碱金属氯化物对铁矿粉高温烧结性能的影响

杨代伟[1]，王 炜[2]，陈绪亨[2]
（1 江苏永钢集团有限公司，江苏 苏州 215628；2. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点试验室，湖北 武汉 430081）

摘要：针对含碱金属氯化物较多的冶金粉尘在烧结工序中使用影响混匀矿烧结性能的问题，本文采用微型烧结试验，研究不同碱金属氯化物含量对铁矿粉高温烧结特性的影响。结果表明，烧结过程中碱金属氯化物与 SiO_2 反应形成硅酸盐，抑制了复合铁酸钙的形成，导致铁矿粉最低同化温度增加。随着铁矿粉中碱金属氯化物的含量增加，铁矿粉液相数量下降，导致铁矿粉收缩高度和流动性指数均下降。当碱金属氯化物过多时，液相中 K^+ 和 Na^+ 数量增加使液相黏度降低，导致流动指数有少量增加。碱金属氯化物添加后烧结矿中大孔孔隙数量逐渐下降，使烧结矿黏结强度增加。

关键词：铁矿粉；碱金属；氯化物；高温特性；孔隙率
中图分类号：TF046.4；X757 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2024)04－0019－07
doi：10.13403/j.sjqt.2024.04.053

Effect of alkali metal chloride on sintering performance of iron ore at high temperature

YANG Daiwei[1], WANG Wei[2], CHEN Xuheng[2]
(1. Jiangsu Yonggang Group Co., Ltd., Suzhou 215600, Jiangsu, China; 2. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: In response to the problem of metallurgical dust containing a high amount of alkali metal chlorides affecting the sintering performance of mixed ore in the sintering process, micro sintering experiments were used in this paper to study the effect of different alkali metal chloride contents on the high-temperature sintering characteristics of iron ore powder. The result showed that the alkali metal chloride reacts with SiO_2 to form a silicate during the sintering process, which inhibited the formation of composite calcium ferrite. It causes the minimum assimilation temperature of iron ore to increase. The amount of liquid phase of the iron ore powder decreased with the increase of the content of alkali metal chloride. This caused to decrease the shrinkage height and the fluidity index of the iron ore. When the alkali metal chloride was too much, the increase of the amount of K^+ and Na^+ in the liquid phase reduced the viscosity of the liquid phase so that led to a slight increase in flow index. The number of large pores in sintered ore gradually decreased with the addition of alkali chloride, which increased the sintered ore bond strength.

Key words: iron ore; alkali metal; chloride; high temperature characteristics; porosity

由于成本压力，部分钢铁企业不得不使用低品位、高碱金属铁矿粉[1]，同时为了处理生产过程中产生的粉尘及固体废弃物，一般在高炉原燃料生产工序中直接配加粉尘，这进一步加剧了高

收稿日期：2023－10－24；**修回日期**：2023－11－08
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51974212；U1760101)
作者简介：杨代伟(1996—)，男，博士研究生，工程师，从事烧结与炼铁研究。
通信作者：王 炜(1974—)，男，博士，教授，从事烧结、炼铁和信息化研究。

炉碱金属在铁前的循环富集程度，导致钢铁企业生产过程中碱金属负荷进一步增加。高炉内 Na、K、Zn 的负荷增加，提高了高炉燃料消耗，从而导致了高炉运行成本的增加[2]。尽管目前已有冶金粉尘中有害元素通过不同工艺对其进行脱除和回收相关研究[3-5]，但目前钢铁企业对有害元素质量浓度较低的粉尘仍然主要采取在烧结工序中处理，因此研究冶金粉尘中较多的碱金氯化物对铁矿粉烧结性能影响具有重要意义[6-9]。

SHIRYAEVA 等[6]研究在制粒过程中，低碱金属赤泥[$w(K_2O+Na_2O)=1\%$]的加入改善了制粒效果，平均粒径增加。FAN 等[10]研究表明，铁矿粉烧结前碱金属主要以氯化物和硅铝酸盐的形式存在，烧结后主要以硫酸盐或者硅酸盐形式存在。罗果萍等[11-13]研究发现，以钾板岩和钠辉石形式存在的碱金属有助于铁矿粉烧结时液相量和硅酸盐玻璃相增加，且当碱金属含量较高时，复合铁酸钙(SFCA)的针状和柱状细颗粒团聚为粗颗粒，与铁氧化物的黏结作用减弱，冶金性能恶化。已有大量关于不同铁矿粉 SiO_2、Al_2O_3 及 MgO 含量及高温性能变化规律的研究[14-16]表明，SiO_2 和 Al_2O_3 促进了低熔点共晶混合物和 SFCA 相形成，有利于铁矿石同化性和液相数量增加，但 SiO_2 和 Al_2O_3 液相黏度增加，使液相流动性变差。因此，鉴于存在的问题，本文对不同碱金属氯化物对铁矿粉高温特性影响进行模拟试验，包括同化温度、液相流动度指数和烧结体黏结强度试验，探究碱金属对铁矿粉高温性能的影响机理，以便为粉尘进一步在烧结工艺中回收利用提供理论基础。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

为了确定碱金属氯化物对铁精矿高温特性影响，本文选择向铁矿粉中配加不同质量分数的 KCl 和 NaCl 用于试验。其中铁矿粉主要化学成分如表 1 所示，碱金属添加量如表 2 所示，其中 KCl、NaCl 使用分析纯试剂。

表 1 铁矿粉主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical compositions of iron ore powder %

TFe	FeO	MgO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O
63.59	4.07	0.69	4.43	1.29	1.24	0.023	0.031

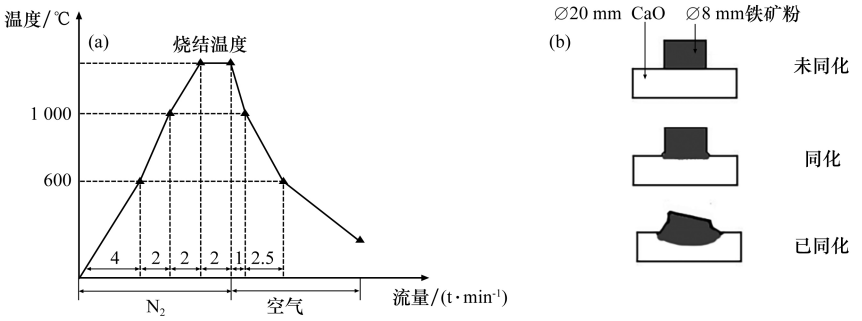
表 2 原料配比(质量分数)

Table 2 Raw material ratio

试验编号	铁矿粉	KCl	NaCl
O	100.0	0	0
K_1	99.5	0.5	0
K_2	99.0	1.0	0
K_3	98.5	1.5	0
N_1	99.5	0	0.5
N_2	99.0	0	1.0
N_3	98.5	0	1.5

1.2 试验方法

试验利用微烧结设备对含不同质量碱金属氯化物铁矿粉同化性进行测试，并以铁矿石同化特性的评价指标(铁矿石与 CaO 之间的最低同化反应温度)(LAT)[14]。图 1(a)为同化反应试验温度系统和气氛，图 1(b)为同化反应过程示意。将铁矿粉原料为研磨至 <0.074 mm粒度，然后在直径



(a) 同化反应试验温度与气氛；(b) 同化反应示意

图 1 不同质量碱金属氯化物铁矿粉同化性测试

Fig. 1 Assimilation test of different quality alkali metal chloride iron ore powder

分别为 20 mm 和 8 mm 的模具中以 15 MPa 的压力将质量分别为 2.0 g 和 0.8 g 的 CaO 和铁矿粉压制为柱状，然后将铁矿石片放在 CaO 片上，在红外镀金镜面反射炉微烧结设备中烧结。在试验过程中，通过摄像头观察不同试验温度下铁矿石片与氧化钙片的黏结状态，得到了铁矿石片与氧化钙片同化反应温度，其图片数据采集时间间隔为 1 s。

采用液相流动度指数试验方法测试分析烧结过程碱金属氯化物对铁矿石液相流动度指数的影响。表 2 中混合料添加一定质量分析纯 CaO 试剂，使混合料中 CaO 质量分数为 15%[17]。在15 MPa 的压力下，将 0.8 g 左右的混合料压成圆柱状。流动特性试验的设备、温度和气氛与同化反应试验基本相同，其中流动特性试验温度为 1 280 ℃。通过对烧结矿试验前后液相面积和试验前后高度的比较，得出了液相流动性指数(S_{IFL})和高度收缩率(S_{HS})，如式(1)和(2)所示；

$$S_{IFL}=\frac{S_{FA}-S_{OA}}{S_{OA}} \tag{1}$$

式中：S_{IFL}为流动性指数；S_{FA}为烧结后垂直投影面积，mm^2；S_{OA}为烧结前混合料面积，mm^2。

$$S_{HS}=1-\frac{h_2}{h_1} \tag{2}$$

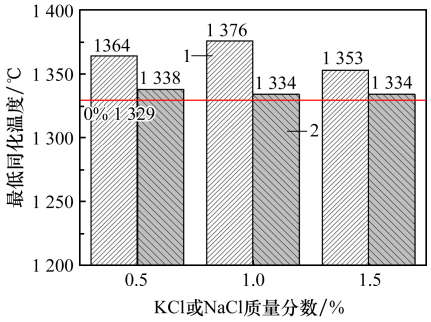
式中：S_{HS}为高度收缩率，h_1 为烧结前混合料高度，mm；h_2 为烧结后混合料高度，mm。

为了明确碱金属氯化物对烧结体黏结强度的影响，在添加不同质量碱金属后，向混合料添加一定质量 CaO，并保持碱度$R[w(CaO)/w(SiO_2)]$为 1.9。在 15 MPa 的压力下，用钢模将 0.8 g 左右的混合料压成直径 8 mm 的圆柱。烧结试验的设备、温度和气氛与流动特性测试条件相同。将压制好的混合物小饼置于一耐高温合片中心，然后一起送入红外镜面加热炉进行烧结。待试样冷却后，使用一个压力加载设备测量其最大压溃强度，以此来评价不同碱金属对铁矿粉凝固液相的黏结效果影响。试验采用光学显微镜观察烧结后试样微观结构，并通过图像分析软件检测矿物中孔隙分布。

2　试验结果与讨论

2.1　碱金属氯化物对铁矿粉同化性能的影响

不同含量碱金属氯化物的铁矿粉同化性试验结果如图 2 所示。由图 2 可知，随铁矿粉中 NaCl 和 KCl 含量逐渐增加，铁矿粉最低同化温度均呈先增加后减小的趋势。添加 KCl 对铁矿粉最低同化温度增加作用相对 NaCl 更大。在 NaCl 质量分数为 0.5%~1.5%时，铁矿粉同化性能变化较小。



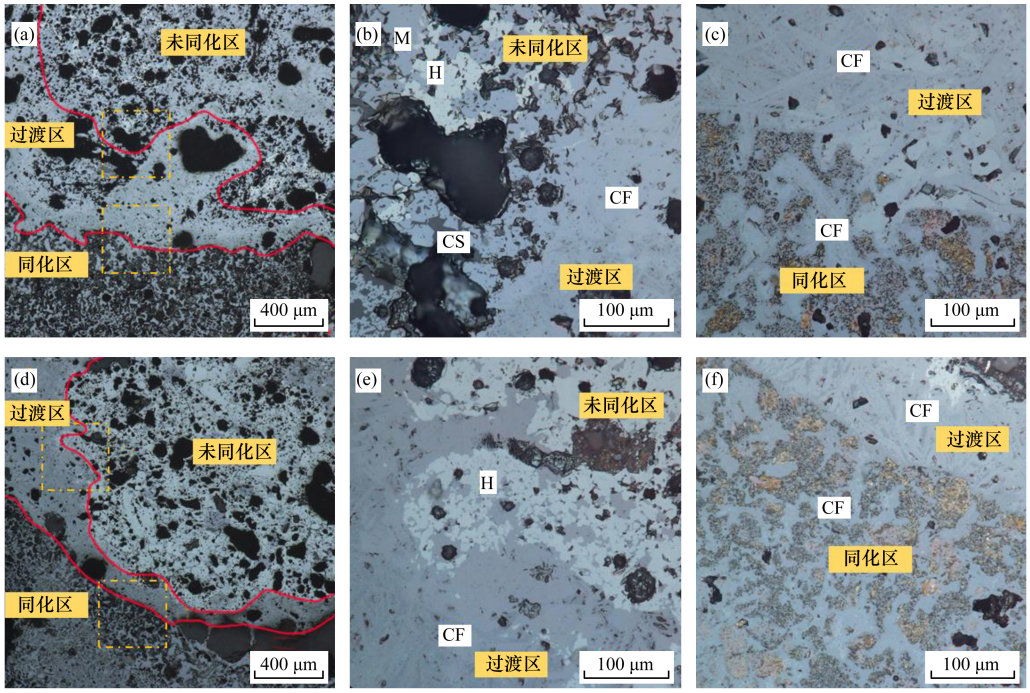
1—KCl；2—NaCl。

图 2　不同含量碱金属氯化物铁矿粉同化性试验结果

Fig. 2　Assimilation test results of iron ore powder with different contents of alkali metal chloride

铁矿粉最低同化温度一般受矿物组成和微观结构的影响，前者通过熔点影响同化温度，后者通过动态条件的变化影响同化温度。为了分析碱金属对铁矿粉同化过程影响，对碱金属氯化物质量分数为 1.5% 烧结片横截面的微观结构进行分析。铁矿粉在同化试验后的微观结构可划分未同化区、过渡区、同化区，结果如图 3 所示。由图 3(b)、3(c)、3(e)、3(f)可知：未同化区主要相为赤铁矿，磁铁矿和部分硅酸盐；过渡区主要为针状铁酸钙；同化区主要为铁酸钙。推测为未同化区赤铁矿与硅酸盐逐渐向同化区扩散，并与同化区铁酸钙反应逐渐形成过渡区。由图 3(a)和 4(d)中可知，添加 KCl 中铁矿粉烧结后未同化区域与过渡区界面上存在大量孔隙，而添加 NaCl 中相同区域孔隙数量明显较少，这导致铁矿粉添加 KCl 后铁矿粉与 CaO 反应速度相对更慢。这也解释了添加 KCl 后铁矿粉最低同化温度相对添加 NaCl 更高的原因。

为进一步分析碱金属氯化物对同化性的影响，利用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对试样未同化区与过渡区截面进行了元素分析，结果如图 4 所示。由图 4 可知，Fe、Mg 和 Al 元素在整个区域内均匀分布，Si 和 Ca 元素分布差异较大。这说明同化区 Ca 逐渐向未同化区扩散，与未同化 Si、



H—赤铁矿；M—磁铁矿；CF—铁酸钙；CS—硅酸盐

K_3(a、b、c)；N_3(d，e，f)

图 3 K_3 和 N_3 同化性测试后显微结构

Fig. 3 Microstructure of samples K_3 and N_3 after assimilation reaction

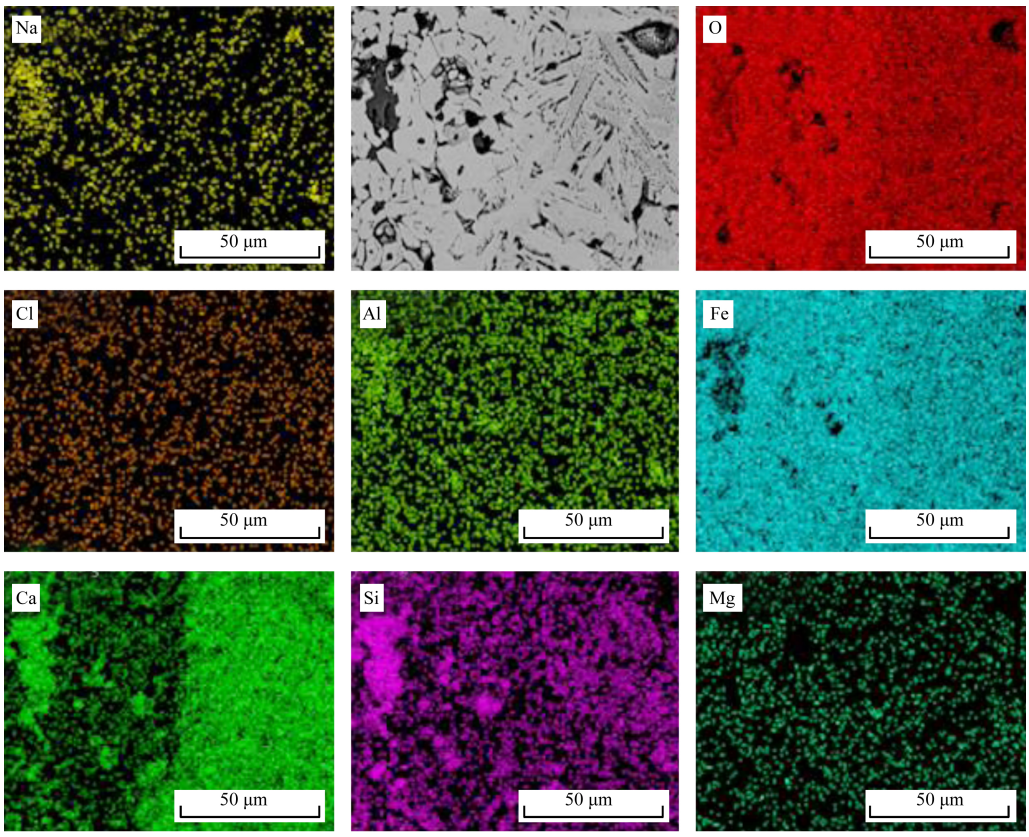


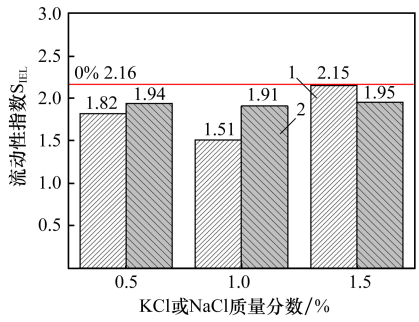
图 4 N_3 试样同化区与过渡区的元素分布

Fig. 4 Distribution diagram of elements of sample N_3 in the assimilation zone and transition zone

Al、Fe 等元素形成复合铁酸钙。由图 4 中 Na 原子和 Cl 原子分布图可知，铁矿粉中的碱金属 Na 在未同化区有明显富集现象并主要与 Si 原子和 Ca 原子重合，Cl 原子无明显富集现象。这说明在高温烧结后，碱金属主要与硅酸钙固溶，并以硅酸钠的形式存在。这导致铁矿粉中能直接参与复合铁酸钙形成的 SiO_2 数量下降，这一定程度抑制了铁矿石与熔剂反应形成复合铁酸钙，增加了铁矿粉的最低同化温度。

2.2　碱金属氯化物对铁矿粉液相流动性能的影响

不同含量碱金属氯化物的铁矿粉流动性试验结果如图 5 所示。由图 5 可知，在添加碱金属氯化物后，铁矿粉流动性指数(S_{IFL})均呈现先减小后增加的趋势。添加相同质量分数 KCl 对铁矿粉流动性指数影响远大于 NaCl。这与前文 NaCl 对铁矿粉流动性指数影响较小的结论一致。



1—KCl；2—NaCl。

图 5　流动性指数测试结果

Fig. 5　Results on fluidity index of liquid phase tests

由于铁矿粉流动性指数受铁矿粉液相数量及液相黏度影响。本文主要从这两个方向分析碱金属氯化物对流动性指数的影响机理。不同试样流动性测试后正视图及其收缩高度测试结果如图 6 所示。由图 6 可知，添加碱金属氯化物后试样收缩高度呈现下降趋势。结合前文同化性测试结果可知，添加碱金属后试样最低同化温度增加，这说明添加碱金属氯化物后试样中液相数量下降，进而导致其流动性指数下降。K_3 试样相对 K_2 试样收缩高度差异不大，但是 K_3 试样相对 K_2 流动性指数明显增加；N_2 试样相对 N_1 试样收缩高度明显下降，但是其流动性指数差异不大。这可能是由于碱金属氯化物过多时，K^+、Na^+ 在液相中富集，并破坏硅酸盐液相中的 Si—O 网络而促使氧桥断裂，出现非氧桥离子，使液相黏度降低[12]。

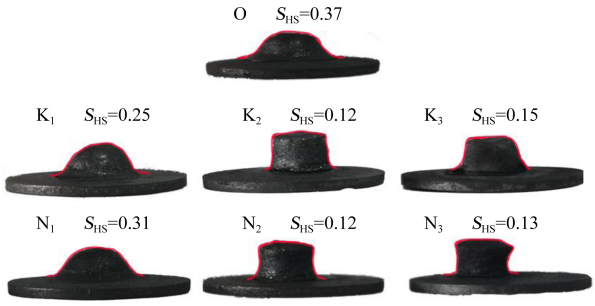
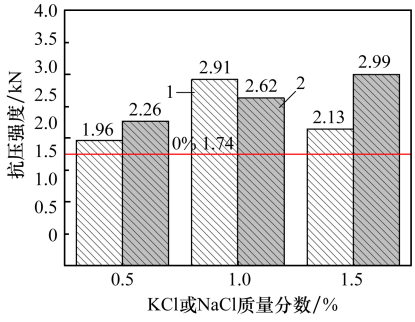


图 6　流动性测试结果正视图及收缩高度

Fig. 6　Front view of liquidity test results and their height shrinkage

2.3　碱金属氯化物对铁矿粉黏结相结构的影响

液相黏结后强度是指烧结液相冷凝后形成结构的强度，该强度与烧结液相扩展后的黏结结构和矿物组成有很大关系。图 7 为不同含量碱金属氯化物的铁矿粉黏结强度试验结果。由图 7 可知，在 KCl 质量分数为 0～1.5% 时，铁矿粉黏结强度呈现先增加后减少的趋势，在 NaCl 质量分数为 0～1.5% 时，铁矿粉黏结强度呈现逐渐增加的趋势。结合前文流动性和同化性测试结果可知，添加碱金属氯化物后试样铁矿粉液相数量及其液相流动性指数下降，这有助于抑制试样内部的气泡进一步合并形成大孔薄壁结构，增加黏结强度。为进一步分析碱金属氯化物对铁矿粉烧结后黏结结构和矿物组成的影响，对添加不同碱金属氯化物铁矿粉试样中孔隙及微观结构进行分析。



1—KCl；2—NaCl。

图 7　黏结强度测试结果

Fig. 7　Results of bonding strength test

图 8 为添加不同质量碱金属氯化物的铁矿粉黏结相全景矿相图。由图 8 可知，在未添加碱金属氯化物之前，试样 O 中存在大量大孔，且大孔之间相互联通，形成大量强度较差的大孔薄壁结

构。添加碱金属氯化物后，试样 K_3 和 N_3 中大孔和连通孔数量明显下降，且孔隙分布均匀性明显增加。

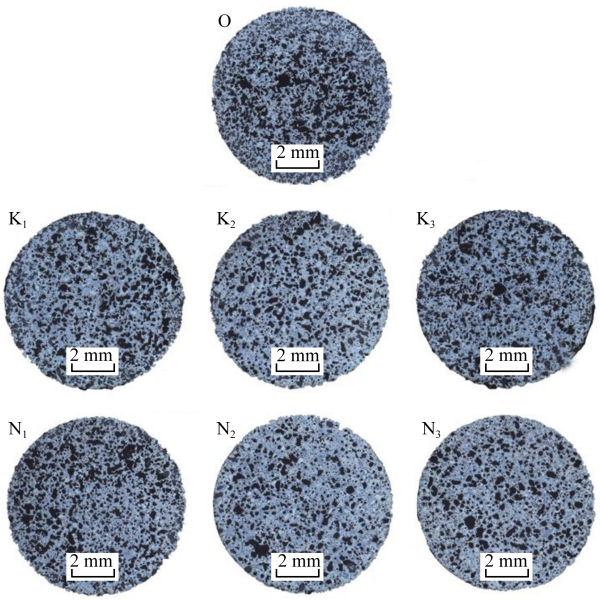


图 8 不同碱金属氯化物黏结相

Fig. 8 Binding phases of different alkali metal chloride

对图 8 中图像进行图像分析处理，量化分析图中孔隙结构[18]。孔隙性质与孔隙大小有关，按数据结果可分为 5 类：<50 μm，[50,100）μm，[100,200）μm，[200,400] μm，>400 μm，统计结果如表 3 所示。

由表 3 可知，添加不同质量分数 KCl 和 NaCl 时，总孔隙率均为先减少后增加。添加不同质量分数碱金属氯化物后，试样中 <200 μm孔隙面积占总面积比例差异变化不大，总孔隙率变化主要由于尺寸 >200 μm 以上孔隙数量变化引起的。结合图 8 和表 3 结果可知，尺寸 >200 μm 以上孔隙数量较少的试样 K_2 和 N_3 强度明显高于其他试样，而尺寸 >200 μm 以上孔隙数量较少的试样 K_3 强度相对 K_2 下降。这说明碱金属氯化物在一定范围内增加有利于抑制液相流动性增加，使烧结矿大孔薄壁结构减少，促进烧结矿强度增加，但是碱金属数量过高，液相流动性增加，使烧结矿大孔薄壁结构上升，导致烧结矿强度下降。

3 结 论

（1）碱金属氯化物与试样中 SiO_2 反应形成硅酸盐，抑制了 SFCA 的形成，导致铁矿粉最低同化温度增加。铁矿粉添加 KCl 烧结后，未同化区域与过渡区界面上相对添加 NaCl 孔隙数量明显更多，这导致添加 KCl 铁矿粉最低同化温度更高。

（2）随碱金属氯化物增加，铁矿粉收缩高度先下降后少量增加，流动性指数先下降后上升。这是由于添加碱金属氯化物后试样中液相数量下降，导致收缩高度和流动性指数下降，当碱金属氯化物过多时，液相中 K^+ 和 Na^+ 数量增加使液相黏度降低，导致流动性指数增加。

（3）在 KCl 质量分数为 0 ~ 1.5% 时，铁矿粉黏结强度呈现先增加后减少的趋势，而在 NaCl 质量分数为 0 ~ 1.5% 时，铁矿粉黏结强度呈现逐渐增加的趋势。

表 3 黏结相中不同孔径孔隙率统计结果

Table 3 Statistical results of porosity with different pore sizes in the bonding phase

试样编号	不同直径孔面积占总面积分数/%					总孔隙率/%
	<50 μm	[50,100）μm	[100,200）μm	[200,400] μm	>400 μm	
O	3.29	3.70	8.45	12.54	16.67	44.66
K_1	2.63	3.68	7.68	14.42	11.08	39.50
K_2	3.56	2.86	7.88	13.56	3.53	31.39
K_3	2.89	3.48	7.63	12.96	13.13	40.13
N_1	3.51	3.77	9.11	13.08	11.56	41.04
N_2	4.25	3.79	9.30	8.88	3.32	29.55
N_3	4.87	3.46	8.73	11.68	1.26	29.99

参考文献：

[1] 涂威,田仕友,王晓斌. 内蒙某铁矿石脱除碱金属研究[J]. 酒钢科技,2014(1):1－5.
TU Wei, TIAN Shiyou, WANG Xiaobin. The research of alkali metal removal from a kind of mongolia iron ore[J]. Jiugang Technology,2014(1):1－5.

[2] JIAO K, ZHANG J, LIU Z, et al. Circulation and accumulation of harmful elements in blast furnace and their impact on the fuel consumption[J]. Ironmaking & Steelmaking,2017,44(5):344－350.

[3] 马燕生. 氯化烧结脱除碱金属的试验研究[J]. 烧结球团,1983,8(6):30－37.
Ma Yansheng. Experimental study on alkali metal removal by chlorination sintering[J]. Sintering and Pelletizing,1983,8(6):30－37.

[4] YU J,QIAO Y,JIN L,et al. Removal of toxic and alkali/alkaline earth metals during co-thermal treatment of two types of MSWI fly ashes in China[J]. Waste Management,2015,46:287－297.

[5] PENG C, ZHANG F L, GUO Z C. Separation and recovery of potassium chloride from sintering dust of ironmaking works[J]. ISIJ International, 2009, 49(5): 735－742.

[6] SHIRYAEVA E V, PODGORODETSKII G S, MALYSHEVA T Y,et al. Effects of adding low-alkali red mud to the sintering batch at OAO Ural'skaya Stal'[J]. Steel in Translation,2014,44(1):6－10.

[7] El-HUSSINY N A,SHALABI M E H. Effect of recycling blast furnace flue dust as pellets on the sintering performance[J]. Science of Sintering, 2010, 42(3): 269－281.

[8] SINGH P K,KATIYAR P K,KUMAR A L,et al. Effect of sintering performance of the utilization of blast furnace solid wastes as pellets[J]. Procedia Materials Science, 2014,5:2468－2477.

[9] 郑金星. 鞍钢含铁尘泥的循环利用[J]. 烧结球团,2013,38(3):47－50.
ZHENG Jinxing. Cyclic utilization of iron-bearing dust and sludge in ansteel. [J] Sintering and Pelletizing, 2013,38(3):47－50.

[10] FAN X H,WWAN Y N,GAN M,et al. Thermodynamic analysis and reaction behaviors of alkali metal elements during iron ore sintering[J]. Journal of Iron and Steel Research International,2019,26(6):558－566.

[11] 罗果萍,贾晓斌,吴胜利,等. K 和 Na 对白云鄂博铁精矿烧结连晶特性的影响[J]. 钢铁研究学报,2014,26(3):32－34.
LUO Guoping, JIA Xiaobin, WU Shengli, et. al. Effect of K and Na on sinter crystal-intensity of baiyunebo iron ore concentrates[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2014,26(3):32－34.

[12] 罗果萍,吴胜利,贾晓斌,等. K、Na 对白云鄂博铁精矿烧结液相流动特性的影响[J]. 钢铁研究学报,2013,25(10):10－13.
LUO Guoping, WU Shengli, JIA Xiaobin, et al. Effect of K and Na on sinter liquid phase fluidity of Baiyunebo iron ore concentrates[J]. Journal of Iron and Steel Research,2013,25(10):10－13.

[13] LU G P,WU S L,ZHANG G J,et al. Effects of compound silicate gangue on formation of complex calcium ferrite during sintering process[J]. Journal of Iron and Steel Research International,2013,20(3):18－23.

[14] WU S L, ZHANG G L, CHEN S G, et al. Influencing factors and effects of assimilation characteristic of iron ores in sintering process[J]. ISIJ International,2014,54: 582－588.

[15] WU Shengli, ZHAI Xiaobo. Factors influencing melt fluidity of iron ore[J]. Metallurgical Research and Technology,2018,115(5):2018023.

[16] ZHAI Xiaobo,WU Shengli,ZHOU Heng,et al. Flow and penetration behaviours of liquid phase on iron ore substrate and their effects on bonding strength of sinter [J]. Ironmaking and Steelmaking,2020,47(4):405－416.

[17] WU Shengli, LI Heping, ZHANG Weili et al. Effect of thermodynamic melt formation characteristics on liquid phase fluidity of iron ore in the sintering process[J]. Metals,2019,9(4):404.

[18] LOO C E, LEUNG W. Factors influencing the bonding phase structure of iron ore sinters[J]. ISIJ International, 2003,43(9):1393－1402.