

不锈钢渣高温改性-析晶调控解毒研究现状及发展趋势

张 鑫, 张 梅, 郭 敏[✉]

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: guomin@ustb.edu.cn

摘 要 截止到目前, 钢铁工业普通固废(高炉铁渣)循环利用技术取得了重要进展, 但仍存在固废顽疾亟需处理。不锈钢冶炼产生的含铬(Cr)渣长期以来缺乏有效的无害化处置方法, 环境隐患巨大。国内外专家学者通过添加还原物质、高温调质及调节冷却方式等以改变渣中铬元素的赋存状态, 控制 Cr^{6+} 的溶出, 进而实现不锈钢渣的解毒。其中, 高温改性-析晶调控方法可以通过调整钢渣组分和控制温度制度促进含铬尖晶石相的形成和长大, 提高铬元素在尖晶石相中的富集程度, 有望成为最有效且安全的无害化处理技术, 在近些年得到快速发展。本文从不锈钢渣高温改性-析晶调控解毒的热力学机理和结晶动力学原理出发, 针对不锈钢渣的高温调质改性、解毒方面的研究进展进行了综述。基于高温调质-选择性析晶的核心问题, 重点阐述了改善解毒效果的方法和措施。另外, 针对不锈钢渣高温改性-析晶调控解毒存在的问题提出了今后的发展方向。

关键词 含铬不锈钢渣; 高温改性; 含铬尖晶石相; 解毒; 铬溶出

分类号 TG142.71

Advances and trends in high-temperature modification–crystallization control detoxification of stainless steel slag

ZHANG Xin, ZHANG Mei, GUO Min[✉]

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: guomin@ustb.edu.cn

ABSTRACT To date, the recycling technology of common solid waste (blast furnace iron slag) in the iron and steel industry has made important progress. However, persisting, stubborn solid waste problems urgently need to be solved. With the continuous growth of stainless steel production in China, the total amount of stainless steel slag has reached more than 10 million tons. This slag contains a lot of CaO , MgO , and SiO_2 , which are suitable building material additives. However, the harmful element chromium (Cr) in the slag and the dissolution characteristics of Cr^{6+} ions limit its large-scale application. For a long time, no effective, harmless disposal method has been available for Cr-containing slag, which brings great hidden danger to the environment. Given the characteristics of stainless steel slag, the current detoxification methods mainly include the solidification method, wet reduction, high-temperature ferrosilicon reduction, and high-temperature modification–crystallization control processes. Among these methods, high-temperature modification–crystallization control can promote Cr-containing spinel phase formation by adjusting steel slag compositions (e.g., basicity and oxidation-reduction properties) to improve the enrichment degree of Cr in the spinel phase. At the same time, by adjusting the slag cooling system (e.g., the quenching temperature and holding time) and reducing the slag viscosity, the nucleation and growth of the Cr-containing spinel phase can be improved, the precipitation amounts of the spinel phase are increased, and the occurrence probability of chromium in the matrix phase is reduced; thus, the detoxification of stainless steel slag can be achieved. Compared with the other three detoxification treatment methods, high-temperature modification–crystallization control has the advantages of a simple process, stable treatment effect, and large

收稿日期: 2022–02–10

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFB0606205)

scale. In particular, solid wastes containing silicon, aluminum, and magnesium can be used as additives to adjust the composition of steel slag to realize a coordinated treatment of various solid wastes, which has very high economic value. In addition, using waste heat to modify steel slag directly after slag picking can substantially reduce energy consumption, should become one of the most promising harmless treatment approaches, and has recently attracted extensive attention. In this paper, the research progress of high-temperature modification and detoxification of stainless steel slag is reviewed according to its thermodynamic mechanism and crystallization kinetics principles. On the basis of the core problem of melt modification-selective crystallization, the methods and measures for improving the detoxification effect are emphasized. In addition, aiming at the existing problems in the high-temperature modification-crystallization control detoxification of stainless steel slag, development directions are proposed.

KEY WORDS chromium-containing stainless steel slag; high-temperature modification-crystallization control method; chromium-containing spinel; detoxification; dissolution of Cr^{6+}

随着我国国民经济的飞速发展, 众多领域对于不锈钢产品的需求不断增加, 不锈钢产量持续增长. 截止到 2020 年, 我国不锈钢年产量已达 3000 万吨, 并且还有继续上升的趋势^[1]. 不锈钢渣是不锈钢生产过程中的副产品, 其产量约为不锈钢产量的三分之一^[2-3]; 按照每生产三吨不锈钢产生一吨渣计算, 我国不锈钢渣的产量已经达到了 1000 万吨. 这些不锈钢渣中含有大量的 CaO 、 MgO 和 SiO_2 , 适合作为建筑材料的添加剂, 但渣中含有的有害元素铬及 Cr^{6+} 的浸出特性限制了其大规模应用^[4]. 不锈钢生产主要有三种冶炼工艺^[5], 近年来 70% 的不锈钢冶炼均基于电弧炉初炼-氩氧脱碳炉精炼的两步法工艺, 其伴生的钢渣称为初炼电弧炉渣 (EAF 渣) 和精炼氩氧脱碳炉渣 (AOD 渣), 铬元素分别以富集态 (稳定性物相) 和分散态 (水溶性物相) 赋存于渣中^[6]. 其中, 铬的稳定性物相是指尖晶石相 (如铬酸铁 (FeCr_2O_4)、铬酸镁 (MgCr_2O_4) 以及它们的固溶体 ($(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), 其结构非常稳定, 不易浸出; 而水溶性物相主要是铬的类质同相固溶态和微细体包裹态 (如存在于硅酸二钙相 (Ca_2SiO_4)、蔷薇辉石相 ($(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 以及黄长石相 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})\text{SiO}_7$ 的铬元素), 性质不稳定, 将会随着基体矿物的溶解而溶出. 考虑到路基材料和混凝土骨料及水泥生产、制砖及砌块等是解决渣类固废大规模利用的普遍方式, 而不锈钢渣中有毒元素铬的溶出极具安全隐患. 此外, 不锈钢渣的主要成分为 CaO 、 MgO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 , 其中少量的 FeO 和 Cr_2O_3 可以作为形核剂, 这些均为制备 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) 系微晶玻璃提供了材料基础^[7-10]. 因此, 国内外专家学者针对上述问题进行了大量系统的研究工作, 以期明晰含铬相的析出规律和铬在基体矿物中的溶出行为, 实现不锈钢渣的解毒, 提高不锈钢渣资源利用的安全稳定性.

针对钢渣的特点, 目前相应的解毒方法主要包括固化法^[11-13]、湿法还原^[14]、高温硅铁还原^[15]以及高温熔融改性-析晶控制法^[16-17]. 固化法是基于钢渣与水泥基本成分相似的特点, 通过向渣粉加入一定量的无机酸或硫酸亚铁, 将其中的 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ($\text{Cr}^{6+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$), 随后配以适量的水泥熟料, 加水搅拌、凝固. 随着水泥的水化和凝固, 铬与其他物质形成稳定的晶体结构或化学键被封闭在水泥基体中, 从而达到解毒的目的. 该方法虽然处理规模大, 价格低廉, 但是对钢渣微粉中铬含量要求比较苛刻, 尤其是后期稳定性差急需解决. 湿法还原方法是利用不锈钢渣粉与酸或碱溶液发生反应, 将 Cr^{6+} 释放出来 ($\text{CaCrO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CaCO}_3$), 然后加入还原剂 FeSO_4 或 Na_2S 将 Cr^{6+} 还原, 以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 形式沉淀出来 ($8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{Na}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 22\text{NaOH}$); 最后经煅烧生成 Cr_2O_3 , 实现铬的解毒回收. 该方法可以从渣中回收有价金属, 但是对渣中有价金属的含量有一定的要求. 同时, 湿法处理带来大量的废水, 给环境造成严重的二次污染. 高温硅铁还原法是在扒渣前向熔渣中喷入硅铁粉将渣中铬最大程度的还原并进入钢液; 通过配加 CaO 生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 使还原反应进行的更加彻底, 实现不锈钢渣的无害化处理 ($4/3\text{CrO}_3 + [\text{Si}] = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$; $2/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + [\text{Si}] = 4/3\text{Cr} + \text{SiO}_2$). 该方法充分利用了不锈钢冶炼过程的热能, 工艺简单, 具有一定的技术优势; 但是解毒处理效果不够稳定, 渣中铬含量不易控制.

高温改性-析晶控制法是通过调控熔渣的碱度、氧化还原性及相应组成的含量, 促进渣中铬生成含铬尖晶石反应的发生 ($\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{MgCr}_2\text{O}_4$; $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$), 提高铬在尖晶石晶体中的富集程度; 通过调整熔渣冷却制度, 即改变淬火温度和保温时间, 降低熔渣黏度和增大相界面处溶质原子浓度梯度, 从而促进含铬尖晶石相的形核

和长大,最终增加含铬尖晶石相的析出量,减小铬在基体相中的赋存几率,实现不锈钢渣的解毒。相比于前面三种解毒处理方式,高温改性-析晶控制法工艺简单,处理效果稳定且规模大,可以利用含硅、铝、镁等固废作为添加剂来调整钢渣成分,实现多种固废的协同处理,具有非常高的经济价值;且扒渣后利用余热直接进行改性,可以显著降低能量消耗,有望成为极具前景的无害化处理途径之一。

本文基于不锈钢渣高温改性-析晶调控的热力学机理,以及含铬尖晶石相结晶动力学特征,对于近年来不锈钢渣高温调质改性与铬富集的研究进展进行了综述。此外,针对高温调质-选择性析晶的核心问题,重点阐述了改善解毒效果的方法和措施,包括化学成分调控、冷却制度控制等。最后指出了目前高温改性钢渣无害化处理依旧存在的主要问题,并对今后的研究方向提出了建议。

1 不锈钢渣的物相组成以及铬元素的赋存形式

基于不锈钢两步冶炼流程可知,钢渣主要包括 EAF 渣和 AOD 渣。由于冶炼工艺的不同,导致钢渣的化学成分和物相组成略有不同。从化学组成来看,EAF 渣^[18-22]主要成分为 CaO、SiO₂、MgO 和 Al₂O₃,约占总量的 90%(质量分数)以上,其二元碱度 $B(w(\text{CaO})_{\%}/w(\text{SiO}_2)_{\%})$,质量分数之比)在 1.20~1.76 之间,Cr₂O₃ 质量分数约为 2.92%~6.40%。从矿相组成来看,主要包括黄长石(Ca₂(Al,Mg)[(Si,Al)SiO₇])、镁硅钙石(Ca₃MgSi₂O₈)、红柱石(Al₂SiO₅)、含铬尖晶石(MgCr₂O₄,FeCr₂O₄,(Fe,Mg)(Fe,Cr,Al)₂O₄)、磁铁矿(Fe₃O₄)以及绿铬矿(Cr₂O₃)等。当 EAF 渣二元碱度 B 高于 1.50 时,有硅酸二钙(Ca₂SiO₄)生成。AOD 渣^[23-24]主要化学成分为 CaO、SiO₂、MgO

和 Al₂O₃,约占总量的 95%(质量分数)以上,二元碱度 B 大于 2.0 时,Cr₂O₃ 质量分数在 0.25%~1.83% 之间。其矿相组成主要有 Ca₂SiO₄、MgO、FeCr₂O₄、FeCr₂O₄、(Fe,Mg)(Fe,Cr,Al)₂O₄、Ca₃MgSi₂O₈、金属铁铬镍(Fe-Cr-Ni)等。上述两种钢渣的具体化学组成及矿相组成如表 1 和表 2 所示。

特别地,在 EAF 渣和 AOD 渣中,铬存在的主要价态有三种,包括零价、三价和六价。其中,少量零价铬存在于 Fe-Cr-Ni 中^[25-26],大部分 Cr³⁺主要赋存于含铬尖晶石相((Fe,Mg)(Fe,Cr,Al)₂O₄)以及 CaCr₂O₄,或者以氧化物的形式嵌布在镁硅钙石基质相中;在高碱度氧化性条件下或长期堆放过程中,CaCr₂O₄ 易被氧化生成相对易溶于水的 CaCrO₄(1/2CaO(s)+1/2CaCr₂O₄(s)+3/4O₂(g)=CaCrO₄(s))^[27],导致 Cr⁶⁺的溶出,污染环境。不锈钢渣中铬的赋存形式如表 2 所示。研究发现,赋存于尖晶石相中的铬元素,如铁铬尖晶石(FeCr₂O₄)、镁铬尖晶石(MgCr₂O₄)以及它们的固溶体(Mg,Fe)(Cr,Fe)₂O₄ 结构非常稳定,很难被破坏;即使在高浓度的硫酸溶液中反应不同时间,其浸出液中铬离子的浓度基本低于 ICP-OES(电感耦合等离子体原子发射光谱仪)分析的检测限^[28]。因此,促进铬元素选择性富集在尖晶石相中,同时阻抑 CaCr₂O₄ 的生成,是实现不锈钢渣解毒的关键。而不锈钢渣高温改性-析晶调控的热力学分析,以及含铬尖晶石结晶动力学的阐释成为铬元素选择性富集的重要前提。

2 高温改性-析晶调控的热力学机理及研究进展

不锈钢渣的毒性主要来源于水溶态和酸溶态的 Cr³⁺和 Cr⁶⁺离子,而以尖晶石形式存在的铬元素非常稳定。因此,渣中的铬元素是否能够最大限度地选择性富集在含铬尖晶石相中,成为不锈钢渣

表 1 EAF 渣和 AOD 渣的主要化学成分(质量分数)^[18-24]

Table 1 Main chemical compositions and contents of EAF and AOD slags (mass fraction) ^[18-24]								%
Slag	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	B
EAF Slag	38.64~50.39	24.01~34.73	4.80~12.63	0.54~4.30	2.92~6.40	2.30~9.55	0.20~6.00	1.20~1.76
AOD Slag	54.10~66.10	24.67~26.50	2.06~6.30	0.20~1.81	0.25~1.83	1.07~4.91	0.16~1.02	2.04~2.49

表 2 EAF 渣和 AOD 渣的主要矿相组成及 Cr 的赋存形式^[18-24]

Table 2 Main mineral compositions of EAF/AOD slags and the existence form of Cr ^[18-24]			
Slag	Main mineral phase	Other mineral phases	Cr-containing phase
EAF slag	Ca ₂ SiO ₄ , Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	Ca ₂ (Al,Mg)[(Si,Al)SiO ₇], Al ₂ SiO ₅ , Fe ₃ O ₄ , (Fe,Mg)(Fe,Cr,Al) ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , CaCr ₂ O ₄ , CaCrO ₄	(Fe,Mg)(Fe,Cr,Al) ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , CaCr ₂ O ₄ , CaCrO ₄
AOD slag	Ca ₂ SiO ₄ , Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	(Fe,Mg)(Fe,Cr,Al) ₂ O ₄ , MgO, Fe-Cr-Ni	(Fe,Mg)(Fe,Cr,Al) ₂ O ₄ , MgO, Fe-Cr-Ni

能否解毒的关键. 而上述过程直接受限于冶炼中炉内的氧分压、温度和不锈钢渣初始的组元活度.

2.1 高温改性-析晶调控热力学机理

不锈钢渣中含铬尖晶石相选择性结晶富集的前提是: 创造适宜的热力学条件, 促使散布于各矿物相内的铬元素在化学梯度的驱动下, 选择性地迁移并富集在含铬尖晶石相内. 因此需要计算渣中各组元之间的反应能力, 以期获得影响含铬尖晶石相析出的规律, 为不锈钢渣高效解毒提供理论依据. 考虑到不锈钢渣一般均含有 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 Cr_2O_3 和 MnO 等组元, 参照碱性氧化物与酸性和两性氧化物之间二元反应相图, 分别简单列出了生成二元复合氧化物的具体化学反应方程式和反应的标准摩尔吉布斯自由能变 ($\Delta_r G_m^\ominus$) 随摄氏温度 (T) 变化的二项式, 如表 3^[29-32] 和图 1 所示.

表 3 不锈钢渣生成二元复合氧化物的化学反应方程及热力学数据^[29-32]

Table 3 Chemical reaction equations and thermodynamic data of slag^[29-32]

Chemical reaction equation	Standard reaction Gibbs free energy variation/ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$(\text{FeO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = \text{FeAl}_2\text{O}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -144225 + 53.847T$
$(\text{FeO}) + (\text{Cr}_2\text{O}_3) = \text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -204144 + 76.479T$
$(\text{MgO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -224507 + 70.710T$
$(\text{MgO}) + (\text{Cr}_2\text{O}_3) = \text{MgCr}_2\text{O}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -250426 + 82.002T$
$(\text{CaO}) + (\text{Cr}_2\text{O}_3) = \text{CaCr}_2\text{O}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -256506 + 82.002T$
$(\text{CaO}) + (\text{SiO}_2) = \text{CaSiO}_3(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -181562 + 32.136T$
$2(\text{CaO}) + (\text{SiO}_2) = \text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -287358 + 43.179T$
$(\text{CaO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) = \text{CaAl}_2\text{O}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -208581 + 53.750T$
$2(\text{MgO}) + (\text{SiO}_2) = \text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -232410 + 59.229T$
$2(\text{FeO}) + (\text{SiO}_2) = \text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -93882 + 55.045T$
$3(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{SiO}_2) = \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{s})$	$\Delta_r G_m^\ominus = -360987 + 135.387T$

从图 1 可以看出, 当反应温度控制在 $1400 \sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 生成二元复合氧化物反应的标准吉布斯自由能变值均小于零, 表明此温度区间内上述生成反应均能够正向自发进行, 即简单二元氧化物之间存在竞争反应. 当不锈钢渣的二元碱度 B 大于 2.0 时, 由图 1 可知, CaO 优先与 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等反应生成 CaCr_2O_4 、 CaAl_2O_4 和 Ca_2SiO_4 等, 抑制含铬尖晶石相 (FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 等) 的生成, 不利于含铬尖晶石相的析出. 然而, 当不锈钢渣二元碱度小于 1.0 时, SiO_2 首先会消耗掉大量的 MgO 、 CaO 和 Al_2O_3 , 生成 Ca_2SiO_4 、 Mg_2SiO_4 和

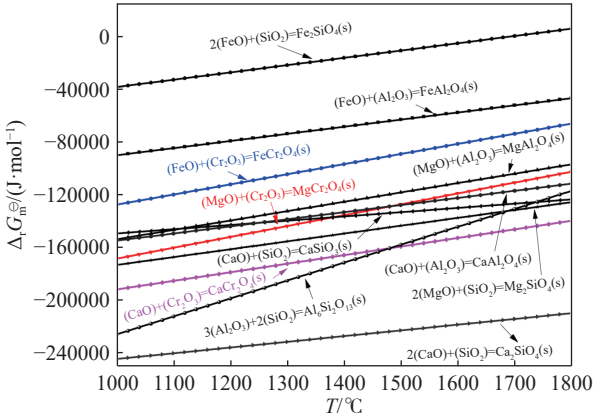


图 1 生成二元复合氧化物反应的标准吉布斯自由能变随温度的变化曲线^[29-32]

Fig.1 Standard Gibbs free energy variation curve with temperature for the formation of binary composite oxides^[29-32]

$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 等二元复合氧化物, 使得渣中 Cr_2O_3 和 FeO 活度相应上升, 从而促进尖晶石相析出. 因此, 低碱度更有利于渣中尖晶石相的析出.

除了不锈钢渣的碱度对矿相析出有较大影响外, 渣中其他组分的初始含量也同时影响着含铬尖晶石相的析出. 当渣中 Al_2O_3 含量增加时, 将促进 CaAl_2O_4 、 FeAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 等的产生, 致使渣中 MgO 和 FeO 的活度降低, 进而有可能抑制 FeCr_2O_4 和 MgCr_2O_4 的生成, 使得 Cr_2O_3 有更多机会分配到基质相中, 从而增大铬溶出的风险. 研究发现^[33-34], 针对不同渣系来说, Al_2O_3 添加量的影响也各不相同. 另外, 当渣中添加 MgO 时, MgO 活度上升必然有利于 MgCr_2O_4 和 MgAl_2O_4 的产生, 而抑制 CaCr_2O_4 和 FeCr_2O_4 的析出. 由于初始 Cr_2O_3 含量和其他因素的限制, MgO 含量对铬的固化效果会逐渐减小^[35]. 再者, 渣中 FeO 含量的高低对于含铬尖晶石相析出的影响与 MgO 相似. FeO 含量增多时, 同样促进其对应的 FeCr_2O_4 和 FeAl_2O_4 的析出, 相反则抑制 CaCr_2O_4 和 MgCr_2O_4 的生成. 因此, 在合适的温度区间内, 不锈钢渣的二元碱度 B 和相关的初始氧化物含量将是决定钢渣中含铬尖晶石相生成的重要因素.

2.2 高温改性-析晶调控具体研究进展

2.2.1 二元碱度 B 对于选择性富集及析出含铬尖晶石相的影响

基于上述分析可知, 不锈钢渣中以尖晶石相存在的铬非常稳定, 因此, 渣中铬元素能否最大限度地富赋存于含铬尖晶石相中, 成为钢渣解毒的关键. 研究发现钢渣的碱度是影响这一高温调质改性过程的重要因素^[36]. 另外, 值得注意的是, 相较于 FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 易与渣中的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 形

成有限固溶体,在一定条件下随着固溶体的少量溶解而不可避免的溶出,危害环境和人体健康。因此,防止不锈钢渣冷却过程中产生 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 也是

稳定渣中铬的有效方法。表 4 给出了不锈钢渣二元碱度对于选择性富集、析出含铬尖晶石相影响的研究实例。

表 4 不锈钢渣二元碱度对于选择性富集、析出含铬尖晶石相的影响

Table 4 Effect of the binary basicity of stainless steel slag on selective enrichment and formation of Cr-containing spinel

Slag system	<i>B</i>	Crystallization temperature/ °C	Heating time /h	Cr-containing phase	Cr mass fraction in spinel phase /%
$\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Synthetic slag ^[37]	1.0-2.0	1600	24	$(\text{CaMg})\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, Ca_2SiO_4 , CaSiO_3	32.27
$\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ Synthetic slag ^[38]	0.6-2.2	1550	0.5	$(\text{Mg,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	
$\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ Synthetic slag ^[39]	1.1-1.5	1400	12	$\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	46.70
$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2\text{-FeO}$ Synthetic slag ^[40]	1.0-2.0	1300	0.5	$\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$, glass, MgO , Ca_2SiO_4	35.23
$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ Industrial slag ^[41]	0.96-1.96	1200	12	$(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$, CaSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	46.06

Albertsson 等^[37] 探究了 1600 °C 下二元碱度 *B* (1.0 ~ 2.0) 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-(8.00\%)MgO-(6.00\%)Cr}_2\text{O}_3$ (质量分数) 四元合成渣系中铬元素赋存形式的影响。当 *B* 控制在 1.0 ~ 1.4, 铬元素大部分富集在 $(\text{Ca,Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 相中, 仅有微量的铬元素富集在 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 相 (0.25%)、 Ca_2SiO_4 相 (1.49%) 和 CaSiO_3 相 (0.58%)。但是当 *B* 大于 1.6 时, 该渣系生成了一种树枝状的矿相, 由 Ca、Mg、Si、Cr、O 元素组成, 其中铬元素质量分数占 8.32% 且易于溶出; 同时在方镁石相中检测到铬质量分数为 5.01%。因此, *B* 控制在 1.0 ~ 1.4, 有利于铬元素的稳定。Li 等^[38] 在 Albertsson 实验渣系的基础上添加了 8.00%FeO, 以期探究 1550 °C 下二元碱度 *B* (0.6 ~ 2.2) 对五元合成渣中尖晶石晶体形成的影响。研究发现, 在上述碱度变化范围内, 铬元素在 $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 相中的富集度发生了明显的变化。当 *B* 在 0.6 ~ 1.4 时, $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 相析出了 8.05 g, 且铬元素在该相中的富集度高达 98%; 而当 *B* 增大至 1.8 ~ 2.2 时, 只有 6.25 g 的 $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 相析出, 铬元素的富集度下降到 78%。然而, 在整篇研究中, 未涉及铬元素的其他赋存形式, 也没有检测不同碱度下生成渣系中铬元素的溶出能力。

Shu 等^[39] 研究了 1400 °C 下二元碱度 *B* (1.1、1.3 和 1.5) 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-(6.00\%)Al}_2\text{O}_3\text{-(6.00\%)Cr}_2\text{O}_3\text{-(8.00\%)MgO}$ (质量分数) 五元合成渣系中尖晶石相析出规律的影响。在上述三个不同碱度的渣系中均有 $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ 固溶体析出。特别地, 在 *B* 为 1.1 的渣系中, 几乎所有的铬元素都赋存在 $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ 固溶体中, 且该相中无 CaO 存

在; 而二元碱度 *B* 为 1.5 时, $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ 固溶体中含有质量分数约 10% 的 CaO, 表明 Ca_2SiO_4 与该相形成了有限固溶体, 降低了尖晶石相结构的稳定性, 存在铬溶出的风险, 不利于钢渣的有效解毒。

Cao 等^[40] 探讨了不同温度 (1300 °C 和 1600 °C) 下二元碱度 *B* (1.0、1.5、2.0) 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-(4.00\%)Al}_2\text{O}_3\text{-(5.00\%)Cr}_2\text{O}_3\text{-(9.00\%)MgO-(3.00\%)FeO-(3.00\%)CaF}_2$ (质量分数) 七元合成渣系中的铬赋存形式以及各个矿相中稳定性的影响。1600 °C 下, 当二元碱度 *B* 为 1.0 时, 铬元素全部富集在玻璃相中; 提高 *B* 至 1.5 和 2.0 时, 铬元素主要富集在 $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ 相中, 还有部分铬元素赋存在 Ca_2SiO_4 相 (原子数分数 0.30%) 和 MgO 相 (原子数分数 8.52%) (*B*=2.0) 中。此外, 酸浸前后渣样中玻璃相、 Ca_2SiO_4 和 MgO 相中的铬元素含量都有一定程度的减小, 而 $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ 中的铬元素含量几乎不变, 进一步说明 $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ 结构非常稳定, 不易发生分解, 有利于钢渣的解毒。1300 °C 处理的渣系中, 二元碱度 *B* 为 1.5 的总铬浸出质量浓度最小 ($2.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

Li 等^[41] 研究了不同 SiO_2 添加量 (质量分数 5.00%、10.00% 和 15.00%) 对于 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-CrO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 工业不锈钢渣中铬元素的分配形式以及尖晶石相形成和生长的影响。原渣中铬元素主要赋存于 MgCr_2O_4 和 CaCr_2O_4 相中, 也有少量铬元素固溶于 Ca_2SiO_4 (0.56%)、CaO (0.15%) 和 $\text{Ca}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ (3.37%) 相中。随着 SiO_2 添加量由 5.00% 增加至 15.00%, 即随着 *B* 的降低, CaCr_2O_4 相消失,

铬元素几乎都富集在 $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 相, 同时也少量分散于 CaSiO_3 和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中。但是该研究并未给出改性不锈钢渣中铬的具体浸出数据。

基于上述文献调研可知, 二元碱度的变化将改变钢渣中铬的赋存状态, 而铬在渣中的稳定性与其赋存形式有关, 只有形成尖晶石固溶体的铬才相对稳定。通常当二元碱度小于 1.4 时, 有利于铬在尖晶石固溶体中的富集。碱度越小, 渣系的液相区越宽, 越有利于尖晶石固溶体的长大。目前有关二元碱度对于不锈钢渣中含铬尖晶石相析出影响的研究大多基于化学试剂的合成渣系, 对于实际工业渣的研究较少涉及。因此, 今后的工作应聚焦于碱度对工业渣系中含铬尖晶石相析出的影响规律研究。此外, 在对熔渣进行碱度改性的过程中, 可考虑采用酸性或碱性的工业固废替代化学试剂调整碱度, 降低成本, 以实现更大的工业可持续性和经济可行性。

2.2.2 FeO 调控对于不锈钢渣选择性富集及析出含铬尖晶石相的影响

研究发现, 当铬元素以 $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 和 FeCr_2O_4 存在时^[42], 按照标准进行浸出实验, Cr^{6+} 浸出浓度低于 ICP-OES 的检出限, 即铬铁尖晶石晶体结构极其稳定, 不易发生分解反应, 不锈钢渣的解毒效果更加彻底。因此, 促进不锈钢渣中铬铁尖晶石相的富集生成, 既能抑制铬的浸出, 又能增强其抗氧化能力。

Li 等^[43] 探讨了不同 FeO (0 ~ 6.00%) 质量分数对 (45.00%)CaO-(32.00%)SiO₂-(8.00%)MgO-(6.00%)Al₂O₃-(6.00%)Cr₂O₃-(3.00%)CaF₂ (质量分数) 合成六元渣系中尖晶石相析出和铬元素分布的影响。在未添加 FeO 的渣系中, 有微量的铬分布在 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (原子数分数 0.09%) 和 Ca_2SiO_4 (原子数分数 0.10%) 相中。而在添加 6.00% 质量分数 FeO 的渣系中, 铬元素全部富集在 $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 中, 表明 FeO 对该渣系铬元素在 $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 相中的富集有明显的促进作用。另外, FeO 添加越多, $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 相析出越多, 然而文献 [43] 并未对此做定量描述。值得注意的是, 在添加 6.00% FeO 的渣系的 MgO 相中未检测到铬元素的存在。这一结果与文献 [35] 相矛盾, 即当渣的 B 大于 2.0 时, 渣中大量铬元素赋存在 MgO 相, 易于溶出, 不利于渣的解毒。

余岳等^[44] 利用 FactSage 软件模拟计算分析了不同 FeO 质量分数 (0 ~ 20.00%) 对于五元合成渣系中 (46.67%)CaO-(33.33%)SiO₂-(8.00%)Al₂O₃-

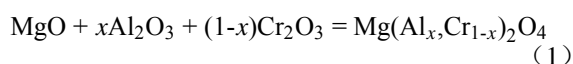
(6.00%)Cr₂O₃-(6.00%)MgO (质量分数) 尖晶石相析出的影响规律。计算结果表明, 随着渣中 FeO 添加量由 0 增加至 20.00%, 促进 FeCr_2O_4 生成的同时抑制了 MgCr_2O_4 析出, 然而 $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 析出总量及铬元素在该相中的含量基本无变化。不同 FeO 添加量的渣系, 非平衡凝固到 1200 °C 时铬元素在 $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 中含量都达到最大值 (4.1 g)。随后, Zeng 等^[45] 研究了 FeO 对五元合成渣系中 (46.67%)CaO-(33.33%)SiO₂-(8.00%)Al₂O₃-(6.00%)Cr₂O₃-(6.00%)MgO (质量分数) 渣中铬元素稳定性以及尖晶石固溶体尺寸的影响。浸出试验 (HJ/T 299—2007) 结果表明, FeO 添加量从 0 增加到 20.00%, Cr^{6+} 的浸出质量浓度从 0.1434 mg·L⁻¹ 降低到 0.0021 mg·L⁻¹, 远低于建材利用重金属 Cr^{6+} 浸出限值。浸出浓度的降低, 一方面是由于 FeO 的增加降低了尖晶石固溶体中钙元素和硅元素含量; 另一方面是由于 FeO 的增加促使铬元素集中在尖晶石固溶体的中心区域而铁元素分布在边缘区域。此外, 文献 [45] 认为尖晶石固溶体有三层结构, 分别是最里层的 MgCr_2O_4 相、中间层 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{Cr}_y\text{Fe}_{2-y})\text{O}_4$ 相和富铁相保护壳层 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 相。该结构也促使尖晶石固溶体尺寸从 5.77 μm 增加到 8.40 μm。Mou 等^[46] 研究了 Fe₂O₃ 对五元合成渣系中 (46.67%)CaO-(33.33%)SiO₂-(8.00%)Al₂O₃-(6.00%)Cr₂O₃-(6.00%)MgO (质量分数)。随着 Fe₂O₃ 质量分数从 0 增加到 20.00%, 析出的尖晶石晶体的平均尺寸从 2.74 μm 增加到 8.10 μm, 尖晶石相中的铬元素原子数分数从 20.19% 下降到 14.61%, 钙和硅含量逐渐降低。在 1400 °C 时的尖晶石晶体析出量 (质量分数) 由 7.97% 增加到 15.23%。当控制 Fe₂O₃ 添加量为 12% 时, 硅酸二钙析出相完全消失, 仅有尖晶石固溶体相析出。Zeng 等^[47] 在上述六元渣系的基础上又添加了 8.00% FeO, 进一步探究 FeO 和 Fe₂O₃ 的耦合作用对于渣中铬元素赋存状态和浸出行为的影响。基于原子比计算得出不同 Fe₂O₃ 添加量 (质量分数) 渣系的 (Mg, Fe, Ca)(Cr, Fe, Al)₂O₄ 中铁的综合价分别为 +2.75 (5.00%)、+2.71 (8.00%)、+2.26 (12.00%), 铁的价态越低, 说明铬元素在 $[(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4]^{2+}$ 中所占的比例越大。另外, 浸出实验表明, 在添加 12.00% Fe₂O₃ 的渣样中 Cr^{6+} 的浸出质量浓度最低 (0.0079 mg·L⁻¹)。因此, Fe₂O₃ 的添加有利于铬元素在尖晶石固溶体中的富集。

综上所述, 二元碱度控制在 1.4 或更低时, 铁氧化物的添加量在 0 ~ 20% 之间均有利于不锈钢

渣中尖晶石相的析出; 此范围内铁氧化物添加量越高, 尖晶石最终的析出量越多且形成的晶体尺寸越大, 同时, 低温下的析出量要远高于高温下的析出量。考虑到转炉和电炉烟尘中含有大量的铁氧化物, 利用转炉、电炉烟尘和铝土矿等代替铁氧化物, 不仅能实现钢渣中铬元素的选择性富集, 而且具有一定的经济价值。

2.2.3 MgO 和 Al₂O₃ 调控对于不锈钢渣选择性富集及析出含铬尖晶石相的影响

文献调研表明^[48-49], 在 CaO-MgO-SiO₂-Cr₂O₃ 四元合成渣系中, 生成的含铬稳定相只有 MgCr₂O₄, 且其析出数量与 MgO 含量密切相关。由于尖晶石结构的高相容性, Al₂O₃ 的加入使上述四元渣中形成了多项的固溶体相例如 MgCr₂O₄-MgAl₂O₄, 具体反应如式(1)所示, 致使固溶体中 MgCr₂O₄ 的活度降低, 进而促进了式(2)反应的正向进行, 液相中的 Cr₂O₃ 浓度降低^[50]。故而 Al₂O₃ 的加入有利于铬在尖晶石相中的富集以及加强铬在不锈钢渣中的稳定存在。



Arredondo-Torres 等^[48]制备了四元渣系 CaO-MgO-SiO₂-(10.00%)Cr₂O₃, 二元碱度 *B* 控制为 1.5, 探讨了 MgO 质量分数(0~12.00%)对渣系中形成的物相稳定性的影响。研究发现, MgCr₂O₄ 是该渣中生成的最稳定的物相。Cabrera-Real 等^[35]研究了 MgO 质量分数(0~9.00%)对合成五元渣系 CaO-MgO-SiO₂-(10.00%)Cr₂O₃-(10.00%)CaF₂ 中铬元素赋存形式以及铬元素浸出行为的影响机制, 二元碱度 *B* 为 1.0。在未添加 MgO 的渣系中, Cr 元素富集在 CaCr₂O₄、CaCrO₄、Cr₂O₃ 和 MgCr₂O₄ 相中, 而在添加 9.00%MgO 的渣样中铬元素仅富集在 MgCr₂O₄ 中。不同渣系微粉在醋酸溶液中的浸出实验表明, 虽然随着 MgO 的添加量从 0 增加到 9.00%, 渗滤液中铬元素的浸出质量浓度越来越小。添加 3.00% 质量分数 MgO 时渗滤液中铬元素的浸出浓度为 8 mg·L⁻¹, 而 MgO 质量分数增加到 9.00% 时铬元素的浸出浓度仅有 3 mg·L⁻¹。

Albertsson 等^[51]探讨了 Al₂O₃ 合成五元渣系 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃ 中铬元素分配和尖晶石相析出的影响研究对象。研究发现, 随着渣系中 Al₂O₃ 添加量从 3.00% 增加到 12.00%, 尖晶石相中的钙和硅含量降低, 析出的 MgAl₂O₄-MgCr₂O₄ 质量分数从 10.20% 增加到 16.80%。Cao 等^[52]研究了

Al₂O₃ 对七元合成渣系 CaO-SiO₂-(4.00%~16.00%)Al₂O₃-(5.00%)Cr₂O₃-(9.00%)MgO-(3.00%)FeO-(3.00%)CaF₂ (质量分数) 中铬元素赋存形式的影响。在 1300℃ 析晶温度下, 随着渣系中 Al₂O₃ 的质量分数从 4.00% 增加到 16.00%, 铬元素在 Mg(Al,Cr)₂O₄ 相中的富集度从 86% 增加至 100%。Wang 和 Sohn^[33]探究了 Al₂O₃ 对 (37.00%)CaO-(44.44%~25.00%)SiO₂-(5.56%~25.00%)Al₂O₃-(5.00%)Cr₂O₃-(8.00%)MgO (质量分数) 五元合成渣系中含铬尖晶石相中铬元素的浸出行为的影响。研究发现, 对不同平衡温度下(1400、1500、1600℃)淬火渣检测结果表明, Al₂O₃ 添加量从 5.56% 增加到 25.00%, 渣浸出液中的总铬离子含量均呈先减小后上升的趋势。由于添加量为 25% 时 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的摩尔分数之和(15.2%)远大于 MgO 的摩尔分数(10.9%), Al³⁺取代 Cr³⁺的能力增强, 被取代的 Cr³⁺重新进入玻璃相中, 尖晶石相中的 Cr³⁺减少。而添加量在 5.56%~16.67% 之间时, Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的摩尔分数之和均小于 MgO 的摩尔分数, 有利于非尖晶石相中残留的 Cr³⁺参与尖晶石固溶体的形成。因此, 在该渣系中添加 16.67%Al₂O₃ 是尖晶石晶体相析出的最佳条件, 有利于渣中残余铬形成更多的尖晶石固溶体, 减小铬的溶出值。García-Ramos 等^[34]制备了 (53.33%)CaO-(26.67%)SiO₂-(10.00%)Cr₂O₃-(10.00%)CaF₂ (质量分数) 四元合成渣系, 渣粉浸出液(TCLP)中铬的质量分数为 7.4×10⁻⁵。不同 Al₂O₃ 添加量渣样渣粉浸出液中铬的质量分数分别为 4.8×10⁻⁵(5%)、3.6×10⁻⁵(10%)和 3.8×10⁻⁵(15%), 说明添加质量分数 10% 的 Al₂O₃ 对钢渣中铬稳定效果最好。表 5 总结了不锈钢渣的化学成分(Fe₂O₃、MgO、Al₂O₃)对于选择性富集、析出含铬尖晶石相影响的研究实例。

综上可知, Al₂O₃ 的添加有利于尖晶石相的析出, 但是其添加量存在一个最优值; 对于不同的渣系, 这个最优值也不相同。随着 Al₂O₃ 含量增加且未超过最优量值时, 有利于非尖晶石相中残留的 Cr³⁺参与尖晶石固溶体的形成; 但是超过最优量值后, Al³⁺会替代并置换出尖晶石相中的 Cr³⁺, 导致 Cr³⁺重新进入基质相中, 增加 Cr³⁺的溶出风险, 不利于钢渣的解毒。值得注意的是, Al₂O₃ 和碱度的协同调控可大大提高尖晶石晶体析出量和解毒效果, 因此, 深度探讨不锈钢渣多组分协同调控, 并在经济成本和解毒效率中找到平衡点可作为今后研究的切入点。

表 5 不锈钢渣的化学成分(Fe₂O₃、MgO、Al₂O₃)对于选择性富集及析出含铬尖晶石相的影响

Table 5 Effect of the chemical composition (Fe₂O₃, MgO, Al₂O₃) of stainless steel slag on the selective enrichment and formation of Cr-containing spinel

Slag system	Added compound (mass fraction/%)	Crystallization temperature /℃	Heating time /h	Cr-containing phase	Cr content in spinel phase/%
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO- CaF ₂ -FeO Synthetic slag ^[44]	FeO (0-6.00)	1300	1	(Fe,Mg)(Cr,Fe,Al) ₂ O ₄ ,MeO	27.21 (atom fraction)
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO- FeO Synthetic slag ^[45]	FeO (0-20.00)	1550	0.5	(Mg,Fe)(Cr,Fe,Al) ₂ O ₄	27.38 (mass fraction)
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO- Fe ₂ O ₃ Synthetic slag ^[46]	Fe ₂ O ₃ (0-20.00)	1550	0.5	(Mg,Fe)(Cr,Fe,Al) ₂ O ₄	
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO-Fe O-Fe ₂ O ₃ Synthetic slag ^[47]	Fe ₂ O ₃ (2.00-12.00)	1550	0.5	(Mg,Fe,Ca)(Cr,Fe,Al) ₂ O ₄	12.79 (atom fraction)
CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ -MgO Synthetic slag ^[48]	MgO (0-12.00)	1600	24	MgCr ₂ O ₄ ,Cr ₂ O ₃ ,CrO	63.98 (mass fraction)
CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ -MgO-CaF ₂ Synthetic slag ^[35]	MgO (0-9.00)	1600	0	CaCr ₂ O ₄ ,CaCrO ₄ ,Ca ₅ (CrO ₄) ₃ F, MgCr ₂ O ₄	33.00 (mass fraction)
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO Synthetic slag ^[51]	Al ₂ O ₃ (3.00-12.00)	1400	0.5	Mg(Al,Cr) ₂ O ₄ ,Ca ₂ SiO ₄ ,Melilite	10.94 (atom fraction)
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO- FeO-CaF ₂ Synthetic slag ^[33]	Al ₂ O ₃ (4.00-16.00)	1300	0.5	Mg(Al,Cr) ₂ O ₄ ,Ca ₂ SiO ₄	18.23(atom fraction)
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -MgO Synthetic slag ^[34]	Al ₂ O ₃ (5.56-25.00)	1400-1600	48	Mg(Al,Cr) ₂ O ₄	

3 高温改性-含铬尖晶石析晶动力学机理及研究进展

研究表明, 不锈钢渣中形成的尖晶石相尺寸大小也是影响钢渣中铬浸出的重要因素. 在满足生成尖晶石相的热力学条件下, 如何调控熔融钢渣的冷却制度和粘度, 获得较大尺寸的含铬尖晶石晶体的动力学参数, 最大限度抑制铬的溶出, 引起了研究者的广泛关注.

3.1 高温改性-含铬尖晶石析晶动力学机理

尖晶石晶体在熔体中长大的过程包括晶核形成和后续的核心长大过程, 两部分互相影响. 在相变驱动力足够大和环境条件适宜的情况下, 开始结晶形核. 完成形核之后, 熔体中的原子和分子通过体扩散堆积在结晶界面上, 然后通过结晶界面不断向母相中推进完成晶体的生长. 由于尖晶石晶体的组成与基体的化学组成明显不同, 其生长速度取决于溶质原子的长程扩散, 这也是保证晶体连续生长的必要条件^[53-54]. 如图 2 所示, 溶质原子浓度为 C_0 的熔体冷却到温度 T 时, 析出各种尖晶石晶体, 此时晶体的尺寸为 R , 晶体界面处和熔渣中的溶质原子浓度分别为 C_N 和 C_M , 则在 dt 时间内, 熔体中溶质原子的长程扩散促使晶体长大 dr , 提供的溶质原子的摩尔量为 $(C_N-C_M)dr$ ^[55].

尖晶石晶体的生长速率(u)方程可表述为:

$$u = \frac{dr}{dt} = \frac{D}{C_N - C_M} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (3)$$

依据斯托克斯-爱因斯坦方程, 扩散系数 D 的

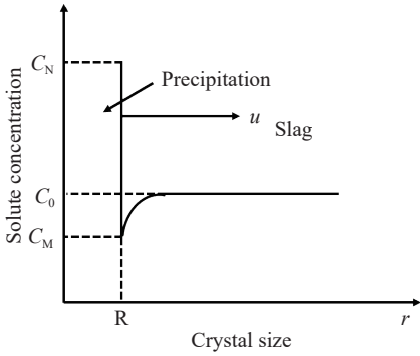


图 2 尖晶石晶体生长过程中熔体中溶质原子的浓度分布^[55]

Fig.2 Concentration distribution of the solute atoms in slag during spinel crystal growth^[55]

表达式如下:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi d\mu} \quad (4)$$

其中, u 、 d 、 μ 、 T 和 k_B 分别为晶体生长速率($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)、溶质原子直径(μm)、熔体黏度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)、绝对温度(K)和玻尔兹曼常数($1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$).

$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R}$ 为溶质原子在相界面附近的浓度梯度.

由式(3)和式(4)可以看出, 析出相晶核的生长速率与溶质在液相中的扩散系数 D 和相界面附近溶质原子的浓度梯度成正比, 而与界面处两相平衡浓度之差($C_N - C_M$)成反比. 由于粒子到达界面后迅速被消耗, 即相界面组分浓度差基本不变, 所以将浓度之差看作常数. 因此尖晶石晶体的长大取决于熔体的黏度和相界面附近溶质原子的浓度梯度. 而冶炼的温度制度和低熔点物质的添加都能影响到熔体的黏度和溶质原子的浓度梯度.

3.2 不锈钢渣中含铬尖晶石相结晶动力学研究进展

3.2.1 冷却制度对于含铬尖晶石相析出的影响

有文献研究表明^[56]在低碱度和快速冷却的条件下,钢渣表面会形成二氧化硅网络结构,可以有效的防止 Cr^{6+} 从钢渣中洗脱。由于液态渣冷却速度过快,因此过冷度就越大,从而形成更多更细小的结晶。而 Albertsson 等^[57]研究表明,较低的温度和较慢的冷却速率有利于尖晶石相的形成和生长,并且可以提高尖晶石相的稳定性。

Li 等^[55]研究了 1450 °C 下不同保温时间对 (46.67%)CaO-(33.33%)SiO₂-(8.00%)MgO-(6.00%)Al₂O₃-(6.00%)Cr₂O₃-(8.00%)FeO (质量分数) 六元合成渣系中尖晶石晶体尺寸和组分的影响。研究发现,保温时间不会改变渣中析出矿相的种类,不同保温时间渣的析出矿相都是尖晶石晶体和 Ca₂SiO₄ 相。然而随着保温时间从 0 min 增加到 120 min,尖晶石晶体尺寸从 9.42 μm 增大到 10.73 μm,且尖晶石相中的钙元素原子数分数从 1.38% 降低至 0.68%。Cao 等^[58]探讨了不同析晶温度对 (40.80%)CaO-(27.20%)SiO₂-(9.00%)MgO-(12.00%)Al₂O₃-(5.00%)Cr₂O₃-(3.00%)FeO-(3.00%)CaF₂ (质量分数)

七元合成渣系中尖晶石相析出的影响规律,并基于晶体粒度分布理论研究了尖晶石的生长过程。结果表明,1300 °C 析晶渣系中的铬元素在尖晶石中的富集度接近 100.0%,铬元素的浸出质量浓度低于 0.01 mg·L⁻¹。此外在 1350 ~ 1250 °C 的冷却过程中尖晶石发生了快速增长。Li 和 Xue^[59]研究了不同冷却速率对 (46.22%)CaO-(5.81%)MgO-(1.99%)Al₂O₃-(23.60%)SiO₂-(6.36%)Cr₂O₃-(6.17%)FeO-(8.45%)TFE-(1.40%)MFe (质量分数)工业渣系中含铬相组成和铬元素迁移的影响规律。实验表明,不同冷却速率不改变析出矿相的种类,渣系的析出矿相均是 Mg(Cr,Fe,Al)₂O₄、Ca₁₄Mg₂(SiO₄)₂、(Fe,Ca)O、MgO 和 CaO 相。不同的是,低冷却速率更有利于尖晶石晶体的成核和长大,以 5 °C·min⁻¹ 的速率冷却的渣系中,尖晶石相的最终析出量和尺寸分别是 36.69% 和 38.74 μm;而水淬冷却渣系中尖晶石相的最终析出量和尺寸分别是 33.69% 和 19.51 μm。从图 3 可以看出,相较于水淬渣系,缓冷渣系中尖晶石晶体的尺寸明显增大,这是由于缓冷渣系中 Fe³⁺ 的富集程度更高。另外,文献 [59] 认为尖晶石晶体中 Cr⁶⁺ 造成了其不规则的结构。

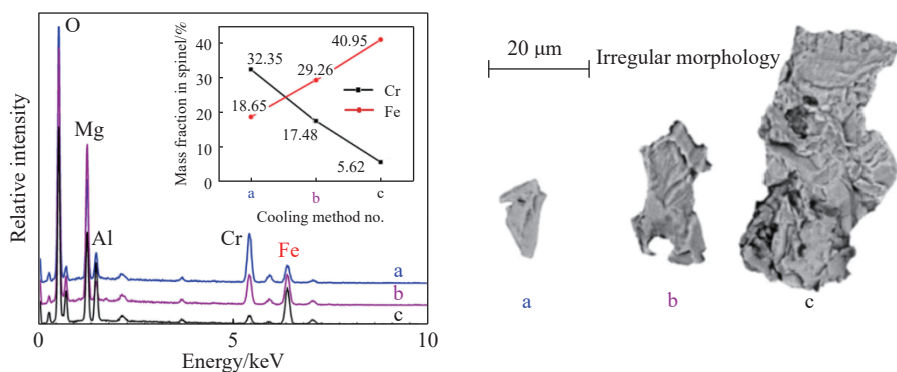


图3 3种冷却模式下含铬尖晶石尺寸的增长和EDS分析^[59]

Fig.3 Cr-bearing spinel growth and EDS analysis under three cooling modes^[59]

综上可知,无论是合成渣系还是工业渣系,降低析晶温度、延长析晶加热时间和减小冷却速率均能促进渣系中尖晶石相的生长。然而在工业生产中,企业更希望缩短冶炼时间,从而减小热量投入,获得更高的经济价值。由于不锈钢生产工艺条件的限制,钢渣很难实现低速冷却。因此在今后的研究中应聚焦在保温时间和冷却速率两个方面。首先建立一个合适的动力学模型,明确不同保温时间对尖晶石相析出影响的具体动力学参数,以此找到一个最优的加热时间,为实现高效解毒和低能消耗工艺技术提供理论基础。其次,明晰不同

冷却速率下钢渣含铬矿相结构和铬浸出率等关键参数,从而确定较高冷却速率对钢渣解毒的具体影响。

3.2.2 添加 B₂O₃ 对于尖晶石相析出的影响

钢渣在自然冷却过程中,由于 β -Ca₂SiO₄ 发生相变形成 γ -Ca₂SiO₄,造成钢渣体积膨胀 12%,导致钢渣崩解,加剧了六价铬的浸出^[60]。Ghose 等^[61]实验研究表明,B₂O₃ 是很好的不锈钢渣稳定剂,掺入质量分数 0.13% 的 B₂O₃ 就可以将 Ca₂SiO₄ 稳定成 β 晶型。此外,B₂O₃ 在熔体中起到网状形成剂的作用,和其他氧化物形成低熔点化合物,降低了熔体

粘度和表观活化能^[62-64], 低黏度扩散势垒低, 进而为尖晶石相的生长提供了有利条件。

Lin 等^[65]研究了 B_2O_3 对 $CaO-SiO_2-(8.00\%)MgO-(6.00\%)Al_2O_3-(6.00\%)CrO_x$ 五元合成渣系中铬元素浸出的影响, 二元碱度 B 为 1.5。研究发现, 添加不同含量的 $B_2O_3(0 \sim 6.00\%)$, 不改变渣系物相组成。2.00% B_2O_3 添加量的渣粉依据 US-EPA-3060A 方法浸出的 Cr^{6+} 质量浓度最小 ($0.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 低于惰性废物限值 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。虽在 B_2O_3 添加量大于 2.00% 的渣系中, 尖晶石晶体尺寸较大, 然而铬的浸出浓度却较高, 这是由于该条件下 Ca_2SiO_4 相中赋存的铬含量有所增加。

王伟等^[66]探讨了 B_2O_3 对 $CaO-SiO_2-(10.00\%)MgO-(4.50\%)Al_2O_3-(4.00\%)Cr_2O_3-(6.50\%)Fe_2O_3$ (质量分数) 六元合成渣系中铬元素赋存形式的影响, 二元碱度 B 为 1.49。结果表明, 添加质量分数 0.50% 的 B_2O_3 改性渣系中铬元素在 $Mg(Cr, Al, Fe)_2O_4$ 相中的富集度达到了 81.9%, 而未添加 B_2O_3 渣的富集度只有 27.1%。Wu 等^[67]研究 B_2O_3 对该渣系的影响中发现, 在 1500 °C 时, 保温 350 min, 添加质量分数 0.50% B_2O_3 的改性渣中尖晶石相的尺寸从 9.27 μm 增加到 27.21 μm , 尖晶石相中的 Cr_2O_3 含量从 35.65% 增加到 52.66%, 表明微量的 B_2O_3 就能促进尖晶石晶体的生长。

Li 和 Xue^[68]研究了不同 B_2O_3 ($0 \sim 8.00\%$) 添加量对宝钢实际工业渣系 ($46.66\%)CaO-(5.81\%)MgO-(1.99\%)Al_2O_3-(23.60\%)SiO_2-(6.36\%)Cr_2O_3-(6.17\%)FeO-(8.45\%)TFe-(1.40\%)MFe$ (质量分数) 中尖晶石相析出的影响, 二元碱度 B 为 1.96。在 700、1200 和 1300 °C 析晶温度下, 4.00% 的 B_2O_3 添加量最有利于渣系中尖晶石相的析出, 不同析晶温度对应的尖晶石相析出量 (质量分数) 分别为 14.30%、9.40% 和 8.70%。另外, 渣中掺杂质量分数 4.00% 左右的 B_2O_3 有利于尖晶石相的长大, 然而当添加量大于 4.00% 时会造成钢渣的崩解, 反而会加剧铬的溶出。

4 总结与展望

由于不锈钢渣中的铬存在于一些水溶性矿物和酸溶性矿物中, 导致了有毒的六价铬的浸出, 因此限制了不锈钢渣的资源化综合利用。高温改性-析晶调控法由于其工艺简单, 处理效果稳定、处理量大, 近年来得到了广泛关注, 已经成为目前研究的热点方向。该方法通过调整炉渣化学成分 (MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等), 改变温度制度 (析晶

温度、加热时间、冷却速率) 就能够来实现钢渣解毒的目的。明晰铬元素在渣中的分布和含铬尖晶石相的析出规律, 找到最佳的钢渣组分分配比及最优的热制度是研究者一直以来不懈努力的方向。在此, 针对高温改性-析晶调控法的研究中存在的问题及今后的发展方向进行了展望。

(1) 目前有关二元碱度对于不锈钢渣中含铬尖晶石相析出影响的研究大多基于化学试剂合成的渣系, 对于实际工业渣的研究较少涉及。由于实际工业渣的成分更加复杂, 二元碱度对含铬尖晶石固溶体的形成机理及晶体的长大机制产生影响或不同于对合成渣系的影响。因此, 今后的工作应聚焦于碱度 (二元碱度、三元碱度和四元碱度) 对工业渣系中含铬尖晶石相析出的影响规律研究。此外, 在对熔渣进行碱度改性的工业试验或是实验室实验过程中, 可考虑采用酸性或碱性的工业固废替代化学试剂调整碱度, 降低成本, 以实现更大的工业可持续性和经济可行性。再者, Al_2O_3 和碱度协同作用可大大提高晶体析出量和解毒效果, 因此探究同时改变多种化学成分, 并在经济成本和解毒效率中找到平衡点也可作为今后研究的切入点。

(2) 氧化物 (Fe_2O_3 、 Al_2O_3) 的添加均有利于不锈钢渣中含铬尖晶石相的析出。铁氧化物含量越高, 尖晶石最终的析出量越多且形成的晶体尺寸越大, 同时, 低温下的析出量要远高于高温下的析出量; 针对不同渣系下, Al_2O_3 的添加都有利于尖晶石相的析出, 但是其添加量存在一个最优值。当 Al_2O_3 添加量超过阈值后, Al^{3+} 会替换出尖晶石相中的 Cr^{3+} , 从而加剧钢渣中铬的浸出浓度。因此氧化物的添加量都不能过高。考虑到转炉和电炉烟尘中含有大量的氧化物, 利用转炉、电炉烟尘和铝土矿等代替氧化物, 不仅能实现钢渣中铬元素的选择性富集, 而且具有一定的经济价值。

(3) 延长析晶加热时间和减小冷却速率都有利于尖晶石相的生长, 但是在工业生产中缩短冶炼时间和快速冷却才符合企业经济生产的价值理念。因此在今后的研究中可通过合适的动力学模型, 明确不同保温时间对尖晶石相析出影响的具体动力学参数和不同冷却速率下钢渣含铬矿相结构和铬浸出率等关键参数, 从而找到一个最优的适合企业生产的冷去速度和析晶加热时间, 以此实现低耗工业生产, 节约生产成本, 提高生产价值。

(4) 尖晶石晶体的形核和长大和钢渣的黏度有着很大的联系, 而 B_2O_3 作为助熔剂可以降低钢

渣的熔点, 改变钢渣熔融性能, 减少钢渣解毒能量消耗。然而 B_2O_3 含量过高时会造成钢渣的崩解, 导致铬元素的溶出增加, 因此在今后可对 B_2O_3 造成钢渣崩解的机理深入探究, 为实现助熔剂高效解毒钢渣提供理论基础。

参 考 文 献

- [1] Zhao P. China's stainless steel output reached 30.139 million tons in 2020 [N/OL]. *www.csteelnews.com* (2021-1-27) [2022-2-10]. http://www.csteelnews.com/sjzx/gsf/202101/t20210127_46237.html (赵萍. 2020年中国不锈钢产量达3013.9万吨[N/OL]. 中国钢铁新闻网 (2021-1-27) [2022-2-10]. http://www.csteelnews.com/sjzx/gsf/202101/t20210127_46237.html)
- [2] Shen H T, Forssberg E, Nordström U. Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery. *Resour Conserv Recycl*, 2004, 40(3): 245
- [3] Kim G, Sohn I. Selective metal cation concentration during the solidification of stainless steel EAF dust and slag mixtures from high temperatures for increased Cr recovery. *J Hazard Mater*, 2018, 359: 174
- [4] Ouyang S L, Zhang Y X, Chen Y X, et al. Preparation of glass-ceramics using chromium-containing stainless steel slag: Crystal structure and solidification of heavy metal chromium. *Sci Rep*, 2019, 9: 1964
- [5] Cheng Z W, Xu Y. Process technology of stainless steel smelting. *Special Steel Technol*, 2011, 17(1): 1
(程志旺, 许勇. 不锈钢冶炼工艺技术. 特钢技术, 2011, 17(1): 1)
- [6] Cao L H. *Study on the Enrichment and Stabilization of Chromium in Stainless Steel Slag* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 2018
(操龙虎. 不锈钢渣中铬的富集及稳定化控制研究[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2018)
- [7] Bai Z T. *Preparation and Characterization on the High-Carbon Ferrochromium Slag-based Glass-ceramics* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
(白智韬. 高碳铬铁渣制备微晶玻璃及其性能的基础研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2017)
- [8] Jia Z H. *Study on the Occurrence State and Distribution Behavior of Chromium in the Preparation of Chromium Containing Glass Ceramics* [Dissertation]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020
(贾志恒. 含铬微晶玻璃制备过程中铬的赋存状态及分布行为研究[学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2020)
- [9] Zhang Y X. *Study on the Effect of the Crystallization and Curing Effect of Heavy Metal Cr in the Slag Glass-Ceramics* [Dissertation]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020
(张宇轩. 矿渣微晶玻璃中重金属铬固化效果及其对析晶影响的研究[学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020)
- [10] Bai Z T, Qiu G B, Peng B, et al. Synthesis and characterization of glass-ceramics prepared from high-carbon ferrochromium slag. *RSC Adv*, 2016, 6(58): 52715
- [11] Huang Q F, Yang Y F, Wang Q. Potential for serious environmental threats from uncontrolled Co-processing of wastes in cement kilns. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(24): 13031
- [12] Lind B B, Fällman A M, Larsson L B. Environmental impact of ferrochrome slag in road construction. *Waste Manage*, 2001, 21(3): 255
- [13] Sheen Y N, Wang H Y, Sun T H. A study of engineering properties of cement mortar with stainless steel oxidizing slag and reducing slag resource materials. *Constr Build Mater*, 2013, 40: 239
- [14] Park D, Lim S R, Lee H W, et al. Mechanism and kinetics of Cr(VI) reduction by waste slag generated from iron making industry. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(1-2): 72
- [15] Wang T G, Li Z H. Some thermodynamic properties of calcium chromate. *J Chem Eng Data*, 2004, 49(5): 1300
- [16] Estokova A, Palascakova L, Kanuchova M. Study on Cr(VI) leaching from cement and cement composites. *Int J Environ Res Public Health*, 2018, 15(4): 824
- [17] Rosales J, Cabrera M, Agrela F. Effect of stainless steel slag waste as a replacement for cement in mortars. Mechanical and statistical study. *Constr Build Mater*, 2017, 142: 444
- [18] Zhao Q Z, Li J G, Zeng Y N, et al. Thermodynamics of chromium oxidation of stainless steel slag under alkaline condition. *Environ Prot Sci*, 2020, 46(6): 173
(赵庆忠, 李俊国, 曾亚南, 等. 碱性条件下不锈钢渣中铬的氧化行为热力学. 环境保护科学, 2020, 46(6): 173)
- [19] Gao Z Y, Li J G, Liu B, et al. Mineralogical composition of EAF slag and its short-term leaching characteristics. *Ind Saf Environ Prot*, 2017, 43(11): 80
(高志远, 李俊国, 刘宝, 等. EAF渣矿相组成及其短期淋溶特性. 工业安全与环保, 2017, 43(11): 80)
- [20] Adegoloye G, Beauclair A L, Ortola S, et al. Mineralogical composition of EAF slag and stabilised AOD slag aggregates and dimensional stability of slag aggregate concretes. *Constr Build Mater*, 2016, 115: 171
- [21] Engström F, Adolfsson D, Yang Q, et al. Crystallization behaviour of some steelmaking slags. *Steel Res Int*, 2010, 81(5): 362
- [22] Mostafaei S, Andersson M, Jönsson P G. Petrographical study of microstructural evolution of EAF duplex stainless steelmaking slags. *Ironmak Steelmak*, 2011, 38(2): 90
- [23] Wang Y J, Li J G, Zheng N. Mineral compositions and microstructures of AOD stainless steel slag. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2013, 34(4): 68
(王亚军, 李俊国, 郑娜. AOD不锈钢渣矿相组成及其显微形貌. 钢铁钒钛, 2013, 34(4): 68)
- [24] Li J G, Liu B, Zeng Y N, et al. Maximum availability and mineralogical control of chromium released from AOD slag. *Environ Monit Assess*, 2017, 189(3): 113

- [25] Han Z J, Holappa L. Bubble bursting phenomenon in gas/metal/slag systems. *Metall Mater Trans B*, 2003, 34(5): 525
- [26] Han Z J, Holappa L. Mechanisms of iron entrainment into slag due to rising gas bubbles. *ISIJ Int*, 2003, 43(3): 292
- [27] Lee Y M, Nassaralla C L. Standard free energy of formation of calcium chromate. *Mater Sci Eng A*, 2006, 437(2): 334
- [28] Zhao Q, Liu C J, Li B K, et al. Decomposition mechanism of chromite in sulfuric acid-dichromic acid solution. *Int J Miner Metall Mater*, 2017, 24(12): 1361
- [29] Yang X M, Duan J P, Shi C B, et al. A thermodynamic model of phosphorus distribution ratio between CaO-SiO₂-MgO-FeO-Fe₂O₃-MnO-Al₂O₃-P₂O₅ slags and molten steel during a top-bottom combined blown converter steelmaking process based on the ion and molecule coexistence theory. *Metall Mater Trans B*, 2011, 42(4): 738
- [30] Duan S C, Guo X L, Guo H J, et al. A manganese distribution prediction model for CaO-SiO₂-FeO-MgO-MnO-Al₂O₃ slags based on IMCT. *Ironmak Steelmak*, 2017, 44(3): 168
- [31] Liu X, Diao J, Ke Z Q, et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of vanadium, chromium and phosphorus distributions between FeO-SiO₂-CaO-V₂O₅-Cr₂O₃-P₂O₅-MnO slag and semi-steel. *Metall Res Technol*, 2016, 113(4): 407
- [32] Yang X M, Shi C B, Zhang M, et al. A thermodynamic model of phosphate capacity for CaO-SiO₂-MgO-FeO-Fe₂O₃-MnO-Al₂O₃-P₂O₅ slags equilibrated with molten steel during a top-bottom combined blown converter steelmaking process based on the ion and molecule coexistence theory. *Metall Mater Trans B*, 2011, 42(5): 951
- [33] Wang Z J, Sohn I. Understanding the solidification and leaching behavior of synthesized Cr-containing stainless steel slags with varying Al₂O₃/SiO₂ mass ratios. *Ceram Int*, 2021, 47(8): 10918
- [34] García-Ramos E, Romero-Serrano A, Zeifert B, et al. Immobilization of chromium in slags using MgO and Al₂O₃. *Steel Res Int*, 2008, 79(5): 332
- [35] Cabrera-Real H, Romero-Serrano A, Zeifert B, et al. Effect of MgO and CaO/SiO₂ on the immobilization of chromium in synthetic slags. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2012, 14(4): 317
- [36] Samada Y, Miki T, Hino M. Prevention of chromium elution from stainless steel slag into seawater. *ISIJ Int*, 2011, 51(5): 728
- [37] Albertsson G J, Teng L, Björkman B. Effect of basicity on chromium partition in CaO-MgO-SiO₂-Cr₂O₃ synthetic slag at 1873 K. *Miner Process Extr Metall*, 2014, 123(2): 116
- [38] Li J L, Zeng Q, Mou Q Q, et al. Effect of basicity on precipitation of spinel crystals in a CaO-SiO₂-MgO-Cr₂O₃-FeO system. *High Temp Mater Process*, 2019, 38(2019): 867
- [39] Shu Q F, Luo Q Y, Wang L J, et al. Effects of MnO and CaO/SiO₂ mass ratio on phase formations of CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-CrO_x Slag at 1673 K and P_{O₂} = 10⁻¹⁰ atm. *Steel Res Int*, 2014, 86(4): 391
- [40] Cao L H, Liu C J, Zhao Q, et al. Analysis on the stability of chromium in mineral phases in stainless steel slag. *Metall Res Technol*, 2018, 115(1): 114
- [41] Li W L, Xue X X. Effects of silica addition on chromium distribution in stainless-steel slag. *Ironmak Steelmak*, 2018, 45(10): 929
- [42] Beukes J P, Guest R N. Technical note Cr(VI) generation during milling. *Miner Eng*, 2001, 14(4): 423
- [43] Li J L, Xu A J, He D F, et al. Effect of FeO on the formation of spinel phases and chromium distribution in the CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system. *Int J Miner Metall Mater*, 2013, 20(3): 253
- [44] Yu Y, Wang D, Li J L, et al. Thermodynamic calculation of FeO effect on precipitation of spinel containing chromium in CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system. *J Wuhan Univ Sci Technol*, 2018, 41(1): 15
(余岳, 王迪, 李建立, 等. FeO影响CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃体系中含铬尖晶石晶体析出的热力学分析. 武汉科技大学学报, 2018, 41(1): 15)
- [45] Zeng Q, Li J L, Mou Q Q, et al. Effect of FeO on spinel crystallization and chromium stability in stainless steel-making slag. *JOM*, 2019, 71(7): 2331
- [46] Mou Q Q, Li J L, Zeng Q, et al. Effect of Fe₂O₃ on the size and components of spinel crystals in the CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system. *Int J Miner Metall Mater*, 2019, 26(9): 1113
- [47] Zeng Q, Li J L, Yu Y, et al. Occurrence and leaching behavior of chromium in synthetic stainless steel slag containing FeO. *Minerals*, 2021, 11(10): 1055
- [48] Arredondo-Torres V, Romero-Serrano A, Zeifert B, et al. Stabilization of MgCr₂O₄ spinel in slags of the SiO₂-CaO-MgO-Cr₂O₃ system. *Rev Metal*, 2006, 42(6): 417
- [49] Morita K, Inoue A, Takayama N, et al. The solubility of MgO-Cr₂O₃ in MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO slag at 1600 °C under reducing conditions. *Tetsu-to-Hagane*, 1988, 74(6): 999
- [50] Morita K, Shibuya T, Sano N. The solubility of the chromite in MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO melts at 1600 °C in air. *Tetsu-to-Hagane*, 1988, 74(4): 632
- [51] Albertsson G, Teng L D, Björkman B, et al. Effect of low oxygen partial pressure on the chromium partition in CaO-MgO-SiO₂-Cr₂O₃-Al₂O₃ synthetic slag at elevated temperatures. *Steel Res Int*, 2013, 84(7): 670
- [52] Cao L H, Liu C J, Zhao Q, et al. Effect of Al₂O₃ modification on enrichment and stabilization of chromium in stainless steel slag. *J Iron Steel Res Int*, 2017, 24(3): 258
- [53] Freij S J, Parkinson G M. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors. *Hydrometallurgy*, 2005, 78(3-4): 246
- [54] Zhang L J, Chen Z Y, Hu Q M, et al. On the abnormal fast diffusion of solute atoms in α -Ti: A first-principles investigation. *J Alloys Compd*, 2018, 740: 156
- [55] Li J L, Mou Q Q, Zeng Q, et al. Experimental study on precipitation behavior of spinels in stainless steel-making slag under heating treatment. *Processes*, 2019, 7(8): 487
- [56] Sakai Y, Yabe Y, Takahashi M, et al. Elution of hexavalent chromium from molten sewage sludge slag: Influence of sample

- basicity and cooling rate. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(10): 3903
- [57] Albertsson G J, Engström F, Teng L D. Effect of the heat treatment on the chromium partition in Cr-containing industrial and synthetic slags. *Steel Res Int*, 2014, 85(10): 1418
- [58] Cao L H, Liu C J, Zhao Q, et al. Growth behavior of spinel in stainless steel slag during cooling process. *J Iron Steel Res Int*, 2018, 25(11): 1131
- [59] Li W L, Xue X X. Effect of cooling regime on phase transformation and chromium enrichment in stainless-steel slag. *Ironmak Steelmak*, 2019, 46(7): 642
- [60] Chan C, Young J. Physical stabilization of the beta to gamma transformation in dicalcium silicate. *J Am Ceram Soc*, 2005, 75(6): 1621
- [61] Ghose A, Chopra S, Young J F. Microstructural characterization of doped dicalcium silicate polymorphs. *J Mater Sci*, 1983, 18(10): 2905
- [62] Klyuev V P, Pevzner B Z. The influence of aluminum oxide on the thermal expansion, glass transition temperature, and viscosity of lithium and sodium aluminoborate glasses. *Glass Phys Chem*, 2002, 28(4): 207
- [63] Klyuev V P, Pevzner B Z. Structural interpretation of the glass transition temperature and thermal expansion of glasses in the system BaO-Al₂O₃-B₂O₃. *Phys Chem Glasses*, 2000, 41(6): 380
- [64] Klyuev V P, Pevzner B Z. Thermal expansion and transition temperature of glasses in the systems BeO-Al₂O₃-B₂O₃ and MgO-Al₂O₃-B₂O₃. *J Non Cryst Solids*, 2007, 353(18-21): 2008
- [65] Lin Y, Luo Q Y, Yan B J, et al. Effect of B₂O₃ addition on mineralogical phases and leaching behavior of synthetic CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-CrO_x slag. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2020, 22(4): 1208
- [66] Wang W, Liao W, Wu X R, et al. Study on occurrence and concentrating behavior of chromium in stainless steel slag. *Multipurp Util Miner Resour*, 2012(3): 42
(王伟, 廖伟, 武杏荣, 等. 不锈钢渣中铬的赋存状态与铬的富集行为研究. *矿产综合利用*, 2012(3): 42)
- [67] Wu X R, Zhong Q B, Shen X M, et al. Influence of B₂O₃ on crystallization behavior of Cr-bearing phase in stainless steel slag // 2018 4th International Conference on Green Materials and Environmental Engineering (GMEE). Beijing, 2018: 1
- [68] Li W L, Xue X X. Effects of boron oxide addition on chromium distribution and emission of hexavalent chromium in stainless-steel slag. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(13): 4731