

预制铁酸钙技术对钒钛磁铁矿 烧结行为的影响

谢 皓^{1,2}, 李 刚¹, 吕学伟², 孙小东¹, 何海熙¹

(1. 中冶赛迪信息技术(重庆)有限公司, 重庆 400041; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要:针对钒钛磁铁矿在烧结过程中的成品率低、强度差、能耗高等问题,提出了预制铁酸钙烧结新技术,并通过压块焙烧试验和热分析测试揭示该技术的可行性及理论依据。结果表明,随着预制铁酸钙替代生石灰比例增加,焙烧产物微观形貌由粒状结构向熔蚀结构转变,四元复合铁酸钙(SFCA)含量增加,钙钛矿含量降低,有利于焙烧过程的液相生成,烧结孔洞熔合程度增大,平均孔隙率从42.9%下降到36.2%,促进基体的致密化。升温过程中铁酸钙液相的生成可分为三个反应,根据生成温度由低到高依次为 $CF+CF_2 \rightarrow L$ 的共熔反应, SFCA-I及SFCA的熔化分解反应;预制铁酸钙的加入可降低初始液相的产生温度,整体提高烧结液相量,提高比例约9%;预制铁酸钙技术可促进铁氧化物向初始液相中溶解,增加铁酸钙含量,促进固-液同化反应。

关键词:烧结; 钒钛磁铁矿; 预制铁酸钙; 热分析(TG-DSC)

中图分类号: TF046

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)04-0117-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.04.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of preformed calcium ferrite addition on sintering behavior of vanadium titanomagnetite

Xie Hao^{1,2}, Li Gang¹, Lv Xuewei², Sun Xiaodong¹, He Haixi¹

(1. CISDI-INFO Co., Ltd., Chongqing 400041, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In view of the problems of low yield, poor strength and high energy consumption in the sintering process of vanadium titanomagnetite, a new sintering technology of preformed calcium ferrite is proposed in this paper, and its feasibility and theoretical basis are revealed through the tablet sintering and thermal analysis test. The results show that with the increase of substitution ratio (preformed calcium ferrite to partially substitute CaO), the microstructure of roasted products changes from granular structure to melting corrosion structure, the content of SFCA increases, while perovskite content decreases. In addition, the quantity of melts increases, the coalesce of sintering bubbles is promoted, the average porosity decreases from 42.9% to 36.2%, and the densification of the matrix is promoted. The formation of calcium ferrite melts in the heating process can be divided into three reactions, according to the formation temperature from low to high, it is the eutectic reaction of $CF+CF_2 \rightarrow L$, the melting of SFCA-I and SFCA, respectively; the addition of preformed calcium ferrite can reduce the generation

收稿日期: 2022-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(51974048)。

作者简介: 谢皓, 1984年出生, 男, 甘肃礼县人, 硕士研究生, 主要从事炼铁工艺及智能化方面的研究, E-mail: Hao.Xie@cisdi.com.cn。

temperature of initial melts, and increase the total sintering melts by about 9 %; promote the melting of iron oxides into the initial melts, increase the content of calcium ferrite, and promote solid-liquid assimilation reaction.

Key words: sintering, vanadium titanomagnetite, preformed calcium ferrite, TG-DSC

0 引言

我国钒钛磁铁矿 (VTM) 资源丰富, 现已建成完整的以 VTM 为原料, 基于长流程的钢铁冶金、钒冶金和基于电炉流程的钛冶金工艺体系, 实现了铁、钒、钛三大元素的提取和利用。然而, 在传统烧结工艺中, 由于 VTM 具有较高的 TiO_2 含量, 钒钛磁铁矿烧结往往存在成品率低、转鼓强度差、低温还原粉化性能恶化等问题^[1-3]。根据全国烧结球团信息网 2021 年统计数据, 攀钢作为以 VTM 为原料进行冶炼的代表性企业, 相比于宝钢, 以普通铁矿石为原料, 其生产的烧结矿成品率、强度分别低 8.07 %、11.28 %, 能耗则高出 17.45 %。因此, 开发一种烧结新技术, 以降低烧结配碳量并强化 VTM 烧结, 对 VTM 冶炼工业的进步具有重要意义。

大量文献报道表明, 钒钛烧结矿的典型物相组成为钛磁铁矿、钛赤铁矿、钙钛矿、铁酸钙、钛辉石、钛榴石、硅酸二钙以及玻璃体, 矿相结构以粒状及

骸晶结构为主, 而熔蚀结构较少。表 1 统计了文献中以攀西 VTM 为原料的烧结矿物相含量, 结果表明, 烧结矿中的钙钛矿含量可达 6% ~ 8%, 而铁酸钙含量差异较大, 高的能达到 20% ~ 30%, 很多则不超过 10%。作为对比, 普通铁矿石烧结矿中的赤铁矿与磁铁矿含量约 40% ~ 70%, 铁酸钙为 20% ~ 50%, 玻璃体和硅酸钙各占 10%^[4]。VTM 在烧结过程中生成相当数量性脆、高熔点的钙钛矿, 削减了混合料中与 Fe_2O_3 结合的 CaO 含量, 降低烧结矿中的铁酸钙物相, 恶化烧结矿质量。因此, 优化 VTM 烧结的关键在于抑制钙钛矿的生成, 增加铁酸钙含量, 并改善烧结矿矿相组织。前期的基础研究表明^[5], 将铁酸钙预先制备出来与二氧化钛进行焙烧, 体系中残余的铁酸钙含量相比 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2$ 体系中的更高, 钙钛矿的生成温度提高了约 300 °C。受此启发, 作者团队提出了预制铁酸钙烧结技术, 即将预先制备得到的铁酸钙样品部分替代 CaO 配加烧结, 以期达到优化 VTM 烧结工艺的目的。

表 1 钒钛磁铁矿烧结矿物相组成
Table 1 Phase compositions of VTM iron ore sinter

%

作者	时间	R	TM	TH	P	SFCA	TP	AT	C2S	G
任允美 ^[1]	1986		45.45	23.23	7.31	5.85	2.35			11.68
蒋大军 ^[6]	2017		46 ~ 49	12 ~ 15	1 ~ 3	20 ~ 23	1 ~ 3	1	3 ~ 5	8 ~ 11
胡鹏 ^[7]	2017	1.84	35 ~ 37	11 ~ 13	4 ~ 8	29 ~ 31		4 ~ 7		16 ~ 18
何木光 ^[8]	2015	2.13	20 ~ 22	32 ~ 34	6 ~ 8	20 ~ 22			17 ~ 19	
李劲明 ^[9]	2008	2.4	26 ~ 28	22 ~ 25	1 ~ 1.5	23 ~ 28			16 ~ 18	
甘勤 ^[10]	2000	1.7	28	38	2	3		23		6
何木光 ^[11]	2012	2.4	22 ~ 26	28 ~ 31	1.5 ~ 1.8	25 ~ 28		12 ~ 16.5		1 ~ 1.5
蒋大军 ^[12]	2012	2.2	32 ~ 34	27 ~ 29	3 ~ 4	18 ~ 20	1 ~ 2	2 ~ 4	3 ~ 5	12 ~ 14
何木光 ^[13]	2010		29 ~ 31.2	28 ~ 31	1.2 ~ 1.8	15 ~ 17.5		18 ~ 19.5	1 ~ 2	2.8 ~ 3
何木光 ^[14]	2013	2.9	20 ~ 23	21 ~ 24	4 ~ 5	30 ~ 33	1 ~ 3	6 ~ 8	1 ~ 3	7 ~ 10
Yu ^[15]	2015	2.0	38	35	7	4.5				
何木光 ^[2]	2016		33 ~ 35	20 ~ 23	5 ~ 7	15 ~ 18	3 ~ 5	7 ~ 9	1 ~ 3	6 ~ 9

* R-二元碱度, TM-钛磁铁矿, TH-钛赤铁矿, P-钙钛矿, SFCA-铁酸钙, TP-钛辉石, AT-钛榴石, C2S-硅酸二钙, G-玻璃体

为了验证预制铁酸钙烧结技术的可行性并探究其理论依据, 笔者通过压块焙烧试验研究了预制铁酸钙对生石灰不同替代比例对钒钛磁铁矿焙烧产品

微观形貌和物相组成的影响, 并利用热分析试验 (TG-DSC) 表征了预制铁酸钙对钒钛磁铁矿烧结混合料液相生成及铁氧化物熔化行为的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

压块焙烧试验所用原料包括钒钛磁铁精矿、普通铁矿石、石灰石、生石灰以及返矿, 原料主要化学

成分如表 2 所示。钒钛磁铁矿精矿全铁含量仅为 55.62%, TiO_2 含量高达 10.3%, 属于典型的高钛型钒钛磁铁矿。铁酸钙通过高纯度的化学试剂 Fe_2O_3 和 CaCO_3 固相反应制备得到, 其具体制备流程详见之前的报道^[16]。

表 2 烧结原料主要化学成分
Table 2 Chemical compositions of sintering raw materials

原料	TFe	FeO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	CaO	TiO_2	V_2O_5	S	P
VTM	55.62	30.72	3.41	3.28	3.3	0.587	10.3	0.68	0.517	0.006
铁矿 A	61.12	28.3	0.131	1.96	1.12	4.19			1.4	0.137
铁矿 B	43.75	1.29	6.66	0.624	22.94	1.18	0.582		0.118	0
铁矿 C	61.31	9.33	0.702	0.427	9.23	0.716			0.04	0.074
石灰石	0.35		0.89	1.12	2.38	52.54			0.011 5	

1.2 压块焙烧

为了精确控制烧结混合料的成分并保证均匀性, 采取压块焙烧试验的方法来模拟烧结矿的生成。将各原料细磨至 200 目(0.074 mm)以下后, 根据一定比例称取样品并置于玛瑙研钵中研磨 30 min, 充分混匀, 使用单向液压机压制成圆柱状; 焙烧设备采用卧式炉, 焙烧温度为 1 250 ℃、氧分压为 5 kPa, 焙烧时间 10 min; 焙烧完成后, 将压片镶嵌在环氧树脂中, 垂直于顶面切割并抛光, 利用光学显微镜观察矿

相。为了评估 CF 对 CaO 的替代比例(以下简称替代比例)对 VTM 烧结的影响, 设置了三个替代比例水平: 0、20% 以及 50%。替代比例的定义如式(1)所示:

$$\text{替代比例} = 0.259W_{\text{CF}} / (W_{\text{CaO}} + 0.259W_{\text{CF}}) \times 100\% \quad (1)$$

其中, W_{CF} 和 W_{CaO} 分别指添加到烧结混合料中的 CF 和 CaO 的质量, g; 0.259 是 CaO 在 CF 中的质量比。不同替代比例下的物料配比如表 3 所示。

表 3 不同替代比例下的烧结物料配比
Table 3 Material ratio under different substitution ratios

替代比例	VTM	铁矿 A	铁矿 C	铁矿 B	石灰石	生石灰	铁酸钙	返矿
0	63.15	12.63	4.74	4.74	9.47	5.26	0	15
20	61.67	12.33	4.63	4.63	9.25	4.11	3.38	15
50	59.59	11.92	4.47	4.47	8.93	2.48	8.13	15

1.3 TG-DSC

每组替代比例的混合样各取 40 mg, 用直径为 5 mm 的模具压成(10 MPa)薄片状。TG-DSC 测试条件: 将薄片样品置于铂金坩埚中, 在空气气氛下, 以 20 ℃/min 升温速率从室温升至 1 400 ℃, 随后以 5 K/min 的速率从 1 400 ℃ 降温至 1 100 ℃。

2 试验结果与讨论

2.1 微观形貌

图 1 为替代比例 0、20% 与 50%(相应 CF 配加比例分别为 0、3.38% 与 8.13%)的焙烧产物的显微形貌。替代比例 0 的焙烧产物基体主要由具有明显边界的原生磁铁矿颗粒和填充式硅酸盐物相组成,

体系在焙烧期间仅产生了有限的液相, 同化过程不完全。当替代比例增加到 20% 后, 磁铁矿粒状结构向熔蚀结构转变, 并可观测到一些块状的铁酸钙(SFCA)与磁铁矿紧密粘接在一起(图 1(b))。相比于替代比例 0 的样品, 其固-液同化作用发生的程度更大, 但仍然可观察到一些镶嵌有尖晶石结构的典型磁铁矿颗粒残余, 同时也体现了 VTM 的难烧结性。当替代比例继续增加到 50% 后, SFCA 的含量明显增加, 烧结孔洞熔合程度增大。综上分析, 从微观形貌角度来看, 预制 CF 技术在一定程度上能够促进固液同化作用, 改善磁铁矿基体微观结构, 同时增加烧结矿铁酸钙含量。

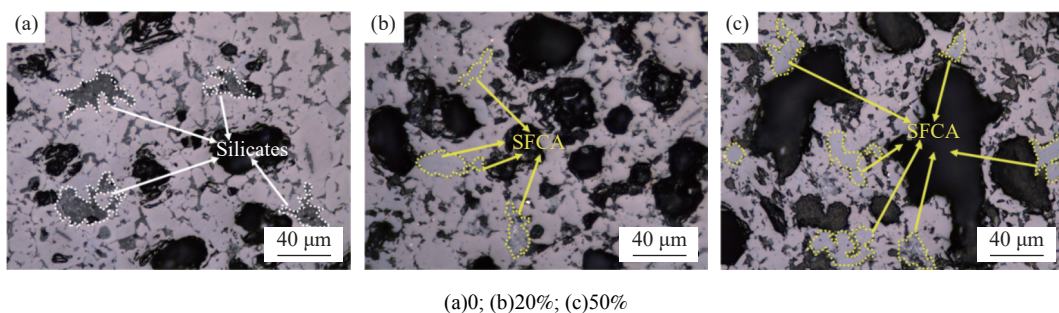


图 1 不同替代比例下烧结压块的光学显微照片

Fig. 1 Optical micrographs of sintered tablets at various substitution ratios

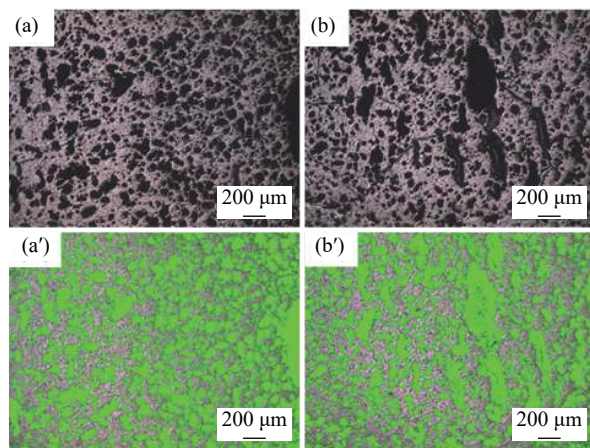
2.2 孔隙率

为了定量研究预制 CF 的加入对焙烧产品孔隙率的影响,将获得的光学显微图像用 LAMOS-Expert 软件进行分析,其原理是根据绿色覆盖层区分烧结产品孔洞及分布来统计孔洞的体积分数(孔隙率),如图 2 所示,其中图 2(a)、(b)分别为替代比例为 0 和 50% 的焙烧样品原始光学图片,图 2(a')、(b')为黑色孔洞转换为绿色覆盖层的处理后图片。统计表明,随着预制 CF 添加量的增加,平均孔隙率从 42.9% 下降到 36.2%。由于聚集和上浮作用,大直径气泡从混匀料体系中逸出,进而实现烧结矿的致密化^[17]。根据 Harvey^[18] 等人的研究,烧结矿的强度随着孔隙率值的逐渐降低而大幅度增加,从这个角度来看,预制 CF 配加钒钛磁铁矿烧结可提高烧结矿强度,但还需后续研究进一步证实。对于烧结同化过程,熔体表面张力是主要的驱动力,而熔体的表观粘度是主要的阻力;Liu^[17] 等人的计算结果表明,熔体表面张力在整个烧结同化水平范围内保持相对不变。由此可知,预制 CF 的加入能够增加烧结液相含量,降低烧结混合料体系表观粘度,从而促进铁矿石的同化和焙烧产物的致密化,而这也为降低烧结配碳量提供了空间。

2.3 物相转变

为了研究添加预制铁酸钙对物相转变的影响,对焙烧后样品进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。在模拟传统工艺的焙烧样品中(替代比例 0),其主要物相为 Fe_3O_4 、 CaTiO_3 和 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{1.58}\text{Ti}_{1.42}\text{O}_{12}$ (钛榴石)。当 20% 生石灰被预制 CF 取代时,检测到新相 Fe_2O_3 的产生,且钙钛矿的特征峰强度略有下降。当替代比例进一步增加到 50% 时,钙钛矿的特征峰持续减弱,新相 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 开始被检测到。该结果表明,预制 CF 技术可抑制焙烧产物中钙钛矿的生

成,并增加铁酸钙含量,其原因在于铁酸钙替代生石灰后,降低了混合料中游离的 CaO 含量,因此削弱了与 TiO_2 结合生成钙钛矿的能力。与 SFCA 和 SFCA-I(针状铁酸钙)的特征峰进行对比,本焙烧样品中出现的是 SFCA,它是一种低铁型富钙铁氧体,通常呈块状形貌,这与图 1 所观察到的铁酸钙微观结构相一致。



(a)(a')0; (b)(b')50%

图 2 不同替代比例烧结产品孔洞面积统计

Fig. 2 Statistics of pore area of sintered products at various substitution ratios

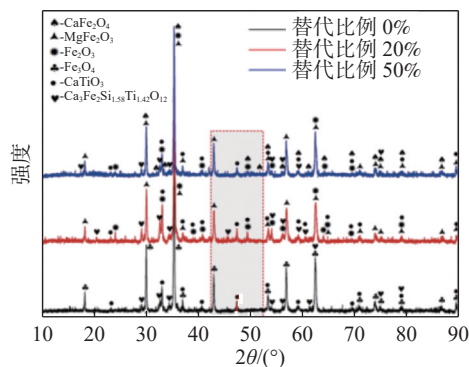


图 3 不同替代比例下烧结样品的物相转变

Fig. 3 Phase transformation of sinter blends with the addition of preformed CF

2.4 TG-DSC

图 4 为三个替代比例的烧结混合料在升温过程中的 TG-DSC 曲线, 根据每个温度阶段所对应的吸、放热以及增、失重情况, 可以分析对应的物理化学反应, 总结于表 4。在 345 ~ 500 °C, DSC 曲线有一个小吸热峰, TG 略有失重, 对应的反应为生石灰在试样准备过程中, 与空气反应生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生分解。温度升高到 525 ~ 600 °C 时, 试样放热并伴随有轻微增重, 这是磁铁矿被空气氧化所致。690 ~ 830 °C 区间, 有一个明显的吸热峰且样品显著失重, 对应的反应为石灰石的分解, 且从 DSC 峰的积分面积来看, 随着替代比例的增加, 峰面积越小, 即混合料吸收的热量越小。这与混合料中配加的石灰石比例密切相关, 由于 CF 中 CaO 含量比生石灰中的更低, 因此在 CF 替代生石灰时, 为了保证碱度的一致, CF 加入混合料中的比例更大, 因此降低了其余物料的比例。根据表 3 所示, 随着替代比例的增加, 石灰石配比从 9.47% 逐渐降低到 8.93%, 这与 TG 变化

规律也一致。同时也证明了 TG-DSC 的表征方法在分析混合料在烧结过程中的物理化学反应时能够提供正确、可靠的信息。温度继续升高到 830 ~ 1 160 °C 区间, 整体呈吸热状态, 同时混合料略微有所增重, 对应了二元铁酸钙的生成^[19] 及磁铁矿的继续氧化。

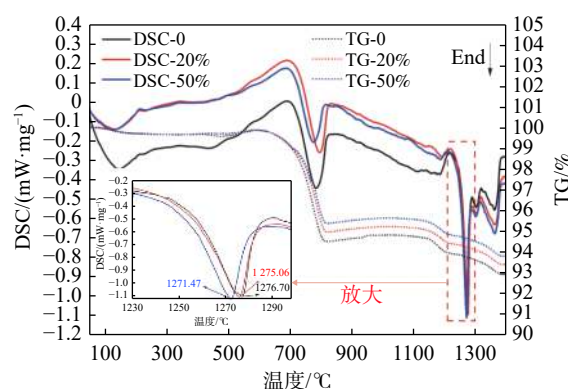


图 4 烧结混合料在升温过程中的 TG-DSC 曲线
Fig. 4 TG-DSC curves of different sintering mixture samples during heating

表 4 烧结料在升温过程中的各阶段反应
Table 4 Reaction of sinter blend in each heating stage

替代比例/%	温度区间/℃	峰值/℃	曲线特征		DSC峰面积/(J·g ⁻¹)	物理化学变化
			TG	DSC		
0	45 ~ 200		略有失重	“V”型		物理水蒸发
20						
50						
0	345 ~ 500	440	失重	小吸热峰		Ca(OH) ₂ 分解
20						
50						
0	525 ~ 600	570	略有增重	小放热峰		磁铁矿氧化
20						
50						
0	691 ~ 827	785	大幅失重	吸热峰	65.3	石灰石分解
20	692 ~ 835	795			59.65	
50	691 ~ 815	774			46.76	
0	827 ~ 1 160		略有增重	宽吸热段		二元铁酸钙生成及磁铁矿氧化
20	835 ~ 1 154					
50	815 ~ 1 153					
0	1 160 ~ 1 220	1 186	略有失重	小吸热峰	0.59	CF+CF ₂ 共熔
20	1 154 ~ 1 219	1 190			4.32	
50	1 153 ~ 1 211	1 187			3.18	
0	1 220 ~ 1 289	1 277	略有失重	强吸热峰	39.38	SFCA-I熔化
20	1 219 ~ 1 292	1 275			38.94	
50	1 211 ~ 1 288	1 271			39.11	
0	1 289 ~ 1 320	1 302	略有失重	小吸热峰	3.39	SFCA熔化
20	1 292 ~ 1 317	1 303			2.32	
50	1 288 ~ 1 317	1 301			2.11	
0	1 320 ~ 1 400	1 361	略有失重	较强吸热峰	18.16	铁矿物熔化及赤铁矿分解
20	1 317 ~ 1 400	1 362			21.66	
50	1 317 ~ 1 400	1 362			22.40	

在 1 160 ~ 1 220 ℃ 有一个较小的吸热峰, 根据 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 二元相图可知, 此处发生了 $\text{CF} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{L}$ 的共熔反应^[20]。另外, 通过峰的积分面积可以发现, 在有预制 CF 的存在下, 共熔反应所产生的液相量更大。1 220 ~ 1 290 ℃ 和 1 290 ~ 1 320 ℃ 有两个连续的吸热峰存在, 分别对应着 SFCA-I 和 SFCA 的熔化分解。类似的现象在 Scarlett 等人^[19]的研究中同样被观察到, 这与 SFCA-I 和 SFCA 的稳定温度区间相契合。还可以看到, 随着替代比例

的增加, SFCA-I 的熔化温度逐渐降低。当温度继续增加到 1 320 ~ 1 400 ℃ 时, 存在一个明显的吸热峰并伴随着少量的失重, 对应铁氧化物的熔化和赤铁矿的分解^[21]。将铁酸钙和铁矿石的熔化吸热峰面积积分归纳于表 5 中, 其中总液相为四个熔化峰积分之和, 提高百分比指的是以替代比例 0 样品的总液相为基准, 增加替代比例对液相量的增加百分比。可以看到, 预制铁酸钙的加入可促进 $\text{CF} + \text{CF}_2$ 的共熔反应, 整体提高烧结液相量, 增加比例约 9%。

表 5 升温过程中铁酸钙及铁矿物熔化所吸收热量
Table 5 Heat absorbed by the melting of SFCA and iron ore in heating

替代比例/%	$\text{CF} + \text{CF}_2$ 共熔/(J·g ⁻¹)	SFCA-I 熔化/(J·g ⁻¹)	SFCA 熔化/(J·g ⁻¹)	铁矿物熔化/(J·g ⁻¹)	总液相/(J·g ⁻¹)	提高百分比/%
0	0.59	39.38	3.39	18.16	61.52	0
20	4.32	38.94	2.32	21.66	67.24	9.3
50	3.18	39.11	2.11	22.40	66.8	8.58

图 5、表 6 分别为混合料在降温过程中的物相析出 TG-DSC 曲线及各阶段反应。随着温度的降低, 首先在 1 360 ~ 1 280 ℃ 区间有一个较大的放热峰, 并伴随着少量的增重, 原因是铁氧化物析出时伴随着磁铁矿的氧化^[21]。另外, 随着替代比例的增加, 铁氧化物析出的温度逐渐升高, 相比于 0 替代比例组, 50% 替代比例试验组铁氧化物的析出温度提高了 14 ℃。根据 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 二元相图, 发生 $\text{CF} + \text{CF}_2$ 共熔反应产生液相后, Fe_2O_3 继续向液相中溶解, 这增加了液相中 Fe_2O_3 的质量百分比, 同时液相线温度逐渐升高, 且 Fe_2O_3 溶解的量越大, 液相线温度提高越多。当温度继续降低到 1 230 ~ 1 195 ℃ 区间时, 发生铁酸钙的析出和磁铁矿的氧化, 替代比例对该反应的析出温度无显著影响, 但替代比例越大, 析

出的铁酸钙越多。这也再一次证明了预制铁酸钙技术可促进铁氧化物向初始液相中的溶解, 增加烧结液相量, 增加铁酸钙含量, 促进固-液同化反应。

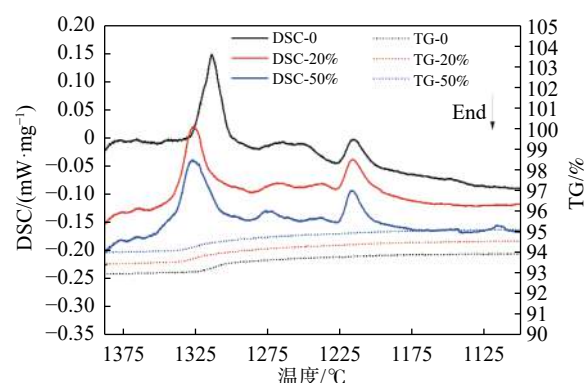


图 5 烧结混合料在降温过程中的 TG-DSC 曲线
Fig. 5 TG-DSC curves of different sintering mixture samples during cooling

表 6 烧结料在降温过程中的各阶段反应
Table 6 Reaction of sinter blend in each stage of cooling

替代比例/%	温度区间/℃	峰值/℃	曲线特征		DSC 峰面积/(J·g ⁻¹)	物理化学变化
			TG	DSC		
0	1 336 ~ 1 281	1 313			29.28	
20	1 355 ~ 1 288	1 326	略有增重	放热峰	27.25	铁氧化物析出及磁铁矿氧化
50	1 360 ~ 1 288	1 327			28.54	
0	1 227 ~ 1 195	1 216			7.77	
20	1 228 ~ 1 196	1 217	略有增重	放热峰	9.27	铁酸钙析出及磁铁矿氧化
50	1 226 ~ 1 195	1 217			11.62	

3 结论

1) 压块焙烧结果表明, 当替代比例增加到20%后, 磁铁矿粒状结构向熔蚀结构转变, 并可观测到一些块状的铁酸钙与磁铁矿紧密粘接在一起; 当替代比例继续增加到50%后, SFCA的含量明显增加, 烧结孔洞熔合程度增大。

2) 随着预制铁酸钙添加量的增加, 烧结液相含量增加, 烧结混合料体系表观粘度降低, 焙烧产物平均孔隙率从42.9%下降到36.2%, 促进焙烧产物的致密化。

3) 在模拟传统工艺的焙烧样品中, XRD结果表明其主要物相为磁铁矿、钙钛矿和钛榴石; 随着

替代比例的增加, 新相 Fe_2O_3 、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 逐渐产生, 钙钛矿的特征峰强度逐渐下降。

4) 在1 160~1 320℃, 存在三个铁酸钙的熔化反应: $\text{CF}+\text{CF}_2\rightarrow\text{L}$ 的共熔反应、SFCA-I和SFCA的熔化分解反应。DSC曲线积分结果表明, 预制铁酸钙的加入可促进 $\text{CF}+\text{CF}_2$ 的共熔, 整体提高烧结液相量, 增加比例约9%。

5) 明确了预制铁酸钙技术强化钒钛磁铁矿烧结的可行性与机理, 并且烧结杯试验进一步表明了该技术的良好应用前景, 预制铁酸钙配比由0增加到3.85%, 烧结矿成品率、转鼓强度呈先稳定后升高的趋势, 相关工作成果将在后续文章中进行发表。

参考文献

- [1] Ren Yunfu, Yang Lixiang. Agglomeration mechanism of Panzhihua titanomagnetite concentrate and the behavior of titanium in sintering process[J]. Iron and Steel, 1986, (9): 11-17.
(任允芙, 杨李香. 攀钢烧结矿的固结机理及钛在烧结过程中的行为[J]. 钢铁, 1986, (9): 11-17.)
- [2] He Muguang. Effect of $w(\text{TiO}_2)$ on sintering properties of high titanium vanadium-titanium magnetite[J]. Iron and Steel, 2016, 51(5): 9-16.
(何木光. $w(\text{TiO}_2)$ 对高钛钒钛磁铁矿烧结性能的影响[J]. 钢铁, 2016, 51(5): 9-16.)
- [3] Paananen T, Kinnunen K. Effect of TiO_2 -content on reduction of iron ore agglomerates[J]. Steel Research International, 2009, 80(6): 408-414.
- [4] Webster N A S, Pownceby M I, Madsen I C, *et al.* Effect of oxygen partial pressure on the formation mechanisms of complex Ca-rich ferrites[J]. ISIJ International, 2013, 53(5): 774-781.
- [5] Ding C, Lv X, Chen Y, *et al.* Reaction sequence and formation kinetics of perovskite by calcium ferrite-titania reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789: 537-546.
- [6] Jiang Dajun, Du Sihong, He Muguang, *et al.* Experimental research on sintering performance influence of blue carbon as a new type of fuel[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2017, 36(6): 16-20.
(蒋大军, 杜斯宏, 何木光, 等. 兰炭用作燃料对烧结性能影响的试验研究[J]. 冶金能源, 2017, 36(6): 16-20.)
- [7] Hu Peng, Rao Jiating, Fu Weiguo, *et al.* Effect of SiO_2 and CaO content on the high-titanium V-Ti sinter's performance[J]. Sintering and Pelletizing, 2017, 42(3): 16-20.
(胡鹏, 饶家庭, 付卫国, 等. 高钛型钒钛烧结矿不同硅钙水平研究[J]. 烧结球团, 2017, 42(3): 16-20.)
- [8] He Muguang, Yi Kai, He Xuan, *et al.* Sintering performance research on sinters of different basicity preparation by high titanium magnetite[J]. Research on Iron and Steel, 2015, 43(2): 5-9.
(何木光, 易凯, 何宣, 等. 高钛磁铁矿制备的不同碱度烧结矿的性能研究[J]. 钢铁研究, 2015, 43(2): 5-9.)
- [9] Li Jinming, Zhang Yixian, Li Yuanying. The research of agglomeration of 59-grade magnetic mineral concentrate with V-Ti made in Baima[J]. Sichuan Metallurgy, 2008, (3): 9-14.
(李劲明, 张义贤, 李媛英. 高品位白马钒钛磁铁矿烧结试验研究[J]. 四川冶金, 2008, (3): 9-14.)
- [10] Gan Qin, He Qingli, Deng Jun. The reasonable content of FeO in vanadium-titanium sinter[J]. Yunnan Metallurgy, 2000, (6): 19-23.
(甘勤, 何庆莉, 邓君. 钒钛烧结矿适宜FeO含量的研究[J]. 云南冶金, 2000, (6): 19-23.)
- [11] He Muguang, Zhang Yixian, Song Jian, *et al.* Sintering of V-Ti magnetite concentrate particles prefabricated[J]. China Metallurgy, 2012, 22(11): 35-38.
(何木光, 张义贤, 宋剑, 等. 钒钛磁铁矿精制粒烧结研究[J]. 中国冶金, 2012, 22(11): 35-38.)
- [12] Jiang Dajun, He Muguang, Guo Gang, *et al.* Experimental research on sintering of vanadium and titanium magnetite

- concentrate with addition of boride[J]. *Sintering and Pelletizing*, 2012, 37(1): 6–11.
(蒋大军, 何木光, 郭刚, 等. 钒钛磁铁精矿添加硼化物烧结试验研究[J]. *烧结球团*, 2012, 37(1): 6–11.)
- [13] He Muguang, Lin Qiang, Zhang Yixian. Influence of size distribution of vanadium titanium magnetite concentrate on sintering performance[J]. *Iron and Steel*, 2010, 45(3): 27–31.
(何木光, 林千谷, 张义贤. 钒钛磁铁精矿粒度对烧结性能的影响[J]. *钢铁*, 2010, 45(3): 27–31.)
- [14] He Muguang, Xiao Jun, Guo Gang, *et al.* Study on sintering large ratio of high-grade ore of alkaline titanium vanadium[J]. *China Metallurgy*, 2013, 23(2): 21–25.
(何木光, 肖均, 郭刚, 等. 大富矿配比高碱度钒钛矿烧结制度研究[J]. *中国冶金*, 2013, 23(2): 21–25.)
- [15] Yu Zhengwei, Li Guanghui, Jiang Tao, *et al.* Effect of basicity on titanomagnetite concentrate sintering[J]. *Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan*, 2015, 55(4): 907–909.
- [16] Li Gang, Ding Chengyi, Xuan Senwei, *et al.* Non-isothermal reduction kinetics of calcium ferrite and hematite[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(11): 1317–1324.
(李刚, 丁成义, 宣森伟, 等. 铁酸钙与赤铁矿非等温还原动力学[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(11): 1317–1324.)
- [17] Liu D, Evans G, Loo C E. Iron ore sinter structure development under realistic thermal conditions[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 130: 129–137.
- [18] Harvey T, Honeyands T, O'Dea D, *et al.* Sinter strength and pore structure development using analogue tests[J]. *ISIJ International*, 2020, 60(1): 73–83.
- [19] Scarlett N, Pownceby M I, Madsen I C, *et al.* Reaction sequences in the formation of silico-ferrites of calcium and aluminum in iron ore sinter[J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2004, 35(5): 929–936.
- [20] Yang N, Guo X M, Saito N, *et al.* Effect of MgO on formation and crystallization behaviors of calcium ferrite during heating and cooling processes[J]. *ISIJ International*, 2018, 58(8): 1406–1412.
- [21] Guo Xingmin, Zhang Yunmao, Zhang Mei, *et al.* Study of TG-DSC method on sintering performance of iron ores imported in Laiwu steel[J]. *Iron and Steel*, 2004, 39(8): 34–37.
(郭兴敏, 张允茂, 张梅, 等. TG-DSC法对莱钢进口铁矿粉烧结性能的研究[J]. *钢铁*, 2004, 39(8): 34–37.)

编辑 唐肖

钙钛矿太阳能电池的溶剂化学研究取得新进展

(2023 年 7 月 3 日消息) 针对如何有效调控分散溶剂的溶剂化能力以平衡钙钛矿湿法合成过程中的溶剂化行为和去溶剂化行为这一难题, 厦门大学化学化工学院郑南峰教授和吴炳辉教授团队在前期键合溶剂的工作基础之上设计了一种由腈类(如乙腈, 简称 ACN)和醚类(如 1,2-二甲氧基乙烷, 简称 DME)组成的共溶剂体系, 将其作为新的分散溶剂用来制备高质量的钙钛矿吸光层。腈类溶剂具有高极性但低氢键作用力, 而醚类溶剂具有低极性但高氢键作用力。这两者的溶剂特性相互补充, 有效增强了共溶剂的溶剂化能力。与 DMF 相比, 共溶剂体系具有较低的溶剂化能力, 能够诱导快速的去溶剂化过程, 从而实现高质量的钙钛矿吸光层。经过优化后, 模块的有效面积(18 cm^2)效率达到了 22.27%。这项溶剂调控研究为制备高质量的卤化物钙钛矿提供了通用准则。

摘自 <https://chem.xmu.edu.cn/info/1274/21514.htm>