

改性钢渣制备水泥的基础性能研究

鲍继伟, 张玉柱, 龙跃, 邢宏伟, 田铁磊

(河北联合大学冶金与能源学院 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要:以钢渣、铁尾矿为主要原料,将钢渣掺加三种铁尾矿并在高温下熔融,熔融后得到的改性钢渣用于制备钢渣水泥。研究钢渣掺加三种铁尾矿制备的钢渣水泥的凝结时间、安定性、抗折抗压强度等性能。通过物理性能和 XRD 检测分析三种改性钢渣水泥的各项基础性能。结果表明,此改性钢渣水泥具有良好的物理力学性能。钢渣掺加铁尾矿改性之后能缩短钢渣水泥的初凝时间,有效提高钢渣水泥的早期强度;改性钢渣水泥中 f-CaO 含量低于 2%,钢渣掺加铁尾矿能有效降低 f-CaO 含量,提高水泥的安定性;抗折抗压强度分别达到 P·SS42.5 和 P·SS32.5R 等级。本项目利用当地工业废渣和尾矿研制的改性钢渣复合硅酸盐水泥,铁尾矿掺量达到了 10%,对废弃资源进行了有效利用,增加了钢渣的高附加值,减少了环境污染。

关键词:铁尾矿;改性钢渣;水泥性能;安定性;强度

中图分类号:TQ172.44 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)04-0047-04

钢渣用作水泥掺和材是钢渣综合利用的重要途径^[1-2]。研究多种活性材料复合掺加的水泥,充分发挥混合材的潜在活性,以形成安定性、强度等性能优良的水泥^[3]。解决钢渣水泥存在的安定性不良、早期强度低等问题,旨在利用唐钢中厚板材有限公司的普通转炉钢渣和唐山三个地区的铁尾矿。通过高温熔融形成改性钢渣,用于制备钢渣水泥,成功研制出安定性优良、强度等级达 P·SS42.5 和 P·SS32.5R 的改性钢渣水泥。尤其是掺加酸性铁尾矿改性后,水泥中 f-CaO 含量显著降低(低于 2%),大大提高了水泥的安定性。通过对掺铁尾矿改性钢渣制备水泥的研究,揭示了改性钢渣对制备钢渣水泥基础性能的影响规律。

1.1 钢渣、铁尾矿、水泥熟料和石膏

试验用钢渣取自唐钢中厚板材有限公司的普通转炉钢渣,钢渣经破碎粉磨后-80 μ m 48%,最大临界粒度为 8mm,粒度-8mm 93%。铁尾矿分别取自唐山滦县铁尾矿库、唐山石人沟铁尾矿库、迁安马兰庄铁尾矿库,三种铁尾矿-80 μ m 分别为 17%、21%、15%,粒度-8mm 含量分别为 94%、97%、88%。熟料采用唐山冀东水泥厂生产的水泥熟料,石膏为天然二水石膏,其 SO₃ 含量为 40%。钢渣、铁尾矿、水泥熟料和石膏的化学组成见表 1。由铁尾矿的 XRD 衍射图谱,可知三种铁尾矿的主要矿物为石英、云母和方解石。

1 试验原料

表 1 钢渣及铁尾矿的化学组成/%

Table 1 Chemical components of steel slag and iron tailings

试样	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	f-CaO	Loss	SO ₃
钢渣	46.86	12.42	7.83	1.53	19.41	5.43	1.42	0.87	4.92	4.24	
唐山滦县铁尾矿	3.64	64.56	4.63	4.57	7.71	8.83	0.15	—	—	5.91	
唐山石人沟铁尾矿	4.81	74.63	3.19	6.30	3.11	3.71	0.04	—	—	4.21	
迁安马兰庄铁尾矿	3.24	70.73	3.63	6.26	4.02	5.34	0.06	—	—	6.72	
水泥熟料	63.15	22.06	2.25	5.03	3.16						2.62

收稿日期:2012-02-10;改回日期:2012-02-28

基金项目:河北省应用基础重点基础研究项目(10965633D)

作者简介:鲍继伟(1986-),男,硕士研究生,主要从事冶金资源综合利用方面研究。

1.2 改性钢渣

改性钢渣中普通钢渣与铁尾矿的含量比为 9 : 1,其中掺加唐山滦县铁尾矿的改性钢渣样品记为 A₁,掺加唐山石人沟铁尾矿的改性钢渣样品记为 A₂,掺加迁安马兰庄铁尾矿的改性钢渣样品记为 A₃。改性后钢渣的主要化学组成见表 2。改性钢渣粉磨后粒度(80 μ m 筛余)均小于 10%,粉磨 60min,比表面积按 GB/T8074-2008 测定,三种改性钢渣比表面积相等,其值为 372m²/kg。

表 2 改性钢渣的化学组成/%

Table 2 Chemical components of modified steel slag

改性钢渣样品	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	Loss	R
A ₁	38.17	14.97	8.44	1.31	15.93	14.35	1.21	0.85	4.77	2.55
A ₂	38.63	14.55	7.07	1.57	12.43	11.17	1.24	0.83	12.51	2.65
A ₃	36.68	14.85	7.37	1.56	15.78	14.22	1.16	0.82	7.56	2.47

2 试验方法

将钢渣掺加三种铁尾矿并在高温下熔融,熔融后得到的改性钢渣用于制备钢渣水泥。钢渣掺加三种铁尾矿在不同温度下熔融后 f-CaO 含量见表 3。由表 3 可知三种铁尾矿均在 1580 $^{\circ}$ C 下熔融得到的改性钢渣 f-CaO 含量较低,并且随着熔融温度的升高 f-CaO 含量不断升高,所以选择在 1580 $^{\circ}$ C 下将钢渣和铁尾矿熔融得到改性钢渣。普通钢渣和改性钢渣做硅酸盐水泥掺和材的配比方案为:普通钢渣

(改性钢渣,其中铁尾矿 10%) 30%、水泥熟料 65%、石膏 5%。

表 3 温度对改性渣中 f-CaO 含量的影响

Table 3 Influence of temperature on f-CaO content in the modified slag

改性渣添加铁尾矿类型	温度/ $^{\circ}$ C	f-CaO/%
迁安马兰庄铁尾矿	1580	1.18
	1530	1.57
	1480	1.63
唐山石人沟铁尾矿	1580	0.76
	1530	1.28
	1480	1.36
唐山滦县铁尾矿	1580	0.81
	1530	1.42
	1480	1.56

粉磨采用实验室 Φ 500 \times 500mm 球磨机,比表面积的测定按 GB/T8074-2008 进行;根据 GB/T1346-2001 测定水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性;按 GB/T17671-1999 测定水泥强度。

3 结果与分析

将掺普通钢渣的水泥记为 B₁,掺滦县铁尾矿改性钢渣的水泥记为 B₂,掺马兰庄铁尾矿改性钢渣的水泥记为 B₃,掺石人沟铁尾矿改性钢渣的水泥记为 B₄。掺加普通钢渣和不同的改性钢渣后对水泥物理性能的影响结果见表 4。

表 4 各种钢渣水泥的物理性能

Table 4 Physical properties of all kinds of steel slag cements

编号	配比/%				标准稠度	初凝时 间/min	终凝时 间/min	安定性	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
	熟料	原始渣	改性渣	石膏					3d	7d	28d	3d	7d	28d
B ₁	65	30	0	5	28.0	300	420	合格	4.1	4.77	6.88	26.5	33.3	59.0
B ₂	65	0	30	5	28.5	255	450	合格	3.55	4.4	6.63	20.0	27.5	51.0
B ₃	65	0	30	5	28.4	315	480	合格	3.85	4.9	5.85	21.5	31.0	39.0
B ₄	65	0	30	5	28.2	260	450	合格	3.6	5.05	6.32	20.0	39.0	43.3

3.1 改性钢渣对水泥凝结时间的影响

由表 4 可知,三种改性钢渣水泥的初凝时间处于 4~5h 之间,终凝时间处于 7~8h 之间,均符合标准要求。水泥凝结时间的影响因素很多,但主要影响因素是矿物组成及含量。水泥中矿物水化初期水化速度是 C₃A 最快,C₃S 次之,C₂S 最慢。掺加滦县

和石人沟铁尾矿改性钢渣的水泥初凝时间基本一致,凝结速度都较快,而且比掺加普通钢渣的水泥凝结时间短,而掺加马兰庄铁尾矿改性钢渣的水泥初凝时间比其他三种钢渣水泥都长。掺加铁尾矿之后,f-CaO 与铁尾矿中 SiO₂和 Al₂O₃反应生成了大量硅酸钙及铝酸钙等活性矿物,通过 XRD(见图 1)分

析可知,滦县和石人沟铁尾矿改性钢渣中 C_3A 、 C_3S 两种矿物的相对含量较高,普通钢渣次之,马兰庄铁尾矿改性钢渣较低。所以掺滦县和石人沟铁尾矿改性钢渣的水泥初凝时间比普通钢渣水泥短,比较适合生产早强型钢渣水泥。

含量高带来的安定性不良问题。

3.3 改性钢渣对水泥强度的影响

根据国家标准 GB/T17671—1999 规定,掺加滦县铁尾矿改性钢渣的水泥强度满足 P·SS42.5 的水泥强度等级要求,掺加石人沟铁尾矿改性钢渣的水泥强度满足 P·SS42.5 的水泥强度等级要求,掺加马兰庄铁尾矿改性钢渣的水泥强度满足 P·SS32.5R 的水泥强度等级要求。水泥的力学性能见图 2。

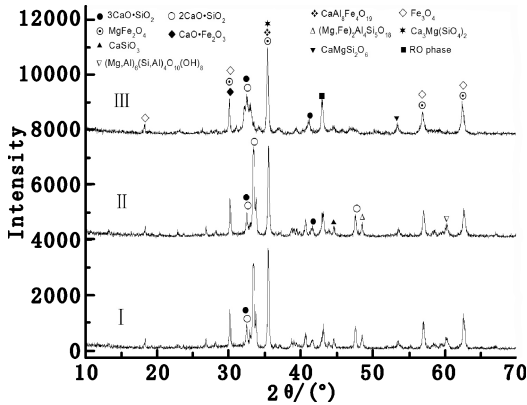


图 1 钢渣掺铁尾矿改性后 XRD 衍射图

Fig. 1 Mechanical properties of B1, B2, B3 and B4 steel slag cements

3.2 改性钢渣对水泥体积安定性的影响

表 5 改性钢渣中 f-CaO 含量

Table 5 F-CaO content of the modified steel slag

改性钢渣试样	改性钢渣 f-CaO 含量/%					平均值/%
A ₁	0.85	0.81	0.79	0.85	0.77	0.81
A ₂	0.73	0.69	0.84	0.77	0.75	0.76
A ₃	1.10	1.22	1.18	1.16	1.24	1.18

检测结果表明三种改性钢渣水泥的安定性都是合格的,影响水泥安定性的主要因素是 f-CaO 和 f-MgO,死烧状态的 f-CaO、f-MgO 水化速度很慢,在硬化的水泥石中继续与水生成 $Ca(OH)_2$ 晶体和 $Mg(OH)_2$ 晶体,体积分别膨胀 97% 和 148%,产生膨胀应力,以致破坏水泥石^[4-5]。死烧状态的 f-MgO 甚至 2 年以后还不能完全水化,所以 f-MgO 对水泥的安定性没有直接影响。掺加铁尾矿高温熔融的改性钢渣中大部分 f-CaO 与铁尾矿中 SiO_2 和 Al_2O_3 等酸性活性物质反应生成了硅酸钙及铝酸钙,从而降低了 f-CaO 含量。从表 5 可以看出,三种改性钢渣中 f-CaO 含量均低于 2%,符合国家标准 (GB/T20491—2006) 中的规定钢渣掺加铁尾矿能有效消解 f-CaO 含量,增强水泥的安定性,解决钢渣水泥因 f-CaO

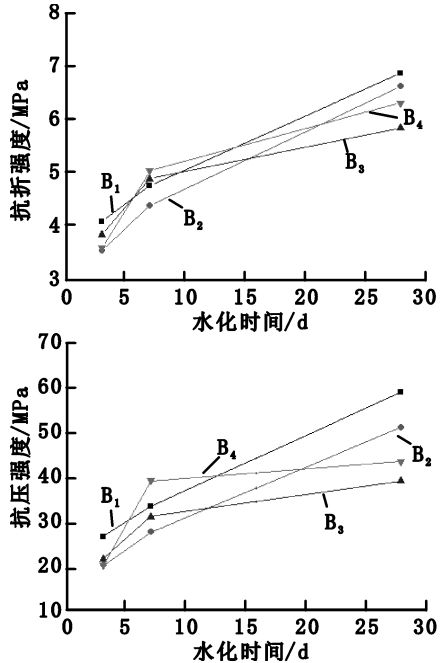


图 2 B₁、B₂、B₃、B₄ 钢渣水泥的力学性能

Fig. 2 XRD diffraction image of steel slag modified by iron tailings

由图 2 可知,三种改性钢渣水泥 3d 抗折、抗压强度: $B_1 > B_3 > B_4 = B_2$, 7d 抗折、抗压强度: $B_4 > B_3 > B_1 > B_2$, 28d 抗折、抗压强度: $B_1 > B_2 > B_4 > B_3$ 。掺加石人沟和马兰庄铁尾矿改性钢渣的水泥早期 3d 到 7d 的水化过程中强度比掺滦县铁尾矿改性钢渣水泥和普通钢渣水泥的较高,而且强度增进速度也明显高于普通钢渣水泥。这说明掺加铁尾矿能显著提高钢渣水泥的早期强度,解决了钢渣水泥早期强度低的问题,因此掺加铁尾矿的改性钢渣水泥具有很大的经济和社会价值。掺滦县铁尾矿的改性钢渣水泥后期强度增进速度很快,超过了其他两种改性钢渣水泥,并和普通钢渣水泥增进速度基本一致,后期强度高

于其他两种改性钢渣水泥,但三种改性钢渣水泥后期强度均低于普通钢渣水泥。

对改性钢渣做 XRD 分析,三种改性钢渣的 x 衍射图谱见图 1。其中 I 为掺加唐山石人沟铁尾矿的改性钢渣,II 为掺加迁安马兰庄铁尾矿的改性钢渣、III 为掺加唐山滦县铁尾矿的改性钢渣。

水泥中矿物水化强度情况是 C_3S 早期强度最高; C_2S 早期强度较低但后期强度增进较快; C_3A 和 C_4AF 强度均较低。由图 2 可知,掺石人沟和马兰庄铁尾矿的改性钢渣矿物组成及含量相近,主要矿物是 C_3S 、 C_2S 、磁铁矿;掺滦县铁尾矿的改性钢渣中 C_2S 固溶了较多其他物质, C_2S 主峰比较弱,锋面间距较宽。因为早期滦县铁尾矿改性钢渣水泥中 C_2S 被其他物质固溶, C_3S 和 C_2S 相对含量低于石人沟和马兰庄铁尾矿改性钢渣水泥,而且 C_3S 属早强型矿物,所以掺石人沟和马兰庄铁尾矿改性钢渣的水泥早期强度比掺滦县铁尾矿改性钢渣水泥和普通钢渣水泥的较高。随着水化反应的进行,滦县铁尾矿改性钢渣水泥中 C_2S 被释放出来, C_2S 含量相对提高,而且 C_2S 被其他物质固溶,抑制其晶型转变,生成了较多的 $\beta-C_2S$,有利于水泥的后期强度。

4 结 论

1. 掺加滦县和石人沟铁尾矿的改性钢渣的水泥

初凝时间比普通钢渣水泥短,钢渣掺加铁尾矿改性之后能缩短钢渣水泥的初凝时间,有效提高钢渣水泥的早期强度。

2. 改性钢渣水泥中 f-CaO 含量低于 2%,钢渣掺加铁尾矿能有效降低 f-CaO 含量,提高水泥的安定性。

3. 三种掺铁尾矿的改性钢渣水泥分别达到了 P·SS42.5 和 P·SS32.5R 强度等级要求。

4. 利用当地工业废渣和尾矿研制的改性钢渣复合硅酸盐水泥,铁尾矿掺量达到了 10%,且研制的水泥具有良好的物理力学性能,对废弃资源进行了有效利用,减少了环境污染。

参 考 文 献:

- [1] 陈凤丽,王晋成,董向余. 钢渣处理工艺技术及综合利用[J]. 冶金环境保护,2004(5):59-60.
- [2] 何环宇,倪红卫,甘万贵等. 炼钢渣的冶金资源化利用及评价[J]. 武汉工程大学学报,2009(1):41-45.
- [3] 邹伟斌,张菊花. 钢渣、矿渣、粉煤灰复合硅酸盐水泥[J]. 建材技术与应用,2001(1):13-16.
- [4] 杨力远. 现代水泥生产知识概要[M]. 郑州:郑州大学出版社. 2009. 26.
- [5] 沈建中. 钢渣综合利用和处理方法的述评与探索[J]. 中国冶金,2008(5):12-15.

Study on the Basic Properties of the Modified Steel Slag Cement

BAO Ji-wei, ZHANG Yu-zhu, LONG Yue, XING Hong-wei, TIAN Tie-lei

(College of Metallurgy and Energy, Hebei United University, Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The steel slag and iron tailings were chosen as main materials. The slag mixed with three kinds of iron tailings was melted at high temperature to produce the modified steel slag, which was used to make slag cement. Such properties as setting time, stability and flexural and compressive strength of the modified steel slag cement were studied. Through the physical properties analysis and XRD detection, the basic properties of the modified steel slag cement were studied. The results showed that the modified steel slag cement had good physical and mechanical properties. The stability was good. The flexural and compressive strength can reach the standard of P·SS42.5 and P·SS32.5R cement. Using the local industrial residue and tailings, the project prepared the modified steel slag composite silicate cement and the content of iron tailing reached 10%, effectively using the waste resources, increasing steel slag with high added value, reducing the pollution of the environment.

Key words: Iron tailings; Modified steel slag; Cement property; Stability; Strength