

分类号： TF046
论文编号： 2007020040

密 级： 公 开

贵 州 大 学
2010 届硕士研究生学位论文

烧结过程中液相形成及其 对烧结矿质量影响的研究

学科专业： 冶金物理化学

研究方向： 矿物综合利用

导 师： 张 金 柱 教授

研 究 生： 张 士 举

中国 ■ 贵州 ■ 贵阳

2010 年 6 月

目 录

目 录.....	I
摘 要.....	III
ABSTRACT.....	IV
前 言.....	1
第一章 绪 论.....	2
1.1 烧结概述.....	2
1.1.1 烧结的目的及意义.....	2
1.1.2 铁矿石资源概况.....	3
1.1.3 烧结发展概况.....	4
1.2 烧结过程.....	6
1.3 烧结矿矿物组成及结构.....	7
1.3.1 烧结矿矿物组成.....	7
1.3.2 烧结矿结构.....	7
1.3.3 烧结矿矿物组成及结构对其质量的影响.....	8
1.4 微型烧结法.....	13
1.4.1 烧结气氛模拟.....	13
1.4.2 烧结温度模拟.....	14
1.5 本课题的研究内容及意义.....	15
第二章 试 验.....	16
2.1 试验原料.....	16
2.2 试验设备.....	17
2.3 试验方案.....	17
2.3.1 熔化性温度的测定.....	18
2.3.2 微型烧结试验.....	19
第三章 巴西粉的微型烧结.....	22
3.1 熔化性温度.....	22
3.2 软熔试样的相组成.....	23
3.3 烧结过程中液相的形成及冷凝.....	24
3.4 烧结试样的失重率和体积收缩率.....	28
3.5 烧结试样的显微结构.....	29
3.6 烧结试样的抗压强度.....	31
3.7 结果讨论.....	32
3.8 本章小结.....	34
第四章 阳春粉的微型烧结.....	36
4.1 熔化性温度.....	36
4.2 软熔试样的相组成.....	37
4.3 烧结过程中液相的形成及冷凝.....	38
4.4 烧结试样的失重率和体积收缩率.....	41
4.5 烧结试样的显微结构.....	43

4.6 烧结试样的抗压强度.....	44
4.7 结果讨论.....	45
4.8 本章小结.....	47
第五章 结 论.....	48
参考文献.....	49
致 谢.....	53
附 录.....	54
原创性声明.....	55

烧结过程中液相形成及其对烧结矿质量影响的研究

摘 要

本文以首钢水城钢铁(集团)有限责任公司烧结车间现行原料为基础,采用炉渣熔化特性测试仪,测定熔剂(SiO_2 、 Al_2O_3 及 MgO)含量不同对阳春粉及巴西粉熔化性的影响,并通过微型烧结试验,应用电子天平、游标卡尺、光学显微镜、拉伸试验机、X射线衍射仪等分析测试方法研究了熔剂浓度对烧结试样失重率、体积收缩率、显微组织结构和抗压强度的影响。通过研究发现,不同的原料组成成分对烧结质量及相关指标有不同的影响。

(1) SiO_2 含量对阳春粉和巴西粉的熔化性温度影响均较大, MgO 次之, Al_2O_3 最小;随着 SiO_2 含量的增大,熔化性温度均相应减小;随着 Al_2O_3 和 MgO 含量的增加,熔化性温度均相应有所升高;阳春粉试样的熔化性温度均相应高于巴西粉试样。

(2) 阳春粉烧结试样的失重率和体积收缩率受 MgO 含量的影响较大;巴西粉烧结试样的失重率受 SiO_2 含量的影响较大,体积收缩率受 MgO 的影响较大。

(3) MgO 含量对两种铁矿粉烧结试样的抗压强度影响均较大, SiO_2 次之, Al_2O_3 最小;随 MgO 含量增加,烧结试样的抗压强度大幅提高;当 SiO_2 含量为5.6%时,烧结试样的抗压强度较大;随 Al_2O_3 含量增加,抗压强度均略有减小。

(4) 两种铁矿粉的烧结试样均主要由磁铁矿、赤铁矿、铁酸钙和复合铁酸钙组成。

关键词: 熔化性; 微型烧结; 体积收缩率; 显微结构; 抗压强度

图书分类号: TF046

Research on the development of liquid phase in sintering process and its effect on the quality of sinter

ABSTRACT

In this paper, based on the raw materials of sinter workshop in Shuicheng Steel and Iron (Group) Co. Ltd., has studied influence of flux on melting property of Yangchun iron ore powder and Brazilian iron ore powder by the melting characteristics tester, and also studied effects of flux on the sintered samples' weightlessness rate, volume shrinkage, microstructure and compressive strength applying the mini-sintering process by analytic and test ways of electronic balance, vernier caliper, optical microscope and servo control system universal testing machine and X-ray diffractometer. The research indicated that different raw material composition has different effective influence on the sinter quality and the related indicator.

(1) The SiO_2 content has most influence on melting property of both Brazilian and Yangchun iron ore powder, the content of MgO secondly and Al_2O_3 thirdly. The melting temperatures of Yangchun and Brazilian iron ore can be decreased with SiO_2 content increasing, and both Al_2O_3 and MgO content decreasing. Yangchun iron ore's melting temperatures are higher than Brazilian iron ore's.

(2) The content of MgO has great influence on sintered Yangchun iron ore's both weightlessness rate and volume shrinkage. Sintered Brazilian iron ore's weightlessness rate is affected obviously by SiO_2 content and volume shrinkage is affected obviously by MgO content.

(3) The compressive strength of both iron ore's sinter are larger affected by the content of MgO , but least by the content of SiO_2 and less by the content of Al_2O_3 . The compressive strength of sinter has a maximum value when SiO_2 content is 5.6%, and it can be increased relevantly with MgO content increasing, and Al_2O_3 content decreasing.

(4) The main mineral composition of sinter is magnetite, hematite, calcium ferrite and composite calcium ferrite.

Key words: Melting property; Mini-sintering; Volume shrinkage; Microstructure; Compressive strength

前 言

自 1999 年以来,我国粗钢产量一直居世界第一,并每年以惊人速度增长,2009 年产量高达 5.68 亿吨,2010 年预计有望突破 6 亿吨,这就要求铁矿石的供应量须保持同步的增长。中国铁矿石资源总量约 571.72 亿吨,居世界第三位,但其中有 97.5%为贫铁矿,含铁平均品位在 55%以上且能直接入炉冶炼的富铁矿储量仅占全国储量的 2.5%,而形成一定开采规模、能单独开采的富铁矿就更少了^[1]。长期以来,我国钢铁企业对进口铁矿石有很高的依存度,国外矿石价格连续多年出现上涨局面,使我国钢铁企业生产成本显著升高,对钢企利润乃至国民经济发展都有一定的影响。充分利用本地铁矿资源,降低生产成本,以取得更好的经济效益,受到当前钢企的高度关注。国内大型矿山资源缺乏,致使烧结原料的来源复杂,烧结矿质量普遍较低。

成分稳定,粒度均匀,还原性好,具有良好机械强度与冶金性能的烧结矿是保证高炉顺行,降低焦比,提高高炉利用系数的基础。首钢水城钢铁(集团)有限责任公司现行原料阳春粉和巴西粉,作为烧结厂混匀料的两种主要配加矿,其烧结性能与烧结矿质量有一定的相关性。化学成分是影响铁矿粉烧结过程中液相数量的重要因素,烧结矿液相又在很大程度上影响着烧结矿的产量和质量。适宜的化学成分对促进液相的形成,保证烧结矿质量尤其重要。

本课题通过熔化性测定试验和微型烧结试验,以首钢水城钢铁(集团)有限责任公司烧结厂混匀矿的主要配加矿阳春粉和巴西粉为原料,研究了两种矿粉在不同原料组成成分条件下的熔化性和烧结行为及相关规律,为优化配矿和生产优质烧结矿提供了理论依据。

第一章 绪 论

钢铁工业作为国家的支柱产业,是衡量这个国家工业化水平高低的重要标志之一,在国民经济中占有举足轻重的地位^[1,2]。随着我国科学技术的进步与现代化建设的迅猛发展,钢产量从改革开放之初的 3178 万吨增加到 2009 年的 5.678 亿吨,成为世界第一大产钢国。目前钢铁市场趋于饱和,钢铁行业面临着激烈的竞争,不仅是钢铁企业内部的竞争,还包括与其它材料工业的竞争^[3~5]。这就要求钢铁企业必须降低成本,节约能源,向高产、优质、低耗和低成本的方向发展。就高炉炼铁而言,为了适应发展的需要,必须采取新技术、新工艺以提高高炉的利用系数,降低焦比与能耗^[6]。烧结矿是我国高炉炼铁使用的最主要的含铁原料,约占炉料结构 70%~80%,其质量对冶炼过程及效果具有很大的影响,高炉操作指标的提高离不开烧结矿质量的改善^[7]。

1.1 烧结概述

1.1.1 烧结的目的及意义

在钢铁企业中,烧结生产具有举足轻重的地位。一方面,烧结矿的质量直接影响着高炉生产的各项指标;另一方面,烧结厂为能耗大户,且生产出来的烧结矿将直接影响高炉炼铁的能耗和质量^[2,8,9]。

烧结是一种铁矿粉造块的方法,将粒度较小的含铁原料同燃料、熔剂按一定比例配合,加水润湿、混匀而制成烧结原料,然后布于烧结设备上,通过点火、抽风,并借助烧结原料中燃料燃烧产生大量热,进而发生一系列的物理化学变化,生成部分低熔点物质,并软化熔融产生一定数量的液相,将铁矿物颗粒润湿粘结起来,冷却后即形成具有一定强度的多孔块状产品——烧结矿^[2]。

1) 烧结的目的

在铁矿石开采及选矿过程中会产生大量的铁矿粉,特别是贫矿富选为铁精矿粉技术的不断发展,使铁矿粉的烧结成为规模最大的造块产业,是现代钢铁工业中重要的生产工序。烧结的主要目的有^[6,9]:

(1) 将粉状含铁原料制成具有高强度的块状料,以适应高炉冶炼、直接还原等在流体力学方面的要求。

(2) 改善铁矿石冶金方面的性能,提高高炉冶炼的指标。

(3) 去除矿石中的某些有害杂质,回收有益元素,综合利用资源,扩大炼铁矿石原料的利用范围。

2) 烧结的意义

烧结生产的意义主要有以下几个方面^[2,8,9]:

(1) 充分合理的利用铁矿石资源, 满足钢铁工业发展的需要。因为很多矿石入炉之前都需要经过选矿处理, 而选矿所得精粉及天然富矿在开采、准备等处理过程中会产生大量的粉末, 这些粉末不能直接入炉冶炼, 必须经造块处理才能供高炉使用。

(2) 烧结能进一步的改善铁矿石冶金方面的性能, 为现代高炉冶炼提供更好的原料基础。铁矿粉在烧结前经过均匀混合, 成分更稳定; 在烧结过程中, 固体燃料消失, 熔剂分解, 液相冷凝收缩, 会产生大量的孔隙, 石灰石、白云石等提供的 CaO 、 MgO 与铁矿粉中的其它组分反应, 产生有利于还原、造渣的矿物成分; 另外, 矿石中的硫、氟、砷等有害杂质能部分去除, 使之含量降低, 从而使烧结矿具有比天然矿石更好的冶金性能。因此, 高炉炼铁可以少加或不加生熔剂, 改善高炉内的还原、造渣过程, 同时, 稳定操作制度, 为优质、高产、低耗创造了条件。

(3) 通过烧结造块, 可有效地回收利用冶金、化工等生产部门产生的含铁废料, 如矿尘、轧钢皮、钢渣、硫酸渣等。既充分利用了资源, 又减轻了对环境的污染, 还降低了生产成本, 增加了经济效益和社会效益。

1.1.2 铁矿石资源概况

1) 我国铁矿资源的现状

从二十世纪六十年代开始, 我国钢铁工业进入了一个飞快发展的时期, 但矿山的建设跟不上冶炼能力的迅猛增长, 铁矿石供需出现了矛盾, 为了弥补不足, 开始进口国外富铁矿石。近些年来, 我国铁矿石进口量越来越大, 进口铁矿石在铁矿石消费量中所占的比重也在逐年上升。

铁矿产品的品种主要有: 铁矿石原矿、成品矿(即商品矿)。成品矿分为炼钢块矿、炼铁块矿、富粉矿和铁精矿。富粉矿和铁精矿再经进一步加工, 制成烧结矿或球团矿。

据 1997 年《中国钢铁统计》, 我国铁矿矿石开采能力为 22909 万 t; 铁矿选矿厂矿石的处理能力为 25808 万 t; 人造富矿为 15339 万 t, 其中烧结矿为 13949 万 t、球团矿为 1390 万 t。

我国铁矿石原矿主要产自于 28 个省、市、自治区, 其中产量在 1000 万 t 以上的有: 河北、辽宁、山西、四川、北京、内蒙古、安徽。这 7 个省、市、自治区的原矿总产量可达 19196 万 t, 占全国总产量的 76.09%。

成品矿主要产自 27 个省、市、自治区，其中产量大于 1000 万 t 的有：河北、辽宁、山西，三省成品矿总产量达 6068 万 t，占全国总产量的 51%。

从区域来看，我国华北地区开采能力最大，原矿和成品矿产量也最多。此区域的开采能力达 9892 万 t，原矿和成品矿产量分别为 10829 万 t 和 5042 万 t，占我国总产量的 42.9%和 42.4%。其次为东北地区和华东地区，开采能力分别达到 5751 万 t 和 2584 万 t，原矿产量分别为 6212 万 t 和 2634 万 t，成品矿产量分别为 2218 万 t 和 1587 万 t。

随着钢铁工业的迅速发展，我国铁矿资源不足的矛盾也将越来越严重。解决我国铁矿原料不足、弥补供需缺口的途径有两条：一是寻找并开发新的铁矿原料基地，二是继续使用国外铁矿资源^[10]。

2) 国外铁矿资源的现状

澳大利亚、巴西、印度为国外主要铁矿石生产及出口国。

澳大利亚为世界上最大的铁矿石出口国，铁矿石出口量占世界铁矿石出口总量 1/3；巴西为世界第二大铁矿石出口国，铁矿石出口量占世界铁矿石出口总量的近 1/3，仅次于澳大利亚；再其次为印度，铁矿石出口量约占世界铁矿石出口总量的 1/10。

近年来，亚洲铁矿石消费增长迅猛，尤其是中国大陆和中国台湾省以及韩国，另据统计，中国现已超过日本成为世界上最大的铁矿石进口国。从多年的进出口趋势分析，全世界铁矿石供需基本平衡并略有富余。澳大利亚、巴西、印度都能大幅度增加铁矿出口，满足国外钢铁生产需要。据资料显示，全球 4 个主要的铁矿石公司 CVRD、BHP、RioTinto、Kumba/AngloAmerican 仍在继续扩大产量，这将使世界铁矿石供应量大幅增加^[11,12]。

1.1.3 烧结发展概况

1) 我国烧结发展概况

建国六十多年来，我国铁矿石造块工业取得了很大的进步。建国初期，铁矿石造块几乎为零，目前已建成并投产的特大型烧结机(400m²以上)5台，全国现已拥有烧结机200余台，总面积超过13000m²，年生产烧结矿在1.5亿吨以上。我国已成为世界上烧结矿生产大国。我国烧结发展情况及取得的成就如下^[13]：

(1) 自1978年马鞍山钢铁股份有限公司冷烧技术攻关成功后，“六五”、“七五”期第一批重点企业和地方骨干企业基本上完成了热烧改冷烧工艺。相当一部分企业建成原料中和混匀料场，并投入使用，大多数厂家实现了自动化配料、混

合机强化制粒、偏析布料、冷却筛分、整粒及铺底料等技术。

(2) “七五”、“八五”以来,我国在传统烧结工艺基础上研发出了一批新工艺与新技术,并在国内各大钢铁企业中推广应用,主要有高碱度烧结技术、球团烧结技术、小球烧结技术、低温烧结技术、低硅烧结技术等。

(3) 设备的大型化和自动化。上世纪50年代我国自行设计、自行制造的最大烧结机为75m²,60年代为130m²,80年代为265m²,90年代宝钢和武钢的烧结机为450m²,实现了自动化。

(4) 烧结生产指标及烧结矿质量的提高。近年来我国烧结矿质量显著提高,当前多数厂家烧结矿品位达到55%以上,有的甚至高达58%,SiO₂含量降至5%左右,烧结矿中FeO含量在8%~10%之间,转鼓指数和还原性也有显著提高。

此外,烧结厂的环境综合治理和余热回收利用方面也取得了较大的进步。

2) 国外烧结发展概述

烧结是用途最广泛的铁矿石造块方法。由于高炉炼铁的逆流工艺技术,固体炉料相对于上升气流而下降,含铁炉料必须以块状供应,所以,必须通过烧结法或球团法将粉矿造成块状或直接采用富块矿进行高炉冶炼。球团法通常用在低品位矿石区,如北美等地,而其它天然高品位矿石区则多采用成本较低的烧结法。烧结法是目前为止除北美等少数地区以外使用最广泛的铁矿石造块技术。

在过去的几十年中,世界上烧结矿年产量一直维持在5.30~5.86亿t。从1989年起,前苏联和其它部分东欧国家的一系列巨变,导致钢铁工业结构的重新调整,烧结矿产量有所下降。但近些年来,随着中国、朝鲜等国家的烧结矿产量的持续增长以及东欧国家的经济逐步繁荣,世界烧结矿产量已经基本恢复并在不断增加。尽管现在出现了新的炼铁工艺,但是在下个十年或是更长的一段时间内,它们仍不可能对高炉产量有较大影响。可见,烧结依然是铁矿粉造块最主要的方法,而烧结矿也是高炉入炉的基本原料。

自20世纪80年代起,烧结技术发展迅速,主要体现在烧结工艺和新技术的研究开发及应用上。烧结工艺方面主要有:自动化配料、混合机强化制粒、偏析布料、冷却筛分、整粒技术及铺底料技术等;新技术方面主要有:球团烧结技术、小球烧结技术、低温烧结技术、低硅烧结技术等^[14,15]。以上工艺和技术现已在大部分钢铁企业得到了广泛的推广和应用,并取得了显著的经济效益。

近年来由于电子计算机应用技术的普及,实现了烧结生产过程中的最优控制,进一步的争取优质、高产、低耗已经引起冶金界的高度重视。与此同时,烧结过程基础理论的定量研究以及烧结过程数学模型的开发及应用也得到了迅速

发展。日本、西欧、北美、澳大利亚等国就此进行了大量的研究，并取得了显著成就^[16~18]，不少研究成果已经在实际生产中进行了初步应用并取得了显著的经济效益^[19~21]。

1.2 烧结过程

带式抽风烧结是当前生产烧结矿的最主要方法。抽风烧结过程是将铁矿粉、熔剂以及燃料按一定的配比混匀，加水润湿后，铺在烧结机上，然后从上部点火，下部抽风，自上而下进行烧结，得到烧结矿。对一台车进行剖面分析，抽风烧结的过程大致可以分为五层：烧结矿层、燃烧层、预热层、干燥层以及过湿层。从点火烧结开始，这五层依次出现，经过一段时间后，又依次消失，最终剩下烧结矿层^[6,22~25]。

1) 烧结矿层

此过程的主要反应是液相凝固与矿物析晶。随着烧结过程的进行，烧结矿层逐渐增厚，抽入的空气通过此层被预热，而烧结矿则被冷却。在与燃烧层交界处，液相逐渐冷却结晶（ $1000^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ）并固结形成多孔的烧结矿。

2) 燃烧层

此过程的主要反应是燃料燃烧，温度高达 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，烧结混合料在固相反应下软化并进一步发展生成液相。从燃料开始燃烧到结束，需要一定时间，因此燃烧层有一定厚度，一般为 $15\text{mm}\sim 50\text{mm}$ 。燃烧层过厚将导致料层透气性变差，烧结矿产量下降。燃烧层过薄则导致烧结温度较低，液相生成不足，烧结矿固结不好。燃烧层沿着高度下移的速度称为垂直烧结速度，一般为 $10\text{mm/min}\sim 40\text{mm/min}$ 。垂直烧结速度决定着烧结的生产率。

3) 预热层

烧结混合料被燃烧层的高温气体迅速加热到燃料的着火点（一般为 700°C 左右，但在烧结层中实际温度为 $1050^{\circ}\text{C}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ ），并进行氧化、还原、分解和固相反应，产生少量的液相。

4) 干燥层

与预热层交界处的温度约为 $120^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，烧结料中的游离水会大量的蒸发，从而使粉料干燥。同时粉料中热稳定性较差的一些球形颗粒会破裂，这将导致料层透气性变差。

5) 过湿层

由于干燥层来的废气中含有大量水蒸气,被湿料层冷却到露点温度以下时的水蒸气重新凝结,造成过湿现象,导致料层透气性进一步恶化。为了避免过湿现象的出现,须确保湿料层的温度保持在露点以上。

烧结过程是各种物理变化和化学变化过程的综合,包括燃烧和传热,蒸发和冷凝,氧化和还原,分解和吸附,融化和结晶,矿(渣)化和气体动力学等一系列的过程。

1.3 烧结矿矿物组成及结构

烧结矿中的矿物组成以及它们相互间的结构特征,对烧结矿的机械强度和还原性都有着直接的影响,所以要研究烧结矿的质量必须与其内部的矿物组成及其相互间的结构联系起来^[6,26]。

1.3.1 烧结矿矿物组成

由前文所述烧结的固相反应、液相生成及凝固结的全过程可知,烧结矿是一种由多种矿物组成的复合体,其内部的矿物组成是由含铁矿物与粘结相矿物两大类组成^[23,24,28,30,31]。一般而言,含铁矿物主要为磁铁矿(Fe_3O_4),赤铁矿(Fe_2O_3),浮氏体(Fe_xO);粘结相矿物主要为铁橄榄石($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$),钙铁橄榄石($\text{CaO}_x\cdot\text{FeO}_{2-x}\cdot 2\text{SiO}_2$, $x=0.25\sim 1.5$),硅灰石($\beta\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$),硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$),硅酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$),铁酸钙($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$),钙铁辉石($\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$)等;除此之外,还有少量未完全反应的游离石英(SiO_2)和游离生石灰(CaO)等。

在上述矿物中,磁铁矿(Fe_3O_4)为其中最主要的物相,它从熔体中最早结晶析出;另外,对浮氏体来说随烧结矿的还原气氛增加, FeO 含量也会随之增加。

1.3.2 烧结矿结构

烧结矿是由不同矿物组成的复合体,主要有赤铁矿、磁铁矿、铁酸钙以及硅酸钙,其化学成分和形态各不相同^[29~31]。烧结矿的不同特性与性能取决于不同的化学组分与生产工艺。而从微观角度来看,这是由烧结矿内部出现了不同的组织结构所决定的。烧结生产工艺过程中的各种参数条件必然会影响到烧结矿的结构,而烧结矿的内部结构又决定了它的性能。

烧结矿的结构可分为宏观和微观两个方面。烧结条件的不同一般是指烧结温

度的不同。宏观上看,一般有两种形态的烧结矿结构^[30,32]:均质结构和非均质结构。肉眼看上去外观均匀的烧结矿即为均质结构,这是在较高温度下(如1300℃以上)烧结而成的,而在较低的烧结温度下,则生成非均质结构的烧结矿。

微观结构一般是指在显微镜下才能观察到的矿物组成的形状、大小以及它们相互结合排列的关系。常见的显微结构主要有^[26,32~34]:

粒状结构:是指由烧结矿中首先结晶出的自形晶、半自形晶或他形晶的磁铁矿,与粘结相矿物晶粒相互结合而成的结构;

斑状结构:是指烧结矿中自形晶程度较强的磁铁矿斑状晶体与较细粒的粘结相矿物相互结合而成的结构;

骸晶结构:是指在烧结矿中早期结晶的磁铁矿晶体中,有粘结矿物充填于其内,但仍大致保持磁铁矿原来的结晶外形和边缘部分而形成的结构;

共晶结构:是指在烧结矿中磁铁矿呈圆点状存在于橄榄石晶体中以及赤铁矿呈圆状晶体分布于硅酸盐晶体中的结构,前者是由 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ca}_x\cdot\text{Fe}_{2-x}\cdot\text{SiO}_4$ 系统共晶部分形成的,而后者则是该系统共晶体被氧化而形成。另外,还会形成磁铁矿、硅酸二钙共晶结构和高碱度下的磁铁矿、铁酸钙共晶结构;

熔蚀结构:是指晶粒细小、多为浑圆形状的磁铁矿熔蚀残余他形晶与铁酸钙粘结形成的结构。熔蚀结构常在高碱度烧结矿中出现,是高碱度烧结矿结构特点之一。

1.3.3 烧结矿矿物组成及结构对其质量的影响

烧结矿的质量主要体现在它的机械强度和还原性上,这与粘结相的发展程度、结晶条件、粘结相矿物的强度以及还原性等有关^[21,25]。由于液相冷却析晶时,浓度及温度的不均及矿物本身的特点不同,各种集合体以树枝状、针状、柱状、片状、板状等形式凝固,而这些不同形式的集合体的强度和还原性又存在很大的差异,所以烧结矿冷凝时形成的矿物及其结构是影响烧结质量的重要因素。

1) 矿物组成及结构对强度的影响

(1) 矿物组成对强度的影响

许多研究者已对烧结矿中各种矿物的机械强度进行了大量的研究^[24,28~36],结果表明烧结矿中的磁铁矿、赤铁矿、铁酸一钙、铁橄榄石、铁黄长石强度较高,其次为钙铁橄榄石、钙镁橄榄石和铁酸二钙。在钙铁橄榄石($\text{CaO}_x\cdot\text{FeO}_{2-x}\cdot\text{SiO}_2$)中,当式中 $x\leq 1.0$ 时,钙铁橄榄石的抗压性、耐磨性及脆性的指标均与前一类接近甚至超过;当式中 $x=1.5$ 时,即 $\text{CaO}_{1.5}\cdot\text{FeO}_{0.5}\cdot\text{SiO}_2$,钙铁橄榄石的强度较低,

而且易产生裂纹，其晶格常数接近于硅酸二钙（ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ），在冷却时会发生晶型转变，由于体积膨胀而产生的内应力会降低烧结矿强度。此外，还有研究表明^[37]，烧结矿中铁酸钙的抗压强度大约为 $363\text{N}/\text{cm}^2$ ，而玻璃质仅为 $45\text{N}/\text{cm}^2$ ，尤其是分布于钙铁橄榄石及铁橄榄石结晶体中间整体及单一玻璃质对烧结矿强度的影响最显著。由此可见，要提高烧结矿的强度，必须降低或消除烧结矿中的玻璃质及其它强度较低的矿物的含量，并提高强度较高的磁铁矿、赤铁矿、铁酸一钙等矿物的含量。烧结矿中各矿物的强度及还原性如表1-1所示^[6,25,33]。

表 1-1 烧结矿中各矿物的强度及其还原性

矿物种类	抗压强度(Mpa)	还原性(%)
磁铁矿 Fe_3O_4	4.69	26.7
赤铁矿 Fe_2O_3	2.67	49.9
铁酸钙 $\text{CaO}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$		
y=1	3.7	40.1
y=2	1.42	28.5
钙铁橄榄石 $\text{CaO}_x\cdot\text{FeO}_{2-x}\cdot\text{SiO}_2$		
x=0	2.03	1.0
x=0.25	2.65	2.1
x=0.5	5.66	2.7
x=1.0	2.33	6.6
x=1.0(玻璃)	0.46	3.1
x=1.5	1.02	4.2

由表 1-1 可见，铁酸钙系矿物的抗压强度和还原性均较高。烧结矿中以熔蚀交织状态存在的针状复合铁酸钙（SFCA），对提高烧结矿的强度、改善烧结矿的还原性极为有利。

（2）烧结矿结构对强度的影响

烧结矿的强度不仅与矿物本身的强度有关，还与不同矿物的结构有关^[5,27]。众多研究结果表明^[29,31,34~36,38]，在赤铁矿烧结时，形成的由针状铁酸钙粘结的残留多孔赤铁矿组成的非均质结构是最优的，该结构具有降低高炉焦比的极佳还原特性，以及良好的机械强度和还原粉化特性，还具有优良的高温还原和熔融特性。在以磁铁矿烧结过程中，如果是在较高的氧化条件下，会生成由SFCA粘结的非均质结构。因此，为了在烧结反应开始之前使磁铁矿充分氧化，一般会保持较低

的火焰前锋速度,但这会导致烧结机的利用系数降低。另外,由于磁铁矿氧化是一种放热反应,烧结时磁铁矿所需的燃料量会低于赤铁矿。

另外有些研究表明^[25,37,39~42],铁酸钙为高碱度烧结矿的主要粘结相,与磁铁矿一起固结,形成的熔蚀结构、共晶结构或粒状结构具有较高的强度;而形成以玻璃质为主要粘结相的斑状结构强度较差。在积聚玻璃质中磁铁矿的树枝状或粒状结构能够降低 $\text{CaO}_{1.5}\cdot\text{FeO}_{0.5}\cdot\text{SiO}_2$ 的脆性。

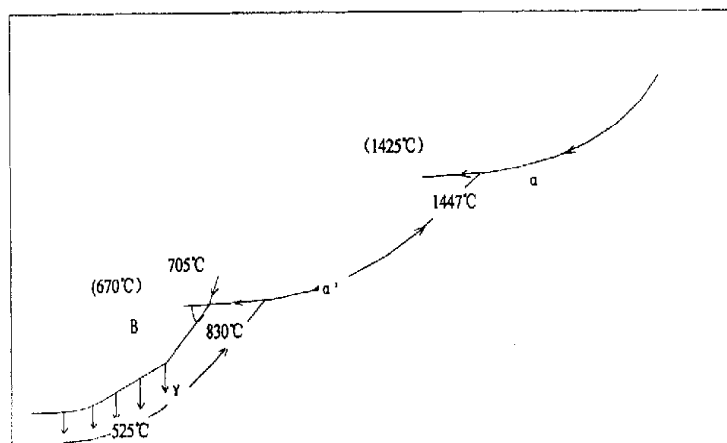
2) 矿物组成及结构形成过程中产生内应力对强度的影响

矿物组成对烧结矿强度的影响不仅来自于烧结过程中分离出来的结晶个体或玻璃体,还来自于烧结矿的矿物组成及冷却过程中形成的内应力。内应力产生的主要原因为不同性质、热膨胀(或收缩)、相变引起的体积膨胀等造成的物体内部不同点的不均匀变形^[25]。各矿物晶体的体积膨胀系数如表 1-2 所示。

表 1-2 矿物晶体的体积膨胀系数

矿物名称	系数($\times 10^5$)	矿物名称	系数($\times 10^5$)
磁铁矿 (结晶)	291	霞石 (玻璃)	306
铁橄榄石(结晶)	275	β 石英 (结晶)	277
透辉石 (结晶)	260	长石 (玻璃)	177
辉石 (结晶)	180	钙长石 (玻璃)	148
钙长石 (结晶)	121	方镁石 (结晶)	141

烧结矿冷却时产生内应力主要有以下几种^[25,43,44,65,66]: 由于烧结矿表面与中心温差存在而形成的热应力; 各相的热膨胀系数不同而引起的矿相之间的应力; 硅酸二钙多晶体转变而引起的相应力, 该类应力对烧结矿强度的破坏最严重。 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 在温度变化时的多晶体转变(以 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 形态或 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 形态出现)引起的膨胀($\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 时, 体积会膨胀 12%; 当 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 时, 体积会膨胀 10%)产生很大的内应力而导致烧结矿粉化, C_2S 多晶型的转变如图 1-1 所示。生产中为了抑制硅酸二钙的晶型转变, 降低烧结矿的粉化率, 会采用加入具有相应离子的物质(如 P_2O_5 、 B_2O_3 、 MgO 等)^[44]。这些物质(P_2O_5 、 B_2O_3 、 MgO 等)能够进入高温变形的晶格并形成固熔体, 从而抑制了 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的相变。另外还可以加入一定数量玻璃状结晶附加物, 包围 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的晶体颗粒, 同时形成一种阻止颗粒膨胀的薄膜, 机械的阻止 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 转变; 还可通过在 $850^\circ\text{C}\sim 1430^\circ\text{C}$ 的温度范围内对烧结矿进行淬火, 以此来抑制 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 的转变, 在快速冷却的条件下, 晶格来不及重新排列, 使硅酸二钙在常温下保持住 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 稳定晶型。

图 1-1 C_2S 多晶型转变示意图

3) 矿物组成及结构对还原性的影响

还原性是烧结矿冶金性能的基本条件，其对高炉冶炼，尤其是加强稳定性和降低焦比有很大的影响，许多冶金工作者进行了大量的研究工作，结果表明还原性和烧结矿的矿物组成、矿物结构及物理性能(包括粒度、气孔率、气孔大小等)有很大的关系^[25,46]。

(1) 矿物组成对还原性的影响

研究表明^[25,46,47]，赤铁矿、磁铁矿、铁酸半钙、铁酸一钙较容易还原，铁酸二钙、铁铝酸四钙还原性稍低，而玻璃质、钙铁橄榄石、钙铁辉石，特别是铁橄榄石较难还原（参见 1-1）。从结晶化学角度来看^[25]，矿物的还原性差异与其本身的晶格能有很大的关系（部分矿物晶体的晶格能参见表 1-3）。赤铁矿和铁酸钙的晶格能较低而容易还原；钙铁橄榄石和铁橄榄石晶格能较高，故难于还原。就以酸性脉石为主的非熔剂性烧结矿而言，气孔壁主要是由铁橄榄石与玻璃质或硅酸盐组成低熔点液相，过早软化，降低了气孔率，所以其还原性较差；随着碱度的升高，烧结矿的气孔率增加，较难还原的铁橄榄石被钙铁橄榄石所代替，铁酸钙增加，烧结矿的还原性得到改善；特别是在低温烧结时生成的针状铁酸钙对还原性的提高极为有利，而在高温烧结时形成的铁酸钙由于被玻璃质包裹，不利于对还原性的提高^[29]。

表 1-3 矿物晶体的晶格能

矿物名称	晶格能(kJ)
Fe_2O_3	9567
Fe_3O_4	13516
$CaO \cdot Fe_2O_3$	10891

$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	18766
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	19110

(2) 烧结矿结构对还原性的影响

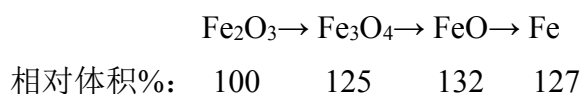
烧结矿的结构对其还原性也有较大的影响^[13,23,25,29,34,46,48,49]。烧结矿的还原过程是气体扩散到反应界面进行的,所以还原性的好坏与矿物晶体大小、分布情况、粘结相的多少以及气孔率等都有关系。粒度较大的磁铁矿被硅酸盐包裹形成斑状结构会降低还原性,相反晶粒细小密集而且粘结相少的则较易还原;气孔率低而且大部分是由铁橄榄石或玻璃质组成的气孔壁还原性较差,而气孔率高(大孔和微孔)晶体嵌布松弛以及裂纹多的结构则较易还原,特别是由形成针状铁酸钙粘结的残余原生赤铁矿而形成的非均质结构或粒状结构,对提高烧结矿的还原性极为有利。例如当磁铁矿晶粒较小,晶粒间粘结相也较少,该烧结矿在 800℃时就较易还原,而大颗粒磁铁矿当被硅酸盐粘结相包裹其中时,则较难还原或只能表面还原。此外,气孔率高,矿物晶体嵌布松弛以及裂纹多的结构,虽然其强度较差,但还原却较好。

4) 矿物组成及结构对低温还原粉化的影响

烧结的最终目的是生产出高质量的烧结矿以满足高炉冶炼的要求。高质量烧结矿应有高的强度、良好的还原性和较低的还原粉化率以及良好的软熔性。

低温还原粉化性能是指铁矿石在温度较低(400℃~600℃)的还原条件下矿石的还原粉化性能,它是衡量铁矿石在高炉上部块状带性能的一项重要指标,对高炉冶炼影响较大。研究表明^[50-52],烧结矿的低温还原粉化率,即 RDI,每提高 5%,焦比就会增加约 3Kg,生铁产量将下降 1.5%~5%。除此之外,烧结矿的低温还原粉化对炉龄、炉墙及热损失也有较大的影响。烧结矿发生低温还原粉化的根本原因是^[12,24,44,50,52,53]:烧结矿中的再生 Fe_2O_3 在温度较低(450℃~550℃)时,由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。前者为三晶系六方晶格,而后者为等轴晶系立方晶格,在还原气的作用下晶格会发生改变,这会造成结构的扭曲,产生很大的内应力,导致在机械作用下严重的破裂。

还原过程中产生的内应力主要来自于烧结矿中赤铁矿逐级还原时的体积膨胀。赤铁矿在温度为 1000℃时, CO-CO_2 混合气体还原过程中体积变化为:



磁铁矿与浮氏体的晶格都是立方晶格，在第二阶段的还原时体积变化较小，由于铁的分子体积比氧化物的分子体积小，导致最后从浮氏体还原为铁时体积有所收缩。

另据一些研究发现^[34,55,56]：烧结矿的裂纹普遍出现在骸晶状的次生赤铁矿晶体集中处，但若赤铁矿周围和玻璃相及赤铁矿内部有较多的气孔，能够在一定程度上降低赤铁矿向磁铁矿转变时低温还原相变力，阻止裂纹的扩散。

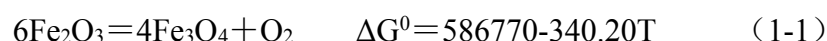
1.4 微型烧结法

微型烧结法是根据烧结过程中的温度、废气成份的变化和以及不同区域的矿相结构而设计的一种烧结固结机理的研究方法^[57]。微型烧结法使用的试样并不含有燃料，其物化反应和液相的形成都要依靠外来热量支持。微型烧结法能够根据烧结温度、气氛的变化来定性模拟实际的烧结生产过程，定性的考察影响烧结矿质量的各种因素，对实际生产有一定的指导意义^[58]。

1.4.1 烧结气氛模拟

微型烧结法一般是以在 N_2 气氛下的焙烧过程来模拟实际烧结生成过程中燃烧带及其以前部分，以在空气气氛下的焙烧过程来模拟实际烧结生成过程中相应的高温氧化带及其以后部分。由烧结过程的气氛可见， Fe_2O_3 的变化最为常见。因此，在模拟实际烧结过程中， Fe_2O_3 的变化是微型烧结法必须考虑的一个问题。

Fe_2O_3 的分解反应及其标准吉布斯自由能为：



又由化学反应的平衡常数 K 可得：

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln PO_2 \quad (1-2)$$

联立(1-1)与(1-2)式，即可求得 Fe_2O_3 在任意温度分解时的氧平衡分压数 PO_2 ，或在一定 PO_2 下 Fe_2O_3 分解所需的温度。

在进行微型烧结试验时，为了满足低温烧结的条件，一般最高温度保持在 1250°C 左右。由以上热力学计算可得， Fe_2O_3 在 1250°C 下的分解压为 $4.42 \times 10^2 \text{Pa}$ 。

在微型烧结法中的 N_2 气氛焙烧阶段，使用高纯氮气时，系统的氧分压大约为 10Pa 左右。因此，在 N_2 气氛中焙烧能够模拟实际燃烧终点以前的各种反应。即以 Fe_2O_3 的分解反应代替其还原反应，其分解效果相当于实际烧结条件下 Fe_2O_3 分解与还原的总和。该阶段的铁酸钙、硅酸盐玻璃相等的形成也基本与实际烧结生产过程相似。

在微型烧结法中，将 N_2 改为空气后，则形成完全的空气气氛，系统的氧分压大于实际烧结生产时后期的高温氧化阶段，其结果是烧结小饼的氧化效果要略强于实际烧结过程。但作为一种基础试验方法，并不会对其相对比较结果产生影响，因此这样简化是完全可行的。

1.4.2 烧结温度模拟

通过调节微型烧结装置的温度，微型烧结法可以模拟实际烧结生产的升温 and 降温过程。实际烧结料层分为预热带、燃烧带和冷却带，燃烧带中焦粉附近局部气氛为还原段和氧化段。与之对应，微型烧结法的烧结过程也分为升温段、恒温段、降温段，恒温段气氛又可分为氮气段和空气段。对微型烧结法的试验过程具体描述为^[57~59]：

1) 室温~1000℃的升温段

该段与实际烧结料层的预热干燥带对应。其间主要的物理化学变化有水分蒸发、结晶水分解、碳酸盐分解等。试样升温时间要根据实际烧结过程的料层厚薄以及所处的位置来确定。可见，升温时间越长，相当于烧结料层越厚，烧结小饼结构接近于下层烧结矿。与此相反，试样升温时间越短，相当于烧结料层越薄，烧结小饼结构近于上层烧结矿。此外，试样小饼的周边，由于处于高温的时间相对较长，故也相当于烧结料层的下层；小饼的中心，则相当于烧结表层。

2) 1000℃~最高温度的升温段及氮气恒温段

该段与实际烧结料层的燃烧带对应。其间主要物理化学反应有 Fe_2O_3 的还原、硅酸盐和铁酸盐的形成等。当达到最高温度时，在氮气下的停留时间能够模拟实际烧结过程燃烧带的厚以及配碳量的高低。停留的时间越长，则对应燃烧带越厚、配碳越高的情况。相反，停留时间越短，则对应燃烧带越薄、配碳越低的情况。

3) 最高温度下的空气恒温段

在空气气氛中，通过控制最高温度下的停留时间，可以模拟实际烧结料层的燃烧终点后的高温氧化阶段。其间主要发生的物理化学反应有 Fe_3O_4 的氧化、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的再结晶长大等。在该段的停留时间越长，对应红矿带越厚的情况。相反，停留时间越短，对应红矿带越薄的情况。

4) 最高温度~室温的降温段

该段与实际烧结料层的冷却带对应。其间主要物理化学反应为 Fe_3O_4 的再氧

化、铁酸钙的再结晶长大等。该段的降温速度较慢，则对应烧结温度高、氧化气氛弱的情况。相反，降温速度较快，则可模拟低温及强氧化气氛的情况。

1.5 本课题的研究内容及意义

烧结矿作为高炉炼铁生产的主要入炉原料，除了由于粉矿必须经造块后入炉外，更重要的是由于烧结矿具有优良的冶金性能而被广泛应用。化学成分是影响铁矿粉烧结过程中液相数量的重要因素，液相的性质又在很大程度上影响着烧结矿的产量和质量。适宜的化学成分对促进液相的形成，保证烧结矿质量尤其重要。

巴西粉和阳春粉作为首钢水城钢铁(集团)有限责任公司烧结厂混匀料的两种主要配加矿，其本身的特性与烧结矿的质量有很大的相关性。本课题通过系统、全面的熔化性和微型烧结试验，分别研究了 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 含量对巴西粉和阳春粉的熔化性、烧结试样的失重率、收缩率、微观组织及抗压强度的影响，找出不同成分含量对烧结矿性能与质量的影响规律，探索提高烧结矿质量的技术措施，优化烧结工艺参数和烧结矿成分的选择。可为优化原料结构和烧结工艺参数提供理论和实验基础，对充分利用铁矿资源，提高其烧结矿产量和质量，降低生产成本都具有重要的理论和现实意义。研究内容主要包括以下几个方面：

- (1) 研究不同含量的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 对烧结原料熔化性温度的影响。
- (2) 研究软熔试样的相组成，讨论烧结过程中液相的形成及冷凝。
- (3) 应用微型烧结法，研究不同含量的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 对烧结试样失重率、体积收缩率、微观组织和抗压强度的影响。
- (4) 综合以上研究和分析，最终确立不同含量的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 对烧结质量的影响规律。

第二章 试 验

2.1 试验原料

本试验所采用的原料为阳春粉和巴西粉，均取自于首钢水城钢铁(集团)有限责任公司（简称水钢）生产现场，原料的主要组成成分如表 2-1 所示，粒度和密度如表 2-2 所示，原料的相结构如表 2-3 所示。

表 2-1 原料的主要化学成分 (质量分数, %)

品 名	TFe	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	S	P	Ig
巴西粉	62.94	1.18	0.26	0.13	6.14	1.40	0.31	0.015	0.044	2.40
阳春粉	56.52	15.91	2.06	1.34	9.56	2.72	0.67	0.58	0.062	3.37

表 2-2 原料粒度组成和密度 (mm, %; g/cm³)

品 名	粒度组成						密度	
	<0.15	0.15~0.25	0.25~0.6	0.6~1.0	1.0~2.0	>2.0	真	堆
巴西粉	26.40	5.40	5.10	5.70	7.90	49.50	4.55	2.21
阳春粉	50.20	12.54	10.83	8.73	7.70	10.00	2.65	1.47

表 2-3 原料矿物组成 (体积, %)

品种	赤铁矿	磁铁矿	褐铁矿	菱铁矿	石英	高岭石	石灰石	角闪石	其他
巴西粉	75.13	8.34	1.06	—	4.12	3.33	—	3.25	3.75
阳春粉	17.84	70.92	—	—	2.34	1.21	1.98	2.78	2.93

由表 2-1、表 2-2 和表 2-3 可知本试验所用原料的主要特点如下：

(1) 巴西粉是从巴西进口，是一种以赤铁矿为主的高品位、低硅铁矿石，其粗细粒较多，中间粒级分布较少，赤铁矿含量比磁铁矿高很多，SiO₂、Al₂O₃ 含量较低。

(2) 阳春粉是一种磁铁矿精粉，其粒度较细(80%以上粒度小于 1.0mm)，含有较多 SiO₂、Al₂O₃，有少量的石灰石及高岭石，在混合机混料过程中多粘附在其他大颗粒料的表面，烧结过程有较多的液相生成。

2.2 试验设备

本试验所采用的主要设备及其参数如表2-4所示。

表 2-4 试验所用设备及其主要参数

设备	型号及参数
----	-------

节能管式电阻炉	型号: KSS-16G; 额定温度: 1600℃; 工作尺寸: Φ80mm×600mm
干燥箱	型号: 202-ABS; 温度范围: 室温~300℃; 灵敏度: ±2℃
电子天平	最大称量:2100g; 实际分度值: 0.01g; 检定分度值: 0.1g
刚玉垫片	尺寸: 40mm×25mm×7mm; 耐温: 1400℃±; Al ₂ O ₃ 含量: ≥95%
游标卡尺	精度: 0.01mm
光学显微镜	型号: OLYPUS-QX51
电子万能试验机	型号: WDW3100; 测量准确度: 标对示值的 0.5%; 最大试验力: 100kN
炉渣熔点测试仪	型号: LZ-III; 测量精度: ±3℃; 最高温度: 1600℃

2.3 试验方案

在巴西粉中配加分析纯 Ca(OH)₂, SiO₂, Mg(OH)₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 试剂, 在阳春粉中配加分析纯 Ca(OH)₂, SiO₂, Mg(OH)₂, Al₂O₃, Fe₃O₄ 试剂, 调整碱度 (CaO/SiO₂) 为 2.0; SiO₂ 含量分别为 5.2%, 5.6%, 6.0%; Al₂O₃ 含量分别为 2.2%, 2.5%, 2.8%; MgO 含量分别为 2.2%, 2.5%, 2.8%; 采用 L₉3³ 正交表, 主要组成成分如表 2-5 所示。分别对两种矿粉进行熔化性测定和微型烧结试验。

表2-5 试样主要组成成分 (质量分数, %)

试验号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TFe-巴西粉	TFe-阳春粉
1	5.2	2.2	2.2	54.7	55.6
2	5.2	2.5	2.5	54.3	55.2
3	5.2	2.8	2.8	53.9	54.7
4	5.6	2.2	2.5	53.7	54.3
5	5.6	2.5	2.8	53.3	53.9
6	5.6	2.8	2.2	53.5	54.1
7	6.0	2.2	2.8	52.6	53.1
8	6.0	2.5	2.2	52.8	53.3
9	6.0	2.8	2.5	52.4	52.9

其中, CaO 和 MgO 分别以分析纯 Ca(OH)₂ 和 Mg(OH)₂ 试剂代替, 之间的换算关系式为: $m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = m(\text{CaO}) / 0.756856$; $m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = m(\text{MgO}) / 0.691115$

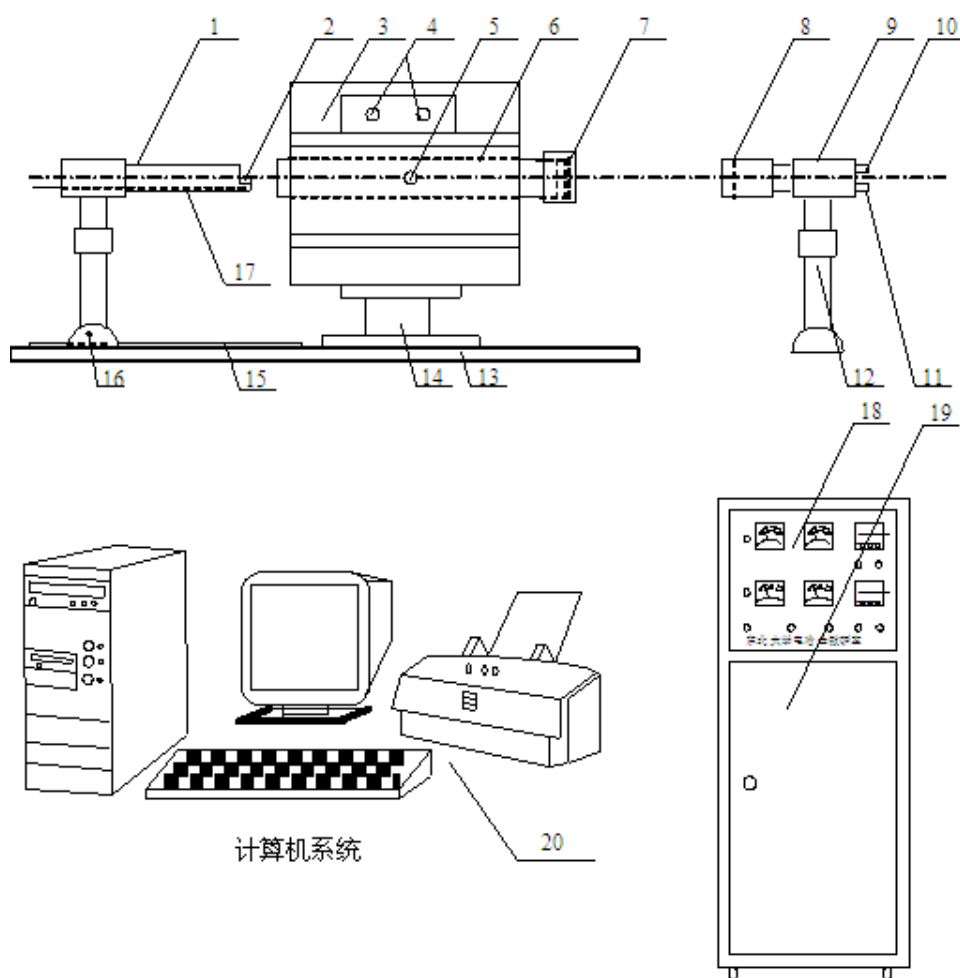
2.3.1 熔化性温度的测定

1) 试验仪器

试验采用 LZ—III 炉渣熔化特性测试仪，利用试样变形法测定铁矿粉的熔化性温度，最高使用温度为 1600℃。定义试样高度降低 25% 时的温度为软化温度，降低 50% 时的温度为半球点温度，降低 75% 时的温度为流动温度^[60]。

2) LZ—III 炉渣熔化特性测试仪的组成

LZ—III 炉渣熔化特性测试仪装置的组成如图 2-1 所示：



1-送样器；2-样品刚玉垫片；3-高温加热炉；4-高温加热炉供电端子；5-控温热电偶；6-炉管；7-滤光片；8-CCD 摄像镜头；9-CCD 摄像机；10-摄像机电源；11-摄像机视频信号输出；12-摄像机云台；13-测试平台；14-高温炉底座；15-送样器滑道；16-送样器底座；17-测温热电偶；18-温控柜仪表盘；19-控温柜；20—计算机系统。

图 2-1 熔化性测定设备组成示意图

3) 具体步骤

应用熔化特性测试仪分别测定按表 2-5 配制好的阳春粉与巴西粉混匀料的熔化性温度，具体步骤为：

(1) 制备试样：按试验方案取混匀料 5g 左右，用玛瑙研钵将其碾磨至 200 目以下，添加微量蒸馏水，在不锈钢压模中制成 $\Phi 3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的圆柱形试样，将

试样放于刚玉薄片上，应用 LZ-III 炉渣熔化特性测试仪测定试样的熔化性温度。

(2) 升温加热：开始升温时，由于炉体是凉的，升温不能过快，一般在 $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之间，以防止炉管炸裂。当温度接近熔点时，升温速度越慢越好，以得到准确的熔点温度，控制升温速度在 $4\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(3) 观察样影：待炉温升至 600°C 左右时，将样品置于送样器上送于炉内测试位置。调节摄像镜头的焦距，使其图像清晰，并具有一定的反差，在计算机的“测试”界面观察试样图像，记录软化、半球点、流动的温度读数，试样完全熔化后自动退出高温加热区。

2.3.2 微型烧结试验

1) 试样的制备要求

(1) 试样尺寸： $\Phi 10\text{mm}$ 、 $h10\pm 0.5\text{mm}$ 的圆柱小饼。

(2) 水份：均匀且不宜太大，以保证试样具有一定的成型性和疏松度。

(3) 干燥：自然干燥一昼夜，然后再在 120°C 干燥箱内脱水 10 小时以上，以保证试样质量的恒定。

2) 试样的烧结控制参数

应用微型烧结法，利用 KSS-16G 管式电阻炉对试样进行烧结。微型烧结法模拟实际烧结生产的升温、恒温 and 降温过程，可以通过调节微型烧结装置的温度以及试样的煅烧时间等参数来完成。实际烧结料层包括预热带、燃烧带和冷却带，与之对应，微型烧结法的煅烧过程也可分为升温段、恒温段、降温段。试样在管式电阻炉中的烧结的相关参数如表 2-6 所示。

表2-6 试样在管式电阻炉中的加热温度和加热时间

位置*/mm	20	120	200	300	400	480	580
温度/ $^{\circ}\text{C}$	600	900	1100	1300	1100	900	600
时间/min	3	3	3	3	3	3	18

*：以送样一端炉体加热区的管口位置为 0mm 处

3) 具体步骤

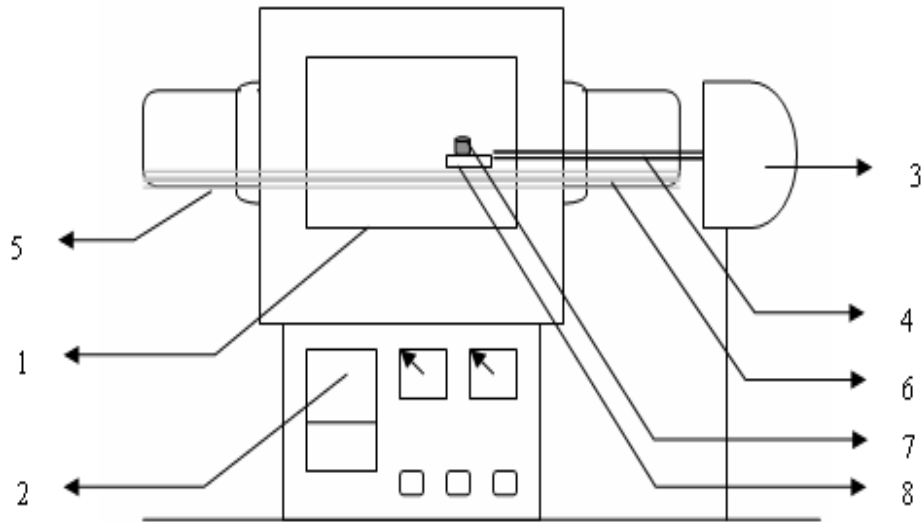
应用 KSS-16G 管式电阻炉等设备进行微型烧结试验，具体步骤如下：

(1) 取 50g 左右烧结混匀料，添加适量去离子水，以半压水凝力成型，在钢模中制成 $\Phi 10\text{mm}\times(10\pm 0.5)\text{mm}$ 的圆柱形试样，如图 2-2 所示。



图 2-2 钢模制样示意图

(2) 将制得的试样先自然干燥 24h, 再在 120℃ 的干燥箱中脱水 10h 以上, 取两个相同组成成分的试样并排放于氧化铝片上, 在空气 (氧化) 气氛中, 按表 2-6 所示, 试样由管式炉一端送入加热, 随温度升高逐渐推入炉管中部 1300℃ 恒温区, 再按相应的加热时间, 由炉管另一端推出, 自然冷却至室温。



1-管式加热炉腔 2-数字温度控制仪 3-试样推进器 4-热电偶 5-刚玉管
6-平行氧化铝双管轨道 7-试样 8-Al₂O₃ 垫片

图 2-3 微型烧结试验装置示意图

(3) 使用电子天平和游标卡尺分别测量试样从干燥箱取出冷却至室温时的质量、高度和直径, 再测量烧结后试样冷却至室温时的质量、高度和直径, 按照公式 2-1 计算试样的失重率, 按照公式 2-2 计算试样的体积收缩率。

计算公式如下:

$$\text{失重率}(\%) = \frac{\text{烧结前质量}(\text{g}) - \text{烧结后质量}(\text{g})}{\text{烧结前质量}(\text{g})} \times 100\% \quad (2-1)$$

$$\text{体积收缩率}(\%) = \frac{\text{烧结前体积}(\text{mm}^3) - \text{烧结后体积}(\text{mm}^3)}{\text{烧结前体积}(\text{mm}^3)} \times 100\% \quad (2-2)$$

(4) 借助 WDW3100 万能电子试验机测定部分试样的抗压强度 (压速 5mm/min)。

计算公式为：

$$\text{抗压强度(MPa)} = \frac{\text{压缩 (KN)}}{\text{受压面积(mm}^2\text{)}} \quad (2-3)$$

(5) 将部分烧结试样从 1/2 处垂直切开，经粗磨、细磨和抛光制成光学试样，应用 OLYPUS-QX51 光学显微镜观察其显微组织结构。

第三章 巴西粉的微型烧结

3.1 熔化性温度

熔化性温度与铁矿组成成分存在一定的关系，能较客观的反映试样的液相生成能力和同化性能。定义试样高度降低 25%时的温度为软化温度，高度降低 50%

时的温度为半球点温度，高度降低 75%时的温度为流动温度^[60]。

将 LZ-III 炉渣熔化特性测试仪对同组分试样测定的三组平行数据分别按软化温度、半球点温度和流动温度计算平均值，结果如表 3-1 所示。试样 8 的软化温度最低，试样 3 的软化温度最高，二者间的差异为 71.4℃；前者对应较高的氧化硅含量和较低的氧化镁含量，后者对应较低的氧化硅含量和较高的氧化镁与氧化铝含量；试样 7 的半球点温度最低，试样 3 的半球点温度相应最高，二者间的差异降低为 44℃；试样 8 的流动温度最低，试样 3 的流动温度相应最高，二者间的差异降低为 18.6℃；表明各试样软化温度差异较大，半球点温度间的差异相对较小，流动温度差异最小（参见表 3-1）。此外，试样 8 从软化温度到流动温度之间的温差最大，试样 3 从软化温度到流动温度之间的温差最小（参见表 3-1）。各试样的熔化性温度的关系如图 3-1 所示。

表 3-1 巴西粉烧结混合料的熔化性温度

试样	组成成份（质量分数，%）				熔化性温度（℃）			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TFe	软化温度	半球点温度	流动温度	Δt*
1	5.2	2.2	2.2	54.7	1389.0	1465.0	1532.0	143.0
2	5.2	2.5	2.5	54.3	1398.7	1464.7	1539.7	141.0
3	5.2	2.8	2.8	53.9	1407.7	1466.0	1540.3	132.6
4	5.6	2.2	2.5	53.7	1382.0	1460.0	1535.3	153.3
5	5.6	2.5	2.8	53.3	1390.3	1458.7	1537.3	147.0
6	5.6	2.8	2.2	53.5	1378.7	1464.0	1536.7	158.0
7	6.0	2.2	2.8	52.6	1347.7	1441.7	1527.3	179.6
8	6.0	2.5	2.2	52.8	1336.3	1448.3	1521.7	185.4
9	6.0	2.8	2.5	52.4	1358.0	1442.7	1528.3	170.3
平均值					1376.49	1456.79	1533.18	156.69

*: $\Delta t = t_2 - t_1$ ，式中 t_1 为软化温度， t_2 为流动温度。

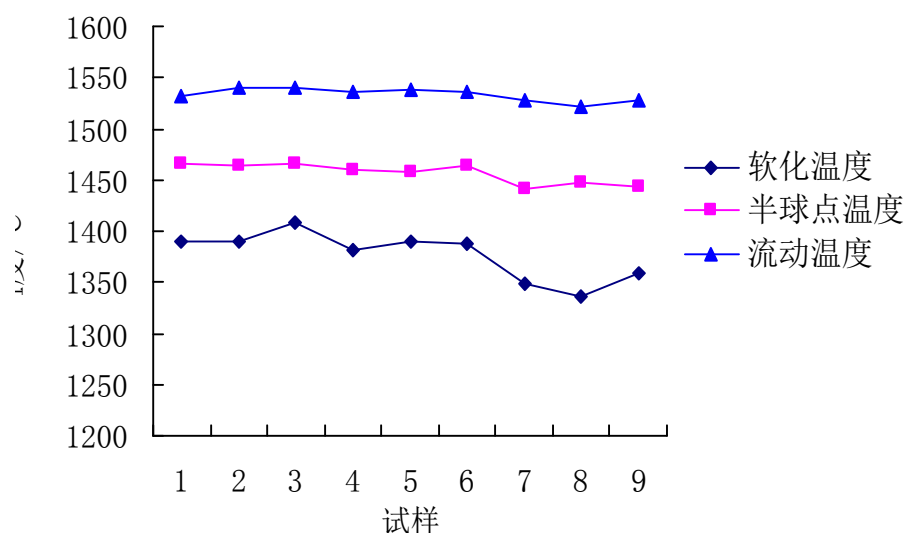


图 3-1 各试样熔化性温度的关系

对各试样的软化温度，半球点温度及流动温度分别进行极差分析，结果如表 3-2 所示。按极差值的大小各熔剂对试样熔化性温度的影响顺序依次为 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 ；随 SiO_2 含量增加，试样的软化温度，半球点温度及流动温度均相应降低，半球点温度降低幅度最大，软化温度降低比半球点温度降低幅度稍小，流动温度降幅最小；随 MgO 含量增加，试样的软化温度，半球点温度及流动温度均相应升高，半球点温度升高幅度较大，软化温度升幅较小，半球点温度升幅最小；随 Al_2O_3 含量增加，试样的软化温度，半球点温度及流动温度均略有升高，软化温度的升高幅度最大，流动温度的升高幅度最小（参见表 3-2）。

表 3-2 巴西粉烧结混合料的熔化性温度的均值和极差(°C)

水平	软化温度			半球点温度			流动温度		
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
I	1398.47	1372.77	1368.00	1498.23	1471.20	1462.80	1537.33	1531.53	1530.13
II	1383.67	1375.10	1379.57	1476.70	1474.77	1479.20	1536.43	1532.96	1534.43
III	1347.20	1381.47	1381.77	1446.53	1475.50	1479.47	1525.77	1535.10	1534.97
极差	51.27	8.7	13.77	51.70	4.30	16.67	11.56	3.57	4.84

3.2 软熔试样的相组成

按上述熔化性试验的制样方法，应用炉渣熔化特性测试仪测定试样的软化温度。当试样高度降低 25%时，手动将试样退出高温加热区，冷却至室温，将三组平行试样在玛瑙研钵中碾磨混匀，应用 X 射线衍射仪测定其相组成。试样 4 的三组软化温度平行试验测定结果分别为 1384°C、1379°C 和 1383°C，XRD 衍射结

果如图 3-2 所示, 主要由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CaFe_4O_7 和 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe,Al})_{18}\text{O}_{36}$ 组成。试验所用巴西粉原料的 XRD 衍射结果如图 4-2 (a) 所示。对比图 4-2 (b) 与图 4-2 (a) 可以看出, 软熔试样中 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 明显减少, 主要是由于在氧化气氛中有利于 Fe_3O_4 氧化为 Fe_2O_3 , 新生成的 Fe_2O_3 与原料本身含有的 Fe_2O_3 促使了铁酸钙的生成, 新相 CaFe_4O_7 即为 Fe_2O_3 与 CaO 同化作用的产物; SiO_2 与 CaO 作用生成的硅酸盐可进一步和新相 CaFe_4O_7 发生作用, 形成共熔混合物或复合铁酸钙, 即新相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe,Al})_{18}\text{O}_{36}$ 在加热过程中生成并长大或在冷凝过程中析出。

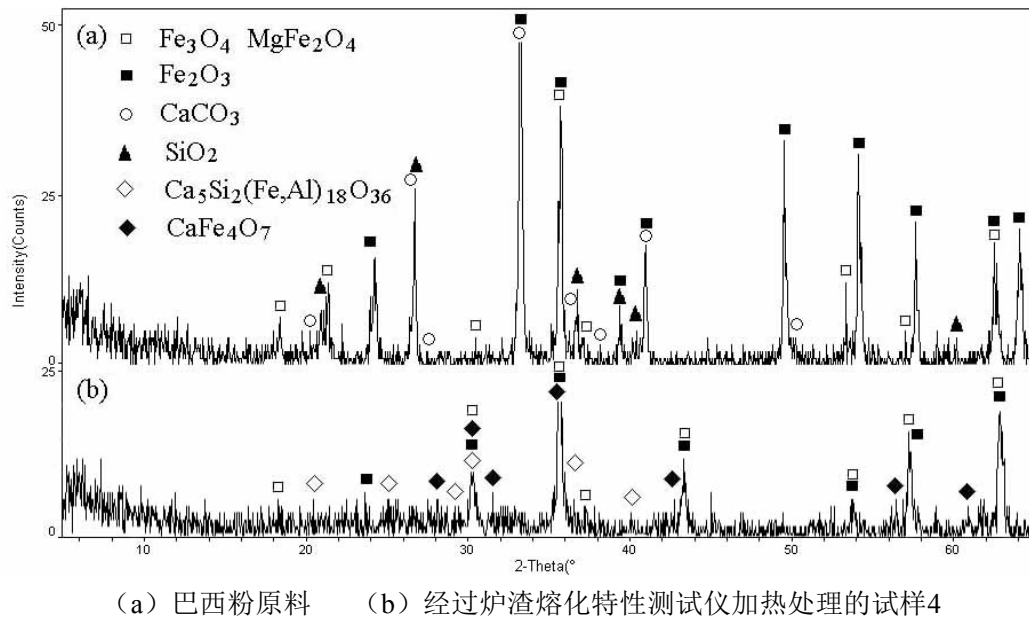


图 3-2 巴西粉原料与软熔后试样 4 的 XRD 衍射图谱

3.3 烧结过程中液相的形成及冷凝

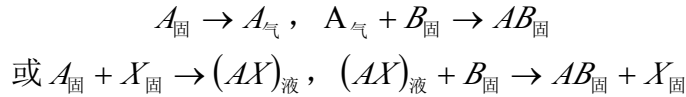
巴西粉的烧结过程中可分为的固相反应、液相生成和冷凝固晶三个过程。这三个过程不仅对烧结试样的矿物组成及结构起着决定性的影响, 而且与烧结质量有着密切的联系^[9,25,26]。

1) 烧结过程的固相反应

固相反应能够进行的重要因素是温度。在本试验中, 利用 KSS-16G 管式电阻炉加热巴西粉烧结料, 为烧结料的固相反应创造了条件。随着固相反应的进行, 烧结料中会形成原始料中所没有的易熔化的低熔点新矿物, 这些新矿物在烧结过程中产生一定量的液相, 液相冷凝固晶而获得强度较高的烧结试样。改进固相反应的过程在一定程度上能够影响液相的质量以及烧结试样的质量^[6,25]。

近年来对固相反应机理的研究表明, 固相反应中还存在非固相反应贯穿整个

反应过程，非固相—液相及气相起着极其重要的甚至是决定性的作用。固相物质应当看成与其气相相结合的动平衡状态在加热过程中产生与固相处于平衡的气相。另外，固相中存在着一些杂质，可能形成液相，其开始温度远低于主要固相物质的低共熔温度，但也会在反应中起一定的作用。固相反应的机理可表示为：



由上述机理可知，除了温度、压力、保温时间等因素外，凡是能够促进外扩散及内扩散进行的因素都能促进固相之间的反应。如反应物之间的细粉粒多晶转变、脱水、分解等化学反应，固熔体的形成与之伴随着反应物晶格的活化，在一般情况下，也都加速固态物质之间的反应。

固相反应是离子在晶格中的扩散，只有在一定的温度条件下，离子才能获得足够的能量克服晶格中的结合力而运动。因此，温度对于反应产物的出现比反应产物相互作用时间的影响更大。固相反应开始的温度对最终产物的形成有较大的影响。固相中可能出现的反应产物以及开始出现的温度如表 3-3 所示^[6,25]。

表 3-3 固相反应出现反应产物的温度

反应物	固相反应产物	反应产物开始出现的温度/℃
SiO ₂ +Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ 在 SiO ₂ 中的固熔体	575
CaO+SiO ₂	2CaO·SiO ₂	500~690
MgO+SiO ₂	2MgO·SiO ₂	680
MgO+Fe ₂ O ₃	MgO·Fe ₂ O ₃	600
CaO+Fe ₂ O ₃	CaO·Fe ₂ O ₃	500~675
CaO+Fe ₂ O ₃	2CaO·Fe ₂ O ₃	400
CaCO ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO·Fe ₂ O ₃	590
MgO+Al ₂ O ₃	MgO·Al ₂ O ₃	920~1000
MgO+FeO	镁浮氏体	700
(MgO,CaO,MnO,NiO)+Fe ₂ O ₃	磁铁矿固熔体	800
FeO+Al ₂ O ₃	FeO·Al ₂ O ₃	1100
MnO+Al ₂ O ₃	MnO·Al ₂ O ₃	1000
MnO+Fe ₂ O ₃	MnO·Fe ₂ O ₃	900
CaO+MgCO ₃	CaCO ₃ +MgO	525
CaO+MgSiO ₃	CaSiO ₃ +MgO	560
CaO+MnSiO ₃	CaSiO ₃ +MnO	565
CaO+Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	CaSiO ₃ +Al ₂ O ₃	530
(Fe ₃ O ₄ ,Fe _x O)+SiO ₂ (石英)	2FeO·SiO ₂ (微粒的硅石)	800~950
Fe ₃ O ₄ +SiO ₂ (石英)	2FeO·SiO ₂	990~1100

由表 3-3 可知, 在 575℃时, Fe_2O_3 与 SiO_2 只能形成有限固熔体, 而不能发生作用; 当温度为 500~600℃时, 在石英与石灰石接触处, 开始形成硅酸钙; 当温度在 500~675℃时, 铁酸钙在固相中开始形成; 在磁铁矿烧结时, Fe_3O_4 则不能直接和 CaO 反应, 在较高的氧化气氛下, Fe_3O_4 先氧化为 Fe_2O_3 , 才能在固相反应中形成铁酸钙, 高碱度是产生较多铁酸钙的基础。

2) 烧结过程的液相生成

烧结过程中生成的液相是试样固结成型的基础, 液相的组成、性质和数量在很大程度上决定了烧结试样强度^[21,25,27]。液相的作用主要体现在以下几个方面: 液相是烧结试样的粘结相, 将未熔的固体颗粒粘结成块, 保证烧结试样具有一定的强度; 液相具有一定的流动性, 可进行粘性和塑性流动传热, 使高温熔融带的温度和成分均匀和液相反应后的烧结试样化学成分均匀化; 液相能润湿未熔的矿粒表面, 产生一定的表面张力将矿粒拉紧, 使其冷凝后具有一定强度; 从液相中形成并析出烧结料中没有的新生矿物, 有利于改善烧结试样的强度以及还原性。

在烧结料中, 很多矿物的熔点都比较高, 在本试验烧结温度及加热时间的条件下大多不能完全熔化。随着物料温度的升高, 各组分之间首先进行固相反应, 生成一定量的新化合物, 各新生化合物之间, 原烧结料各组分之间, 以及新生化合物与原组分之间存在低共熔点, 使得他们在较低的温度下生成液相, 开始熔融。表3-4列出了在烧结过程中可能出现的化合物、混合物以及它们的熔化温度^[25]。

表 3-4 与烧结料成分相应的易熔化合物及共熔混合物

体系	液相特征	熔化温度(℃)
	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1205
$\text{SiO}_2\text{-FeO}$	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ 共熔混合物	1178
	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-FeO}$ 共熔混合物	1177
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 共熔混合物	1142
MnO-SiO_2	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 异分熔化	1323
$\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{MnO-Mn}_3\text{O}_4\text{-}2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 共熔混合物	1303
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$(\text{CaO})_x \cdot (\text{FeO})_{2-x} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0.19$)	1150
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-FeO}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-FeO}$ 共熔混合物	1280
	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 液相+ $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 异分熔化	1216
$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	1200
$\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	$(18\%\text{CaO}+82\%\text{FeO})\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	1140
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	1180
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	1192

由表3-4可知,在烧结料中可以形成多种低熔点化合物及共熔混合物,它们在烧结所能达到的温度范围内都能形成液相。产生的液相主要类型有以下几种^[27]: 浮氏体体系:由FeO与Fe₃O₄组成的液相,熔点为1370~1424℃。烧结高品位铁精矿,高配碳量不加熔剂时(普通酸性自然碱度烧结矿),浮氏体是主要粘结相,但强度较差。硅酸铁体系:FeO与SiO₂生成易熔的硅酸铁(2FeO·SiO₂),熔点为1205℃,为普通酸性烧结矿的主要粘结相。另外2FeO·SiO₂与Fe₃O₄的共熔温度也比较低(1142℃)。硅酸铁液相是低碱度酸性烧结矿的主要粘结相,强度较好,但还原性差。硅酸钙体系:生产自熔性烧结矿时,外加相当数量的CaO,它与SiO₂生成硅灰石(CaO·SiO₂)、硅钙石(3CaO·SiO₂)、硅酸二钙(2CaO·SiO₂),熔点均高于1430℃,在烧结条件下产生的液相不多。钙铁硅酸盐体系:生产自熔性烧结矿时,如在高温强还原气氛下,则大量FeO与SiO₂、CaO结合生成一系列钙铁硅酸盐低熔点化合物。当CaO含量为10%~20%时,这个体系化合物的熔点大多在1150℃左右。由于熔点较低,液相粘度较低,烧结时气流阻力较小,故容易生成薄壁大孔结构。铁酸钙体系:铁酸钙是生产高碱度烧结矿或超高碱度烧结矿的主要粘结相。

在本试验中,对软熔试样进行了XRD衍射试验,结果分析可得巴西粉试样在烧结过程中有铁酸钙、复合铁酸钙、铁酸镁等物质生成,Fe₂O₃和Fe₃O₄大量减少,其中铁酸钙和复合铁酸钙为其主要粘结相。

结合上述讨论以及软熔试样的XRD衍射试验结果可得,巴西粉烧结混匀料在煅烧过程中Fe₂O₃首先与SiO₂形成一定量的固熔体。随着温度继续升高,试验配加的Ca(OH)₂分解生成CaO, SiO₂与CaO结合形成少量的硅酸钙,Fe₂O₃与CaO形成铁酸钙。由于本试验是在氧化气氛中进行,故烧结料中的Fe₃O₄可氧化生成Fe₂O₃,进一步促进了铁酸钙的形成。在软熔试样中新相CaFe₄O₇即为Fe₂O₃与CaO同化作用的产物。烧结料中的SiO₂与CaO作用生成的硅酸盐可进一步与新相CaFe₄O₇发生作用,形成共熔混合物或复合铁酸钙,即新相Ca₅Si₂(Fe,Al)₁₈O₃₆。Ca₅Si₂(Fe,Al)₁₈O₃₆随着烧结料的不断加热而继续生成并成长,在试样的冷却过程中冷凝并析出。此外,试样中还存在其它生成物,但由于数量较少(低于5%),XRD衍射仪无法准确检测。

3) 烧结过程的冷却凝固

由于烧结过程中的冷却速度较快,熔体不会全部转变成晶体,特别是结晶能力较差的硅酸盐熔体,来不及结晶的就形成玻璃质。形成的晶体结晶程度越完善,含有的能量就越少越稳定。在玻璃质中,质点排列混乱,相互之间的作用力极不

平衡, 所含能量较多, 质点有向其应有的位置迁移的趋势, 以降低体系的能量, 但冷却后质点不能移动, 在烧结试样中形成内应力, 使烧结试样的强度降低, 这就是玻璃质含量多时, 烧结试样强度低的原因。然而, 在烧结过程中并非烧结料都熔化为液相, 有些原料, 特别是粒度大的会来不及熔化, 被周围的液相粘结而形成多孔的烧结试样^[6,28]。

3.4 烧结试样的失重率和体积收缩率

根据电子天平测定同组分试样的三组平行数据, 分别计算失重率, 再对同组分试样的失重率计算平均值, 结果如表 3-5 所示。试样 4 的失重率最小, 试样 7 失重率最大, 二者间差异为 6.14%; 前者对应较低的二氧化硅与氧化铝含量, 后者对应较高的二氧化硅与氧化镁含量。

根据游标卡尺测定同组分试样的三组平行数据, 分别计算体积收缩率, 再对同组分试样的体积收缩率计算平均值, 结果如表 3-5 所示。试样 8 的体积收缩率最小, 试样 7 体积收缩率最大, 二者间差异为 12.5%; 前者对应较低的氧化镁含量, 后者对较低的氧化铝含量与较高的氧化镁含量。

各试样的失重率和体积收缩率的关系如图 3-3 所示。失重率和收缩率的变化趋势大致相同, 较高失重率与较高的体积收缩率对应; 体积收缩率和失重率较小的试样, 由于数值间差别较小, 二者并不完全对应。另外, 体积收缩率明显大于失重率, 二者之间差异试样 8 最小, 试样 7 最大。

表 3-5 巴西粉试样的失重率和体积收缩率

试样	组成成份 (质量分数, %)				试验结果 (%)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TFe	失重率	体积收缩率
1	5.2	2.2	2.2	54.7	8.86	14.87
2	5.2	2.5	2.5	54.3	9.53	14.03
3	5.2	2.8	2.8	53.9	9.22	17.39
4	5.6	2.2	2.5	53.7	8.71	16.13
5	5.6	2.5	2.8	53.3	10.38	18.93
6	5.6	2.8	2.2	53.5	9.82	13.27
7	6.0	2.2	2.8	52.6	15.15	24.64
8	6.0	2.5	2.2	52.8	10.46	12.14
9	6.0	2.8	2.5	52.4	13.73	20.38
平均值					10.65	16.86

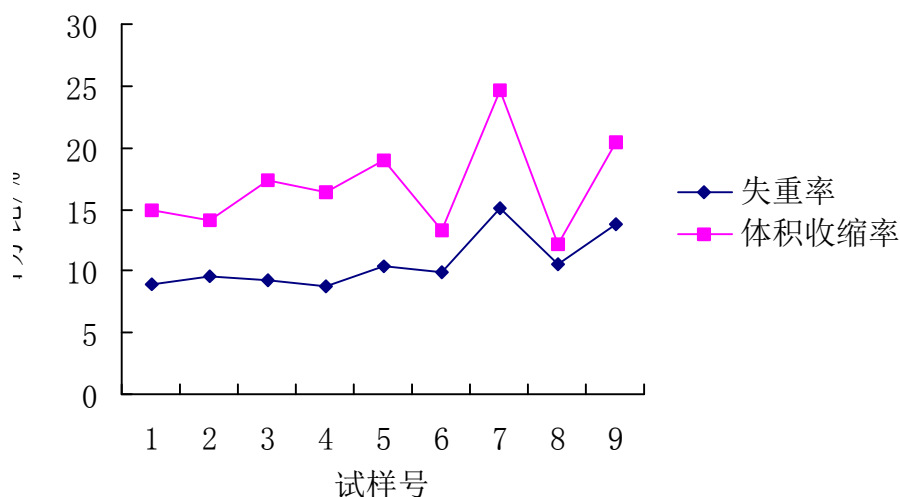


图 3-3 各巴西粉试样失重率和体积收缩率的关系

对各试样的失重率和体积收缩率分别进行极差分析，结果如表 3-6 所示。按极差值的大小各熔剂对试样失重率的影响顺序依次为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO ；随 SiO_2 含量增加，试样的失重率逐渐升高；随 Al_2O_3 含量增加，试样的失重率呈先降低后升高的趋势， Al_2O_3 含量为 2 水平（2.5%）时失重率最小；随 MgO 含量增加，试样的失重率略有升高。

各熔剂对烧结试样体积收缩率的影响顺序为 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 ；随 MgO 含量增加，试样的体积收缩率逐渐增大；随 SiO_2 含量增加，试样的体积收缩率呈先降低后升高的趋势，含量为 2 水平（2.5%）时试样的体积收缩率最小；随 Al_2O_3 含量增加，试样的体积收缩率呈先升高后降低的趋势，含量为 2 水平（2.5%）时试样的体积收缩率最大（参见表 3-6）。

表 3-6 巴西粉试样失重率和体积收缩率的均值和极差(%)

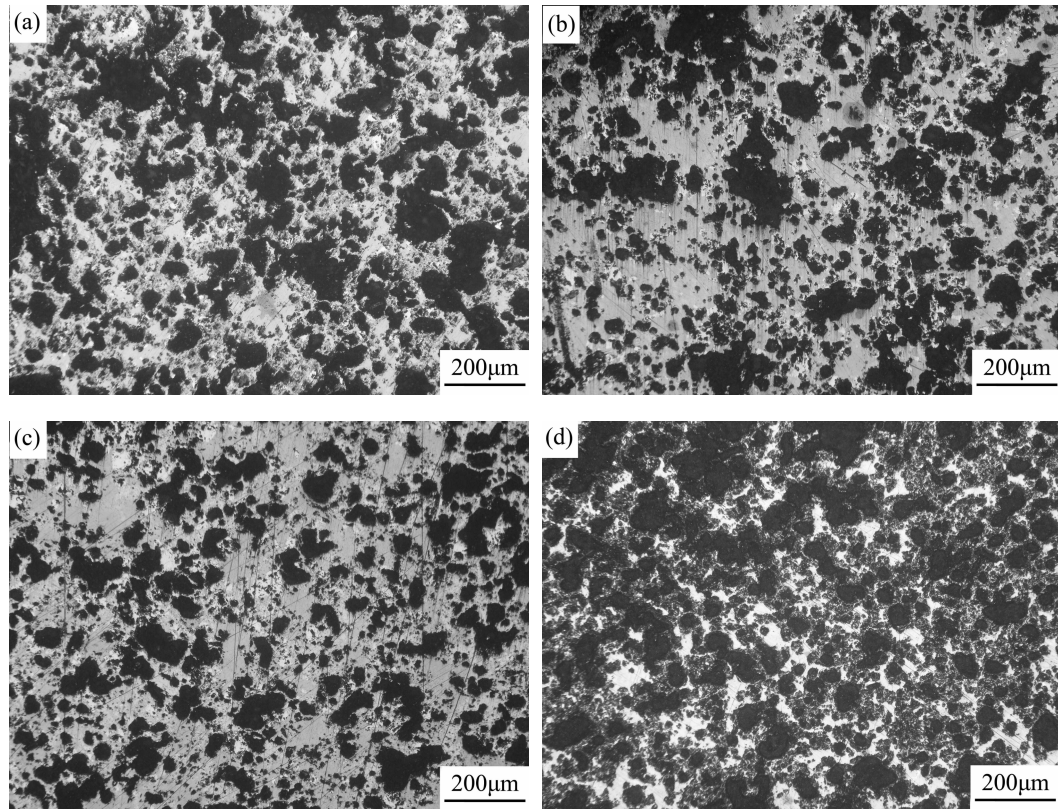
水平	失重率			体积收缩率		
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
I	9.203	10.907	9.713	22.097	18.547	13.427
II	9.637	10.123	10.657	16.110	21.700	23.513
III	13.113	10.923	11.583	19.053	17.013	20.320
极差	3.910	2.533	1.870	5.987	4.687	10.086

3.5 烧结试样的显微结构

通过光学显微镜对巴西粉烧结试样矿物结构进行观察，部分烧结试样的显微组织如图3-4所示，主要由磁铁矿、赤铁矿、铁酸钙和复合铁酸钙组成。图中浅灰色组织为磁铁矿或赤铁矿，灰色组织为铁酸钙或复合铁酸钙，深灰色组织为硅

酸盐，黑色组织为孔洞。

二氧化硅含量较低的试样1的显微组织如图3-4（a）所示，以铁酸钙或复合铁酸钙为主；制样过程中剥落的粉末量相对较多，与图中较多的孔洞相关；磁铁矿和赤铁矿很少，同样与剥落相关；可以认为其组织结构比较疏松。二氧化硅含量为5.6%的试样4的显微组织如图3-4（b）所示，也以铁酸钙或复合铁酸钙为主；因矿粉剥落而形成的空洞显著减少，呈浅灰色组织的磁铁矿或赤铁矿明显增多，表明铁酸钙与磁铁矿或赤铁矿之间有较好的熔蚀作用，组织结构相对致密。二氧化硅和氧化镁含量较高的试样7的显微组织如图3-4（c）所示，仍以铁酸钙或复合铁酸钙为主；铁酸钙与磁铁矿或赤铁矿之间有较好的熔蚀作用，因矿粉剥落而形成的空洞较少，组织结构较为致密。二氧化硅和氧化铝含量较高的试样9的显微组织如图3-4（d）所示，以磁铁矿和赤铁矿为主，铁酸钙和复合铁酸钙较少；因矿粉剥落而形成的空洞较多且较大，组织结构比较疏松。



浅灰色—磁铁矿或赤铁矿 灰色—铁酸钙或复合铁酸钙 深灰色—硅酸盐 黑色—孔洞

(a) 试样1 5.2%SiO₂, 2.2%Al₂O₃, 2.2%MgO (b) 试样4 5.6%SiO₂, 2.2%Al₂O₃, 2.5%MgO

(c) 试样7 6.0%SiO₂, 2.2%Al₂O₃, 2.8%MgO (d) 试样9 6.0%SiO₂, 2.8%Al₂O₃, 2.5%MgO

图3-4 烧结试样的显微组织结构

3.6 烧结试样的抗压强度

将 WDW3100 电子万能拉伸试验机对巴西粉同组分烧结试样测定的两组抗压强度平行数据计算平均值，结果如表 3-7 所示。试样 1 的抗压强度最低，试样 8 次之；试样 5 的抗压强度最高，试样 7 次之；各试样间抗压强度差异较大，最大差异为 29.7MPa，相对试样 1 高达 158.0%（参见表 3-7）。

表 3-7 巴西粉烧结矿试样的抗压强度

试样	组成成份（质量分数，%）				试验结果（MPa）
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TFe	抗压强度
1	5.2	2.2	2.2	54.7	18.8
2	5.2	2.5	2.5	54.3	33.2
3	5.2	2.8	2.8	53.9	39.0
4	5.6	2.2	2.5	53.7	42.0
5	5.6	2.5	2.8	53.3	48.5
6	5.6	2.8	2.2	53.5	29.8
7	6.0	2.2	2.8	52.6	44.9
8	6.0	2.5	2.2	52.8	22.9
9	6.0	2.8	2.5	52.4	29.3
平均值					34.27

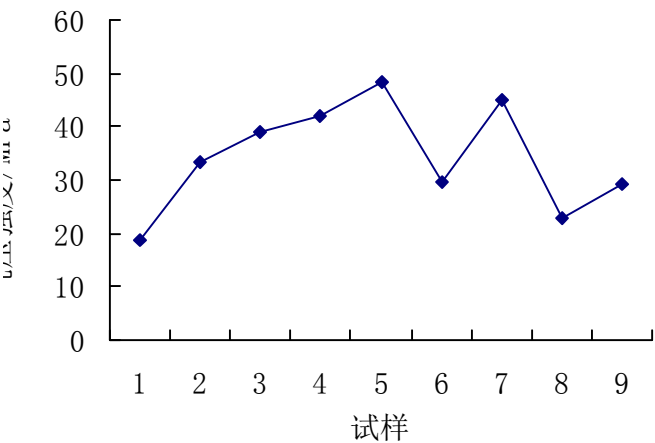


图 3-5 各试样抗压强度的关系

对各试样的抗压强度进行极差分析，结果如表 3-8 所示。按极差值的大小各熔剂对试样抗压强度的影响顺序依次为 MgO、SiO₂、Al₂O₃；随 MgO 含量增加，试样的抗压强度显著提高；随 SiO₂ 含量的增加，试样的抗压强度呈先升高后降

低的趋势，当 SiO_2 含量为 2 水平（5.6%）时，试样的抗压强度相对较高； Al_2O_3 含量对试样的抗压强度影响较小，随 Al_2O_3 含量增加，试样的抗压强度略有减小。

表 3-8 巴西粉试样抗压强度(Mpa)的均值和极差

水平	SiO_2	Al_2O_3	MgO
I	30.333	35.233	23.833
II	40.100	34.867	34.833
III	32.367	32.700	44.133
极差	9.767	2.533	20.300

3.7 结果讨论

原料的组成成分是烧结试样矿物形成的基础。改善烧结料的组成，可以生成有利于烧结质量的矿物和结构，降低不利于烧结质量的因素，进而提高烧结矿质量^[9,39]。

巴西粉是以赤铁矿为主的高品位、低硅铁矿石，赤铁矿含量高达75.13%，其主要本身性能与赤铁矿存在很大的关系。赤铁矿的主要化学成分为 Fe_2O_3 ，含铁70%，含氧30%，其结晶外形为片状或板状集合体。赤铁矿烧结主要是还原一再氧化反应过程，与磁铁矿相比，其能源消耗要高^[61]。而阳春粉是一种以磁铁矿为主的铁矿粉，磁铁矿含量高达70.92%，赤铁矿含量为17.84%。在相同的熔剂成分、烧结温度和加热时间等条件下，磁铁矿的烧结性能会优于赤铁矿，所以巴西粉烧结试样的抗压强度普遍低于阳春粉。

1) SiO_2 对烧结质量的影响

随 SiO_2 含量增加，试样的熔化性温度均相应降低，烧结试样的失重率逐渐升高，体积收缩率呈先降低后升高的趋势，烧结试样的抗压强度呈先升高后降低的趋势。

在过去的研究中发现， SiO_2 是烧结过程中液相生成的基础^[62]。在碱度一定的条件下，随 SiO_2 含量的增加，试样中的生石灰的量相应增多，烧结过程中产生的液相量增加，从而使烧结试样强度变好^[63]。但过高 SiO_2 烧结时，其极易与熔剂中的 CaO 形成硅酸二钙（ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ），冷却时产生很大的内应力，使烧结试样强度降低^[64]。降低 SiO_2 含量可以提高烧结矿的品位(TFe)，通常，烧结矿中 TFe 每上升 1%，高炉焦比降低 2%，铁产量提高 3%。由于精料技术的发展，要求提高烧结矿的品位，降低 SiO_2 含量，但会使烧结矿的强度降低，故现在开展了大

量低硅烧结技术方面的研究^[65]。

本试验中,在碱度固定为 2.0 的条件下,随 SiO_2 含量的增加,试样中 CaO 的含量也随之大幅增加,从而增加了 CaO 和矿物中铁的氧化物接触机会,烧结过程中硅酸盐的生成量也会相应增加,保证了液相的生成能力,有利于硅酸盐与铁酸钙作用生成共熔混合物或复合铁酸钙,并与固相颗粒发生熔蚀作用;在随后的冷却过程中,促进熔蚀结构发展^[66]。故而随 SiO_2 含量的增加 ($5.2\% \rightarrow 5.6\%$),巴西粉烧结试样的抗压强度逐渐升高。当 SiO_2 含量偏高时, SiO_2 极易与熔剂中的 CaO 在烧结时形成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 冷却时 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 将发生 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 型和 $\beta \rightarrow \gamma$ 型的晶型转变,由于晶型转变后,密度减小,前者使体积增大 12%,后者使体积增大 10%,结果在烧结试样内引起很大的内应力,产生较多孔洞和微裂纹。故而随着 SiO_2 含量的进一步增加 ($5.6\% \rightarrow 6.0\%$), 烧结试样的抗压强度有所降低^[62~65]。

烧结试样的失重率和体积收缩率的变化情况,主要是由于试样中所配加的 CaO 是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 替代,在煅烧过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 受热分解失水所致。本试验碱度固定为 2.0, 随 SiO_2 含量的增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的配入量也随之大幅增加,故而烧结前后试样的质量和体积变化较大。另外,烧结试样的矿物生成和高温矿粉结晶水分解也会对试样的失重率和体积收缩率也有一定的影响。

综合对比各项指标,当烧结原料中 SiO_2 含量为 5.6% 时,其熔化性温度较低,烧结试样的失重率和体积收缩率较大,液相生成较多且组织致密均匀,抗压强度较高。

2) Al_2O_3 对烧结质量的影响

随 Al_2O_3 含量增加,试样的熔化性温度均略有升高,烧结试样的体积收缩率呈先升高后降低的趋势,失重率呈先降低后升高的趋势,烧结试样的抗压强度略有减小。

Al_2O_3 是生成复合铁酸钙 (SFCA) 的基本条件,适宜的 Al_2O_3 含量有利于复合铁酸钙的形成,进而提高烧结试样的强度。但 Al_2O_3 存在会加剧烧结矿的低温还原粉化性能^[67]。王树同^[68]等的研究表明,烧结料中的 Al_2O_3 含量增加,铁酸钙的含量增多,且烧结饼的孔隙度明显提高,使 Fe_2O_3 的还原速度加快,加剧了 Fe_2O_3 的还原应力集中和膨胀裂纹扩展,从而使还原粉化率提高。杨华明^[69]等的研究认为 Al_2O_3 主要分布于烧结矿的玻璃质中,并以硅铝酸铁和硅铝酸钙的形式存在,降低了玻璃质的断裂韧性,从而造成了低温还原粉化。

Al_2O_3 属于高熔点物质,在本试验中添加 Al_2O_3 , 使 $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系生成铁酸钙的包晶点温度上升,与 CaO 生成高熔点化合物,如 $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

等, 导致铁矿粉的熔化性温度升高, 不利于低温烧结和液相的生成, 可对烧结强度间接产生一定的影响^[70,71]。另外, Al_2O_3 含量增加还导致了 Fe_2O_3 的还原速度加快, 加剧了 Fe_2O_3 的还原应力集中和膨胀裂纹扩展, 从而还原粉化率提高, 致使烧结效果劣化^[72]。

综合对比各项指标, 当烧结原料中 Al_2O_3 含量为 2.5% 时, 其熔化性温度较低, 烧结试样的失重率和体积收缩率较大, 液相生成较多且组织致密均匀, 抗压强度较高。

3) MgO 对烧结质量的影响

随 MgO 含量增加, 试样的熔化性温度均相应升高, 烧结试样的失重率和体积收缩率均逐渐增大, 烧结试样的抗压强度显著提高。

据周取定、孔令坛等研究发现, MgO 含量对烧结矿质量的影响比较明显^[73]。据刘竹林等研究发现, 当 MgO 含量较高时, 易生成铁酸镁 ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 液相, 使透气性变差, Mg^{2+} 易渗入 Fe_3O_4 晶格, 抑制 Fe_3O_4 在高温冷却带氧化成 Fe_2O_3 , 限制了铁酸钙系粘结相的形成, 而使硅酸二钙和玻璃质大量增加, 烧结矿的强度和还原性降低^[74]。

在本试验中, MgO 含量对烧结试样的抗压强度的影响显著, 且随着 MgO 含量增加试样的抗压强度大幅提高, 与上述刘竹林等研究有所出入。本人分析认为, MgO 属于高熔点碱性物质, 可提高硅酸盐熔体的结晶能力, 减少了玻璃质含量^[75]; Mg^{2+} 可以进入硅酸二钙的晶格中, 抑制硅酸二钙的晶型转变, 从而降低因硅酸二钙晶型转变造成的烧结试样粉化, 提高烧结试样的强度^[76]。

软熔试样中虽然检测到有铁酸镁 ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 生成, 但由于其生成数量较少, 对烧结试样强度的降低作用较弱。

在烧结过程中适宜控制 MgO 的含量对改善烧结质量有明显的效果^[77]。

综合对比各项指标, 当烧结原料中 MgO 含量为 2.5% 时, 其熔化性温度较低, 烧结试样的失重率和体积收缩率较大, 液相生成较多且组织致密均匀, 抗压强度较高。

3.8 本章小结

(1) 巴西粉的熔化性温度和烧结试样的失重率受 SiO_2 含量的影响较大, 烧结试样的体积收缩率和抗压强度受 MgO 含量的影响较大。

(2) 试样的熔化性温度、失重率、体积收缩率和抗压强度存在一定的相关

性。较低的软化温度，一般对应较高的失重率、体积收缩率和较高抗压强度。

(3) 对巴西粉而言，当 SiO_2 含量为 5.6%， Al_2O_3 含量为 2.5%， MgO 含量为 2.5% 时，熔化性温度较低，烧结试样的失重率和体积收缩率较大，抗压强度较高，烧结效果较好。

第四章 阳春粉的微型烧结

4.1 熔化性温度

将 LZ-III 炉渣熔化特性测试仪对同组分试样测定的三组平行数据分别按软化温度、半球点温度和流动温度计算平均值, 结果如表 4-1 所示。试样 8 的软化温度最低, 试样 3 的软化温度最高, 二者间的差异为 63.7℃; 前者对应较高的氧化硅含量和较低的氧化镁含量, 后者对应较低的氧化硅含量和较高的氧化镁与氧化铝含量; 同时, 试样 8 的半球点温度相应最低, 试样 3 的半球点温度相应最高, 二者间的差异降低为 23.7℃; 试样 8 的流动温度相应最低, 试样 3 的流动温度相应最高, 二者间的差异降低为 16.7℃; 表明各试样软化温度差异较大, 半球点温度间的差异相对较小, 流动温度差异最小 (参见表 4-1)。此外, 试样 8 从软化温度到流动温度之间的温差最大, 试样 3 从软化温度到流动温度之间的温差最小 (参见表 4-1)。各试样的熔化性温度的关系如图 4-1 所示。

表 4-1 阳春粉烧结混合料的熔化性温度

试样	组成成份 (质量分数, %)				熔化性温度 (℃)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TFe	软化温度	半球点温度	流动温度	Δt^*
1	5.2	2.2	2.2	55.6	1411.7	1471.7	1538.3	126.6
2	5.2	2.5	2.5	55.2	1429.0	1481.3	1546.3	117.3
3	5.2	2.8	2.8	54.7	1436.0	1486.7	1548.0	112.0
4	5.6	2.2	2.5	54.3	1399.3	1471.3	1542.3	143.0
5	5.6	2.5	2.8	53.9	1415.0	1473.7	1546.0	131.0
6	5.6	2.8	2.2	54.1	1404.7	1468.7	1542.7	138.0
7	6.0	2.2	2.8	53.1	1388.7	1467.3	1534.3	145.6
8	6.0	2.5	2.2	53.3	1372.3	1463.0	1531.3	159.0
9	6.0	2.8	2.5	52.9	1385.7	1468.7	1534.7	149.0
平均值					1404.71	1472.49	1540.43	156.69

*: $\Delta t = t_2 - t_1$, 式中 t_1 为软化温度, t_2 为流动温度。

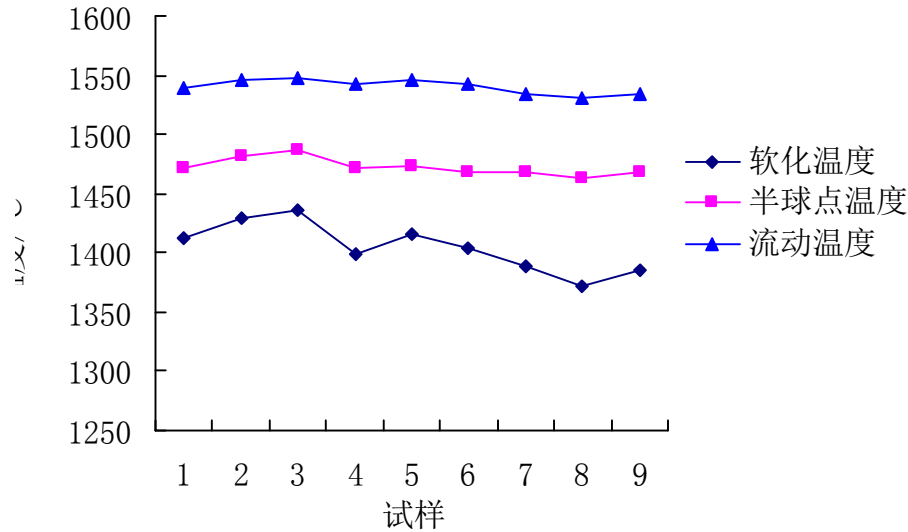


图 4-1 各试样熔化性温度的关系

对各试样的软化温度，半球点温度及流动温度分别进行极差分析，结果如表 4-2 所示。按极差值的大小各熔剂对试样熔化性温度的影响顺序依次为 SiO₂、MgO、Al₂O₃；随 SiO₂ 含量增加，试样的软化温度，半球点温度及流动温度均相应降低，半球点温度降低幅度最大，软化温度降幅较小，流动温度降幅最小；随 MgO 含量增加，试样的软化温度，半球点温度及流动温度均相应升高，半球点温度升高幅度较大，软化温度升幅较小，半球点温度升幅最小；随 Al₂O₃ 含量增加，试样的软化温度，半球点温度及流动温度均略有升高，软化温度升高幅度最大，流动温度升高幅度最小（参见表 4-2）。

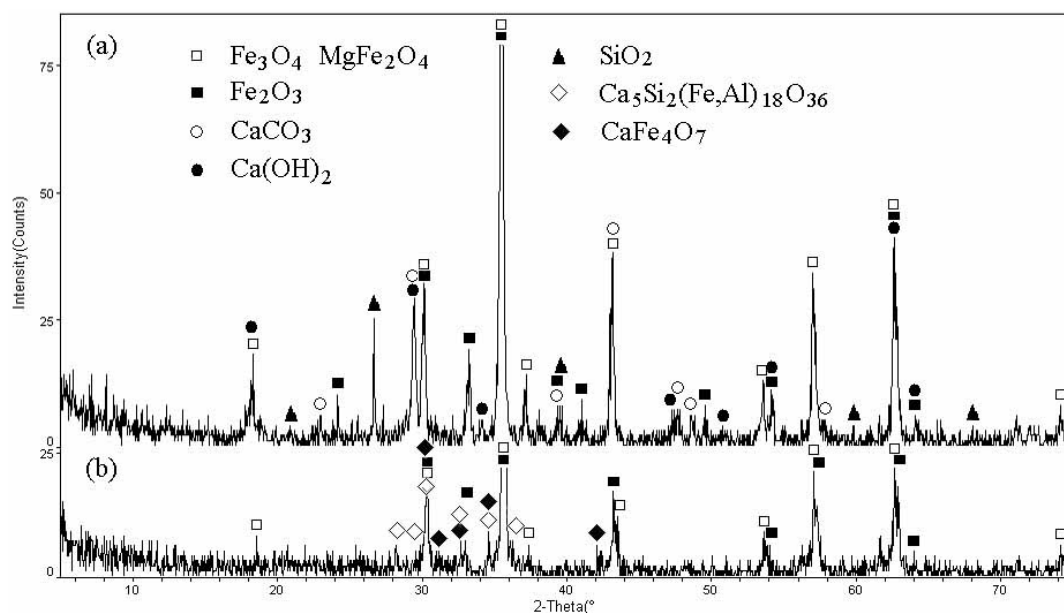
表 4-2 阳春粉烧结混合料的熔化性温度的均值和极差(°C)

水平	软化温度			半球点温度			流动温度		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
I	1425.57	1399.90	1396.23	1479.90	1470.10	1467.80	1544.57	1538.57	1537.67
II	1406.33	1405.43	1404.67	1471.23	1472.67	1473.77	1543.80	1541.20	1541.23
III	1382.23	1408.80	1413.23	1466.33	1474.70	1475.90	1533.43	1542.03	1543.00
极差	43.33	8.90	17.00	13.57	4.6	8.10	11.14	3.46	5.33

4.2 软熔试样的相组成

按上述熔化性试验的制样方法，应用 LZ-III 炉渣熔化特性测试仪测定试样的软化温度。当试样高度降低 25%时，手动将试样退出高温加热区，冷却至室温，将三组平行试样在玛瑙研钵中碾磨混匀，应用 X 射线衍射仪测定其相组成。试样 4 的三组软化温度平行试验测定结果分别为 1397℃、1401℃和 1400℃，XRD

衍射结果如图 4-2 (b) 所示, 主要由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CaFe_4O_7 和 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe},\text{Al})_{18}\text{O}_{36}$ 组成。软熔前试样 4 的 XRD 衍射结果如图 4-2 (a) 所示。对比图 4-2 (b) 与图 4-2 (a) 可以看出, 软熔试样中 Fe_3O_4 明显减少, 主要与氧化气氛中有利于 Fe_3O_4 氧化为 Fe_2O_3 相关; 新相 CaFe_4O_7 是 Fe_2O_3 与 CaO 同化作用的产物, SiO_2 与 CaO 作用生成的硅酸盐可进一步和新相 CaFe_4O_7 发生作用, 形成共熔混合物或复合铁酸钙, 即新相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe},\text{Al})_{18}\text{O}_{36}$ 在加热过程中生成并长大或在冷凝过程中析出。



(a) 试样的混匀原料 (b) 经过炉渣熔化特性测试仪加热处理的试样

图 4-2 阳春粉试样 4 软熔前后的 XRD 衍射图谱

4.3 烧结过程中液相的形成及冷凝

与巴西粉烧结机理相似, 阳春粉烧结料在烧结过程中时同样有固相反应、液相生成和冷凝结晶三个过程。

1) 烧结过程的固相反应

在本试验中, 利用 KSS-16G 管式电阻炉加热阳春烧结料, 为烧结料的固相反应创造了条件, 各种离子克服晶格中的结合力, 在晶格内部进行位置交换, 并扩散到与之相接触的邻近的其他晶格内进行的反应, 形成原始料中所没有的易熔化的低熔点新矿物。这些新矿物在烧结过程中产生液相, 液相冷凝结晶而获得强度较高的烧结试样。固相中可能出现的反应产物的以及开始生成的温度如表 4-3 所示^[6,25]。

在 575°C 开始, Fe_2O_3 与 SiO_2 只能形成有限固熔体, 而不能发生作用; 石英与石灰石接触处, 在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 时开始形成硅酸钙; 铁酸钙在 $500\sim 675^\circ\text{C}$ 时在

固相中开始形成。阳春粉以磁铁矿 (Fe_3O_4) 为主, 在烧结时, Fe_3O_4 则不能直接和 CaO 反应, Fe_3O_4 需要先氧化成 Fe_2O_3 , 才能在固相反应中形成铁酸钙。

表 4-3 固相反应出现反应产物的温度

反应物	固相反应产物	反应产物开始出现的温度/ $^{\circ}\text{C}$
$\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 在 SiO_2 中的固熔体	575
$\text{CaO}+\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	500~690
$\text{MgO}+\text{SiO}_2$	$2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	680
$\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	600
$\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	500~675
$\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	400
$\text{CaCO}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	590
$\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	920~1000
$\text{MgO}+\text{FeO}$	镁浮氏体	700
$(\text{MgO}, \text{CaO}, \text{MnO}, \text{NiO})+\text{Fe}_2\text{O}_3$	磁铁矿固熔体	800
$\text{FeO}+\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	1100
$\text{MnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	1000
$\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	900
$\text{CaO}+\text{MgCO}_3$	CaCO_3+MgO	525
$\text{CaO}+\text{MgSiO}_3$	$\text{CaSiO}_3+\text{MgO}$	560
$\text{CaO}+\text{MnSiO}_3$	$\text{CaSiO}_3+\text{MnO}$	565
$\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	$\text{CaSiO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$	530
$(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_x\text{O})+\text{SiO}_2(\text{石英})$	$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2(\text{微粒的硅石})$	800~950
$\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{SiO}_2(\text{石英})$	$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$	990~1100

2) 烧结过程的液相生成

烧结过程中生成液相, 是烧结矿固结成型的基础, 液相的组成、性质和数量在很大程度上决定了烧结矿的还原性和强度^[21,25, 27]。

在阳春粉烧结料中, 主要矿物都是高熔点的, 在烧结温度下大多不能熔化。当物料加热到一定温度时, 各组分之间有了固相反应, 生成新的化合物, 各新生化合物之间, 原烧结料各组分之间, 以及新生化合物与原组分之间存在低共熔点, 使得他们在较低的温度下生成液相, 开始熔融^[25]。

在本试验中, 对软熔试样进行了XRD衍射试验, 结果分析可得阳春粉试样在烧结过程中有铁酸钙、复合铁酸钙、铁酸镁等物质生成, 另外有部分 Fe_3O_4 氧化

为 Fe_2O_3 ，其中铁酸钙和复合铁酸钙为其主要粘结相。

在阳春粉烧结料中，很多矿物的熔点都比较高，在本试验的烧结温度及加热时间等条件下大多不能完全熔化。随着物料温度的升高，各组分之间先进行固相反应，生成一定量的新化合物，各新生化合物之间，原烧结料各组分之间，以及新生化合物与原组分之间存在低共熔点，使得他们在较低的温度下生成液相，开始熔融。表4-4列出了烧结原料的可能出现的化合物及混合物的熔化温度^[25]。

表 4-4 与烧结料成分相应的易熔化合物及共熔混合物

体系	液相特征	熔化温度(°C)
	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1205
$\text{SiO}_2\text{-FeO}$	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ 共熔混合物	1178
	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-FeO}$ 共熔混合物	1177
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 共熔混合物	1142
MnO-SiO_2	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 异分熔化	1323
$\text{MnO-Mn}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{MnO-Mn}_3\text{O}_4\text{-}2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 共熔混合物	1303
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$(\text{CaO})_x \cdot (\text{FeO})_{2-x} \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0.19$)	1150
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-FeO}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-FeO}$ 共熔混合物	1280
$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 液相+ $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 异分熔化	1216
	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	1200
$\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	$(18\%\text{CaO}+82\%\text{FeO})\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	1140
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	1180
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 共熔混合物	1192

由表4-4可知，在烧结料中可以形成多种低熔点化合物及共熔混合物，它们在烧结所能达到的温度范围内都能形成液相。

在本试验中，对软熔试样进行了 XRD 衍射试验，结果表明软熔试样中 Fe_3O_4 明显减少，另外有新相 CaFe_4O_7 以及 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe,Al})_{18}\text{O}_{36}$ 出现。

结合上述讨论以及软熔试样的 XRD 衍射试验结果可得，阳春粉烧结混匀料在煅烧过程中本身含有的 Fe_3O_3 首先与 SiO_2 形成一定量的固熔体。随着温度继续升高，试验原料中配加的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解生成 CaO ， SiO_2 与 CaO 结合形成少量的硅酸钙， Fe_2O_3 与 CaO 形成铁酸钙。阳春粉又含有大量的 Fe_3O_4 ，由于本试验是在氧化气氛中进行，故烧结料中大量的 Fe_3O_4 氧化为 Fe_2O_3 ，进一步促进了铁酸钙的形成。在软熔试样中新相 CaFe_4O_7 即为 Fe_2O_3 与 CaO 同化作用的产物。烧结料中的 SiO_2 与 CaO 作用生成的硅酸盐可进一步与新相 CaFe_4O_7 发生作用，形

成共熔混合物或复合铁酸钙，即新相 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe},\text{Al})_{18}\text{O}_{36}$ 。 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe},\text{Al})_{18}\text{O}_{36}$ 随着烧结料的不断加热而继续生成并成长，在试样的冷却过程中冷凝并析出。此外，试样中还存在其它生成物，但由于数量较少（低于 5%），XRD 衍射仪无法准确检测。

3) 烧结过程的冷却凝固

在烧结过程中，由于冷却速度很快，熔体不会全部转变成晶体，特别是结晶能力较差的硅酸盐熔体，来不及结晶的就会形成玻璃质。形成的晶体结晶程度越完善，含有的能量则越少越稳定^[6,28]。

4.4 烧结试样的失重率和体积收缩率

根据电子天平测定同组分试样的三组平行数据，分别计算失重率，再对同组分试样的失重率计算平均值，结果如表 4-5 所示。试样 2 的失重率最小，试样 9 失重率最大，二者间差异为 2.52%；前者对应较低的二氧化硅与氧化铝含量，后者对应较高的二氧化硅与氧化铝含量。

根据游标卡尺测定同组分试样的三组平行数据，分别计算体积收缩率，再对同组分试样的体积收缩率计算平均值，结果如表 4-5 所示。试样 9 的体积收缩率最小，试样 7 体积收缩率最大，二者间差异为 15.91%；前者对较高氧化铝含量，后者对应较低的氧化铝含量和较高的氧化镁含量。

表 4-5 阳春粉试样的失重率和体积收缩率

试样	组成成份（质量分数，%）				试验结果（%）	
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TFe	失重率	体积收缩率
1	5.2	2.2	2.2	55.6	5.34	27.98
2	5.2	2.5	2.5	55.2	5.11	25.66
3	5.2	2.8	2.8	54.7	6.05	35.91
4	5.6	2.2	2.5	54.3	7.00	36.31
5	5.6	2.5	2.8	53.9	5.48	36.79
6	5.6	2.8	2.2	54.1	5.85	36.83
7	6.0	2.2	2.8	53.1	7.52	39.62
8	6.0	2.5	2.2	53.3	6.01	26.19
9	6.0	2.8	2.5	52.9	7.63	23.71
平均值					6.22	32.11

各烧结试样的失重率和体积收缩率的关系如图 4-3 所示，失重率和收缩率的变化趋势有所差异，各试样间的失重率波动幅度较小，体积收缩率波动幅度较大。另外，体积收缩率明显大于失重率，二者之间差异试样 9 最小，试样 7 最大。

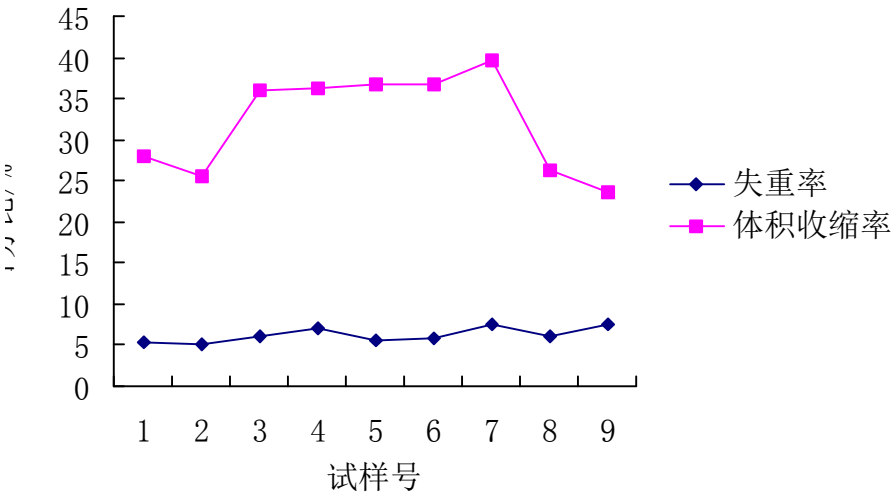


图 4-3 各阳春粉试样失重率和体积收缩率的关系

对各烧结试样的失重率和体积收缩率分别进行极差分析，结果如表 4-6 所示。按极差值的大小各熔剂对试样失重率的影响顺序依次为 SiO₂、Al₂O₃、MgO；随 SiO₂ 含量增加，试样的失重率逐渐升高；随 Al₂O₃ 含量增加，试样的失重率呈先降低后升高的趋势，Al₂O₃ 含量为 2 水平（2.5%）时失重率最小；随 MgO 含量增加，试样的失重率呈先升高后降低的趋势，MgO 含量为 1 水平（2.2%）时失重率最小。

各熔剂对烧结试样体积收缩率的影响顺序为 MgO、SiO₂、Al₂O₃；随 MgO 含量增加，试样的体积收缩率呈先减小后增大的趋势，当 MgO 含量为 2 水平（2.5%）时体积收缩率最小；随 SiO₂ 含量增加，试样的体积收缩率呈先升高后降低的趋势，含量为 2 水平（2.5%）时试样的体积收缩率最小；随 Al₂O₃ 含量增加，试样的体积收缩率呈先降低后升高的趋势，含量为 2 水平（2.5%）时试样的体积收缩率最小（参见表 4-6）。

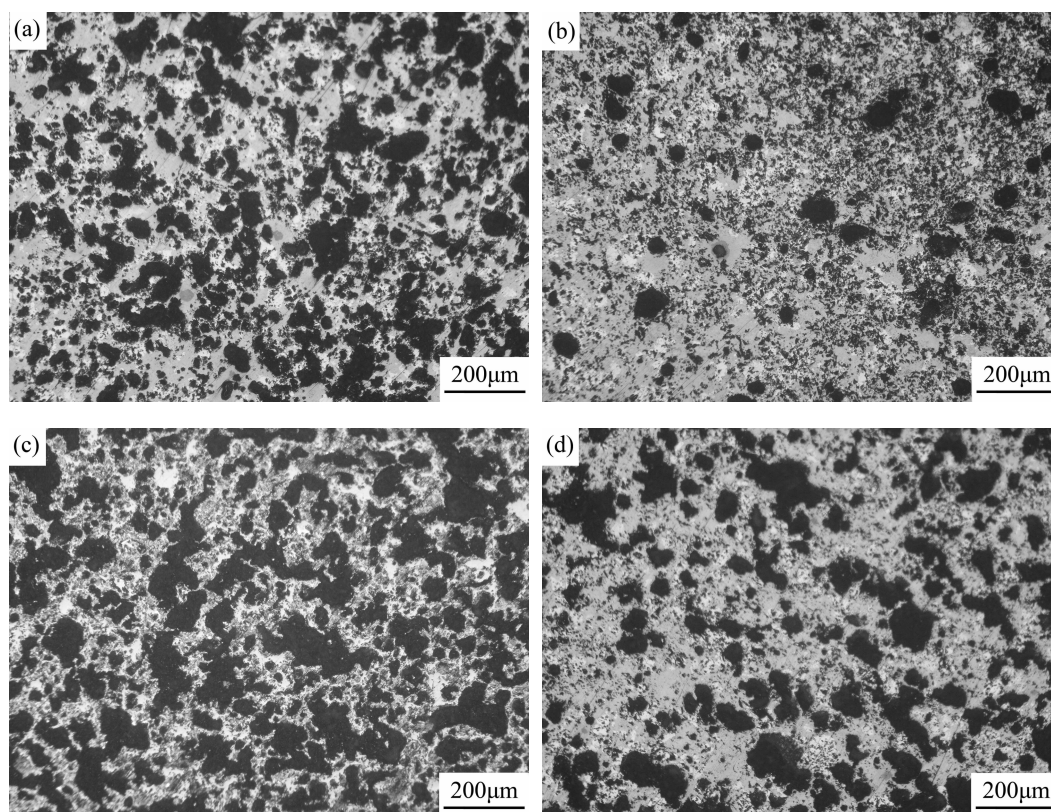
表 4-6 阳春粉试样失重率和体积收缩率的均值和极差(%)

水平	失重率			体积收缩率		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
I	5.550	6.620	5.733	29.850	34.637	30.333
II	6.110	5.533	6.580	36.643	29.547	28.560
III	7.053	6.510	6.350	29.840	32.150	37.440
极差	1.553	1.087	0.847	6.803	5.090	8.880

4.5 烧结试样的显微结构

通过光学显微镜观察阳春粉烧结试样的组织结构,部分烧结试样的显微组织如图4-4所示,主要由磁铁矿、赤铁矿、铁酸钙和复合铁酸钙组成。

二氧化硅含量较低的试样1的显微组织如图4-4(a)所示,以铁酸钙或复合铁酸钙为主;制样过程中剥落的粉末量相对较多,与图中较多的孔洞相关;磁铁矿和赤铁矿很少,同样与剥落相关;可以认为其组织结构比较疏松。二氧化硅含量为5.6%的试样4的显微组织如图4-4(b)所示,也以铁酸钙或复合铁酸钙为主;因矿粉剥落而形成的空洞显著减少,呈浅灰色组织的磁铁矿或赤铁矿明显增多,表明铁酸钙与磁铁矿或赤铁矿之间有较好的熔蚀作用,组织结构相对致密。二氧化硅和氧化镁含量较高的试样7的显微组织如图4-4(c)所示,仍以铁酸钙或复合铁酸钙为主;铁酸钙与磁铁矿或赤铁矿之间有较好的熔蚀作用,因矿粉剥落而形成的空洞较少,组织结构较为致密。二氧化硅和氧化铝含量较高的试样9的显微组织如图4-4(d)所示,以磁铁矿和赤铁矿为主,铁酸钙和复合铁酸钙较少;因矿粉剥落而形成的空洞较多且较大,组织结构比较疏松。



浅灰色—磁铁矿或赤铁矿

灰色—铁酸钙或复合铁酸钙

深灰色—硅酸盐

黑色—孔洞

(a) 试样1 5.2%SiO₂, 2.2%Al₂O₃, 2.2%MgO

(b) 试样4 5.6%SiO₂, 2.2%Al₂O₃, 2.5%MgO

(c) 试样7 6.0%SiO₂, 2.2%Al₂O₃, 2.8%MgO

(d) 试样9 6.0%SiO₂, 2.8%Al₂O₃, 2.5%MgO

图4-4 烧结试样的显微组织结构

4.6 烧结试样的抗压强度

将 WDW3100 电子万能拉伸试验机对同组分烧结试样测定的两组抗压强度平行数据计算平均值，结果如表 4-7 所示。试样 1 的抗压强度最低，试样 8 次之；试样 5 的抗压强度最高，试样 4 次之；各试样间抗压强度的最大差异相对试样 1 高达 60.1%（参见表 4-7）。

表 4-7 阳春粉烧结试样的抗压强度

试样	组成成份（质量分数，%）				试验结果（MPa）
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TFe	抗压强度
1	5.2	2.2	2.2	55.6	47.4
2	5.2	2.5	2.5	55.2	54.4
3	5.2	2.8	2.8	54.7	63.1
4	5.6	2.2	2.5	54.3	68.7
5	5.6	2.5	2.8	53.9	75.9
6	5.6	2.8	2.2	54.1	50.9
7	6.0	2.2	2.8	53.1	65.4
8	6.0	2.5	2.2	53.3	49.6
9	6.0	2.8	2.5	52.9	53.2
平均值					58.73

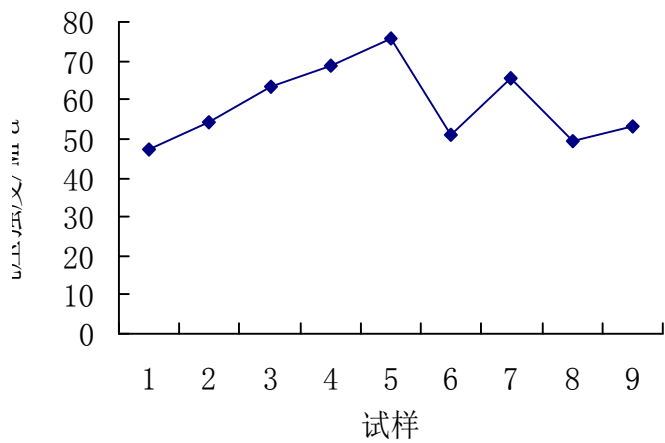


图 4-5 各试样抗压强度的关系

对各试样的抗压强度进行极差分析，结果如表 4-8 所示。按极差值的大小各熔剂对试样抗压强度的影响顺序依次为 MgO、SiO₂、Al₂O₃；随 MgO 含量增高，试样的抗压强度显著提高；SiO₂ 含量为 2 水平（5.6%）时，试样的抗压强度相对较高；Al₂O₃ 含量对试样的抗压强度影响很小，Al₂O₃ 含量为 3 水平（2.8%）

时，试样的抗压强度最低。

表 4-8 阳春粉试样抗压强度的均值和极差(Mpa)

水平	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
I	54.97	60.50	49.30
II	65.17	59.97	58.77
III	56.07	55.73	68.13
极差	10.20	4.77	18.83

4.7 结果讨论

阳春粉是一种粒度较细的以磁铁矿为主的铁矿粉，赤铁矿含量高达 70.92%，其主要本身性能与磁铁矿存在很大的关系，在混合机混料过程中多粘附在其他大颗粒料的表面，烧结过程中多形成液相。磁铁矿主要的化学成分为 Fe₃O₄，理论含铁量为 72.4%，其晶体多呈八面体，组织结构比较致密坚硬，一般呈块状或粒状^[25]。我国主要是以磁铁矿为烧结原料，其与用赤铁矿烧结相比，一般存在料层透气性差、生产率低、烧结矿 FeO 含量高等缺点^[78]。张玉柱、朗建峰^[79,80]等对冀东磁铁矿烧结特性的研究表明，磁铁矿烧结时的初期液相首先是 FeO-SiO₂ 二元系，且随着 CaO 的熔解形成 CaO-FeO-SiO₂ 三元系。铁酸钙主要在抽风冷却过程中形成，形成的相对量取决于燃烧带气氛还原性及冷却气体氧化性的强弱。

与赤铁矿相比，磁铁矿能源消耗较低^[61]。在赤铁矿烧结中，极易生成大量的铁酸钙，对烧结矿的质量极为有利^[29]。在磁铁矿烧结过程中，常可增加赤铁矿的配比，使其参与反应生成铁酸钙及促进铁酸钙从熔体中的析出，从而改善烧结矿质量^[78,79]。

1) SiO₂对烧结质量的影响

随 SiO₂ 含量增加，阳春粉试样的熔化性温度均相应降低，烧结试样的失重率逐渐升高，体积收缩率呈先升高后降低的趋势，烧结试样的抗压强度呈先升高后降低的趋势。

SiO₂ 是液相生成的基础^[62]。在碱度一定的条件下，随 SiO₂ 含量的增加，加入的石灰石或生石灰的量相应增多，烧结过程中产生的液相量增加，从而使烧结试样强度变好^[63]。但过高 SiO₂ 烧结时，其极易与熔剂中的 CaO 形成硅酸二钙 (2CaO·SiO₂)，冷却时产生很大的内应力，使烧结试样强度降低^[65]。

本试验中，在碱度一定的条件下，随 SiO₂ 含量的增加，CaO 的配入量也随

之大幅增加,从而增加了 CaO 和矿物中铁的氧化物接触机会,烧结过程中硅酸盐的生成量也会相应增加,保证了液相的生成能力,有利于硅酸盐与铁酸钙作用生成共熔混合物或复合铁酸钙,并与固相颗粒发生熔蚀作用;在随后的冷却过程中,促进熔蚀结构发展^[66]。故而随 SiO_2 含量的增加 ($5.2\% \rightarrow 5.6\%$),阳春粉烧结试样的抗压强度逐渐升高。当 SiO_2 含量偏高时, SiO_2 极易与熔剂中的 CaO 在烧结时形成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,冷却时 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 将发生 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 型和 $\beta \rightarrow \gamma$ 型的晶型转变,由于晶型转变后,密度减小,前者使体积增大 12%,后者使体积增大 10%,结果在烧结试样内引起很大的内应力,产生较多孔洞和微裂纹^[62-65]。故而随着 SiO_2 含量的进一步增加 ($5.6\% \rightarrow 6.0\%$),烧结试样的抗压强度有所降低。

烧结试样的失重率和体积收缩率的变化情况,主要是由于试验中配加的 CaO 是由 Ca(OH)_2 替代,在煅烧过程中 Ca(OH)_2 受热分解失水所致。本试验碱度固定为 2.0,随 SiO_2 含量的增加, Ca(OH)_2 的配入量也随之大幅增加,故而烧结前后试样的质量和体积变化较大。另外,烧结试样的矿物生成和高温矿粉结晶水分解也会对试样的失重率和体积收缩率也有一定的影响。

综合对比各项指标,当烧结原料中 SiO_2 含量为 5.6%时,其熔化性温度较低,烧结试样的失重率和体积收缩率较大,液相生成较多且组织致密均匀,抗压强度较高。

2) Al_2O_3 对烧结质量的影响

随 Al_2O_3 含量增加,试样的熔化性温度均略有升高,烧结试样的失重率呈先降低后升高的趋势,体积收缩率呈先升高后降低的趋势,烧结试样的抗压强度略有降低。

Al_2O_3 是生成复合铁酸钙(SFCA)的基本条件,适宜的 Al_2O_3 含量有利于复合铁酸钙的形成,进而提高烧结试样的强度。但 Al_2O_3 存在会加剧烧结矿的低温还原粉化性能^[67]。 Al_2O_3 属于高熔点物质,在本试验中添加 Al_2O_3 ,使 $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系生成铁酸钙的包晶点温度上升,与 CaO 生成高熔点化合物,如 $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等,导致铁矿粉的熔化性温度升高,不利于低温烧结和液相的生成,可对烧结强度间接产生一定的影响^[70,71]。另外, Al_2O_3 含量增加还导致了 Fe_2O_3 的还原速度加快,加剧了 Fe_2O_3 的还原应力集中和膨胀裂纹扩展,从而还原粉化率提高,致使烧结效果劣化^[72]。

综合对比各项指标,当烧结原料中 Al_2O_3 含量为2.5%时,其熔化性温度较低,烧结试样的失重率和体积收缩率较大,液相生成较多且组织致密均匀,抗压强度较高。

3) MgO对烧结质量的影响

随 MgO 含量增加, 试样的熔化性温度均相应升高, 烧结试样的失重率先升高后降低, 体积收缩率先减小后增大, 烧结试样的抗压强度有显著的提高。

据周取定、孔令坛等研究发现, MgO 含量对烧结矿质量的影响比较明显^[73]。据刘竹林等研究发现, 当 MgO 含量较高时, 易生成铁酸镁 ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 液相, 使透气性变差, Mg^{2+} 易渗入 Fe_3O_4 晶格, 抑制 Fe_3O_4 在高温冷却带氧化成 Fe_2O_3 , 限制了铁酸钙系粘结相的形成, 而使硅酸二钙和玻璃质大量增加, 烧结矿的强度和还原性降低^[74]。

与巴西粉试验结果相似, 在本试验中, MgO 含量对烧结试样的抗压强度的影响显著, 且随着 MgO 含量增加试样的抗压强度大幅提高, 与上述刘竹林等研究有所出入。本人认为, MgO 属于高熔点碱性物质, 可提高硅酸盐熔体的结晶能力, 减少玻璃质含量^[75]; Mg^{2+} 可以进入硅酸二钙的晶格中, 抑制硅酸二钙的晶型转变, 从而降低因硅酸二钙晶型转变造成的烧结试样粉化, 提高烧结试样的强度^[76]。

另外, 软熔试样中检测到有少量铁酸镁 ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 生成, 由于其生成数量较少, 对烧结试样强度的降低作用较弱。

在烧结过程中适宜控制 MgO 的含量对烧结质量的改善有明显的效果^[77]。

综合对比各项指标, 当烧结原料中 MgO 含量为 2.5% 时, 其熔化性温度较低, 烧结试样的失重率和体积收缩率较大, 液相生成较多且组织致密均匀, 抗压强度较高。

4.8 本章小结

(1) 阳春铁矿粉的熔化性温度和烧结试样的失重率受 SiO_2 含量的影响较大, 烧结试样的体积收缩率和抗压强度受 MgO 含量的影响较大。

(2) 试样的熔化性温度、失重率、体积收缩率和抗压强度存在一定的相关性。较低的软化温度, 一般对应较高的失重率、体积收缩率和较高抗压强度。

(3) 对阳春铁矿粉而言, 当 SiO_2 含量为 5.6%, Al_2O_3 含量为 2.5%, MgO 含量为 2.5% 时, 熔化性温度较低, 试样失重率和体积收缩率较大, 抗压强度较大, 烧结效果较好。

第五章 结 论

(1) SiO_2 含量对阳春粉和巴西粉的软化温度、半球点温度及流动温度影响均较大, MgO 次之, Al_2O_3 最小; 随着 SiO_2 含量的增大, 两种铁矿粉的软化温度、半球点温度和流动温度均相应有所减小; 随着 Al_2O_3 和 MgO 含量的增加, 两种铁矿粉的熔化性温度均相应有所升高; 在 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 含量相同的情况下, 阳春粉试样的熔化性温度均相应高于巴西粉试样。

(2) 在试验范围内, 两种铁矿粉烧结试样的失重率和体积收缩率随 SiO_2 、 Al_2O_3 及 MgO 含量变化的规律大致相同。阳春粉烧结试验的失重率和体积收缩率受 MgO 含量的影响较大; 巴西粉的失重率受 SiO_2 含量的影响较大, 体积收缩率受 MgO 的影响较大。

(3) MgO 含量对两种铁矿粉烧结试样的抗压强度影响均较大, SiO_2 次之, Al_2O_3 最小; 随 MgO 含量增加, 两种矿粉烧结试样的抗压强度大幅提高; 随 SiO_2 含量增大, 抗压强度均呈现先增大后减小的趋势, 当 SiO_2 含量为 5.6% 时抗压强度较大; 随 Al_2O_3 含量增加, 抗压强度均略有减小。

(4) 通过分析烧结试样的显微组织及软熔试样的 XRD 衍射图谱, 两种铁矿粉的烧结试样均主要由磁铁矿、赤铁矿、铁酸钙和复合铁酸钙组成。铁酸钙主要为 CaFe_4O_7 , 复合铁酸钙主要为 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe}, \text{Al})_{18}\text{O}_{36}$ 。烧结试样中铁酸钙与磁铁矿或赤铁矿有较好的熔蚀作用时, 组织结构较为致密, 强度较大。

(5) 当 SiO_2 含量为 5.6%、 Al_2O_3 含量为 2.5%、 MgO 含量为 2.5% 时, 烧结试样中生成的铁酸钙较多, 组织结构较为均匀致密, 强度较高, 烧结效果较好。

参考文献

- [1] 罗巧云.我国铁矿石贸易现状及对策[J]. 中国市场,2009, 22 (32):63~67.
- [2] 刘竹,李永清,高泽平.炼铁原料[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [3] 杨金善. 世界钢铁工业发展简介[J]. 冶金信息导刊, 1999, (1): 20~22.
- [4] 张寿荣. 进入 21 世纪我国钢铁工业面临的机遇与挑战-兼论中国需要产多少钢[C]. 2003 中国钢铁年会论文集, 北京: 冶金工业出版社, 2003: 3~9.
- [5] 单尚华, 张壮志, 关克正. 中国钢铁工业发展战略思考[C]. 2003 中国钢铁年会论文集, 北京: 冶金工业出版社, 2003: 10~15.
- [6] 王筱留. 钢铁冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [7] 刘文权, 郅学. 我国烧结球团现状和发展趋势[J]. 中国钢铁业, 2009, (10):25~27.
- [8] 麻芮田, 张景智. 高炉炼铁原料制备技术[M]. 沈阳:东北工学院出版社, 1992.
- [9] 中南矿冶学院团矿教研室. 铁矿粉造块[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
- [10] 国土资源部矿产开发管理司. 铁矿资源. 中国矿业网, 1999~2003.
- [11] Loo C E. Recent Developments in Iron Ore Sintering New Development for Sintering[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1993, 7(2): 135~136.
- [12] 焦玉书. 再论利用两种资源开创国内国外铁矿业发展的双赢局面 [J]. 中国矿业, 2002, 11(1): 35~40
- [13] 郅学. 中国烧结业的发展现状和趋势分析[J]. 钢铁, 2008, 43(1):85-88
- [14] Wang S, Gao W, and Kong L. Formation mechanism of silicoferrite of calcium and aluminium in sintering process[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1998, 25(4): 296~301.
- [15] 孙君泉, 曾国华. 国外烧结球团发展方向[J]. 国外烧结球团, 1989, 24(1): 15~18.
- [16] Satskii V A, Tarasov V P, LNabona V. Results of Operating the Bell Charging Apparatus with Delivery of Part of the Coke into the Axial Zone of the Top[J]. Coke and Ironmaking Congress, 2001, 31(11): 1~5.
- [17] Loo C E, Wan K T, Howes V R. Mechanical properties of natural and synthetic mineral phases in sinters having varying reduction degradation indices[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1998, 25(6): 279~285.
- [18] Kasai E.Influence of properties of fluxing materials on the flow of melt formed in the sintering process[J]. ISIJ International, 2000, 40(9): 857~862.
- [19] 吴铿,王颖生等. 国外和首钢炼铁过程环保现状及改进[J]. 钢铁, 2004, 39(2): 71~77.
- [20] 朱德庆. 强化制粒对高铁低硅混合料烧结的影响[J]. 烧结球团, 2003, 28(1): 10~13.

- [21] Vurunov I F. Ecological Problems of Ironmaking[C]. Proceeding of the Feourth European Coke and Ironmaking Congress, 2001, 31(11): 6~10.
- [22] 朱苗勇. 现代冶金学(钢铁冶金卷)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
- [23] 周传典. 高炉炼铁生产技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [24] 黄希祜. 钢铁冶金原理(第3版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [25] 周取定, 孔令坛. 铁矿石造块理论及工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [26] 董学经, 杨乃伏. 炼铁学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [27] 施月循, 戴云阁. 普通钢铁冶金学[M]. 沈阳: 东北工学院出版社: 1988.
- [28] Goldring D C, Jukes L M and Fray T A T. In Process 5th International Symp. on Agglomeration, UK, 1989[R]. Institution of Chemical Engineer: 425~439.
- [29] Dawson P R. Research studies on sintering and sinter quality[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1993, 20(2): 137~143.
- [30] Goldring D C, Fray T A T. Characterisation of iron ores for production of high quality sinter[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1989, 16(2): 83~89.
- [31] 吴胜利, 杜建新, 马洪斌, 张作程, 陈辉. 铁矿粉烧结粘结相自身强度特性. 2005, 27(2): 169~172.
- [32] 任允芙. 钢铁冶金岩相矿相学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [33] 成兰伯. 高炉炼铁工艺及计算[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [34] 任佩珊, 闫丽娟. 矿物组成及显微结构对烧结矿质量的影响[J]. 宝钢技术, 1997, (2): 39~42.
- [35] Ishikawa Y, Shimonura Y, Hida M. Ironmaking Conference ISS[C], 1983, 42:17~29.
- [36] Masaru MATSUMUR, Masahiko HOSHI, Takaso KAWGUCHI. Improvement of Sinter Softening Property and Reducibility by Controlling Chemical Compositions[J]. ISIJ International, 2005, 45(4): 594-602.
- [37] 王津平. 烧结矿矿物组成与结构对其强度的影响[J]. 包钢科技, 1999, (4): 29~32.
- [38] 刘晓荣, 邱冠洲, 蔡汝卓. 低温烧结时铁酸盐的矿物学研究[J]. 烧结球团, 2000, 25(2): 7~11.
- [39] 郭兴敏, 朱利, 李强, 沈红标, 周明顺. 高碱度烧结矿的矿物组成与矿相结构特征. 钢铁. 2007, 42(1): 17~19.
- [40] 徐瑞图, 吴胜利. 中国铁矿石烧结研究-周取定教授论文集[C]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- [41] 陈耀明, 王黎光. 配加澳矿烧结矿矿物组成及显微结构的研究[J]. 烧结球团, 2000, 25(4): 4~7.

- [42] 马学刚, 张维, 高晓琴等. 烧结矿矿物组成及结构的测定与分析[J]. 山东冶金, 2003, 25(3): 32~34.
- [43] 张金柱, 邓海亮, 敖万忠, 赵跃萍. 烧结混合料中 SiO_2 和 FeO 含量对烧结矿强度的影响[J]. 钢铁, 2008, 43(5): 18~21.
- [44] 俞大伟, 张锡典等. 第二届国际造块会议论文选[C]. 北京: 冶金工业出版社, 1980.
- [45] 北京钢铁学院、首都钢铁公司联合烧结试验组. 迁安铁矿磁选精矿粉的烧结矿粉化原因分析和防止措施[J]. 金属学报, 1975, (1): 32~36.
- [46] 王保林, 杨鹏晟. 高还原性烧结矿的初步研究[J]. 柳钢科技, 2002, (2): 6~11.
- [47] Loo C E, Bristow N J. 铁矿石烧结矿低温还原粉化机理的研究[J]. 烧结球团, 1995, 20(3): 25~28.
- [48] 马学刚 张维 高晓琴 郑金莲. 烧结矿矿物组成及结构的测定与分析[J]. 山东冶金, 2003, 25(3): 32~34.
- [49] 杨先觉. 高碱度烧结矿还原特性分析[J]. 烧结球团, 2000, 25(4): 8~11.
- [50] 徐瑞图, 吴胜利. 中国铁矿石烧结研究-周取定教授论文集[C]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [51] 单继国. 烧结矿低温还原粉化的研究[J]. 烧结球团, 1989, 9(2): 3~6.
- [52] Horst Bronnekamp, Hans de Haas, Werner Kleppe et al. Plant Trials on Factors Determining Sinter Quality and Resulting Blast Furnace Performance[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1980, 7(6): 17~25.
- [53] 贺淑珍, 高玲玲. 降低烧结矿低温还原粉化率的试验研究[J]. 钢铁研究, 2007 35(5): 1~4.
- [54] 王树同. 加剧烧结矿低温还原粉化原因的研究[J]. 烧结球团, 1997, 22(2): 1~4.
- [55] Wu Shengli, Eiki Kasai, Yasuo Omori. Effect of the Constitution of Granules on Coalescing Phenomenon and Strength after Sintering[C]. Proceedings of the 6th International Iron and Steel Congress. Nagoya, ISIJ, 1990.
- [56] 于勇, 陶文等. 冀东铁精粉烧结成矿过程的剖析[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(6): 1~3.
- [57] 段东平, 王树同等. 微型烧结法分析[J]. 北京科技大学学报, 2000, 22(5): 422~426.
- [58] 陈桂英. 采用微型烧结试验快速测定铁矿石的烧结基础特性[J]. 烧结球团, 2004, 29(1): 24~26.
- [59] 梁德兰, 孔令坛. 烧结固结机理的微型烧结试验方法研究[J]. 矿冶工程, 1996, 16(2): 74~75.
- [60] 李光森, 金明芳等. 烧结矿粘结相熔化性的研究[C]. 第十届全国炼铁原料学术会议文集, 2007, 10: 36~40.

- [61] 陈平, 王常秋. 浮选赤铁精矿烧结节能降耗的实践[J]. 烧结球团, 2004, 29(5): 51~55.
- [62] 钱平. 铁矿石中 SiO_2 、 CaO 、 MgO 及 Al_2O_3 的系统分析[J]. 江苏冶金, 2006, 34(1): 12~14.
- [63] 周取定. 低温烧结机理及工艺技术的研究[C]. 周取定教授论文集, 北京: 冶金工业出版社, 1997: 305~310.
- [64] 侯向东. 影响烧结矿强度的因素及对策[J]. 科技情报开发与经济, 2002, 12(2): 67~68.
- [65] 张永中, 卢志武, 饶梓生等. 碱度、 SiO_2 及 MgO 含量对烧结矿产质量的影响[J]. 烧结球团, 2001, 26(5): 47~50.
- [66] 吴胜利, 刘宇杜等. 铁矿粉与 CaO 同化能力的试验研究[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(3): 258~261.
- [67] 杜鹤桂, 郭兴敏. 烧结过程中铁酸钙生成速度的研究[J]. 东北工学院学报, 1992, 13(1): 18~23.
- [68] 王树同, 祈富安. Al_2O_3 加剧烧结矿低温还原粉化原因的研究[J]. 烧结球团, 1997, 22(2): 1~4.
- [69] 杨华明, 邱冠周. Al_2O_3 对烧结矿 RDI 的影响研究[J]. 钢铁研究学报, 1999, 11(1): 1~4.
- [70] 金明芳, 李光森等. 影响烧结过程最初液相形成的因素分析[J]. 节能, 2008, 27(4): 7~9.
- [71] Tetsuzo Haga, Akiyoshi Ohsihio, Keiichi Nakamura, et al. Control technique of the melting reaction in sintering process by the fine part selective granulation of clayish iron ores[J]. ISIJ International, 1997, 83 (2): 19~24.
- [72] 武轶. Al_2O_3 含量对烧结矿性能的影响[J]. 钢铁研究, 2005, 12(6): 5~8.
- [73] 周取定, 孔令坛. 铁矿石造块理论及工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [74] 刘竹林. 改善湘钢烧结矿产质量的试验研究[J]. 烧结球团, 2001, 26(3): 24~27
- [75] 客海滨, 张玉柱等. 不同 MgO 含量对烧结矿质量的影响[J]. 河南冶金, 2007, 15(1): 8~13.
- [76] 戎玉萍, 蔡湄夏. 太钢烧结矿自然粉化机理研究[J]. 烧结球团, 2001, 26(1): 18~20.
- [77] 吴胜利, 韩宏亮等. 烧结矿中 MgO 作用机理[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(4): 12~16.
- [78] 杨李香, E. 麦修斯. 磁铁矿在不同气氛下的烧结行为[J]. 钢铁, 1997, 32(9): 1~6.
- [79] 朗建峰, 张玉柱, 李振国. B_2O_3 对磁铁矿烧结过程初期液相粘度的影响[J]. 矿产综合利用, 1999, (6): 8~12.
- [80] 张玉柱, 田建军, 胡长庆等. 冀东磁铁矿烧结成矿规律及在生产上的应用[J]. 钢铁, 2003, 38(4): 1~5.

致 谢

首先我要衷心感谢我的导师张金柱教授,感谢他在我读研期间给我的关心和帮助。特别是在学习方法和思维方式上的引导,使我受益匪浅。张金柱教授乐观向上的人生观和渊博的学识、严谨的治学态度、一丝不苟的工作作风,更是深深地教育了我。在此,谨向他致以崇高的敬意!

同时,要感谢李军旗院长、陈肖虎教授、张晓燕教授、李水娥老师、卫广智教授、晋克勤老师、蔡庆菲老师和张忠全老师等在我学习、生活、工作中给予的大力支持和帮助。另外,在读研期间得到了材料与冶金学院很多老师和同学的帮助,在此向他们表示诚挚的谢意。

在试验过程中,得到了吴奇、黄建平、张江红、刘永华、余登敏、雒水会、黄军、窦胜涛、唐龙敏等同学在各个方面对我的热心帮助,使我体会到这个大家庭的温暖,对课题的顺利完成起了很大的促进作用。

执此论文完成之际,向所有给予我意见和建议、支持及帮助的老师、同学、朋友及家人们表示衷心的感谢!

附录

（I）攻读硕士期间发表论文情况

张金柱，张士举. 熔剂对阳春粉熔化性及烧结质量的影响. 钢铁研究学报, 2010（待发表）.

（II）参与科研项目

国家自然科学基金资助项目（批准号：50664001）：高炉炼铁用烧结矿粘结相的微观组织和矿相成因研究

附：学位论文原创性声明和关于学位论文使用授权的声明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究在做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：_____ 日期：20__年__月__

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解贵州大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权贵州大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：_____ 导师签名：_____ 日期：20__年__月__