化学成分对烧结矿低温还原粉化影响的研究现状

刘 然，王龙浩，严照照，王杏娟，赵宴崇，吕 庆
（华北理工大学冶金与能源学院，河北 唐山 063000）

摘 要： 目前，高炉炉料主要以烧结矿为主，但烧结矿在高炉中上部低温还原条件下粉化现象严重，因此有必要对其粉化机理进行深入研究。本文综述了碱度、MgO 和 Al_2O_3 等化学成分对烧结矿低温还原粉化性能的影响。结果发现：同一组分对不同烧结矿还原粉化性能的影响不同。本文对烧结矿低温还原粉化机理有了更全面的认识，可为烧结矿配料改善其粉化性能提供借鉴。

关键词： 烧结矿；化学成分；低温还原粉化；晶型转变
中图分类号： TF046.4 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2018)01－0001－05
doi： 10.13403/j.sjqt.2018.01.001

Present situation of research on impact of chemical composition on low temperature reduction degradation of sinter

Liu Ran, Wang Longhao, Yan Zhaozhao, Wang Xingjuan, Zhao Yanchong, Lv Qing
(*College of Metallurgy and Engineering, North China University of Science and Engineering and Technology, Tangshan* 063000, *Hebei*)

Abstract At present, the burden of blast furnace is mainly sinter. However, the pulverization of the sinter at low temperature reduction in upper portion of the blast furnace is severe, therefore, it is necessary to study the mechanism of its pulverization. Review the effects of alkalinity, MgO and Al_2O_3 on the pulverization performance of sinter at low temperature. The effect of the same composition on low temperature reduction degradation properties is different. Through this paper, a more comprehensive understanding of the mechanism of sintering pulverization performance at low temperature is acquired. Meanwhile, providing reference for sinter at low temperature.

Key words sinter; chemical composition; low temperature reduction degradation; crystal transformation

1 前 言

近几年，钢铁行业产能过剩，我国逐渐淘汰了大量产能落后的小高炉，也建成一批能耗较低的大型高炉。随着高炉大型化，对炉料的质量提出了更高的要求。目前，我国入炉含铁原料结构大多是 70% 左右的烧结矿外加少量的块矿、球团矿[1]。烧结矿质量对高炉的顺行起到了至关重要的作用。烧结矿进入到高炉中，在高炉中上部低温还原气氛下导致烧结矿粉碎，严重阻碍了高炉上部炉料的透气性，使高炉内压差增大、炉尘增多，恶化了高炉生产条件，焦比增大[2]。前人研究发现每提高烧结矿还原粉化率 5%，高炉产量将会降低 1.5% ~5% 之间，焦炭消耗增加 3 kg[3]。烧结矿的低温还原粉化性能对高炉的顺行和能耗具有重要的影响，因此有必要对其进

收稿日期： 2017－06－27
基金项目： 河北省钢铁联合基金资助项目(E2016209367)；国家自然科学基金资助项目(E041451674122)
作者简介： 刘 然(1979－)，男，教授，从事炼铁理论与工艺方面的研究。
通讯作者： 王龙浩(1993－)，男，硕士研究生，从事炼铁理论与工艺方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

行深入研究。本文综述了碱度、MgO、和 Al_2O_3 等化学成分对烧结矿粉化性能的影响，为改善烧结矿的粉化性能提供了理论基础。

2 烧结矿理论基础及粉化机理

烧结矿作为一种高炉熟料，在烧结过程中炉料主要经过三个阶段：固相反应、液相生成和冷凝固结。首先固相反应提供了液相的生成条件，燃料燃烧产生的热量将原料加热到一定温度，使原料中的低熔点物质熔化产生液相，液相将矿粉颗粒粘结在一起，经过降温冷却后形成烧结矿[4,5]。烧结矿强度主要与粘结相发育程度、矿物组成、烧结过程中产生的内应力等相关，增加烧结矿中的粘结相数量，特别是铁酸钙含量，同时减少强度较低的玻璃相等含量有利于提高烧结矿的强度[5]。

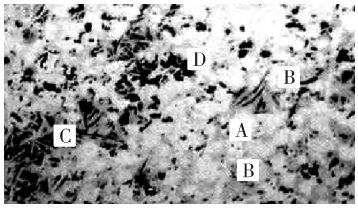
烧结矿的低温还原粉化主要是在高炉还原气氛下发生晶型转变而破碎[6]，主要发生在炉温为400～600 ℃区间。磁铁矿晶体为立方体型，而赤铁矿晶体为六方晶系的菱形，在高炉还原气氛下，烧结矿中的赤铁矿还原为磁铁矿，晶粒体积增加大约10%，体积膨胀，产生内应力，同时煤气中的CO还会发生析碳反应，加剧了烧结矿的粉碎。烧结矿中骸骨状赤铁矿粉化最为严重，使高炉的顺行受到了破坏[7]。

3 化学成分对烧结矿低温还原粉化的影响

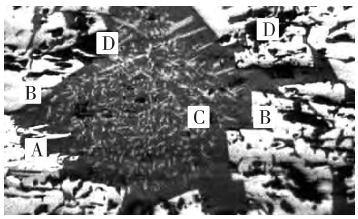
改变烧结矿的化学成分，进而改变了烧结矿的矿物组成，对烧结矿的低温还原粉化性能具有重要影响，因此适宜的化学成分对烧结矿还原粉化性能极为重要。

3.1 碱度对烧结矿低温还原粉化性能的影响

目前，我国炉料结构主要为高碱度烧结矿加少量的酸性球团矿和块矿，CaO主要通过高碱度烧结矿的方式加入到高炉中，碱度不仅对高炉顺行至关重要，同时对烧结矿的还原粉化性能也有重要影响，前人也对其进行了深入研究。高强健[8]通过改变烧结矿中碱度研究不同碱度对印尼钒钛烧结矿的影响，研究发现，随着碱度的提高，烧结矿的低温还原粉化得到了改善，即随着碱度增加，烧结矿中的高强度铁酸钙含量增加，而赤铁矿含量减少。时越[9]等人同时也研究了不同碱度对烧结矿还原粉化性能的影响，通过试验发现烧结矿的还原粉化指数 $RDI_{-3.15}$ 随着碱度的减小而逐渐增大，降低烧结矿的碱度，烧结矿中的玻璃质和正硅酸钙的含量增加，而作为粘结相的钙铁橄榄石和铁酸钙含量降低，使烧结矿强度降低。如图1所示，其中A为赤铁矿，B为磁铁矿，C为铁酸钙，D为玻璃质。



R=2



R=1.85

图1 不同碱度烧结矿的矿相显微结构

由于优质铁矿资源减少，很多企业开始大量采用钒钛矿，也有学者对不同碱度的钒钛烧结矿粉化性能进行了研究。周密[10]等人通过改变钒钛烧结矿的碱度研究碱度对钒钛烧结矿粉化的影响，发现随着碱度的增大，烧结矿的粉化性得到了改善：一方面随着碱度增加，烧结矿中生成了较多强度高的粘结相铁酸钙，减少了赤铁矿的生成，特别是二次赤铁矿；另一方面烧结矿微观结构发生改变，降低了矿物内部的应力，减少了烧结矿的粉化。同时随着烧结矿中CaO含量的增加，钒钛烧结矿中也增加了低强度的钙钛矿含量，将导致烧结矿粉化，但是正面作用还是大于负面作用。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.2　MgO 含量对烧结矿低温还原粉化的影响

面对目前原料紧张，很多企业选择加入高硅、高铝等原料，造成高炉渣流动性变差。因此，需要往高炉中加入一定的 MgO 来改善炉渣流动性，同时 MgO 对烧结矿的粉化性也有影响。刘超[11]通过改变低硅烧结矿中 MgO 含量研究不同 MgO 对低硅烧结矿还原粉化的影响，研究发现：随着烧结矿中 MgO 含量的增加，烧结矿的低温还原粉化性能逐渐恶化，可能是粘结相中的矿物随着 MgO 含量的增加变得更加复杂，生成了含镁磁铁矿，造成烧结矿中的铁酸钙含量逐渐降低，而赤铁矿逐级还原发生晶型转变，导致烧结矿粉碎。刘然等人[12]通过研究不同 MgO 含量对低钛烧结矿质量的影响，研究发现：增加烧结矿中的 MgO 含量，有利于烧结矿中的 MgO、CaO、SiO_2 等相互结合到一起，使 $2CaO \cdot SiO_2$ 生成量减少，而且 MgO 还可以进入到 $2CaO \cdot SiO_2$ 中，阻碍了 $2CaO \cdot SiO_2$ 相变，同时还可以防止 Fe_3O_4 在降温过程中氧化成 Fe_2O_3，改善了烧结矿的还原粉化性。公言国[13]研究了 MgO 对高铝烧结矿还原粉化性能的影响，发现：烧结矿的还原粉化指数随着 MgO 含量的增加先降低后升高，镁铁离子半径大小相差不大，化学键都属于离子键，Mg^{2+} 可进入到磁铁矿晶体中并取代 Fe^{2+} 形成铁酸镁和含镁磁铁矿，阻碍了磁铁矿氧化为赤铁矿，减少了烧结矿中的赤铁矿量；同时随着烧结矿中镁含量的增加，烧结矿的孔隙率增加，提高了还原反应的动力学条件，还原反应加剧，使烧结矿的粉化加剧；当 MgO 含量增加到一定程度，孔隙率起到的作用不大，烧结矿的粉化性能得到改善。

3.3　Al_2O_3 含量对烧结矿低温还原粉化的影响

目前，在经济配矿的前提下，高铝炉料也开始加入到烧结中，Al_2O_3 对烧结矿的还原粉化性能也有重要的影响，有学者对其进行了研究。刘继彬[14]采用相平衡、组元分布等手段研究不同 Al_2O_3 对烧结矿低温还原粉化性的影响，研究发现：随着 Al_2O_3 含量的增加，烧结矿中断裂韧性差的铝固溶复合铁酸钙含量增加，硅酸二钙含量降低，夹杂的铁元素含量增加，低熔点化合物减少，使作为粘结相的液相量降低，导致烧结矿的还原粉化率升高。面对价格低廉的钒钛矿，学者也通过试验研究 Al_2O_3 对钒钛烧结矿粉化性的影响。甘勤[15]研究了 Al_2O_3 对钒钛烧结矿还原粉化的影响，研究发现：钒钛烧结矿的还原粉化率随着 Al_2O_3 含量的增加而大幅度的增大，由于烧结矿的孔隙度随着 Al_2O_3 含量的增加而增加，增大了煤气和 Fe_2O_3 的接触面积，改善了 Fe_2O_3 还原的动力学条件，同时菱形钛赤铁矿和包裹着的钛磁铁矿随着 Fe_2O_3 含量的增加而增加，它们的膨胀系数、晶系、固溶元素等各不相同，还原过程中产生的应力方向，大小各不相同，导致烧结矿粉碎。

3.4　TiO_2 含量对烧结矿低温还原粉化的影响

钒钛矿主要分布在我国的攀西地区和承德地区，为了充分利用钒钛矿，学者采用不同手段研究了 TiO_2 对烧结矿质量的影响，特别是烧结矿的还原粉化性能。何木光[16]改变钒钛烧结矿中 TiO_2 含量来研究 TiO_2 对钒钛烧结矿质量的影响，研究表明：当烧结矿中 TiO_2 含量由 6% 增加到 10%，烧结矿的还原粉化率由 59.11% 升高到 65.13%，主要原因有：钒钛烧结矿中的钛赤铁矿还原过程中发生晶型转变导致粉碎，同时钙钛矿几乎没有粘结作用，阻碍了钛磁铁矿和钛赤铁矿晶粒之间的连晶，降低了烧结矿抗粉化的能力。杨华明[17]通过采用弹性模数、矿相显微结构和烧结矿综合断裂韧性研究不同 TiO_2 对烧结矿还原粉化性能的影响，研究发现：烧结矿中的 TiO_2 主要存在于玻璃相中，TiO_2 降低了玻璃相的断裂韧性，玻璃相的抗还原粉化晶型转变应力能力降低，使烧结矿的裂纹产生更多，粉化加剧。

根据钒钛矿中钛含量不同可将钒钛矿分为低钛、中钛和高钛矿，孙艳芹[18]研究了中钛烧结矿中的 TiO_2 对烧结矿还原粉化的影响，研究发现：烧结矿中的 $RDI_{+3.15}$ 随着烧结矿中 TiO_2 含量的增加而降低，同时根据矿相可知，骸晶状钛赤

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

铁矿含量随着 TiO_2 含量的增加而增加，在还原时烧结矿产生的裂纹增多，同时烧结矿中的钙钛矿和气孔也增多，不仅使烧结矿强度降低，而且改善了还原的动力学条件，恶化了中钛型烧结矿的还原粉化性能。

3.5 SiO_2 含量对烧结矿低温还原粉化的影响

适宜的 SiO_2 含量对高炉的顺行起到了重要作用，每降低烧结矿中 SiO_2 含量 1%，烧结矿的软化温度提高 25 ℃，高炉渣量降低 30 kg/t[19]。因此有必要研究 SiO_2 含量对烧结矿还原粉化的影响。闫志武[20]通过研究不同碱度条件下 SiO_2 对烧结矿低温还原粉化性的影响，发现：烧结矿碱度控制在 1.8～2.0 之间，烧结矿的还原粉化指数随着 SiO_2 含量的增加而增大，即增加烧结矿中 SiO_2 含量，有利于在烧结矿中生成复合铁酸钙，同时增加了钙铁橄榄石等硅酸盐液相，降低了赤铁矿晶粒含量。胡林也研究了 SiO_2 对烧结矿还原粉化的影响，发现烧结矿的低温还原粉化指数随着 SiO_2 含量的增加先降低后升高。SiO_2 和 CaO 的亲和力大于 CaO 和 Fe_2O_3 之间的亲和力，只有当 SiO_2 和 CaO 结合富余后才会生成铁酸钙，随着烧结矿中 SiO_2 含量的增加，烧结矿中的针状和板状铁酸钙含量降低，同时硅酸盐矿物含量增加，硅酸盐结构中离子团也变得更加复杂，液相的熔点升高，所以液相量减少；液相粘度也逐渐增大，强化了在液相之间重结晶的奥斯瓦尔德熟化效应，使磁铁矿相互连晶，液相中的质点扩散速度减慢，减少了晶体的析出，增加了玻璃相含量。低含量的板状铁酸钙和硅酸盐矿物含量的增加有利于降低烧结矿的粉化，而针状铁酸钙、磁铁矿相互连晶和玻璃相含量增加对粉化性能产生不利影响。当 SiO_2 含量较低时，不利因素占主导地位，当 SiO_2 含量较高时，有利因素占主导地位[21]。

3.6 B_2O_3 对烧结矿低温还原粉化的影响

硼作为一种结晶化学稳定的微量元素，可加入到材料中改变组织的结构和改善组织的性能[22]，主要以填空隙和替换的形式形成固溶体，可以稳定晶粒形态[23]。前人也将硼加入到烧结矿中从微观结构角度研究了硼对烧结矿还原粉化的影响。张玉柱等人[24]利用电子探针和能谱研究了硼对高硅烧结矿粉化性能的影响，研究发现：硼可改变烧结矿的矿物结构，硼在烧结矿中可改善 Mg^{2+} 的活性，进入到正硅酸钙中的 Mg^{2+} 增多，取代钙离子，产生钙镁橄榄石，同时钙离子和赤铁矿结合生成铁酸钙，烧结矿中的钙镁橄榄石和铁酸钙含量增加，正硅酸钙含量降低；硼还可以促进正硅酸钙晶粒细化，分布更加均匀，有利于降低还原过程中晶型转变的应力，减轻了烧结矿的还原粉化性。韩庆等人[25]在配矿中添加 1.3% 的硼镁矿来研究硼对烧结矿还原粉化的影响，发现烧结矿的还原粉化指数 $RDI_{+3.15}$ 升高了 4.19%，即在烧结矿加入硼后，硼进入到烧结过程中的初期液相，降低了液相的粘度，使烧结中的流动性得到了改善，从而改善了烧结过程的透气性，空气进入较多，同时改善了离子扩散条件，有利于钙离子向 Fe_2O_3 表面扩散，促进了针状铁酸钙的生成和长大，使烧结矿的还原粉化性能得到了改善。不同硼镁矿配比烧结矿的矿相显微图如图 2 所示。

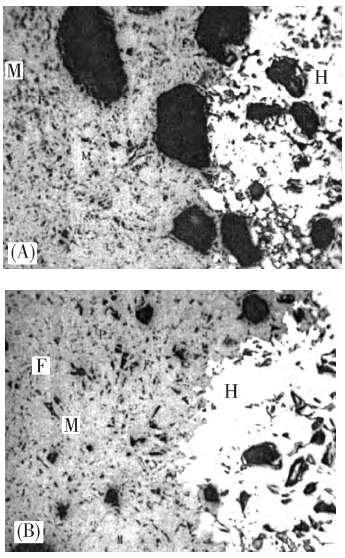


图 2 不同硼镁矿配比烧结矿的矿相显微图

H－赤铁矿；M－磁铁矿；F－铁酸钙

(A)－无硼镁矿；(B)－硼镁矿加入量 1.33%

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4　总　结

(1) 碱度、MgO 和 SiO_2 对烧结矿的还原粉化性能起到了双重性作用。随着碱度增大，铁酸钙含量增加，减少了赤铁矿的生成，也减小了还原过程中的内应力，当易还原的柱状铁酸钙含量较高时还原迅速，恶化了粉化性能，但影响较小；Mg^{2+} 固溶到 Fe_3O_4 晶格中减少了磁铁矿晶格的缺陷，阻碍了磁铁矿转变为赤铁矿，改善了烧结矿的还原粉化性能，同时减少了铁酸钙的生成，硅酸盐矿物含量也增加，使烧结矿的还原粉化指数降低；烧结矿中液相量随着 SiO_2 含量增加而增加，有利于提高烧结矿强度，但是液相量过多，将产生强度差的玻璃质，同时 SiO_2 与 CaO 结合能力强，减少了粘结相铁酸钙含量，恶化了烧结矿的还原粉化性能。

(2) Al_2O_3、TiO_2 对烧结矿的粉化性能起到了负面作用，B_2O_3 可改善烧结矿的还原粉化性能。Al_2O_3，和 TiO_2 进入到渣相，降低渣相的断裂韧性，同时 Al_2O_3 可固溶到赤铁矿和铁酸钙晶粒中，促使赤铁矿晶粒之间相互连接，还原时内应力集中；TiO_2 以钙钛矿形式存在，阻碍了磁铁矿晶粒之间连晶，降低了粉化抵抗力；硼与某些组分生成低熔点化合物，改善了液相流动性，同时可生成固溶体，有利于稳定晶格。

参考文献

[1] 马金芳，贾军民，赵满祥，等. 烧结矿低温还原粉化性能对高炉生产的影响[C]//全国大高炉炼铁学术年会，2014.

[2] 周东辉，孙挺，白丽群. 含硼添加剂改善烧结矿质量的实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版)，2004，25(5)：439－441.

[3] 侯兴. 烧结矿产质量与炼铁指标的关系[J]. 烧结球团，1996，21(4)：48－49.

[4] 卫敏. Al_2O_3/SiO_2 比对烧结矿成矿特性与冶金性能影响研究[D]. 重庆：重庆大学，2012.

[5] 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分)[M]. 北京：冶金工业出版社第二版，2011.

[6] 梁南山，邓森彪. 对烧结矿低温还原粉化检测代表性的探讨[J]. 中国钢铁业，2015(6)：25－28.

[7] 张策. 矿物组成及微观结构对南钢烧结矿质量影响的研究[D]. 辽宁：辽宁科技大学，2016.

[8] 高强健，魏国，刘常升，等. 二元碱度对印尼钒钛矿烧结过程及烧结矿质量的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版)，2016，37(12)：1726－1730.

[9] 时越，王沧，马林泉，等. 不同碱度的烧结矿试验研究[J]. 金属世界，2008，2：12－15.

[10] 周密，姜涛，杨松陶，等. 碱度对含铬型钒钛磁铁矿烧结矿性能的影响[J]. 过程工程学报，2015，15(3)：457－462.

[11] 刘超，张玉柱，康月，等. MgO 含量对低硅烧结成矿性能的影响[J]. 铸造技术，2017，38(4)：885－888.

[12] 刘然，李红玮，李豪杰，等. MgO 含量对低钛烧结矿质量的影响[J]. 钢铁钒钛，35(3)：73－77.

[13] 公言国，王广，李华，等. 高铝烧结矿中 MgO 的影响研究[J]. 矿冶工程，2015，35(1)：76－79.

[14] 刘继彬，李辽沙. Al_2O_3 含量对烧结矿平衡相组成及特性的影响[J]. 安徽工业大学学报，2009，26(4)：333－337.

[15] 甘勤，何群，黎建明，等. Al_2O_3 在钒钛烧结矿中的行为研究[J]. 钢铁，2003，38(1)：1－4.

[16] 何木光. TiO_2 对高钛钒钛磁铁烧结矿性能的影响[C]//第十届中国钢铁年会暨第六届宝钢学术年会论文集，2015.

[17] 杨华明，邱冠周. TiO_2 影响烧全显还原粉化率的机制[J]. 矿产综合利用，1998，1：12－14.

[18] 孙艳芹，王瑞哲，吕庆，等. TiO_2 质量分数对中钛型烧结矿质量影响的研究[J]. 中国冶金，2013，23(10)：6－9.

[19] 庞建明，汪志全. SiO_2 对烧结矿矿相组成的影响[J]. 安徽工业大学学报(自科版)，2005，22(4)：338－340.

[20] 闫志武，张建良，张亚鹏，等. SiO_2 对烧结矿冶金性能及微观结构的影响[J]. 工程科学学报. 2016，38(7)：913－919.

[21] 胡林. Al_2O_3、SiO_2 对铁矿烧结的影响及其机理的研究[D]. 长沙：中南大学，2011.

[22] 张涛，姜涛，薛向欣. 含硼铁精矿添加剂改善烧结矿质量的工业试验[J]. 钢铁，2009，44(3)：11－14.

[23] 王英杰，高斌，韦火明，等. 硼粉对钒钛烧结矿质量影响的试验研究[C]//全国烧结球团技术交流年会. 2012.

[24] 张玉柱，邢宏伟，郎建峰，等. 微量硼对高硅烧结矿粉化性能的影响[J]. 钢铁研究学报，2004，16(5)：14－17.

[25] 韩庆，马忠波，成富全，等. 烧结配加硼镁矿的实践[C]//全国炼铁生产技术会议暨炼铁年会，2008.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net