



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103215486 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201310123248. 2

(22) 申请日 2013. 04. 10

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 李光辉 姜涛 张元波 张树辉
饶明军 欧阳崇钟 范晓慧
郭宇峰 陈许玲 黄柱成 杨永斌
许斌 李骞 朱忠平 游志雄
梁斌珺 曾精华 罗骏 刘臣

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 邓建辉

(51) Int. Cl.

C22C 33/04 (2006. 01)

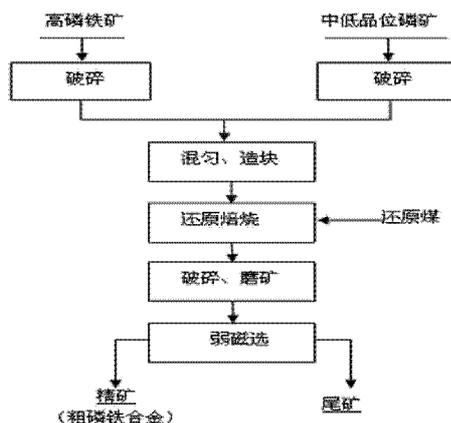
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法,将预先破碎至-3mm的高磷鲕状赤铁矿和中低品位磷矿按一定比例混匀后造块,干燥后的团块用煤作还原剂进行还原焙烧,焙烧温度为1150℃~1200℃,焙烧时间为90min~120min,冷却后的还原团块经磨选后得到磷铁合金产品。该发明以目前未有效利用尚处于“呆滞”状态的劣质鲕状赤铁矿、中低品位磷矿资源为原料直接制备磷铁合金,工艺流程短、成本低、产品附加值高,具有广阔的应用前景。本发明易于实现工业化。



1. 一种利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法,其特征在于:其具体步骤如下:

第一步:造块

将预先破碎至-3mm的高磷铁矿和中低品位磷矿按质量比3~7:3~7混匀后造块;

第二步:还原焙烧

干燥后的团块用煤作还原剂进行还原焙烧,焙烧温度为1150℃~1200℃,焙烧时间为90min~120min;

第三步:磨选分离

冷却后的还原团块经破碎、磨矿至小于0.074mm粒级所占质量百分数不低于90%,采用弱磁选得到的精矿即为最终产品粗磷铁合金。

2. 根据权利要求1所述的利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法,其特征在于:所述中低品位磷矿为 P_2O_5 含量低于26%的磷矿资源。

3. 根据权利要求1或2所述的利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法,其特征在于:所述的弱磁选的磁场强度为9000e~13000e。

4. 根据权利要求1或2所述的利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法,其特征在于:所述的高磷铁矿为高磷鲕状赤铁矿,或采用其他高磷铁矿部分替代或全部替代所述的高磷鲕状赤铁矿。

利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷铁合金的制备方法,特别涉及一种利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法。

背景技术

[0002] 近年来,国内钢铁工业发展迅速,导致铁矿石价格日益上涨,而我国由于优质铁矿资源匮乏,复杂难选矿石利用率低,因此国内大多数钢铁企业不得不大量高价进口澳大利亚、巴西、印度等国的高品位铁矿石,严重影响了我国钢铁行业的健康发展。开发利用我国的复杂难选矿石势在必行。

[0003] 我国有总量超过 300 亿吨的复杂难处理铁矿资源尚未得到有效利用,其中高磷鲕状赤铁矿(俗称“宁乡式”铁矿)约占国内铁矿资源储量的 1/9 左右,广泛分布于湖南、湖北、江西、四川、贵州、广西及甘肃南部地区,现已探明该类矿在我国储量高达 40 亿吨(其中鄂西鲕状赤铁矿约 22 亿吨),远景储量超过 100 亿吨。该类铁矿的开发利用一直受到广泛关注。

[0004] 高磷鲕状赤铁矿是目前国内外公认的最难选冶的铁矿石类型之一。其含磷高(0.4%~1.8%)、铁品位较低(35%~50%),铁矿石中的磷主要赋存于胶磷矿中,并与富含氧化铁的鲕绿泥石混杂在一起,形成同心层状相间的鲕粒结构,矿石中氧化铁晶粒粒度细微,且与脉石嵌布关系复杂,解离困难。

[0005] 基于高磷鲕状赤铁矿全铁品位低、对钢材质量有害的杂质磷等含量高的特点,广大科技人员针对其提铁降磷的关键问题开展了大量研究。主要的方法有:常规选矿法、化学分选法、炼钢脱磷法、生物浸出法、磁化焙烧法、直接还原焙烧法等。但研究表明:采用传统选矿工艺所得的铁精矿铁品位低、铁回收率低,有害元素 P 含量高等问题,无法作为炼铁原料使用。采用固态还原的方法,在高磷鲕状赤铁矿加入适量的脱磷剂,以煤为还原剂进行还原焙烧,再采用磨矿-弱磁选方法回收其中的金属铁,此流程能获得铁品位 90% 以上、含磷量 0.08% 左右的产品。该工艺虽脱磷效果好、产品直接还原金属铁粉的附加值高于铁精矿,但其处理成本仍然较高,经济上不可行。

[0006] 处理高磷鲕状赤铁矿的现有技术存在铁精矿品位低、铁回收率低,有害元素含量高、处理成本高等问题。同时,现有技术虽然可以回收利用其中的铁组分,但磷作为有害元素被脱除而未被利用。因此,综合回收利用其铁、磷组分,开发高附加值产品对高磷鲕状赤铁矿的开发利用意义重大。

[0007] 在磷矿方面,我国磷矿资源储量大,约占世界磷资源的 30%,居世界第二位。截止 2008 年底,查明资源储量 177.62 亿吨,主要分布在云南(40.87 亿吨)、湖北(30.39 亿吨)、贵州(28.03 亿吨)、湖南(20.44 亿吨)和四川(16.37 亿吨),五省查明资源总量占全国的 76% 以上。

[0008] 国内磷矿资源量虽然较大,但是富矿少,贫矿多。全国磷矿平均品位仅为 17%,品位大于 30% 的富矿仅占总储量的 7%, P_2O_5 品位为 26% 以下的中低品位磷矿约占 90%。多年来,

磷矿开采以富矿为主,随着富矿和易采易选的磷矿资源日益减少,储量快速消耗。为了满足磷肥磷化工产业的发展,大多数企业已开始向利用中低品位转型,探索中低品位磷矿的加工利用方法和途径,加大磷资源开发利用的深度和广度。

[0009] 大部分磷矿必须经选矿富集后才能满足磷酸和高浓度磷肥生产要求,但磷矿的选矿富集存在以下问题:一方面,磷矿以沉积型磷块岩为主,易选矿石少,难选胶磷矿多,选矿难度大,选矿成本高;另一方面,选矿过程中要损失相当数量的磷,而且磷矿品位越低,精矿品位越高,选矿过程中磷的损失越大;除此之外,选矿留下的大量尾矿如不妥善处理,具有较大的环境风险,会对土壤和水体环境造成严重污染;另外尾矿中还含有大量的磷、镁及其他元素得不到有效利用,造成资源大量浪费。

[0010] 窑法磷酸可直接利用中低品位磷矿制取高浓度磷酸。它将磷矿石、硅石、碳质还原剂加皂土制成碳素球团。在回转窑中还原区高温气体温度约 1450℃时磷蒸气从料球中逸出,氧化成 P_2O_5 ,同时放出热量供给还原反应。气态 P_2O_5 经水合后生成磷酸,循环吸收后成浓磷酸。但是由于还原反应和氧化反应所需气氛是相互矛盾的,由此造成球团中还原碳的损耗、 P_2O_5 的反应以及低熔点物质易结圈等问题,这限制了窑法磷酸在工业上的应用。

[0011] 盐酸法处理低品位磷矿,在盐酸分解磷矿的过程中,通过控制工艺条件,析出氯磷酸钙中间体,然后由氯磷酸钙分解制备磷酸,可充分利用中低品位的磷矿,对磷矿石的适应性强,采用有机溶剂萃取,可达到工业级磷酸的质量要求,并可利用废弃物硅渣生产硅肥,实现资源的综合利用。

[0012] 利用湿法流程浸取低品位磷矿生产优质磷酸方面获得了重要的进展,特别是针对晶粒细小的难选矿可采取直接萃取的办法,其基本思路是将磷酸湿法工艺与伴生矿富集结合起来,缩短生产流程,降低投资。但要实现大规模的工业应用尚有许多技术问题仍未解决。

[0013] 随着磷矿富矿资源日益减少,中低品位磷矿的开发利用势在必行,特别是开发中低品位磷矿的非选矿直接利用技术具有重要意义。现有的中低品位磷矿处理技术存在环境污染严重、技术不够成熟等问题,有待进一步的深入研究。

[0014] 磷铁是一种灰色、略有光泽的合金,其主要成分为铁和磷化铁的金属混合物。磷化铁由磷和铁化合而成,分子式一般为 Fe_3P 、 Fe_2P 、 FeP 及 FeP_2 ,常温下化学稳定,不溶于酸,不生锈。

[0015] 磷铁主要来源于电炉法黄磷的生产,每生产一吨黄磷,副产磷铁 100kg ~ 200kg。制磷副产磷铁一般 $w(P)=18\% \sim 26\%$, $w(Fe) \approx 70\%$,还含有少量的硅、锰及残留的碳、硫等。磷铁的主要用途是作为冶金行业的合金剂,也可用于化工、建材、石油等行业。

[0016] 添加磷铁可以简单并精确地调整金属中磷含量至任何需要的水平。耐大气腐蚀用钢、集装箱用钢和以磷作为强化元素的高磷钢板,通过在钢中加入一定量磷以及其它的一些元素,以提高钢材的耐候性能。用磷铁制得的金属合金,均具有较好的浇铸性能。把磷铁加至鼓风机中生产高磷生铁,可用于炼制生产一种易切削钢。高强度钢板在汽车工业中得到广泛的应用,其中 RP 钢板,即含磷(又称加磷、回磷、增磷或高磷)钢板用量最多,已占整车高强度钢板用量的 80%。

[0017] 磷铁超细粉具有良好的导电性,导热性,特有的防锈蚀、耐磨、附着力强等优点,能改进涂膜性质及重防腐富锌涂料的焊接特性,减少富锌涂料焊接切割产生锌雾,改善工作

环境,深受涂料行业及使用单位欢迎。本产品可部分替代(20%~40%)锌粉,广泛用于汽车、集装箱、船舶、钢结构生产导电漆,重防腐富锌漆,是涂料行业降低成本、更新换代的理想产品。

[0018] 此外,磷铁已被成功应用于生产磷酸氢二钠和磷酸三钠等,与利用纯碱中和磷酸的生产方法对比,能够节约硫、磷资源及能源;由磷铁制备电极材料也得到了深入的研究。

[0019] 然而,国内磷铁主要来源于黄磷生产的副产品经破碎精整法或矿热炉重熔法得到,受电炉法黄磷生产规模的限制,所得磷铁无法满足日益增长的磷铁的需求。因此开发一种新的低能耗,低成本,产量高,质量合格的磷铁生产工艺对满足国内外磷铁的需求具有重要意义。

[0020] 综上所述,高磷鲕状赤铁矿由于矿石性质复杂,现有技术虽然可以回收利用其中的铁组分,但磷作为有害元素被脱除而未被利用,也存在处理成本高等问题,该资源尚未得到有效利用;而中低品位磷矿由于选矿成本高,容易造成环境污染等问题,同时中低品位磷矿的非选矿直接利用技术尚不成熟,无法实现有效的工业应用。为了能够有效利用这两种复杂难处理矿石,同时满足日益增长的磷铁需求,特提出本发明。

发明内容

[0021] 本发明所要解决的技术问题是提供一种工艺简单、环境污染小、生产成本低的利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法。

[0022] 为了解决上述技术问题,本发明提供的利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法,其具体步骤如下:

[0023] 第一步:造块

[0024] 将预先破碎至-3mm的高磷铁矿和中低品位磷矿按质量比3~7:3~7混匀后造块;

[0025] 第二步:还原焙烧

[0026] 干燥后的团块用煤作还原剂进行还原焙烧,焙烧温度为1150℃~1200℃,焙烧时间为90min~120min;

[0027] 第三步:磨选分离

[0028] 冷却后的还原团块经破碎、磨矿至小于0.074mm粒级占质量百分数不低于90%,采用弱磁选得到的精矿即为最终产品粗磷铁合金。

[0029] 所述的中低品位磷矿为 P_2O_5 含量低于26%的磷矿资源。

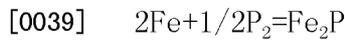
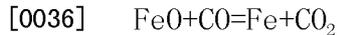
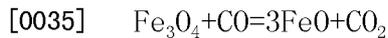
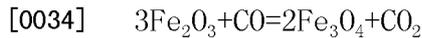
[0030] 所述弱磁选的磁场强度为9000e~13000e。

[0031] 所述的高磷铁矿为高磷鲕状赤铁矿,或采用其他高磷铁矿部分替代或全部替代所述的高磷鲕状赤铁矿。

[0032] 采用上述技术方案的利用高磷铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法,其技术原理简述如下:

[0033] 以煤作还原剂,含铁矿物在800℃以上可以被还原为金属铁;含磷矿物在1000℃~1100℃以上可以被还原并生成气态 P_2 ,脉石成分 SiO_2 、 Al_2O_3 可以有效促进含磷矿物的还原,降低含磷矿物的开始还原温度;还原生成的金属铁活性高,易与 P_2 化合而生成磷铁合金;同时,气态 P_2 溶解于金属铁中可以降低其熔点,高于1050℃时会产生部分液相,从

而促进金属铁颗粒的聚集长大。以上过程主要发生的化学反应如下所示：



[0040] 两矿还原法制备磷铁合金中,获得的粗磷铁合金的铁品位可达 70% ~ 85%,磷含量可达 5% ~ 20%,能够达到电炉法黄磷副产磷铁的磷含量。

[0041] 本发明的技术优点在于：

[0042] 1)以目前尚处于“呆滞”状态的高磷鲕状赤铁矿和中低品位磷矿为原料,直接制备具有高附加值的磷铁合金,为这两种复杂难处理矿石的开发利用提供了新方法;此外,高磷鲕状赤铁矿亦可采用其他高磷铁矿部分替代或全部替代。

[0043] 2)综合回收利用原料中的劣质高磷铁矿和中低品位磷矿中的铁、磷组分,且巧妙的利用了脉石成分 SiO_2 、 Al_2O_3 对磷矿物还原的促进作用；

[0044] 3)本发明采用两矿还原法直接制备磷铁合金,而不是采用电炉黄磷、铁水为原料,工艺简单、环境污染小；

[0045] 4)本发明直接以煤为还原剂,不依赖价格昂贵的冶金焦,可在固态条件下进行还原,具有还原温度较低、时间短、生产成本低等特点；

[0046] 5)本发明可根据后续加工的要求,通过改变铁矿石与磷矿石的配比及还原焙烧条件灵活调整粗铁磷合金中铁、磷的含量。粗磷铁合金的铁品位可达 70% ~ 85%,磷含量可达 5% ~ 20%,能够达到电炉法黄磷副产磷铁的磷含量。

[0047] 综上所述,本发明是一种工艺简单、环境污染小、生产成本低、产品附加值高的利用高磷鲕状赤铁矿和中低品位磷矿制备磷铁合金的方法,具有广阔的应用前景,易于实现工业化。

附图说明

[0048] 图 1 为本发明的工艺流程图。

[0049] 图 2 为还原焙烧团块的背散射电子图。

具体实施方式

[0050] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的说明。

[0051] 实施例 1：

[0052] 参见图 1,将预先破碎至 -3mm 的高磷鲕状赤铁矿和中低品位磷矿按质量比 4:6 混匀后进行造块,中低品位磷矿为 P_2O_5 含量低于 26% 的磷矿资源;干燥后的团块用煤作还原剂进行还原焙烧,焙烧温度为 1180℃,焙烧时间为 100min;冷却后的还原团块经破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占质量百分数的 92.3%,采用磁场强度为 11000e 的弱磁选得到最终产品粗磷铁合金,其铁品位为 79.2%,磷含量为 14.8%。

[0053] 实施例 2：

[0054] 参见图 1,将预先破碎至 -3mm 的高磷鲕状赤铁矿和中低品位磷矿按质量比 7:3 混匀后进行造块,中低品位磷矿为 P_2O_5 含量低于 26% 的磷矿资源;干燥后的团块用煤作还原剂进行还原焙烧,焙烧温度为 1150℃,焙烧时间为 120min;冷却后的还原团块经破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占质量百分数的 90%,采用磁场强度为 9000e 的弱磁选得到最终产品粗磷铁合金,其铁品位为 88.3%,磷含量为 5.0%。

[0055] 实施例 3:

[0056] 参见图 1,将预先破碎至 -3mm 的高磷鲕状赤铁矿和中低品位磷矿按质量比 3:7 混匀后进行造块,中低品位磷矿为 P_2O_5 含量低于 26% 的磷矿资源;干燥后的团块用煤作还原剂进行还原焙烧,焙烧温度为 1200℃,焙烧时间为 90min;冷却后的还原团块经破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占质量百分数的 94.8%,采用磁场强度为 13000e 的弱磁选得到最终产品粗磷铁合金,其铁品位为 74.4%,磷含量为 20.0%。

[0057] 实施例 4:

[0058] 参见图 1,将预先破碎至 -3mm 的高磷铁矿和中低品位磷矿按质量比 5:5 混匀后进行造块,中低品位磷矿为 P_2O_5 含量低于 26% 的磷矿资源;干燥后的团块用煤作还原剂进行还原焙烧,焙烧温度为 1160℃,焙烧时间为 110min;冷却后的还原团块经破碎、磨矿至小于 0.074mm 粒级占质量百分数的 97.4%,采用磁场强度为 10000e 的弱磁选得到最终产品粗磷铁合金,其铁品位为 82.4%,磷含量为 11.8%。

[0059] 实施例 1 ~ 4 中原料的主要化学成分见表 1:

[0060] 表 1 原料的主要化学成分 /%

[0061]

化学成分	TFe	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
湘西鲕状赤铁矿	51.28	2.98	9.53	5.66	3.57	0.18
某高磷铁矿	47.79	2.57	17.32	6.33	4.78	0.29
中低品位磷矿	2.98	16.45	43.02	1.83	24.64	1.33

[0062] 图 2 为还原焙烧团块的放大倍数 600 倍的背散射电子图,试验条件:高磷鲕状赤铁矿与中低品位磷矿的质量比为 4:6,焙烧温度为 1200℃,焙烧时间为 90min。试验结果:点 1、2、3 所在的深灰色区域磷含量在 22% 左右,为 Fe_2P 相;点 4、5、6 所在的灰白色区域磷含量在 15% 左右,为 Fe_3P 相。

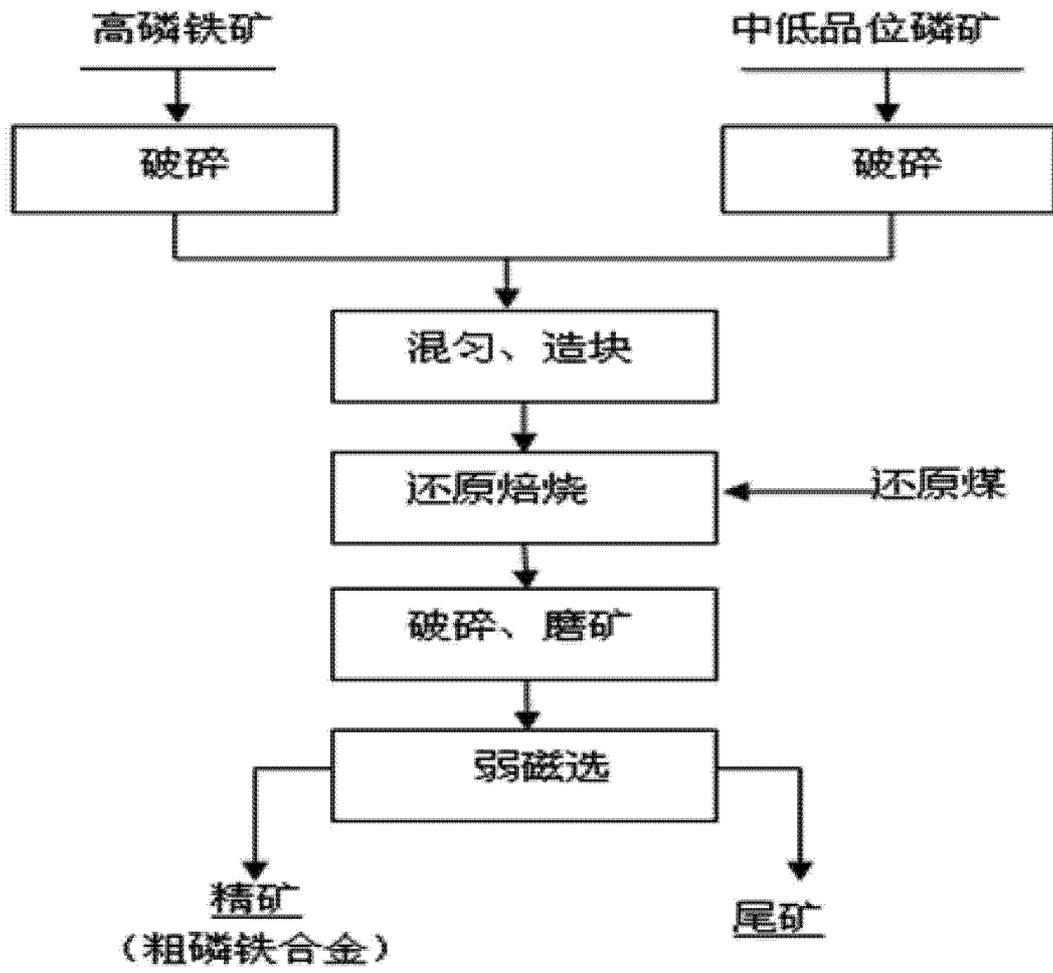


图 1

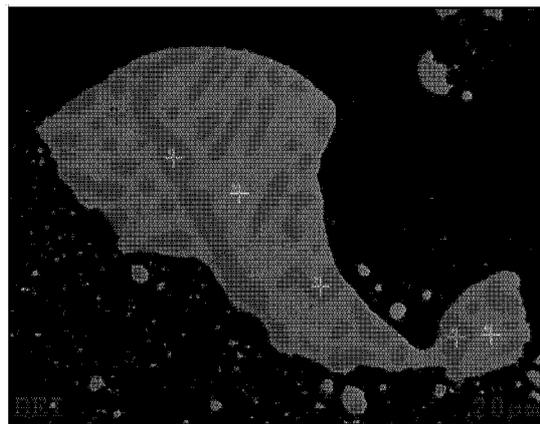


图 2