熔剂性球团低温还原粉化问题解析

王英春，胡启晨
（中冶京诚工程技术有限公司，北京 100176）

摘要：熔剂性球团的应用是实现高炉降本增铁的有效途径，研究熔剂性球团在高炉内的还原行为很有必要。本文重点探讨分析了两种企业熔剂性球团的低温粉化问题，经过试验检测，1#、2#球团的 $RDI_{>3.15\ mm}$ 分别仅为 75.59% 与 81.74%，两者粉化性能均较差。通过分析研究发现，两种球团内部孔隙占比分别为 54.31% 和 56.46%，内部渣相较多，影响赤铁矿连晶；焙烧过程中渣相的开始熔化温度较低，分别为 999.7 ℃和 1 046.8 ℃，同时产生渣量较大，分别达到了 24.2 g 和 21.3 g，球团内部结构疏松，粉化性能差。生产中可以通过加强混料，调整脉石成分来控制渣相成因、渣相组分和渣相黏度，从而改善其低温还原粉化指数。

关键词：熔剂性球团；低温还原粉化；SiO_2；Factsage；微观分析
中图分类号：TF046.6 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2024)04－0070－07
doi：10.13403/j.sjqt.2024.04.060

Analysis of low temperature reduction pulverization of fluxed pellets

WANG Yingchun, HU Qichen
(MCC Jingcheng Engineering Technology Co., Ltd., Beijing, 100176, China)

Abstract: The application of flux pellets is an effective way to reduce the cost and increase the iron output, it is necessary to study the reduction behavior of fusible pellets in the blast furnace. This paper focuses on the analysis of low-temperature pulverization of two types of flux pellets. After experimental testing, the $RDI_{>3.15\ mm}$ of 1# and 2# pellet are only 75.59% and 81.74% respectivey. Which is poor of the pulverization performance. The proportion of internal pores in the two pellets is 54.31% and 56.46% respectively. Many internal slag phases exist in the pellets, which affect the hematite joined crystal. The calculation results show that the initial melting temperature of slag phase in the two pellets during roasting is lower, which is 999.7 ℃ and 1 046.8 ℃ respectively. And the amount of slag in pellets is large, which is 24.2 g and 21.3 g respectively, the internal structure of the pellets is loose, and the pulverization performance is poor. The analysis shows that in production, the formation of slag phase, slag phase composition, and slag phase viscosity can be controlled by strengthening mixing and adjusting the composition of gangue, which can improve its low-temperature reduction pulverization index.

Key words: flux pellet; low temperature reduction pulverization; SiO_2; Factsage; Microscopic analysis

球团矿是典型的人造富矿，其优良的冶金性能使其成为了当今炼铁工艺所必不可少的原料[1]。相较于烧结矿，球团矿的优势主要有品位高，强度高，粒度小且均匀，工序污染物排放量小，能耗低，冶金性能优异等[2-3]。在当前环保压力下，提高球团矿的入炉比例，是实现高炉低碳环保的一项措施，受到炼铁工作者的关注[4-5]。熔剂性球团指的是在配料过程中添加含 CaO 或 MgO 的矿物后生产的球团矿，其二元碱度大于 0.6。相较于常用的酸性球团，熔剂性球团具有还原性好，还原膨胀率低，软化起始温度高，软熔区间窄等优点，可有效改善球团的冶金性能，提高间接还原

收稿日期：2023－04－13；**修回日期**：2023－04－24
基金项目：湖北省重点研发项目(21314001D)；山西省科技重大专项计划(202201050201011)
作者简介：王英春(1978—)，女，高级工程师，从事高炉低碳冶炼技术研发以及科研管理工作。

反应发生，降低燃料消耗，提高高炉利用系数[6-7]。目前世界上已有许多国家，诸如美国、瑞典、德国、日本等国家均为 100% 熔剂性球团入炉，取得了降本增铁的效果[8-10]。熔剂性球团对我国炼铁工艺发展有明显帮助，然而其矿物组成复杂，易产生大量液相，进而导致气孔较多，球团强度较差，而较差的强度则会明显影响到球团的低温还原粉化性能。因而有必要对其开展低温还原粉化性能研究。

本文针对企业提供的两种熔剂性球团开展低温还原粉化试验，并通过显微观察，软件分析，以及对不同氧化球团进行了 Factsage 热力学计算研究对比。讨论两种熔剂性氧化球团的低温还原粉化性能以及造成低温还原粉化差的主要原因。

1　试验原料及方法

1.1　试验原料

本文采用某企业提供的两种熔剂性氧化球团进行试验研究，主要化学成分如表 1 所示。由表 1 可知，1# 氧化球团 w(TFe) 较低，为 59.07%，2# 氧化球团 w(TFe) 为 61.27%；1# 氧化球团的 $w(K_2O)$ 偏高，为 0.16%。

表 1　氧化球团主要化学成分(质量分数)

Table 1　Main Chemical compositions of oxidized pellets　　%

球团名称	TFe	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O
1#	59.07	1.59	4.79	5.55	2.01	0.86	0.30	0.160
2#	61.27	0.77	4.12	3.00	1.65	0.91	0.22	0.027

1.2　试验方法

试验依照铁矿石低温粉化试验静态还原后使用冷转鼓的方法(GB/T 13242—2017)对两种氧化球团进行低温还原粉化性能测试。

2　试验结果与讨论

2.1　低温还原粉化试验

两种球团的低温还原粉化试验结果见表 2。由表 2 可以看出，两种球团的低温还原粉化性能均较差，其中，1# 球团的低温还原粉化指数(>3.15 mm)仅为 75.59%，2# 球团的还原粉化性能虽然较好，但也仅为 81.74%。试验中，球团低温还原结束冷却到室温后，将其在炉管中取出，明显观察到有部分球团已经破碎，并已产生较多的粉末。转鼓试验后球团的破碎程度增大，粉末量增大。因此，针对两种球团低温还原粉化性能较差的结果，需要研究分析影响其低温还原粉化性能的因素，以改善其性能。

表 2　氧化球团还原粉化试验结果(质量分数)

Table 2　Results of reduction pulverization experiment of oxidized pellets　　%

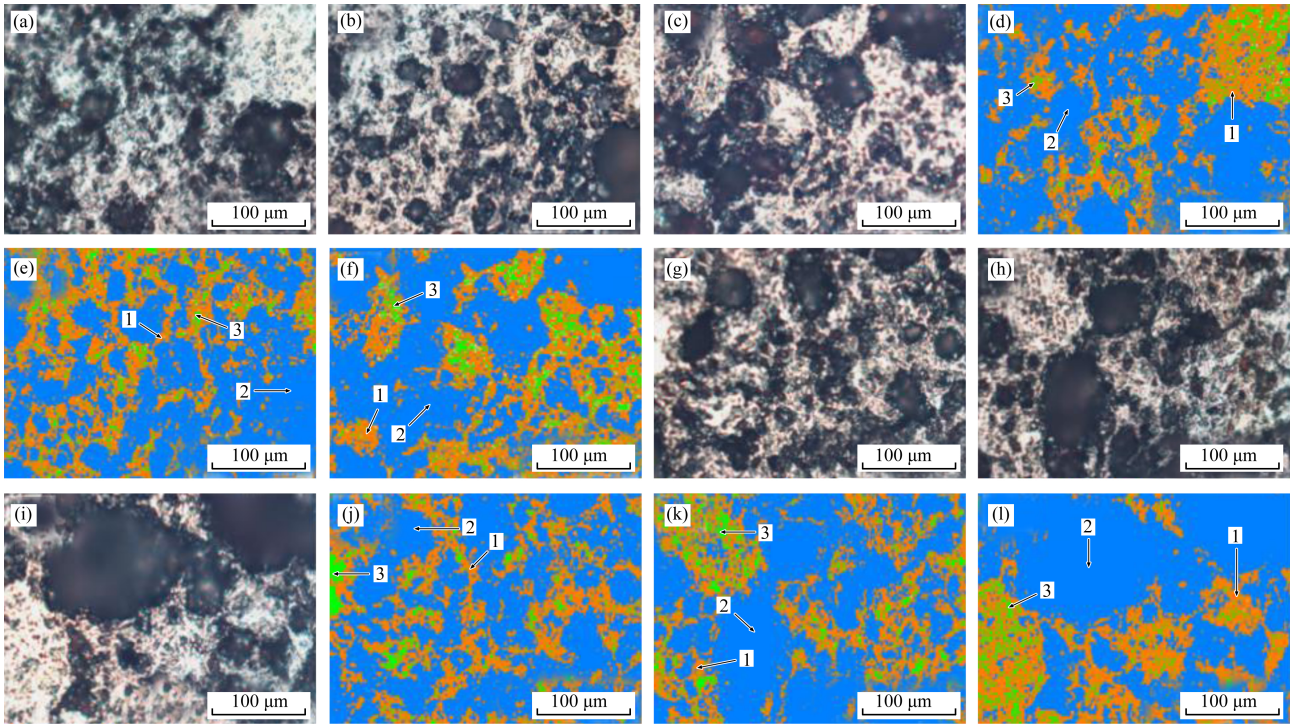
球团名称	>6.30 mm	[6.30,3.15] mm	[3.15,0.50] mm	<0.50 mm
1#	63.46	12.13	5.68	18.63
2#	72.96	8.78	5.09	13.17

2.2　氧化球团微观分析

为了分析两种球团低温还原粉化性能较差的原因，本文在光学显微镜 20 倍条件下对两种球团进行了分析，并通过 Image-Pro Plus 软件对所拍图像进行了处理，以研究赤铁矿、孔隙及渣相分布，结果分别如图 1、2 所示。通过不同颜色进行区分后，对所有图像内赤铁矿、孔隙及渣相占比进行分析，计算得到了两种球团的平均赤铁矿、孔隙及渣相百分含量，结果如表 3 所示。同时，还通过电子显微镜拍照并对其主要元素进行面扫描分析，结果分别列于图 3、4 中，以期望从结构及元素分布角度中对两种氧化球团低温还原粉化结果进行合理分析。

通过 Image-Pro Plus 软件对所拍氧化球团的光学显微图像进行处理，其赤铁矿、孔隙及渣相颜色有所不同，软件分布对不同的颜色进行着色处理，其中橙色区域代表赤铁矿；蓝色区域代表孔隙；绿色区域代表渣相。由图 1、2 可见，两种氧化球团内部结构相似，孔隙较多且孔径较大，内部结构较疏松且不均匀，受大孔洞影响，赤铁矿分布较少。其中，两种球团内部赤铁矿晶粒分布较分散而难以相互连接，均不利于发展赤铁矿晶粒的大规模联晶，这使得球团强度较差，在低温还原过程中，易出现粉化破碎的问题，导致其低温还原粉化结果较差。

由表 3 可知，1# 球团的赤铁矿及孔隙平均体积分数占比均较低，分别为 37.73% 和 54.31%，

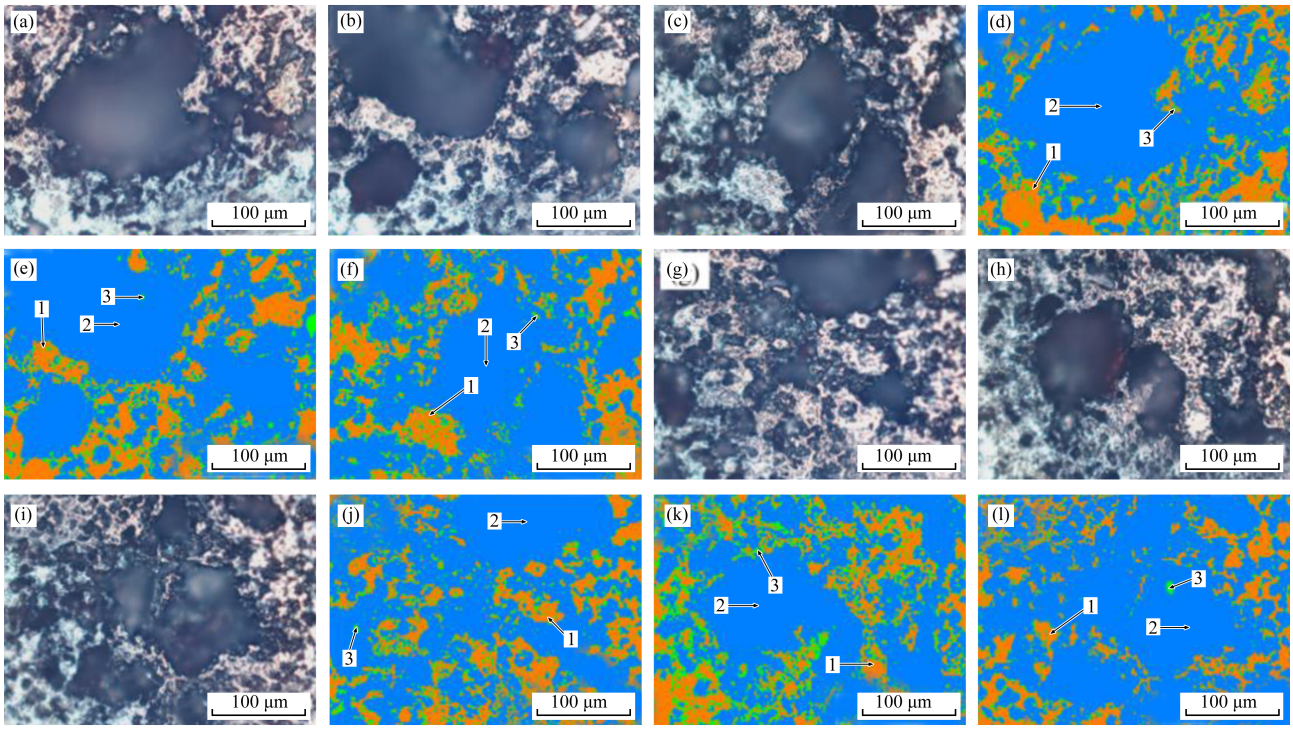


1—赤铁矿；2—孔隙；3—渣相。

（a）、（b）、（c）、（g）、（h）、（i）不同位置氧化球团光学图像；（d）、（e）、（f）、（j）、（k）、（l）对应图像的处理结果

图 1 1#氧化球团光学显微镜图片（×20）

Fig. 1 Optical microscope image of 1# oxidized pellets（×20）



1—赤铁矿；2—孔隙；3—渣相。

（a）、（b）、（c）、（g）、（h）、（i）不同位置氧化球团光学图像；（d）、（e）、（f）、（j）、（k）、（l）对应图像的处理结果

图 2 2#氧化球团光学显微镜图片（×20）

Fig. 2 Optical microscope image of 2# oxidized pellets（×20）

表 3　两种氧化球团中各物相分布(体积分数)

Table 3　Distribution of various elements in two pellets　　%

球团名称	赤铁矿	孔隙	渣相
1#	37.73	54.31	6.12
2#	38.65	56.46	4.45

而脉石含量相较于 2# 氧化球团则明显较高，这也与表 1 中两种球团的化学成分相对应。两种氧化球团的孔隙含量均较高，说明球团晶相并没有很好地互联生长，这对其强度以及还原粉化性能会有明显影响。

由图 3 及图 4 可以看出，两种氧化球团在高倍显微镜下有明显的裂纹，内部结构疏松，赤铁矿晶粒破损程度较高。1# 氧化球团多数赤铁矿晶粒呈现明显的毛刺状，赤铁矿再结晶不完整，内部连晶结构较少；同时分析可得，钙、镁等元素主要与铁氧化物相结合，少部分以单质形式存在，而硅元素则主要以 SiO_2 形式存在，少部分与铁氧化物相结合。影响了赤铁矿相大规模连晶，导致球团强度较差，在还原过程中应力不均匀会增大球团的破碎程度，影响低温还原粉化性能。出现此种情况，可能的原因是在生产过程中混料时间较短，成分不均匀，导致球团内出现偏析现象。因此建议在生产时加强混料，以有效提高球团强度，防止内部偏析分布，改善粉化性能。

2.3　热力学计算分析

为了对两种氧化球团从渣相形成原因上进行分析研究，本文额外参考添加了 4 种现场氧化球团，对比分析了 6 种氧化球团的主要化学成分、碱度以及脉石含量，具体成分见于表 4(其中 5 为 1# 氧化球团，6 为 2# 氧化球团，下表相同)。同时，通过 Factsage 软件对不同氧化球团进行了计算分析，计算不同球团焙烧过程中渣量变化、渣相开始熔化温度(F)、渣相完全熔化温度(P)以及渣相在焙烧过程中的黏度变化，结果分别列于图 5、6 及表 5 所示。

对比所有球团的化学成分，由表 4 可以看出，两种氧化球团 w(TFe)均较低，分别为 59.07% 和 61.27%，因此其脉石含量相应较高。同时，2# 氧化球团的二元碱度及三元碱度均较高，分别为 1.37 与 1.92，硅酸盐类物质质量分数较高，铁酸钙与铁酸镁质量分数略低，其中硅酸盐类黏结相会在赤铁矿晶粒间聚集，阻碍铁氧化物的氧化与再结晶，过多的液相生成也会使氧化球团的致密

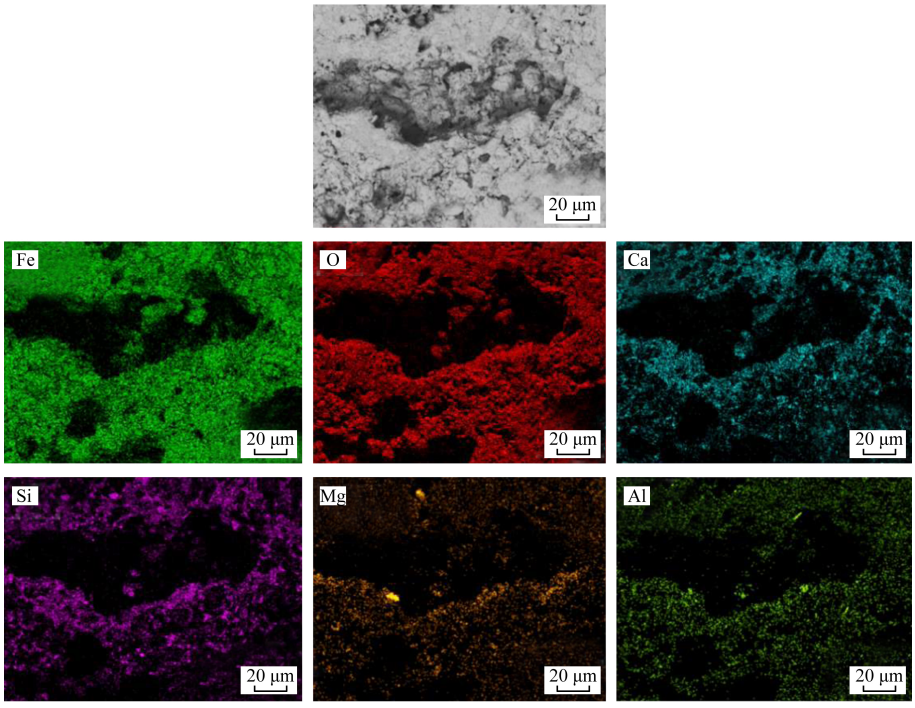


图 3　1# 氧化球团电镜面扫描

Fig. 3　Electric mirror scanning of 1# oxidized pellets

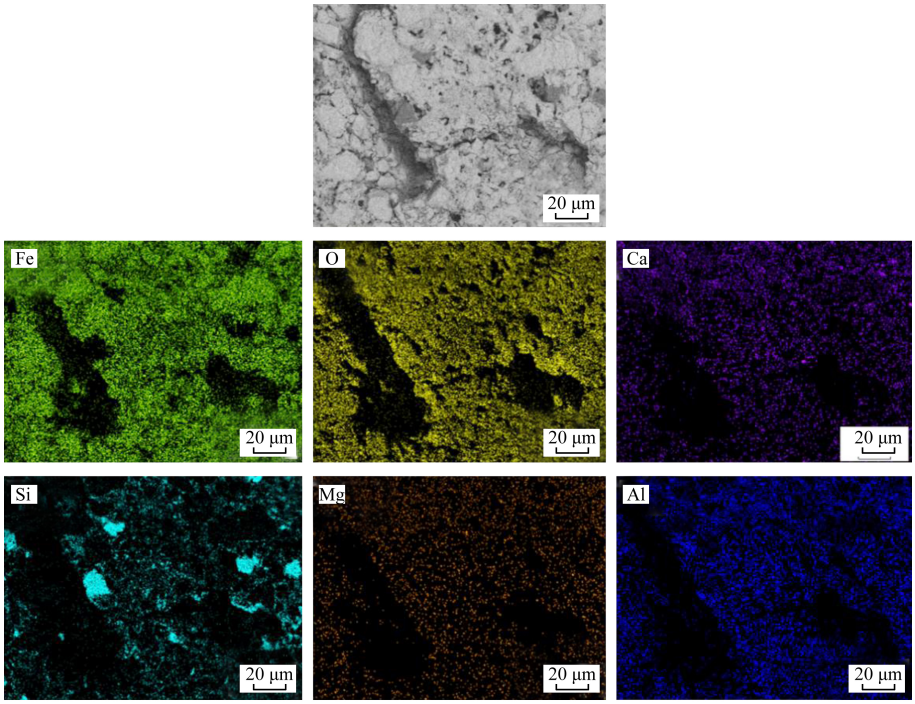


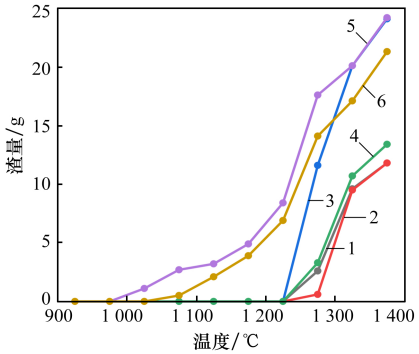
图 4 2#氧化球团电镜扫描

Fig. 4 Electric mirror scanning of 2# oxidized pellets

表 4 不同氧化球团主要化学成分(质量分数)

Table 4 Main chemical compositions of different oxidized pellets %

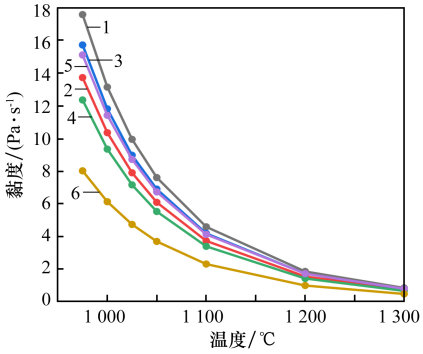
球团试样	w(TFe)	w(FeO)	w(CaO)	w(SiO_2)	w(MgO)	w(Al_2O_3)	w(Na_2O)	w(K_2O)	二元碱度	三元碱度	脉石总量
1#	65. 65	0. 56	2. 67	2. 39	0. 62	0. 68	—	—	1. 12	1. 38	6. 36
2#	65. 56	0. 57	2. 68	2. 39	0. 77	0. 56	—	—	1. 12	1. 44	6. 40
3#	60. 66	0. 22	5. 82	4. 84	0. 54	0. 72	—	—	1. 20	1. 31	11. 92
4#	65. 38	0. 64	2. 99	2. 48	0. 69	0. 49	—	—	1. 21	1. 48	6. 65
5#	59. 07	1. 59	4. 79	5. 55	2. 01	0. 86	0. 30	0. 16	0. 86	1. 23	13. 67
6#	61. 270	0. 770	4. 120	3. 000	1. 650	0. 910	0. 220	0. 027	1. 370	1. 920	9. 927



1—现场氧化球团 1；2—现场氧化球团 2；3—现场氧化球团 3；4—现场氧化球团 4；5—1#氧化球团；6—2#氧化球团。

图 5 焙烧过程的渣量变化

Fig. 5 Slag content change during roasting process



1—现场氧化球团 1；2—现场氧化球团 2；3—现场氧化球团 3；4—现场氧化球团 4；5—1#氧化球团；6—2#氧化球团。

图 6 氧化球团渣相焙烧过程中的黏度变化

Fig. 6 Viscosity change of oxidized pellet slag phase during roasting

表 5　焙烧过程渣相开始熔化温度(F)、渣相完全熔化温度(P)

Table 5　Slag phase initial melting temperature(F) and slag phase complete melting temperature(P) during roasting process　℃

球团试样	F	P	球团试样	F	P
1#	1 254.9	1 626.8	4#	1 253.5	1 621.3
2#	1 268.8	1 624.3	5#	999.7	1 561.0
3#	1 239.2	1 591.6	6#	1 046.8	1 582.2

程度增加，而这些低熔点液相强度较低，导致球团整体强度变差，在还原过程中难以抵抗晶格转变产生的应力，造成低温还原粉化结果较差。

由图 5、6 及表 5 可以看出，以 100 g 球团成分进行计算，两种氧化球团焙烧过程中产生的渣量较大，其中，1#氧化球团的终渣量为24.2 g，2#氧化球团的终渣量为 21.3 g，在所有氧化球团中明显较高。而与之相对应的是，在焙烧过程中，两种氧化球团焙烧过程中渣相的开始熔化温度、完全熔化温度以及黏度均较低，同时渣相的生成量较大，在较低温度下生成液相，较早的生成液相会阻碍赤铁矿晶粒连晶生长，渣相弥散分别导致球团内部结构疏松，粉化性能差。而对比两种氧化球团的结果，其脉石总量相差不大，只是渣相成因、组分和黏度需要控制，可通过调整 CaO、SiO_2、MgO 各自组分改善粉化。

在后续氧化球团成分调控研究中，在带式焙烧机产线球团配矿时通过适当降低熔剂性球团 SiO_2 含量，提高一定的 MgO 含量，最终生产出的熔剂性球团在保持抗压强度、还原性和还原膨胀指数优良的基础上，低温还原粉化指数(>6.3 mm)提高至 90% 以上，低温还原粉化指数(>3.15 mm)提高至 95% 以上，低温还原粉化指数(<0.5 mm)降至 2.8%，冶金性能指标稳定性也有所提升。

3　结　论

(1) 两种球团的低温还原粉化性能均较差，其中，1#球团低温还原粉化指数(>3.15 mm)仅为 75.59%，2#球团的还原粉化性能虽然较好，但低温还原粉化指数(>3.15 mm)也仅为 81.74%。

(2) 通过微观分析可以看出两种球团孔洞较大，赤铁矿相分散，内部结构疏松，两种球团的赤铁矿平均质量分数分别为 37.73% 和 38.76%，孔隙体积分数为 54.31% 和 56.46%，渣相中 SiO_2 大量游离分布，以及其他少量渣相单独存在，球团晶相互联生长较差，影响粉化性能。

(3) 对比氧化球团的计算结果，其脉石总量相差不大，但渣相生成温度较低，分别为 99.7 ℃和 1 046.8 ℃，阻碍赤铁矿晶粒连晶生长，需要控制焙烧过程中渣相成因、组分和黏度，可通过调整 CaO、SiO_2、MgO 各自组分改善粉化。

(4) 在带式焙烧机产线球团配矿时通过适当降低熔剂性球团 SiO_2 含量，提高一定的 MgO 含量，低温还原粉化指数(>6.3 mm)提高至 90% 以上，低温还原粉化指数(>3.15 mm)提高至 95% 以上，低温还原粉化指数(<0.5 mm)降至 2.8%，冶金性能指标稳定性也有所提升。

参考文献：

[1] NARITA K, MAEKAWA M, KITAMURA M, et al. Fundamental study on the behavior of pellets at higher temperature in blast furnace[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan,1979,19(12):766 - 775.

[2] E A Mousa,D Senk,A Babich,等. 小块焦对碱性烧结矿和酸性球团矿还原行为的影响[J]. 世界钢铁,2013,13(4):27 - 34.
MOUSA E A, SENK D, BABICH A, et al. Influence of nut coke on the reducibility of basic sinter and acidic pellets[J]. World Iron & Steel,2013,13(4):27 - 34.

[3] 刘丁赫,周托,樊保国,等. 烧结矿和球团矿热物性参数试验测量及分析[J]. 冶金动力,2021,40(3):93 - 97.
LIU Dinghe, ZHOU Tuo, FAN Baoguo, et al. Experimental measurement and analysis of thermal physical parameters of sinter and pellet[J]. Metallurgical Power,2021,40(3):93 - 97.

[4] 李会泉,吴玉锋,陈运法. “双碳”战略下的冶金行业资源循环利用技术前沿[J]. 过程工程学报,2022,22(10):1414 - 1417.
LI Huiquan, WU Yufeng, CHEN Yunfa. Prospect of resource recycling technology frontier of metallurgical industry with carbon peaking and carbon neutrality strategy[J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2022,22(10):1414 - 1417.

[5] 周翔. “双碳”背景下我国炼铁碳减排路径[J]. 炼

铁,2022,41(1):49 – 53.
ZHOU Xiang. Carbon emission reduction route of China's steel industry for the goal of "double carbon"[J]. Ironmaking,2022,41(1):49 – 53.

[6] 高冰,张文强,单庆林,等. 焙烧温度对熔剂性球团性能及微观结构的影响[J]. 烧结球团,2022,47(5):53 – 58.
GAO Bing, ZHANG Wenqiang, SHAN Qinglin, et al. Effect of firing temperature on properties and microstructure of fluxed pellets[J]. Sintering and Pelletizing,2022,47(5):53 – 58.

[7] YANG Z C,LIU Z G,CHU M S,et al. Effect of basicity on metallurgical properties of fluxed pellets with high MgO content[J]. ISIJ International,2021,61(5):1431 – 1438.

[8] 唐先觉. 日本高炉炉料结构的新进展[J]. 中国冶金,2005,15(3):7 – 10.
TANG Xianjue. New evolution on blast furnace burden structure in Japan[J]. China Metallurgy,2005,15(3):7 – 10.

[9] 刘征建,黄建强,张建良,等. 高炉高比例球团冶炼技术发展和实践[J]. 辽宁科技大学学报,2021,44(2):85 – 91.
LIU Zhengjian, HUANG Jianqiang, ZHANG Jianliang, et al. Development and practice of high-pellet-proportion smelting technology of blast furnace[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2021, 44(2):85 – 91.

[10] 刘西财,石恩泽,赵子川,等. 氢基竖炉条件下制备不同金属化率球团研究[J]. 烧结球团,2022,47(1):58 – 64.
LIU Xicai,SHI Enze,ZHAO Zichuan,et al. Research on preparation of pellets with different metallization rates under hydrogen-based shaft furnace condition[J]. Sintering and Pelletizing,2022,47(1):58 – 64.

(上接第69页)

[6] 青格勒,黄文斌,安钢,等. 低硅碱性球团矿制备技术研究[J]. 烧结球团,2022,47(1):119 – 126.
QING Gele, HUANG Wenbin, AN Gang, et al. Research on preparation technology of low-silica alkaline pellets [J]. Sintering and Pelletizing,2022,47(1):119 – 126.

[7] 闫魁红,冀岗,李宝峰,等. 太钢6号高炉配用碱性球团矿及高比例球团矿冶炼试验[J]. 炼铁,2021,40(6):16 – 20.
YAN Kuihong,JI Gang,LI Baofeng,et al. Test smelting of Taiyuan steel No. 6 BF with basic pellets and high rate of pellets[J]. Ironmaking,2021,40(6):16 – 20.

[8] WANG P, WANG C Q, WANG H T, et al. Effects of SiO2, CaO and basicity on reduction behaviors and swelling properties of fluxed pellet at different stages[J]. Powder Technology,2022,396:477 – 489.

[9] 白凯凯. 熔剂性球团氧化焙烧及冶金行为研究[D]. 北京:北京科技大学,2022.
BAI Kaikai. Study on oxidation roasting and metallurgical behavior of flux pellets [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing,2022.

[10] 高冰,张文强,单庆林,等. 焙烧温度对熔剂性球团性能及微观结构的影响[J]. 烧结球团,2022,47(5):53 – 58.
GAO Bing, ZHANG Wenqiang, SHAN Qinglin, et al. Effect of firing temperature on properties and microstructure of fluxed pellets[J]. Sintering and Pelletizing,2022,47(5):53 – 58.

[11] 兰臣臣,卢建光,吕庆,等. 碱度对镁质低硅球团矿冶金性能的影响[J]. 烧结球团,2022,47(4):49 – 57.
LAN Chenchen, LU Jianguang, LÜ Qing, et al. Effect of alkalinity on metallurgical properties of magnesian low-silica pellets[J]. Sintering and Pelletizing,2022,47(4):49 – 57.

[12] 易陆杰,李议华,李建,等. 钙镁熔剂对高赤铁矿配比球团的影响[J]. 烧结球团,2021,46(2):57 – 62.
YI Lujie, LI Yihua, LI Jian, et al. Influence of calcium magnesium flux on high hematite ratio pellets[J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(2):57 – 62.

[13] 张金良. 熔剂性赤铁矿球团焙烧特性及高炉还原行为研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
ZHANG Jinliang. Study on roasting characteristics of flux hematite pellets and reduction behavior of blast furnace [D]. Changsha:Central South University,2012.

[14] 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 Hongmei,ZHANG Jianliang,WANG Yaozu,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.