

水热条件下低碱度钢渣的激发研究

柯昌君^{1,2}, 苏达根¹

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510640; 2. 长江大学, 湖北 荆州 434025)

摘要 分别以石灰和石膏作为低碱度钢渣的激发剂对低碱度钢渣的蒸压强度进行了研究。结果显示, 在 185℃ 水热条件下, 低碱度钢渣制品强度较低, 氢氧化钙能激发低碱度电炉氧化钢渣活性, 其激发作用主要是通过激发镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体来实现的。掺入少量石膏可大幅提高钢渣的强度, 但过量石膏会导致低碱度钢渣蒸压制品强度快速下降。

关键词 低碱度钢渣; 水热反应; 激发剂

中图分类号 X757 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6532(2004)06-0040-05

随着炼钢和综合利用技术的发展以及矿源能源的紧张, 不少国家对钢渣的利用率迅速提高。在我国, 钢年产量已超过亿 t, 而炼钢生产中的钢渣则以每年 1200 万 t 的速度增加。大量钢渣的弃置堆积, 占用大量土地, 严重污染环境。目前, 钢渣主要代替碎石或细骨料用于路基、堤坝或工程回填等。通常, 活性较高的钢渣应用量较大, 活性较小的钢渣应用量极低。因此, 如何合理的利用低碱度钢渣, 对环境保护、工业废物资源化具有重大的现实意义。

1 实验与测试

1.1 实验用原材料

(1) 低碱度钢渣: 选用广东某钢厂电炉氧化渣, 将其磨细至比表面积为 340m²/kg 的细粉, 其化学成分见表 1, XRD 分析见图 1。

表 1 电炉氧化渣化学成分/%

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅
22.72	24.46	4.62	12.06	25.44	4.86	5.01

碱度 $R = \frac{(\% \text{CaO})}{(\% \text{SiO}_2) + (\% \text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{24.46}{22.72 + 5.01} = 0.88$, 其碱度低于《用于水泥中的钢渣》(YB/T022-92) 规定的 1.8, 为低碱度钢渣。

电炉氧化渣的主要矿物组成为 RO 相

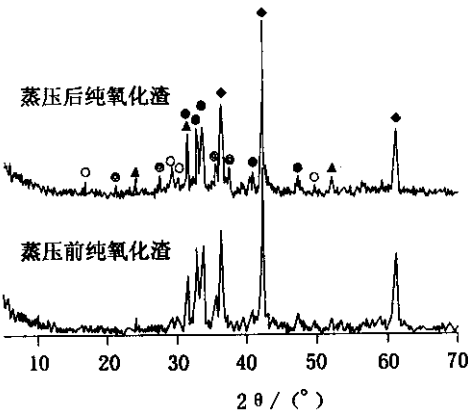


图 1 电炉氧化渣的 XRD 图谱

● 镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体, ▲ 钙铝黄长石, ◆ RO 相, ○ CSH(B), ◎ C₂SH(A)

收稿日期 2003-12-08

作者简介 柯昌君(1964-), 男, 华南理工大学博士研究生, 主要从事环境材料及建筑材料等方面的研究。

万方数据

(FeO 和 MgO 的固溶体)、镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体,少量的钙铝黄长石和玻璃相。

(2) 石灰:购自广西, A - CaO 为 89.52%, 陈化 14d 后烘干,磨细,密封备用。细度为 0.08mm 筛筛余量小于 3%。

(3) 石膏:分析纯二水石膏,广州化学试剂厂生产。

1.2 实验方法

(1) 试样成型及养护

采用 $\Phi 36 \times 36\text{mm}$ 圆柱模,成型压力为 6kN。

养护制度:升温 1.5h,恒温 6h,降温 1.5h。恒温温度 185℃。试件入釜前静停 16h。

(2) 扫描电镜及 X 射线衍射分析

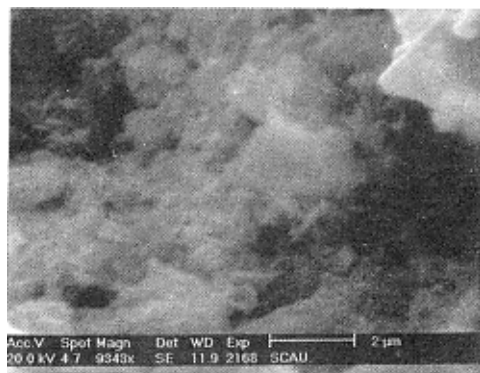
扫描电镜分析采用 Philips XL30ESEM 型扫描电镜仪,样品进行抽真空和喷金处理。

试块样品磨细至全部通过 0.08mm 方孔筛,采用 D/max - III A 型全自动 X 射线衍射仪。

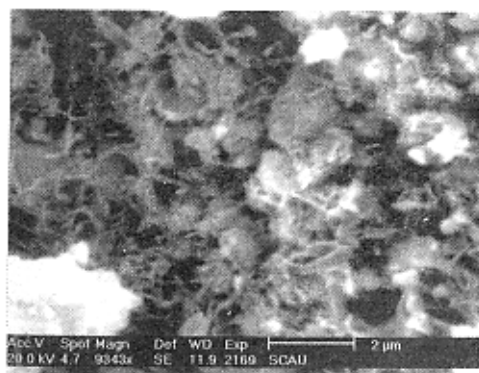
2 结果分析与讨论

2.1 低碱度钢渣的水热水化

将电炉氧化渣粉压力成型(水渣比 0.15),静停,入釜蒸压,出釜。试件冷却至室温后,测得其抗压强度为 11.8MPa。将蒸压试件取小块试样进行 SEM 分析,另取小块试样在 55℃ 温度下烘干后磨细进行 XRD 分析。结果见图 1 和图 2。



(a)



(b)

图2 氧化渣蒸压后的 SEM 照片

比较图 1 可见,经蒸压后氧化渣中的 FeO 和 MgO 的固溶体、镁蔷薇辉石和硅酸二钙的固溶体以及钙铝黄长石依然存在,有少量 CSH(B) 和 $C_2SH(A)$ 生成。从 FeO - MgO 固溶体的 SRD 特征峰(2.48)以及 C_2AS 的 XRD 特征峰(3.71)可以看出,氧化渣中这两种矿物基本没有变化。可以认为,FeO - MgO 固溶体形成的 RO 相和钙铝黄长石在 185℃ 的水热条件下其水化活性很低。镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体的 XRD 特征峰(2.67 和 1.92)有所减弱。有少量镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体参与了水热反应。显然,在

185℃ 水热条件下,只有玻璃相和少量镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体参与了反应,氧化渣中矿物组成大部分仍未水化。

从图 2 可见,水化产物以小尺寸卷叶状为主,相互搭接,形成网络。水化产物的数量不多。这是氧化渣在 185℃ 蒸压条件下强度较低的原因。显然,氧化渣靠自身的水化活性并获得高强度是困难的,必须通过激发其活性来加速其水化速度。

2.2 水热条件下氢氧化钙对氧化渣的碱激发作用

将氢氧化钙按一定配比掺入氧化渣中,

压力成型,静停 16h 后蒸压。结果见表 2。

表 2 氢氧化钙对氧化渣蒸压制品强度的影响

编号	氧化渣/%	氢氧化钙/%	水固比	强度/MPa
3-1	100	0	0.15	11.0
3-2	94	6	0.15	12.5
3-3	90	10	0.15	13.3
3-4	86	14	0.15	18.7
3-5	82	18	0.15	22.3

从表 2 可以看出:随着氢氧化钙掺入量的增加,氧化渣的蒸压制品强度明显增加。将编号 3-5 (掺 18% 的氢氧化钙) 的蒸压试样作 XRD 和 SEM 分析,结果见图 3 和图 4。

从图 3 可以看出,加入 18% 的氢氧化钙后,氧化渣的水化产物种类较纯氧化渣蒸压

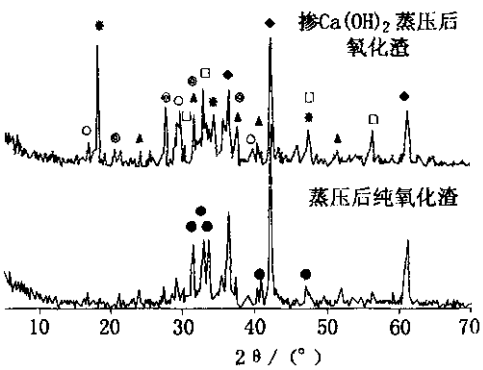
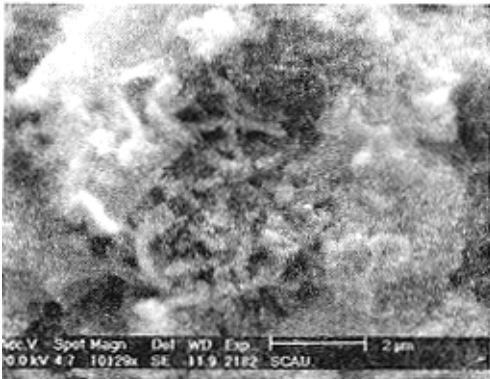
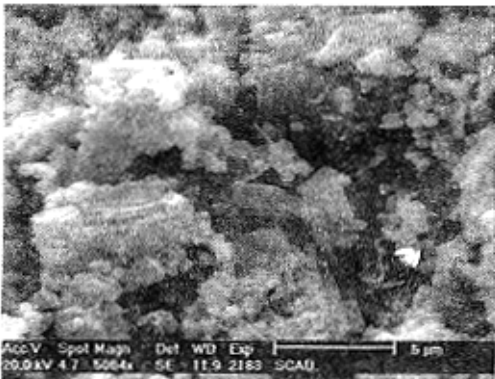


图 3 掺 18% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与纯氧化渣蒸压后 XRD 比较

● 镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体, ▲ 钙铝黄长石, ◆ RO 相, ○ $\text{CSH}(\text{B})$, ◎ $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$,
※ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, □ 水石榴石



(a)



(b)

图 4 掺 18% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的蒸压氧化渣 SEM 照片

后增多。除纯氧化渣蒸压后出现的 $\text{CSH}(\text{B})$ 和 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ 外,还出现了水石榴石。与纯氧化渣蒸压后 XRD 图谱比较可以发现:加入氢氧化钙后, FeO 与 MgO 固溶体的 XRD 特征峰 (2.48) 未发现变化。 C_2AS 的 XRD 特征峰 (1.75) 有所降低,说明在氢氧化钙的作用下,有少量 C_2AS 参与了水化反应。镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体的 XRD 特征峰 (2.67) 明显减弱。可以认为,氢氧化钙激发了镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体的水化。

从图 3 中还可以看出,加入氢氧化钙后,

氧化渣蒸压后的水化产物在种类、数量上有所增加。除了水石榴石出现外, $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ XRD 特征峰 (3.27) 有所提高。可以认为,镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体以及少量 C_2AS 参与水化生成了 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ 和水石榴石。

通过 SEM 观察,加氢氧化钙的氧化渣蒸压后的水化产物数量明显增多。从图 4a 中可以看出,在钙铝黄长石的包围中,有 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ 和小晶粒的水石榴石生成。从图 4b 可以看出,有大量的水石榴石生成,并有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 六方板状晶体出现。

由于该氧化渣中 CaO 含量较低, 碱度很低 ($R = 0.88$), 掺入氢氧化钙可起到碱性激发剂的作用。通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对氧化渣水热活性的激发, 部分镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体、少量钙铝黄长石水化生成 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ 和水石榴石。

2.3 水热条件下石膏对氧化渣的激发作用

将石膏按一定配比掺入氧化渣中在 1.3MPa 的条件下蒸压恒温 6h, 结果见表 3。

表 3 石膏对氧化渣蒸压制品强度的影响				
编号	石膏/%	氧化渣/%	水固比	抗压强度/MPa
4-1	0	100	0.15	11.2
4-2	0.67	99.33	0.15	21.0
4-3	1.00	99.00	0.15	15.2
4-4	1.33	98.67	0.15	12.0
4-5	1.67	98.33	0.15	9.5
4-6	2.67	97.33	0.15	7.4
4-7	10.00	90.00	0.15	4.7

从表 3 可见, 电炉氧化渣蒸压制品强度在石膏掺量为 0.67% 时出现最大值。继续增大掺量制品强度出现大幅下降。

图 5 为掺入 10% 石膏的钢渣蒸压后 XRD 图谱。可以看出, 氧化渣中矿物成分 RO 相、镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体以及钙铝黄长石依然存在, 有 $\text{CSH}(\text{B})$ 形成, 同时有 CaSO_4 伴生。纯氧化渣蒸压后出现的 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ 在加入石膏后没有出现。从图 6 中可以看到水化产物明显减少。显然, 石膏掺量过多, 石膏中 Ca^{2+} 抑制了钢渣中 Ca^{2+} 的溶出, 导致钢渣水化产物的量明显减少, 这是其强度明显下降的主要原因。

3 结 论

在 185℃ 的水热条件下蒸压低碱度钢渣, 其蒸压试件强度较低。低碱度电炉氧化渣中 RO 相和钙铝黄长石基本不参与反应, 仅玻璃相、部分镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶

万方数据

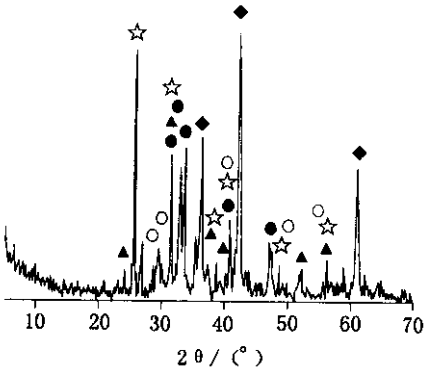


图 5 掺入 10% 石膏的钢渣蒸压后 XRD 图谱

● 镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体, ▲ 钙铝黄长石, ◆ RO 相, ○ CSH(B), ☆ CaSO_4

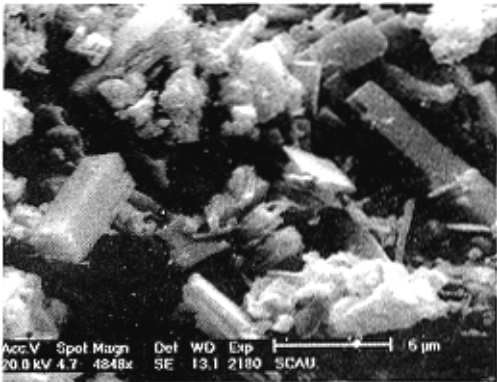


图 6 掺入 10% 石膏的钢渣蒸压后 SEM 照片

体参与了水化反应。

通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发可提高低碱度电炉氧化渣在水热条件下的水化活性。氢氧化钙对低碱度电炉氧化渣活性的激发主要是通过激发镁蔷薇辉石和硅酸二钙固溶体来实现的。

石膏对低碱度钢渣强度的影响甚大。低碱度钢渣中 Al_2O_3 的含量为 4.62%, 石膏的最佳掺入量范围很小。少量掺入石膏可大幅提高低碱度钢渣强度。超过石膏最佳掺入量, 蒸压制品强度迅速下降。

改性粉煤灰填充橡胶的研究

钱运华, 金叶玲

(淮阴工学院化工系, 江苏 淮安 223001)

摘要 研究了改性粉煤灰填充橡胶物理机械性能,结果表明 经过改性处理的粉煤灰对橡胶具有良好的补强作用,可以完全替代 CaCO_3 、部分替代炭黑。

关键词 粉煤灰;填充;橡胶;补强作用

中图分类号 X784 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6532(2004)06-0044-04

1 前言

粉煤灰是在燃烧过程中产生的一种固体废物,随着国民经济的快速发展,粉煤灰的产量也与日俱增,绝大多数堆积于灰场,这不仅耗费了大量的土地资源,也严重污染环境 我国每年直接用于处理粉煤灰的费用达数10亿元^[1~2]。因此,粉煤灰的综合利用成为环保领域的一个重要课题。

目前,粉煤灰主要用于建材、铺路等方面,利用率还比较低。以粉煤灰为主要原料研制补强材料替代橡胶中的炭黑,是粉煤灰

综合利用的途径之一。橡胶制品中所用的炭黑,一般是用石油、天然气、焦炉煤气、煤焦油等生产而成。由于这些资源短缺,导致炭黑价格上浮,严重影响了橡胶制品的成本。因而研制价廉的新型无机填充剂,部分替代炭黑已成为降低橡胶制品成本的重要手段。

近年来研究表明,以粉煤灰作为橡胶补强填料,原料来源广,生产制备工艺简单,投资少,成本低,既可节约炭黑,又可解决环境污染问题,具有显著的经济效益和社会效益^[3]。但粉煤灰属于无机极性物质,它与非极性高分子材料亲和性差,因而限制了它的

Study on Activation for Steel-slag with Lower Alkalinity in Hydrothermal Condition

KE Chang-jun, SU Da-geng

(South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract The activation of steel slag with lower alkalinity by activators (lime and gypsum) in hydrothermal condition was researched. The results showed that the compressive strength of the steel slag is low at 185°C in hydrothermal condition. Calcium hydroxide can stimulate the activity of electric furnace oxidizing slag with lower alkalinity through activating merwinite and dicalcium silicate. The compressive strength of autoclaved steel slag products can be enhanced obviously by addition of lime or a few of gypsum.

Key words Steel slag with lower alkalinity; Hydrothermal reaction; Activator

收稿日期 2003-12-23

作者简介: 钱运华(1962-),男,化学工程实验室主任,高级实验师,从事无机填料开发和研究工作。