转炉渣中游离氧化钙的分布及稳定化研究

唐卫军^{1,2},廖洪强²,周 宇²,赵文娟²,陈鸿汉¹

(1. 中国地质大学 水资源与环境学院,北京 100083;2. 首都钢铁集团公司 环保产业事业部,北京 100041)

摘 要:利用岩相显微镜分析了转炉钢渣中游离氧化钙 (f. CaO)的分布规律,并设计钢渣消解装置对 5 ~10 mm 的钢渣进行了转炉钢渣稳定化试验,采用热重法对试验完的物料进行分析。结果表明,钢渣中 的 f. CaO 被硅酸三钙和硅酸二钙所包围,晶粒尺寸在 40 µm 左右。在湿热环境中,向钢渣中通入水蒸气 和二氧化碳,有利于 f. CaO 反应生成氢氧化钙和碳酸钙。

关键词:转炉钢渣;游离氧化钙;稳定化

中图分类号: TF703.6 文献标识码: A 文章编号: 1002-1043 (2009) 03-0034-03

Distribution of free-calcium oxide in converter slags and its stabilization

TANG Wei-jun^{1,2}, LIAO Hong-qiang², ZHOU Yu², ZHAO Wen-juan², CHEN Hong-han¹

 (1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Environmental Protection Department of Shoudu Iron & Steel Group Corp., Beijing 100041, China)

Abstract : The distribution of free calcium oxide (f. CaO) in the converter slag was examined by petrographic microscopy analysis and its stabilization was investigated in 5 ~ 10 mm steel slag through a designed digestion device. Results show that f. CaO was surrounded by tricalcium silicate and dicalcium silicate with a grain size of 40 μ m. In the hot wet environment injection of vapour and carbon dioxide to the slag is propitious to transformation of f. CaO into calcium hydroxide and calcium carbonate.

Key words: converter slags; free-calcium oxide; stabilization

转炉炼钢过程中为了造渣往往需要添加一定 量的生石灰调节钢渣碱度,这样转炉钢渣中就会 存在一定量的生石灰。在钢渣作为建筑材料时这 些生石灰会导致其游离氧化钙 (f. CaO)含量超 标。^[1]。这些 f. CaO 经受了1 600 以上的高温 煅烧,结构致密,晶粒粗大,给钢渣的资源化利用 带来了极大的困难。这种 f. CaO 水化极为缓慢, 在水化过程中由于晶体生长压力、氢氧化物晶体 溶解以及水化产物周围的双电层作用导致钢渣发 生膨胀,甚至产生局部膨胀,导致钢渣掺杂物开裂 甚至发生崩溃。^[2-4]国家标准(GB/T20491 -2006)"用于水泥和混凝土的钢渣微粉 "中规定的 钢渣微粉 f. CaO 含量必须低于 3 %。理论上 f. CaO水化摩尔体积增大 96 %^[1],而钢渣中的 f. CaO呈聚集状态,分布十分不均匀,这必然导致 局部开裂。目前还没有合适的钢渣处理方法使钢 渣尾渣中的 f. CaO 含量完全降至 3 %以下。因 此,尽管转炉钢渣具有潜在的活性,但是 f. CaO 含量较高在很大程度上限制了其制备钢渣微粉在 建筑领域的推广使用^[4,5]。

本研究采用岩相显微镜分析了转炉钢渣中 f. CaO的分布情况,并设计试验装置利用二氧化 碳和水蒸汽对不同温度的转炉钢渣进行消解试 验,使其转化成氢氧化钙或碳酸钙,降低 f. CaO 含量,并研究了转炉钢渣的稳定化内在规律,为促 进钢渣的资源化应用提供了可靠依据。

基金项目:国家科技支撑计划(十一五)资助项目(2006BAE03A11) 作者简介:唐卫军(1978-),男,中国地质大学水资源与环境学院,工程师,博士生,从事冶金环保技术的开发研究。 第3期

%

1 试验材料及装置

1.1 试验材料

原材料选用未经打水的首都钢铁集团公司的 转炉钢渣,经过破碎、筛分、磁选后得到 5~10 mm的钢渣。钢渣呈暗褐色,结构致密,有少许孔 洞,棱角分明,真密度为3.77×10³ kg/m³。渣样 的主要化学成分分析见表 1。由表 1 可知,钢渣 碱度为3.26,属于高碱度渣。钢渣的 XRD 测试 见图 1 所示。钢渣中的主要矿物为硅酸三钙,硅 酸二钙和铁酸钙。^[5-7]

表 1 转炉钢渣各组分质量分数

 SiO2
 Al2O3
 MgO
 CaO
 Na2O
 K2O
 SO3
 T. Fe
 P2O5 f. CaO

 14.73
 4.06
 7.62
 48.00
 0.17
 0.075
 0.57
 14.30
 1.04
 6.11



1.2 试验装置

选用图 2 所示装置进行钢渣稳定化试验,主 要目的是通过 CO₂和水蒸气消解其中的 f. CaO, 使 f. CaO 转化成 CaCO₃或者 Ca(OH)₂,使钢渣 在使用过程中不再粉化。将流量为 5 L/min 的 CO₂通过缓冲瓶和流量计后,与水蒸气汇合,进入 反应性试验炉,反应管内插入 K型热电偶并放入 5~10 mm 的钢渣,钢渣层厚度约 17 mm,并控制 不同钢渣温度(分别为 100 、300 、500 和 700),使钢渣在反应性管式炉中消解时间控制 在 60 min 左右。消解后的物料进行热重试验分 析,比较不同温度下 f. CaO 的消解效果。

热重实验采用的仪器为 NETZSCH STA 409 型热重分析仪。热重实验采用氧化铝坩埚在 氮气气氛下进行,分析钢渣在热反应条件下的分 解过程。具体参数如下:(1) № 流量:50 ml/min; (2)升温方式:从常温开始按照15 / min 升温至
100 ,恒温 5 min,继续按照15 / min 升温至
1 100 ,最后恒温 5 min。



1-二氧化碳钢瓶;2-针形阀;3-缓冲瓶;4-转子流量计; 5-玻璃三通活寨;6-精密温度控制装置;7-热电偶;8-红外灯;9-蒸汽发生器;10-托架;11-试样;12-反应器; 13-电炉

图 2 转炉钢渣消解反应装置图

2 试验结果与讨论

2.1 钢渣中 f. CaO 的分布规律

应用岩相显微镜分析了 f. CaO 的分布 (图 3),并采用数点法计算了钢渣的主要成分(表 2)。 钢渣中的 f. CaO 主要来自两方面。一种是在 1 400 ~ 1 500 高温下,因为炼钢过程中造渣和 调节碱度而加入的石灰,在转炉中因表面与 SiO2 生成难熔的硅酸二钙,阻止石灰进入渣相中,在高 温下形成死烧石灰,表2中的游离石灰就是这种。 钢渣中的 f. CaO 主要来自这方面,由图 3 可见, 这部分 f. CaO 被硅酸三钙和硅酸二钙所包围,晶 粒尺寸在 40 µm 左右。钢渣中矿物组成以硅酸 二钙为主,晶体多呈花瓣状结晶(图 3 - a)。其次 为硅酸三钙及游离石灰,硅酸三钙多呈板状结晶 (图 3-b),而石灰多呈圆粒状分布于硅酸二钙、 硅酸三钙表面(图 3 - c)。铁酸钙及 RO 相呈基 质状分布,并出现少量金属铁(图 3 - d)。另一种 f. CaO 是冷却过程中 C3 S 分解成 C2 S 和 f. CaO。 这部分 f. CaO 尺寸小于 10 µm,含量与冷却方式 关系较大,在f.CaO总量中的比例较少。[6-9]

表 2 钢渣中矿物组成(数点法)

%

硅酸二钙	硅酸三钙	游离石灰	铁酸钙	RO 相	金属铁
32.3	20.3	20.3	6.8	16.9	3.4

2.2 钢渣热重试验分析

为了进一步了解钢渣消解试验后新生成物质 的种类和重量,对反应完成后的钢渣进行了热重



图 3 转炉钢渣的岩相分析结果

分析,试验结果如图 4 所示。理论上,在钢渣热分 解过程中可能分解的物质有碳酸钙、氢氧化钙、碳 酸镁、氢氧化镁。如 DTG 图 (图 4 所示),A、C、 D、E 曲线存在 3 个明显的失重峰,B 曲线存在 4 个明显的失重峰。第 1 个失重峰较小,此阶段(80 ~140)失重主要是由于钢渣中自由水和化学 结合水的损失引起的。第 2 个明显的失重峰(330 ~440)主要是由于氢氧化镁的分解,在 404 达到最大分解速率。第 3 个明显的失重峰(550~ 680)主要是由于氢氧化钙的分解,在 610 达 到最大分解速率。B 曲线第 4 个明显的失重峰 (680~890)主要是由于碳酸钙的分解,在 810

达到最大分解速率^[10]。对照 TG 图(图 5),在 第 2 个明显失重过程重量损失相当,表明消解反 应过程中没有新生成的氢氧化镁。而第 3 个明显 失重过程,只有 B 曲线(处理温度 100)失重较 其它明显,其它重量损失相当且损失较小,重量损 失只有0.2 %~0.4 %。

同时,B 曲线有明显的碳酸钙分解段。除 B 曲 线外,其它曲线均在原渣曲线上方,说明在反应器 中,原渣温度较高时就有微量碳酸钙分解,这些微 量碳酸钙主要是钢渣冷却过程或存放过程中产生 的。而处理温度 100 时,处理后的钢渣热分解 时,总重量损失率最大,损失率接近1.05 %。分析其 原因,钢渣中f.CaO与 CO2的反应首先在f.CaO表 面进行,碳化后形成的碳酸钙硬壳阻止 CO2向内部 渗透,也妨碍反应的进一步进行,因此消解效果不 够明显。在物料温度 100 时,液态和气态水共存 于钢渣表面,形成固液反应界面,有助于f.CaO与水 发生反应生成氢氧化钙,这部分微量氢氧化钙几乎 全部溶解在水中,并与 CO2反应生成碳酸钙沉淀物,促使钢渣中的游离氧化钙进一步发生反应,烘 干后碳酸钙附着在钢渣表面,因而在热重分析时会 产生较其他几个处理温度更大的失重。

依照不同阶段生成产物折算,在反应温度 100 和处理时间 1 h 的条件下,去除物料本身带来的 氢氧化钙和碳酸钙,消解后钢渣中游离氧化钙质量 分数 降低约1.06%,游离氧化钙消解率约为 17.5%,其中的大部分游离氧化钙没有得到消解。 由于钢渣中的游离氧化钙属于死烧石灰,因此水化 反应速度相对较慢,同时被难溶物所包裹,与水接 触发生反应的几率很小,只能在很长时间缓慢水 化,要使其更进一步发生反应,必须破坏表面的覆 盖物,同时有必要进一步增加消解反应时间。



3 结 论

(1)钢渣中的 f. CaO 被硅酸三钙和硅酸二钙 所包围,晶粒尺寸在 40 µm 左右,部分由 C₃ S 分 解产生的游离氧化钙晶粒尺寸在 10 µm 左右。

(2) 在液态水存在的状况下,有利于钢渣中的 f. CaO 发生反应促进钢渣的稳定化,通入水蒸汽 和二氧化碳,生成主要产物为氢氧化钙和碳酸钙。 (下转第 41 页)



由图 6 可知,试验炉次测量的硫分配比值与 模型计算的硫分配比值变化趋势相似,随着钢中 铝含量的增加,硫分配比上升,但实际测量值的上 升幅度很小。分析是由于渣成分变化等因素的干 扰,由钢中铝含量变化引起的硫分配比变化并不 明显。

4 结 论

(1)随着熔渣中 w(Al₂O₃)/w(CaO)值增加,
 硫容量与硫分配比下降。对于四元渣系(Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂),CaO 与 Al₂O₃含量对熔渣脱硫
 能力有重要的影响;

(2)随着钢水温度升高,硫分配比下降。但实际生产中,随着钢水温度的增高,熔渣流动性增强,改善了热力学与动力学条件,对脱硫反应的促进作用大于硫分配比降低带来的负作用;

(3)随着钢中铝和碳含量增高,硫分配比增加。冶炼低碳钢,同成分渣系的脱硫能力随钢水碳含量下降而降低;另外,增加钢水中的铝含量有利于脱硫;

(4)将本计算应用到实际生产中,证实熔渣硫 分配比的变化规律与理论计算一致。模型计算值 与实际测量值有较大差距,但不影响变化规律的 趋势,因此该模型可用于判断某种四元渣系的脱 硫能力与脱硫效果。

- Nzotta M M, Sichen D, Seetharaman S. A study of the sulfide capacities of iron-oxide containing slags [J]. Metall Trans B, 1999, 30B: 909.
- [2] Görnerupg M. Studies of slag metallurgy in stainless steelmaking[D]. Department of Metallurgy, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1997.
- [3] Ohta H, Suito H. Activities of SiO₂ and Al₂O₃ and activity co-efficient of FeO and MnO in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags
 [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, 29B: 119-129.
- [4] 郝 宁,王海涛. 硫容量与硫分配比的计算和分析[J]. 北京 科技大学学报, 2006,28(1):25-28.
- [5] Andersson M A T, Jönsson P G, Hallberg M. Optimisation of ladle slag compositon by application of sulphide capacity model[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2000, 27 (4): 287-293.

(修回日期: 2008-09-10)

(上接第 36 页)

(3) 钢渣的消解需要有足够的消解时间,在湿 热环境中有利于钢渣的消解。

[参考文献]

- [1] 徐红江,付贵勤,朱苗勇.转炉渣膨胀性的实验研究[J].中 国冶金,2006,16(6):32-33.
- [2] Chatterji S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead - burnt CaO and MgO [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(1): 51-56.
- [3] 甘义群,王焰新,张从军.钢渣低温热态资源化研究[C]//2003(第二届)全国固体废弃物处理及综合利用技术与设备 交流研讨会,2003:121-125.
- [4] Tsutsuml, Mukawa, Tanaka etc. Method for stabilization treatment of steel making slag, stabilized steel making slag, and material and method for environmental preserva-

tion of water area using said slag[P]. EP1630143A1.

- [5] 付贵勤,朱苗勇,徐红江.提高转炉渣体积安定性的实验研 究[J].中国冶金,2007,17(3):30-33.
- [6] 李辽沙,曾 晶,苏世怀,等. 钢渣预处理工艺对其矿物组成 与资源化特性的影响[J]. 金属矿山,2006,(12):71-74.
- [7] 侯新凯,李虎森,房晓红.钢渣的冷却和处理方式对水硬活 性的影响[J].水泥,2002,(7):1-4.
- [8] 牟善彬,孙振亚,苏小萍.高游离氧化钙水泥的显微结构与 膨胀机理研究[J].武汉理工大学学报,2001,23(11):27-29.
- [9] 李辽沙,于学峰,武杏荣,等.不同稳定化处理转炉钢渣中磷 元素的分布[J].金属矿山,2006,(10):78-81.
- [10] 黄 波,赵振新,熊俊文.钙基固硫剂高温煅烧分解特性的 研究[J].煤炭工程,2007,(5):77-79.

(收稿日期: 2008-05-04)