

[文章编号] 1004- 0609(2000) 05- 0719- 04

含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为^①

李玉海, 娄太平, 隋智通
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 攀钢含钛高炉渣工艺矿物学分析结果表明, 钙钛矿是主要的富钛相。采用 CaO 和 Fe₂O₃ 对原高炉渣进行改性处理, 不仅提高了钙钛矿的析出温度, 而且使另外两种主要含钛矿物攀钛透辉石和富钛透辉石析出的温度显著降低。在适当热处理条件下, 近 80% 的钛组分进入钙钛矿相中, 而且钙钛矿的平均晶体尺寸达 90 μm, 实现了熔渣中钛组分的选择性富集并为选矿分离创造了条件。

[关键词] 含钛高炉渣; 钙钛矿; 透辉石

[中图分类号] X757

[文献标识码] A

由于含钛高炉渣中多含结晶性强的含钛矿物, 不能像普通高炉渣那样大量用于生产矿渣水泥, 而且 TiO₂ 弥散分布于多种矿物相中, 难于分离利用^[1]。因此, 到目前为止其综合利用问题仍未解决。隋智通等^[2]提出了“冶金废渣中有价组分选择性析出”的概念, 并将其应用于含钛高炉渣中, 即将 Ti 尽量富集于钙钛矿 (CaO·TiO₂) 相中, 并使其充分析出长大, 再采用选矿方法进行分离, 分离出的富钛部分可作为提钛原料, 当剩余尾渣中 TiO₂ 含量低于 10% 时, 可以大量用于生产矿渣水泥, 以实现含钛高炉渣的综合利用。本文对含钛高炉渣的工艺矿物学进行了全面分析, 阐明了选择钙钛矿作为富钛相的理论依据, 研究了改性处理后熔渣中各矿物的结晶温度及其对钙钛矿相析出的影响。

1 含钛高炉渣的工艺矿物学分析及富钛相选择

表 1 为含钛高炉渣的矿物组成及各矿物中 TiO₂ 分布率^[3]。可见, 虽然钛在炉渣中的分布很分散, 但主要富集于钙钛矿、攀钛透辉石和富钛透辉石中, 由于攀钛透辉石和富钛透辉石分别为透辉石中混有 36. 1% 和 34. 22% CaTiAl₂O₆ 分子而形成的有限固溶体^[4], 也就是说, 其中的钛量可变, 而钙钛矿中 TiO₂ 是构成矿物的基本组成, TiO₂ 分布率较高, 而且其结晶温度高, 是早期结晶的矿物, 因此, 促进钙钛矿结晶析出并长大, 使渣中钛组分选

择性富集于钙钛矿相中成为可能。

表 1 各矿物中 TiO₂ 分布率

Table 1 TiO₂ distribution in mineral phases

Mineral phase	Mass fraction / %	TiO ₂ content / %	TiO ₂ distribution / %
Perovskite	20. 7	55. 81	48. 02
Titatic pyroxene	58. 9	15. 47	37. 87
Titanium rich diopside	5. 8	23. 61	5. 69
MgAl ₂ O ₄	3. 6	7. 22	1. 08
Ti(C, N)	1. 0	95. 74	3. 98

含钛高炉渣是一种碱性炉渣, 各矿物在 1 400 ~ 1 200 ℃之间基本上全部结晶完毕, 其中一半以上的矿物约在 1 300 ℃以上完全结晶, 结晶最晚的攀钛透辉石也在 1 300~ 1200 ℃结晶完毕。各种含钛矿物竞相结晶析出, 必然导致钛分散于各种矿物中。因此, 要实现钛组分的选择性富集, 必须促进钙钛矿的结晶, 同时抑制攀钛透辉石及富钛透辉石的结晶。

2 含钛高炉渣的改性处理对各矿物结晶温度的影响

要实现钙钛矿的选择性析出, 须调整炉渣的化学组成, 促进钙钛矿结晶。合成渣实验结果表明, 适当增加 CaO 含量以提高炉渣碱度, 有利于增加钙钛矿结晶量^[5]。另外, 从攀钢高炉渣的矿物组成看, 其主要含钛矿物是钙钛矿、富钛透辉石和钛辉

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59574021) [收稿日期] 1999- 10- 18; [修订日期] 1999- 12- 17
[作者简介] 李玉海 (1962-), 男, 副教授, 博士。

石。分析各种矿相中钛的价态可知,其中低价钛占钛总量的 $1/4 \sim 1/5$ ^[6],而钙钛矿主要由 Ti^{4+} 形成,故促使低价态氧化成 Ti^{4+} ,可提高钙钛矿的结晶量。

基于上述理由,选择 CaO 和 Fe_2O_3 作为改性剂,不仅可以提供足够的 CaO 满足钙钛矿的结晶需要,还可提高炉渣的氧位,使低价钛氧化,促进钙钛矿相结晶量增加。

2.1 实验

2.1.1 原料

含钛高炉渣的主要化学组成为 CaO 26.54%, SiO_2 24.37%, TiO_2 23.83%, Al_2O_3 13.76%, MgO 8.48%, V_2O_5 0.34%, MnO 0.53% 和 TFe 1.6%。实验中向高炉渣中分别加入 4% CaO 和 5% Fe_2O_3 进行改性处理。

2.1.2 炉渣热处理

取 180 g 与配料研磨混匀的渣样,装入六孔钼坩埚(每孔坩埚中 30 g),置于 $MoSi_2$ 电阻炉内升温至 $1470^\circ C$,再保温 30 min 使渣样充分熔化,然后以 $1^\circ C/min$ 降温速率冷却至 $1000^\circ C$,冷却过程中每隔 $10^\circ C$ 进行一次淬火取样(约 5 g),用以研究矿物的结晶温度。采用铂铑₁₀-铂热电偶测温,Shir-maden SR53 程序控温仪控温,测温最大误差为 $\pm 3^\circ C$,整个处理过程在氩气保护下进行。

2.1.3 渣样检验

将每个温度的一部分淬火渣样磨样,抛光,制成光片,采用 Quantimet 520 图像分析仪测定钙钛矿相的结晶量和晶粒度、光学显微镜观察钙钛矿形貌。剩余部分磨碎进行 X 射线衍射分析。

2.2 实验结果与讨论

采用淬火方法研究了改性渣在连续冷却(冷却速率为 $1^\circ C/min$)过程中矿物的结晶温度,部分淬火渣样的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, $1430^\circ C$ 时渣样的衍射曲线上没有衍射峰出现,为典型的非晶衍射特征,表明该温度下熔渣中晶相尚未析出;温度降低到 $1420^\circ C$,出现钙钛矿的衍射峰,表明已有钙钛矿晶体析出,由此可以判断钙钛矿相的析出温度为 $1420^\circ C$ 左右。温度继续降低到 $1250^\circ C$,钙钛矿衍射强度逐渐增强,但仍没有其他矿物出现。当温度降低到 $1050^\circ C$ 时,出现了尖晶石的衍射峰,表明尖晶石在 $1050 \sim 1250^\circ C$ 温度范围内析出。由于尖晶石中钛的固溶量很小,因此未对其析出温度进行精确分析。在 $1050^\circ C$ 下,除有尖晶石析出外,另外两种主要含钛矿物仍未析出。

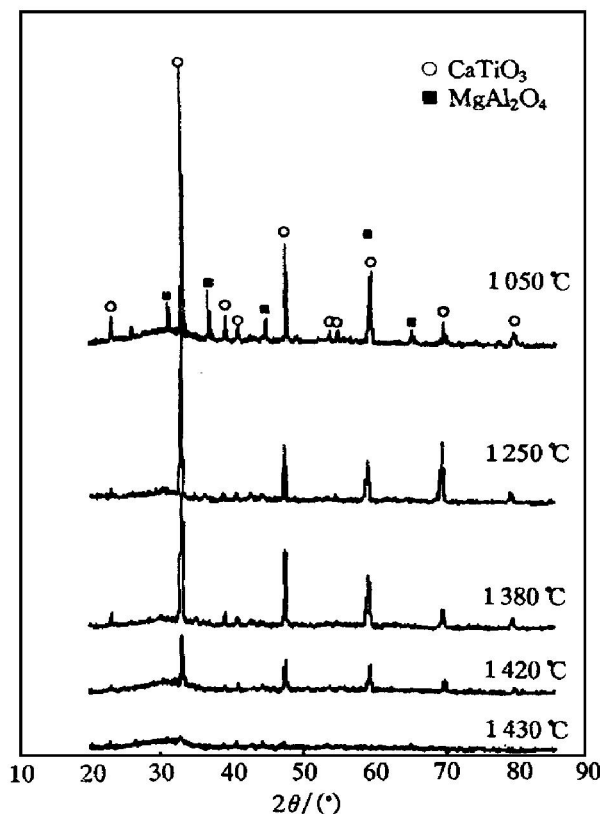


图 1 不同温度下改性渣样的 X 射线衍射曲线

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for samples at different temperatures

图 2 为室温时渣样的 X 射线衍射图谱,可以看出,此时渣样的主要矿物除了钙钛矿和尖晶石以外,富钛透辉石和攀钛透辉石也已析出。莫培根等^[7]报导,攀钢含钛高炉渣中钙钛矿开始析出温度为 $1400^\circ C$ 左右。本实验结果表明,炉渣经过改性处理后,钙钛矿开始析出温度提高了约 $20^\circ C$,而其他两种主要含钛矿物(攀钛透辉石和富钛透辉石)的开始析出温度显著降低,从改性处理前的 $1300^\circ C$ 以上降低到 $1050^\circ C$ 以下,降低约 $250^\circ C$ 。因此,对熔体在 $1050^\circ C$ 以上进行缓冷处理,扩大钙钛矿相结晶温度范围,极有利于钙钛矿结晶量增加和晶粒长大,实现将钛组分选择性富集到钙钛矿相中。

图 3 为实测的钙钛矿相体积分数随温度的变化。可以看出,随温度降低,钙钛矿体积分数不断增大,到 $1000^\circ C$ 时已达 26% 左右,而室温时钙钛矿体积分数为 27% 左右,证明在 $1000^\circ C$ 以上钙钛矿结晶已基本完成。

根据熔渣离子结构理论^[8],普通含钛高炉渣的二元碱度($R = CaO/SiO_2$)大于 1,因而,熔渣的液态结构是多种简单离子 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{3+} , Al^{3+} 和 O^{2-} 及几种络阴离子 SiO_4^{4-} , TiO_3^{3-} 和 AlO_2^{1-} 组成的离子集合体。钙钛矿由 Ca^{2+} 和 TiO_3^{3-} 缔合而成,

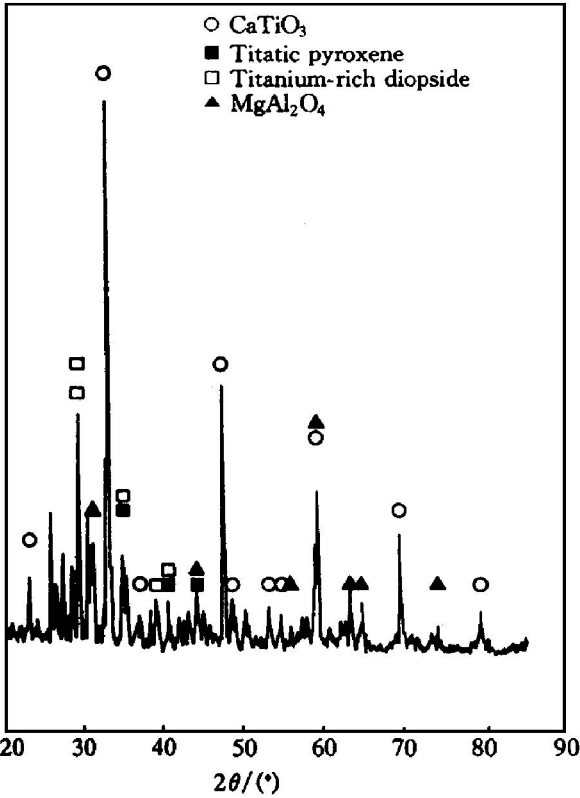


图 2 室温时改性渣样的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of sample at room temperature

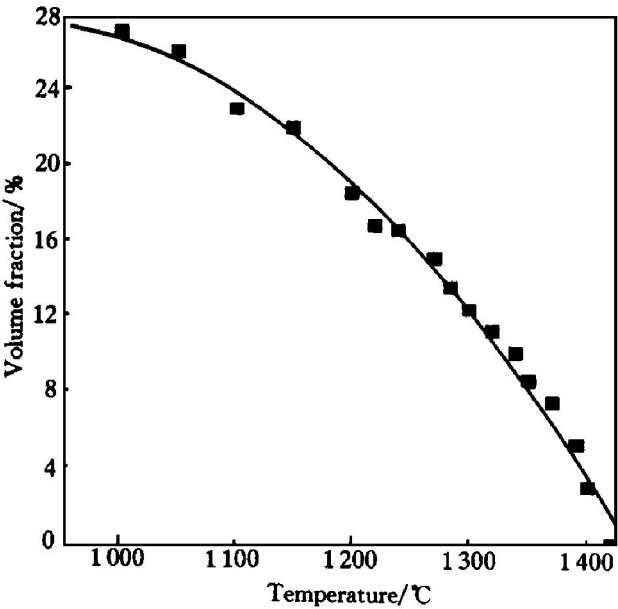
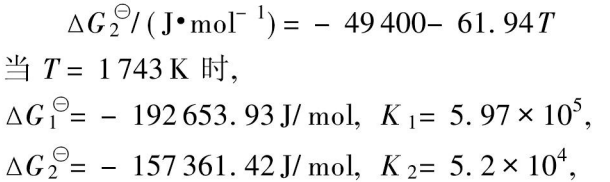
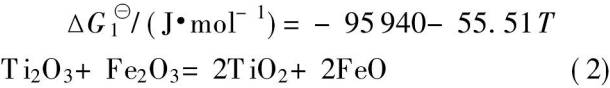
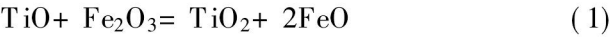


图 3 钙钛矿相体积分数随温度的变化

Fig. 3 Volume fraction of perovskite against temperature

CaO 的加入不仅使熔渣中 Ca^{2+} 浓度增大, 而且, 由于 TiO_2 是一种两性氧化物, 炉渣碱度的提高使其酸性增强而在熔渣中呈 TiO_3^{2-} 状态存在, 更有利于钙钛矿生成。

炉渣中加入一定量的 Fe_2O_3 , 发生如下反应:



K_1, K_2 如此之大, 表明反应(1)和(2)进行很完全, 如果动力学条件(混合均匀)有利, 则可消耗渣中 Fe^{3+} 使低价钛氧化成高价钛, 从而促进钙钛矿析出。

杜鹤桂^[9]报导, 高炉渣中的 FeO 可有效降低熔渣粘度及熔化性温度。本实验中加入的 Fe_2O_3 被低价钛还原为 FeO , 将使熔渣粘度及熔化性温度降低, 根据玻璃形成动力学理论^[10], 无论是晶体成核速率, 还是晶体生长速率均与粘度成反比, 因而, 降低熔体粘度及熔化性温度将有利于钙钛矿结晶量增加。

图 4 为室温时渣样的显微形貌。可以看出, 钙钛矿结晶组织比较粗大, 经图像分析仪测定, 平均晶体尺寸达 $90\text{ }\mu\text{m}$ 。扫描电镜能谱分析结果表明, 钙钛矿中各元素(不包含氧)相对含量分别为 Al 0.7%, Si 0.21%, Ca 44.81%, Ti 54.28%, 其他元素未见或含量甚微。可见, 结晶出的钙钛矿相纯

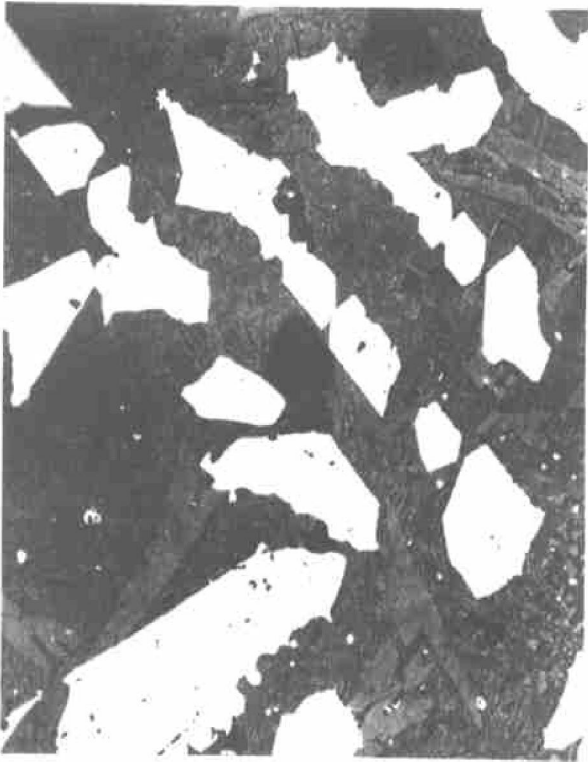


图 4 室温时渣样的显微形貌

Fig. 4 Morphology of perovskite phase at room temperature

度很高, 杂质固溶量小, 是理想的富钛相。

3 结论

1) 含钛高炉渣的工艺矿物学分析表明, 钙钛矿是较理想的富钛相。

2) 对含钛高炉渣进行改性处理后, 主要含钛矿相钙钛矿开始结晶的温度提高, 富钛透辉石和攀钛透辉石开始结晶的温度显著降低, 有效扩大了钙钛矿的析出温度范围。

3) 改性处理后, 钙钛矿结晶量可达 27%, 平均晶体尺寸达 90 μm 左右, 此时近 80% 的 TiO_2 进入钙钛矿相中, 实现了钛组分的选择性富集。

[REFERENCES]

- [1] ZHANG Yong-wei(张勇为). 钛渣中钙钛矿相选择性析出行为的研究 [D]. Shenyang: Northeastern University, 1997.
- [2] SUI Zhì-tong(隋智通) and FU Nian-xin(付念新). 基于“选择性析出”的冶金废渣增殖新技术 [A]. Proceedings of 98' National Conference on Metallurgy Process Physical Chemistry(98' 冶金过程物理化学年会) [C], 1998.
- [3] LI Ying-tang(李应堂). Application Mineralogy(应用矿物学) [M]. Beijing: Science Press, 1995. 296.

- [4] WU Ben-xian(吴本羨). Panzhihua Vanadium Titanium Magnetite Processing Mineralogy(攀枝花钒钛磁铁矿工艺矿物学) [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1998. 151.
- [5] FU Nian-xin(付念新) and SUI Zhì-tong(隋智通). 化学成分对高钛高炉渣中钙钛矿相析出行为的影响 [J]. Mine Metallurgy Engineering(矿冶工程), 1997, 17(4): 36–39.
- [6] PAN Bao-ju(潘宝巨). Steel and Iron Technics Lithofacies(钢铁工艺岩相) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1977. 198.
- [7] MO Pei-gen(莫培根) and CHEN Jun-shan(陈钧珊). 高炉型钛渣的粘度、熔化性及矿物组成的研究 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1964, 7(4), 339–350.
- [8] CHEN Xiang-wu(陈襄武). Steel and Iron Metallurgy Physical Chemistry(钢铁冶金物理化学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 51.
- [9] DU He-gui(杜鹤桂). Smelting Vanadium Titanium Magnetite Principle in Blast Furnace(高炉冶炼钒钛磁铁矿原理) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996. 152.
- [10] SUI Zhì-tong(隋智通) and ZHANG Pei-xin(张培新). 钛渣中钛组分选择性析出行为 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1997, 33(9): 943–951.

Selective enrichment of Ti component in Ti-bearing blast furnace slag and precipitation behavior of perovskite phase

LI Yu-hai, LOU Tai-ping, SUI Zhì-tong

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] The analysis of processing mineralogy on Ti-bearing blast furnace slag shows that Ti component enrichs mainly in perovskite phase. The addition of CaO and Fe_2O_3 in the slag can increase the precipitation temperature of perovskite phase and observably decrease those of titanium-rich diopside and titanium diopside, which is in favor of the precipitation of perovskite phase. Under proper heat-treatment condition, about eighty percent of titanium in the slag enrichs in perovskite phase and its average crystal size is about 90 μm . This experimental result realizes the selective enrichment of Ti and the perovskite can be separated by mineral dressing method.

[Key words] Ti-bearing blast furnace slag; perovskite; diopside

(编辑 彭超群)