

钢渣比表面积对钢渣-水泥复合胶凝材料安定性的影响

武伟娟, 刘家祥, 贾瑞权

(材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 钢渣中含有 C_3S 、 C_2S 胶凝活性物质, 因此经粉磨后, 具有用作胶凝物质掺合料的潜质。但是钢渣的安定性差是制约其利用的最重要限制因素之一。本文分别采用沸煮和压蒸方法研究钢渣的比表面积对钢渣-水泥复合胶凝材料净浆安定性的影响; 用灰色关联度分析法研究钢渣掺量与比表面积对钢渣-水泥复合胶凝材料净浆安定性的影响程度; 通过 SEM 分析钢渣不同比表面积时, 钢渣-水泥复合胶凝材料净浆的微观形貌。研究表明, 钢渣-水泥复合胶凝材料净浆可以通过提高钢渣的比表面积改善其安定性。钢渣掺量 10% 时, 相较于钢渣比表面积 $454.99 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的钢渣-水泥复合胶凝材料净浆, 钢渣比表面积为 $598.43 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的钢渣-水泥复合胶凝材料净浆沸煮膨胀率降低了 72.14%, 压蒸膨胀率降低了 51.40%。灰色关联分析得出与比表面积相比, 钢渣掺量对钢渣-水泥复合胶凝材料净浆膨胀率的影响更大。限制钢渣的掺量仍是预防钢渣-水泥复合胶凝材料体积膨胀的主要方法。SEM 微观结构分析表明, 随着钢渣比表面积的增加, 钢渣-水泥复合胶凝材料净浆逐渐趋于致密, 此结论与膨胀率评价结果一致。

关键词: 钢渣; 水泥; 复合胶凝材料; 比表面积; 膨胀率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.029

中图分类号: TD989; TU528.041

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0133-05

钢渣是炼钢过程中排出的固体废弃物, 其排放量约为粗钢产量的 15% 左右^[1-2]。长期大量排放并且没有得到有效利用, 造成了大量土地占用以及环境污染。因此, 钢渣的高效利用已经迫在眉睫, 不仅可以改善环境, 也可以带来经济效益。

钢渣的矿物组成为 C_3S 、 C_2S 、RO 相、 $C_{12}A_7$ 、 $Ca_2Al_2Si_3O_{12}$ 、 C_4AF 、 C_2F 、 Fe_3O_4 和 $f\text{-CaO}$ ^[3-4], C_3S 、 C_2S 是钢渣中的主要胶凝活性物质, 水化产物是 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$ ^[4], 因此经粉磨后的钢渣粉具有用作胶凝物质掺合料的潜质。对于机械激发提高钢渣的水化活性和早期强度的研究比较多^[5-8]。但钢渣具有安定性差的问题^[9], 且比表面积对钢渣-水泥净浆安定性的研究比较少。基于浆体抗压抗折强度的增加, 有利于抵抗膨胀应力, 制约浆体的体积膨胀, 因此本文研究了钢渣比表面积对钢渣-水泥净浆体积膨胀率的影响程度, 为钢渣用作胶凝材料提供理论支持。

1 试验原料和方法

1.1 原料

PI 42.5 级硅酸盐水泥, 比表面积 $350.00 \text{ m}^2/\text{kg}$, 曲阜中联水泥有限公司; 沙钢精炼渣。

1.2 试验设备

D8 ADVANCE 型号 X 射线衍射仪; Hitachi S-4700 型场发射扫描电子显微镜; QM-3 粉磨功指数球磨机; FZ-31A 沸煮箱; YZF-2A 水泥安定性试验用压蒸釜; BC-300 比长仪; NJ-160B 水泥净浆搅拌机; YH-40B 标准恒温恒湿养护箱。

1.3 样品制备

参照 GB/T 1346-2001 《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检测方法》、GB/T 750-1992 《水泥压蒸安定性试验方法》制样。将已装净浆的模具放入标准恒温恒湿养护箱养护 3~5 h, 将多余浆体抹去, 使其与模具齐平, 继续养护 24 h 后脱模, 恒沸 3 h, 用比长仪测试沸煮膨胀率。再将恒沸后

收稿日期: 2016-06-21; 改回日期: 2016-07-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51174011)

作者简介: 武伟娟 (1988-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 刘家祥 (1964-), 男, E-mail: ljxpost@263.net

的试样 2.0 ± 0.05 MPa 下压蒸 3 h, 测试压蒸膨胀率。沸煮与压蒸后的净浆试样浸泡在无水乙醇中, 终止水化, 烘干, 制得试样, 采用 SEM 分析净浆断面的微观形貌。

1.4 测试与表征

钢渣粉和水泥的矿物组成的测试条件: Cu 靶陶瓷 X 光管, $0.02(^{\circ})/0.1s$, 扫描角度 $10 \sim 90^{\circ}$, 电压 40 kV, 电流 40 mA。测试原料微观形貌的条

件: 电压 20.0 kV, 放大倍数 1.00k, 长度标尺 50.0 μm 。测试沸煮压蒸试样微观形貌的条件: 电压 20.0kV, 放大倍数 5.00k, 长度标尺 10.0 μm 。

2 结果与讨论

2.1 钢渣组成分析

试验用钢渣取自沙钢精炼渣, 沙钢精炼渣与水泥的化学成分见表 1。

表 1 沙钢精炼渣与水泥的化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of refining slag from Shagang and cement

名称	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	f-CaO	Others
沙钢精炼渣	23.52	54.79	2.20	9.45	0.46	0.62	10.62	8.96
水泥	21.21	62.36	4.70	2.50	3.43	/	0.69	5.80

由表 1 可知, 沙钢精炼渣和水泥的化学成分相似, 主要成分是形成 C₂S 和 C₃S 的所需的 SiO₂ 和 CaO。

分析表明钢渣和水泥相似, 都含有胶凝活性物质 C₃S 和 C₂S, 但是钢渣中总的活性物质含量低于水泥并且活性很低^[10-11], 水化速度远低于水泥, 最终造成钢渣净浆强度低于水泥净浆, 低强度净浆也是造成其安定性差的因素之一。

2.2 钢渣粉磨特性

破碎大块钢渣, 过筛直至粒径小于 5 mm, 除铁, 称取 3 kg 于球磨机中粉磨, 在粉磨不同时间时依次取出, 过筛 0.9 mm, 测钢渣比表面积。粉磨特性曲线见图 1, 比表面积和粉磨时间符合非线性方程, 随着时间的延长, 钢渣比表面积增加幅度变缓, 粉磨效率降低, 符合普遍规律。

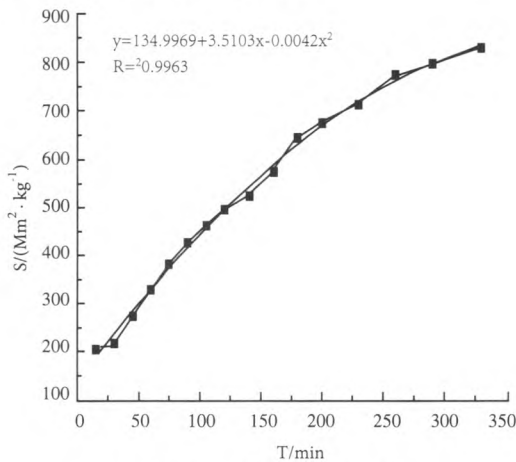


图 1 钢渣粉磨特性曲线
Fig. 1 Grinding characteristic curve of steel slag

2.3 不同比表面积钢渣的微观形貌

由比表面积分别为 454.99 m²/kg、550.46 m²/kg 和 598.43 m²/kg 钢渣粉的 SEM 图可以看出: 随着钢渣比表面积的增加, 钢渣粉的颗粒变小, 小颗粒所占比例增加, 但是不同比表面积的钢渣颗粒都没有特定形貌。

2.4 钢渣掺量及比表面积对钢渣 - 水泥净浆膨胀率的影响

钢渣掺量 10%~30%, 比表面积 454.99~598.43 m²/kg 时, 钢渣 - 水泥净浆膨胀率以及钢渣比表面积为 550.46 m²/kg 和 598.43 m²/kg 时的净浆膨胀率较钢渣比表面积为 454.99 m²/kg 时的净浆膨胀率降低百分比见表 2。

表 2 试样膨胀率和膨胀率降低百分比
Table 2 Paste sample expansion rate and the percentage of reduction

掺量 / %	比表面积 / (m ² ·kg ⁻¹)	沸煮膨胀率 / %	压蒸膨胀率 / %
10	454.99	0.0560 (0.00)	0.0716 (0.00)
	550.46	0.0384(31.43)	0.0496(30.73)
	598.43	0.0156(72.14)	0.0348(51.40)
15	454.99	0.0682 (0.00)	0.0906 (0.00)
	550.46	0.0484(29.03)	0.0722(20.31)
	598.43	0.0290(57.48)	0.0618(31.79)
20	454.99	0.0918 (0.00)	0.1194 (0.00)
	550.46	0.0696(24.18)	0.1016(14.91)
	598.43	0.0462(49.67)	0.0872(26.97)

	454.99	0.0986 (0.00)	0.1426 (0.00)
25	550.46	0.0770(21.91)	0.1270(10.94)
	598.43	0.0590(40.16)	0.1026(28.05)
	454.99	0.1076 (0.00)	0.1698 (0.00)
30	550.46	0.0932(13.38)	0.1572 (7.42)
	598.43	0.0862(19.89)	0.1454(14.37)

沸煮试样膨胀率、压蒸膨胀率在不同钢渣掺量下均随着比表面积的增加而降低, 钢渣掺量 10% 时, 比表面积 598.43 m²/kg 比 454.99 m²/kg 净浆的沸煮膨胀率降低 72.14%, 压蒸膨胀率降低 51.40%。磨细钢渣, 可以提高其表面活性, 增加与水的接触面积, 进而可以提高钢渣中游离氧化钙、游离氧化镁、RO 相在养护成型阶段塑性状态的水化, 从而降低其浆体在沸煮与压蒸阶段水化度, 进而改善安定性。除此之外, 机械粉磨能够使游离钙分布均匀, 使膨胀应力分散, 水化产物 Ca(OH)₂ 周围被更多的水化凝胶 C-S-H 包覆, 避免局部体积膨胀。提高钢渣比表面积可以增加钢渣实际应用中的掺量。

2.5 钢渣 - 水泥净浆膨胀率灰色关联度分析

采用灰色关联分析方法^[12]分析钢渣掺量与比表面积对钢渣 - 水泥复合胶凝材料安定性的影响程度, 关联度越大, 影响因素对目标函数的影响越大。分析结果见表 3~5。

表 3 未经均值化处理的膨胀率
Table 3 Original expansion rate without mean value treatment

试样沸煮 膨胀率 / %	试样压蒸 膨胀率 / %	钢渣掺量 / %	钢渣比表面积 /(m ² ·kg ⁻¹)
0.0560	0.0716	10	454.99
0.0384	0.0496	10	550.46
0.0156	0.0348	10	598.43
0.0918	0.1194	20	454.99
0.0696	0.1016	20	550.46
0.0462	0.0872	20	598.43
0.1076	0.1698	30	454.99
0.0932	0.1572	30	550.46
0.0862	0.1454	30	598.43

表 4 经均值化处理的膨胀率
Table 4 Mean value treatment expansion rate

试样沸煮 膨胀率 / %	试样压蒸 膨胀率 / %	钢渣掺量 / %	钢渣比表面积 /(m ² ·kg ⁻¹)
0.8333	0.6878	0.5	0.8510
0.5714	0.4765	0.5	1.0296
0.2321	0.3343	0.5	1.1193
1.3661	1.1470	1.0	0.8510
1.0357	0.9760	1.0	1.0296
0.6875	0.8377	1.0	1.1193
1.6012	1.6311	1.5	0.8510
1.3869	1.5101	1.5	1.0296
1.2827	1.3967	1.5	1.1193

表 5 钢渣掺量、比表面积与膨胀率的关联度
Table 5 Grey correlation degree among expansion rate and content, specific surface area of steel slag

名称	膨胀率与钢渣 掺量的关联度	膨胀率与钢渣比 表面积的关联度
沸煮试样膨胀率	0.7207	0.6081
压蒸试样膨胀率	0.8225	0.5536

由表 5 可以看出, 钢渣掺量与比表面积相比, 钢渣掺量对膨胀率的影响程度更大, 因此虽然可以通过提高钢渣的比表面积进而增加钢渣的使用量, 但是限制钢渣的掺量仍是保证钢渣 - 水泥复合胶凝材料不膨胀的主要方法。

2.6 钢渣 - 水泥净浆 SEM 分析

通过 SEM 分析钢渣不同比表面积时, 钢渣 - 水泥净浆微观形貌的变化结果表明: 随着比表面积的增加, 钢渣 - 水泥复合胶凝材料浆体结构致密性逐渐改善, 有利于抵抗膨胀应力, 进而改善安定性。钢渣比表面积 454.99 m²/kg 时, 结构疏松, 有明显裂缝。钢渣比表面积 550.46 m²/kg 时, 仍然存在一些微小裂缝。钢渣比表面积 598.43 m²/kg 时, 水化产物连接紧密成较为密实的整体。以上结论与膨胀率评价结果一致。

3 结 论

(1) 钢渣掺量相同时, 钢渣 - 水泥净浆沸煮、压蒸膨胀率均随着钢渣比表面积的增加而降低。在钢渣掺量 10% 时, 与钢渣比表面积为 $454.99 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的钢渣 - 水泥净浆比较, 钢渣比表面积为 $598.43 \text{ m}^2/\text{kg}$ 的钢渣 - 水泥净浆沸煮膨胀率降低 72.14%, 压蒸膨胀率降低 51.40%。

(2) 灰色关联度分析表明, 在沸煮、压蒸条件下, 钢渣掺量与膨胀率的关联度分别为 0.7207 和 0.8225, 比表面积与膨胀率的关联度分别为 0.6081 和 0.5536。因此, 钢渣掺量对膨胀率的影响程度更大。

(3) SEM 微观结构分析表明, 随着钢渣比表面积的增加, 浆体整体结构逐渐趋于致密, 裂纹开裂程度逐渐减缓。

参考文献:

- [1] Furlani E, Tonello G, Maschio S. Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics[J]. Waste management, 2010, 30(8): 1714-1719.
- [2] 彭小芹, 刘朝, 李三, 等. 碱激发钢渣 - 矿渣胶凝材料凝结硬化性能研究 [J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2015(6): 47-52.
Peng X Q, Liu C, Li S, et al. Research on the setting and hardening performance of alkali-activated steel slag-slag based cementitious materials[J]. Journal of Hunan University(Natural Sciences), 2015(6): 47-52.
- [3] Wang Q, Yan P, Feng J. A discussion on improving hydration activity of steel slag by altering its mineral compositions[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 186(2): 1070-1075.
- [4] Wang Q, Yan P. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1134-1140.
- [5] Wang Q, Yang J, Yan P. Cementitious properties of super-fine steel slag[J]. Powder technology, 2013, 245: 35-39.
- [6] Wang Q, Yan P. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1134-1140.
- [7] Zhu X, Hou H, Huang X, et al. Enhance hydration properties of steel slag using grinding aids by mechanochemical effect[J]. Construction and Building Materials, 2012, 29: 476-481.
- [8] Kriskova L, Pontikes Y, Cizer Ö, et al. Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(6): 778-788.
- [9] Pang B, Zhou Z, Xu H. Utilization of carbonated and granulated steel slag aggregate in concrete[J]. Construction & Building Materials, 2015, 84:454-467.
- [10] Wang Q, Yan P, Wang Q, et al. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag[J]. Construction & Building Materials, 2010, 24(7):1134-1140.
- [11] 罗珣, 刘家祥, 王博, 等. 早强剂对钢渣胶凝材料早期强度的影响 [J]. 北京化工大学学报 (自然科学版), 2011, 38(1):83-86.
Luo X, Liu J X, Wang B, et al. Effect of accelerators on the early strength of steel slag cementitious materials[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2011, 38(1):83-86.
- [12] 彭艳周, 陈凯, 胡曙光. 钢渣粉颗粒特征对活性粉末混凝土强度的影响 [J]. 建筑材料学报, 2011, 14(4): 541-545.
Peng Y Z, Chen K, Hu S G. Influence of the characteristics of steel slag powder particle on compressive strength of reactive powder concrete[J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(4): 541-545.

(下转 91 页)

Application of MLA Automatic Measurement Technology in Process Mineralogy Research of DRI

Chen Jiang^{1,2}, Qiu Tingsheng², Yu Wen²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing, China;

2. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: In order to accurately analyze the characteristics such as limonite mineral phase, embedded cloth, etc., of the direct reduction product, MLA automatic detection technology was employed to study the process mineralogy. The main conclusions were followed: (1) The direct reduction of iron products mainly exists in elemental iron, secondly hematite and magnetite, and the partition ratio reached 98.26%, among which the elemental iron partition ratio was 88.19%. (2) There were 6 kinds of products whose contents were not fixed were generated in the direct reduction product (M-1 ~ M-6), in which products there were four kinds of mineral contain iron, but iron partition ratio was not high, only 1.74%; (3) the grain gradation distribution of elemental iron in the product was uneven, almost every fraction content was 10%, the highest was 23.63%; (4) the elemental iron, magnetite and M-4 were locked closely in the product, the proportion reached 21.76% and 21.76% respectively. According to the above conclusions, the iron was able to recover through grinding and low-intensity magnetic separation. therefore the most important mineral processing and metallurgical technology research content will be improve the metallization rate of iron due to the low iron content.

Keywords: MLA; Limonite; Direct reduction; Process mineralogy

////////////////////////////////////
(上接 69 页)

Effect of Specific Surface Area of Steel Slag on Volumetric Stability of Steel Slag-cement Composite Gelling Materials

Wu Weijuan, Liu Jiaxiang, Jia Ruiquan

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China)

Abstract: Steel slag contains C_3S , C_2S gelling active material, so it has the potential to be used as cementitious material admixture after grinding. However, the poor volumetric stability of steel slag is one of the most important factors which restrict its utilization. In this paper, the effect of specific surface area of steel slag on the volumetric stability of steel slag-cement composite gelling material paste was studied respectively by the method of boiling and autoclaved tests; influencing degrees of content and specific surface area of steel slag on the volumetric stability of steel slag-cement composite gelling material paste were researched by the gray relation grade analysis method; the microstructures of steel slag-cement composite gelling material paste with different specific surface areas of steel slag were analyzed by SEM. The research results show the volumetric stability of steel slag-cement composite gelling material paste can be improved by increasing the specific surface area of steel slag. With 10% content of steel slag, compared with paste with steel slag of $454.99 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ specific surface area, the boiling expansion ratio of paste with steel slag of $598.43 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ specific surface area is reduced by 72.14%; and the autoclave expansion rate is reduced by 51.40%. The gray relation grade analysis indicates that compared with specific surface area, the amount of steel slag has a greater impact on the expansion rate of steel slag-cement composite gelling material paste. Restricting steel slag content is still the main method to prevent the volume expansion of steel slag-cement composite gelling material. SEM microstructure analysis shows that with the increase of the specific surface area of steel slag, steel slag-cement composite gelling material pastes gradually become dense. This conclusion is consistent with the evaluation result of expansion ratio.

Keywords: Steel slag; Cement; Composite gelling material; Specific surface area; Expansion rate