MgO/Al_2O_3 对复合铁酸钙润湿性和黏度的影响

胡长庆,闫龙飞,张国柱,赵 凯,师学峰
(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:本文以烧结矿最主要粘结相复合铁酸钙为研究对象,探究了复合铁酸钙物性随 MgO/Al_2O_3 比值的变化规律。通过改变复合铁酸钙的 MgO、Al_2O_3 含量研究了不同配比组成的复合铁酸钙的黏度特性和其溶化后与 Fe_2O_3 间的润湿性。结果表明:同一温度下,复合铁酸钙的黏度随 MgO/Al_2O_3 比值的增大而减小;随 MgO/Al_2O_3 比值的增大,润湿角整体呈现先减小后增大的趋势,在 MgO/Al_2O_3 = 0.66 附近取得最小值。

关键词:复合铁酸钙;黏度;润湿性;MgO/Al_2O_3
中图分类号:TF046.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8764(2018)01-0006-04
doi:10.13403/j.sjqt.2018.01.002

Effect of MgO/Al_2O_3 on wettability and viscosity of SFCA

Hu Changqing, Yan Longfei, Zhang Guozhu, Zhao Kai, Shi Xuefeng
(*School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Tangshan* 063210, *Hebei*)

Abstract In this paper, the main bonding phase of sinter, silico-ferrite of calcium and aluminum (SFCA), was taken as the research project. The change regularities of physical properties of SFCA with MgO/Al_2O_3 ratio was studied. By changing the content of MgO and Al_2O_3 of SFCA, the viscosity characteristics and wetting angle of different SFCA to Fe_2O_3 were studied. The results show that, the viscosity of SFCA decreases with the increase of MgO/Al_2O_3 ratio at the same temperature; As MgO/Al_2O_3 increases, the wetting angle first decreases then increases, and reaches the minimum value when MgO/Al_2O_3 = 0.66.

Key words SFCA; viscosity; wettability; MgO/Al_2O_3

1 前 言

烧结矿作为高炉的主要入炉原料之一,其性能对高炉的透气性、炉渣性能及铁水质量有着重要的影响。由于近年来对高 Al_2O_3 的低品位矿的加大使用,人们通常使用增加 MgO 含量的方法来抵消 Al_2O_3 带来的不利影响[1~3],使得人们加大了关于 MgO 对烧结影响的研究。一些学者以高炉渣为研究对象,探究了 MgO 含量及碱度等对高炉渣粘度的影响,阐述了 MgO 含量在不同温度对黏度的影响[4~6]。李光森[7,8]等以粘结相为研究对象,探究了 MgO 对润湿性的影响。由此,研究粘结相的黏度、粘结相与铁矿物之间的润湿性对烧结矿冶金性能的提升有着重要意义[9~11]。复合铁酸钙作为烧结矿最主要的粘结相,不同 MgO/Al_2O_3 对其黏度、润湿性影响的研究报道却不多见。

本文基于前人对复合铁酸钙的研究,采用化

收稿日期:2017-06-26
基金项目:河北省自然科学基金-钢铁联合基金(E2015209124)
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:闫龙飞(1992-),男,硕士研究生,主要从事烧结方面的研究。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

学纯试剂制备铁酸一钙，并以此为基础制备不同 MgO/Al_2O_3 比值的复合铁酸钙，探究 MgO/Al_2O_3 对复合铁酸钙黏度、润湿性的影响。

2　实验设备及方法

采用化学纯试剂为实验原料，先制备铁酸一钙，然后将制出的铁酸一钙做 X 射线衍射分析和矿相分析，选取适宜配比和生成条件的铁酸一钙，并以此为基底按表 1 成分配比制备复合铁酸钙。其中选取的铁酸一钙制备条件为 $n(CaO):n(Fe_2O_3)=0.8:1.0$，加热到 1 200 ℃，恒温 24 h；复合铁酸钙的制备条件为空气气氛加热到1 250 ℃，恒温 24 h。

表 1　制备复合铁酸钙原料成分(%)

编号	CF	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	MgO/Al_2O_3
1#	44.13	43.82	2.39	3.51	6.15	0.68
2#	44.13	39.30	4.12	6.30	6.15	0.66
3#	44.13	36.71	4.12	8.89	6.15	0.46
4#	44.13	38.18	5.24	6.30	6.15	0.83
5#	44.13	35.59	5.24	8.89	6.15	0.59
6#	44.13	27.58	7.32	14.82	6.15	0.49
7#	44.13	25.26	9.64	14.82	6.15	0.65

2.1　润湿性实验

本实验使用主要仪器为全自动炉渣熔点熔速测定仪，垫片选用 Fe_2O_3 垫片。

Fe_2O_3 垫片是由分析纯 Fe_2O_3 试剂经高压、高温烧结并磨制而成。具体为将纯 Fe_2O_3 试剂压成∅10 mm×4 mm 小饼状，并置于 1 450 ℃高温炉中恒温 2 h，随炉冷却。然后将试样取出磨成∅10 mm×2 mm 光片。

将准备好的试样和 Fe_2O_3 垫片置于载物台，并保证垫片上表面水平。按照设定程序加热升温，将试样送入炉内恒温区。测定过程中通 Ar 保护，防止氧化。当试样开始收缩后，尽可能多的抓取图像，直至温度达到 1 450 ℃。最后，对得到的图像进行圆弧切线处理，测量试样在不同温度下的润湿角。利用润湿角与温度的关系曲线，评价复合铁酸钙的润湿性规律。

2.2　黏度研究

粘结相的黏度是表征粘结相流动性的物理量，表示单位面积单位距离相邻流体层间产生单位流速差时的内摩擦力，与流动性成反比。

2.2.1　实验研究

本实验采用的仪器为 RTW－13 熔体物性综合测定仪。首先将烧制好的试验样品破碎，在 105 ℃下烘干 3 h 后备用，称取 140 g 试样装入石墨坩埚中。然后将石墨坩埚放入熔体物性综合测试仪内，按照既定升温程序升温，经过 3 h 升温至 1 500 ℃后，恒温 30 min。待试验样品充分熔化后，将带有刚玉杆的钼头插入到熔渣液面下 35～40 mm 处，定温测试样黏度，记录黏度曲线。

2.2.2　软件模拟

应用热力学软件 FactSage 6.4 进行黏度模拟。其中模块选择 Equilib 和 Viscosity 模块，计算时数据库选择 FToxid，温度范围为 1 200～1 500 ℃，步长为 10 ℃，压强为 0.1 MPa。模拟黏度时首先采用 Equilib 模块确定不同温度条件下渣系固相分数(solid fraction)，然后采用 Viscosity 模块确定纯液相的黏度(Viscosity liquid)，最后采用如下公式(1) Einstein-Roscoe 方程来计算出表观黏度，以表观黏度来分析 MgO/Al_2O_3 比对复合铁酸钙黏度影响的规律。模拟实验所用到的成分及其含量与以上七组各成分初始含量相一致。

$$\text{Viscosity(solid + liquid mixture)} \approx \text{Viscosity(liquid)} \times (1 - \text{Solid fraction}) - 2.5 \quad (1)$$

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 实验结果与分析

图1为制备的七组复合铁酸钙的X射线衍射图。

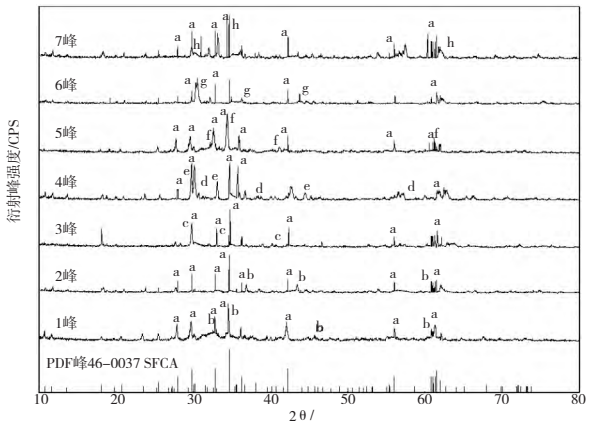


图1 1 250 ℃×24 h试样的XRD图谱

a－复合铁酸钙($Ca_{2.3}Mg_{0.8}Al_{1.5}Fe_{8.3}Si_{1.1}O_{20}$)；
b－铁酸半钙；c－钙铁辉石；d－透辉石；e－硅酸钙
f－$Ca_2Fe_7O_{11}$；g－钙铁橄榄石；h－镁铁矿

3.1 MgO/Al_2O_3比对复合铁酸钙润湿性影响

使用圆弧切线法测量七组不同MgO/Al_2O_3比值试样的烧结液相与Fe_2O_3垫片间的润湿角。测量结果如图2所示。

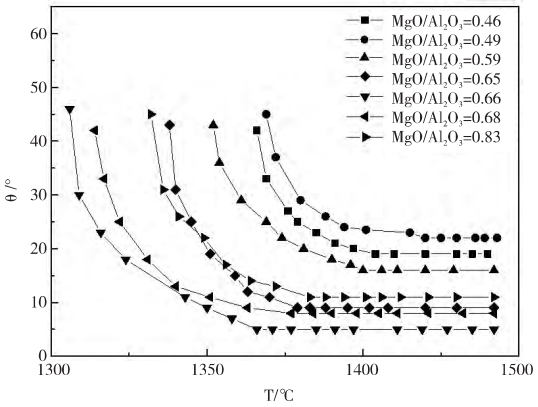


图2 不同MgO/Al_2O_3的复合铁酸钙在不同温度条件下的润湿角

由图2可以看出，复合铁酸钙润湿角随温度的增加而逐渐减小，达到一定值后，温度继续升高，润湿角不再发生显著变化。化学成分和温度作为影响润湿角的两个主要因素，它们对润湿角大小的影响机理有所不同。在达到最小润湿角以前，温度作为影响润湿角的主要因素，温度提高对分子运动速度和动能促进较为明显；当分子的运动达到一定极限值之后，温度的促进作用便不再明显，此时限制分子迁移的是分子本身半径的大小和分子间作用力的影响，半径越小，分子间引力越大，则分子团越容易聚合，表面能增大，进而导致固液接触界面的表面张力减小，润湿性变强。

为了更精确的分析MgO/Al_2O_3对复合铁酸钙润湿性的影响，选取不同配比复合铁酸钙的最小润湿角作为研究对象，图3为复合铁酸钙最小润湿角随MgO/Al_2O_3比值变化图。

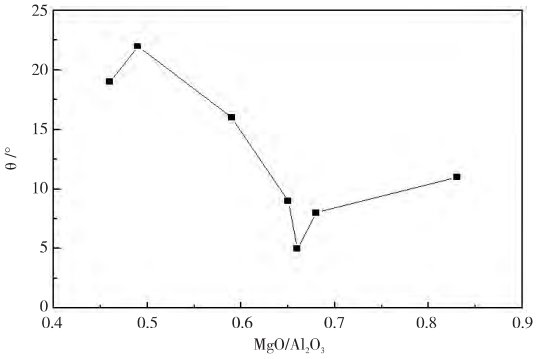


图3 MgO/Al_2O_3比对复合铁酸钙最小润湿角的影响

由图3可以看出，MgO/Al_2O_3比值对复合铁酸钙最小润湿角的影响较为显著。在测定范围内，润湿角随MgO/Al_2O_3比值的增大先出现短暂的增长，整体呈现先减小后增大的趋势，并在$MgO/Al_2O_3=0.66$附近取得最小值。不难看出，润湿角下降的趋势较其增长的趋势更为剧烈。由此可知，在$MgO/Al_2O_3<0.66$阶段，MgO/Al_2O_3比对润湿角的影响相较于$MgO/Al_2O_3>0.66$阶段更为明显。

分析认为，这种状态下温度对润湿角的影响已非常轻微，润湿角几乎完全受MgO/Al_2O_3比值的影响。随MgO/Al_2O_3比值的增大，分子团逐渐聚合，固液接触界面的表面张力减小，润湿性增强；在达到极值点$MgO/Al_2O_3=0.66$之后，MgO/Al_2O_3比值的增大会导致分子表面能增加，使得已聚合的分子团分解为更小分子团，从而提高固液接触面的表面张力，润湿性变差。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.2　MgO/Al_2O_3 比对复合铁酸钙黏度影响

3.2.1　实验研究

根据要求设定实验参数，采用旋转法中浸入熔体(一般转子是圆柱体)的方法测黏度，让测头在静止的坩埚中平稳的转动。图 4 是所测得的不同 MgO/Al_2O_3 下复合铁酸钙黏度随温度变化曲线。

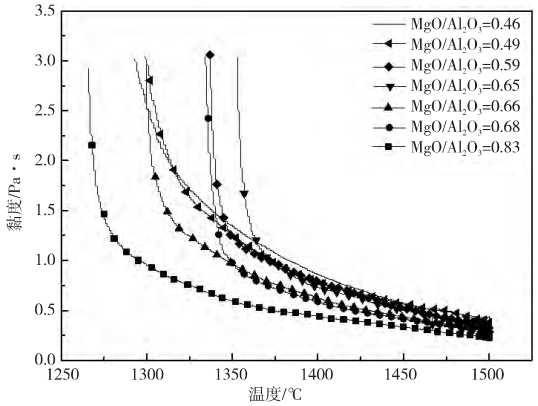


图 4　不同 MgO/Al_2O_3 比值的复合铁酸钙温度－黏度曲线

从图中可以看出，温度升高，复合铁酸钙黏度变小，但是不同 MgO/Al_2O_3 比值的复合铁酸钙所表现出的熔渣特性是不一样的。MgO/Al_2O_3 比值小于 0.49 时，铁酸钙粘度变化速率相对平缓，表现为长渣特性，分析为 MgO 与 Al_2O_3 结合能力较强，易形成方镁石等高熔点化合物，这些高熔点化合物在熔渣中呈现固相质点，导致熔渣黏度升高，流动性变差。MgO/Al_2O_3 比值大于 0.49 时，在熔化性温度附近，黏度曲线均有较明显转折点，表现为短渣特性，经分析，MgO 在高温区会与酸性氧化物 SiO_2 等发生反应，生成低熔点化合物钙镁橄榄石和镁蔷薇辉石等，与此同时熔渣中 O^{2-} 离子含量有所增加，使得硅氧复合阴离子解体，熔渣黏度迅速降低[12]。

为了更清楚的表示 MgO/Al_2O_3 比值对复合铁酸钙黏度影响，对等温状态下复合铁酸钙黏度的变化做了分析，图 5 显示的是不同 MgO/Al_2O_3 比值对复合铁酸钙黏度的影响。

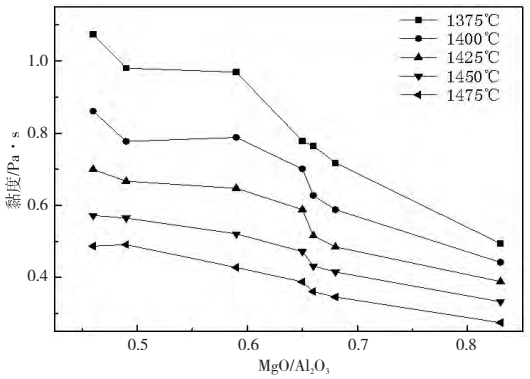


图 5　不同 MgO/Al_2O_3 比值对复合铁酸钙黏度的影响

由图 5 可以看出，MgO/Al_2O_3 比值对复合铁酸钙黏度在不同温度条件下的影响是相近的。在同一温度下，复合铁酸钙的黏度随 MgO/Al_2O_3 比值的增大而减小，且温度越高复合铁酸钙黏度减小的趋势越有规律并且更平缓。这可能是由于 MgO、Al_2O_3 可以提供更多的自由氧离子，这些氧离子可以与硅酸盐中的氧桥相互作用，使得复杂的硅氧结构解离，进而造成复合铁酸钙黏度的减小。另一方面，镁蔷薇辉石和钙镁橄榄石等低熔点化合物的含量也会随着 MgO/Al_2O_3 比值的增大而有所提高。

经过以上的分析，可以发现：化学组分配比的不同导致生成化学键的不同、生成化合物种类和熔点的不同，进而形成了不同的黏度。MgO/Al_2O_3 比值变化对复合铁酸钙黏度影响的本质则是离子结构的不同造成的。

3.2.2　FactSage 软件模拟

对图 4 中的数据通过 FactSage 模拟计算得到以下结果，如图 6 所示。

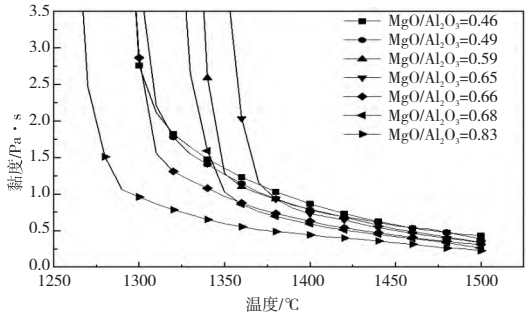


图 6　FactSage 模拟不同 MgO/Al_2O_3 比值的复合铁酸钙温度－黏度曲线

(下转第 14 页)

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[6] 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. 2.
[7] 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分) [M]. 北京: 冶金工业出版社,2016.
[8] 包毅成,赖其萃. 钒钛烧结矿低温还原粉化性能的研究 [J]. 烧结球团,1991,(02):10-16.
[9] 周取定,藏桂兰,孟世民. 铁矿石烧结矿、球团矿低温还原粉化静态检验参数的研究 [J]. 烧结球团,1984(2):8-15.
[10] 周素华,刘清才,裴鹤年. 钒钛铁矿石的还原、熔滴性能及高炉炉料结构的探讨 [J]. 钢铁钒钛,1992,(05):48-53.
[11] 邓朝枢. 钒钛烧结矿在高炉内的还原相变 [J]. 钢铁,1985,20(12).

(上接第9页)

对比图4和图6可以发现,利用FactSage软件模拟的复合铁酸钙温度-黏度曲线与试验所得温度-黏度曲线趋势相似,温度升高,复合铁酸钙黏度减小。但是在FactSage软件模拟的复合铁酸钙温度-黏度曲线中,均存在明显拐点,表现为短渣特性,拐点对应的温度以下,随温度的升高,复合铁酸钙黏度急剧减小。该拐点对应温度为熔化性温度,对不同MgO/Al_2O_3比值的复合铁酸钙黏度进行模拟具有很高的参考价值。

4 结 论

(1)随MgO/Al_2O_3比值的增大,润湿角整体呈现先减小后增大的趋势,在$MgO/Al_2O_3=0.66$附近取得最小值。且润湿角下降的趋势较其增长的趋势更为剧烈,即在此阶段,MgO/Al_2O_3比对润湿角的影响更为明显。

(2)当温度升高,复合铁酸钙黏度变小,且不同MgO/Al_2O_3比值的复合铁酸钙表现的熔渣特性有所差别;同一温度下,复合铁酸钙的黏度随MgO/Al_2O_3比值的增大而减小,且温度越高复合铁酸钙黏度减小的趋势越有规律并且更平缓。MgO/Al_2O_3比值对复合铁酸钙黏度在不同温度条件下的影响相近。

(3)用FactSage软件模拟的复合铁酸钙温度-黏度曲线与试验所得温度-黏度曲线趋势相似,且拐点较为明显,呈现短渣特性,具有较高的参考价值。

参考文献

[1] 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,2009,44(4):16-19.
[2] 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.
[3] Manoj Kumar Choudhary,D. Bhattacharjee,P. S. Bannerjee,et al. Effect of variation of alumina on development of phase during iron ore sintering [J]. ISIJ International,2008,48(12):1804-1806.
[4] 何环宇,王庆祥,曾小宁. MgO含量对高炉炉渣粘度的影响 [J]. 钢铁研究学报,2006,18(6):11-13.
[5] 耿明山,张玉柱,项利,等. MgO含量和碱度对高炉渣粘度的影响 [J]. 河南冶金,2005,13(3):7-8.
[6] 李福民,吕庆,胡宾生,等. 高炉渣的冶金性能及造渣制度 [J]. 钢铁,2006,41(4):19-22.
[7] 李光森,金明芳,魏国,等. 含氟烧结矿粘结相润湿性研究 [J]. 钢铁,2007,42(8):12-16.
[8] 李光森. 粘结相对烧结矿强度的影响机理及其合理组分的探讨 [D]. 沈阳: 东北大学,2008.
[9] Nakashima K,Saito N,Shinozaki S,et al. Wetting and Penetration Behavior of Calcium Ferrite Melts to Sintered Hematite [J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan,2007,44:2052-2056.
[10] 喻彬. 铁矿石烧结过程中的润湿行为研究 [D]. 重庆: 重庆大学,2016.
[11] N Eustathopoulos,MG Nicholas,B Drevet. Wettability at high temperatures [M]. New York,1999.
[12] ORIMOTO T,NODA T,ICHIDA M,et al. Desulfurization technology in the blast furnace raceway by MgO-SiO_2 flux injection [J]. Report of the ISIJ Internationgal,2008,48(2):141.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net