



碱度对球团矿组成结构和性能的影响研究进展

张涌宁, 王蕊, 张浩, 雍胜利, 张国成

(包头师范学院 化学学院, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 碱度作为碱性球团矿生产的关键参数,对球团矿的矿相组成、显微结构及冶金性能有重要影响。开展碱度相关研究对优化生产工艺、提升球团矿质量具有重要意义。本文系统梳理了近年来碱度对球团矿组成结构和性能影响的相关研究成果,重点分析了碱度变化对球团矿宏观结构、矿相组成的作用机制,并进一步阐释了碱度变化导致的硅酸钙和铁酸钙系矿物的生成性能的差异性与球团矿的抗压强度、还原膨胀率等性能指标的关联性。研究表明:碱度不仅影响球团矿的宏观结构和矿相组成,还通过矿物微观形貌的变化显著影响其冶金性能;实际生产中需结合具体工艺条件与原料特性,合理控制碱度,以实现球团矿生产效果的优化,从而为工业生产提供理论依据与实践指导。

关键词: 碱度; 球团矿; 矿物组成; 微观结构

中图分类号: TF046.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-8993(2025)06-0009-05

doi:10.13402/j.gcjs.2025.06.068

Research progress on the effect of basicity on the composition, structure and properties of pellets

ZHANG Yongning, WANG Rui, ZHANG Hao, YONG Shengli, ZHANG Guocheng

(Department of Chemistry, Baotou Teachers' College, Baotou 014030, Inner Mongolia, China)

Abstract: As a key parameter in the production of basic pellet ore, basicity has a significant impact on the mineral phase composition, micro-structure and metallurgical properties of pellet ore. Carrying out relevant research is of great significance for optimizing the production process and improving the quality of pellet ore. This paper systematically combs the relevant research achievements in recent years on the influence of basicity on the composition, structure and properties of pellet ore, focuses on analyzing the action mechanism of basicity changes on the macro-structure and mineral phase composition of pellet ore, and further explains the difference in the generation performance of calcium silicate and calcium ferrite series minerals caused by basicity changes and the correlation with performance indicators of pellet ore such as compressive strength and reduction expansion rate. The study shows that basicity not only changes the macro-structure and mineral phase composition of pellet ore, but also significantly affects its metallurgical properties through changes in the micro-morphology of minerals; in actual production, it is necessary to reasonably control the basicity by combining specific process conditions and raw material characteristics to achieve the optimization of pellet ore production effects, so as to provide theoretical basis and practical guidance for industrial production.

Key words: alkalinity; pellet; mineral composition; microstructure

收稿日期: 2024-10-17

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金青年基金项目(2024QN05033); 内蒙古自治区高等学校科研项目(NJZY23002); 2024年内蒙古自治区大学生创新创业训练计划项目(S202410131025)

作者简介: 张涌宁(2002—),男,从事材料化学研究工作。

通信作者: 张国成(1986—),男,博士,副教授,从事烧结球团技术研究工作。

在现代冶金工业中,球团矿作为高炉炼铁、Corex 熔融还原等工艺的重要原料,其组成结构、质量及性能对生产效率和产品质量具有至关重要的影响。球团矿的性能不仅取决于其化学成分和矿物组成,还受到生产过程中多种因素的影响,其中碱度 $[w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)]$ 是一个关键参数。碱度不仅决定了球团矿的熔化特性、液相生成量及矿相组成,还直接影响其显微结构、物理性能(如抗压强度、落下强度等)和冶金性能(如还原性、还原膨胀性能等)。近年来,随着钢铁工业的发展,高炉炼铁对球团矿质量的要求日益提高。为了提高球团矿的性能,科研工作者们对碱度的影响进行了大量研究。这些研究涵盖了不同碱度条件下球团矿的矿相组成、显微结构变化、物理性能以及冶金性能等多个方面。然而,碱度对球团矿性能的影响是一个复杂的过程,涉及多个因素的相互作用。例如,碱度的变化会影响球团矿内部粘结相的比例和稳定性,进而影响其抗压强度和还原性能;同时,碱度还会影响球团矿的矿相组成和显微结构,这些变化也会对其性能产生影响。因此,深入研究碱度对球团矿组成结构和性能的影响,对于优化球团矿生产工艺、提高产品质量具有重要意义。

1 碱性球团矿成矿机理

碱性球团矿的固结过程主要包括固相固结和液相黏结两个方面。在高温焙烧过程中这两个机制相互作用,共同促进球团矿的固结和强度提升。在碱性球团矿的固结过程中,固相固结和液相黏结相互依存、相互促进。固相固结提供了球团矿的基本骨架和强度基础;而液相黏结则通过填充孔隙、促进化学反应和粘结颗粒等方式进一步增强了球团矿的强度和致密性。

针对碱性球团矿固结机理的研究,国内外许多学者进行了大量探索^[1-3]。研究发现,尽管碱性球团矿成矿过程依然存在固相固结作用,但由于氧化钙(CaO)或者氧化镁(MgO)等碱性熔剂的存在,其在高温焙烧过程中会产生液相,液相能够填充在矿物颗粒之间的孔隙中,减少孔隙度并提高球团矿的致密度。同时,液相的表面张力有

助于将颗粒拉紧并重新排列,形成更紧密的结构。而且,液相中的物质可以与矿物颗粒发生化学反应,生成新的化合物或固溶体。这些反应产物在冷却过程中凝固成固体,将颗粒牢固地黏结在一起。此外,液相还可以溶解部分矿物颗粒表面的杂质或缺陷,促进颗粒表面的净化和再结晶过程。基于以上多重作用,完成碱性球团矿的固结。而酸性球团矿矿相组成相对简单,主要物相为赤铁矿(Fe_2O_3)和质量分数不足 5% 的石英(SiO_2)和铁橄榄石($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$),其固结机理主要依赖于赤铁矿的微晶键连接和固相扩散固结过程,同时辅以少量的液相连接。碱性球团矿固结过程,如图 1 所示。

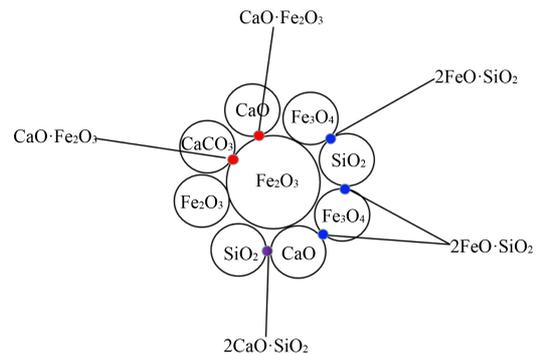


图 1 碱性球团矿液相固结过程

李杰等^[4]研究了碱度对球团矿组成结构的影响,认为酸性球团矿固结过程主要化学反应是磁铁矿的氧化。在氧化气氛中,磁铁矿(Fe_3O_4)逐渐氧化成赤铁矿,在发生该氧化反应的过程中伴随着赤铁矿微晶的形成和长大。新生成的赤铁矿微晶在颗粒接触面上形成“连接桥”(Fe_2O_3 微晶键),使颗粒互相连接,从而固结球团矿。当碱度提高至 1.0 时,球团矿主要物相变化除了磁铁矿到赤铁矿的转变外,还伴随着石灰石的分解和固相反应。新生成的铁酸钙($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)、含钙硅酸盐(Ca_2SiO_4)等低熔点化合物是碱性球团矿固结的关键矿物相,球团矿的固结方式转变为主要由钙铁橄榄石及复合铁酸钙等液相物质的形成所驱动的液相固结方式,同时辅以赤铁矿的固相固结作为辅助固结形式。当碱度提高到 1.2 时,铁酸钙的形貌转化为针柱状结构,这种形貌特征结构的铁酸钙不仅具有较高的强度,而且还原性能较优。与此同时,随着碱度的升高,碱球团矿物相

组成中氧化铁和黏结相比比例呈现此消彼长的变化趋势,黏结相比比例增加,赤铁矿比例减少。

2 碱度对球团矿显微结构和矿物组成的影响

碱度对球团矿组成结构的影响涉及多方面,主要包括其对熔化方式、液相生成量、黏结相稳定性以及微观结构等方面的作用。黏结相是球团矿中颗粒之间黏结的物质,其数量和性质决定了球团的强度和还原性能。碱度对球团矿矿相组成的影响首先体现在黏结相的种类,在较低的碱度下,球团矿中的粘结相可能以硅酸盐相为主,这些硅酸盐相通过物理和化学作用将矿物颗粒黏结在一起。然而,随着碱度的提高,氧化钙等碱性氧化物会与铁氧化物反应生成新的黏结相,如铁酸钙类矿物。其次,体现在黏结相的形貌变化。黏结相的形貌变化一方面影响到粘结相的结晶形态,另一方面则体现在孔隙结构。碱度的增加会促进液相的生成和流动,使得液相填充在矿物颗粒之间的孔隙中,从而形成致密的黏结相结构。

徐晨光^[5]采用 Factsage 热力学分析软件研究了温度和碱度对 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 体系的液相区分布的影响,结果表明,随着球团矿碱度增加,在 $1255\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成了铁酸钙, $1258\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成铁酸二钙,随着碱度进一步增加,硅酸盐等物质生成量增加。不同碱度的球团矿组成主要包含的物质:铁酸钙、含钙硅酸盐、赤铁矿。随着碱度增加,球团矿中铁酸钙含量逐渐增加,而液相生成量的增加促进了 Fe^{3+} 的迁移,有利于 Fe_2O_3 的微晶长大,形成晶键桥,因此成品球强度提高。

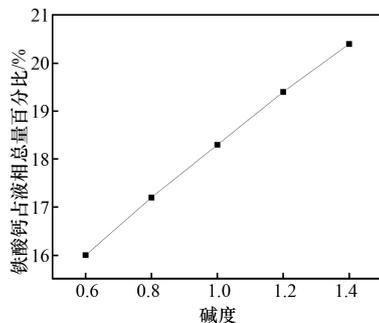


图2 碱度对铁酸钙占液相总量占比的影响

田铁磊等^[6]研究发现,随着碱度提高,球团液相生成量逐渐降低,球团矿抗压强度表现出先

增加后降低的趋势,并在碱度为 1.0 时达到最大值,这是因为过多的渣相形成破坏了赤铁矿固相质点扩散形成的连接桥,矿粉颗粒之间的结合力变差,赤铁矿固相质点之间的连接变得松散,不利于形成较大的晶体颗粒,从而降低了球团矿强度。

徐子轩等^[7]以石灰石和生石灰为钙质熔剂,研究了在不同碱度条件下,添加石灰石和生石灰对球团矿组成结构的影响,结果发现:无论是石灰石球团还是生石灰球团,随着碱度的提升,其内部显微结构均表现出相似的变化趋势:孔洞数量增加、硅酸盐质量分数上升,以及赤铁矿连晶效果减弱。石灰石或生石灰的添加对球团强度具有双重效应:一方面,在高温下,适量添加的熔剂能生成少量液相,有助于球团内部结构的致密化,增强球团强度;另一方面,过量的碳酸盐或消石灰在焙烧过程中分解产生的二氧化碳和水蒸气会导致球团内部结构变得疏松,孔洞数量增加,进而干扰赤铁矿的再结晶过程,最终降低球团强度。

在球团矿的生产过程中,碱度的控制是通过调节原料中脉石矿物的熔融行为和黏结相的形成来实现的。当碱度处于适宜的水平时,脉石矿物能够恰到好处地熔融,形成适量的液相,碱度控制过高,就会导致球团矿中液相的过度生成。不仅导致球团矿的结构变得过于疏松,降低强度。而且还可能导致球团矿出现过烧现象,降低其还原性,影响到球团矿在高炉中的还原效率和质量。

3 碱度对球团矿抗压强度和还原膨胀率的影响

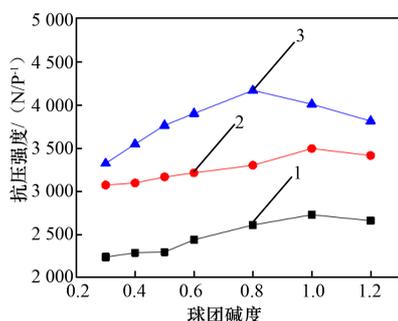
3.1 碱度对球团矿抗压强度的影响

碱度是球团矿生产过程中的一个重要参数,它对球团矿的抗压强度有着显著的影响。当碱度适中时,可以促进球团矿内部的液相形成,有助于颗粒间的黏结,从而提高球团矿的抗压强度。

倪杰等^[8]以中关铁矿为主要原料,通过添加钙质溶剂制备低硅熔剂性球团矿,探究了碱度变化对球团抗压强度的影响规律。研究揭示,在 SiO_2 质量分数维持在 3.0% 的条件下,当球团矿的

碱度从 0.6 逐步提升至 1.2 时, 球团的主要固结机制为赤铁矿连晶, 此阶段球团的抗压强度并未发生显著变化。然而, 随着 SiO_2 质量分数增加至 3.5% 及 4.0%, 赤铁矿的结晶形态发生显著变化, 结晶体逐渐相互连接形成大片状结构, 连晶区域变得粗大且致密, 从而增强了球团的结构力, 使得球团的抗压强度得到明显提升。

范建军等^[9]以某低硫低磷型的高品位铁精矿为原料, 配加不同比例石灰石粉后制备成碱度范围为 0.3 ~ 1.2 的球团矿, 探究了焙烧温度及碱度对球团矿抗压强度的影响, 结果如图 3 所示。



焙烧温度/($^{\circ}\text{C}$): 1—1 230; 2—1 250; 3—1 270。

图 3 碱度和焙烧温度对球团矿抗压强度的影响

结果表明: 对于碱度为 0.3 ~ 1.2 的球团, 随着碱度的升高, 其抗压强度呈明显的升高趋势, 但碱度超过 1.0 以后, 抗压强度出现下降趋势。这是由于低碱度球团矿焙烧时首先生成的是少量含钙硅酸盐矿物, 然后随着碱度的升高, 在焙烧过程中, 硅酸钙类矿物及铁酸钙系矿物进一步形成。然而, 碱性球团中石灰石在高温条件下分解, 二氧化碳的逸出过程使得球团矿由内到外产生气孔结构, 这些气孔结构的存在削弱了原本由复合铁酸钙增强的固结球团强度的效果, 致使球团矿固结效果变差, 导致在相同的焙烧温度条件下, 碱度超过 1.0 以后球团矿抗压强度出现下降趋势。随着焙烧温度由 1 230 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 270 $^{\circ}\text{C}$, 自然碱度球团及碱度为 0.3 ~ 1.2 的球团, 其抗压强度呈明显升高趋势。

胡鹏等^[10]通过配加石灰石探究了不同碱度条件下全钒钛球团矿抗压强度的变化趋势, 认为随着碱度由 0.11 增加至 1.1, 球团矿中硅酸盐、铁酸钙和钙钛矿等液相生成量增加。因此, 成品球团矿抗压强度先升高后降低, 当碱度为 0.5 时, 液相的存

在起到了强化钒钛球团矿固相固结的效果, 球团矿抗压强度达到 2 831 N/P, 继续提高球团矿碱度, 由于液相的增加阻碍了赤铁矿的固相固结并形成较多的细密孔洞, 劣化了球团矿抗压强度。

范建军等^[11]探究了碱度由 0.3 变化到 1.2 时对球团矿抗压强度的影响, 认为随着碱度增加, 球团矿的抗压强度明显升高, 在碱度为 1.0 时抗压强度达到最大值, 当碱度大于 1.0 后, 抗压强度下降。

大量研究表明, 碱度对球团矿抗压强度的影响是一个复杂的过程, 涉及到液相生成、微观结构变化、晶粒生长、黏结相变化以及元素分布等多个方面。在分析抗压强度随碱度的变化规律时, 不仅要考虑碱度的变化, 还要结合所用原料结构和条件以及铁精矿所特有的特殊组分对液相形成的影响, 不能一概而论, 现有研究结果显示, 碱度对抗压强度的影响规律虽然总体上趋势一致, 但具体适宜的碱度范围控制条件不尽一样, 需要根据所用原料条件具体分析。

3.2 碱度对球团矿还原膨胀率的影响

关于球团矿还原膨胀机理, 学术界主要形成 4 种基本理论: 碱金属膨胀理论、铁晶须膨胀理论、气体压力膨胀理论、碳沉积膨胀理论^[12]。但是由于导致球团矿在还原过程中发生膨胀行为的因素较多, 且通常存在因素间的相互影响和作用, 因此, 要准确解释不同种类球团矿的还原膨胀行为, 需要综合考虑原料结构、化学成分、制备工艺以及还原条件等多种因素的作用。多数研究认为引起球团矿膨胀的主要原因是 Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 还原过程中发生晶型转变造成的, 即六方晶格的 Fe_2O_3 向立方晶格的 Fe_3O_4 转变引起的相变膨胀。

DWARAPUDI 等^[13-15]研究了碱度对印度东部高铝赤铁矿球团矿还原膨胀率的影响规律。研究发现: 碱度增加, 还原膨胀率表现出先增加后降低的趋势; 当碱度为 0.6 时还原膨胀率达到峰值 20%, 继续提高碱度至 0.8, 还原膨胀率再次下降到 10%。

兰臣臣等^[16]采用秘鲁铁精粉和庙沟铁精粉为基础原料, 并添加生石灰来制备碱性球团矿, 研究旨在揭示碱度变化对球团矿还原膨胀性能的影响规律。结果显示, 随着碱度从 0.2 逐步提升至 1.2,

还原膨胀率展现出先上升后下降的趋势。具体而言, 当碱度达到 0.40 时, 还原膨胀率达到其峰值, 为 24.11%, 相比碱度为 0.17 时的 11.85%, 增幅高达 12.26%, 这一显著增长可能对高炉的顺行冶炼产生较大影响。然而, 随着碱度继续上升至 1.20, 还原膨胀率则逐渐回落至 12.75%, 较峰值下降了 11.36%, 表明在高碱度条件下, 还原膨胀率对高炉生产的不利影响减弱。

贾鹏飞等^[17]以白云鄂博矿为基础原料研究了碱度对球团矿还原膨胀率的影响, 结果如图 4 所示。研究发现: 随着碱度升高, 还原膨胀率先升高后降低, 在碱度为 0.8 的时候达到最大 69.85%, 属于恶性膨胀。碱度进一步增加, 还原膨胀率呈现出逐渐降低的趋势, 还原膨胀过程得到抑制, 但其还原膨胀率均大于 20%。

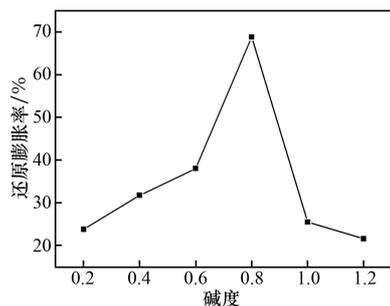


图 4 膨胀率随碱度的变化关系

随着碱度的提高, 还原膨胀率通常呈现出先升高后降低的趋势。这一规律得到了许多学者的认可和验证, 但是, 需要明确的是还原膨胀率的影响因素较多, 并非碱度是唯一因素, 而是与其他因素 (如 SiO_2 的质量分数、 MgO 的质量分数、焙烧温度以及 F、K、Na 特殊组分等) 存在相互影响和作用。因此, 球团矿的还原膨胀过程、原因及影响因素涉及方面较多, 不能一概而论。对于不同类型的球团矿, 由于化学成分、矿物组成和结构的差异, 球团产生体积膨胀的原因各不相同。因此, 球团矿还原膨胀机理要根据具体问题进行具体分析。

4 结 论

(1) 碱度对球团矿的组成结构有直接影响。较高的碱度有助于形成稳定的硅酸盐矿物, 如钙硅石, 这可以增强球团矿的机械强度。然而, 如果碱度过高, 可能会导致过多的液相产生, 这在

冷却过程中可能会引起结构的不均匀性, 从而降低球团矿的强度。

(2) 随着碱度的提高, 球团矿的抗压强度和还原膨胀性能变化不一致, 大体上表现出先升高后降低的趋势。这是因为高碱度条件下生成的铁酸钙等黏结相不仅能够增强球团矿内部颗粒之间的粘结力, 而且由于铁酸钙等黏结相具有良好的还原性和稳定性, 能够促进球团矿的均匀膨胀并降低还原内应力, 从而提高抗压强度的同时降低还原膨胀率。然而, 过高的碱度可能导致球团矿内部结构过于致密, 反而影响其还原性能和透气性。因此, 在实际生产中需要根据具体情况选择合适的碱度范围。

参考文献:

- [1] 薄胜岳, 胡长庆, 师学峰, 等. 镁质熔剂性球团矿发展现状及展望[J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 2021, 43(3): 41-48.
- [2] 王国斌. 提高球团矿配比对高炉块状带料面形状和煤气流分布影响的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019: 12-16.
- [3] 王晓磊, 师学峰, 胡长庆, 等. 高硅镁质熔剂性球团成球过程及冷态性能实验[J]. 钢铁研究学报, 2020, 7(3): 7-9.
- [4] 李杰, 信自成, 杨爱民, 等. 碱度对镁质熔剂性球团性能的影响[J]. 钢铁, 2017, 52(7): 35-41.
- [5] 徐晨光. 镁质熔剂性球团矿焙烧固结机理研究[D]. 广州: 华北理工大学, 2017: 14-29.
- [6] 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.
- [7] 徐子轩, 姜鑫, 何佳, 等. 钙质熔剂对熔剂性球团矿强度的影响[J]. 中国冶金, 2023, 33(9): 11-18.
- [8] 倪杰, 师学峰, 白晨晨, 等. 熔剂性球团成矿过程抗压强度及微观结构分析[J]. 钢铁, 2024, 59(2): 36-43.
- [9] 范建军, 王永章, 史永林, 等. 链算机一回转窑工艺生产碱性球团矿工业试验[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(5): 395-399.
- [10] 胡鹏, 吕学伟, 林文康, 等. 碱度对全钒钛球团矿性能的影响[J]. 钢铁, 2024, 59(11): 45-53.
- [11] 范建军, 郭宇峰, 王帅, 等. 碱度对球团矿抗压强度及矿物组成的影响[J]. 钢铁研究学报, 2024, 36(9): 1184-1193.

参考文献:

- [1] 张菊明. 三维地质模型的设计和显示[M]. 北京:地质出版社,1996:158-167.
- [2] 张洋洋,周万蓬,吴志春,等. 三维地质建模技术发展现状及建模实例[J]. 东华理工大学学报,2013(3):403-404.
- [3] 李莹,肖克炎,陈建平. 基于立方体模型的三维矿体模拟与资源评估[J]. 地质通报,2010,29(10):1547-1553.
- [4] 吴冲龙,何珍文,翁正平,等. 地质数据三维可视化的属性、分类和关键技术[J]. 地质通报,2011,30(5):642-649.
- [5] 陈庆发,杨家彩,高远等. 大型复杂地质体三维数值模型构建方法比较研究[J]. 岩土力学,2016(增刊2):753-760.
- [6] 邹艳红,刘雯,黄望等. 面向矿床三维动态建模的地质勘探数据库增量更新方法[J]. 地质学刊,2016(3):372-383.
- [7] 张寄丹,王大伟,赵国龙,等. 黑龙江省萝北县云山石墨矿区资源储量核实报告[R]. 佳木斯:黑龙江省第六地质勘查院,2019.
- (上接第 13 页)
- [12] 皮晓东,孙权,罗果萍,等. 球团矿还原膨胀机理研究概况[J]. 烧结球团,2017,42(4):28-34.
- [13] DWARAPUDI S, BANERJEE P K, CHAUDHARY P, et al. Effect of fluxing agents on the swelling behavior of hematite pellets [J]. International Journal of Mineral Processing,2014,126:76-89.
- [14] MANOJA K M, SRISHTI M, BHAGIRATHA M, et al. Effect of basicity on the reduction behavior of iron ore pellets [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2018,(43):5989-5998.
- [15] GUO Yuhua, XIE Jun, Gao Jiajun, et al. Study on the production and metallurgical properties of fluxed pellets with high hematite content [J]. Metallurgist, 2017, 61(7-8):638-645.
- [16] 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.
- [17] 贾鹏飞. 碱度对白云鄂博铁精矿压团矿强度和还原膨胀性能的影响[D]. 包头:内蒙古科技大学,2019.