烧结

烧结成矿过程中铁酸钙特征与冶金性能定量关系

李国旺，韩秀丽，刘 磊，司天航，杜 亮
（华北理工大学 矿业工程学院，河北 唐山 063210）

摘要：烧结成矿过程中铁酸钙质量分数、晶体形态及其结晶粒度等特征对烧结矿质量好坏有重要影响。本文以现场烧结配料结构为基准，使用分析纯进行不同温度梯度微型烧结试验，利用偏光显微镜重点分析了烧结矿成矿过程中铁酸钙生成特征，并分析了其对烧结矿冶金性能的影响规律。结果表明：在 1 280 ~ 1 400 ℃升温过程中，烧结矿以斑状结构为主，其中不同形态的铁酸钙质量分数共减少了 26.40%，烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 及 *RI* 指数分别由 74%、72% 降低为 69.20%、67.57%；在 1 250 ~ 1 280 ℃升温过程中和 1 400 ~ 1 200 ℃降温过程中，烧结矿以交织熔蚀结构为主，有针柱状铁酸钙大量生成，且针柱状铁酸钙中 Al_2O_3/SiO_2 较小为 0.25，烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 及 *RI* 指数呈变好趋势；在 1 200 ℃降温至室温的过程中，烧结矿主要以熔蚀结构为主，是板柱状和他形铁酸钙的形成阶段，尤其在 1 200 ~ 1 100 ℃降温段，针状、柱状铁酸钙均占比较高为 32.70%，烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 及 *RI* 指数相对较高，分别达到了 79.20%、80.76%。

关键词：烧结矿；铁酸钙；矿物组成；显微结构；冶金性能
中图分类号：TF046.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1000 - 8764(2023)01 - 0044 - 06
doi：10.13403/j.sjqt.2023.01.007

Quantitative relationship between characteristics of calcium ferrite and metallurgical properties during the process of sintering and mineralization

LI Guowang, HAN Xiuli, LIU Lei, SI Tianhang, DU Liang
(*College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan* 063210, *Hebei, China*)

Abstract: Such characteristics of calcium ferrite as mass fraction, crystal morphology and crystal size have an important influence on the quality of sinter. The structure of on-site sintering blending is used as the benchmark, the micro-sintering experiments with different temperature gradients are carried out by using analytical reagent, the formation characteristics of calcium ferrite during the sintering process are analyzed emphatically by using polarized light microscopy, and its influence law on the metallurgical properties of sinter is analyzed. The results show that during the temperature rising from 1 280 ℃ to 1 400 ℃, the sinter is dominated by porphyritic structure, in which the mass fraction of different forms of calcium ferrite decreases by 26.40%, and the $RDI_{+3.15\ mm}$ and *RI* index of sinter decrease from 74% and 72% to 69.20% and 67.57% respectively. During the heating process of 1 250 ~ 1 280 ℃ and the cooling process of 1 400 ~ 1 200 ℃, the sinter is dominated by interwoven molten structures, while a large number of acicular and columnar calcium ferrite is produced, the Al_2O_3/SiO_2 in acicular and columnar calcium ferrite is smaller, which is 0.25, and the $RDI_{+3.15\ mm}$ and *RI* index of sinter are getting better. During the cooling process from 1 200 ℃ to room temperature, the main structure of sinter is corrosion structure, which is the formation stage of prismatic tabular and heteromorphic calcium ferrite. Especially in the cooling stage from 1 200 ℃ to 1 100 ℃, the

收稿日期：2021 - 09 - 22；**修回日期**：2021 - 11 - 09
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51574105&51774140)
作者简介：李国旺(1997—)，男，硕士研究生，从事工艺矿物学研究。
通信作者：韩秀丽(1966—)，女，教授，博士生导师，从事工艺矿物学研究。

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

ratio of acicular and columnar calcium ferrite is 32.70%, while the $RDI_{+3.15\ mm}$ and *RI* index of sinter are relatively high, reaching 79.20% and 80.76 respectively.

Key words: sinter; calcium ferrite; mineral composition; microstructure; metallurgical properties

铁酸钙是烧结成矿过程中生成的主要黏结相，其质量分数、晶体形态及结晶粒度与烧结矿冶金性能关系密切[1]。烧结矿中铁酸越多，晶体形态越细小，烧结矿冶金性能越好[2-3]。为改善烧结矿质量，国内外学者进行了大量研究，司天航等[4-5]发现随着 MgO 质量分数的增加，烧结矿中赤铁矿和铁酸钙的质量分数逐渐降低，晶体形态也从针柱状逐渐过渡为他形不规则状，而 Al_2O_3 的增加会促进铁酸钙的生成。闫志武等[6-7]研究发现，当 SiO_2 质量分数由 4.8% 增至 5.7% 时，针状铁酸钙质量分数增多，烧结矿的转鼓强度、$RDI_{+3.15\ mm}$ 指数提高，还原性指数降低。韩秀丽等[8]研究发现赤铁矿型烧结矿冷凝阶段(1 280 ℃至室温) 是铁酸钙主要的形成阶段。OLUWADARE[9]研究发现铁酸钙的适宜形成条件：碱度为 2.5，温度为 1 300 ℃。

以上学者研究从不同角度对烧结矿铁酸钙特征及其对质量的影响展开了分析，而对不同成矿阶段铁酸钙生成特征与冶金性能的定量关系缺乏系统报道。基于此，本文利用工艺矿物学手段，系统定量研究了烧结矿固相反应、液相形成及结晶过程中铁酸钙的特征，并阐述了其与冶金性能的定量关系，以期为进一步优化钢厂高炉生产指标，提高烧结矿质量提供理论依据。

1　试验方法

1.1　配料及制样

本文参考现场配料方案，固定碱度为 2.2，利用 99% 化学纯试剂 Fe_2O_3、Al_2O_3、MgO、CaO 及 SiO_2 进行配料(表 1)，混合均匀后烘干。在 10 kN 的压下用压样机进行压实，并放入刚玉坩埚中，用马弗炉在空气气氛下设置不同温度进行烧制，试样烧制条件见表 2。

1.2　试验设备及方法

试验将表 2 中的烧结矿试样用环氧树脂进行铸型、研磨，抛光至0.03 mm并制成光薄片。

表 1　试样主要化学成分和碱度

Table 1　Main chemical composition and basicity of sintering raw materials

质量分数/%					碱度
Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	
81.00	5.00	11.00	1.50	1.50	2.2

表 2　试样烧制条件

Table 2　Specimen firing conditions

试样编号	升降温过程	温度阶段/℃	物理化学变化
T_1	升温过程	室温至 1 150	固相反应
T_2		1 150 ~ 1 250	
T_3		1 250 ~ 1 280	液相生成
T_4		1 280 ~ 1 400	
T_5	降温过程	1 400 ~ 1 350	冷凝固结
T_6		1 350 ~ 1 280	
T_7		1 280 ~ 1 240	
T_8		1 240 ~ 1 200	
T_9		1 200 ~ 1 100	
T_{10}		1 100 至室温	

注：T_1 ~ T_9 达到各自温度后恒温 2 min 并水淬；温度变化速率为 10 ℃/min，T_{10} 自然冷却至室温。

在蔡司 Axioskop A1 pol 透/反两用研究型偏光显微镜下用过尺线测法[10]定量分析其矿相特征，即在光薄片均匀布置 5 ~ 7 条线，观察不同视域每种矿物所占刻度数目并记录，最后计算不同形态各矿物质量分数，找出烧结矿成矿过程中铁酸钙微观形态变化规律；同时取不同编号样品各 500 g，在试验室研磨成粒度为 10 ~ 12.5 mm 的颗粒，利用 MTLQ-HY-6 铁矿石粉化、还原性能综合测定装置对烧结矿进行冶金性能测试，测试执行国家标准(GB/T 13242—1991)。

2　试验结果与分析

2.1　烧结成矿过程中的矿物组成

烧结成矿过程中的矿物组成如表 3 所示。由表 3 可知：烧结矿的矿物组成相同且种类简单，其金属相为磁铁矿和赤铁矿；黏结相主要

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

表 3 烧结成矿过程中的矿物组成

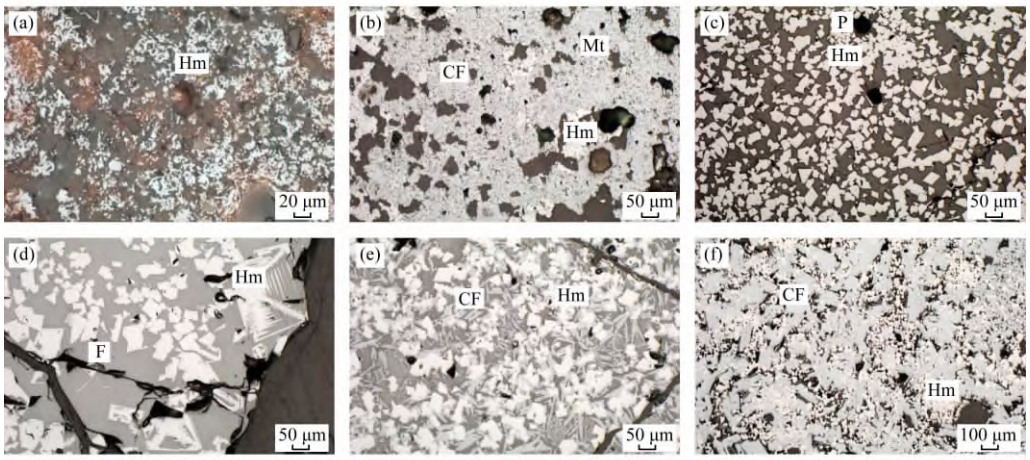
Table 3 Mineral composition of sinter mineralization process

试样	质量分数/%							温度阶段/℃
	金属相		黏结相			残余 CaO	气孔率	
	磁铁矿	赤铁矿	铁酸钙	硅酸二钙	玻璃质			
T_1	8.5	58.5	24.5	2.5	1.5	4.5	15.0	室温至 1 150
T_2	52.5	7.8	28.8	4.6	3.8	2.5	13.5	1 150 ~ 1 250
T_3	42.5	13.5	38.6	2.2	1.4	1.8	11.5	1 250 ~ 1 280
T_4	57.5	14.0	12.2	2.7	13.2	0.4	6.7	1 280 ~ 1 400
T_5	50.0	10.0	29.0	1.9	8.7	0.4	7.3	1 400 ~ 1 350
T_6	46.5	9.5	39.0	1.0	3.7	0.3	8.8	1 350 ~ 1 280
T_7	33.0	8.0	53.6	0.8	4.1	0.5	12.2	1 280 ~ 1 240
T_8	29.5	8.3	57.2	0.8	3.9	0.3	13.8	1 240 ~ 1 200
T_9	28.2	7.0	58.3	3.5	2.8	0.2	18.8	1 200 ~ 1 100
T_{10}	27.5	6.9	57.9	3.1	4.4	0.2	15.2	1 100 至室温

为铁酸钙，其次为硅酸二钙和玻璃质。升温过程中，磁铁矿质量分数由 8.5% 增加到 57.5%，赤铁矿质量分数由 58.5% 减少到 14.0%，铁酸钙质量分数先增加后在 T_4(1 280 ~ 1 400 ℃) 试样中大量减少；降温过程中，磁铁矿和赤铁矿质量分数均减少，铁酸钙质量分数增加，硅酸盐矿物质量分数变化不大。

2.2 烧结成矿过程中的显微结构

成矿过程中不同阶段烧结矿显微结构特征见图 1。



(a) 室温至 1 150 ℃；(b) 1 150 ~ 1 280 ℃；(c) 1 280 ~ 1 400 ℃；(d) 1 280 ~ 1 400 ℃；(e) 1 400 ~ 1200 ℃；(f) 1 200 ℃至温室

Hm—赤铁矿；Mt—磁铁矿；CF—铁酸钙；P—气孔；F—裂隙。

图 1 烧结成矿过程的显微结构

Fig. 1 Microstructure of sinter mineralization process

由图 1 可知：① 升温过程：室温至 1 150 ℃，烧结矿以熔融结构为主，气孔较小且规则[图 1(a)]；1 150 ~ 1 280 ℃，烧结矿以熔蚀结构为主，有气孔联通现象[图 1(b)]；1 250 ~ 1 280 ℃，烧结矿以交织熔蚀结构为主，气孔较小且不规则[图 1(c)]；1 280 ~ 1 400 ℃，烧结矿以斑状结构为主，该温度段出现了雏晶/骸晶状的赤铁矿，气孔率为 6.7%(经检测)[图 1(d)]；② 降温过程：1 400 ~ 1 200 ℃，烧结矿以交织熔蚀结构为主，气孔较小且规则[图 1(e)]；1 200 ℃至室温，烧结矿以熔蚀结构为主，气孔呈规则状[图 1(f)]。

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

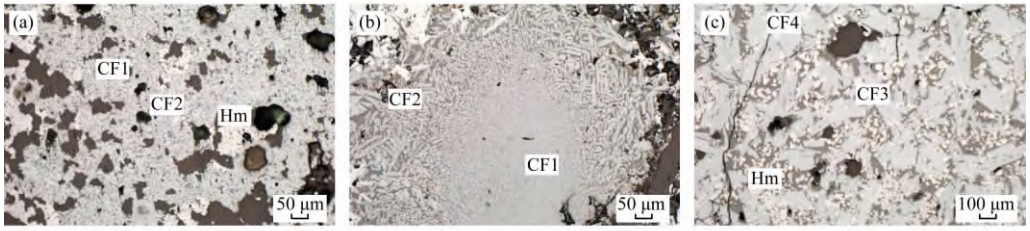
2.3　烧结成矿过程中铁酸钙生成特征

从微观角度出发，对不同温度梯度条件下的烧结矿中铁酸钙质量分数、形态进行定量分析，不同形态铁酸钙质量分数及具有代表性显微结构分别见表 4 与图 2。

表 4　烧结矿中不同形态铁酸钙占比

Table 4　The content of different forms of calcium ferrite in sinter

试样	温度阶段/℃	铁酸钙(质量分数)/%	铁酸钙的形态(质量分数)/%			
			针状	柱状	板柱状	他形
T_1	室温至 1 150	24.5	3.5	3.6	2.6	14.8
T_2	1 150～1 250	28.8	5.0	9.5	2.3	12.0
T_3	1 250～1 280	38.6	12.5	13.6	7.8	4.7
T_4	1 280～1 400	12.2	6.9	2.4	1.6	1.3
T_5	1 400～1 350	29.0	12.5	13.5	1.6	1.4
T_6	1 350～1 280	39.0	11.8	10.2	12.3	4.7
T_7	1 280～1 240	53.6	10.9	14.3	15.5	12.9
T_8	1 240～1 200	57.2	13.3	15.8	17.0	11.1
T_9	1 200～1 100	58.3	14.2	18.5	17.9	7.7
T_{10}	1 100 至室温	57.9	13.6	14.2	20.5	9.6



(a)　1 250～1 280 ℃；(b)　1 400～1 350 ℃；(c)　1 280～1 200 ℃

Hm—赤铁矿；CF1—他形铁酸钙；CF2—针状铁酸钙；CF3—柱状铁酸钙；CF4—板柱状铁酸钙。

图 2　不同形态铁酸钙显微结构

Fig. 2　The microstructures of different forms of calcium ferrite

结合表 4 与图 2 可知：① 升温过程：室温至 1 150 ℃，烧结矿中铁酸钙多呈不规则状，属于他形铁酸钙，结晶粒度多在 0.10～0.15 mm，约占其总量的 60.48%；1 150～1250 ℃，烧结矿中铁酸钙总质量分数有所增加，各形态铁酸钙质量分数近乎相同；1 250～1 280 ℃，烧结矿中铁酸钙总质量分数继续增加，且多呈长径和短径的针状、柱状，属于针状、柱状铁酸钙，结晶粒度多在 0.05～0.10 mm［图 2(a)］；1 280～1 400 ℃，铁酸钙分解生成磁铁矿和硅酸盐熔体，铁酸钙总质量分数减少，多呈细小针柱状；② 降温阶段：1 400～1 350 ℃，铁酸钙质量分数又开始增多，以针柱状为主，局部出现少量铁酸钙集中分布［图 2(b)］；1 350～1 280 ℃，铁酸钙总量增多，板柱状和他形铁酸钙质量分数增加；1 280～1 200 ℃，铁酸钙总质量分数继续增多，其中柱状、板柱状和他形铁酸钙质量分数有不同程度的增加［图 2(c)］；1 200～1 100 ℃，铁酸钙总质量分数基本不变，针状铁酸钙占比较高为 50.60%；1 100 ℃至室温，铁酸钙总质量分数不变，板柱状和他形铁酸钙质量分数增加，针状、柱状铁酸钙质量分数减少。

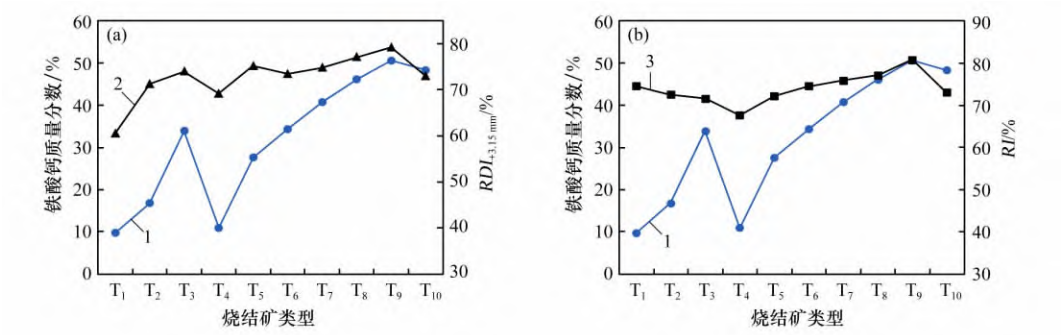
2.4　烧结成矿过程中铁酸钙特征与冶金性能定量关系

本文从宏观角度出发，对不同温度阶段条件下的烧结矿进行 $RDI_{+3.15\ mm}$、RI 数据测试，并重点分析其与烧结矿中铁酸钙特征的定量关系，

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

见图 3。

结合前述，由图 3(a) 可知: ① 升温过程: 烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 指数先上升后降低，T_1 ~ T_3 (室温至 1 280 ℃) 试样中铁酸钙质量分数由 9.7% 增至 33.9%，其形态向针柱状发展，烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 由 60.5% 升至 74.0%; T_4 (1 280 ~ 1 400 ℃) 试样铁酸钙质量分数较之前减少 23.0%，且出现了导致烧结矿低温粉化的骸晶赤铁矿，烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 降至 69.2%; ② 降温过程: 铁酸钙质量分数较高且形态方面多呈针柱状，尤其 T_9(1 200 ~ 1 100 ℃) 试样中其占比达到了 50.6%，多与磁铁矿形成交织熔蚀结构 - 溶蚀结构，缓解了赤铁矿被还原成磁铁矿的过程中所产生的内应力[11-12]，烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 指数较高，达到了 79.2%。



1—铁酸钙质量分数; 2—$RDI_{+3.15\ mm}$; 3—*RI*。

(a) 铁酸钙特征与 $RDI_{+3.15\ mm}$ 定量关系; (b) 铁酸钙特征与 *RI* 的定量关系。

图 3 铁酸钙特征与冶金性能定量关系

Fig. 3 The quantitative relationship between the characteristics of calcium ferrite and metallurgical properties

由图 3(b) 可知: ① 升温过程: 烧结矿 *RI* 指数呈下降趋势，T_1 ~ T_4(室温至 1 400 ℃) 烧结矿中铁酸钙质量分数减少了 23.0%，且磁铁矿质量分数增加，而由于在 CO 气体条件下烧结矿中铁酸钙的还原性大于磁铁矿，烧结矿 *RI* 指数由 74.50% 降至 67.57%; ② 降温阶段: 铁酸钙形态继续向针状、柱状、板柱状转变，尤其 T_9(1 200 ~ 1 100 ℃) 其占比较多，不同形态铁酸钙还原性: 针状 > 柱状 > 板柱状 > 他形[1,13]，所以烧结矿 *RI* 指数呈变好趋势，且降温段 T_9 烧结矿 *RI* 相对较好，达到了 80.76%。此外，气孔率增加也是烧结矿 *RI* 指数提高的因素之一。

3 结 论

(1) 随着温度的改变，烧结矿矿物组成种类相似，金属相为磁铁矿和赤铁矿，黏结相主要为铁酸钙，其次有少量硅酸盐矿物。烧结矿显微结构及铁酸钙特征变化较明显，不同形态铁酸钙与磁铁矿、赤铁矿交织的结构变化依次为熔融状结构、交织熔蚀结构、斑状结构、交织熔蚀结构、熔蚀结构。

(2) 在烧结矿成矿过程中，高温段(1 280 ~ 1 400 ℃) 烧结矿中铁酸钙共减少 23.0%，且局部有骸晶赤铁矿出现，烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 及 *RI* 指数分别由 74%、72% 降至 69.20%、67.57%; 在 1 250 ~ 1 280 ℃和 1 280 ~ 1 240 ℃时，烧结矿以交织熔蚀结构为主，是针状、柱状铁酸钙的主要形成阶段，且其中 Al_2O_3 和 SiO_2 的质量比约为 0.25，利于烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 及 *RI* 指数提升; ② 降温段(1 200 ~ 1 100 ℃) 是板柱状和他形铁酸钙的形成阶段，不同形态铁酸钙均占比较多，且有少量的大气孔和微气孔，使 $RDI_{+3.15\ mm}$ 及 *RI* 指数提升至 79.20%、80.76%，烧结矿质量相对较好。

(3) 在烧结生产时，适当减少烧结成矿过程中高温段的持续时间，增加低温烧结段的时间，为针状、板柱状铁酸钙的形成提供适合的生成条件，并抑制骸晶状赤铁矿发育，从而增加交织熔蚀 - 溶蚀结构所占的比例，进而改善

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

烧结矿的质量。

参考文献:

[1] 任允芙. 钢铁冶金岩相矿相学[M]. 北京: 冶金工业出版社,1982.
REN Yunfu. Lithofacies and metallography of iron and steel [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1982.

[2] 郭兴敏. 烧结过程铁酸钙生成及其矿物学[M]. 北京: 冶金工业出版社,1999.
GUO Xingmin. Formation and mineralogy of calcium ferrite during sintering [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.

[3] 孟凡俭,孙长余,李廷乐,等. 烧结矿中复合铁酸钙形成影响因素[J]. 钢铁,2018,53(7):16 - 23.
MENG Fanjian,SUN Changyu,LI Tingle,et al. Formation and influencing factors of silico-ferrite of calcium and aluminum in sinter[J]. Iron and Steel,2018,53(7):16 - 23.

[4] 司天航,韩秀丽,刘磊,等. 镁铝对烧结矿矿相结构的影响规律[J]. 烧结球团. 2021,46(2),24 - 31;37.
SI Tianhang,HAN Xiuli,LIU lei,et al. Influence of Mg and Al on mineralogical structure in sinter[J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(2),24 - 31;37.

[5] 韩秀丽,司天航,李鸣铎,等. 镁铝对烧结矿中铁酸钙的矿物学特性影响[J]. 地学前缘,2020,27(5):280 - 290.
HAN Xiuli,SI Tianhang,LI Mingduo,et al. Influences of MgO and Al_2O_3 on the mineralogical properties of calcium ferrite in iron ore sinter[J]. Earth Science Frontiers,2020,27(5):280 - 290.

[6] 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.
YAN Zhiwu,ZHANG Jianliang,ZHANG Yapeng,et al. Effects of SiO_2 on the metallurgical properties and microstructure of sinter[J]. Chinese Journal of Engineering,2016,38(7):913 - 919.

[7] 王建芳,孙艳芹,赵文书,等. Al_2O_3/SiO_2 对烧结矿铁酸钙生成能力的影响[J]. 烧结球团,2021,46(1):43 - 48.
WANG Jianfang,SUN Yanqin,ZHAO Wenshu,et al. Influence of Al_2O_3/SiO_2 on formation ability of calcium ferrite in sinter.[J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(1):43 - 48.

[8] 韩秀丽,杜亮,陈前冲,等. 赤铁矿型烧结矿中不同形态铁酸钙形成规律研究[J]. 烧结球团,2021,46(5):1 - 7.
HAN Xiuli,DU Liang,CHEN Qianchong,et al. Research on formation law of different forms of calcium ferrite in hematite-type sinter[J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(5):1 - 7.

[9] OLUWADARE G. Microstructures of sinters produced from some nigerian ores[J]. Trends in Applied Sciences Research, 2007,2(6):508 - 514.

[10] 周乐光. 工艺矿物学[M]. 北京: 冶金工业出版社,2007.
ZHOU Leguang. Process mineralogy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2007.

[11] 白冬冬,韩秀丽,李昌存,等. 钒钛烧结矿矿相特征及其对 *RDI* 的影响机理[J]. 烧结球团,2020,45(2):1 - 4;9.
BAI Dongdong, HAN Xiuli, LI Changcun, et al. Study on mineralogical characteristics of vanadium-titanium sinter and its effect on *RDI*[J]. Sintering and Pelletizing,2020,45(2):1 - 4;9.

[12] 应自伟,许力贤,姜茂发,等. 铁酸钙的形态对烧结矿抗断裂性能的影响[J]. 钢铁研究学报,2006(2):55 - 58.
YING Ziwei,XU Lixian,JIANG Maofa,et al. Effect of calcium ferrite morphology on anti-fracture ability of sinters[J]. Journal of Iron and Steel Research,2006(2):55 - 58.

[13] 汪金生. 烧结矿还原性合理表征方法及应用[D]. 重庆: 重庆大学,2018.
WANG Jinsheng. Reasonable characterization method of sinter reducibility and application [D]. Chongqing: Chongqing University,2018.

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