

钢渣易磨性研究现状

苏严, 刘淑贤, 徐平安, 聂轶苗, 王玲

(华北理工大学矿业工程学院, 河北省矿业开发与安全技术
重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 被称为过烧硅酸盐水泥熟料的钢渣由于其含有铁酸钙和铁橄榄石等难磨物质而成为较难磨的冶金废渣, 粉磨性能关系到钢渣作为水泥添加材料的各种使用功能, 本文通过综述钢渣化学组成及矿物组成对易磨性的影响, 以及钢渣改性、添加助磨剂和复合粉磨等改善钢渣易磨性的方法, 针对钢渣易磨性差的问题提出了钢渣形成过程中进行工艺控制、针对钢渣矿物组成研制钢渣专用助磨剂、分级处理以及与矿渣、粉煤灰复合混磨等措施以提高钢渣易磨性和胶凝活性。

关键词: 钢渣; 矿物组成; 易磨性; 改性; 钢渣助磨剂; 复合粉磨

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.017

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 03-0095-05

钢渣作为工业三废之一, 是炼钢过程中产生的工业废渣, 钢渣与水泥熟料具有相似的化学组成, 大规模代替水泥熟料制备胶凝材料成为钢渣高附加值利用方向, 由于钢渣是经过高温冶炼的废渣, 所以其中的 C_2S 和 C_3S 结构比较致密, 此外, 钢渣中还包括铁酸钙以及橄榄石等一系列的难磨矿物成分, 使得钢渣与矿渣、粉煤灰相比属于难磨物质且其胶凝活性较低, 限制了钢渣替代水泥熟料的比例。本文对钢渣易磨性差的机理及改善钢渣易磨性的方法进行了概述, 并对改善钢渣易磨性和钢渣胶凝活性提出了建议, 对提高钢渣替代水泥熟料制备胶凝材料具有指导意义。

1 钢渣化学组成及矿物组成对易磨性的影响

1.1 钢渣化学组成对粉磨性能的影响

钢渣的成分多种多样, 并且钢渣的化学组成和水泥熟料的化学组成相比较起来是极其相似的。钢渣主要的化学组成是 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO 和 FeO 。钢渣的化学成分中含

量最多的就是 CaO , 其次就是 SiO_2 , SiO_2 化学成分的含量多少影响着钢渣中矿物成分 C_2S 以及 C_3S 的含量。而经过高温的 C_3S 和 C_2S 结构较为致密。这就间接性导致了钢渣的易磨性变差。当 SiO_2 含量过高时, C_2S 的含量就会相比于 C_3S 含量增加。张宇等^[1] 指出钢渣中的氧化钙以及游离态的氧化钙在钢渣早期粉磨过程中起到不错的促进粉磨性能的积极作用, 在钢渣的后期粉磨中, 硅酸二钙起到了促进钢渣粉磨性能的作用。

钢渣中的氧化镁主要以化合态钙镁橄榄石、镁蔷薇辉石、固溶体 RO 相、游离态的方镁石晶体存在。这也是钢渣难磨的主要原因之一

钢渣难磨的化学成分还有铁单质, 当钢渣中铁的含量增加时, 钢渣粉磨性能就会降低, 并且当铁含量在增加的同时, 钢渣中特征粒径减小的速度也在逐渐减慢, 进而使得特征粒径更加均匀, 从而钢渣易磨性变差。

由钢渣理化性质可知其物理冷却缓慢导致的钢渣粉磨性能较差, 并且其化学组成铁单质以及难磨的 RO 相, 使得钢渣的易磨性大打折扣。若能

收稿日期: 2020-05-20

基金项目: 唐山市重大科技计划项目: 冶金渣大规模替代水泥熟料制备高性能生态胶凝材料关键技术研究 (19150210E)

作者简介: 苏严 (1997-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘淑贤 (1970-), 女, 教授, 博士, 研究方向为矿物加工工程。

在钢渣自然冷却的过程中人为的提高冷却速度,则可使得早期胶凝相的水化活性得到提高,使钢渣更易磨细。

1.2 钢渣矿物组成对粉磨性能的影响

由于炼钢方法的不同,钢渣也有不同的分类,我国的钢渣大部分都是转炉炼制,即以转炉渣为主。这种钢渣的主要矿物组成是硅酸盐矿物相即含量相对较多的硅酸三钙和其次的硅酸二钙、还有难磨的 RO 相,铁单质的氧化物铁酸钙和一些游离态的氧化钙、氧化镁。贺宁^[2]通过研究表明钢渣中大约 20%~30% 的含量是难磨的 RO 相,其粒径的平均值集中在 31~45 μm 之间,RO 相的晶粒和含量较多的硅酸盐矿物晶粒比较起来较小,但是和铁的氧化物铁铝酸盐矿物,游离态的氧化钙矿物比较起来晶粒则较大。RO 相之所以是最难磨的相,是因为在钢渣的矿物组成中,它的密度最大,硬度最强。其次钢渣中含量最大的 C₂S 和 C₃S,在炼钢的高温条件下又结构非常致密。铁的氧化物比如铁酸钙、铁橄榄石,也是很难磨的物质。因此这种矿物组成就直接导致了钢渣较差的易磨性。

侯贵华等^[3]对钢渣中不同矿物相的易磨性展开了研究,研究发现钢渣中的铁的氧化物比如铁铝酸钙以及 RO 相比较难磨,而硅酸盐矿物相即 C₂S 和 C₃S 相对而言比较易磨,并且与矿渣的易磨性做了比较,得知易磨性优于矿渣。徐国平^[4]也认为钢渣中的一些含铁物相,如铁橄榄石、铁酸钙类物质属于难磨物相。

Navarro Carla^[5]则通过元素分析、X 射线荧光光谱、X 射线衍射、热分析研究了钢渣的矿物组成,结果表明主要矿物成分是氢氧化钙 (Ca(OH)₂),硅酸钙 (Ca₂SiO₄),正硅酸三钙镁 (Ca₃Mg(SiO₄)₂),二钙镁铁氧体 (Ca₂MgFe₂O₆) 方解石 (CaCO₃) 以及白云石 (CaMg(CO₃)₂)、磁铁矿 (Fe₃O₄),赤铁矿 (Fe₂O₃) 和石英 (SiO₂),其中还有游离的氧化钙和元素铁,反映了钢渣的矿物组成极其复杂并且难磨矿物相占比很多,种类繁多。

张朝晖^[6]利用 XRD 和 SEM 等设备对钢渣进行实验分析,分析结果显示钢渣矿物相中占比最大的分别是硅酸二钙,硅酸三钙以及氢氧化钙,以金属铁以及磁铁矿的含量次之,另外还有一定含量的玻璃体。钢渣矿物成分中含铁矿物相的存在方式多种多样,有强磁性也有弱磁性,有化合

态也有单质态,分布也特别分散,这就直接导致了钢渣在粉磨时有较大难度,降低了钢渣的易磨性。

贺宁^[2]研究了钢渣中的 RO 相,结果表明钢渣中含有 20%~30% 的 RO 相,并且高温导致了硅酸三钙的结构极其致密,难磨的 RO 相和结构致密的 C₃S 阻碍了钢渣的粉磨,制约了钢渣的易磨性。

张同生^[7]等研究了钢渣在粉磨后的不同区间的化学组成和矿物组成,结果表明粒径越小,钢渣的密度以及钙硅比就越低。在细粒级区间内的钢渣矿物相以硅酸盐相居多,尤其是硅酸三钙含量较高,而在粗粒级区间内的钢渣矿物相中铁酸盐相比较多。因此推测了粉磨过程中钢渣的分相现象较为严重。

钢渣的矿物组成很直观的表明了钢渣相比于矿渣和粉煤灰更加难磨,因此改善钢渣易磨性一般是通过改变钢渣的矿物组成或者根据矿物组成添加助磨剂等方法进行。

2 改善钢渣易磨性方法

鉴于钢渣的化学成分以及矿物组成影响着钢渣的粉磨性能,目前采用的方法有对钢渣进行改性、添加助磨剂及复合粉磨的方法对钢渣的易磨性进行改善。

2.1 改性对钢渣易磨性的影响

对钢渣进行的改性是指在钢渣的生产流程中添加一些调节成分,改变钢渣的矿物成分。

SiO₂ 含量在钢渣化学成分中占比较大,不仅是主要的化学组成,而且还是钢渣矿物组成的重要因素。吴六顺等^[8]通过提高二氧化硅的含量实现了对钢渣的改性,并研究了其对钢渣易磨性的影响,研究结果表明在 CaO-SiO₂-MgO-Fe₂O₃ 的四元合成渣系统中增加 SiO₂ 的含量,铁酸钙相的含量逐渐减少,硅酸二钙相的含量逐渐增加,使得钢渣易于粉磨。但是吴六顺等人的研究还有待进一步的深入。

周云^[9]进一步研究了利用 SiO₂ 对钢渣进行改性,实验中,把不同比例的纯 SiO₂ 加入钢渣中,并高温对加入纯 SiO₂ 的钢渣进行重熔,利用 SEM 和光学显微镜研究了改性后的钢渣矿物组织,研究结果表明加入比例在 8%~16% 纯 SiO₂ 的钢渣中,游离态氧化钙的含量很少,这种钢渣的性能得到了提高,不仅稳定性变得更好,而且

易磨性得到了很大程度的改善。并且周云^[9]研究了在钢渣中添加粉煤灰高温调质改性对钢渣易磨性的影响,发现钢渣的矿物成分发生了改变,抑制了难磨矿物相铁酸钙的产生,提高了钢渣的易磨性。

孔令种等^[10]不再局限于 SiO_2 而是进一步改变钢渣成分,探究钢渣矿物相的变化及对其易磨性的影响,结果表明加入了 CaO 和 SiO_2 后,钢渣中的硅酸盐相所占比例增大,当加入的 CaO 含量升高时, C_2S 更容易破碎。而加入 Fe_2O_3 后,镁铁相固溶体变大,使得难磨相增加,降低了钢渣的易磨性。

周云等^[11]研究了钢渣的改性对其易磨性的影响,结果表明粉煤灰的加入使得钢渣的易磨性指数得到了明显的提升,提高了钢渣的易磨性。

Yan-bing ZONG^[12]进一步开展了粉煤灰对钢渣改性的实验,在高温条件下,钢渣和粉煤灰发生反应,钢渣易磨性得到明显改善。原因是粉煤灰改性后的钢渣样品中含有少量的玻璃质体,即新矿物硅酸钙 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$),新矿物相和可磨性好的玻璃体的出现,促进了钢渣的粉磨。

Wang Qiang 等^[13]在钢渣生产过程中加入高氧化钙和二氧化硅的调整剂,提高了胶凝相与惰性相的比例,提高了钢渣的易磨性。

2.2 助磨剂对钢渣易磨性的影响

在钢渣粉磨过程中添加一定量的助磨剂,可以有效的提高钢渣的易磨性,原理是添加助磨剂后改善了颗粒之间的团聚和吸附现象,添加助磨剂来改善钢渣易磨性的方法既简单又方便,还大大降低了粉磨能耗。助磨剂虽然种类繁多,发展迅速,但我国对其的研究大多还停留在利用水泥助磨剂的研究上,而对钢渣助磨剂研究较少,目前,钢渣助磨剂一般采用水泥助磨剂进行助磨。

李伟峰等^[14]对添加助磨剂后,转炉钢渣的易磨性做了研究,分析得知,外加的几种不同助磨剂都起到了不同程度的助磨作用, $80\ \mu\text{m}$ 筛余量的钢渣得到了显著的降低。

冯春花等^[15]探究了加入助磨剂后的钢渣细度和活性的变化,结果表明在钢渣中加入的三乙醇胺和复配而成的助磨剂 A,都使得钢渣比表面积增大,易磨性得到了提高。在复配的助磨剂 A 加入后,钢渣 $3\sim 32\ \mu\text{m}$ 范围的颗粒含量增加,钢渣的粒径分布变窄,而乙二醇并没有起到相同的

效果。

程州等^[16]研究了助磨剂在不同粉磨时期的助磨效果,研究结果表明在钢渣粉磨 30 min 内也就是粉磨初期时添加助磨剂,这时的助磨效果最好。而在粉磨后期时间达到 60 min 时,助磨剂的优化效果明显降低。李伟峰^[14]等在研究转炉钢渣中添加助磨剂之后,对钢渣粉磨、性能的影响时,也得出了助磨剂在钢渣粉磨早期即粗磨阶段的效果优于后期的细磨阶段的结论。

秦玉敏等^[17]研究了助磨剂对钢渣粉磨效率及钢渣粉产品性能的影响,结果表明所选的助磨剂对钢渣的粉磨都起到了促进作用,同时也发现使用最广的三乙醇胺并不能提高钢渣粉活性指数且在实际生的工艺不易控制。

张峰^[18]选用了不同助磨剂来探究其在钢渣粉磨过程中对最终钢渣的粒径有何影响,间接来表示对钢渣的助磨效果。结果表明在钢渣粉磨时不同助磨剂的添加,确实都起到了不错的助磨作用。并根据实验结果提出,在钢渣的助磨效果上,木钙作为助磨剂比三乙醇胺要好,也优于三乙醇胺和木钙复合的助磨剂。

目前,钢渣粉磨过程中加入的助磨剂,主要还是水泥助磨剂,对于钢渣专用助磨剂还缺少系统性的研究,根据钢渣的化学成分、矿物组成来研究,制备钢渣专用助磨剂将成为研究的重点方向。

2.3 钢渣复合粉磨对易磨性的影响

钢渣是有潜在水化活性的废渣,水化后的钢渣会生成一些化学物质,例如针状的 AFT 晶体、C-S-H 胶凝物质和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,钢渣发生水化反应对矿渣的水化有积极的促进作用。钢渣中的水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 又可以与矿渣产生火山灰反应。

刘国华等^[19]在钢渣-矿渣立磨联合粉磨助剂的研究与应用中发现钢渣-矿渣立磨联合粉磨生产的复合粉,不仅在一定程度上提高了钢渣的易磨性,并且钢矿渣发生的协同作用也使得其水化活性得到了提高。

孙小巍^[20]以钢渣和粉煤灰为原材料,制备复合硅酸盐水泥并进行了研究。发现了钢渣之所以水化活性不强,水化产物较少,水化速度很慢,是因为含有的活性二氧化硅以及活性氧化铝组分很少。钢渣水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会对粉煤灰颗粒发生侵蚀,但是粉煤灰中的玻璃体很稳定,可以有

效减缓其对粉煤灰颗粒的侵蚀。所以在当钢渣与粉煤灰不同比例复合粉磨时,粉煤灰就可以发挥出火山灰效应,与钢渣中游离态的氧化钙发生反应来消除其在后期对钢渣安定性产生的危害。减缓钢渣的体积膨胀问题,提高钢渣的粉磨效率。

Yan-bing ZONG^[12]进一步研究了粉煤灰掺量对钢渣易磨性的影响,指出在相同条件下,掺入钢渣中的粉煤灰比磨细矿渣能更有效地改善钢渣的可磨性。随着粉煤灰掺量的增加,粉煤灰的作用逐渐增强,但促进程度逐渐降低。

3 问题与展望

(1) 在钢渣形成过程中进行工艺控制,首先是钢渣改性,在钢渣形成过程中加入改性物质,使钢渣的矿物组成得到改变,从而提高钢渣易磨性;其次在钢渣冷却过程中可以加快冷却速度,来提高早期胶凝相的水化活性,使钢渣更易磨细。

(2) 根据钢渣的矿物组成中难磨矿物的结晶构造特性和价键特性影响其表面性质,根据钢渣中难磨矿物的价键特性(离子键、共价键、分子键、金属键、混合键)及表面性质,以比表面积表征助磨剂的助磨效果,基于药物设计学原理、分子轨道法计算、溶解度积原则等合成适合钢渣矿物表面性质的小分子有机助磨剂、无机助磨剂或混合助磨剂。

(3) 通过钢渣的分相现象分析,难磨物质一般存在于大颗粒中,在钢渣的粉磨前将难磨大颗粒筛除,以提高钢渣的易磨性。

(4) 钢渣与粉煤灰或者矿渣复合粉磨,不但提高了钢渣的易磨性和胶凝活性,而且粉煤灰的火山灰效应更是降低了钢渣的膨胀率,提高了钢渣的安定性。因此研究钢渣与粉煤灰和矿渣的复合粉磨也是提高钢渣易磨性的有效途径。

参考文献:

- [1] 张宇,黎学润,许文龙,等.转炉渣粉磨性能[J].南京工业大学学报(自然科学版),2015,37(1):38-43+53.
- ZHANG Y, LI X R, XU W L, et al. Grinding performance of converter slag powder[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2015, 37(1):38-43+53.
- [2] 贺宁.钢渣中 RO 相的分选[D].西安:西安建筑科技大学,2013.

HE N. Separation of RO phase in steel slag [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.

[3] 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.

HOU G H, LI W F, WANG J G. Differences in phase grindability and gelation in converter steel slag[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(10):1613-1617.

[4] 徐国平,黄毅,聂聪,等.典型钢渣的易磨性和胶凝活性分析[J].工业安全与环保,2015,41(3):1-3.

XU G P, HUANG Y, NIE C, et al. Analysis of grindability and gelling activity of typical steel slag[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2015, 41(3):1-3.

[5] Navarro Carla, DíazMario, Villa-GarcíaMaría A. Physico-chemical characterization of steel slag. Study of its behavior under simulated environmental conditions. [J]. Pubmed, 2010, 44(14).

[6] 张朝晖,焦志远,巨建涛,等.转炉钢渣的物理化学和矿物特性分析[J].钢铁,2011,46(12):76-80.

ZHANG C H, JIAO Z Y, JU J T, et al. Analysis of physical chemistry and mineral properties of converter steel slag[J]. Steel, 2011, 46(12):76-80.

[7] 张同生.水泥熟料与辅助性胶凝材料的优化匹配[D].广州:华南理工大学,2012.

ZHANG T S. Optimal matching of cement clinker and auxiliary cementitious materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.

[8] 吴六顺,周云,王珏,等.二氧化硅改性钢渣易磨性的研究[J].炼钢,2014,30(2):62-65.

WU L S, ZHOU Y, WANG J, et al. Study on the grindability of silicon dioxide modified steel slag[J]. Steelmaking, 2014, 30(2):62-65.

[9] 许莹,王巧玲,胡晨光,等.液态钢渣在线重构技术研究进展[J].矿产综合利用,2019(2):1-8.

XU Y, WANG Q L, HU C G, et al. Research progress of on-line reconstruction technology of liquid steel slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):1-8.

[10] 孔令种,王珏,陈来柱.钢渣成分变化对其矿物相及易磨性影响的研究[J].中国冶金,2013,23(4):56-59.

KONG L Z, WANG J, CHEN L Z. Study on the influence of steel slag composition changes on its mineral phase and grindability[J]. China Metallurgy, 2013, 23(4):56-59.

[11] 周云,刘会斌,董元箴,等.钢渣改性对其易磨性影响的试验研究[J].中国冶金,2010,20(11):38-41.

ZHOU Y, LIU H B, DONG Y C, et al. Experimental study on the influence of steel slag modification on its grindability[J]. China Metallurgy, 2010, 20(11):38-41.

- [12] Yan-bing ZONG, Da-qiang CANG, Yun-pu ZHEN, et al. Component modification of steel slag in air quenching process to improve grindability[J]. Elsevier Ltd, 2009:19.
- [13] Wang Qiang, Y an Peiyu, Feng Jianwen. A discussion on improving hydration activity of steel slag by altering its mineral compositions. [J]. Pubmed, 2011, 186(2-3).
- [14] 李伟峰, 马素花, 郑娇玲, 等. 助磨剂对转炉钢渣的粉磨及性能的影响[J]. 混凝土, 2012(4):34-35+40.
- LI W F, MA S H, ZHENG J L, et al. The influence of grinding aids on the grinding and performance of converter steel slag[J]. Concrete, 2012(4):34-35+40.
- [15] 韩霄, 曹颖川, 景东荣, 等. FactSage 在钢渣处理研究中的应用[J]. 矿产综合利用, 2019(3):102-107.
- HAN X, CAO Y C, JING D R, et al. Application of factsage in steel slag treatment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):102-107.
- [16] 程洲, 李琴, 陶德晶, 等. 钢渣助磨剂的助磨效果研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2011(2):3-6.
- CHENG Z, LI Q, TAO D J, et al. Research on the grinding aid effect of steel slag grinding aids[J]. Comprehensive Utilization of Fly Ash, 2011(2):3-6.
- [17] 秦玉敏, 孙振平. 助磨剂对钢渣粉磨效率及钢渣粉产品性能的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2014, 27(6):18-21.
- QIN Y M, SUN Z P. Influence of grinding aids on steel slag grinding efficiency and steel slag powder product performance[J]. Comprehensive Utilization of Fly Ash, 2014, 27(6):18-21.
- [18] 张峰. 不同助磨剂对钢渣粉磨粒径的影响[J]. 建材世界, 2012, 33(4):45-47.
- ZHANG F. The influence of different grinding aids on steel slag grinding particle size[J]. World of Building Materials, 2012, 33(4):45-47.
- [19] 刘国华, 孙波. 钢渣-矿渣立磨联合粉磨助剂的研究与应用[J]. 水泥工程, 2018(3):11-14.
- LIU G H, SUN B. Research and application of steel slag-slag vertical mill combined grinding aid[J]. Cement Engineering, 2018(3):11-14.
- [20] 孙小巍, 李殿平, 徐鹏程. 钢渣-粉煤灰基复合硅酸盐水泥的试验研究[J]. 混凝土, 2016(9):72-75.
- SUN X W, LI D P, XU P C. Experimental research on steel slag-fly ash-based composite Portland cement[J]. Concrete, 2016(9):72-75.

Research Status of the Grindability of Steel Slag

Su Yan, Liu Shuxian, Xu Pingan, Nie Yimiao, Wang Ling

(College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Hebei Province Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The steel slag, which is called overburned Portland cement clinker, is a kind of metallurgical waste which is difficult to be grinded because it contains some refractory substances such as calcium ferrite and forsterite. The grinding performance is related to the various functions of steel slag as cement additive. In this paper, the influence of the chemical composition and mineral composition of steel slag on the grindability is reviewed, and the methods of improving the grindability of steel slag, such as the modification of steel slag, the addition of grinding aids and composite grinding, are introduced. Aiming at the problem of poor grindability of steel slag, the process control in the formation process of steel slag is put forward, the special grinding aids for steel slag are developed according to the mineral composition of steel slag, the classification treatment and the composite mixing with slag and fly ash are put forward. Measures such as grinding are taken to improve the grindability and gelling activity of steel slag.

Keywords: Steel slag; Mineral composition; Grindability; Modification; Steel slag grinding aid; Compound grinding