

XRD 与 SEM 的钢渣尾渣物理激发机理研究

张 浩^{1,2}, 刘秀玉¹, 刘 影¹

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002

摘 要 钢渣是冶金工业中产生的主要固体废弃物, 其产量约为每年粗钢产量的 15%~20%。由于技术的局限, 导致我国钢渣利用率较低, 仅为年钢渣产量的 10%; 同时加之管理制度的不健全, 导致钢渣大量露天堆放, 对土地资源、地下水, 以及空气质量造成严重影响。固体废弃物再利用是资源可持续发展的重要途径之一, 由于钢渣的主要化学成分(CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, MnO, f-CaO 等)、主要矿物组成(硅酸三钙、硅酸二钙、钙镁橄榄石、钙镁蔷薇辉石、铁酸二钙等)与水泥熟料的主要化学成分、主要矿物组成极为相似, 是一种具有潜在胶凝活性的胶凝材料。以钢渣尾渣作为研究对象, 采用机械研磨的方式对钢渣尾渣处理, 即物理激发, 获得不同粒径钢渣尾渣微粉。依据《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》(GB/T 20491—2006)与《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999)制备一系列钢渣尾渣胶砂试块(分别标记为 A₄₀, A₆₀, A₈₀, A₁₀₀ 和 A₁₂₀)。研究对钢渣尾渣胶凝活性的影响, 以及不同水化时间对钢渣尾渣胶凝活性的影响, 即 3 d 钢渣尾渣胶砂强度、7 d 钢渣尾渣胶砂强度与 28 d 钢渣尾渣胶砂强度。利用激光粒度分析仪(LP-SA)对钢渣尾渣微粉的粒径分布进行测试与分析, X 射线衍射仪(XRD)对钢渣尾渣微粉与钢渣尾渣胶砂的矿物组成进行测试与分析, 扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌测试与分析, 从而获得钢渣尾渣的物理激发机理。结果表明, 随着钢渣尾渣微粉粒径的减小, 其胶凝活性呈现先增加后降低的趋势, 当研磨时间为 80 min 时, A₈₀ 钢渣尾渣微粉的胶凝活性最高, 即 3 d 活性指数为 67.55%、7 d 活性指数为 71.96% 和 28 d 活性指数为 73.61%。随着钢渣尾渣微粉粒径的减小, 钢渣尾渣微粉中 RO 相的 XRD 特征峰强度稳定, Ca₂SiO₄ 与 Ca₃SiO₅ 的 XRD 特征峰强度呈现先增加后降低的趋势, Ca₃SiO₅ 与 Ca₂SiO₄ 参与水化反应, 生成一定量的 Ca(OH)₂ 与 C-S-H 凝胶, 具有良好的胶凝活性。A₈₀ 钢渣尾渣微粉中 Ca₂SiO₄ 含量较少, 而 Ca₃SiO₅ 含量较多, 均可以生成一定量的 Ca(OH)₂ 与 C-S-H 凝胶, 小幅提高 A₈₀ 钢渣尾渣胶砂的早期(3~7 d)力学性能, 大幅提高 A₈₀ 钢渣尾渣胶砂的中、后期(7 d~28 d)力学性能。当水化时间 3 d 时, A₈₀ 钢渣尾渣胶砂中存在少量水化产物且大量分散小颗粒; 当水化时间 7 d 时, A₈₀ 钢渣尾渣胶砂中水化产物大幅增加且形成较大颗粒; 当水化时间 28 d 时, A₈₀ 钢渣尾渣胶砂中形成大量水化产物且几乎不存在分散小颗粒。从而进一步实现固体废弃物的资源化再利用, 达到钢铁企业增加效益, 环境缓解压力的目的。

关键词 XRD; SEM; 钢渣尾渣; 物理激发; 机械研磨

中图分类号: TQ172.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0937-05

引 言

钢渣是冶金工业中产生的主要固体废弃物, 其产量约为每年粗钢产量的 15%~20%^[1-2]。由于技术的局限, 导致我国钢渣利用率较低, 仅为年钢渣产量的 10%, 同时加之管理制度的不健全, 导致钢渣大量露天堆放, 对土地资源、地下

水源, 以及空气质量形成严重影响。钢渣的主要化学成分包括 CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, MnO 和 f-CaO 等^[3], 主要矿物组成为硅酸三钙、硅酸二钙、钙镁橄榄石、钙镁蔷薇辉石、铁酸二钙等, 与水泥熟料极为相似, 是一种具有潜在胶凝活性的胶凝材料^[4-6]。然而由于钢渣碱度与处理工艺的影响, 导致钢渣胶凝活性较低, 限制了钢渣在建筑材料领域的应用, 需要对钢渣进行活性激发^[7-8]。

收稿日期: 2018-01-12, **修订日期:** 2018-05-30

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2017M612051), 国家自然科学基金项目(51206002), 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学)开放基金项目(KF17-08)资助

作者简介: 张 浩, 1982 年生, 安徽工业大学建筑工程学院副教授 e-mail: fengxu19821018@163.com

采用机械研磨的方式激发钢渣尾渣胶凝活性, 获得不同粒径钢渣尾渣微粉。依据《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》(GB/T 20491—2006)与《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999)制备一系列钢渣尾渣胶砂试块。研究不同粒径钢渣尾渣微粉(分别标记为 A_{10} , A_{60} , A_{80} , A_{100} 和 A_{120})的胶凝活性, 以及不同水化时间对钢渣尾渣胶凝活性的影响, 即 3 d 钢渣尾渣胶砂强度、7 d 钢渣尾渣胶砂强度与 28 d 钢渣尾渣胶砂强度。利用激光粒度分析仪对钢渣尾渣微粉的粒径分布进行测试与分析, X 射线衍射仪(XRD)进行矿物组成测试与分析, 扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌测试与分析, 揭示钢渣尾渣的物理激发机理。从而实现钢渣的资源化利用, 达到钢铁企业增加效益, 环境缓解压力的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钢渣尾渣(马鞍山钢铁股份有限公司), 其处理工艺为转炉风淬渣工艺, 化学成分见表 1; 42.5 的普通硅酸盐水泥(安徽海螺水泥股份有限公司); 标准砂(厦门艾思欧标准砂有限公司); 实验室用水为去离子水。PSC60×100 型颚式破碎机(上海东屹重工机械有限公司), XPC200×1250 型对辊破碎机(上海雷韵试验仪器制造有限公司), 101-A 型数显电热鼓风干燥箱(天津市津安瑞仪器仪表有限公司), FTZS-70BΦ200 型标准筛振筛机(浙江福特机械制造有限公司), Φ305×305 mm 型球磨机(上海昌磊机械成套设备有限公司), TP1000 型电子秤(上海方瑞仪器有限公司), 标准套筛(新乡市同心机械有限责任公司)。

表 1 钢渣尾渣的化学成分(Wt, %)

Table 1 Chemical composition of steel slag tailings (Wt, %)

SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅	TFE
10.09	12.32	1.48	45.40	6.79	0.04	1.08	21.83

1.2 方法

1.2.1 材料制备

钢渣尾渣微粉的制备: 将钢渣尾渣进行破碎、筛分, 直到全部通过 5 mm 方孔筛。然后放入鼓风干燥箱中, 在 105 °C 下, 烘约 6 h。用缩分器将烘干好的物料缩分两次, 混合均匀, 放入行星式球磨机中研磨 40~120 min, 获得钢渣尾渣微粉。钢渣尾渣胶砂材料的制备及养护: 将研磨后的钢渣尾渣微粉与水泥按 1:3 的质量比配成钢渣尾渣胶砂材料, 然后参照依据《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》(GB/T 20491—2006)与《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999), 即每次取 135 g 钢渣尾渣微粉、315 g 水泥、1350 g 标准砂, 按水灰比为 0.5 加水搅拌均匀, 在 40 mm×40 mm×160 mm 的模具中浇注成型。24 h 后脱模, 立即置于 20 °C 的水浴锅中养护 3, 7 和 28 d, 得到一系列钢渣尾渣胶砂试块。

1.2.2 性能测试及表征

采用 DYE-300 型水泥压力试验机(南京宇达兴科仪器科技有限公司)对钢渣尾渣胶砂试块进行测试, 获得 3 d 钢渣尾渣胶砂强度、7 d 钢渣尾渣胶砂强度与 28 d 钢渣尾渣胶砂强度, 按公式计算钢渣尾渣活性指数。

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

其中, H 为活性指数%, 计算至 1%; R 为钢渣尾渣胶砂抗压强度, MPa; R_0 为水泥胶砂抗压强度, MPa。

采用激光粒度分析仪(中国珠海欧美克仪器有限公司 LS-C(IIA) 型)测试钢渣尾渣微粉的粒径分布。X 射线衍射仪(日本理学公司 D/Max 2500PC 型)测试钢渣尾渣微粉与钢渣尾渣胶砂的矿物组成。扫描电子显微镜(美国 FEI 公司 FEI Q45 型)测试钢渣尾渣胶砂的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 钢渣尾渣微粉粒径对钢渣胶凝活性的影响

从表 2 可以看出, 随着研磨时间的增加, 钢渣尾渣微粉的粒径显著减小, 即 d_{10} , d_{50} 和 d_{90} 减小; 同时随着研磨时间的增加, 钢渣尾渣微粉粒度的均匀性改善, 即 $d_{90} - d_{10}$ 减小趋近稳定。

表 2 不同研磨时间下钢渣尾渣微粉的粒径参数

Table 2 Particle size parameters of steel slag tailings powder using different grinding times

Sample	Grinding time/min	d_{10} /μm	d_{50} /μm	d_{90} /μm	$d_{90} - d_{10}$ /μm
A ₁₀	40	2.90	20.17	51.02	48.12
A ₆₀	60	2.84	18.29	48.81	45.97
A ₈₀	80	2.53	16.06	44.09	41.56
A ₁₀₀	100	2.17	13.39	38.79	36.62
A ₁₂₀	120	1.88	12.32	38.53	36.65

从表 2 可以看出, 当研磨时间为 80 min 时, A_{80} 钢渣尾渣微粉的胶凝活性最高, 即 3 d 活性指数为 67.55%、7 d 活性指数为 71.96% 和 28 d 活性指数为 73.61%。同时钢渣尾渣胶砂中、后期(7 与 28 d)的活性指数明显高于钢渣尾渣胶砂早期(3 d)的活性指数, 说明钢渣尾渣微粉在水化中、后期的力学性能较好。

进一步结合表 2 与表 3 可以看出, 随着钢渣尾渣微粉粒径的减小, 钢渣尾渣微粉胶凝活性呈现先增加后降低的趋势, 这是因为钢渣尾渣微粉粒径减小时, 其比表面积增大, 钢渣尾渣微粉胶凝活性提高; 而钢渣尾渣微粉粒径过小时, 其易出现团聚现象, 导致比表面积减小, 钢渣尾渣微粉胶凝活性降低。

2.2 不同粒径钢渣尾渣微粉的 XRD 分析

从图 1 可以看出, 不同粒径钢渣尾渣微粉的主要矿物组成均为 Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 和 $CaCO_3$, 这是因为机械研磨不会对钢渣尾渣的矿物组成影响。进一步分析图 1 可以看出, 随着钢渣尾渣微粉粒径的减小, 钢渣尾渣微粉中 RO 相的 XRD 特征峰强度稳定, Ca_2SiO_4 与 Ca_3SiO_5 的 XRD 特征峰强度呈

表 3 钢渣尾渣微粉胶凝活性

Table 3 Steel slag tailings powder cementitious activity

Types of colloidal	3 d		7 d		28 d	
	Mortar strength/MPa	Activity index/%	Mortar strength/MPa	Activity index/%	Mortar strength/MPa	Activity index/%
Cement mortar	22.68	—	35.81	—	44.79	—
A ₄₀	13.76	60.67	23.89	66.71	30.63	68.39
A ₆₀	14.99	66.09	24.61	68.72	30.84	68.85
A ₈₀	15.32	67.55	25.77	71.96	32.97	73.61
A ₁₀₀	15.02	66.23	24.83	69.34	31.58	70.51
A ₁₂₀	14.46	63.76	23.76	66.35	29.41	65.66

现先增加后降低的趋势。这是因为 RO 相属于难磨物质机械研磨不易被磨细，RO 相的 XRD 特征峰强度波动小；Ca₂SiO₄ 和 Ca₃SiO₅ 属于易磨物质机械研磨易被磨细，但是过细的 Ca₂SiO₄ 和 Ca₃SiO₅ 易发生团聚，导致 Ca₂SiO₄ 与 Ca₃SiO₅ 的 XRD 特征峰强度下降，从而影响钢渣尾渣微粉的胶凝活性。因此 A₈₀ 与 A₁₀₀ 的钢渣尾渣微粉中 Ca₂SiO₄ 和 Ca₃SiO₅ 的 XRD 特征峰强度最强，具有良好的胶凝活性。

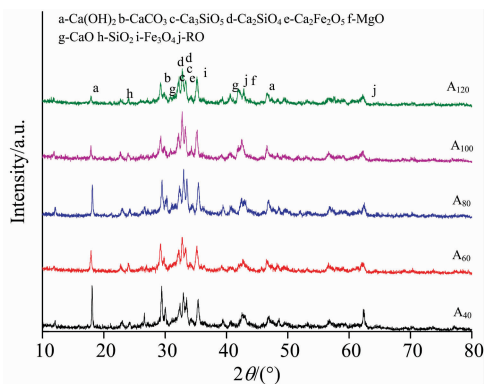


图 1 不同粒径钢渣尾渣微粉的 XRD 测试结果
Fig. 1 XRD results of steel slag tailings powder under different particle sizes

2.3 不同水化时间 A₈₀ 钢渣尾渣微粉的 XRD 分析

从图 2 可以看出，对比未水化的 A₈₀ 钢渣尾渣微粉，水化后的 A₈₀ 钢渣尾渣微粉出现数个且明显 Ca(OH)₂，C-S-H 凝胶的 XRD 特征峰，说明 A₈₀ 钢渣尾渣微粉中 Ca₂SiO₄ 与 Ca₃SiO₅ 逐渐水化，生成一定量的 Ca(OH)₂ 与 C-S-H 凝

胶，提高 A₈₀ 钢渣尾渣胶砂的力学性能。进一步分析图 2 可以看出，当水化时间 3~7 d 时，A₈₀ 钢渣尾渣微粉中 Ca(OH)₂，C-S-H 凝胶的 XRD 特征峰强度增幅较低，说明 A₈₀ 钢渣尾渣微粉中 Ca₃SiO₅ 含量较少，小幅提高 A₈₀ 钢渣尾渣胶砂的早期力学性能；当水化时间 7~28 d 时，A₈₀ 钢渣尾渣微粉中 Ca(OH)₂，C-S-H 凝胶的 XRD 特征峰强度增幅较高，说明 A₈₀ 钢渣尾渣微粉中 Ca₂SiO₄ 含量较多，大幅提高 A₈₀ 钢渣尾渣胶砂的中、后期力学性能。

2.4 不同水化时间 A₈₀ 钢渣尾渣胶砂的 SEM 分析

从图 3 可以看出，随着水化时间的增加，A₈₀ 钢渣尾渣胶砂中钢渣尾渣微粉含有的 Ca₃SiO₅ 与 Ca₂SiO₄ 水化形成 C-S-H 凝胶。进一步分析图 3 还可以看出，当水化时间 3 d 时，A₈₀ 钢渣尾渣胶砂中存在少量水化产物且大量分散小颗粒，

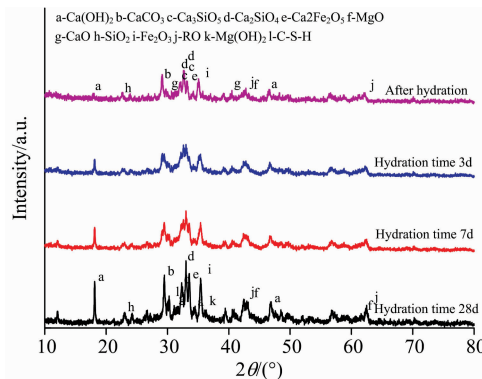


图 2 不同水化时间 A₈₀ 钢渣尾渣微粉的 XRD 测试结果
Fig. 2 XRD results of A₈₀ steel slag tailings powder under different hydration times

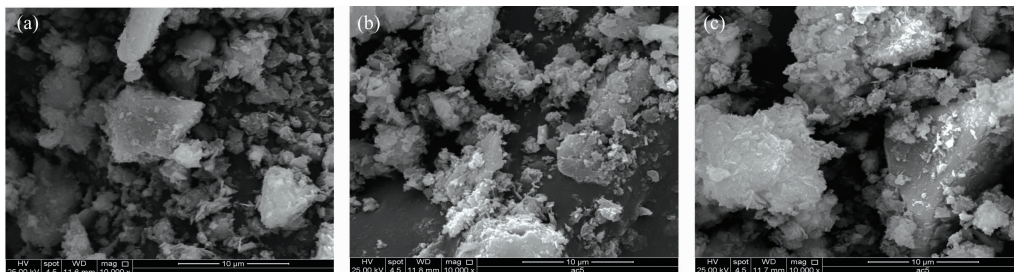


图 3 不同水化时间 A₈₀ 钢渣尾渣胶砂的 SEM 测试结果

(a): 水化时间 3 d; (b): 水化时间 7 d; (c): 水化时间 28 d

Fig. 3 SEM results of A₈₀ steel slag tailings mortar under different hydration times

(a): Hydration time 3 d; (b): Hydration time 7 d; (c): Hydration time 28 d

说明钢渣尾渣微粉中 Ca_3SiO_5 已经水化形成 C-S-H 凝胶。当水化时间 7 d 时, A_{80} 钢渣尾渣胶砂中水化产物大幅增加且形成较大颗粒, 说明钢渣尾渣微粉中 Ca_2SiO_4 逐步水化形成 C-S-H 凝胶。当水化时间 28 d 时, A_{80} 钢渣尾渣胶砂中形成大量水化产物且几乎不存在分散小颗粒, 说明钢渣尾渣微粉中大量 Ca_2SiO_4 水化形成 C-S-H 凝胶, 提高 A_{80} 钢渣尾渣胶砂的力学性能。

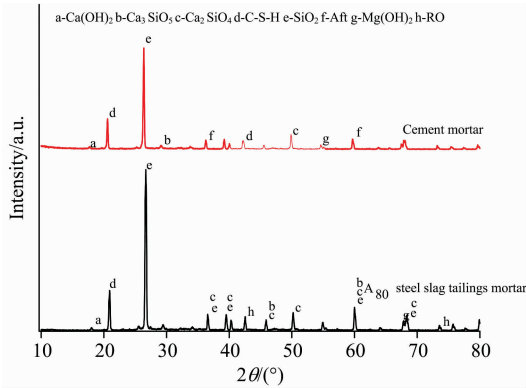


图 4 水泥胶砂与 A_{80} 钢渣尾渣胶砂的 XRD 测试结果

Fig. 4 XRD results of cement mortar and A_{80} steel slag tailings mortar

2.5 A_{80} 钢渣尾渣胶砂水化 28 d 的 XRD 分析

从图 4 可以看出, A_{80} 钢渣尾渣胶砂中 SiO_2 含量明显高于水泥胶砂中 SiO_2 含量, 说明钢渣尾渣微粉较好的充填于

水泥体系中。同时 A_{80} 钢渣尾渣胶砂中 C-S-H 凝胶衍射峰强度高于水泥胶砂中 C-S-H 凝胶衍射峰强度, 说明钢渣尾渣微粉含有的 Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 可以进行水化反应, 生成 C-S-H 凝胶。

3 结 论

(1) 钢渣尾渣微粉胶凝活性随其粒径的减小, 呈现先增加后降低的趋势, 当研磨时间为 80 min 时, A_{80} 钢渣尾渣微粉的胶凝活性最高, 即 3 d 活性指数为 67.55%、7 d 活性指数为 71.96% 和 28 d 活性指数为 73.61%。

(2) 随着钢渣尾渣微粉粒径的减小, 其 RO 相的 XRD 特征峰强度稳定, Ca_2SiO_4 与 Ca_3SiO_5 的 XRD 特征峰强度呈现先增加后降低的趋势, Ca_3SiO_5 与 Ca_2SiO_4 参与水化反应, 生成一定量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 C-S-H 凝胶。

(3) A_{80} 钢渣尾渣微粉中 Ca_2SiO_4 含量较少, Ca_3SiO_5 含量较多, 可以小幅提高 A_{80} 钢渣尾渣胶砂的早期 (3~7 d) 力学性能, 大幅提高 A_{80} 钢渣尾渣胶砂的中、后期 (7~28 d) 力学性能。

(4) 当水化时间 3 d 时, A_{80} 钢渣尾渣胶砂中存在少量水化产物且大量分散小颗粒; 当水化时间 7 d 时, A_{80} 钢渣尾渣胶砂中水化产物大幅增加且形成较大颗粒; 当水化时间 28 d 时, A_{80} 钢渣尾渣胶砂中形成大量水化产物且几乎不存在分散小颗粒。

References

- [1] Sun P, Guo Z C. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 25(7): 2230.
- [2] Zhang Y J, Kang L, Liu L C. et al. Applied Surface Science, 2015, 331: 399.
- [3] Makela M, Watkins G, Poykio R, et al. Journal of Hazardous Materials, 2012, 207-208(6): 21.
- [4] Oh C, Rhee S, Oh M, et al. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213-214: 147.
- [5] Wang Q, Yan P Y. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1134.
- [6] Smirnov N A, Basov A V, Magidson I A. Atti Delle Giornate Fitopatologiche, 2010, 2009(8): 774.
- [7] Zhuang P, McBride M B, Xia H, et al. Science of the Total Environment, 2009, 407(5): 1551.
- [8] ZHU Ming, HU Shu-guang, DING Qing-jun(朱明, 胡曙光, 丁庆军). Journal of Wuhan University of Technology(武汉理工大学学报), 2005, 27(6): 50.

Study on Physical Excitation Mechanism of Steel Slag Tailings by XRD and SEM

ZHANG Hao^{1, 2}, LIU Xiu-yu¹, LIU Ying¹

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan 243002, China

Abstract Steel slag tailings are the main solid waste in metallurgical industry, with the production of 15%~20% of crude steel. The utilization ratio is quite low and only reaches 10% of steel slag tailings production due to limited technology. Meanwhile, steel slag tailings are disposed by direct stacking and landfill in general since the management system is not perfect, which pollutes land source, underground water source and air quality. Recycling of solid waste is one important method to achieve sustainable development of resources. The main chemical composition, i. e., CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, MnO, f-CaO, etc. and mineral composition, i. e., tricalcium silicate, dicalcium silicate, monticellite, dicalcium ferrite, etc. of steel slag tailings are almost similar to that of cement clinker, making them as the cementitious material with potential cementitious activity. In this paper, steel slag tailings were stimulated physically by mechanical grinding to obtain powder with various sizes. Then, mortar samples of steel slag tailings were prepared in light of Steel slag powder used for cement and concrete (GB/T 20491—2006) and Method of testing cements-Determination of strength (ISO) (GB/T 17671—1999). Then, the impact of steel slag tailings powder at different size, i. e., A₄₀, A₆₀, A₈₀, A₁₀₀ and A₁₂₀, on cementitious activity was investigated experimentally, as well as the impact of hydration time on cementitious activity, namely at 3, 7 and 28 d. After that, the size distribution of steel slag tailings powder was characterized by LPSA, and mineral composition and steel slag tailings mortar were tested by XRD and microstructure of steel slag tailings mortar was tested by SEM in order to obtain physical excitation mechanism of steel slag tailings. The results showed that the cementitious activity of steel slag tailings powder presented an increasing trend followed by a decreasing trend as size of steel slag tailings powder decreased. When grinding time was 80 min, the maximum activity occurred at A₈₀. The activity index showed as 67.55%, 71.96% and 73.61% for 3d, 7 and 28 d respectively. As the powder size decreased, the characteristic peak of RO phase in XRD analysis kept a steady intensity while characteristic peak intensity of Ca₂SiO₄ and Ca₃SiO₅ increased first but decreased afterwards. The hydration reaction of Ca₃SiO₅ and Ca₂SiO₄ could generate Ca(OH)₂ and C-S-H gel with good cementitious activity. Small amount of Ca₂SiO₄ could be found in A₈₀ steel slag tailings powder while large amount of Ca₃SiO₅ existed, both of which could be used to generate Ca(OH)₂ and C-S-H gel. They can improve the mechanical property of A₈₀ steel slag tailings mortar slightly at early period of 3~7 d but greatly at later period of 7~28 d. When hydration time reached 3 d, small amount of hydration products and many micro particles existed in A₈₀ steel slag tailings mortar. For 7 d, the abovementioned hydration products increased to a great extent and larger particles formed. At 28 d, lots of hydration products were generated and there was rarely dispersed micro particles. Under this condition, recycling of solid wastes could be accomplished so as to increase benefit and would not pollute environment severely any more.

Keywords XRD; SEM; Steel slag tailings; Physical excitation; Mechanical grinding

(Received Jan. 12, 2018; accepted May 30, 2018)