

# 硼铁精矿钠盐焙烧及冷却方式对硼活性的影响<sup>①</sup>

余建文<sup>1</sup>, 韩跃新<sup>1</sup>, 高 鹏<sup>1</sup>, 李艳军<sup>1</sup>, 储满生<sup>2</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 以硼铁精矿团块为原料进行煤基直接还原试验, 考察了钠盐添加剂及不同冷却方式对还原焙烧矿中硼活性的影响。结果表明,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的添加使硼主要以玻璃体形式存在于还原焙烧矿中, 硼活性显著降低, 且不利于铁矿物的还原; 另外,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与硼镁石的热解产物遂安石反应形成低熔点硼酸钠盐, 造成硼的挥发损失。硼铁精矿无钠盐还原焙烧时, 无液相形成。以水淬方式冷却硼活性最高, 为 80.76%。

**关键词:** 硼铁精矿; 直接还原; 钠化焙烧; 冷却方式; 硼活性

中图分类号: TF046

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2018.04.020

文章编号: 0253-6099(2018)04-0080-03

## Effects of Roasting with Sodium Salt and Cooling Methods on Boron Reactivity of Boron-Bearing Iron Concentrate

YU Jian-wen<sup>1</sup>, HAN Yue-xin<sup>1</sup>, GAO Peng<sup>1</sup>, LI Yan-jun<sup>1</sup>, CHU Man-sheng<sup>2</sup>

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

**Abstract:** An experiment on coal-based direct reduction of boron-bearing iron concentrate was carried out under laboratory conditions, and effects of additive sodium salt and different cooling methods on the boron reactivity of roasted ore were investigated. Results showed that after adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , boron mainly existed in the reduction roasting product with the form of vitreous body with reactivity significantly reduced, which was not conducive to the reduction of iron minerals. Meanwhile,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reacted with suanite, the thermal decomposition product of ascharite, to form low melting point sodium borate salts, resulting in a loss of boron by means of volatilization. It is found that there was no liquid phase generated during the reduction roasting of boron-bearing iron concentrate without sodium carbonate. The roasted ore cooled by water quenching led to the highest boron reactivity of 80.76%.

**Key words:** boron-bearing iron concentrate; direct reduction; roasting with sodium salt; cooling methods; boron activity

直接还原是硼铁精矿综合利用的重要方法。近年来, 许多科研工作者相继提出了含硼铁精矿高炉法、直接还原-电炉熔分、含碳球团还原熔分、直接还原-磁选等综合利用方案<sup>[1-6]</sup>。目前, 关于硼铁精矿直接还原工艺优化研究较多, 而对于添加剂及冷却方式对硼的反应活性的研究鲜有报道。鉴于此, 本文在实验室条件下, 以硼铁精矿团块为原料进行煤基直接还原试验, 着重探讨了添加剂碳酸钠及不同冷却方式对还原焙烧矿中硼的反应活性的影响, 以期对硼铁精矿直接还原综合利用提供有益指导。

## 1 实 验

### 1.1 实验原料

实验所用硼铁精矿(-0.074 mm 粒级占 90%)取自辽宁首钢硼铁有限责任公司, 其主要化学成分见表 1, XRD 图谱如图 1 所示。

表 1 含硼磁铁精矿主要化学成分(质量分数)/%

TFe	FeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S
55.55	25.67	4.22	3.60	10.10	0.10	0.33	0.007	1.44

① 收稿日期: 2018-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(51204033)

作者简介: 余建文(1988-), 男, 江西余干人, 博士(后), 主要从事难选铁矿资源高效开发与利用研究。

通讯作者: 韩跃新(1961-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事复杂难选矿产资源高效开发利用及高性能矿物材料制备等研究工作。

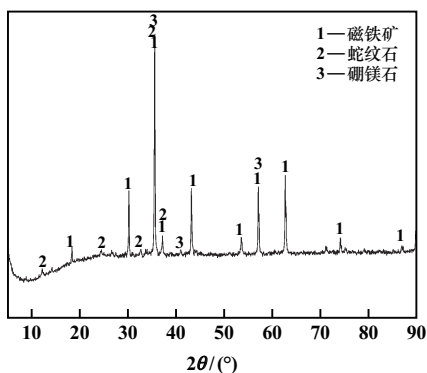


图1 含硼磁铁精矿 XRD 图谱

结合表1及图1可知,该含硼铁精矿中 TFe 含量 55.55%,  $B_2O_3$  含量 4.22%, 主要杂质成分为镁、硅等。其中铁主要以磁铁矿形式存在,硼主要以硼镁石形式存在,主要脉石矿物为蛇纹石。

实验所用还原剂为烟煤,粒度-2 mm,其工业分析及化学成分分析结果如表2所示。

表2 煤工业分析及化学成分分析结果(质量分数)/%

固定碳	挥发分	灰分	水分	P	S
67.83	18.45	12	1.48	0.004	0.028

注:燃比为3.68。

## 1.2 实验方法与设备

将添加剂碳酸钠与 10.0 g 硼铁精矿(在 0.5 mL 自来水的帮助下)充分混匀,在 5 MPa 的压力条件下制成  $\Phi 15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  柱状体团块,团块经鼓风干燥箱干燥后备用。还原过程在 KSL-1400X 型高温箱式电阻炉中进行,将准备好的团块外配 25 g 过量烟煤装入还原罐中,待炉温从室温(约 25 °C)以 10 °C/min 速率升高至 1 125 °C(优化温度)时,将装有团块和煤粉的还原罐置入炉膛中,并保温 2.5 h(优化时间),具体步骤见文献[7-9]。在上述优化焙烧条件下,探索添加剂碳酸钠用量及冷却方式对还原焙烧矿中硼活性的影响规律。

我国主要采用碳碱法以硼镁矿为原料生产硼砂,该工艺中硼浸出的难易程度称为活性,并用常压碱解率来评价<sup>[10]</sup>。首先,称取还原焙烧矿粉末(-0.074 mm 粒级占 60%)样品 4 g 并化验其  $B_2O_3$  含量,将其加入 40 mL 浓度 20% 的 NaOH 溶液中于煤气炉上煮沸回流 4 h 后过滤,并用去离子水清洗滤渣至中性,烘干滤渣并化验其  $B_2O_3$  含量。硼的反应活性( $\eta$ )可用下式表示:

$$\eta = \frac{4\beta_0 - m_1\beta_1}{4\beta_0} \times 100\%$$

式中  $\beta_0$  为还原焙烧矿样品中  $B_2O_3$  含量,%;  $m_1$  为碱解滤渣质量,g;  $\beta_1$  为碱解滤渣中  $B_2O_3$  含量,%。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 添加剂对硼活性的影响

文献[10]指出,硼精矿(主要矿物为硼镁石)在焙烧过程中添加适量的碳酸钠( $Na_2CO_3$ )有助于提高硼的反应活性。本文在确定还原焙烧矿随炉自然冷却的条件下,考察了焙烧过程中不同  $Na_2CO_3$  添加量(相对于硼铁精矿总质量,%)对还原焙烧矿中硼反应活性的影响,结果如图2所示。

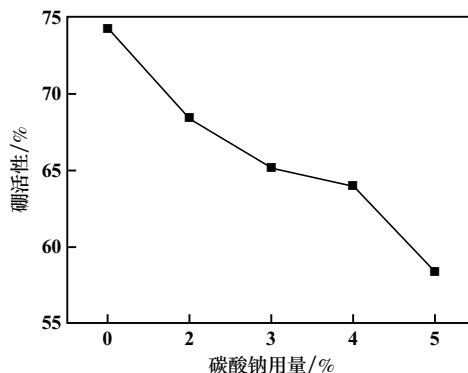
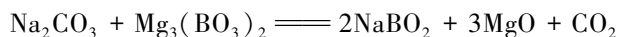
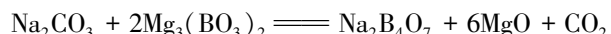


图2 碳酸钠用量对硼活性的影响

由图2可知,随着硼铁精矿中碳酸钠添加量增加,硼反应活性逐渐下降。不添加碳酸钠时,硼活性最高,为 74.26%;当碳酸钠用量为 5% 时,硼活性较低,仅 58.36%。一方面,可能是由于碳酸钠与硼铁精矿中硼镁石的分解产物小藤石反应形成低熔点、高蒸汽压物质硼酸钠或偏硼酸钠:



生成的硼酸钠或偏硼酸钠在 1 125 °C 条件下容易挥发散失,导致易于浸出的  $B_2O_3$  含量减少,还原焙烧矿中硼的反应活性降低;另一方面,可能是由于碳酸钠的添加增大了硼以难以浸出的无晶形玻璃体形式存在的机率,从而降低了硼的反应活性。为验证以上分析,对沉积于电阻炉烟囱内壁的凝聚物进行了化学分析,结果表明凝聚物中含  $B_2O_3$  1.18%,这可能是由于气态硼酸钠或偏硼酸钠挥发后遇冷结晶而沉积于电阻炉烟囱内壁;同时对不同碳酸钠添加量下还原焙烧矿粉(-0.074 mm 粒级占 60%)的磁选尾矿(硼的富集物)进行了 X 射线衍射分析,结果如图3所示。由图3可知,在不添加碳酸钠的情况下,硼富集物的主要矿物成分为透安石( $Mg_2B_2O_5$ )、镁橄榄石及少量石英,硼主要以透安石的形式存在,故还原焙烧矿中硼的反应活性高;碳酸钠添加量为 3% 和 5% 的条件下,透安石的特征衍射峰均

发生了明显的弱化,并伴随着新相氧化镁(MgO)的形成,进一步说明了遂安石确实与添加剂碳酸钠发生了化学反应;图谱的本底基线呈现较大的起伏,表明有部分非晶体产物形成,如含硼玻璃体,导致硼的反应活性低。此外,在碳酸钠存在的条件下,新矿相浮氏体(FeO)的出现表明碳酸钠不仅降低了硼的反应活性而且恶化了铁氧化物的还原过程。由此可确定在实验过程中不添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为宜。

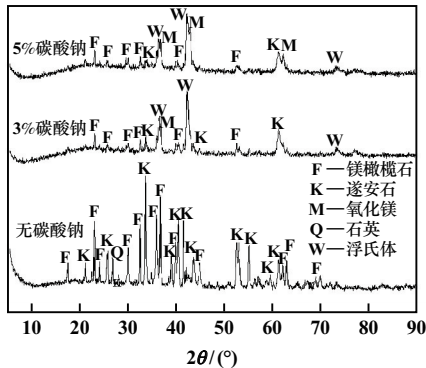


图3 硼富集物X射线衍射图谱

## 2.2 还原物料冷却方式对硼活性的影响

在不添加碳酸钠的条件下,考察了不同冷却方式对还原焙烧矿中硼反应活性的影响,结果如表3所示。

表3 还原焙烧矿冷却方式对硼反应活性的影响

冷却方式	硼反应活性/%
随炉自然冷却	74.26
水淬	80.76
随炉膛5℃/min冷却	69.04
盖煤冷却	50.15

由表3可知,不同的冷却方式对还原焙烧矿中硼的活性有较大影响。当还原焙烧矿以水淬方式冷却时,硼的反应活性最高,为80.76%;以盖煤方式冷却时,硼活性最低,为50.15%。这可能是由于还原焙烧矿在水淬急冷过程中不同矿物间由于热性质差异容易在不同矿物界面处产生应力而发生收缩<sup>[11-12]</sup>,促使了矿物间微裂纹的存在,在后续粉磨作业中提高了含硼矿物的单体解离及其裸露面积,硼的反应活性(浸出率)提高。此外,高炉法、还原熔分等工艺需要缓慢降温过程以防止玻璃体(由熔体快速冷却形成)的产生<sup>[13]</sup>,而本实验中由于还原温度低(1125℃),还原过程中无铁水或含硼液相生成。因此,还原焙烧矿在冷却过程中硼氧化物很少以非晶体(玻璃体)形式存在,故硼的反应活性较高。

## 3 结 论

1) 该硼铁精矿中含TFe 55.55%,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.22%,其中铁主要以磁铁矿形式存在,硼主要以硼镁石形式存在,主要脉石矿物为蛇纹石。常规选矿工艺无法实现其综合利用,应采用选冶联合工艺。

2) 添加剂及冷却方式对还原焙烧矿中硼活性有重要影响。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的添加使硼主要以非晶体(玻璃体)形式存在于还原焙烧矿中,硼活性显著降低,且不利于铁矿物的还原;另外,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与硼镁石的热解产物遂安石反应形成低熔点硼酸钠盐,造成硼的挥发损失。当还原焙烧矿以水淬方式冷却时,硼活性最高,为80.76%。

3) 在还原焙烧温度1125℃的条件下,由于焙烧温度低,无铁水和含硼液相的产生,还原焙烧矿在冷却过程中不易形成非晶体(玻璃体),硼的反应活性较高。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张显鹏,郎建峰,崔传孟,等.低品位硼铁矿在高炉冶炼过程中的综合利用[J].钢铁,1995,30(12):9-11.
- [3] 李壮年,储满生,王兆才,等.凤城含硼铁矿精矿硼铁分离新工艺[C]//第七届(2009)中国钢铁年会论文集.北京:冶金工业出版社,2009:432-437.
- [4] 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.
- [5] Ding Y G, Wang J S, Wang G, et al. Comprehensive utilization of paigeite ore using iron nugget making process[J]. Journal of iron and steel research, international, 2012,19(6):9-13.
- [6] 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.
- [7] 余建文,韩跃新,高鹏.含硼铁精矿还原过程中硼矿物的热力学行为[J].中国有色金属学报,2015,25(7):1969-1977.
- [8] 余建文,高鹏,韩跃新.含硼铁精矿工艺矿物学及其综合利用新技术[J].中南大学学报(自然科学版),2015,46(8):2785-2790.
- [9] 余建文,韩跃新,李艳军,等.辽宁某含硼铁精矿造团-金属化还原铁-磁选试验[J].金属矿山,2016,45(10):71-76.
- [10] 刘宏伟,仲剑锋,于天明,等.提高翁泉沟硼铁矿反应活性的工艺研究[J].无机盐工业,2008,40(4):21-24.
- [11] 韩跃新,孙永升,高鹏,等.某鲕状赤铁矿深度还原机理研究[J].中国矿业,2009,18(增刊):284-286.
- [12] 韩跃新,李艳军,刘杰,等.难选铁矿石深度还原-高效分选技术[J].金属矿山,2011(11):1-4.
- [13] 王广,薛庆国,宁晓宇,等.含碳球团还原熔分综合利用硼铁矿新工艺[J].矿冶工程,2014,34(1):65-69.

引用本文:余建文,韩跃新,高鹏,等.硼铁精矿钠盐焙烧及冷却方式对硼活性的影响[J].矿冶工程,2018,38(4):80-82.