衍射峰主要为氟磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)、羟磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) 以及石灰石 (CaCO_3)，峰形较为尖锐，说明磷矿粉中磷矿物的结晶化程度较高。

1.2 实验方法

取一定质量的磷矿粉放入行星式球磨机中，在干式粉磨实验确定的转速 500 r/min、充填率 50%、料球比 0.875、球配 3:1 等工艺参数基础上，进行矿浆浓度与磨矿时间等粉磨条件实验，通过 NKT6100-D 激光粒度分析仪测量粉磨产品的粒度组成。针对不同磨矿时间的粉磨产品，采用钒钼黄比色法对其有效磷含量进行检测，并计算其构溶率；运用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪，分析磷灰石结晶程度的变化规律；运用 Scios 型扫描电子显微镜，观察其颗粒形貌变化规律；利用 CA-100B 型接触角测量仪，测定产品的接触角并计算其表面自由能。

2 粉磨实验结果

2.1 矿浆浓度实验

固定磨矿时间 150 min，考查矿浆浓度对磨矿效果的影响，矿浆浓度数值分别为 50%、55%、60%、65%、70%，相应结果见图 3。

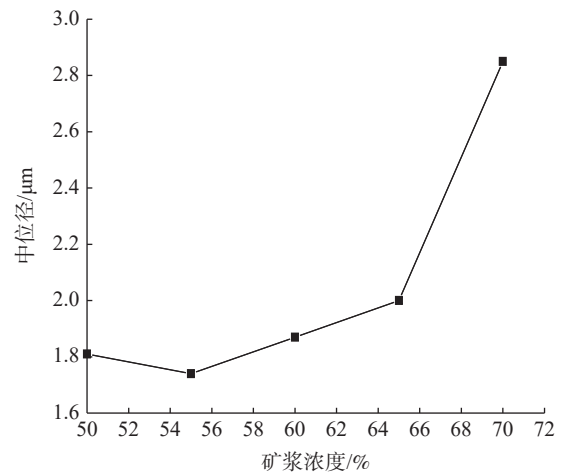
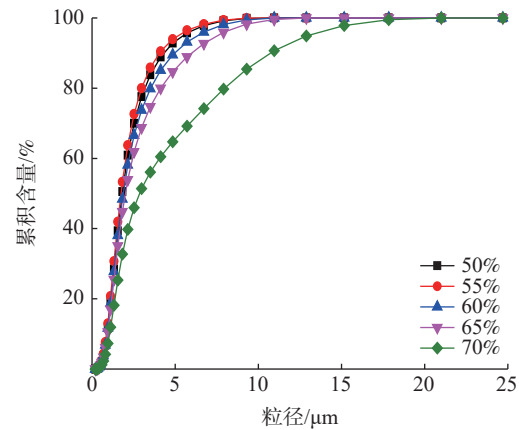


图3 矿浆浓度与磷矿粉粒度关系

Fig.3 Relationship between slurry concentration and particle size of phosphate rock

由图 3 可知，随着矿浆浓度由 50% 增加到 55%，粉磨产品的粒度有所减小，中位径从 1.81 μm 减小到 1.74 μm ；继续增加矿浆浓度到 70%，粉磨产品粒度明显增加，中位径由 1.74 μm 增加到 2.85 μm 。且浓度为 55% 时，粉磨产品中 $-10 \mu\text{m}$ 粒级含量明显高于其他条件，故确定适宜的矿浆浓度为 55%。

2.2 磨矿时间实验

在矿浆浓度为 55% 的条件下，考查磨矿时间对粉磨产品粒度的影响，磨矿时间分别为 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min 及 180 min 时，累积粒度曲线和粉磨产品中位径见图 4。

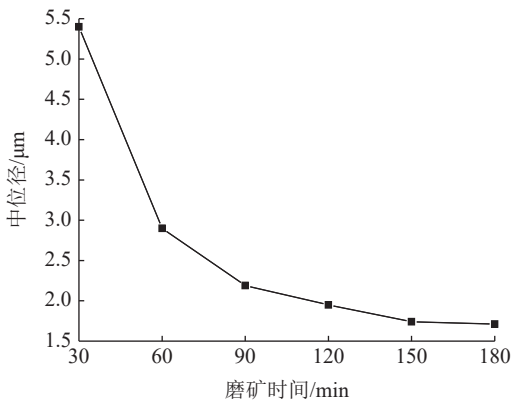
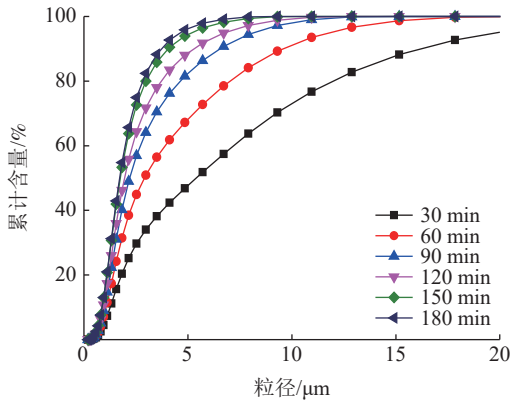


图 4 磨矿时间与磷矿粉粒度关系

Fig.4 Relationship between grinding time and particle size of phosphate rock

由图 4 可知，随着磨矿时间由 30 min 延长到 150 min，粉磨产品中位径明显减小，由 5.40 μm 减小到 1.74 μm；继续延长磨矿时间至 180 min，粉磨产品中位径变化较小，略减小至 1.71 μm。从累计粒度曲线中可以看出，当磨矿时间为 180 min 时，其粉磨产品累计粒度曲线明显高于其他条件，但与 150 min 粉磨产品累计粒度曲线相比增长幅度较小。故确定适宜的磨矿时间为 150 min，此时产品中位径与原矿中位径相比，下降约 37 μm。

3 粉磨产品特性分析

3.1 枸溶率分析

不同磨矿时间下，粉磨产品的有效磷含量及枸溶率变化曲线见图 5。

由图 5 可知，磨矿时间由 0 min 延长至 120 min 时，磷矿粉中有效磷含量由 1.08% 增加至 7.83%，枸溶率从 9.14% 增加至 66.24%；继续延长磨矿时间至 180 min，虽然粉磨产品有效磷和枸溶率仍有增加的趋势，但增加幅度变缓，有效磷含量由 7.83% 增长至 8.38%，枸溶率由 66.24% 增

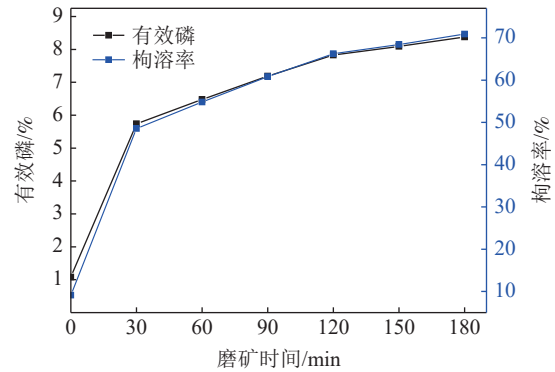


图 5 不同粉磨产品有效磷含量以及枸溶率

Fig.5 Different grinding products available phosphorus content and soluble rate

长至 70.91%。粉磨时间为 150 min 时，磷矿粉中有效磷含量相对于原矿增加 7.01 个百分点，枸溶率增加 59.3 个百分点。

3.2 结晶度分析

不同磨矿时间下，粉磨产品的 X 射线衍射分析结果见图 6。

由图 6 可知，其主要衍射峰为氟磷灰石、羟基磷灰石以及石灰石，磨矿时间为 30 min 时，氟磷灰石、羟基磷灰石以及石灰石衍射峰的衍射强度较大，氟磷灰石和羟基磷灰石集中在 30°<2θ<55° 范围内。随着磨矿时间的延长，氟磷灰石与羟基磷灰石的衍射峰都有明显降低，尤其氟磷灰石的衍射峰降低较为明显，表明氟磷灰石与羟基磷灰石结晶度降低，紊乱程度加大，无定形化增加。与此同时，在超细粉磨活化的过程中，石灰石衍射峰强度也明显减弱。由此可见，经超细粉磨活化后，磷矿粉中磷矿物晶体结构被破坏或者发生改变，进而提高磷矿粉的释磷特性。

3.3 磷矿粉颗粒形貌特征

对不同磨矿时间下，湿式粉磨活化后的产品进行扫描电镜分析，观察其形貌变化，相应的 SEM 见图 7。

由图 7 可知，磨矿时间 30 min 时，粉磨产品粒度分布不够均匀，颗粒大小不一，部分颗粒存在层状结构且有棱角；磨矿时间延长至 120 min 时，产品粒度有明显变小的趋势，具有层状结构的颗粒基本消失，且颗粒基本不存在棱角，形成许多 1~2 μm 左右细小且圆滑颗粒，但粉磨产品分散性变差，许多细小颗粒附着在粗颗粒上，多以不规则聚集体形式存在；继续延长磨矿时间，

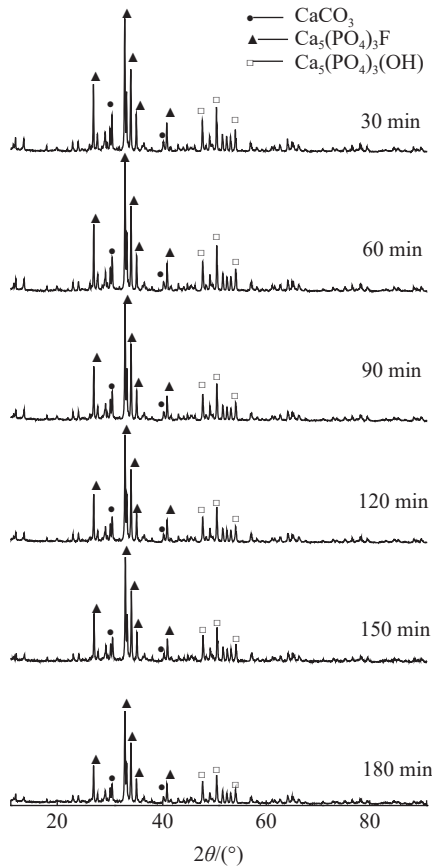


图6 不同磨矿时间下粉磨产品 XRD 分析
Fig.6 XRD analysis of grinding products at different grinding times

产品中基本不存在大颗粒，绝大部分为圆滑的细小颗粒。由此可知，经湿式粉磨后磷矿粉粒度变细，且更为均匀，进而提高了磷矿粉的释磷能力。

3.4 表面自由能分析

对不同磨矿时间下，磷矿粉的接触角进行测量，并计算相应的表面自由能，粉磨产品的接触角与表面自由能变化曲线见图8。

由图8可知，磨矿时间从30 min延长至120 min，湿式粉磨产品接触角明显减小，由72.16°减小至64.75°，继续延长磨矿时间至180 min，接触角仍呈减小趋势，但幅度变缓，仅减小至62.74°；同时，磨矿时间由30 min延长至150 min时，粉磨产品表面自由能由31.06 mN/m增长至38.45 mN/m，继续延长磨矿时间，产品表面自由能增加幅度变缓，略微增加至38.69 mN/m。可见，增加磷矿粉的表面自由能同样有利于提高其释磷特性。

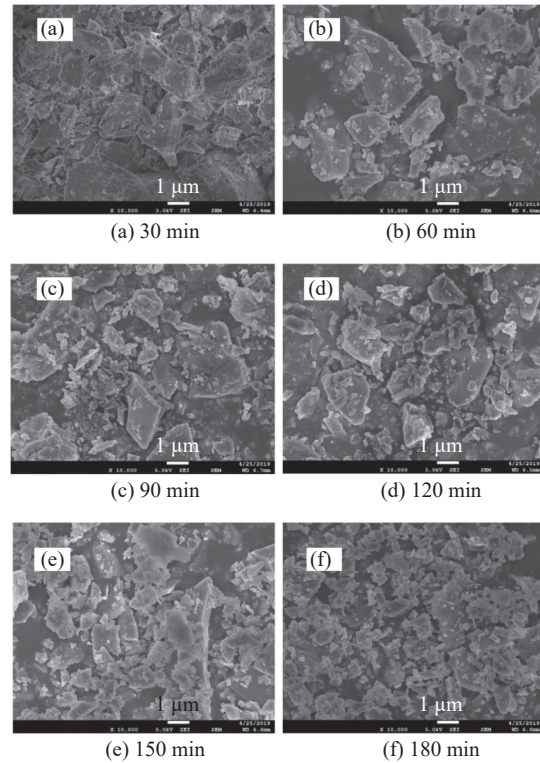


图7 不同磨矿时间下粉磨产品 SEM
Fig.7 SEM of grinding products under different grinding time

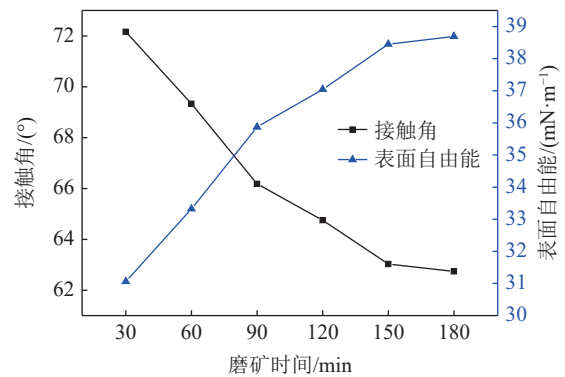


图8 粉磨产品接触角和表面自由能变化曲线
Fig.8 Curve of contact angle and surface free energy of grinding products

4 结论

(1) 确定适宜的磨矿工艺参数为矿浆浓度55%、磨矿时间150 min，可获得中位径为1.74 μm、有效磷含量8.09%、枸溶率达到66.24%的超细磷矿粉。

(2) 粉磨产品的X射线衍射分析结果表明，随着磨矿时间的增长，氟磷灰石与羟基磷灰石的衍射峰均有明显降低，即氟磷灰石与羟基磷灰石结晶度降低，紊乱程度加大，无定形化增加，有

利于提高磷矿粉的释磷特性。

(3) 粉磨产品的扫描电镜分析结果表明, 随着磨矿时间的增长, 粉磨产品棱角逐渐消失, 绝大部分变为圆滑的细小颗粒; 测量磷矿粉的接触角, 并计算相应的表面自由能可知, 随着磨矿时间的增长, 产品接触角逐渐减小, 相应的表面自由能呈增加趋势, 提高了磷矿粉的释磷特性。

参考文献:

[1] 蒋俊. 中低品位磷矿的开发利用途径[J]. *矿产综合利用*, 2014(4):16-19.

JIANG J. Development and utilization of medium - and low-grade phosphate deposits[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(4):16-19.

[2] 薛珂, 张润宇. 中国磷矿资源分布及其成矿特征研究进展[J]. *矿物学报*, 2019, 39(1):7-14.

XUE K, ZHANG R Y. Research progress on distribution and metallogenic characteristics of phosphate ore resources in China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2019, 39(1):7-14.

[3] 王涛, 付磊, 李宁. 某硅钙质胶磷矿正反浮选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):91-95.

WANG T, FU L, LI N. Study on direct-reverse flotation of a

silica calcinate phosphate ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):91-95.

[4] 王晨, 高宏, 刘淑红, 等. 中低品位磷矿粉的机械力化学活化与活性表征[J]. *化工矿物与加工*, 2012, 41(7):1-4.

WANG C, GAO H, LIU S H, et al. Mechanochemical activation and activity characterization of medium and low grade phosphate rock powder[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2012, 41(7):1-4.

[5] 李成秀, 文书明. 我国磷矿选矿现状及其进展[J]. *矿产综合利用*, 2010(2):22-25.

LI C X, WEN S M. Status and progress of phosphate ore dressing in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2010(2):22-25.

[6] 宋晓岚, 邱冠周, 杨华明. 机械化学及其应用研究进展[J]. *金属矿山*, 2004(11):34-38.

SONG X L, QIU G Z, YANG H M. Advances in mechanical chemistry and its applications[J]. *Metal Mine*, 2004(11):34-38.

[7] 单志伟, 李凤久, 刘立伟, 等. 超细粉磨活化河北某磷矿粉实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):55-59.

SHAN Z W, LI F J, LIU L W, et al. Experimental study on activation of phosphate ore powder by ultrafine pulverization in Hebei Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):55-59.

Study on Improvement of Phosphorus Release Characteristics of a Phosphate Rock Powder by Wet Grinding

Li Yingying, Li Guofeng, Shan Zhiwei, Li Fengjiu, Liang Bing

(School of Mining Engineering, North China University of Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Planetary ball mill was used for ultra-fine grinding of phosphate rock powder with P_2O_5 content of 27.07%. The influences of pulp concentration and grinding time on particle size and solubility of powder products were investigated under the determined optimum dry grinding process parameters. By means of X-ray diffraction analysis, scanning electron microscope analysis and contact Angle measuring instrument, the variation law of crystallization degree, microstructure and surface free energy of pulverized products under different grinding time were investigated. The results showed that under the condition of 55% pulp concentration and 150 min grinding time, the median diameter and solubility of powder products were 1.74 μm and 66.24%, respectively. With the extension of grinding time, the crystallization degree of phosphate ore in the phosphate ore powder decreases significantly, there is basically no large particle in the powder product, the product contact angle gradually decreases, the corresponding surface free energy shows an increasing trend, and the phosphorus release characteristics of the phosphate ore powder are improved.

Keywords: Phosphate rock powder; Ultrafine grinding; Grinding time