

# 高磷铁矿降磷技术进展\*

黄晓毅, 王景双, 周波

(广西大学资源与环境学院, 广西南宁, 530004)

**摘要:**介绍了国内外高磷铁矿石降磷方法的现状,总结了当前铁矿降磷的主要方法,指出了目前铁矿降磷方法中存在的问题,并对铁矿降磷的发展前景进行了探讨。

**关键词:**高磷铁矿石;降磷;工艺方法

中图分类号:TD951.1;TF704.4 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2009)02-0050-05

## Progress on Dephosphorization of High-Phosphorus Iron Ore

HUANG Xiao-yi, WANG Jing-shuang, ZHOU Bo

(College of Resources and Environment, Guangxi University, Nanning Guangxi 530004, China)

**Abstract:** This paper introduces the current situation of dephosphorization technology for high-phosphorus iron ore, and summarizes the technique of phosphorous reduction of iron ore, and points out its existing problems and discusses its development prospect.

**Key words:** high-phosphorus iron ore; dephosphorization; technique

1996年中国的粗钢产量是1.012亿吨;2001年提高到1.509亿吨,增长49.1%;2006年中国生产了4.188亿吨粗钢,10年间增长了313.8%。2007年我国钢总产量为4.89亿吨,2008年我国钢总产量达5亿吨<sup>[1-2]</sup>。粗钢产量的较快增长,对铁矿石的需求量越来越大。但是,经过长期的开发利用,我国易选的磁铁矿正面临日益短缺的局面,相对好选的赤铁矿矿山大多进入深层开采时期,采矿成本升高。与此相反的是,我国高磷铁矿石占全国铁矿资源总保有储量的14.86%<sup>[3]</sup>。这种高磷铁矿石的特点是矿物组成复杂,铁氧化物的晶粒微细,与脉石嵌布紧密,因而可选性差,很难处理。长期以来,由于没有开发出理想的降磷方法而使得这部分铁矿资源不能得以有效的利用。因此,难选高磷铁矿的开发利用已成为业界普遍关注的问题。

随着技术经济的发展,冶炼对入炉物料的要求日益提高。20世纪90年代以后,Cleveland Cleffs

Inc提出铁精矿的含磷量应低于0.024%,我国对铁精矿的含磷要求为0.05%~0.3%<sup>[4]</sup>。近年来我国对铁精矿产品质量标准<sup>[5]</sup>如表1所示。

表1 我国铁精矿质量标准

铁精矿类型	磁性矿为主的磁铁矿				赤铁矿为主的赤铁矿			
品级代号	C67	C65	C63	C60	H65	H62	H59	H55
TFe(≥,%)	67	65	63	60	65	62	59	55
P(%)	0.10~0.30				0.20~0.40			

## 1 高磷铁矿降磷技术现状

世界范围内存在大量的高磷铁矿石,其中在北美、北欧、澳大利亚、沙特阿拉伯等地区均有大储量的含磷弱磁性铁矿石存在<sup>[6]</sup>。我国的湖北、湖南和长江流域埋藏有大量的含磷铁矿石。譬如含磷高、约占全国铁矿总储量4%、难选难冶的鄂西“宁乡

\* 收稿日期:2008-12-22;修回日期:2009-02-25

作者简介:黄晓毅(1984-),女,陕西人,硕士研究生,主要研究方向为铁、锰选矿技术。E-mail:teny9999@126.com。

式”鲕状赤铁矿,梅山富含磷灰石铁矿以及乌石山矿区等。目前,能够有效处理此类矿石的方法可以归纳为以下四种。

### 1.1 浮选法降磷

铁矿降磷通常采用磁选—反浮选工艺和选择性聚团—反浮选工艺,这主要是因为高磷铁矿一般属于微细粒嵌布难处理矿,为了得到合适的解离度需要充分细磨,磁选和选择性聚团作业可以预先抛尾,减少原生和次生矿泥对反浮选作业的影响。

(1)瑞典 Kiruna 选矿厂处理的高磷磁铁矿矿石,铁品位 61%,而含磷高达 1%,选厂将矿石磨至  $-44\mu\text{m}$  85%,应用 Atrac 系列捕收剂,采用磁选预选—反浮选(脱磷)—再磁选工艺流程,获得了铁品位大于 71%、含磷小于 0.025% 的优质铁精矿<sup>[7]</sup>。

(2)孙克己、卢寿慈等人<sup>[8]</sup>采用新型磷矿浮选捕收剂 KH 对强磁精矿进行浮选降磷试验,在给定的碳酸钠和水玻璃用量条件下,弱磁性铁矿石通过浮选,铁品位从 45.43% 提高到 47.46%,铁的作业回收率为 93.91%。磷品位从 0.416% 降至 0.184%,作业脱磷率达 60.37%,效果良好。

(3)袁启东<sup>[9]</sup>针对地质储量达 5 000 多万吨的云南东川难选高磷赤褐铁矿石进行了试验,最终确定采用阶段磨矿—高梯度强磁选粗粒抛尾—正浮选除磷—反浮选得到精矿的工艺流程,获得了铁精矿铁品位 58.72% (烧后 62.13%)、含磷 0.397%、铁回收率 58.20% 的选别指标。

(4)北京科技大学采用反浮选进行降磷试验<sup>[10]</sup>,使用碳酸钠为 pH 调整剂、水玻璃为抑制剂、S081 为捕收剂,取得了铁精矿品位 54.00%、含磷 0.15%、铁回收率 95.00% 的较好指标。

(5)加拿大斯奈克—雷文矿床的高磷铁矿石含磷 0.39%、含铁 54.6%,采用两段聚团处理,可得到含铁 68.9%、含磷低于 0.02%、铁回收率 85% 的铁精矿<sup>[4]</sup>。工艺过程:原矿→磨矿至  $-45\mu\text{m}$  90%→磷灰石、石英絮凝→铁矿物絮凝→铁精矿。

(6)纪军<sup>[11]</sup>对“宁乡式”鲕状赤铁矿石分散—选择性聚团脱磷试验研究。通过适当调整药剂制度和流程结构,使铁精矿中的含磷量降到 0.25% 以下,脱泥反浮选闭路试验铁的回收率达到 90.57%。

### 1.2 浸出法降磷

对于以磷灰石形式赋存的高磷铁矿,采用细

磨—强磁—反浮选可以使精矿磷含量达到入炉铁精矿的标准;而对于以胶磷矿形式赋存的高磷铁矿,其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时,采用此法处理效果甚微。主要是因为此种矿石颗粒嵌布粒度极细 ( $1\sim 3\mu\text{m}$ ),单体解离困难。我国如鄂西地区的鲕状赤铁矿、内蒙温都尔庙赤铁矿等,矿石中磷以胶磷矿或呈类质同象形式存在,铁则以赤褐铁矿为主,选别难度较大,一直是选矿界的难题之一<sup>[12]</sup>。因此,这种铁矿石的磷含量的降低一般采用浸出的方法。

(1)乌石山铁矿就属于“宁乡型”鲕状嵌布式胶磷态高磷铁矿。卢尚文等人<sup>[13]</sup>采用解胶酸浸矿实现了乌石山铁矿保铁脱磷的试验研究(如图 1)。采用该方法能有效地脱除乌石山铁矿石中 40%~50% 的磷,并且提高铁品位 4~6 个百分点左右。

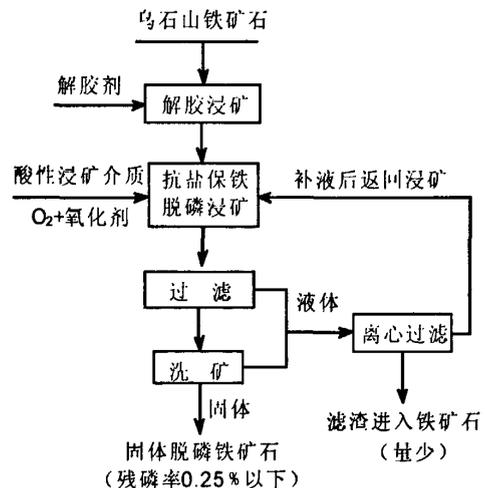


图 1 乌石山铁矿解胶酸浸降磷流程

(2)罗绍尧<sup>[14]</sup>对高磷钛铁矿高浓度选择性酸浸法降磷。矿石经粗磨、浸出,浸出后矿浆经 3 次洗涤、沉降倾析、干燥等工艺流程,在粗精矿含磷 0.18% 时,可得钛铁矿精矿含磷 0.016%、脱磷率 91.47%、钛铁矿回收率 95.96% 的良好指标。

(3)据报道<sup>[15]</sup>氯化焙烧—酸浸工艺脱磷较为成功,脱出率可达 90% 以上。该方法是将矿石与氯化钙混合后在  $900\sim 1\ 000^\circ\text{C}$  条件下焙烧,用无机酸浸出磷。但因成本高而未广泛应用。

(4)瑞典某铁矿<sup>[16]</sup>中的磷多以氟磷灰石形态存在,采用工业级硝酸(63%),在室温  $20\sim 25^\circ\text{C}$  下,以如图 2 所示流程浸矿脱磷,可得到表 2 所示的结果。

同时用萃取一反萃取工艺进行回收磷酸和硝酸再生循环利用,可产生相当大的利润。

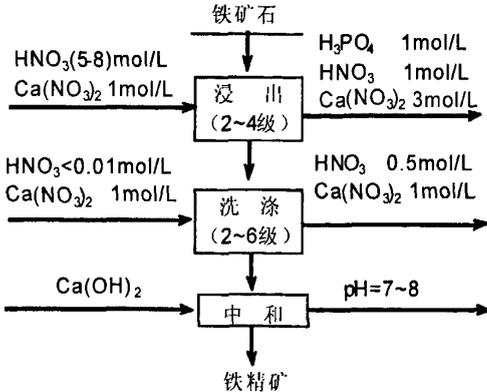


图2 瑞典某铁矿浸矿脱磷流程

表2 瑞典某铁矿浸矿试验结果

物料名称	Fe	P	Co	K	Mg	Al
给矿 (%)	64.00	0.79	2.33	0.13	0.48	0.27
浸出矿 (%)	67.00	0.04	0.22	0.05	0.29	0.15
浸出液 (mol/L)	0.15	0.70	1.50	0.06	0.23	0.13

(5) 法国萨泽内矿<sup>[17]</sup>采用 NaOH 浸出铁矿石中的杂质,而使铁留于残杂中。浓度为 40% ~ 50% 的 NaOH 在 125 ~ 140℃ 时能成功地溶解矿石中的硅、铝、磷等杂质。一般单段浸出 SiO<sub>2</sub> 浸出率为 80% ~ 90%, 磷的浸出率为 70% ~ 90%, 呈磷酸钙存在的磷几乎全被浸出。试验流程见图 3, 结果见表 3。

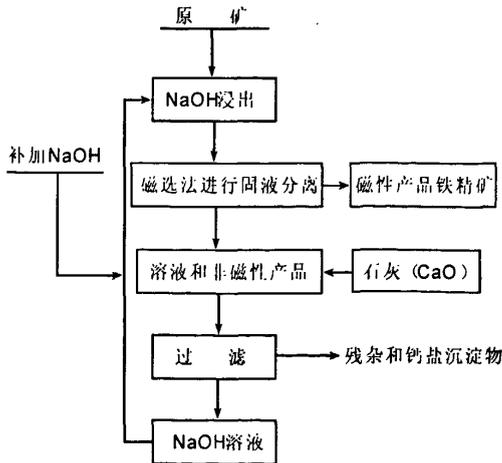


图3 萨泽内矿石碱浸流程图

表3 萨泽内矿石原矿和化学选矿精矿组成 (%)

成分	TFe	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
1#原矿	30.8	21	4.0	1.2	4.7	0.4
1#精矿	45 ~ 50	7 ~ 8	6.7	0.1 ~ 0.3	1 ~ 2	0.02 ~ 0.03
2#原矿	31.7	15	8.5	1.2	5.1	0.3
2#精矿	45 ~ 50	5 ~ 7	10 ~ 12	0.1 ~ 0.3	1 ~ 2	0.02 ~ 0.03

### 1.3 冶炼法降磷

冶炼脱磷基本原理为炼钢铁水在入转炉或电炉前,以碱性氧化物或碱性渣与铁水中的磷发生反应形成磷渣进行脱除。

目前我国研究较多的是利用转炉渣进行铁水脱磷或是各种脱磷剂的使用。

转炉渣<sup>[18-20]</sup>是转炉炼钢的主要排放废弃物,具有较高的碱度和氧化性,既满足脱磷剂的要求又可降低生产成本。在 1 350 ~ 1 450℃ 的温度范围内,应用转炉渣对铁水进行脱硅、脱磷预处理试验,结果表明,采用转炉渣(80%) - CaF<sub>2</sub>(20%)的转炉渣剂对铁水脱硅、脱磷预处理,相应的脱硅、脱磷率可分别达到 70% 和 78% 左右。

脱磷剂是一种向铁水中加入的高碱度强氧化性混合试剂。河南科技大学与安龙<sup>[21]</sup>联合制作了成分为 CaO (45%) - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30%) - CaF<sub>2</sub> (20%) 的“科龙”脱磷剂,待熔化期温度为 1 843 K 左右加入钢液内,能够把钢液中的磷脱去 80%,严格控制氧化完钢液中磷在 0.02% 以下。杨恒韬<sup>[22]</sup>采用脱磷剂进行脱磷试验,该脱磷剂是由小于 100 目的 CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> 粉预先机械混合而成,在低温、高碱度下,可获得磷的最低浓度为 0.033%。英国钢铁公司 Teeside 厂<sup>[23]</sup>采用 CaO 5% ~ 65%、CaF<sub>2</sub> 20% ~ 27%、FeO 15% ~ 23% 的脱磷剂配方,粉剂加入量为 10 ~ 20 kg/t,进行钢水脱磷试验研究,脱磷率达到 76.8%。比利时的 C·S·G 研究所<sup>[24]</sup>也进行了同样的工业试验研究,钢水初始 P 含量为 0.002% ~ 0.01%,脱磷剂配方为 CaO 60% ~ 80%、CaF<sub>2</sub> 15% ~ 30%、FeO 10% ~ 15%,粉剂加入量为 10 ~ 23 kg/t,获得了脱磷率达 50% ~ 80% 的良好效果。意大利塔兰托厂<sup>[25]</sup>向高炉出铁场摆动流咀下面的铁流喷吹脱磷剂进行脱磷。喷吹脱磷剂 50 ~ 55 kg/t 后,铁水的含磷量由 0.08% 降至 0.02%。

另外造渣、吹氧工艺以及装置的大小等都会对磷的脱除产生影响<sup>[26]</sup>。米塔尔钢铁公司<sup>[27]</sup>在其

Temirtau 转炉吹炼高磷铁水时,根据入炉铁水磷含量多少选择合适的造渣、吹氧工艺,获得高流动性、过氧化、高碱度渣,使矿石添加量大大增加,采用单渣工艺即可使铁水磷含量由 0.35% 降低到 0.012% 的吹炼目标值。

#### 1.4 微生物脱磷

研究较多的是采用微生物去除废水中的磷,这表明微生物具有一定的脱磷能力。

其原理是:一方面,微生物需吸收磷来构成细胞组分,如磷脂等;另一方面,需吸收磷来合成三磷酸腺苷(ATP)进行能量代谢。另外,许多微生物可进行产酸代谢,代谢产生的有机酸与不溶性磷酸盐起作用,促进其溶解而进入液相。其主要过程如图 5 所示<sup>[28]</sup>。

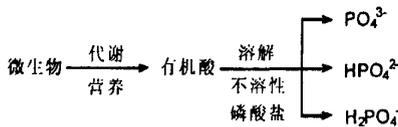


图4 微生物代谢产酸图

黄剑岭等人<sup>[29]</sup>从铁矿井下废水中采集硫杆菌种,经强化培养,用以转化铁矿石中的硫化物。将矿样用硫杆菌进行前处理,不溶性的硫化物转化为可溶性硫酸。使包藏在铁矿石内部微细的磷酸钙得以暴露在溶液中,便于发生化学反应而溶出,使铁矿石中磷的含量降低到 0.2% 以下。

何良菊等人<sup>[30]</sup>从梅山高磷铁矿石中磷的赋存状态、嵌布特征及磷铁关系着手,进行了氧化亚铁硫杆菌(T. f 菌)氧化黄铁矿产生浸出液及以此浸出液浸矿脱磷的研究。试验结果表明,以 T. f 菌氧化黄铁矿所产生的浸出液对高磷铁矿石浸出脱磷,脱磷率可达 76.89%。从而进一步说明微生物氧化黄铁矿产酸—酸浸脱磷的途径是可行的。

## 2 目前高磷铁矿降磷方法存在的问题

### 2.1 磁选—反浮选降磷

该工艺流程比较紧凑,便于生产管理和生产操作。磨矿后采用磁选作业将磨矿产品中的原生矿泥和次生矿泥脱掉,抛掉大量尾矿,既提高了阴离子反浮选作业入选物料的铁品位,有利于反浮选获得高质量的铁精矿,又为反浮选作业创造了良好的工艺条件,有利于反浮选作业更好地发挥作用。

该工艺存在的问题:一是铁矿中磷矿物的嵌布粒度较细,通常都要细磨,这样就降低了球磨机的台时处理量,同时也增加了产品沉降、浓缩的困难;二是磁选设备容易堵塞,强磁选机介质腐蚀后表面粗糙易卡矿石,以及一些没有磨细的大颗粒矿石进入强磁选机都易造成堵塞;三是对于磷以胶磷矿形式存在嵌布粒度极细的鲕状铁矿石,不能获得理想的选别指标;四是由于磷矿物和铁矿物的可浮性差别不大,现有的反浮选捕收剂选择性不高,导致浮磷泡沫中铁损失较大。

### 2.2 浸出法降磷

该法适用于处理金属品位低、细分散、组成复杂的矿石,不需要细磨至单体解离,只要使含磷矿物充分暴露即可,脱磷率高。主要缺点是部分铁会溶解造成铁的损失,浸矿后铁精矿产品中的 MgO、CaO 含量减少,使得精矿碱度下降,致使精矿产品的自熔性受到破坏,增加了冶炼成本。另外,无机酸和有机酸的大量使用导致浸出成本高、对环境污染比较大。

### 2.3 冶炼法降磷

目前,国外在处理低磷(0.15% 以下)铁水方面,一般是在氧化气氛下用碱性渣来进行脱磷,工艺已较为成熟且被普遍采用<sup>[25]</sup>,但在我国冶炼脱磷还处于基础研究阶段。

### 2.4 微生物降磷

磷酸钙是一种难溶性化合物,其  $K_{sp}$  为  $2.0 \times 10^{-29}$  (25℃)。微生物降磷主要是通过代谢产酸降低体系的 pH 值使磷矿物溶解,同时代谢酸还会与  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  等离子螯合,形成络合物,从而促进磷矿物的溶解。其虽然有环境污染小的优点,但是浸矿所需的细菌需要进行采集、分离、培养和驯化,增加了生产成本,在实际应用中比较困难。

## 3 结论

高磷铁矿资源的利用对缓解我国钢铁行业铁矿石不足有举足轻重的作用。近几年,国内各高校和研究单位通过多年的选矿技术研究和攻关,使我国复杂难选铁矿石选矿技术和综合利用技术取得了一定的进展,但由于受我国铁矿石种类复杂以及这些脱磷方法或流程复杂、或经济成本较高等的影响,导致我国高磷铁矿石资源的利用率很低。未来针对高

磷铁矿的研究方向主要集中在以下几个方面:

(1) 研究高效的浮选药剂。目前铁矿降磷使用的捕收剂的选择性普遍不高,导致铁回收率较低。因此,今后应该加大对铁矿物与含铁硅酸盐类矿物、硫、磷等有害杂质矿物高效分离的浮选捕收药剂以及微细粒铁矿石的高效分散剂、絮凝剂等。

(2) 设计合理的磨矿工艺。铁矿石中磷矿物的嵌布粒度较细,一般认为应该细磨,但是,为保证较好的浮选指标要求有用矿物与脉石矿物既充分单体解离而又不过粉碎。因此,新型的选择性磨矿工艺及设备的开发举足轻重。

(3) 开发新型的磁选设备。细磨导致分选物料粒度很小,粒度大小对磁性影响显著,粒度越小,磁性越低,矫顽力越大,形成剩磁团聚,这些磁团中容易夹杂脉石,从而影响精矿质量,因此,不能单一地只提高磁选设备的磁场梯度,开发复合型磁场设备才是值得发展的方向。

(4) 改进浸出法和微生物法脱磷工艺,降低生产成本,综合处理废液,减少环境污染等,也是值得研究的方向。

参考文献:

[1] 国家发改委. 2006 年世界粗钢产量达到 12 亿吨[EB/OL]. [http://www.ndrc.gov.cn/cy/z/hxfz/t20070206\\_115965.htm](http://www.ndrc.gov.cn/cy/z/hxfz/t20070206_115965.htm), 2007-02-06.

[2] 国际钢铁协会. 2007 年我国钢铁产量全球第一, 超过第二至第八总和[EB/OL]. <http://www.chinamining.com.cn/news/listnews.asp?classid=154&siteid=128847>, 2007-01-30.

[3] 郝先耀, 戴惠新. 高磷铁矿石降磷的现状与存在问题探讨[J]. 金属矿山, 2007, (1): 7-11.

[4] 童雄, 黎应书, 等. 难选鲕状赤铁矿石的选矿新技术试验研究[J]. 中国工程科学, 2005, (7): 23-326.

[5] 中国铁合金网. 铁精矿质量标准[EB/OL]. <http://www.cn-fe.com/Channel/basic/00220020619171026.aspx>, 2002-06-19.

[7] 卢寿慈, 蒋朝澜, 宋少先. 细粒弱磁性铁矿石选矿的进展[A]. 冶金矿石第二届选矿技术发展报告会论文集[C]. 冶金部黑色金属矿山情报网, 1991, (6): 48-58.

[8] 方启学. 微细粒弱磁性铁矿分散与复合聚团理论及分选工艺研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1996.

[9] 孙克己, 卢寿慈, 王淀佐. 弱磁性铁矿石脱磷选矿试验研究[J]. 中国矿业, 1999, 8(6): 61-63.

[10] 袁启东, 翁金虹. 云南东川包子铺高磷赤褐铁矿石选矿

工艺研究[J]. 金属矿山, 2007, (4): 30-33.

[11] 李成秀, 文书明. 浅谈铁矿降磷的现状[J]. 国外金属选矿, 2004, (8): 4-7.

[12] 纪军. 高磷铁矿石脱磷技术研究[J]. 矿冶, 2003, 12(2): 33-37.

[13] 《黑色金属矿石选矿试验》编写组. 黑色金属矿石选矿试验[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.

[14] 卢尚文, 张邦家, 熊道仁, 等. 新乡式胶磷铁矿用解胶浸矿法降磷的研究[J]. 金属矿山, 1994, (8): 30-33.

[15] 罗绍尧, 周淑珊, 许孝元. 铁钛矿精矿的选择性浸出法降磷[J]. 有色金属(选矿部分), 1994, (2): 20-23.

[16] 郝先耀, 戴惠新, 赵志强. 高磷铁矿石降磷的现状与存在问题探讨[J]. 金属矿山, 2007, (1): 7-10.

[17] 朱顺良. 铁(锰)矿石的湿法脱磷及综合回收研究[J]. 湖南冶金, 1991, (4): 25-28.

[18] 黎海燕, 韩勇. 化学选矿[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1989.

[19] 亢志兰, 王彦明. 转炉渣替代部分三脱剂进行铁水脱磷工艺初探[J]. 太钢科技, 2004, (3): 11-13.

[20] 郭上型, 郭湛. 应用转炉渣对铁水预脱硫脱磷的试验研究[J]. 上海金属, 2006, 28(4): 31-34.

[21] 郭湛, 吴科成, 周庆成, 等. 转炉渣用于铁水脱磷的试验研究[J]. 安徽冶金, 2006, (3): 3-5.

[22] 王维, 胡尚雨. 电弧炉炼钢脱磷的研究与实践[J]. 热加工工艺, 2006, 35(17): 31-33.

[23] 杨恒韬. 搅拌能及供氧速度对铁水脱磷速度的影响[J]. 冶金译丛, 1995, (5): 30-35.

[24] 杨吉春, 王清华, 那树人, 等. IF 钢水炉外脱磷的实验研究[J]. 包头钢铁学院学报, 1997, (4): 254-258.

[25] Borgianni C, Angelo R D. Deep dephosphorization treatments for steel[J]. Ctajib, 1991, (3): 27-30.

[26] 朱阿保. 梅山铁矿石选矿和冶炼脱磷技术经济分析[J]. 梅山科技, 1993, (2): 27-30.

[27] 小川雄司. 转炉连续脱磷脱碳工艺的开发[J]. 世界钢铁, 2001, (6): 44-51.

[28] Chukwulebe B O, Kuznetsov C V. Utilization of high phosphorous hot metal in BOF stelmaking[C]. AIS Tech 2006 Proceedings. 2006, (1): 613-622.

[29] 关晓辉, 魏德洲, 郑少奎, 等. 高磷贫碳酸锰矿石中微生物脱磷的可行性[J]. 中国锰业, 1998, 16(1): 26-28.

[30] 黄剑玲, 杨云妹, 谢琪. 溶磷剂与疏杆菌协同对铁矿石脱磷的研究[J]. 南京林业大学学报, 1994, 18(2): 25-29.

[31] 何良菊, 胡芳仁, 魏德洲. 梅山高磷铁矿石微生物脱磷研究[J]. 矿冶, 2000, 9(1): 31-35.