

MgO 和 Al_2O_3 含量对铁酸钙生成的影响

王志星 师学峰 胡长庆 王晓磊 杨锦涛

(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 063210)

摘 要: 铁酸钙作为高碱度烧结矿的黏结相,对烧结矿冶金性能的影响极其重要。研究了其生成过程受 MgO、 Al_2O_3 的影响。根据铁酸钙研究基础在 CaO 、 Fe_2O_3 固定配比原料中加入不同量的 MgO 和 Al_2O_3 ,烧结后进行 X 射线衍射分析,并结合金相显微镜的观察,分析 MgO、 Al_2O_3 的对铁酸钙生成的影响。研究表明:在 0.5%~2.5% 范围内,随 MgO 含量的增多,铁酸钙先增多后减少,在 1.5%~2.0% 取得最大值,且 MgO 含量为 2.0% 时,矿相结构较为理想; Al_2O_3 可以促进铁酸钙中 Fe_2O_3 的固溶和二元铁酸钙中的液相生成,从而促进铁酸钙向复合铁酸钙转化。

关键词: 铁酸钙; MgO; Al_2O_3 ; 矿相结构; 烧结液相

中图分类号:TF046.4 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2018)06-0116-06

DOI:10.7513/j.issn.1004-7638.2018.06.019

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effects of MgO and Al_2O_3 on the Formation of Calcium Ferrite

Wang Zhixing, Shi Xuefeng, Hu Changqing, Wang Xiaolei, Yang Jintao

(School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: Calcium ferrite as binder phase of high basicity sinter has great influence in the metallurgical properties of sinter. In this paper the influence of MgO and Al_2O_3 on the formation process was studied. According to the precious study on calcium ferrite, different amounts of MgO and Al_2O_3 were added to the fixed ratio raw materials of CaO and Fe_2O_3 . X ray diffraction analysis and metallographic microscope was carried out after sintering, to analyze the effects of MgO and Al_2O_3 on the formation of calcium ferrite. When MgO is in the range of 0.5%~2.5%, with the increasing of MgO content, calcium ferrite first increases and then decreases, and reaches the maximum when MgO is between 1.5%~2.0%. When the content of MgO is 2.0%, the ore phase structure is ideal. Al_2O_3 can promote the solid solution of Fe_2O_3 in calcium ferrite and the formation of liquid phase in two calcium ferrite, so as to promote the transformation of calcium ferrite into silico-ferrite of calcium and aluminum.

Key words: sintering; calcium ferrite; MgO; Al_2O_3 ; mineralogical constitution

0 引言

高炉炼铁工艺是我国钢铁企业发展的重要基础。随着近年来炉料配比的不断改善,高碱度烧结

矿作为高炉炼铁的主要炉料,仍占入炉料的 70%~80%^[1-2],因此提高烧结矿冶金性能对入炉炉料品位乃至钢铁企业的能效、收益都有着重要的影响。铁酸钙作为高碱度烧结矿的黏结相,是其具有较好

收稿日期:2017-12-01

基金项目:河北省自然科学基金-钢铁联合基金(E2015209124);河北省高校百名优秀创新人才支持计划。

作者简介:师学峰(1973—),河北唐山人,博士,讲师,主要从事冶金相关技术研究,E-mail: shixuefeng_0808@163.com。

还原性和强度的保证。郭兴敏^[3]等通过控制不同碱度和 Al_2O_3 含量的条件来探究 MgO 对铁酸钙生成的影响,得出一定的碱度和 Al_2O_3 含量会使 MgO 的影响作用减弱;丁祥^[4-5]、吴胜利^[6-8]等在一定 CaO 、 Fe_2O_3 比值下,添加不同量的 SiO_2 ,通过试验研究了铁酸钙的生成过程,并以此为基础分别考察了 SiO_2 对铁酸钙生成和 CaO 、 SiO_2 对铁酸钙流动性的影响。由于近年来高铝、高硅矿石的使用比例增加和镁质熔剂的添加^[9-11],使人们对 SiO_2 、MgO 和 Al_2O_3 的研究力度不断加大,但 MgO 和 Al_2O_3 对铁酸钙生成的影响还少有报道。

笔者采用化学纯试剂,固定 CaO 、 Fe_2O_3 的摩尔比,在此基础上分别添加不同量 MgO、 Al_2O_3 进行烧结,对烧结后的试样进行 X 射线衍射和金相显微镜分析,探究不同 MgO 和 Al_2O_3 含量对铁酸钙矿相种类、含量和形态结构的影响。

1 试验原料及方案

本试验采用化学纯试剂,以摩尔比为 1:1 的 CaO 、 Fe_2O_3 为主要原料,分别加入不同量 MgO、 Al_2O_3 进行焙烧,由于 CaO 不稳定,在空气中易吸水变质,用 CaCO_3 来取代 CaO 加入,配比见表 1。

表 1 试验原料配比(质量分数)

Table 1 Raw material ratios %

试验编号	Fe_2O_3	CaO	CaCO_3	MgO	Al_2O_3
R1	74.01	25.99	46.39		
R2	73.64	25.86	46.16	0.5	
R3	73.27	25.73	45.92	1	
R4	72.90	25.60	45.69	1.5	
R5	72.53	25.47	45.46	2	
R6	72.16	25.34	45.23	2.5	
R7	72.90	25.60	45.69		1.5
R8	72.53	25.47	45.46		2
R9	72.16	25.34	45.23		2.5
R10	71.79	25.21	45.00		3
R11	71.42	25.08	44.76		3.5

2 试验设备与方法

试验设备如图 1 所示。将准备好的试验药品 CaO 、 Fe_2O_3 、MgO、 Al_2O_3 放入烘箱中烘干 2 h,以确保药品的干燥,冷却后的药品按表 1 所示配比进行称量混合,并放入研钵中,加入少许酒精,研磨 30 min 以上,使混合更加细和均匀。然后将混匀的药品进行压块,以 25 MPa 压力将药品压制成烧结用

的小饼状,再次放入烘箱烘干 1 h 左右,最后放入高温管式炉中进行烧结。升温条件为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1\text{ }230\text{ }^\circ\text{C}$,并在 $1\text{ }230\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 2 h,以确保反应充分,焙烧气氛为空气。随炉冷却后,取出试样。



图 1 可控气氛管式炉

Fig.1 Controlled atmosphere tube type furnace

把焙烧后的试样分为两部分,将其中一部分试样进行切割、镶样、砂纸打磨、抛光、喷金等一系列操作,然后在金相显微镜下观察矿相结构及形态变化。另一部分进行破碎、研磨,并筛分至 200 目($74\text{ }\mu\text{m}$)以下,做 X 射线衍射分析,检测物相种类和含量。

3 试验结果与讨论

3.1 MgO 含量对铁酸钙生成机理的影响

通过在铁酸钙中控制添加不同含量 MgO,进行焙烧后做 X 射线衍射分析,得到 XRD 图谱,如图 2 所示。

由图 2 可知,MgO 由 0.5% 增加至 2.5%,烧结矿相种类、含量发生明显变化。其中,由 C_4F_7 衍射峰可看出,铁酸钙 $\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$ 呈现先增大后减小的趋势,在 1.5%~2.0% 附近取得最大值,即适量的 MgO 有助于铁酸钙生成;镁固溶磁铁矿 MgFe_2O_4 、 CaO 的衍射峰在 MgO 为 2.0% 时显著增强,即 MgFe_2O_4 、 CaO 呈现先不变后增大的变化趋势;同样由衍射峰强度观察得出,在检测的范围内,赤铁矿(Fe_2O_3)含量呈降低趋势,铁酸半钙($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)的含量和具有亚铁价态的铁酸钙 CaFe_6O_8 含量逐渐升高。

分析认为:一方面是由于 MgO 促进了磁铁矿的生成,矿相中 Fe_2O_3 含量减少,另一方面是由于 MgO 含量增加,降低了 Fe_2O_3 与 CaO 接触几率,增加了 Fe_2O_3 与 MgO 接触几率,铁酸钙生成量降低,铁酸镁含量增加;另一方面磁铁矿含量增加,导致矿相中具

有亚铁价态的铁酸钙 CaFe_6O_8 含量增加,同时,引起 CaO 含量的相对过剩,使得矿相中 C_2F ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) 含量增加。综上所述,当 MgO 含量在 2.0% 以下时,随着 MgO 含量增加,可促进铁酸钙生成,高 MgO 含

量致使磁铁矿含量增加,铁酸钙含量减少。

3.2 MgO 含量烧结铁酸钙矿相结构影响

将试样进行加工、打磨和抛光后,在金相显微镜下放大 1 000 倍观察矿相形态,观察结果如图 3 所示。

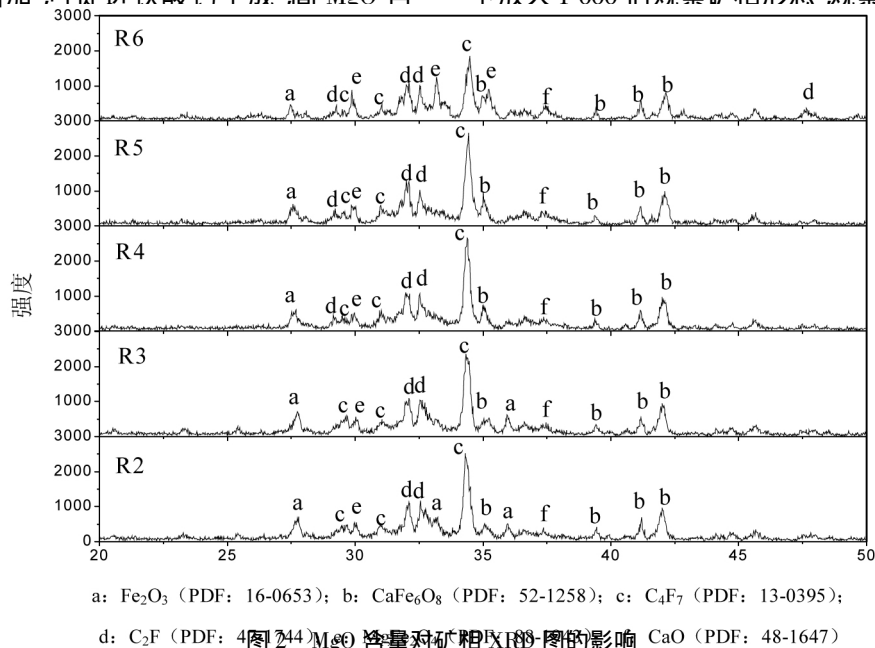
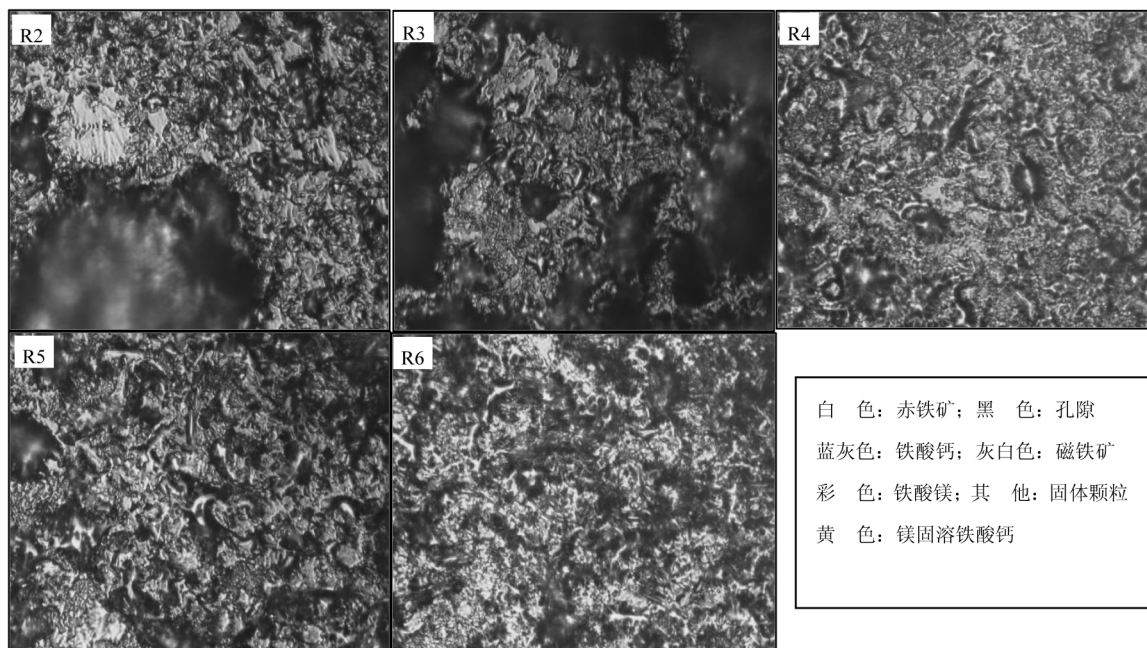


Fig.2 XRD patterns showing effect of MgO content on ore phase



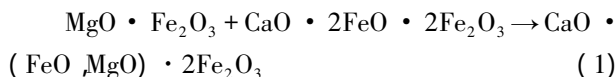
R2: $w(\text{MgO})=0.5\%$; R3: $w(\text{MgO})=1.0\%$; R4: $w(\text{MgO})=1.5\%$; R5: $w(\text{MgO})=2\%$; R6: $w(\text{MgO})=2.5\%$

图 3 MgO 对烧结铁酸钙矿相结构影响

Fig.3 Effect of MgO on sinter phase structure

由图3可知,将试样升温到1230℃并恒温2h,矿相中已有大量液相生成。且液相区域随MgO含量的增加而减小,由于二元系铁酸钙CaO-Fe₂O₃的液相开始生成温度为1205℃左右。分析认为是过量的MgO与Fe₂O₃反应生成高熔点物质MgFe₂O₄(熔点1580℃)以及磁铁矿阻碍了烧结液相生成;MgO的存在使矿相中生成了磁铁矿(Fe₃O₄),并随MgO含量的增加而增多,研究表明MgO与磁铁矿中亚铁离子易发生置换形成镁固溶磁铁矿^[9],但是MgO不与铁酸一钙、铁酸半钙发生固溶。因此,含镁复合铁酸钙可能是由MgFe₂O₄与铁酸钙CaFe₆O₈中亚铁之间相互固溶生成,固溶机理如式(1)所示;随着MgO含量增加,磁铁矿及彩色矿相(铁酸镁)含量增多,蓝灰色铁酸钙含量降低,矿相中黄色蜿蜒状物质含量先随MgO含量增加而增加,MgO含量超过1.5%之后其含量开始减少。黄色蜿蜒状物质主要在铁酸钙和

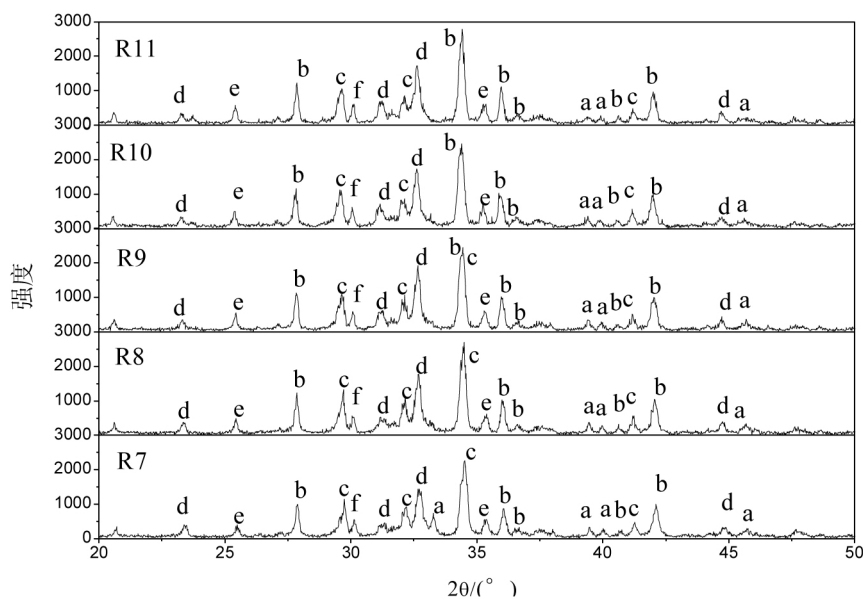
MgFe₂O₄边界生成,尤其是在MgFe₂O₄的周围形成环状黄色互联的蜿蜒的铁酸钙,可见,MgFe₂O₄与周边存在的铁酸钙发生固溶行为。



综合分析得出,当MgO含量低于1.5%时,含MgO复合铁酸钙含量增加较快,说明MgO参与上述固溶反应形成镁固溶铁酸钙。MgO含量超过1.5%后,尤其是MgO大于2.0%时,Fe₃O₄生成含量快速增加,MgO主要固溶磁铁矿中;MgO含量等于2.0%时,灰蓝色铁酸钙、镁固溶铁酸钙及磁铁矿之间相互交织在一起,矿相结构较为理想。

3.3 Al₂O₃ 含量对铁酸钙生成机理的影响

将R7(Al₂O₃1.5%)到R11(Al₂O₃3.5%)烧结后的试样进行破碎、研磨和筛分,然后做X射线衍射分析,得到图4所示XRD图谱。



a: Fe₂O₃ (PDF: 16-0653); b: SFCA-I (PDF: 52-1258); c: C₄F₇ (PDF: 13-0395);

d: C₂F (PDF: 89-8669); e: CA₂ (PDF: 89-3851); f: CaAl₂Fe₄O₁₀ (PDF: 21-0830)

图4 Al₂O₃ 含量对矿相XRD图的影响

Fig.4 XRD patterns showing effect of Al₂O₃ content on ore phase

由图4可知,R7~R11几组烧结后的试样中成分主要以不同形式的铁酸钙为主,并且含有少量的铝酸钙和赤铁矿。对不同Al₂O₃含量的各衍射峰进行对比发现,在所测范围内,随Al₂O₃含量的增加,矿相中铁酸钙C₄F₇和赤铁矿Fe₂O₃衍射峰强度呈逐渐减弱趋势,与此同时,其它物质的衍射峰则呈现增强的趋势。分析认为,Al₂O₃可以与铁酸钙发生固溶,且能够促进Fe₂O₃在铁酸钙中的溶解进而形成

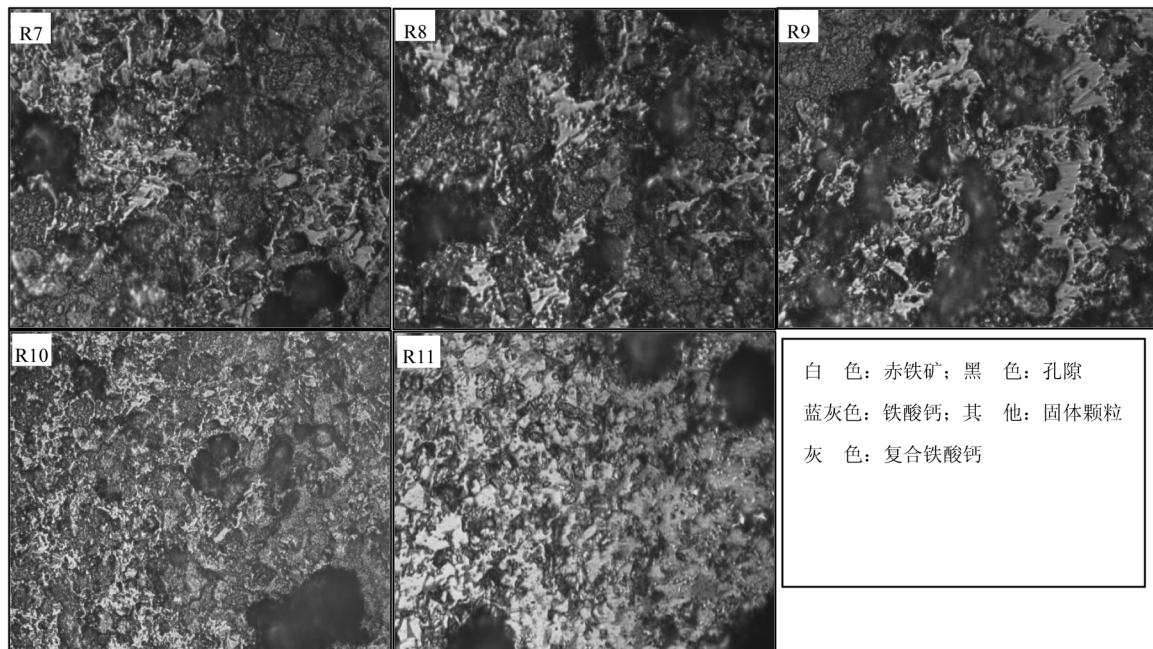
复合铁酸钙,因此,随着Al₂O₃含量增加,铁酸钙C₄F₇和Fe₂O₃含量逐渐减少,而复合铁酸钙SFCA-I、CaAl₂Fe₄O₁₀含量却随之升高;由于复合铁酸钙中固溶了大量的Fe₂O₃,这导致烧结矿中摩尔比CaO/Fe₂O₃>1,进而Al₂O₃与CaO接触几率增加,促使C₂F、CA₂衍射峰有略微增强的趋势。随着Al₂O₃含量由1.5%增加到3.5%,烧结试样的主要矿相由铁酸钙向复合铁酸钙转变。

3.4 Al_2O_3 含量烧结铁酸钙矿相结构影响

重复 3.2 的操作,在金相显微镜下放大 1 000 倍观察焙烧后试样的矿相结构形态,结果如图 5 所示。

观察图 5 可知,随着 Al_2O_3 含量的增加,复合铁酸钙的含量也在相继增长,当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增加到 3.5% 时,试样中所含的主要矿相为铁酸钙和复合铁酸钙,这和 XRD 分析结果一致;由矿相图中可看出,液相区域面积 Al_2O_3 含量增加也呈逐渐扩大的趋

势,当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 3.0\%$ 时,液相区域大幅度增加。分析总结为,由于 Al_2O_3 能够促进液相生成,且较高 Al_2O_3 含量下液相较多,随即复合铁酸钙生成动力学条件得到改善,利于铁酸钙、 Fe_2O_3 与 Al_2O_3 之间固溶形成复合铁酸钙,所以 XRD 图中显示铁酸钙 C_4F_7 和 Fe_2O_3 衍射峰强度降低,而复合铁酸钙(SC-FA-I 、 $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$) 衍射峰增强。因此, Al_2O_3 主要具有促进铁酸钙向复合铁酸钙转化的作用。



R7: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.5\%$; R8: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.0\%$; R9: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.5\%$; R10: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.0\%$; R11: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.5\%$

图 5 Al_2O_3 对烧结铁酸钙矿相结构影响

Fig.5 Effect of Al_2O_3 on sinter phase structure

4 结论

1) MgO 含量由 0.5% 增加至 1.5%, 利于铁酸钙生成; MgO 含量超过 2.0% 之后矿相中镁固溶磁铁矿 MgFe_2O_4 、 CaO 衍射峰增强, 对铁酸钙生成不利, 铁酸钙 $\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$ 含量呈下降趋势。

2) 当 MgO 含量低于 1.5% 时, MgO 主要参与固溶反应形成镁固溶铁酸钙; MgO 含量增加超过 2% 时, 高熔点物质 MgFe_2O_4 (熔点 1 580 $^{\circ}\text{C}$) 以及磁铁矿 Fe_3O_4 含量增多, 阻碍了烧结液相生成, 铁酸钙生成动力学条件恶化, 降低铁酸钙含量。 MgO 含量等

于 2.0% 时, 铁酸钙及磁铁矿之间相互交织在一起, 矿相结构较为理想。

3) Al_2O_3 含量增加, 可以促进 Fe_2O_3 在铁酸钙中的固溶, 复合铁酸钙(SFCA-I 、 $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$) 含量也随之升高。烧结相主要矿相随着 Al_2O_3 含量的升高由铁酸钙向复合铁酸钙转变。

4) Al_2O_3 能够促进 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 二元系液相生成, 随着 Al_2O_3 含量由 1.5% 增加到 3.5% 液相逐渐增多, 复合铁酸钙生成动力学条件得到改善, 利于铁酸钙、 Fe_2O_3 与 Al_2O_3 之间固溶形成复合铁酸钙, 即 Al_2O_3 对铁酸钙向复合铁酸钙转化有重要促进的作用

参考文献

- [1] Fan Xiaohui, Meng Jun, Chen Xuling, et al. Influence factors of calcium ferrite formation in iron ore sintering[J]. Journal of

- Central South University(Natural Science) , 2008 , 39(6) : 1125-1131.
(范晓慧, 孟君, 陈许玲, 等. 铁矿烧结中铁酸钙形成的影响因素[J]. 中南大学学报(自然科学版) , 2008 , 39(6) : 1125-1131.)
- [2] Ye Kuangwu. Burden structure and concentrate of blast furnace[J]. Sintering and Pelletizing , 2001 , 26(3) : 6-7.
(叶匡吾. 高炉炉料结构与精料[J]. 烧结球团 , 2001 , 26(3) : 6-7.)
- [3] Guo Xingmin , Zhang Jun , Li Chunzeng , *et al.* Effect of magnesia on formation of calcium ferrites under the quasi-chemical equilibrium[J]. Iron and Steel , 2009(4) : 19-20.
(郭兴敏, 张 俊, 李春增, 等. 准化学平衡条件下 MgO 对多元铁酸钙生成的影响[J]. 钢铁 , 2009(4) : 19-20.)
- [4] Ding Xiang. Study of the mechanism on formation of calcium ferrite in the Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing 2015: 6.
(丁祥. Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 系铁酸钙(SFC) 生成机理研究[D]. 北京: 北京科技大学 2015: 6.)
- [5] Ding Xiang , Guo Xingmin. Effect of solid state SiO₂ on the formation process of binary calcium ferrite[J]. Iron and Steel , 2015 , 50(3) : 33-38.
(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.)
- [6] Wu Shengli , Bei Jicheng , Zhu Juan , *et al.* Influence of chemical composition on liquid fluidity of ferrite[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2015 27(9) : 7.
(吴胜利, 贝纪承, 朱娟, 等. 化学成分对铁酸盐烧结液相流动性的影响[J]. 钢铁研究学报 2015 27(9) : 7.)
- [7] Wu Shengli , Pei Yuandong , Chen Hui , *et al.* Evaluation on liquid phase fluidity of iron ore in sintering[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2008 30(10) : 12.
(吴胜利, 裴元东, 陈辉, 等. 铁矿粉烧结液相流动性评价[J]. 北京科技大学学报 2008 30(10) : 12.)
- [8] Wu Shengli , Bian Miaolian , Wang Qingfeng , *et al.* Fusion characteristics of iron ore fines and evaluation method[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2010 32(12) : 2.
(吴胜利, 边妙莲, 王清峰, 等. 铁矿粉的烧结熔融特性及其评价方法[J]. 北京科技大学学报 2010 32(12) : 2.)
- [9] Yao Junhao , Yang Jun , Han Dong , *et al.* Effect of additives on formation of calcium ferrites in magnesiariched sinters[J]. Iron and Steel , 2015 , 50(2) : 12-16.
(姚君豪, 杨军, 韩冬, 等. 添加剂对高 MgO 烧结矿中铁酸钙生成的影响[J]. 钢铁 , 2015 , 50(2) : 12-16.)
- [10] Wu Shengli , Han Hongliang , Jiang Weizhong , *et al.* MgO interaction mechanism in sinter[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing , 2009 31(4) : 428-432.
(吴胜利, 韩宏亮, 姜伟忠, 等. 烧结矿中 MgO 作用机理[J]. 北京科技大学学报 2009 31(4) : 428-432.)
- [11] Jin Mingfang , Li Guangsen , Chu Mansen , *et al.* Diffusion between MgO and hematite during sintering[J]. Iron and Steel , 2008 43(3) : 10-14.
(金明芳, 李光森, 储满生, 等. 烧结过程中 MgO 在赤铁矿中的扩散行为的研究[J]. 钢铁 2008 43(3) : 10-14.)

编辑 杨冬梅

攀钢研究院参与的 ISO 标准通过国际会议审定

(11 月 28 日消息) 由 TC17/SC1 钢技术委员会化学成分测定方法分技术委员会组团出席的 ISO/TC17/SC 第 29 次国际标准全体会议在法国巴黎召开 攀钢研究院理化测试研究所专家应邀代表攀钢参会。

会议审定通过了由理化测试研究所参与的国际标准“ISO/TC17/SC1/SG5-N1 低合金钢测定 Mn、P、Cr、Ni、Mo、Co、Cu、V、Ti、As 和 Sn 等离子体原子发射光谱分析法”的标准草案。项目组在充分听取专家意见的基础上, 将制定下一步的工作计划, 征招 1-2 家国外实验室共同参与标准的起草工作, 同时收集全部数据, 完成数理统计等一系列工作。

据了解, 这是攀钢研究院积极参与国际标准起草工作的又一重大举措, 通过参加 ISO 国际会议可以了解和掌握国际标准起草的渠道、技术路线、方法要点、技术要求、实验要求及精密度实验安排等, 对今后理化测试研究所国际标准起草工作具有重要的指导意义。

<http://www.panyan.cn/morenews.aspx?tag=1&id=258B89D22D5867E1>