

基于气基直接还原-熔分的硼铁矿高效利用新工艺

储满生,赵嘉琦,付小佼,柳政根
(东北大学 冶金学院,辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 实验室条件下,以含硼铁精矿为原料制备氧化球团,对含硼铁精矿气基竖炉直接还原-电炉熔分新工艺进行了研究.结果表明,含硼铁精矿是良好的造球原料,1 200 ℃下焙烧 20 min 后,成品球团抗压强度可达 2 500 N 以上,满足气基竖炉直接还原工艺要求.在 H₂ 与 CO 体积比大于 2/5 且温度在 850 ~ 1 000 ℃条件下,含硼铁精矿氧化球团还原率达到 95% 的时间为 15 ~ 60 min,还原膨胀率不高于 15%.在高温下电热熔化 DRI 后硼和铁可以高效分离,硼、铁收得率均可达到 98% 以上,富硼渣中 B₂O₃ 的质量分数在 21% 以上,活性可达 89% 左右,是“一步法”生产硼酸的优良原料.含硼铁精矿气基竖炉直接还原电炉熔分新工艺可以实现硼铁高效分离和清洁利用.

关 键 词: 含硼铁精矿;气基竖炉;直接还原;电炉熔分;清洁利用

中图分类号:TF 046.6 文献标志码:A 文章编号:1005-3026(2016)06-0805-05

New Efficient Process Utilizing Ludwigite on Gas-based Shaft Furnace Direct Reduction and Electric Furnace Smelting Separation

CHU Man-sheng, ZHAO Jia-qi, FU Xiao-jiao, LIU Zheng-gen
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: CHU Man-sheng, E-mail: chums@smm.neu.edu.cn)

Abstract: In this work, oxide pellet was prepared from boron-bearing iron concentrate. A new process that the boron-bearing iron concentrate was directly reduced and separated by shaft furnace and electric furnace smelting, respectively. The corresponding reduction and separation theories were discussed. The results showed that boron-bearing iron concentrate pelletization can fully meet the requirements of the gas-based shaft furnace direct reduction process. After boasting at 1 200 ℃ for 20 minutes, the compressive strength of the finished pellet is higher than 2 500 N. When the H₂ to CO ratio is higher than 2/5 and the temperature is between 850 ℃ to 1 000 ℃, the time for reducing 95% of the boron-bearing iron concentrate is between 10 min to 60 min and the expansion ratio is less than 15%. Boron and iron can be efficiently separated from DRI by electric furnace at 1 500 ℃. The yields of both boron and iron can achieve up to 98%. The activity and the mass fraction of B₂O₃ in the slag can reach 89% and 21%, respectively, suggesting that this kind of slag can be used as high quality raw materials for the one-step boric acid production. The new process can efficiently separate and cleanly utilize boron-bearing iron concentrate.

Key words: boron-bearing iron concentrate; gas-based shaft furnace; direct reduction; electric furnace smelting separation; clean utilization

我国硼矿资源储量丰富,主要为硼镁矿和硼铁矿.硼工业上主要利用的是硼镁矿,随着近几十年的开发利用,硼镁矿资源已近枯竭.因此,硼铁

矿资源的开发利用对我国硼工业的发展具有重要意义^[1].硼铁矿中 B₂O₃ 储量占总储量的 58%,是极其重要的硼资源,但该矿中硼和铁均属于贫矿,

构造复杂 ,共生关系密切 ,综合利用难度大. 目前提出的硼铁矿资源利用流程是将硼铁矿经磁 - 重联选得到硼精矿与含硼铁精矿 ,之后以硼精矿为原料用化学法制取硼砂或硼酸 ,而含硼铁精矿以高炉法或化学法进行利用^[2]. 硼铁矿在选矿过程中约有 30% 硼进入含硼铁精矿. 含硼铁精矿现有的利用工艺存在硼收得率低、能耗大、酸或碱耗高、废弃物大量排放等问题 ,使这部分硼无法得到良好的利用 ,造成硼资源大量浪费.

目前针对含硼铁精矿直接还原工艺的研究主要分为煤基和气基两种^[3-5]. 气基竖炉直接还原是钢铁工业的重要发展方向 ,在非高炉炼铁工艺中居于主导地位 ,近年来气基竖炉直接还原的 DRI 产量占直接还原工艺总产量的 75% 以上^[6]. 随着煤层气、页岩气的开采与应用 ,以及焦煤气、煤制气应用于直接还原工艺的技术发展 ,气基竖炉直接还原工艺在国内的应用展现出了广阔的前景^[7]. 另外 ,气基竖炉直接还原工艺产生的渣并未受到煤、焦炭的污染 ,其中有价值元素的活性明显高于高炉法生产渣中的元素活性.

综合考虑硼铁矿资源特点和利用现状^[1] ,基

于硼铁分离基本原理和硼铁矿开发利用以硼为主的基本原则 ,本文提出了含硼铁精矿氧化球团 - 气基竖炉直接还原 - 电热熔分新工艺. 针对新工艺的关键环节 ,研究了焙烧条件对氧化球团抗压强度的影响 ,考察了还原温度和气氛组成对含硼铁精矿氧化球团还原进程的影响 ;同时对还原后含硼铁精矿氧化球团进行了电热熔分研究. 通过本文的研究 ,可以为含硼铁精矿气基竖炉直接还原 - 电热熔分新工艺提供技术参数和理论指导.

1 含硼铁精矿气基竖炉直接还原 - 电炉熔分实验

1.1 含硼铁精矿制备氧化球团

本实验制备球团矿的原料是丹东含硼铁精矿 ,其化学成分见表 1 ,X 射线衍射图谱如图 1 所示. 将生球造好后进行筛分 ,选取直径在 10 ~ 14 mm 的合格生球烘干后进行焙烧. 取直径 12.5 mm 左右的生球进行性能检测 ,结果表明生球性能满足造球工艺的要求 ,含硼铁精矿是优良的造球原料.

表 1 含硼铁精矿的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of boron-bearing iron concentrate (mass fraction)

TFe	FeO	B ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	S	P	烧损
53.57	24.93	5.61	11.22	5.15	0.20	0.19	1.02	0.019	1.72

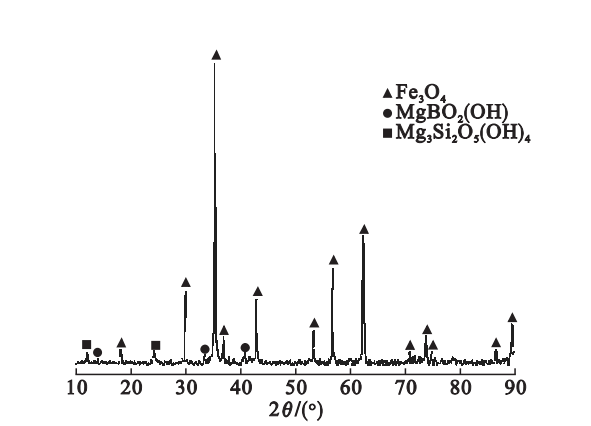


图 1 含硼铁精矿的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of boron-bearing iron concentrate

1.1.1 焙烧温度与焙烧时间对球团抗压强度的影响

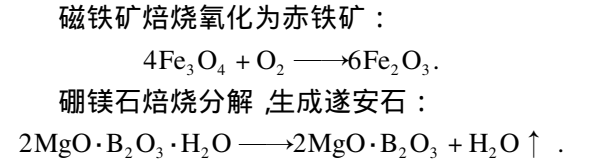
恒定焙烧时间为 20 min ,分别选取 1 160 , 1 170 , 1 180 , 1 190 , 1 200 和 1 210 ℃ 进行焙烧. 恒定焙烧温度为 1 200 ℃ ,分别选取 10 , 15 , 20 ,

25 min 4 种焙烧时间. 焙烧后检测球团抗压强度 ,结果见图 2. 实验结果表明 ,在该温度及时间范围内 ,焙烧温度的升高与焙烧时间的延长均有助于提高球团的抗压强度. 焙烧温度为 1 200 ℃ ,焙烧时间为 20 min 时 ,球团的抗压强度即符合气基竖炉直接还原的入炉要求.

1.1.2 含硼氧化球团焙烧机理分析

当焙烧温度和焙烧时间分别为 1 200 ℃ 和 20 min 时 ,焙烧后氧化球团化学成分如表 2 所示 ,XRD 物相分析如图 3 所示.

由 XRD 物相分析可知 ,含硼铁精矿氧化球团主要有 Fe₂O₃ , MgO · Fe₂O₃ , SiO₂ · 2MgO · B₂O₃ 和 MgSiO₃ 等物相. 将焙烧前后的物相进行对比可知 ,球团在焙烧过程中发生了如下反应.



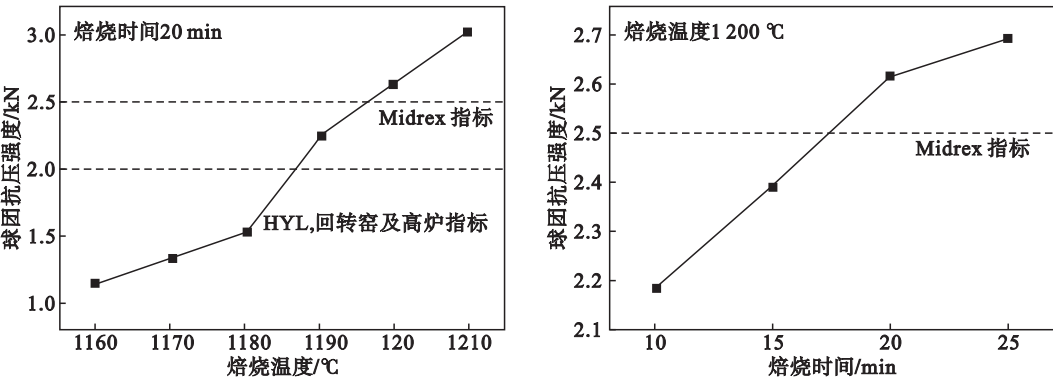


图 2 焙烧温度及焙烧时间对球团抗压强度的影响
Fig. 2 Effect of roasting temperature and roasting time on compressive strength of pellets

表 2 含硼铁精矿氧化球团的化学成分(质量分数)

Table 2 Chemical composition of boron-bearing iron ore pellets (mass fraction)								%
Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	B ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	P	S
72.41	0.21	14.11	6.95	6.41	0.13	0.32	0.012	0.002

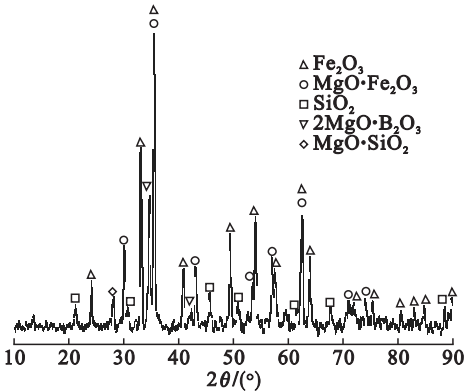


图 3 含硼铁精矿氧化球团的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of boron-bearing iron ore pellets

蛇纹石经焙烧后则发生相变,转变成橄榄石:

$$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \xrightarrow{>200^\circ\text{C}} \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$$
$$2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \xrightarrow{680 \sim 800^\circ\text{C}} 3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$$

温度继续升高,橄榄石发生如下反应:

$$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$$
$$\text{MgSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$$

在焙烧过程中,产物 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 的软熔温度较低,促进了磁铁矿微晶的长大和氧化反应的发生,使得球团在较低的焙烧温度条件下即可发生充分的物化反应,从而降低焙烧温度. MgO 与 Fe_2O_3 的结合阻碍了 Fe_2O_3 与 SiO_2 或 CaO 的结合,即阻碍了铁橄榄石或钙铁橄榄石等物质的形成,使球团的抗压强度可以大幅提高.

综上所述,含硼铁精矿是良好的造球原料,生球各指标均符合造球工艺的要求;由于球团中 B_2O_3 的存在和 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的产生,在较低的焙

烧温度下球团即可达到较大的抗压强度,在 $1\,200\,^\circ\text{C}$ 焙烧 $20\,\text{min}$ 后,成品球团抗压强度可达 $2\,500\,\text{N}$ 以上,满足气基竖炉直接还原的要求.

1.2 气基竖炉直接还原

1.2.1 还原温度和还原气氛对球团还原进程的影响

在实验室条件下得到了 $850 \sim 1\,000\,^\circ\text{C}$ 时不同气体成分下气基竖炉直接还原时还原率随时间的变化曲线,如图 4 所示.

由图 4 可知,升高还原温度和提高还原气体中 H_2 含量均可加快球团的还原.在以上条件中,当有 H_2 参与反应时,球团的还原速率均较快,还原率达到 95% 的反应时间为 $15 \sim 60\,\text{min}$,还原气体中 H_2 含量越多,越易达到高的还原率.这是由于不同还原气氛会直接影响整个竖炉内温度场的变化, H_2 在还原铁氧化物的动力学和导热等方面与 CO 相比具有明显的优势,高温下 H_2 还原速度较快^[8-9].实验结果进一步验证了高温下 H_2 的还原能力大于 CO 的还原能力.

1.2.2 还原温度和还原气氛对球团还原膨胀和还原冷却后强度的影响

球团在不同温度和气体成分下的还原膨胀率如图 5 所示.由图 5 可知,含硼球团有较好的还原膨胀性能,可满足气基竖炉的要求($\leq 20\%$);还原温度越高, CO 含量越多,球团的膨胀率越大.球团的还原膨胀性能与铁矿的矿物组成密切相关,硼铁矿脉石矿物较多,氧化球团中有较多的渣键,大大降低了球团膨胀率.另外,球团在还原过程中没有发生破裂和粘接现象,还原后抗压强度

150 ~ 328 N ,还原后品质良好.

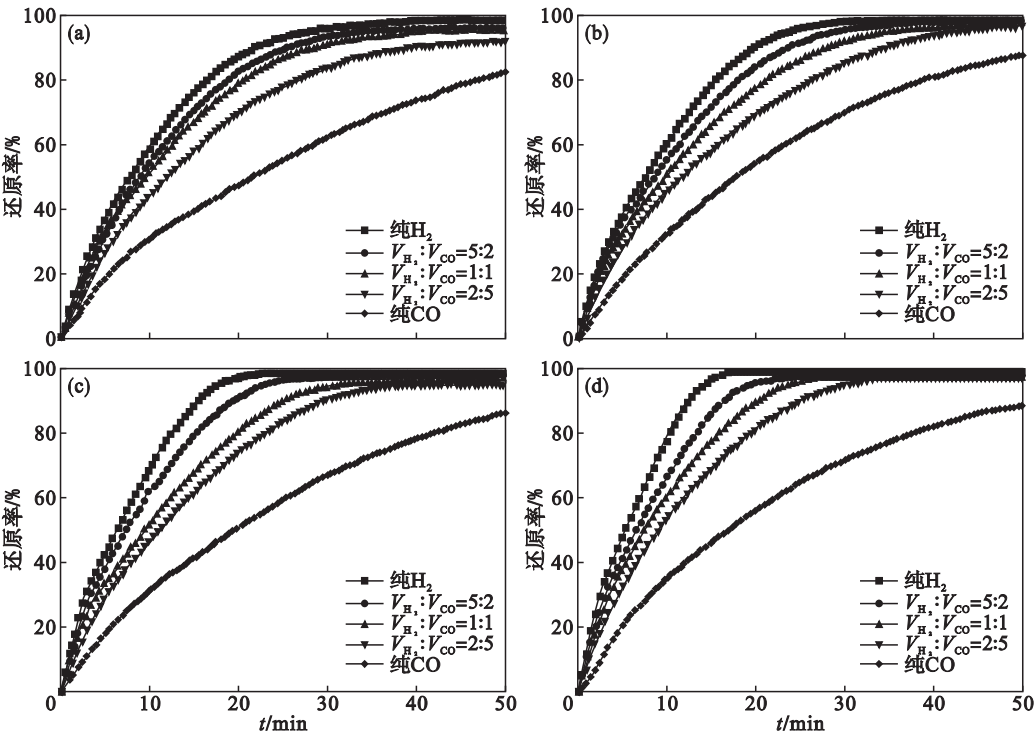


图 4 不同温度和气体成分下还原率随时间的变化曲线
Fig. 4 Variation of reduction degree with time for various temperatures and gas compositions
(a)—850 °C ; (b)—900 °C ; (c)—950 °C ; (d)—1 000 °C .

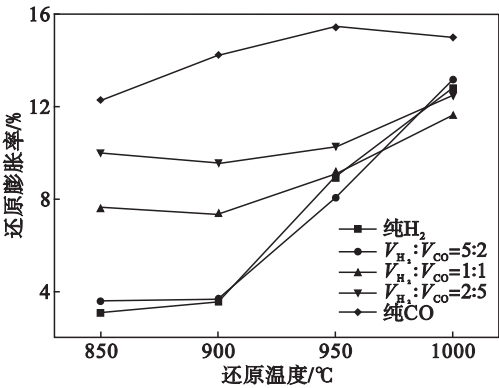


图 5 不同温度与气体成分下的还原膨胀率
Fig. 5 Reduction swelling index under various temperatures and gas composition

综上所述 ,含硼铁精矿气基竖炉直接还原工艺的还原温度和气体成分的适用范围很广 ,应依据实际生产条件选择合适的工艺条件.

1.3 电炉熔分

将气基竖炉直接还原工艺得到的直接还原铁在 1 500 °C 下进行电热熔分 ,得到产物富硼渣和含硼生铁. 富硼渣中的铁元素质量分数较少 ,只有 0.83% ;B₂O₃ 质量分数为 21.12% ,远高于高炉法所得富硼渣中约 12% 的 B₂O₃ 质量分数 ;活性为 89.48% ,与高炉法富硼渣缓冷处理后的活性相当.

含硼生铁的化学成分见表 3. 由表 3 可知 ,在高温下电热熔化直接还原铁后 ,只有极少量硼进入铁中.

表 3 熔分后含硼生铁的化学成分(质量分数)
Table 3 Chemical composition of the boric solid iron after smelting separation(mass fraction) %

B	Si	C	S	P
0.022	0.050	0.023	0.029	0.015

富硼渣中 B₂O₃ 收得率可达 99% ,含硼生铁中铁的收得率大于 98% ,硼和铁得到高效分离.

2 结 论

1) 含硼铁精矿是良好的造球原料 ,在焙烧温度 1 200 °C ,焙烧时间 20 min 的条件下 ,成品球团的抗压强度可高于 2 500 N ,满足气基竖炉直接还原的要求.

2) 含硼铁精矿氧化球团气基竖炉直接还原的还原温度和气体成分的适用范围很广 ,当 H₂/CO 体积比不低于 2/5 ,温度 850 ~ 1 000 °C 时 ,还原率达到 95% 的反应时间约为 15 ~ 60 min ,还原膨胀率不高于 15% .

3) 电热熔分硼、铁收得率很高 ,可以实现硼

和铁高效分离,铁、硼的收得率均高于 98% ,富硼渣中 B₂O₃ 质量分数在 21% 以上,活性可达 89% 左右,是“ 一步法 ”生产硼酸的优良原料.

4) 气基竖炉直接还原 – 熔分工艺可用于含硼铁精矿的高效分离,为含硼铁精矿的利用开辟了新途径.

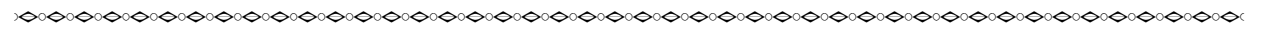
参考文献：

[1] 赵庆杰,王常任. 硼铁矿的开发利用[J]. 辽宁化工, 2001, 30(7) :297 – 299.
(Zhao Qing-jie, Wang Chang-ren. Development and application of paigeite [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2001, 30(7) :297 – 299.)

[2] 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.

[3] Wang G ,Wang J S ,Ding Y G ,et al. New separation method of boron and iron from ludwigite based on carbon bearing pellet reduction and melting technology [J]. *ISIJ International* 2012, 52(1) :45 – 51.

[4] 付小佼,于洪翔,柳政根,等. 含硼铁精矿选择性还原 – 选分新工艺的实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(7) :966 – 970.



(上接第 804 页)

[4] Mio H ,Komatsuki S ,Akashi M ,et al. Analysis of traveling behavior of nut coke particles in bell-type charging process of blast furnace by using discrete element method[J]. *ISIJ International* 2010, 50(7) :1000 – 1009.

[5] Zhou Z Y ,Zhu H P ,Wright B ,et al. Gas-solid flow in an ironmaking blast furnace-II :discrete particle simulation[J]. *Powder Technology* 2011, 208(1) :72 – 85.

[6] 车玉满,李连成,孙波,等. 鞍钢无料钟布料数学模型研制与应用[J]. 鞍钢技术, 2008(5) :16 – 22.
(Che Yu-man ,Li Lian-cheng ,Sun Bo ,et al. Development and application of burden distribution mathematical model of bell-less blast furnace in Angang[J]. *Angang Technology*, 2008(5) :16 – 22.)

[7] Cundall P A ,Strack O D L. A discrete numerical model for granular assemblies[J]. *Geotechnique*, 1979, 29(1) :47 – 65.

[8] 陈立胜,罗志国,游洋,等. 挡板角度对挡板布料器布料过程的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版) 2013, 34(7) :

(Fu Xiao-jiao ,Yu Hong-xiang ,Liu Zheng-gen ,et al. Experimental study on new process for selective reduction and separation of boron-bearing iron concentrate[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2013, 34(7) :966 – 970.)

[5] Wang G ,Ding Y G ,Wang J S ,et al. Effect of carbon species on the boron-bearing iron concentrate/carbon composite pellet reduction and melting behavior[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials* 2013, 20(6) :522 – 528.

[6] Midrex Technologies Inc. 2013 World direct reduction statistic[R]. Charlotte :Midrex Inc, 2014 :1 – 14.

[7] Hu J G. Development of gas-based shaft furnace direct reduction technology [C]// Proceedings of the 5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking. Shanghai :The Chinese Society for Metals, 2009 :1293 – 1296.

[8] El-Geassy A A ,Nasr M I ,Hessien M M. Effect of reducing gas on the volume change during reduction of iron oxide compact[J]. *ISIJ International*, 1996, 36(6) :640 – 649.

[9] Usui T ,Kawabata H ,Ono H ,et al. Fundamental experiments on the H₂ gas injection into the lower part of a blast furnace shaft[J]. *Current Advances in Materials and Processes*, 2001, 14(4) :846 – 849.

971 – 974.
(Chen Li-sheng ,Luo Zhi-guo ,You Yang ,et al. Effect of flap angle on process of flap distributor charging[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2013, 34(7) :971 – 974.)

[9] Zhu H P ,Zhou Z Y ,Yang R Y ,et al. Discrete particle simulation of particulate systems :theoretical developments [J]. *Chemical Engineering Science* 2007, 62 :3378 – 3396.

[10] 李海峰,罗志国,张树才,等. 溜槽角度对混装布料过程的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2012, 33(5) :681 – 684.
(Li Hai-feng ,Luo Zhi-guo ,Zhang Shu-cai ,et al. Effect of chute angle on process of mixing charging[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2012, 33(5) :681 – 684.)

[11] Kou M Y ,Wu S L ,Du K P ,et al. DEM simulation of burden distribution in the upper part of COREX shaft furnace[J]. *ISIJ International* 2013, 53(6) :1002 – 1009.