MgO/Al_2O_3 比对铁矿粉烧结液相生成的影响

胡长庆，张国柱，崔利民
（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： 本文采用 FactSage 热力学软件模拟计算了不同 MgO/Al_2O_3 比的铁矿粉烧结过程液相生成行为，并且通过试验研究了 MgO/Al_2O_3 比对含高岭土型和三水铝石型 Al_2O_3 混合料液相生成特征温度的影响规律。结果表明：烧结液相量随温度升高而增多；MgO/Al_2O_3 比从 0.5 增大到 1.8，烧结混合料有效液相开始生成温度降低，有效液相生成终止温度略有升高，完全熔化温度区间增加；适宜的 MgO/Al_2O_3 比，有利于提高烧结液相生成量。

关键词： MgO/Al_2O_3 比；铁矿粉烧结；液相生成特征温度；液相区
中图分类号： TF046.4 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2016)05－0019－05
doi: 10.13403/j.sjqt.2016.05.058

Influence of MgO/Al_2O_3 ratio on liquid phase generation during iron ore sintering

Hu Changqing, Zhang Guozhu, Cui Limin
(*Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan* 063009, *Hebei*)

Abstract The liquid phase formation during iron ore sintering process with different different MgO/Al_2O_3 ratio was simulated and calculated by FactSage software, and the laws of effect of MgO/Al_2O_3 ratio on the characteristic temperature of liquid phase formation for the kaolinite and gibbsite type Al_2O_3 mixture were studied through experiments. The results show that the sintering liquid phase volume increases with the increase of temperature. With MgO/Al_2O_3 ratio increasing from 0.5 to 1.8, the effective initial liquid phase formation temperature of sintering mixture decreases, the effective liquid phase formation ending temperature increases slightly, and the complete melting temperature range increases. Appropriate MgO/Al_2O_3 ratio is favorable for improving the amount of sintering liquid phase formation.

Key words MgO/Al_2O_3 ratio; sintering of iron ore fines; characteristic temperature of liquid phase formation; liquid phase region

1 前 言

由于世界范围内铁矿资源消耗逐年增加，高品位铁矿资源日益匮乏，铁矿资源劣质化趋势持续，无论是出于经济性考虑还是受制于高品质铁矿资源短缺，钢铁企业不得不使用廉价劣质铁矿。然而，高 SiO_2、高 Al_2O_3 低品质铁矿使用量的增加，导致烧结矿中 Al_2O_3 含量升高，

收稿日期：2016－06－08
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：胡长庆(1973－)，男，博士，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。
通讯作者：张国柱(1990－)，男，硕士研究生，研究方向：冶金节能与资源优化。

中国知网 https://www.cnki.net

进而带来了一系列的负面问题[1,2]。如低温还原粉化性能恶化，导致高炉上部透气性变差；高炉渣中 Al_2O_3 含量升高，黏度升高。通常通过适当提高烧结原料中 MgO 的配比来改善 Al_2O_3 含量增加所带来的负面影响[3,4]。然而随着高炉精料技术的发展和低硅烧结技术的推广，MgO 在烧结矿中的负面影响已日益显现[5,6]。为阐明 Al_2O_3 或 MgO 含量对烧结过程液相生成影响机制，Hisao KIMURA 等人[7,8]研究了不同氧分压下 $CaO-SiO_2-FeO_X-Al_2O_3/MgO$ 体系相图的变化情况。研究发现，Al_2O_3 的加入使液相区域变大，而 MgO 使富铁区域液相开始收缩。但是对于 Al_2O_3 和 MgO 共同作用下 $CaO-SiO_2-FeO_X-Al_2O_3-MgO$ 体系液相区域变化趋势研究却鲜有报道。

本文首先采用 FactSage 热力学软件模拟计算了不同 MgO/Al_2O_3 比对烧结过程中液相量、有效液相生成温度以及 $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ 体系液相区的影响，进而采用熔点熔速仪研究了不同 MgO/Al_2O_3 比对烧结液相生成特征温度的影响。

2 MgO/Al_2O_3 比对铁矿粉烧结液相生成影响的热力学计算分析

2.1 模拟计算条件

计算采用 FactSage 6.4 热力学软件中的 Equilib 和 Phase Diagram 两个模块。Equilib 模块可以在设定反应温度和压强的条件下，输入反应物和质量，从而得到反应过程中可能出现的物质，本文用于计算烧结过程生成液相量。Phase Diagram 模块是一个能够计算、画出单元或者多元相图的程序。根据反应体系物质成分，选择包含各种氧化物的 FToxid 数据库。由于需要设置氧分压，选择包含各种单质元素在内的 FactPS 数据库；产物数据库分别选择了用于计算烧结过程液相生成的 FToxid-SLAGA 数据库，用于计算 CaO、SiO_2、Fe_2O_3、MgO、Al_2O_3 体系固相反应的 FToxid-MeO 数据库。温度区间为 1 125～1 350 ℃，步长选择 25 ℃，氧分压设置为 0.21 atm。热力学计算所用铁矿粉化学成分如表 1 所示，其二元碱度 R=2.0。

表 1 热力学计算所用原料化学成分及 MgO/Al_2O_3 比

编号	Fe_2O_3/%	Fe_3O_4/%	CaO/%	SiO_2/%	MgO/%	Al_2O_3/%	MgO/Al_2O_3
1	40.88	40.88	9.16	4.58	1.50	3.00	0.50
2	41.13	41.13	9.16	4.58	2.00	2.00	1.00
3	41.88	41.88	9.16	4.58	1.50	1.00	1.50

2.2 模拟结果及分析

2.2.1 不同 MgO/Al_2O_3 比对烧结液相生成的影响

图 1 为不同 MgO/Al_2O_3 比时液相生成量随温度的变化关系。可见，烧结液相量随温度的升高而增多；MgO/Al_2O_3 比由 0.5 增大到 1.5 时，液相生成温度由 1 147 ℃降低到 1 125 ℃；温度为 1 225～1 250 ℃时，MgO/Al_2O_3 比为 1.5 的混合料液相生成速率最快。模拟结果表明，适当提高 MgO/Al_2O_3 比，铁矿粉烧结液相生成能力增强，液相开始生成温度降低，液相量增加。

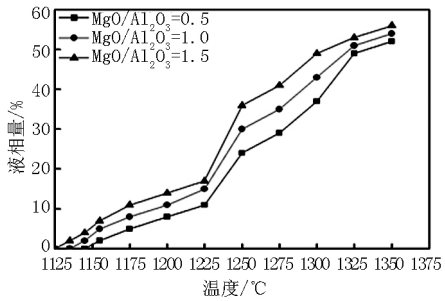


图 1 不同 MgO/Al_2O_3 比时液相生成量随温度的变化关系

2.2.2 不同 MgO/Al_2O_3 比对 $CaO-SiO_2-FeO_X-Al_2O_3-MgO$ 体系液相区投影的影响

图 2 显示了温度为 1300 ℃，MgO/Al_2O_3 比分别为 0.5、1.0 和 1.5 时，$CaO-SiO_2-FeO_X-Al_2O_3-MgO$ 体系液相区投影。可以看出：MgO/Al_2O_3 比为 0.5 时存在两个液相区域（如图 2 中黑色部分所示），其中较大的液相区域为 A，用黑色实心矩形表示的液相区域为 B；当 MgO/Al_2O_3 比增大为 1.0 时，区域 A、B 扩大（如图 2

中国知网 https://www.cnki.net

中深灰色部分所示)，并且向 Fe_2O_3 一端移动；当 MgO/Al_2O_3 比值进一步增大到 1.5 时，液相区向 Fe_2O_3 一端移动趋势更加明显，并且两个液相区域合并为一个面积更大的、狭长的液相区域(如图 2 中浅灰色部分所示)。

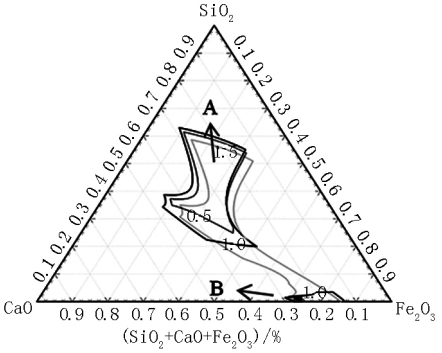


图 2　$P_{O_2}=0.21$ atm，1 300 ℃时不同 MgO/Al_2O_3 比下 $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3-MgO$ 体系液相区域

由以上分析可知，随 MgO/Al_2O_3 比增加，液相区向富铁区移动，这一变化对烧结将产生有利影响，液相区变大，意味着烧结混合料可在较大的成分范围内熔融，产生更多的液相量，确保了烧结矿的固结强度。对于实际的烧结操作，富铁区域对控制液相的生成和烧结行为有很大影响。因此，考虑和选择烧结混合料的 MgO/Al_2O_3 比值，对于控制熔体和烧结行为来说十分重要。

3　试验研究

3.1　试验原料

实验所用原料均为分析纯试剂，其主要化学成分列于表 2。其中氧化钙用碳酸钙代替，以防止其吸水变质影响称量精度；根据实际铁矿粉氧化铝赋存状态，选用了高岭土和三水铝石两种试剂。

3.2　试验设备及方法

实验采用熔点熔速仪。首先，将试样压制成圆柱形小饼($\varnothing 3$ mm $\times H_3$ mm)，再通过高温变形法测定液相生成温度[9]。高温摄像机采集试样图片，由图片处理软件分析试样在不同温度下的收缩率得出液相生成特征温度，其中收缩率为 20% 时对应的温度为有效液相开始形成温度，记为 T_{20}；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_{50}；以 1 280 ℃下锥形面积与 1 000 ℃下锥形面积的收缩比例来表征液相生成量，记为 η。

表 2　试验用铁矿粉化学成分及 MgO/Al_2O_3 比

编号	Fe_2O_3/%	Fe_3O_4/%	CaO/%	SiO_2/%	MgO/%	Al_2O_3/%(高岭土)	Al_2O_3/%(三水铝石)	MgO/Al_2O_3
1	40.88	40.88	9.16	4.58	1.50	3.00	–	0.50
2	41.03	41.03	9.16	4.58	1.80	2.40	–	0.75
3	41.13	41.13	9.16	4.58	2.00	2.00	–	1.00
4	41.88	41.88	9.16	4.58	1.50	1.00	–	1.50
5	41.73	41.73	9.16	4.58	1.80	1.00	–	1.80
6	40.88	40.88	9.16	4.58	1.50	–	3.00	0.50
7	41.03	41.03	9.16	4.58	1.80	–	2.40	0.75
8	41.13	41.13	9.16	4.58	2.00	–	2.00	1.00
9	41.88	41.88	9.16	4.58	1.50	–	1.00	1.50
10	41.73	41.73	9.16	4.58	1.80	–	1.00	1.80

3.3　实验结果及分析

3.3.1　MgO/Al_2O_3 比对有效液相开始形成温度的影响

有效液相开始生成温度可在一定程度上表征铁矿粉烧结液相生成的难易程度，其值越低，烧结工艺条件下越易生成液相。图 3 为不同 MgO/Al_2O_3 比下的有效液相开始形成温度。可见，①随烧结混合料 MgO/Al_2O_3 比升高，有效液相开始生成温度降低，当 MgO/Al_2O_3 比由 0.5 升高到 1.8 时，含三水铝石型 Al_2O_3 的混合料有效液相开始形成温度由 1 291 ℃降低到 1 251 ℃，含高岭土型 Al_2O_3 的混合料有效液相开始形成温度由 1 267 ℃降低到 1 249 ℃。产生这一现象的原因主要是因为当 MgO/Al_2O_3 比较低时，

中国知网　https://www.cnki.net

Al_2O_3 含量相对较高，其活性提高，复合铁酸钙的铁钙比（Fe_2O_3/CaO）升高，使得 $CaO-Fe_2O_3$ 体系生成铁酸钙的包晶点温度上升；同时，Al_2O_3 与 Fe_2O_3 性能相近，且与 CaO 的结合能力强于 Fe_2O_3，易与 CaO 生成高熔点化合物，如 $5CaO\cdot Al_2O_3$，最终导致了较高的初始液相生成温度；且随 MgO/Al_2O_3 比增大，Al_2O_3 含量逐渐降低，MgO 含量相对升高，易生成针状铁酸钙，而针状铁酸钙开始生成温度低于板柱状铁酸钙，使混合料有效液相开始形成温度降低。此外，MgO/Al_2O_3 比对混合料有效液相开始形成温度影响的实验与 FactSage 模拟计算结果基本一致，可采用 FactSage 软件对烧结混合料液相开始生成温度进行分析、评价。②MgO/Al_2O_3 比相同，特别是 MgO/Al_2O_3 比较低时，含三水铝石型 Al_2O_3 混合料的液相开始生成温度高于含高岭土型 Al_2O_3 混合料的液相开始生成温度，其原因在于高岭土型 Al_2O_3 在加热升温过程中发生物相转变，生成热力学介稳状态的偏高岭土，活性增加，从而有利于较低温度下生成液相[10]。

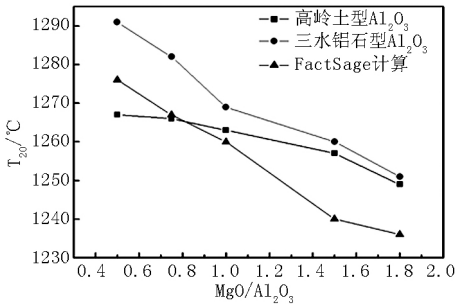


图3 不同 MgO/Al_2O_3 比下的有效液相开始形成温度

3.3.2 MgO/Al_2O_3 比对有效液相形成终止温度的影响

图4为不同 MgO/Al_2O_3 比下的有效液相生成终止温度。可见，①随 MgO/Al_2O_3 比增加，含两种类型 Al_2O_3 的混合料有效液相形成终止温度略呈升高趋势，有效液相生成温度区间（有效液相形成终止温度与有效液相形成开始温度之差），即完全熔化温度区间增大，表明一定条件下完全生成液相所需时间更长。②含高岭土型 Al_2O_3 的混合料有效液相形成终止温度最高值在 $MgO/Al_2O_3=1$ 处取得，但不同 MgO/Al_2O_3 比对应的有效液相生成终止温度相差较小，最高值与最低值仅相差6 ℃；含三水铝石型 Al_2O_3 的混合料有效液相形成终止温度最大值在 $MgO/Al_2O_3=1.8$ 处取得。③MgO/Al_2O_3 比相同，特别是 MgO/Al_2O_3 比较低时，含高岭土型 Al_2O_3 混合料的有效液相生成终止温度、液相生成温度区间均大于含三水铝石型 Al_2O_3 混合料的有效液相生成终止温度、液相生成温度区间。而在烧结温度制度一定的情况下，铁矿粉烧结有效液相形成终止温度过高、有效液相生成温度区间过大，将对烧结过程液相生成量及烧结混合料的有效固结产生不利影响。

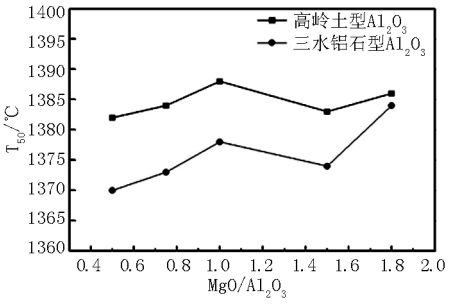


图4 不同 MgO/Al_2O_3 比下的有效液相生成终止温度

3.3.3 MgO/Al_2O_3 比对液相生成量的影响

铁矿粉烧结过程中液相生成量可由以下公式求得[10]：

$$\eta=(S_{1\,000}-S_{1\,280})/S_{1\,000}\times 100\%$$

其中：η 为烧结过程中生成的液相量，$S_{1\,000}$ 为样品在温度1 000 ℃时对应的样品侧面积，以此温度下的面积为基准；$S_{1\,280}$ 为样品在温度1 280 ℃时对应的侧面积，可由收缩率来表示。

图5给出了含高岭土和三水铝石两种类型 Al_2O_3 的混合料在不同 MgO/Al_2O_3 比下的烧结液相生成量试验值与模拟计算值对比。由图5可知：①烧结混合料适宜的 MgO/Al_2O_3 比，有利于提高液相生成量，从而实现烧结矿的有效固结。且由于加热升温过程高岭土结构变化，活性改善，含高岭土型 Al_2O_3 的混合料液相生成量较含三水铝石型混合料的液相生成量要多。②含高岭土和三水铝石两种类型 Al_2O_3 的混合料烧结生成的液相量都在 MgO/Al_2O_3 比为0.75处取得最大值，与镁铝比为0.75时具有较低的

中国知网 https://www.cnki.net

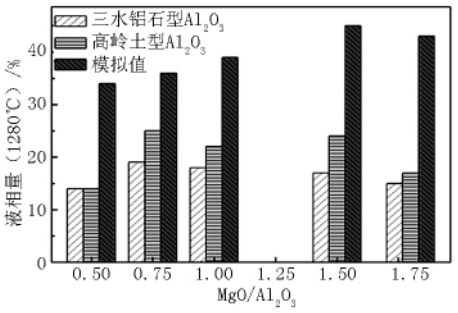


图 5　不同 MgO/Al_2O_3 比下的液相生成量

（注：图中 $MgO/Al_2O_3=1.75$ 处所示柱状图实为 $MgO/Al_2O_3=1.80$ 所对应数据。）

烧结初始液相生成温度和较低的烧结液相终止生成温度有关。③FactSage 软件模拟计算得出的液相量在 $MgO/Al_2O_3=1.5$ 处取得最大值，并且由于模拟计算值为反应完全时的液相生成量，而实验受原料颗粒结构、反应性、反应时间等动力学因素影响，模拟计算值与试验值存在一定差异。

4　结　论

1）模拟计算结果表明，烧结液相量随温度升高而增多；随 MgO/Al_2O_3 比升高，烧结液相生成量增加，液相开始生成温度降低，液相区扩大，且液相区向富铁区域移动。

2）随 MgO/Al_2O_3 比升高，含高岭土型和三水铝石型 Al_2O_3 的烧结混合料液相开始生成温度降低，有效液相形成终止温度略有升高，有效液相生成温度区间扩大；MgO/Al_2O_3 比相同时，含三水铝石型 Al_2O_3 的混合料液相开始生成温度高于含高岭土型 Al_2O_3 的混合料液相开始生成温度，含三水铝石型 Al_2O_3 的混合料液相生成终止温度低于含高岭土型 Al_2O_3 的混合料液相生成终止温度。

3）适宜的 MgO/Al_2O_3 比，有利于提高烧结液相生成量。当 MgO/Al_2O_3 比为 0.75 时，含高岭土型和三水铝石型 Al_2O_3 的烧结混合料液相生成量最大，具有较好的熔融特性。

参考文献

[1] Manoj Kumar Choudhary，D. Bhattachrjee，P. S. Bannerjee，et al. Effect of variation of alumina on development of phases during iron ore sintering [J]. ISIJ International，2008，48（12）：1804－1806.

[2] 王树同，祈福安. Al_2O_3 加剧烧结矿低温还原粉化的研究[J]. 烧结球团，1997，22（2）：1－4.

[3] P. R. 道森. 世界铁矿石发烧结发展现状[J]. 烧结球团，1994，（3）：33－41.

[4] U. S. Yadav，B. D. Pandey，B. K. Das，et al. Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore [J]. Ironmaking and Steelmaking，2002，29（2）：91.

[5] 吴胜利，韩宏亮. 烧结矿中 MgO 作用机理[J]. 北京科技大学学报，2009，31（4）：429－432.

[6] 姜鑫. 高炉炉料中合理利用含 MgO 原料的基础理论研究[D]. 辽宁：东北大学，2008.

[7] Hisao Kimura，Tsutomu Ogawa，Mitsuru Kakiki，et al. Effect of Al_2O_3 and MgO additions on liquidus for the $CaO-SiO_2-FeO_X$ system at 1573K [J]. ISIJ International，2005，45（4）：506－512.

[8] Hisao Kimura，Shuji Endo，Kohei Yajima，et al. Effect of oxygen partial pressure on liquidus for the $CaO-SiO_2-FeO_X$ system at 1573K [J]. ISIJ International，2004，44（12）：2 040－2 045.

[9] 范晓慧，甘敏，姜涛，等. 一种烧结铁矿石液相生成的检测方法：中国，200910307772[P]. 2010－03－10.

[10] 褚华军，姚晓，张祖华. 高岭土煅烧活化温度的初选[J]. 建筑材料学报，2008，11（5）：621－625.

（上接第 9 页）

由表 1 可知，改造后漏风率平均降低了 9.7%，烧结总管负压平均升高约 1.5kPa，从而使烧结矿产质、量显著提升，且每月节约润滑脂 4t，取得了经济和环保的双重效益。

参考文献

[1] 中南矿冶学院主编. 烧结球团机械设备[M]. 北京：冶金工业出版社，1978.

[2] 唐先觉，李希超. 现代钢铁工业技术[M]. 北京：冶金工业出版社，1984.

[3] 北京钢铁学院主编. 炼铁机械[M]. 北京：冶金工业出版社，1984.

[4] 傅菊英，姜涛，朱德庆. 烧结球团学[M]. 长沙：中南工业大学出版社. 1996.

[5] 何安西，李华彬，邓天秀，等. 烧结机新型密封滑道的研制与应用[J]. 河北冶金，1998：36－38.

[6] 张昌富. 冶炼机械[M]. 北京：冶金工业出版社，2003.

[7] 黄钢，洪永年. 烧结机台车与风箱的密封[J]. 重型机械，2007：56－59.

[8] 牛晋昌. 烧结机密封滑道改进[J]. 河北冶金，2010：19－24.

中国知网　https://www.cnki.net