

钢渣的机械力粉磨特性^{*}

崔孝炜^{1,2}, 狄燕清^{1,2}, 南宁^{1,2}

(1. 商洛学院 化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000; 2. 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000)

摘 要:研究了粉磨时间对钢渣粉比表面积的影响, 并通过激光粒度仪(LPS)、X射线衍射仪(XRD)对钢渣粉的粒度分布特征和颗粒形貌进行了探讨, 并研究了不同粉磨时间钢渣粉对混凝土抗压强度的影响。结果表明: 钢渣的易磨性较差; 随着粉磨时间增加, 超细颗粒数量不断增加, 掺钢渣粉混凝土的强度也逐渐提高, 但是粉磨成本也相应增加。钢渣粉较为合适的粉磨时间为 90 min, 此时比表面积为 650 m²/kg。

关键词: 钢渣; 易磨性; 粒度分布; 混凝土

中图分类号: X757 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2017)05-0077-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.05.016

Grinding Characteristics of Steel Slag

CUI Xiaowei^{1,2}, DI Yanqing^{1,2}, NAN Ning^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo 726000, China)

Abstract: The influence of grinding time on specific surface area of steel slag powder was studied in this paper. The particle size distribution and particle morphology were investigated by laser particle sizer (LPS), X-ray diffraction (XRD). And the influence of steel slag powder ground with different time on compressive strength of concrete was studied. The results showed that the grindability of steel slag was poor. With the increase of grinding time, the proportion of micro particles in the steel slag powder was gradually increased and the compressive strength of concrete also gradually improved. Accordingly, the grinding cost also increased. The suitable grinding time of steel slag powder was 90 min, and the specific surface area could reach to 650 m²/kg.

Key words: steel slag; grindability; particle size distribution; concrete

随着钢铁工业的发展和生产力水平的提高, 资源、能源的消耗和废弃物排放问题日益严重^[1]。2013年, 我国钢铁行业冶炼废渣产生量约 4.16 亿 t, 其中高炉渣和钢渣分别为 2.41 亿 t 和 1.01 亿 t。钢渣综合利用率仅为 30%^[2]。赵旭光等^[3]对高钢渣掺量和高强度钢渣水泥进行了研究, 所制得的钢

渣水泥 3 d 和 28 d 的抗折强度、抗压强度分别达 6.8、35.1 和 7.8、57.8 MPa。付卫华等^[4]开展了钢渣的胶凝性能研究, 结果表明: 纯钢渣与水拌合后可缓慢硬化, 但钢渣的胶凝性能很弱。董涛^[5]以钢渣为原料开展了生产水泥的相关研究。当钢渣的含量为 15%、钢渣的比表面积为 475.7 m²/kg 时, 水泥性

* 收稿日期: 2017-05-23

基金项目: 陕西省自然科学基金(2017JM5125); 陕西省教育厅重点项目(17JS037)

作者简介: 崔孝炜(1988-), 男, 讲师, 博士, 研究方向为固废资源化利用。

能达到最佳水平。刘轩等^[6]研究了钢渣粉对全固废混凝土强度的影响,当钢渣粉的比表面积 640 m²/kg、掺量为 25% 时,可制备出 3 d 抗压强度为 22.56 MPa、28 d 抗压强度为 55.97 MPa 的全固废混凝土。Wang Q 等^[7]研究表明,在水泥混凝土中实现钢渣资源高效利用的最重要途径就是作为矿物掺合料。想要促进钢渣在混凝土中的应用,提高钢渣的综合利用率,就需要系统研究钢渣的综合利用技术。然而,由于钢渣中矿物结晶粗大,C₂S 和 C₃S 的含量少且活性较低,并且活性组分外面包裹了大量的玻璃体,难以解离,导致钢渣的水化速度慢,限制了钢渣在混凝土中的大规模应用^[4]。通过机械力粉磨,固体颗粒与粉磨介质之间、固体颗粒之间会发生相互碰撞、挤压、磨削等作用,从而引起的颗粒的物理和化学过程,如颗粒结构变化、晶格破坏等,使得粉体颗粒的粒度变小,随着颗粒细化,比表面积变大,颗粒表面发生畸变,使体系中处于亚微米(100 nm~1 μm)和纳米级的颗粒比例增多,有效地改善颗粒的反应活性,因而系统地认识钢渣易磨性及其磨细后的基本特征是解决钢渣在混凝土中的应用的重要基础^[8]。本文系统地研究了钢渣的机械力粉磨特性,并通过 LPS(激光粒度仪)、XRD(X 射线衍射)等手段对钢渣的粉磨特性进行分析,为钢渣的高效高值利用奠定基础。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

钢渣取自陕西省某钢铁有限公司,其 XRD 图谱如图 1 所示,其主要矿物相为 C₂S、C₃S、C₂F、RO 相(MgO、FeO 和 MnO 的固溶体)和少量 CaO。矿渣为高炉水淬矿渣。脱硫石膏采用商洛尧柏水泥厂提供的脱硫石膏。原料的化学成分分析结果见表 1。

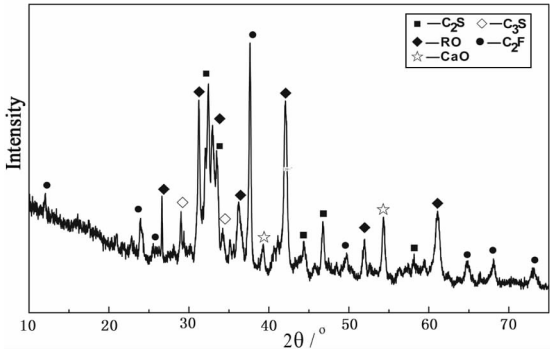


图1 钢渣的 XRD 图谱
Fig.1 XRD spectrum of steel slag

表 1 主要原料化学成分分析结果					/%
Table 1 Chemical composition of raw materials					
原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
钢渣	18.16	6.24	17.66	42.58	5.26
矿渣	26.15	13.49	2.96	41.41	10.09
石膏	3.14	1.48	0.71	45.31	0.58
原料	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	
钢渣	0.29	0.12	0.12	1.60	
矿渣	0.83	0.27	0.35	1.67	
石膏	47.26	0.10	0.35	0.07	

根据 Mason B^[9]提出的评价钢渣的碱度值(M)的计算办法,本课题所用钢渣的碱度为: $M = w(\text{CaO})/[w(\text{SiO}_2) + w(\text{P}_2\text{O}_5)] = 2.07$,属于中碱度渣。

表 2 为原始钢渣的粒径分布情况。从表 2 可以看出,钢渣颗粒中 4.75~10 mm 粒级占到了 34.32%,因此钢渣在进行粉磨前先使用破碎机进行破碎。

表 2 钢渣的粒径分布		
Table 2 Particle size distribution of steel slag		
粒级/mm	个别产率/%	正累积产率/%
+10	4.23	4.23
10~4.75	30.09	34.32
4.75~2.36	23.47	57.79
2.36~1.18	16.78	74.57
1.18~0.6	11.98	86.55
0.6~0.3	8.44	94.99
-0.3	5.01	100.00
合计	100.00	—

1.2 试验方法

将破碎后的钢渣采用球磨机进行粉磨,试验中所用的球磨机为 SMΦ500×500 试验磨。研磨介质为生产厂家标准配置,所有磨料过程都保持 5 kg 装料量。将钢渣分别粉磨 30、60、90 和 120 min,分别记为 A、B、C、D,利用 FBT-9 型全自动比表面积测定仪测试各组钢渣粉的比表面积,利用马尔文激光粒度分析仪(Mastersizer 2000 型)测试各组钢渣粉的粒度分布情况,并利用 FE-SEM 观察磨细钢渣粉的微观形貌。

将制备好的不同细度钢渣粉,与比表面积为 580 m²/kg 的矿渣粉、比表面积为 640 m²/kg 的脱硫石膏粉按比例混合制备钢渣-矿渣-脱硫石膏全固废胶凝材料,其中钢渣、矿渣、石膏的质量比为 20:

68 : 12,采用铁矿山尾矿废石为骨料,砂率 0.37,按照每立方混凝土中 500 kg 的胶凝材料制备混凝土。研究不同粉磨时间钢渣粉对混凝土性能的影响。其中水胶比 0.27,PC 减水剂采用外掺法,掺量为胶凝材料质量的 0.4%。搅拌后浇筑在尺寸为100 mm × 100 mm × 100 mm 的模具中振动成型,采用标准养护(温度 20 ± 1 ℃、相对湿度不低于 90%),1 d 后拆模,继续在标准养护条件下养护至一定龄期,测定不同养护龄期的强度。

2 试验结果与分析

2.1 粉磨时间对钢渣粉比表面积的影响

按照 GB/T 8074—2008《水泥比表面积测定方法(勃氏法)》测试原始钢渣和粉磨后的钢渣粉的比表面积,粉磨时间对钢渣粉比表面积的影响结果见图 2 所示。

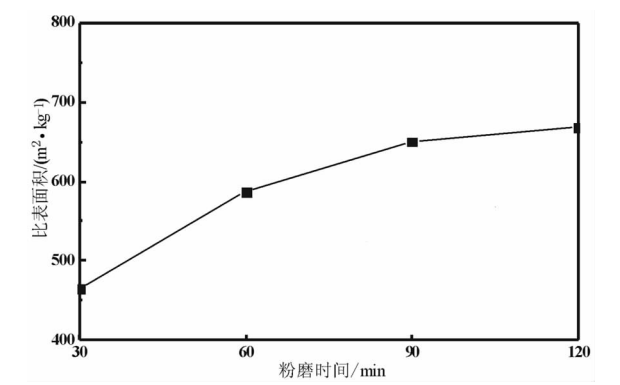


图 2 粉磨时间对钢渣粉比表面积的影响
Fig. 2 Influence of grinding time on specific surface area of steel slag powder

从图 2 中可以看出,随着粉磨时间的增加,钢渣粉的比表面积逐渐增大,在粉磨初期,钢渣粉比表面积增大较快,随着粉磨时间的逐渐变长,钢渣粉比表面积增大的速率逐渐变慢。当粉磨时间从 60 min 增加到 90 min 时,比表面积增加了 10.73%,而当粉磨 90 min 以后,钢渣粉比表面积增加的速率快速下降,粉磨时间从 90 min 增加至 120 min 时,比表面积仅增加了 2.77%。

2.2 磨细钢渣粉的粒度分布特征

不同粉磨时间钢渣粉粒度分布和粒度累积分布情况见图 3 和图 4 所示。不同粉磨时间钢渣粉特征粒径见表 3 所示。

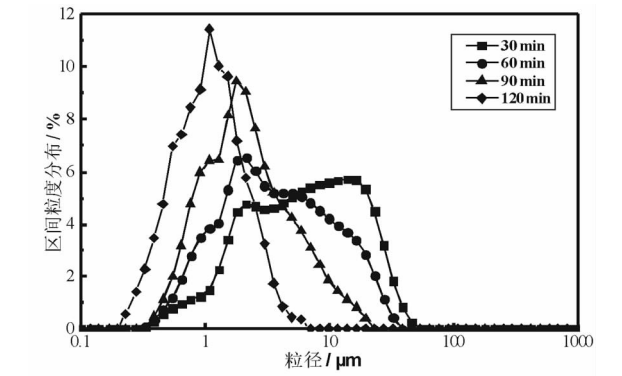


图 3 不同粉磨时间钢渣的粒度分布
Fig. 3 Particle size distribution curves of steel slag powder for different grinding time

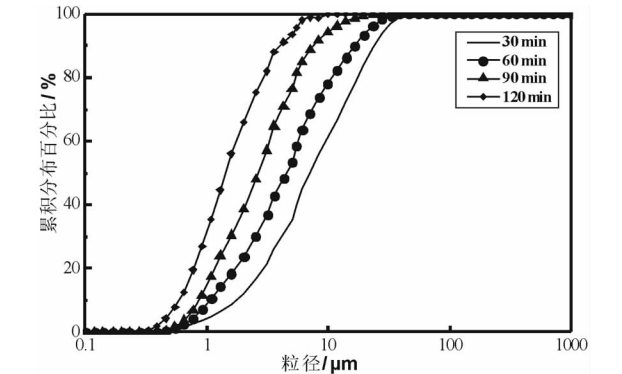


图 4 不同粉磨时间钢渣粒度累积分布
Fig. 4 Cumulative distribution curves of steel slag powder for different grinding time

表 3 不同粉磨时间钢渣粉的特征粒径
Table 3 Character diameter of steel slag powder for different grinding time

粉磨时间	特征粒径/μm		
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
30 min	1.67	7.02	24.21
60 min	1.09	3.97	16.55
90 min	0.82	2.17	7.75
120 min	0.67	1.51	4.17

从图 3 和图 4 可以看出,机械力粉磨对于钢渣粉颗粒粒度分布的影响较大,随着粉磨时间增加,钢渣粉颗粒的粒径向细颗粒方向移动。随着粉磨时间的增加,钢渣的比表面积不断增大,钢渣粉中亚微米级颗粒逐渐增多^[8,10],大颗粒所占比例逐渐变小。当粉磨 60 min 时,粒径在 15 μm 以下的颗粒所占比例接近 75%。当粉磨时间继续增加,钢渣粉的粒度分布范围虽然也在变窄,但是其粒度分布范围向粒度小的方向集中速度明显变慢。

D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别代表样品颗粒所占比例达到总样品量 10%、50% 和 90% 时所对应的颗粒直径。从表 2 中可以看出,随着钢渣粉磨时间的增加,不同细度钢渣粉的特征粒径 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 呈现出减小的趋势。在粉磨初期,主要表现为颗粒的尺寸变化,磨球的相互碰撞能够使得微细颗粒迅速增加,粉体的比表面积也随之快速增加。当粉磨时间延长到一定程度,颗粒的几何尺寸减小变得困难,由于微小颗粒的大量聚集而出现粉磨平衡,即所谓的粉磨极限。此时分子、原子间的绝大多数弱键已经断裂,进一步断裂较强的高能键难度增大,阻碍了粗颗粒的进一步磨细,使粉磨效率逐渐降低。

2.3 不同粉磨时间钢渣粉的 XRD 分析

机械力粉磨一方面可以使得原料的颗粒直径减小,另一方面还会改变颗粒表面的物理化学性质,颗粒表面发生畸变,颗粒活性被大大激发^[8,10]。随着粉磨的持续进行,原料的比表面积逐渐增大,晶格迅速变小,在晶格能发生损失的位置上会出现晶格缺陷、错位等情况,使得颗粒的表面能和内能会显著增加,而在颗粒表面形成非晶态结构,这类结构遇水后能够快速发生反应,原料的反应活性增强。图 5 为不同粉磨时间的钢渣 XRD 图。

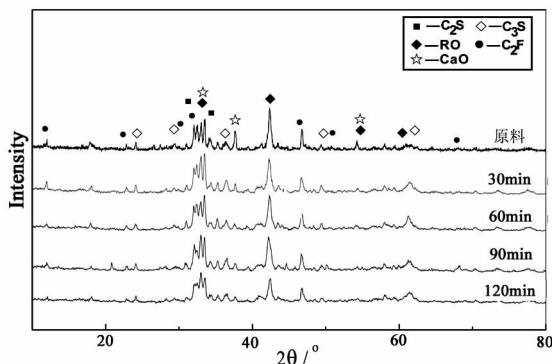


图 5 不同粉磨时间钢渣粉的 XRD 图

Fig. 5 XRD spectra of steel slag powder for different grinding time

由图 5 可以看出:钢渣颗粒通过球磨机粉磨以后,各主要物相的衍射峰强度有所降低,随着粉磨时间的不断增加,衍射峰强度不断减小,主要矿物的峰形也逐渐宽化,说明晶体结构逐渐向无定形结构方向转变。随着粉磨时间的延长, C_2S 、 C_3S 和 CaO 的衍射峰逐渐变弱直至消失。 C_2F 和 RO 相的衍射峰强度虽然有所降低,但衍射峰依然高并且很强。主

要是由于 RO 相的形成是在炼钢炉的高温条件下 MgO 、 FeO 和 MnO 形成的固溶体。 FeO 为 RO 相中的主要化学组成,因此, RO 相由于 FeO 等成分,具有金属质材料一些性能,难以通过机械力磨细,其易磨性较差。另一方面,钢渣中还含有一部分铁酸盐矿物,铁酸钙为熟料中的耐磨相,也是造成钢渣粉磨困难的一个原因。所以 C_2F 和 RO 相是钢渣中易磨性较差的物相,而钢渣中 C_2S 、 C_3S 和 CaO 的易磨性相对较好^[6,10]。

2.4 不同粉磨时间钢渣粉对混凝土性能的影响

不同粉磨时间钢渣粉对混凝土试块抗压强度的影响结果见图 6 所示。

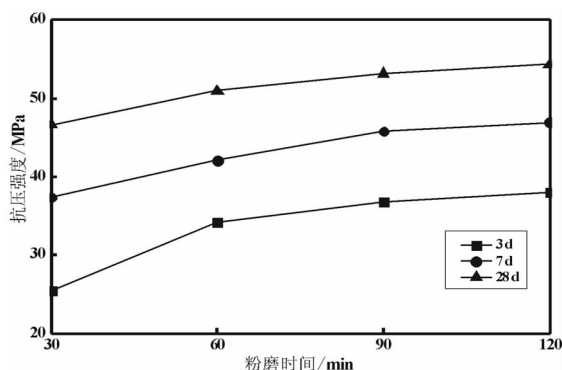


图 6 不同粉磨时间钢渣粉对混凝土抗压强度的影响

Fig. 6 Influence on compressive strength of concrete with steel slag powder

从图 6 可以看出,在相同配合比条件下,随着钢渣粉粉磨时间的增加,比表面积相应增大,混凝土试块的 3 d、7 d、28 d 强度均有一定程度提高,其中 3 d 强度的提高较为显著。当钢渣粉的比表面积超过 $560 \text{ m}^2/\text{kg}$ 时,28 d 强度继续增加的趋势较为平缓。钢渣粉比表面积对 3 d 强度影响较大,对 28 d 强度影响较小。机械粉磨使钢渣比表面积增大的同时伴随着钢渣晶体结构的改变。晶格的尺寸变小,使得钢渣颗粒中矿物与水接触面积增大,水化反应速率相应提高^[11-13];同时,机械力粉磨能够使得钢渣颗粒的结构发生畸变,减小矿物晶体的结合键键能,矿物结晶度降低,使得水分子进入矿物内部的阻力减小,有助于加速水化反应。因此提高钢渣的比表面积有利于混凝土试块强度的提高。但另一方面,由于钢渣易磨性较差,要获得较大比表面积的钢渣微粉其粉磨能耗将快速增加,进而大幅提高其应用成

本。周惠群等^[14]研究结果表明,钢渣细度在 350 m²/kg 以上时,掺量在 10% ~40%,生产的钢渣硅酸盐水泥可以达到 32.5 级别。当钢渣粉比表面积达到 450 m²/kg 时,也仅仅可以生产出 42.5 级别的钢渣硅酸盐水泥,而本课题的研究结果表明,实验所用钢渣可以粉磨至比表面积 650 m²/kg,此时制备的混凝土强度可以达到 C50 级别,显著高于前者的研究。因此综合考虑,该钢渣较为合适的粉磨时间为 90 min,此时比表面积为 650 m²/kg。将钢渣磨细到此种条件下,能够作为矿物掺合料用于混凝土制备之中,对于提高钢渣的综合利用率有极大的促进作用。

3 结 论

(1)钢渣粉的易磨性较差。随着钢渣粉磨时间的增加,钢渣粉的比表面积显著增大,钢渣粉颗粒的粒径向细颗粒方向移动。当粉磨时间继续增加,钢渣粉的粒度分布范围虽然也在变窄,但是其粒度分布范围向粒度小的方向集中速度明显变慢。

(2)钢渣粉的粉磨时间对混凝土的早期抗压强度有较大影响,粉磨时间越长,所制备的混凝土抗压强度越高,但是粉磨成本会快速上升,综合考虑,钢渣粉较为合适的比表面积为 650 m²/kg。

参考文献:

[1] 崔振民,吴伟宏,姜琳,等. 浅析我国矿产资源综合利用[J]. 中国矿业,2013(2):40-43.

[2] 张朝晖,廖杰龙,巨建涛,等. 钢渣处理工艺与国内外钢

渣利用技术[J]. 钢铁研究学报,2013,25(7):1-4.

[3] 赵旭光,赵三银,李宁,等. 高钢渣掺量和高强度钢渣水泥的研制[J]. 武汉理工大学学报,2004,26(1):38-41.

[4] 付卫华,王长龙,郑永超,等. 钢渣的胶凝性能研究[J]. 钢铁,2016,32(2):74-78.

[5] 董涛. 钢渣在水泥生产中的应用研究[D]. 济南:济南大学,2012.

[6] 刘轩,崔孝炜,倪文,等. 钢渣粉对全固废混凝土强度的影响[J]. 金属矿山,2016(10):189-192.

[7] Wang Q, Yan P Y. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7):1134-1140.

[8] 黄晓燕,倪文,祝丽萍,等. 齐大山铁尾矿粉磨特性[J]. 北京科技大学学报,2010(10):1253-1257.

[9] Mason. B. The constitution of some open-heart slag[J]. Journal of Iron and Steel Institute, 1994(11):69-80.

[10] 侯贵华,李伟峰,王京刚. 转炉钢渣中物相易磨性及胶凝性的差异[J]. 硅酸盐学报,2009,37(10):1613-1617.

[11] 崔孝炜,庞华,狄燕清. 利用钼尾矿制备矿物掺合料的试验研究[J]. 矿产保护与利用,2017(2):90-95.

[12] 崔孝炜,倪文. 钢渣粉掺入对高强尾矿混凝土性能的影响[J]. 金属矿山,2014(9):177-180.

[13] Yan P Y, Mi G D, Wang Q. A comparison of early hydration properties of cement-steel slag binder and cement-limestone powder binder[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(1):193-200.

[14] 周惠群,李强,杨晓杰,等. 钢渣掺量和细度对水泥物理性能影响研究[J]. 建材世界,2012,33(1):1-4.

引用格式:崔孝炜,狄燕清,南宁. 钢渣的机械力粉磨特性[J]. 矿产保护与利用,2017(5):77-81.

CUI X W, DI Y Q, NAN N. Grinding characteristics of steel slag[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(5):77-81.