$CaCl_2$ 对钒钛烧结矿矿相结构及 *RDI* 的影响机理

韩秀丽[1]，王 程[1]，伊凤永[2]，苗慧源[2]，刘 磊[1]
（1. 华北理工大学 矿业工程学院，河北 唐山 063210；2. 河钢股份有限公司 承德分公司，河北 承德 067000）

摘 要： 为探究 Cl^- 影响钒钛烧结矿低温还原粉化性的规律，从工艺矿物学角度，运用光学显微镜及扫描电镜等手段，对喷洒 $CaCl_2$ 前、后烧结矿的矿物组成及显微结构进行系统定量研究。研究结果表明：在现场喷 $CaCl_2$ 前、后烧结矿的矿相结构差异不明显，而 500 ℃还原后，喷 $CaCl_2$ 前、后烧结矿的矿相结构及低温还原粉化率均存在着明显差异；未喷 $CaCl_2$ 还原后的烧结矿的铁酸钙质量分数极少；喷 $CaCl_2$ 还原后的烧结矿，仍然保留有由针状和柱状铁酸钙黏结他形钛磁铁矿的形态，其还原粉化指数（$RDI_{+3.15\ mm}$）显著提高。通过 SEM-EDS 分析可知，$CaCl_2$ 主要呈晶体颗粒吸附在烧结矿孔隙或矿物颗粒表面，还原前、后 $CaCl_2$ 晶体并无明显差异，$CaCl_2$ 与烧结矿之间无明显化学反应。通过现场调查发现，烧结矿中 $CaCl_2$ 的存在会腐蚀炉顶设备，堵塞煤气管道，降低炉顶设备的使用寿命及高炉产量。如何通过其他手段或寻找 $CaCl_2$ 的替代品来改善烧结矿的低温还原粉化性，提高烧结矿质量，仍是高炉生产亟待解决的问题。

关键词： 钒钛烧结矿；$CaCl_2$；矿相结构；*RDI*；成矿机理
中图分类号： TF046.4 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764（2020）04－0001－05
doi： 10.13403/j.sjqt.2020.04.046

Influence of $CaCl_2$ on mineralogical structure and *RDI* of vanadium titanium sinter

Han Xiuli[1], Wang Cheng[1], Yi Fengyong[2], Miao Huiyuan[2], Liu Lei[1]
(1. *College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan* 063210, *Hebei*;
2. *Chengde Branch of Hebei Iron & Steel Co., Ltd., Chengde* 067000, *Hebei*)

Abstract In order to explore the law of Cl^- affecting the low-temperature reduction disintegration property of vanadium titanium sinter, a systematic quantitative research on the mineral composition and microstructure of the sinter before and after spraying $CaCl_2$ from the perspectives of process mineralography and by means of optical microscope and scanning electron microscope. The results show that no significant difference is found out in the mineral-phase structure before and after on-site spraying $CaCl_2$. But after 500 ℃ reduction, a significant difference is found out in the mineral phase structure and low temperature reduction disintegration rate of sinter before and after spraying $CaCl_2$. The quality score of calcium ferrite in sinter after reduction without spraying $CaCl_2$ is very low, but the sinter spraying $CaCl_2$ after reduction still holds its alternative titanomagnetite bonded by acicular and columnar calcium ferrite, which low temperature reduction disintegration index ($RDI_{+3.15\ mm}$) is significantly increased. It is known that, according to SEM-EDS analysis, $CaCl_2$ mainly shows crystal particles adsorbed on the surface of sinter pores or mineral particles without significant difference between $CaCl_2$ crystals before and after reduction, and without obvious chemical reaction between $CaCl_2$ and sinter. It is found out, according to field investigation, that the presence of $CaCl_2$ in sinter can corrode furnace top equipment, clog the gas pipeline, and reduce the service life and furnace processor of furnace top equipment. Therefore, how to improve the low temperature reduction disintegration property to increase the quality of sinter through other means or by seeking alternatives is still a problem to be solved for the blast furnace production.

Key words vanadium-titanium sinter; $CaCl_2$; mineralogical structure; *RDI*; metallogenic mechanism

收稿日期： 2020－01－04
基金项目： 国家自然科学基金资助项目（51574105&51774140）；河北省钢铁联合基金资助项目（E2016209299）
作者简介： 韩秀丽（1966—），女，教授，博士生导师。主要从事工艺矿物学、选冶产品质量诊断及资源综合利用方面的研究。
通讯作者： 王 程（1995—），男，硕士研究生，主要从事工艺矿物学方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

承钢烧结矿的主要含铁原料为钒钛磁铁矿精粉，因含钛量较高，其机械强度及低温还原粉化性较差[1-5]。现场生产中，通过喷洒 $CaCl_2$ 溶液，可以大大提高烧结矿的低温还原粉化性，但其影响机理尚不明确。部分学者也进行了相关研究，但观点不一[6-9]。李咸伟[10]认为在烧结原料中添加的 $CaCl_2$ 与烧结料中的 Na、K、Zn 等元素结合形成了低熔点的氯化物而挥发，使有害元素质量分数降低，从而降低了低温还原粉化率；杨华明等[11]认为喷 $CaCl_2$ 后，Cl^- 在烧结矿表面的化学吸附而产生作用，使Fe－O抵抗应力变化的能力增强，提高了玻璃相的断裂韧性，增强了玻璃相抵抗应力集中和裂纹扩展的能力；梁南山[12]认为烧结矿浸泡 $CaCl_2$ 后，烧结矿中游离的 CaO 被固定为不受还原水汽影响的产物，在低温还原后 $CaCl_2$ 能够置换出烧结矿中的碱金属，并与其形成 KCl、NaCl，以颗粒形式黏附于烧结矿孔隙中；王珂等[13]认为喷洒卤化物水溶液后，卤化物聚集在烧结矿表面，降低了其400～600 ℃的还原速度，温度达到600～800 ℃时卤化物气化，烧结矿表面又能与还原气体接触并迅速还原。通过承钢现场考察发现，由于烧结矿中 $CaCl_2$ 的存在，高炉煤气中含有大量氯化物，腐蚀炉顶设备及煤气管道；当炉顶温度降低时，氯化物在煤气管道壁上形成大量结晶物，堵塞煤气管道，影响高炉产量，降低生产效率。如何寻找 $CaCl_2$ 的替代品或通过其他手段提高烧结矿质量，仍是高炉生产亟待解决的问题。

本文从工艺矿物学角度，系统研究喷 $CaCl_2$ 前、后烧结矿的矿物组成及显微结构的变化，探究矿相结构特征与 $RDI_{+3.15\ mm}$ 的内在联系，并进一步探讨 $CaCl_2$ 对低温还原粉化性的影响机理，为提高烧结矿质量提供理论依据。

1 试验原料与方法

试验矿样为承钢现场烧结矿，烧结矿化学成分如表1所示。采取一部分试样经过 $CaCl_2$ 喷洒，另一部分试样未经 $CaCl_2$ 处理。喷洒方法：将固体 $CaCl_2$ 和水按一定配比装入配液池中，搅拌将其完全溶化变成 $CaCl_2$ 溶液；然后用泵将溶液打到喷洒罐内，加水稀释至体积分数为5%；再通过喷洒泵的流喷头将稀释后的液体连续均匀地喷洒到烧结矿表面上(喷入量为20 kg/t)。

表1 钒钛烧结矿化学成分及碱度

质量分数/%							二元碱度
TFe	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO_2	
57.63	5.95	5.22	11.28	1.68	1.78	1.71	2.14

参照《铁矿石－低温粉化试验－静态还原后使用冷转鼓的方法》(GB/T 13242—1991)，采用铁矿石粉化、还原性能综合测定装置(MTLQ-HY-6)，对喷洒5% $CaCl_2$ 溶液前、后的烧结矿试样进行低温还原粉化性测试，测试具体工艺参数如表2所示。通过计算得出喷 $CaCl_2$ 与未喷 $CaCl_2$ 烧结矿的 $RDI_{+3.15\ mm}$ 分别为36%和95%。

挑选有代表性的还原前、后的烧结矿试样，使用环氧树脂进行铸型、研磨，将其抛光至0.03 mm并制成光薄片；在德国蔡司“透/反两用 Axioskop A1 研究型偏光显微镜”下采用目估法对试样的矿相结构进行系统定量分析；并利于“JSM-IT100 扫描电镜”对烧结矿微观形貌及能谱进行分析。

表2 烧结矿低温还原粉化性测试工艺参数

项目	试验条件
烧结矿试样粒度/mm	10～12.5
实验室环境	在(105±5) ℃环境下烘干2 h
试样重量/g	500
还原温度/℃	500
还原气体	20% CO＋20% CO_2 ＋60% N_2
还原时间/h	1
转鼓内径/mm	130
转速/($r \cdot min^{-1}$)	30
转动时间/min	10
方孔筛孔径/mm	3.15

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　喷与未喷 $CaCl_2$ 烧结矿还原前、后的矿相结构特征

2.1　矿物组成

喷与未喷 $CaCl_2$ 烧结矿还原前、后的矿物组成如表 3 所示。由表 3 可知：是否喷 $CaCl_2$ 对现场烧结矿矿物组成并无明显影响，其金属相都主要为钛磁铁矿(30%～40%)和钛赤铁矿(35%～40%)，铁酸钙是烧结矿的主要黏结相(30%～40%)；还原后两种烧结矿的矿物种类及质量分数较还原前均有明显差别，未喷 $CaCl_2$ 的烧结矿还原后的钛赤铁矿大量减少，钛磁铁矿明显增多，铁酸钙也明显减少；喷 $CaCl_2$ 的烧结矿与还原前烧结矿相比，其变化相对较小，钛磁铁矿质量分数为 45%～50%，未被还原的钛赤铁矿质量分数为 20%～25%，铁酸钙质量分数剩余 10%～15%。

表 3　喷与未喷 $CaCl_2$ 烧结矿还原前、后的矿物组成(质量分数)　%

类型	金属相			黏结相				气孔率
	钛赤铁矿	钛磁铁矿	硫化物	铁酸钙	硅酸二钙	玻璃质	钙钛矿	
现场未喷 $CaCl_2$	30～35	25～30	微量	25～30	1～3	3～5	3～5	20～25
现场喷 $CaCl_2$	30～35	25～30	微量	25～30	1～3	3～5	3～5	20～25
还原喷 $CaCl_2$	20～25	45～50	微量	10～15	3～5	3～5	3～5	30～35
还原未喷 $CaCl_2$	3～5	80～90	微量	1～3	1～3	3～5	1～3	40～45

2.2　显微结构

喷与未喷 $CaCl_2$ 烧结矿的显微结构如图 1 所示。由图 1 可知：

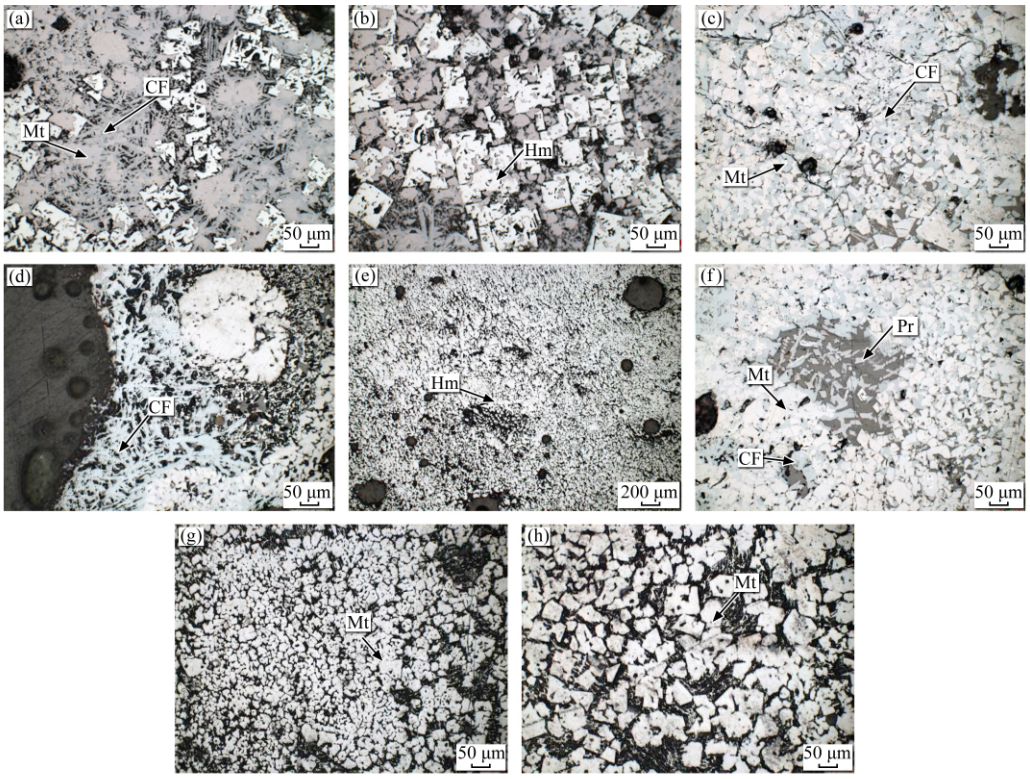
(1) 现场钒钛烧结矿喷 $CaCl_2$ 前、后的显微结构无明显差别，其以交织熔蚀结构为主，局部见粒状结构，有菱形赤铁矿局部集中现象。主要表现为钛磁铁矿多以他形晶或半自形晶与铁酸钙形成熔蚀结构，局部与针状或柱状铁酸钙交叉紧密交织，形成交织熔蚀结构(图 1(a))，气孔率为 20%～25%，钛磁铁矿的结晶粒度一般为 0.01～0.25 mm。钛赤铁矿多呈他形晶和半自形晶，分布不均匀，局部呈菱形定向排列，部分内部被熔蚀形成骸晶菱形赤铁矿；少量赤铁矿与钛磁铁矿形成包边结构，多分布在矿物边缘与气孔周围；钛赤铁矿多呈细小颗粒状，结晶粒度大小不一，一般为 0.006～0.20 mm(图 1(b))。钙钛矿多分布于玻璃相中，呈十字形和柱状，粒度一般在 0.01～0.05 mm。

(2) 喷 5% $CaCl_2$ 溶液的钒钛烧结矿，经过还原后，显微结构相对较均匀，以熔蚀结构为主，局部见粒状－斑状结构。显微结构主要为粒状结构。气孔大小不一，分布不均匀，气孔率为 25%～30%。钛磁铁矿多呈他形－半自形，结晶粒度一般为 0.01～0.17 mm，他形磁铁矿多被铁酸钙黏结呈交织熔蚀结构；局部可见磁铁矿被硅酸盐玻璃质和少量硅酸二钙黏结呈斑状－粒状结构。钛赤铁矿多呈他形粒状局部集中，粒度一般为 0.02～0.11 mm。钙钛矿呈十字状、细粒状和纺锤状，粒度较细，一般为 0.03～0.08 mm，多分布于硅酸盐玻璃相中，如见图 1(c)～1(f)所示。

(3) 未喷 $CaCl_2$ 溶液的钒钛烧结矿，经过还原后，显微结构变化明显，主要以粒状结构、斑状结构为主，很少见交织熔蚀结构。主要表现为钛磁铁矿他形粒状集合体，结晶粒度一般为 0.01～0.21 mm，其间黏结相很少；局部可见自形钛磁铁矿被硅酸盐玻璃质黏结形成的斑状结构，如图 1(g)、1(h)所示。

喷与未喷 $CaCl_2$ 溶液的烧结矿的矿相结构存在显著差异，这与烧结矿的冶金性能一致。未喷 $CaCl_2$ 溶液的烧结矿，钛磁铁矿几乎全部转变为钛赤铁矿，在还原过程中，钛赤铁矿变成钛磁铁矿发生了晶格的变化，从三方晶系六方晶格变成了等轴晶系立方晶格，体积膨胀了 25%，产生了极大的内应力，导致烧结矿在机械力作用下因裂隙发育而粉化；喷 5% $CaCl_2$ 烧结矿后，铁酸钙和钛赤铁矿没有被完全还原分解，部分铁酸钙甚至保留了原有的柱状

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 现场未喷 $CaCl_2$ 烧结矿中钛磁铁矿和铁酸钙形成的交织熔蚀结构(200倍)；(b) 现场未喷 $CaCl_2$ 烧结矿中钛赤铁矿(200倍)；(c) 喷 $CaCl_2$ 还原后烧结矿中钛磁铁矿与铁酸钙形成的熔蚀结构(200倍)；(d) 喷 $CaCl_2$ 还原后烧结矿边缘的柱状铁酸钙(200倍)；(e) 喷 $CaCl_2$ 还原后烧结矿中粒状钛赤铁矿(100倍)；(f) 喷 $CaCl_2$ 还原后烧结矿中纺锤状和十字状钙钛矿(200倍)；(g) 未喷 $CaCl_2$ 还原后烧结矿中粒状磁铁矿(200倍)；(h) 未喷 $CaCl_2$ 还原后烧结矿中自形晶斑状磁铁矿 (200倍)

Hm—赤铁矿；Mt—磁铁矿；CF—铁酸钙；Pr—钙钛矿。

图1 喷与未喷 $CaCl_2$ 烧结矿的显微结构

形态，加强了烧结矿矿物之间的黏结能力，使得烧结矿低温还原粉化性得到改善。

3 喷与未喷 $CaCl_2$ 烧结矿的SEM-EDS分析

为研究喷 $CaCl_2$ 烧结矿微观变化与 $CaCl_2$ 对烧结矿 *RDI* 的作用机理，使用SEM-EDS对其作进一步研究。其SEM-EDS图像如图2所示。

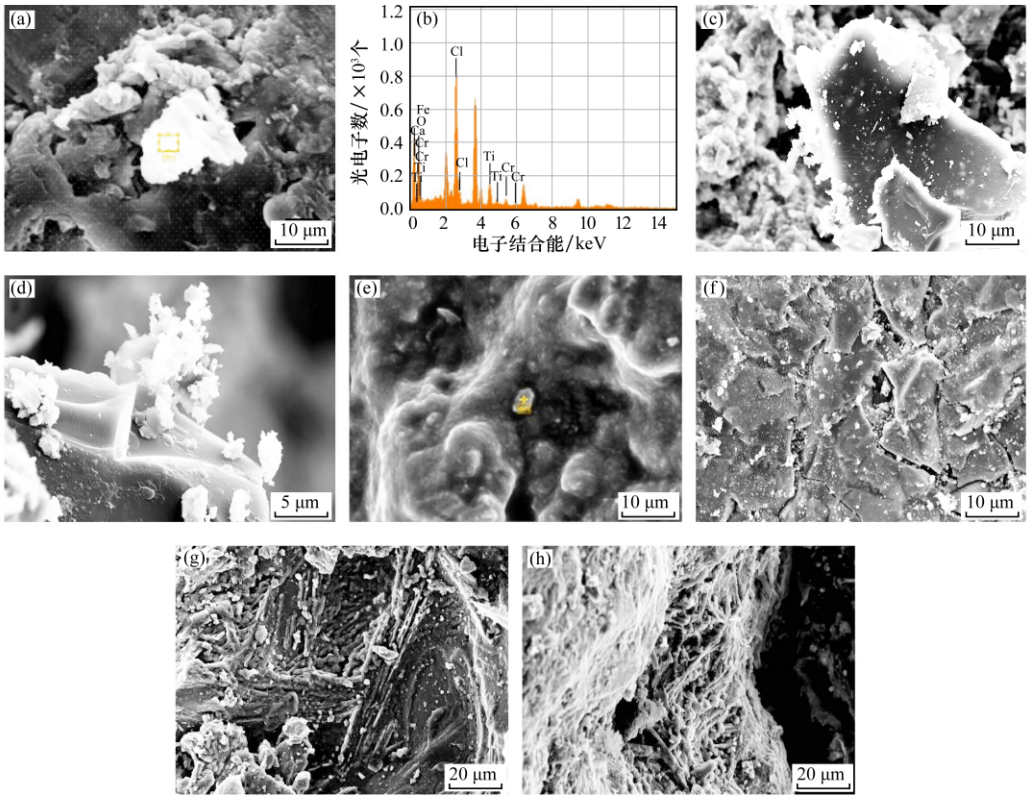
由图2可知：喷洒 $CaCl_2$ 后的烧结矿中，$CaCl_2$ 多呈片状分布在气孔周围堵塞气孔(图2(a))；这些气孔是还原气体进入烧结矿内部的通道，而片状 $CaCl_2$ 阻碍了还原气体与烧结矿内部的接触，减缓了烧结矿的还原速度，使还原过程避开了粉化最严重的450～550 ℃温度段；部分 $CaCl_2$ 呈颗粒状分布在烧结矿表面对烧结矿形成了保护(图2(c))，抑制了烧结矿表面的还原，且还原前、后 $CaCl_2$ 形态和质量分数并没有发生显著改变(图2(d))，说明 $CaCl_2$ 与烧结矿之间并无明显化学反应。

对比还原后的矿样，可知：喷 $CaCl_2$ 后的烧结矿经还原后，表面结构较致密(图2(f))，铁酸钙部分保留了还原前的针状形态，进一步改善了烧结矿的还原粉化指数(图2(g)、2(h))；未喷 $CaCl_2$ 的烧结矿因钛赤铁矿晶格变化后的体积膨胀，导致矿物之间裂隙发育(图2(e))，是其粉化严重的主要原因。

4 $CaCl_2$ 的不利影响

现场考察发现，由于烧结矿中存在 $CaCl_2$，当温度达到600 ℃时，$CaCl_2$ 晶体气化，导致高炉煤气中存在大量氯化物，不仅污染环境，还腐蚀炉顶设备及煤气管道。当炉顶温度降低时，$CaCl_2$ 在煤气管道壁上形成大量结晶物，堵塞煤气管道(图3)，同时造成布袋压差升高，影响

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 堵塞气孔的片状 $CaCl_2$ 晶体；(b) 喷 $CaCl_2$ 后烧结矿 EDS 元素分析；(c) 还原前 $CaCl_2$ 晶体；(d) 还原后 $CaCl_2$ 晶体；(e) 未喷 $CaCl_2$ 还原后的烧结矿；(f) 喷 $CaCl_2$ 还原后的烧结矿；(g) 喷 $CaCl_2$ 还原前烧结矿的针状铁酸钙；(h) 喷 $CaCl_2$ 还原后烧结矿的针状铁酸钙

图 2　烧结矿 SEM-EDS 图像

除尘效率，严重时甚至会造成高炉无计划休风，影响高炉产量，降低生产效率。出于环保和设备使用年限及护理成本考虑，探究其他对环境和设备无害方式代替卤素溶液以达到改善 $RDI_{+3.15\ mm}$ 的效果，是目前需要研究和解决的问题。



图 3　高炉煤气管道入口蝶阀及盲板阀的结瘤、积灰情况

5　结　论

(1) $CaCl_2$ 对现场烧结矿的矿相结构影响不明显，对还原后的烧结矿矿相结构影响显著。未喷 $CaCl_2$ 还原后的烧结矿，其矿相结构发生了显著变化，钛赤铁矿几乎都被还原成了钛磁铁矿，铁酸钙质量分数明显减少；而喷 $CaCl_2$ 还原后的烧结矿，仍保留原有的矿相结构，钛赤铁矿较多，仍见以铁酸钙为主要黏结相的熔蚀结构。

(2) 喷 $CaCl_2$ 后烧结矿 $RDI_{+3.15\ mm}$ 得到明显

(下转第 26 页)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[4] 裴元东,赵志星,马泽军,等. 国外铁矿粉烧结理论与技术的进展(二) [J]. 烧结球团,2010,35(4):1-5.
[5] Naohito HAYASHI, Sergey V. KOMAROV, Eiki KASAI. Heat transfer analysis of the mosaic embedding iron ore sintering(MEBIOS) process [J]. ISIJ International,2009,49(5):681-686.
[6] Eiki KASAI, Sergey KOMAROV, Koichi NUSHI RO, et al. Design of bed structure aiming the control of void structure formed in the sintercake [J]. ISIJ International,2005,45(4):538-542.
[7] Chikashi KAMIJO, Masaru MATSUMURA, Takazo KAWAGUCHI. Sintering behavior of raw material bed placing large particles [J]. ISIJ International,2005,45(4):544-550.
[8] Yasuhide YAMAGUCHI, Chikashi KAMUO, Masaru MATSUMURA, et al. Improvement of permeability of sintering bed by adding dry particles to granulated raw materials [J]. ISIJ International,2013,53(9):1 538-1 544.
[9] 裴元东,吴胜利,熊军,等. 大粒度矿/返矿镶嵌烧结技术研究及其在首钢应用的分析 [J]. 烧结球团,2014,39(2):1-3.
[10] 王兆才,周志安,何国强,等. 基于返矿分流的烧结强化制粒技术研究 [J]. 烧结球团,2018,43(4):12-16.

(上接第5页)

改善。主要原因:$CaCl_2$ 呈片状和颗粒状黏附在烧结矿表面上,阻碍了还原气体与烧结矿表面的接触,从而抑制了烧结矿表面的还原;$CaCl_2$ 堵塞气孔,阻碍了烧结矿内部的还原。

(3)现场调查发现,由于烧结矿中 $CaCl_2$ 的存在,高炉煤气中含有大量氯化物,腐蚀炉顶设备及煤气管道,降低炉顶设备的使用寿命,影响高炉产量,降低生产效率。如何寻找 $CaCl_2$ 的替代品或通过其他手段提高烧结矿质量,仍是高炉生产亟待解决的问题。

参考文献

[1] 任允芙. 钢铁冶金岩相矿相学 [M]. 北京:冶金工业出版社,1982:179-202.
[2] 杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛钛磁铁矿原理 [M]. 北京:科学出版社,1996:1-15.
[3] 李小松,杨广庆,杨文康,等. 攀钢钒钛烧结矿与莱钢普通烧结矿冶金性能对比研究 [J]. 烧结球团,2018,43(1):10-14.
[4] 白冬冬,韩秀丽,李昌存,等. 钒钛烧结矿矿相结构对其冶金性能的影响 [J]. 钢铁钒钛,2018,39(5):111-115.
[5] 廖继勇,何国强. 近五年烧结技术的进步与发展 [J]. 烧结球团,2018,43(5):1-11.
[6] 谢国海,帐兴华,尹怡. 喷洒 $CaCl_2$ 溶液控制烧结矿低温还原粉化的试验研究 [J]. 炼铁,1998(17):68-70.
[7] 李学仁,吴捐献. 降低烧结矿球团矿低温还原粉化指数的新方法 [J]. 钢铁研究,1993(3):56-59.
[8] Zhang Xu, Zhang Jianliang, Hu Zhengwen. Effect of $CaCl_2$ on *RDI* and *RI* of Sinter [J]. Journal of Iron and Steel Research (International),2010,17(11):7-12.
[9] 王珂. 莱钢烧结厂喷洒 $CaCl_2$ 降低烧结矿低温还原粉化率的实践 [C]//2009 年山东省炼铁学术交流会论文集. 日照:山东省科学技术协会,2009:13-14.
[10] 李咸伟. 氯化物对烧结矿 *RDI* 影响的试验研究 [J]. 宝钢技术,1998(1):19-28.
[11] 杨华明,邱冠周,唐爱东. $CaCl_2$ 对烧结矿 *RDI* 的影响 [J]. 中南大学学报,1998,29(3):229-232.
[12] 梁山南. 氯化钙对烧结矿低温还原粉化的微观影响研究 [J]. 金属材料与冶金工程,2016,42(1):44-48.

本刊调价声明

由于纸张及印刷费上涨,《烧结球团》从2020年起每本定价调为25元,仍为双月刊,全年六期,共150元。本刊邮发代号为42-23,请读者到当地邮局订阅。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net