用含钛高炉渣制备高强度陶瓷材料

李书钦,华绍广,李香梅,裴德健,汪大亚

(中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司,国家环境保护矿山固体废物处理与处置工 程技术中心,金属矿产资源高效循环利用国家工程研究中心,安徽 马鞍山 243000)

摘要:这是一篇矿物材料领域的论文。为了探索含钛高炉渣在陶瓷领域的大宗和高值的应用,通过基于 CaO-SiO₂-MgO(15%)-Al₂O₃相图设计,和对制备试样的物理性能、物相组成、微观结构分析,证实了用含钛高 炉渣可以制备高强度的陶瓷材料。所制备的高强度陶瓷,属于低硅辉石质陶瓷,主要物相为辉石、碱玄岩钙钠 长石、钙钛矿和铁板钛矿,其中辉石的含量随烧成温度的升高而逐渐增大,钙钛矿源自于原料,随烧成温度的 提高而逐渐减少。钙钛矿分解后的 Ti 元素固溶于辉石中,但未能实现替代 Si 的位置,而是存在于 M1 的位 置,Ti 元素的固溶于辉石和碱玄岩中,提高试样的烧结温度。本文较佳的陶瓷试样中的含钛高炉渣掺量高达 55%,其强度可达 75.51 MPa,高于标准 35 MPa;较佳烧结温度为 1 150 ℃,利于节能生产,论证了利用含钛 高炉渣制备高强陶瓷材料的可行,为含钛高炉渣在陶瓷领域的应用提供理论基础。

关键词: 矿物材料; 含钛高炉渣; 高强陶瓷; 辉石; 钙钛矿; 钛元素固溶

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.008

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)06-0047-07

引用格式:李书钦,华绍广,李香梅,等. 用含钛高炉渣制备高强度陶瓷材料[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 47-53.
LI Shuqin, HUA Shaoguang, LI Xiangmei, et al. Preparation of high strength ceramic materials from titanium-bearing blast furnace slags[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 47-53.

含钛高炉渣是钒钛磁铁矿经磨矿、选矿后形 成钒钛磁铁精矿,然后在钒钛磁铁精矿中加上燃 料和熔剂进行焙烧形成钒钛烧结矿,在随后高炉 炼铁过程中形成的高炉渣。我国含钛高炉渣积存 量已达数千万吨,目前还在以每年 300 万 t 的速度 增加,是我国特有的人造二次钛资源^[1],其中 TiO₂含量在 20%~26%之间,远大于国外高炉冶 炼后生成的 TiO₂含量低于 10% 的含钛高炉渣。相 关研究结果表明,高炉渣中 TiO₂含量低于 10% 时, 水泥强度影响不大;而高于 10% 时,水泥强度 随 TiO₂含量的增加而急剧降低^[2-3]。因此,这个也 是限制这种高钛渣在水泥行业的大宗利用,多数 只能实行露天堆放,占用土地且污染环境。

针对我国含钛高炉渣的综合利用,近些年也 开展了大量的研究,主要分为两类:一方面是从 中提取有价钛组分的利用;另一方面是整体性非 提钛的利用。提取有价钛组分的研究,主要集中 于提取的新工艺新方法,有酸处理^[4]、碱处理^[5]、 高温碳化-选择性分离^[6]、高温碳化-低温氯化^[7], 但是整体处理研究阶段,工艺尚不够完善,成本 过高,存在二次污染问题。整体性非提钛的利 用,有光催化材料^[8]、微晶玻璃^[9]、聚合材料^[10], 但是存在对含钛高炉渣的消耗量较低,而用作水 泥掺和料(约 30% 掺量)^[11],含钛高炉渣的利用 的附加值较低和经济效益不高。

除了水泥和混凝土行业,陶瓷行业也有能力 消耗这些散装固体废物,与此同时,这也可以缓 解自然优质资源匮乏的困境,此外陶瓷产品范围 广且价值高,有利于提高固废的利用附加值和市 场推广。本文通过基于含钛高炉渣的原料设计,

收稿日期: 2022-05-12

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划项目(202104i07020008)

作者简介:李书钦(1985-),男,正高级工程师,主要从事固废资源化利用与矿山生态修复。

新型陶瓷的性能物相与结构分析,论证利用含钛 高炉渣制备高强陶瓷材料的可行性,为含钛高炉 渣在陶瓷领域的应用提供理论基础。

1 实 验

1.1 实验原料和方法

实验原料主要有含钛高炉渣、石英、滑石和 粘土(取自于四川省某地),其化学成分见表1。其 中,主要原料含钛高炉渣的物相分析见图 1,矿物 成分主要有钙钛矿以及辉石相。其中,钙钛矿化学 式为 Ca(TiO₃)和 CaTiO₃;辉石相以多种形式存在, 包括普通辉石 (Mg_{0.927}Ca_{0.818}Al_{0.078}Fe_{0.069}Na_{0.06}Cr_{0.04}-Ti_{0.008}Si₂O₆),深绿辉石 (Ca_{0.968}Mg_{0.578}Fe_{0.23}Ti_{0.059} Al_{0.433}Si_{1.728}O₆)等 Al、Fe、Na、Ti 固溶类辉石相 以及透辉石 CaMgSi₂O₆。含钛高炉渣中 Ti 主要以 钙钛矿的形式存在,部分固溶于辉石相中。

	衣1 头短原种的化子组成/%										
_	Table 1 Chemical composition of the test raw materials										
	原料	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	合计
	含钛高炉渣	27.67	11.34	25.90	8.03	3.42	21.09	0.12	0.29	0.74	98.60
	石英	0.06	0.75	98.56	0.03	0.17	0.11	0.00	0.00	0.27	99.95
	滑石	3.57	0.25	61.77	34.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.02	99.84
	粘土	7.65	17.54	62.34	4.98	2.87	0.18	0.04	0.38	3.50	99.48

会运运制的化学加出(1)





1.2 原料配比设计

针对固废制备陶瓷材料,赵立华等^[11-12]构建 新的 Si-Ca 体系,所制备的陶瓷材料具有优异的抗 折强度(107~143 MPa)。故基于此,本研究通 过 CaO-SiO₂-MgO(15%)-Al₂O₃^[13]相图设计,所得 的原料配比见表 2 中 1[#],其中 2[#]和 3[#]比 1[#],提高 含钛高炉渣掺量,3[#]比 1[#]和 2[#],降低石英掺量, 2[#]则是降低滑石掺量。2[#]和 3[#]的关键差异在于具有 同价态的 Ti 和 Si 元素,此处的设计旨在探究两种 元素,在物相辉石 M₂M₁T₂O₆的 T 位置影响,其 中 T 位置常为 Si 元素占据。

表 2 实验原料配比 Table 2 Experimental raw material proportioning system

	1		1 1	0 5
编号	含钛高炉渣	石英	滑石	莱阳土
1#	55%	5%	25%	15%
2#	60%	5%	20%	15%
3#	60%	0%	25%	15%

第6期 2024年12月

1.3 陶瓷样品的制备及表征方法

将表 2 中所示的批次(每批 500 g) 原料混合 并在罐磨机中湿磨(500 mL 用水) 20 min,以实 现均质化和得到适当的细度,将获得的浆料在 110 ℃ 下烘干 10 h。然后,将团聚物破碎成细颗 粒,使其能够通过筛孔为 0.180 mm 的筛子,水分 重量含量为 6%~8%。尺寸为 50 mm× 10 mm× 5 mm 的样品在 30 MPa 下使用单轴压制进行液压压实。 将成型的样品在 110 ℃ 下干燥 2 h,将干燥的样品 在不同的烧结温度下在马弗炉中以 5 ℃/min 的恒 定加热速率烧制,在烧结温度下保温 30 min,然 后在炉中冷却至室温 (28~31 ℃)。

烧制样品的物理性能根据 ISO 13006: 2012 标 准进行吸水性和抗折强度(三点弯曲)测试。获 得三组烧制的样品,使用 Mac M21X 粉末衍射仪进 行 XRD 物相分析研究,在 25 kV 下操作的 EVO18 特殊版进行 SEM 分析。

2 结果与分析

2.1 陶瓷样品的物理性能

由图 2 可以看出,样品的吸水率随烧结温度 的增加而减小,1[#]试样在1150 ℃ 时吸水率达到较 小值,2[#]和 3[#]试样在1160 ℃ 时吸水率达到较小 值。陶瓷烧成温度提高,使陶瓷内部液相生成, 从而填充了粉体烧成之前的缝隙及孔洞,使陶瓷 吸水率不断减少,陶瓷坯体得以致密化。陶瓷试 样的抗折强度随烧成温度的升高而提高,1[#]试样 在1150 ℃ 时强度较大,2[#]和 3[#]试样在1160 ℃ 时 有较大值。陶瓷抗折强度与其坯体内部晶体结构 和大小等相关。温度升高,有利于陶瓷坯体的固 相扩散和液相重结晶,陶瓷内部出现大量的相互



交织的网状结构,这有利于提高陶瓷的抗折强 度。但温度过高超过了陶瓷的烧成温度,则会出 现过烧现象。此时,过高的温度会导致个别晶粒 的异常长大,从而使得晶相量减少,晶粒尺寸增 大,降低了陶瓷材料的力学性能,从而降低陶瓷 的抗折强度。1[#]在1160 ℃是时出现过烧,导致强 度下降,2[#]和 3[#]还没有达到过烧状态,抗折强度还 没有出现较大值。



(图中黑色曲线表示抗折强度曲线,蓝色曲线表示吸水率曲线)
图 2 含钛高炉渣陶瓷试样的吸水率和抗折强度
Fig.2 Water absorption and flexural strength of ceramic samples containing titanium blast furnace slags

从整体来看,三种试样均有较高的抗折强度, 高于 ISO 13006:2012 国际标准中瓷质的 35 MPa 要求,且均有较低的吸水率,接近国际标准中瓷 质的 0.5% 最高要求,其中 1[#]在 1 150 ℃ 时具有实 验较大抗折强度为 75.5 MPa, 2[#]在 1 160 ℃ 时具 有实验较低吸水率为 0.45%。

2.2 物相组成分析

由图 3 可得,含钛高炉渣陶瓷试样的物相主 要有石英、赤铁矿、钙钛矿、铁板钛矿、钙钠长 石、辉石、碱玄岩等组成,具体见表 3。





图 3 含钛高炉渣陶瓷试样在不同温度下的物相分析

Fig.3 Phase analysis results of ceramic samples containing titanium blast furnace slags at different firing temperatures

名	称	化学式			
石英	Quartz	SiO ₂			
赤铁矿	Hematite	Fe ₂ O ₃			
钙钛矿	Perowskite	CaTiO ₃			
铁板钛矿 Pseudobrookite		Fe ₂ Ti ₂ O ₅			
钙钠长石	Anorthite sodian	$(Na_{0.45}Ca_{0.55})(Al_{1.55}Si_{2.45})O_8$			
	Pyroxene Augite	$\begin{split} Mg_{0.89}Fe_{0.08}Al_{0.20}Cr_{0.04}Ti_{0.01}Ca_{0.76}Na_{0.10}Si_{1.92}O_6\\ Ca(Mg_{0.7}Al_{0.3})((Si_{1.7}Al_{0.3})O6)\\ Mg_{0.927}Ca_{0.818}Al_{0.078}Fe_{0.069}Na_{0.06}Cr_{0.04}Ti_{0.008}Si_2O_6 \end{split}$			
	Augite				
辉石 (Pyroxene)	Fassaite	$Ca_{0.968}Mg_{0.578}Fe_{0.230}Ti_{0.059}Al_{0.433}Si_{1.728}O_6$			
	Diopside	$CaMgSi_2O_6$			
	Diopside ferroan	$(Mg_{0.992}Fe_{0.008})(Ca_{0.999}Mg_{0.03})Si_2O_6$			
	Tephrite	(Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Na,Fe,Mg)(SiAl) ₂ O ₆			
碱玄岩	Phonotephrite	(Mg,Fe,Al,Ti,Cr)(Ca,Na,Fe,Mg)(SiAl) ₂ O ₆			
	Alkali basalt	(Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Na,Fe)(SiAl) ₂ O ₆			

表 3 含钛高炉渣陶瓷主要物相组成

由图 3(a)可以看出石英(SiO₂)的含量随 烧成温度的提高而逐渐减小,辉石的含量随烧成 温度的升高而逐渐增大。这说明,随着试样煅烧 温度的不断升高,石英逐渐融化形成液相并与其 他相反应,形成辉石等固溶相,从而提高陶瓷材 料的机械性能,辉石相有利于提高陶瓷的抗折强 度,这与本论文实验目的是一致的。随着温度升 高,试样中钙钛矿(CaTiO₃)逐渐减少,开始出 现铁板钛矿(Fe₂Ti₂O₅),说明钙钛矿逐渐分解, Ca元素进入辉石相,Ti元素则与Fe元素形成铁 板钛矿。根据表 3 中分子式显示Ti元素并未进入 辉石相中,没有替代辉石相中 Si元素。

由图 3(b)可知,2[#]试样的 XRD 分析中,与

1[#]相同,石英(SiO₂)的含量随烧成温度的升高而 逐渐减小,辉石的含量随烧成温度的升高而逐渐 增大,钙钛矿(CaTiO₃)的含量随烧成温度的升 高而逐渐减少。和1[#]不同的是,随着钙钛矿的逐 渐分解,钙钠长石的含量在逐渐上升。图 3(c) 显示 3[#]试样的 XRD 分析与 1[#]和 2[#]试样一致,石英 (SiO₂)的含量随烧成温度的升高而逐渐减小, 辉石的含量随烧成温度的升高而逐渐增大,钙钛 矿(CaTiO₃)的含量随烧成温度的升高而逐渐 减少。

2.3 微观结构分析

由图 4~6 SEM 观察各试样不同温度的致密化 程度,均是由颗粒排列疏松、气孔细小并贯通, 随着温度的升高,致密化程度明显加大,直至致 密化程度达较佳,即气孔少且多为闭气孔,但若

继续升温,试样内部的气孔变大,不利于形成优 良的力学性能,如1[#]试样。



200 µm

1 140 °C

1 130 ℃

200 u

1 120 °C



图 6 3[#]不同温度的试样 SEM(x500) Fig.6 SEM of 3[#] ceramic samples at different firing temperature (x500)

结合 XRD 的结果,可知于1220~1160 ℃ 的 试样物相组成相似,故影响力学性能主要取决于 试样的致密化程度。由图 4~6 发现,各试样的致 密程度较佳分别为1150、1160 和1160 ℃,并相 互比较发现,1[#]1150 ℃ 明显好于另两者,3[#]略好 于 2[#],而此结果是与所测的力学性能指标是相一 致的。

由致密化程度,再结合各试样的烧结性能,可知烧结温度,1*明显低于2*和3*,3*略低于2*。 从原料配比可知,2*和3*微弱差异在于石英和滑石 掺入量,即Si和Mg,两者的变化对烧结温度的 影响不明显;1*与2*和3*的主要差异在于含钛高炉 渣的掺入量,即主要元素差异为Ti、Fe元素,特 别是Ti元素,其在低Si高Mg的辉石质陶瓷体系 中,提高其含量有利于提高烧结温度。

3 结 论

(1)经分析所得,用含钛高炉渣可以制备高强度陶瓷材料,其强度可达 75.51 MPa,高于标准35 MPa;较佳烧结温度为1150℃,利于节能生产。

(2)所制备的高强度陶瓷,属于低硅辉石质 陶瓷,主要物相为辉石、碱玄岩钙钠长石、钙钛 矿、铁板钛矿。其中,辉石的含量随烧成温度的 提高而逐渐增大,钙钛矿源自于原料,随烧成温 度的提高而逐渐减少。钙钛矿分解后的 Ti 元素固 溶于辉石,但未能实现替代 Si 的位置,而是存在 于 M1 的位置;同时也与 Fe 元素形成了铁板钛矿 和碱玄岩。

(3) Ti 元素固溶于辉石和碱玄岩中, 在低硅 辉石质陶瓷中, 更易提高试样的烧结温度。

参考文献:

[1] 高洋. 高钛高炉渣综合利用现状及展望[J]. 矿产综合利

用, 2019(1):6-10.

GAO Y. Present situation and prospect of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):6-10.

[2] 罗同俊, 王杜槟, 陈启超, 等. 川威高钛矿渣性能分析研 究[J]. 矿产综合利用, 2019(5):94-97.

LUO T J, WANG D B, CHEN Q C, et al. Research on Chuanwei high titanium slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):94-97.

[3] 许莹, 李单单, 杨姗姗, 等. 含钛高炉渣综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2021(1):23-31.

XU Y, LI D D, YANG S S, et al. Research progress of comprehensive utilization of Ti-bearing blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):23-31. [4] 严芳, 李春, 梁斌. 水淬含钛高炉渣二段酸解工艺[J]. 过

程工程学报, 2006(6):413-417.

YAN F, LI C, LIANG B. A two-stage sulfuric acid leaching process of Ti-bearing blast furnace slag[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006(6):413-417.

[5] 周志明,张丙怀,朱子宗.高钛型高炉渣的渣钛分离试验[J].钢铁钒钛,1999,20(4):35-38.

ZHOU Z M, ZHANG B H, ZHU Z Z. A test of titania separation from high titania bearing blast furnace slag[J]. Iron Steel Vandium Titanium, 1999, 20(4):35-38.

[6] 李慧, 仇永全, 杨则器. 等离子炉碳 (氮) 化处理高钛高炉 渣[J]. 工程科学学报, 1996, 18(3):231-235.

LI H, QIU Y Q, YANG Z Q. Carbaoization (nitrognation) for titanium-bearing blast furnace slag by plasma furnace[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1996, 18(3):231-235.

[7] 成海芳, 文书明, 殷志勇. 高炉渣综合利用的研究进展[J]. 现代矿业, 2006(9):21-23.

CHENG H F, WEN S M, YIN Z Y. Development of study on the comprehensive utilization of blast furnace slag[J]. Express Information of Mining Industry, 2006(9):21-23.

[8] 霍红英, 李瑞萍. 高钛型高炉渣光催化材料研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(4):36-41.

HUO H Y, LI R P. Research process on photocatalytic materials of high titanium blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):36-41.

[9] 陈蓓,魏瑞航,罗启泉,等.高炉钛渣和废玻璃生产矿渣微 晶玻璃的研究[J].重庆大学学报自然科学版,1992,15(4): 62-67.

CHEN B, WEI R H, LUO Q Q, et al. Slag crystallizing glass produced by using titanium slag and cullet[J]. Journal of Chongqing University, 1992, 15(4):62-67.

[10] 倪建娣, 陈文燕, 叶树峰, 等. 高炉渣基矿物聚合材料的制备及其对铅离子的固定[J]. 现代地质, 2008, 22(5):852-856.

NI J D, CHEN W Y, YE S F, et al. Preparation and Pb²⁺ immobilization behaviors of blast furnace slag based geopolymer[J]. Geoscience, 2008, 22(5):852-856.

[11] 赵立华. 利用钢渣制备高钙高铁陶瓷的基础及应用研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.

ZHAO L H. Study on mechnisam and application of calciumrich and iron-rich ceramics from steel slag[D]. Beijing: University of Science Technology Beijing, 2017.

[12] 裴德健.利用冶金渣制备硅钙基多元体系陶瓷的机理及应用研究[D].北京:北京科技大学,2019.

PEI D J. Study on the mechanism and application of Si-Ca multicomponent ceramics prepared from metallurgical slags [D]. Beijing: University of Science Technology Beijing, 2019.

[13] EISENHŨTTENLEUTE V D. Slag atlas[M]. Gemany: Verlag Stahleisen, 1995.

Preparation of High Strength Ceramic Materials from Titanium-bearing Blast Furnace Slags

LI Shuqin, HUA Shaoguang, LI Xiangmei, PEI Dejian, WANG Daya

(Sinosteel Maanshan General Institute of Mining Research Co., Ltd., The National Engineering Technology Research Center of Solid Waste Treatment and Disposal for Metal Mines, National Engineering Research Center for Efficient Recycling of Metallic Mineral Resources, Maanshan 243000, Anhui, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral materials. In order to explore the large-scale and highvalue application of titanium-containing blast furnace slags in the ceramic field, through the design based on CaO-SiO₂-MgO(15%)-Al₂O₃ phase diagram, and the analysis of the physical properties, phase composition and microstructure of the prepared samples, the preparation of high-strength ceramic materials with titaniumcontaining blast furnace slag was realized. The prepared high-strength ceramics belong to low-silica pyroxene ceramics, and the main phases are pyroxene, albite, perovskite and brookite, in which the amount of pyroxene increases gradually with the increase of sintering temperature, while perovskite comes from raw materials and decreases gradually with the increase of sintering temperature. Ti element after perovskite decomposition is solid-soluble in pyroxene, which can't replace Si, but exists in M1. Ti element is solidsoluble in pyroxene and alkali basalt, which increases the sintering temperature of the sample. The content of titanium-bearing blast furnace slags in the best ceramic sample in this paper is as high as 55%, and its strength can reach 75.51 MPa, which is 35 MPa higher than the standard. The optimum sintering temperature is 1 150 °C, which is beneficial to energy-saving production. The feasibility of preparing high-strength ceramic materials with titanium-containing blast furnace slags in ceramic field.

Keywords: Mineral materials; Titanium-bearing blast furnace slag; High strength ceramics; Pyroxene; Perovskite; Titanium solid solution