

不同处理工艺的钢渣理化性质和应用途径对比分析

黄毅, 徐国平, 杨巍

(中钢集团武汉安全环保研究院, 湖北 武汉 430081)

摘要:分析了热泼渣、热闷渣、风淬渣及滚筒渣四种转炉钢渣的物相组成、显微结构、化学组成、活性、稳定性等理化性质特点,并根据性质特点分析了四种渣的应用途径。结果表明:不同处理工艺的钢渣由于冷却方式和条件的不同,理化性质上呈现不同特点,决定了其利用方式的差异性。

关键词:转炉钢渣;理化性质;应用途径

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.06.016

中图分类号:TD989;TF111 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)06-0062-05

钢渣是钢铁行业产生的一种固体废弃物,其综合利用途径主要用于建筑材料、筑路材料、肥料和污水处理材料等。钢渣的性质决定了钢渣的利用途径,而钢渣的性质很大程度上受到钢渣处理工艺的影响。目前,我国钢渣的处理工艺包括冷弃、热泼、热闷、风淬、滚筒、盘泼等。钢渣的理化性质除了粒度分布、化学成分、物相组成、显微结构外,体积稳定性、易磨性、胶凝活性也是其重要的应用性能指标。钢渣中含有一定量的游离CaO和MgO,这两种成分遇水反应生成Ca(OH)₂和Mg(OH)₂而产生体积膨胀,使用时会造成道路、建筑制品或建筑物开裂而破坏,导致严重后果,因此在利用到上述领域前,必须进行稳定性评价。钢渣的易磨性和胶凝活性决定了其在钢渣微粉和钢渣水泥领域应用的可行性和经济性。

本文选择了国内大型联合钢铁企业具有代表性的四种转炉钢渣,即热泼钢渣、热闷钢渣、风淬钢渣及滚筒钢渣,开展不同处理工艺的钢渣理化性质和应用途径的比较分析研究,从而为其合理利用提供数据和理论支撑。

1 样品及分析方法

1.1 钢渣样品

热泼钢渣、热闷钢渣、风淬钢渣及滚筒钢渣分别从四家钢铁企业所取得,四种渣均为未经预处理和

陈化的冷态原渣。

1.2 钢渣理化性质分析方法

钢渣经烘干、破碎、手工和磁铁磁选后研磨至80μm以下,用X射线荧光光谱分析仪(XRF)测试其化学成分,X射线衍射仪(XRD)测试其物相,根据标准《钢渣化学分析方法》(YB/T 140-2009)中的规定测试f-CaO含量。选取钢渣样品经磨面、抛光、清洗处理后,用扫描电镜(SEM)背散射电子像(BEI)观察试样中各物相的显微形貌,并结合X射线能量色散谱(EDS)对各物相的化学组成进行分析。钢渣的稳定性按照国家标准《钢渣稳定性试验方法》(GB/T 24175-2009)规定的方法测定,易磨性按照行业标准《冶炼渣易磨性试验方法》(YB/T 4186-2009)规定的方法测定,胶凝活性按照《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》(GB/T 20491-2006)附录A的规定测定。

2 结果与讨论

2.1 外观形貌和粒度分析

从外观形貌上看,风淬渣为黑色球状,表面光滑,其余三种为深灰色或褐色的块状。

四种渣的粒度见表1。热泼渣、热闷渣的粒度分布范围宽,2.36mm以下的颗粒较少,热泼渣的粒度最大,26.5mm以上的占45.9%。滚筒渣粒度较

收稿日期:2014-04-14

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划课题(2012BAC02B02)

作者简介:黄毅(1981-),男,博士,工程师,研究方向为固体废物资源化。

细,分布也较为均匀,4.75mm 以下的占到一半以上。风淬渣粒度分布较均匀,粒度最细,96% 在 4.75mm 以下。

表1 钢渣粒度分布

Table 1 Particle size distribution of steel slags

尺寸/mm	31.5	26.5	13.2	4.75	2.36	0.3	0.075
热闷渣/%	3.3	4.7	22.7	74.0	89.4	96.8	98.3
热泼渣/%	45.8	45.9	61.4	88.8	95.3	99.7	99.9
风淬渣/%	0	0	0.6	4.0	34.4	87.8	98.8
滚筒渣/%	3.7	3.7	6.4	42.9	66.0	90.0	95.7

2.2 化学成分分析

四种钢渣的化学成分见表2。由表2可知,四种钢渣的化学成分相差不大,碱度在2.7~3.3之间,均属高碱度渣。风淬渣的 Fe_2O_3 含量最大的原因应当是在风淬过程中,熔融和半熔融钢渣与高速气流相遇,渣中的金属铁更易被氧化,形成磁性较弱的铁氧化物的缘故。四种渣f-CaO含量相差较大。热泼渣的f-CaO含量最大,滚筒渣次之,热闷渣和风淬渣f-CaO含量较小。热闷法能利用热闷池内熔渣的余热产生大量饱和蒸汽,与钢渣中不稳定的游离f-CaO、f-MgO等反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,从而f-CaO含量小^[1]。风淬工艺中,压缩空气氧化渣中的 $\text{CaO} \cdot \text{FeO}$ 生成稳定的铁酸钙,另外热态渣落入水池中冷却时也促进了f-CaO的消化反应,使风淬渣中f-CaO含量相对较小。滚筒渣的碱度最高,但f-CaO含量不到热泼渣的一半,这是因为滚筒工艺中渣破碎充分,能与水更加充分接触,有利于f-CaO的消化^[2]。

表2 四种渣的化学成分/%

Table 2 Chemical composition of steel slags

成分	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	碱度	f-CaO
热泼渣	14.59	44.84	1.41	4.99	28.25	1.94	2.71	7.95
热闷渣	15.50	45.34	2.50	5.16	23.51	1.26	2.71	1.30
风淬渣	10.93	42.03	1.99	8.64	30.46	2.93	3.03	0.70
滚筒渣	12.50	47.46	1.81	6.40	28.24	2.02	3.27	3.48

2.3 物相组成和显微结构分析

图1为四种渣的XRD分析图。由图1可知四种渣的主要物相包括硅酸二钙(C_2S)、硅酸三钙(C_3S)、铁酸二钙(C_2F)、铁酸一钙(CF)及RO相(二价金属离子固溶体)等。滚筒渣、热闷渣和热泼渣都有 C_3S 生成,碱度最高的风淬渣却未见 C_3S 的特征峰。从风淬渣的XRD衍射图也可以看出,渣中铁酸钙含量较高,而RO相相对较小,MgO含量高,这证

明了在风淬过程中RO相中的FeO易被氧化成 Fe_2O_3 ,在快速冷却过程中与CaO结合形成更加稳定的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$,同时MgO从RO相释出,则与 SiO_2 结合的CaO减少, C_3S 不易形成^[3]。热闷和热泼渣的RO相生成量较大,而 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 生成量较小,这可能与热泼和热闷工艺处理过程中渣与空气接触程度不如风淬和滚筒处理工艺及这两种渣相对较低的碱度有关。同时,热泼、热闷和滚筒渣中出现了较强的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的峰,这说明在未处理前三种渣中都含有较多的f-CaO,而热闷工艺和滚筒工艺对f-CaO的消解更加充分,使得处理后渣中f-CaO含量相对较小,而热泼渣f-CaO含量仍然较高(见表2)。

图2(a)~(c)所示为热泼渣样品不同显微区域放大500倍的显微结构图。由图2可以看出,热泼渣结构不均匀。深灰色A相为硅酸钙相,呈破布状、圆粒状、叶片状、梭状和无规则形状等多种形貌,尺寸在20~100 μm 之间,这表明热泼钢渣自熔体析晶时,晶体生长条件差异较大,同时由图2-c可以看出各晶相生长具有明显方向性,多呈扁平状,这些都说明热泼钢渣熔体流动状态和热力学状态不均匀,导致钢渣结构的不均匀。灰色无规则B相为铁铝酸钙相,浅灰色C相为以FeO为基体的RO相,亮白色D相为夹杂的金属铁,黑色E相为以MgO为基体的RO相。硅酸钙相、RO相和铁铝酸钙相三种矿物为主导相互嵌套分布组成了热泼渣的显微结构。图3所示为热闷渣的显微结构图,其中图3(a)放大倍数为100倍,图3(b)~(c)为不同显微区域放大500倍的照片。由图3可知,热闷渣较热泼渣结构更均匀,图中深灰色A相为硅酸钙相,大多数尺寸在50 μm 左右,但也存在数百微米大小的粗晶粒。熔融钢渣中 C_2S 和 C_3S 的析晶发生在高温冷却段,这说明热闷工艺在高温段属于缓冷体系,因而析晶有充分的时间长大^[4]。B矿物为RO相,C相为铁酸钙相,D相也为硅酸钙相但包裹着RO相。图4(a)~(c)所示分别为风淬渣放大50倍、500倍和1000倍的显微结构图。由图4可以看出风淬渣形貌呈明显球状,图中深灰色圆形、椭圆形或鬼手状的A相为硅酸钙相,粒径大小比较均匀,尺寸在10~20 μm 之间,明显要小于热泼渣和热闷渣中的硅酸盐相,这说明风淬渣在高温段属于急冷体系;B相为铁酸钙相,C相为MgO,含量相对较大,C相周边分布少量以FeO为基体的RO相(D相),这也印证了

上述 XRD 分析,即在风淬过程中 RO 相中的 FeO 易氧化并与 CaO 生成更加稳定的铁酸钙相, MgO 则分离出来成为独立相。图 5(a) ~ (c) 所示分别为滚筒渣放大 200 倍、500 倍和 1000 倍的显微结构图。滚筒渣中出现了板状的硅酸三钙相(图 5a 中的 A 相),这应当与其有最高的碱度有关,硅酸三钙相尺寸在 $100\mu\text{m}$ 左右,晶体发育较好。图 5 中的 B 相为硅酸二钙相,形貌为圆形或椭圆形,尺寸 $10 \sim 50\mu\text{m}$; C 相为 MgO; D 相为铁酸钙相; E 相为游离 CaO,应当为 C_3S 分解所形成; C 和 D 相周边有少量以 FeO 为基体的 RO 相(F 相),这与风淬渣类似,与 XRD 分析结论相符。

通过以上分析可知,硅酸盐相、RO 相,铁酸钙相是四种转炉钢渣最为主要的三种物相,但它们的形貌和含量在四种渣之间有较明显的差异,这主要归结于不同处理方式的熔融钢渣的冷却方式和条件有所不同。

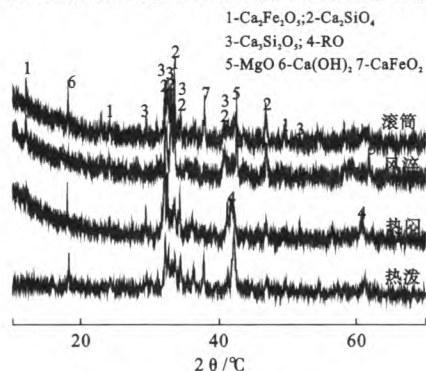


图 1 四种渣的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of four types of steel slag

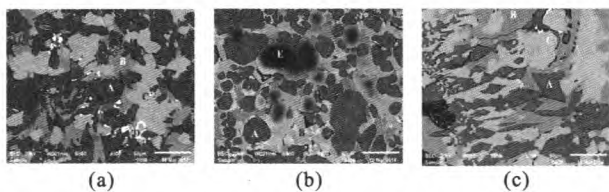


图 2 热泼渣的显微结构

Fig. 2 Microstructure of hot-spray slag

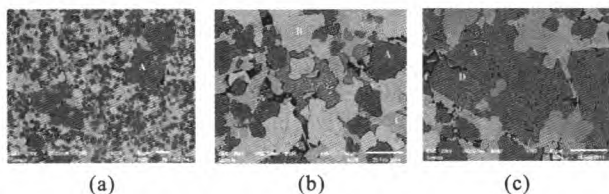


图 3 热闷渣的显微结构

Fig. 3 Microstructure of hot-stuffing slag

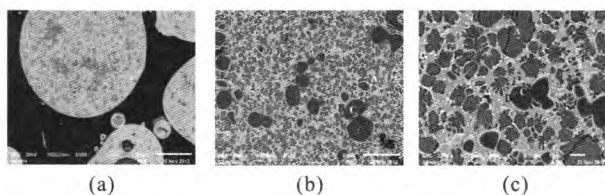


图 4 风淬渣的显微结构

Fig. 4 Microstructure of wind-quenched slag

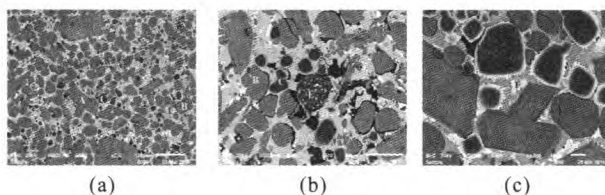


图 5 滚筒渣的显微结构

Fig. 5 Microstructure of BSSF slag

2.4 稳定性分析

钢渣的稳定性分为浸水膨胀率和压蒸粉化率,浸水膨胀率测定方法适用于道路路基和基层材料用钢渣、沥青路面集料用钢渣、工程回填料用钢渣,压蒸粉化率方法适用于建筑砂浆、建材制品及混凝土中的钢渣。表 3 所示为四种渣的稳定性测试结果,其中由于风淬渣粒度分布无法满足浸水膨胀测试要求,仅测试了压蒸粉化率。由表 3 可以看出,热泼渣浸水膨胀率远大于 2%,滚筒渣接近 2%,而热闷渣远小于 2%。标准《工程回填料用钢渣》(YB/T 801-2008),《道路用钢渣》(GB/T 25824-2010)中规定的浸水膨胀率要求不大于 2%,这表明热泼渣在用于工程回填和道路工程前需要进行稳定化处理,滚筒渣通过处理工艺调节和优化较易实现浸水膨胀率的合格,而热闷渣可以直接使用。四种渣的压蒸粉化率与浸水膨胀率有较好的对应关系,热闷和风淬渣粉化率较低,滚筒渣次之,热泼渣粉化严重。标准《普通预拌砂浆用钢渣砂》(YB/T 4201-2009)和《水泥混凝土路面用钢渣砂应用技术规程》(YB/T 4329-2012)对钢渣粉化率的要求是不大于 5.9%,因此,热泼渣在用于预拌砂浆和水泥混凝土路面用钢渣前需稳定化处理,滚筒渣通过处理工艺调节和优化较易实现压蒸粉化率的合格,热闷和风淬渣可直接使用。通过比较四种渣的 f-CaO 含量和稳定性数据可以看出钢渣的稳定性与其 f-CaO 含量有较好的正相关性,这表明 f-CaO 是影响钢渣稳定性的重要因素。

表3 四种钢渣的稳定性分析结果

Table 3 Results of volume stability test of steel slags

稳定性	浸水膨胀率/%	压蒸粉化率/%
热泼渣	5.04	17.05
热闷渣	0.35	0.81
风淬渣	-	1.03
滚筒渣	2.21	6.06

2.5 易磨性分析

表4为四种钢渣的粉磨功指数,粉磨功指数越大表示钢渣越难磨。由表4可以看出,热泼渣、风淬渣和滚筒渣的粉磨功指数都在100 MJ/t左右,相差不大,而矿渣和水泥熟料的粉磨功指数平均值分别为76.7 MJ/t和57.2 MJ/t,钢渣明显要比矿渣和熟料难磨。热闷渣粉磨功指数比其他渣样明显要小,这可能与其 Fe_2O_3 含量最小有关,另外,渣在热闷过程中自身产生了比较强的粉化的作用,因而磨细所需的能量减小。

表4 钢渣的易磨性分析结果

Table 4 Results of grindability test of steel slags

钢渣种类	粉磨功指数/(MJ · t ⁻¹)
热泼	99.7
热闷	82.5
风淬	97.5
滚筒	102.5

2.6 胶凝活性

表5为四种渣的7d和28d胶凝活性指数。国家标准《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》(GB/T 20491-2006)规定一级钢渣粉7d和28d活性指数分别不得小于0.65和0.80,二级钢渣粉7d和28d活性指数分别不得小于0.55和0.65。显然除风淬渣以外,其他3种钢渣的活性指数都能达到二级钢渣粉的标准要求。前人的研究^[5-6]表明钢渣的水硬性主要取决于所含的 C_3S ,其次是 C_2S ,而铁酸钙和RO相基本无水硬活性。因此,滚筒渣的活性指数最高应当与其碱度最高和发育较好的 C_3S 晶体含量较高有关,而风淬渣胶凝活性差的原因可能是基本无水硬活性的铁酸钙含量大而 C_3S 含量小。

表5 钢渣的胶凝活性分析结果

Table 5 Results of cementitious activity test of steel slags

钢渣种类	7d 活性指数	28d 活性指数
热泼	0.62	0.67
热闷	0.66	0.69
风淬	0.58	0.60
滚筒	0.70	0.72

2.7 各类钢渣的应用途径分析

热泼渣的粒度较大,4.75mm 以上的质量百分比达88.8%,31.5mm 以上的达45.8%,因而在通过简单的破碎工序后,适合用于工程回填,护岸工程材料,道路基层和垫层粗集料,沥青路面粗集料,混凝土粗集料等,也可以用于制备钢渣微粉。但是热泼渣游离 CaO 含量大,稳定性较差,因此在利用前必须经过陈化处理,使稳定性和游离 CaO 含量满足应用要求。另外,热泼渣显微结构的不均匀也有可能引起钢渣建筑材料产品质量的波动。热泼渣的高游离 CaO 含量有利于它在酸性土壤改良、废水处理、 CO_2 吸收等方面的应用。

热闷渣粒度较热泼渣小,4.75mm 以上的质量百分比达74.0%,主要集中在4.75~13.2mm 之间。从粒级级配来看,比较适合用于道路基层集料,以及经适当破碎作为钢渣砂用于水泥混凝土路面、制预拌砂浆,泡沫混凝土砌块、保温抹面砂浆和粘接砂浆、混凝土多孔砖和路面砖等。也可以用来制钢渣微粉,目前,由中冶建筑研究院开发的热闷钢渣和矿渣复合粉已经有了规模化的生产,并作为水泥混合材和混凝土掺和料在实际工程应用中取得了比较好的效果^[1]。

风淬渣粒度较细也很均匀,96% 都在4.75mm 以下,呈球形,因此适合用于作为道路基层、面层及建筑材料的细集料等。马钢的王雁等^[7]开展了马钢风淬钢渣在混凝土中替代黄砂的研究,结果表明配制同等级混凝土水灰比不变的情况下,风淬粒化钢渣砂混凝土强度高于普通黄砂混凝土强度,风淬渣代替黄砂非常适用于混凝土预制构件及道路工程。实际上,在1987年7月马钢用37t风淬渣,直接配制#300混凝土,配制了一段50m的试验路面,结果表明风淬渣代替天然细骨料做水泥混凝土路面材料,后期强度增进较黄砂高,路面耐磨性、使用寿命相应提高。但风淬渣由于活性较低,不适宜制备钢渣粉和钢渣水泥。

滚筒渣的粒度介于热闷河风淬渣之间,4.75mm 以下的占到50%以上,13.2mm 以上的占比不到

10%以上,因此从级配来看,滚筒渣适宜经过简单破碎后作为钢渣砂在砂浆、混凝土、砖等建材中使用。同时,滚筒渣的活性较好,可以用于制备钢渣微粉作为水泥混合材和混凝土掺和料。但是滚筒渣的压蒸粉化率和浸水膨胀率稍有偏高,因此还需一定的陈化处理。目前,宝钢对滚筒渣的利用包括生产绿色混凝土、钢渣微粉、透水砖等高附加值产品。

3 结 论

(1)热泼渣粒度较粗,风淬渣粒度细且均匀,热闷和滚筒渣粒度也大多在 13.2mm 以下。

(2)四种转炉钢渣的物相主要包括 C_2S 、 C_3S 、RO 相和铁酸钙相,四种渣的物相组成和显微结构的差异主要归因于化学成分和熔渣冷却方式、速度的差异。

(3)四种转炉钢渣的稳定性与其游离 CaO 含量密切相关,热闷和风淬渣稳定性较好,热闷渣次之,热泼渣最为不稳定,而对于胶凝活性,滚筒渣最好,热闷和热泼渣次之,风淬渣活性较差。

(4)热泼渣、风淬渣和滚筒渣的易磨性较差,粉磨磨指数远大于矿渣和水泥,热闷渣的易磨性相对

较好。

(5)针对四种钢渣的理化性质特点,提出了各种渣适合的利用途径,包括用于钢渣砂、道路工程、建筑材料、废水处理等。

参考文献:

- [1]朱桂林,张淑苓,陈旭斌,等.钢铁渣综合利用科技创新与循环经济、节能减排[J].冶金环境保护,2012(1):27-33.
- [2]曹志栋,谢良德.宝钢滚筒法液态钢渣处理装置及生产实绩[J].宝钢技术,2001(3):1-3.
- [3]李建新,余其俊,韦江雄.钢渣高温重构中 RO 相的转变规律[J].武汉理工大学学报,2012,34(5):1-4.
- [4]张玉柱,雷云波,李俊国.钢渣矿相组成及其显微形貌分析[J].冶金分析,2011,31(9):11-17.
- [5]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):1614-1617.
- [6]Kourounis S, Tsivilis S, Tsakiridis PE, et al. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag, Cement and Concrete Research, 2007(37):815-822.
- [7]王雁,叶平,张伟,等.风淬钢渣砂在混凝土中替代黄砂的试验研究[J].安徽冶金科技职业学院学报,2008,(18)2:32-38.

Comparative Analysis of Physicochemical Properties and Utilization Way of Steel Slags Treated with Different Methods

Huang Yi, Xu Guoping, Yang Wei

(Sinosteel Wuhan Safety & Environmental Protection Research Institute, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The mineral phase, microstructure, chemical composition, volume stability, cementitious activity and other physicochemical properties of four kinds of converter slags including hot-spray slag, hot-stuffing slag, wind-quenched slag and BSSF slag were analyzed. Based on the difference of properties, the appropriate utilization ways for four kinds of slags were advised. The results showed that the physicochemical properties of four types of slag presented different characteristic due to the difference of cooling methods and conditions so that the different utilization way should be considered.

Keywords: Converter slag; Physicochemical properties; Utilization way