

TiO₂ 对矿渣棉高温熔体黏度和结构的影响

卢曦¹, 庞焯刚², 张连增³, 邢相栋², 高铭³, 宁顺利³

(1. 西安建筑科技大学华清学院, 陕西 西安 710043; 2. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055; 3. 日照钢铁控股集团有限公司, 山东 日照 276806)

摘要: 为了研究 TiO₂ 含量的变化对矿渣棉高温熔体黏度的影响, 以 CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ 五元渣系为研究对象, 采用内柱体旋转法, 系统研究了酸度系数为 1.4 时矿渣棉高温熔体的黏度变化规律, 并结合拉曼光谱分析, 探索了熔渣结构的变化特性。结果表明: 当 TiO₂ 含量从 1% 增加至 4% 时, 熔体黏度逐渐降低, 黏流活化能由 170.45 kJ/mol 降至 158.62 kJ/mol。当温度高于 1 350 ℃ 时, 样品黏度均低于 1.5 Pa·s, 流动性良好。同时, 熔体内硅氧四面体结构中的 Q⁰ 和 Q¹ 不断增加, 而 Q² 和 Q³ 逐渐降低, 平均桥氧数由 1.69 降至 0.95, 熔体结构聚合度减小。Ti–O 键不断增多, 降低了熔体结构的稳定性。

关键词: 酸性含钛渣; 矿渣棉; 黏度; 活化能; 熔体结构; 拉曼光谱

中图分类号: TF823, TU55 文献标志码: A 文章编号: 1004–7638(2021)01–0055–05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.009

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Effect of TiO₂ on viscosity and structure of high-temperature slag wool melts

Lu Xi¹, Pang Zhuogang², Zhang Lianzeng³, Xing Xiangdong², Gao Ming³, Ning Shunli³

(1. Huaqing College, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710043, Shanxi, China; 2. College of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shanxi, China; 3. Rizhao Steel Holding Group Co., Ltd., Rizhao 276806, Shandong, China)

Abstract: In order to study the effect of TiO₂ on the viscosity of high-temperature slag wool melts, the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ based slag system was used as the research object. And the viscosity variation of the slag wool melt with the acidity coefficient of 1.4 was systematically studied by using the cylinder rotation method, and the changes of slag structure were analyzed by Raman spectra. The results show that when the content of TiO₂ increases from 1% to 4%, the viscosity of the melt gradually decreases, and the activation energy of viscous flow decreases from 170.45 kJ/mol to 158.62 kJ/mol. When the temperature is higher than 1 350 ℃, the viscosity of the samples is lower than 1.5 Pa·s, which means the melts have well fluidity. Meanwhile, Q⁰ and Q¹ within the [SiO₄]-tetrahedral structure gradually increase, while Q² and Q³ gradually decrease. The average number of bridge oxygen decreases from 1.69 to 0.95, and the polymerization degree of the melt structure decreases. The increase of the Ti–O bond reduces the stability of the melt structure.

Key words: acidic Ti-bearing slag, slag wool, viscosity, activation energy, melt structure, Raman spectra

收稿日期: 2020–08–31

作者简介: 邢相栋 (1983—), 男, 博士, 副教授, 通讯作者, 主要研究方向: 冶金资源综合利用; E-mail: xaxingxiangdong@163.com。

0 引言

高炉渣是一种典型的工业副产品,产量十分巨大,每冶炼1 t生铁就会产生0.3~0.45 t高炉渣^[1]。用未冷却的高炉渣制备矿渣棉是一种有竞争力的回收方法,不仅可以利用炉渣大量携带的显热热能,还可获得较高的商业附加值。在矿渣棉的生产过程中,熔体的黏度对纤维质量和渣球含量等都有重要影响,系统研究矿渣棉高温熔体的黏度是获得高质量矿渣棉的重要保证。

目前,国内钢铁企业在高炉正常作业时加入含钛物料保护炉缸砖衬,导致高炉渣中存在一定量的TiO₂(含量不高于6%)^[2-3]。TiO₂含量的增加将影响矿渣棉高温熔体的黏度,进而影响矿渣棉纤维的质量。严志明等^[4]对CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-(0%~50%)TiO₂渣系的黏度进行研究发现,碱度在0.5~1.3时,TiO₂可以降低炉渣的黏度。Park等^[5]进行的黏度试验表明TiO₂在低碱度炉渣中表现为碱性氧化物,能够引起复杂的硅酸盐网络解聚并形成更加简单的结构单元,从而降低了炉渣黏度。高艳红等^[6]提出,随着TiO₂含量在23.46%~26.45%的范围内增加,高熔点物相钙钛矿逐渐形成,炉渣黏度也

随之增加。国内外研究者针对含钛炉渣进行了大量的研究,主要集中于碱性渣或高钛渣,关于酸性低钛熔体黏度方面的研究并不多见。

笔者以酸性低钛渣系为研究对象,在固定酸度系数(Mk=1.4)条件下,考察TiO₂含量对矿渣棉高温熔体黏度和高温结构的影响规律和机理,为含钛高炉渣制备矿渣棉提供参考。

1 试验过程

1.1 样品制备

试验采用某钢铁厂高炉渣为基础渣,通过加入分析纯试剂CaO、SiO₂配制试验渣样,渣系配料成分如表1所示。准确称量150 g试剂,在研钵中均匀混合,然后将混合料倒入钼坩埚,置于电阻炉内,在Ar气氛下加热至1 500 ℃并保温40 min,取出后迅速水冷至室温以保证其非晶结构。收集冷却后的渣样,烘干备用。使用X射线荧光光谱(XRF, S4 Explorer, 德国布鲁克AXS)分析预熔后渣样成分的变化。使用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance A25, 德国布鲁克AXS)验证熔渣的非晶结构,分析结果如表1和图1所示。取20 g预熔渣样充分研磨,得到的粉末使用拉曼光谱测试分析熔渣结构。

表1 试验渣系组成方案
Table 1 Experimental compositions of slags

编号	物料添加量/g					预熔渣化学成分/%					
	Slag	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Mk
0	100					38.89	31.11	14.19	8.74	5.35	
1 [#]	17.20	41.40	26.34	8.56	6.50	33.26	46.66	11.23	7.93	0.92	1.4
2 [#]	37.38	34.44	17.75	5.70	4.73	32.74	46.38	10.89	8.01	1.98	1.4
3 [#]	56.07	28.00	9.79	3.04	3.10	32.29	45.74	10.94	8.07	2.96	1.4
4 [#]	74.77	21.55	1.83	0.39	1.47	31.82	44.91	11.08	8.12	4.07	1.4

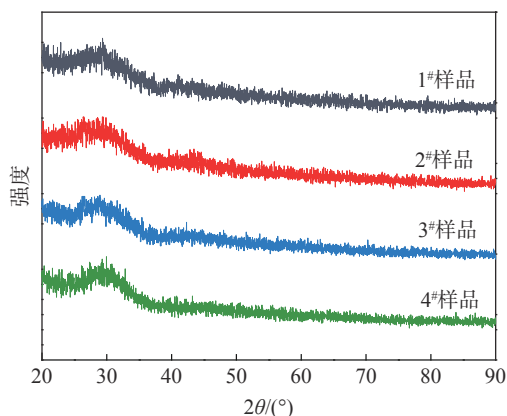


图1 预熔渣样的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of premelting slags

1.2 黏度测量

熔体黏度采用内柱体旋转黏度计测定,其装置如图2所示。炉渣黏度测试过程如下:将110 g预熔渣样放入钼坩埚并置于高温炉内恒温区中,在Ar气氛下(0.3 L/min,纯度99.99%)以10 ℃/min的速度加热到1 500 ℃,保持恒温120 min使炉渣的成分均匀,然后以2 ℃/min的速率逐渐降温至预定温度,为确保试验数值的准确性,到达预定温度并保持10 min后进行黏度测量。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂含量对矿渣棉高温熔体黏度的影响

图3为酸度系数Mk为1.4时,不同TiO₂含量

下, 基于 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ 渣系的矿渣棉高温熔体黏度随温度变化的曲线。

从图 3 可以看出, 熔体的黏度随温度升高而降低, 温度升高增加了分子间距离, 使分子运动阻力减小, 导致熔体黏度降低^[7]。但是, 当温度处于 $1480 \sim 1530\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 黏度的变化较小, 这是由于过量的热能已经破坏了复杂的网络结构, 导致 TiO_2 对黏度的影响程度降低^[8]。试验渣样具有与高炉渣不同的长渣特性, 即温度的降低不会导致熔体黏度突然增大, 这有利于均匀地形成矿渣棉纤维。

图 4 为 $1340 \sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 矿渣棉高温熔体黏度与 TiO_2 含量的关系。

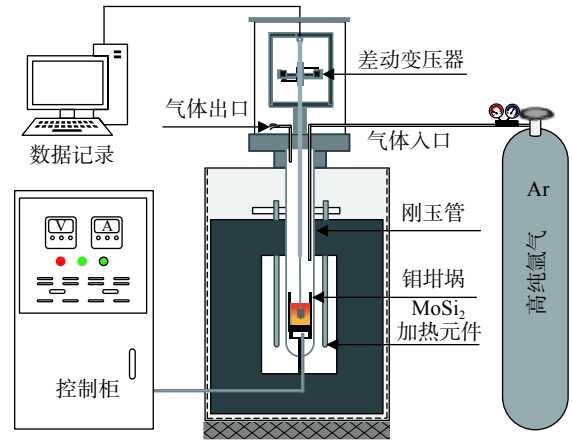
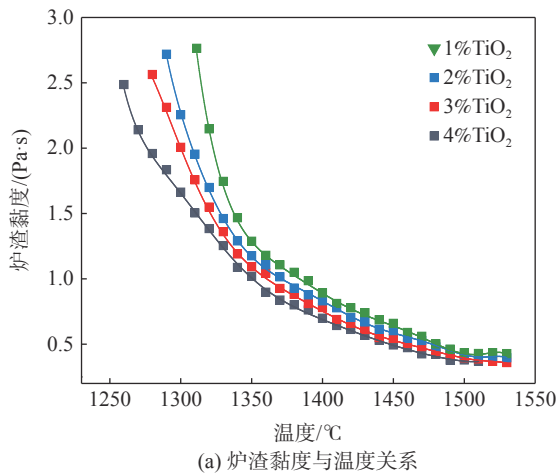
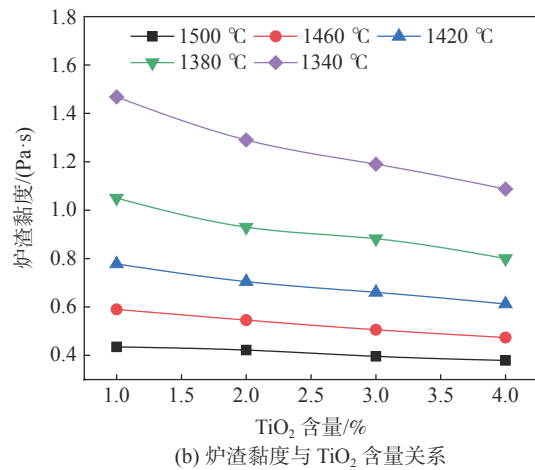


图 2 炉渣黏度测定试验装置

Fig. 2 Experimental apparatus for the measurement of slag viscosity



(a) 炉渣黏度与温度关系



(b) 炉渣黏度与 TiO_2 含量关系

图 3 炉渣的黏度曲线

Fig. 3 Viscosity curves of the slags

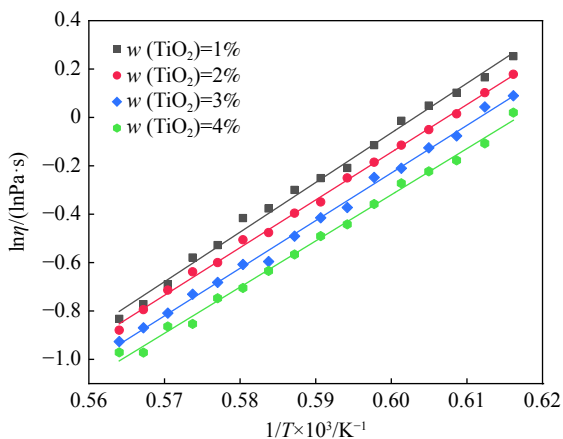


图 4 不同 TiO_2 含量下熔体黏度与温度的关系

Fig. 4 Relationship between temperature and viscosity of melts with varying TiO_2 contents

由图 4 可知, 随着 TiO_2 含量从 1% 逐渐增加到 4%, 熔体黏度逐渐降低。熔体黏度的变化趋势

与前人研究结果一致。郑凯等^[9]研究了在固定碱度 ($R=1.2$) 条件下, TiO_2 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 炉渣黏度的影响, 发现 TiO_2 质量分数的增加会降低硅氧复合阴离子网络强度, 从而降低黏度。焦克新等^[10]对 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-FeO}$ 渣系的高炉初渣黏度进行测量, 结果表明炉渣黏度随 TiO_2 质量分数的增加而降低。炉渣黏度的变化与其结构密切相关, 黏度降低可能是由于熔体中存在大量的硅氧四面体结构单元, 随着 TiO_2 含量的增加导致由 Si-O 或 Al-O 组成的复杂网络结构被解聚, 炉渣的聚合度 (DOP) 降低。此外, 当温度高于 $1340\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 熔体黏度低于 $1.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 熔体流动性较好, 利于喷吹或离心出长度和直径适宜的矿渣棉纤维。

2.2 TiO_2 含量对矿渣棉高温熔体黏流活化能的影响
熔体黏性流动时需要克服流体内部不同层流之

间的摩擦阻力,可以由黏流活化能大小表示。黏流活化能代表熔体流动需要克服的能量壁垒,通常采用 Arrhenius 方程表示熔体黏度与温度之间的关系,如式 (1) 所示:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: η , A , E_η , R 和 T 分别为熔体黏度(Pa·s)、指前因子、黏流活化能(kJ/mol)、气体常数(8.314 J/mol·L)、热力学温度(K)。

表 2 为不同 TiO_2 含量下熔体黏度与温度的关系,对图 3 中的数据点进行回归处理,计算拟合线的斜率与气体常数 R 的乘积即为熔体的黏流活化能,试验样品的黏流活化能、拟合线的回归方程及拟合度 R^2 如表 2 所示。

表 2 TiO_2 含量对熔体黏流活化能的影响

Table 2 Effect of TiO_2 on the viscous activation energy of melts

$w(\text{TiO}_2)/\%$	回归方程	拟合度(R^2)	活化能 $E_\eta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
1	$y=20\,501.66x-12.36$	0.994 4	170.45
2	$y=19\,705.38x-11.97$	0.998 0	163.83
3	$y=19\,580.75x-12.04$	0.996 3	162.79
4	$y=19\,079.13x-11.77$	0.995 4	158.62

由表 2 可知,随着 TiO_2 含量的增加,黏流活化能从 170.45 kJ/mol 逐渐降低至 158.62 kJ/mol,表明 TiO_2 的加入减小了熔体流动的阻力,黏度减小,这与试验测量的黏度变化趋势相同。

2.3 TiO_2 含量对矿渣棉高温熔体结构的影响

熔体黏度与其结构紧密相关,熔体内复杂结构单元增多将导致黏度增加。笔者基于 Mysen 等^[11]的研究,将所有预熔样品的拉曼光谱曲线通过高斯函数进行解卷积处理,相关系数 $R^2 > 0.99$,处理之后的拉曼光谱曲线如图 5 所示。拉曼光谱曲线可分为高频区域(800 ~ 1 200 cm^{-1})和低频区域(600 ~ 800 cm^{-1})。根据前人的研究^[12-14],硅酸盐熔体中的氧可分为自由氧(O^{2-}),非桥氧(O^-)和桥氧(O^0),根据单个硅氧四面体中桥氧的数量,可将 600 ~ 800 cm^{-1} 区域分成四个带区,分别为 Q^0 (单体, 850 ~ 880 cm^{-1}), Q^1 (二聚体, 900 ~ 920 cm^{-1}), Q^2 (链状, ~ 1 000 cm^{-1}) 和 Q^3 (层状, ~ 1 050 cm^{-1})。低频区域中 650 cm^{-1} 附近的峰为 Ti^{4+} 以 5 或 6 倍配位形式存在的 Ti-O 伸缩振动,主要表现为网络修饰子,而 710 cm^{-1} 附近的拟合峰为 O-Ti-O 或 O-(Ti, Si)-O 的特征峰。

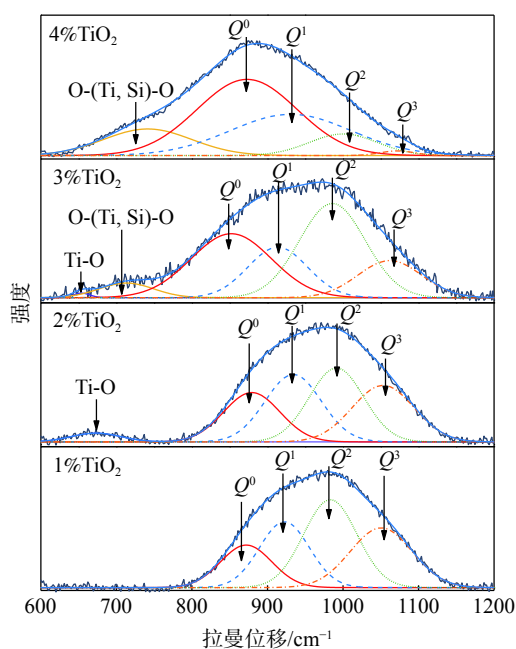


图 5 不同 TiO_2 含量下熔体的拉曼光谱曲线

Fig. 5 Raman spectra of the melts with varying TiO_2 contents

从图 5 可以看到,随着 TiO_2 含量的增加,原始拉曼光谱的特征峰在高频区域(800~1 200 cm^{-1})从 983 cm^{-1} 变为 885 cm^{-1} ,这表明简单的硅酸盐结构单元逐渐增加,熔体结构的聚合程度降低。此外, Q^0 和 Q^1 所占的面积分数明显增加,而 Q^2 和 Q^3 的面积分数则随 TiO_2 含量的增加而降低,这进一步证明 TiO_2 将复杂硅氧四面体结构中的桥氧转化为非桥氧,导致熔体结构区域简单,解聚过程如式 (2) 所示。同时,在 650 cm^{-1} 和 710 cm^{-1} 附近的 Ti-O 和 O-(Ti, Si)-O 特征峰面积不断增加,这是由于 TiO_2 与部分 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连接,取代 Si-O 键而形成 Ti-O 键。 Ti^{4+} 的离子半径大于 Si^{4+} , Si-O(1.60 Å) 的键长大于 Ti-O(1.90 Å),因此 Ti-O-Ti 键的强度弱于 Si-O 键, Ti-O 结构的增加表明复杂的网络结构稳定性降低。



通过计算熔体内平均桥氧数,可以定量分析熔体结构的复杂程度。平均桥氧数 (BO/Si) 可以由硅氧四面体中不同结构单元(Q^n)的面积分数与相应的桥接的乘积计算得到,硅氧四面体中不同结构单元(Q^n)的面积分数以及平均桥氧数的计算结果如表 3 所示。

由表 3 可知,随着 TiO_2 含量的增加,熔体的平均桥氧数从 1.69 逐渐降至 0.95,熔体结构的复杂程度减小,进而导致黏度下降。

表 3 硅氧四面体中 Qⁿ 的面积分数以及平均桥氧数计算结果
Table 3 The area fraction of Qⁿ in silicon-oxygen tetrahedron and the calculation results of mean bridging oxygen number

序号	Q ⁰ /%	Q ¹ /%	Q ² /%	Q ³ /%	平均桥氧数
1	16.54	23.85	33.13	26.48	1.69
2	20.90	26.44	27.78	24.88	1.56
3	29.80	19.18	35.01	16.01	1.37
4	40.52	32.29	19.22	7.97	0.95

3 结论

1) TiO₂ 对矿渣棉高温熔体黏度有重要影响。

酸度系数为 1.4 时, 随着 TiO₂ 含量增大, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 五元渣系的黏度逐渐降低;

2) TiO₂ 含量从 1% 增加到 4%, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 渣系流动阻力降低。当温度高于 1 350 ℃ 时, 熔体黏度低于 1.5 Pa·s, 具有良好的流动性, 利于喷吹或离心形成长度和直径适宜的矿渣棉纤维。

3) 随着 TiO₂ 含量增加, 硅氧四面体结构内的 Q⁰ 和 Q¹ 所占的面积分数增加, 而 Q² 和 Q³ 的面积分数降低, 平均桥氧数从 1.69 降至 0.95, 熔体结构的聚合度减小, Ti-O 键的形成减弱了结构的稳定性。

参考文献

- [1] Liu Baoyao, Zhang Xiaobing. Feasibility of producing basalt wool by blast furnace molten slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2006, (1): 44-47.
(刘保瑶, 张小兵. 熔融高炉渣制造玄武岩棉的可行性分析[J]. *矿产综合利用*, 2006, (1): 44-47.)
- [2] Huo Jixiang, Huang Junjie. Protection measures for No. 2 blast furnace in Shougang Jingtang[J]. *Ironmaking*, 2013, 32(3): 14-16.
(霍吉祥, 黄俊杰. 首钢京唐2号高炉护炉措施[J]. *炼铁*, 2013, 32(3): 14-16.)
- [3] Gao Xuesheng, Han Xiupeng. Protection of No. 8 blast furnace in shougang Changgang[J]. *Ironmaking*, 2013, 32(2): 50-53.
(高雪生, 韩秀鹏. 首钢长钢8号高炉护炉实践[J]. *炼铁*, 2013, 32(2): 50-53.)
- [4] Yan Zhiming, Lv Xuewei, He Wenchao, *et al.* Effect of TiO₂ on the liquid zone and apparent viscosity of SiO₂-CaO-8%MgO-14%Al₂O₃ system[J]. *ISIJ International*, 2017, 57(1): 31-36.
- [5] Hyunsik Park, Jun-Young Park, Gi Hyun Kim, *et al.* Effect of TiO₂ on the viscosity and slag structure in blast furnace type slags[J]. *Steel Research International*, 2012, 83(2): 150-156.
- [6] Gao Yanhong, Bian Lingtao, Liang Zhongyu. Influence of B₂O₃ and TiO₂ on viscosity of titanium-bearing blast furnace slag[J]. *Steel Research International*, 2015, 86: 386-390.
- [7] Rohindra D R, Lata R A, Coll R K. A simple experiment to determine the activation energy of the viscous flow of polymer solutions using a glass capillary viscometer[J]. *European Journal of Physics*, 2012, 33(5): 1457.
- [8] Shi Zhe, Xiong Hongjin. Analysis on the viscosity of six different compound smelting reduction slag[J]. *Journal of Chongqing University*, 2014, 37(5): 37-45.
(施哲, 熊洪进. 六元熔融还原渣黏度的分析[J]. *重庆大学学报*, 2014, 37(5): 37-45.)
- [9] Zhang Kai, Zhang Zuotai, Liu Lili, *et al.* Investigation of the viscosity and structural properties of CaO-SiO₂-TiO₂ slags[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2014, 45(4): 1389-1397.
- [10] Jiao Kexin, Zhang Jianliang, Wang Zhiyu, *et al.* Effect of TiO₂ and FeO on the viscosity and structure of blast furnace primary slags[J]. *Steel Research International*, 2017, 88(5): 1600296.
- [11] Mysen B O, Virgo D, Scarfe C M. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts-a Raman spectroscopic study[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65(7-8): 690-710.
- [12] SunYongqi, Zhang Zuotai, Liu Lili, *et al.* FTIR, Raman and NMR investigation of CaO-SiO₂-P₂O₅ and CaO-SiO₂-TiO₂-P₂O₅ glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 420: 26-33.
- [13] Deng Leibo, Zhang Xuefeng, Zhang Mingxing, *et al.* Effect of CaF₂ on viscosity, structure and properties of CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slag glass ceramics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 500: 310-316.
- [14] Xing Xiangdong, Pang Zhuogang, Mo Chan, *et al.* Effect of MgO and BaO on viscosity and structure of blast furnace slag[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 530: 119801.