



钢渣中游离氧化镁含量的测定及其减量控制措施

马来君¹, 连芳¹, 王瀚霄¹, 张作顺²

(1 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083;

2 北京生态岛科技有限公司工艺技术部, 北京 102402)

摘要:钢渣中存在的游离氧化镁易发生水化膨胀导致其安定性不良,限制了钢渣部分替代水泥制备胶凝材料的回收利用。本文优化了氯化铵-乙二醇滴定检测 f-MgO 的方法,研究表明以 RO 相和镁铁尖晶石相存在的氧化镁以及钢渣中的其他组分对 f-MgO 含量的检测干扰较小,测试数据准确度高,为钢渣安定性的判断提供了依据。同时,采用以铁尾矿和石灰石组成的改性剂对转炉钢渣进行改性,经 1350℃ 高温改性和水冷处理后,其中 f-MgO 含量可由 2.02% 降低至 0.89%,降幅达 55.94%。高温改性可以显著降低游离氧化镁的含量,有助于改善钢渣安定性。

关键词:钢渣;安定性;游离氧化镁;滴定;高温改性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.015

中图分类号:TD989;TQ172.9 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0070-06

钢渣是钢铁冶金过程产生的一种大宗二次资源,排出量为炼钢产量的 10%~14%。2013 年我国产生的钢渣量达到 1.01 亿 t,是我国主要的工业固体废弃物之一^[1]。钢渣成分与水泥类似,部分替代水泥制备胶凝材料成为体积消耗大、技术可行性高的主要应用途径,具有极大的发展前景^[2-3]。然而钢渣中含有较高的游离氧化钙和游离氧化镁成分,二者水化体积膨胀分别达 97.8% 和 148%,其制品体积稳定性存在问题,不仅影响水泥或混凝土的强度提高,而且对建材制品的耐久性产生不良影响,严重时会导致制品开裂、坍落而发生危险,阻碍了钢渣作为二次资源的回收利用,尤其是在建材领域大规模应用,造成了二次资源的浪费^[4]。因此对影响钢渣安定性的矿物进行定量检测和减量控制,从而改善其安定性的研究成为促进钢渣作为掺合料推广应用的技术关键。

钢渣中 f-CaO 含量的测定可通过冶金行业标准《钢渣中游离氧化钙含量测定方法》(YB/T 4328-

2012,乙二醇法)进行。而钢渣中氧化镁的存在形式多样对 f-MgO 的检测带来了困难。国内普遍采用测试钢渣中全镁(MgO)的含量进行钢渣安定性的评价,导致钢渣全镁含量高判定为安定性差的体系而废弃,造成钢渣的循环利用率低。因此区别对待钢渣中的氧化镁、准确检测 f-MgO 含量成为科学评价钢渣安定性的基础。研究结果表明,钢渣中 MgO 总量约为 1%~10%。在低碱度渣中 MgO 主要以镁蔷薇辉石或钙镁橄榄石等化合物存在,由于不会发生水化膨胀因此与钢渣的安定性无关;在中高碱度渣中 MgO 的主要存在形式为方镁石相(f-MgO)、RO 相、镁铁尖晶石相(MgFe₂O₄)等,其中 MgFe₂O₄ 相为化合态也不发生水化,以 RO 相存在的 MgO 只有在含量超过 70% 的情况下才会发生水化膨胀^[5]。因此以上两种存在形式的氧化镁为水化惰性,与钢渣的安定性无关。可见,方镁石相是钢渣中 f-MgO 的唯一来源,尽管在钢渣中其含量低于 f-CaO,但 f-MgO 水化膨胀后体积变化更大,水化更为缓慢,正

收稿日期:2016-01-04

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划(2011BAB03B05)资助

作者简介:马来君(1989-),男,博士,主要从事非金属矿资源综合利用技术研究。

常条件下完全水化时间可高达 20a 之久,因此 f-MgO 是影响钢渣安定性的重要因素。目前 f-MgO 含量的测定方法主要有硝酸铵-乙醇法、碘-乙醇法以及氯化铵-乙二醇法等^[6-9]。本文对氯化铵-乙二醇法进行了优化,确定以 RO 相和镁铁尖晶石相存在的氧化镁以及钢渣中的其他组分对检测的干扰性,提高滴定法检测 f-MgO 的准确性,为钢渣安定性的判断提供科学依据。

改善钢渣安定性的重要途径之一在于控制其中的 f-MgO 含量,目前常用的方法主要有:一是对钢渣进行堆放,使 f-CaO、f-MgO 缓慢水化,该方法占地严重,周期长,不利于钢渣的快速回收再利用;二是通过钢渣冷却或存放条件的改善加速 f-CaO 和 f-MgO 水化过程,如在钢渣冷却过程中采用热焖方法,但同时易造成钢渣中硅酸钙相等胶凝组分的水化,降低钢渣的胶凝性能。与以上通过加速游离组分的水化膨胀减少其对安定性影响的后期处理措施不同,高温改性是通过钢渣的前期处理调控钢渣的化学成分和矿物组成,从根本上提高钢渣的安定性等性能的方法。利用 SiO₂ 以及粉煤灰、煤渣等工业废渣作为钢渣高温改性剂改善钢渣性能已有多组课题组进行了研究报道,但对影响钢渣安定性成分分析以 f-CaO 为主,尚未有 f-MgO 成分测定的报道^[10-12]。本文以本研究团队前期的钢渣改性系统试验为基础^[13-15],对高温改性前后钢渣中的 f-MgO 含量进行检测,寻找提高钢渣安定性及其回收利用的有效途径。

1 钢渣中 f-MgO 含量检测方法优化

1.1 试验方法

本试验所用转炉钢渣采集于陕西龙门钢铁有限责任公司炼钢厂,化学成分见表 1,其碱度系数为 2.27,属于中高碱度渣。XRD 图谱表明,钢渣中的主要矿物相为 C₂S、C₃S 和 C₂F 等,同时存在明显的 f-CaO 衍射峰以及 RO 相,未观察到方镁石的衍射峰,其含量可能较少或被其他相衍射峰所覆盖。

钢渣中的氧化镁分别以方镁石相、固溶体形式的 RO 相和 MgFe₂O₄ 化合物等形式存在,而方镁石是 f-MgO 的唯一来源,发生缓慢水化反应产生较大体积膨胀影响钢渣安定性^[5],因此测定钢渣中 f-MgO 含量主要测定方镁石相含量。本试验采用氯化铵-乙二醇法测定钢渣中方镁石相即 f-MgO 的含

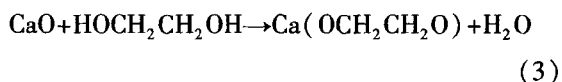
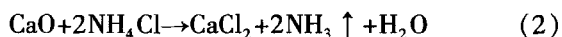
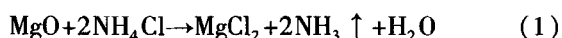
量^[6-7],优化后的检测方法及反应原理如下:

表 1 试验所用转炉钢渣主要化学成分/%

Table 1 Major chemical compositions of steel slag for tests/%

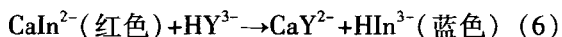
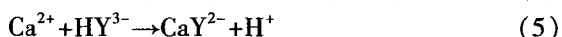
CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	TFe
43.39	17.38	7.30	3.48	1.70	0.37	14.18

①称取 0.3 g (标为 m) 左右钢渣试样,精确至 0.0001 g,置于干燥磨口锥形瓶中,加入 30 mL 乙二醇-乙醇(体积比 6:1)溶液以及 1.5 g 氯化铵,连接冷凝管,在 145℃ 下加热搅拌至溶液微沸回流,保温 20 min 后冷却。氧化镁萃取反应如下:

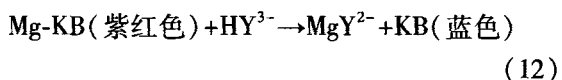
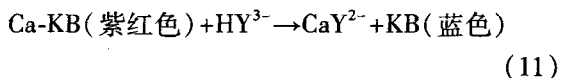
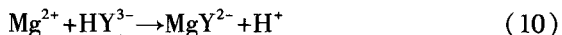
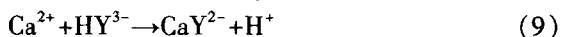


②待冷凝管中液体全部回流后,将锥形瓶中液体移入干燥离心管中,以 3500 r/min 的转速离心 15 min,取上层液体倒入锥形瓶中,并稀释至 100 mL,得到待测溶液。

③测定待测溶液中钙含量,取 25 mL 待测液于干燥锥形瓶中,加入 5 mL 三乙醇胺(1+2),3 mL 氢氧化钾溶液(200 g/L)以及少量钙指示剂,用 EDTA 标准溶液(0.015 mol/L,以 C 表示)滴定溶液颜色由红色至蓝色,记录 EDTA 消耗量 V₁(mL)。显色反应如下:



④测定溶液中钙镁总量,取 25 mL 待测液于干燥锥形瓶中,加入 5 mL 三乙醇胺,10 mL 氯化铵-氨水缓冲溶液(pH 值 10)以及 2~3 滴 KB 指示剂(m_{酸性洛兰K}:m_{苯酚绿B}=1:1.4),用 EDTA 标准溶液滴定溶液颜色由紫红色至蓝色,记录 EDTA 消耗量 V₂(mL)。显色反应如下:



⑤计算试样中 $f\text{-MgO}$ 质量百分数:

$$f_{\text{MgO}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \times (V_2 - V_1) \times 4 \times 40.30}{m \times 1000} \times 100 \quad (13)$$

1.2 结果与讨论

1.2.1 试验方案优化

根据反应原理(1)氯化铵-乙二醇法测定钢渣中的 $f\text{-MgO}$ 含量时,在萃取反应阶段影响萃取效果的主要是萃取剂氯化铵的添加量和反应温度的控制,以纯氧化镁经 1600℃ 高温煅烧制备而成的方镁石样品为参比样,在其他条件保持不变时,升高温度有助于加快反应速率,见表 2。反应过程中乙二醇介质能够促进氯化铵电离,便于反应进行,为保证其在萃取过程中不因温度过高而发生碳化,进而影响反应进行,因此应控制反应温度在 150℃ 以内^[7]。本试验中选取反应温度为 145℃,在此条件下测得不同氯化铵添加量对氧化镁回收率(f_{MgO})的影响见图 1。在萃取温度一定的情况下,随着氯化铵添加量的增加, MgO 回收率逐渐升高,当 $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}/n_{\text{MgO}}$ 达 10 以上时,回收率渐趋于稳定,保持在 95% 左右,由于钢渣样品中同时存在可与氯化铵作用的 CaO 组分(2),因此应控制氯化铵添加量为钙镁总质量的 10 倍以上为宜。

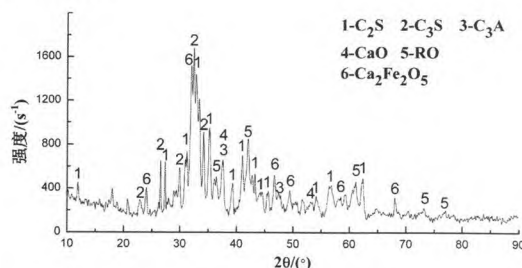


图 1 萃取温度 145℃ 条件下不同氯化铵添加量对 MgO 回收率的影响

Fig. 1 The influence of different NH_4Cl added on recycle rate of periclase at 145℃

通过萃取条件的优化,本文选择 $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}/n_{(\text{CaO}+\text{MgO})} = 10$, 温度 145℃ 为萃取条件,优化后氯化铵-乙二醇法对方镁石的回收率测试结果见表 3。滴定过程终点变化明显,试验重现性高,测试相对标准偏差 RSD 仅为 0.531%,测试的精确度和准确度较高,因此该方法适宜于对 $f\text{-MgO}$ 的萃取测定。

表 2 $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}/n_{\text{MgO}} = 10$ 条件下不同萃取温度对方镁石样品测定的影响

Table 2 The influence of different temperature on recycle rate of periclase on the condition of

$n_{\text{NH}_4\text{Cl}}/n_{\text{MgO}} = 10$				
编号	$T/^\circ\text{C}$	MgO 添加量/g	MgO 回收量/g	$f_{\text{MgO}}/\%$
1	105	0.0500	0.0266	53.29
2	120	0.0500	0.0372	74.44
3	145	0.0500	0.0489	97.80
4	150	0.0500	0.0487	97.39

表 3 氯化铵-乙二醇法对方镁石样品的测定结果

Table 3 Determination results of periclase as blank sample via ammonium chloride-glycol extraction method

编号	MgO 添加量/g	MgO 回收量/g	$f_{\text{MgO}}/\%$	AVG/%	RSD/%
5	0.0456	0.0448	98.25		
6	0.0489	0.0477	97.54	97.84	0.531
7	0.0484	0.0473	97.73		

1.2.2 试验方案准确性验证

为明确钢渣中不同存在形式的氧化镁对 $f\text{-MgO}$ 含量测定是否干扰,本文对方镁石与 RO 相、 MgFe_2O_4 按一定比例组成的混合物进行了 $f\text{-MgO}$ 的检测,测试结果见图 2 所示。由图 2 可以看出,采用优化的氯化铵-乙二醇法测定不同比例的方镁石、RO 相和 MgFe_2O_4 混合物样品中 $f\text{-MgO}$ 含量,测试相对标准偏差 RSD 小于 3%,测试结果与样品中实际方镁石的含量非常接近, $f\text{-MgO}$ 的回收率达到 95% 左右。测试结果表明,本文的氯化铵-乙二醇法对 $f\text{-MgO}$ 含量的检测受到含氧化镁固溶体和 MgFe_2O_4 化合物的干扰较小,测试结果准确度高。

为进一步研究钢渣中其他矿物相可能对 $f\text{-MgO}$ 含量检测准确性的影响,采用混合纯相的方式模拟钢渣样品的主要矿物组成制备参比样,进行 $f\text{-MgO}$ 含量的测定。结果见图 3。氯化铵-乙二醇法检测钢渣中的游离氧化镁含量时,当参比样中 $f\text{-MgO}$ 含量在 1% ~ 10% 范围内,试验相对标准偏差仅为 1.161%,测得的 $f\text{-MgO}$ 含量接近实际值的 95% 及以上,可见,钢渣中其他组分对 $f\text{-MgO}$ 含量检测的干扰较小,本文采用的氯化铵-乙二醇法对钢渣中 $f\text{-MgO}$ 含量的检测基本可靠。

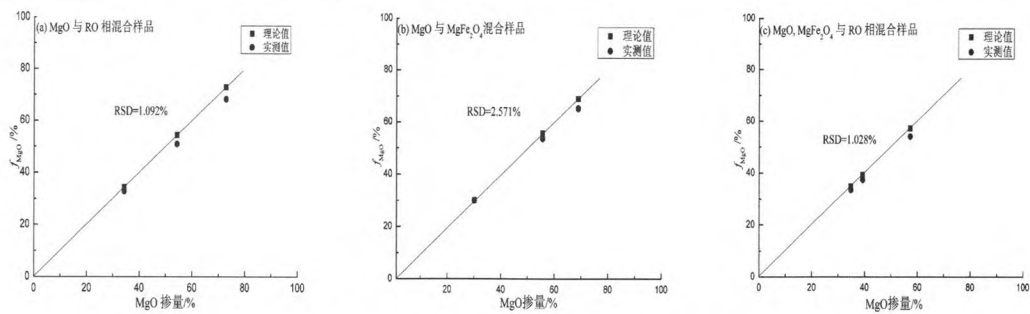


图 2 氯化铵-乙二醇法对方镁石与 RO 相/MgFe₂O₄ 混合物对比样的测定结果

Fig. 2 Determination results of periclase in the mixture of periclase, RO and MgFe₂O₄ as comparative sample via ammonium chloride-glycol extraction method

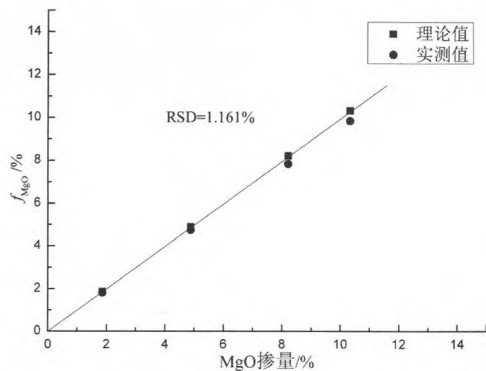


图 3 纯物质模拟钢渣样品中 f -MgO 含量检测结果

Fig. 3 F -MgO content determination results in simulated steel slag samples

通过上述试验结果可知,氯化铵-乙二醇法能够充分萃取钢渣样品中的游离镁,准确检测 f -MgO 含量,而且氧化镁的其他存在形态以及钢渣中的其他组分对 f -MgO 的回收率影响较小,检测准确度高。该方法与测定 f -CaO 含量的乙二醇法同时使用,可对钢渣安定性评价提供依据,促进钢渣的综合应用。

表 4 转炉钢渣改性剂的主要化学成分/%

改性剂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	烧失
铁尾矿	3.37	76.45	3.13	1.67	13.52	0.13	0.10	—
石灰石	49.95	4.50	0.68	4.40	0.53	0.01	0.02	34.84

表 5 转炉钢渣高温改性试验样品

Table 5 BOF slag samples performing high-temperature modification

样品编号	原料组成/%			温度 /℃	冷却方式
	钢渣	铁尾矿	石灰石		
SI ₅ U ₁₀ -1250F	85	5	10	1250	风冷
SI ₅ U ₁₀ -1300F	85	5	10	1300	风冷

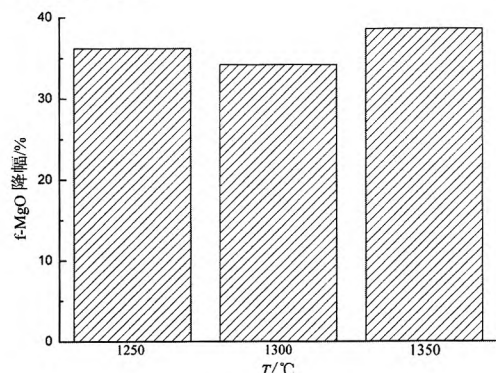
2 钢渣中 f -MgO 含量的调控措施

2.1 试验方法

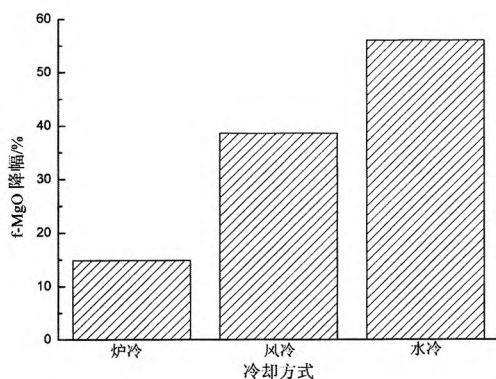
以固体废弃物铁尾矿和石灰石按质量比 1 : 2 混合组成改性剂,成分见表 4。利用钢渣排放时的余热,促进钢渣和改性剂的二次反应,调整钢渣中的硅、钙组分,降低 f -CaO f -MgO 含量,从根本上改善钢渣的安定性。在试验室对钢渣高温改性进行模拟试验如下:将改性剂研磨至比表面积大于 400 m²/kg,按质量比 15% 的比例与转炉钢渣混合放入坩埚中,置于马弗炉中分别加热至 1250 ~ 1350 ℃,保温 30 min 后在不同冷却速率条件下进行冷却即可得到改性钢渣,试验样品见表 5。其中,炉冷指改性试验完成后坩埚中样品随炉自然冷却,风冷指保温结束后将坩埚从马弗炉中取出,并置于空气中冷却,水冷指将坩埚取出置于水中快速冷却,冷却速率的顺序如下:水冷>风冷>炉冷。之后采用优化的氯化铵-乙二醇法测定 f -MgO 含量,研究高温改性条件对游离氧化镁含量的影响。

样品编号	原料组成/%			温度 /℃	冷却方式
	钢渣	铁尾矿	石灰石		
SI ₅ U ₁₀ -1350F	85	5	10	1350	风冷
SI ₅ U ₁₀ -1350L	85	5	10	1350	炉冷
SI ₅ U ₁₀ -1350S	85	5	10	1350	水冷

2.2 结果与讨论



a 风冷条件下不同改性温度



b 1350 °C 改性温度下的

图 4 不同改性条件下钢渣中 *f*-MgO 含量变化

Fig. 4 *F*-MgO content changed with different conditions

改性温度、冷却方式对钢渣中 *f*-MgO 含量的影响的检测结果见图 4。氯化铵-乙二醇法测得原始钢渣中 *f*-MgO 含量为 2.02%，不同改性温度条件下风冷钢渣中 *f*-MgO 含量降幅均在 35% 左右。与改性温度的作用相比，冷却方式对改性钢渣中 *f*-MgO 含量的影响更为显著，见图 4b 中，1350 °C 改性温度下，采用炉冷时钢渣中 *f*-MgO 含量降幅仅为 14.85%，而在水冷条件下降幅可达 55.94%。不同冷却方式得到改性钢渣的 XRD 分析结果见图 5，在水冷较快的冷却速度下改性钢渣中的 MgO 主要以 MgFe_2O_4 化合物形式存在。而在冷却速率较低时，钢渣中的 Fe_3O_4 相增多，MgO 以方镁石相存在的比例增大。该过程涉及反应式如下：

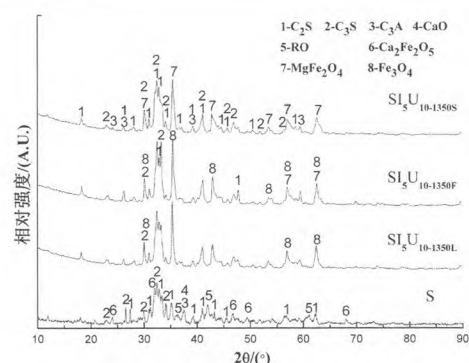


图 5 1350 °C 条件下不同冷却速率改性转炉钢渣

XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of BOF slag modified at 1350 °C and with different cooling rate

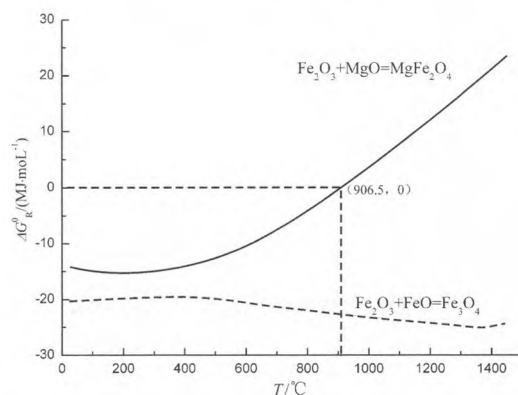


图 6 MgFe_2O_4 及 Fe_3O_4 生成反应热力学分析

Fig. 6 The thermodynamics of formaton reaction of MgFe_2O_4 and Fe_3O_4 in BOF slag

根据反应热力学分析(见图 6)，在相同改性剂和冷却条件下，1200 ~ 1400 °C 间温度变化对反应 1 和 2 的影响基本一致，对 *f*-MgO 含量变化影响不明显；而调整冷却速率则不然：在高温反应生成的 $\text{Mg-Fe}_2\text{O}_4$ 在较慢的冷却过程中在固相条件下逐渐分解，MgO 形成方镁石相或进入 RO 相，同时分解形成的 Fe_2O_3 与 RO 相中的 FeO 反应形成 Fe_3O_4 ，造成 RO 相中 MgO 比例增加并逐渐转变为方镁石相，从而导致钢渣中 *f*-MgO 含量增加。因此选择快速冷却方式、增加冷却速率将促进改性钢渣中 *f*-MgO 含量的进一步减少。结合本文的检测方法，试验结果表明高温改性能显著降低钢渣中的 *f*-CaO 和 *f*-MgO 含量，为钢渣安定性的改善提供了有效途径，有助于提高钢渣这种二次资源的利用率。

3 结 论

本文通过氯化铵-乙二醇法准确地测定了钢渣中 $f\text{-MgO}$ 的含量,明确了该方法不受含氧化镁固体 RO 相、 MgFe_2O_4 化合物以及钢渣中其他组分的干扰, $f\text{-MgO}$ 回收率达 95% 以上,可为钢渣安定性的判定提供科学依据。同时引入铁尾矿和石灰石组成的改性剂对钢渣进行高温改性,结合较高的冷却速率可进一步降低 $f\text{-MgO}$ 含量至 0.89%,相对于原始钢渣降幅可达 55.94%,是改善钢渣安定性的有效途径,有利于钢渣的回收利用。

参考文献:

- [1] 国家发展改革委. 中国资源综合利用年度报告[J]. 中国经济导刊, 2014(40): 49-56.
- [2] 倪海明, 潘凯, 蔡广超, 等. 钢渣资源化利用现状及发展趋势[J]. 大众科技, 2013, 15(5): 75-78.
- [3] 王景萍. 浅谈钢渣微粉技术的应用[J]. 四川水泥, 2014(11): 205-206.
- [4] 中国废钢铁应用协会冶金渣开发利用工作委员会. 2012 年钢铁渣综合利用基本情况[J]. 中国废钢铁, 2013(1): 75-78.
- [5] Qian G R, Sun D D, Tay J H et al. Hydrothermal reaction and autoclave stability of Mg bearing RO phase in steel slag [J]. British Ceramic Transactions, 2002, 101(4): 159-164.
- [6] 刘家祥, 郑振叶, 李敏, 等. 一种钢渣中游离氧化镁含量的测定方法[P]. 中国专利: 102914619 A, 2013-02-06.
- [7] 欧腾蛟, 卢旭晨, 梁小峰, 等. 煅烧菱镁矿在氯化铵乙二醇溶液中的浸取动力学[J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 928-933.
- [8] 张杰, 田秀梅, 戚淑芳, 等. 钢渣中游离氧化镁含量的测定[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 54-57.
- [9] 王博, 刘家祥, 罗珣, 等. EDTA 滴定法测定钢渣中游离氧化镁[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(8): 942-943.
- [10] 周云, 方生, 董元簋, 等. SiO_2 在钢渣改性中的作用. 中国稀土学报, 2010, 28(专辑): 537-540.
- [11] 赵海晋, 余其俊, 韦江雄, 等. 利用粉煤灰高温重构及稳定钢渣品质的研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(3): 572-576.
- [12] 黎载波, 赵三银, 赵旭光, 等. 钢渣在线重构技术的工业试验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(6): 29-33.
- [13] 张作顺, 连芳, 廖洪强, 等. 利用铁尾矿高温改性钢渣的性能[J]. 北京科技大学学报, 2013, 34(12): 1379-1384.
- [14] 张作顺. 钢渣的高温改性及其水硬化性能[D]. 北京: 北京科技大学博士论文, 2013.
- [15] Zuoshun Zhang, Fang Lian, Laijun Ma, et al. Effects of quicklime and iron tailings as modifier on composition and properties of steel slag[J]. Journal of iron and steel research, international, 2015, 22(1): 15-20.

Determination and Reduction of Free Periclase in Steel Slag

Ma Laijun¹, Lian Fang¹, Wang Hanxiao¹, Zhang Zuoshun²

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China;
2. Technology Department, Beijing Eco-island Science and Technology Co. Ltd., Beijing, Beijing, China)

Abstract: The poor stability derives from the hydration expansion of free periclase, which hinders the recycled utilization of steel slag as a partial replacement of cement. In the study, ammonium chloride-glycol extraction method has been optimized to determine precisely $f\text{-MgO}$ content in steel slag. The results indicate that MgO component existing as RO and MgFe_2O_4 phase as well as other compositions in BOF slag show no influence on extraction and titration process, demonstrating the high accuracy of the method. Moreover, the mixture of iron tailings and limestone were used to modify the slag at high temperature. Under the modification at 1350°C and water-cooling treatment, the free periclase content was decreased by 55.94%, from 2.02% to 0.89%. The results indicate that high temperature modification is a promising way to reduce significantly the content of $f\text{-MgO}$ and improve the stability of BOF slag.

Keywords: Steel slag; Stability; Free periclase; Extraction; High temperature modification