

# 轻烧菱镁石制备与表征及其对球团生球质量的影响

高强健, 姜鑫, 沈峰满, 刘常升  
(东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘 要:** 以轻烧菱镁石作为造球用添加剂, 考察了不同制备条件下轻烧菱镁石性质的变化以及其活性对球团生球质量的影响. 研究表明: 焙烧温度过低或时间过短, 菱镁石分解不完全, 水化活性相对较低, 焙烧温度过高或时间过长同样容易破坏轻烧菱镁石活性. 其中, 800 ~ 850 ℃ 下焙烧获得的轻烧菱镁石具有较好的性质(活性、粒度、比表面积以及晶粒尺寸); 高活性的轻烧菱镁石对改善生球抗压强度(CSGP/N)、生球落下强度(DS/次数), 提高生球爆裂温度( $t_b/^\circ\text{C}$ )效果明显, 其中, 爆裂温度( $t_b/^\circ\text{C}$ )最大增幅可达 150 ℃.

**关 键 词:** 菱镁石; 添加剂; 生球; 活性; 比表面积

中图分类号: TF 521      文献标志码: A      文章编号: 1005-3026(2017)03-0370-05

## Preparing and Characterization for Caustic Calcined Magnesite and Its Effect on Quality of Green-Pellets

GAO Qiang-jian, JIANG Xin, SHEN Feng-man, LIU Chang-sheng  
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHEN Feng-man, E-mail: shenfm@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** Caustic calcined magnesite was utilized as an additive for pellets. The characters of caustic calcined magnesite and the effects of activity on the quality of green-pellets were analyzed when the magnesite was calcined in different conditions. The results showed that when the calcined temperature is lower or the calcined time is inadequate, the decomposition of magnesite is limited and the hydration activity is lower, while the calcined temperature is much higher or the calcined time is much longer, the activity is destroyed. In 800 ~ 850 ℃, the caustic calcined magnesite has good characteristics such as high hydration activity, small granularity, large specific surface area and small average diameter of crystal grain. Caustic calcined magnesite with high activity can improve the dropped strength (DS/Times) and compressive strength of green-pellet (CSGP/N), and can enhance the burst temperature of green-pellet( $t_b/^\circ\text{C}$ ), especially, the burst temperature( $t_b/^\circ\text{C}$ ) can be increased up to 150 ℃.

**Key words:** magnesite; additive; green-pellet; activity; specific surface area

近年来, 熔剂型球团矿得到很大发展, 尤其是 MgO 球团. 通过 MgO 改善球团矿冶金性能, 同时也可满足高炉造渣对 MgO 的要求<sup>[1-4]</sup>. 而生产中经常应用菱镁石作为含镁矿物生产 MgO 球团, 若直接应用菱镁石造球, 球团矿焙烧过程中存在碳酸盐分解的问题<sup>[5]</sup>. 作者在预备试验中发现菱镁石质地较硬, 不易磨细, 直接造球易使添加剂在生球中分布不均, 恶化生球质量. 而由热重分析可知, 菱镁石在加热至 640 ℃ 以上时, 开始剧烈分解为 MgO 和 CO<sub>2</sub>. 文献[6-9]表明: 在 700 ~ 1 000 ℃ 煅烧时, CO<sub>2</sub> 没有完全逸出, 成为一种粉末状物质, 称为轻烧菱镁石; 其质脆多孔, 反应活性大, 易于进行化学反应, 且与水作用可生成有黏结力的 Mg(OH)<sub>2</sub>. 故研究拟对菱镁矿进行轻烧活化处理, 这既可提高矿物中 MgO 的品位, 避免球团矿焙烧过程中镁碳酸盐的分解, 又可使菱镁

石具有活性,尤其是易与水结合,且具有黏结性;但在不同焙烧条件下,轻烧菱镁石的活性、比表面积、粒度分布及晶粒尺寸等特性不同<sup>[10]</sup>. 研究拟通过试验制备轻烧菱镁石,并进行表征;同时研究将考察不同活性的轻烧菱镁石对铁矿球团生球质量的影响.

# 1 试 验

## 1.1 试验原料

试验用菱镁矿以及造球用原料的化学成分如表 1 所示.

表 1 原料化学成分(质量分数)						
原料	TFe	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
磁铁矿	64.44	0.11	9.07	0.14	0.12	—
膨润土	—	4.07	57.85	—	18.67	12.60
菱镁石	—	1.11	1.43	43.49	0.45	50.58

注:LOI 为烧损.

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 轻烧菱镁石的制备与表征

1) 轻烧菱镁石制备. 经差热分析(见图 1)可知,MgCO<sub>3</sub> 的分解反应为吸热反应,且菱镁矿在 565 ℃时开始分解,当温度为 649.7 ℃时分解最为剧烈(理论沸腾分解温度为 640 ℃),当温度达到 750 ℃后,菱镁石几乎不再分解. 故研究选取的焙烧温度为:750,800,850 和 900 ℃;焙烧时间为:0.5,1 和 1.5 h.

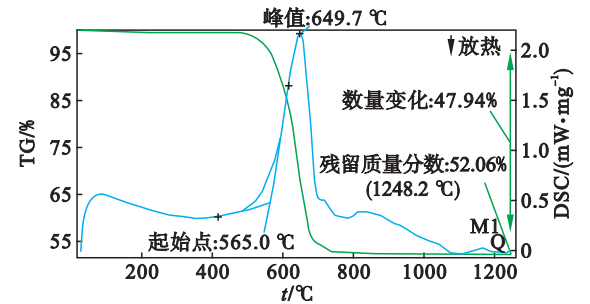


图 1 菱镁石 TG-DSC 分析

Fig. 1 TG-DSC analysis of magnesite

2) 粒度分布. 采用激光粒度分析仪进行粒度分析,其中, $D_{50}$  为中位粒径,其值越小,表明粉体粒度越细, $\eta_1$  用来描述粒度分布的不均匀程度.

3) 比表面积. 采用氮吸附法( TRISTAR3020 全自动比表面积分析仪)确定轻烧菱镁石的比表面积.

4) 晶粒尺寸. 通过谢乐公式(式(1))计算活

性氧化镁的晶粒尺寸:

$$D = k\lambda / B\cos\theta . \tag{1}$$

式中: $D$  为晶粒尺寸; $k$  为晶体的形状因子; $\lambda$  为 X 射线光源波长; $B$  为半高宽; $\theta$  为衍射角.

5) 水化活性. 依据中华人民共和国黑色冶金行业标准 YB/T4019—2006<sup>[11]</sup>,采用水合法测定菱镁石的水化活性.

### 1.2.2 球团试验

造球采用圆盘造球机完成,具体设备参数和试验方法见文献[12].

生球抗压强度是根据 ISO-4700 标准由压力试验机测试完成;生球爆裂温度采用动态介质法;生球落下强度试验落下高度为 500 mm.

选取不同活性轻烧菱镁石作为造球添加剂,考察水化活性对生球质量的影响.

# 2 结果与分析

## 2.1 轻烧试验结果与分析

对不同焙烧温度(750,800,850,900 ℃)及焙烧时间(0.5,1.0,1.5 h)的轻烧菱镁石进行 XRD 分析,结果如图 2 所示.

由图 2 可见:在 750 ℃条件下焙烧,焙烧 0.5 h 时,菱镁石矿中 MgCO<sub>3</sub> 分解不完全,而经过 1.5 h 焙烧后,菱镁石基本已经完全分解;在 800 ℃条件下焙烧,焙烧 1 h 后,菱镁石基本完全分解;而在 850 ℃和 900 ℃条件下焙烧,菱镁石分解较快,0.5 h 菱镁石已基本分解. 对不同制备条件下轻烧菱镁石粉体的水化活性进行检测,焙烧温度及焙烧时间对轻烧菱镁石水化活性(A)的影响如图 3 所示.

由图 3 可知:当焙烧时间为 1 h 时,850 ℃焙烧后轻烧菱镁石水化活性优于 800,750 和 900 ℃;值得注意的是:当 900 ℃焙烧时,轻烧菱镁石水化活性稍有下降;其中 850 ℃焙烧 1 h 所得轻烧菱镁石活性最高. 在研究条件下,焙烧 1 h 所获得轻烧菱镁石水化活性高于焙烧 0.5 和 1.5 h. 而 MgO 活性的差异,主要取决于比表面积、MgO 雏晶的发育、结构等因素<sup>[13]</sup>. 若比表面积较大、结构松弛、晶格畸变、晶粒尺寸较小、缺陷较多,则易于进行化学反应,活性较高;反之,比表面积较小、MgO 晶粒尺寸较大、结构紧密、晶格完整、缺陷较少,则其活性较低<sup>[14-16]</sup>.

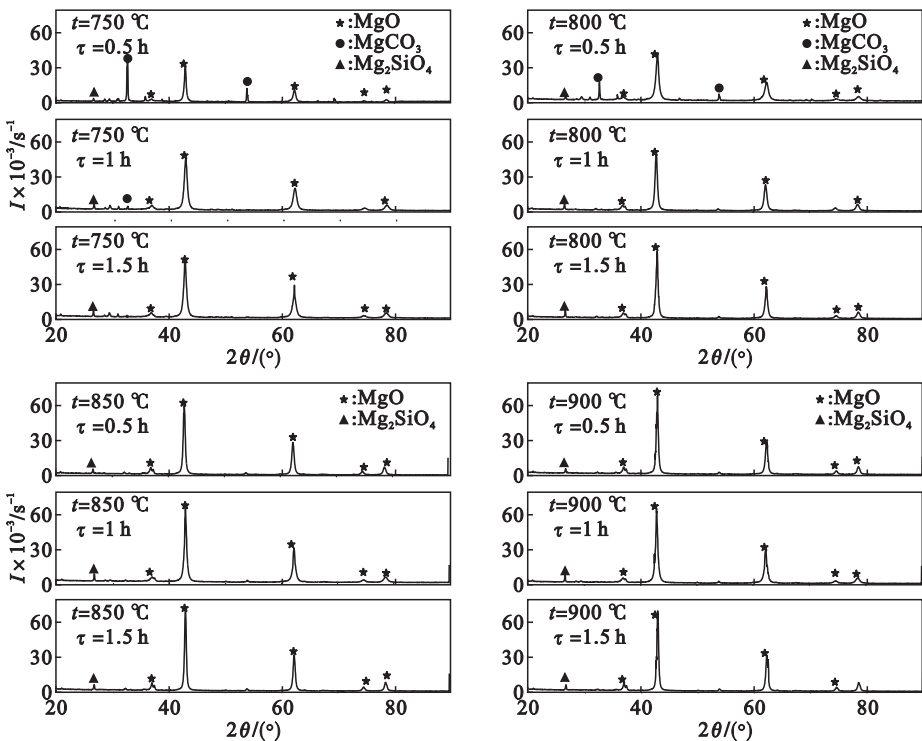


图 2 不同焙烧条件下轻烧菱镁石 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of magnesite in different calcined conditions

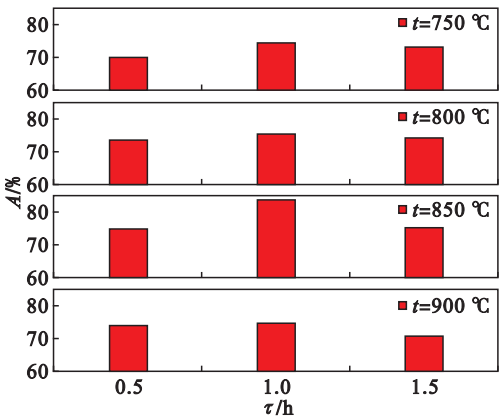


图 3 焙烧条件对轻烧菱镁石活性影响  
Fig. 3 Effects of calcined conditions on activity of magnesite

为揭示焙烧时间为 1 h 时,850 °C 焙烧后轻烧菱镁石水化活性优于 800,750 和 900 °C 的原因,对不同焙烧条件下的菱镁石特性进行检测,包括:比表面积( $S$ )、MgO 晶粒尺寸( $D$ )及粒度( $D_{50}$ )和粒度分布离散度( $\eta_1$ )等特性,结果如图 4 所示.由图 4b 可见:850 °C 焙烧所获得的轻烧菱镁石的比表面积( $S$ )要大于 900,800 和 750 °C 焙烧的比表面积( $S$ ),可达 48.32 m<sup>2</sup>/g;且 MgO 平均晶粒尺寸( $D$ )最小,可达 22.9 nm;粒度最细,粒级分布为  $D_{50} = 3.33 \mu\text{m}$ ,粒度分布离散度最小,中位粒径  $\eta_1 = 4.11$ (见图 4a),故 850 °C 焙烧 1 h 所获得的轻烧菱镁石活性最高.

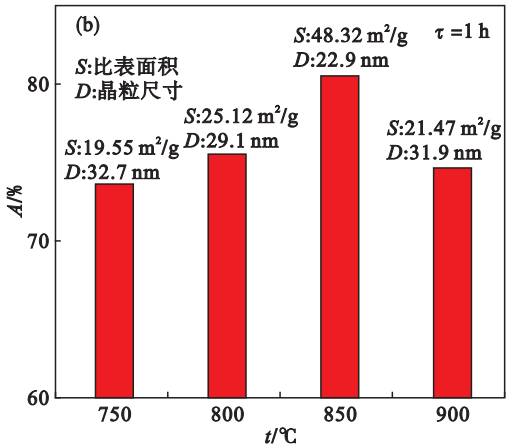
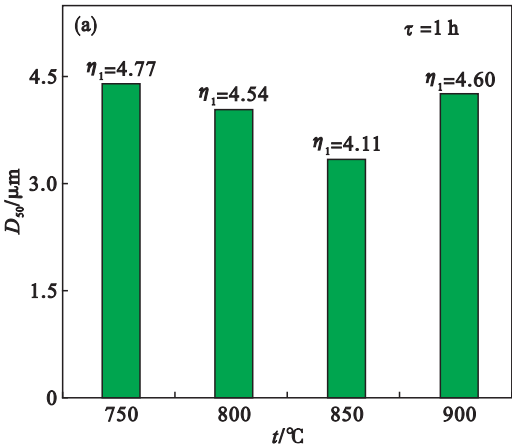


图 4 焙烧温度对轻烧菱镁石特性的影响(1 h)  
Fig. 4 Effects of calcined temperature on characters of magnesite

(a)—轻烧菱镁石粒度情况以及粒度分布离散度;(b)—轻烧菱镁石比表面积、平均晶粒尺寸、水化活性.

图 5 给出了 850 ℃ 下,不同焙烧时间( $\tau$ )的特性数据. 由图 5 可知:与焙烧 0.5,1.5 h 的相比,焙烧 1h 的菱镁石所对应的水化活性最高、比表面积( $S$ )最大、MgO 平均晶粒尺寸( $D$ )最小、粒度最细(见图

5b),且粒度分布离散度( $\eta_1$ )最小;与 850 ℃ 相似,经 750,800 和 900 ℃ 焙烧 1h 的菱镁石特性数据亦优于焙烧 0.5,1.5 h 的菱镁石的特性数据. 因此,焙烧 1 h 所获得的轻烧菱镁石水化活性较高.

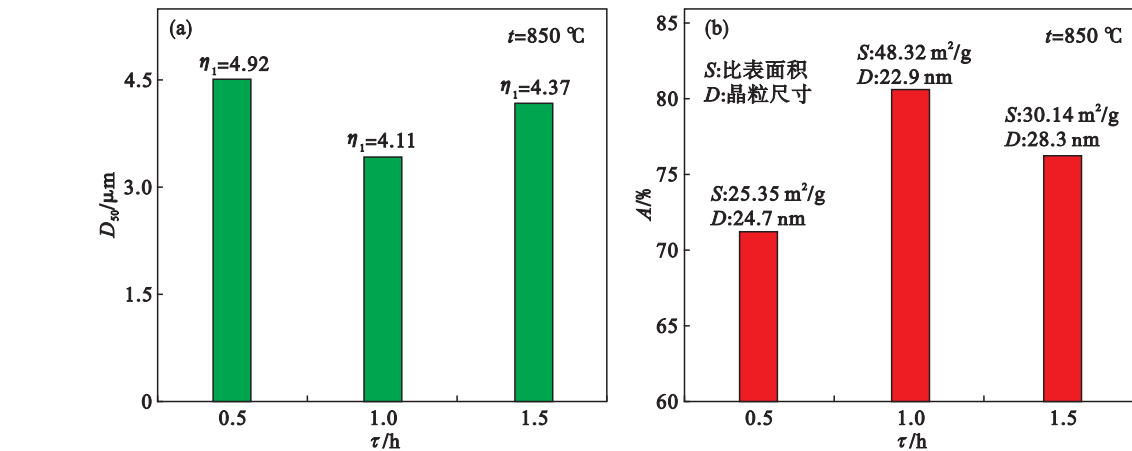


图 5 焙烧时间对轻烧菱镁石特性的影响(850 ℃)  
Fig. 5 Effects of calcined time ( $\tau$ ) on the characters of magnesite

(a)—轻烧菱镁石粒度情况以及粒度分布离散度; (b)—轻烧菱镁石比表面积、平均晶粒尺寸、水化活性.

综上可知:750 ℃ 下焙烧,轻烧菱镁石活性较低,且此温度条件下,菱镁石分解较慢;800 ℃ 下焙烧,轻烧菱镁石性能较 750 ℃ 稍有改善,但相比 850 ℃ 下焙烧亦存在菱镁石分解慢,特性相对较差等缺点;900 ℃ 焙烧,虽然菱镁石分解较快,但是此温度条件下的轻烧菱镁石活性较低,比表面积较小,粒度较粗,且不利于节约能源;850 ℃ 焙烧 1 h 所对应轻烧菱镁石活性( $A$ )最高、比表面积( $S$ )最大、晶粒尺寸( $D$ )最小、粒度( $D_{50}$ )最细、粒度分布离散度( $\eta_1$ )最小,且菱镁矿分解充分.

2.2 球团试验结果与分析

选取 850 ℃ 条件下焙烧的三组轻烧菱镁石作为造球添加剂,对应的水化活性分别为:74.55%, 83.55%, 77.18%. 水化活性( $A$ )对生球抗压强度(CSGP/N)、生球落下强度(DS/次数)及生球爆裂温度( $t_b/^\circ\text{C}$ )影响结果如图 6 所示.

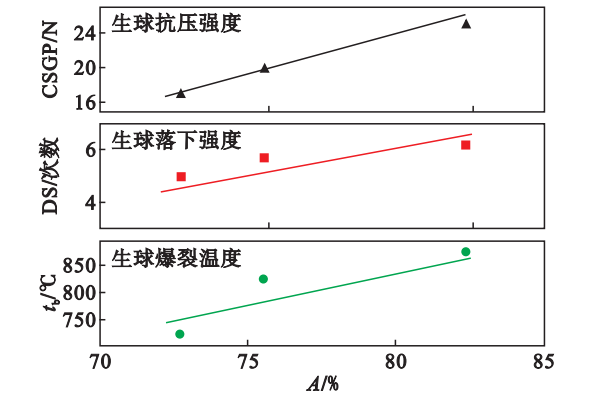


图 6 水化活性( $A$ )对生球质量的影响  
Fig. 6 Effect of activity ( $A$ ) on quality of green-pellets

由图 6 可见:在相同配比条件下,轻烧菱镁石的水化活性越高,对生球质量的改善越有利,其中生球抗压强度(CSGP/N)、落下强度(DS/次数)及生球爆裂温度( $t_b/^\circ\text{C}$ )都有改善. 生球爆裂温度( $t_b/^\circ\text{C}$ )最大增幅可达 150 ℃.

将 850 ℃ 焙烧 1 h 所得轻烧菱镁石水化活性测定试验后的试样(水化后轻烧菱镁石)进行 XRD 分析. 轻烧菱镁石与水化后轻烧菱镁石 XRD 分析结果如图 7 所示,由图 7 可见,经水化后轻烧菱镁石的矿物组成主要为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 轻烧菱镁石中大部分活性 MgO 经过与水反应生成了  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 只有少部分仍以 MgO 形式存在,所以轻烧菱镁石的亲水性是其作为球团矿黏结剂的必要条件.

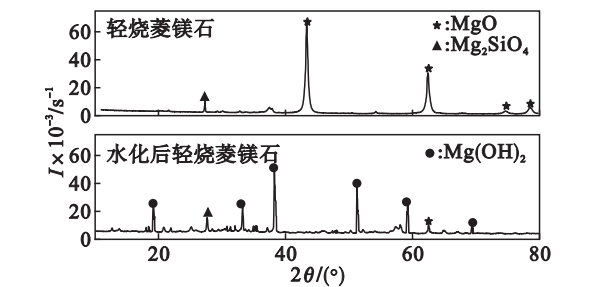


图 7 轻烧菱镁石与水化后轻烧菱镁石矿物组成对比  
Fig. 7 Comparison of mineral compositions before and after hydrating of calcined magnesite

由于高活性的轻烧菱镁石易与水结合,具有较好的黏结性,故可起到黏结剂的作用,使生球抗压强度和落下强度有所改善. 生球内部饱和蒸汽



压大于生球表面所能承受的最大压力,最终引起生球爆裂.一方面,由于高活性的轻烧菱镁石能够与水反应,一定程度降低了生球干燥过程中水分的蒸发速率,降低了生球内部饱和蒸汽压;另一方面,作为黏结剂其又可以使生球强度迅速提升.正是由于两方面的综合作用下,缓解了引起生球爆裂的一对矛盾,故生球爆裂温度逐渐升高.

3 结 论

- 1) 焙烧温度过低(750 ℃)或过高(900 ℃)、焙烧时间过长(1.5 h)或过短(0.5 h)都不利于制备性能优良的轻烧菱镁石.800 ~ 850 ℃条件下焙烧获得的轻烧菱镁石具有较高的水化活性、较细的粒度和较大的比表面积;其中 850 ℃焙烧 1 h 所获得的轻烧菱镁石特性最好.
- 2) 活性轻烧菱镁石作为造球添加剂,其活性越高、特性越佳对生球性能的改善越有利,其中生球落下强度、生球抗压强度、生球爆裂温度都随着轻烧菱镁石水化活性的增加而有所增大,其中爆裂温度最大增幅可达 150 ℃.

参考文献:

[ 1 ] 周传典.高炉炼铁生产技术手册[M].北京:冶金工业出版社,2002:50-60.  
(Zhou Chuan-dian. Technical manuals of blast furnace ironing production [ M ]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2002:50-60.)

[ 2 ] Shen F M, Jiang X, Wu G S, et al. Proper MgO addition in blast furnace operation [ J ]. *ISIJ International*, 2006, 46 ( 1 ): 65-69.

[ 3 ] Shen F M, Wu G S, Jiang X. A new process of proper MgO addition in blast furnace operation [ C ]// Proceedings of Commemorative International Symposium on Ironmaking Process and Environment. Sendai: Tohoku University, 2005: 28-33.

[ 4 ] 李圣辉,陈铁军,张一敏,等.含镁添加剂用于铁矿球团的试验研究[J].烧结球团,2011,36(1):33-37.  
(Li Sheng-hui, Chen Tie-jun, Zhang Yi-min, et al. Experimental study on application of Mg - bearing additives in iron ore pellet[ J ]. *Sintering and Pelletizing*, 2011, 36(1): 33-37.)

[ 5 ] 姜鑫,吴刚生,李光森,等.改善含 MgO 铁矿石软熔性能的研究 [ J ]. 东北大学学报 ( 自然科学版 ), 2007, 28

( 3 ): 365-368.  
(Jiang Xin, Wu Gang-sheng, Li Guang-sen, et al. Study on improving the softening-melting properties of MgO-bearing iron ores [ J ]. *Journal of Northeastern University ( Natural Science )*, 2007, 28(3):365-368.)

[ 6 ] Gao Q J, Wen Q L, Wei G, et al. Study on the effect of caustic calcined magnesite to quality of green-pellets [ C ]// The 4th Australia-China-Japan Symposium on Iron and Steelmaking. Shenyang: Northeastern University, 2012:50-54.

[ 7 ] Li Y, Li J Q, Wu L M, et al. The electronic structure of CO adsorption on MgO defective and irregular surfaces [ J ]. *Acta Chemica Sinica*, 2000, 58(8):975-980.

[ 8 ] Livey D T, Wanklyn B M, Hewitt M, et al. The properties of MgO powders prepared by the decomposition of Mg(OH)<sub>2</sub> [ J ]. *Transactions of the British Ceramic Society*, 1957, 56: 217-223.

[ 9 ] Xu H, Cai Y, Chen B Z, et al. Preparation of high purity magnesia from low-grade magnesite [ J ]. *Journal of Central South University ( Science and Technology )*, 2006, 37(4): 668-675.

[ 10 ] Bao Y W, Jin Z Z. Size effects and a mean-strength criterion for ceramics [ J ]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 1998, 16(8):55-61.

[ 11 ] Lu J P, Qiu L Z, Qu B K, et al. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method [ J ]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 267(4):676-682.

[ 12 ] 高强健,魏国,何奕波,等. MgO 对球团矿抗压强度的影响 [ J ]. 东北大学学报 ( 自然科学版 ), 2013, 34 ( 1 ): 103-106.  
(Gao Qiang-jian, Wei Guo, He Yi-bo, et al. Effect of MgO on compressive strength of pellet [ J ]. *Journal of Northeastern University ( Natural Science )*, 2013, 34 ( 1 ): 103-106.)

[ 13 ] Smithson G L, Bakhshi N N. The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor [ J ]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1969, 47:508-515.

[ 14 ] Birchall V, Rocha S, Ciminelli V. The effect of magnesite calcinations conditions on magnesia hydration [ J ]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(4):1629-1635.

[ 15 ] Zhu L X, Xia S P, Xing P F, et al. Study on the activity and dissolution of MgO in MgCl<sub>2</sub> solution [ J ]. *Journal of Salt Lake Research*, 2002, 10(2):18-25.

[ 16 ] Nan L. Formation compressibility and sintering of aggregated MgO powder [ J ]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24 ( 7 ): 485-491.