



# 预分解窑利用钢渣代替铁粉配料 煅烧机理的研究

潘奎勇, 杨克锐

(河北理工学院, 河北 唐山 063009)

**摘要:**在预分解窑进行了钢渣代替铁粉配料的试验,结果表明,钢渣配料可以提高生料的易烧性,并取得明显的经济效益。应用 DTA、影像式烧结点仪等对钢渣提高易烧性的机理进行系统的研究,发现钢渣对碳酸钙分解并没有影响,对固相反应作用不明显,但降低了液相出现的温度,尤其是明显地降低了液相的全熔温度。说明钢渣配料主要作用在于:改变了体系液相组分的熔融特性,提高液相量,降低液相粘度,并起到晶种煅烧的作用,有利于熟料矿物的形成。可以认为,钢渣是适用于预分解窑的矿化剂。

**关键词:**钢渣; 易烧性; 晶种; 固相反应

**中图分类号:**TQ172.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2004)04-0036-05

我国钢渣年排出量 2000 多万吨,加上历年来的积累,现存的钢渣已超过两亿吨,对生态环境构成了危害,同时也造成矿物资源的浪费。因此,如何有效利用钢渣,已成为国家

可持续发展的重大问题。用钢渣配料生产水泥是解决该问题的一条重要途径,但是由于大型预分解窑工艺的特殊性,迄今为止在这方面还没有成功的经验。冀东水泥股份公司

## Environmental Properties of Metallic Minerals and Its

### Application in Environmental Protection

WANG Ji-zhong<sup>1,2</sup>, LI Sheng-rong<sup>1</sup>, SUN Hui-fang<sup>3</sup>

(1. China University of Geosciences, Beijing, China;

2. Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang, Hebei, China;

3. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei, China)

**Abstract:** In terms of environmental mineralogy, based on the analysis of environmental properties of metallic minerals, the application research on metallic minerals in environmental protection is summarized in this paper. It provides a new idea and direction for the application of the metallic minerals.

**Key words:** Metallic mineral; Environmental property; Environmental protection

收稿日期: 2003-09-08

作者简介: 潘奎勇(1977-), 男, 河北理工学院材料学专业在读研究生。  
万方数据

在 4000t/d 的预分解窑上,利用唐钢电炉钢渣进行配料试验,结果取得了明显的经济效益。为了搞清预分解窑钢渣配料的作用机理,我们进行了易烧性试验,并通过 DTA、影像式烧结点仪等测试方法进行了机理研究。

## 1 原料和实验方法

### 1.1 试验用原料

表 1 实验用原料化学成分分析结果/%

项目	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Loss
石灰石	49.02	7.42	1.49	0.76	0.81	0.60	0.06				39.33
砂岩	0.70	78.37	5.90	9.56	1.00	0.56	0.07				3.33
矾土	0.78	39.22	36.26	10.09	0.35	0.32	0.11				12.46
钢渣	34.90	17.67	5.21	22.21	9.97	0.14	0.10	0.11	1.31	0.43	4.82
铁粉	0.87	46.35	2.44	46.10	1.69	0.35	0.13				1.36

镁蔷薇辉石渣( $3\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 1.4~1.6

硅酸二钙渣( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 1.6~2.4

硅酸三钙渣( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) > 2.4

其中 RO 相为 FeO、MnO、MgO 固溶体总称,从定义来看该钢渣属于硅酸二钙渣。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 易烧性试验

易烧性反映了生料通过复杂的物理化学反应形成熟料的难易程度。本试验用钢渣配料和工厂原来的铁粉配料对比,进行易烧性试验。

易烧性试验具体方法是将各种原料按配比在球磨机中磨到  $80\mu\text{m}$  筛余( $10 \pm 1$ )%,加适量水,用模具压制成  $\Phi 13\text{mm}$  的试体,并放入烘箱烘干 1h 以上,然后把试体放入恒温至  $950^\circ\text{C}$  的高温炉内,预烧 30min。将预烧后的

实验所用的石灰石、矾土、砂岩、铁粉均取自于冀东水泥厂堆场,钢渣取自于唐山钢铁公司炼钢厂。

各种原料的化学组成如表 1 所示。

根据 Mason 的碱度分类方法,按质量比  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  的大小,钢渣的主要矿物有以下几种,其碱度为:

橄榄石渣( $\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 0.9~1.4

试体随同容器立即移到恒温至试验温度的高温炉内,煅烧 30min。取出试样后,利用乙二醇-乙醇方法测定 f-CaO 含量。

#### 1.2.2 差热分析(DTA)

差热分析采用 NETZSCH STA 449C 热分析仪。以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  做参比物,在  $\text{N}_2$  的气氛下测定,升温速度为  $10.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

#### 1.2.3 烧结点试验

生料烧结点采用 SJY 型影像式烧结点试验仪。在氩气的气氛下测定,升温速度为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 试验结果和讨论

### 2.1 钢渣与铁粉配料的易烧性试验

试验所用原料率值及配比见表 2 所示, f-CaO 测定结果见表 3。

从表 3 的结果可以看出,随着钢渣加入

表 2 各组生料样率值及配比/%

试样编号	KH	SM	IM	石灰石	砂岩	矾土	钢渣	铁粉
1	0.883	2.54	1.30	85.32	8.54	3.42	2.72	0
2	0.877	2.46	1.28	84.28	8.04	3.96	3.72	0
3	0.879	2.52	1.29	83.24	8.02	4.02	4.72	0
4	0.889	2.48	1.31	83.04	7.45	3.79	5.72	0
5	0.880	2.45	1.32	86.60	7.21	4.62	0	1.57

表 3 各组试样 f-CaO 测定结果/%

试样编号	1350℃	1400℃	1450℃
1	2.49	0.99	0.79
2	1.24	0.45	0.32
3	1.21	0.34	0.16
4	1.19	0.16	0.12
5	2.92	1.11	0.95

量的增加,煅烧后试样 f-CaO 的含量减少。说明钢渣可以降低熟料中 f-CaO 的含量,提高生料的易烧性。

### 2.2 差热(DTA)分析

应用差热分析的方法来测定钢渣对生料在煅烧过程中碳酸钙分解和固相反应影响。所作差热分析曲线见图 1。

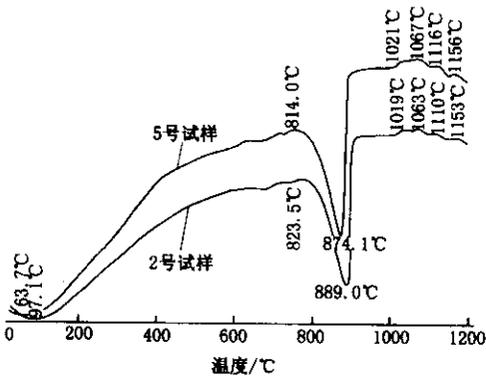


图 1 2 号、5 号试样差热分析曲线

图 1 中碳酸钙分解为大吸热峰,各级固相反应为小放热峰。从图 1 可以看出,钢渣配料对碳酸钙分解基本上没有影响,对各级固相反应也影响不大。

### 2.3 烧节点试验

应用影像式烧节点仪对 2 号、5 号样作烧节点测试,其结果见图 2。

圆柱体的试样在屏幕上投影成矩形,当直角出现钝化,表明圆边稍有熔解,这时的温度称为初熔温度。当试样熔到其高度的三分之一,这时的温度称为全熔温度(此温度下,并不代表试样全部成为液相)。初熔温度到全熔温度的区间称为熔融温度范围。根据图

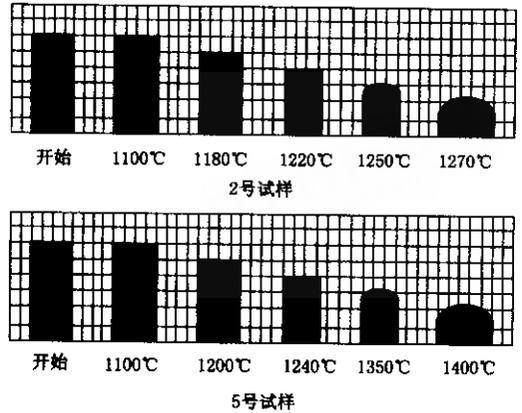


图 2 影像式烧节点仪测试结果

2 的结果,通过内插求出:5 号样的初熔温度约为 1170℃,全熔温度约为 1360℃,熔融温度范围 1170℃~1360℃。2 号样的初熔温度约为 1150℃,比 5 号样降低了 20℃,全熔温度约为 1260℃,比 5 号样降低了 100℃,熔融温度范围为 1150℃~1260℃。从上面数据比较可知,加入钢渣的 2 号试样比加铁粉的 5 号试样出现液相的温度低,达到全熔融的温度更低,这说明了钢渣配料在煅烧过程中对液相烧结影响较大。

由上面的实验可以看出,提高易烧性的原因是由于钢渣配料降低了液相出现温度,而不在于它对碳酸钙分解和固相反应阶段的影响。

## 3 钢渣配料的作用机理

### 3.1 对碳酸钙分解和固相反应的影响

很多资料已经报道<sup>[1,2]</sup>,钢渣配料能促进 CaCO<sub>3</sub> 的分解,加速固相反应。但是从我们做的差热分析结果来看,钢渣配料对碳酸钙分解没有影响,对固相反应影响也不大。我们认为,在碳酸钙分解反应的温度(900℃左右)下,作为以稳定矿物集合体的形式存在的钢渣,不可能有什么反应,因此钢渣对碳酸钙的分解反应不起什么作用是合乎科学道理的。在固相反应中,钢渣的矿物组成基本上

也没有变化,即使由于一些微量元素存在,对固相反应有一定的促进,其作用也不可能很大。

### 3.2 对液相烧结的影响

$C_2S$  的形成反应是熟料煅烧最主要的化学反应,它包括  $CaO$  和  $C_2S$  的溶解,液相中  $Ca^{2+}$  和  $[SiO_4]^{4-}$  相互扩散,液相对硅酸盐熟料的煅烧和  $C_3S$  形成起着十分重要的作用。

$C_3S$  在高温液相中形成包括了  $CaO$  和  $C_2S$  溶解、 $C_3S$  成核以及  $C_3S$  小晶体溶解与大晶体成长长大等过程。因此液相产生的早晚(最低共熔点的高低),液相量、液相粘度和表面张力的大小是影响  $C_3S$  形成的重要因素。从烧结点试验可以看出,钢渣配料对液相的性质影响较大。这是由于钢渣中含有数量很多的  $R_2O$ 、 $P_2O_5$ 、 $CaF_2$  和  $ZnO$ 、 $PbO$ 、 $TiO_2$  等微量元素,根据 W. A. Klemm 和 J. Skalnny 等人的研究<sup>[3]</sup>,在水泥熟料的煅烧过程中,上述微量元素起到矿化剂作用。它们能够降低最低共熔点,有效地降低液相粘度,有利于原矿物的溶解和液相中离子扩散,从而改善  $C_3S$  形成的外部条件。

### 3.3 晶种的作用机理

结晶包括晶核形成和晶体长大两个过程,结晶速率取决于晶核的形成速率和晶体生长速率。晶种的引入,降低了晶体形成的核化势垒,使化学反应速度加快。

资料表明<sup>[4~5]</sup>,掺加晶种对硅酸盐水泥熟料的形成具有显著的促进作用,能够提高生料的易烧性,掺晶种试样比不掺晶种的试样在同一煅烧温度下达到同一煅烧程度可缩短烧成时间 5~10min。在同一烧成时间内,可降低烧成温度 50℃,并且随着掺量的增加其作用增大。

钢渣中的矿物  $C_2S$  和  $C_3S$ ,是与硅酸盐水泥熟料相同的矿物,因此引入后可以起到晶种的作用。此外,根据 Moore 的报道<sup>[6]</sup>,可以认为 800~1000℃ 碳酸盐的分解过程中,由于作为晶种的  $C_2S$  引入,形成  $2C_2S \cdot$

$CaCO_3$ 。当窑温较高,烟气中  $CO_2$  含量较低时, $2C_2S \cdot CaCO_3$  分解为  $C_3S + CaO$ ,这就有助于  $C_3S$  的形成。这种通过过渡矿物形成的  $C_3S$ ,不但出现得早,而且由于是初生态,颗粒细小,可以更加有效地起到晶种的作用。在熟料煅烧过程中,当液相出现以后, $C_2S$  和  $f-CaO$  开始溶于其中, $Ca^{2+}$  与  $SiO_4^{4-}$  形成  $C_3S$  晶核。当引入晶种后,固-液相发生转变时,原有界面的平衡被破坏,使得非均态核化势垒降低,过饱和度减小。因此在较低的过冷度  $\Delta T$  下,就可以有较高的成核速率,加快了  $C_3S$  晶体的形成和长大。从而提高生料的易烧性,加快熟料的煅烧。

## 4 钢渣配料对预分解窑的适应性

预分解窑煅烧熟料,首先是必须严格控制、防止预热器和分解炉结皮堵塞,因此许多基于降低液相温度、用于立窑和其他回转窑的矿化剂,对预分解窑都不大适用。考虑到上述特点,要求使用矿化剂时,既要降低熟料液相出现的温度,但是又不能降低得过多,钢渣正好满足这一要求。液相出现的温度仅仅降低 20℃,对窑尾预热器和分解炉基本上没有影响;但是全熔融温度却降低了 100℃ 左右,也就是说,钢渣配料可以在比较低的温度下,液相出现数量已经达到铁粉配料在很高温度才能出现的液相量,这对预分解窑快烧无疑是有好处的。

此外钢渣还起到了晶种煅烧的作用,晶种煅烧可以加快  $C_3S$  形成,但是却对液相没有影响,因此对预分解窑无疑也是十分有利的。

由于预分解窑煅烧使用中等的  $KH$ ,高的  $SM$  和  $IM$ ,因此熟料中的  $C_2S$  含量比较高。矿化剂应该有助于提高  $C_2S$  的活性,钢渣中的许多微量元素,比如  $P^{5+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Pb^{2+}$  等,有的有利于稳定  $C_2S$ ,有的有利于活化  $C_2S$  的晶格,提高其活性。因此,对于预分解窑来说,钢渣配料对其工艺是比较适用的。

## 5 钢渣配料的工业性试验

冀东水泥股份公司利用钢渣进行配料,在熟料率值相同、工艺条件不变的情况下,熟料中的游离氧化钙含量降低了约 0.10%,煤耗下降了 0.5t/h 左右,可见生料的易烧性有了明显提高。从煅烧的熟料来看,熟料色泽黑亮,粒度均匀,岩相结构良好,硅酸三钙分布均匀,棱角清晰,相比以前质量有了提高。

在钢渣配料生产过程中,生料磨产量稳定,生料细度变化较小,窑喂料量也相对稳定,可以保持稳定高产,项目的研究取得明显的经济效益。而对于预分解窑来说未引起结皮堵塞。

## 6 结 论

1. 钢渣配料不能加速碳酸钙分解,对固相反应作用也不大。
2. 钢渣配料可以显著降低液相出现温度,促进液相烧结,降低  $C_3S$  的成核势垒,起到晶种的作用,加快化学反应速度。

3. 钢渣配料适用于大型预分解窑,并能取得改善熟料质量,提高产量,降低燃料消耗的效果,并在冀东水泥厂取得了明显的经济效益。

### 参考文献:

[1] 邹伟斌,张颂蛟. 钢渣、电炉还原渣配料煅烧高强熟料[J]. 江西建材,2000(3):9.

[2] 王明辉. 钢渣替代铁粉配置水泥生料的研究[J]. 水泥,1997(4):17.

[3] W. A. Kiemm, J. SkaIny: Mineralizers and fluxes in the clinkering process, Cmenmt Research Prongress 1976, American Ceramic Society, Columous, Ohio 1977.

[4] 龚方田,刘长发,莫艳,等. 添加晶种对硅酸盐水泥熟料形成过程的影响[J]. 硅酸盐学报,1996: 24(4):365.

[5] 嵇琳,任祥泰,卢宝山,等. 添加晶种对熟料显微结构的影响[J]. 硅酸盐学报,1996,24(6):622.

[6] Moore AE. The sequence of compound formation in Portland cement rotary kilns—Part 2. Cement Technology,1976,7(4):134.

## Study on Incineration Mechanism in Decomposition Kiln Making Use of Steel Slag to Replace Iron Powder

PAN Kui-yong, YANG Ke-rui

(Hebei Institute of Technology, Tangshan, Hebei, China)

**Abstract:** The experiment in decomposition kiln using steel slag to replace iron powder was carried out, the results showed that steel slag can improve the burnability of the green materials and obtain obvious economic benefit. The mechanism of improving burnability by steel slag was researched through DTA and using projective photographic instrument of the melt point, the results indicated that steel slag has no influence on the decomposition of calcium carbonate, and has little effect on solid phase reaction, but reduces the temperature of the appearance of liquid, especially the liquate temperature of the liquid. It is shown that the main function of steel slag is that it changes the fusing character of liquid, increases its quantity and reduces its viscosity, steel slag also plays the role of seed calcining, benefits the formation of clinker minerals.

**Key words:** Steel slag; Burnability; Seed; Solid-phase reaction