

碱度对含钡磁铁矿粉球团固结机理影响

巨建涛, 李坚毅, 邢相栋

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 本文以含钡磁铁精矿粉和膨润土为原料, 通过配加一定比例的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 研究碱度对含钡球团矿抗压强度的影响, 并采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜-能谱仪等手段, 结合同步热分析仪, 分析含钡球团矿的固结机理。结果表明, 随着碱度的增加, 含钡球团矿的抗压强度先增加后减少, 在碱度为 0.8 时达到最大值, 为 3 292.8 N/个, 而球团的孔隙率呈相反变化趋势, 最小孔隙率为 21.6%; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解出的 CaO 进而分别与 Fe_2O_3 和 SiO_2 反应生成 CaFe_2O_4 和 CaSiO_3 , 且少量的 Ca_2FeO_4 填充在孔隙中, 降低球团的孔隙率增加抗压强度。 BaSO_4 分解为 BaO 和 SO_2 , 其中 BaO 与 Fe_2O_3 反应生成 BaFe_2O_4 , SO_2 气体从球团矿内部逸出, 降低球团矿基体的致密性, 导致球团矿微观结构疏松多孔。

关键词: 碱度; 磁铁矿; 含钡球团; 抗压强度; 微观结构

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.01.025

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 01-0188-06

引用格式: 巨建涛, 李坚毅, 邢相栋. 碱度对含钡磁铁矿粉球团固结机理影响[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(1): 188-193.

JU Jiantao, LI Jianyi, XING Xiangdong. Effect of basicity on pelletizing mechanism of barium bearing magnetite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(1): 188-193.

近年来, 钢铁工业因其高能耗等原因而不符合国内相关减排环保政策。为适应国家相关政策, 作为生产过程高能耗及高污染的烧结矿在炉料结构中所占比例逐渐下降^[1-2]。球团矿相较烧结矿的生产过程而言, 其能源消耗与减排方面具有明显优势, 提高球团矿在炉料结构中的比例是我国炼铁工业的发展现状^[3-5]。熔剂性球团作为高炉炉料可带入碱性熔剂, 有利于提高球团矿在炉料中的占比, 研究熔剂性球团对炼铁工业具有重要意义^[6-9]。

目前, 许多学者研究了碱度对熔剂性球团各项性能的影响。张元波等^[10]研究了碱度对高硅镁质熔剂性球团矿质量的影响表明, 碱度和 MgO 的协同作用可有效改善熔剂性球团矿的性能, 且在碱度为 1.2 时, 球团矿在抗压强度、还原膨胀指数

和还原度的指标较佳; Yang 等^[11]研究了碱度对高 MgO 熔剂性球团的影响, 发现碱度的升高会导致还原粉化指数先降低后升高, 还原膨胀指数下降, 软化区间和熔融区间降低; 李杰等^[12-13]研究了碱度对镁质熔剂性球团性能的影响表明, 随着碱度的增加, 球团矿焙烧固结行为得到明显改善, 软化区间明显变宽, 黏结率增加; 杨福^[14]等研究了碱度和 MgO 质量分数对球团抗压强度的影响, 发现碱度和 MgO 质量分数共同影响球团矿抗压强度, 且焙烧温度在 1 250 °C、焙烧时间在 25 min 时球团矿抗压强度较高; 朱德庆等^[15]研究了碱度和 MgO 质量分数对球团焙烧及冶金性能的影响, 认为同时提高碱度和 MgO 质量分数可改善球团矿冶金性能。已有研究主要集中在添加碱性熔剂以常规矿粉制备熔剂性球团, 针对碱度影响

收稿日期: 2022-03-14

作者简介: 巨建涛 (1973-), 男, 博士, 教授级高工, 从事烧结球团和资源综合利用等研究。

通信作者: 邢相栋 (1983-), 男, 博士, 教授, 从事冶金工程方面研究。

下含钡磁铁矿粉制备熔剂性球团的研究较少。而在埃及、中国等地储存有大量含钡磁铁矿被证实是可利用的低品位铁矿粉^[16]，基于现阶段生产熔剂性球团的现状，研究碱度对含钡磁铁矿球团的影响机理以应用于含钡磁铁矿球团生产很有必要。

本文以西北某钢厂自产含钡磁铁精矿粉制备球团，采用压汞仪、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)等仪器分析了碱度对含钡球团抗压强度、物相和微观结构的影响，并且利用同步热分析仪分析了含钡磁铁精矿的氧化行为，得到碱度对含钡球团矿固结机理的影响，为了工业生产提供技术支持。

表1 原料化学成分/%

Table 1 Chemical composition of raw materials

TFe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	TiO ₂	S	P	烧损率
62.38	25.74	5.23	0.96	1.31	3.15	1.28	1.51	0.07	0.022	0.03	0.24	0.44	0.02	1.85

表2 膨润土物理性能

Table 2 Main physical properties of bentonite

性能指标	胶质价/(mL/15 g)	膨胀指数/(mL/(2 g))	2 h吸水率/%	吸兰量/(g/100 g)	蒙脱石/%	粒度/(-74μm含量%)
参数	99	40	256	32.46	73.44	98.6

1.2 实验方法

实验每次称取 5 kg 球团原料在圆盘造球机上进行造球(直径 1 m，边高 250 mm，倾角为 47°，固定转速 16 r/min)，原料配比见表 3。固定膨润土含量为 2%，造球结束后筛取直径为 10~12.5 mm 的合格生球，在 105 ℃ 的电热鼓风干燥箱内干燥 3 h。将干燥好的生球在高温卧式管式电阻炉进行预热焙烧实验，实验期间确保空气自然流通。将电阻炉设定好目标温度和保温时间，将装有干燥球团的刚玉瓷舟推入炉内，进行预热焙烧实验。预热温度为 900 ℃，保温时间为 12 min；焙烧温度为 1 250 ℃，保温时间为 20 min。焙烧完成后将瓷舟取出，静置冷却至室温。在球团抗压机上测定焙烧后球团的抗压强度，以 20 个球团样品测定的平均值为准。选取合适样品制样，进行孔隙

表3 球团原料配比

Table 3 Mixed ratio of raw materials

样品	铁矿粉/%	膨润土/%	Ca(OH) ₂ /%	碱度
1	95.27	2	2.73	0.6
2	94.01	2	3.99	0.8
3	92.79	2	5.21	1.0
4	91.59	2	6.41	1.2

1 实验

1.1 原料

以我国西北某钢铁企业提供的磁铁精矿粉、膨润土和 Ca(OH)₂ 纯试剂为原料。钡元素以 BaSO₄ 的形式赋存在铁矿石中^[17]。磁铁精矿粉的化学成分如表 1 所示，矿粉铁品位适中，全铁含量为 62.38%，SiO₂ 含量适中且其他杂质含量较少。膨润土物理性能见表 2，实验用膨润土物理性能指标较好，为一种较好的球团粘结剂。实验用铁精矿、膨润土的粒度-0.074 mm 的含量分别为 82.9%、98.6%，可直接用于制备实验所用球团。

率、扫描电子显微镜等检测。为考查碱度对含钡球团矿高温氧化行为的影响，实验将含钡球团矿原料制样进行热重分析。

2 结果与讨论

2.1 碱度对含钡球团矿抗压强度和孔隙率的影响

碱度对焙烧球团抗压强度和孔隙率的影响见图 1。

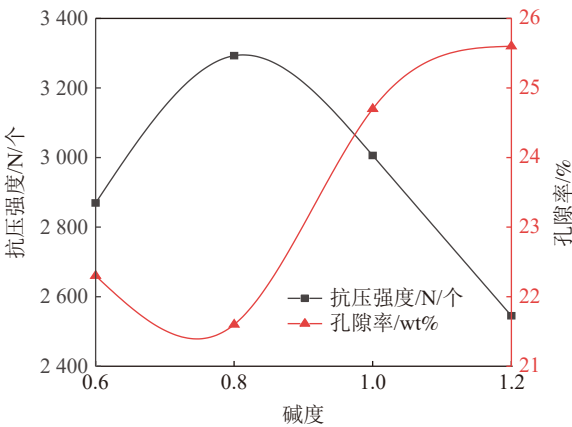


图1 碱度对含钡球团矿抗压强度和孔隙率的影响
Fig.1 Effect of basicity on compressive strength and porosity of barium pellets

由图1可以看出,在焙烧温度为1 250℃、焙烧时间为20 min的条件下,碱度对焙烧球团的抗压强度有显著影响。随着碱度提高,焙烧球团的抗压强度呈先上升后下降的趋势。当碱度从0.6增加至0.8时,抗压强度从2 869.3 N/个升高至3 292.8 N/个,当碱度继续增加至1.2时,抗压强度降低至2 545.1 N/个。碱度对焙烧球团孔隙率的影响和抗压强度呈现相互对应的关系。当碱度从0.6增大至0.8时,孔隙率由22.3%下降至21.6%,当碱度继续增大至1.2时,孔隙率又上升至25.6%。

2.2 不同碱度下的原料热重分析

含钡球团矿原料热分解特性同步热分析仪实验结果见图2。

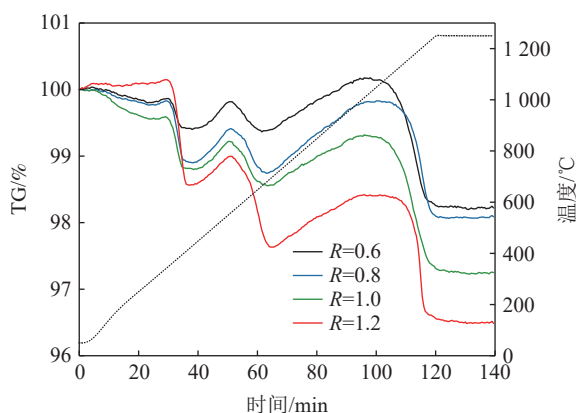


图2 不同碱度下球团矿的热重曲线
Fig.2 TG curves of pellets at different basicity

由图2可知,碱度由0.6增加至1.2时,矿粉的失重随碱度的增大而增大。主要是因为矿粉碱度的增大是以配加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量增多实现的。在升温初期,当温度升高至580℃左右时,矿粉中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 开始吸热分解为 CaO 和水蒸气,碱度越大时矿粉中分解的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量越大,导致失重增大。当温度上升至700~1 050℃时,不同碱度矿粉质量增加程度相同,矿粉中磁铁矿氧化为赤铁矿,碱度升高下的增重规律相似。当温度上升至1 050~1 250℃时,矿粉质量明显下降,主要是因为矿粉中 BaSO_4 在高温1 190℃下遇到赤铁矿会发生反应, BaSO_4 分解生成的 SO_2 和氧气逸出导致矿粉质量的下降,生成的 BaO 与前段升温产生的 CaO 会在高温下与赤铁矿生成铁酸盐。此阶段碱度的增大会导致球团矿中铁酸钙的生成量增加,四种矿粉失重程度相差不大,曲线变化

相似。

2.3 含钡球团矿在不同碱度下的物相转变

碱度对含钡球团矿相演变的X-射线衍射仪分析结果见图3。

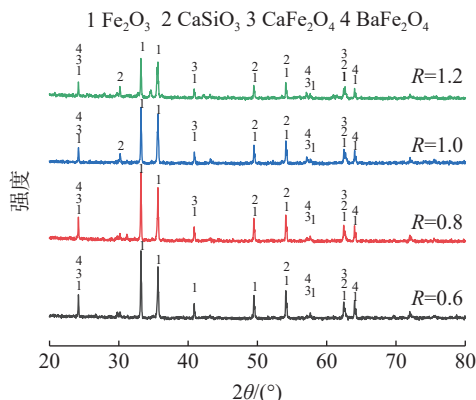
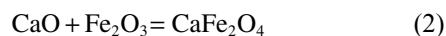
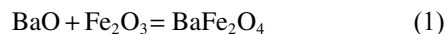


图3 碱度对含钡球团物相的影响

Fig.3 Effect of basicity on porosity of barium pellets

由图3可知,不同碱度含钡球团矿所含物质相差不大,主要的物相包括赤铁矿、铁酸钡、铁酸钙和硅酸钙。其中 BaO 和 CaO 与 Fe_2O_3 反应生成 BaFe_2O_4 和 CaFe_2O_4 ,见方程式(1)和(2):



随着碱度由0.6增加至1.2时,球团在焙烧后赤铁矿及铁酸钙衍射峰进一步增强。当碱度增加至1.0时,物相中出现了新的硅酸钙的衍射峰,且在碱度增加至1.2时衍射峰进一步增强。由于含钡球团矿中 BaSO_4 在焙烧过程中充分分解为 BaO 和 SO_2 ,因此XRD分析中未出现关于 BaSO_4 的衍射峰。

2.4 含钡球团矿在不同碱度下的微观结构和元素分布

碱度对含钡球团矿抗压强度的影响 SEM-EDS 分析结果见图4。

由图4可知,碱度为0.6时,球团内赤铁矿晶粒较疏松,晶粒间连接不够紧密并含有部分铁酸盐液相,气孔量少且不明显;碱度增加至0.8时,焙烧球团中液相量增加,适量的液相会分布均匀并填充于赤铁矿晶粒间,填充赤铁矿晶粒的空隙,减小球团孔隙率,球团结构更加致密,整体微观结构完整,利于球团抗压强度的增大;当碱度增加至1.0时,球团内部铁酸钙、铁酸钡生成量

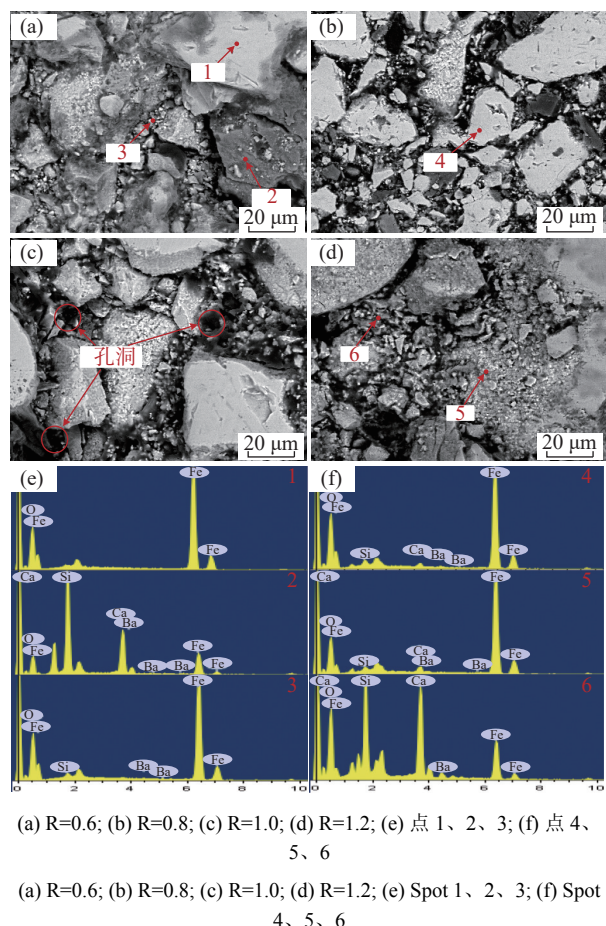


图4 不同碱度样品的SEM图像和EDS分析

Fig.4 SEM and EDS analysis of samples at different basicity

增加, 较多液相的存在会使赤铁矿再结晶受阻, 球团内部开始有硅酸盐的生成, 且矿粉中的 BaSO_4 分解产生气体的逸出使得孔洞量增多; 当碱度为 1.2 时, 球团内部液相量过多, 恶化了晶粒间的连接, 且晶粒大小分布不均, 球团内部生成硅酸盐的含量增加, 赤铁矿晶粒微观结构分散, 导致球团孔隙增大, 加之含钡球团中 BaSO_4 的分解逸出的气体使得球团孔隙率变大, 进一步降低了球团矿抗压强度。适当碱度的增加有利于赤铁矿晶粒的互相联结, 增大球团矿的抗压强度。碱度过高会使球团内部液相量过多, 连晶变差, 赤铁矿晶粒间空隙变大, 降低球团矿的抗压强度。对不同碱度样品进行能谱分析, 可看出球团中钡元素在各碱度样品中均有赋存。碱度为 0.6 时, 钡元素主要存在于赤铁矿周围的硅酸盐渣相, 在碱度增加后, 钡元素存在于包括赤铁矿晶粒、硅酸盐等所有相里, 这说明 BaSO_4 在焙烧球团内部分解为 BaO 后, 会与周围的赤铁矿反应生成包括

BaFe_2O_4 、 CaFe_2O_4 的铁酸盐。

含钡球团矿在碱度为 0.8 时的元素分布结果见图 5。由图 5 可知, 球团中 Ca、Si、Fe 的分布是大致相同的, 且 Si 与其他两个分布呈互补关系, 而 Ba 的分布均匀, 说明 Ba 在球团中以质点填充于赤铁矿晶粒及硅酸盐渣相, 有利于球团内部整体微观结构的完整。

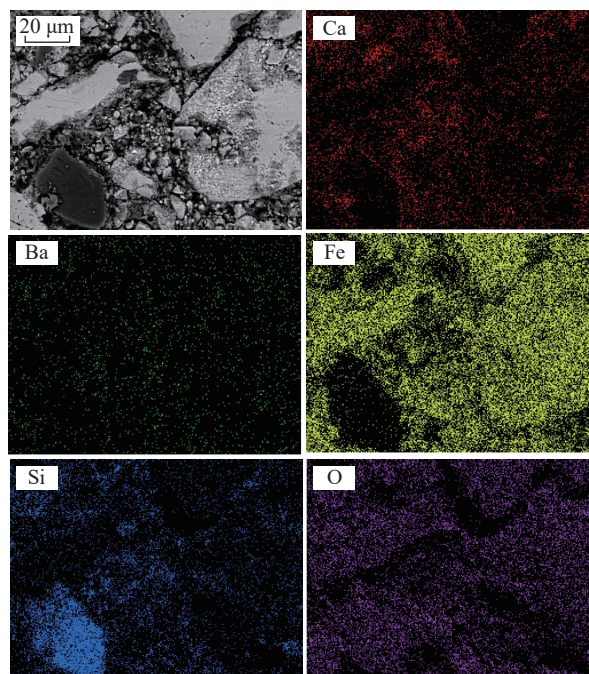


图5 碱度为 0.8 时样品的元素分布

Fig.5 Element distribution of the sample at a basicity of 0.8

2.5 机理分析

含钡球团矿氧化固结主要为磁铁矿的氧化、赤铁矿晶粒长大进而形成连晶, 该过程会增大球团矿的抗压强度。碱度增大后, 球团内部分生成的赤铁矿会与 CaO 反应生成铁酸盐及硅酸盐。铁酸盐的存在以微小质点颗粒填充于赤铁矿晶粒间, 一定程度上有利于球团矿抗压强度的提高。此时合适的碱度使得赤铁矿晶粒发育充分形成互连晶, 有利于球团结构的致密。此外, 由于球团在氧化焙烧初期形成的致密外层结构抑制了球团内磁铁矿继续氧化, BaSO_4 遇赤铁矿分解产生的气体形成的气孔利于氧气进入球团内部加速球团的氧化作用。但当碱度过大时, 赤铁矿会过量用于生成铁酸盐, 导致赤铁矿的再结晶受阻。同时, 硅酸盐的增多及气体的逸出导致球团孔隙率的增加, 形成了高孔隙度、疏松的微观结构, 球团的抗压强度降低。

3 结 论

(1) 随着碱度增大, 矿粉在升温初期失重变大。升温至 1 050~1 250 °C 时, 矿粉中 BaSO_4 分解生成气体逸出导致矿粉质量下降。此阶段碱度的增大导致球团矿中铁酸钙的生成量增加。

(2) 随着碱度增大, 含钡球团矿抗压强度先增加后减小, 在碱度为 0.8 时达到较大值, 为 3 292.8 N/个; 孔隙率先减小后增加, 在碱度为 0.8 时达到最小值, 为 21.6%。

(3) 碱度由 0.6 增大至 0.8 时, 含钡球团内部 CaO 分别与 Fe_2O_3 和 SiO_2 反应生成 CaFe_2O_4 和 CaSiO_3 , 且少量的 Ca_2FeO_4 填充在孔隙中, 降低球团的孔隙率且增大抗压强度; 碱度由 0.8 增大至 1.2 时, 铁酸盐大量生成抑制了赤铁矿再结晶, 液相增多及 BaSO_4 分解产生的气体逸出增加了孔隙量, 降低了球团抗压强度。

参考文献:

- [1] 龙防, 沈峰满, 陈伟, 等. 安钢高炉低烧结矿比例炉料结构合理配置的试验研究[J]. 炼铁, 2021, 40(3):21-25.
- LONG F, SHEN F M, CHEN W, et al. Pilot study on reasonable burden mix under low sinter ratio in Anyang steel's BF[J]. Ironmaking, 2021, 40(3):21-25.
- [2] 乔红梅, 张建良, 王耀祖, 等. 国内外钙质碱性球团生产实践及发展趋势[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(10):1031-1039.
- QIAO H M, ZHANG J L, WANG Y Z, et al. Production practice and development trend of calcareous alkaline pellets around the world[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2021, 33(10):1031-1039.
- [3] 王新东, 金永龙. 高炉使用高比例球团的战略思考与球团生产的试验研究[J]. 钢铁, 2021, 56(5):7-16.
- WANG X D, JIN Y L. Strategy analysis and testing study of high ratio of pellet utilized in Blast Furnace[J]. Steel, 2021, 56(5):7-16.
- [4] 孙健宁, 刘小杰, 严照照, 等. 不同含量 SiO_2 对邯郸球团质量的影响[J]. 矿产综合利用, 2021(1): 118-123.
- SUN J N, LIU X J, YAN Z Z, et al. Effect of different contents of SiO_2 on the quality of pellets of Hanstell[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4): 87-92.
- [5] 潘向阳, 龙跃, 李神子, 等. $w(\text{MgO})$ 对熔剂性球团矿冶金性能的影响[J]. 钢铁, 2019, 54(10):17-22.
- PAN X Y, LONG Y, LI S Z et al. Effect of $w(\text{MgO})$ on metallurgical properties of flux pellets[J]. Steel, 2019, 54(10):17-22.
- [6] 王晓磊, 师学峰, 胡长庆, 等. 高硅镁质熔剂性球团焙烧试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):87-92.
- WANG X L, SHI X F, HU C Q, et al. Experimental study on roasting of high silica magnesium flux pellet[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):87-92.
- [7] 李晓波, 李孟士, 易陆杰, 等. 湛江球团配矿结构分析[J]. 烧结球团, 2018, 43(4):49-53.
- LI X B, LI M T, YI L J, et al. Analysis of proportioning structure of Zhanjiang pelletizing plant[J]. Sintering and Pelletizing, 2018, 43(4):49-53.
- [8] 赵连达, 刘迎立, 苏鸿, 等. 添加赤铁矿对碱性球团性能的影响[J]. 中国冶金, 2021, 31(3):11-16.
- ZHAO L D, LIU Y L, SU H, et al. Effect of adding hematite on properties of alkaline pellets[J]. China Metallurgy, 2021, 31(3):11-16.
- [9] 刘卫星, 李杰, 杨爱民, 等. 碱度对镁质熔剂性球团矿强度的影响机理[J]. 钢铁, 2021, 56(1):28-36.
- LIU W X, LI J, YANG A M, et al. Influence mechanism of basicity on strength of magnesium fluxed pellets[J]. Steel, 2021, 56(1):28-36.
- [10] 张元波, 陈茜钧, 苏子键, 等. 碱度对高硅镁质球团矿质量影响的研究[J]. 烧结球团, 2020, 45(5):39-43+53.
- ZHANG Y B, CHEN Q J, SU Z J, et al. Research on effect of basicity on properties of high-silica magnesium pellets[J]. Sintering and Pelletizing, 2020, 45(5):39-43+53.
- [11] Yang Z, Liu Z, Chu M, et al. Effect of basicity on metallurgical properties of fluxed pellets with high MgO content[J]. ISIJ International, 2021, 61(5):1431-1438.
- [12] 李杰, 信自成, 杨爱民, 等. 碱度对镁质熔剂性球团性能的影响[J]. 钢铁, 2017, 52(7):35-41.
- LI J, XIN Z C, YANG A M, et al. Effect of basicity on quality of magnesium fluxed pellets[J]. Steel, 2017, 52(7):35-41.
- [13] Li J, An H, Liu W, et al. Effect of basicity on metallurgical properties of magnesium fluxed pellets[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2020, 27(3):239-247.
- [14] 杨福. 碱度和 MgO 质量分数对球团抗压强度的影响[J]. 中国冶金, 2020, 30(6):19-23.
- YANG F. Effect of basicity and MgO mass fraction on compression strength of pellets[J]. China Metallurgy, 2020, 30(6):19-23.
- [15] 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, 44(10):3963-3970.

ZHU D Q, GAO Z F, PAN J, et al. Effect of pellet basicity and MgO content on roasting and metallurgical properties of pellets[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(10):3963-3970.

[16] 巨建涛, 刘文果, 邢相栋, 等. BaSO₄ 对球团矿抗压强度的影响[J]. 过程工程学报, 2019, 19(3):567-574.

JU J T, LIU W G, XING X D, et al. Effect of BaSO₄ on the compressive strength of pellets[J]. The Chinese Journal of

Process Engineering, 2019, 19(3):567-574.

[17] 任允芙, 凤麟, 蒋烈英. 酒钢含重晶石铁精矿在烧结过程中重晶石分解机理及对烧结矿质量影响的研究[J]. 烧结球团, 1985(1):7-14+129-130.

REN Y F, FENG L, JIANG L Y. Study on decomposition mechanism of barite and its influence on sinter quality of Barite-bearing iron concentrate of JISCO during sintering[J]. Sintering and Pelletizing, 1985(1):7-14+129-130.

Effect of Basicity on Pelletizing Mechanism of Barium Bearing Magnetite

JU Jiantao, LI Jianyi, XING Xiangdong

(School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: In this article, the effect of basicity on the compressive strength of barium bearing pellets was studied by adding a certain proportion of Ca(OH)₂ with barium bearing magnetite concentrate powder and bentonite as raw materials. The consolidation mechanism of barium bearing pellets was analyzed by means of X-ray diffractometer, scanning electron microscope-energy spectrometer and synchronous thermal analyzer. The results show that with the increase of basicity, the compressive strength of barium-bearing pellets increases first and then decreases, and reaches the maximum value of 3 292.8 N/ pellet when the basicity is 0.8, while the porosity of pellets shows an opposite trend and the minimum porosity is 21.6%. CaO decomposed by Ca(OH)₂ reacts with Fe₂O₃ and SiO₂ respectively to form CaFe₂O₄ and CaSiO₃, and a small amount of Ca₂FeO₄ fills the pores to reduce the porosity of the pellets and increase the compressive strength. BaSO₄ is decomposed into BaO and SO₂, and BaO reacts with Fe₂O₃ to form BaFe₂O₄. SO₂ gas escapes from inside the pellet, reducing the compactness of the pellet matrix, resulting in loose and porous microstructure of the pellet.

Keywords: Basicity; Magnetite; Pelletizing bearing barium; Compressive strength; Microstructure