

文章编号:1007-9629(2023)12-1262-09

RO 相氧化焙烧特性及其氧化产物的醋酸溶解性

侯新凯^{1,*}, 武 萌¹, 王向锋^{1,2}, 汤雨怡¹, 詹 华¹

(1. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055;

2. 鞍钢集团钢铁研究院, 辽宁 鞍山 114009)

摘要:通过差示扫描量热分析法(TG-DSC)和物相分析研究 RO 相氧化焙烧特征, 阐明 RO 相氧化焙烧产物的醋酸溶解性, 并检验惰性矿物产品焙烧料的醋酸浸出效果。结果表明: RO 相氧化焙烧经历了保持原矿相、一次氧化反应和二次氧化反应 3 个阶段; 一次氧化产物为 I 型镁铁尖晶石, 二次氧化产物为 II 型镁铁尖晶石和方镁石, 这 2 类镁铁尖晶石均具有醋酸不溶性; RO 相氧化焙烧形成镁铁尖晶石后, 可避免因醋酸溶液浸出所导致的全铁(TFe)损失; 惰性矿物产品经中温或高温氧化焙烧后, 因醋酸溶液浸出所导致的 TFe 质量损失率可降低 98.2%。

关键词:RO 相; 钢渣; 镁铁尖晶石; 氧化焙烧; 醋酸溶液浸出

中图分类号: TU521.4

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.12.004

Oxidizing Roasting Characteristics of RO Phase and Solubility of Oxidation Products in Acetum

HOU Xinkai^{1,*}, WU Meng¹, WANG Xiangfeng^{1,2}, TANG Yuyi¹, ZHAN Hua¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Iron and Steel Research Institute of Ansteel, Anshan 114009, China)

Abstract: Simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry analysis (TG-DSC) and physical phase analysis was conducted to study the characteristics of oxidizing roasting of RO phase. Solubility of the products of RO phase oxidizing roasting in acetum and the leaching effect of the inert mineral roasting material in acetum were investigated. The results show that the oxidizing roasting process can be divided in three stages: preservation of the original mineral phase, primary oxidation reaction, and secondary oxidation reaction. The primary oxidation products are type I pleonaste, and the secondary oxidation products are type II pleonaste and periclase. The two types of pleonaste are both insoluble in acetum. After RO phase oxidizing roasting to form pleonaste, total Fe (TFe) loss during acetum leaching can be avoided. After oxidizing roasting at medium or high temperature, the TFe mass loss rate of the inert mineral product reduced by 98.2% during acetum leaching.

Key words: RO phase; steel slag; pleonaste; oxidizing roasting; acetum leaching

钢渣中因含有 40% 以上的 RO 相、Fe₃O₄ 和金属 Fe 等水化惰性矿物^[1], 水化活性低, 难以用作水泥混凝土。目前, 钢渣的应用研究虽然包括碳化活化^[2]、高温矿物重构^[3]、机械粉磨活化^[4]和化学激发活化^[5]等, 但其综合利用率仅为 30%^[6]。矿物分选法是处于发展中的钢渣利用技术, 其工艺过程是将钢渣粉碎、分

选, 获得高活性钢渣粉(S75 级)和惰性矿物产品^[7]。惰性矿物产品中全铁(TFe)含量约为 42.00%, 经醋酸溶液浸出去除水化活性矿物后^[8], TFe 含量可达 57.17%, 能够满足 GB/T 36704—2018《铁精矿》中 TFe 含量最低值(53.0%)要求。需要说明的是, 在惰性矿物产品的醋酸溶液浸出工序中, 金属 Fe 及 RO

收稿日期: 2023-04-07; 修订日期: 2023-04-22

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2019TSLGY05-04); 陕西省自然科学基金项目(2016JM5010)

第一作者(通讯作者): 侯新凯(1966—), 男, 山西永济人, 西安建筑科技大学教授, 硕士生导师, 博士。E-mail: houxinkai1@126.com

相中的FeO会伴随着活性矿物一同被浸出,造成精矿中Fe元素的流失,因此惰性矿物产品须在醋酸溶液浸出前进行预处理。针对惰性矿物产品采用直接氧化焙烧工艺,既不涉及配料混料工序,也不增加处理量;另外钢渣中的活性矿物氧化焙烧后不会改变其矿相,Fe₃O₄和金属Fe氧化焙烧成为醋酸不溶性的高价铁氧化物。因此明确RO相转化为醋酸不溶性矿物的氧化焙烧方法,是钢渣深化处理亟需解决的关键问题。

目前,氧化焙烧钢渣分为3类:纯原钢渣料、原钢渣与其他成分的混合料、无原钢渣的混合料。其中第1类是将原钢渣粉加热氧化,其中的RO相高温氧化转化为镁铁尖晶石,当镁铁尖晶石中的 $n(\text{Fe})/n(\text{Mg})$ 超出标准化学计量时,分解出方镁石^[9];第2类是先在原钢渣中掺入石灰和煤渣等配制成混合样,然后经高温氧化焙烧进行矿物重构,测定出氧化产物包含镁铁尖晶石、方镁石等矿物,但未指明方镁石是镁铁尖晶石继续氧化的反应产物,还是镁铁尖晶石与外掺料发生反应的产物^[10];第3类是先在N₂气氛下焙烧4种成分的合成钢渣混合料,然后转化为O₂气氛进行高温焙烧,试验证实氧化焙烧料中RO相已转化为镁铁尖晶石,且文献认为镁铁尖晶石中的 $n(\text{Fe})/n(\text{Mg})$ 并非标准化学计量^[11]。综上所述,镁铁尖晶石中的 $n(\text{Fe})/n(\text{Mg})$ 是否遵循标

准化学计量,镁铁尖晶石产生的条件及矿物转化特征,特别是这些氧化产物的醋酸溶解性等问题还需要进一步探索。

鉴于此,本研究通过差示扫描量热分析法(TG-DSC)和物相分析,揭示了RO相加热氧化反应机理,确定制成氧化产物的工艺条件。通过研究RO相氧化产物及惰性矿物产品焙烧料的醋酸溶液浸出特征,明确4种氧化产物的醋酸溶解性,为钢渣全资源化利用提供理论基础。

1 试验

1.1 原材料

惰性矿物产品是陕西某炼钢厂钢渣粉经磁选获得的精矿产品,标记为试样S。试样S中的TFe含量(质量分数,文中涉及的含量、组成等均为质量分数)为44.01%,比表面积为126 m²/kg。用X射线荧光光谱仪(BRUKER S8 Tiger X)测试试样S的化学组成,结果见表1。3种RO相试样中的RO₁和RO₂是以分析纯MgO、Fe₂O₃和Fe粉为原料,置于1 470 ℃下N₂气氛中保温2 h,高温合成的纯铁镁RO相(简称纯RO相),其 $n(\text{Fe})/n(\text{Mg})$ 分别为1.28和1.37,粉体最大粒径分别为25、27 μm;RO₃是试样S经化学溶解,去除硅酸盐矿物和金属Fe并经磁选去除大部分Fe₃O₄后得到的,其粉体最大粒径为19 μm。

表1 试样S的化学组成
Table 1 Chemical composition of sample S

											w/%
Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SO ₃	V ₂ O ₅	Other
54.26	14.50	15.95	7.79	1.80	3.71	1.20	0.38	0.17	0.15	0.07	0.02

图1为试样S与3种RO相试样的X射线衍射(XRD)图谱。由图1(a)可见:试样S的主要矿物成分为RO相、Fe₃O₄、硅酸二钙(C₂S)、硅酸三钙(C₃S)和铁铝酸四钙(C₄AF)。由图1(b)可见:RO₁和RO₂试样中的矿物成分为RO相;RO₃试样中的矿物成分为RO相和Fe₃O₄。

1.2 试验方法

采用同步热分析仪(TG-DSC,型号Netzsch STA 449 F3)测定RO相在氧化焙烧过程中的质量分数和热流率。X射线衍射仪(XRD,型号D/Max2200)在40 kV、26 mA条件下,对粒径小于5 μm的试样进行矿物相组成分析,并根据 $a = \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} / 2 \sin \theta$ (λ 为铜K α 射线波长,取为0.154 18 nm, h, k, l 为晶面指数, θ 为衍射峰峰位的衍射角)计算晶胞参数 a 值。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,型号Gemini

SEM 300),对制成光片试样中的镁铁尖晶石进行化学组成测定。采用美国X射线光电子能谱仪(XPS,型号Thermo Scientific ESCALAB Xi+)分析样品中Fe、Mg元素的价态。按照YB/T 148—2015《钢渣中全铁含量测定方法》测定试样中的TFe含量。试样经20%醋酸溶液溶解、抽滤和烘干等处理后,测定其溶解浸出率。

2 结果与讨论

2.1 RO相的加热氧化特征

2.1.1 TG-DSC分析

3种RO相试样的TG-DSC曲线如图2所示。图中的 T 表示温度。需要说明的是,由于RO₃试样有Fe₃O₄杂质,其TG-DSC曲线不用于分析RO相的加热氧化过程,只用于检验纯RO相的研究结论对原生RO相的适用性。

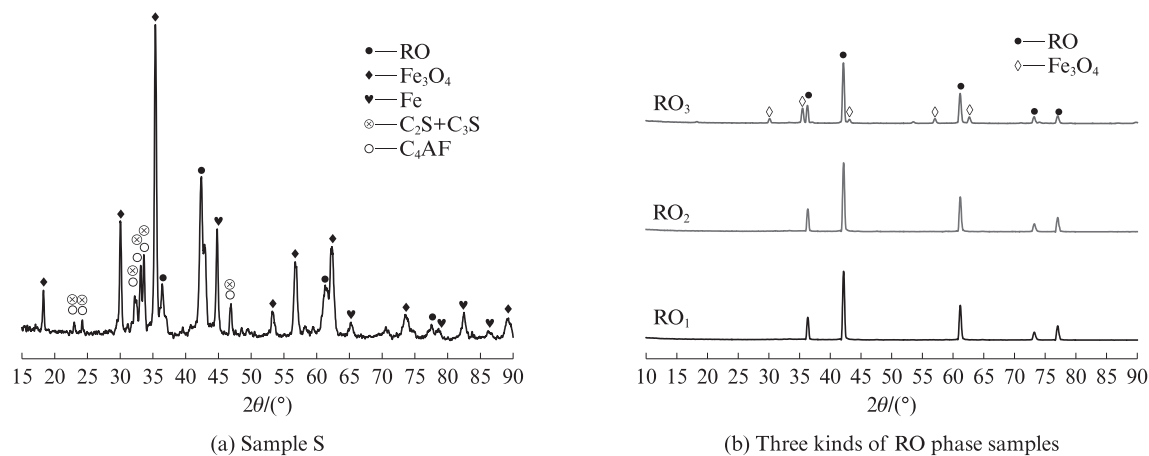


图1 试样S与3种RO相试样的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of sample S and three kinds of RO phase samples

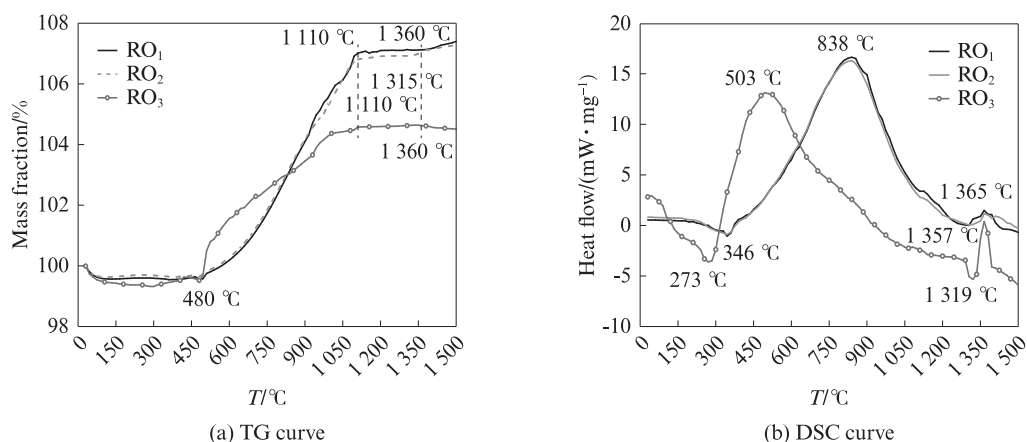


图2 3种RO相试样的TG-DSC曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of three kinds of RO phase samples

由图2可见,RO₁与RO₂试样的TG曲线均有1个近似的质量恒定过程和2个质量增加过程.相应地RO相氧化升温过程分为3个阶段,具体分析如下:

第1阶段为室温~480℃.RO₁与RO₂试样在106℃下有1个很小的质量损失率(0.39%和0.43%),该质量损失率及所对应的微吸热峰由试样吸附水分蒸发引起,它们并不体现RO相的氧化反应特征,表明在第1阶段RO相未发生氧化反应.RO₃试样的TG曲线与纯RO相试样(RO₁和RO₂)的TG曲线存在2点差异——一是其在106℃下的质量损失率较大(0.69%),这是RO₃粉体粒度小,吸水性强,试样吸附水分多,加热蒸发后质量损失大所致;二是RO₃试样保持质量恒定的最高温度为300℃,480℃下其质量增加率为0.65%,对应DSC曲线273℃处的较大吸热峰,该吸热峰大并前移的原因是蒸发水分吸热量大与Fe₃O₄颗粒氧化放热效应的叠加,RO₃试样中Fe₃O₄颗粒表面从250℃开始氧化形成致密的Fe₂O₃氧化薄膜后,放出热量,试样质量增加^[12].图3为3种RO相试样在480、490℃下的XRD图谱.由图

3可见,RO₃试样在480℃下氧化焙烧2h后,除RO相外仅检测到Fe₃O₄和Fe₂O₃,并未检测到RO相的氧化产物,表明原生RO相在480℃仍是稳定的.

第2阶段为480~1360℃.RO₁和RO₂试样的TG曲线在480~1110℃下有1个约7.00%的质量增加率,对应DSC曲线838℃处的放热峰.RO₁和RO₂试样的质量增加率分别为7.10%和6.90%,与试样中Fe²⁺转化为Fe³⁺结合氧质量增量理论值相符,表明RO₁和RO₂试样在第2阶段发生一次氧化反应,生成了Fe³⁺氧化产物.RO₁和RO₂试样达到质量恒定的温度分别是1115、1107℃,两者差异不大,取其平均值1110℃作为一次氧化反应的上确界.RO₁和RO₂试样的TG曲线在1110~1360℃质量保持恒定,对应的DSC曲线无热效应,即氧化产物在该温度区间为稳定态.RO₃试样的TG曲线在300~1110℃下质量增加率为5.20%,对应DSC曲线503℃处的放热峰;其中的Fe₃O₄杂质颗粒表面在250~1315℃下逐渐缓慢氧化,生成致密的Fe₂O₃薄膜,该反应结合氧量少、起始温度低,导致RO₃试样质量增加率低、放热

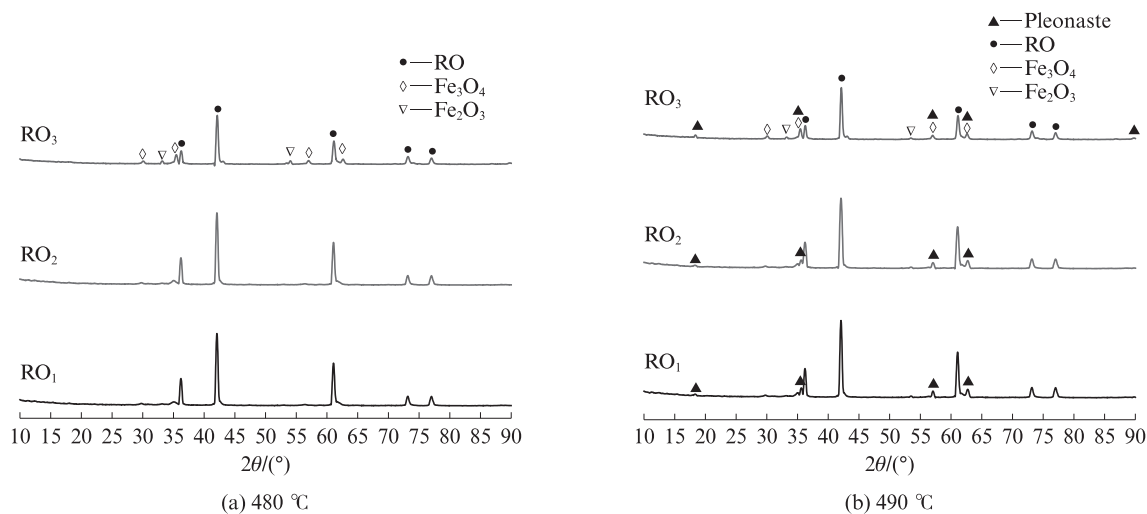


图3 3种RO相试样在480、490℃下的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of three kinds of RO phase samples at 480, 490 °C

峰位左移. 与纯RO相不同的是, RO_3 试样的TG曲线在1 110~1 315℃还有较小质量增加, 1 315~1 360℃下质量才趋于恒定, 这也是 Fe_3O_4 杂质氧化反应扰动所致. 3种RO相试样在1 110℃下的XRD图谱如图4所示. 由图4可见, 3种RO相试样在1 110℃下氧化焙烧2 h, 均未检测到RO相, 说明原生RO相在第2阶段发生的也是一次氧化反应.

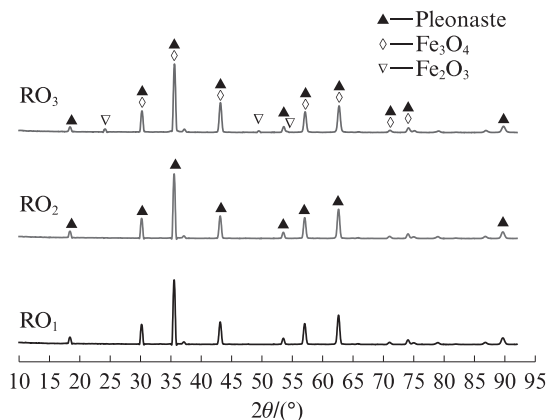


图4 3种RO相试样在1 100℃下的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of three kinds of RO phase samples at 1 100 °C

第3阶段为1 360~1 500℃. RO_1 和 RO_2 试样的TG曲线有微小持续的质量增加, 1 500℃时质量增加率约为0.23%, 对应DSC曲线1 365℃处的小放热峰, 表明物料再次发生氧化反应, 称为RO相的二次氧化反应. RO_3 试样的TG曲线有0.12%的质量损失率, 自1 315℃以后, 已生成的 Fe_2O_3 薄膜吸热脱氧, 还原为 Fe_3O_4 , DSC曲线1 319℃处的吸热峰对应该反应的热效应. DSC曲线在1 357℃处的较大放热峰表明 RO_3 试样也发生了二次氧化反应, 若该反应的质

量增加率不足以抵消 Fe_2O_3 还原反应的质量损失率, 则试样质量减小.

总之, RO相氧化焙烧过程经历了保持原矿相、一次氧化反应和二次氧化反应3个阶段. 由于TG-DSC分析具有一定的滞后性, 以下通过静态氧化焙烧试验, 来研究RO相氧化产物的物相及形成氧化产物的工艺条件.

2.1.2 RO相氧化产物及其制成条件

由TG-DSC分析可知, 480℃下RO相未被氧化, 将480℃邻域的氧化焙烧称为低温氧化焙烧. 在480℃上下设定4个温度点(460、480、490、500℃)来焙烧物料, 保温时间均为2 h, 测定低温氧化焙烧料(分别标记为 RO_1 -L、 RO_2 -L、 RO_3 -L)的质量增加率 w_1 , 结果见表2. 由表2可知: (1) 纯RO相试样(RO_1 和 RO_2)在不高于480℃时焙烧料的质量增加率均为0; 高于480℃时焙烧料的质量增加率随着温度的升高而增大, 表明480℃是 RO_1 和 RO_2 试样保持原矿相的最高温度. (2) RO_3 试样在460、480℃处的质量增加率为0.23%、0.41%, 与纯RO相有所不同. 图3(a)显示: RO_1 和 RO_2 试样在480℃下的氧化焙烧料中只有RO相这1种矿物, 表明其未发生氧化反应; RO_3 试样在480℃下的氧化焙烧料中有 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和RO相, 无RO相氧化产物, 表明 RO_3 试样在该温度下也是稳定的, 焙烧料微小质量增加量归因于杂质 Fe_3O_4 氧化为 Fe_2O_3 . 图3(b)显示, 在490℃下, 3种试样中均有RO相的氧化产物(镁铁尖晶石), 即无论是原生RO相还是纯RO相均在480℃以上发生氧化反应, 由此确定480℃为原生RO相和纯RO相保持原矿相的最高温度.

选用图1(b)和图3(a)中RO相(220)的晶面衍射

表2 RO相试样低温氧化焙烧料的质量增加率
Table 2 Mass increase rate of RO phase samples in low-temperature oxidizing roasting

Sample	T/°C	w ₁ /%	Sample	T/°C	w ₁ /%	Sample	T/°C	w ₁ /%
RO ₁ -L	460	0	RO ₂ -L	460	0	RO ₃ -L	460	0.23
	480	0		480	0		480	0.41
	490	1.21		490	1.14		490	0.52
	500	0.74		500	1.70		500	0.74

角(约42.12°),计算3种RO相试样及其焙烧后的晶胞参数 a 。RO₁、RO₂和RO₃试样中RO相焙烧前后的 a 值分别为0.427 13~0.427 12 nm、0.428 16~0.428 14 nm、0.428 07~0.428 02 nm,试样焙烧后 a 值均比原矿相略小,说明低温氧化焙烧使RO相结构致密化。

由RO相试样的TG曲线分析可知,在1 110℃完成一次氧化反应能够达到恒定质量,将该温度邻域的氧化焙烧称为中温氧化焙烧。在1 100℃上下设定5个温度点(1 000、1 050、1 100、1 200、1 300℃)来焙烧物料,保温时间均为25 min,测定中温氧化焙烧料(分别标记为RO₁-M、RO₂-M、RO₃-M)的质量增加率 w_2 ,结果见表3。由表3可知:(1)RO₁与RO₂试样在低于1 100℃时,焙烧料的质量增加率随温度升高而增大;1 100~1 300℃时焙烧料的质量增加率保持不变,达到试样中Fe²⁺全部转化为Fe³⁺时所增加氧量的理论值,因此RO₁和RO₂试样一次氧化焙烧制成I型镁铁尖晶石的工艺条件为1 100℃下保温25 min。(2)RO₃试样在1 000~1 300℃时的质量增加率随温度升高而持续增大。根据图4可知;RO₁和RO₂试样中只有镁铁尖晶石,证实RO₁和RO₂试样已完全转变为镁铁尖晶石;RO₃试样中有Fe₃O₄、Fe₂O₃和镁铁尖晶石,无RO相,由此证实RO₃试样已完全转变为镁铁尖晶石,而焙烧料质量增加率随温度升高而不断增大是Fe₃O₄杂质不断氧化为Fe₂O₃所致。

3种RO相发生一次氧化反应后,Fe²⁺转化为Fe³⁺,结合氧量增加,生成了相应的镁铁尖晶石,该尖晶石中 $n(\text{Fe})/n(\text{Mg})$ 并非定值,而是与原生RO

相中的比值相同,将其统称为I型镁铁尖晶石。由于I型镁铁尖晶石属于立方晶系,因此选用图4中的(311)晶面衍射角(约35.42°),来计算RO₁、RO₂和RO₃试样对应的I型镁铁尖晶石的 a 值,分别为0.837 47、0.837 54、0.837 50 nm。I型镁铁尖晶石的 a 值约为对应RO相 a 值的1.96倍,尖晶石中Fe含量越高, a 值越大。

表3 RO相试样中温氧化焙烧料的质量增加率
Table 3 Mass increase rate of RO phase samples in medium-temperature oxidizing roasting

Sample	T/°C	w ₂ /%	Sample	T/°C	w ₂ /%	Sample	T/°C	w ₂ /%
RO ₁ -M	1 000	6.50	RO ₂ -M	1 000	6.30	RO ₃ -M	1 000	2.70
	1 050	6.70		1 050	6.70		1 050	3.00
	1 100	7.10		1 100	6.90		1 100	3.10
	1 200	7.10		1 200	6.90		1 200	3.20
	1 300	7.10		1 300	6.90		1 300	3.40

由TG-DSC分析可知,RO相试样在1 360~1 500℃时有微小持续的质量增加,且在1 500℃下仍有质量增加趋势,表明二次氧化反应还未完成。为显示二次氧化反应的质量增加率和反应产物,本试验继续提高反应温度并延长保温时间,将3种RO相试样分别加热至1 500、1 600℃,将该温度下的氧化焙烧称为高温氧化焙烧(其焙烧料分别标记为RO₁-C、RO₂-C、RO₃-C)并分别保温2、5、6 h,相应的质量增加率 w_3 见表4。以1 300℃保温25 min的焙烧料质量值为基准(表3),用高温氧化焙烧质量增加率减去基准,得到二次氧化反应质量增加率,列于表4括号内。由表4可知:RO₁与RO₂试样随着焙烧温度的提高和焙烧时间的延长,焙烧料的质量增加率及二次氧化反应质量增加率均持续增加,表明二次氧化反应是I型镁铁尖晶石增加结合氧量的反应,且反应程度随反应温度、保温时间而提高;RO₃试样在1 500、1 600℃下焙烧料的质量比1 300℃焙烧料质量低,是因为试样中的Fe₂O₃分解脱氧转化为Fe₃O₄后质量减少^[13],当该减少量大于RO相二次氧化质量增加量时,表现为焙烧料的二次氧化质量增加率为负值。

表4 RO相试样高温氧化焙烧料的质量增加率
Table 4 Mass increase rate of RO phase samples in high-temperature oxidizing roasting

Sample	T/°C	t/h	w ₃ /%	Sample	T/°C	t/h	w ₃ /%	Sample	T/°C	t/h	w ₃ /%
RO ₁ -C	1 500	2	7.30(0.2)	RO ₂ -C	1 500	2	7.10(0.2)	RO ₃ -C	1 500	2	2.00(-1.4)
	1 600	2	7.50(0.4)		1 600	2	7.20(0.3)		1 600	2	2.30(-1.1)
	1 600	5	9.60(2.5)		1 600	5	8.90(2.0)		1 600	5	2.90(-0.5)
	1 600	6	9.70(2.6)		1 600	6	9.00(2.1)				

3种RO相试样在1 600℃下氧化焙烧5 h的焙烧料统称为B₁₆₀₀。由于在B₁₆₀₀的醋酸溶液浸蚀液中检测

出Mg元素,而未检测出Fe元素,因此可以推测二次氧化产物有方镁石。方镁石的参考比强度RIR值

(1.0)远小于镁铁尖晶石的RIR值(4.1),低含量方镁石在 B_{1600} 的XRD图谱中很容易被淹没.为显现 B_{1600} 中的方镁石,将3种 B_{1600} 经3级粉磨、3级磁选处理后,最终得到3种富含方镁石的二次氧化焙烧料,这3种磁选焙烧料统称为 $B_{1600}C$. $B_{1600}C$ 试样的XRD图谱如图5所示.由图5可见:3种试样的XRD图谱中均有方镁石的特征峰,证实二次氧化产物中有方镁石; $B_{1600}C$ 试样内仍有镁铁尖晶石,但其衍射峰位较对应的I型镁铁尖晶石衍射峰位向小角度方向偏移,这些二次氧化产物统称为II型镁铁尖晶石.为测定I型、II型镁铁尖晶石化学成分的差异,将3种1100℃氧化焙烧料与3种 B_{1600} 料制成光片,在SEM-BSE成像中对镁铁尖晶石矿物微区的化学成分进行能谱分析(EDS).分析结果显示,由 RO_1 、 RO_2 和 RO_3 试样制成的I型、II型镁铁尖晶石的 $n(Fe)/n(Mg)$ 分别为1.28、1.35、1.37、1.46、1.31、1.39.这表明II型镁铁尖晶石的 $n(Fe)/n(Mg)$ 比I型镁铁尖晶石高,由此得出RO相二次氧化反应的机理为:I型镁铁尖晶石增加结合氧量后,生成了 $n(Fe)/n(Mg)$ 较高的II型镁铁尖晶石和方镁石.

图6为II型镁铁尖晶石中Fe和Mg元素的XPS图谱.由图6(a)可见,以1303.6 eV结合能峰为中心,Mg 1s的XPS光谱与 Mg^{2+} 相匹配^[14],表明I型镁铁尖晶石转化为II型镁铁尖晶石时,Mg元素保持为 Mg^{2+} .由图6(b)可见:710.32、723.95 eV结合能峰分别为Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2},它们是II型镁铁尖晶石中

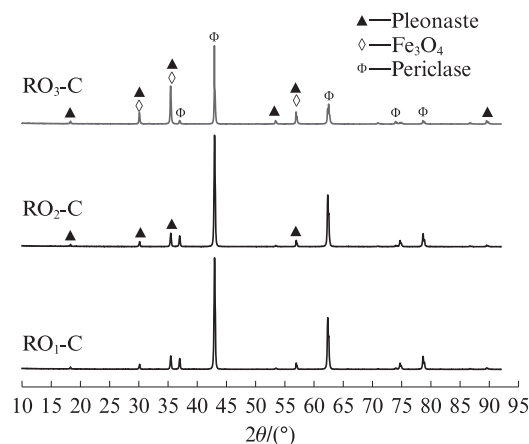


图5 $B_{1600}C$ 试样的XRD图谱
Fig. 5 XRD patterns of $B_{1600}C$ samples

Fe^{3+} 对应的结合能峰^[15];719.50、731.87 eV结合能峰分别对应Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的卫星峰,表明II型镁铁尖晶石存在 Fe^{3+} 和氧空位^[15];716.50、727.61 eV结合能峰分别为Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2},它们是II型镁铁尖晶石中 Fe^{4+} 对应的结合能峰^[16].II型镁铁尖晶石中Fe元素是 Fe^{3+}/Fe^{4+} 混合化学价态,表明矿物转化时有部分 Fe^{3+} 结合氧量增加,化合价升高为 Fe^{4+} ,由此推断镁铁尖晶石中的 Fe^{3+} 全部转化为 Fe^{4+} 时,达到结合氧量的极限值,二次氧化反应结束.由于II型镁铁尖晶石也属于立方晶系,因此选用图5中(311)晶面衍射角(约35.37°),来计算 RO_1 、 RO_2 、 RO_3 试样生成的II型镁铁尖晶石 a 值,分别为0.837 52、0.837 56、0.837 51 nm,均略大于对应的I型镁铁尖晶石 a 值.

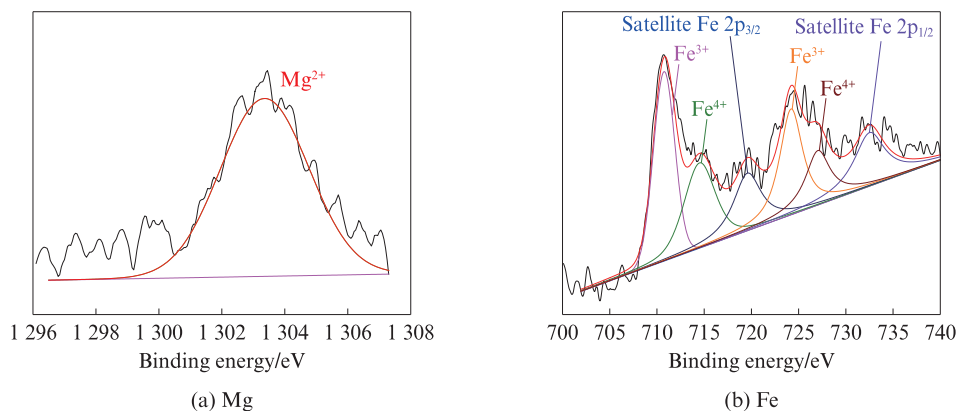


图6 II型镁铁尖晶石中Fe和Mg元素的XPS图谱
Fig. 6 XPS patterns of Fe and Mg in type II pleonaste

2.1.3 RO相在钢渣矿物中的氧化特征

惰性矿物产品中还存在 C_2S 、 C_3S 、 C_4AF 和金属Fe等矿物,在这种多矿物并存环境中RO相的氧化反应特征还需要进一步研究.试样S在480℃下氧化焙烧2 h、1100℃氧化焙烧25 min、1600℃氧化焙烧5 h,分别制成 S_{480} 、 S_{1100} 、 S_{1600} 试样.试样S及上述3种

焙烧试样的XRD图谱如图7所示.由图7可见: S_{480} 试样中有RO相,无尖晶石; S_{1100} 试样中有I型镁铁尖晶石,无RO相; S_{1600} 试样中有II型镁铁尖晶石和方镁石,无I型镁铁尖晶石.综上可知,惰性矿物产品中原生RO相的加热氧化特征与单矿物环境中一致.由图7还可知:惰性矿物产品中 C_2S 、 C_3S 、 C_4AF 经3种

氧化焙烧工艺处理后均保持原矿相;金属Fe转化为Fe氧化物,具备应用氧化焙烧技术的必备条件。

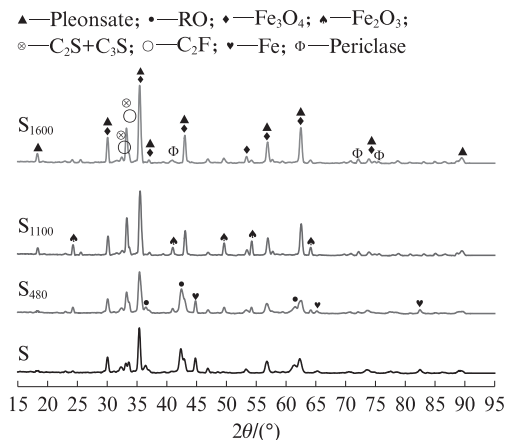


图7 试样S及其3种氧化焙烧试样的XRD图谱
Fig. 7 XRD patterns of sample S and its three kinds of oxidizing roasting samples

2.2 氧化产物和惰性矿物产品焙烧料的醋酸溶解性

2.2.1 RO相氧化产物的醋酸溶解性

表5为3种RO相试样养护焙烧前后的醋酸溶液浸出率。表中RO_{1S}、RO_{2S}和RO_{3S}为RO₁、RO₂和RO₃试样在480℃下氧化焙烧2h的试样。因RO₃试样中Fe₃O₄及氧化产物Fe₂O₃均不溶于醋酸,其浸出率归因于RO相的浸出率。由表5可见,经氧化焙烧后RO相的醋酸溶液浸出率略有降低,这与氧化焙烧后RO相晶胞参数 a 值略有缩小相对应。RO相经氧化焙烧后只要矿相不变,其晶胞参数和醋酸溶液浸出率基本保持不变。

表5 3种RO相试样氧化焙烧前后的醋酸溶液浸出率
Table 5 Leaching rates in acetum before and after oxidizing roasting of three kinds of RO phase samples

Sample	Leaching rate/%	Sample	Leaching rate/%	Sample	Leaching rate/%
RO ₁	9.01	RO ₂	8.91	RO ₃	10.72
RO _{1S}	9.00	RO _{2S}	8.89	RO _{2S}	10.69

RO₁和RO₂试样经1100℃氧化焙烧25min后,焙烧料中只有Ⅰ型镁铁尖晶石;RO₃试样经1100℃氧化焙烧25min后,焙烧料中有Ⅰ型镁铁尖晶石、Fe₃O₄及Fe₂O₃,其中后2种矿物在醋酸溶液中不溶,焙烧料的浸出率归结为Ⅰ型镁铁尖晶石的浸出率。上述3种含Ⅰ型镁铁尖晶石的焙烧料在醋酸溶液中浸出率均为0,即Ⅰ型镁铁尖晶石是醋酸不溶性矿物,RO相经中温氧化焙烧转化为Ⅰ型镁铁尖晶石,可避免醋酸溶液的浸蚀。

RO相经1600℃氧化焙烧5h后,焙烧料中有Ⅱ型镁铁尖晶石和方镁石。为检验Ⅱ型镁铁尖晶石的

醋酸溶液浸出率,将焙烧料磁选,提取出精矿以剔除方镁石(非磁性)。测定3种Ⅱ型镁铁尖晶石纯料在醋酸溶液中的浸出率,结果均为0,表明Ⅱ型镁铁尖晶石也具有醋酸溶液不溶性。3种RO相经1600℃氧化焙烧5h后,经醋酸溶液浸蚀,XRD检测浸出渣中只有Ⅱ型镁铁尖晶石,无方镁石,由此证实方镁石在醋酸溶液中具有可溶性。RO相经高温氧化焙烧生成Ⅱ型镁铁尖晶石和方镁石,Ⅱ型镁铁尖晶石对醋酸溶液不溶性可避免Fe元素流失;方镁石溶解可减少浸出渣质量,提高浸出渣中TFe含量。

惰性矿物产品中其他矿物氧化焙烧料的醋酸溶液浸出试验表明:金属Fe经中温或高温氧化焙烧生成Fe₃O₄和Fe₂O₃,原Fe₃O₄矿物表面有一部分转化为Fe₂O₃,这2种Fe氧化物均具有醋酸不溶性;硅酸盐、铁酸盐等水化活性矿物经中温或高温氧化焙烧,矿物形态及醋酸溶液的可溶性不变。

2.2.2 惰性矿物产品焙烧料的醋酸溶液浸出效果

惰性矿物产品S及其3种氧化焙烧料(S₄₈₀、S₁₁₀₀、S₁₆₀₀)的醋酸溶液浸出结果如表6所示,表中第2列是浸出前试样中的TFe含量($w(\text{TFe})$),第3列是浸出试验的产出率,第4列是浸出渣中的TFe含量($w(\text{S-TFe})$),第5列是浸出试验中的TFe质量损失率(LR-TFe)。由表6可知:S₄₈₀试样和试样S浸蚀后的TFe质量损失率分别为15.04%和15.13%,表明低温氧化焙烧不能降低醋酸浸出中的TFe质量损失率;S₁₁₀₀试样和S₁₆₀₀试样浸蚀后的TFe质量损失率均不超过0.27%,比试样S中降低98.2%以上,表明中温、高温氧化焙烧均能显著降低醋酸浸出的TFe质量损失率。试样S中的C₄AF化学组成中有Fe元素、C₂S、C₃S固溶有少量的Fe元素,它们均溶于醋酸溶液,S₁₁₀₀试样和S₁₆₀₀试样浸蚀中约0.27%的TFe质量损失率,归因于含Fe矿物的溶出,这部分微小的TFe损失不可避免。S₁₆₀₀试样、S₁₁₀₀试样浸出渣中的TFe含量分别为59.44%、55.85%,前者高出后者3.59%,说明高温氧化焙烧料浸出渣中TFe含量高,归因于Ⅱ型镁铁尖晶石比Ⅰ型镁铁尖晶石的TFe含量高。试样S和S₄₈₀试样浸出渣中TFe含量均高于61%,这是由于RO相在醋酸溶液中Mg浸出率大于Fe,提升了浸出渣中的TFe含量。但这2个试样经醋酸溶液浸出时TFe质量损失率均大于15%,流失的Fe元素还会污染醋酸钙镁产品,采取上述中温、高温氧化焙烧技术可解决该问题。

S₁₁₀₀试样和S₁₆₀₀试样浸出时产生的醋酸钙镁产品为无Fe³⁺杂质的亮白色粉体,固体溶解速率为7.2g/min,融雪化冰能力94%以上,达到了GB/

表 6 4 种试样的醋酸溶液浸出效果
Table 6 Leaching effects of four kinds of samples in acetum

Sample	w(TFe)/%	Yield(by mass)/%	w (S-TFe)/%	Mass loss rate of TFe/%
S	44.01	60.0	62.25	15.13
S ₄₈₀	44.00	60.4	61.89	15.04
S ₁₁₀₀	43.62	77.9	55.85	0.27
S ₁₆₀₀	42.97	72.1	59.44	0.26

T 23851—2017《融雪剂》要求. 试样 S 浸出时产生的醋酸钙镁含 Fe³⁺ 杂质,为血红色粉体,固体溶解速率为 5.4 g/min,融雪化冰能力 80%,未达到 GB/T 23851—2017 要求.

3 结论

(1)RO 相在 480 ℃之内氧化焙烧时能够保持原矿相;480~1 110 ℃下发生一次氧化反应转化为 I 型镁铁尖晶石;1 110~1 360 ℃下保持原矿相;1 360~1 600 ℃下发生二次氧化反应, I 型镁铁尖晶转变为 II 型镁铁尖晶石和方镁石.

(2)RO 相在 1 100 ℃下氧化焙烧 25 min 转化为 I 型镁铁尖晶石,在 1 600 ℃氧化焙烧 5 h 产生大量 II 型镁铁尖晶石和方镁石. 这 2 类镁铁尖晶石均具有醋酸不溶性,当 RO 相转变为镁铁尖晶石时可避免因醋酸浸出所导致的全铁(TFe)损失.

(3)钢渣中的惰性矿物产品在 1 600 ℃下氧化焙烧 5 h 或在 1 100 ℃氧化焙烧 25 min,因醋酸浸出所导致的 TFe 质量损失率可降低 98.2% 以上.

(4)RO 相发生二次氧化反应时,Fe³⁺ 转变为 Fe⁴⁺ 后结合氧量再次增加,当 I 型镁铁尖晶石中的 Fe³⁺ 全部转变为 Fe⁴⁺ 时,二次氧化反应结束.

参考文献:

[1] WALIGORA J, BULTEEL D, DEGRUGILLIERS P, et al. Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach[J]. Materials Characterization, 2010, 61(1):39-48.

[2] 曹伟达, 杨全兵. 碳化养护对钢渣-熟石灰固碳砖耐久性的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(3):324-331.

CAO Weida, YANG Quanbing. Early hydration properties and kinetics of steel slag-cement activated by sodium salts[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(3):324-331. (in Chinese)

[3] 赵海晋, 余其俊, 韦江雄, 等. 组成和温度对重构钢渣结构及早期水化活性的影响[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(3):399-405.

ZHAO Haijin, YU Qijun, WEI Jiangxiong, et al. Effect of composition and temperature on structure and early hydration activity of modified steel slag[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(3):399-405. (in Chinese)

[4] 侯新凯, 刘柱桑, 杨洪艺, 等. 钢渣粉磨制备方式对 RO 相气力选别性的影响[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(3):385-391.

HOU Xinkai, LIU Zhushen, YANG Hongyi, et al. Influence of grinding process of steel slag on RO phase separation by pneumatic separation[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(3):385-391. (in Chinese)

[5] 张长森, 李杨, 胡志超, 等. 钠盐激发钢渣水泥的早期水化特性及动力学[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(4):710-715.

ZHANG Changsen, LI Yang, HU Zhichao, et al. Early hydration properties and kinetics of steel slag-cement activated by sodium salts[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4):710-715. (in Chinese)

[6] 谢智超, 汪保印, 蒋正武. 钢渣骨料混凝土体积安定性及其抑制效果评价[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(10):1077-1085.

XIE Zhichao, WANG Baoyin, JIANG Zhengwu. Influence of steel slag aggregate on volume stability of concrete and its inhibitory effect[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10):1077-1085. (in Chinese)

[7] 侯新凯, 梁爽, 刘柱桑, 等. 钢渣生产高活性钢渣粉和惰性矿物产品的工艺:106755650B [P]. 2017-12-26.

HOU Xinkai, LIANG Shuang, LIU Zhushen, et al. Production process of highly active steel slag powder and inert mineral products from steel slag: 106755650B [P]. 2017-12-26. (in Chinese)

[8] HOU X K, SHI Y M, WANG X F, et al. Selective leaching of inert mineral product and the RO phase in steel slag with acetum to improve total Fe content[J]. Materials, 2022, 15(3):1-14.

[9] 陈康莉. 钢渣中二价氧化物活性及其胶凝活性研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2017.

CHEN Kangli. Study on the activation of divalent oxide for steel slag and cementitious property[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2017. (in Chinese)

[10] 李建新, 余其俊, 韦江雄. 钢渣高温重构中 RO 相的转变规律[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(5):19-24.

LI Jianxin, YU Qijun, WEI Jiangxiong. Transformation of RO phase in steel slag during modification process at high temperature [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(5):19-24. (in Chinese)

[11] 蒋亮. 钢渣氧化重构及重构钢渣的组成、结构与性质[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2018.

JIANG Liang. Oxidation modification of steelmaking slag and the composition, structure and property of modified slag[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2018. (in Chinese)

[12] MONAZAM E R, BREAUULT R W, SIRIWARDANE R. Kinetics of magnetite (Fe₃O₄) oxidation to hematite (Fe₂O₃) in air for chemical looping combustion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53:13320-13328.

[13] 傅菊英, 朱德庆. 铁矿氧化球团基本原理、工艺及设备[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005:209-210.

FU Juying, ZHU Deqing. Basic principle, process and equipment of iron ore oxidized pellets [M]. Changsha: Central South University Press, 2005:209-210. (in Chinese)

[14] LIU J, LU W, ZHONG Q, et al. Single-crystal Bi₂Ga₄O₉

- nanoplates with exposed $\{110\}$ facets for photocatalytic degradation of Acid Red 1[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 433: 354-362.
- [15] CHEN M P, ZHANG Y M, RONG Q, et al. Ag-LaFeO₃ nanoparticles using molecular imprinting technique for selective detection of xylene[C]//The 16th National Youth Symposium on Materials Science and Technology. Tianjin: Chinese Materials Research Society, 2017: 271-279.
- [16] EL-NASER A A, ABDEL-KHALEK E K, NABHAN E, et al. Study the influence of oxygen-deficient ($\delta = 0.135$) in SrFeO_{3- δ} nanoparticles perovskite on structural, electrical and magnetic properties[J]. *Philosophical Magazine*, 2020, 101: 710-728.