

烧成温度对铬铁渣性能影响与表征

邱柏欣, 顾幸勇, 董伟霞, 罗婷, 何梦可, 吴培艺

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403)

摘要: 本研究探讨了烧成温度对铬铁渣线收缩率、体积密度和抗折强度以及光学性能的影响。并用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和紫外可见光光谱仪 (UV-Vis) 进行表征。当烧成温度大于 1000℃ 时, 随着烧成温度的升高, 由于尖晶石的生成和渣内高温气体的分解, 铬铁渣膨胀率增加, 体积密度减小。当烧成温度为 1250℃ 时, 由于晶体含量的增多以及适宜的液相量产生导致颗粒间大气孔含量减少, 铬铁渣的抗折强度达到最高为 32 MPa。当烧成温度为 1300℃ 时, 铬铁渣出现过烧, 导致铬铁渣体积密度和抗折强度明显降低。尖晶石结构中 Fe^{3+} 的 d-d 跃迁和 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(4\text{F})$ 和 ${}^4\text{A}_2\text{g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}$ 跃迁在 460、580 和 690 nm 波长处随着烧成温度的增加吸收增强, 导致铬铁渣 a^* 和 b^* 值增加。

关键词: 铬铁渣; 色釉料; 尖晶石; UV-Vis

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.038

中图分类号: TD951; X756 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0188-07

铬铁渣是生产铬铁合金工业中利用碳作为还原剂在高温下冶炼铬铁矿所产生的二次废渣, 每生产 1 t 铬铁合金就产生 1.3 t 左右的废渣, 目前正以每年 40 万 t 的速度增长^[1]。铬铁渣组成中存在一定量的铬, 而铬是常见的有毒元素之一, 因为其可能受环境影响而氧化为 Cr^{6+} , Cr^{6+} 具有很强的可浸出性和毒性, 因而对环境和人类健康产生巨大的威胁。尽管铬铁的生产过程是在强还原气氛下进行, 铬以 Cr^{3+} 形式存在且很难氧化成 Cr^{6+} , 但仍有可能浸出产生对环境有害的铬化合物, 因此铬铁渣仍然是一种高风险的工业废渣^[2-3]。目前, 大量产出的铬铁渣主要还是露天堆积或者填埋, 这样不仅占用土地资源, 而且可能导致环境污染。因此对铬铁渣的处理势在必行, 其中最有效的方法就是将铬铁渣资源化利用。原料的性能是其能够资源化利用的根本, 而目前对铬铁渣的性能表征主要集中在组成上, 而对其微观结构以及力学性质和光学性能等物化性能表征却很少^[4-5]。而且, 由于铬铁渣的化学组成主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 和

MgO , 这些氧化物的含量包含于传统色釉料组成范围内, 同时铬铁渣中 Cr 和 Fe 的存在赋予了铬铁渣发色能力^[6]。因此, 铬铁渣可取代天然矿物原料和过渡金属氧化物制备色釉料。本研究考察了不同烧成温度对铬铁渣的物化性能影响与表征, 为其更好的资源化利用在陶瓷色釉料中提供必要的理论支撑依据。

1 试验

1.1 样品制备

试验中所采用的铬铁渣 (简称 FS) 采集自内蒙古自治区某铬铁合金冶炼厂, 试验样品的制备过程为: 将一定量的生料铬铁渣置于球磨罐中, 外加 0.01% 的美国仙水以及 0.1% 的羧甲基纤维素钠进行湿式球磨, 球磨介质选用氧化铝球和去离子水, 其中料: 球: 水的比例为 1:2:0.7。球磨完成后将浆料过 200 目筛 (筛余量控制为小于 0.1%) 后置于 80℃ 的烘箱中干燥 5 h。对于干燥后得到的粉体进行造粒陈腐一段时间后压制成长条 (长度规

收稿日期: 2018-11-30; 改回日期: 2018-12-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51262014); 国家自然科学基金 (51462016); 研究生创新基金 (YC2017-S373) 资助

作者简介: 邱柏欣 (1993-), 男, 硕士生。

格为 60 mm)，压力控制为 10 MPa。将压制好的长条干燥至恒重后置于电炉中以升温速率为 3℃ / 升至最高烧成温度后保温 30 min 后随炉冷却。

1.2 样品表征

采用 ARL-9800X 型 X 射线荧光光谱仪测定所选原料的化学成分。采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定不同烧成温度下铬铁渣物相组成，用 Cu- $\text{k}\alpha$ 辐射 ($\lambda=1.5418\text{ nm}$) 和 $10^\circ \sim 70^\circ$ 扫描。使用 SU-8010 型扫描电子显微镜附带 Model550i 型能谱仪进行表面形态和微区成分分析，其中，待测样品经 5%HF 腐蚀 3 min，并用蒸馏水对腐蚀后的样品清洗和烘干。用 Lambda 850 型紫外 - 可见分光光度计在 400 ~ 750 nm 范围内测量釉的光谱吸收曲线。采用 CIE- $L^*a^*b^*$ 方法，通过 YT-ACM 型色度仪获得 L^* 、 a^* 和 b^* 值。 L^* 对应颜色的亮度。 a^* 的正值对应红色，负值对应绿色； b^* 的正值对应黄色，负值对应蓝色， $C^*a^*b^*$ 表示样品的饱和度值，通过公式： $C^*a^*b^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$ 计算可得。按国标 QBT1548-1992 测试样品的烧成线收缩。按国标 QB/T1642-2012 测试样品体积密度。用万能材料试验机测试样品的抗折强度。

2 结果与讨论

2.1 生料铬铁渣的表征

2.1.1 生料铬铁渣的物相组成和化学组成

图 1 为试验所用生料铬铁渣的 XRD 图谱。

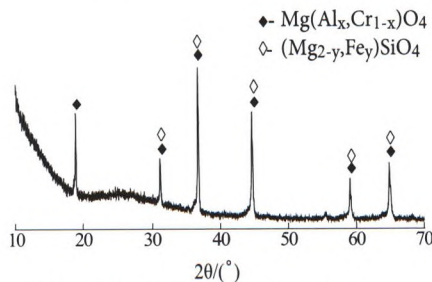


图 1 生料铬铁渣的 XRD 图谱
Fig.1 X-ray diffraction pattern of the raw FS

从图 1 可以发现铬铁渣中晶相主要为尖晶石和尖晶橄榄石。物相组成上除了晶相之外还有一定的玻璃相存在。由 X 射线荧光分析结果得到的铬铁渣的化学组成见表 1。

表 1 生料铬铁渣化学组成 /%

Table 1 Chemical composition of the raw FS

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ignition lost
34.40	30.49	3.77	7.45	2.64	19.52	0.33	1.40

从表 1 可以看出，SiO₂、Al₂O₃ 和 MgO 是铬铁渣的主要组成，占铬铁渣总量的 85 %，还有一定的过渡金属元素 Fe 和 Cr（分别以 Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃ 存在形式计算）。另外，铬铁渣中烧失百分比为 1.4 %（试验测试温度为 1050℃），这意味着铬铁渣在至 1050℃ 的升温过程中由于物质分解反应导致的气体溢出的反应较少。

2.1.2 生料铬铁渣的微观形貌

生料铬铁渣的显微结构和 EDS 能谱见图 2。

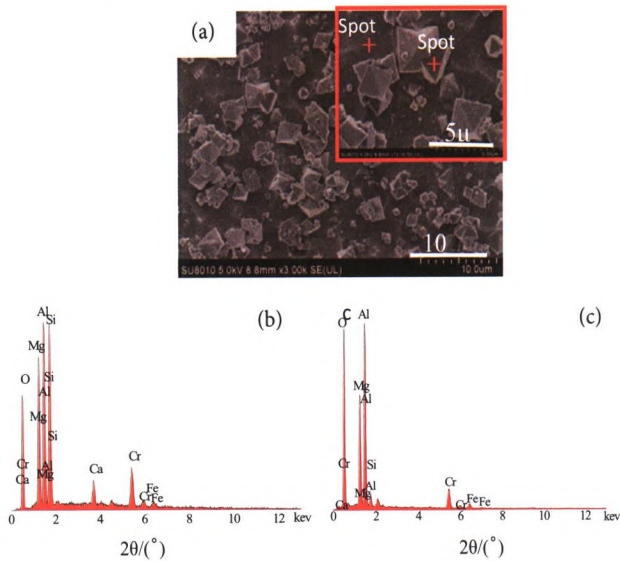


图 2 生料铬铁渣的 SEM 照片及 EDS 谱
Fig.2 SEM photographs and EDS spectra of raw FS:(a) SEM photograph of raw FS(b) EDS spectrum of spot A in Fig.2a(c) EDS spectrum of spot B in Fig.2a

从图 2a 可以看出：铬铁渣经 HF 腐蚀后显微形貌上由规则八面体的晶体和被腐蚀后的玻璃相组成。晶体散乱地镶嵌在玻璃相上，尺寸大小分布在 0.4 μm 到 4 μm 之间。为了确认其中晶体以及玻璃相的组分，对图 2a 中玻璃相区域 A 和晶体区域 B 进行 EDS 分析，结果见图 2 (b、c) 和表 2。

表 2 样品 B0 中点 A 和样品 B7 中点 B 的 EDS 结果 /%
Table 2 EDS results of B0 for spot A and B7 for spot B in

Spot	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
A	43.1	13.5	17.0	18.4	1.9	4.9	0.9
B	58.5	13.5	23.8	0.6	0.1	2.9	0.5

从结果可以看出生料铬铁渣中玻璃相中除了主要成分 O、Mg、Al 和 Si 之外，还存在 4.9 X% 的 Cr；而八面体晶体区域中主要成分为 O、Mg、Al 和少量的 Cr，在组分上符合尖晶石的理论组成，结合 XRD 结果可推断该晶体为 Mg-Al-Cr 型混合尖晶石。综上所述，铬铁渣中 Cr 主要存在于玻璃相和尖晶石晶体中。

2.2 烧成温度对铬铁渣性能的影响

2.2.1 烧成温度对铬铁渣物相组成的影响

为了探究不同烧成温度下铬铁渣的物相组成，对生料铬铁渣在 700 ~ 1300℃ 进行烧成试验，试验结果见图 3。

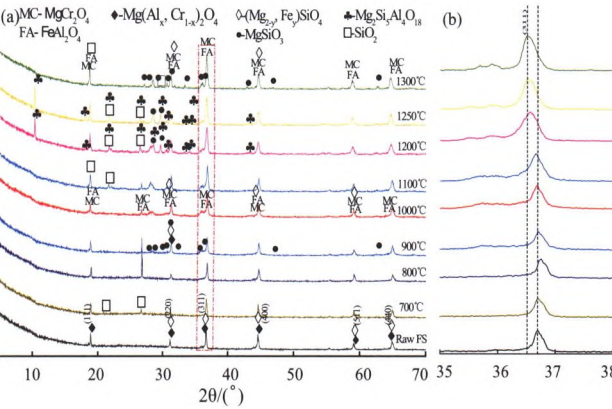
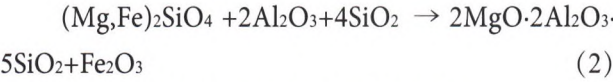


图 3 不同烧成温度下铬铁渣 XRD 图谱
Fig .3 XRD patterns of ferrochrome slag at different sintering temperatures (a) XRD patterns of FS fired in different temperatures (b) amplified peaks (311) of FS fired in different temperatures

从图 3 a 可以看出，随着烧成温度的升高，铬铁渣的物相发生了明显的变化，与生料铬铁渣的物相比较，当烧成温度为 700 ~ 800℃ 时铬铁渣中出现石英相的衍射峰，并伴随着尖晶石和尖晶橄榄石的衍射峰强度减弱，这意味着尖晶石和尖晶橄榄石的结晶度下降。当烧成温度为 900℃ 时铬铁渣中石英相衍射强度减弱，物相组成中出现新的顽火辉石相。顽火辉石的形成可能遵循式 (1) [7]。随着烧成温度的升高，铬铁渣中生成更多的 MgCr₂O₄ 和 FeAl₂O₄，尖晶石的衍射峰强度增强，且朝低角度偏移，见图 3 b。这种峰的位置偏移是因为烧成温度的提高，铬铁渣物相中生成的 MgCr₂O₄ 和 FeAl₂O 尖晶石与生料铬铁渣中的尖晶石发生固溶反应引起的晶格畸变所导致的。通过公式 $A^2 = d^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$ 计算得到尖晶石相的晶格常数（其

中 A 为晶格常数，d 为晶面间距，h、k 和 l 表示晶面指数），结果见表 5[8]。

从表 5 可以发现，当烧成温度从 1000℃ 升到 1300℃ 时，MgCr₂O₄ 和 FeAl₂O₄ 尖晶石峰强度的增强，晶格常数从 8.1214 增加到 8.1535，表明配位半径较大的离子取代较小的离子的反应增多，因而导致晶格发生畸变，晶格常数增大。当烧成温度为 1200℃ 时，铬铁渣中新生成了堇青石相（式 2）[9]。当烧成温度为 1300℃ 时，堇青石相消失，此时铬铁渣主晶相为尖晶石、尖晶橄榄石以及少量的辉石和石英。



2.2.2 烧成温度对铬铁渣线收缩率的影响

铬铁渣在不同温度烧成后的收缩率见图 4。

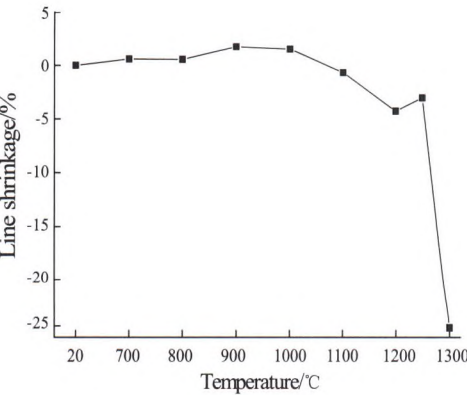


图 4 不同烧成温度下铬铁渣的线收缩率曲线
Fig .4 The curves of line shrinkage sample sintered in different temperatures

从图 4 可以看出，当烧成温度在 1000℃ 之前，铬铁渣烧成后收缩率总体上呈小幅度增加趋势，最大收缩出现在 900℃，收缩率仅为 1.75%。800℃ 时收缩率出现微小下降可能是因为物相中出现较多的石英相，导致体积膨胀。当烧成温度为 1000℃ 以上时，其收缩规律与一般的粉末烧结体的收缩规律不同：当烧成温度为 1000℃ 时其收缩率比 900℃ 开始时要小，随着烧成温度的继续升高，铬铁渣的收缩率变为负值，从收缩转变为膨胀。从图 3 的 XRD 图谱可以发现，当烧成温度为 1000℃ 以上时，由于 MgCr₂O₄ 和 FeAl₂O₄ 的生成尖晶石衍射峰的强度逐渐增强，而尖晶石的生成将带来 8% 左右的体积膨胀，进而导致铬铁渣随烧成

温度的升高由收缩变成膨胀的趋势^[10-11]。

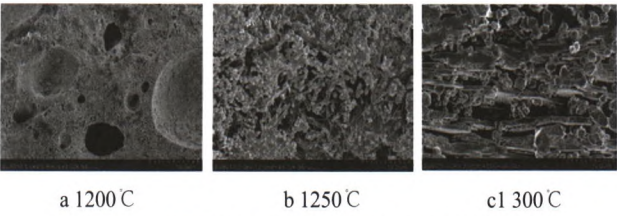


图 5 不同烧成温度下铬铁渣显微结构

Fig.5 Micostructure of FS sintered in different temperatures

图 5 为 1200℃、1250℃ 和 1300℃ 烧成温度下铬铁渣微观形貌图。图 5a 中，在烧成温度为 1200℃ 时，铬铁渣中生成大量的晶体，同时存在少数较大的气孔；当烧成温度为 1250℃ 时，由于铬铁渣中液相量的增加，较大的气孔排出，致密化程度提高，部分晶体开始出现异常长大，见图 5b 中；当烧成温度为 1300℃ 时，铬铁渣中液相量增多，晶体异常长大明显，气孔增大、连通。当烧成温度接近 1200℃ 时，铬铁渣中的 Fe_2O_3 和硫酸盐高温分解产生大量的气体，增加了铬铁渣膨胀的趋势^[12]。当烧成温度为 1250℃ 时，铬铁渣膨胀率降低，这是因为铬铁渣内部颗粒间的适量液相存在产生的毛细管力使得颗粒致密化，收缩率增大，抵消了部分晶体生成和气体逸出所导致的体积膨胀。当烧成温度为 1300℃ 时，此时铬铁渣液相量急剧增多，气体被液相和异常长大的晶体包裹，导致逸出难度增大，气孔变大呈连通状分布，铬铁渣膨胀达到最大，见图 5c。

图 6 为 1000～1300℃ 烧成温度下铬铁渣的体积密度和抗折强度变化曲线。

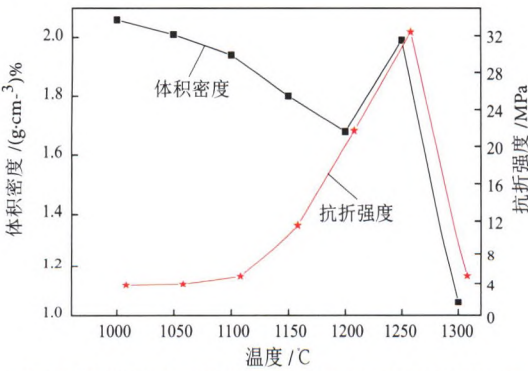


图 6 不同烧成温度下铬铁渣的体积密度和抗折强度曲线
Fig.6 The curves of , bulk density and flexural strength of FS sintered in different temperatures

从图 6 可以看出，随着烧成温度的升高，铬铁渣的体积密度总体上呈现降低的趋势，在 1250℃

时在液相表面张力的作用下颗粒之间致密化程度提高，体积密度回升达到最高为 1.98 g/cm^3 ；当烧成温度升高到 1300℃ 时，体积密度降到最低。这种体积密度变小趋势与铬铁渣的膨胀相关。而铬铁渣的抗折强度随烧成温度的升高而增加，这跟铬铁渣中烧成温度的增加而导致的晶体结晶度的增加有关。当烧成温度为 1250℃ 时，在液相产生的毛细管力牵引下铬铁渣致密化程度提高，铬铁渣的抗折强度达到最高为 32 MPa。当烧成温度到 1300℃ 时，铬铁渣出现过烧现象，气孔率增加，气孔增大，致密性下降，见图 5C，抗折强度迅速降至最低为 5 MPa。

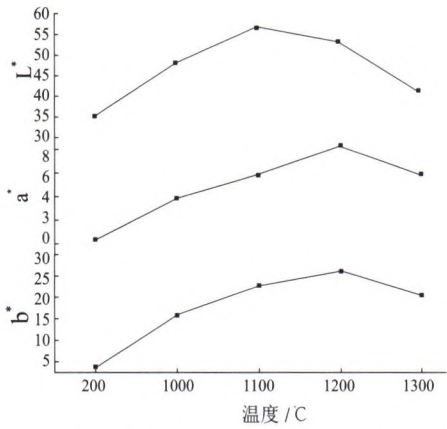


图 7 增加烧成温度 L^* 、 a^* 和 b^* 值的变化趋势
Fig.7 Change tendency of L^* , a^* , and b^* with increased firing temperature

图 7 为随着烧成温度从 1000℃ 增加至 1300℃ 时铬铁渣色度值变化趋势。从图 7 可以看出：生料铬铁渣的 a^* 和 b^* 值分别为 0.37 和 3.8，外观表现为黑色。随着烧成温度从 1000℃ 升高至 1200℃，铬铁渣的 a^* 和 b^* 值呈增大的趋势，在 1200℃ 时 a^* 和 b^* 值达到较高值，分别为 8.33 和 26.0，外观表现为黄棕色。当烧成温度增加到 1300℃ 时， a^* 和 b^* 值有所降低，外观表现为深褐色。饱和度 C^* a b 指的是颜色纯度，即颜色的生动或暗淡， C^* a b 越大，颜色就越纯净和生动^[13]。不同烧成温度下铬铁渣的饱和度值 C^* a b 见表 3。从表 3 可以看出：随着烧成温度的提高，铬铁渣的饱和度 C^* a b 呈先增加后减小的趋势，当烧成温度为 1200℃ 时，铬铁渣的饱和度值达到最高为 27.31。这意味着当

铬铁渣作为致色矿物利用于色釉料时，控制烧成温度为 1200℃ 左右可获得发色较好的样品。

表 3 不同烧成温度下铬铁渣的饱和度值
Table 3 Saturation of ferrochrome slag at different firing temperatures

烧成温度 /℃	室温	1000	1100	1200	1300
C* a b	5.81	16.23	23.49	27.31	21.28

物质的颜色和吸收光颜色的对应关系为互补色的关系，物质着色主要是由于电子在不同能级间跃迁及离子对光的吸收和散射所引起的^[14]。对于过渡金属氧化物，其 d 轨道上电子没有全充满，这些电子不稳定，当吸收某一特定波长时容易从能量较低的轨道跃迁到能量较高的轨道。当跃迁所需能量恰好为可见光范围内光子所具有的能量时，能选择吸收可见光而着色。对于不同的过渡金属元素，其内部轨道能量差不相等，因而吸收不同能量的可见光光子，从而具有各种不同的颜色。为了探究铬铁渣在不同温度下烧成后在可见光范围内的吸收性能，对不同温度烧成下的铬铁渣进行 UV-Vis 分析。

图 8 为生料铬铁渣与经 1000 ~ 1300℃ 烧成下铬铁渣的 UV-Vis 吸收图谱。

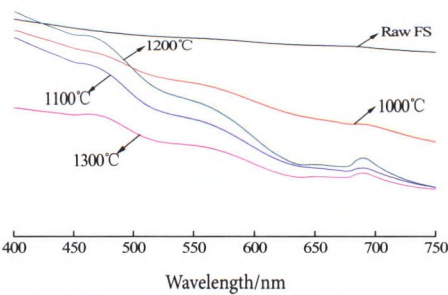


图 8 不同烧成温度下铬铁渣的 UV-Vis 吸收图谱
Fig. 8 UV-Vis absorbance spectra of FS fired in different temperatures

从图 8 可以看出，生料铬铁渣在可见光波长范围内吸收了所有光，因此外观对应为黑色。随着烧成温度的升高，铬铁渣在可见光波长范围内开始选择性吸收特定波长：当烧成温度为 1000℃ 时，在 460、580 和 690 nm 处有微弱的吸收峰，对应为尖晶石四面体配位的 Fe³⁺ 的 d-d 跃迁和八面体配位的 Cr³⁺ 的 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₂(⁴F) 和 ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} 跃迁。

表 4 铬铁渣尖晶石晶体中的离子跃迁及相应的吸收带
Table 4 Ion transitions in spinel and corresponding absorption bands

Element	Coordination number	Transition type	Absorption band/nm	参考文献
Fe ³⁺	4	d-d transition	460	[15]
Cr ³⁺	6	⁴ A ₂ (⁴ F) → ⁴ T ₂ (⁴ F)	580	[16]
Cr ³⁺	6	⁴ A _{2g} - ² T _{1g}	690	[17]

表 4 尖晶石晶体中的离子跃迁及相应的吸收带。随着烧成温度的升高，这三个吸收峰的吸收强度增强，到 1200℃ 时的吸收强度最高。这表明随着烧成温度的升高，铬铁渣尖晶石相中 Fe³⁺ 和 Cr³⁺ 含量增多，对应的电子跃迁活跃，吸收对应特定波长能力增加。结合 XRD 结果推测其原因是随着烧成温度的升高，生成的 FeAl₂O₄ 和 MgCr₂O₄ 所造成的。这种变化趋势与 a* 和 b* 值变化趋势符合。表 5 为不同烧成温度下铬铁渣的色度值与对应尖晶石相晶格常数关系。

表 5 不同烧成温度下铬铁渣的色度值与对应尖晶石相晶格常数关系

Table 5 Color measurement values of FS fired in different temperatures and lattice parameters of corresponding spinel phases

Samples	L*	a*	b*	Lattice parameter (Å) (a=b=c)
Room temperature	35.21	0.37	5.80	8.1158
1000	48.13	3.85	15.77	8.1214
1100	56.61	5.82	22.76	8.1268
1200	53.32	8.33	26.08	8.1473
1300	41.20	5.81	20.48	8.1535

从表 5 可以发现，随着烧成温度的升高，晶格常数增大，对应烧成温度下的铬铁渣 a* 和 b* 值增大。因此，铬铁渣色度值发生变化是因为：随着烧成温度的升高，釉中生成的 FeAl₂O₄ 和 MgCr₂O₄ 含量增多，铬铁渣中尖晶石相之间发生固溶取代反应，Fe³⁺ 和 Cr³⁺ 由于发生取代反应在尖晶石晶格中含量的增加，在 460、580 和 690 nm 处对光选择性吸收，波谷在 675 nm 左右，对应为棕色光，因而外观表现为棕色。由于 Fe³⁺ 和 Cr³⁺ 在对应波长处吸收能力增加，a* 和 b* 值增加。当烧成温度为 1300℃ 时吸收强度轻微减弱，a* 和 b* 值下降。

这可能是因为尖晶石晶格中 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 跃迁, 在 655 nm 处选择性吸收, 因而导致吸收曲线变平缓, a^* 和 b^* 值下降。

3 结 论

(1) 生铬铁渣主要由晶相和玻璃相组成, 其晶相组成为尖晶石和尖晶橄榄石。EDS 分析表明, 生铬铁渣中的 Cr 存在于玻璃相和尖晶石相中。

(2) 烧成温度影响铬铁渣中的晶相种类组成。随着烧成温度的不同, 铬铁渣中的晶相可出现尖晶石、橄榄石、石英、顽火辉石和堇青石。

(3) 烧成温度影响铬铁渣的物理性能: 当烧成温度为 1000℃ 以上时, 随着烧成温度的升高, 铬铁渣膨胀率增大, 这是由于尖晶石的生成和高温气体分解逸出影响引起的。由于膨胀率的增大, 降低了铬铁渣的体积密度。当烧成温度为 1250℃ 时, 晶体含量的增多以及适宜的液相的产生导致颗粒间大气孔含量减少, 铬铁渣的抗折强度达到最高为 32 MPa。当烧成温度为 1300℃ 时, 铬铁渣过烧, 体积密度和抗折强度明显降低。

(4) 烧成温度影响铬铁渣的对可见光的选择性吸收能力。随着烧成温度的升高, 铬铁渣中 FeAl_2O_4 和 MgCr_2O_4 含量增多, Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 由于发生取代反应在尖晶石晶格中含量的增加。随着烧成温度的升高, 铬铁渣中尖晶石四面体配位的 Fe^{3+} 的 d-d 跃迁和八面体配位的 Cr^{3+} 的 ${}^4\text{A}^2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}^2(4\text{F})$ 和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 跃迁在 460、580 和 690 nm 处对光选择性吸收增强, 因而导致 a^* 和 b^* 值增加。

(5) 当铬铁渣作为致色矿物利用于色釉料时, 通过对铬铁渣进行 1200℃ 左右的预煅烧, 可减少由于铬铁渣的膨胀效应所导致的釉面不平 and 气泡等缺陷; 控制烧成温度为 1200℃ 左右可获得饱和度较高、发色较好的样品。

参考文献:

- [1] Bai Zhitao, Qiu Guibo, Peng Ben, et.al. Synthesis and characterization of glass-ceramics prepared from high-carbon ferrochromium slag[J]. RSC Adv. 2016, 6(58): 52715-52723.
- [2] Sahu N, Biswas A, Kapure GU. A short review on utilisation of ferrochromium slag [J]. Min Proc Met Rev, 2016, 37(4): 211-219
- [3] 刘柏杨, 马力强, 杨玉飞, 等. 铬铁渣重金属浸出特性及环境风险研究 [J]. 环境工程技术学报, 2016, 6(04): 407-412.
- [4] Gencel O, Sutcu M, Erdogmus E. Properties of bricks with waste ferrochromium slag and zeolite[J]. J Clean Prod, 2013, 59(Complete): 111-119.
- [5] 邱柏欣, 顾幸勇, 罗婷, 等. 利用铬铁废渣制备高光泽度红棕色釉与表征 [J]. 陶瓷学报, 2018(5): 579-587.
- [6] Zelić J. Properties of concrete pavements prepared with ferrochromium slag as concrete aggregate[J]. Cement Concrete Res, 2005, 35(12): 2340-2349.
- [7] 刘春红. 相变对橄榄石耐火原料中铁扩散的影响 [J]. 耐火与石灰, 2015(4): 41-43.)
- [8] S. Gowreesan AR. Kumar. Effects of Mg^{2+} ion substitution on the structural and electric studies of spinel structure of $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [J]. J. Mater Sci. Mater. El. 2016, 28: 1-12.
- [9] 刘川北, 张礼华, 谭克锋, 等. 碳铬渣合成堇青石的反应机理及结构表征 [J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(11): 1605-1610.
- [10] 李沅铮. 尖晶石质保温隔热耐火材料的制备与性能研究 [D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2016.
- [11] 陈伟鹏. 氧化镁-氧化铝原位合成镁铝尖晶石反应行为的研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2017: (21)
- [12] Liu Chuangbei, Liu Laibao, Tan Kefeng, et.al. Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from ferrochromium slag[J]. Ceram Int, 2012, 42(1): 734-742.
- [13] Slobodan D, Dragana J, Dragana Š, et al. Improved coloristic properties and high NIR reflectance of environment-friendly yellow pigments based on bismuth vanadate[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 22731-22737
- [14] 陈云霞, 胡琪, 曹春娥, 等. Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 掺杂对水热合成纳米 CoAl_2O_4 尖晶石色料的影响 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(12): 1317-1320.
- [15] Glabert J, M.D. Palacios, Orts M J, et al. Solution of combustion synthesis of $(\text{Ni,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ pigments: Effect of post-synthesis thermal treatments [J]. Ceram Int, 2017, 43(15): 10032-10040
- [16] Duan Xiulan, Liu Jian, Yu Fapeng, et al. Co/Cr co-doped MgGa_2O_4 nanoparticles: Microstructure and optical properties [J]. Mater Res Bull, 2016, 73: 90-95.
- [17] Liang Shuting, Zhang Hongling, Luo Minting, et al. Colour performance investigation of a Cr_2O_3 green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH [J]. Ceram Int, 2014, 40(3): 4367-4373

(下转至 162)

[24] Du C M, Gao X, Kim S J, et al. Effects of Acid and Na_2SiO_3 Modification on the Dissolution Behavior of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ Solid Solution in Aqueous Solutions[J]. ISIJ International, 2016, 56(8):1436-1444.

[25] 杨金星, 笪亚玲, 吕宁宁, 等. 用草酸从转炉钢渣中溶解磷的试验研究 [J]. 湿法冶金, 2018, 37(3).

[26] 宋金凤, 崔晓阳. 森林土壤中低分子有机酸研究进展 [J]. 林业科学, 2008, 44(6):118-124.

[27] 李华昌, 符斌. 实用化学手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[28] 沈晴映, 傅柏平. 酒石酸对羟基磷灰石和牙本质化学吸附的研究 [J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 2003, 13(7):381-384.

Study on the Dissolution Behavior of Phosphorus from Steelmaking Slags in Different Kinds of Organic Acids

Yang Jinxing, Lv Ningning, Su Chang, Gui Depei, Kong Hui, Wang Haichuan

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Maanshan, Anhui, China)

Abstract: In order to promote the recovery and utilization of phosphorus resources in steelmaking slags, the phase compositions of steelmaking slags were analyzed firstly, and then the dissolution ratio of phosphorus from different basicity steelmaking slags in citric acid solution was studied through experiments, and the dissolution behavior of phosphorus in different kinds of organic acids was also analyzed. The results showed that phosphorus mainly exists in the form of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ solid solution in steelmaking slags. With increasing steel slag basicity, the dissolution ratio of phosphorus increases at first and then decreases. Reducing the concentration of citric acid solution is not beneficial for the dissolution of phosphorus. Phosphorus in malic acid and citric acid solutions has the highest dissolution ratio, but it is difficult to dissolve in tartaric acid, acetic acid and lactic acid solutions.

Keywords: Steelmaking slag; Organic acid solution; Basicity; Phosphorus; Dissolution ratio

////////////////////////////////////
(上接 193 页)

Effect of Firing Temperatures on Properties of Ferrochromium Slag and Characterization

Qiu Boxin, Gu Xingyong, Dong Weixia, Luo Ting, He Mengke, Wu Peiyi

(Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi, China)

Abstract: Effect of firing temperature on properties of the ferrochromium slag including bulk density, linear shrinkage, flexural strength and optical property were investigated and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS) and ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis). With the increase of firing temperature, when the firing temperatures were more than 1000°C , liner expansion of ferrochromium slag was increased leading to decrease of bulk density, which were attributed to the expansion effect of the formation of spinel crystals and decomposition of gas in ferrochromium slag. The optimal flexural strength could be obtained when the firing temperature was 1250°C due to the increased amount of crystals and suitable content of liquid phase that resulted in reduction of large pore amounts between particles. The ferrochromium slag was over-heated with the properties of bulk density and flexural strength declined sharply when the firing temperature was 1300°C . With the increase of firing temperature, the intensity of absorption at 460, 580 and 690 nm increased due to the presence of d-d transitions of Fe^{3+} , ${}^4\text{A}_2(4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(4\text{F})$ and ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ of Cr^{3+} in spinel structures leading to a rise in a^* and b^* values of ferrochromium slag.

Keywords: Ferrochrome slag; Pigment and glaze; Spinel; UV-Vis