

基于微观技术的镁质熔剂性球团矿相研究

邢宏伟¹, 刘振超¹, 程菲雨², 田铁磊¹, 张玉柱¹, 任承然¹

(1. 华北理工大学 冶金与能源学院 教育部现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063210; 2. 华北理工大学 建筑工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 将含钙、镁熔剂应用于镁质熔剂性球团的生产中可改善其冶金性能, 优化炉料结构, 这也成为提高产能、扩大产量的重要手段。为了进一步研究镁质熔剂性球团矿相调控机制, 从微观结构出发, 分析碱度、镁含量对矿相衍变规律的影响, 阐述 Ca、Mg 的分布规律及迁移过程, 并结合 XRD、SEM、能谱等微观技术揭示镁质熔剂性球团的固结机理。结果表明: 当碱度控制在 1.0 且镁含量控制在 1.0% 的球团矿, 球团矿强度相对较好, 且满足生产要求。

关键词: 镁质熔剂性球团矿; XRD; 固结机理; 矿相组成

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.02.031

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 02-0148-04

由于我国生产的普通酸性球团矿尚存在还原膨胀率高、软熔温度低等不足, 面临的许多技术问题以及因此带来的能源消耗、烟气污染等问题都亟待解决。球团是指将精矿粉与熔剂混合物在造球机中滚成直径为 8~15 mm 的生球, 然后干燥、焙烧、固结为块状原料的一种方法, 可产出具有良好冶金性能的人造含铁块状原料。熔剂性球团矿则是指在配料过程中添加熔剂, 性能更优, 也是球团工艺未来发展的重要方向。例如添加 MgO 质熔剂生产 MgO 熔剂型球团矿, 可改善其高温冶金性能, 减少破裂^[1]。向炉渣提供 MgO, 缓解烧结矿的负荷, 优化高炉的各项指标, 高效低耗增产。在球团矿的研究中, 很多专家学者做了大量工作。范晓慧研究了在铁精矿中添加熔剂, 改变球团 MgO 含量和碱度的试验研究, 得到一种低碱度镁质球团矿。使其具有较强的机械强度、还原性能好、还原膨胀低、软熔温度高的特点^[2]。张树江通过配加镁质添加剂 (MgO 含量) 改善酸性球团矿冶金性能差的问题, 提高球团矿的冶金性能^[3]。刘庆华以白云石作为 MgO 添加剂, 通过对

加镁球团矿中主要矿物的研究, 揭示了 MgO 改善球团矿冶金性能的作用机理^[4]。纪文研究了为提高高炉入炉料 MgO 含量, 改善炉渣流动性, 在链篦机-回转窑氧化球团生产中配加 10% 左右高镁铁精矿, 提高球团矿 MgO 含量达 1.5%±0.1%, 以减轻烧结生产的 MgO 压力^[5]。徐晨光等人为了优化高炉炉料结构和改善镁质酸性球团矿质量, 运用 FactSage 热力学模拟软件探索了球团焙烧过程中液相量的变化规律, 同时采用本地磁铁矿为原料, 通过配加镁基、钙基熔剂, 研究了 MgO 含量及碱度对高镁碱性球团矿冶金性能的影响规律^[6]。当前矿产资源形势严峻, 富矿产量日趋殆尽, 为此, 可通过调整球团矿中 MgO 含量, 研究其对球团矿冶金性能的影响, 也为生产熔剂性球团提供更多有利的信息与方向^[7-11]。

1 试验方案

首先, 针对试验原料, 控制镁质熔剂性球团的 MgO 含量恒为 1.0%, 梯度设置碱度分别为 0.8、1.0、1.2、1.4。针对试验操作, 首先采用圆盘造球

收稿日期: 2017-09-08

基金项目: 华北理工大学培育基金项目 (GP201526); 河北省科技厅项目 (16214015)

作者简介: 邢宏伟 (1973-), 男, 副院长, 教授, 主要从事冶金节能及资源综合利用。

机制备镁质熔剂性球团，然后将管式炉在 1250℃ 下焙烧，最后挑选表面无明显孔隙或裂纹的 10-12.5 mm 球进行压汞仪试验和矿相分析，测定球团的孔结构参数并观察球团的显微结构。造球所用原料化学成分见表 1。

表 1 原料化学成分 /%

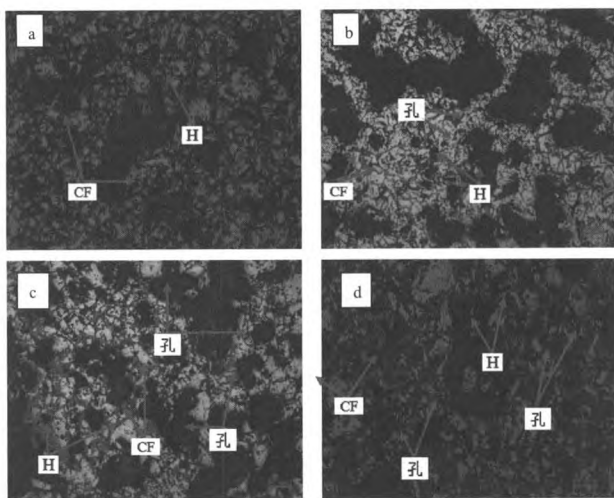
Table 1 Chemical composition of the raw materials

原料	TFe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
磁铁矿	66.36	4.96	0.55	0.60	0.80
白云石	-	1.35	30.58	20.72	-
石灰石	-	2.70	48.80	4.53	-

2 碱度变化对球团矿微观结构的影响

选取完整球团矿进行矿相及 SEM 检测，选定球团矿碱度变化区间为 0.8 ~ 1.4，探究碱度变化对球团矿微观结构的影响规律。

2.1 改变碱度的球团矿矿相检测



H-Fe₂O₃; CF-CaO·Fe₂O₃

图 1 矿相显微图片

Fig.1 Ore microscopic image

图 1, a、b、c、d 分别为碱度不同 (0.8 ~ 1.4) 的球团矿矿相显微结构图片，检测结果显示，四种碱度的球团矿矿物组成简单，主要包含赤铁矿及铁酸钙物质，矿相结构致密且均匀，粘结相含量较多，多呈不定形胶结铁矿物，无分带现象，气孔较多。具体的特征为：a 图中以条状赤铁矿形式存在，分布较散乱，铁酸钙含量较少。无成片的联结现象出现。b 图主要以块状赤铁矿形式存在，适量的铁酸钙嵌在赤铁矿之间，晶键联结良好。c 图中，过量的铁酸钙嵌于赤铁矿之间，成块的赤

铁矿结晶破裂。d 图中，成片的液相置于球团矿中，赤铁矿晶键断裂严重，且存在大量气孔。

随着碱度的改变，Ca²⁺ 以低熔点液相的形式发生迁移，适量的嵌于赤铁矿结晶之间，促进了赤铁矿晶键的再结晶，然而液相含量过多时，大量液相阻碍 Fe³⁺ 迁移，赤铁矿再结晶受到限制，并且随着反应的进行生成大量的硅酸盐物质，气孔增多。因此，适量的液相有利于提高球团矿强度，过量的液相至球团矿强度降低。

2.2 改变碱度的球团矿 SEM 测定

采用场发射扫描电子显微镜对改变碱度的球团矿进行微观检测，检测结果见图 2。

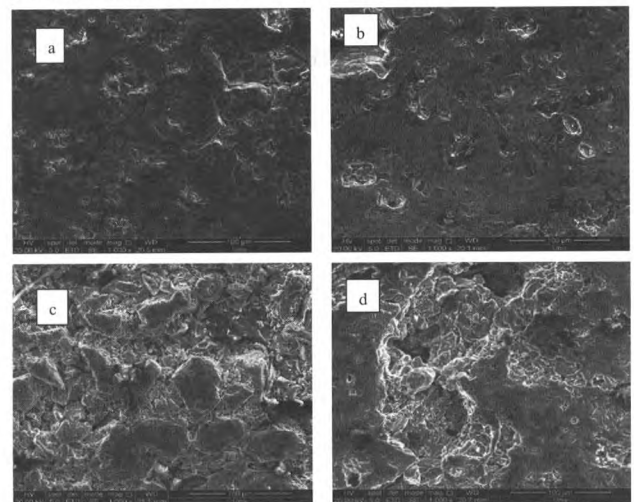


图 2 球团矿 SEM 显微图片

Fig.2 SEM micro image of the pellet

a 为碱度为 0.8 的球团矿结构扫描结构图，铁粉之间联结疏松，裂缝较多，且由颜色判断焙烧不彻底；b 为碱度为 1.0 的球团矿 SEM 图片，铁粉之间联结紧密且裂痕较少，存在部分晶格，联结效果较好；c 为碱度为 1.2 的球团矿结构扫描图片，球团矿内部结构分布不规则，联结效果较差，裂痕较多；d 为碱度为 1.4 的球团矿扫描图片，球团矿内部孔洞较大，联结效果差，裂痕多，且过烧。综合以上，球团矿碱度从 0.8 变化到 1.4 的过程中，球团矿联结效果呈好到差的趋势发生变化，气孔率增大，且随着碱度增大存在过烧现象。

分析可知，随着碱度增大，液相量呈增多趋势，适量的液相起到了很好的联结作用，球团矿更紧密，强度更好，但随着碱度进一步增加，过多的液相嵌于赤铁矿之间，阻碍了赤铁矿再结晶，

强度变差, 且过多的液相会使球团矿产生粘连, 存在过烧, 不满足生产要求。随着碱度再次增大, 硅酸盐等物质开始生成, 硅酸盐使气孔增大, 降低了球团矿强度。

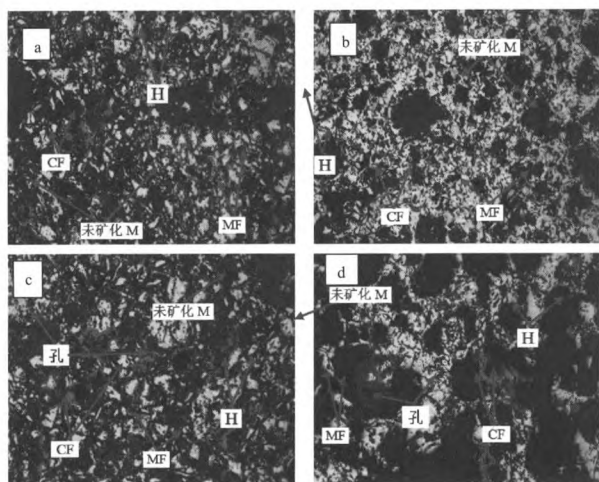
3 MgO 对球团矿微观结构的影响

选取完整球团矿进行矿相及 SEM 检测, 其中球团矿碱度固定为 1.0, 镁含量变化区间为 0.8~1.4, 探究镁含量对球团矿微观结构变化的影响规律。

3.1 改变 MgO 的球团矿矿相检测

固定碱度为 1.0 的前提下, 镁含量变化区间为 0.8%~1.4% 的球团矿矿相显微结构图, 见图所示。图 a、b、c、d 分别为固定碱度时, 镁含量从 0.8% 变化到 1.4% 的球团矿矿相显微结构图片。

球团矿中主要包含的物质有赤铁矿, 铁酸钙, 铁酸镁及未矿化的 MgO。a 图中赤铁矿分布较散乱, 少量的铁酸钙分布于赤铁矿之间, 铁酸镁及未矿化的 MgO 均匀分布于矿相之中。b 图中赤铁矿成片紧密排列, 适量的铁酸钙嵌于赤铁矿之间, 未矿化的镁含量减少。c 图中赤铁矿分布散乱, 大量的铁酸钙分布在赤铁矿之间, 未矿化的镁含量变得更少。d 图中, 赤铁矿分布散乱, 大量的铁酸钙嵌于赤铁矿之间, 未矿化的镁含量较少, 气孔增多。



H- Fe_2O_3 ; CF- $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; MF- $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; 未矿化 M- 未矿化 MgO

图 3 球团矿矿相显微图片

Fig.3 Micro image of the pellet

由图中物质变化量可知, 适量的液相嵌于赤铁矿之间时, 赤铁矿结晶良好, 成片联结, 随着铁

酸钙含量的增加, 大量的液相嵌于赤铁矿之间, 阻碍了赤铁矿的再结晶, 未矿化的镁含量减少, 且向结构的边缘迁移。

由此可知, 铁酸钙含量的增多促进了 Mg^{2+} 的迁移, 促进未矿化的 MgO 矿化, 但过多的液相同样阻碍球团矿强度的增长。

3.2 改变 MgO 的球团矿 SEM 检测

设置碱度恒为 1.0, 改变球团矿镁含量 (0.6%~1.4%) 的球团矿场发射扫描电镜结构分析见图 4。

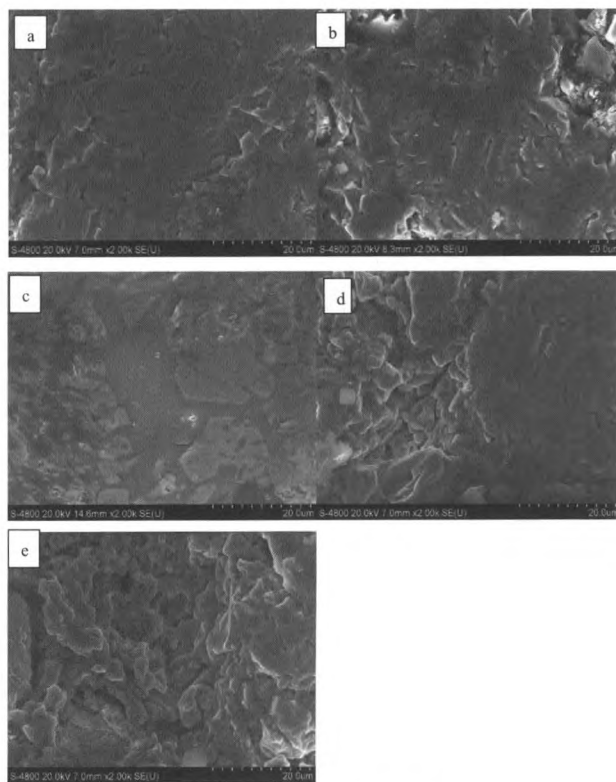


图 4 球团矿 SEM 显微图片

Fig.4 SEM micro image of the pellet

图 a、b、c、d、e 分别是固定碱度为 1.0, 镁含量为 0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4% 的球团矿场扫描电镜微观结构图。将图片固定在 500 倍镜下观察。

由图可知, 固定碱度为 1.0 时, 球团矿镁含量从 0.6% 变化到 1.0% 过程中, 赤铁矿之间的联结变得更紧密, 裂缝较少, 且在镁含量控制在 1.0% 时, 部分晶格清晰可见, 随着镁含量的进一步增加, 结构中孔洞开始增多, 且镁含量为 1.4% 的球团矿结构中的孔洞变得更大, 结构更加散乱, 且存在过烧现象。

随着 MgO 的改变, Ca^{2+} 以低熔点液相的形式发生迁移, 适量的嵌于赤铁矿结晶之间。铁酸钙含量的增多促进了 Mg^{2+} 的迁移, 促进未矿化的 MgO 矿化, 适量的液相促进赤铁矿之间的再结晶, 但过多的液相同样阻碍球团矿强度的增长。

由此可知, 当碱度控制在 1.0 且镁含量控制在 1.0% 的球团矿, 球团矿强度相对较好, 且满足生产要求。

4 结 论

(1) 碱度变化对球团矿微观结构的影响: 随着碱度增大, 液相量呈增多趋势, 适量的液相起到了很好的联结作用, 球团矿更紧密, 强度更好, 但随着碱度进一步增加, 过多的液相嵌于赤铁矿之间, 阻碍了赤铁矿再结晶, 强度变差, 且过多的液相会使球团矿产生粘连, 存在过烧, 不满足生产要求。随着碱度再次增大, 硅酸盐等物质开始生成, 硅酸盐使气孔增大, 降低了球团矿强度。

(2) MgO 对球团矿微观结构的影响: 随着 MgO 的改变, Ca^{2+} 以低熔点液相的形式发生迁移, 适量的嵌于赤铁矿结晶之间。铁酸钙含量的增多促进了 Mg^{2+} 的迁移, 促进未矿化的 MgO 矿化, 适量的液相促进赤铁矿之间的再结晶, 但过多的液相同样阻碍球团矿强度的增长。

(3) 当碱度控制在 1.0 且镁含量控制在 1.0%

的球团矿, 球团矿强度相对较好, 且满足生产要求。

参考文献:

- [1] 高强健. MgO 基球团添加剂制备及对球团矿质量影响的机理研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [2] 范晓慧, 甘敏, 陈许玲等. 低碱度镁质氧化球团的试验研究 [J]. 钢铁, 2009 (3): 6-10.
- [3] 张树江, 蒋中秋, 朱立光, 等. 球团矿添加镁质添加剂的研究 [J]. 河北理工大学学报: 自然科学版, 2011 (4): 22-24.
- [4] 庆华. 球团矿加镁的试验研究 [J]. 矿业工程, 2014 (1): 31-33.
- [5] 严纪文, 曾才兵. 配加高镁精矿提高球团矿 MgO 含量的实践 [J]. 烧结球团, 2011 (4): 31-36.
- [6] 徐晨光, 龙跃, 田铁磊, 等. 高镁碱性球团矿冶金性能试验研究 [J]. 烧结球团, 2016(1): 36-40.
- [7] Eliasson E, Hooey P L, Annesten H. Formation of Potassium Slag in Olivine Fluxed Blast Furnace Pellets [J]. Ironmaking and Steelmaking, 2007, 34(5): 422.
- [8] Abouzeid A-Z M, Kotb I M, Negm A A. Iron Ore Fluxed Pellets and Their Physical Properties [J]. Powder Technology, 1985, 42 (3): 225.
- [9] 朱德庆, 高子富, 潘建, 等. 碱度及 MgO 质量分数对球团焙烧及冶金性能的影响 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013 (10): 3963-3970.
- [10] 赵国华, 王雪松, 张振亚, 等. 碱度对球团矿热态性能和矿相结构的影响 [J]. 烧结球团, 2015 (6): 31-35.
- [11] 罗果萍, 赵彬, 刘景权, 等. 包钢含 MgO 球团矿矿相结构与冶金性能研究 [J]. 烧结球团, 2015 (5): 25-27

Study on Magnesite Flux Pellet Based on Micro - technology

Xing Hongwei¹, Liu Zhenchao¹, Cheng Feiyu², Tian Tielei¹, Zhang Yuzhu¹, Ren Chengran¹

(1. College of Metallurgy and Energy, Key laboratory for Advanced Metallurgical Technology, Ministry of education, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. college of Architectural Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Applying Ca and Mg to the production of magnesium flux pellets can improve its metallurgical properties and optimize the charge structure, which has become an important means of increasing productivity and expanding output. To study the regulation mechanism of magnesium flux pellets furthermore, the influence of alkalinity and Mg content on the law of mineralization was analyzed from the microstructure, the migration process and distribution of Ca, Mg was described, and the consolidation mechanism of magnesium flux pellets was revealed by adopting micro-technology of XRD and SEM. The conclusion is that when the alkalinity is controlled at 1.0 and the magnesium content is controlled at 1.0%, the strength of the pellets is relatively good, meeting the production requirements.

Keywords: Magnesium flux pellets; XRD; Consolidation mechanism; Mineral composition