低硅含镁球团矿还原行为研究

王晓哲，张建良，刘征建，刘东辉，刘兴乐，姜春鹤
（北京科技大学冶金与生态工程学院，北京 100083）

摘 要： 本文研究了低硅含镁球团矿在900 ℃，CO气氛下的还原过程，并通过X射线衍射仪（XRD）和矿相显微镜测定了球团矿在不同还原度时的物相组成和显微形貌。研究结果表明：Fe_2O_3的还原顺序为$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$，当还原度由0%增加到10%时，$Fe_2O_3$被还原成$Fe_3O_4$，且球团矿由外向内均匀还原；当还原度由10%增加到50%时，Fe_3O_4被还原成FeO，并出现还原聚集现象，其原因是球团矿内部孔隙分布不均匀；此后大多数FeO还原为金属Fe。$MgFe_2O_4$的还原顺序为：$MgFe_2O_4 \rightarrow Mg_{0.239}Fe_{0.761}O \rightarrow Mg_{0.64}Fe_{2.36}O_4 \rightarrow Fe$，其还原反应从球团矿还原度为30%时开始，主要原因是$MgFe_2O_4$较Fe_2O_3难还原。采用未反应核模型对球团矿还原过程进行动力学分析，得到球团矿在还原前期受界面化学反应控速，还原后期既不受混合控速也不受扩散控速。

关键词： 低硅含镁球团矿；还原过程；还原聚集；孔隙分布
中图分类号： TF046.6 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764（2018）01－0044－06
doi： 10.13403/j.sjqt.2018.01.010

Study on reduction behavior of low silicon magnesium pellet

Wang Xiaozhe, Zhang Jianliang, Liu Zhengjian, Liu Donghui, Liu Xingle, Jiang Chunhe
（*School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083）

Abstract The reduction process of the low silicon magnesium pellet at 900 ℃ under pure CO atmosphere was investigated, and the phase composition and microstructure of pellets at different reduction temperatures were also examined by X-ray diffraction (XRD) and mineral microscope. The results show that the reduction order of Fe_2O_3 was $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$. When the reduction degree increased from 0% to 10%, Fe_2O_3 was reduced to Fe_3O_4 and the pellets were uniformly reduced from outside to inside. When the reduction degree increased from 10% to 50%, Fe_3O_4 was reduced to FeO and the phenomenon of reductive aggregation occurred. The reason for above is that the internal pore distribution of the pellets is not uniform, subsequently, most of the FeO was reduced to metal Fe. The reduction order of $MgFe_2O_4$ was $MgFe_2O_4 \rightarrow Mg_{0.239}Fe_{0.761}O \rightarrow Mg_{0.64}Fe_{2.36}O_4 \rightarrow Fe$, and the reduction started when the reduction degree of pellets arrived at 30%. The reason for this phenomenon is that $MgFe_2O_4$ is more difficult to be reduced than Fe_2O_3. The kinetic analysis by using the unreacted nuclear model indicate that the pellets reduction were controlled by the interfacial chemical reaction at the early stage, but the later reduction process was neither controlled by the internal diffusion nor the mixed control.

Key words low silicon magnesium pellet; reduction process; reduction aggregation; pore distribution

1 前 言

21世纪以来，我国钢铁工业进入了快速发展的轨道，球团矿作为高炉炼铁的一种重要原料也得到了快速发展，球团矿产量由2001年的1 784万t增长到2011年20 410万t[1]。然而，国内球团矿还原性能较差，这一直制约着球团矿性能的提高。对于球团矿还原行为，国内外学者进行了

收稿日期：2017－06－30
基金项目：国家自然科学基金重点支持联合基金项目（U1260202）
作者简介：王晓哲（1989－），男，硕士研究生，主要从事炼铁原料方面研究。
通讯作者：张建良（1965－），男，教授，博士生导师，博士，主要从事高炉炼铁资源优化等研究。

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

大量的研究，其中主要研究了球团矿还原性能的影响因素以及球团矿的还原动力学。

球团矿还原性能的影响因素主要包括球团矿的脉石成分、碱度、孔隙率和矿物组成等[2]。Geassy[3]的研究表明，不但 CaO 和 MgO 能使铁氧化物的气孔率增加，而且 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 进入铁氧化物晶格内部能产生更多的活性空位，有利于还原气体的吸附，从而增加铁氧化物的还原速率；高强健[4]研究了 MgO 对球团矿抗压强度的影响得出：当球团矿中 MgO 添加剂质量分数由 0% 增至 2.0% 时，球团矿的孔隙率由 18.6% 增至 24.06%，孔径分布由 3～8 um 增至 5～17 um；青格勒[5]等人研究表明，球团矿的还原性随着 MgO 含量的增加而增加；Bahgat[6]通过研究含 SiO_2 的浮氏体小饼发现：SiO_2 质量分数增加后，浮氏体的还原速率下降，其原因主要为 SiO_2 能够使浮氏体孔隙率降低，在金属铁的致密表面产生絮状和薄状结构，阻碍了气体的扩散；Mastsuo[7]分析了相同尺寸的微气孔团块和同时具有大气孔和微气孔团块还原性试验，得出 15 um 以下气孔比例较少的团块还原速率较低。此外不同矿物的还原能力不同，赤铁矿的还原能力大于磁铁矿，磁铁矿的还原能力大于铁橄榄石。对于球团矿还原动力学的研究，多数学者认为球团矿的还原符合未反应核模型[8,9]，也有部分学者认为符合粒子模型、体积反应模型和随机模型等[10～12]。

高炉炼铁工艺所用含铁原料主要为烧结矿和球团矿，由于 MgO 对烧结矿强度和还原性能影响较大，而将 MgO 通过球团矿方式加入，在降低烧结燃耗的同时又改善了烧结矿和球团矿的冶金性能[13]。此外，我国球团矿 SiO_2 含量普遍较高，不利于高炉冶炼和降低成本，应该降低球团矿中的 SiO_2 含量[1]。因此，低硅含镁球团矿是我国高炉炼铁原料发展的一个重要方向，但目前对于该种球团矿的还原过程和还原特性研究相对较少，因此本文重点研究了低硅含镁球团矿在 900 ℃纯 CO 气氛下的还原过程，并分析了不同还原度的球团矿物相和显微形貌，最后用未反应核模型进行了动力学分析，得出了此种球团矿的还原特性，对优化高炉炉料结构和降低高炉冶炼能耗具有重要的意义。

2　试验原料与方法

2.1　试验原料

低硅含镁球团矿的制备原料主要有 95.5% 的含铁精粉、2.5% 的镁粉和 1.8% 的膨润土。含铁精粉为秘鲁粉和大西林粉的混合矿，两种矿粉的配比分别为 80% 和 20%。试验所用含铁精粉及制备后球团矿的化学成分如表 1 所示。将制备好的低硅含镁球团矿进行粒度筛分，选取形状规则（90% 以上为圆形）、粒度均匀（10～12.5 mm）且抗压强度较高（平均抗压强度为 2 608 N）的球团矿进行还原试验。

表 1　铁精粉和球团矿的主要化学成分（%）

化学成分	TFe	FeO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	P	S
秘鲁粉	69.3	22.8	1.82	0.31	0.51	0.43	0.009	0.246
大西林	64.7	20.8	2.35	1.28	1.94	0.67	0.025	0.061
球团矿	63.3	1.13	2.82	2.36	0.67	0.18	0.011	0.014

由表 1 可知，球团矿 TFe 品位较高，脉石含量和有害元素含量较低，属于低硅含镁球团矿，其中 SiO_2 含量仅为 2.82%，远低于我国球团矿中 SiO_2 含量的平均值[1]，MgO 和 FeO 含量均略高，主要是因为在一定的温度下，Mg^{2+} 容易进入磁铁矿晶格中，取代并占据磁铁矿晶格中的 Fe^{2+} 空位，抑制磁铁矿的氧化，因此球团矿中 FeO 含量相对较高。

2.2　试验装置及测定方法

试验所用还原设备为高温硅钼竖式电阻炉，

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

其结构示意图如图1所示。高温硅钼竖式电阻炉主要由竖式电阻炉、计算机、控制装置、称量装置和送气装置等组成，可实时记录球团矿的失重和失重速率。

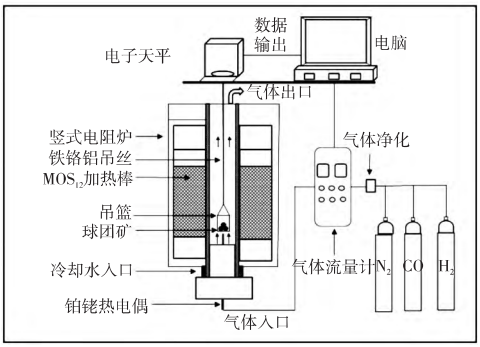


图1 高温硅钼竖式电阻炉结构示意图

试验开始前先将球团矿在105 ℃的烘箱中烘干3 h，然后将电阻炉升温，在升温的过程中通入1 L·min^{-1}的N_2保护气，温度由控温仪自动控制，控温精度为±2 ℃，待炉温升至设定温度后，将六个直径为10～12.5 mm的球团矿放在由铁铬铝丝(∅0.5 mm)制成的吊篮中，在炉口预热2 min后，将吊篮放入电阻炉恒温区位置，通入流量为5 L·min^{-1}的CO气体，开始试验并启动数据采集程序，实时记录球团矿的重量变化，试验前计算出球团矿还原度为5%，10%，30%，50%，70%失重的质量，待还原进行到设定值时，关闭还原性气体并通入N_2，迅速将吊篮提到炉口进行缓慢冷却，待球团矿冷却到室温后将其缓慢取出。利用氧含量计算球团矿的还原度，如式(1)所示。

$$R=\frac{m_0-m_1}{m_{th}}\times 100\% \qquad (1)$$

式中，R为还原t时间的还原度，%；m_0为反应开始时球团矿的质量，g；m_t为还原t时间球团矿的质量，g；m_{th}为球团矿中氧化物最大的失氧量，g。

3 试验结果与分析

3.1 试验结果

球团矿在900 ℃ CO气氛的还原曲线如图2所示。

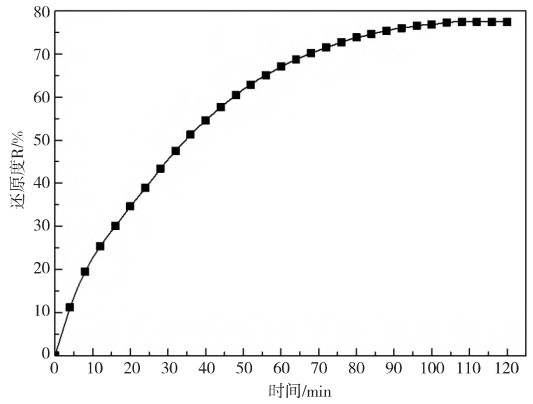


图2 球团矿在900 ℃纯CO还原曲线

由图2可知，球团矿的还原度随时间的增加不断增加，初始阶段还原度增长速率相对较快，还原后期还原度的增长速率不断降低，当还原时间为106 min时，球团矿的还原度达到最大值并趋于稳定，最终还原度稳定为77%。

3.2 CO还原球团矿过程分析

3.2.1 CO还原球团矿物相分析

不同还原度球团矿的XRD图谱如图3所示。

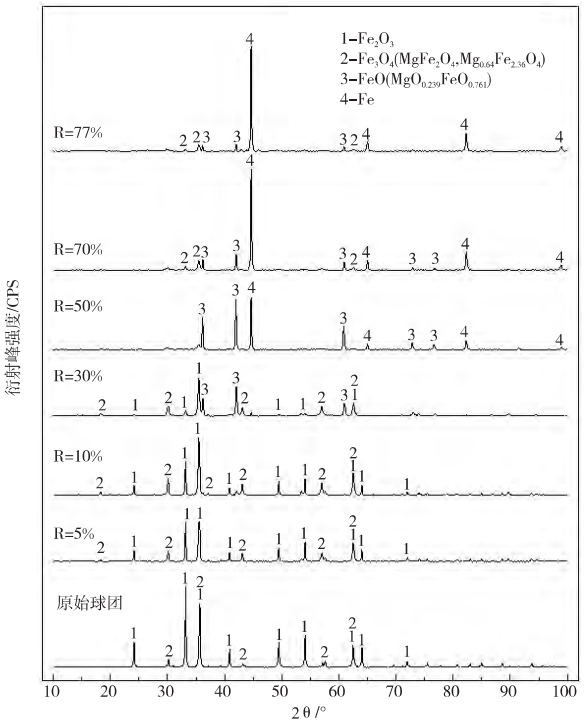


图3 不同还原度的球团矿的X射线衍射图

通过对XRD图谱分析可知，球团矿的主要矿物为Fe_2O_3和$MgFe_2O_4$，因此后续分析主要集

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

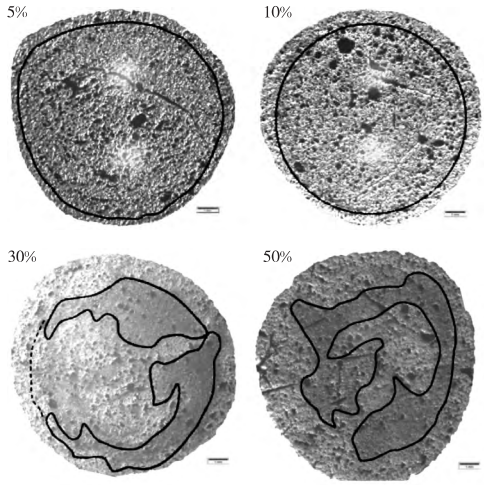
中在 Fe_2O_3 和 $MgFe_2O_4$ 的还原。

球团矿中 Fe_2O_3 的还原过程如下：当还原度由 0% 增加到 10% 时，球团矿中大部分 Fe_2O_3 被还原成 Fe_3O_4，并且 Fe_3O_4 在还原度为 10% 时达到最大值；由 10% 增加到 30% 时，球团矿中剩余 Fe_2O_3 被还原成 Fe_3O_4，部分 Fe_3O_4 还原为 FeO；由 30% 增加到 50% 时，球团矿中所有的 Fe_3O_4 被还原成 FeO，此时 FeO 达到最大值，Fe_2O_3 衍射峰消失，少量 FeO 被还原为金属 Fe；由 50% 增加到 77%，多数 FeO 还原为金属 Fe。由于 $MgFe_2O_4$ 比 Fe_2O_3 难还原，在还原度为 30% 时仍没有开始还原；由 30% 增加到 50% 时，$MgFe_2O_4$ 被还原为 $Mg_{0.239}Fe_{0.761}O$；由 50% 增加到 77% 时，球团矿中 $Mg_{0.239}Fe_{0.761}O$ 转变为 $Mg_{0.64}Fe_{2.36}O_4$。

3.2.2　CO 还原球团矿的显微形貌分析

分别对还原度为 5%，10%，30%，50%，70% 和 77% 的球团矿在矿相显微镜下进行观察，不同还原度的球团矿的显微结构如图 4 所示。

图 4 中的黑线表示还原过程中不同物相的分界线。由图可知，当 CO 还原球团矿时，球团矿还原度由 0% 增加到 10%，球团矿由外向内均匀还原，出现分层现象；由 10% 增加到 50% 时，仍然出现分层现象，但并没有按照之前的方式由外向内均匀还原，而是出现还原聚集现象，球团矿局部区域还原充分；由 50% 增加到 77% 时，还原继续沿聚集的路径向球团矿内部进行，图中还原不充分的深色区域逐渐减少，而已还原充分的浅色区域不断增加。



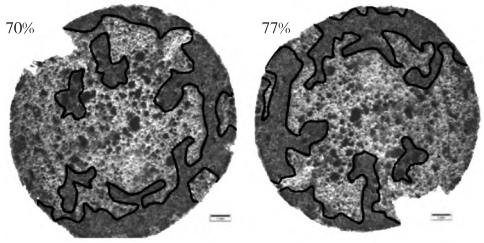


图 4　不同还原度球团矿的显微照片

为进一步探究球团矿还原度在 10% ~ 50% 时出现还原聚集的原因，将还原度为 50% 的球团矿中已还原和未还原的部分进行标记，然后通过 IPP 软件对已还原部分的球团矿孔隙进行标记，如图 5 所示。

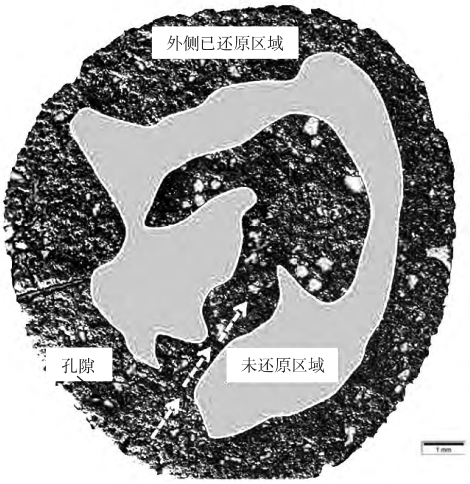


图 5　RI50% 的球团矿已还原区域孔隙分布图

图 5 中暗白色部分为微气孔，亮白色部分为大气孔，可见，微气孔分布较为均匀，而大气孔分布不均匀，图 5 中左下角的大气孔分布较多，而且呈连通状态，连通的大气孔有利于球团矿还原过程中的气体扩散，并能促进还原反应的进行，CO 分子优先沿着白色箭头的气体通道扩散到球团矿内部，然后优先还原气体通道周围的矿物，从而出现还原聚集的现象。

4　CO 还原球团矿的动力学分析

球团矿还原的气、固反应可通过未反应核模型进行分析，根据界面化学反应控速、固相产物层内气体扩散控速和界面化学反应与气体扩散混合控速的未反应核模型进行动力学分析，将还原度 R 转换成还原分数 x，探究不同阶段的还原

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

控速环节，拟合结果如图6～8所示。

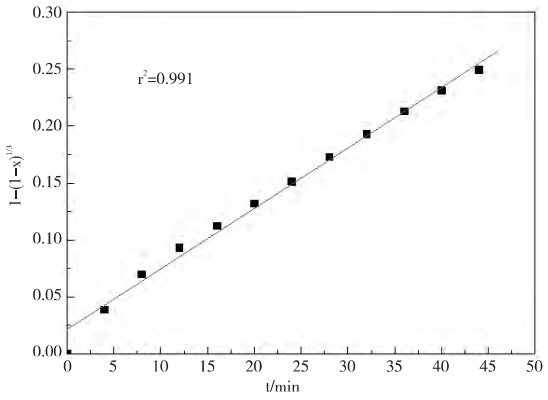


图6 900℃纯CO条件下$1-(1-x)^{1/3}$～t关系曲线

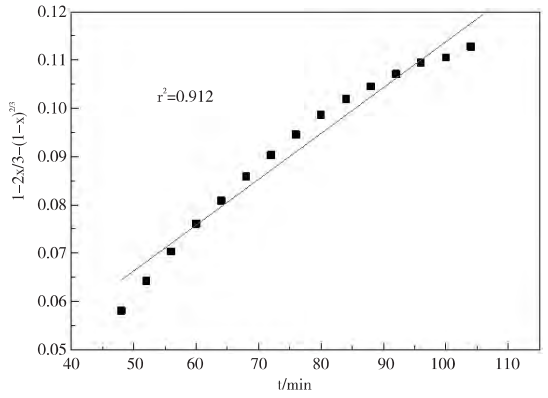


图7 900℃纯CO条件下$1-2x/3-(1-x)^{2/3}$～t关系曲线

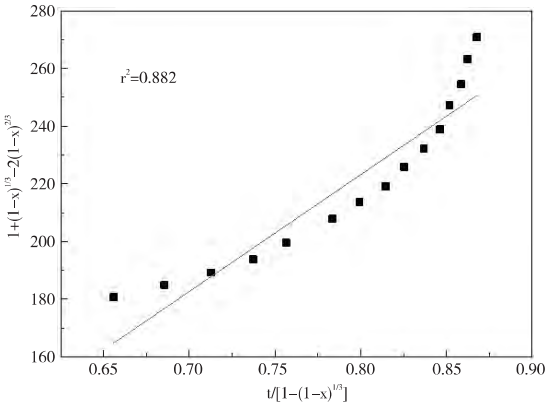


图8 900℃纯CO条件下$1+(1-x)^{1/3}-2(1-x)^{2/3}$～$t/[1-(1-x)^{1/3}]$关系曲线

由图6中$1-(1-x)^{1/3}$与时间t拟合结果可知，当还原温度为900 ℃，球团矿的还原度在0～60.41%范围时，直线拟合效果较好(相关系数r^2为0.991)，因此还原反应前期受界面化学反应控速；由图7中$1-2x/3-(1-x)^{2/3}$与时间t的关系和图8中$1+(1-x)^{1/3}-2(1-x)^{2/3}$与$x/[1-(1-x)^{1/3}]$的关系可知，直线的拟合效果欠佳(相关系数$r^2$分别为0.912和0.882)，因此球团矿在还原后期既不受混合控速也不受扩散控速，不能用未反应核模型进行动力学分析，这与普通球团矿动力学拟合结果差异较大[14,15]，出现这种现象的原因与球团矿在还原度30%以后出现还原偏聚现象有关。

5 结 论

通过对低硅含镁球团矿在900 ℃纯CO还原行为的研究，得到：

(1) Fe_2O_3的还原顺序为：$Fe_2O_3\rightarrow Fe_3O_4\rightarrow FeO\rightarrow Fe$。当球团矿的还原度由0%增加到10%时，$Fe_2O_3$被还原为$Fe_3O_4$；由10%增加到30%时，球团矿中剩余的$Fe_2O_3$被还原为$Fe_3O_4$，且部分$Fe_3O_4$还原为FeO；由30%升高到50%时，球团矿中的$Fe_3O_4$被还原为FeO；由50%增加到77%时，球团矿中多数FeO被还原成金属Fe。

(2) $MgFe_2O_4$的还原顺序为：$MgFe_2O_4\rightarrow Mg_{0.239}Fe_{0.761}O\rightarrow Mg_{0.64}Fe_{2.36}O_4\rightarrow Fe$。当球团矿的还原度由0%升高到30%时，$MgFe_2O_4$未被还原；由30%升高到50%时，$MgFe_2O_4$被还原为$Mg_{0.239}Fe_{0.761}O$；由50%升高到77%时，$Mg_{0.239}Fe_{0.761}O$被还原为$Mg_{0.64}Fe_{2.36}O_4$和金属Fe。

(3) 球团矿还原度由0%升高到10%过程中，球团矿由外向内均匀还原；由10%升高到50%过程中，出现还原聚集现象，局部区域还原充分，主要是由于球团矿内孔隙分布不均匀；由50%升高到77%时，球团矿的还原继续沿还原聚集的路径向球团矿内部发展。球团矿在还原前期受界面化学反应控速，还原后期既不受混合控速也不受扩散控速。

参考文献

[1] 许满兴，张玉兰. 新世纪我国球团矿生产技术现状及发展趋势[J]. 烧结球团，2017，42(2)：25－30.

[2] 赵霞，李铁军. 铁矿石还原气－固还原行为研究现状[J]. 中国冶金，2013，23(4)：1－6.

[3] El-Geassy A. Influence of doping with CaO and/or MgO on stepwise reduction of pure hematite compacts[J]. Ironmaking & steelmaking，1999，26(1)：41－52.

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

[4] 高强健，魏国，何奕波，等. MgO 对球团矿抗压强度的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版)，2013，34(1)：103－106.

[5] 青格勒，吴铿，屈俊杰，等. 不同含镁添加剂对球团矿工艺参数及质量的影响[J]. 钢铁，2013，48(7)：17－22.

[6] Bahgat M，Abdel Halim K S，Nasr M I，et al. Morphological changes accompanying gaseous reduction of SiO_2 doped wüstite compacts [J]. Ironmaking & Steelmaking，2008，35(3)：205－212.

[7] Matsuo N，Maeda T，OnoY. Effects of porosity and pore-radius distribution on the reduction rate of agglomerates [J]. CAMP-ISIJ，1991，4：1081.

[8] 郭汉杰. 冶金物理化学教程[M]. 北京：冶金工业出版社，2006.

[9] 伍成波，张江斌，吴乾江，等. 球团矿还原的动力学模型分析[J]. 重庆大学学报自然科学版，2015(5)：11－16.

[10] Szekely J，Evans J W，Sohn H Y. Gas-Solid Reaction [M]. New York：Academic Press 1976.

[11] Kasaoka S，Sakata Y，Tong C. Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam [J]. International Chemical Engineering，1985，25(1)：160～175.

[12] Patisson F，Ablitzer D. Physicochemical and thermal modeling of the reaction between a porous pellet and a gas [J]. Powder Technology，2002，128(2－3)：300～305.

[13] 张建良，刘东辉，王筱留，等. 烧结矿化学成分控制现状及发展方向[J]. 烧结球团，2017，42(4)：1－5.

[14] 李鹏，毕学工，张慧轩，等. 武钢球团矿还原反应动力学[J]. 钢铁研究学报，2015，11：8－13.

[15] 易凌云. 铁矿球团 $CO-H_2$ 混合气体气基直接还原基础研究[D]. 长沙：中南大学，2013.

(上接第 34 页)

5　结　论

(1) 烧结矿冷却分别经过了剧烈冷却阶段和平缓冷却阶段。在剧烈冷却阶段烧结矿与冷却流体之间的换热方式以辐射换热为主，在平缓冷却阶段以对流换热为主；

(2) 冷却风温对烧结矿的最终冷却温度以及剧烈冷却区长度有重要的影响。

(3) 冷却风速仅对烧结矿剧烈冷却阶段末期有轻微影响，对烧结矿整体冷却特性影响较小；

(4) 选取合适的料层高度和气固比是保证大块烧结矿能够得到充分冷却的关键。

本文运用 Fluent 数值分析软件平台，结合分形理论，对大块烧结矿冷却特性的影响趋势进行了定性分析，其研究成果对优化设计冷却机工艺参数及指导生产具有重要的参考意义。

参考文献

[1] Wu Y S. Sintering waste heat recovery technology. Energy Conserve Technol，1990(4)：44.

[2] Wang Z P，Hu X M. About the status and development trend of sintering waste heat power generation. Sintering and Pelletizing，2008，33(1)：31.

[3] 张欣，温治，楼国锋，等. 高温烧结矿气－固换热过程数值模拟及参数分析[J]. 北京科技大学学报，2011，33(3)：340.

[4] 夏建芳，陈锦，赵先琼. 烧结矿冷却过程数值仿真及环冷机漏风率研究[J]. 计算机仿真，2015，32(7)：208.

[5] 倪鲲鹏. 环冷机烟气流场数值模拟及余热回收系统优化[D]. 长沙：长沙理工大学，2012.

[6] 蔡九菊，王建军，陈春霞，等. 钢铁企业余热资源的回收与利用[J]. 钢铁，2007，42(6)：1～7.

[7] 董辉，郭宁，杨柳青，等. 烧结余热利用中混合料干燥过程的实验研究[J]. 东北大学学报：自然科学版，2010，31(4)：546～549.

[8] W. Kowaldki，K. Kersting，P. Werner. The Influence of Sinter Composition on Sintering Rate and Physical Quality of Sinter. Ironmaking Conference Proceedings，1997. 415～425.

[9] 谢东江. 环冷机冷却过程数值仿真与优化[D]. 长沙：中南大学，2010.

[10] 朱华，姬翠翠. 分形理论及其应用[M]. 北京：科学出版社，2011.

[11] 杨世铭，陶文铨. 传热学[M]. 北京：高等教育出版社，1998.

[12] 董辉，力杰，罗远秋，等. 烧结矿冷却过程的实验研究[J]. 东北大学学报：自然科学版，2010，31(5)：689.

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