DOI:10.20038/j.cnki.mra.2023.000617

## TiO<sub>2</sub>和MgO对含钛高炉渣冷却过程中物相析出的影响

历有为,孙长余\*,杨松陶,王硕,周媛媛,赵振辉,司梓均 (辽宁科技大学材料与冶金学院,辽宁 鞍山 114051)

摘要:以CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系含钛高炉渣为研究对象,分别研究TiO<sub>2</sub>和MgO质量分数对含钛高 炉渣结晶行为的影响。结果表明:在1500℃时没有晶体析出,渣系主要以玻璃相存在;当温度为1460、1 420和1380℃时,析出的晶体主要为镁铝尖晶石相和(或)钙钛矿相;当TiO<sub>2</sub>质量分数由10%增加至25% 时,镁铝尖晶石相的析出温度明显降低,钙钛矿相的析出温度升高;当MgO质量分数由10%增加至14% 时,镁铝尖晶石相的析出温度明显提高,钙钛矿相的析出温度没有明显改变,但钙钛矿相的析出比例增加。 关键词:含钛高炉渣;TiO<sub>2</sub>;MgO;镁铝尖晶石;钙钛矿

**中图分类号:**TF534.1 **文献标志码:** A

文章编号:1673-9981(2023)06-1150-05

**引文格式:**历有为,孙长余,杨松陶,等.TiO<sub>2</sub>和MgO对含钛高炉渣冷却过程中物相析出的影响[J].材料研究与应用,2023,17 (6):1150-1154.

LI Youwei, SUN Changyu, YANG Songtao, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> and MgO on Phase Precipitation During Cooling of Ti-Bearing Blast Furnace Slag[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(6):1150-1154.

#### 0 引言

高炉渣是高炉炼铁过程的主要副产品之一,其 主要成分为CaO、SiO<sub>2</sub>、MgO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等。当采用含 钛铁矿石<sup>[1-3]</sup>作为高炉炼铁的原料时,高炉渣中将引 入大量的TiO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub>的引入必然引起高炉渣性质的 改变,因此含钛高炉渣的物理化学性质一直是人们 关心的热点<sup>[4-5]</sup>,这些性质不仅影响着含钛铁矿石在 高炉炼铁中的有效利用,也影响着从含钛高炉渣中 提取高附加值钛元素的效果<sup>[6-12]</sup>。

关于含钛高炉渣黏度等物理性质,人们已经进行了一定的研究<sup>[13-14]</sup>,并且获得了很好的成果。而 关于含钛高炉渣体系的结晶行为的研究较少,一些 学者探讨了在不同冷却条件下熔渣的结晶行为<sup>[15]</sup>。 当针对钢渣体系分别采用水冷和空冷时,钢渣的析 出相有所不同,在缓冷条件下生成的晶相则主要为 镁硅钙石,而快冷条件时有硅酸二钙的生成<sup>[16]</sup>。在 高炉熔渣体系的研究<sup>[17]</sup>中发现,当以10℃·s<sup>-1</sup>冷却 速率冷却时,结晶过程中的硅钙石为初级晶相,黄长 石为主要晶相。一些学者<sup>[18]</sup>针对CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 熔渣体系进行了探讨并指出,随着 MgO质量分数的 增大,熔渣的结晶温度升高。在含钛溶渣的研究中, 对于CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>熔渣体系,TiO<sub>2</sub>质量分数 在3%—10%范围内时,TiO2质量分数越高液相区 越大<sup>[19]</sup>;对于CaO-SiO2-MgO-Al2O3-TiO2熔渣体系, 随着温度的升高,熔渣的结晶顺序为尖晶石-钙钛 矿-透辉石<sup>[20]</sup>。虽然学者们对高炉渣体系的结晶行 为进行了一些研究,但仍需要针对含钛高炉渣的结 晶行为进行补充和探讨。

本文针对CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系含钛高 炉渣的结晶行为进行研究,在固定碱度和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质 量分数的条件下,探索TiO<sub>2</sub>质量分数和MgO质量 分数对含钛高炉渣结晶行为的影响规律,为含钛铁 矿石的有效利用和含钛高炉渣的有效回收提供一些 基础理论。

#### 1 实验方法

实验采用了分析纯的化学试剂模拟 CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>五元渣系,在固定碱度(w(CaO)/w(SiO<sub>2</sub>))=1.10)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量(w(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=16%)的条件下,通过改变 TiO<sub>2</sub>和 MgO 的质量分数,研究 二者对含钛高炉渣结晶行为的影响规律。含钛高炉 渣的具体化学成分列于表1。为了避免 CaO 吸水而 导致称量时成分比例出现偏差,实验中采用分析纯 试剂 CaCO<sub>3</sub>代替 CaO。

收稿日期:2023-03-10

基金项目:辽宁省大学生创新创业训练计划项目(S202310146006);国家自然科学基金项目(52174319)

作者简介:历有为,本科生,研究方向为冶金工程,E-mail:1398638444@qq.com。

通信作者:孙长余,博士,副教授,研究方向为冶金熔渣、高炉炼铁,E-mail:sunchangyu1979@163.com。

表1 含钛高炉渣的化学组成					
Table 1	Chemical	composi	tions of	Ti-bearing	blast
furnace slag w					
样品	CaO	$\mathrm{SiO}_2$	MgO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	TiO <sub>2</sub>
No. 1	33.52	30.48	10	16	10
No. 2	30.90	28.10	10	16	15
No. 3	28.29	25.71	10	16	20
No. 4	25.67	23.33	10	16	25
No. 5	24.62	22.38	12	16	25
No. 6	23.57	21.43	14	16	25

实验前,将上述分析纯试剂放入干燥箱内,在 110℃下干燥2h以去除试剂上残留的水分。根据表 1中样品的成分比例进行称量,含钛高炉渣的总质量 为50g。将称量好的样品放入球磨机内混匀1h,避 免由于不均匀而影响后期实验结果,将混匀后的样 品放入密封试样袋中备用。

实验所用的装置如图1所示。首先,将混匀后 的样品放入刚玉坩埚内,刚玉坩埚下部为半球形,且 带有直径1 cm 的圆孔,实验过程中用刚玉塞进行密 封,防止样品损失。然后,将刚玉坩埚放置于高温炉 内圆形底座上,高温炉开始以5℃•min<sup>-1</sup>的速率升温 至1500℃并恒温1h,以确保样品溶化且均匀。随 后,将实验温度分别降至1500、1460、1420和 1380℃,并且恒定保温1h,待恒温结束后在高温炉 下部去除刚玉坩埚内的刚玉塞使炉渣流入下部水槽 内,进行水冷处理以获得实验样品。最后,针对实验 样品进行镶嵌、打磨和抛光处理,采用扫描电镜和能 谱分析获得样品形貌和元素分布情况。





#### 2 实验结果

#### 2.1 TiO2质量分数对物相析出的影响

图 2 为 CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%TiO<sub>2</sub> 渣系在不同温度水冷样品的扫描电镜图,图中A为 镁铝尖晶石相、B为钙钛矿相、L为玻璃相。从图2 可见:在1500℃时无固相析出,主要以玻璃相存在, 说明在此温度时该渣系为完全熔化状态;当温度降 至1460℃时有少量固相析出,固相呈黑色且棱角分 明;当温度降至1420℃时黑色固相增多,并且颗粒 尺寸增大达到了20µm以上,同时出现了较多新的 固相,该新相呈白色且颗粒较小;随着温度继续降低 至1380℃时,白色固相颗粒尺寸明显增大。



(a)—1 500 °C;(b)—1 460 °C;(c)—1 420 °C;(d)—1 380 °C₀

图 2 CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%TiO<sub>2</sub>渣系扫描电 镜图

#### Figure 2 SEM photographs of CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%TiO<sub>2</sub> slag

图 3 为针对图 2(d)的局部区域(蓝色方框内)进行的 EDS 分析结果图。从图 3 可以看出,深灰色固相中的主要元素为 Mg、Al和O,白色固相中的主要元素为 Ca、Ti和O,Si元素主要存在与玻璃相中,与未形成固相的 Ca、Ti、Mg、Al和O形成了低熔点的液相。



(a) —O;(b) —Mg;(c) —Al;(d) —Si;(e) —Ca;(f) —Ti。 图 3 图 2(d) 中蓝色区域的 EDS 分析结果 Figure 2 EDS results of blue areas in fig. 2(d)

图 4 为 CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%TiO<sub>2</sub> 渣系的 XRD 分析结果。根据图 4 的 XRD 分析结果 可以判断,深灰色固相为镁铝尖晶石相,白色固相为 钙钛矿相。 1152



图 4 CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%TiO<sub>2</sub> 渣系 XRD 分析结果

# Figure 4 XRD results of CaO-SiO\_2-10%MgO- $16\%Al_2O_3$ -10%TiO\_2 slag

图 5为CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15%TiO<sub>2</sub> 渣系在不同温度水冷样品的扫描电镜图。从图 5可 见:TiO<sub>2</sub>质量分数增加至15%时,在1 500和1460℃ 条件下均未发现明显的固相,可以认为TiO<sub>2</sub>质量分 数的增加在一定程度上抑制了镁铝尖晶石相的析 出;当温度降至1420℃时,液相中析出了较多白色 的钙钛矿相并呈小颗粒分布,也未发现明显的镁铝 尖晶石相;在1 380℃时,液相中析出了少量呈黑色 的镁铝尖晶石相,同时白色钙钛矿相增多。





#### Figure 5 SEM photographs of CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15%TiO<sub>2</sub> slag

图 6为CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%TiO<sub>2</sub> 渣系在不同温度水冷样品的扫描电镜图。从图 6可 见:当TiO<sub>2</sub>质量分数增加至 20%时,4个温度条件 下的固相析出情况与TiO<sub>2</sub>质量分数为15%的情况 基本接近;但1 380℃时,钙钛矿相析出量明显大于 15%TiO<sub>2</sub>的渣系。





#### Figure 6 SEM photographs of CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%TiO<sub>2</sub>slag

当TiO₂质量分数增加至25%时,渣系在不同温 度水冷样品的扫描电镜图如图7所示。从图7可以 看出:在1460℃时,TiO₂质量分数为25%的渣系中 已经出现了少量钙钛矿析出的现象,说明TiO₂质量 分数的增加促进了钙钛矿相的析出;当温度降至 1380℃时,钙钛矿的颗粒尺寸明显大于TiO₂质量 分数小于25%时的颗粒尺寸。



<sup>(</sup>a)—1 500 °C; (b)—1 460 °C; (c)—1 420 °C; (d)—1 380 °C₀

Figure 7 SEM photographs of CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%TiO<sub>2</sub> slag

#### 2.2 MgO质量分数对物相析出的影响

在固定 TiO<sub>2</sub>质量分数为 25% 的条件下,增加 MgO 的质量分数,探究一下 MgO 对含钛高炉渣结 晶过程的影响规律。图 8 为 MgO 质量分数为 12% 时渣系在不同温度时的扫描电镜图。从图 8 可见:

图 7 CaO-SiO<sub>2</sub>-10%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%TiO<sub>2</sub>渣系扫描 电镜图

随着 MgO 质量分数增加至 12% 时,在1 500 和 1 460 ℃条件下未见到明显的晶体析出;然而, 在 1 420 ℃时不仅存在钙钛矿相的明显析出,而且 镁铝尖晶石相也存在明显析出现象,这与 10% MgO 时的情况存在明显不同;当温度继续降低至 1 380 ℃ 时,钙钛矿相和镁铝尖晶石相明显增多,但整体颗粒 尺寸较小,并且呈现斑点状。



(a)—1 500 ℃; (b)—1 460 ℃; (c)—1 420 ℃; (d)—1 380 ℃。
图 8 CaO-SiO<sub>2</sub>-12%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%TiO<sub>2</sub>渣系扫描电
镜图

#### Figure 8 SEM photographs of CaO-SiO<sub>2</sub>-12%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%TiO<sub>2</sub> slag

MgO质量分数增加至14%时渣系在不同温 度条件的扫描电镜图如图9所示。从图9可见:在 1460℃时,已经出现了明显的镁铝尖晶石析出相; 降温至1420℃,镁铝尖晶石相和钙钛矿相均存在较 多的析出;继续降温至1380℃,镁铝尖晶石相长大,



(a)—1 500 °C;(b)—1 460 °C;(c)—1 420 °C;(d)—1 380 °C₀

图 9 CaO-SiO<sub>2</sub>-14%MgO-16%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%TiO<sub>2</sub>渣系扫描电 镜图

Figure 9 SEM photographs of CaO-SiO\_2-14%MgO-  $16\%Al_2O_3$ -25%TiO\_2 slag

最大的颗粒尺寸大于40 μm,同时钙钛矿相析出量 明显增多,并且呈现树枝状结构。

#### 3 分析与讨论

根据 TiO<sub>2</sub>质量分数由 10% 增加至 25% 的在不同温度时的扫描电镜图发现,随着 TiO<sub>2</sub>质量分数的 增加,在一定程度上抑制了镁铝尖晶石相的析出,这 可能是由于随着 TiO<sub>2</sub>质量分数的增加,降低了 MgO和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的发生结晶反应的温度,因此镁铝尖 晶石相析出温度降低。同时,随着 TiO<sub>2</sub>质量分数的 增加,促进了钙钛矿相的析出,这应该是由于钙钛矿 相中的主要成分为 CaO和 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>质量分数的增 加无疑会提高 CaO和 TiO<sub>2</sub>的结晶温度,使钙钛矿的 析出温度升高。

当固定 TiO<sub>2</sub>质量分数为 25%, MgO 质量分数 分别为 10%、12%和 14%时,随着 MgO 质量分数的 增加,镁铝尖晶石的析出温度明显升高,析出量也明 显增加,表明 MgO 促进了 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结晶反 应。同时, MgO 质量分数的增加,虽然没有明显改 变钙钛矿的结晶温度,但是钙钛矿的析出比例(增 加)和结构形貌(斑点状到树枝状)发生了明显改变, 可以认为 MgO 对钙钛矿的析出比例起到一定的正 向作用。

从镁铝尖晶石相和钙钛矿相均伴随着析出的情况来看,镁铝尖晶石相的周围存在一定的钙钛矿相, 而钙钛矿相的周围不完全存在镁铝尖晶石相。那 么,MgO对钙钛矿析出量的正向作用,可能是由于 镁铝尖晶石相的析出,促进了钙钛矿相在镁铝尖晶 石相表面的结晶,故钙钛矿相的析出比例增加。

#### 4 结论

以 CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系含钛高炉渣为 研究对象,在固定二元碱度为1.10和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分 数为16%的条件下,分别研究了TiO<sub>2</sub>和MgO质量 分数对该五元渣系结晶行为的影响。

(1)1 500 ℃时,均没有晶体析出,渣系主要以玻 璃相存在;1 460 ℃时,在 10% TiO<sub>2</sub>和 10% MgO、 25% TiO<sub>2</sub>、14% MgO条件下均存在少量镁铝尖晶石 相,25% TiO<sub>2</sub>和 10% MgO条件下存在很少量钙钛 矿相;1 420 ℃时,15%、20%和 25%的 TiO<sub>2</sub>及 10% MgO条件下均仅存在钙钛矿相,其余条件下同 时存在镁铝尖晶石相和钙钛矿相;1 380 ℃时,均同 时存在镁铝尖晶石相和钙钛矿相。

(2)随着 TiO<sub>2</sub>质量分数的增加,钙钛矿相的析 出温度升高,比例和尺寸有所增大;镁铝尖晶石的析 出温度降低,比例和尺寸明显减小。

(3)随着MgO质量分数的增加,镁铝尖晶石相

的析出温度升高,比例和尺寸增大;钙钛矿相的析出 温度没有明显变化,但比例和尺寸增大,且 14%MgO时钙钛矿相呈现出树枝状结构。

#### 参考文献:

- [1] 吴贤,张健.中国的钛资源分布及特点[J].铁工业进展,2006,23(6):8-12.
- [2] 肖六均.攀枝花钒钛磁铁矿资源及矿物磁性特征[J]. 金属矿山,2001,31(1):28-30.
- [3] 张冬清,李运刚,张颖异.国内外钒钛资源及其利用研 究现状[J].四川有色金属,2011(2):1-6.
- [4] QIU G B, CHEN J Y, ZHU X W, et al. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on viscosity and structure of Ti-bearing blast furnace slag[J]. ISIJ International, 2015, 55(7): 1367-1376.
- [5] GAO Y H, BIAN L T, LIANG Z Y. Influence of  $B_2O_3$ and TiO<sub>2</sub> on viscosity of titaniumbearing blast furnace slag [J]. Steel Research International, 2015, 86 (4): 386-390.
- [6] ZHANG L, ZHANG L N, WANG M Y, et al. Recovery of titanium compounds from molten Ti-bearing blast furnace slag under the dynamic oxidation condition [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(7): 684-693.
- [7] 李娜, 沈少波, 张政, 等. 钒渣加 Mg(OH)<sub>2</sub>焙烧提铬的研究材料研究与应用[J]. 2021, 15(3): 256-261.
- [8] 胡俊鸽.国内外高炉炉渣综合利用技术的发展及对鞍 钢的建议[J].鞍钢技术,2003(3):8-11.
- [9] DAS B, PRAKASH S, REDDY PSR, et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 50(1): 40-57.
- [10] SUN Y Q, ZHANG Z T, LIU L L, et al. Multi-stage control of waste heat recovery from high temperature slags based on time temperature transformation curves

[J]. Energies, 2014, 7(3): 16731684.

- [11] 李哲轩,梁君岳,李鑫奇,等. 预氧化提高Ti-48Al-2Nb-2Cr合金的抗热腐蚀性能材料研究与应用[J]. 2022,16(6):896-904.
- [12] 郝百川, 李子越, 贾东方, 等. 含钛高炉渣的综合利 用[J]. 矿产综合利, 2020(6): 1-6.
- [13] ZHANG S F, ZHANG X, LIU W, et al. Relationship between structure and viscosity of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub> slag[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 402(10): 214-222.
- [14] 庞正德,吕学伟,严志明,等.超高TiO<sub>2</sub>高炉渣黏度 及熔化性温度[J].钢铁,2020,55(8):181-186
- [15] KLUG J L, HAGEMANN R, HECK N C, et al. Crystallization control in metallurgical slags using the single hot thermocouple technique [J]. Steel Research International, 2013, 84(4): 344-351.
- [16] TOSSAVAINEN M, ENGSTROM F, YANG Q, et al. Characteristics of steel slag under different cooling conditions
  [J]. Waste Management, 2007, 27(10): 1335-1344.
- [17] QIN Y L, LV X W, ZHANG J, et al. Determination of optimum blast furnace slag cooling rate for slag recycling in cement manufacture [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2015, 42(5): 395-400.
- [18] JUNG S S, SOHN I. Crystallization behavior of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO system studied with a confocal laser scanning microscope [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(9): 1530-1539.
- [19] 郝以党,吴龙,李士琦.CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>渣系熔 化性能实验[J].重庆大学学报,2013,36(5):51-55.
- [20] 杜婷,孙红娟,彭同江,等.水淬含钛高炉渣加热过 程中的矿物结晶行为研究[J].化工矿物与加工,2021 (2):40-45.

### Effect of TiO<sub>2</sub> and MgO on Phase Precipitation During Cooling of Ti-Bearing Blast Furnace Slag

LI Youwei, SUN Changyu<sup>\*</sup>, YANG Songtao, WANG Suo, ZHOU Yuanyuan, ZHAO Zhenhui, SI Zijun (School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114054, China)

**Abstract:** This paper takes CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> in titanium-bearing blast furnace slag as the research objects, and studies the effect of TiO<sub>2</sub> and MgO mass fractions on the crystallization behavior of titanium-bearing blast furnace slag. The results show that the slag mainly exists as a glass phase and no crystals precipitate at 1 500 °C. When the temperature is 1 460, 1 420, and 1 380 °C, the precipitated crystals are mainly the Mg-Al spinel phase and/or perovskite phase. When the mass fraction of TiO<sub>2</sub> increases from 10% to 25%, the precipitation temperature of the Mg-Al spinel phase fraction of MgO increases from 10% to 14%, the precipitation temperature of the Mg-Al spinel phase remarkably increases, and the precipitation temperature of the perovskite phase norceases. Keywords: Ti-bearing blast furnace slag; TiO<sub>2</sub>;MgO;MgO;Mg-Al spinel;perovskite