

# 冷却方式对低钛高炉渣矿物组成和矿相结构的影响

张明博<sup>1,2,3)</sup>✉, 仇圣桃<sup>2)</sup>, 李建新<sup>4)</sup>, 朱荣<sup>1)</sup>, 刘宏强<sup>4)</sup>, 黄世平<sup>4)</sup>

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083 2) 钢铁研究总院连铸技术国家工程研究中心,北京 100081  
3) 河北钢铁股份有限公司承德分公司,承德 067002 4) 河钢集团钢研总院,石家庄 050023

✉ 通信作者, E-mail: zhangmingbo45@163.com

**摘要** 应用 X 射线衍射仪、偏光显微镜和扫描电镜对水淬和空冷低钛高炉渣的矿物组成、显微结构、TiO<sub>2</sub> 分布规律及其差异性进行研究。结果表明:水淬渣和空冷渣中主要矿物组成均为玻璃质、钙钛矿、钙铝黄长石和镁硅钙石,但是两种炉渣中各矿物组分含量相差较大,空冷渣中钙铝黄长石和钙钛矿的平均体积分数分别为 62.5% 和 12.5%,是水淬渣中钙铝黄长石和钙钛矿的 2.27 倍和 1.92 倍,而玻璃质的平均体积分数不足水淬渣的 1/3。水淬渣和空冷渣中矿相显微结构差异较大,空冷渣中钙铝黄长石为钉齿状,而水淬渣中钙铝黄长石为呈羽毛状和针状,且结晶粒度较小,钙钛矿在水淬渣和空冷渣中分别呈星点状和树枝状分布,两种炉渣中镁硅钙石都为纺锤体形;水淬渣中 TiO<sub>2</sub> 主要分布在钙钛矿、玻璃质和钙铝黄长石中,而空冷渣中 TiO<sub>2</sub> 主要分布在钙钛矿和钙铝黄长石中,并且空冷渣中钙钛矿 TiO<sub>2</sub> 的分布率比水淬渣高 8.41%,空冷方式更有利于将 TiO<sub>2</sub> 聚集在钙钛矿中。

**关键词** 高炉渣; 冷却; 矿物学; 显微结构; 二氧化钛  
**分类号** TF09

## Effect of cooling methods on the mineralogical composition and microstructure of low titanium-containing blast furnace slag

ZHANG Ming-bo<sup>1,2,3)</sup>✉, QIU Sheng-tao<sup>2)</sup>, LI Jian-xin<sup>4)</sup>, ZHU Rong<sup>1)</sup>, LIU Hong-qiang<sup>4)</sup>, HUANG Shi-ping<sup>4)</sup>

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China  
2) National Engineering and Research Center of Continuous Casting Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China  
3) Chengde Branch, Hebei Iron & Steel Co., Ltd., Chengde 067002, China  
4) Hesteel Group Central Iron and Steel Research Institute, Shijiazhuang 050023, China

✉ Corresponding author, E-mail: zhangmingbo45@163.com

**ABSTRACT** The mineralogical composition, microstructure and TiO<sub>2</sub> distribution rule of low titanium-containing blast furnace slags after water cooling and air cooling were investigated by X-ray diffraction, polarization microscopy and scanning electron microscopy. The results show that main mineralogical compositions in these slags are all vitreous, gehlenite, perovskite and merwinite, but the contents of mineral components in the two kinds of slags have much larger differences. The average contents of gehlenite and perovskite in the air-cooled slag are 62.5% and 12.5%, which are 2.27 and 1.92 times as large as those in the water-cooled slag, respectively. The content of vitreous in the air-cooled slag is less than a third of that in the water-cooled slag. The mineralogical microstructure of the water-cooled slag is pretty different from that of the air-cooled slag. Gehlenite in the water-cooled slag is dentate, but in the water-cooled slag it is feathery and needle-shaped, and its grain size is smaller. Perovskite forms as star points and dendritic in the water-cooled slag and the air-cooled slag, respectively. Merwinite is spindle-shaped both in the water-cooled slag and the air-cooled slag. It could be concluded that TiO<sub>2</sub> in the water-cooled slag mainly distributes in perovskite, vitreous glassy and gehlenite, but TiO<sub>2</sub> in the

air-cooled slag mainly distributes in perovskite and gehlenite, and the distribution ratio of  $\text{TiO}_2$  in the air-cooled slag is 8.41% higher than that in the water-cooled slag. Air cooling is more beneficial to increase  $\text{TiO}_2$  content in perovskite.

**KEY WORDS** blast furnace slag; cooling; mineralogy; microstructure; titanium dioxide

国内有两大钒钛基地,分别为四川攀枝花和河北承德地区,每年生产大量含钒钛钢铁材料和钒钛化学制品,给当地企业带来巨大经济效益的同时,也产生了大量的工业固体废弃物——含钛高炉渣。根据  $\text{TiO}_2$  的质量分数,可将含钛高炉渣分为三类,分别为高钛高炉渣( $\text{TiO}_2 > 16\%$ )、中钛高炉渣( $10\% < \text{TiO}_2 < 15\%$ )和低钛高炉渣( $\text{TiO}_2 < 10\%$ )。含钛高炉渣中 Ti 元素是非常宝贵的资源,针对含钛高炉渣的综合利用做了大量工作。从高钛高炉渣分别提取钛白粉<sup>[1-4]</sup>、富集钙钛矿<sup>[5-7]</sup>、制取光催化剂<sup>[3, 8-11]</sup>、制造抗菌材料<sup>[12]</sup>、生产肥料<sup>[13-14]</sup>和制备含 Ti 合金<sup>[15-17]</sup>,中钛高炉渣应用于制作建筑材料方面<sup>[18]</sup>的添加辅料等一些简单利用,在高、中钛高炉渣综合利用方面已取得较大研究进展和成果。由于低钛高炉渣中  $\text{TiO}_2$  含量较低,利用价值较小,目前为止对低钛高炉渣的综合利用技术仍处于较低水平。

在钢铁行业整体困局的面前,作为低钛高炉渣生产企业,如果充分利用这一资源优势,研发出低钛高炉渣综合利用技术,将会给企业和社会带来经

济和环境双重效益。研究低钛高炉渣的综合利用,首先需对低钛高炉渣基础特性进行研究。目前,承钢低钛高炉渣主要处理方式是水淬法。本文分别对水淬渣(急冷)和空冷渣(缓冷)两种不同冷却方式所产高炉渣矿物矿相、矿物含量、显微结构和  $\text{TiO}_2$  分布率进行研究和探讨,通过控制低钛高炉渣的冷却强度,更加深入了解和研究低钛高炉渣的基础特性。

## 1 实验样品与分析方法

### 1.1 低钛高炉渣物理形状和化学成分

采用高速强风加高压水冲对高温液态炉渣进行冷却的方法称为水淬法。水淬法能使高炉渣快速冷却和成粒,便于运输,因此得到普遍采用。通过水淬法产生的炉渣称为水淬低钛高炉渣(简称水淬渣);将高温炉渣直接排进渣盘,再转运至渣场进行自然冷却,通过自然缓慢降温冷却方式产生的炉渣称为空冷低钛高炉渣(简称空冷渣)。图 1 给出生产现场取样水淬渣和空冷渣的物理形状照片。

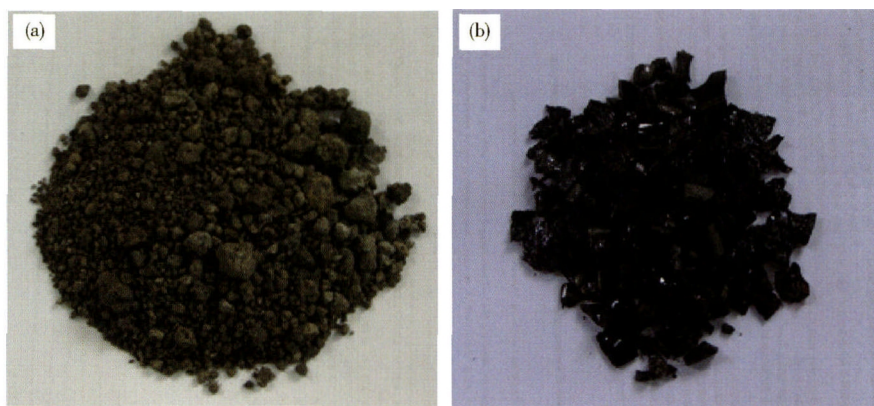


图 1 低钛高炉渣样品照片。(a) 水淬渣; (b) 空冷渣

Fig. 1 Pictures of low titanium-containing blast furnace slags: (a) water-cooled slag; (b) air-cooled slag

由图 1(a) 可知,水淬渣颜色呈土黄色,物理形状为粉粒混合状,单个颗粒中间伴有缩孔,粒度较为松散,极易粉碎,含水量较高;由图 1(b) 可知,空冷渣呈现亮黑色,表面覆有灰褐色的浮渣,物理性状为块状,空冷渣较为致密,硬度较高,不易粉碎,不含水分。本次实验样品取自于河北钢铁股份有限公司承德分公司炼铁厂 2500  $\text{m}^3$  高炉,属于同一炉次同一时间,水淬渣和空冷渣成分相同,其主要成分如表 1 所示。

### 1.2 分析方法

(1) X 射线衍射分析。将水淬渣和空冷渣研磨成

表 1 低钛高炉渣的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of low titanium-containing blast furnace slags

								%
CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TFe	S	
37.20	30.85	10.31	13.50	7.51	0.15	1.01	0.93	

小于 48  $\mu\text{m}$  的粉末,取该样品粉末置于玻璃片的凹槽内,抹平后放入 X 射线衍射仪器内(PANalytical-MEPYREAN)对高炉渣粉末进行 X 射线衍射检测分析。

(2) 矿物含量和显微形貌分析。将水淬渣和空冷

渣磨制成光薄片,采用德国蔡司透/反两用偏光显微镜下对水淬渣和空冷渣的矿物组成和矿物显微结构进行研究,并根据矿物面积统计方法,得出水淬渣和空冷渣中主要矿物的体积分数。

(3) 矿物微区分析. 采用高低真空扫描电镜和能谱仪,对水淬渣和空冷渣中主要矿物的微区进行化学成分分析,并结合矿物体积分数对 TiO<sub>2</sub>在两种炉渣中的分布率和分布规律进行研究. 由于高炉渣无导电性,在进行扫描电镜前对高炉渣表面进行“喷金”处理,因此高炉渣能谱图中出现“Au”峰,在此不予考虑。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低钛高炉渣中矿相组成

图 2 给出水淬渣和空冷渣 X 射线衍射分析图谱. 由图 2(a)可知,水淬渣 X 射线衍射图谱峰值较低,主峰峰值仅有 468,X 射线衍射图谱现象表明水淬渣中

玻璃质(非晶体)含量较高,结晶相(晶体)相对较少,导致主峰偏低.此外,由于受噪音干扰,导致 X 射线衍射图谱中毛刺较多,因此主要根据珠峰判断水淬渣中的矿相组成.根据 X 射线衍射分析,水淬渣主要矿物组成为钙钛矿(CaTiO<sub>3</sub>)、金属铁(Fe)、钙铝酸盐(Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>,Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)、钙铝黄长石(Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)、镁硅钙石(Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)和玻璃质.由图 2(b)可知,空冷渣 X 射线衍射谱图形状和峰值较为正常,表明空冷渣中玻璃质含量较少,空冷渣中主要矿物组成为钙钛矿(CaTiO<sub>3</sub>)、金属铁(Fe)、钙铝黄长石(Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)和镁硅钙石(Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).X 射线衍射分析结果与偏光显微镜观察分析较为一致,唯一区别是在水淬渣 X 射线衍射物相分析存在钙铝酸盐,在偏光显微镜观察时没有发现明显的钙铝酸盐.产生这种现象的主要原因可能是钙铝酸盐矿物非常弥散或被掩盖,没有明显的矿物结构。

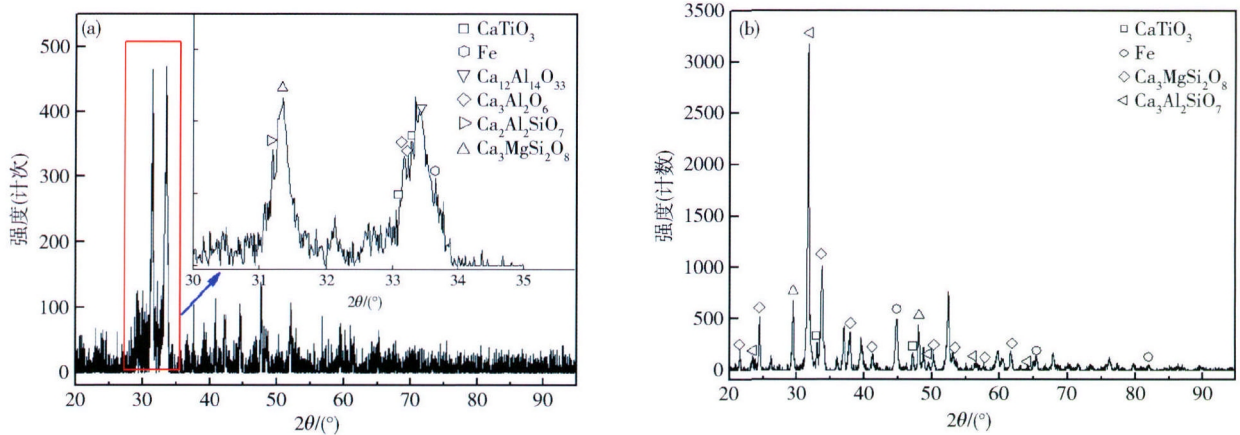


图 2 低钛高炉渣 X 射线衍射图谱. (a) 水淬渣; (b) 空冷渣

Fig. 2 XRD patterns of low titanium-containing blast furnace slags: (a) water-cooled slag; (b) air-cooled slag

### 2.2 低钛高炉渣中矿物含量

水淬渣和空冷渣中矿物组成及含量如表 2 所示.由表 2 可知,水淬渣和空冷渣中矿物组成基本相同,仅水淬渣中含有微量的磁铁矿、褐铁矿和赤铁矿,但是同类矿物在两种炉渣中的含量相差较大.水淬渣的主要成分是玻璃质,其体积分数为 45%~50%,玻璃质含量较高,这也是水淬渣 X 射线衍射图谱峰值较低的主要原

因;其次是钙铝黄长石、镁硅钙石和钙钛矿,其体积分数分别在 25%~30%、8%~12%和 5%~8%之间;金属铁和碳化钛含量较少;含有微量的金属硫化物、磁铁矿、褐铁矿和赤铁矿.空冷渣的主要成分是钙铝黄长石,其体积分数高达 60%~65%;其次是钙钛矿、玻璃质和镁硅钙石,其体积分数在 8%~15%之间;金属铁含量较少;含有微量的碳化钛和金属硫化物。

表 2 低钛高炉渣矿物含量(体积分数)

Table 2 Mineral composition of low titanium-containing blast furnace slags

样品	玻璃质	钙钛矿	镁硅钙石	钙铝黄长石	金属铁	碳化钛	金属硫化物	磁/赤/褐铁矿
水淬渣	45~50	5~8	8~12	25~30	1~3	1~3	微量	微量
空冷渣	10~15	10~15	8~12	60~65	1~3	微量	微量	—

对比水淬渣和空冷渣矿物组成可知,空冷渣中钙铝黄长石和钙钛矿含量明显高于水淬渣,其平均体积分数分别是水淬渣的 2.27 倍和 1.92 倍,表明空冷方

式可以提高低钛高炉渣中钙铝黄长石和钙钛矿含量.两种低钛高炉渣中金属铁、镁硅钙石和金属硫化物含量基本相同,但是空冷渣中玻璃质含量明显低于水淬

渣,其平均体积分数不足水淬渣的 1/3。玻璃质是一种未结晶、处于不稳定状态的固态物质。水淬渣中含有大量玻璃质的主要原因是高温液态低钛高炉渣受水冷强风快速冷却,致使炉渣中原子或离子来不及形成有规则排列的晶体物质,遂凝固形成玻璃质,因此水淬渣中玻璃质含量较高;由于空冷渣冷却速率较低,形成稳定的晶体较多,玻璃质较少。水淬渣中含有微量磁铁矿、赤铁矿和褐铁矿,然而空冷渣中没有发现上述三种矿物。水淬渣中含有三种铁矿的主要原因是低钛高炉渣黏度较高,包裹着未完全反应的微量铁矿一起排出高炉,受水淬作用直接被固定在炉渣中;而空冷渣温降缓慢,在降温过程仍能参与反应,形成其他化合物,因此在空冷渣中没有发现磁铁矿、赤铁矿和褐铁矿。

### 2.3 低钛高炉渣炉渣显微结构

图 3 给出水淬渣的显微结构。水淬渣以玻璃质和钙铝黄长石为基质,斑晶为钙钛矿和镁硅钙石;水淬渣整体结构较为分散,表面布有直径较大、粒球形、分布均匀的气孔,气孔率在 5.0% 左右,普遍比空冷渣中的气孔数目多,并且气孔内含有少量的杂质。

由图 3 可以看出:①玻璃质构成水淬渣的基底相,

且呈不均匀分布,黄长石、钙钛矿、镁硅钙石等矿物镶嵌其中,形成斑状结构(图 3(a)和(b)所示);②水淬渣中第 2 矿物组成是钙铝黄长石,其在水淬渣中多为羽毛状、针状,且分布较为广泛,水淬渣中钙铝黄长石结晶程度差,结晶粒度较小,透射光下呈现褐色(图 3(a)、(d)和(e)所示);③水淬渣中镁硅钙石多呈纺锤状,集中分布,多以玻璃质为基底出现,其结晶粒度小于 0.001 mm(图 3(b)所示);④水淬渣中钙钛矿多呈星点状,结晶粒度较为细小,尺寸小于 0.001 mm,集中出现在黄长石、镁硅钙石和金属铁富集的区域,反射光下钙钛矿呈灰色调(图 3(c)所示);⑤水淬渣中金属铁含量较少,主要呈圆粒状,其周围有钙钛矿出现,粒度较大(图 2(c)所示);⑥水淬渣中气孔主要为球形,并且气孔包裹有少量杂质,杂质来源可能是砂轮磨样过程的脱落物,积存在水淬渣气孔中,在后续清洗过程中没有去掉,导致气孔中裹有少量的杂质(图 3(d)和(e)所示);⑦水淬渣中含微量的褐铁矿、赤铁矿和磁铁矿,镶嵌在黄长石、镁硅钙石等矿物中,反射光下褐铁矿呈红褐色,赤铁矿呈钢色,磁铁矿铁灰色(图 3(f)所示)。

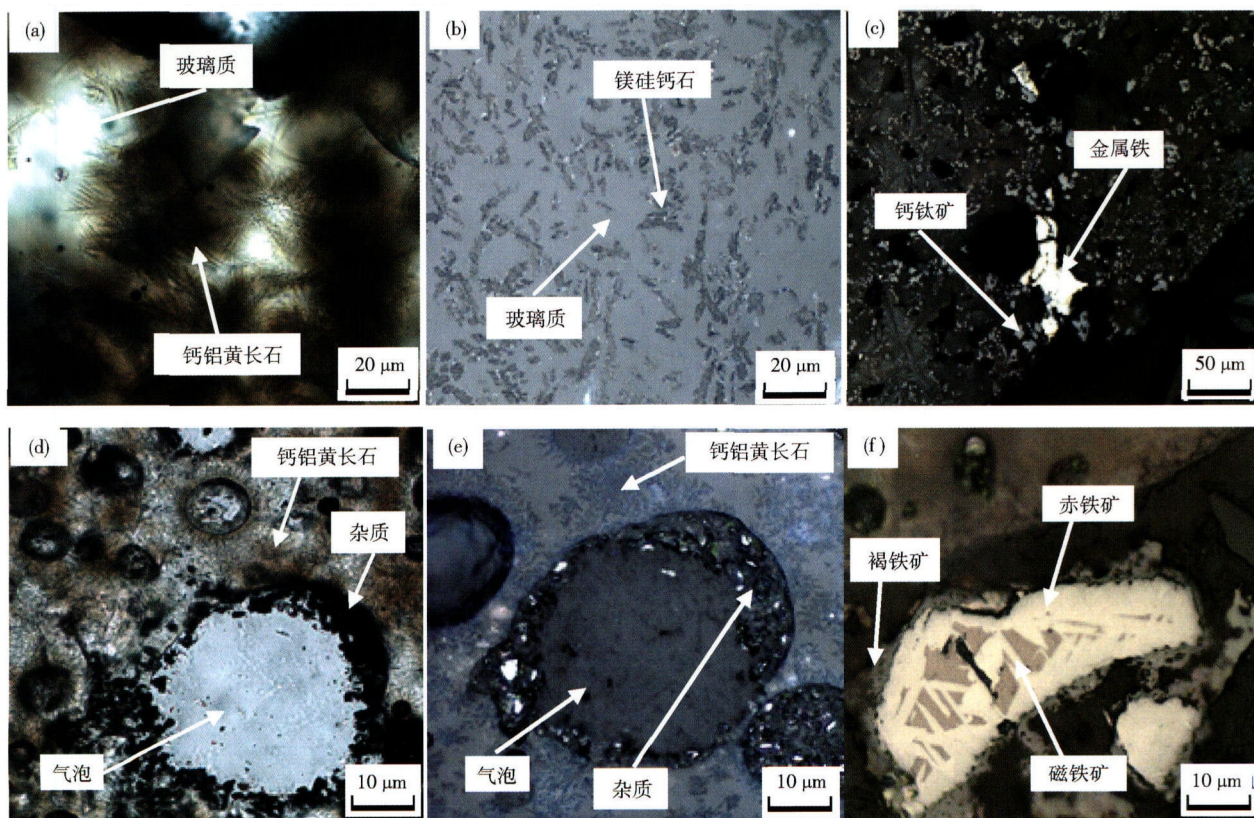


图 3 水淬渣的显微结构照片。(a) 羽毛状钙铝黄长石(透射光);(b) 集中分布的镁硅钙石(反射光);(c) 金属铁和钙钛矿(反射光);(d) 针状钙铝黄长石和带有杂质的气泡(反射光);(e) 针状钙铝黄长石和带有杂质的气泡(反射光);(f) 褐铁矿、磁铁矿和赤铁矿(反射光)

Fig. 3 Pictures of the microstructure of the water-cooled low titanium-containing blast furnace slag: (a) feathery gehlenite (transmitted light); (b) concentrated distribution merwinite (reflected light); (c) iron and perovskite (reflected light); (d) needle-shaped gehlenite and bubbles with impurities (reflected light); (e) needle-shaped gehlenite and bubbles with impurities (reflected light); (f) limonite, magnetite and hematite (reflected light)

图 4 给出空冷渣的显微结构. 空冷渣基质为钙铝黄长石, 矿物结构较为复杂且不均匀分布, 主要体现在不同位置钙铝黄长石形态及粒度差异较大, 钙铝黄长石主要以粗大的钉齿状为主, 并有细小钙铝黄长石分

布其周围; 空冷渣中斑晶为钙钛矿和镁钙硅石; 空冷渣中气孔形态不规则, 分布不均匀, 气孔率较低, 大约在 2% ~ 3% 之间.

由图 4 可以看出: ①空冷渣中玻璃质分布较广, 含

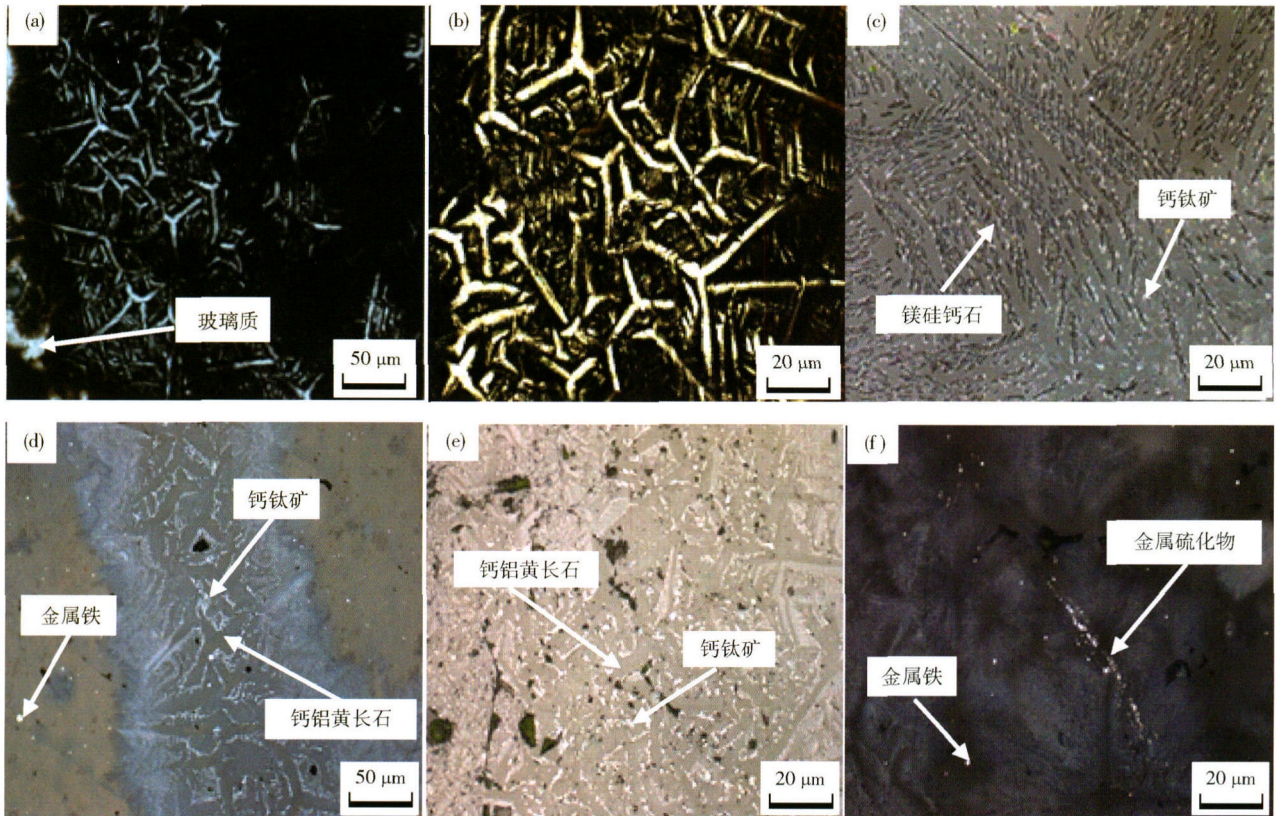


图 4 空冷低钛高炉渣的显微结构照片. (a) 钉齿状钙铝黄长石(透射光); (b) 钉齿状钙铝黄长石(透射光); (c) 灰白色—钙钛矿, 褐色—镁硅钙石(反射光); (d) 钙钛矿、钙铝黄长石和金属铁(反射光); (e) 分布在黄长石周围的钙钛矿(反射光); (f) 亮白色—金属铁, 淡黄色—金属硫化物(反射光)

Fig.4 Pictures of the microstructure of the air-cooled low titanium-containing blast furnace slag: (a) dentate gehlenite (transmitted light); (b) dentate gehlenite (reflected light); (c) hoary perovskite and brown merwinite (reflected light); (d) gehlenite, perovskite and iron (reflected light); (e) perovskite which distributes around gehlenite (reflected light); (f) bright white iron and pale yellow metal sulfides (reflected light)

量相对较多, 多呈局部集中分布, 钙铝黄长石、钙钛矿等矿物将其覆盖, 形成斑状结构(图 4(a) 所示); ②空冷渣的主要组成矿物是钙铝黄长石, 多呈钉齿状, 并有细小钙铝黄长石分布在周围, 构成空冷渣基底相, 斑晶粒度较大, 在 0.003 ~ 0.02 mm 之间, 雏晶粒度在 0.001 ~ 0.002 mm 之间, 透射光下斑晶钙铝黄长石多为无色, 而基底钙铝黄长石多呈黄褐色(图 4(a)、(b)、(d) 和 (e) 所示); ③空冷渣中镁钙硅石多呈纺锤状, 集中分布, 形成链条状或大面积覆盖状的镁钙硅石密集群, 多以黄长石雏晶为基底出现, 其结晶粒度小于 0.001 mm, 反射光下镁钙硅石呈现褐色(图 4(c) 所示); ④空冷渣中钙钛矿多呈现树枝状, 且为自然较好的单晶体, 钙钛矿大部分均匀分布在钙铝黄长石斑晶周围, 少量分部镁硅钙石附近区域, 钙钛矿的结晶粒度一般比镁硅钙石小, 反射光下钙钛矿呈现灰白色(图 4(c)、(d) 和 (e) 所示); ⑤空冷渣中金属铁含量较

少, 主要呈圆粒状和星点状, 主要分部在黄长石和镁硅钙石中, 其粒度较细小, 在 0.001 ~ 0.002 mm 之间, 反射光下金属铁呈现亮白色(图 4(f) 所示); ⑥空冷渣中金属硫化物含量极少, 局部集中分布, 多呈不规则粒状, 反射光下金属硫化物呈现淡黄色(图 4(f) 所示).

综上所述, 水淬渣与空冷渣的显微结构差异性较大, 主要体现在以下几个方面: 水淬渣钙铝黄长石显微形貌呈羽毛状, 而空冷渣中钙铝黄长石呈现钉齿状, 并且水淬渣中钙铝黄长石结晶粒度比空冷渣小; 镁硅钙石都呈纺锤体形, 但是生长的基体不同, 水淬渣和空冷渣的生长基体分别为玻璃质和钙铝黄长石; 钙钛矿在水淬渣中呈不规则形状分布, 但是在空冷渣多呈树枝状和星点状分布; 金属铁在两种炉渣中都呈圆粒状, 但是水淬渣中金属铁粒度较大; 气泡在空冷渣中呈不规则形态, 而在水淬渣中以球形为主, 且气孔率较高, 是空冷渣的 2 倍之多.

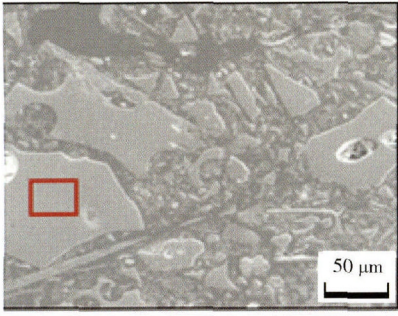
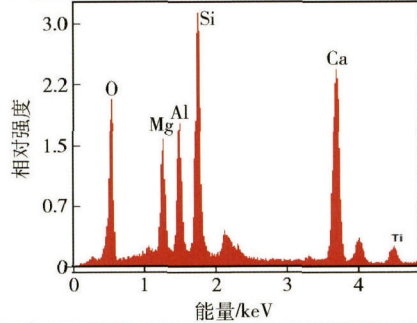
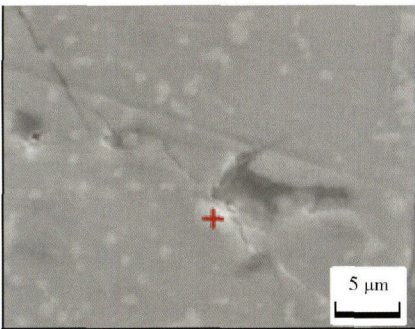
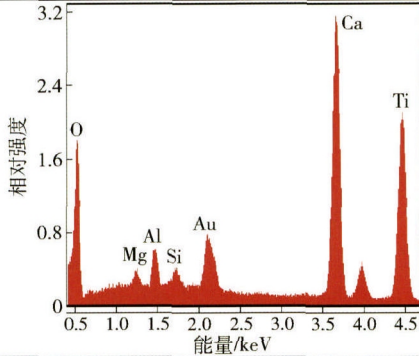
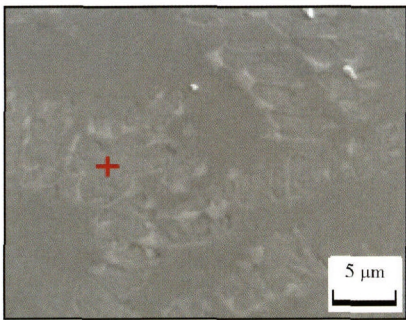
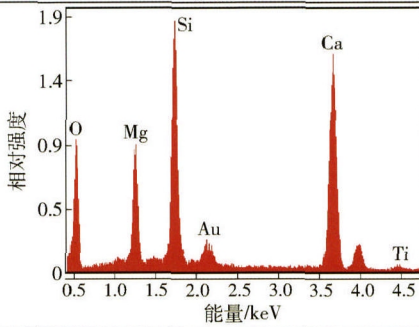
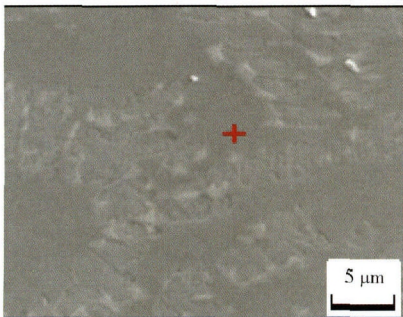
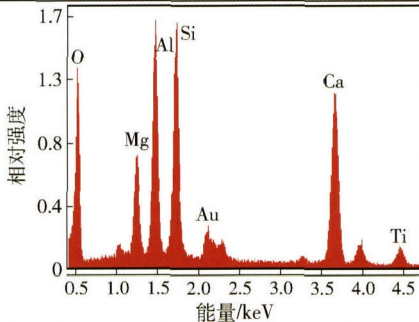
2.4 水淬渣中钛元素分布规律

对水淬渣中主要矿物进行微区分析,将主要矿物

玻璃质、钙钛矿、镁硅钙石和钙铝黄长石的微观形态照片、能谱图和微区分析矿物组成列于表 3。

表 3 水淬渣中典型矿物及能谱

Table 3 Typical minerals and EDS spectra of the water-cooled slag

矿物名称	矿物图片	能谱图	微区成分	
			元素	质量分数/%
玻璃质			O	28.64
			Mg	7.72
			Al	9.35
			Si	19.53
			Ca	30.96
			Ti	3.81
钙钛矿			O	30.25
			Mg	1.00
			Al	2.25
			Si	1.07
			Ca	33.51
			Ti	31.91
镁硅钙石			O	28.27
			Mg	10.03
			Al	—
			Si	22.30
			Ca	38.17
			Ti	1.22
钙铝黄长石			O	29.61
			Mg	6.90
			Al	15.65
			Si	17.99
			Ca	26.05
			Ti	3.80

根据表 3 中能谱微区元素分析,计算得出水淬渣中玻璃质、钙钛矿、镁硅钙石和钙铝黄长石中 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub> 等主要氧化物的质量分数,并将计算结果列入表 4。水淬渣中玻璃质的主要成分为 CaO 和 SiO<sub>2</sub>,其质量分数分别高达 35.58% 和 34.24%,含有少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 TiO<sub>2</sub>,其质量分数分别为 14.48%、10.49% 和 5.21%;钙钛矿中主

要成分是 CaO 和 TiO<sub>2</sub>,其质量分数分别为 43.32% 和 49.10%,并含有微量 SiO<sub>2</sub>、MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;镁硅钙石主要成分为 CaO、SiO<sub>2</sub> 和 MgO,其质量分数分别为 49.40%、33.37% 和 15.35%,并含有少量的 TiO<sub>2</sub>,不含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;钙铝黄长石主要成分是 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>,其质量分数分别为 29.85%、24.17% 和 31.35%,三种组元的质量分数都在 20% 以上,并含有少量的

MgO 和 TiO<sub>2</sub>. 通过上述分析可以看出钙铝黄长石和玻璃质的主要成分都是 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>,但是钙铝黄长石中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>明显高于玻璃质中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量,是玻璃质的 2.30 倍,而 CaO 和 SiO<sub>2</sub>的含量较低.

根据表 2 中已知水淬渣主要矿物的含量,将主要矿物含量的平均值列于表 4. 结合扫描电镜和能谱分析确定水淬渣中玻璃质、钙钛矿、镁硅钙石和钙铝黄长石的化学成分,计算得出水淬渣主要矿物中 TiO<sub>2</sub>的含量和分布率,并将计算结果列于表 4.

表 4 水淬渣中主要矿物的化学成分及 TiO<sub>2</sub>的分布率  
Table 4 Chemical composition of main minerals and distribution ratio of TiO<sub>2</sub> in the water-cooled slag

矿物名称	化学成分(质量分数) /%					矿物体积 分数 /%	TiO <sub>2</sub> 质量 分数 /%	TiO <sub>2</sub> 分布 率 /%
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>			
玻璃质	35.58	34.24	10.49	14.48	5.21	47.5	2.47	34.0
钙钛矿	43.32	2.12	1.53	3.93	49.10	6.5	3.19	43.85
镁硅钙石	49.40	33.37	15.35	—	1.88	10.0	0.19	2.58
钙铝黄长石	29.85	31.35	9.35	24.17	5.18	27.5	1.42	19.57
总和							7.28	100.00

由表 4 可知,水淬渣中 TiO<sub>2</sub>分布率由高到低依次为钙钛矿、玻璃质、钙铝黄长石和镁硅钙石,其分布率分别为 43.85%、34.0%、19.57% 和 2.58%. 研究表明,水淬渣中 TiO<sub>2</sub>主要分布在钙钛矿、玻璃质和钙铝黄长石中,三种矿物中 TiO<sub>2</sub>分布率比例高达 97.42%,根据 TiO<sub>2</sub>分布率计算得出水淬渣中 TiO<sub>2</sub>总质量分数为 7.28%. 表 1 中给出化学分析炉渣中 TiO<sub>2</sub>的质量分数为 7.51%. 对比 TiO<sub>2</sub>化学分析检测值和分布率计算总和值,两者相差仅为 0.23%,两组数据较为接近,表明矿物含量和 TiO<sub>2</sub>分布率的分析方法较为合理和正确.

2.5 空冷渣中钛元素分布规律

对空冷渣中主要矿物进行微区分析,将主要矿物玻璃质、钙钛矿、镁硅钙石、钙铝黄长石和金属铁的微观形态照片、能谱图和微区分析矿物组成列于表 5.

根据表 5 中能谱及元素含量,计算得出空冷渣中玻璃质、钙钛矿、镁硅钙石、钙铝黄长石和金属铁中 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、Fe 等主要氧化物的质量分数,并将计算结果列入表 6. 空冷渣中玻璃质的主要成分为 CaO 和 SiO<sub>2</sub>,其质量分数高达 40.03% 和 37.09%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的质量分数为 12.87%,少量的 MgO 和 TiO<sub>2</sub>; 钙钛矿的主要成分是 CaO、TiO<sub>2</sub>和 SiO<sub>2</sub>,其质量分数分别为 36.19%、32.10% 和 14.42%,并含有少量的 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 镁硅钙石的主要成分为 CaO、SiO<sub>2</sub>和 MgO,其质量分数分别为 44.87%、38.32% 和 12.05%,并含有少量的 TiO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 钙铝黄长石的主要成分为 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>,其质量分数分别为 28.31%、24.35% 和 34.52%,三种组元质量分数都在 20% 以上,并含有少量的 MgO 和 TiO<sub>2</sub>; 金属铁的主要成分是 Fe 元素,其质量分数高达 68.18%,并含有少量的

CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 MgO,微量的 TiO<sub>2</sub>. 通过上述分析可以看出钙铝黄长石和玻璃质的主要成分均为 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>,但是钙铝黄长石中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>明显高于玻璃质中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量,约是玻璃质的 1.90 倍,并且钙铝黄长石中 CaO 和 SiO<sub>2</sub>的含量都低于玻璃质中含量. 此外,钙铝黄长石与玻璃质中 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>质量分数的变化趋势在两种炉渣中较为相似.

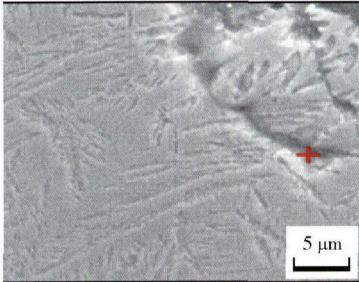
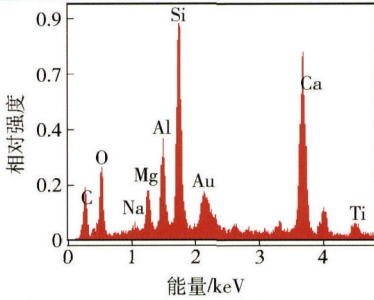
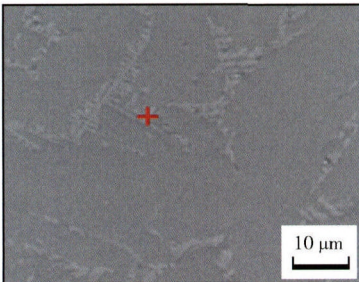
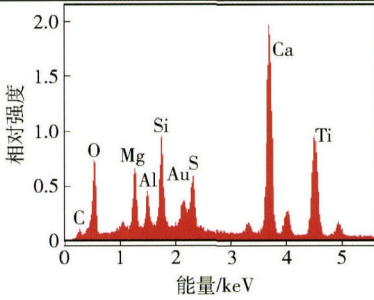
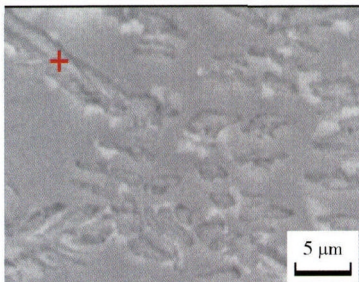
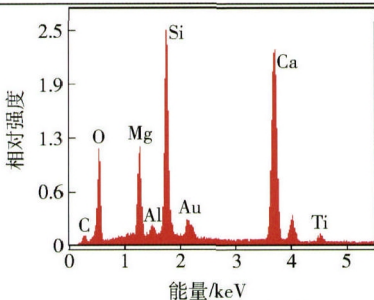
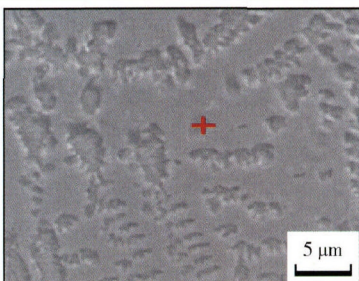
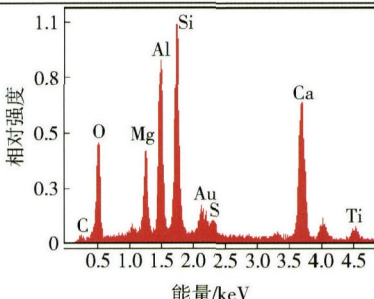

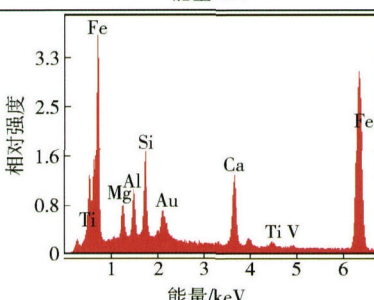
根据表 2 已知空冷渣中主要矿物的含量,将主要矿物含量平均值列于表 6. 结合扫描电镜和能谱微区分析确定空冷渣中的玻璃质、钙钛矿、镁硅钙石、钙铝黄长石和金属铁的化学成分,计算得出空冷渣主要矿物中 TiO<sub>2</sub>的含量和分布率,并将计算结果列于表 6.

由表 6 知,空冷渣中 TiO<sub>2</sub>的分布率由高到低依次为钙钛矿、钙铝黄长石、玻璃质、镁硅钙石和金属铁,其分布率分别为 52.26%、35.82%、7.57%、4.00% 和 0.35%. 研究表明空冷渣中 TiO<sub>2</sub>主要分布在钙钛矿和钙铝黄长石中,两种矿物中 TiO<sub>2</sub>分布率比例高达 88.08%. 根据 TiO<sub>2</sub>分布率计算得出空冷渣中 TiO<sub>2</sub>总质量分数为 7.68%. 表 1 给出化学分析炉渣中 TiO<sub>2</sub>的质量分数为 7.51%. 对比 TiO<sub>2</sub>化学分析检测值和分布率计算总和值,两者相差仅为 0.17%,两组数据较为接近,再次表明矿物含量和 TiO<sub>2</sub>分布率的分析方法较为合理和正确.

2.6 两种冷却方式对钙钛矿差异性和 TiO<sub>2</sub>分布的影响

通过表 3 和表 5 中能谱图和微区成分分析可以发现,两种炉渣中镁硅钙石和钙钛矿的组元差别较大. 空冷渣中镁硅钙石的主要组元为 CaO、MgO 和 SiO<sub>2</sub>,并且含有少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,但在水淬渣中镁硅钙石没有发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 水淬渣中钙钛矿的组成较为简单,钙钛矿主

表 5 空冷渣中典型矿物及能谱  
Table 5 Typical minerals and EDS spectra of the air-cooled slag

矿物名称	矿物图片	能谱图	微区成分	
			元素	质量分数/%
玻璃质			O	24.10
			Mg	4.18
			Al	8.80
			Si	22.41
			Ca	36.91
			Ti	3.60
钙钛矿			O	25.72
			Mg	5.63
			Al	3.60
			Si	8.47
			Ca	32.42
			Ti	24.16
镁硅钙石			O	30.00
			Mg	8.49
			Al	1.04
			Si	20.93
			Ca	37.39
			Ti	2.15
钙铝黄长石			O	27.36
			Mg	6.56
			Al	15.75
			Si	20.84
			Ca	26.08
			Ti	3.41
金属铁			Fe	74.21
			Mg	3.62
			Al	4.30
			Si	7.38
			Ca	9.37
			Ti	1.13

要组分为 CaO 和 TiO<sub>2</sub>, 但是空冷渣中钙钛矿组成较为复杂, 含有一定量的 SiO<sub>2</sub>. 空冷渣中钙钛矿的 SiO<sub>2</sub> 含量是水淬渣中 6.80 倍. 这一现象表明虽然空冷渣使 TiO<sub>2</sub> 在钙钛矿中富集效果增加, 但是增加了钙钛矿其他的元素成分.

根据表 4 和表 6 的计算结果, 图 5 给出水淬渣和空冷渣主要矿物中 TiO<sub>2</sub> 的分布对比情况. 由图 5 可以看出, 水淬渣中 TiO<sub>2</sub> 主要分布在钙钛矿、玻璃质和钙铝黄长石, 而空冷渣中 TiO<sub>2</sub> 主要分布在钙钛矿和钙铝黄长石, 并且空冷渣中钙钛矿的 TiO<sub>2</sub> 分布率更高, 表

表 6 空冷渣中主要矿物的化学成分及 TiO<sub>2</sub> 的分布率

Table 6 Chemical composition of main minerals and distribution ratio of TiO<sub>2</sub> in the air-cooled slag

矿物名称	化学成分(质量分数) /%						矿物体积 分数 /%	TiO <sub>2</sub> 质量 分数 /%	TiO <sub>2</sub> 分布 率 /%
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe			
玻璃质	40.03	37.09	5.36	12.87	4.65	—	12.5	0.58	7.57
钙钛矿	36.19	14.42	9.43	7.86	32.10	—	12.5	4.01	52.26
镁硅钙石	44.87	38.32	12.05	1.68	3.07	—	10.0	0.31	4.00
钙铝黄长石	28.31	34.52	8.42	24.35	4.40	—	62.5	2.75	35.82
金属铁	9.31	11.18	4.25	5.75	1.33	68.18	2.0	0.03	0.35
总和							7.68	100.00	

明空冷渣更有利于将 TiO<sub>2</sub> 固定在钙钛矿中, 有利于 TiO<sub>2</sub> 的富集和提取。

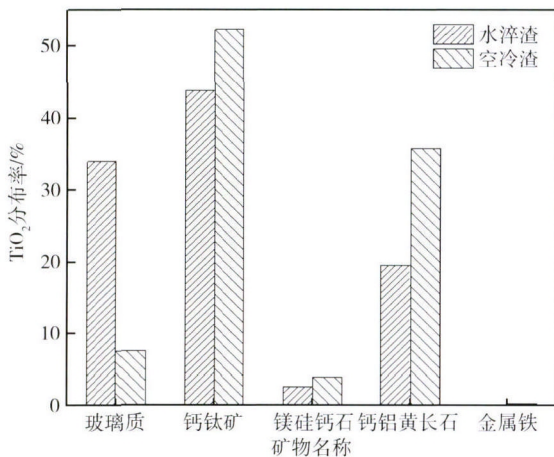


图 5 水淬渣和空冷渣中 TiO<sub>2</sub> 的分布率

Fig. 5 Distribution ratio of TiO<sub>2</sub> in the water-cooled and the air-cooled slag

### 3 结论

(1) 水淬渣和空冷渣中主要矿物均由钙铝黄长石、玻璃质、镁硅钙石和钙钛矿构成, 但是矿物含量相差较大。空冷渣中钙钛矿和钙铝黄长石含量明显高于水淬渣, 两种炉渣中镁硅钙石的含量相同, 但是水淬渣中玻璃质却明显高于空冷渣, 约是空冷渣的 3 倍之多。

(2) 水淬渣与空冷渣显微形貌差别较大。水淬渣中钙铝黄长石显微形貌呈羽毛状, 而空冷渣中钙铝黄长石呈现钉齿状, 并且其结晶粒度比空冷渣小; 水淬渣和空冷渣中镁硅钙石的生长基体分别为玻璃质和钙铝黄长石; 钙钛矿在水淬渣中呈星点状分布, 但是在空冷渣多呈树枝状分布; 水淬渣中金属铁粒度大于空冷渣中粒度; 气泡在空冷渣中呈不规则形态, 在水淬渣中以球形为主, 且气孔率较高。

(3) 水淬渣和空冷渣中 TiO<sub>2</sub> 分布规律各有不同。水淬渣中 TiO<sub>2</sub> 主要分布在钙钛矿、玻璃质和钙铝黄长石中, 钙钛矿中 TiO<sub>2</sub> 分布率仅为 43.85%; 而空冷渣中

TiO<sub>2</sub> 主要分布在钙钛矿和钙铝黄长石中, 并且在钙钛矿中的分布率高达 52.26%, 比在水淬渣中分布率高出近 10%。计算得出水淬渣和空冷渣中的 TiO<sub>2</sub> 分布率总值分别为 7.28% 和 7.68%, 其与化学分析检测值 7.51% 较为接近, 表明矿物含量和 TiO<sub>2</sub> 分布率的分析方法较为合理和正确。

(4) 两种冷却方式使低钛高炉渣综合利用途径发生变化。由于水淬渣中玻璃质含量较高以及 TiO<sub>2</sub> 分布较为分散, 适用于制作水泥、免烧砖等建筑材料的添加剂; 而空冷渣中玻璃质较低且 TiO<sub>2</sub> 富集效果较好, 空冷渣更有利于 Ti 元素的提取和资源综合利用。

### 参 考 文 献

- [1] Gong J Z. Technical progress of titanium dioxide manufacturing processes. *Inorg Chem Ind*, 2012, 44(8): 1 (龚家竹. 钛白粉生产工艺技术进展. *无机盐工业*, 2012, 44(8): 1)
- [2] Luo Z Q. Application of continuous acidolysis in TiO<sub>2</sub> production by sulfuric acid process. *Inorg Chem Ind*, 2012, 44(3): 33 (罗志强. 连续酸解技术在硫酸法钛白生产中的应用. *无机盐工业*, 2012, 44(3): 33)
- [3] Lasheen T A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(3-4): 124
- [4] Nayl A A, Ismail I M, Aly H F. Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(1-2): 196
- [5] Chen Y, Ishizuka E, Yoshikawa N, et al. Crack generation in blast furnace slag bearing high titanium by microwave cyclic heating. *ISIJ Int*, 2007, 47(2): 193
- [6] Liu L, Hu M L, Bai C G, et al. Effect of cooling rate on the crystallization behavior of perovskite in high titanium-bearing blast furnace slag. *Int J Miner Metall Mater*, 2014, 21(11): 1052
- [7] Choi W, Termin A, Hoffman M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity charge carrier recombination dynamics. *J Phys Chem*, 1994, 98(51): 13669
- [8] Yang H, Xue X X, Zuo L, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue with blast furnace slag containing titania. *Chin J*

- Process Eng* ,2004 ,4(3): 266  
(杨合,薛向欣,左良,等. 含钛高炉渣催化剂光催化降解亚甲基蓝. *过程工程学报* ,2004 ,4(3): 266)
- [9] Lü H H ,Li N ,Wu X R , et al. A novel conversion of Ti-bearing blast-furnace slag into water splitting photocatalyst with visible-light-response. *Metall Mater Trans B* ,2013 ,44(6): 1317
- [10] Gong X J ,Jia F ,Liu R , et al. Study on preparation and photocatalytic activity of photocatalyst made from Ti-bearing blast furnace slag. *Appl Mech Mater* ,2014 ,526: 33
- [11] Ma X G ,Ma Z X ,Yang H , et al. Experimental study on the degradation of the furfural waste water with titaniferous blast furnace slag. *Environ Prot Sci* ,2009 ,35(5): 15  
(马兴冠,马志孝,杨合,等. 含钛高炉渣光催化降解糠醛废水. *环境保护科学* ,2009 ,35(5): 15)
- [12] Wang H ,Xue X X ,Yang H , et al. Study of preparation of  $V^{5+}$  doped titanium-bearing blast furnace slag and its antibacterial capability. *Iron Steel Vanadium Titanium* ,2009 ,30(4): 6  
(王辉,薛向欣,杨合,等.  $V^{5+}$  掺杂含钛高炉渣光催化抗菌材料的制备及抗菌性能研究. *钢铁钒钛* ,2009 ,30(4): 6)
- [13] Zhang Y ,Yang H ,Wang L , et al. Synthesis of fertilizer from titanium-bearing blast furnace slag. *J Northeast Univ Nat Sci* ,2010 ,31(8): 1161  
(张悦,杨合,王丽,等. 用含钛高炉渣制备肥料. *东北大学学报(自然科学版)* ,2010 ,31(8): 1161)
- [14] Zhang Y ,Yang H ,Xue X X , et al. Study on compound fertilizer from titanium-bearing blast furnace slag and its use in soybean cultivation. *Environ Eng* ,2012 ,30(5): 96  
(张悦,杨合,薛向欣. 含钛高炉渣合成复合肥料及大豆栽培实验研究. *环境工程* ,2012 ,30(5): 96)
- [15] Li Z S ,Xu C S. An experimental study on role of D. C. in smelting silico-titanium ferroalloy using titanium-bearing slag by D. C. silicothermic process. *Eng Chem Metall* ,1995 ,16(1): 5  
(李祖树,徐楚韶. 钛矿渣电热法制取钛硅合金时直流电作用的实验研究. *化工冶金* ,1995 ,16(1): 5)
- [16] Xu Y ,Cai Y Q ,Dong G Y. Preparation of Al-N based material by Ti-bearing blast furnace slag. *Adv Mater Res* ,2012 ,476-478: 898
- [17] Hou S X ,Ke C M ,Li Y Q , et al. Preparation alloy and residue from titanium-bearing blast furnace slag of metal thermic reduction. *Ferro-alloys* ,2007(5): 20  
(侯世喜,柯昌明,李有奇,等. 金属热还原含钛高炉渣制取合金及残渣的研究. *铁合金* ,2007(5): 20)
- [18] Han J Z. The study of fired brick produced by the mid-titanium slags as the main raw material. *Brick Tile* ,2008(3): 16  
(韩建璋. 中钛型高炉渣制作烧结砖试验研究. *砖瓦* ,2008(3): 16)