球团

w(CaO)对球团矿高温液相生成的热力学分析

王冬青[1,2]，青格勒[1,2]，潘 文[1,2]，张亚鹏[1,2]，马 丽[1,2]
(1. 绿色可循环钢铁流程北京市重点实验室，北京 100043；2. 首钢集团有限公司 技术研究院，北京 100043)

摘 要： 以首钢某地普通球团矿成分为基准，采用 Fact Sage 7.1 计算了球团矿 $w(SiO_2)$ 为 2.4%～8.0%，w(CaO) 从 1%～5% 变化时，球团矿不同焙烧温度下液相生成占比的变化。结果表明：球团矿碱度在 1.25 左右时，球团焙烧液相生成温度较高，但随着焙烧温度的提高，液相量将会迅速增加；基准球团矿的焙烧温度偏高，适当降低焙烧温度(30 ℃左右)，仍可保证其抗压强度；当 $w(SiO_2)$ 为 3.4% 时，基准球团矿在 1 280 ℃焙烧温度下，适宜的 w(CaO) 为 0.5%；1 250 ℃下，w(CaO) 可配加至 4.6%。通过球团液相量的研究，以期为球团矿碱度调整、焙烧温度控制提供参考，为优化炉料结构提供依据。

关键词： 球团；CaO；高温；液相生成；热力学分析
中图分类号： TF046.6　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1000－8764(2020)01－0029－06
doi： 10.13403/j.sjqt.2020.01.006

Thermomechanical analysis of w(CaO) on the formation of high temperature liquid phase of pellets

Wang Dongqing[1,2], Qing Gele[1,2], Pan Wen[1,2], Zhang Yapeng[1,2], Ma Li[1,2]
(1. *Beijing Key Laboratory of Green Recyclable Process for Iron and Steel Production Technology, Beijing* 100043; 2. *Research Institute of Technology, Shougang Group Corporation, Beijing* 100043)

Abstract Based on the pellet bulk compositions in shougang, the liquid proportion of pellets uder different firing temperature with $w(SiO_2)$ from 2.4% to 8.0% and w(CaO) from 1% to 5% is calculated using Fact Sage 7.1. The results show that when the basicity of pellets is about 1.25, the pellets formation temperature of liquid phase is higher, but with the increase of firing temperature, the liquid proportion also increases rapidly. The pellet firing temperature is on the high side, decreasing the firing temperature(about 30 ℃) can still ensure the liquid production of 5%. When the pellet w(CaO) is 3.4%, suitable w(CaO) is 0.5% when fired at 1 280 ℃, and w(CaO) can be added to 4.6% fired at 1 250 ℃. The study on pellet liquid proportion is expected to provide reference for the adjustment of pellet basicity and the control of firing temperature, as well as for the optimization of burden structure.

Key words pellet; CaO; high temperature; liquid formation; thermomechanical analysis

高炉对炉料的要求有入炉原料品位高、杂质少、化学成分稳定、强度高、粉末少、粒度均匀、高温性能好等。随着国家对环保排放要求的提高，烧结矿在高炉炉料中的占比呈现降低趋势。相对于烧结矿，球团矿具有工序能耗低，污染物排放少等特点，其作为一种低排放的优质入炉料越来越受到重视，在国内外其使用占比不断提升。国外欧美高炉球团矿使用占比一般都较高，如加拿大 Algoma 7 号高炉使用 99% 熔剂性球团，墨西哥 AHMSA 公司 Monclova 5 号高炉使用 93% 熔剂性球团，SJSC 钢铁使用 80% 球团矿。国内沙钢和杭钢高炉的球团矿占比有时能达到 70% 左右，相对较高[1]。鉴于大高炉精料方针的需求，适当提高球团矿碱度以保

收稿日期： 2019－06－12
基金项目： 国家重点研发计划专项资助(2017YFB0304300&2017YFB0304302)
作者简介： 王冬青(1980—)，女，高级工程师，从事高炉喷煤、高炉炼铁工艺基础研究工作。

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

持低渣量冶炼有利于高炉指标的优化。因此，许多科研工作者对提高球团中配入 $w(CaO)$，生产熔剂性球团进行了大量研究[2-5]，发现球团矿高温下的液相生成量对球团矿的质量有着重要的影响。潘向阳等[6]研究发现适量的液相球团矿抗压强度较大，赤铁矿结晶良好；过量的液相会限制赤铁矿之间的再结晶，球团矿抗压强度受到影响[7-8]。田铁磊等[9]研究发现，Fact Sage 计算的球团液相量在 5% 时，球团矿强度达到最大值。以首钢某地普通球团矿成分为基准，采用 Fact Sage 7.1 计算了球团矿 $w(SiO_2)$ 为 2.4%~8.0%，$w(CaO)$ 从 1%~5% 变化时，球团矿不同焙烧温度下液相生成占比的变化。通过球团液相量的研究，以期为球团矿碱度调整、焙烧温度控制提供参考，为优化炉料结构提供依据。

1 研究方法

1.1 实验过程

实验室首先根据配比方案进行配料和混料，实验用原料主要化学成分见表 1。其中精矿粉使用占比为 90%，细磨粉使用占比为 10%，膨润土使用占比为 1.5%；然后在直径为 800 mm 的圆盘造球机上制备生球，造球试验后筛取直径为 10~16 mm 的生球进行焙烧试验，焙烧设备采用 120 mm × 400 mm 的球团焙烧杯；最后按照国标 GB/T 14201—1993 测定球团矿抗压强度，并用 S-3400N 钨灯丝扫描电镜进行球团显微分析。

表 1 实验用原料的主要化学成分(质量分数) %

名称	TFe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	S	烧损
精矿粉	68.96	29.19	1.87	0.36	0.32	0.68	0.19	-2.01
细磨粉	58.17	5.14	7.36	2.19	0.40	0.56	0.18	3.33
膨润土	—	—	61.65	13.74	2.88	3.24	0.12	10.65

1.2 模拟计算

Fact Sage 7.1 软件拥有强大的计算功能[10-12]，其数据库为冶金行业的生产过程的优化提供了较好的理论支撑，在冶金、材料等领域有较好的应用。模拟计算以 Reaction 和 Equilib 模块为基础，选用 FactPS 和 FToxid 数据库，所选用的 FToxid 数据库包含 CaO、SiO_2、Al_2O_3、MgO、FeO、Fe_2O_3、MnO 等氧化物。充分考虑球团矿的生产条件(氧化性气氛)，结合球团矿的化学组成(Fe_2O_3、FeO、SiO_2、CaO、Al_2O_3、MgO 等)，计算不同工况下的液相生成温度及物相组成。

2 结果与讨论

2.1 磁铁矿(Fe_3O_4)焙烧过程反应的吉布斯自由能变化

生球焙烧是一个复杂的物理化学过程，焙烧时随着焙烧制度和球团矿原料的不同，发生着不同的固结反应。由于国内大部分球团矿使用磁铁矿粉作为其主要原料，对于球团焙烧过程，铁氧化物的氧化反应方程为

$$2Fe_3O_4 + 0.5O_2 = 3Fe_2O_3$$

平衡态下 Fe_3O_4 氧化反应 100~1 600 ℃ 的 ΔG 变化情况计算结果如图 1 所示。由图 1 可见：焙烧温度在 1 506 ℃ 以下，Fe_2O_3 较 Fe_3O_4 稳定；当焙烧温度高于 1 506 ℃ 时，Fe_3O_4 较 Fe_2O_3 稳定。

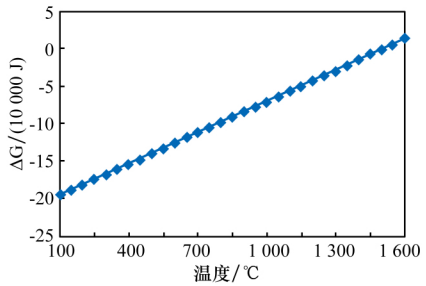


图 1 Fe_3O_4 焙烧过程反应的吉布斯自由能变化

2.2 $w(CaO)$ 对球团矿高温液相生成的影响

表 2 为基准球团矿的主要化学成分，其焙烧温度为 1 280 ℃。实验室按照生产成分配料后，分别在 1 280 ℃ 和 1 250 ℃ 下进行焙烧，分别得到球团 1 和球团 2。对焙烧球 1、2 的抗压

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

强度进行了测定(表 3)，并进行扫描电镜观察，最后模拟计算其在不同焙烧温度下的液相产生情况。

表 2　球团矿的主要化学成分(质量分数)　%

TFe	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO
65.61	93.14	0.53	3.39	0.57	0.73	0.86

表 3　两种球团抗压强度

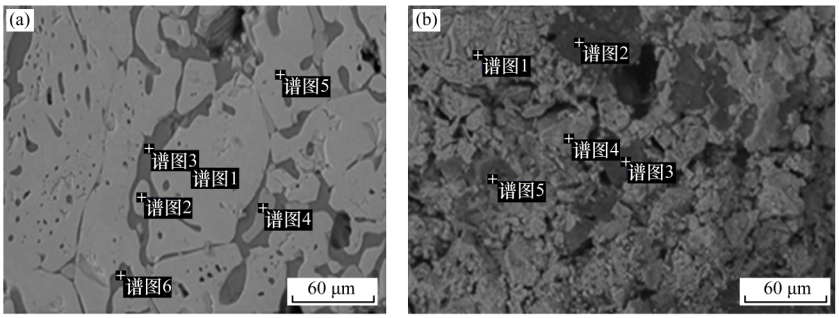
名称	抗压强度/(N·P^{-1})
球团 1	3 130
球团 2	2 962

模拟计算发现：焙烧温度达到 1 220 ℃时，球团矿液相开始生成，焙烧温度升至 1 250 ~ 1 280 ℃，液相生成量变化不大，在 5% 左右。

由表 3 中数据可知：球团 2 的抗压强度较球团 1 略有降低，但仍在 3 000 N/P 左右，可保证入炉对球团抗压强度的要求。

图 2 为两种焙烧球团矿的扫描电镜图，表 4、5 分别为两种球团矿的能谱分析结果。其中：图 2(a) 中谱图 3、6 为球团 1 形成的液相；图 2(b) 中谱图 2、3、5 为球团 2 形成的液相。由扫描电镜结果观察可知，球团焙烧温度降低了 30 ℃，液相量变化不大，这与前面计算趋势一致。

由以上分析可知，液相生成量在 5% 左右时，球团的抗压强度能够得到保证，与田铁磊[7]的研究结果基本一致。



(a) 球团 1；(b) 球团 2

图 2　两种球团矿的扫描电镜图

表 4　球团 1 能谱分析结果(质量分数)　%

谱图	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
1	35.15	—	—	—	1.12	—	1.05	62.68
2	36.27	0.50	—	0.42	2.30	—	2.43	58.08
3	41.12	2.51	1.11	1.54	12.73	0.60	14.18	26.20
4	36.13	0.59	6.25	0.55	1.49	—	1.76	53.24
5	39.49	2.27	1.25	1.19	10.73	0.61	12.76	31.69
6	40.77	2.56	1.08	1.62	12.82	0.74	14.65	25.76

表 5　球团 2 能谱分析结果(质量分数)　%

谱图	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe
1	36.55	—	0.95	3.21	—	—	59.29
2	47.78	5.15	7.18	21.51	0.92	0.88	16.58
3	50.63	—	—	32.45	—	—	16.92
4	38.85	—	1.06	2.74	—	—	57.35
5	45.95	3.56	6.96	21.73	1.46	2.10	18.24

以表 2 球团矿组分为基础，考察球团矿 w(CaO) 对球团高温焙烧液相生成的影响。因此调整 w(CaO) 时，为了减少单纯 w(CaO) 变化所产生的系统误差，Fe_2O_3、FeO、Al_2O_3、SiO_2、MgO 的质量分数依据 w(CaO) 的变化进行同比修正，具体修正如式(1)。w(CaO) 变化对应球

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

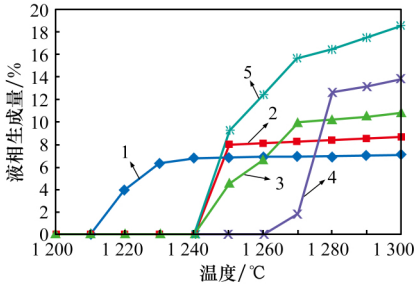
团各组分质量分数变化见表 6，采用 Liquid 模块计算结果如图 3 所示。

$$w'(M_xO_y) = w(M_xO_y) \times \frac{1 - w'(CaO)}{1 - w(CaO)} \quad (1)$$

式中：$w(M_xO_y)$、$w'(M_xO_y)$ 分别为调整前后的 Fe_2O_3、FeO、Al_2O_3、SiO_2、MgO 的质量分数，%。

表 6 $w(CaO)$ 变化对应球团矿各组分质量分数的变化 %

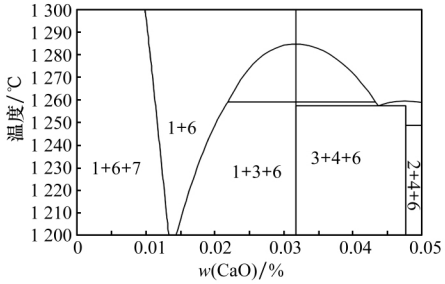
TFe	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
65.84	0.53	1	3.40	0.73	0.86
65.18	0.53	2	3.37	0.73	0.85
64.51	0.52	3	3.33	0.72	0.85
63.85	0.52	4	3.30	0.71	0.84
63.18	0.51	5	3.26	0.70	0.83



$w(CaO)$：1—1%；2—2%；3—3%；4—4%；5—5%。

图 3 温度对球团矿液相生成量的影响

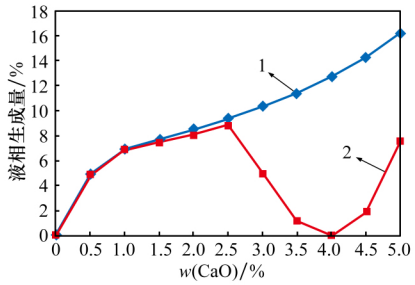
由图 3 可以看出：随焙烧温度增加，球团矿液相量呈增加趋势。随 $w(CaO)$ 由 1%～5%，液相生成温度先增加再降低；当 $w(CaO)$ 在 4% 时，液相生成温度最高，为 1 260 ℃左右；当 $w(CaO)$ 在 4%～5% 时，随 $w(CaO)$ 的增加，液相生成温度降低；此外，当 $w(CaO)$ 较低时，随焙烧温度的增高，液相量增加趋势平缓，如当 $w(CaO)$ 在 1%、焙烧温度在 1 240～1 300 ℃时，液相生成量基本保持不变，在 7% 左右；而当 $w(CaO)$ 较高时，液相开始生成后随焙烧温度增加，液相量迅速增加，如当 $w(CaO)$ 在 4%、焙烧温度在 1 260～1 300 ℃时，液相生成量迅速由 0% 增加至 14%；当 $w(CaO)$ 在 5%、焙烧温度在 1 240～1 300 ℃时，液相量迅速从 0% 增加至 18%。为分析 $w(CaO)$ 在 4%～5% 与 1%～4% 时，液相增加量趋势不同的原因，作1 200～1 300 ℃下 Fe_2O_3 – CaO – SiO_2 的相平衡图（$w(SiO_2)$ 为 3.4%，$w(CaO)$ 为 1%～5%），计算时选择空气气氛，氧分压为 2.1×10^4 Pa，结果如图 4 所示。由图 4 可见，液相增加量趋势不同，这可能与 $w(CaO)$ 在 4%～5% 时，$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}(s)$ 相逐渐消失，$a'Ca_2SiO_4$ 相逐渐生成有关。



1—液相；2— $a'Ca_2SiO_4$；3— $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}(s)$；4— $Ca_3Si_2O_7(s1)$；5— $CaSiO_3(s2)$；6— $Fe_2O_3(s3)$；7— $SiO_2(s4)$。

图 4 1 200～1 300 ℃下 Fe_2O_3 – CaO – SiO_2（$w(SiO_2)$ 为 3.4%，$w(CaO)$ 为 1%～5%）相图

为探求该原料条件及焙烧制度下适宜的 $w(CaO)$，在 1 250、1 280 ℃下，矿粉 $w(SiO_2)$ 为 3.4%，$w(CaO)$ 从 0%～5.0% 时，液相生成量变化曲线如图 5 所示。



1—1 280 ℃；2—1 250 ℃。

图 5 $w(CaO)$ 对液相生成量的影响（$w(SiO_2)$ = 3.4%）

由图 5 可见：1 250 ℃下液相生成量呈先增加再降低再增加的趋势。在 1 250 ℃下，$w(CaO)$ 配加至 4.6% 时，球团矿的液相生成量可保证其强度；在 1 280 ℃下，随 $w(CaO)$ 从 0%～5.0%，液相生成量呈增加趋势，由 0% 增加至 16%。因此，较高的焙烧温度下若想保证适宜的液相量，需适当降低 $w(CaO)$，1 280 ℃焙烧 $w(SiO_2)$ 为 3.4% 的矿粉时适宜的 $w(CaO)$ 为 0.5%。焙烧温度适当降低，可增加 CaO 的配入量。

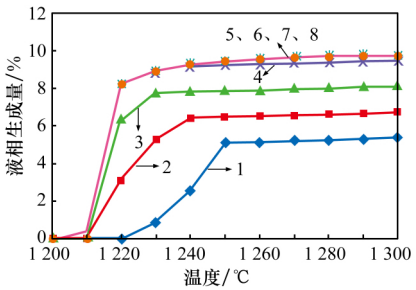
2.3 $w(SiO_2)$ 对球团矿高温液相生成的影响

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

为了考察不同 $w(CaO)$ 下，$w(SiO_2)$ 对改变球团矿高温下液相生成的影响，固定 $w(CaO)$ 为 1%、2%、3%、4%、5% 5 个值，采用 Equilib 模块计算了 $w(SiO_2)$ 从 2.4%～8.0% 变化时，球团矿高温下液相生成量的情况。调整 $w(CaO)$、$w(SiO_2)$ 时，为了减少单纯 $w(CaO)$、$w(SiO_2)$ 变化所产生的系统误差，Fe_2O_3、FeO、Al_2O_3、MgO 的质量分数依据 CaO、SiO_2 质量分数的变化进行同比修正，具体修正见式(2)。其计算结果见图 6～10。

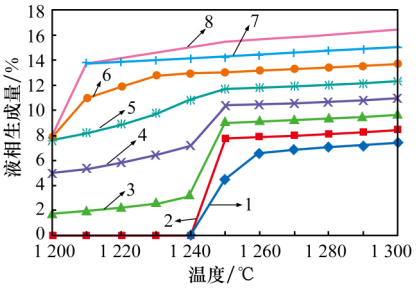
$$w'(M_xO_y) = w(M_xO_y) \times \frac{1 - w'(CaO) - w'(SiO_2)}{1 - w(CaO) - w(SiO_2)} \quad (2)$$

式中：$w(M_xO_y)$、$w'(M_xO_y)$ 分别为调整前后 Fe_2O_3、FeO、Al_2O_3、MgO 的质量分数，%。



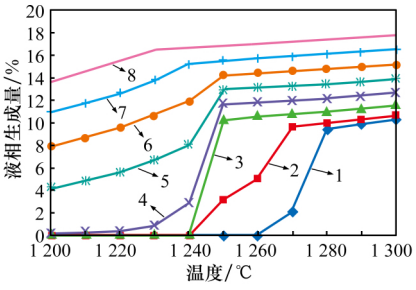
$w(SiO_2)$：1—1%；1—2.4%；2—3.2%；3—4.0%；4—4.8%；5—5.6%；6—6.4%；；7—7.2%；8—8.0%。

图 6　SiO_2 质量分数对高温下球团矿液相生成量的影响($w(CaO)$ =1%)



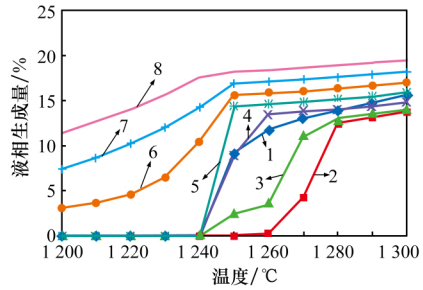
$w(SiO_2)$：1—1%；1—2.4%；2—3.2%；3—4.0%；4—4.8%；5—5.6%；6—6.4%；；7—7.2%；8—8.0%。

图 7　SiO_2 质量分数对高温下球团矿液相生成量的影响($w(CaO)$ =2%)



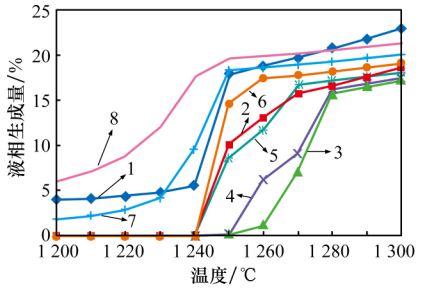
$w(SiO_2)$：1—1%；1—2.4%；2—3.2%；3—4.0%；4—4.8%；5—5.6%；6—6.4%；；7—7.2%；8—8.0%。

图 8　SiO_2 质量分数对高温下球团矿液相生成量的影响($w(CaO)$ =3%)



$w(SiO_2)$：1—1%；1—2.4%；2—3.2%；3—4.0%；4—4.8%；5—5.6%；6—6.4%；；7—7.2%；8—8.0%。

图 9　SiO_2 质量分数对高温下球团矿液相生成量的影响($w(CaO)$ =4%)



$w(SiO_2)$：1—1%；1—2.4%；2—3.2%；3—4.0%；4—4.8%；5—5.6%；6—6.4%；；7—7.2%；8—8.0%。

图 10　SiO_2 质量分数对高温下球团矿液相生成量的影响($w(CaO)$ =5%)

由图 6～10 可见：固定 $w(CaO)$ 为 1%，指定焙烧温度下，随 $w(SiO_2)$ 增加，液相生成量增加；$w(SiO_2)$ 达 4.8% 以后，随 $w(SiO_2)$ 升高，液相生成量变化不大(图 6)；当 $w(CaO)$ 为 2% 时，$w(SiO_2)$ 达到 5.6% 之后，1 200 ℃ 下就有超过 5% 的液相生成(图 7)；当 $w(CaO)$ 为 3% 时，$w(SiO_2)$ 达到 6.4% 之后，1 200 ℃ 下就有超过 5% 的液相生成，若要保证 5% 的液相生成量，$w(SiO_2)$ 高于 6.4% 时，可适当降低焙烧温度(图 8)；当 $w(CaO)$ 为 4% 时，$w(SiO_2)$ 为 3.2%，焙烧温度最高，高于 1 270 ℃，才能保证 5% 的液相量；$w(SiO_2)$ 高于 7.2%，1 200 ℃

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

以下就有超过5%的液相生成，此时焙烧温度可适当降低，以免出现焙烧粘结现象(图9)；当$w(CaO)$为5%时，$w(SiO_2)$为2.4%或8%时，在1 200 ℃以下都会产生一定的液相，$w(SiO_2)$为8%时，1 200 ℃以下就有超过5%的液相生成；$w(SiO_2)$在4.0%时，液相产生温度最高，其焙烧温度需超过1 260 ℃(图10)。综上所述，通过对球团矿$w(SiO_2)$为2.4%~8.0%，$w(CaO)$从1%~5%变化时，球团矿不同焙烧温度下液相生成量的变化发现：球团二元碱度(R)在1.25左右时，球团焙烧液相生成温度相对较高，但随着焙烧温度的提高，液相量将会迅速增加。

3 结 论

通过对球团矿$w(SiO_2)$为2.4%~8.0%，$w(CaO)$从1%~5%变化时，球团矿不同焙烧温度下液相生成量的变化发现：

(1) 球团矿在到达液相生成温度后，随焙烧温度增加，液相量增加。

(2) 球团R在1.25左右时，球团焙烧液相生成温度相对较高，但随着焙烧温度的提高，液相量将会迅速增加。

(3) 基准球团矿的焙烧温度偏高，适当降低焙烧温度(30 ℃左右)仍可保证其抗压强度。当焙烧球团$w(SiO_2)$为3.4%时，1 280 ℃下适宜的$w(CaO)$为0.5%；1 250 ℃下，$w(CaO)$可配加至4.6%。

参考文献

[1] 仵玉玲,李增伟. 沙钢高炉大比例配用球团矿的生产实践[C]//全国炼铁年会论文集. 北京: 中国金属学会炼铁分会,2004: 344-345.

[2] 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,2015,40(6): 31-35.

[3] 田筠清,青格勒,刘长江,等. 使用石灰石生产低硅碱性球团矿试验[J]. 中国冶金,2018,28(4): 13-16.

[4] 田筠清,青格勒,刘长江,等. 石灰石与铁矿粉混磨对碱性球团质量影响的研究[J]. 烧结球团,2018,43(2): 33-36.

[5] 敖爱国,易陆杰. 湛江钢铁球团生产技术实践[J]. 宝钢技术,2018(1): 34-37.

[6] 潘向阳,龙跃,徐晨光,等. 碱度及焙烧温度对球团矿抗压强度影响的研究[J]. 钢铁钒钛,2017,38(3): 88-93.

[7] 范建军,赵国栋,席玉明. 球团矿抗压强度对其冶金性能的影响[J]. 中国冶金,2015,25(10): 21-26.

[8] 李乃尧,张建良,刘兴乐,等. MgO、TiO_2对镁质钒钛球团矿综合冶金性能的影响[J]. 钢铁,2017,52(7): 14-21.

[9] 田铁磊,李杰,邢宏伟. 液相量对高镁碱性球团强度的影响[J]. 烧结球团,2015,40(3): 22-24.

[10] 曹战民,宋晓艳,乔芝郁. 热力学模拟计算软件FactSage及其应用[J]. 稀有金属,2008(2): 216-219.

[11] 赵丹,李松,李艳萍. 利用FactSage研究$CaF_2-CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$渣系的粘度特性[J]. 世界有色金属. 2017(20): 20-22.

[12] Cheng Z,Guo J,Cheng S. Inclusion composition vontrol during LF refining for SPCC using Factsage combined with industrial trials[J]. Journal of Iron and Steel Research(International),2013,20(2): 14-20.

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