

Al₂O₃ 对富镁复合铁酸钙生成的影响

汪书朝¹, 胡长庆¹, 贾济通², 徐文哲², 赵凯¹, 师学峰¹, 闫龙飞¹

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 唐山市环境监控中心, 河北 唐山 063015)

摘要: 通过高温原位 XRD 和 DSC-TGA, 研究了 Al₂O₃ 含量对富镁复合铁酸钙的生成过程的影响。研究表明: Al₂O₃ 对 SFCAM 的生成有一定的促进作用, 而过高 Al₂O₃ 含量对 SFCAM 生成的影响不在明显; 温度对 SFCAM 的生成有重要的影响, 从 1200℃ 到 1350℃, SFCAM 生成量先升高后降低, 较适宜生成温度在 1250℃ 左右。

关键词: Al₂O₃; 富镁复合铁酸钙; XRD; DSC-TGA

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.032

中图分类号: TF046.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0152-06

高品质铁矿资源的日益匮乏以及价格的持续攀升, 导致越来越多的钢铁企业为了降低生产成本, 大量使用高 Al₂O₃ 含量的低品质铁矿^[1-2], 但 Al₂O₃ 含量的提高会对烧结生产和高炉冶炼过程产生不利影响^[3-5], 目前主要通过提高入炉原料尤其是烧结矿中的 MgO 含量的方法降低 Al₂O₃ 带来的不利影响^[6-7]。铁酸钙作为高碱度烧结矿中最主要的粘结相, 其生成行为和数量的多少对烧结矿质量具有重要影响。由于 Al₂O₃ 和 SiO₂ 在铁酸钙生成过程中的固溶, 使得铁酸钙转变为对烧结矿冶金性能提升显著的复合铁酸钙或是镁、铝含量更高的富镁复合铁酸钙。

本文通过高温原位 XRD 和 DSC-TGA 相结合的方法, 系统研究了富镁复合铁酸钙形成过程中间相的衍变过程, 揭示了升温过程中 Al₂O₃ 含量对富镁复合铁酸钙形成过程的影响, 为改进烧结过程提供理论依据。

1 试验方法

(1) 试样制备: 在实验室条件下, 采用分

析纯氧化铁(Fe₂O₃)、二氧化硅(SiO₂)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)、氧化铝(Al₂O₃)、氧化镁(MgO)化学试剂, 用 0.15 mm 筛子上述试剂分别进行筛分, 然后按表 1 成分要求配制 Fe₂O₃-SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO 系试样, 放入研钵中, 加入无水乙醇研磨 30 min, 确保试样混合均匀, 再放入烘箱中烘干 2 h 后取出。由于 CaO 在空气中容易吸水引起称量误差, 为此采用 Ca(OH)₂ 来替代 CaO。

(2) 热重-差热分析试验: 将试样放入差热分析仪坩埚内, 然后在空气气氛下以 10℃/min 的升温速率从室温升温到 1300℃。由计算机自动记录升温过程失重和热量变化, 以变化过程对应的特征温度点作为高温原位 XRD 试验研究的参考温度范围。

(3) 高温原位 XRD 试验: 将烘干后的试样放入高温原位 XRD 衍射仪, 以 20℃/min 的升温速率从室温升到 750℃, 再以 10℃/min 升温到 1200℃。升温过程中, 在温度为 25℃、400℃、750℃、850℃、950℃、1000℃、1050℃、1075℃、1100℃、1125℃、1150℃、1175℃、1200℃ 每个温

收稿日期: 2018-05-20; 改回日期: 2018-07-19

基金项目: 国家重点研发计划—基于源头和过程污染物控制的熔剂性球团生产技术研究 (2017YFC0210604-01)

作者简介: 汪书朝 (1993-), 男, 在读硕士。

通讯作者: 胡长庆 (1973-), 男, 博士, 教授, E-mail: hiq-73@163.com

度点做 X 射线衍射扫描分析。

表 1 配料方案及试样成分 /%

Table 1 Proportioning plan and sample composition

试验编号	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ca(OH) ₂
1 [#]	74.62	4.12	6.15	3.64	15.16
2 [#]	71.96	4.12	6.15	6.30	15.16
3 [#]	69.13	4.12	6.15	9.13	15.16

2 结果及讨论

2.1 热重 - 差热分析对比

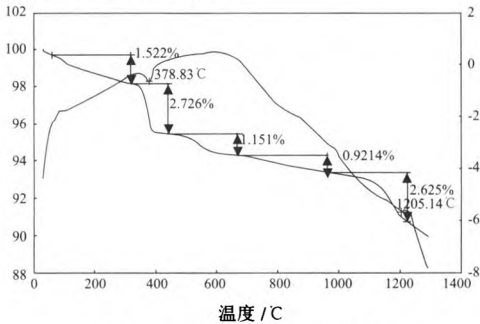


图 1 2[#] 的热重 - 差热曲线

Fig. 1 DSC-TGA diagram of 2[#]

由图 1 可知,在整个升温过程中,一共出现了五个失重阶段和两个吸热峰。在 0 ~ 300 °C 阶段,由于随温度升高样品中的一部分 Al₂O₃ 在空气中受热变成非结晶自由的 Al-oxide,造成了重量的相对减少;300 ~ 400 °C 阶段,有一个急速的失重段和吸热峰,这是由于 Ca(OH)₂ 吸热分解成 CaO 和 H₂O,生成的水分完全蒸发,再加上剩余的 Al₂O₃ 在这个温度会吸热发生固相转变反应造成的;400 ~ 600 °C 阶段,随温度升高,生成的 CaO 开始参与反应,未分解完成的 Ca(OH)₂ 还在继续分解;600 ~ 950 °C 阶段,主要是由于 CaO 和 Fe₂O₃ 反应生成 2CaO·Fe₂O₃ (简称为 C₂F),发生相变。950 ~ 1250 °C 阶段,此阶段反应比较复杂,一开始是 CaO·Fe₂O₃ (简称为 CF)、CFA 和 CaO·Al₂O₃ (简称为 CA) 等物质的生成,随着温度的升高 SiO₂ 也开始参加反应,2CaO·SiO₂ (简称为 C₂S)、CMS、C₂MS 等物质生成,紧接着到 1050 °C 之后 CF、CFA、CMS、C₂MS 等参与反应开始逐渐生成 SFCA-I、SFCA 和 SFCAM。在 1220 °C 出现吸热峰,是由于 SFCAM 等物质开始吸热熔化,液相开始生成造成的。

2.2 富镁复合铁酸钙的生成过程

图 2 所示为 2[#] 试样在不同温度下的 XRD 图谱:

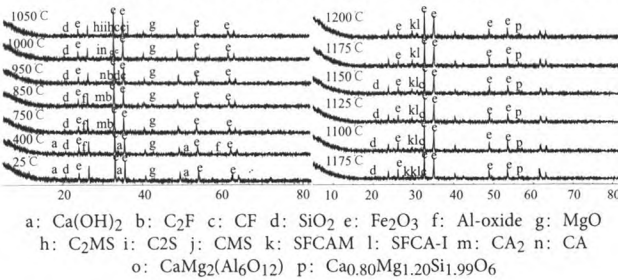


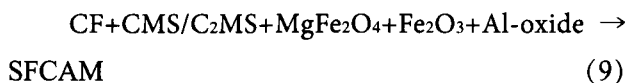
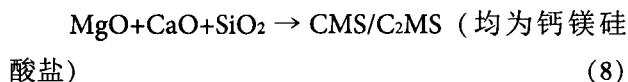
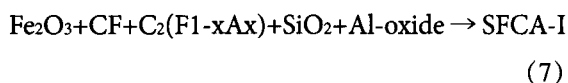
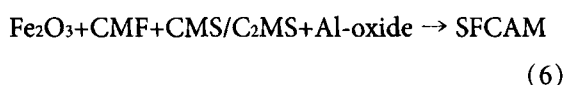
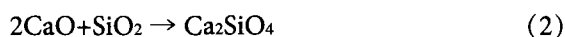
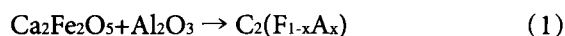
图 2 2[#] 试样的高温 XRD 图谱

Fig. 2 high temperature XRD diagram of sample 2[#]

由图 2 可知,400 °C 时有自由的 Al-oxide 出现,整个升温阶段,Al-oxide 含量先增高后降低,分析认为是分析纯 Al₂O₃ 先发生固态转变形成 Al-oxide,然后又参与了后续固相反应;温度低于 750 °C 时,主要发生的反应是 Ca(OH)₂ 的分解,750 °C 有新物质 Ca₂Fe₂O₅ (C₂F) 的和少量的 CA₂ 的生成,且 CA₂ 含量随着温度的升高有所增加;950 °C 时出现了少量 CA,然后在 1050 °C 左右消失。SFCAM 生成温度在 1050 ~ 1075 °C 左右, SFCA-I 的生成温度略低,在 1050 °C 左右, SFC 也在 1050 °C 左右开始生成, CF 含量开始降低的温度在 1050 ~ 1075 °C 之间,这是由于 CF 参与了 SFC、SFCA-I 和 SFCAM 等的生成反应。

由衍射峰强度可知, C₂F 含量随温度的升高而增多,到 1000 °C 左右达到最大值此后迅速降低,该温度低于丁祥^[14-15]的研究结果,这是由于体系内 Al₂O₃ 含量较高, Al₂O₃ 替代 C₂F 中的 Fe₂O₃ 形成了 C₂ (F_{1-x}A_x), 反应如方程式 (1),影响了 C₂F 的热稳定性,并且在此温度前 C₂F 已因参与 CF 的生成而大量消耗。Fe₂O₃ 衍射峰强度在 950 °C 左右有一个显著的下降,分析认为是 Fe₂O₃ 开始大量参与 CF 的生成反应,这与 Webster 和 Pownceby^[8-13] 等在升温和降温试验中的研究结果 (C₂F(770 °C)、CF(977 °C)) 相接近。SiO₂ 含量在 1050 °C 时有较为明显的降低,说明这个温度下 SiO₂ 开始参与反应,经 XRD 衍射峰分析得到此时开始有 C₂S、CMS、C₂MS 等物质生成。SiO₂ 的开始反应温度与丁祥^[13]的研究相符,反应式见 (2) 和 (3)。

在 1100 ~ 1175 ℃ 之间随着 SFCAM 含量快速的升高, CMS/C₂MS (均为钙镁硅酸盐) 含量显著降低, 其中 CMS 含量在温度升至 1200 ℃ 的过程迅速降低, 分析可能通过反应方程式 (4) 和 (6) 来生成 SFCAM; CF 含量一直在持续降低, 分析认为此时应该是 CF 正在参与生成 SFCA, 反应方程式如 (7); 另外, Al-oxide、C₂S、Fe₂O₃、MgFe₂O₄ 含量也存在相应的减少。SFCA-I 在 1100 ~ 1175 ℃ 之间也有较多的生成。由上述分析可得, MgO 主要通过形成 CMS、MgFe₂O₄、CFM 等中间相来参与 SFCAM 的生成反应, 反应方程式如 (6)、(8)、(9); Al₂O₃ 主要以 CA、CFA 和自由 Al-oxide 等形式参与 SFCAM 的生成反应, 反应方程式如 (7)、(9); SiO₂ 主要由 CMS、CaO·SiO₂ (简称为 CS)、SFC 等方式固溶进 SFCAM 中, 反应方程式见 (2)、(9):



从整个反应过程来看, 在 25 ~ 750 ℃ 阶段, 受动力学条件限制, 反应比较平稳, 除了 Ca(OH)₂ 受热分解和 Al₂O₃ 吸热变成自由的 Al-oxide 这两个反应之外, 主要存在的只有 Fe₂O₃ 和 CaO 生成 C₂F 的反应, 此反应的吉布斯自由能低于 CF 生成反应的吉布斯自由能, 因此更容易进行; 在 750 ~ 1050 ℃ 阶段, 温度升高使分子平均动能增大, 此阶段是反应开始变复杂的阶段, 此时有 CF、CA、

CA₂、CFA、CS、C₂S、CMS 等许多物质生成, 甚至 SFCA、SFCAM 也有少量生成, 此阶段的生成反应主要受热力学条件的影响。在 1075 ℃ - 1200 ℃ 温度段是 SFC、SFCA 和 SFCAM 等多元铁酸钙体系生成的主要阶段, 此阶段的反应趋于平稳, 尤其在 1100 ℃ 之后很少再有新物质的生成。

2.3 Al₂O₃ 含量对富镁复合铁酸钙生成的影响

由于温度对固相反应和液相生成的影响最大, 因此在基础试验之后, 将 1* 和 3* 试样加热到 1350 ℃ 和 1250 ℃, 并与 1200 ℃ 时的衍射图谱进行对比分析, X 射线衍射见图 3:

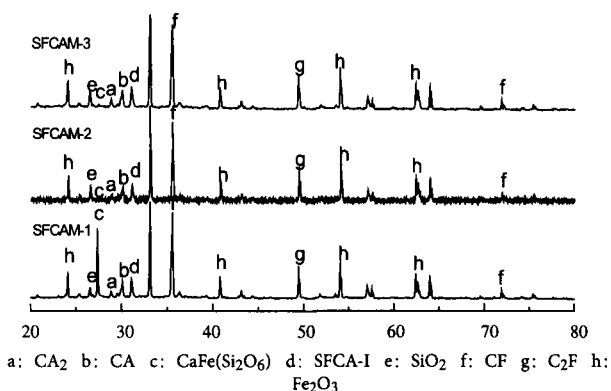


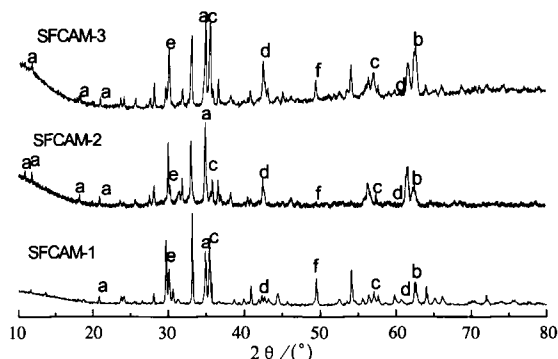
图 3 1050 ℃ 时 Al₂O₃ 对各成分含量影响的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD spectra of the influence of Al₂O₃ content at 1050 ℃

由图 3 可知, 1050 ℃ 时 Al₂O₃ 含量对三元系铁酸钙 CaFe(Si₂O₆) 的生成影响较大, 随 Al₂O₃ 含量的增加, CaFe(Si₂O₆) 生成量表现出明显的减少直至消失, CA₂ 的生成量逐渐增加, CA 的生成量先减少后增加; 此温度下也开始有高铁型复合铁酸钙 SFCA-I 的生成, 含量呈先减少后增加的趋势; SiO₂ 含量随着 Al₂O₃ 的升高呈现出增大的趋势。

分析认为: (1) 随 Al₂O₃ 含量增高增多, 与 CaO 接触机率增加, 在热力学条件达到的情况下使得 Al₂O₃ 与 CaO 界面反应生成 CA、CA₂ 的数量增多; (2) Al₂O₃ 含量升高使 SiO₂ 与 CF、C₂F 之间分子接触减少, 进而发生反应的机率降低。且 Al₂O₃ 可与 C₂F、CF 发生反应生成中间相 CFA, 导致 C₂F 和 CF 的含量减少, 与 SiO₂ 发生反应机率降低, 所以 Al₂O₃ 会抑制 SiO₂ 参与 SFC 的生成反应;

(3) SFCA-I 生成量先减少后增加, 分析认为是该

体系内的铝、硅、镁三种元素比例更适合 SFCAM 的生成, SFCAM 前体相的生成消耗过多铁酸钙类物质从而阻碍了 SFCA-I 的生成。



a: SFCAM b: Fe_3O_4 c: MgFe_2O_4 d: SFCA-I e: CA f: CF

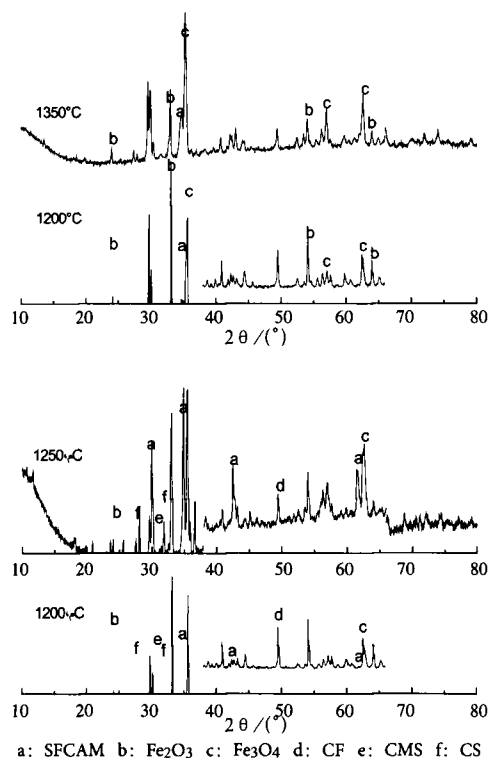
图4 1200 °C 时 Al_2O_3 对各成分含量影响的 XRD

Fig.4 XRD spectra of the influence of Al_2O_3 content at 1200 °C

由图4可知, 1200 °C 时 SFCAM 的生成量已较为充足, 在上述温度范围内随着 Al_2O_3 含量的增加, 初始阶段 SFCAM 增大趋势较为明显, 随着 Al_2O_3 的继续增大 SFCAM 生成量基本保持不变。 Fe_3O_4 和 MgFe_2O_4 含量随着 Al_2O_3 的升高均呈先减少后增加的趋势, SFCA-I 生成量逐渐增加。 $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ 、CA、CF 和 CMS 含量也呈较为明显的先减少后增加趋势。

对上述现象进行分析可知: 在试验开始阶段限制 SFCAM 生成的因素是 Al_2O_3 含量, 随着 Al_2O_3 含量的升高 SFCAM 的生成量增加, 当 Al_2O_3 含量增大到一定值后对 SFCAM 生成的影响已不再明显, 此时影响其生成的应该是 SiO_2 、 MgO 。(1) 随着 Al_2O_3 含量增加, SFCAM 生成量增多, 消耗了部分 MgO , 减弱了对 Fe_3O_4 生成的促进作用, 且 MgO 含量的减少使 MgFe_2O_4 生成量也迅速降低。当 Al_2O_3 含量增加多一定程度后, 多余的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 结合, 发生替代机制 $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})=\text{Mg}^{2+}+\text{Si}^{4+}$ 反应, 使得 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 的含量增加, 进而促进了 Fe_3O_4 和 MgFe_2O_4 的生成; 因而, CF 和 CMS 含量也呈现先减少后增加的趋势, 但 CA 生成量呈先减少后增加的趋势是由于 Al_2O_3 含量不断增加造成的; (2) SFCAM 生成量的增加造成对 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 MgO 消耗的忽然增大, 导致 SFCA-I 和 $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ 的生成量减少, 而后随 SFCAM 的生成

变缓, $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ 生成量的减少趋势也逐渐减弱。



a: SFCAM b: Fe_2O_3 c: Fe_3O_4 d: CF e: CMS f: CS

图5 试样升温后 XRD 对比

Fig.5 XRD contrast diagram after sample heating

由图5可知, 1* 试样体系内, 温度从 1200 °C 升高到 1350 °C, SFCAM 生成量变化并不明显, 但 Fe_2O_3 的含量出现了明显的减少, Fe_3O_4 的含量显著增加, 其他相的含量无明显变化。3* 试样体系内, 温度从 1200 °C 升温到 1250 °C, SFCAM 含量增加, CF 含量减少, Fe_2O_3 含量随温度升高而减少, Fe_3O_4 含量增加, CS 含量显著增加, 但 CMS 含量相对减少。

由上述结果分析可知, SFCAM 生成量随温度的升高先增加后减少, 即开始并未达到 SFCAM 大量生成的温度, 到达大量生成温度后, 再次升高温度会导致 SFCAM 发生分解反应而减少。另一方面认为在 1200 °C 到 1250 °C 阶段开始有了液相的生成, 液相有更好的流动性并能增强各分子离子间相互扩散迁移能力, 进而使反应更加充分。 MgO 可以促进 Fe_2O_3 被还原生成 Fe_3O_4 , 随温度的升高超过 1200 °C 之后, 更有利于 Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 的转化。当温度升高到 1250 °C, CF 参与了 SFCAM 的生成反应, 导致其含量减少。由于 SiO_2 参与反应温度

较高, 1200℃到1250℃还有较多的CS生成, 温度继续升高CS便开始分解, 由于升温到1250℃时还生成了较多SFCAM, CMS参与了SFCAM的生成反应, 因此SiO₂含量在这温度段迅速降低。

3 结 论

(1) Al₂O₃含量的升高对SFCAM的生成有一定的促进作用, 但当Al₂O₃含量增大到一定值后对SFCAM生成的影响不再明显; SFCA-I的生成受Al₂O₃的影响较为明显, Al₂O₃含量的增加有助于SFCA-I的形成。SiO₂、Al₂O₃和MgO三者存在促溶作用, 在一定比值下三者固溶率都很高。

(2) SFCAM生成量的增加造成对Fe₂O₃、SiO₂和MgO消耗的忽然增大, 导致SFCA-I和CaFe(Si₂O₆)的生成量减少, 而后随SFCAM的生成变缓, CaFe(Si₂O₆)生成量的减少趋势也逐渐减弱。

(3) 温度对SFCAM生成有重要的影响, 从1200℃到1350℃, SFCAM生成量先升高后降低, 大量生成温度在1250℃左右。

参考文献:

- [1] 王喆, 张建良, 左海滨, 等. Al₂O₃质量分数对高碱度烧结矿软熔滴落性能影响[J]. 钢铁, 2015, 50(7): 20-25, 76.
- [2] 闫龙格, 王玉峰, 崔利民, 胡长庆. 准化学平衡条件下Al₂O₃对烧结铁酸钙生成的影响[J]. 铸造技术, 2017, 38(4): 889-892.
- [3] LU L, HOLMES R J, MANUEL J R. Effects of alumina on sintering performance of hematite iron ores[J]. ISIJ International, 2007, 47(3): 349-358.
- [4] 卫敏. Al₂O₃/SiO₂比对烧结矿成矿特性与冶金性能影响研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [5] 邓涛, 赵凯, 胡长庆, 等. MgO对铁矿粉烧结液相生成的影响[J]. 矿冶工程, 2015, 35(1): 80-82, 87.
- [6] Umadevi T, Nelson K, Mahapatra P C, et al. Influence of

magnesia on iron ore sinter properties and productivity[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2010, 36(7): 515-520.

[7] 张诗瀚. 高Al₂O₃条件下烧结过程铁酸钙生成研究[A]. 中国金属学会. 第十一届中国钢铁年会论文集. 炼铁与原料[C]. 中国金属学会, 2017.11.

[8] Oyama N, Iwami Y, Yamamoto T, et al. Development of Secondary-fuel Injection Technology for Energy Reduction in the Iron Ore Sintering Process[J]. Isij International, 2013, 51(6): 913-921.

[9] Sunahara K, Natsui T, Shizawa K, et al. Effect of Coke Reactivity on Sinter Softening-melting Property by Simultaneous Evaluation Method of Carbonaceous and Ferrous Burdens in Blast Furnace[J]. ISIJ International, 2014, 51(8): 1322-1332.

[10] Hida Y, Sasaki M, Enokido T, et al. Effect of the Existing State of Coke Breeze in Quasi-Particles of Raw Mix on Coke Combustion in the Sintering Process[J]. Tetsu- to- Hagane, 2009, 68(3): 400-409.

[11] Nathan A. S. Webster, Mark I. Pownceby, Ian C. Madsen, etc. Fundamentals of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) and SFCA-I iron ore sinter bonding phase formation: effects of CaO:SiO₂ ratio[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45B(12): 2097-2105.

[12] Tim R. C. Patrick, Mark I. Pownceby. Stability of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) in air-solid solution limits between 1240℃ and 1390℃ and phase relationships within the Fe₂O₃CaO-Al₂O₃-SiO₂ (FCAS) system[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33B(2): 79-89.

[13] M. I. Pownceby, J. M. F. Clout. Importance of fine ore chemical composition and high temperature phase relations: applications to iron ore sintering and pelletising[J]. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2003, 112: C44-C51.

[14] 丁祥. Fe₂O₃CaO-SiO₂系铁酸钙(SFC)生成机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.6.

[15] 丁祥, 郭兴敏. 固态下SiO₂对二元铁酸钙形成过程的影响[J]. 钢铁, 2015, 50(3): 33-38.

(下转 147 页)