

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对复合铁酸钙流动性的影响

胡长庆, 张国柱, 闫龙格

(华北理工大学冶金与能源学院 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063009)

**摘要:** 以流动性指数及熔化时间为评价指标, 通过液相生成试验, 研究 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对复合铁酸钙流动性的影响规律。结果表明: 随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 液相开始生成温度逐渐升高, 液相终止生成温度逐渐减低。此外碱度提高, 适宜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的范围将变大, 在该适当范围内, 随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 流动性指数增大, 复合铁酸钙流动性增强。且随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加, 复合铁酸钙熔化时间逐渐缩短, 而且碱度提高, 此规律明显。

**关键词:** 复合铁酸钙; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量; 流动性指数; 熔化时间

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.02.030

中图分类号: TD989; TF046 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 02-0135-04

近年来, 随着高炉料结构的改变, 复合铁酸钙作为高碱度烧结矿粘结相的主要成分, 得到了更多的重视。Kalenga<sup>[1]</sup> 发现复合铁酸钙的含量随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加而提高。Hessien<sup>[2]</sup> 对铁矿石烧结过程研究表明, 复合铁酸钙的稳定性严重依赖 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量低于 1.5% 时, 高温条件下复合铁酸钙会分解成磁铁矿和硅酸盐熔体, 只有当含量高于 2.5% 时, 复合铁酸钙才能稳定存在, 并且在该范围内随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加而增加。刘继彬<sup>[3]</sup> 发现铝主要存在于复合铁酸钙中, 并且证实 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 复合铁酸钙相相应增加, 相组成也会发生变化, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量由 1.5% 增加至 3.0%, 复合铁酸钙的组成由 7.7CaO·13.6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3.4SiO<sub>2</sub> 变为 4.8CaO·11.4Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·AAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>。但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对复合铁酸钙物性的影响研究却鲜有报道。

本文采用纯化学试剂制备复合铁酸钙, 通过液相矿物组成和液相生成分析, 探究 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对复合铁酸钙流动性的影响规律, 以期改善高铝烧结矿的质量提供一定的理论依据。

### 1 试验设备及方法

本试验主要通过液相生成温度、流动性指数及熔化时间来考察复合铁酸钙的流动性。流动性

指数<sup>[4]</sup> = 小饼流动后面积 / 小饼原始面积 - 1, 它描述的是试样因液相流动而呈现出的面积增长率, 数值越大, 流动性越好; 熔化时间<sup>[5]</sup> 定义为试样发生形变到试样完全流动所用的时间, 即收缩率为 10% ~ 80% 阶段所用的时间, 熔化时间越短, 流动性越好, 液相生成能力越强。

试验所需设备主要为全自动炉渣熔点熔速测定仪, 表 1 列出了初始化学成分的配比方案, 所用原料均为分析纯试剂。将所用试剂筛分至 0.074 mm 以下, 按照配比进行混合, 研磨 20 min, 加入一定量无水乙醇, 调至糊状, 用模具制成  $\Phi 3\text{mm} \times \Phi 3\text{mm}$  的圆柱体, 放在刚玉垫片上, 送入全自动炉渣熔点熔速测定仪进行焙烧。分析记录液相开始生成温度、液相终止生成温度、流动温度。

表 1 复合铁酸钙化学成分  
Table 1 Chemical composition of SFCA

质量比	CaO/%	SiO <sub>2</sub> /%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	R
SFCA1	9.08	4.13	83.06	3.73	2.20
SFCA2	11.47	5.21	77.02	6.30	2.20
SFCA3	11.50	6.39	72.98	9.13	1.80
SFCA4	13.82	7.68	67.38	11.12	1.80
SFCA5	16.92	7.69	63.53	11.86	2.20
SFCA6	16.10	8.94	60.22	14.74	1.80

收稿日期: 2016-09-06; 改回日期: 2016-10-26

基金项目: 河北省自然科学基金-钢铁联合基金 (E2015209124), 河北省自然科学基金重点项目 (E2016209384)

作者简介: 胡长庆 (1973-), 男, 教授, 主要从事铁矿粉造块、炼铁和钢铁工业能源环境的相关研究。

实际生产中,达到实际烧结温度的时间很短,而且在烧结温度下恒温的时间也并不长,随着固相反应形成的低熔点矿物在燃烧带软化,液相进一步形成<sup>[6]</sup>,因此考察熔化速率对流动性研究具有重要的意义。该部分具体的操作:试样制备过程同上,待全自动炉渣熔点熔速测定仪升温至1450℃并恒温时,将制备好的试样连同刚玉垫片,送入全自动炉渣熔点熔速测定仪,记录下试样收缩10%-80%所需要的时间。每种样品重复三次,取平均值。

## 2 试验结果与分析

### 2.1.1 不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对复合铁酸钙液相生成温度的影响

由图像处理软件分析试样在不同温度下的收缩率进而得出液相生成特征温度:收缩率为20%时对应的温度为有效液相开始形成温度,记为T<sub>20</sub>;收缩率为50%时对应的温度为有效液相形成终止温度,记为T<sub>50</sub>;收缩率为80%时对应的温度为流动温度。图1显示了不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量下试验样品液相开始生成温度、液相终止生成温度及流动温度。

图1(a)表明,同一碱度条件下,随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,液相开始生成温度逐渐提高,并且两种碱度的复合铁酸钙变化速率基本一致;图1(b)显示,同一碱度条件下,液相终止生成温度随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加而降低。综合观察(a)(b),液相生成的温度区间随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加逐渐变窄,也变向说明了,复合铁酸钙的熔化速率是逐渐加快的。样品的矿物组成是复合铁酸钙,但都含有少量的其他成分,这些不同成分的熔点高低也成为影响液相生成温度的重要因素。液相开始生成温度受样品中低熔点成分的影响,低熔点成分熔点越低,含量越高,则样品液相开始生成温度越低;相反,液相终止生成温度则受样品中高熔点成分影响,高熔点成分越高,含量越高,则样品液相终止生成温度越高。

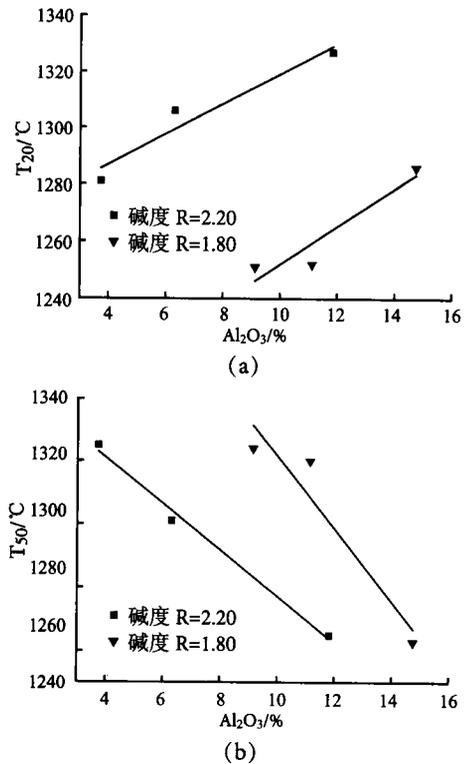


图1 复合铁酸钙液相开始生成和终止生成温度  
Fig. 1 Beginning to generating temperature and termination of generating temperature of SFCA Liquid phase

通过对试验样品液相进行 XRD 衍射分析,发现样品的主要矿物组成均为复合铁酸钙,但都含有少量其他矿物。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 试样含有少量的 CF<sub>2</sub> (熔点 1226℃)、浮氏体 (熔点 1371~1423℃)、钙铁橄榄石 (熔点 1177℃)、钙铁辉石 (熔点 965℃), 这些物质的熔点低于试验样品的液相开始生成温度,因此这几组试验样品的液相开始生成温度及液相终止生成温度受这些少量矿物的影响很小,能够清楚反映复合铁酸钙的液相生成温度,即随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,液相开始生成温度逐渐提高,液相终止生成温度逐渐降低,液相生成的温度区间变窄。3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 试样则含有少量的高熔点物质,包括磁铁矿 (熔点 1597℃)、C<sub>2</sub>F (熔点 1449℃)、赤铁矿 (熔点 1565℃)、钙铝黄长石 (熔点 1593℃), 6<sup>#</sup> 样品含有少量钙铁辉石 (熔点 965℃), 有前面的分析可知,这些少量的高熔点物质将导致试验样品的液相终止生成温度偏高,从图1中也可以看出液相开始生成温度的两条拟合曲线近乎平行,而液相终止生成温度的拟合曲线却

由于少量高熔点物质的存在, 出现了斜率差异。

### 2.1.2 不同 $Al_2O_3$ 含量对复合铁酸钙流动性指数的影响

流动性指数作为表征流动性强弱的重要参数, 具有重要意义。流动性指数越大表征液相流动性越强, 通常对烧结矿而言流动性指数一般在 0.6-1.7 范围内较适宜, 过小则烧结矿液相生成量较少, 过大则易形成薄壁多孔结构, 影响烧结矿的强度。试验样品近乎复合铁酸钙纯物质, 其流动性指数要远大于烧结矿的流动性指数。

不同  $Al_2O_3$  含量对复合铁酸钙流动性指数的影响结果见图 2。从中我们可以看出两种碱度的复合铁酸钙流动性指数变化趋势有所差异:  $R=1.8$  时, 流动性指数呈现先增大后减小的趋势, 而  $R=2.2$  时, 在一定范围内, 随  $Al_2O_3$  含量增加流动性指数线性增大, 并且高于  $R=1.8$  时。分析认为,  $R=1.8$  时, 随着  $Al_2O_3$  含量增加到一定程度, 复合铁酸钙中含铝矿物增多, 这些高熔点物质导致液相流动温度较高, 进而导致流动性指数减小; 另一方面, 因为熔化温度高的复合铁酸钙在相同条件下液相过热度小, 从而降低了流动性。在流动性指数达到最高点之前, 两种碱度的变化趋势一致, 这说明在适当范围内,  $Al_2O_3$  含量的增加有助于复合铁酸钙流动性的提高, 有利于液相生成。 $R=2.2$  时流动性指数曲线随  $Al_2O_3$  含量增加而线性增大, 是由于碱度的提高, 导致适宜  $Al_2O_3$  含量的范围变大, 说明碱度的适当提高有利于复合铁酸钙流动性指数的增大。

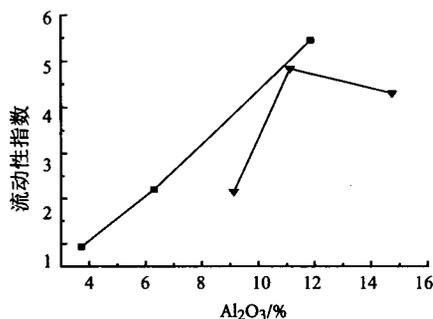


图 3  $Al_2O_3$  含量对复合铁酸钙流动性指数的影响  
Fig. 3 Influence of  $Al_2O_3$  content on SFCA fluidity index

### 2.1.3 不同 $Al_2O_3$ 含量对复合铁酸钙熔化时间的影响

熔化时间的长短直接关系到烧结生产中能否

在短时间内产生足够多的液相。图 3 显示了不同  $Al_2O_3$  含量下复合铁酸钙的熔化时间。可以看出,  $R=1.8$  时,  $Al_2O_3$  含量变化对复合铁酸钙熔化时间的影响很小, 而且消耗时间都较长, 复合铁酸钙流动性较差, 主要是由于  $Al_2O_3$  含量的提高促进了富铝矿物的形成, 进而在一定程度上促进了硅铝酸盐网络结构的形成, 导致液相粘度增大, 进而提高了试验样品的熔化时间; 另外一方面, 液相流动过程中会有气泡的重构和聚集行为, 高铝条件下, 固相质点和液相同时存在, 液相的表面张力较大, 气泡重构行为受到抑制。

$R=2.2$  时,  $Al_2O_3$  含量相对较低, 随  $Al_2O_3$  含量的增加, 复合铁酸钙熔化时间逐渐缩短。一方面是由于  $Al_2O_3$  含量增加, 液相生成量较多, 促进了样品过热度的提高。另一方面, 由于固相质点的减少, 致使液相表面张力降低, 气泡重构能力增强, 接触聚合几率大大增加, 并向外溢出, 有利于提高液相流动能力。

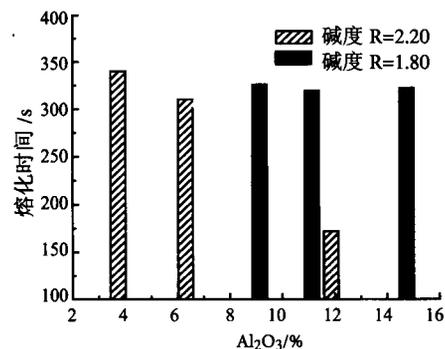


图 4  $Al_2O_3$  含量对复合铁酸钙熔化时间的影响  
Fig. 4 Influence of  $Al_2O_3$  content on SFCA melting time

## 3 结 论

(1) 不同  $Al_2O_3$  含量对复合铁酸钙液相生成温度的影响显著。受复合铁酸钙中矿物组成的影响, 同一碱度条件下, 随  $Al_2O_3$  含量的增加, 液相开始生成温度逐渐提高, 液相终止生成温度降低。

(2)  $Al_2O_3$  含量对复合铁酸钙流动性的影响存在适宜的范围, 碱度的提高, 将导致适宜  $Al_2O_3$  含量的范围变大。在适当范围内,  $Al_2O_3$  含量的增加, 流动性指数增大, 即有助于复合铁酸钙流动性的提高, 有利于液相生成。

(3) 碱度低时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量变化对复合铁酸钙熔化时间的影响规律并不明显, 均表现出较长的熔化时间, 较差的流动性。碱度较高时, 适当提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量, 有利于缩短液相熔化时间, 提高液相流动能力。

参考文献:

[1]. Kalenga M K, Garbers-Craig A M. Investigation into how the magnesia, silica, and alumina contents of iron oresinter influence its mineralogy and properties[J]. The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2010,

110(8):447-455.

[2]. Hessien M M, Kashiwaya Y Ishii K, et al. Sintering and heating reduction processes of alumina containing iron ore samples[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2008, 35(3):191-204.

[3]. 刘继彬, 李辽沙. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对烧结矿平衡相组成及特性的影响 [J]. 安徽工业大学学报, 2009, 26(4):333-337.

[4]. 吴胜利, 杜建新, 马洪斌, 等. 铁矿粉烧结液相流动性特性 [J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(3): 291-293.

[5]. 李光森, 金明芳, 姜鑫, 等. 烧结矿粘结相流动性的研究 [J]. 中国冶金, 2008, 18(5):20-23.

[6]. 张玉柱, 胡长庆. 铁矿粉造块理论与实践 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.

### Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content on the Fluidity of SFCA

Hu Changqing, Zhang Guozhu, Yan Longge

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Tangshan, Hebei, China)

**Abstract:** The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the fluidity of SFCA was studied by means of liquid phase formation test with the evaluation index fluidity index and melting time. The results showed that with increase of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, the initially generating temperature of liquid phase was gradually increased, the terminally generating temperature of liquid phase was gradually decreased. In addition, with the increase of alkalinity, the suitable scope of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content becomes larger. In the appropriate range, the fluidity index increases and the liquidity of SFCA enhances with the increase of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. And with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content increased, SFCA melting time was gradually shortened, and with alkalinity increased, this rule is obvious.

**Keywords:** SFCA; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content; Fluidity index; Melting time

(上接 146 页)

### Analysis of the Dynamic Process of the Desulfurization of Sintering Flue Gas using Steel Slag

Ma Tao, Yang Guiyu, Deng Meile, Li Yungang

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

**Abstract:** The iron and steel industry is the pillar industry in China. However, it is one of the pollutant sources in our country, especially the emission of SO<sub>2</sub> in sintering flue gas. As the by-product of iron-making and steel-making industry, steel slag can be used in desulfurization reaction from sintering flue gas. That can make less sulfur dioxide emission in the process of sinter, and reduce the environmental pollution. In this article, the dynamic model of the desulfurization reaction from sintering flue gas with steel slag was set up by using the two-film theory and the dynamical process has been analyzed. Sintering flue gas desulphurization with steel slag can be divided into five events: gas-film diffusion, liquid-film diffusion, solid-film diffusion, internal diffusion, chemical reaction process. Analyzed the mass transfer resistance with the process of sintering flue gas desulphurization with steel slag with the Fick law. There are gas-film resistance, liquid-film resistance and solid-film resistance in the whole process. And the main transfer resistance is the gas-film resistance. Experimental results and study show that the reaction rate of process is limited by gas-film resistance. Put forward the kinetic equation with the Fick law and the dynamic model of the process of sintering flue gas desulphurization with steel slag, and the kinetic equation is:  $r_{SO_2} = K A_{(g)} R_e^n \frac{D}{L} (C_{SO_2(g)} - \frac{C_{SO_2(l)}}{HRT})$

**Keywords:** Sintering flue gas; Steel slag; SO<sub>2</sub>; Desulfurization; Dynamics