

铁酸钙特征对高碱度烧结矿冶金性能的影响

郝瑞聪, 刘磊*, 韩秀丽, 王毅飞, 张策, 王立皓

(华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063210)

摘 要: 烧结矿中主要粘结相矿物铁酸钙的含量、形态、结晶粒度等特征对烧结矿质量起着关键性作用。采用偏光显微镜对不同质量的现场高碱度烧结矿的矿相结构及铁酸钙特征进行了系统定量研究。结果表明: 两种烧结矿金属相均以赤铁矿和磁铁矿为主, 黏结相均为铁酸钙、硅酸二钙和玻璃质。不同之处是 1[#]烧结矿以针状铁酸钙交织赤铁矿、磁铁矿形成的交织熔蚀结构为主; 2[#]烧结矿以他形粒状磁铁矿与粘结相矿物相互结合形成的粒状结构为主。1[#]烧结矿中铁酸钙体积分数约为 50%, 形态多为针状, 粒度范围主要为 0.05 ~ 0.10 mm; 对应的烧结矿还原性(75%)、低温还原粉化率(76.5%)和转鼓强度(81.6%)均良好。2[#]烧结矿中铁酸钙体积分数约为 45%, 形态多为板状、柱状, 粒度范围主要为 0.05 ~ 0.10 mm; 对应的烧结矿还原性(59.35%)较弱、低温还原粉化率(25.21%)较低和转鼓强度(63.37%)较小。

关键词: 高碱度烧结矿; 铁酸钙; 形态; 还原性; 低温还原粉化率; 转鼓强度

中图分类号: TF046.4 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)04-0111-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.04.019

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Influence of calcium ferrite characteristics on metallurgical properties of high basicity sinter

Hao Ruicong, Liu Lei*, Han Xiuli, Wang Yifei, Zhang Ce, Wang Lihao

(College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: The content, morphology and grain size of calcium ferrite, and the main binding mineral as well in sinter, play a key role in the quality of sinter. The mineral phase structure and calcium ferrite characteristics of high basicity sinter with different quality situation were studied systematically and quantitatively by using polarized light microscope. The results show that hematite and magnetite are the main metal phases of No.1 and No.2 sinter. The bonding phases are calcium ferrite, dicalcium silicate and vitreous. The difference is that the No.1 sinter is mainly composed of interlacing corrosion structure formed by acicular calcium ferrite and magnetite. The No.2 sinter is dominated by granular structure formed by the mutual combination of allochthonous magnetite and binding mineral. The volume percentage of calcium ferrite in No.1 sinter is about 50%, and its shape is mostly needle shaped. The size range of diameter is 0.05~0.10mm. The corresponding sinter reducibility (75%), low temperature reduction degradation rate (76.5%) and drum strength (81.6%) show high values. The volume fraction of calcium ferrite in the No.2 sinter is about 45%, and its shape is mostly plate and column. The size range of its diameter is 0.05~0.10mm. The corresponding sinter reducibility (59.35%) is weak, the low temperature reduction degradation rate (25.21%) is low, and the drum strength (63.37%) is small.

收稿日期: 2020-11-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774140, 51574105); 大学生创新创业训练计划项目(X2019209)。

作者简介: 郝瑞聪(1999-), 男, 本科生, 主要从事工艺矿物学研究, E-mail: hrc1019@163.com; *通讯作者: 刘磊(1988-), 男, 讲师, 主要从事工艺矿物学研究, E-mail: heutliulei@163.com。

Key words: high basicity sinter, calcium ferrite, morphology, reducing, low temperature reduction pulverization rate, drum strength

0 引言

烧结矿是我国高炉冶炼的主要原料之一,其质量的优劣决定了高炉生产的效率^[1],而烧结矿质量的好坏又与其内部最终形成的矿物组成、含量、形态、粒度等显微结构特征有着密切联系^[2-5]。高碱度烧结矿相比普通烧结矿具有还原性好、机械强度高、抗粉化能力强、低温还原粉化率低等优势,但烧结原料中大量的低品位、高铝、含钛型铁矿石的引入,导致烧结矿的质量千差万别,烧结矿的质量仍然存在低温还原粉化严重,还原性差、机械强度差等问题^[6-12]。为此,许多研究学者从原料的化学成分、粒度组成、烧结性能、烧结机理及配矿方法等方面进行了大量的研究^[13-15],但是对影响烧结矿质量的主要因素—黏结相矿物铁酸钙特征缺乏系统定量研究。由此,笔者从工艺矿物学角度出发,对现场不同质量的高碱度烧结矿矿相结构进行对比分析,找出铁酸钙形态、含量、结晶粒度等显微特征差异对烧结矿冶金性能的定量关系,旨在为改善烧结矿的质

量提供理论依据。

1 试验材料及方法

试验所用烧结矿样品由我国不同钢铁公司提供,通过统计大量不同类型现场高碱度烧结矿及其冶金质量情况,并从中选取两种碱度及主要化学成分相似,但对应的各种冶金性能有明显差异的烧结矿,其主要化学成分列于表 1。为了解烧结矿试样中矿物组成、百分含量及显微结构特征,在岩矿鉴定实验室对两种烧结矿试样分别采用环氧树脂进行铸型、研磨、抛光制成光薄片,并利用德国蔡司研究型偏/反两用偏光显微镜 (ZESS AxioskopA1) 对烧结矿样片进行观察研究,重点观察铁酸钙形态、含量及结晶粒度等显微结构特征。在冶金工程实验室分别采用 MTLQ-HY-6 铁矿石粉化、还原性能综合测定装置和烧结矿转鼓试验机进行冶金性能测试;还原性参照国家标准 GB/T 13241—1991 测定,低温还原粉化性能依据国家标准 GB/T 13242—1991 测定。

表 1 现场烧结矿主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of used sinter

编号	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	%
1 [#]	55.1	8.7	5.42	11.28	2.83	2.48	0.12	
2 [#]	56.7	8.5	4.87	10.1	1.91		0.46	

2 试验结果及分析

2.1 烧结矿矿物组成

对两种烧结矿取代表性试样制作光薄片,采用目估法在偏光显微镜下对烧结矿矿物组成及含量进

行定量分析。具体过程是通过显微镜下对试样不同视域的观察,借助镜下矿物含量目估标准图,确定出每个视域下待测矿物的含量,并计算其平均值,目估定量结果见表 2。

表 2 烧结矿的矿物组成及含量
Table 2 Mineral compositions and contents of sinter

编号	赤铁矿	磁铁矿	铁酸钙	硅酸二钙	玻璃质	残余 CaO	硫化物	%
1 [#]	30 ~ 40	15 ~ 20	45 ~ 50	5 ~ 10	少量		微量	
2 [#]	8 ~ 10	35 ~ 40	45 ~ 50	5 ~ 7	少量	±1	微量	

两种烧结矿金属相均为磁铁矿和赤铁矿,黏结相均以铁酸钙、硅酸二钙和玻璃质三种矿物所组成。

不同之处在于,2[#]烧结矿中出现约 1% 的残余 CaO,且赤铁矿的含量明显低于 1[#]烧结矿,磁铁矿的含量

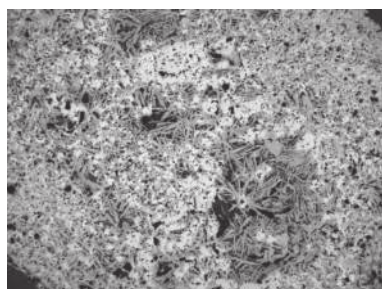
则相反;黏结相中铁酸钙和硅酸二钙的含量与1[#]烧结矿近乎相同。

2.2 烧结矿显微结构

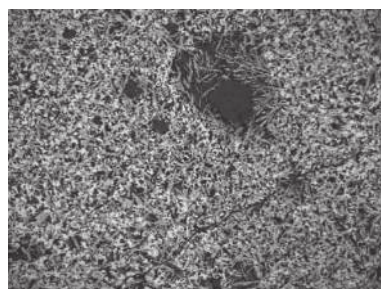
从微观角度出发,利用偏光显微镜对各矿物的结晶形态和胶结形式等方面进行了系统研究,图1

为两种不同烧结矿试样的显微结构照片。

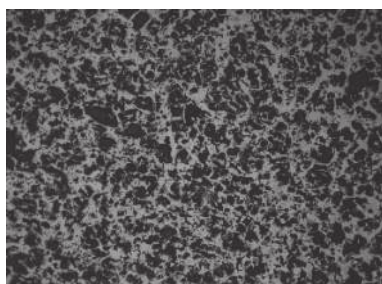
1[#]烧结矿铁酸钙多与硅酸二钙、玻璃质共同胶结赤铁矿、磁铁矿形成交织-熔蚀结构(见图1a)。赤铁矿含量较多,分布不均匀,多呈他形粒状集合体局部集中成片出现(见图1b)。



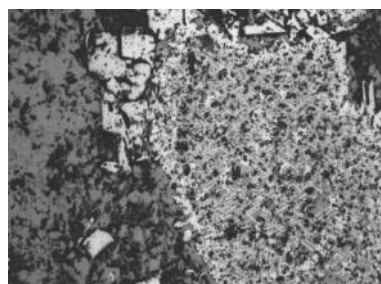
(a) 1[#]烧结矿交织熔蚀结构反射光(-)×100



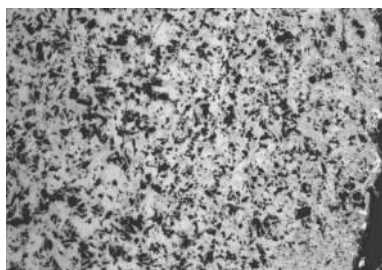
(b) 1[#]烧结矿大量粒状赤铁矿反射光(-)×100



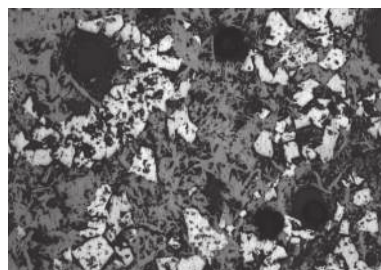
(c) 2[#]烧结矿的粒状结构反射光(-)×200



(d) 2[#]烧结矿针形赤铁矿反射光(-)×200



(e) 2[#]烧结矿局部熔蚀结构反射光(-)×200



(f) 2[#]烧结矿骸晶状赤铁矿反射光(-)×200

图1 烧结矿的显微结构
Fig. 1 Microstructure of sinter

2[#]烧结矿赤铁矿多呈他形粒状分散分布于块、孔边缘,局部呈粒状集合体集中分布(见图1c),还出现了雏形赤铁矿(见图1d)。针状铁酸钙交织磁铁矿、赤铁矿形成的熔蚀结构(见图1e)较少;局部也存在粒度细小的铁酸钙、硅酸二钙和少量硅酸盐玻璃质充填于赤铁矿大颗粒之间形成的骸晶结构(见图1f)。

2.3 烧结矿中铁酸钙特征

从微观角度出发,对1[#]烧结矿和2[#]烧结矿中铁酸钙的结晶形态、含量、结晶粒度等方面进行了定量研究,图2为两种烧结矿铁酸钙显微特征

照片。

由统计结果(图3、4)可以看出,1[#]烧结矿和2[#]烧结矿中不同形态铁酸钙的含量相差较大,不同粒度铁酸钙含量也有差异。1[#]烧结矿铁酸钙形态针状较多,分为长径针状铁酸钙和短径针状铁酸钙(见图2a、b),约占铁酸钙总量的35%,铁酸钙结晶粒度较多在0.05~0.1 mm范围内;板状、柱状占比小,约占铁酸钙总量的15%;与其相反的2[#]烧结矿铁酸钙形态多是板状、柱状(见图2c、d),约占铁酸钙总量的35%,结晶粒度在0.05~0.1 mm范围内,针状铁酸钙较少,约占铁酸钙总量的10%。

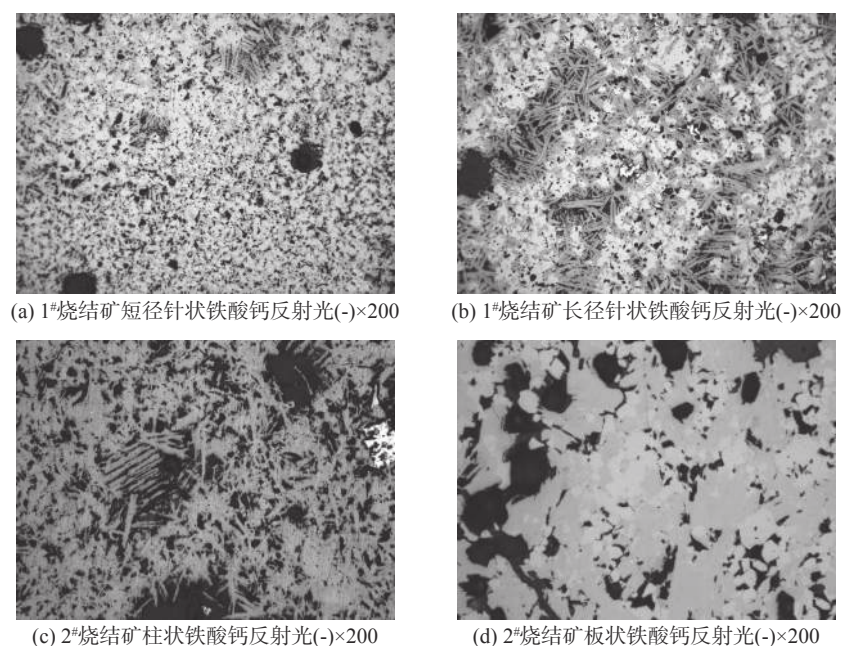


图2 不同形态特征的铁酸钙

Fig. 2 Calcium ferrite showing different morphology

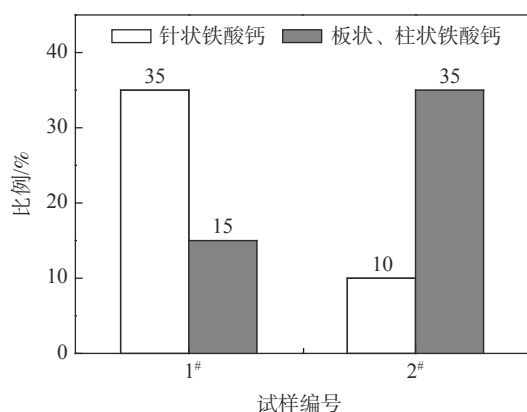


图3 不同形态铁酸钙的含量

Fig. 3 The content of calcium ferrite with different morphologies

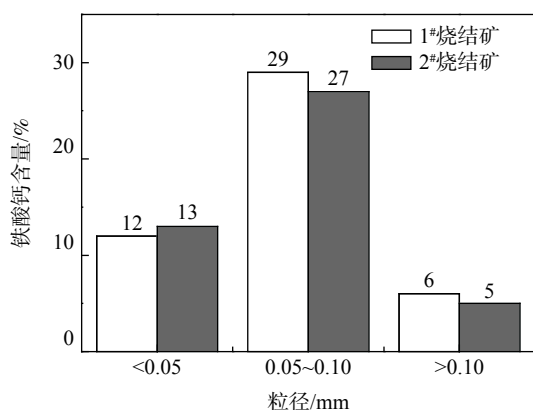


图4 不同粒度铁酸钙的含量

Fig. 4 The content of calcium ferrite with different grain sizes

2.4 铁酸钙对烧结矿冶金性能的影响

烧结矿冶金性能的好坏是铁酸钙形态、含量及结晶粒度等显微结构差异的外在表征,由表3可以看出,1#烧结矿还原性和转鼓强度比2#烧结矿要好;2#烧结矿低温还原粉化指数 $RDI_{+3,15}$ 明显低于1#烧结矿。

表3 烧结矿的冶金性能
Table 3 Metallurgical properties of sinter %

编号	还原性	转鼓指数	低温还原粉化率
1#烧结矿	75.00	81.60	76.50
2#烧结矿	59.35	63.37	25.21

还原性主要受矿物的粒度和矿物组成这两个因素的影响。1#和2#烧结矿矿物粒度相似,对还原性影响不大。而由于烧结矿中常见矿物在CO气体中还原性比较:赤铁矿>铁酸钙>磁铁矿>玻璃质,且1#烧结矿中赤铁矿含量明显高于2#烧结矿;另一方面1#烧结矿铁酸钙形态多为针状,2#烧结矿铁酸钙形态多为板状,针状比板状具有更大的比表面积和更好的还原动力学条件(主要为孔隙率),故1#烧结矿的还原性高于2#烧结矿。

转鼓强度主要取决于矿物本身的强度及其不同矿物种成的显微结构的影响。1#烧结矿整体均匀,主要为强度较好的交织熔蚀结构,而2#烧结矿主要以粒状结构为主,粒状磁铁矿周围存在大量裂纹,裂

纹的发展导致烧结矿强度降低,并且2[#]烧结矿铁酸钙大都呈板状或柱状,而1[#]烧结矿铁酸钙大都呈针状,针状铁酸钙晶体较小,在低温烧结条件下,固相反应产生的低熔点化合物较多,且产生的液相量增多,弥补了烧结矿的机械强度。

1[#]烧结矿低温还原粉化指数 $RDI_{43.15}$ 明显比2[#]烧结矿高。在低温烧结条件下,针状铁酸钙在650℃以下不易还原,所以1[#]烧结矿中大量针状铁酸钙存在不会导致低温还原粉化产生;另一方面1[#]烧结矿含有一定量的 Al_2O_3 , 导致液相粘度增加,且使未还原及残余的 Fe_2O_3 量增加。2[#]烧结矿中铁酸钙却多表现为易被还原的柱状和板状,并且局部存在的骸晶状赤铁矿还原后晶形转变和体积膨胀也导致烧结矿产生大量的裂纹。

综上所述,相比1[#]烧结矿,2[#]烧结矿冶金质量差的直接原因是其矿相结构中铁酸钙形态多为结晶粒度相对较大的板状和柱状,以及局部存在的骸晶状赤铁矿。现场烧结实践表明,2[#]烧结矿对应的低温烧结工艺,必须同时最大限度提高烧结料层的透气性,加强混合料的均匀性,控制原料成分中适宜的镁铝比,最终才可能形成以针状铁酸钙为主的交织熔蚀结构且冶金性能良好的高碱度烧结矿。

3 结论

1)两种现场高碱度烧结矿中金属相均以赤铁矿、磁铁矿为主,黏结相为铁酸钙、硅酸二钙、玻璃质;不同之处在于主要显微结构及铁酸钙特征的差异,1[#]烧结矿以针状铁酸钙交织赤铁矿、磁铁矿形成的交织熔蚀结构为主,2[#]烧结矿以板状、柱状铁酸钙和他形粒状磁铁矿与粘结相矿物相互结合形成的粒状结构为主。

2)烧结矿的还原性、转鼓强度和低温还原粉化与铁酸钙、赤铁矿等矿物的特征和有关,与1[#]高质量烧结矿相比,2[#]烧结矿铁酸钙以板状、柱状为主,赤铁矿含量少且局部出现大量骸晶,这些可能是导致其还原性弱、转鼓强度小和低温还原粉化严重的主要因素。

3)从矿相结构的角度来看,改善高碱度烧结矿质量的关键是增加针状铁酸钙的生成量、抑制骸晶状赤铁矿的出现,以保证形成交织熔蚀结构。因此建议采用低温烧结工艺时,必须同时最大限度提高烧结料层的透气性,加强混合料的均匀性,控制原料成分中适宜的镁铝比。

参考文献

- [1] Guo Xingmin. Study on formation of calcium ferrite and its mineralogy in sintering process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
(郭兴敏. 烧结过程铁酸钙生成及其矿物学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.)
- [2] Han Xiuli, Si Tianhang, Li Mingduo, *et al.* Influences of MgO and Al_2O_3 on the mineralogical properties of calcium ferrite in iron ore sinter[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(5): 280–290.
(韩秀丽, 司天航, 李鸣铎, 等. 镁铝对烧结矿中铁酸钙的矿物学特性影响[J]. *地学前缘*, 2020, 27(5): 280–290.)
- [3] Wu Qi. Research on related regulation between sinter bond-phase microstructure and sinter quality[D]. Guiyang: Guizhou University, 2008.
(吴奇. 烧结矿粘结相的微观组织结构与烧结矿质量的相关规律研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008.)
- [4] Guo Xingmin, Zhu Li, Li Qiang, *et al.* Mineralogical composition and microstructure of high basicity sinters[J]. *Iron & Steel*, 2007, 42(1): 17–19.
(郭兴敏, 朱利, 李强, 等. 高碱度烧结矿的矿物组成与矿相结构特征[J]. *钢铁*, 2007, 42(1): 17–19.)
- [5] Liu Lina, Han Xiuli, Liu Lei. Study on texture of sinter with different basicity[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2017, 38(2): 112–115.
(刘丽娜, 韩秀丽, 刘磊. 不同类型烧结矿随碱度变化的矿相结构研究[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(2): 112–115.)
- [6] Jiang Minning. Tangshan iron and steel company limited high basicity sinter production practice[J]. *China Steel Focus*, 2020, (3): 2, 120.
(蒋民宁. 唐钢炼铁厂高碱度烧结矿生产实践[J]. *冶金管理*, 2020, (3): 2, 120.)
- [7] Hong Ji. Reduction degradation mechanism of calcium ferrite in sinter[N]. *World Metal*, 2018-07-03(B02).
(宏济. 烧结矿中铁酸钙的还原粉化机理[N]. *世界金属导报*, 2018-07-03(B02).)

- [8] Guo Lanfen, Wang Jinlong, Liu Xiaoming, *et al.* Research on factors affecting the sinter low-temperature reduction powder index[J]. *Henan Metallurgy*, 2019, 27(5): 15-19, 42.
(郭兰芬, 王金龙, 刘晓明, 等. 烧结矿低温还原粉化指标影响因素的研究[J]. *河南冶金*, 2019, 27(5): 15-19, 42.)
- [9] Bai Yongqiang, Cheng Shusen, Zhao Hongbo, *et al.* Study of V-Ti sinter reduction degradation by mineralogical analysis[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2011, 36(2): 1-6.
(白永强, 程树森, 赵宏博, 等. 钒钛烧结矿还原粉化过程的矿相分析[J]. *烧结球团*, 2011, 36(2): 1-6.)
- [10] Han Tao. Microstructure research and practice based of improving reducibility of sinter in Xuan steel[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2018, 43(6): 49-53, 58.
(韩涛. 提升宣钢烧结矿还原性的微结构研究与实践[J]. *烧结球团*, 2018, 43(6): 49-53, 58.)
- [11] Bai Dongdong, Han Xiuli, Li Changcun, *et al.* Influence of mineral structure of vanadium-titanium sinter on its metallurgical properties[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(5): 111-115.
(白冬冬, 韩秀丽, 李昌存, 等. 钒钛烧结矿矿相结构对其冶金性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(5): 111-115.)
- [12] Fan Xiaohui, Li Wenqi, Gan Ming, *et al.* Influence and mechanism of MgO on strength of high basicity sinter[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2012, 43(9): 3325-3330.
(范晓慧, 李文琦, 甘敏, 等. MgO对高碱度烧结矿强度的影响及机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(9): 3325-3330.)
- [13] Zhang Rende. Sinter behavior of blends with high proportion of Australian ores in Chongqing iron and steel company[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
(张忍德. 重钢高澳矿配比下混合料烧结行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.)
- [14] Yang Guangliang. Study the influence raw composition and sinter craft parameter on sinter phase structure and strength[D]. Guiyang: Guizhou University, 2006.
(杨光亮. 原料组成和烧结工艺参数对烧结矿相结构及强度的影响研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.)
- [15] Wang Tianxiong, Ding Chengyi, Lü Xuewei. Influence of theoretical liquid phase of sinter materials on the quality indexes of sinter[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2016, 28(9): 28-33.
(王天雄, 丁成义, 吕学伟. 烧结原料理论液相量对烧结矿质量的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2016, 28(9): 28-33.)

编辑 杨冬梅

攀钢牵头填补国内钒铝合金检测标准空白

(8月16日消息)日前,工信部发布并实施了攀钢牵头,联合冶金工业信息标准研究院(简称冶标院)共同研制的包括《YB/T4908.1—2021 钒铝合金钒含量的测定 过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法》等6项钒铝合金检测行业标准,填补了国内该领域标准空白。

据了解,按照国家发改委牵头制定的《“十二五”钒钛资源综合利用及产业基地规划》,攀钢等企业加大了新型钒产品开发力度,拓展钒资源在非钢铁领域的应用,其重点方向就是研制宇航级高端钒铝合金。此次发布的标准中,检测对象包括中间合金、宇航级等各种等级产品,全面覆盖AIV40、AIV45、AIV50等不同牌号,涉及检测元素10余种。

本着检测方法先行和技术性能指标适度超前于产品现状的原则,攀钢与冶标院系统建立了钒铝合金化学成分检测黑色冶金行业标准,解决了国内缺失钒铝合金成分分析方法并进行标准化规范等问题,填补了国内标准空白,对严格规范钒铝合金产品国内外贸易、指导企业生产以及产品质量监督检验创造了技术条件和技术支撑。这6项钒铝合金行业标准从立项到发布实施历经6年,是攀钢质量控制多年技术的沉淀与经验总结,对于推动我国产品标准化管理,提升行业竞争力具有重要意义。

摘自 <http://www.panzhihua.gov.cn/zwgk/gzdt/bdyw/1952073.shtml>