

黄磷矿渣的粉磨动力学研究

陈军磊^{1,2}, 齐砚勇^{1,2}

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院; 2. 先进建筑材料四川省重点实验室, 四川 绵阳市 621010)

摘要: 采用 $\phi 500\text{mm} \times 500\text{mm}$ 试验球磨机对黄磷渣进行不同时间的粉磨加工, 运用线性回归分析、Rosin-Rammler-Bennet(RRB)粒度分布分析和粉磨动力学的特征粒径分析的方法, 对黄磷渣进行了粉磨动力学研究和粉磨性能评价。结果表明: 磨后黄磷渣粉体的比表面积、特征粒径和均匀系数与粉磨时间的对数或双对数呈线性关系, 且黄磷渣的加工细度不宜高于 $350\text{ m}^2/\text{kg}$ 。

关键词: 黄磷渣; 粉磨; 动力学

中图分类号: TD401

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)05-0007-03

Research of Grinding Kinetics for Yellow Phosphorous Slag

CHEN Jun-lei^{1,2}, QI Yan-yong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering; 2. Key Lab for Advanced Building Materials of Sichuan Province, South-west University of Science and Technology, Mianyan 621010, China)

Abstract: By using $\phi 500\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ laboratory ball mill, the phosphorous slag was milled for different time, and the grinding kinetic feature of phosphorous slag was studied and evaluated in the experiment, by the methods of linear regression analysis, Rosin-Rammler-Bennet particle size distribution analysis and the characteristic diameter analysis of the grinding dynamic feature. The results show that the specific surface area, the characteristic diameter and the homogeneity factor of ground slag powder are in linear relation to logarithmic or logarithmic of grinding time, and the phosphorous slag of the products' fineness shouldn't be higher than $350\text{ m}^2/\text{kg}$.

Key words: yellow phosphorous slag; grinding; kinetics

黄磷渣是电炉法生产或制取黄磷时所产生的工业废渣, 通常每制取 1t 黄磷就能产生 8~10t 黄磷渣。我国几乎每个省都有黄磷资源, 每年都要排出大量黄磷渣, 其中居全国首位的云南省磷矿石储量就有 7.8 亿 t, 年排放黄磷渣约 70 万 t。黄磷渣外观呈细颗粒状, 粒径在 0.5~5 mm 之间, 显灰白色, 堆密度

为 $0.8 \sim 1.0\text{ t}/\text{m}^3$, 矿物岩相组成为假硅灰石 $\alpha\text{-CS}$ 和硅钙石 C_3S_2 , 以玻璃态为主, 具有潜在火山灰活性^[1,2]。随着有关应用技术的发展, 黄磷渣的用途越来越广泛。用黄磷渣作混凝土掺合料具有节约水泥、降低水化热、后期强度高、抗裂性好、耐久性好等特点^[3]。

长期以来, 我国大中型水利水电工程大坝或大体积混凝土掺合料通常用粉煤灰。但由于某些工程附近无粉煤灰, 远距离运来运价高, 工程难于承受。研究黄磷渣的粉磨加工性能, 对于有效且低成本利用黄磷渣代替粉煤灰做混凝土掺和料有相当重要的现实意义, 进而缓解粉煤灰供应压力, 充分利用黄磷渣资源提供科学依据。

1 试验材料及方法

1.1 试验原材料和试验设备

本试验的原料来自桐子林水电站上游的川投电冶公司黄磷厂, 为灰白色无块状磷渣, 其粒径主要分布在 0.315~5.0 mm 范围, 约为 91% 左右, 大于 10 mm 的颗粒仅为 0.61%, 松散容重为 $1.22\text{ kg}/\text{dm}^3$, 其化学成分分析结果见表 1。试验采用磨机设备为 $\phi 500\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ 试验球磨机, 研磨体采用高耐磨合金钢。

表 1 原材料化学成分

Tab.1 Chemical composition of raw materials %

原材料	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	烧失量
川投电冶公司黄磷渣	38.39	0.29	2.80	50.61	2.29	/	1.93	0.11

1.2 试验方法

(1) 将黄磷渣在粉磨前于 100°C 烘干, 2 h 后备用, 其水分含量不大于 0.3%。

(2) 将黄磷渣置于球磨机中进行不同粉磨时间的粉磨试验, 加料量为 5 kg, 球料比为 20:1, 每隔 15 min 取一次样, 直到粉磨 120 min, 共取 8 个样。

(3) 将磨好的黄磷渣料粉试样进行筛分, 采用负压筛测定黄磷渣粉体试样的 $45\text{ }\mu\text{m}$ 筛筛余。

收稿日期: 2007-01-27。

第一作者简介: 陈军磊(1981-), 男, 硕士研究生。电话: 15983679125, 0816-2422532, E-mail: chenjunlei102@tom.com。通讯作者: 齐砚勇(1965-), 男, 副教授。E-mail: qiyangyong@swust.edu.cn。

(4)测定各个试样的比表面积,试样的比表面积测定按照 GB8074- 87 《水泥比表面积测定方法(勃氏法)》进行。

(5)黄磷渣料粉的颗粒粒度分布采用激光粒度测定方法测定。测前,所有试样均通过 80 μm 干筛。

(6) 本次实验过程能耗估算以磨机额定功率为准。

2 试验结果和分析

黄磷渣料粉的 45 μm 筛余、粉磨电耗以及比表面积的试验结果列于表 2。黄磷渣料粉的颗粒粒度分布的测定结果列于表 3 中。

表 2 球磨黄磷渣 45 μm 筛余、比表面积和粉磨电耗
Tab.2 Particle size, specific surface area and electricinty consumption of ground phosphorous slag

粉磨时间 /min	45 μm 筛余 / %	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	d(0.5)/ μm	单位电耗 / $\text{kW} \cdot \text{t}^{-1}$
15	42.1	191.7	24.571	75
30	12.9	339.8	19.013	150
45	5.18	441.6	14.182	225
60	3.51	496.9	10.881	300
75	3.39	547.3	8.982	375
90	3.20	573.5	7.919	450
105	2.98	638.6	6.807	525
120	3.36	730.3	6.337	600

表 3 球磨黄磷渣颗粒粒度分布
Tab.3 Particle size distribution of ground phosphorous slag %

粉磨时 间/min	颗粒粒度分布 / μm							
	0~1	1~3	3~10	10~20	20~30	30~60	60~100	> 100
15	1.97	6.33	15.71	18.55	10.04	26.99	15.08	5.35
30	2.91	8.61	20.11	19.99	9.85	24.45	11.44	2.64
45	3.93	11.34	24.49	21.59	9.77	21.01	7.08	0.78
60	5.24	14.49	27.77	22.16	9.12	16.96	4.19	0.06
75	6.27	17.04	29.78	21.50	8.40	14.31	2.64	0.03
90	6.16	18.74	32.27	22.51	7.95	11.21	1.17	0.00
105	8.22	21.14	31.2	19.85	7.00	10.74	1.83	0.03
120	7.90	22.56	32.26	19.66	6.59	9.27	1.49	0.30

由表 2 及表 3 可看出在 0~15 min 之间,由黄磷渣料粉的比表面积可以看出,球磨的粉磨效率不高,45 μm 筛余达到 42.1%,其粒度分布主要集中在 10~60 μm 之间,占到了将近 60%;1 μm 以下的仅占了 1.97%,1~10 μm 也仅占到 20%左右,60 μm 以上的仍有 20%左右。但是从 15min 之后,粉磨效率有大幅

的提高,到 45 min 的时候 45 μm 筛余为 5.18%,比表面积达到了 440 m^2/kg ,其粒度分布不再集中在某一段,而是比较均匀的分布在 1~60 μm 这一范围,1 μm 以下的比例增长近 1 倍,达到了近 4%,60 μm 以上所占比例迅速下降至不到 8%。到 90 min 的时候粒度分布进一步向小粒径聚集,比表面积达到了 573.5 m^2/kg ,此时的黄磷渣料粉粒度基本上集中在 1~20 μm 之间,达到了 70%以上,100 μm 以上的基本上没有,达到了零。90 min 以后到 120 min 之间 1~10 μm 范围的比例在继续增加,10~100 μm 范围内的比例也在相应的减小,但 1 μm 以下和 100 μm 以上的比例出现了反复现象,120 min 的时候 45 μm 筛余有所回升,这可能是由于黄磷渣的粉磨粒度达到了球磨的极限值,产生了一定的粘球和粘结成球的现象。

2.1 黄磷渣比表面积与粉磨时间的关系

由表 2 的黄磷渣粉磨时间与比表面积的关系可以看出,两者之间的关系在 15~45 min 的时候基本上成线性关系,又从 45~90 min 也基本成线性关系,90~120 min 也成线性关系,所不同的是 15~45 min 段比表面积的增长趋势非常明显,45~90 min 比表面积的增长速度趋于缓和,90 min 以后增长速度又重新变的很快。

通过对表 2 中所列出的数据的回归分析和对比择优^[4~6],确认黄磷渣料粉试样的比表面积 $S(\text{m}^2/\text{kg})$ 与粉磨时间 $t(\text{min})$ 的对数 $\log t$ 之间存在良好的线性关系,线性相关系数 r 均在 0.98 以上:

$$S=-472.1+552.05 \log t \tag{1}$$

相关系数 $r=0.988$

由此导出粉磨速度方程为:

$$ds/dt=239.75/t \tag{2}$$

比表面积 $S(\text{m}^2/\text{kg})$ 与粉磨时间 $t(\text{min})$ 的对数之间关系如图 1 所示。

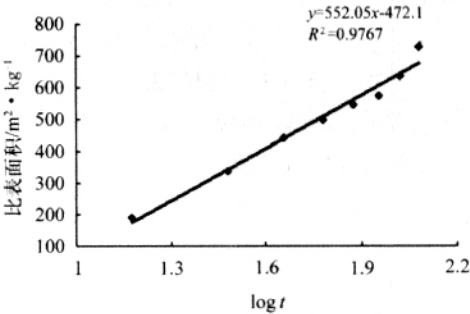


图 1 比表面积与粉磨时间 $\log t$ 的关系
Fig.1 Relationship between particle size distribution and $\log t$

2.2 黄磷渣的颗粒粒度分布特性

用球磨机对黄磷渣进行粉磨, 加工后的料粉主要集中在 $1\sim\mu\text{m}$ 之间, 通过对表 3 回归分析表明: 各黄磷渣料粉完全符合 Rosin-Rammlar-Bennet (RRB) 粒度分布, 其表达式为^[5]:

$$R=100e^{-(x/\bar{x})^n}$$

或 $\log\log(100/R)=n\log x - n\log\bar{x} + \log\log e$ (3)

式中, R 为粉磨产品中某一粒径 x (μm) 的筛余百分数, %; x 为特征粒径, 表示颗粒群的粗细程度, μm ; n 为均匀性系数, 表征粒度分布范围的宽窄程度, n 越小, 粒度分布范围越广, 对于粉尘及粉碎产物, 一般 $n < 1$ 。

对各磨后粉体样品 RRB 分布的线性回归方程、相关系数 r 、特征粒径 x 和均匀性系数 n 如表 4 所示。

表 4 黄磷渣 RRB 分布的线性回归分析结果
Tab.4 Linear regression results of RRB particle size distribution for phosphorous slag

粉磨时间 /min	特征粒度方程	相关系数 r	特征粒径 $x/\mu\text{m}$	均匀性系数 n
15	$\log\log 100/R=1.0482 \log x - 1.9994$	0.9981	36.3078	1.0482
30	$\log\log 100/R=1.0061 \log x - 1.8266$	0.9977	28.5102	1.0061
45	$\log\log 100/R=0.9975 \log x - 1.6942$	0.9974	21.3796	0.9975
60	$\log\log 100/R=1.0014 \log x - 1.5816$	0.9959	16.2181	1.0014
75	$\log\log 100/R=0.9737 \log x - 1.4901$	0.9964	14.1254	0.9737
90	$\log\log 100/R=1.0027 \log x - 1.4771$	0.9956	12.8825	1.0027
105	$\log\log 100/R=0.9345 \log x - 1.3628$	0.9951	11.7489	0.9345
120	$\log\log 100/R=0.8969 \log x - 1.3299$	0.9933	11.7489	0.8969

与比表面积类似, 黄磷渣粉体的 x 和 n 是粉体粒度分布的重要参数。对 x 与粉磨时间 $t(\text{min})$ 之间的关系进行了回归分析, 以便从另一个角度来表征黄磷渣粉磨动力学特征, 得到如下结果:

特征粒径:

$$x=44.61-107\log\log t,$$

相关系数 $r=0.9907$ (4)

为了便于直观分析, 图 2 表示出了磨后粉体的特征粒径 x 与粉磨时间 $t(\text{min})$ 之间的关系。

显然, 随着粉磨时间的延长, 黄磷渣料粉的特征粒径和均匀性系数趋于减小, 特征粒径是表示颗粒群的粗细程度的。由表 4 及图 2 可知, 用球磨机加工的黄磷渣粉体的特征粒径呈良好的线性关系, 但是当粉磨时间达到 105 min 的时候, 特征粒径不再发生变化, 说明此时的黄磷渣颗粒群细度已经不可能再增加, 球磨已经达到了它的粉磨极限。总的来说, 用

球磨加工的黄磷渣粉体粒度还是比较大的。由表 4 的均匀性系数可以看出, 前 90 min 的粒度分布都比较窄, 基本上都是集中在某一粒度范围内, 当粉磨时间达到 120 min 的时候, 粒度分布范围就比较广了, 这与表 3 的数据基本吻合。

2.3 球磨机粉磨电耗与黄磷渣比表面积的关系

由表 2 的黄磷渣粉磨电耗与比表面积的关系可知, 球磨机在加工比表面积小于 $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的粉体时, 效率比较高, 能耗也比较低; 加工比表面积 $350\sim 500 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的粉体时, 效率降低, 能耗增大。球磨不适合加工黄磷渣细度要求较高的粉体。

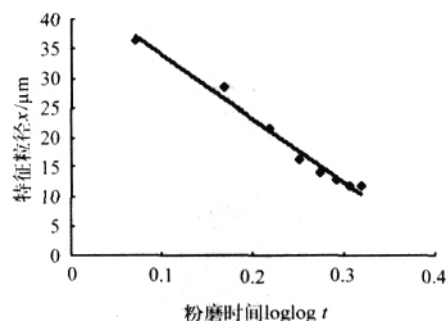


图 2 特征粒径 $x(\mu\text{m})$ 与粉磨时间 $\log\log t$ 之间的关系

Fig.2 Relationship between charcteristic diameter $x(\mu\text{m})$ and $\log\log t$

3 结 论

(1) 采用球磨机对黄磷渣实施粉磨时, 黄磷渣在粉磨初期具有很高的粉磨速度, 随着粉磨的进行, 粉磨速度急剧降低。黄磷渣磨后粉体的比表面积与粉磨时间的对数之间存在良好的线性关系。

(2) 磨后黄磷渣粉体的粒度完全符合 Rosin-Rammlar-Bennet(RRB) 粒度分布, 且特征粒径与粉磨时间的双对数呈良好的线性关系。

(3) 球磨机在加工细度要求不高于 $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的黄磷渣粉体, 效率高, 能耗低。

参考文献(References):

- [1] 刘自润. 综合利用黄磷渣的探析[J]. 综合利用, 2004(3): 21-24.
- [2] 陈豪立. 黄磷炉渣的综合利用途径[J]. 贵州化工, 1999(4): 7-8.
- [3] 冷发光. 黄磷渣掺合料对水泥混凝土性能影响的试验研究[J]. 四川水力发电, 2001, 20(4): 75-84.
- [4] 赵三银, 赵旭光. 高炉矿渣的粉磨动力学研究[J]. 混凝土, 2002(2): 7-9.
- [5] 沈威, 黄文熙, 闵盘荣. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991: 141.
- [6] 三輪茂雄, 日高重助. 粉体工程实验手册[M]. 杨伦, 谢淑娟, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987: 217.