



熔融铜渣控温冷凝制备 玻璃陶瓷材料及其性能

高鹏文¹, 胡建杭^{1,2}, 刘慧利¹, 王冲³, 李东波³, 王华²

(1. 昆明理工大学 冶金节能减排教育部工程研究中心, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 冶金化工节能环保技术国家地方联合工程研究中心, 昆明 650093;

3. 云南铜业股份有限公司, 昆明 650000)

摘要: 为了高效资源化利用铜火法冶炼过程的铜熔渣固体废弃物, 研究了直接熔融调控-控温冷凝注模成型制备陶瓷材料的影响因素。结果表明: 直接熔融炭热还原分离出铜熔渣中部分有价金属铁、并有效控制熔渣中的组分比例, 为熔渣陶瓷化提供了原料的基础条件, 控温冷却能有效控制熔渣冷凝过程中的晶粒生长和晶粒化程度。控温冷却的过程如下, 先以1~10 °C/s的冷却速率快速冷却至退火温度500 °C时保温2 h, 再以10 °C/min的升温速率升温至最佳晶化温度900 °C时保温5 h, 随着炉温冷却至室温, 从而制得成型玻璃陶瓷; 制备的成型玻璃陶瓷结构致密且平整度良好, 抗弯强度可达42.5 MPa, 抗压强度达到165.8 MPa。

关键词: 铜熔渣; 炭热还原; 控温冷凝; 晶化

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1134-08

中图分类号: TQ174.9

文献标志码: A

引文格式: 高鹏文, 胡建杭, 刘慧利, 等. 熔融铜渣控温冷凝制备玻璃陶瓷材料及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1134–1141. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37777

GAO Peng-wen, HU Jian-hang, LIU Hui-li, et al. Preparation of glass ceramics by temperature-controlled condensation of molten copper slag and its properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1134–1141. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37777

铜渣是铜冶金行业中的一种主要的固体废弃物, 其组成极为复杂, 且综合利用率低^[1-3]。按照每生产1 t铜产生2.2~3 t铜渣的比例来计算^[4], 2018年全国铜渣排放量近2000万t。

过去, 这些铜渣通常用于制造普通水泥、铺路、制砖等; 如AL-JABRI等^[5]研究了利用铜渣作为细集料对水泥砂浆和混凝土性能的影响, SHI等^[6]研究了铜渣在水泥和混凝土中的应用, 可以减少铜渣的处置成本, 并有助于保护环境, 但利用技术水平相对较低。而玻璃陶瓷^[7]作为一种高附加值

的产品, 不仅具有机械强度高、耐磨损等优点, 而且具有利用固体废弃物作为生产原料的可能性。在过去的几十年里, 许多类型的工业废料^[8-14](如铜渣、铝渣等), 已用于制备玻璃陶瓷, 但利用铜熔渣直接浇铸制备成型玻璃陶瓷尚未得到充分研究。

利用铜熔渣直接浇铸制造成型玻璃陶瓷不仅有利于减少工业废渣的排放、节约大量能源(高温熔融渣温度一般在1300~1450 °C之间, 每公斤熔融渣所携带的余热在1455~1769 kJ之间^[15]), 而且省去了固态铜渣所需要的粉碎作业。本研究以云南某冶

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目(U1602272); 国家自然科学基金资助项目(51966007)

收稿日期: 2020-07-08; **修订日期:** 2020-08-13

通信作者: 胡建杭, 教授, 博士; 电话: 13529295096; E-mail: 781136652@qq.com

炼厂铜熔渣尾渣为原料, 探讨其作为成型玻璃陶瓷原料的可能性; 研究了富铁矿渣玻璃陶瓷的晶化特性和性能, 确定了样品的组成和热处理工艺条件, 制备了能耗低、尾矿利用率高的成型玻璃陶瓷。

1 实验

本研究利用铜熔融渣直接浇铸制备成型玻璃陶瓷的实验流程如图 1 所示。

1.1 实验原料

实验所用的铜熔渣尾渣为云南某冶炼厂提供, 物理形貌为灰黑色固体颗粒, 密度为 2.7 g/cm³, 粒度约为 150~830 μm。在常温下将其碾磨至粒径 75 μm, 再对其进行化学分析, 铜渣的主要化学成分见表 1。

实验所用的 CaO 为阿拉丁试剂网所购买的分析

表 1 铜渣的主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of copper slag (mass fraction, %)

Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
0.57	45.54	0.26	27.37	2.37	1.19	3.96

纯试剂, 灼烧后含量大于 98%(质量分数)。熔融还原沉降过程中所用的还原剂为褐煤粉; 该褐煤粉的固定碳含量为 39.02%, 挥发分含量为 41.62%, 水分含量为 13.15%, 灰分含量为 6.21%, 全硫含量为 0.19%。

1.2 样品制备

将铜熔渣尾渣和 CaO 置于 105 °C 的电热鼓风干燥箱中恒温干燥 10 h, 用上海精密科学仪器有限公司生产的型号 YP3001N 电子天平分别称量 100 g 干燥过的铜熔渣尾渣、15 g CaO 和 30 g 褐煤粉。为模拟熔融铜渣直接注模、快速冷凝成型的方法制得玻璃态陶瓷材料, 将事先干燥并称量好的 100 g 铜渣加入到直径 70 mm×100 mm 的刚玉坩埚中, 并置于型号 SXW-5-17 的陶瓷纤维炉中以 5 °C/min 的升温速率升温至 1400 °C 保温 60 min; 然后将 15 g CaO 从炉膛顶部开口处加入到熔融铜渣中用于调控渣型与炉渣成分, 并以 100 mL/min 的流速向炉膛内通入氮气; 30 min 后再将 30 g 褐煤粉从炉膛顶部开口处加入到熔融态铜渣中作为铁离子的还原剂反应沉降 2 h, 使部分铁与炉渣分离, 期间陶瓷纤维炉保

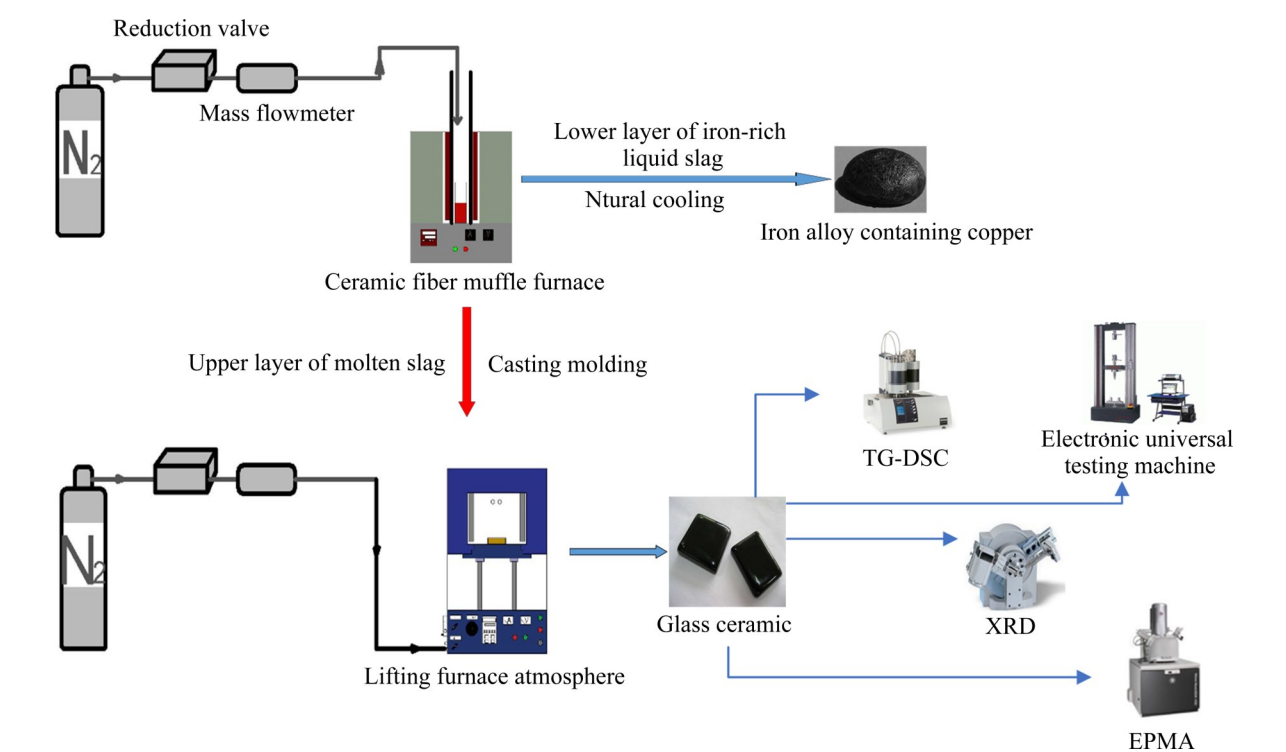


图 1 实验流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of experiment flow chart

温温度 1400 °C 保持恒定(考虑到还原反应的可能性、熔点和最终渣的黏度, 还原温度可设置为 1400 °C^[2,4])。

同时, 将不锈钢模具置于型号为 TCSJ1700-2020 的气氛升降炉中以 10 °C/min 的速率升温至 500 °C 保温。熔融铜渣反应沉降结束后, 将刚玉坩埚用坩埚钳迅速从高温炉膛内取出后将熔融态铜渣上层液倒入至 500 °C 预热的不锈钢模具中, 并置于升降式气氛炉中于 500 °C 保温 2 h 后, 随着炉温冷却至室温, 从而得到玻璃态陶瓷材料。对所得玻璃态材料进行了元素分析, 主要元素的组成如表 2 所示。

表 2 材料的元素组成

Table 2 Element composition of material (mass fraction, %)

Fe	O	Si	CaO	Mg	Al
11.80	40.16	21.70	20.70	1.59	5.31

1.3 分析表征

采用同步热分析仪 TG-DSC(德国耐驰 STA449F3)测定了玻璃态陶瓷材料的玻璃化转变温度(t_g)和结晶温度(t_c); 具体方法如下: 将所得玻璃态陶瓷材料用磨矿机碾磨 3 min 至粉末状, 随后取 15 mg 粉末样品(粒径 50 μm 以下)作 DSC 分析, 将这些样品放置在氧化铝坩埚中, 在氮气气氛下, 样品升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为 30~1500 °C。同时, 利用 X 射线粉末衍射仪(荷兰帕纳科 X'Pert PRO MPD)对样品的结晶相进行研究; 测试范围为 10°到 90°, 扫描速度为 2 (°)/min, 通过与 PCPDF 标准卡匹配强峰的峰位置来确定晶体的相组成。用电子探针仪(日本电子 JXA-8230)对陶瓷材料进行了微观形貌分析, 具体方法如下: 先将样品抛光到表面 1 mm 以下, 喷碳后, 用导电胶粘在电子探针样品台上, 晶体形貌清晰可见。样品的抗压强度和抗弯强度的测定方法分别参考了国家标准 GB/T 4740—1999 和 GB/T 4741—1999, 采用电子万能试验机(上海新三思 CMT4202)分别进行了抗压强度和三点抗弯强度测试。

2 结果与讨论

2.1 热分析曲线

实验所得玻璃态陶瓷材料的 DSC 曲线如图 2 所示, 其中有两个吸热峰和一个放热峰。第一个吸热峰出现在 692.2 °C (t_g), 这是因为材料发生了玻璃化转变。在对玻璃态材料进行晶化热处理时, 由于成核过程是新相的一个产生过程, 由结晶学理论可知, 在一个系统中, 当一个新的相形成时, 需要提供一定的能量, 在热力学上表现为一个吸热过程^[16-17]。第二个吸热峰出现在 1360.1 °C (t_m), 这是由于玻璃熔化造成的。主要放热峰在 875.0 °C 时达到最大, 这是由于结晶相的形成引起的, 结晶过程是一个从不稳定状态到稳定状态的转化过程, 是一个放热过程。因此, 结晶温度范围可以选择在 850~950 °C 范围内。

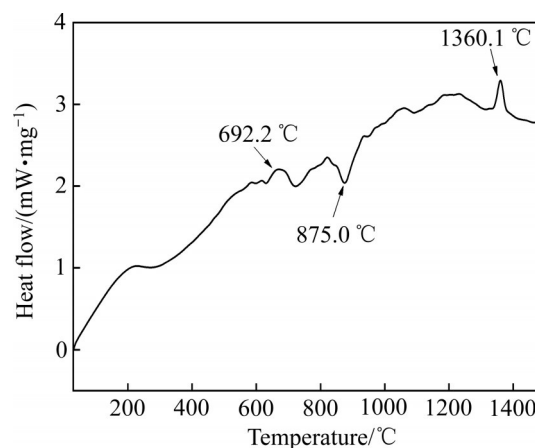


图 2 玻璃态材料的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of glassy-state materials

2.2 晶化热处理温度对样品结晶的影响

富铁矿渣玻璃陶瓷中, 磁铁矿的成核速度非常快, 可以在晶化热处理升温的过程中完成。如果再对材料进行进一步的形核热处理, 一方面, 如果形核温度过高, 可能会致使磁铁矿晶核迅速成长为粗大的晶粒; 另一方面, 硅灰石晶核的形成会影响磁铁矿晶核的分布。因此, 核化不利于磁铁矿晶相的生长; 故无需在核化温度段进行一定时间的保温便可形核。硅灰石的核化速度较慢, 需要在适宜的温度下保温一定的时间才能完成, 但是硅灰石相可在磁铁矿晶核上生长, 故无需添加晶核剂便可制备出

铜尾矿渣玻璃陶瓷。为了充分研究晶化温度对铜尾矿渣玻璃陶瓷晶相含量、显微结构的影响, 在 825~950 °C 范围内以 25 °C 为温度梯度进行了 6 组不同晶化温度的实验, 保温时间均为 3 h, 升温速率均为 10 °C/min。

图 3 所示为不同晶化温度下保温 3 h 的样品 XRD 谱。由图 3 可知, 在这 6 组样品中, 透辉石相 ($\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{CaSi}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_6$) 均被鉴定为主要的晶相。可见, 在较宽的晶化热处理温度范围内均可得到透辉石相玻璃陶瓷, 而透辉石相通常是矿渣玻璃陶瓷的理想相, 这有利于工业化生产(透辉石基玻璃陶瓷具有良好的性能、相对简单的熔炼和陶瓷化条件以及广阔的应用前景^[13])。在晶化温度为 825 和 850 °C 时, 玻璃陶瓷的两个主要的相为透辉石相和磁铁矿相(Fe_3O_4); 随着晶化温度的提升, 玻璃陶瓷中的晶相也发生了变化, 在晶化热处理温度为 875 °C 及以上时出现了硅灰石相(CaSiO_3)。由于以磁铁矿为主晶相的玻璃陶瓷的各项物化性能均不如以硅灰石为主晶相的玻璃陶瓷^[2, 4, 14], 因此在晶化热处理的过程中应尽量多的在磁铁矿晶核表面析出硅灰石相。

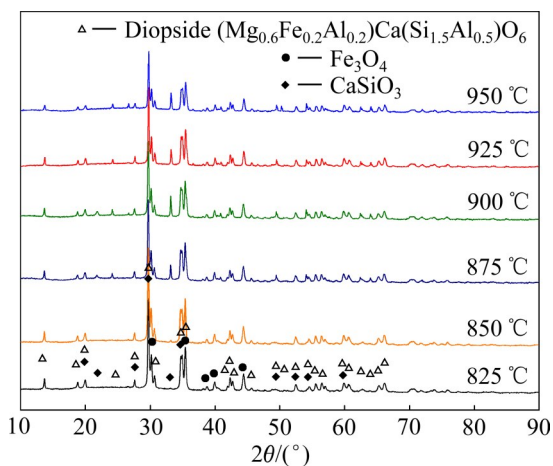


图3 不同晶化温度下样品的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of samples at different crystallization temperatures

同时, 通过对比晶化温度为 875~950 °C 这 4 个样品的 XRD 谱, 可以看出, 在晶化温度为 900 °C 时, 硅灰石相衍射峰强度相对较高, 结晶程度较好, 在此温度下进行晶化热处理有利于提高陶瓷材料的综合性能。

当晶粒尺寸较小(约 1~100 nm)时, 由于细小的

晶粒尺寸可以引起衍射线的宽化, 衍射线半高峰处的线宽度 B 与晶粒尺寸 d 的关系为(Scherrer 公式): $d=0.89\gamma/(B\cos\theta)$ (γ 取 0.154 nm)。根据 Scherrer 公式计算, 晶化温度 825~950 °C 时保温 3 h 后晶粒的平均粒度分别为 79.3、78.6、49.4、45.6、44.7 和 42.9 nm; 由于晶粒的平均尺寸远小于可见光的波长 (380~780 nm), 因此该玻璃陶瓷材料也具有一定的透光性。

2.3 晶化热处理时间对样品结晶的影响

综上所述, 得到最佳晶化温度为 900 °C, 而样品的性能与其内部晶相结构有着密不可分的关系^[18]; 在最佳晶化温度为 900 °C 的条件下, 通过改变晶化热处理时间, 分别晶化热处理 1、2、3、4、5 和 6 h, 以探究不同晶化热处理时间对样品结晶的影响。不同晶化热处理时间的样品 XRD 谱如图 4 所示。

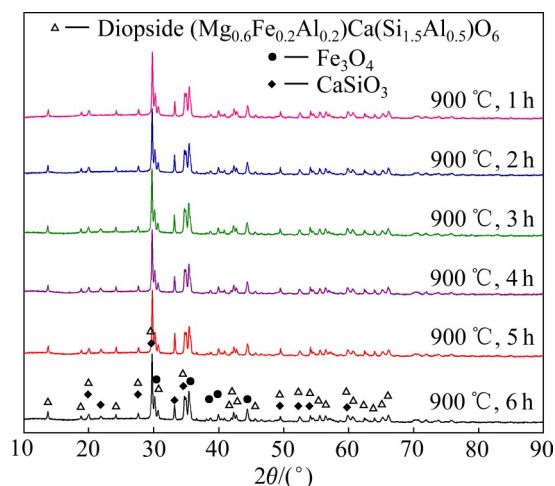


图4 晶化温度为 900 °C 条件下不同晶化热处理时间的样品 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples in different crystallization heat treatment time at 900 °C

由图 4 可知, 随着晶化热处理时间的延长, 玻璃陶瓷的晶相种类没有发生变化, 但是衍射峰强度有所改变, 说明晶化程度有所改变; 通过对比, 发现晶化 5 h 样品的硅灰石相衍射峰较强; 其他相的衍射峰强度几乎没有发生变化, 硅灰石相衍射峰强度反而有所降低, 说明当晶化温度由 5 h 再延长时会影响硅灰石相晶体的析出, 对于促进玻璃体系晶体生长并没有帮助。通过 Scherrer 公式计算, 900 °C 晶化温度下保温 1~6 h 后晶粒的平均粒度分

别为43.0、44.9、45.6、44.7、46.9和44.3 nm; 从计算结果来看, 900 °C晶化温度下保温1~6 h后晶粒尺寸的变化很小, 同时也再次验证了在适宜的晶化温度下保温时间对主晶相透辉石相的影响很小。

2.4 晶化热处理过程中样品微观形貌的变化

为了进一步研究玻璃态陶瓷材料样品在晶化热处理的过程中晶核形成及晶体长大的过程, 选取了4个较为典型的热处理阶段, 包括退火后未经晶化热处理、晶化不保温、晶化保温2 h以及晶化保温5 h, 分别用样品A、样品B、样品C及样品D表示。

从图5(a)中可以看出, 未经晶化热处理的样品没有任何晶体析出, 这是由于在样品制备过程中, 样品从熔点温度(t_m)有个快速降温至玻璃体转变温度(t_g)以下再于500 °C保温的过程; 由于晶核的形成是一个动力学过程, 需要有一定时间来发生, 当降温速率足够快时, 晶化形核的过程就没有足够的时间发生; 同时也表明退火温度(500 °C)不足以使

所得玻璃态材料发生核化。

从图5(b)中可以看出, 以10 °C/min的升温速率升温至900 °C的过程中磁铁矿晶核已经在玻璃基体中均匀析出, 这是由于所制备的玻璃态材料中铁含量较高, 而铁作为一种常用的晶核剂, 由于Si—O键的键能大于Fe—O键, 铁离子与氧的结合破坏了硅氧四面体的网络结构, 形成富铁聚集区, 会使晶体更容易成核, 所以在玻璃态材料升温至晶化温度的过程中便能够形成大量的磁铁矿晶核。

从图5(c)中可以看出, 在900 °C下晶化2 h, 磁铁矿晶核进一步聚集生长, 同时在磁铁矿相周围聚集了一些黑色的晶体, 这是由于伴生的硅灰石相晶粒也在磁铁矿相周围均匀生长。图6所示为试样C的电子探针图像的EDX分析结果。点1处为白色晶粒, 主要由铁和氧元素所构成, 结合上述分析可知, 点1处为磁铁矿; 点2处为玻璃基体, 主要有O、Si、Ca、Fe、Al、Mg等元素(见表3)。

样品D的电子探针图像如图5(d)所示, 主要由玻璃相、灰黑色晶相和白色晶粒所构成。为进一步确定这些晶相的元素组成, 在玻璃样品D中随机选

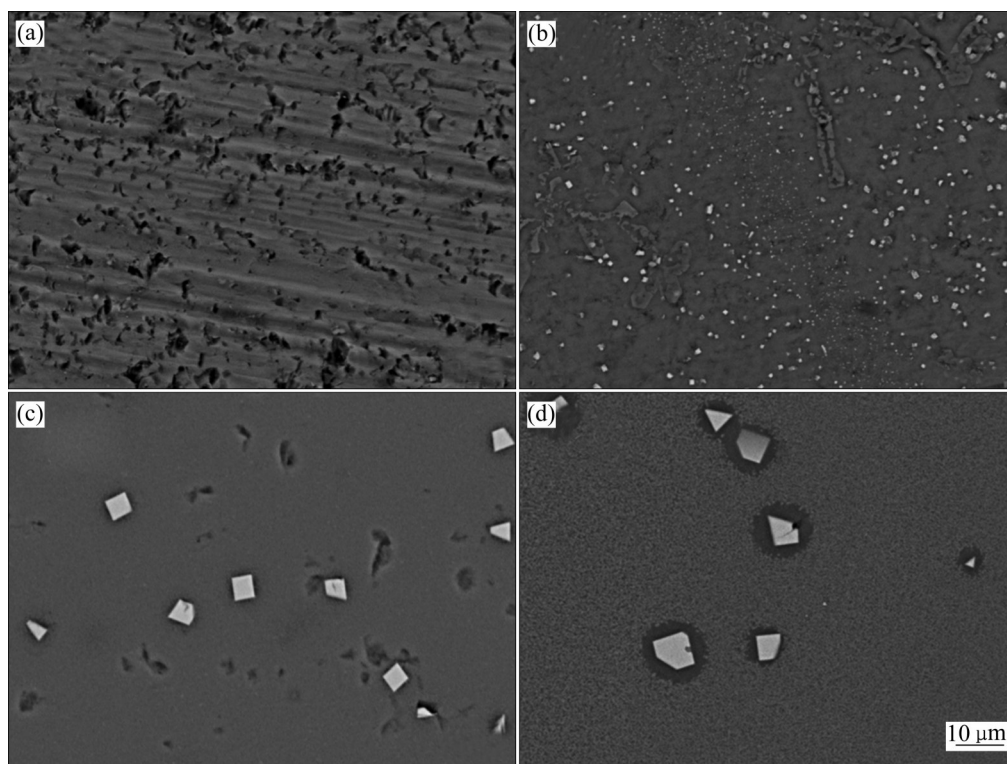


图5 晶化热处理过程中不同阶段的样品的EPMA像

Fig. 5 EPMA images of samples at different stages during crystallization heat treatment: (a) Sample without heat treatment; (b) Samples obtained by water quenching after being heated to 900 °C at rate of 10 °C/min; (c) Samples obtained by crystallization at 900 °C for 2 h; (d) Samples obtained by crystallization at 900 °C for 5 h

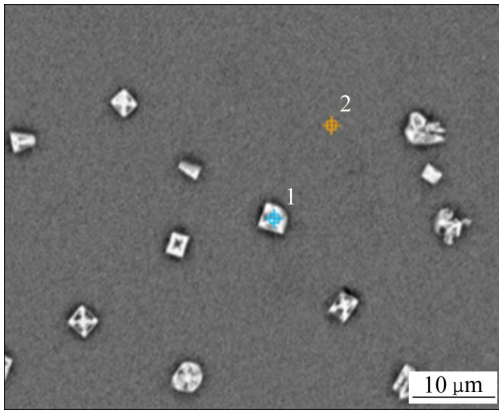


图6 样品C的微观结构和EDX分析

Fig. 6 Microstructure and EDX analysis of sample C

表3 样品C在图6中点位处的元素组成

Table 3 Elemental composition of sample C at point in Fig. 6

Point No.	Mass fraction/%					
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
1	53.80			1.52	1.24	43.45
2	58.93	0.66	2.70	17.33	11.27	9.12

取了一个晶粒放大, 并通过EPMA对其进行了能谱分析, 其结果如图7和表4所示。由能谱分析可知, 白色晶粒处只有Fe和O元素, 且根据原子质量比可以大约计算出这两个元素所构成的晶粒的化学式为 Fe_3O_4 ; 灰黑色晶相主要由O、Si、Ca三种元素构成, 其中的Fe、Al元素较白色晶粒及玻璃相中的都要少, 且经计算与硅灰石(CaSiO_3)相的化学式基本吻合(见表4)。通过上述分析可以得出, 样品D在900℃下晶化5 h后, 磁铁矿晶核得到进一步聚集长大, 同时硅灰石相也得到进一步长大。可见富铁铜尾矿渣玻璃陶瓷的析晶机理为: 在材料升温至晶化热处理温度的过程中, 玻璃网络中首先析出磁铁矿晶核, 随着材料在硅灰石相的最佳析晶温度范围内的保温时间继续延长, 晶核附近的Ca、Si离子在磁铁矿相周围聚集, 硅灰石相最终依托磁铁矿相形成并逐渐生长。

2.5 晶化温度对样品力学性能的影响

图8所示为成型玻璃陶瓷样品的抗弯强度和抗压强度随晶化温度的变化曲线。由图8可知, 在825~900℃区间, 随着晶化温度的提高, 试样的抗

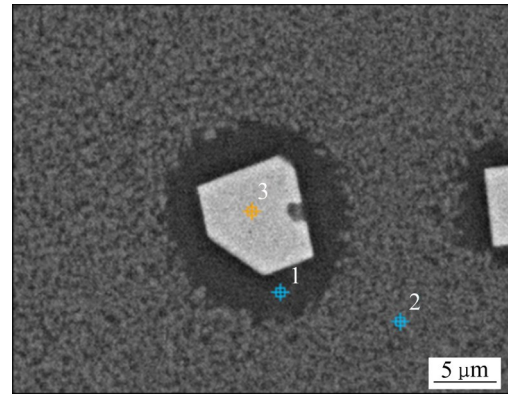


图7 样品D的微观结构和EDX分析

Fig. 7 Microstructure and EDX analysis of sample D

表4 样品D在图7中点位处的元素组成

Table 4 Elemental composition of sample D at point in Fig. 7

Point No.	Mass fraction/%						
	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
1	40.12			0.38	25.27	33.09	1.14
2	36.25	1.01	0.65	3.73	20.68	17.10	20.56
3	24.97						75.03

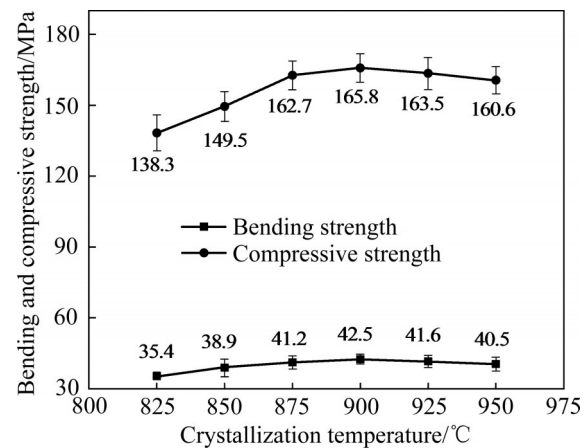


图8 不同晶化温度下玻璃陶瓷材料的力学性能

Fig. 8 Mechanical properties of glass ceramics at different crystallization temperatures

弯强度和抗压强度均有一个较大趋势的增强; 温度为900℃时, 强度最大, 抗弯和抗压强度分别为42.5 MPa和165.8 MPa, 随着热处理温度进一步升高, 强度均有所下降。

结合图3不同晶化温度下的样品XRD谱, 在825~875℃区间材料的抗弯和抗压强度的增强趋势明显, 这是因为材料在晶化温度为875℃时出现了

新的硅灰石相。由于玻璃陶瓷材料中仍然存在着易破碎的玻璃相组分,因此材料的机械强度在很大程度上受到了结晶相的均匀度、体积分数和颗粒大小等影响;对于多晶相的材料来说,材料的断裂破坏大多是沿着晶界发生的,因为晶界要比晶粒的内部弱;同时材料中的晶相含量越高,则其晶界就越长,裂纹的曲线迂回路程也将越长,表现为机械强度相对较高。在875~900℃时,随着晶化温度的提高,硅灰石相的衍射强度有所增强,这说明在此温度范围内随着晶化温度的升高,样品内部的硅灰石相含量逐渐增大,表明在875℃时硅灰石相晶体已经开始生长,但并没有发育完全,所以此时的抗弯和抗压强度较900℃时的低,到900℃时,硅灰石晶体已经完全长大,且分布均匀,此时抗弯和抗压强度最强。在900~950℃区间,随着晶化温度的进一步提升,硅灰石相的衍射强度又有所减弱,这可能是由于硅灰石相变驱动力减小,因此结晶率又逐渐下降。

3 结论

1) 采用铜熔渣还原沉铁,控制熔渣组分中铁氧化物、 SiO_2 和 CaO 的含量,采用直接注模、快速冷凝成型的方法可以制得成型的玻璃陶瓷。

2) 富铁矿渣制备的玻璃陶瓷中,磁铁矿的核化可以在晶化热处理升温过程中完成,核化速度较快,所以预核化处理在富铁矿渣制备玻璃陶瓷的晶化过程中无明显作用。

3) 900℃作为富铁矿渣制备玻璃陶瓷的晶化温度较为适宜,晶化时间宜选为5 h左右,可得到成型玻璃陶瓷,其抗弯强度优于大理石(抗弯强度10~30 MPa)、花岗石(抗弯强度20~35 MPa)等天然石材。

REFERENCES

- [1] GYUROV S, MARINKOV N, KOSTOVA Y, et al. Technological scheme for copper slag processing[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 158: 1-7.
- [2] GUO Z Q, PAN J, ZHU D Q, et al. Green and efficient utilization of waste ferric-oxide desulfurizer to clean waste copper slag by the smelting reduction-sulfurizing process[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 199(10): 891-899.
- [3] GORAI B, JANA R K, PREMCHAND. Characteristics and utilisation of copper slag—A review[J]. Resources Conservation & Recycling, 2003, 39(4): 299-313.
- [4] YONG F, SHIBATA E, IIZUKA A, et al. Review of iron recovery and cleaning of copper slag[J]. Journal of MMIJ, 2013, 129(5): 177-184.
- [5] AL-JABRI K S, AL-SAIDY A H, TAHA R. Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(2): 933-938.
- [6] SHI C J, MEYER C, BEHNOOD A. Utilization of copper slag in cement and concrete[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52(10): 1115-1120.
- [7] DEUBENER J, ALLIX M, DAVIS M J, et al. Updated definition of glass-ceramics[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2018, 501: 3-10.
- [8] LIU H Y, LU H X, CHEN D L, et al. Preparation and properties of glass-ceramics derived from blast-furnace slag by a ceramic-sintering process[J]. Ceramics International, 2018, 35(8): 3181-3184.
- [9] CHEN H, WU Y W, ZHANG H, et al. Phase, magnetism and thermal conductivity of glass ceramics from iron ore tailings[J]. Journal of Central South University, 2014, 21(9): 3456-3462.
- [10] LÓPEZ-DELGADO A, TAYIBI H. Can hazardous waste become a raw material? The case study of an aluminium residue: A review[J]. Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy, 2012, 30(5): 474-484.
- [11] 史培阳, 张影, 张大勇, 等. 矿渣微晶玻璃的析晶行为与性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(2): 341-347.
- [12] SHI Pei-yang, ZHANG Ying, ZHANG Da-yong, et al. Crystallization behavior and properties of glass ceramic of ferrous tailings and slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(2): 341-347.
- [13] HE F, FANG Y, XIE J L, et al. Fabrication and characterization of glass-ceramics materials developed from steel slag waste[J]. Materials & Design, 2012, 42: 198-203.
- [14] YANG Z H, LIN Q, LU S C, et al. Effect of CaO/SiO_2 ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag[J]. Ceramics International, 2014, 40(5): 7297-7305.
- [15] YANG Z H, LIN Q, LU S C, et al. Preparation and crystallization of glass-ceramics derived from iron-rich copper slag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 574: 354-360.

- [15] ZHANG K, LIU J W, LIU W C, et al. Preparation of glass-ceramics from molten steel slag using liquid-liquid mixing method[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(4): 689–692.
- [16] 肖汉宁, 邓春明, 彭文琴. 工艺条件对钢铁废渣玻璃陶瓷显微结构的影响[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2001, 28(1): 32–36.
- XIAO Han-ning, DENG Chun-ming, PENG Wen-qin. Effects of processing conditions on the microstructures of glass-ceramics prepared from iron and steel slag[J]. *Journal of Hunan University (Natural Science)*, 2001, 28(1): 32–36.
- [17] 杨家宽, 杨述华, 何归丽, 等. FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 体系铁磁微晶玻璃的磁性及生物活性[J]. *功能材料*, 2004, 35(增刊 1): 209–213.
- YANG Jia-kuan, YANG Shu-hua, HE Gui-li, et al. Magnetic properties and bioactivity of ferromagnetic glass-ceramics in the system FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂[J]. *Journal of Functional Materials Contents*, 2004, 35(Z1): 209–213.
- [18] KAMNOY M, PENGPAT K, INTATHA U, et al. Effects of heat treatment temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate-based glass-ceramics[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: S121–S124.

Preparation of glass ceramics by temperature-controlled condensation of molten copper slag and its properties

GAO Peng-wen¹, HU Jian-hang^{1,2}, LIU Hui-li¹, WANG Chong³, LI Dong-bo³, WANG Hua²

(1. Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation and Emission Reduction, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National Engineering Research Center for Metallurgical Chemical Energy Conservation and Environmental Protection Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Yunnan Copper Co., Ltd., Kunming 650000, China)

Abstract: In this paper, the factors directly affecting the production of ceramic materials by melting control and temperature control condensation injection molding were studied in order to efficiently utilize the solid waste resources of copper slag in the process of copper pyrometallurgy. The results show that, directly using molten carbon thermal reduction to separate the valuable metal iron from copper slag and effectively controlling the proportion of components in the slag can provide the basic conditions for slag vitrification; temperature-controlled cooling can effectively control the growth of grain and degree of crystallization in the process of slag condensation. The process of temperature controlled cooling are as follows: firstly, the materials are cooled to 500 °C at the rate of 1–10 °C/s and maintained for 2 h; the materials are heated to 900 °C at the rate of 10 °C/min and maintained for 5 h; then, along with the furnace temperature, the materials are cooled to room temperature and made into glass ceramic materials. The structure of the glass-ceramic materials are compact and smooth, with bending strength of 42.5 MPa and compressive strength of 165.8 MPa.

Key words: copper slag; carbo thermal reduction; temperature-controlled condensation; crystallization

Foundation item: Project(U1602272) supported by the Joint Funds of National Natural Science Foundation of China; Project(51966007) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-07-08; **Accepted date:** 2021-08-13

Corresponding author: HU Jian-hang; Tel: +86-13529295096; E-mail: 781136652@qq.com

(编辑 龙怀中)