

精炼渣机械力粉磨特性研究

张艳佳¹, 汤畅², 刘生玉¹, 栗褒¹

1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024;
2. 金泰成环境资源股份有限公司, 河北 邢台 054103

中图分类号: TD921+.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0064-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.008

摘要 为提高精炼渣综合利用效率,减少精炼渣堆存。本文以邯钢精炼渣为原料,利用比表面积仪、激光粒度仪、X射线衍射仪对粉磨后的精炼渣进行表征,通过胶砂试验和净浆试验,研究了精炼渣的物理性能。结果表明:机械力粉磨可有效降低精炼渣粒度,提高比表面积,且粉磨后精炼渣基本物相组成不变;机械力粉磨对精炼渣粉凝结时间、标准稠度值、活性指数影响显著;邯钢精炼渣在粉磨 80 min 条件下,标准稠度值为 27.5%,凝结时间为 31 min,28 d 活性指数为 84%,为精炼渣在建材领域的综合利用提供了试验依据和理论支撑。

关键词 精炼渣;机械力粉磨;活性指数;标准稠度;凝结时间

2019年,我国约生产10亿t左右的粗钢,精炼渣排出量按粗钢产量的2%~5%计算,年产精炼渣约2000~5000万t^[1-4]。随着市场对高质钢需求的提高,精炼比例逐年提高,精炼渣排放量持续增加。目前,我国对精炼渣的利用率仅占精炼渣总量的55%^[1]。多数精炼渣以堆存处理为主,造成土地资源浪费和环境污染。

目前,对精炼渣的研究主要集中在冶金回用脱硫等方面,处理规模较小,精炼渣利用率有限^[4]。作为炼铁过程中的副产物,精炼渣的理化性质决定了其经一定方式激活后,可制备胶凝材料应用于建材领域^[1,5-8]。物理激活、化学激活、复合激活是冶金渣常用的三种激活手段,其中物理激活是固体物质在机械力作用下,颗粒细度、比表面积、晶格状态、表面结构等发生一系列变化,使颗粒表面性质得到改善,晶体内能增加,从而提高反应活性^[9]。目前,针对矿渣、钢渣等冶金渣的机械力活化研究较多^[10-13],而对精炼渣的机械力活化研究鲜为少见。因此,系统地研究精炼渣机械力粉磨特性,对其在建材领域的资源化利用具有重要意义。

本文以邯钢精炼渣为主要研究对象,基于机械力化学活化方法和理论,研究机械力粉磨对精炼渣粉粒度、活性指数及凝结时间的影响变化规律,为开发高性能、高附加值的精炼渣基胶凝材料提供理论支撑。

1 试验

1.1 原材料

本文所用精炼渣来自邯钢集团,是钢包炉在精炼过程产生的废渣。精炼渣粉化学成分结果见表1,精炼渣中主要化学成分是CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃,此外还含有MgO、MnO、SO₃、F等成分。精炼渣主要矿物相见图1,主要矿物相是钙铝石,同时还含有硅酸二钙、方镁石、氢氧化钙等矿物相。精炼渣筛分结果见表2,该精炼渣-2.36 mm颗粒含量64.68%。

表1 精炼渣的化学成分

Table 1 Chemical compositions of refining slag

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO
49.20	12.49	12.25	11.70	5.43	3.62
SO ₃	F	TiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	其它
1.39	1.02	0.85	0.75	0.49	0.81

收稿日期: 2021-08-05

基金项目: 太原理工大学引进人才资助项目(2020)

作者简介: 张艳佳(1990—),男,河北邢台人,硕士研究生,主要从事固废利用方面研究,543336227@qq.com。

通信作者: 刘生玉(1969—),男,山西临县人,博士,教授,主要从事低值与废弃资源加工利用等方面研究,liusyut@126.com。

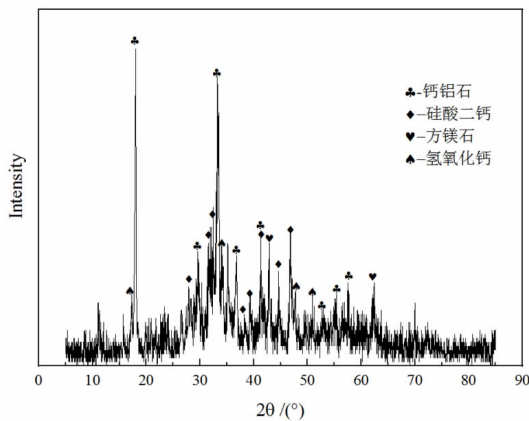


图1 精炼渣 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of refining slag

表2 精炼渣筛分结果

Table 2 Screening results of refining slag

粒级/mm	粒级产率/%	累计产率/%
-0.075	7.97	100.00
-0.150 +0.075	5.50	92.03
-0.300 +0.150	9.38	86.53
-0.600 +0.300	15.79	77.15
-1.180 +0.600	13.76	61.36
-2.360 +1.180	12.28	47.60
-4.750 +2.360	16.82	35.32
+4.750	18.50	18.50

本文中水泥为邯郸新峰水泥厂生产的 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥,符合 GB 8076—2008。标准砂为厦门艾思欧标准砂有限公司生产的“中国 ISO 标准砂”,符合 GB/T 17671—1999。

1.2 试验方法

将精炼渣样品置于 70 °C 烘箱中 24 h,烘干至恒重,用 SMΦ500 × 500 球磨机将精炼渣分别粉磨 20、30、40、60、80、100 min;用 BT-9300ST 激光粒度分析仪检测精炼渣粒度分布;比表面积测试依据 GB/T 8074—2008 执行,使用仪器为 CZB-9 型全自动比表面积测定仪;利用 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪分析精炼渣的物相组成;利用 XRF-1800 扫描型 X 射线荧光光谱仪分析精炼渣的化学组成;参照标准 GB/T 17671—1999“水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)”及 GB/T 33813—2017“用于水泥和混凝土中的精炼渣粉”,按照表 3 的配比制备砂浆,装入 40 mm × 40 mm × 160 mm 试模中成型试块,养护至规定龄期检测抗压强度,并按式(1)计算精炼渣活性指数:

$$A = R/R_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,A 代表活性指数,R 代表精炼渣强度, R_0 代表基准水泥强度;参照 GB/T 1346—2011“水泥标准稠度用

水量、凝结时间、安定性检验方法”,精炼渣粉取代水泥 30% 制备净浆,检测净浆标准稠度用水量、凝结时间。

表3 砂浆试块配合比

Table 3 Mix proportion of mortar test block

编号	水泥/g	精炼渣/g	标准砂/g	水/mL
1	450		1350	225
2	315	135	1350	225

2 结果与讨论

2.1 不同粉磨时间对精炼渣比表面积的影响

用比表面积测定仪检测不同机械力粉磨时间精炼渣粉比表面积,结果见图 2。

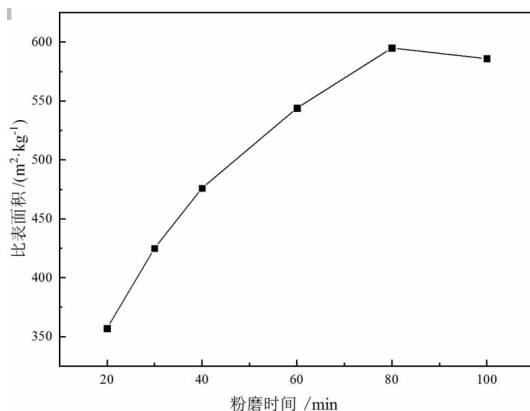


图2 不同粉磨时间精炼渣粉比表面积

Fig. 2 Specific surface area of refining slag powder at different grinding times

由图 2 可知,精炼渣比表面积随着粉磨时间的增加而增加,其中,在 20 ~ 60 min 时间内,比表面积由 357 m²/kg 增长到 544 m²/kg,增长幅度为 52.4%,这是由于精炼渣在机械力作用下,颗粒尺寸逐渐减小,比表面积增加。粉磨时间增加至 80 min 时,比表面积达到极大值,为 595 m²/kg,增长幅度为 9.4%,这是由于随着机械力粉磨的进行,精炼渣由颗粒尺寸减小逐渐转换为颗粒表面弱化学键断裂,导致比表面积增长幅度减小^[14]。粉磨为 100 min 时,比表面积提高至 586 m²/kg,这是由于细颗粒含量增多,表面能显著增加,颗粒之间发生了团聚现象,导致比表面积降低^[15]。由结果可知,当粉磨时间超过 60 min 后,精炼渣比表面积增长幅度放缓,这会导致精炼渣的粉磨能耗增加。

2.2 不同粉磨时间对精炼渣粒度分布的影响

精炼渣在机械力粉磨作用下,颗粒粒径逐渐减小,粒度分布范围变窄。不同机械力粉磨时间精炼渣粉粒

度分布、粒度累计分布、特征粒径变化见图3。

由图3(a)和图3(b)可知,精炼渣在机械力粉磨作用下,大于 $30\ \mu\text{m}$ 的颗粒含量逐渐减少, $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 颗粒含量逐渐增多,尤其是 $0\sim 3\ \mu\text{m}$ 的超细颗粒含量,由粉磨 $20\ \text{min}$ 时的 8.75% 增加到粉磨 $100\ \text{min}$ 时的 18.21% 。随着机械力粉磨时间的延长,粒径累计分布曲线逐渐向左偏移,曲线变的陡峭,偏移幅度在 $20\sim 60\ \text{min}$ 时较大,在 $60\sim 100\ \text{min}$ 偏移幅度较小,说明随着机械力粉磨时间的延长,球磨机对精炼渣的粉磨效率逐渐下降,这与精炼渣比表面积试验结果一致。

由图3(c)可知,机械力粉磨时间在 $20\sim 60\ \text{min}$ 时,精炼渣各特征粒径随机械力作用时间的增加呈减小的趋势。当粉磨时间在 $60\sim 100\ \text{min}$ 时,精炼渣各特

征粒径值基本趋于稳定。在 $80\sim 100\ \text{min}$ 时, D_{50} 值和 D_{90} 值出现上升,这是由于物料中的超细颗粒在粉磨过程中出现了团聚现象。在粉磨初期,机械力作用于精炼渣,使精炼渣几何外形发生改变,颗粒粒径迅速减小,粒径的减小主要为几何尺寸上的减小^[15]。当粉磨时间超过 $60\ \text{min}$ 时,颗粒粒径的减小逐渐由几何尺寸上的减小转换为颗粒表面弱化学键的断裂,所需机械能显著增加,同时,微细颗粒表面自由能增加,使颗粒之间发生团聚,粉磨效率下降,物料粉磨进入了破碎、细化、团聚、粗化的动态平衡状态^[14,15]。综合精炼渣随粉磨时间的比表面积、粒度分布和特征粒径结果可知,精炼渣的最优粉磨时间为 $80\ \text{min}$,超长的粉磨时间对颗粒粒度和粉磨能耗不利。

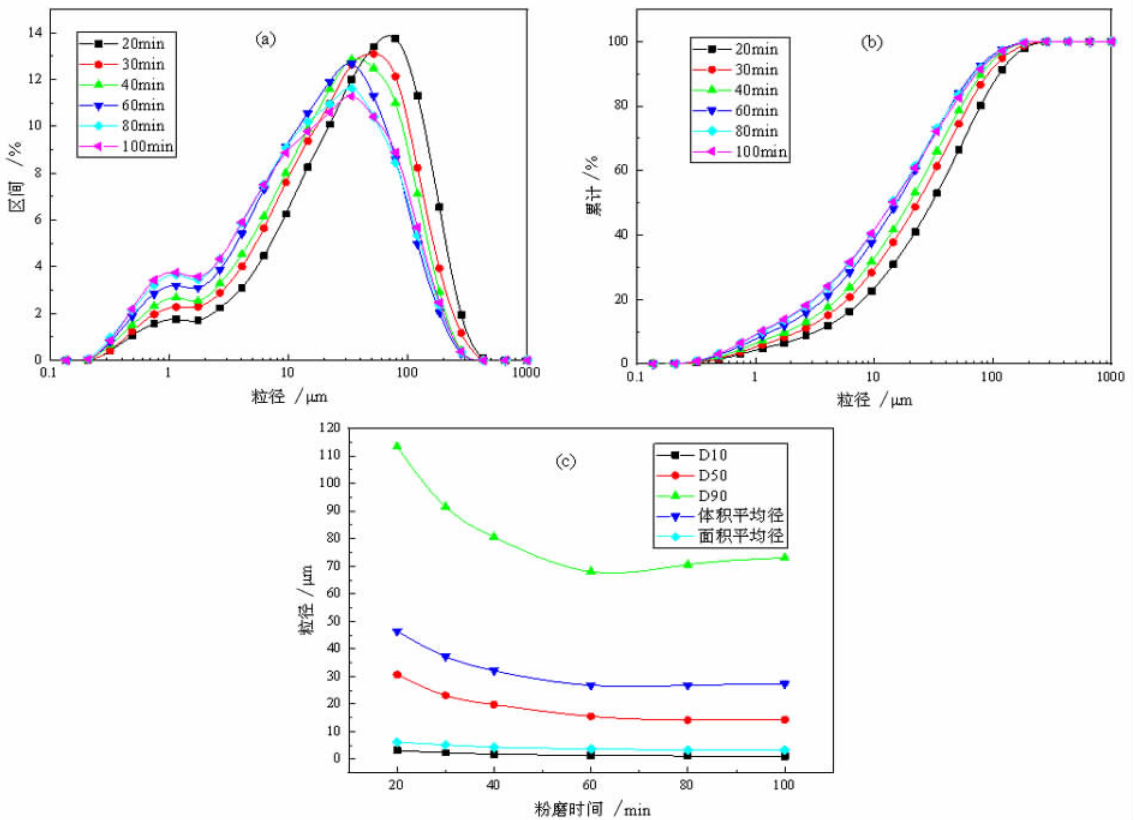


图3 不同粉磨时间对精炼渣粒度的影响

Fig. 3 Effect of different grinding time on particle size of refining slag

2.3 不同粉磨时间精炼渣的物相分析

不同机械力粉磨精炼渣样品物相分析结果如图4所示。由图4可以看出,组成精炼渣的矿物主要为钙铝石、硅酸二钙、方镁石和氢氧化钙。在不同时间机械

力粉磨作用下,组成精炼渣的基本物相没有发生改变,各种物相的衍射峰强度随着机械力粉磨时间的增加逐渐下降,峰形逐渐宽化。表明精炼渣所含物相的晶体结构,在机械力作用下出现破坏、畸变,晶体结构由有序转变为无序,表面缺陷增多,宏观表现为峰强减弱^[16-18]。

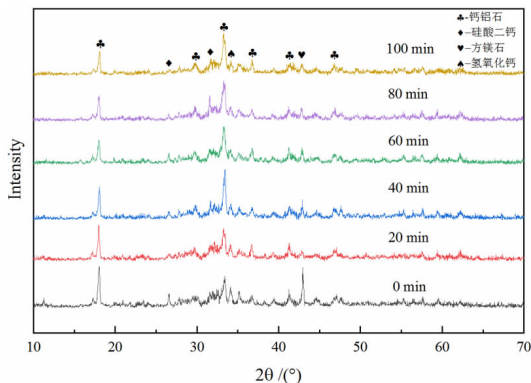


图 4 不同粉磨时间精炼渣 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of refining slag with different grinding time

2.4 不同粉磨时间对炼渣粉活性影响

图 5 为不同粉磨时间精炼渣粉的活性指数柱状图,可以看出,经过机械力粉磨作用后的精炼渣粉,活

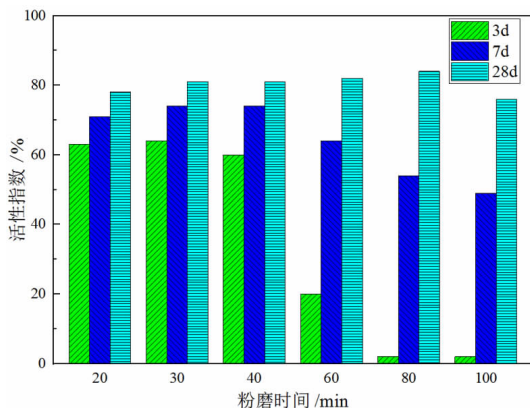


图 5 不同粉磨时间精炼渣活性指数
Fig. 5 Activity index of refining slag at different grinding time

性指数相差较大。机械力粉磨时间 20 ~ 40 min 时,精炼渣粉各龄期活性指数相差不大。当机械力粉磨时间超过 60 min 时,精炼渣粉 3 d、7 d 龄期活性指数急剧下降。机械力粉磨 80 min 的精炼渣样品活性指数在 28 d 龄期呈现较大增长,达到最大值 84%。机械力粉磨时间延长,粒度减小,对精炼渣 3 d、7 d 活性指标不利,对 28 d 活性指标增长有利。由于机械力粉磨时间越长,精炼渣粒度越细,水化速率越快,其与硅酸盐水泥混合制备砂浆时,会发生介稳态水化产物向稳态水化产物转变的过程,这一过程伴随着水化产物体积收缩,增加硬化砂浆孔隙率,致使早期活性指数随着粒度减小而显著下降^[4,19]。随着砂浆养护时间的延长,机械力粉磨时间长的精炼渣粉,颗粒表面无序性和缺陷增多,表面活性成分增加,可以生成更多的水化产物,填充在水泥石内部的空隙中,使结构更加密实,后期活性指数得

到提高^[15,20-22]。当机械力粉磨时间超过 80 min,由于精炼渣粉发生团聚,精炼渣 28 d 活性指数开始下降。因此,精炼渣制备胶凝材料时,其粉磨时间不宜超过 80 min。

2.5 不同粉磨时间精炼渣粉对标准稠度、凝结时间的影响

粉磨时间对精炼渣 - 水泥浆体的标准稠度用水量具有明显影响,结果见图 6(a)。标准稠度值随着粉磨时间的延长先减小后变大,当粉磨时间不超过 80 min 时,其值小于水泥标准稠度值(27.4%),最小为粉磨 20 min 时的 26.7%。这是由于经过粉磨后的精炼渣粉,颗粒粒径、形状得到改善,减小颗粒间的流动阻力。同时精炼渣粉粒径比水泥颗粒小,可以填充在水泥颗粒间隙,置换出水泥石颗粒间隙的自由水,减少浆体标准稠度用水量。随着机械力粉磨时间的增加,精炼渣粉细颗粒逐渐增多,精炼渣粉比表面积显著增大,这些新增的比表面积需要更多的水分来润湿,导致浆体的标准稠度值随机械力粉磨时间增加逐渐上升,标准稠度值在粉磨 80 min 时达到最大 27.5%。

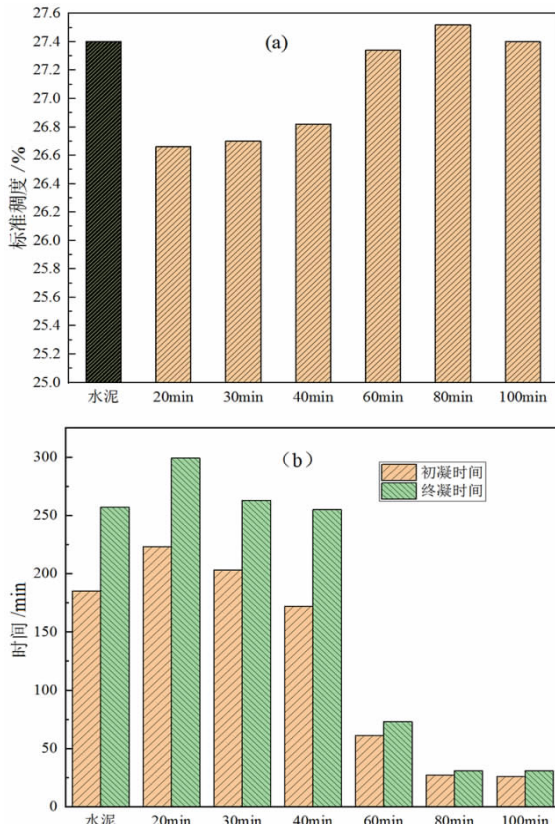


图 6 不同粉磨时间精炼渣标准稠度和凝结时间
Fig. 6 Standard consistency and setting time of refining slag with different grinding time

由图6(b)可以看出,不同机械力粉磨作用后的精炼渣粉,对浆体的凝结时间影响显著,随着精炼渣粉粒度的减小,浆体凝结时间逐渐缩短,终凝时间可由最长的299 min缩短至31 min。粉磨时间20 min、30 min精炼渣粉浆体凝结时间,比水泥凝结时间略微延长;粉磨40 min精炼渣粉浆体凝结时间与水泥基本一致;粉磨时间超过60 min,浆体的凝结时间显著缩短。这可能是由于粒度越细的精炼渣,水化性能越高,水化放热速率快,短时间内生成水化产物越多,而水化产物能够阻止粒子相对移动,大大缩短浆体凝结时间^[4]。

3 结论

(1)精炼渣主要矿物相为钙铝石、硅酸二钙、方镁石、氢氧化钙等,机械粉磨不会改变其物相组成,但是随粉磨时间的延长会破坏其矿物的晶体结构。机械力粉磨能够提高精炼渣比表面积,减小其颗粒粒径,其最佳粉磨时间为80 min,此时精炼渣粉比表面积达到最大595 m²/kg,超长时间粉磨对粒度和粉磨能耗不利。

(2)机械力粉磨对精炼渣粉活性指数影响显著,粉磨时间80 min时,精炼渣具有最优的28 d活性指数,可达84%。当粉磨100 min时,由于团聚现象,造成精炼渣活性降低。精炼渣粉标准稠度值随机械力粉磨时间延长呈增长趋势,净浆凝结时间随机械力粉磨时间的延长逐渐缩短。粉磨80 min时,精炼渣粉净浆标准稠度值最大27.5%,终凝时间最短31 min。

参考文献:

[1] 杜昫聪,伊元荣,何秉宇. LF精炼渣物化特性及综合利用[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(4): 88-94+102.

[2] 方明航,伊元荣,马文青,等. 温度对精炼渣碳酸化效果影响分析[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(12): 3905-3912.

[3] 刘航航,刘朝阳,邵伟. LF精炼废渣资源循环利用综述[J]. 炼钢, 2015, 31(2): 73-78.

[4] 李颖,汪坤,梁文特,等. 邯钢LF精炼渣水化特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(2): 339-349.

[5] ADESANYA E, OHENOJA K, KINNUNEN P, et al. Properties and du-

rability of alkali-activated ladle slag[J]. Materials and Structures, 2017, 50(6).

[6] ADESANYA E, SREENIVASAN H, M. KANTOLA A, et al. Ladle slag cement-Characterization of hydration and conversion[J]. Construction and Building Materials, 2018, 193: 128-134.

[7] HENRIQUEZ P A, APONTE D, IBÁEZ-INS A J, et al. Ladle furnace slag as a partial replacement of Portland cement[J]. Construction and Building Materials, 2021: 1-18.

[8] NGUYEN H, ADESANYA E, OHENOJA K, et al. Byproduct-based ettringite binder: a synergy between ladle slag and gypsum[J]. Construction and Building Materials, 2019, 197: 143-151.

[9] 赵越,王晓岩,苑文仪,等. 机械力化学活化煤矸石一步制备高效混凝土剂[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 16-22.

[10] 高树军,吴其胜,张少明. 机械力化学方法活化矿渣研究[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2002(6): 61-65.

[11] 温金保,陆雷. 机械力化学作用活化钢渣的研究[J]. 硅酸盐通报, 2006(4): 89-92+136.

[12] 吴辉,倪文,仇夏杰,等. 机械活化对热网法钢渣胶凝活性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(6): 1550-1555.

[13] 张永娟,邹坤,冯蕾. 机械活化和粉磨助剂对矿渣微粉作用的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2013(1): 29-33+37.

[14] 李茂辉. 低活性水淬渣基早强充填胶凝材料开发与活化机理研究[D]. 北京:北京科技大学, 2015.

[15] 崔孝炜,冷欣燕,南宁,等. 机械力活化对钢渣粒度分布和胶凝性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3821-3826.

[16] 崔孝炜,狄燕清,邓婉心,等. 铁尾矿机械力粉磨特性的基础研究[J]. 非金属矿, 2020, 1(43): 73-75.

[17] 刘璇,李如燕,崔孝炜,等. 机械力对高硅钒尾矿活化性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2019, 8(38): 2662-2667.

[18] 黄晓燕,倪文,祝丽萍. 齐大山铁尾矿粉磨特性[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(10): 1253-1257.

[19] 于锦,李伟峰,胡月阳,等. CSA水泥作为矿物外加剂对硅酸盐水泥性能及水化的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 6(35): 1772-1779.

[20] PAPAYIANNI I, ANASTASIOU E. Effect of granulometry on cementitious properties of ladle furnace slag[J]. Cement & Concrete Composites, 2012, (32): 400-407.

[21] 崔孝炜,狄燕清,南宁. 钢渣的机械力粉磨特性[J]. 矿产保护与利用, 2017(5): 77-81.

[22] 王洪镇,邵方杰,曹万智,等. 普硅水泥和低碱度硫铝酸盐水泥复合体系性能的研究[J]. 混凝土, 2018(9): 89-92.

Study on Mechanical Grinding Characteristics of Refining Slag

ZHANG Yanjia¹, TANG Chang², LIU Shengyu¹, LI Bao¹

1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;

2. Jintaicheng Environmental Resources CoLtd, Xingtai 054103, Hebei, China

Abstract: In order to improve the comprehensive utilization efficiency of refining slag and reduce the stacking of refining slag. In this paper, the refining slag of Handan Iron and Steel Group was used as raw material, and the surface area meter, laser particle size meter and X-ray diffraction are used to characterize the refining slag after grinding. The physical properties of refining slag powder were studied by mortar test and slurry test. The results show that mechanical grinding can effectively reduce the particle size and increase the specific surface area of refining slag, and the basic phase composition of refining slag remains unchanged after grinding; Mechanical grinding has a significant effect on the setting time, standard consistency value and activity index of refining slag powder; Under the condition of 80 min grinding, the standard consistency value of refining slag is 27.5%, the setting time is 31 min and the 28 d activity index is 84%, which provides experimental basis and theoretical support for the comprehensive utilization of refining slag in the field of building materials.

Key words: refining slag; mechanical grinding; activity index; standard consistency; setting time

引用格式:张艳佳,汤畅,刘生玉,栗褒. 精炼渣机械力粉磨特性研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(4):64-69.

Zhang YJ, Tang C, Liu SY and Li B. Study on mechanical grinding characteristics of refining slag[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 64-69.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn