

黄磷生产中低品位磷粉球团预处理提质增效工艺研究

韩红玉¹ 丁红岩² 晏碧江^{3*} 吴 峰³ 张 静¹

1.四川蜀道矿业集团股份有限公司 四川 成都 610000

2.蓝星智云（山东）智能科技有限公司 山东 淄博 255000

3.会东金川磷化工有限责任公司 四川 凉山 615000

【摘 要】：针对电热法黄磷仅能使用块矿、大量低品位磷粉堆存、资源浪费，生产工艺不稳定、塌料等安全风险高的行业难题，本文系统研究低品位磷粉无粘结热固结球团预处理工艺。结果表明：通过高低磷粉复配调控炉料酸度，优化细磨、造球、高温固结工艺生产的球团可完全替代块矿。将粉料集中利用，同时可利用黄磷尾气作为燃料，可实现磷粉消纳与余能循环，兼具安全、环保与经济效益，可为黄磷行业全流程提质提供标准化工艺方案。

【关键词】：黄磷生产；低品位磷粉；球团预处理；热固结；工艺优化

DOI:10.12417/2811-0528.26.18.002

引言

磷化工是现代化学工业的重要组成部分，传统黄磷生产是以磷矿石为原料，将硅石和焦炭按一定比例加入磷炉，通过石墨电极将混合物料加热至 1300℃-1500℃的熔融状态，将磷元素气化后经冷凝、分离和精制得到产品。我国磷矿资源禀赋呈现富矿稀缺、中低品位矿占比偏高的特点，P₂O₅ 含量低于 20% 的低品位磷矿储量占全国总储量六成以上^[1]。同时，企业在矿山开采、破碎、筛分以及烘干、配料等生产过程中不可避免地产生大量粉矿。依据行业现行原料控制标准（表 1），黄磷电炉严格限制粒径<4mm 细粉入炉占比≤5%。过量细粉直接投料会引发塌料、偏炉等问题，大幅提升生产安全风险。低品位磷粉矿无法直接用于磷炉制磷，大量堆存于堆场，既造成矿产资源的浪费，又带来扬尘、边坡失稳等安全环保风险。本文围绕黄磷生产过程中低品位原料粉矿的球团预处理开展工艺研究，通过将无法直接投料的粉矿预处理为可直接使用的球团，为黄磷行业前段预处理标准化升级提供可行的工艺方案，同时降低粉矿直接投料的安全环保风险。

表 1 黄磷生产原料制备工艺控制指标^[2]

原料	指标						备注
	粒度		水分		含量		
磷 矿 石	粒度 /mm	占比 /%	炉型	水分 /%	项目	含量 /%	
	4-50	-	大型	<1	五氧化 二磷 (P ₂ O ₅)	>22	
	30-50	>50	磷炉				
	15-30	>30	中、	<1.5			
	4-15	≤15	小型				
	<4	≤5	磷炉				

1 行业背景与资源利用现状

我国黄磷的生产工艺主要是电热法，该工艺对磷矿原料的粒度、水分和碳酸盐以及五氧化二磷的含量均有一定的要求。我国磷矿资源主要为中低品位磷矿，富矿资源少。随着优质磷矿的日益消耗，可用于黄磷生产的优质磷矿也越来越少，磷块矿资源的供应日益紧缺，市场价格也在快速上涨。解决黄磷生产矿石来源和提高磷矿资源利用率的问题迫在眉睫，已成为保障黄磷企业正常生产的关键。企业在矿山开采、破碎、筛分等生产过程中，不可避免地产生大量的粉矿。这部分优质磷粉矿无法直接用于磷炉制磷；另一方面，黄磷生产企业的块矿原料进入磷炉前，经过干燥、筛分等工序，产生约 10% 的筛下料无法直接用于黄磷生产，大量堆存于堆场，既占用了大量的空间，产生安全环保风险，也造成了优质磷矿资源的闲置。

因此，将磷矿开采、破碎、干燥等生产过程中产生的粉矿，通过原料预处理后用于黄磷生产，既能有效利用粉矿资源，又能有效缓解黄磷企业缺乏原料的问题，还能有效地降低原料成本、提高本质安全水平，符合国家产业政策和资源发展战略，对我国黄磷生产企业具有重要意义。

当前行业内针对磷粉资源化利用的方式主要有三类，分别是冷压成块、外加黏结剂球团以及烧结成块。

冷压成块工艺属于常温机械成型路线，通过高压对辊设备将磷粉与有机黏结剂混合挤压成型，经低温烘干作为炉料^[3]。成型依靠黏结剂高分子交联作用维持颗粒结合，工艺简单、流程短、设备投资小。主要存在的缺点为成型依靠黏结剂，仅具备常温强度，在磷炉 1300℃ 以上环境下黏结剂组分受热分解，易粉化，磷炉内气道堵塞，引发安全环保风险。无法完全代替块矿，同时在一定条件下成品堆存易受潮碎裂，粉料资源化消

纳能力有限。

外加黏结剂球团工艺是指以膨润土、腐殖土为黏结剂，加水滚动成球后中温焙烧固化。该工艺成型均匀，转运破碎率低，但因增加了膨润土等无机物，导致黄磷生产过程中磷渣量增加，增加冶炼电耗，同时增加了辅料的采购成本，对高硅、高钙低品位磷粉的适配性不足，无法达到大规模全替代块矿的能力。

烧结成块工艺为参照钢铁冶炼行业烧结思路，在粉料中添加焦炭作为燃料，布料后点火高温烧结，依靠矿物局部熔融形成连接。但在烧结过程中高温会导致磷损失，且存在返粉料占比约40%，烧结工艺设备与运维成本高，且无法综合利用黄磷生产产生的尾气。

综上，三类传统工艺均无法实现100%球团替代块矿并实现低能耗、低风险运行的目标，探索可广泛应用的低品位磷粉无粘结热固结球团预处理成套工艺显得尤为重要。

2 低品位磷粉无黏结热固结球团预处理工艺

本工艺是在梳理国内现有磷矿热固结工业化生产案例的基础上，在借鉴钢铁行业领域工艺装备的基础上，借鉴钢铁行业成熟链篦球团装备技术，结合低品位硅钙磷矿自身特性与电热黄磷装置生产要求研发而成。

工艺核心是按照黄磷冶炼适宜酸度 $\text{SiO}_2/\text{CaO}=0.75\sim 0.85$ 搭配高硅、高钙两类磷粉，通过细磨、造球、高温固结流程，依靠矿物高温下的矿相反应自然成型，全程不添加黏结剂，利用两种矿石组分互补完成造球，既节省辅料投入，也不会引入杂质降低球团磷含量。高温固结后的球团强度高、冷热状态不易碎裂，送入磷炉后料层透气性均衡，能减少塌料、炉况波动等安全问题，焙烧阶段还可提前分解碳酸盐、脱除部分有害组分，降低后续冶炼电耗。

3 主要控制指标

3.1 生球制备

生球制备过程要注意水分的调整，生球强度目标为在0.5mm高度落下4次不会破裂，抗压强度大于25N，爆裂温度 $165^{\circ}\text{C}\sim 175^{\circ}\text{C}$ 。在水分10%左右时，不同粒径生球质量满足运输要求，爆裂温度低，水分低，生球落下强度低，爆裂温度略有提高；水分高，干燥时间长，影响后续工艺。

3.2 不同温度下球团抗压强度研究

焙烧温度与球团强度整体正相关；温度 $>980^{\circ}\text{C}$ 、焙烧12min时平均强度 $>900\text{N}$ ，满足入炉基本要求；温度超过 1050°C 后强度提升显著，但算条温度同步升高，对设备材质要求提高。具体如下表2所示：

表2 不同焙烧温度下球团抗压强度对比

序号	焙烧温度区间	焙烧时间	上层球团强度/N	中层球团强度/N	下层球团强度/N	平均抗压强度/N	算条终点温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	$1130^{\circ}\text{C}\sim 1160^{\circ}\text{C}$	13min	1474	1572	2198	1748	1075
2	$1090^{\circ}\text{C}\sim 1120^{\circ}\text{C}$	12min	1592	1829	1778	1733	1038
3	$1050^{\circ}\text{C}\sim 1080^{\circ}\text{C}$	12min	1705	2046	2350	2034	985
4	$980^{\circ}\text{C}\sim 1020^{\circ}\text{C}$	12min	944	1394	1353	1230	935
5	$940^{\circ}\text{C}\sim 970^{\circ}\text{C}$	13min	577	656	986	740	820

由上表可推断，焙烧温度区间平均跨度约 190°C ，平均抗压强度净增1008N，可以合理推断，温度每升高 100°C ，平均强度可提高约500N； 980°C 为达标临界温度，由 980°C 升温到 1050°C ，升温约 70°C ，强度增幅65.4%，但继续升温到 1145°C ，强度反而下降（焙烧时间缩短1min），但足够说明 1050°C 附近为强度增速拐点。同时，下层球团强度普遍高于中上层，与热风从下往上穿透，底层受热时间最长有关，固结最充分。

3.3 料层厚度、铺底料高度与焙烧时间对比

对料层厚度、铺底料高度与焙烧时间进行对比，料层从240mm减至180mm、铺底料加厚至90mm后，采用高温短时焙烧（ $1040\sim 1060^{\circ}\text{C}/7\text{min}$ ），球团强度仍达标，且细粉占比从14.2%大幅降至2.11%，中层爆裂问题基本解决，料层厚度是影响干燥效果和成品率的主导因素，240mm为干燥穿透临界厚度，超过后中层生球易爆裂；180mm为最优料层厚度，可以兼顾强度与成品率。具体如下表3所示：

表 3 不同料层厚度、铺底料高度与焙烧时间对比

序号	试验工况	料层高度/mm	铺底料高度/mm	焙烧温度	焙烧时间	平均抗压强度/N	-12mm 细粉占比	干燥效果评价
1	工况 1（初始）	240	50	980℃~1020℃	12min	1230	-	中层爆裂严重
2	工况 2（加厚铺底料）	240	90	980℃~1020℃	9min	1006	14.2%	料层干燥效果差
3	工况 3（减薄料层）	180	90	1040℃~1060℃	7min	1197	2.11%	基本满足要求

由表 3 分析可得，工况 1 到工况 2 的情况下，加厚铺底料同时缩短焙烧时间，平均强度由 1230N 降至 1006N，强度仍能够满足要求，但细粉含量增加，说明中层生球干燥不透、存在爆裂状况；工况 2 到工况 3 减薄料层，提高焙烧温度，但进一步缩减焙烧时间的情况下，平均抗压强度从 1006N 提升到 1197N，基本恢复到工况 1 的水平，同时细粉率降低，说明中间层爆裂问题基本解决。

3.4 干燥时间对比分析

对干燥方式、料层高度对球团整体强度变化进行分析，结果表明在鼓风干燥和抽风干燥两种方式下，抗压强度呈现下强上弱趋势。在相同的 180mm 料层下，取消鼓风干燥、仅采用抽风干燥（140~160℃/10min），球团整体强度变化不大，中间层强度最高，整体强度分布更均匀，中下层球团未出现过湿变形、破裂。说明在仅抽风干燥模式下热风穿透更均匀，可简化干燥工段设备配置。具体见表 4：

表 4 干燥时间对比

序号	干燥方式	料层高度/mm	焙烧温度	焙烧时间	上层强度/N	中层强度/N	下层强度/N	平均强度/N	-12mm 细粉占比
1	鼓风干燥+抽风干燥	180	1040℃~1060℃	7min	1093	1074	1423	1197	-
2	仅抽风干燥	180	1040℃~1060℃	7min	1099	1405	1214	1239	2.42%

3.5 球团粒径对成品性能影响分析

对不同粒径范围的生球进行焙烧，结果表明粒径适当增大

使颗粒间接触面积增加，矿相固结更充分。在黄磷电炉允许的入炉粒度范围内，优先选择偏大粒径球团，强度更高、料层透气性更好，有利于电炉稳定运行。具体见表 5：

表 5 球团粒径对成品性能的影响

序号	球团粒径区间	上层强度/N	中层强度/N	下层强度/N	平均抗压强度/N	950℃灼烧 90min 失重	碳酸盐脱除效果
1	15mm~25mm	1099	1405	1214	1239	0.13%	无明显差异
2	20mm~40mm	1442	1285	1332	1353	0.14%	无明显差异

由上表可知，球团粒径从 15 mm~25 mm 增大至 20 mm~40 mm，平均抗压强度从 1239N 升至 1353N，提升 114N，增幅 9.2%，这是因为粒径增大使颗粒间接触面积增加，矿相固结更充分，强度同步提升；950℃灼烧失重从 0.13%微升至 0.14%，相对增幅 7.7%，但绝对值仅差 0.01 个百分点，基本无差异，说明在 7min 焙烧条件下，热量可充分穿透至大粒径球团内部，碳酸盐分解程度不受粒径影响；小粒径球团中层强

度最高（1405N），大粒径球团上层强度最高（1442N），整体强度均匀性随粒径增大而改善。综上，在黄磷电炉允许的入炉粒度范围内，优先选择偏大粒径球团，强度更高、料层透气性更好，有利于电炉稳定运行。

4 结论

通过以上研究，可得出以下结论：

研究表明，粉矿经酸度配比调控并细磨后，采用圆盘造球

工艺制备磷矿球团的技术路线切实可行。当球团粒径控制在15 mm~30 mm 时,生球落下强度>4.0 次/0.5m、抗压强度>25N、爆裂温度约 170℃;经干燥、焙烧、冷却处理,成品球团抗压强度可达 1200N 左右,且因水分蒸发、碳酸盐分解,五氧化二磷含量自然富集,全程无外来杂质引入,可完全满足黄磷生产的原料要求。

该技术的工业化应用价值显著:一方面可高效消纳现有磷粉料,破解低品位磷矿选矿副产磷粉难以利用的行业难题,大幅提升低品位磷矿资源综合利用率;另一方面可从源头解决磷炉粉料入炉引发的塌料问题,优化电炉料层透气性,进而降低能耗、稳定生产、减少安全隐患,为黄磷企业处理闲置磷粉、实现降本增效提供了可行路径。

参考文献:

- [1] 工业和信息化部,国家发展和改革委员会,科学技术部,等.工业和信息化部等八部门关于印发《推进磷资源高效高值利用实施方案》的通知:工信部联原〔2023〕259号[Z].(2023-12-29)[2026-07-17].<http://www.miit.gov.cn>.
- [2] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.黄磷生产技术规范:GB/T33321-2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [3] 贡长生.现代磷化工技术和应用:上册[M].北京:化学工业出版社,2013:1-864.
- [4] 王春林,师本敬,张峰,等.磷矿粉成球性能实验研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(8):24-31.