复合添加剂对赤铁矿球团性能影响的机理研究①

周友连,许 斌,李 骞,姜 涛
(中南大学 资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083)

摘 要:研究了复合添加剂对赤铁矿球团性能的影响,并对其机理进行了探索。研究表明,适量的硼砂在低温下能生成一定量的液相,有助于球团焙烧过程中的固相反应,从而改善赤铁矿球团抗压强度,但过量的液相会阻碍晶粒的直接接触,不利于球团中 Fe_2O_3 再结晶,降低焙烧球强度;而且由于液相过多,还原过程粘结力减弱,恶化还原膨胀。MgO 低温下稳定,阻碍了赤铁矿球团中 Fe_2O_3 的微结晶,降低预热球抗压强度,但高温下形成高强度、高熔点的铁酸镁系提高了焙烧球抗压强度且改善了还原膨胀。优化试验表明,0.2%硼砂和 1.75%MgO 所形成的复合添加剂能使得赤铁矿球团既有良好的冶金性能,又能满足球团生产的抗压强度要求。

关键词:烧结球团;赤铁矿;抗压强度;还原膨胀;复合添加剂
中图分类号:TF046 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-6099(2011)01-0066-04

Mechanism Research for Influence of Compound Additives on the Properties of Hematite Pellets

ZHOU You-lian, XU Bin, LI Qian, JIANG Tao
(School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The influence of compound additives on the properties of hematite pellets and its mechanism have been studied. The results show that a certain amount of liquid phase can be produced at low temperature with a moderate dose of borax, which is good for solid phase reaction in the pellet roasting process and can improve the compressive strength of hematite pellet. But excess liquid-phase prevents crystal particles contacting each other directly, being unfavorable for Fe_2O_3 recrystallization and lowering pellet compressive strength. The excess of liquid-phase results in the weakness of the bonding and worsening of reduction swelling. MgO is stable at low temperature and hinders micro-crystal of Fe_2O_3 in hematite pellet, so as to lower the compressive strength of preheated pellet. However it improves the compressive strength and reduction swelling of pellet since it produces high strength, high melting point magnesium ferrite at a high temperature. Result from optimization test shows that the compound additives which are formed with 0.2% borax, 1.75% MgO can make the hematite pellets with good metallurgical properties, meeting requirement of compressive strength in pellet production.

Key words: sintering and pelletizing; hematite; compression strength; reduction swelling; compound additives

21世纪以来,我国经济高速发展,对钢铁的需求量不断增大,而与此同时人们对生存环境越来越重视,因此,高产、低耗、长寿且环境友好成为钢铁厂追求的目标[1-3]。合理的高炉炉料结构是实现这些目标的途径。而在高炉熟料中,相对于烧结矿,球团矿在高炉冶炼中可起到增产节焦、改善炼铁技术经济指标、降低生铁成本、提高经济效益并且对环境友好的作用[4-7]。因此,在高炉炼铁中,加大球团矿的比例是高炉炉料结构的发展趋势。

随着生产球团矿的高品位磁铁矿资源的日益枯竭,人们开始将目光投向铁品位高的赤铁矿。但赤铁矿需要在较高的预热、焙烧温度和较长的预热、焙烧时间下才能达到生产要求[8-10]。因此降低使用赤铁精矿制备球团的能耗,提高其单位产量将在很大程度上解决资源短缺的问题,并带来巨大的经济效益。

不少研究者探索过含硼添加剂、含镁添加剂对磁铁矿球团的影响,范广权等人[11-13]认为含硼添加剂虽可以降低预热、焙烧温度,提高预热、焙烧球的强度,但对冶金性能不利;张亚平等人[14-16]认为含镁添加剂只有在较高预热、焙烧温度下才能提高预热、焙烧球的强

① 收稿日期:2010-08-05
作者简介:周友连(1985-),女,江西南昌人,硕士研究生,主要从事烧结球团研究。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

度,但可以改善磁铁矿球团的冶金性能。而在含硼、镁复合添加剂对赤铁矿球团的影响这方面的探索研究在国内较少。

本研究针对赤铁精矿制备球团矿的缺陷,探索了复合添加剂对赤铁矿球团抗压强度及冶金性能的影响,以期使得赤铁矿球团既有良好的冶金性能,又能在磁铁矿常见的预热、焙烧时间及温度下满足球团生产的抗压强度要求。

1　原料性能和研究方法

1.1　原料性能

本试验所用含铁原料为来自巴西的 PFCJ赤铁精矿,其化学成分见表 1。从表 1可知, PFCJ赤铁精矿的铁品位高,二氧化硅含量低,其它有害杂质少,是生产氧化球团矿的优质原料。由于未经高压辊磨预处理的 PFCJ赤铁精矿比表面积远低于球团生产对铁精矿比表面积要求,因此,对 PFCJ赤铁精矿进行了高压辊磨预处理,处理后的 PFCJ赤铁精矿粒度组成见表 2,其比表面积为 1 626 cm^2/g,静态成球指数为 0.62。试验所用膨润土化学成分见表 1,物理性能见表 3。

表 1　PFCJ赤铁精矿和膨润土化学成分 (质量分数) /%

名称	TFe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
赤铁精矿	65.72	0.53	1.25	1.51	0.04	0.06
膨润土	8.36	0.85	47.51	16.15	1.59	3.33

名称	MnO	Na_2O	K_2O	P	S	烧失
赤铁精矿	0.79	0.008	0.0012	0.036	0.011	2.29
膨润土	0.13	1.29	1.05	0.011	0.25	14.38

表 2　PFCJ赤铁精矿粒度组成 (质量分数) /%

+0.106 mm	0.106～0.074 mm	0.074～0.045 mm	0.045～0.0385 mm	-0.0385 mm
1.72	5.87	12.92	8.44	71.05

表 3　膨润土物理性能

吸水率 (2 h) /%	膨胀容 /(mL·g^{-1})	胶质价 /%	蒙脱石含量 /%	-0.074 mm 粒级含量 /%
187.5	6.5	91.0	88.6	100.0

本试验所采用的添加剂为硼砂和 MgO,均为分析纯试剂。

1.2　研究方法

首先,分别研究单一添加剂硼砂、MgO对赤铁矿球团抗压强度的影响。将经过高压辊磨预处理的 PFCJ赤铁精矿、硼砂或 MgO同膨润土混匀,造球。采用中南大学研制的 Φ200 ×75 mm高压辊磨机,其转速和压力可调。生球制备采用圆盘造球机,其直径为 1 000 mm,转速 18 r/min,倾角为 47°。造球试验中生球水分为 10%,造球时间为 12 min,膨润土用量为 1.8%。将制备好的生球在 105 ℃下烘干,在卧式管炉中进行预热、焙烧试验,预热温度 950 ℃,预热时间 8 min;焙烧温度 1 280 ℃,焙烧时间 15 min。在 ZQYC智能抗压测量仪上测定球团抗压强度。然后在此基础上对成品球的还原膨胀率进行检测,探索出两种添加剂对赤铁矿还原膨胀的影响。最后通过优化试验,寻找出硼砂、MgO适宜配比,两者所形成的复合添加剂能使赤铁矿球团既有良好的冶金性能,又能在预热温度 950 ℃,预热时间 8 min,焙烧温度 1 250 ℃,焙烧时间 12 min下满足球团生产的抗压强度要求。

2　结果及分析

2.1　单一添加剂对球团抗压强度的影响

2.1.1　硼砂对球团抗压强度的影响　硼砂对球团抗压强度的影响见图 1。从图 1可以看出,随着硼砂添加量的不断增加,预热球抗压强度不断增大,焙烧球抗压强度先增大后减小。这是因为,加入硼砂后,在较低温度下就开始熔融且与球团中脉石矿物形成低熔点物质,它们熔融所产生的少量液相使球团中颗粒靠近,拉紧,并且有助于固体扩散反应的进行,加强了赤铁矿球团中预热阶段 Fe_2O_3 的微晶连接和焙烧阶段的 Fe_2O_3 再结晶连接,使得预热球、焙烧球抗压强度增大。但是当硼砂添加量过多时,产生过多的液相,反而会阻碍固体颗粒直接接触,不利于赤铁矿球团中 Fe_2O_3 再结晶连接,焙烧球强度反而降低。

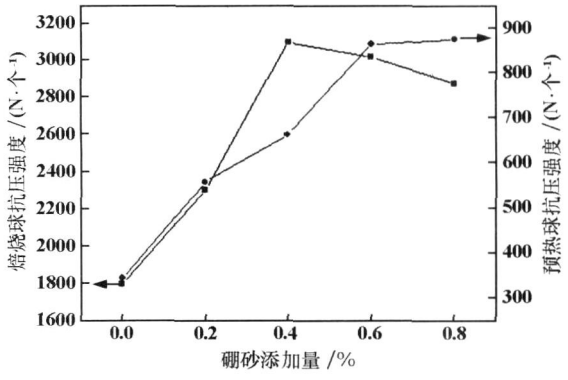


图 1硼砂添加量对球团抗压强度的影响

2.1.2　MgO对球团抗压强度的影响　MgO对球团抗压强度的影响见图 2。从图 2可以看出,随着 MgO添加量的不断增加,预热球抗压强度不断减小,焙烧球抗压强度不断增大。这是因为,MgO是高熔点物质,在较低温度下稳定存在,它的加入阻碍了赤铁矿球团中

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

预热阶段 Fe_2O_3 的微晶连接,从而降低了预热球的抗压强度。而在 1 280 ℃下,MgO 与 Fe_2O_3 生成了铁酸镁体系,此类铁酸盐除了本身具有较高强度外,其熔融形成的液相也有利于固相扩散反应,有助于赤铁矿球团中颗粒的连接,均能提高焙烧球强度。

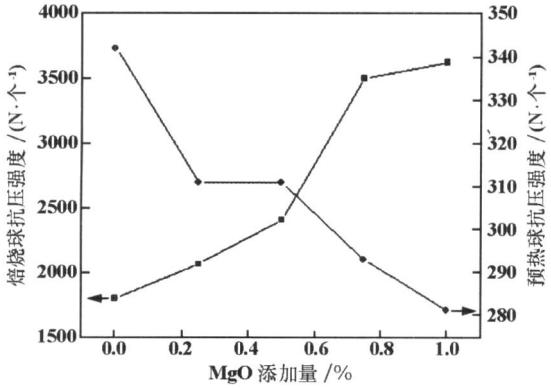


图 2 MgO 添加量对球团抗压强度的影响

2.2 添加剂对球团还原膨胀的影响

取预热温度 950 ℃,预热时间 8 min,焙烧温度 1 280 ℃,焙烧时间 15 min的成品球进行还原膨胀试验。在研究硼砂、MgO 对赤铁矿球团还原膨胀影响的同时,兼顾预热球、焙烧球抗压强度,本试验中选取以下 3个试验点进行了还原膨胀率的测定,试验结果见表 4。

表 4 添加剂对球团还原膨胀的影响

添加剂用量	预热球抗压强度 /(N·个⁻¹)	焙烧球抗压强度 /(N·个⁻¹)	RSI /%
无添加剂	342	1 792	9.95
0.40%硼砂	659	3 096	19.39
0.40%硼砂 +1.00%MgO	489	3 856	15.69

从表 4可见,无添加剂的赤铁矿球团还原膨胀率虽然小,但其抗压强度在本试验条件下远不能满足生产要求。与无添加剂的球团相比,添加 0.4%硼砂后,赤铁矿球团抗压强度大幅度提高,但还原膨胀率明显增大,接近异常膨胀。而添加 0.4%硼砂和 1.00% MgO的赤铁矿球团,预热球抗压强度虽有所降低,但仍高于无添加剂球团的抗压强度,能满足生产要求,而其还原膨胀率相对仅添加 0.4%硼砂的球团有所下降。这些说明硼砂恶化赤铁矿球团的还原膨胀,而 MgO能改善赤铁矿球团的还原膨胀。这是因为,赤铁矿球团加入硼砂后,硼砂产生的低熔点物质使得球团在还原早期就出现较多液相,使得还原过程中的粘结力减弱,还原膨胀增大[17];而 MgO在赤铁矿球团焙烧过程中形成了稳定的铁酸镁,在还原时不会发生 Fe_2O_3 转变成 Fe_3O_4 的反应,而是生成 FeO与 MgO的固溶体,抑制了球团矿还原体积膨胀,降低了还原膨胀率。

2.3 优化试验

在单一添加剂硼砂、MgO 对赤铁矿球团的抗压强度、还原膨胀影响研究的基础上,综合考虑球团的冶金性能及抗压强度,进一步进行了优化试验,此时预热制度为:预热温度 950 ℃,预热时间 8 min;焙烧温度 1 250 ℃,焙烧时间 12 min;硼砂添加量为 0.2%,MgO 添加量为 1.75%。优化试验结果见表 5。

表 5 优化试验

预热球抗压强度 /(N·个⁻¹)	焙烧球抗压强度 /(N·个⁻¹)	还原度 /%	还原膨胀 /%	低温还原粉化指数 /%		
				+6.3 mm	+3.15 mm	-0.5 mm
421	3 756	82.59	13.57	99.98	99.98	0.02

从表 5可以看出,0.2%硼砂和 1.75%MgO所形成的复合添加剂能使得赤铁矿球团既有良好的冶金性能,又能在磁铁矿常见的预热、焙烧时间及温度下满足球团生产的抗压强度要求。

2.4 机理分析

分别对优化试验点 0.2%硼砂、1.75%MgO和无添加剂的试验点进行了矿相显微结构研究,见图 3~4。

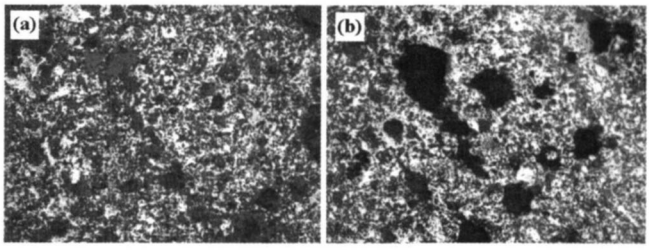


图 3 无添加剂焙烧球矿相显微结构

(a) 球核部分; (b) 球团矿外层

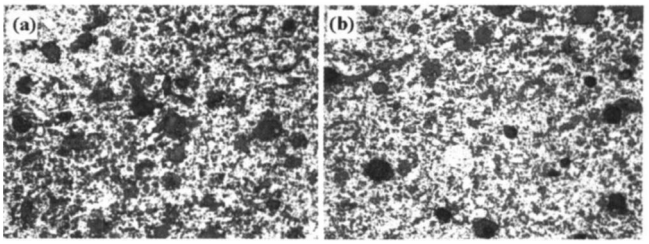


图 4 有添加剂焙烧球矿相显微结构

(a) 球核部分; (b) 球团矿外层

从图 3可以看出:无添加剂的焙烧球显微结构以多孔状结构为主,气孔不规则,大小不一。球核部分,Fe_2O_3 结晶细小、松散,Fe_2O_3 再结晶只有小部分开始互连,大部分 Fe_2O_3 呈单独粒状处于初晶态。球团外

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

层 Fe_2O_3 再结晶较球核部分好,部分互连,但仍有一部分 Fe_2O_3 呈初晶态。这是因为赤铁矿球团焙烧过程中,只有在较高温度和较长时间条件下,才能观察到晶体的明显长大,否则只是各 Fe_2O_3 颗粒相互靠近,但不产生粘结或者只形成初期的连接桥。

从图 4可以看出:加入硼砂和 MgO的复合添加剂后,焙烧球显微结构也以多孔状结构为主,气孔较规则,孔径大小相对较均匀,气孔数量较基准点要少。球团矿外层: Fe_2O_3 再结晶优良,互连晶更多,晶粒粗大,构成高强度的结构。球核部分: Fe_2O_3 再结晶仍较好,互连晶较多,虽然有部分 Fe_2O_3 处于微结晶状态,但是整体结构较强。这是由于加入硼砂后,其产生的低熔点物质在低温下熔融,开始与其它化合物发生固相反应,产生了流动性好的少量的液相,而同时加入的 MgO与 Fe_2O_3 生成了铁酸镁体系的熔融液相,这些熔融液相使得球团中颗粒表面润湿,并靠表面张力使颗粒靠近、拉紧,此外还能进一步促进固相扩散反应,从而进一步促进了铁酸钙的生成与 Fe_2O_3 晶粒长大互连,提高焙烧球强度。

3 结　　论

1) 赤铁矿球团中加入硼砂后,其中的低熔点物质低温下产生熔融液相,有助于固相反应,使得预热球、焙烧球抗压强度增大。但硼砂添加量过多时,产生过多的液相,反而阻碍固体颗粒直接接触,不利于赤铁矿球团中再结晶连接,焙烧球强度反而降低。而熔融液相却使得还原过程粘结力减弱,恶化还原膨胀。

2) 赤铁矿球团中加入 MgO后,MgO低温下稳定,阻碍 Fe_2O_3 微结晶,降低预热球抗压强度,而高温下形成的铁酸镁体系不仅可提高焙烧球抗压强度,而且该体系还原时不会发生 Fe_2O_3 转变成 Fe_3O_4 的反应,而是生成 FeO与 MgO的固溶体,抑制了球团矿还原体积膨胀。

3) 0.2%硼砂和 1.75%MgO所形成的复合添加剂能使得赤铁矿球团既有良好的冶金性能,又能在磁铁矿常见的预热、焙烧时间及温度下具有较大的抗压强度。

参考文献:

[1] 国家发展改革委产业政策司. 2007年钢铁行业发展趋势及应重视问题 [J]. 中国经贸导刊, 2007(4): 9.

[2] 周　劲. 我国钢铁工业供需形势分析与未来发展趋势 [J]. 中国经贸导刊, 2006(13): 19 - 20.

[3] 朱及天,洪天求. 我国钢铁需求预测及铁矿资源安全供给对策 [J]. 金属矿山, 2006(10): 9 - 12.

[4] 叶匡吾. 努力推进我国球团矿的生产 [J]. 烧结球团, 2007, 32(5): 1 - 5.

[5] 黄金堂,闭立钢,杨　剑,等. 柳钢使用自产球团矿实践 [J]. 柳钢科技, 2004(2): 10 - 11.

[6] 叶匡吾. 欧盟高炉炉料结构评述和我国球团生产的进展 [J]. 烧结球团, 2004, 29(4): 4 - 6.

[7] 刘文权. 对我国球团矿生产发展的认识和思考 [J]. 炼铁, 2006, 25(3): 10 - 13.

[8] 张久铭,王贵成,何亚丽. 我国铁矿资源的秉赋特征与可持续开发利用研究 [J]. 中国矿业, 2007, 16(7): 36 - 39.

[9] 于　谦. 我国铁矿石进口量持续走高 [J]. 港口经济, 2007(5): 62 - 66.

[10] 阎为群. 国内球团生产技术的发展 [J]. 江苏冶金, 2007, 35(3): 21 - 24.

[11] 范广权. 铁精矿加氧化硼球团试验及其冶炼效果 [J]. 烧结球团, 1990(4): 12 - 19.

[12] 李永清. 三种含硼添加剂在烧结球团生产中的应用比较 [J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 2004, 20(1): 31 - 33.

[13] 张　凯,杨兆祥. 添加硼精矿对球团抗压强度和还原性的影响 [J]. 烧结球团, 1998, 23(3): 25 - 28.

[14] 张亚平,傅菊英,姜　涛,等. 脉石含量对球团矿性能的影响 [J]. 烧结球团, 2002, 27(4): 11 - 14.

[15] 张　凯,杨兆祥. B_2O_3-MgO-SiO_2-CaO-Fe_3O_4 系固结块的抗压强度和还原性 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 1997, 18(6): 589 - 592.

[16] 宋招权. MgO对球团矿质量的影响 [J]. 烧结球团, 2001, 26(6): 22 - 24.

[17] 王　宾,李慧敏,余　为,等. 以巴西赤铁矿为主配加磁铁矿、硼铁矿的球团试验 [J]. 烧结球团, 2008, 33(2): 19 - 22.

(上接第 65页)

可达到 90.73%、金属化率 95.44%,且 S、P、SiO_2 等杂质含量也都达到标准。福建省拥有大量挥发份、灰分、含硫均较低的无烟煤,"一步法"生产直接还原铁工艺中通过配煤调整还原剂性质,可大大降低优质烟煤的用量,节约成本,同时能够因地制宜的利用福建本地煤炭资源,提高福建省的铁矿和煤炭多种资源的综合利用率。

参考文献:

[1] 范晓慧, 邱冠周. 我国直接还原铁生产的现状与发展前景 [J]. 炼铁, 2002, 21(8): 53 - 55.

[2] 陆明春,张学启. 直接还原法炼铁技术的发展历程及其应用前景 [J]. 天津冶金, 2008(2): 59 - 64.

[3] 李　鑫. 邢钢提高球团矿质量的实践 [J]. 烧结球团, 2008, 33(5): 53 - 55.

[4] 张一敏. 球团理论与工艺 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2004.

[5] 李树仁. 煤基回转窑直接还原铁扩大试验工艺研究 [J]. 湖南冶金, 1992, 11(6): 5 - 9.

[6] 张永群,田发超. 添加复合粘结剂的球团试验 [J]. 烧结球团, 2004, 29(5): 9 - 11.

[7] YB/T 4170 - 2008,炼钢用直接还原铁 [S]. 2008.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net