

B₂O₃ 对高铝低镁渣稳定性影响研究

郭江, 李荣

(济源职业技术学院冶金与化学工程系, 河南 济源 459000)

摘要: 为了明确 B₂O₃ 对高铝低镁渣稳定性的影响, 基于现场高炉渣的实际成分, 通过熔体物性测定仪、Factsage 软件、XPS 光谱分析了 B₂O₃ 对炉渣粘度和炉渣微观结构的影响。结果表明: 随着 B₂O₃ 含量的增加, 炉渣粘度降低; 当炉渣温度低于 1360℃ 时, 炉渣随着 B₂O₃ 的增加稳定性增强; 炉渣温度为 1216℃, B₂O₃ 质量分数 2.0% 时, 炉渣的稳定性最好。随着 B₂O₃ 含量的增加, 炉渣的液相区逐渐向 MgO 的区域扩大, B₂O₃ 的加入不仅改善了 MgO 含量过高引起的炉渣难熔现象, 同时提高了炉渣在二元碱度波动时的稳定性。

关键词: B₂O₃; 高铝低镁渣; 稳定性; 影响

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.01.020

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 01-0152-05

高炉冶炼过程对炉渣稳定性要求很高, 而高铝矿的广泛使用, 使得高炉料层透气性下降, 炉渣的流动性和稳定性变差, 甚至导致高炉不顺行。目前国内高炉的终渣 Al₂O₃ 含量在 15%~19% 之间, 因此研究高 Al₂O₃ 渣系的微观结构成为了目前高炉炼铁的重要内容^[1-2]。

我国硼资源丰富, 大多具有伴生、品位低等特点^[3-4]。含硼矿物加入到高炉中将对高炉冶炼过程产生重要影响^[5-6]。B₂O₃ 是一种良好的助熔剂, 范筱玥等人研究了 B₂O₃ 对含钛低镁渣系流动性的影响及其机理, 研究发现加入 B₂O₃ 降低含钛低镁渣黏度, 并利用 Factsage 软件计算发现 B₂O₃ 加入后使得含钛低镁渣液相区范围扩大, 炉渣流动性得到明显改善^[7]。高艳宏研究 B₂O₃ 对高炉渣黏度的影响, 发现高炉渣黏度随着 B₂O₃ 含量的增加而降低, B³⁺和 O²⁻之间的键较强, 使 B³⁺夺取了硅酸盐网络结构中 O²⁻形成硼离子团, 使硅酸盐网络结构分解为结构单元更小的单元, 简化了聚合阴离子团结构; LIN Y H 等研究了 B₂O₃ 添加剂对含钛炉渣表观黏度的影响规律及机理^[6-9]。研究发现 B₂O₃ 能降低高钛型高炉渣的表观黏度, 提高炉渣流动性^[10]; 严照照等研究了高炉渣的化学成分对其

微观结构的影响^[11-12], 发现 B³⁺可以充当网络修饰子, 使炉渣的网络结构转变为结构简单的单元体。

本研究以现场渣为基础, 通过配加一定量的纯 B₂O₃ 制成含 B₂O₃ 高铝低镁渣, 采用连续降温的方式测定温度与炉渣粘度的关系, 分析 B₂O₃ 对炉渣粘度和熔化性温度的影响; 应用 Factsage 软件研究高铝低镁渣中加入 B₂O₃ 后炉渣液相区的变化, 探讨炉渣稳定性与结构的关系; 分析 B₂O₃ 不同添加量对高炉渣微观结构和炉渣流动性的影响机理, 以期为我国高炉高铝低镁渣的冶炼理论提供参考依据。

1 实验原料和方法

1.1 实验原料

现场生产的高炉渣样成分见表 1, 实验所用渣样组成见表 2。

表 1 高炉现场渣成分/%

Table 1 Actual composition of blast furnace slag in the field					
Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	TiO ₂	S
16.1	7.5	38.8	33.2	0.9	0.8

收稿日期: 2020-04-03; 改回日期: 2020-05-08

基金项目: 河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目 (2018GGJS-278)

作者简介: 郭江 (1979-), 男, 副教授, 主要研究方向为冶金新材料新技术。

表2 实验渣样组成

式样编号	0	1	2	3	4	5	6
B ₂ O ₃ 含量/%	0	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0	2.0
现场渣含量/%	100	99.9	99.8	99.5	99.2	99.0	98.0

1.2 实验方法

取 140 g 基准渣样, 按照 0.0、0.1%、0.2%、0.5%、0.8%、1.0%、2.0% 的比例添加 B₂O₃, 充分混匀, 放入 Φ40×70 mm 的石墨坩埚中分别记为 0 号、1 号、2 号、3 号、4 号、5 号、6 号, 将石墨坩埚和石墨套筒放入真空气氛管式电炉内, 石墨坩埚盛炉渣部分要保证位于炉子的恒温带内, 渣熔化后渣层高度为 40 mm, 由计算机按控温参数值自动升温, 当炉温升至 200℃ 时开始从炉子的下部通入氮气保护。实验时先把炉渣升温至 1500℃, 恒温 20 min 后当温度开始下降时采用连续降温炉渣粘度测定, 炉渣粘度测定设备为东北大学生产的 RTW-10 型熔体物性综合测定仪。同时根据实验方案参数利用 FactSage 软件计算得到相应 B₂O₃ 含量的相图, 并对不同 B₂O₃ 含量的高铝低镁渣进行 XPS 光谱分析, 本次的实验仪器为日本岛津公司生产的 AXIS-ULTRA DLD 型号的 XPS 光谱仪, X 射线光源为 KAlα, X 射线工作功率一般为 150 W, 样品采样深度为 5 mm 以下。

2 结果与讨论

2.1 B₂O₃ 对高铝低镁渣粘度的影响

由熔体物性综合测定仪测出不同 B₂O₃ 含量渣样的粘度随温度的变化曲线见图 1。图 2 为炉渣熔化性温度随 B₂O₃ 含量的变化曲线。

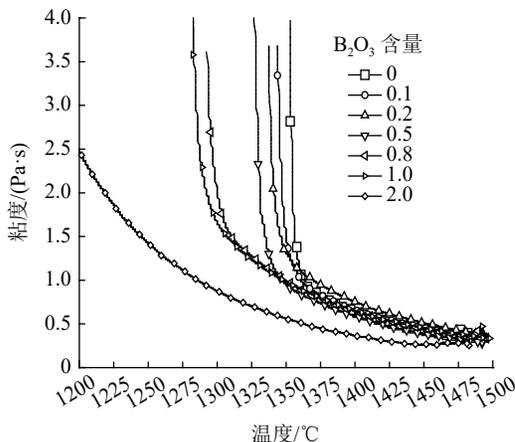


图1 不同 B₂O₃ 含量的炉渣粘度—温度曲线
Fig.1 Viscosity-temperature curves of slag with different mass fractions B₂O₃

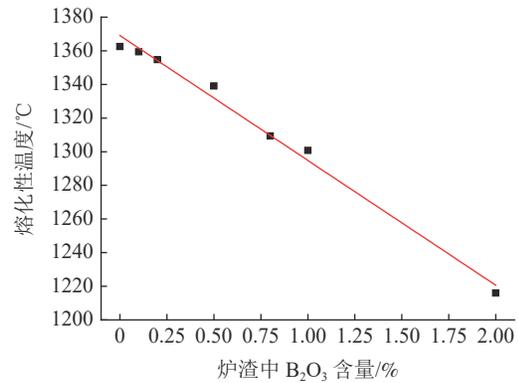


图2 炉渣熔化性温度与渣中 B₂O₃ 含量的关系
Fig.2 Effect of B₂O₃ mass fraction on break temperature of slag

从图 1 可以看出炉渣黏度整体变化趋势如下: 随着温度的上升而下降, 同一温度下, B₂O₃ 含量从 0 增加到 2%, 炉渣粘度不断下降; 温度低于 1360℃ 时炉渣粘度变化剧烈, 炉渣性能不稳定; 温度高于 1360 时粘度变化趋于平缓, 炉渣性能稳定; B₂O₃ 含量达到 2% 时, 炉渣粘度最小, 粘度整体变化平缓, 炉渣性能稳定。

从图 2 可以看出, 随着渣中 B₂O₃ 的含量增加, 炉渣熔化性温度显著降低, B₂O₃ 含量为 0 时, 熔化性温度最高 (1362.6℃), B₂O₃ 含量为 2% 时, 熔化性温度最低, 为 1216.0℃; 平均每增加 0.1% B₂O₃, 炉渣的熔化性温度降低 6.6℃。随着温度的降低, 在高于 1360℃ 时, 只有 B₂O₃ 质量百分含量 2% 的渣粘度明显低于其他 B₂O₃ 含量渣粘度。当炉渣温度低于 1360℃ 时, 炉渣随着少量 B₂O₃ 的加入越来越稳定, 炉渣的相变温度也逐渐降低。最后在炉渣含 B₂O₃ 质量分数 2.0% 时, 炉渣熔化性温度已经降低到 1216℃, 炉渣粘度不再显示随温度降低迅速增大的趋势, 炉渣的稳定性显著增加。

B₂O₃ 是一种低熔点的酸性氧化物, 容易与 MgO 和 CaO 形成 3MgO·B₂O₃、2MgO·B₂O₃、MgO·B₂O₃、2CaO·B₂O₃ 和 CaO·B₂O₃ 等低熔点共熔物, 从而增加炉渣的过热度, 降低炉渣粘度。

另一方面, B₂O₃ 的 B-O 单键能为 986 kJ/mol, B³⁺ 与 O²⁻ 之间的键强于其他氧化物。B³⁺ 与 O²⁻ 之间的这种强大的亲和力能使 B 取代单一 Si-O 结合体中与四个氧键相连的 Si, 因为 B 只能与三个氧离子结合, 而 Si 与 4 个氧离子结合, 当 B 替换 Si 时, 释放出自由氧离子, 自由氧离子再破坏复杂

的硅氧和铝氧离子结构，从而使聚合的阴离子团简单化。

2.2 B₂O₃ 对 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-B₂O₃ 相图液相线的影响

图 3 为利用 FactSage 软件计算得到温度范围为 1300℃-1500℃ 不同 B₂O₃ 含量的相图，相图中的 3 个顶点成分分别为 CaO、MgO、SiO₂，Al₂O₃ 固定为 16%，B₂O₃ 含量依次为 0.0%、0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、2.0%，图中不同颜色的线为不同温度的等温线，每两条等温线的温差为 25℃。同一

等温线上的各点成分不同，熔点相同，熔点即为所在等温线的温度。

从图 3 可以看出，随着炉渣中 B₂O₃ 的增加，炉渣的液相区逐渐向 MgO 的区域扩大。这说明 B₂O₃ 的加入使熔化成液相的高炉渣成分范围更广。当温度为 1350℃ 时，碱度方向上液相线没有明显变化，可见加入显酸性的 B₂O₃ 和碱性氧化物 MgO 可以生成低熔点透安石，从而改善由于渣中 MgO 含量过高而使炉渣流动性变差的影响。

从碱度直线对比还可以看出，碱度从 1.0 增加

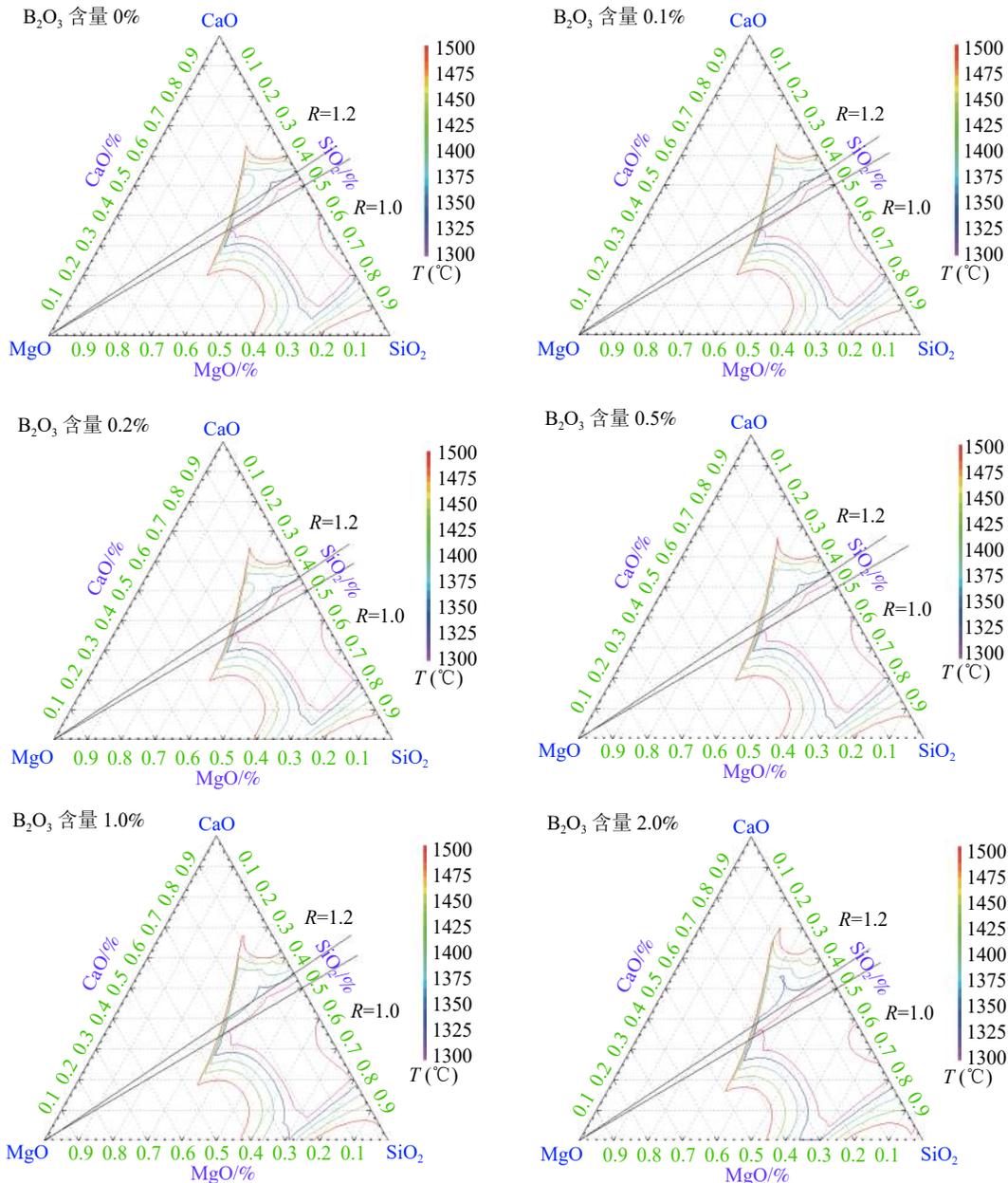


图 3 不同 B₂O₃ 含量的 CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-B₂O₃ 五元渣系
Fig.3 Change of CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-B₂O₃slag with different mass fractions of B₂O₃

到 1.2 时炉渣的液相范围逐渐减小, 说明 B₂O₃ 的加入不仅改善了 MgO 含量过高引起的炉渣难熔现象, 同时提高了炉渣在二元碱度波动时的稳定性。

当炉渣碱度为 1.0、温度为 1350℃ 时, B₂O₃ 含量从 0 增加到 2.0% 过程中, 为了使炉渣成分维持在液相区以内确保炉渣的稳定性, MgO 含量的变化范围最大为 6%; 而当炉渣碱度为 1.2 时, B₂O₃ 含量从 0 增加到 2.0% 过程中, MgO 含量的变化范围最大为 16%。

通过 factsage 软件分析, 在高铝低镁渣中, 随着 B₂O₃ 的逐渐加入, 炉渣的液相区面积增加, 炉渣更易熔化, 熔化性温度降低, 可以克服解决由于原料波动或是碱度波动而造成的炉渣的不稳定问题。

2.3 含 B₂O₃ 高铝低镁渣的 XPS 光谱分析

将含 B₂O₃ 高铝低镁渣的 XPS 数据进行去背景, 经过 C_{1s} 校准并用 peakfit 软件进行分峰处理。不同 B₂O₃ 含量的高铝低镁渣中桥氧 (O⁰)、非桥氧 (O⁻) 和自由氧 (O²⁻) 的摩尔相对含量见图 4。

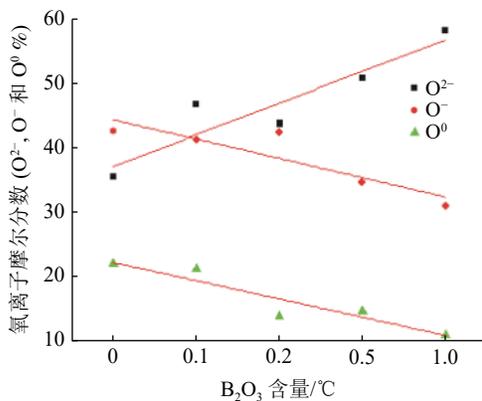


图 4 O⁰、O⁻和 O²⁻的摩尔相对含量与渣中 B₂O₃ 关系
Fig.4 Rate of the various S-O tetrahedrons in the slags with different B₂O₃ content

渣系中的 O 原子通常可以分为桥氧、非桥氧、自由氧三种类型。桥氧是形成 Si(Al)-O-Si(Al) 键中的氧, 桥氧易与渣系中 Si 原子及 Al 原子相结合并缔结成网, 渣系中网络复杂度随着桥氧浓度的增加而变高; 非桥氧是形成 Si(Al)-O-Ca(Mg、Ti) 键中的氧, 非桥氧一端连接酸性粒子, 一端连接碱性粒子, 渣系中网络复杂度随着非桥氧浓度的增加而降低; 自由氧是形成 Ca(Mg、Ti)-O-Ca(Mg、Ti) 键中的氧, 自由氧两端

皆连接碱性粒子。相关研究表明, 非桥氧及自由氧浓度的增加可以解聚硅酸盐体系, 从而有效地降低炉渣粘度^[13]。

从图 4 可以看出随着 B₂O₃ 的加入, 熔渣中的自由氧离子 (O²⁻) 摩尔含量显著增加, 由无 B₂O₃ 高铝低镁渣的 35.5% 增加到 B₂O₃ 为 1.0% 时的 58.1%。而非氧桥键 (O⁻) 和氧桥键 (O⁰) 相对摩尔含量也有明显降低趋势。证明高铝低镁渣中随着 B₂O₃ 的加入, 熔渣的网络结构开始解聚。这与以上的含硼高炉渣粘度降低的实验结果相吻合。

在炉渣体系中, Si-O 四面体稳定性最强, 四面体间搭聚形成网络聚合物, 是粘度贡献的最主要形成因子。随着 B₂O₃ 含量增加, Si/Al 与 O 原子之间距离变长, 不饱和键进一步增加, 即有更少的 [SiO₄] 间及 [AlO₄] 间聚合。Si-O-Al 之间网络结构解聚, 玻璃网络结构断裂程度进一步增大, 熔渣中的 B₂O₃ 可以和 Al₂O₃ 作用, 使炉渣中的 Al₂O₃ 更多地以 [AlO₆] 八面体形式存在, 解聚炉渣网络结构, 在熔融的炉渣中起到碱性作用, 炉渣粘度降低, 稳定性越来越好。

3 结 论

(1) 随着 B₂O₃ 含量的增加, 炉渣熔化性温度显著降低, 炉渣粘度降低。当炉渣温度低于 1360℃ 时, 随着少量 B₂O₃ 的加入, 炉渣越来越稳定, 炉渣的相变温度也逐渐降低。最后在炉渣含 B₂O₃ 质量分数为 2.0% 时, 炉渣熔化性温度已经降低到 1216℃, 炉渣粘度不再显示随温度降低迅速增大的趋势, 炉渣的稳定性显著增加。

(2) 通过 factsage 软件计算相图发现, 随着 B₂O₃ 含量的增加, 炉渣的液相区面积增加, 炉渣更易熔化, 熔化性温度降低, 可以解决由于 MgO 含量波动或是碱度波动而造成的炉渣的不稳定问题。

(3) 通过 XPS 光谱仪分析发现, 随着 B₂O₃ 含量的增加, 熔渣中的自由氧离子 (O²⁻) 摩尔含量显著增加, 非氧桥键 (O⁻) 和氧桥键 (O⁰) 摩尔含量降低, 预示着炉渣内部网络结构解聚, 炉渣的稳定性越来越好。

参考文献:

[1] 梁子怡, 宁晓钧. 高铝渣黏度和热力学性质分析 [J]. 金属世界, 2019(1): 16-19.

- LIANG Z Y, NING X J. Analysis of viscosity and thermodynamic properties of high aluminium slag [J]. *Metal World*, 2019(1): 16-19.
- [2] 姜喆, 车玉满, 郭天永. Al_2O_3 、 MgO 和二元碱度对高炉渣稳定性影响研究 [J]. *鞍钢技术*, 2019(1): 22-25
- JIANG Z, CHE Y M, GUO T Y. Effect of Al_2O_3 , MgO and Bi alkalinity on the stability of blast furnace slag [J]. *Angang Technology*, 2019(1): 22-25
- [3] 高艳宏. 含硼高炉钛渣粘性特征与结构的研究 [D]. 重庆: 重庆大学: 2012.
- GAO Y H. Study on viscosity characteristics and structure of titanium slag of blast furnace containing boron [D]. Chongqing: Chongqing University: 2012.
- [4] GAO Y H, BIAN L T, LIANG Z Y. Influence of B_2O_3 and TiO_2 on viscosity of Titanium-bearing blast furnace slag[J]. *Steel Research International*, 2014, 86(4): 386-390.
- [5] LIN Y H, WEN Y C, FU W G, et al. Effect and mechanism of B_2O_3 on apparent viscosity of slag during smelting of vanadium-titanium magnetite in the blast furnace[J]. *Metallurgical Research & Technology*, 2016, 113(5): 506-514.
- [6] SUN Y Q, ZHANG Z T. Structural roles of boron and silicon in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses using FTIR, Raman and NMR spectroscopy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(4): 1549-1554.
- [7] 范筱玥, 张建良, 许仁泽, 等. B_2O_3 对含钛低镁渣系流动性的影响及其机理研究 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 2018, 49(8):1863-1868.
- FAN X Y, ZHANG J L, XU R Z, et al. The effect of B_2O_3 on the fluidity of titanium-containing low-magnesium slag and its mechanism[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2018, 49(8):1863-1868.
- [8] LIN Y H, WEN Y C, FU W G, et al. Effect and mechanism of B_2O_3 on apparent viscosity of slag during smelting of vanadium-titanium magnetite in the blast furnace[J]. *Metallurgical Research and Technology*, 2016, 113: 506.
- [9] Lingtao Bian, Yanhong Gao. Influence of B_2O_3 and basicity on viscosity and structure of medium titanium bearing blast furnace slag[J]. 2016: 1-8.
- [10] 孙正汉, 黄晓丽, 丁跃华, 等. B_2O_3 对含钛高炉渣中钙钛矿相及渣铁分离的影响 [J]. *钢铁*, 2018, 53(2): 73-77.
- SUN Z H, HUANG X L, DING Y H, et al. Effect of B_2O_3 on perovskite phase and slag iron separation in titanium bearing blast furnace slag[J]. *Iron and Steel*, 2018, 53(2): 73-77.
- [11] 林银河, 符娅玲, 罗林根, 等. 高钛型高炉渣中 B_2O_3 替代 CaF_2 的作用机理 [J]. *钢铁*, 2019, 54(2): 26-30
- LIN Y H, FU Y L, LUO L G, et al. Mechanism of replacing CaF_2 with B_2O_3 in high titanium blast slag [J]. *Iron and Steel*, 2019, 54(2): 26 - 30.
- [12] 严照照, 张淑会, 董晓旭, 等. 高炉渣的化学成分对其微观结构影响的研究现状 [J]. *矿产综合利用*, 2019(1): 22-27.
- YAN Z Z, ZHANG S H, DONG X X, et al. Research status of the effect of chemical composition of blast furnace slag on its microstructure [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1): 22-27.
- [13] 张杰, 高铝高炉渣流动性及结构研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- ZHANG J. Study on fluidity and structure of high-alumina blaster slag [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.

Effect of B_2O_3 on High Aluminum Low Magnesium Slag Stability

Guo Jiang, Li Rong

(Jiyuan Vocational and Technical College Department of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiyuan, Henan, China)

Abstract: In order to clarify the impact mechanisms of B_2O_3 on the stability of high aluminum and low magnesium slag, based on the actual composition of blast furnace slag in the field, the viscosity and microstructure of slag were investigated by the high-temperature melt properties tester, Factsage software and XPS spectroscopy. The results showed that slag viscosity decreases with the increase of B_2O_3 content and the stability of slag increases with the increase of B_2O_3 when the slag temperature is lower than 1360°C . The slag stability is the best when the slag temperature is 1216°C and the content of B_2O_3 is 2.0%. The liquid region of slag gradually expands to the MgO region with the increase of B_2O_3 content, The addition of B_2O_3 not only improves the refractory phenomenon of slag caused by excessive MgO content, but also improves the stability of slag when the binary alkalinity fluctuates.

Keywords: B_2O_3 ; High aluminum low magnesium slag; Stability; Effect