

# 硼酸添加剂改善烧结矿质量的试验及机理研究

白丽群<sup>1,2</sup> 夏登友<sup>1,3</sup> 李 新<sup>1</sup> 孙 挺<sup>1</sup> 李 荻<sup>2</sup>

(1. 东北大学理学院 2. 北京航空航天大学材料学院 3. 中国人民武警学院)

**摘 要** 为了提高烧结矿质量,抑制热烧结矿在降温过程中因正硅酸钙( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )相变引起的粉化,作者就烧结配加硼酸添加剂进行了试验,并通过岩相分析法和 X-射线衍射(XRD)图谱对硼酸作用机理进行了研究。结果表明:每 1 吨烧结原料配加 0.6~1.2 kg 硼酸,烧结矿粉化得到了抑制,还原性能、转鼓强度也得到提高,而且对烧结工艺无负面影响。 $\text{B}_2\text{O}_3$  在较低的温度下能和某些金属氧化物生成低熔点化合物(如: $\text{CaB}_6$ ),从而加快烧结反应速度,促进铁酸钙的生成,减少正硅酸钙的生成量。

**关键词** 烧结矿 粉化 硼酸 机理 还原性能

## 1 前 言

烧结矿还原粉化会造成高炉炉尘量增大、产量降低和焦比升高。有关研究表明<sup>[1]</sup>:烧结矿  $\text{RDI}_{3.15}$  每升高 5%,焦比增加约 3 kg/t,生铁产量下降 1.5%~5%。此外,烧结矿还原粉化对高炉炉龄、炉墙及热损失也有很大影响。而要降低烧结矿的 RDI,可以从两方面着手:一是减少烧结矿中的赤铁矿含量,特别是骸晶状菱形赤铁矿的含量<sup>[2]</sup>;二是有限度地在一定温度范围内抑制赤铁矿的还原速度<sup>[3~5]</sup>。

硼是结晶化学稳定剂中典型的元素之一,它既可以有效地抑制烧结矿在降温过程中正硅酸钙( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )的相变<sup>[6~7]</sup>,又可以抑制赤铁矿的还原速度,从而降低烧结矿的 RDI。冯本和<sup>[8~11]</sup>、李永清<sup>[12~13]</sup>等人分别进行过烧结矿配加硼泥、硼铁精矿的试验研究。研究发现,烧结配加硼泥或硼铁精矿可以改善烧结矿液相的生成和固结,从而提高烧结矿的冷强度,抑制自然粉化,同时还可改善烧结矿的化学成分和冶金性能。但这两种添加剂尚存在很多问题,比如:在烧结过程中,添加剂作用效果不稳定,生产较难控制;不可避免地引入  $\text{SiO}_2$  使烧结矿含

铁品位降低;其加入量偏高,加入后的经济效益不明显等。为了克服硼泥及硼铁矿的缺陷,储茂友<sup>[7]</sup>等进行了在烧结矿中配加硼酸的研究,但未涉及硼酸对烧结矿还原性能的影响,而还原性能是烧结矿质量的一个重要方面。为此,作者对烧结原料中添加硼酸进行了试验研究,并就其作用机理进行了深入探讨。

## 2 试验原料与方法

### 2.1 试验原料

试验所用铁精矿由上海宝钢公司提供,其主要化学成分见表 1。

表 1 铁精矿的化学成分(%)

TFe	FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{H}_2\text{O}$
59.00	7.00	17.73	4.50	8.00	1.50	1.70	0.57

### 2.2 试验方法

烧结试验在烧结杯中进行,点火时间 3 min,烧结时间 10~25 min。将烧成的烧结饼进行破碎、筛分,然后用筛分后获得的成品烧结矿分别做转鼓和还原性能试验。

利用 D/max-rB 型 X-射线衍射仪分别对添加和未添加硼酸的烧结矿做衍射光谱试验。

在 Leitz 大型偏光显微镜下观察烧结矿的岩相结构,对添加和未添加硼酸烧结矿的组织结构进行对比分析。

### 3 结果与分析

#### 3.1 烧结及筛分试验

硼酸加入量与烧结矿粒度组成的关系如图 1 所示。从图 1 可看出,添加硼酸对烧结矿粒度分布有较大影响。随着硼酸浓度的增大,10~25 mm 的中等粒度成品矿略有增加,而小于 10 mm 粒级的含量逐步减少,返矿率(即 <5 mm 的粉末)最好的降低了 3 个百分点;与基准样相比,返矿率降低了 38%,这说明添加硼酸可以较好地抑制烧结矿粉化。

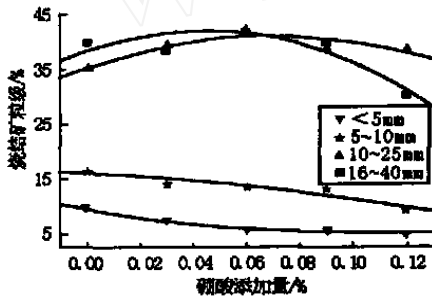


图 1 成品烧结矿粒度组成与硼酸加入量的关系

#### 3.2 转鼓试验及还原性能试验

表 2 列出了配加不同浓度硼酸的烧结矿转鼓试验结果。从表 2 可知:添加硼酸后烧结矿的筛分指数变化不大,转鼓强度略有增加,最多的增加了 1.1 个百分点。这说明配加硼酸后,

烧结矿常温下的机械强度有一定程度的增加。

表 2 转鼓试验结果

硼酸浓度/ %	M <sub>0</sub> / kg	M <sub>1</sub> / kg	M <sub>2</sub> / kg	TI/ %	SI/ %
0.00	7.50	5.01	0.47	66.73	6.27
0.03	7.50	5.00	0.47	66.67	6.27
0.045	7.50	5.07	0.48	67.60	6.40
0.06	7.50	5.09	0.51	67.87	6.80
0.09	7.50	5.07	0.47	67.60	6.27

表中 M<sub>0</sub>、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub> 分别为转鼓试验所取的试样总量、试验后粒度大于 6.3 mm 和小于 5 mm 的试样量, TI 为转鼓指数, SI 为筛分指数。

烧结矿的中温还原试验结果列于表 3。由表 3 可以看出,添加硼酸后烧结矿的还原指数略有增加。这是因为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 850 °C 下可以形成低熔点的化合物 CaB<sub>6</sub>, X-射线衍射试验结果也证实了这一结论。

表 3 烧结矿中温还原试验结果

硼酸浓度/ %	M <sub>0</sub> / g	M <sub>1</sub> / g	M <sub>2</sub> / g	RI/ %
0.00	20.085	29.607	27.785	41.60
0.03	19.967	29.453	27.603	41.55
0.045	20.002	29.539	27.619	43.05
0.06	20.013	29.556	27.563	43.76
0.09	20.056	29.585	27.707	42.00

#### 3.3 X-射线衍射及岩相试验

图 2、图 3 分别是烧结矿的 X-射线衍射图谱和烧结矿的矿物组成图。

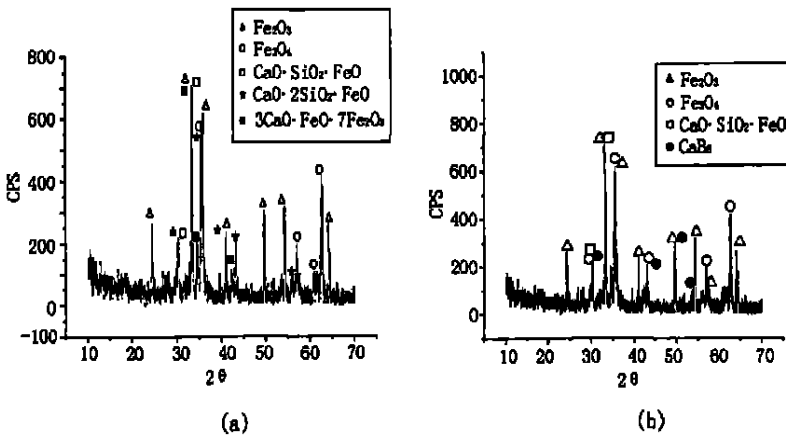
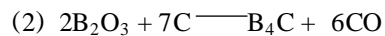


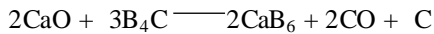
图 2 烧结矿的 X-射线衍射图谱

a—未加入添加剂; b—加入 5% 硼酸

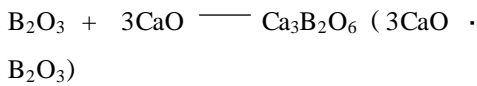
由图 2 可以看出,烧结矿中加入硼酸后,有了新物质 CaB<sub>6</sub> 生成。根据金属硼化物的制备方法,反应过程中产生 CaB<sub>6</sub> 的反应可能有

三种:

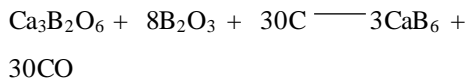




(3) 800



1000



在本试验中发生的是第 (3) 种反应<sup>[14]</sup>。首先, 形成低共熔点的硼酸钙, 然后在强还原气氛下反应进一步进行, 碳夺取其他化合物 (如硼酸钙) 中的氧, 生成了  $\text{CaB}_6$ 。由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  的熔点较低, 使得烧结过程中较早地出现液相, 有利于烧结反应和粘结相的形成, 所以烧结矿强度增加, 细粒度的物料减少。

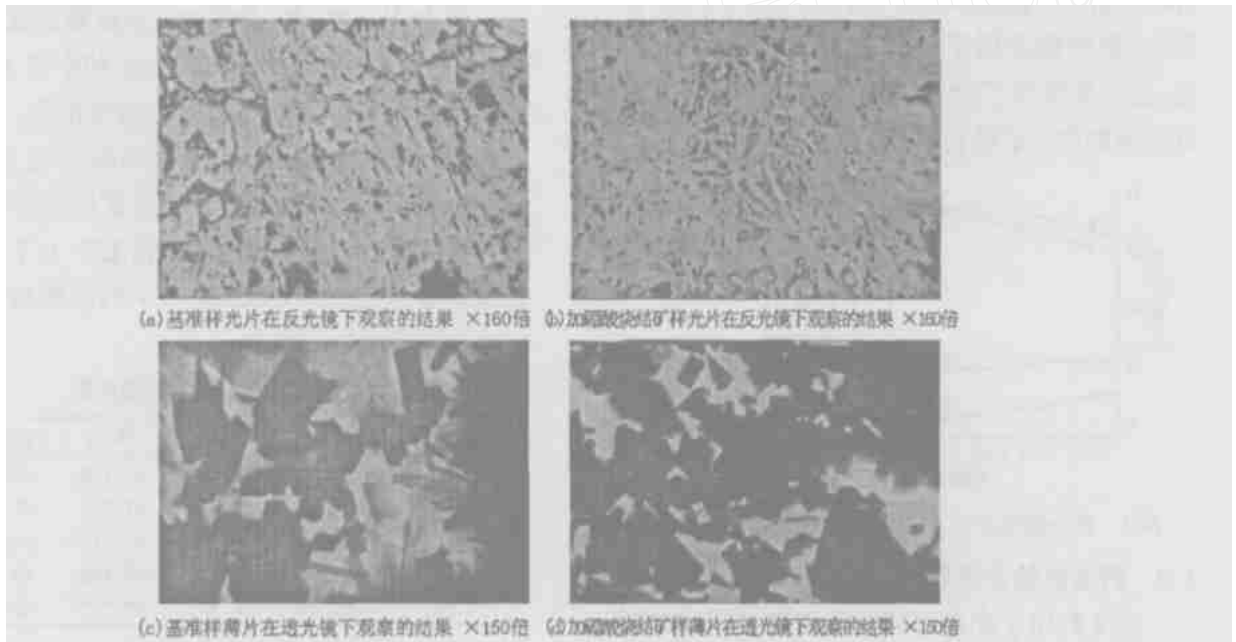


图 3 烧结矿物组成图

图 3 (a)、(b) 中, 亮白色斑块为赤铁矿, 灰白色树枝状斑块为磁铁矿与铁酸钙胶结在一起, 黑色斑块为气孔。对比图 (a) 和 (b) 可以看出, (b) 中的气孔小而均匀, 赤铁矿减少。这说明加入硼酸之后, 烧结矿中气孔变得小而均匀, 这有助于强度提高, 粉化减轻。赤铁矿的减少, 也利于还原反应的发生。

图 3 (c)、(d) 中, 黑色斑块为赤铁矿和磁铁矿, 暗红色的为铁酸钙, 黄色与灰白色的为玻璃质与硅酸钙, 亮白色的为气孔。对比图 (c) 和 (d) 可以看到, (d) 中铁酸钙含量增加而且分布均匀, 硅酸钙含量减少。由此可得出结论, 加入硼酸后, 促进了铁酸钙的生成, 抑制了硅酸钙的产生。

## 4 结 论

通过烧结杯试验, 就添加硼酸对烧结矿的

转鼓指数、筛分指数、冶金性能、以及烧结矿的矿物组成和显微结构进行了研究, 得出如下结论:

1) 加入硼酸对烧结矿粒度分布有较大影响。随所加硼酸浓度的增大, 烧结矿中小于 10 mm 粒级的百分含量逐步减少, 返矿率最好的下降了 3 个百分点, 与基准样相比, 降低了 38%。

2) 烧结混合料中加入硼酸, 可以抑制正硅酸钙的生成, 促进低温液相物质的产生, 从而抑制烧结矿低温粉化, 使其还原性能和转鼓强度增加, 返矿率降低, 且对烧结工艺无负面影响。

3) 综合考虑各方面影响, 烧结过程中适宜的硼酸添加量为 0.6 ~ 1.2 kg/t 烧结料。

致谢: 感谢东北大学材料与冶金学院的刘素兰老师在试验中给予的指导和帮助, 材料与冶金学院的段老师在烧结及

转鼓试验中给予的帮助,采矿学院的白老师在岩相试验中给予的帮助。

### 参考文献

- 1 Ranos Maximianov. Numerical Simulation Model of the Iron Ore Sintering Process Directly Describing the Agglomeration Phenomenon of Granules[J]. ISIJ Internation, 2000, 40(5): 448~450
- 2 唐贤容,张清岑. 烧结理论与工艺[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1992, 231~235
- 3 谭金琨. 烧结矿低温还原粉化及抑制措施[J]. 河北理工学院学报, 1996, 18(3):44~48
- 4 Loo C. E., Bristow N.J. 铁矿石烧结矿低温还原粉化机理研究[J]. 烧结球团, 1995, 20(3): 25~29
- 5 贺道中. 高钛烧结矿还原粉化性能的研究[J]. 湖南冶金, 2000, (5):3~7
- 6 周取定,孔令坛. 铁矿石造块理论与工艺[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992, 12~14
- 7 储茂友,那树人,李小钢. 烧结矿配加硼酸的试验及机理研究[J]. 包头钢铁学院学报, 2000, 19(2):115~120
- 8 冯本和,田全生. 配加硼泥烧结矿及其高炉冶炼试验研究[J]. 炼铁, 1994, (3):33~36
- 9 李玉明. 加硼泥烧结工业试验及高炉冶炼效果[J]. 烧结球团, 1995, 20(1):6~11
- 10 范广权. 硼泥球团矿和烧结矿的高炉冶炼[J]. 炼铁, 1994, 1:29~32
- 11 李永清,何长清. 含硼铁精矿作为烧结矿含硼添加剂的探索[J]. 矿冶工程, 2004, 24(1):47~50
- 12 高太峰,赵吉祥. 烧结配加硼镁铁精矿的工业试验[J]. 烧结球团, 2003, 28(6):18~20
- 13 郑树起,韩建德,闵光辉等.  $\text{CaB}_6$  的反应合成[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(5):259~261

## STUDY ON EXPERIMENT AND MECHANISM OF IMPROVING QUALITY OF SINTER BY ADDING BORIC ADDITIVE

Bai Liqun et al.

**Abstract** To improve the quality of sinter, boric acid as additive was added to the raw material to prevent the pulverization caused by the phase transition of calcium ortho-silicate ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) during temperature decreasing. In addition, the mechanism was investigated via analyzing lithofacial pictures and XRD atlas of sinter. As a result, pulverization of sinter was restrained by adding 0.6 - 1.2 kg boric acid per ton of raw material. The drum strength and the reduction property were raised. And there was no bad effect on the sintering procedure. Some low melting compounds (for example,  $\text{CaB}_6$ ) were formed from the mixture of  $\text{B}_2\text{O}_3$  and some metal oxides in lower temperature. Thereafter, the ratio of reaction and the amount of calcium ferrite were increased whereas ortho-silicate was decreased.

**Keywords** sinter, pulverization, boric acid, mechanism, reduction performance

## 2004 年世界直接还原铁产量增长 10 %

[本刊讯] 米德雷克斯技术公司公布的最新统计数字表明, 2004 年全球直接还原铁产量 (DRI) 达到 5460 万吨, 比上一年的 4950 万吨增加 10%。2004 年世界直接还原铁产量增长的主要原因是现有设备的利用率增加, 而不是像过去几年通过投产新产能实现产量增长。

印度的直接还原铁产量有较大幅度的增长, 从 2003 年的 770 万吨增到 2004 年的 940 万吨, 增幅为 22%。在过去的 3 年, 印度的直接还原铁产量增长了 68%。委内瑞拉的直接还原铁产量在 2004 年也有较大幅度的增长, 从 2003 年的 690 万吨增至 780 万吨, 增幅为 13%。其它直接还原铁产量有较大幅度增长的国家还包括伊朗、加拿大、印度尼西亚、俄罗斯和利比亚。2004 年直接还原铁产量唯一下降的国家是澳大利亚, 从 190 万吨降至 693, 000t, 主要原因是 BHP 比利顿公司位于西澳大利亚的生产厂在 2004 年 5 月出事故后关闭。

米德雷克斯技术公司称, 在过去的几年, 由于对金属铁的需求较高和价格大幅增长, 特别是对低残余物金属铁而言, 因此导致现有直接还原铁生产设备以最大生产率运转。

2004 年另一个重要动向是企业对建新直接还原铁和热压块铁产能的咨询增多, 而且拟建产能达到 2000 万吨。