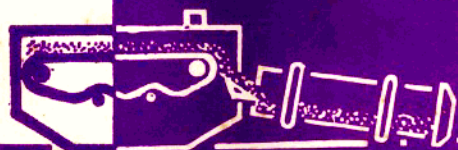


国外

鏈篦机——回轉窑

氧化球团譯文集

3



四川省渡口市科学技术情报研究所

目 录

- 一、北美球团还原时的膨胀特性..... (英) M.C.张等 1967年 (1)
- 二、富铁球团矿还原时的碎裂..... (英) N.波纳黑斯等 1967年 (11)
- 三、钙引起球团矿还原时恶性膨胀的原因... (英) R.L.勃莱弗 斯 1970年 (30)
- 四、碱是引起铁矿球团还原时膨胀和破碎的原因..... (德) 1970年 (42)
- 五、防止铁矿石球团膨胀的措施..... (德) W.温采等 1970年 (57)
- 六、还原过程中球团矿强度和体积的变化
..... (俄) A.H. 斯别克多尔等 1972年 (70)
- 七、球团矿还原时的行为..... (英) D.F.鲍尔等 1973年 (73)
- 八、脉石量对铁矿石球团在还原过程中膨胀性的影响
..... [日] 西田礼次郎等 1974年 (83)
- 九、铁矿球团在还原条件下异常膨胀的机理..... [俄] 1974年 (85)
- 十、铁矿石球团膨胀性试验方法的研究..... [日] 城内章治等 1976年 (89)

北美球团还原时的膨胀特性

M.C. 张, J. 维纳特

D.W. 凯斯特纳尔

日本的研究工作者首先认识到当球团还原时具有过份膨胀的倾向, 它们在高炉中可能产生有害的作用^[1-7]。根据他们初期使用这种类型球团的经验, 由于高炉操作困难, 结果焦比增加并且生铁的生产率反常的下降^[8]。当对这些球团进行取样和试验时, 发现它们符合那时制定的测定程序所规定的各项技术特性。可是, 在研究这些球团的还原性时, 发现在 CO/N_2 气氛下, 当球团被还原到金属铁的阶段时, 它们具有一种反常和过份膨胀的倾向。结论认为在高炉中只能允许使用有限数量的这种类型的球团^[9]。这个数量还要随着高炉尺寸的增加而减少。自从采用价昂的球团一般已被它们在所获得的利益诸如提高生产率和可能降低焦比所补偿, 人们企图将还原时的膨胀特性列入与球团价格有关的技术特性中。

在欧洲也观察到类似的球团膨胀试验。勃斯 (POOS) 和巴伦 (Balon)^[10] 根据在一个试验型高炉的试验结果, 提出当球团的膨胀度低于 20% (按体积计算) 时, 即使在高生产率的情况下也不会使高炉操作发生困难, 因此推断用最大膨胀度 20% 作为评价合格球团质量的标准。

北美是最早在高炉使用球团的。加上使用球团已有十多年, 北美的高炉操作者也有生产很多种类球团的经验。现在北美使用的球团有 25 种不同的主要产品, 到 1967 年末还有几个新的球团厂投入生产, 使总数也有所增加。日本人和欧洲人有关球团膨胀性问题的报导在我们这里从来没有经历过或者知道它。这里可能有两个原因: (1) 我们对这件事无知; 或者 (2) 在北美使用的球团不具有那样过份膨胀的倾向。

作为世界上主要球团供应厂的建造者, 我们在德拉法 (Dravo) 公司对于获得球团质量方向的知识以及质量要求与高炉行为关系如何非常感兴趣, 1984 年我们开始制定一种球团的取样和测定程序。从此以来一共收集了 250 多种样品。

对北美生产和消费的球团我们定期从 8 个钢铁厂的贮仓中进行取样。并全面测定这些样品的物理性质和还原性质以及计算测定结果。与许多高炉操作者和研究工作者共同讨论每种类型球团的优缺点。还将可以利用的高炉数据拿来分析以确定不同类型球团的行为。这些研究工作的结果已在其它地方发表^[11]。这篇论文主要讨论我们最近对球团还原时的膨胀特性的研究, 以及若有的话我们还企图找出球团膨胀效应与高炉行为的关系。

球 团 取 样

成品球的试样是分别从 8 个钢铁厂高炉的料仓采取的, 为了保证取样一致, 重复用确定

M.C. 张, J. 维纳特, D.W. 凯斯特纳尔是在美国赛夕法尼亚匹兹堡德拉法公司工作。

的取样方法获得样品球团。取样的方法一般是横过一堆 30000 吨到 100000 吨或更多的球团中，每次取一铲，总数约取 100 磅（45.4 公斤）的试样。将取到的球样送到匹兹堡德拉法（Dravo）公司的实验室，在那里测定。每一装船季节取四次样。

从干燥后的 100 磅样品中筛分出准备作膨胀性测定的球样。采用名义尺寸为 11.1mm（9.5~12.7mm）的球团进行膨胀测定，尽可能的保持不变。

球团膨胀性能的测定

动态的测定

我们在德拉法（Dravo）创制了一种新的膨胀测定方法，这种方法能够在人工控制的气氛和温度条件下连续测定球团的体积变化和还原度。

使用的膨胀计测定法是将 4 个球（大约 10 克重）放在一个石墨坩埚内用砂（50 目的圆形石英砂）盖住球团，放入测定炉并在 N_2 气中 90 分钟内予热到 $1650^\circ F$ （ $900^\circ C$ ），这时引入由 30% $CO/70\% N_2$ （600 厘米³/分）混合组成的还原气体。当还原时球团体积的变化使填充的砂层料位也发生变化，通过差示变压器连续测量这些变化，从换能器将信号送到放大器再被记录下来。同时，还原产品 CO_2 被吸收在一个内盛 Lithasorb（一种吸收剂）的吸收瓶内，瓶子悬挂在天平上连续称重。测定装置的详细描述见图 1 和图 2，测定结果用膨胀度与还原度的关系曲线作图表示。

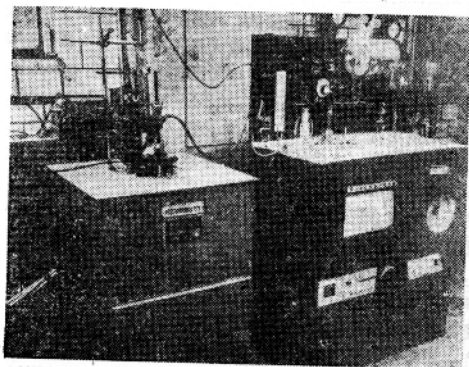


图 1 铁矿球团膨胀度测定装置

用以下公式计算膨胀度：

$$\text{膨胀度}\% = \frac{\Delta V}{V_0} \times 100$$

式中：

$$\Delta V = h \cdot k$$

ΔV —在一定的还原度时，球团体积的变化（厘米³）

h —记录的膨胀尺寸（厘米）

k—坩埚的面积 (厘米²)

v₀—还原前球的体积, 用排开水银法测得 (厘米³)

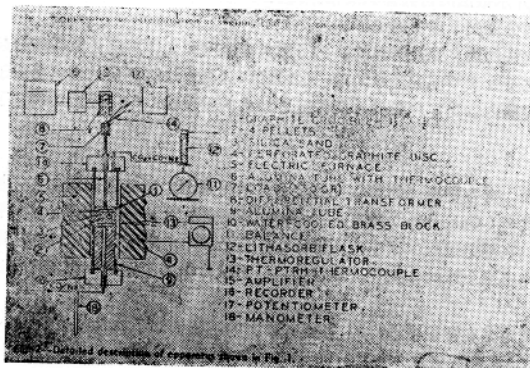


图 2 图 1 装置图详细描述

- 1—石墨坩埚(1½"φ×1½") 2—4个球团 3—石英砂 4—多孔的石墨片 5—电炉
6—热电偶的氧化铝获管 7—负荷(250克) 8—差示变压器 9—氧化铝管
10—水冷铜块 11—天平 12—石墨坩埚 13—温度调节器 14—铂—铑热电偶
15—放大器 16—记录器 17—电势计 18—压力计

还原度是根据原始试样中所含的全部氧(按分析 Fe₂O₃ 和 FeO 含量确定)和被吸收的

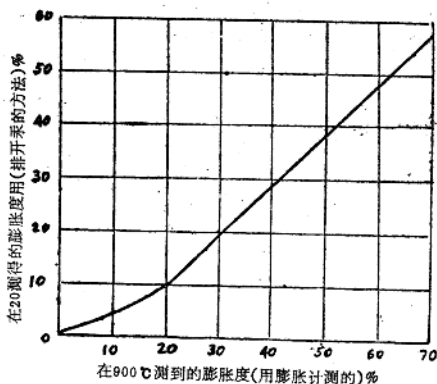


图 3 在 900°C 直接测得的膨胀度与冷却后, 在 20°C 测得的膨胀度比较
CO₂ 重量来计算的, CO₂ 的重量随着试样脱除氧的数量而变。

为了查清在 1650°F (900°C) 还原时用膨胀计测定法直接量得的膨胀度与采用通常的方法

在大气中测量的膨胀度之间的关系，使还原后的球团在 N_2 气中冷却到不同的温度，然后排除 N_2 气，用排开水银法测得其体积变化。比较的结果示于图 3。用膨胀计测定得的膨胀度较高，其原因部分可归于球团的热膨胀。

膨胀计测定法的优点是明显的：（1）测定膨胀度和立即测定还原度结合起来，所测得的球团体积变化符合于不同的还原阶段；（2）膨胀计测定法所测量的也包括由于热膨胀体积的改变；（3）实验内容固定和条件不变保证了结果的重现性；（4）最后还确定了球团的相对还原性。

静态的测定

1964年以来，有各种型式的膨胀度测定法被采用来测定商品球试样。首先被采用的是日本人创制的加古辛（Gakushin）测定法^[10]，加古辛测定法对于一种球给出一个平均膨胀度，但是不能指示出在测定过程中试样的变化特性。这个测定法每次用10个球在还原前和还原后用排开水银法测出每个球的体积^[10]，测定结果给出试样中膨胀性的分布情况和试验的平均膨胀度。

膨胀性的测定是在管炉中进行的，将盛有球团的不锈钢篮子放入管炉中。在 N_2 气中予热后在 $1650^\circ F (900^\circ C)$ 温度下用含 30% $CO/70\% N_2$ 的气体以 8 升/分的流速进行 3 小时的还原，还原产品在 N_2 气中冷却后，各个进行检查并测量其体积变化。测定装置如图 4 所示。

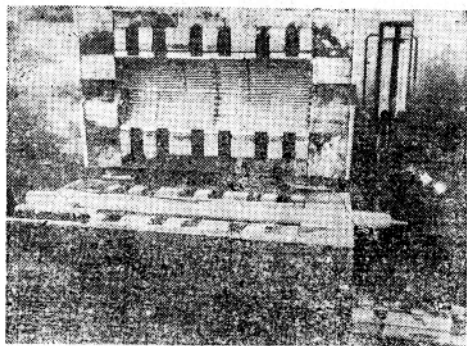


图 4 用管炉测定铁矿石球团膨胀度的装置

1967年在不同钢铁厂共取了17种产品的球样按照以上所描述的技术和条件进行测定。

用膨胀计测定法测得的结果表明体积改变的最大范围是 10—35%，并且通常发生在还原度为 30—40% 时（表 1）。以脱除 60% 的氧所需要的时间作为比较各样品的还原性能的相对值，也列在表 1 内。获得的典型膨胀曲线表示在图 5 上。球团的体积随着赤铁矿还原成磁铁矿这一过程的进展而增加，最后当还原度达 30—40% 时，即在富氏阶段就达到最大值的膨胀。当进一步还原 FeO 成金属铁时，就有不同程度的收缩。

表 1

1987年北美球团的膨胀特性

试样	体积增加的 最大值, %	体积增加最大 时的还原度, %	脱除80%氧 的时间, 分	原始的球团
1	24	34	90	磁铁矿
2	22	31	68	"
3	32	32	75	"
4	28	36	75	"
5	24	38	75	"
6	22	33	88	"
7	23	39	95	"
8	21	35	69	"
9	13	33	71	"
10	31	31	96	80% "
11	24	35	70	磁铁矿/赤铁矿
12	20	34	65	"
13	23	39	78	赤铁矿
14	32	32	88	"
15	23	36	72	"
16	11	38	85	土状赤铁矿
17	26	40	137	"

从北美生产和消费的各类球团所获得的膨胀曲线介于图 5 曲线 A 和 B 之间, 它们完全不同于日本人和欧洲人的报告所提出的那种引起高炉操作困难的球团的膨胀曲线, 这种类型球团的膨胀特性曲线示于图 6。

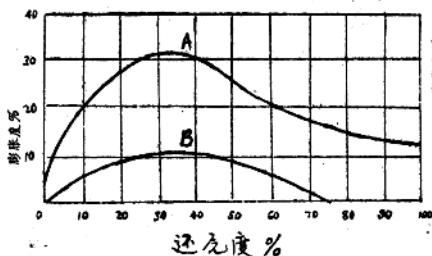


图 5 铁矿球团正常膨胀曲线

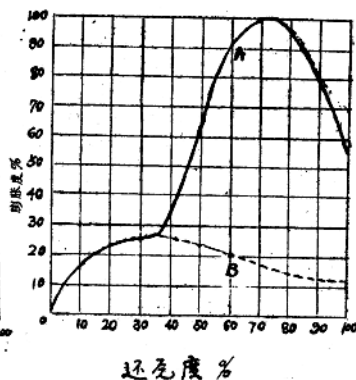


图 6 铁矿球团的膨胀曲线

A——操作过程调整前的“恶性膨胀”曲线
B——操作过程调整后的正常膨胀曲线

在这种情况下,如图6曲线A所示,随着从FeO进一步还原到Fe,体积反常的增加。最终产品成为松软的和海绵状的,并且有时碎成粉末,这种反常的膨胀作为“恶性”膨胀类型,它不同于当还原时观察到的正常膨胀。

表 2 1967年北美球团膨胀特性

试样	平均膨胀 %	膨胀范围 %	还原后的平均抗压强度	高炉操作者的意见
1	12.8	8.0-20.1	67*	合 格
2	13.1	6.4-16.0	67*	“
3	13.5	4.8-32.9	50*	“
4	15.3	7.6-21.4	47*	“
5	17.6	11.2-26.1	58*	“
6	3.3	1.3-6.0	203*	“
7	25.6	12.3-39.6	27*	劣 质 的
8	12.0	5.6-17.2	51*	“
9	11.5	4.2-18.2	38*	合 格 的
10	9.5	2.7-17.9	91*	好 的
11	22.0	9.3-41.3	29*	“
12	11.5	2.3-18.9	38*	合 格
13	10.7	4.7-18	58*	劣 质 的
14	22.2	13.6-30.5	19*	好 的
15	11.3	5.6-24.5	147*	“
16	2.9	0-8.1	283*	合 格
17	13.2	7.3-16.1	52*	劣 质 的

我们用静态的方法进行膨胀性研究的结果列于表2。这个表包括17种产品球团的平均结果,这些球团至少是3个时间(1967年冬季、春季和夏季)取的样,还对5种其它商品球团个别取样和测定,其膨胀性也位于表中所列那些球的膨胀性范围之内。

表中还有一栏列出那些目前正在使用或曾经使用过这些球团的不同高炉操作者的意见。在球团的膨胀度(按体积变化%)与高炉行为或高炉操作者对球团的意见之间似乎没有什么关系。在北美使用的球团中,还原后发现有不同的程度的裂纹,但没有显示“恶性”膨胀的倾向(图7)。

球团在焙烧时采取适当的工艺制度可以消除“恶性”膨胀的倾向,如图6曲线B所示。有个工厂曾生产过“恶性”膨胀的球团,他们对焙烧的制度进行了调整,现在生产的球团已具有类似于北美球团那样的膨胀特性。

我们曾将“恶性”膨胀和正常膨胀的球团光片进行显微镜检查,显微照片如图8A和B所示。值得注意而有趣的是:正常膨胀的球团是沿着局部化学反应的途径还原的,而不是其它途径。将球团的生产过程调整以后,消除了“恶性”膨胀的倾向,同样的球团又会沿着局部化学反应的途径还原。

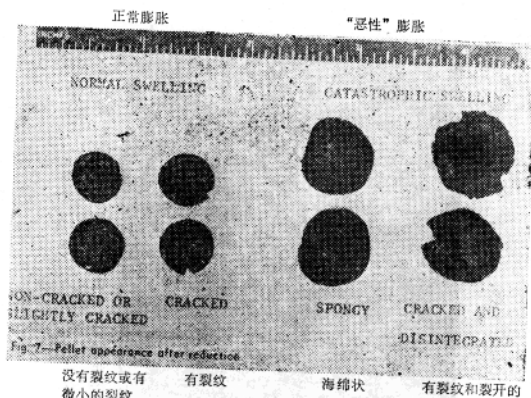


图 7 还原后球团的形状

摘要与结论

我们研究北美生产和使用的铁矿球团的膨胀现象，表明它们还原时不具有“恶性”膨胀的倾向。这个事实说明北美的高炉作者大概不知道膨胀问题或是不知道膨胀在高炉生产中的重要性，有些报告提到通过富氏体阶段观察到的膨胀现象，其原因可归纳于：(a) 结晶的变换结果使孔隙率增加^[14, 15, 16]，(b) 热膨胀系数的差异^[1]，以及(c) 还原的异向性^[12]。但是，对发生在金属化阶段的“恶性”膨胀，则从未得到满意的解释。

必须强调指出，各种膨胀测定方法所规定的试验条件是很严格的，并不能代表球团下到高炉内正常迁到的气氛和温度条件。像这份研究报告所提到的，所有的球团在还原时都有一定程度的膨胀。但是，只要它们还保留相当的强度，它们对高炉不会产生有害的影响。膨胀测定时所规定的条件也许仅仅是当高炉紊乱或出现管道的时候或地点才是接近的，这些现象通常是随着大风操作而来的。在这种情况下“恶性”膨胀的球团成为松软的、海绵状的并且有一种严重的碎裂倾向，使高炉的操作条件恶化，甚至使高炉不能操作。

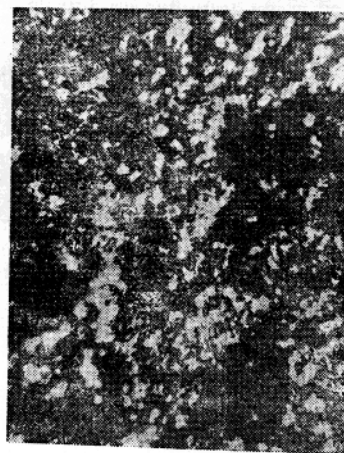
当球团在高炉炉身还原时，球团碎裂的倾向被认为是重要的因素。除了“恶性”膨胀类型的球团外通常球团的强度在富氏体阶段达到最小值^[11, 12, 13]，在这种情况下，经过林德尔(Linder)测定后，还应进行碎裂测量以反映球的强度水平。

参 考 资 料

- [1] Akitoshi Ishimitsu; Tetsu-to-Hagane Overseas, Vol. 5, Sept. 1965, PP. 214-216.
- [2] Y. Otake; Tetsu-to-Hagane Overseas, Vol. 5, Sept. 1965, P.234
- [3] Shojiro Watanabe and Mayumi Yoshinaga, Sumito Journal, Oct. 1965, Vol. 17, No. 4 PP223-330.
- [4] Koretaka Kodoma et al; Yawata Technical Report No.251.



A——“恶性”膨胀的球团 白色——Fe 灰色——富氏体



B——正常膨胀的球团 白色——Fe 灰色——富氏体

图8 管分还原后球的显微结构 (475×)

- [5] Hasegawa, Tetsu-to-Hagane Overseas, vol.5 No.3, Sept. 1965, PP.239—240.
- [6] Tasuku Fuwa and Shiro Bau-ya, Japan Iron and Steel Inst., Conv. 1966.
- [7] S. Watanabe and M. Yoshinaga, AIME Meeting, Los Angeles, Calif, Feb. 1967
- [8] A. Poos and R. Balon, Journal of Metals, July 1967, PP.58—64.
- [9] M. C. Chang, 22 nd Annual Meeting, Assoc. Brasileira De Metais, Brazil, July, 1967.
- [10] Iso/Tcs-16E (Japan—1965).
- [11] M. Wahlster, Techn. Mitt. Krupp, Vol. 19 (1961), No. 1, PP.1—16.
- [12] M. Ottow, Dr-Ing. Thesis, Technical Univ., Berlin(1966) P83.
- [13] H. Schenck, A. Majdic and V. Putzier, Stahl und Eisen, Vol. 87 1967, No. 8, PP 1065—1077
- [14] T. O. Edstrohm, The Iron & Steel Inst., Spec. Report No. 53 (1955).
- [15] H. Brill—Edwards, B. L. Daniell and R. L. Samuel, J. of the Iron & Steel Inst., April 1965, PP.361—368.
- [16] B. B. L. Seth and H. V. Ross, Trans. of The Metallurgical Society of AIME, Vol. 233, Jan. 1965, PP. 180—185.

讨 论

J. A. 贝索

我对论文的意见分为两部分：(1)测定方法；(2)球的性质与高炉行为的关系。

作者提供了改进测定的方法，用动态的测定法和静态的测定法来评定球团的膨胀性质。这些测定方法显示出技能和创造性，对于球团的膨胀性质给出了更加完整的知识。可是，正如作者着重指出的实验规定各种膨胀测定的条件是很严格的并且不能代表球团下到高炉内通常见到的气氛和温度，例如加古辛测定法，在引入还原气体之前，球团先在惰性气体中予热到 1650°F，在这些测定条件下我们曾经找到膨胀指数为 35% 的所谓球团的恶性膨胀的结果。以同样恶性膨胀的球团用修改的加古辛法进行测定，即在加热时引入还原气体，所得的膨胀指数仅仅是 5%。我们并不是建议修改加古辛测定法，仅仅是用其说明测定条件对测定结果的影响。

现在进入第二部分即球团的性质与高炉行为的关系的讨论。作者以许多高炉操作者的意见作为相互关系的一个基础，首先，这个相互关系的基础是非常脆弱的，因为不同的作者对于同一个高炉的行为也会有不同的意见，更不用说不同的高炉。当一个人考虑其它因素会影响高炉行为时，例如包括所研究的炉子的物理性不同以及不同的操作条件，如质量与焦炭粒度、矿石粒度或其它原料粒度、炉顶压力、炉内湿度、燃料喷吹等等，似乎任何单一的测定都是不适合的。

在评价一个高炉内的球团时，显然还有很多其它的变数没有包括在内，因此希望用一个单一的球团因素例如膨胀指数就能说明它与焦比和生产率的关系也是不可能的。

假若有一种测定方法，我们能够用它予测球团、烧结矿或其它矿石在高炉内的行为，那

J. A. 贝索是在美国明尼苏达州赫赛城彼康得斯马德尔公司研究室工作。

将是的确有帮助的，它将允许我们通过实验室试验确定应进行那些改革来进一步改善球团和烧结矿的特定质量以满足进一步改善高炉行为的要求。

直到我们对那些限制球团在高炉内的行为的物理—化学因素有一个比较好的了解之前，用人为的测定条件进行球团的测定看来是白白地浪费时间和金钱。

我对高炉操作者的意见很感兴趣，如他们在寻找林德尔测定法、加古辛测定法或其它还原测定法的用途方面的经验以及他们认为那些方面是限制高炉（采用球团时）生产率的因素。

讨 论

K.B.米尔林, M.J.弗永斯尔

我们祝贺作者创制了一套灵敏的实验室装置，能同时测定铁矿球团在还原状态的变形和还原度。

作者推论在他们的测定中所量得的膨胀总数和高炉操作者可以接受的球团质量之间没有明显的关系。这点加强了一个重要的真理：在现在发展的水平既没有实验室整套测定装置也没有单一的或采取其它测定装置，能完全予料高炉中生料的行为，这不是否认在球团生产和高炉工业常规操作中许多物理和化学测定的重要性，因为我们了解在评价球团质量方面它们确实重要。这表示最后判断球团质量的仍然是使用球团的高炉。

论文叙述在目前还原测定或膨胀测定所规定的实验条件（也就是 30%CO 和 900℃）比高炉烟道气的条件要严格些。这个测定的条件对于气氛来说可能是正确的但是对于温度来说就不一定是正确的。球团在高炉内进行到熔化之前高于 900℃ 也许在这个温度以上的地区，在那里有各种不良的过程发生例如过份膨胀发生到一种有害的程度。这年很多的还原测定和膨胀测定采用 900℃ 的温度进行，但是这个理由不是很快地被人们所了解，因为在高炉内似乎看不出任何临界区的关系。

我们相信当还原时球团碎裂和较早的软化是比其自身的膨胀更重要些。假若球团被碎成小块，则用均匀尺寸的球团装料所得到的操作好处将完全丧失，同样地，假若球团在低于正常的温度下软化则在一定的炉况下，问题是可以予料得到的。要正确的估计这些因素，需要研究 900℃ 以上温度对球团的还原过程。最令人感兴趣的是能够看到类似这篇论文中所记录的但是在高达 1100~1200℃ 的一系列温度下获得的测定数据。

我们认为新的德拉法测定方法不大适合球团发生碎裂的情况下使用，因为要准确确定温度—还原周期中发生碎裂的点是困难的，但这无损于这个工作的价值。采用一种能直接检查被还原的球团的装置，像低倍数热载物台显微镜，有可能同时看出软化和碎裂现象。显然，当必须测定膨胀性时，德拉法测定装置的设计显得更为适合。

译自 "Ironmaking Conference" Proceeding 1967, 26卷P140~145

中南矿冶学院 肖 琪译校

K.A.米尔克林, M.J.弗永斯尔是在美国加利福尼亚州旧金山马尔可纳公司工作。

富铁球团矿还原时的碎裂

N. 泼纳黑斯等

近几年来,已发现富铁球团矿在还原过程中,出现过量膨胀或不可忽视的粉化现象。正如几个钢铁厂和 Liege 试验高炉所完成的试验结果表明^[1-4],这种行为对高炉生产会带来决定性的影响。

富铁矿还原时其体积能够膨胀这一事实,已知道有些时间了。早在1939年, Tenenbaum 和 Joseph 就报导过用 CO 还原铁矿石时所发生的外表体积改变^[5-8],到1940年 Wiberg^[7]又证实了这些观察结果。他们都针对铁氧化物还原过程,同样从更基本的方面来陈述,其中尤以 Edström 的研究更著^[8]。这一系列的研究工作,都最终试图阐明球团矿还原时的膨胀特性^[8-11]。

当前研究的方向,是确定富铁球团矿还原时引起粉碎的机理,以及寻找避免球团矿膨胀的方法。

本项研究的第一部分包括18种不同类型的球团矿,其中14种是工业性的,4种是半工业性的。第二部分是在半工业厂获得的混合赤铁矿制成的球团矿,并在鲁尔基(Lurgi)式焙烧炉上焙烧团结。

(一)球团矿膨胀和碎裂机理

试验

测定膨胀度的还原装置和仪器,以前的文献里曾描述过^[4]。其操作条件简述如下

还原温度: 1000°C

还原气体成分: 40% CO, 60% N₂

还原气体流量: 1000 升/小时

试样的重量: 60 克

还原时间: 15, 30, 60, 80, 120 分钟

还原度和膨胀度按下式表示:

$$R = 100 \times \frac{p_0 - p_i}{O_0}$$

$$G = 100 \times \frac{V_i - V_0}{V_0}$$

式中, p_0 , V_0 , p_i 和 V_i 表示还原前后的试样重量和外表体积, O_0 为还原前与铁结合的氧的重量。

膨胀度试验结果的重现性应在 $\pm 2\%$ 绝对值范围内。

按照一般规律,各种类型的球团矿氧化成赤铁矿之后,在还原时都有或多或少的体积膨胀。图1表明膨胀度和还原度之间的关系,并指出了各种类型球团矿相互之间的行为差异。

大多数类型的球团矿,当还原度达35—55%时具有最大的体积膨胀值。此后,一些球团矿被进一步还原时,膨胀度就保持稳定,但对多数球团矿而言,皆随还原过程进行而体积膨胀缩小,高度还原的球团矿体积甚至还可能返回到原有的数值。

球团矿A和B具有明显的膨胀特性。前者显示出很强烈的最初膨胀,它与正常膨胀情况相反,当高度还原时其进展就平坦了。后者在低还原度时,仅呈很少量的膨胀,但到最终还原时其体积就显示出异常高的膨胀。

最后,还加入了以化学纯 Fe_2O_3 制成的球团矿(在电炉内焙烧30分钟,温度 1300°C),经还原后它显示出球型曲线,具有70%最大的膨胀值。

经还原后的球团矿外貌很多,一些则保持未变化的原来式样,但有些则表面开裂或全部

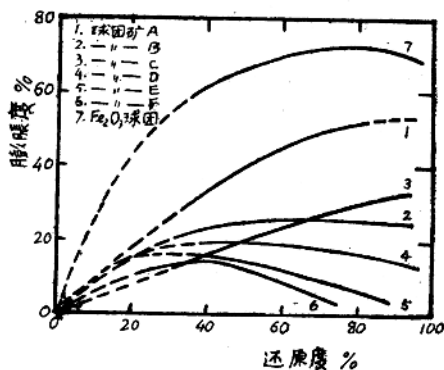


图1. 不同类型球团矿还原度和膨胀度关系

时因单一的铁氧化物能被即时还原,故整个球团矿显示的体积膨胀比同步还原时要少(见表1)。这些工业性球团矿的试验结果,证实了Edström对天然单晶体现察的结论^[4]。

显微镜鉴定查明了球团矿膨胀特性与各种类型球团矿的结构之间的关系。连接键的类型与晶体结构同样都是重要的。

球团矿还原时结构变化

在试验计划中对所有球团矿在整个还原时间内,都进行了光片显微镜鉴定。

所观察到的球团矿内赤铁矿晶型,在结构上其差别是较大的。这四种典型的赤铁矿结晶经鉴定为:

- 颗粒由赤铁矿晶体组成,以针状结构沿一个、二个或三个方向沉积;
- 颗粒由赤铁矿组成,以球型晶体结构沉积;

碎散^[4]。

图1示出的各种膨胀曲线是按前述条件用CO和 N_2 气体混合物还原获得的。于此条件下,同时还原(即同步还原)所生成的各种铁氧化物,按同样还原条件完成之后,则在 1000°C 还原温度时,即能容易看到还原速度对膨胀度的显著影响。

但是,如果CO— N_2 混合气体用含有 CO_2 的还原气体按比例逐步代换,则赤铁矿还原成金属铁的过程就呈阶梯式还原(即分步还原)*,且此

*译者注

c) 颗粒由赤铁矿单一晶体组成, 相对邻近颗粒显出无予定方向**。

d) 颗粒由赤铁矿单一晶体组成, 相对邻近颗粒趋向于呈平行方向。

对于这几种晶型, 通常皆能在相同的球团矿内找到。当从球团矿的边沿至中心横切试样时, 这些结晶试样即可按上述次序充分观察到。

因此, 在边沿具有“a”型结构的球团矿, 中部就呈“b”型结构, 而在球团矿的内部则呈“c”型结构。同样, 当边沿呈“b”型结构时, 中部和内部就各自呈“c”型和“d”型结构。但应注意到当一种晶型转到另一种晶型时, 这一过程是递进的。例如图2所说明的情况, 其颗粒仍非是单一的晶体, 而是属于不同类型晶体颗粒并呈平行的实体。

值得注意的是, 每种类型的晶体与各自膨胀最大值相符合。现在的具体情况即是图1中

表1. 在还原第一阶段观察到的体积膨胀

球团矿A	R ₁ %	G ₁ %
1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体A}} \text{Fe}_3\text{O}_4$	10	15
2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体A}} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\text{晶体B}} \text{FeO}$	30	23
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体A}} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\text{晶体B}} \text{FeO} \xrightarrow{\text{晶体C}} \text{Fe}$	81	16
4. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体B}} \text{FeO}$	30	21
5. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体B}} \text{FeO} \xrightarrow{\text{晶体C}} \text{Fe}$	81	17
6. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体C}} \text{Fe}$	81	52
球团矿B		
1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体A}} \text{Fe}_3\text{O}_4$	10	15
2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体A}} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\text{晶体B}} \text{FeO}$	30	21
3. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体A}} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\text{晶体B}} \text{FeO} \xrightarrow{\text{晶体C}} \text{Fe}$	73	19
4. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体B}} \text{FeO}$	30	19
5. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体B}} \text{FeO} \xrightarrow{\text{晶体C}} \text{Fe}$	78	17
6. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{晶体C}} \text{Fe}$	80	26
球团矿E		
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\quad} \text{Fe}_3\text{O}_4$	10	9
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\quad} \text{FeO}$	30	14
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\quad} \text{Fe}$	80	7

**系指结晶方向

的球团矿A ($G_{\text{最大}}=55\%$)按“a”和“b”型的结晶型式,球团矿B ($G_{\text{最大}}=26\%$)按“b”型,“c”型和“d”型结晶型式,而球团矿E ($G_{\text{最大}}=16\%$)则按“c”型和“d”型结晶型式。



图2. 偏光, 为相近颗粒的晶体
初始平行方位
未浸蚀, $\times 250$



图3. 白色—赤铁矿 灰色—磁铁矿
黑色—涂胶
未浸蚀, $\times 250$

已知 $2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 赤铁矿为一斜方六面晶体, 其内的 O^{2-} 离子位于密排六方晶格 (h, c, p) 体系内^[8, 12]。而磁铁矿的结构呈尖晶石型, 所含 O^{2-} 离子位于面心立方晶格 (f, c, c) 体系内^[8, 12], 因而可以推想当赤铁矿还原成磁铁矿时, 增加了晶格缺陷, 就引起内应力和晶体裂缝。

加之, 在还原过程的第一阶段系以特有的型式发展。赤铁矿晶体的发育被局限在颗粒外表面的少数部位上, 因而所生成的磁铁矿晶核就在该晶体内沿着晶体平面增长, 且呈相互平行状态。在光片中此种磁铁矿晶体平面恰像在赤铁矿混合物内的针状物。这类还原的结晶型式见图3和图4可予以说明。由图所见, 同样也证明了晶体内破裂和其边沿开裂现象: 这种裂口经常是与针状物结晶垂直。在还原时, 其方向必然与最大张应力值有关, 并且是劈开晶体平面而生成两个结晶种子。由 Brill—Edwards 等所报导的这类观察结果^[9], 已得到一致赞同。

依上所述, 赤铁矿还原时似乎总是还产生体积膨胀。这种假说已被局部还原所证实, 此时球团矿以 CO , CO_2 和 N_2 混合气体还原, 在每次试验的终点, 皆以仅有磁铁矿为稳定的性质而终止。就所有类型的富铁球团矿而言, 当赤铁矿还原成磁铁矿时, 皆随之有球团矿的

体积增大。若进一步按阶梯式还原到金属铁时，即可证明在第一阶段的还原过程中，所得到的膨胀为最重要的膨胀（见表1）。在按阶梯式还原（仅只一种铁氧化物即时还原）情况时还表明：具有有益和无益赤铁矿晶体结构的两种球团矿（如A和E）之间，当还原赤铁矿成为磁铁矿时其膨胀度是有差别的。

第二阶段的还原反应为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{FeO}$ ，它包括了磁铁矿晶体范围内各个点的化学反应。但在此种情况下，浮氏体的生长就不是沿着单一方向出现（图5）。于此阶段时，原先还原 Fe_3O_4 生成的裂缝就倾向于增大。图6表明了裂缝尺寸的差别。在图6内表明的孔隙体积，同样可以部分地说明了未还原的球团矿边沿和中心的赤铁矿结晶上的差别。

阶梯式还原试验，在还原磁铁矿为浮氏体时，证明能引起一定数量的附加膨胀，但其膨胀值皆比还原赤铁矿时低且不明显。这一附加膨胀仅仅在还原赤铁矿并当磁铁矿已经生成的时候，才能被观察到。在此条件下即焙烧后仅含磁铁矿的球团矿产品，经受还原时不仅不膨胀，而且相反地呈现体积收缩。

为解释这种现象提出了一种假说：即在还原 Fe_2O_3 成 Fe_3O_4 阶段时，磁铁矿晶格内结构上产生了缺陷或不足。而这种缺陷或不足只有当选取适宜的温度和时间之后，才能使之消除。例如1000℃还原温度，使用高浓度的还原气体，则因还原过程的第一阶段（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ）与还原过程的第二阶段（ $\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{FeO}$ ）紧密相随发生，故此时的温度和时间就能足够消除晶格缺陷。若使用的还原气体只有相当低的还原能力，则分成两步（阶梯）的时间就变得很充分，则对缺陷的消除就更具有意义。照此，在1250—1350℃足够高的焙烧温度下，即可生成无缺陷的磁铁矿结晶，期也不致发生体积膨胀。

按阶梯式还原工业性球团矿的情况下，还原 $\text{FeO} \longrightarrow \text{Fe}$ 则经常引起收缩，但其值明显地低于Edström对单一晶体的观察结果^[9]。在还原FeO时所观察到的收缩是很普遍的，因为其密度随着还原过程阶段的提高而有很大的增长之故。

但对不同铁氧化物进行同步还原时，对FeO的还原有时产生收缩，而有时则产生膨胀。这种不同的现象可按下述方法来解释：即自1000℃浮氏体形成再结晶之后，因 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe}$ 还原而引起晶体结构缺陷，比在磁铁矿的情况下能更迅速消除^[10]。

若一步步完成还原过程，这对于消除浮氏体晶体内的主要结构缺陷，通常皆是十分缓慢的。这对大多数不同类型的球团矿，在同步还原条件下同样也是正确的。

在此条件下，浮氏体的还原，是以沿着浮氏体晶粒的整个边沿开始，金属铁就连续不断地向晶体颗粒中心发展。

但对含无益赤铁矿结构的某些球团矿，其赤铁矿和磁铁矿在还原时，已有的孔隙体积和许多裂缝就有很大的增长。此时的浮氏体还原并非沿着整个晶体颗粒的边沿开始，而仅仅是在少数部位进行。其还原是沿着形成金属铁组织即被Watanabe和Yoshinaga^[10]称为“铁晶须”的某些方向迅速进展。这类铁晶须逐渐地深入到整个浮氏体晶体颗粒。SchencK和Schulz^[14]早就陈述过这两种还原的型式。而后一种浮氏体还原型式就导致很大的膨胀度。但必须指出，产生上述情况的基础仍然是无益的赤铁矿结构，以及赤铁矿还原时引起的晶格缺陷所致。