

镁橄榄石用于铁矿球团的试验研究

陈铁军, 张一敏

(武汉科技大学化工资源与环境学院, 武汉, 430081)

摘要:应用镁橄榄石粉末,并配以膨润土或新型 wkd 粘结剂,对武钢大冶铁精矿进行了实验室及工业投笼球团试验。试验研究表明:镁橄榄石粉的添加对生球质量的提高可以起到一定程度的促进作用,但镁橄榄石粉不能完全代替粘结剂,仍然需要与粘结剂配合使用;镁橄榄石粉的添加对造球工艺参数不会造成影响;适当提高焙烧温度是保证球团各项指标合格的关键,其中抗压强度、FeO 含量等主要与焙烧温度有关,与镁橄榄石配比无明显关系。另外,冶金性能研究也表明:随着镁橄榄石用量的增加,球团还原度有一定提高,低温还原粉化率、膨胀性能和软熔性能显著改善。

关键词:橄榄石球团;冶金性能;试验研究

中图分类号:TF501 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2005)03-0043-06

Experimental Study On application of Forsterite to Pelletization

CHEN Tie-jun, ZHANG Yi-min

(College of Chemical engineering, Resources and Environment of Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Laboratory and industrial pelletizing tests of iron concentrate from Daye Iron Mine of WISCO are carried out by combined use of forsterite powder and bentonite or recently developed adhesive named wkd. Tests results showed that the addition of forsterite powder can help to improve the quality of green pellets, and though forsterite powder can not completely instead of adhesive, however its application must combine with some adhesive. The addition of forsterite powder had little influence on process parameters of pelletizing. Properly improving roasting temperature is the key to production of quality pellets. Compressive strength and the content of FeO had something to do with the roasting temperature, and had no evident relation with the addition of forsterite. In addition, the results of tests on metallurgical performance showed that reduction index(RI) of pellet had a little improvement, and reduction degradation index(RDI), reduction swelling index(RSI) and reduction-softening behavior had an obvious improvement with the increase of the forsterite.

Key words: forsterite pelletization; metallurgical performance; experimental study

镁橄榄石作为一种无钙富 MgO 源,添加到高炉过程中可以提高炉渣中的 MgO 含量,其作用主要表现在矿石还原性好、炉料透气性好、炉渣稳定性好、炉渣脱硫、排碱能力提高等方面,这些都有助于促进高炉冶炼顺行,同时还可以抑制高炉中碱金属的一

些有害循环^[1]。根据对高炉内炉渣行为的分析可知,提高炉渣的碱度,可降低渣中 SiO₂ 的活度,减少炉渣与焦炭的反应面积,同时还能提高炉渣的难熔性,压缩滴落带,因而是降低生铁含硅量、提高高炉冶炼效率行之有效的办法。然而提高炉渣的二元碱

• 收稿日期:2005-02-20

作者简介:陈铁军(1973-),男,湖南株洲人,讲师,博士生,主要研究方向为铁矿烧结球团及固体废渣的综合利用。

度,即 CaO 含量过高容易导致炉渣过粘、炉况不顺、炉缸堆积等问题。而采用增加渣中 MgO 含量,提高三元碱度的办法,实现低硅生铁冶炼,却是一个最佳途径。因为加入 MgO 后,不仅同提高炉渣二元碱度一样,可降低生铁含硅量;同时,适当提高渣中 MgO 含量,还可改善炉渣的流动性和稳定性,可解决低硅生铁冶炼过程中易出现的炉凉和炉况不顺的问题,提高炉渣的脱硫能力,使炉渣具有良好的综合冶金性能^[2-5]。镁橄榄石的添加则可起到提高渣中 MgO 含量,不提高 CaO 含量,而达到提高炉渣碱度的目的。

从高炉 MgO 源来分析,橄榄石、白云石和菱镁矿都可以达到提高炉渣 MgO 含量的目的,但从应用效果上来说又不尽相同。如果直接加入高炉中,白云石和菱镁矿的 MgO 是以 MgCO₃ 形式添加的,造渣以及熔剂在高炉内热分解均会消耗大量热量,同时,熔剂热分解释放出大量的 CO₂,引起煤气化学能利用率降低,这样会引起焦比的升高,当然在烧结或球团过程中添加,这种问题可以得到缓解^[5]。现在国外已有许多高炉以镁橄榄石做高炉熔剂,其添加量正逐年上升^[1]。同时对球团厂而言,生产镁橄榄石熔剂性球团矿的主要原因是可以改善球团质量,增加产品品种,适应市场多方位、多品种需求,扩大市场份额,增加产、销量。同时可以降低高炉吨铁成本,取得良好效益^[6]。为此,本研究针对生产镁橄榄石球团的相关性能变化及工艺参数进行一定程度的探讨。

1 研究方法与原料性能

1.1 主要试验方法

球团试验流程按配料、混合、造球、焙烧等过程依次进行。生球的制备是在直径为 800 mm 圆盘造球机上进行的,为模拟生产实际情况,造球过程分为母球形成、母球长大、生球紧密三个阶段;生球破裂温度测定采用动态介质法;焙烧试验是在竖型试验管炉上进行的,焙烧时每次取一定量的生球,用吊篮装着,使之从低温到高温缓慢向下移动,到达一定位置焙烧一定时间后,然后逐步上移,直至球团矿在炉口完全冷却,这样可以模拟实际生产竖炉过程,使生球依次经过干燥、预热、焙烧和冷却,然后获得成品球团矿。球团矿冶金性能的检测主要包括:还原性按 ISO7215 国际标准进行、低温还原粉化性采用的标准为 GBJIS8714、球团还原膨胀性能采用 GB/T13240-91 标准,而高温软熔特性测定的基本参数为:试样容器:Φ48 mm 带孔石墨坩埚;试样:预还原 60% 的球团 130 g,粒度为 10~15 mm;加热制度:900℃ 以前 10℃/min,900℃ 恒温 30 min,900~1 300℃ 时 5℃/min,1 300℃ 以上 3℃/min,升温至 1 600℃;还原气体组成:CO/N=30:70;荷重:0.6×980×102Pa。

1.2 原料性能

造球铁原料为武钢大冶铁矿磁铁精矿,其物化性能见表 1。试验使用的膨润土为大冶改性膨润土,物化性能见表 2。试验所用镁橄榄石原料由湖北某厂提供,其化学组成见表 3。新型 wkd 粘结剂是由武汉科技大学近年开发研制的一种复合型造块粘结剂。

表 1 铁精矿物化性能

项目	化学成分(%)						粒度组成(%)				
	TFe	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	S	+20 目	20~80 目	80~160 目	160~200 目	-200 目
指标	64.30	23.28	1.17	1.66	4.36	0.26	1.2	4.8	7.3	8.7	78.0

表 2 膨润土物化性能

项目	化学成分(%)						物理性能				
	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	蒙脱石含量(%)	吸兰量(g/100g)	膨胀容(ml/g)	2h 吸水率(%)	粒度(-74μm,%)
指标	60.75	1.07	2.85	0.28	11.65	0.33	69.0	28.8	11.5	202.2	94.5

表3 镁橄榄石化学组成(%)							
镁橄榄石	TFe	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	IL
生料	7.00	43.56	0.36	38.39	0.65	0.006	6.97
熟料	8.54	46.47	0.47	43.01	0.71	0.015	0.48

由于生料 MgO 含量也比较高,因此从成本角度考虑,本次试验研究全部用镁橄榄石生料来完成。另外,由于镁橄榄石在球团中相对添加量较少,为使其充分混匀,借用球团对粘结剂的粒度要求,试验前我们把镁橄榄石生料用棒磨机磨细至粒度达到 -74 μm 含量 90% 以上。

2 球团试验结果及分析

2.1 镁橄榄石对造球性能的影响

试验中,我们先通过基本参数试验确定了大冶铁精矿常规酸性球团生产的造球基本工艺参数,然后在此参数的基础上进行不同配比的镁橄榄石添加后的造球试验,对比生球的性能以此确定镁橄榄石添加后的铁精矿造球性能的变化。

造球参数试验表明,常规造球适宜参数为:原料水分 7.5% ~ 8.0%,造球时间 15 min,粘结剂膨润土 1.5% ~ 2.0% 或 wkd 0.5%。下述造球试验,未说明的条件均在此范围之内。

2.1.1 单纯镁橄榄石用量对生球质量的影响

为考察用镁橄榄石粉代替粘结剂的可能性,我们进行了单独添加镁橄榄石粉的配比试验。试验结果见图 1。

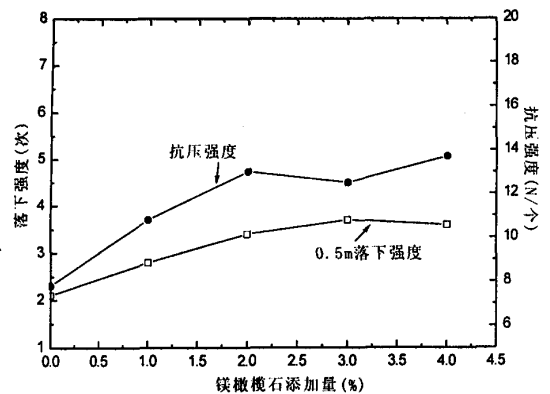


图1 单纯镁橄榄石用量对生球质量的影响

从上述试验结果来看,随着镁橄榄石的用量增

加,生球的落下强度和抗压强度都有一定的提高,但增加幅度很小,而且落下强度也达不到生产要求。另外,随着镁橄榄石的用量增加,生球的爆裂温度变化不大,都在 460 ~ 480℃ 左右。总体来说,镁橄榄石粉的添加对生球质量的提高可以起到一定程度的促进作用,但镁橄榄石粉不能完全代替粘结剂,要提高生球质量仍然需要与粘结剂配合使用。

2.1.2 镁橄榄石与粘结剂配合使用对生球质量的影响

为使生球达到球团生产质量要求,在添加膨润土和 wkd 的情况下再来考察镁橄榄石粉用量对造球性能的影响。

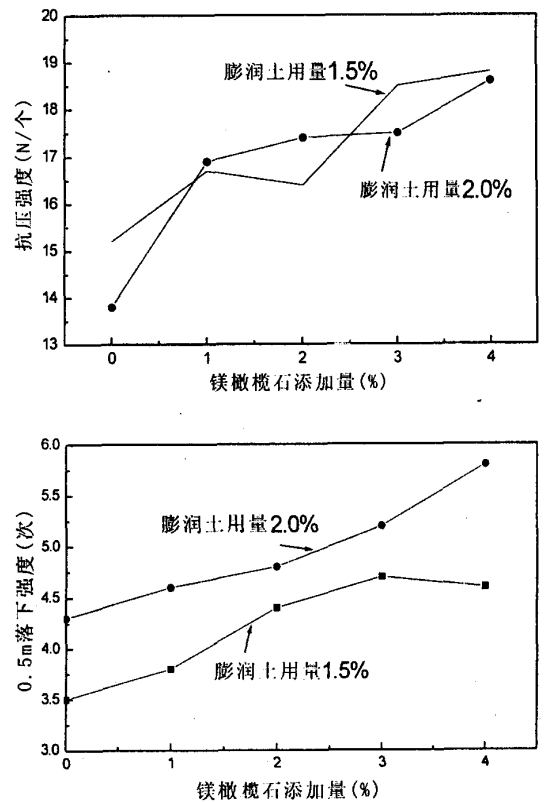


图2 添加膨润土时镁橄榄石粉用量对生球强度的影响

试验用膨润土用量 1.5%、2.0% 与镁橄榄石粉配合试验,试验结果见图 2。由图 2 可以看出,在添加膨润土的情况下,随着镁橄榄石粉用量的增加,生球的抗压强度和落下强度都有明显的增加。说明镁橄榄石粉的添加对生球强度的促进作用还是很明显的。

由于膨润土与镁橄榄石粉的加入都会降低球团的品位,而加入少量的 wkd 粘结剂可以达到同时提高球团质量和降低品位贫化的目的。以 wkd 0.3% 和 0.5% 配加不同镁橄榄石粉进行造球试验,试验结果见图 3。

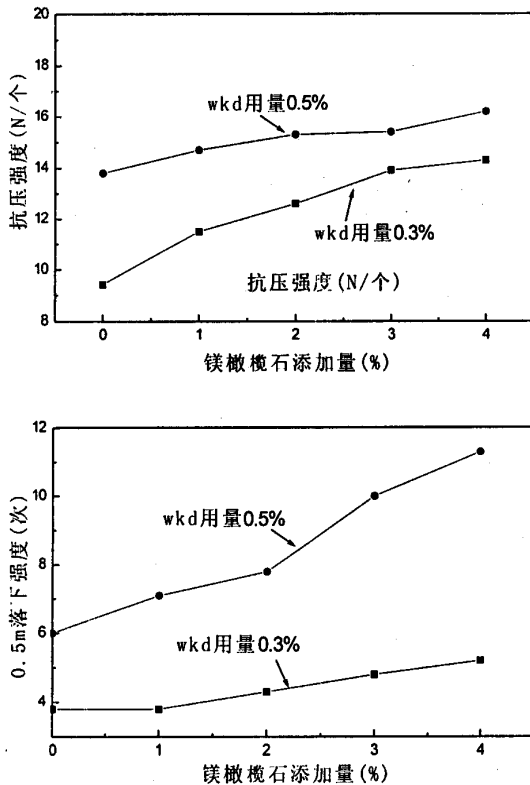


图3 添加 wkd 时镁橄榄石粉用量对生球强度的影响

由图 3 结果可以看出,在添加 wkd 的情况下,随着镁橄榄石粉用量的增加,生球的抗压强度和落下强度都有明显的增加。说明镁橄榄石粉的添加对生球强度的促进作用还是很明显的。综合考虑,对大冶铁精矿球团 wkd 与镁橄榄石粉适宜的添加量为: wkd 用量 0.3% ~ 0.5%、镁橄榄石粉 2.0% ~ 3.0% 合适。

2.2 镁橄榄石对焙烧工艺制度的影响

氧化焙烧试验也是先通过基本参数试验确定大冶铁精矿常规球团生产的焙烧基本工艺参数,然后在此参数的基础上进行不同条件的镁橄榄石添加后的焙烧试验,以此确定镁橄榄石添加后的铁精矿球

团焙烧性能的变化。适宜的基本焙烧制度为:预热温度 950℃,预热时间 15 min,焙烧温度 1 250℃,焙烧时间 30 min。用上述最佳焙烧工艺参数对不同镁橄榄石添加量的球团进行焙烧试验,镁橄榄石添加量对球团矿的抗压强度影响见图 4。

由图 4 可以看出,加镁橄榄石球团矿抗压强度有一定程度的降低,且随球团矿中镁橄榄石含量的提高,抗压强度下降的幅度逐渐增加。试验中当镁橄榄石添加量达到 4.0% 以后,在上述焙烧条件下球团的抗压强度下降明显,表明镁橄榄石的加入可能提高了球团原料的矿物结晶温度,或是延长了固相反应的时间。为提高球团强度,可能要考虑稍微改变一下焙烧参数。

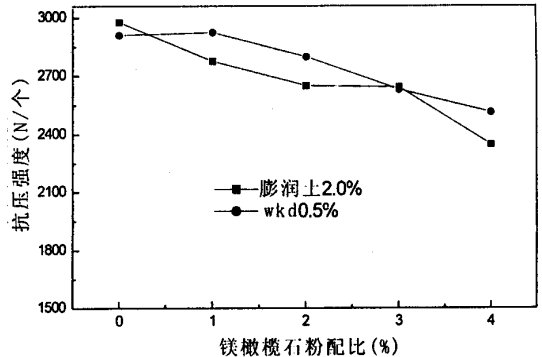


图4 镁橄榄石添加量对球团强度的影响

为此,我们把焙烧温度提高到 1 280℃,在其他条件不变的情况下试验发现,成品球团的抗压强度就可达到 3 000 N 左右,完全可满足生产要求。也即表明添加镁橄榄石后,球团的最佳焙烧温度要提高大约 30℃。另外,从试验情况来看,要想达到原焙烧效果,也可在焙烧温度不变的情况下,适当延长焙烧时间。即在最佳时间的基础上,高温保持时间延长 5 ~ 10 min。一般来说,如果延长高温时间,竖炉的利用系数就会下降,如果提高焙烧温度,球团的成本会有所提高,但考虑到温度的提高幅度并不大,因此可以说,镁橄榄石的添加基本上不会对现有的焙烧工艺制度造成影响。

从综合焙烧试验数据来分析,在整个球团工艺过程中,合理的配料、适当的焙烧温度是保证球团各项指标合格的关键,其中抗压强度、FeO 含量主要与焙烧温度、氧化气氛有关,与镁橄榄石配比无明显关系。

3 镁橄榄石对球团冶金性能的影响

随着高炉炼铁技术的发展,对球团矿不仅要求冷态时应有良好的化学性能和物理性能,而且应具备能适应高炉冶炼的各种热态性能:有良好的低温、中温和高温冶金性能。实际上球团过程中,添加物的主要任务有两个:一是扩大球团焙烧温度区间,改善普通球团的冶金性能,特别是软熔性能;二是用新型添加剂代替膨润土,可以提高球团矿质量,特别是含铁品位和抗压强度等。

表4 成品球团矿冶金性能

粘结剂 及用量	球团指标	镁橄榄石添加量(%)				
		0	1.0	2.0	3.0	4.0
膨润土 1.5%	TFe(%)	64.07	63.54	63.15	62.67	61.76
	FeO(%)	0.65	0.72	0.89	1.05	0.96
	还原度 RI(%)	69.41	76.58	79.14	75.22	78.15
	还原粉化指数(%)	15.59	11.80	8.60	7.30	5.50
	还原膨胀率 RSI(%)	15.61	14.30	10.45	7.17	6.86
	软化开始 Ta(℃)	1016	1098	1153	1151	1160
	软化终了 Ts(℃)	1205	1283	1286	1303	1324
	软化区间 Ts-a(℃)	189	185	133	152	164
	滴落温度 Tm(℃)	1406	1432	1463	1471	1477
	软熔区间 Tm-s(℃)	201	149	177	168	153
wkd 0.5%	TFe(%)	64.86	64.35	63.86	63.39	62.77
	FeO(%)	0.43	0.80	0.86	0.85	1.12
	还原度(%)	71.36	72.17	74.41	77.48	77.36
	还原粉化指数(%)	11.50	11.20	10.62	9.18	7.52
	还原膨胀率(%)	10.84	9.67	8.29	6.81	4.84
	软化开始 Ta(℃)	1003	1095	1151	1153	1163
	软化终了 Ts(℃)	1198	1267	1285	1310	1318
	软化区间 Ts-a(℃)	195	172	134	157	155
	滴落温度 Tm(℃)	1357	1416	1455	1478	1475
	软熔区间 Tm-s(℃)	159	149	170	168	157

注:还原粉化指数(RDI_{-3.15})指<3.15mm含量百分数。

理论上讲,球团矿中加入少量 MgO 可以形成高熔点相,镁橄榄石(2MgO·SiO₂)和偏硅酸镁(MgO·SiO₂),熔化温度分别是 1 890℃和 1 557℃,对提高球团冶金性能会有明显效果的^[7]。本研究对添加镁橄榄石前后的球团矿的冶金性能做了详细的研究,其试验结果见表 4。表 4 结果表明,由于镁橄榄石的添加,成品球团矿冶金性能得到非常明显的改善:随着镁橄榄石用量的增加,球团还原度有所提高,最大提高幅度约为 14%;球团低温还原粉化率

和膨胀性能显著改善,RDI_{-3.15}最低降到5.50%,最大降幅为 64.7%;RSI 最低降到 6.86%,最大降幅为 56.0%。指标远远优于现在的常规酸性球团矿。另外,随着镁橄榄石用量的增加,软熔性能也得到显著改善。软化开始和终了温度均有不同程度的提高。软化温度从 1106℃和 1 003℃分别提高到 1 160℃和 1 163℃,最高提高 160℃。软化终了温度由 1 205℃和 1 198℃分别提高到 1 324℃和 1 318℃,提高了 120℃。同时软化区间也大大缩小。滴下温度也明显提高,滴下区间均在 200℃以内。

4 投笼试验

工业投笼试验在实验室试验的基础上,选取试验条件为 wkd 0.5%+镁橄榄石 0、1.0%、2.0%、3.0%等条件与现场的球进行比较。造球采用 Φ800 mm 圆盘造球机,倾角 48°,转速 28 r/min,时间 15 min,水分 7.5%~8.5%。每个条件分竖炉的南北两面,分班投放再平均,然后综合分析。焙烧工艺制度为焙烧燃烧室温度约 1 150℃、冷却风量。

生球及部分现场试验记录见表 5,成品球团矿物化性能见表 6,冶金性能见表 7。

从生球的情况来看,由于同样是小型试验,因此,结论与前述试验结论完全一致。从成品球的抗压强度来看,试验样品球要明显优于现场球。同等条件下添加 wkd 0.5%球团比现场添加膨润土 2.0%的球团抗压强度要高 45.65%。另外,随着镁橄榄石的添加,抗压强度略微下降,但仍然比现场球强度高很多。从表 7 可以清晰看出,试验球的 RI、RDI_{-3.15}和 RSI 等指标要明显优于现场球,从软熔性来看,也与实验室结论相同。

表5 投笼试验结果

镁橄榄石 用量 (%)	生球 水分 (%)	生球强度			对应工艺参数度	
		抗压 强度 (N/个)	0.5m落 下强度 (次)	爆裂温度 (℃)	干燥床 平均温 度(℃)	燃烧室 平均温 度(℃)
现场球	8.6	12.5	2.5	480~500	518~607	1152
0	7.8	15.2	6.7	600~620	518~607	1152
1.0	7.3	16.7	7.8	620~640	518~607	1152
2.0	7.2	17.3	8.8	620~640	518~607	1152
3.0	7.5	17.4	9.5	600~620	518~607	1152

表6 投笼试验成品球团矿物化性能

镁橄榄石 用量(%)	成品球化学成分(%)			成品球抗压强度(N/个)		
	TFe	FeO	MgO	南面	北面	总平均
现场球	62.85	5.16	1.85			1644
0	64.13	2.46	1.92	2276	2513	2394.5
1.0	63.46	3.79	2.18	2108	2317	2212.5
2.0	63.25	5.44	2.52	2009	2485	2247
3.0	62.61	5.19	3.14	1984	2325	2154.5

表7 投笼试验成品球团矿冶金性能

橄榄石 量(%)	RI (%)	RDI (%)	RSI (%)	Ta (℃)	Ts (℃)	Ts-a (℃)	Tm (℃)	Tm-s (℃)
现场球	65.14	25.31	16.82	1026	1211	185	1357	146
0	70.33	15.32	12.55	1073	1286	213	1425	139
1.0	72.46	14.88	13.14	1074	1301	227	1412	111
2.0	70.28	14.63	12.26	1108	1302	194	1429	127
3.0	68.43	15.18	10.82	1078	1281	203	1408	127

可能是由于试验当天的炉内实际焙烧温度不够的缘故,总的来说,工业投笼试验所得指标,比小型实验室试验要低,从现场球的抗压强度也可以看出这一点。但从试验球与现场球的质量对比,我们可以看出,现场生产镁橄榄石球团是完全可行的。生产镁橄榄石球团,球团的质量可以得到全面的改善。

5 结论

本文通过系统的试验研究,对铁精矿球团过程中添加镁橄榄石进行了一定程度的探讨,从中也得出了些参考性的结论,大致如下:

(1)实验室工艺试验表明:镁橄榄石粉的添加对生球质量的提高可以起到一定程度的促进作用,但镁橄榄石粉不能完全代替粘结剂,要提高生球质量仍然需要与粘结剂配合使用;镁橄榄石粉的添加对造球工艺参数不会造成影响。在焙烧工艺制度不变的情况下,镁橄榄石的添加将造成成品球团抗压

强度略微下降,但只要适当提高焙烧温度即可保证球团各项指标;由数据综合分析可知,抗压强度、FeO含量主要与焙烧温度、氧化气氛有关,与镁橄榄石配比无明显关系。

(2)冶金性能研究表明:随着镁橄榄石用量的增加,球团还原度提高,低温还原粉化率和膨胀性能显著改善,指标远远优于现在的常规酸性球团矿;随着镁橄榄石用量的增加,软熔性能也得到显著改善。软化开始和终了温度均有不同程度的提高,滴下温度也明显提高,滴下区间均在200℃以内。

(3)工业投笼试验所得指标,比小型实验室要低。但从试验球与现场球的质量对比来看,现场生产镁橄榄石球团是完全可行的。生产镁橄榄石球团,球团的质量可以得到全面的改善。

参考文献:

- [1] J. W. Currier(美国). 橄榄石在高炉生产中的作用[J]. 烧结球团, 1989, (5): 50-56.
- [2] Sterneland, Jerker. Olivine iron ore pellets in blast furnace [J]. Nordic Steel and Mining Review, 1998, (3): 40.
- [3] S. P. E. Forsmo, A. Haeggglund. Influence of the olivine additive fineness on the oxidation of magnetite pellets[J]. Int. J. Miner. Process. 2003, (70): 109-122.
- [4] Hooey, P. L., Zarins, K., Dahlstedt, A. et al. Behaviour of kaolinite coated olivine pellets in blast furnace[J]. Iron-making and Steelmaking, 2004, (8): 333-341.
- [5] 何环宇. 低硅铁冶炼与炉渣 MgO 含量对生铁含硅量的影响研究[D]. 硕士学位论文, 武汉: 武汉科技大学, 2002, 1.
- [6] 许满兴. 论新世纪球团矿的质量进步[J]. 球团技术, 1990, (1): 1-3.
- [7] Veikko NiiNiskorpi(瑞典). LKAB 厂橄榄石和白云石熔剂球团矿矿相及显微结构[J]. 现代冶金, 2003, (4): 1-13.