

钢铁厂含铁尘泥球团自还原实验研究

毛 瑞, 张建良, 刘征建, 王 飞
(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以高炉工序的重力除尘灰和转炉工序的转炉污泥作为主要原料, 配加一定量的还原剂、黏结剂和水制成冷固结球团, 在高温下进行含铁尘泥球团自还原实验. 结果表明, 将重力除尘灰和转炉污泥混合制成自还原冷固结球团, 不仅可弥补单种物料成球性能的不足, 还可实现含铁尘泥球团的自还原, 充分利用尘泥中的 Fe、C 和 CaO 等资源; 含铁尘泥球团的金属化率和脱锌率都随反应温度的升高而逐渐增大, 1 300 ℃ 时, 球团金属化率和脱锌率可分别达到 91.35% 和 99.25%; 随着反应时间的延长, 球团的金属化率和脱锌率也逐渐增大, 且在反应开始 5 min 内即可分别达到 50.68% 和 75.82%; 含铁尘泥球团的金属化率和脱锌率随着配碳量的增加而呈现先增大后减小的趋势, 变化幅度较小.

关 键 词: 含铁尘泥; 资源化利用; 冷固结球团; 自还原; 金属化率; 脱锌率

中图分类号: TF 042 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)06-0790-06

Experimental Studies on Self-reduction for the Pellets Made of Iron-contained Dust and Sludge from a Steel Enterprise

MAO Rui, ZHANG Jian-liang, LIU Zheng-jian, WANG Fei

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China. Corresponding author: MAO Rui, E-mail: maorui0138@163.com)

Abstract: Using gravity dust and converter sludge as the main raw materials, the cold bonded pellets were formed with some reducing agents, binders and water. The experiments of self-reduction for pellets in high temperature were conducted. The results showed that mixing gravity dust and converter sludge and making them into cold bonded pellets can not only make up the inadequacy of briquetting characteristic by forming with single material, but also achieve the self-reduction of pellets and fully recycle the valuable substance such as Fe, C and CaO. Metallization and dezincification ratio of pellets all rise with the increase of reaction temperature and can reach 91.35 % and 99.25 % respectively. As reaction time increase, metallization and dezincification ratio also rise gradually and can reach 50.68 % and 75.82 % respectively when the reaction lasts for 5 minutes. As carbon addition amount rise, metallization and dezincification ratio show the trend of decrease after the first increase, but the change is very small.

Key words: dust and sludge containing iron; resource utilization; cold bonded pellet; self-reduction; metallization ratio; dezincification ratio

含铁尘泥是钢铁生产流程中品种最多, 成分最复杂的一类废弃物, 来自于烧结、球团、高炉、转炉和轧制等各工序, 一般 TFe 质量分数为 30% ~ 70%, 同时含有 CaO、MgO、C 等资源^[1-3]. 在传统的高炉转炉钢铁生产流程中, 含铁尘泥的产生量约为钢产量的 10% 左右, 我国 2013 年的粗钢产量约为 7 亿多吨, 含铁尘泥的产量近 7 000 万吨,

数量非常庞大, 若不加以回收利用, 不仅造成资源的极大浪费, 而且严重污染环境^[4-5]. 随着能源、资源、环境形势越来越严峻, 钢铁企业的压力也越来越大, 解决好钢铁厂含铁尘泥高效回收利用问题的意义非常重大.

直接还原和熔融还原法可处理钢铁厂大部分含铁尘泥, 不仅能有效利用尘泥中的 Fe、C 和

收稿日期: 2013-11-28

基金项目: 国家自然科学基金委员会与宝钢集团有限公司联合重点资助项目(U1260202).

作者简介: 毛 瑞(1988-), 男, 江苏连云港人, 北京科技大学博士研究生.

CaO 等物质,同时还可脱除尘泥中 Pb,Zn,S 等有害杂质,生产金属化球团和铁水,具有较好的处理效果^[6-8].转底炉是目前比较受关注的用于处理含锌铅粉尘的直接还原装置,将含铁尘泥通过混合—配料—成型—直接还原等工序脱除铅、锌等有害元素,生产直接还原铁,直接还原铁可返回钢铁生产流程使用.转底炉工艺的优势在于处理效率高,处理能力适中,对能源要求不高,可直接用钢铁厂的副产品煤气作为热源,能够回收尘泥中的铁、锌等金属^[9].Oxycup 工艺是德国蒂森—克虏伯公司开发的一种处理钢铁流程尘泥等含铁、碳副产品的工艺,是目前熔融还原法循环利用含铁尘泥物料并实现工业化的代表之一,该工艺的主体装置是一个富氧热风化铁竖炉,可回收传统钢铁厂各工序中产生的所有含铁、碳尘泥和废料,产品是铁水,铁水经预处理后可用于转炉炼钢.

Oxycup 工艺的金属收得率高,处理含铁物料的范围广,生产铁水可直接用于炼钢,不需要烧结机,环保效果相对较好^[10].

本文基于转底炉和 Oxycup 工艺,以重力除尘灰和转炉污泥作为原料,制成冷固结球团,充分利用尘泥中的碳资源,进行含铁尘泥冷固结球团自还原实验,研究还原温度、还原时间和配碳量等因素对含铁尘泥球团自还原过程的影响,以期为含铁尘泥资源化利用提供科学依据和参考.

1 实验原料及研究方法

1.1 实验原料

本研究使用的含铁尘泥为高炉工序的重力除尘灰和转炉工序的转炉污泥,对两种尘泥进行化学分析和 X 射线衍射分析,结果分别如表 1 和图 1 所示.

表 1 含铁尘泥的化学成分分析(质量分数)										%
Table 1 Chemical composition of the dust and sludge containing iron (mass fraction)										
试样	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K	Na	Pb	Zn	C
重力除尘灰	47.74	5.32	2.06	3.20	0.74	0.056	0.076	0.012	0.25	19.23
转炉污泥	54.20	2.45	2.34	14.60	6.32	0.267	0.360	0.001	0.34	3.00

由表 1 可以看出,重力除尘灰和转炉污泥的全铁含量较高,是非常有价值的含铁资源,但是这类尘泥由于含有 K,Na,Zn 等有害元素,使其循环利用受到了限制.重力除尘灰和转炉污泥中还有一定含量的碳,尤其是重力除尘灰,其碳含量高达 19.23%,而转炉污泥的 CaO 含量较高,若将重力除尘灰和转炉污泥进行资源化利用,制成自还原冷固结球团,便可充分利用尘泥中的 Fe,C 和 CaO 等资源,具有非常大的经济和环境效益.

由图 1 可以看出,重力除尘灰主要由 Fe₂O₃,

Fe₃O₄,C, SiO₂, CaFe₂O₄, ZnFe₂O₄ 和 ZnO 等组成,其中铁主要存在于 Fe₂O₃, Fe₃O₄ 和 CaFe₂O₄ 中,属于烧结矿在高炉冶炼过程中产生的粉末,除尘灰中的碳为焦炭粉末和部分未燃煤粉,锌主要以 ZnFe₂O₄ 和 ZnO 的形式存在.转炉污泥主要由 Fe₃O₄,γ-Fe₂O₃,FeO 和 Fe 等含铁矿物组成,另外还含有碱性矿物,如 CaCO₃,MgO 等,转炉污泥的特点是含有较高含量的铁和钙,且铁主要以 FeO 形式存在.

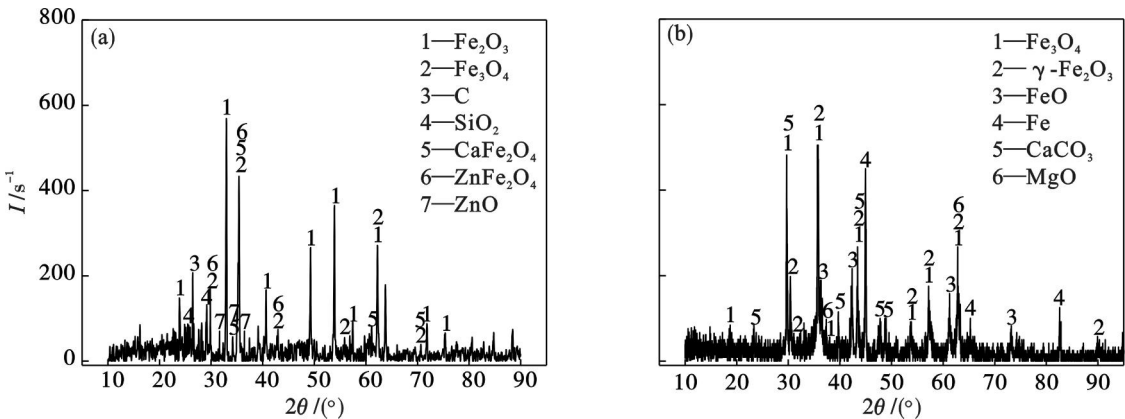


图 1 含铁尘泥 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of the dust and sludge containing iron
(a)—重力除尘灰;(b)—转炉污泥.

粒度分布是含铁尘泥的重要特性之一.本研究采用 LMS-30 激光粒度分布测定仪对重力除

尘灰和转炉污泥进行了粒度分析,其分析结果分别如图 2 和表 2 所示.

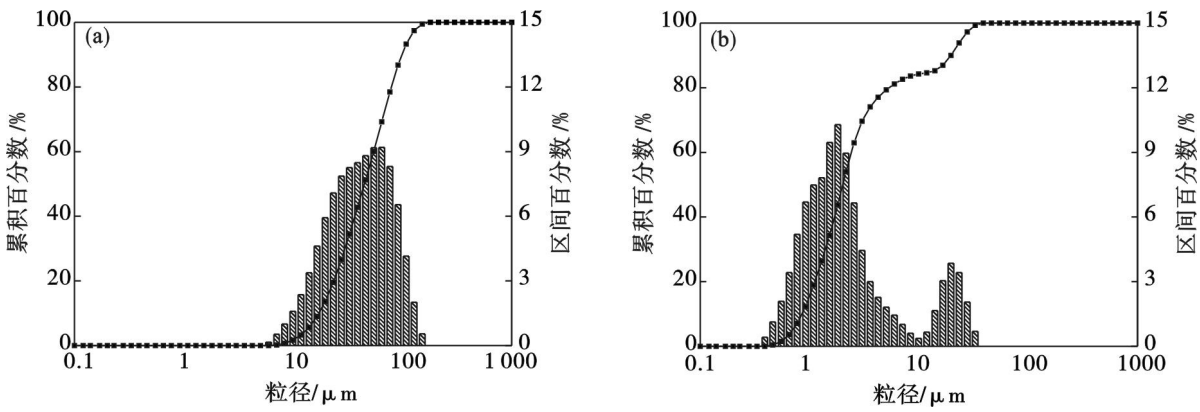


图 2 含铁尘泥的粒度分布
Fig. 2 Size distribution of the dust and sludge containing iron
(a)—重力除尘灰粒度分布;(b)—转炉污泥粒度分布.

表 2 含铁尘泥的粒度分析结果
Table 2 Grading analysis of the dust and sludge containing iron

尘泥种类	X10/ μm	X50/ μm	X90/ μm	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3})$
重力除尘灰	17.265	44.946	98.367	0.208
转炉污泥	0.856	2.006	19.671	4.085

由图 2 和表 2 可以看出,重力除尘灰的粒度较大,粒径分布范围为 7 ~ 150 μm ,主要集中在 20 ~ 100 μm 之间,且其粒度分布符合正态分布的特征;重力除尘灰累积分布为 10% 时对应的粒径 X10 为 17.265 μm ,累积分布为 50% 时对应的粒径 X50 为 44.946 μm ,比表面积仅为 0.208 m^2/cm^3 .转炉污泥的粒径范围为 0.39 ~ 32.78 μm ,粒度分布呈现 0.39 ~ 9.95 μm 和 9.95 ~ 32.78 μm 范围内的两个正态分布特征,主要原因可能是转炉污泥的粒度较细,颗粒的比表面积大.由表 2 可知,转炉污泥的比表面积高达 4.085 m^2/cm^3 ,远大于重力除尘灰的比表面积,且转炉污泥的含水量较高,导致转炉污泥部分颗粒发生物理积聚,形成较大的颗粒,从而呈现出两个高斯分布特征.

由集配理论可知,用非均一性粒度组成的尘泥压球容易达到较高的球团致密度,从而提高球团的强度.当对非均一性粒度组成的尘泥进行压球时,尘泥中细小的颗粒可以填充到较大颗粒间的空隙中,使颗粒排列紧密,提高了球团的致密度,并且大小不等的颗粒之间的接触面积也大,不仅增大了分子间的作用力,还提高了颗粒之间的机械啮合作用,从而提高球团的强度.因此将重力除尘灰和转炉污泥按一定的比例搭配造球,可实现含铁尘泥成球性能的互补,从而提高球团的强度,有利于含铁尘泥的综合利用.

1.2 实验方法

将重力除尘灰和转炉污泥放入恒温干燥箱中在 105 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下烘干后备用,还原剂选用固定碳质量分数为 85.04% 的焦粉,经烘干后,破碎磨细至 - 180 μm .将重力除尘灰和转炉污泥按照 4:1 的比例进行混合,加入 0.6% 的羧甲基纤维素钠(CMC)、一定量的焦粉和其他添加剂(重力除尘灰和转炉污泥中锌含量较低,故配入了 3% 的 ZnO),配入 10% 的水,充分混匀,然后压制成球,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h,充分脱除球团中的自由水.

含铁尘泥球团自还原实验所使用的设备为卧式硅碳管高温加热炉.首先将高温炉升至指定的温度,保温 10 min,并通入 Ar 气保护,待温度稳定后,将球团送入高温炉进行还原,反应 30 min 后取出样品,在隔绝空气的条件下冷却至室温后,对样品加工处理,进行化学分析,以含铁尘泥球团的金属化率和脱锌率作为考核指标.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对含铁尘泥球团还原过程的影响

将碳氧摩尔比 $n(\text{C})/n(\text{O}) = 1.1$ (球团中的氧含量按铁氧化物和氧化锌中的氧含量之和计算)的球团分别在 1 000,1 100,1 200 和 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行还原,考察了反应温度对球团中铁金属化率和脱锌率的影响.实验结果如图 3 所示.

由图3可以看出,含铁尘泥球团的金属化率和脱锌率都随反应温度的升高而逐渐增大,尤其是当温度由1000℃升高到1200℃时,球团的金属化率和脱锌率增加幅度较大,分别由1000℃的16.37%和71.65%增加到1200℃的87.29%和95.56%;当反应温度为1300℃时,含铁尘泥球团的金属化率和脱锌率可分别达到91.35%和99.25%,氧化锌基本上被还原并脱除。

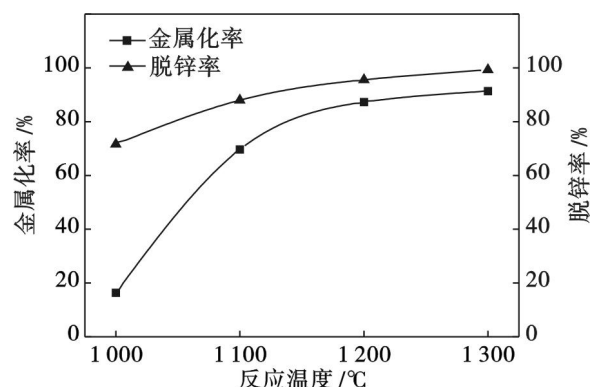


图3 反应温度对含铁尘泥球团还原的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the reduction of pellets made of dust and sludge containing iron

铁氧化物的直接还原属于吸热反应,随着反应温度的升高,碳的气化反应加剧,还原反应速度逐渐加快,铁氧化物被还原生成金属铁的量增多,使得球团的金属化率逐渐增大;氧化锌的直接还原也属于吸热反应,反应温度的升高能加剧还原的进行,且单质锌的沸点仅为908℃,高温下还原生成的单质锌将逐渐挥发,温度越高,越有利于锌的挥发,从而有利于还原反应的正向进行,因此含铁尘泥球团脱锌率较高。

通过计算可知,当高炉重力除尘灰和转炉污泥按照4:1的比例混合,造块过程中不加入任何还原剂和熔剂,球团的碳氧摩尔比 $n(\text{C})/n(\text{O})$ 可达1.1左右,二元碱度约为1.15。因此,根据重力除尘灰和转炉污泥的化学成分,进行合理的配料、造球,在不添加或添加少量还原剂和熔剂的条件下,即可实现含铁尘泥球团的自还原,从而充分利用尘泥中的Fe、C和CaO等宝贵资源。

2.2 反应时间对含铁尘泥球团还原过程的影响

将碳氧摩尔比 $n(\text{C})/n(\text{O}) = 1.1$ 的球团在1200℃的温度下分别焙烧还原5、10、20和30 min,考察反应时间对含铁尘泥球团还原过程的影响,其实验结果如图4所示。

由图4可以看出,随着反应时间的增加,含铁尘泥球团中铁金属化率和脱锌率逐渐提高,在

反应开始5 min内,球团中铁金属化率和脱锌率就可分别达到50.68%和75.82%,并且,随着反应时间的增加,铁金属化率和脱锌率呈现大幅度增长的趋势;当反应时间达到10 min时,含铁尘泥球团的还原过程接近完成,此时铁金属化率和脱锌率分别为81.40%和91.59%,此后,随着反应时间的增加,铁金属化率和脱锌率呈现略微增长的趋势。

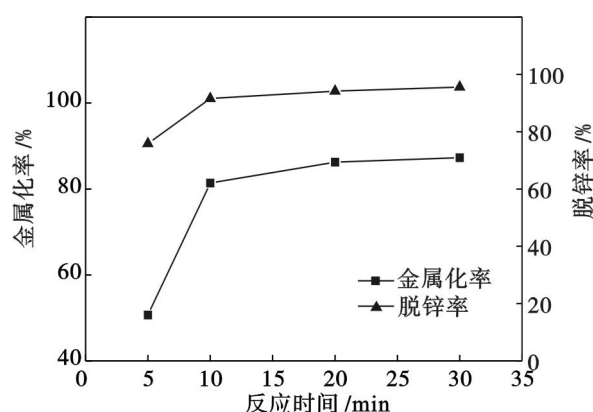


图4 反应时间对含铁尘泥球团还原的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the reduction of pellets made of dust and sludge containing iron

在配碳量、还原焙烧温度等因素不变时,随还原时间的延长,铁氧化物和氧化锌的还原更充分,含铁尘泥中铁金属化率和脱锌率会逐步升高。在反应开始阶段,随着反应时间的延长金属化率提高很快,当反应一定时间后,金属化率的升高变得非常有限。在球团还原的初级阶段,锌、铁氧化物和还原剂的接触条件良好,且铁的高级氧化物易还原,因此还原反应进行得较为激烈;当反应达一定时间后,一方面因为碳被反应消耗掉一部分,使反应减缓,另一方面,铁氧化物在被还原时将产生FeO,在一定的温度下,FeO与脉石中SiO₂会发生反应而生成铁橄榄石,而铁橄榄石较难还原,会阻碍铁氧化物的还原。所以当还原时间超过一定值后,随着还原时间的延长,球团金属化率和脱锌率增加减缓。在一定条件下,虽然理论上含铁尘泥球团金属化率和脱锌率会随还原焙烧时间的延长而升高,但过分延长时间将会严重影响生产率 and 增加能耗。

2.3 配碳量对含铁尘泥球团还原过程的影响

将碳氧摩尔比 $n(\text{C})/n(\text{O})$ 分别为1.1、1.2、1.3、1.4和1.5的球团分别在1200℃的温度下进行焙烧还原,考察碳氧摩尔比对含铁尘泥球团还原过程的影响,其实验结果如图5所示。

由图5可以看出,当含铁尘泥球团碳氧摩尔

比 $n(\text{C})/n(\text{O})$ 低于 1.3 时,随着碳氧摩尔比的逐渐增加,含铁尘泥球团铁金属化率和锌脱除率都逐渐增加,分别从 $n(\text{C})/n(\text{O}) = 1.1$ 时的 87.29% 和 95.56% 增加到 $n(\text{C})/n(\text{O}) = 1.3$ 时的 90.19% 和 96.18%,增加的幅度较小;当 $n(\text{C})/n(\text{O})$ 超过 1.3 时,含铁尘泥球团铁金属化率开始轻微降低,当 $n(\text{C})/n(\text{O}) = 1.5$,铁金属化率为 88.91%; $n(\text{C})/n(\text{O})$ 超过 1.4 时,含铁尘泥球团锌脱除率也开始出现轻微降低,当 $n(\text{C})/n(\text{O}) = 1.5$ 时,锌脱除率为 96.03%。

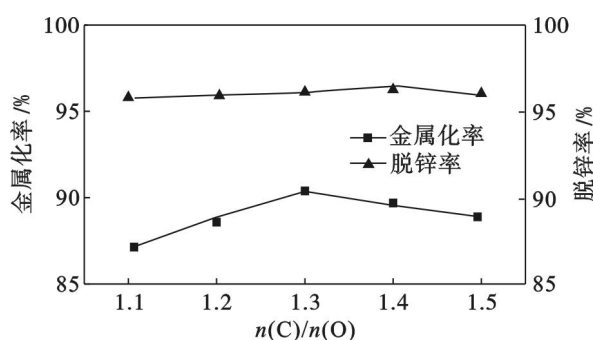


图 5 配碳量对含铁尘泥球团还原的影响

Fig. 5 Effect of carbon addition amount on the reduction of pellets made of dust and sludge containing iron

提高含铁尘泥球团的配碳量,会使矿石和还原剂接触紧密,可大大加快还原反应过程。因此,当含铁尘泥球团碳氧摩尔比低于 1.3 时,随着碳氧摩尔比的增加,球团中铁金属化率和锌脱除率逐渐增加;当碳氧摩尔比超过 1.3 后,球团在还原焙烧时表面极易产生裂纹,使球团表面的壳状结构遭到破坏,从而使球团内部的 CO 分压降低,不利于铁氧化物和锌氧化物的还原,从而使得球团铁金属化率反而降低;同时配碳量过多还会使反应后球团中的残碳量增加,不利于金属颗粒的聚集及渣相的分离,不利于后续冶炼。综上所述,增加配碳量可提高含铁尘泥球团铁金属化率和锌脱除率,但并不是配碳量越高越好,在本研究条件下,含铁尘泥球团最佳的碳含量为 $n(\text{C})/n(\text{O}) = 1.2$ 。

2.4 还原产物扫描电镜分析

1) XRD 分析。采用日本玛珂科学仪器公司的 M21X 超大功率 X 射线衍射仪分别对不同温度下反应后的含铁尘泥球团进行 X 射线衍射分析,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,不同温度下反应后球团的主要矿物组成为 Fe_3O_4 , FeO , Fe , $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (钙铁辉石)、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (镁黄长石)、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (铝黄长石)。随着反应温度的升高, Fe_3O_4 和 FeO 的衍射峰值逐渐降低,而金属铁的衍射峰值逐渐增

高; FeO 在高温下会与 CaO 和 SiO_2 形成钙铁辉石,随着反应温度的提高, FeO 逐渐被还原成金属铁,使钙铁辉石逐渐转变成镁黄长石和铝黄长石,因此,钙铁辉石的峰值逐渐降低,而镁黄长石和铝黄长石的峰值相应地增加。

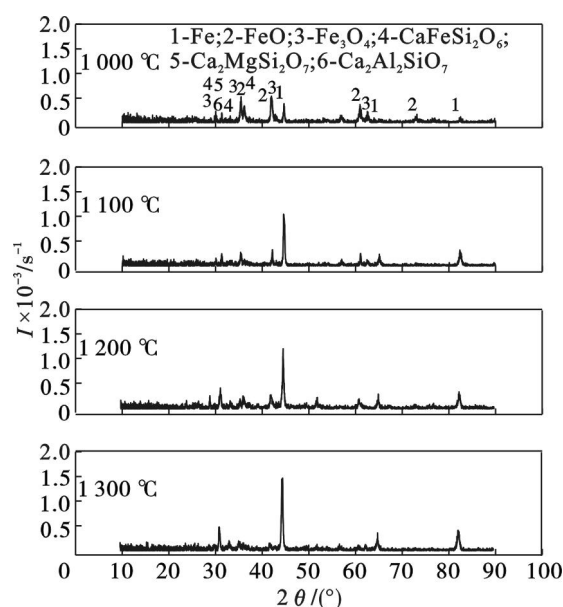


图 6 不同温度下反应后球团的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of the pellets reacted in different temperatures

2) 扫描电镜分析。对在 1 200 °C 温度下焙烧还原 30 min 后的含铁尘泥球团样品进行固化处理,然后对固化后的试样进行切割、磨平、抛光,经过喷金处理后,采用 quanta250 环境扫描显微镜对样品进行微观组织结构和能谱分析,实验结果如图 7 所示。

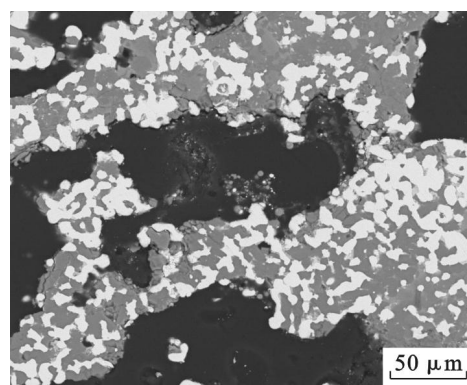


图 7 1 200 °C 反应 30 min 后球团扫描电镜图片

Fig. 7 SEM images of pellet reacted 30 minutes in the temperature of 1 200 °C

图 7 中浅灰色区域成分为镁黄长石,深灰色区域成分为铝黄长石,亮白色区域成分为金属铁。从图中可以看出,在 1 200 °C 的温度下,含铁尘泥球团中大部分碳颗粒已被反应消耗,铁氧化物被

还原生成金属铁,且金属铁逐渐从镁黄长石和铝黄长石的渣相中析出,相互聚集长大,形成铁连晶.对样品进行面扫描,未检测到锌元素,表明在该实验条件下,氧化锌已基本上被还原脱除.

3 结 论

1) 重力除尘灰和转炉污泥是非常有价值的含铁资源.将重力除尘灰和转炉污泥制成自还原冷固结球团,不仅可实现重力除尘灰和转炉污泥成球性能的互补,还可完成含铁尘泥球团的自还原,充分利用尘泥中的Fe、C和CaO等资源,有利于含铁尘泥资源的高效回收利用.

2) 含铁尘泥球团的金属化率和锌脱除率都随着反应温度的升高而逐渐增大,当反应温度由1 000℃升高到1 200℃时,球团的金属化率和脱锌率大幅度增加,分别由1 000℃时的16.37%和71.65%增加到1 200℃的87.29%和95.56%;1 300℃时,球团金属化率和脱锌率可分别达到91.35%和99.25%,氧化锌基本上被还原并脱除.

3) 随着反应时间的增加,含铁尘泥球团的金属化率和脱锌率逐渐提高,球团的金属化率和脱锌率在反应开始5 min内即可分别达到50.68%和75.82%,且随着反应时间的增加,金属化率和脱锌率呈现大幅度增长的趋势;反应10 min后,含铁尘泥球团的还原过程接近完成,金属化率和脱锌率可分别达到81.40%和91.59%.

4) 含铁尘泥球团碳氧摩尔比低于1.3时,含铁尘泥球团的金属化率和脱锌率随着碳氧摩尔比的增加而逐渐增大,但增加的幅度较小;当碳氧摩

尔比超过1.3时,含铁尘泥球团金属化率开始轻微降低;而当碳氧摩尔比超过1.4时,含铁尘泥球团脱锌率也开始出现轻微降低.

参考文献:

- [1] Kelebek S, Yörük S, Davis B. Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(2): 285–291.
- [2] Su F W, Lampinen H O, Robinson R. Recycling of sludge and dust to the BOF converter by cold bonded pelletizing[J]. *ISIJ International*, 2004, 44(4): 770–776.
- [3] Mikhail S A, Turcotte A M. Thermal reduction of steel-making secondary materials: I. basic-oxygen-furnace dust[J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 311(1/2): 113–119.
- [4] 高金涛,李士琦,张延玲,等.低温分离、富集冶金粉尘中的Zn[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(9): 2692–2698. (Gao Jin-tao, Li Shi-qi, Zhang Yan-ling, et al. Separating and enriching zinc from metallurgical dust at low temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2692–2698.)
- [5] 王东彦,王文忠,陈伟庆,等.转炉和含锌铅高炉尘泥的物性和物相分析[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(1): 135–139. (Wang Dong-yan, Wang Wen-zhong, Chen Wei-qing, et al. Analysis of intrinsic properties and phase condition on converter sludge and bearing Zn, Pb blast furnace sludge[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(1): 135–139.)
- [6] Makkonen H T, Heino J, Laitila L, et al. Optimization of steel plant recycling in Finland: dusts, scales and sludge[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2002, 35(1/2): 77–84.
- [7] Cantarino M V, de Carvalho C, Mansur M B. Selective removal of zinc from basic oxygen furnace sludges[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 111: 124–128.
- [8] Senk D, Gudenau H W, Geimer S, et al. Dust injection in iron and steel metallurgy[J]. *ISIJ International*, 2006, 46(12): 1745–1751.
- [9] Peng C, Zhang F L, Li H F, et al. Removal behavior of Zn, Pb, K and Na from cold bonded briquettes of metallurgical dust in simulated RHF[J]. *ISIJ International*, 2009, 49(12): 1874–1881.
- [10] Kurunov I F. Environmental aspects of industrial technologies for recycling sludge and dust what containing iron and zinc[J]. *Metallurgist*, 2012, 55(9/10): 634–639.

(上接第789页)

3) 实现“一步法”净化工艺,具有良好的去除杂质的效果.净化后的浸出液经蒸发、浓缩后获得了结晶良好的硼砂制品.

参考文献:

- [1] Sui Z T, Zhang P X, Yamauchi C. Precipitation selectivity of boron compounds from slags[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(4): 1337–1344.
- [2] Yang Z D, Liu S L, Li Z F, et al. Oxidation of silicon and boron in boron containing molten iron[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2007, 14(6): 32–36.
- [3] Liu S L, Cui C M, Zhang X P. Pyrometallurgical separation of boron from iron in ludwigite ore[J]. *ISIJ International*, 1998, 38(10): 1077–1079.
- [4] Zhang P X, Sui Z T. Effect of factors on the extraction of boron from slags[J]. *Metallurgical Materials Transaction*, 1995, 26B(1): 345–351.

- [5] 刘然,薛向欣,姜涛,等.硼铁矿综合利用概况与展望[J]. *矿产资源综合利用*, 2006(2): 33–38. (Liu Ran, Xue Xiang-xin, Jiang Tao, et al. Situation and prospect of comprehensive utilization of ludwigite ore[J]. *Comprehensive utilization of mineral resources*, 2006(2): 33–38.)
- [6] 李杰,樊占国.富硼渣钠化法制备硼砂的实验研究[J]. *材料科学与工艺*, 2011, 19(1): 144–148. (Li Jie, Fan Zhan-guo. Experimental study on preparation of borax from boron-rich slag by adding sodium carbonate[J]. *Materials Science & Technology*, 2011, 19(1): 144–148.)
- [7] Li J, Lei L, Wang L J, et al. Study on preparation of boric acid from boric acid using sulfuric acid method[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2010, 28: 680–683.
- [8] 董亚萍.以西藏硼镁矿常压碱解制取硼砂工艺在青海格尔木投产[J]. *盐湖研究*, 1997, 5(1): 58. (Dong Ya-ping. Taking Tibet ascharite atmospheric alkali solution preparation of borax Golmud production process in Qinghai[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 1997, 5(1): 58.)
- [9] Liu S L, Zhang X P, Cai L P. High temperature B-H₂O system E-pH diagram[J]. *Rare Earth*, 1998, 16: 427–429.