

引用格式: 嵇鹰, 白龙, 朱刚, 等. 助磨剂及 RO 相分选对钢渣胶凝活性的影响[J]. 中国材料进展, 2024, 43(7): 644-651.

Ji Y, Bai L, Zhu G, et al. Effect of Grinding Aids and RO Phase Separation on Cementitious Activity of Steel Slag[J]. Materials China, 2024, 43(7): 644-651.

助磨剂及 RO 相分选对钢渣胶凝活性的影响

嵇 鹰¹, 白 龙¹, 朱 刚², 刘 玺¹, 樊 帅¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 中国建筑材料工业建设西安工程有限公司, 陕西 西安 710065)

摘 要: 针对钢渣易磨性差、活性低的问题, 采用加入助磨剂和 RO 相分选的方法以降低能耗和提高其活性。通过加入 6 种助磨剂后对钢渣进行粉磨, 探究助磨剂对钢渣粉比表面积、粒度分布、RO 相解离度的影响; 并对粉磨后的钢渣粉进行 RO 相分选, 研究分选对钢渣 RO 相含量、活性和水化微观性能的影响。结果表明: 助磨剂和 RO 相分选对钢渣的胶凝活性提高作用明显。助磨剂的加入改善了钢渣粉的粒度分布均匀性, 增加了粒径为 3~32 μm 的颗粒含量, 提高了钢渣粉的比表面积和 RO 相解离度, 分选降低了钢渣粉中 RO 相的含量。助磨剂 TD(三异丙醇胺和二乙二醇按质量比 1:1 复配)的助磨效果最好且对 RO 相的解离效果达到最大, 分选后钢渣粉中 RO 相含量降低了 38.58%, 钢渣粉掺量为 30% 时 7 和 28 d 活性指数相较于空白组分别提高了 27.32% 和 21.48%。

关键词: 钢渣; 助磨剂; RO 相; 解离; 活性指数

中图分类号: TQ177; X757 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)07-0644-08

Effect of Grinding Aids and RO Phase Separation on Cementitious Activity of Steel Slag

Ji Ying¹, Bai Long¹, Zhu Gang², Liu Xi¹, Fan Shuai¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. China Building Materials Industrial Construction Xi'an Engineering Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: Aiming at the problems of poor grindability and low activity of steel slag, the method of adding grinding aids and RO phase separation was adopted to reduce energy consumption and improve its activity. The steel slag was ground by adding six kinds of grinding aids, and the effects of grinding aids on the specific surface area, particle size distribution and RO phase liberation degree of steel slag powder were investigated. After grinding, the steel slag powder was separated by RO phase, and the effects of separation on RO phase content, activity and hydration microscopic properties of steel slag were discussed. The results showed that grinding aids and RO phase separation can significantly improve the cementitious activity of steel slag. The addition of grinding aid improved the uniformity of particle size distribution of steel slag powder, increased the particle content of 3~32 μm , increased the specific surface area and RO phase liberation degree of steel slag powder, and reduced the RO phase content of steel slag powder by separation. The grinding aid TD (mixed with triisopropanolamine and diethyleneglycol 1:1) has the best grinding aid effect and the largest liberation effect on the RO phase. After separation, the content of RO phase in steel slag powder is reduced by 38.58%. When the steel slag powder content is 30%, the activity index of 7 and 28 d is increased by 27.32% and 21.48% respectively compared with the blank group.

Key words: steel slag; grinding aids; RO phase; liberation; activity index

1 前 言

钢渣是炼钢过程中排出的一种废渣, 是钢铁行业排放量大、利用率低且对环境危害较大的固体废弃物之一, 排放量约为粗钢产量的 15%~20% (质量分数)^[1, 2]。据统计, 2021 年我国粗钢产量约为 103 524.3 万吨, 钢渣

收稿日期: 2022-11-19 修回日期: 2023-03-21

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2019TSLGY05-04)

第一作者: 嵇 鹰, 男, 1966 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: jiying@xauat.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202211010

排放量约为 1.6 亿吨^[3]。钢渣的排放和堆积不仅占用大量土地,而且对生态环境和人体健康产生了严重的影响,因此必须对堆积的钢渣进行处理。

钢渣具有与硅酸盐水泥相似的化学组成,具有潜在的胶凝活性,因此其主要高附加值利用途径是作为水泥混合材或混凝土掺合料来使用^[4-6]。钢渣作为水泥混合材时可显著降低水泥的水化热,用于生产中热或低热水泥,与其他混合材复掺可有效改善浆体的孔径分布,提高浆体的致密度从而提高强度,且水泥浆体线膨胀率小、无收缩、体积稳定性良好^[7,8];作为混凝土掺合料时可提高混凝土的后期强度和抗氯离子渗透性且对混凝土的干缩、凝结时间和抗碳化性能没有明显的影响,作为粗骨料和细骨料使用时相较于普通碎石混凝土强度有明显提升^[9-11]。但钢渣活性低、易磨性差,必须对它进行处理才能应用于建材行业。取自钢厂的转炉或电炉钢渣需根据 GB/T 20491—2017《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》进行检测,符合技术要求的才可应用于水泥或混凝土。目前钢渣的活性激发方式主要有机械活化、化学激发、高温重构、蒸汽养护和碳化等。机械活化是通过机械粉磨的方式减小钢渣粒度,增大比表面积;化学激发是通过加入激发剂来使得钢渣中的硅铝活性组分充分解聚并水化;高温重构,即在熔融状态的钢渣中加入组分调节料,提高钢渣中活性矿物含量;蒸汽养护是在高温下加速钢渣的水化;碳化则是将钢渣与 CO₂ 反应,使它生成碳酸钙和具有胶凝活性的 SiO₂ 胶体^[12-18]。但机械活化和蒸汽养护需要增加额外的功耗,化学激发不确定性大,钢渣不同,激发剂的激发效果也不同,高温重构受调节组分的化学成分和反应温度的影响较大,因此这些方法在处理大批量钢渣时局限性较大。

钢渣中含有的惰性矿物是造成钢渣活性低的重要因素之一,若是将它分离出来则能提高钢渣的胶凝活性。侯新凯等^[19,20]发现,转炉钢渣中的 RO 相是一种水化惰性相,基本没有水化活性,含量约为 20%~30% (质量分数),分选出 RO 相可以改善钢渣的胶凝活性,提高活性

矿物的相对含量。贺宁^[21]研究表明,与硅酸盐相相比,RO 相硬度大,比磁化率高,粉磨可使 RO 相与其余伴生矿物解离开来,然后通过磁选的方式将部分 RO 相从钢渣中分选出来。Zhu 等^[22]研究发现,加入 0.05% (质量分数)助磨剂粉磨后钢渣粉的比表面积增大,粒径小于 30 μm 的颗粒占比增加,粒度分布趋于均匀,早期活性提高明显。因此,在粉磨过程中加入助磨剂可使得在相同粉磨时间下钢渣粉的比表面积增大,粒度分布得到改善,同时助磨剂的加入可明显提高不同矿物间的解离度,从而提高分选效率^[23,24]。但以往的分选方式存在一定的不足,气力分选只能针对较粗的颗粒,磁力分选则容易造成颗粒团聚现象,若是将两种方式结合起来,则能弥补以上缺点。

本文通过加入助磨剂对钢渣进行粉磨,研究不同助磨剂对钢渣的助磨作用和对 RO 相的解离作用,然后使用自制的气力分选与磁力分选结合的分选装置对钢渣粉进行磁选,研究分选前后钢渣中 RO 相含量及钢渣胶凝活性的变化。

2 实 验

2.1 实验材料

实验所用钢渣为陕西龙门钢铁集团的转炉钢渣,经热闷除铁处理后粒径为 1~2 cm,按照 GB/T 20491—2017 测试钢渣密度为 3.48 g/cm³,游离氧化钙含量为 2.2% (质量分数),体积安定性合格。水泥为抚顺澳赛尔科技有限责任公司生产的基准水泥。钢渣和水泥化学组成见表 1。

助磨剂包括聚丙烯酰胺 (APAM)、三异丙醇胺 (TI-PA)、二乙二醇 (DEG)、二乙二醇和聚丙烯酰胺按质量比 1:1 混合 (DA)、三异丙醇胺和聚丙烯酰胺 1:1 混合 (TA) 以及三异丙醇胺和二乙二醇 1:1 混合 (TD),共 6 种。

实验用到的 SAM 溶液是将 40 g 水杨酸溶于 200 mL 甲醇溶液所得,另将 20 g 蔗糖和 20 g 氢氧化钾溶于 200 mL 去离子水得到 KOSH 溶液。

表 1 钢渣和水泥化学成分

Table 1 Chemical composition of steel slag and cement (w / %)

Materials	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	MnO	P ₂ O ₅	Loss
Steel slag	37.07	18.51	17.70	6.21	4.55	0.27	0.27	6.81	2.17	4.16
Cement	63.43	3.62	20.84	3.29	4.68	0.56	2.21			1.37

2.2 试样制备

破碎粉磨:用鄂式破碎机将钢渣破碎至粒径小于 5 mm,称取 7 组 5 kg 经破碎的钢渣,一组不加助磨剂作

为空白组 (KB),其余 6 组分别加入质量分数为 0.05% 的上述 6 种助磨剂。液体助磨剂是通过和去离子水混合后以喷雾方式喷洒于钢渣表面,固体助磨剂是直接加入钢渣

中并搅拌均匀,7组钢渣分别记为 KB、APAM、TIPA、DEG、DA、TA 和 TD。将钢渣倒入 $\Phi 500\text{ mm}\times 500\text{ mm}$ 的实验球磨机中进行粉磨,将粉磨后的钢渣过 0.9 mm 标准筛。

光片制备:在 7 组粉磨好的钢渣粉中分别取部分烘干并筛分成 $<38.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $38.5\sim 75\text{ }\mu\text{m}$ 以及 $>75\text{ }\mu\text{m}$ 这 3 个粒级,将环氧树脂和三乙醇胺按质量比 $8.5:1.5$ 混合倒入分级后的钢渣粉中,在真空干燥箱中使它固化,最后经粗磨、细磨、抛光 3 道工序后制备成光片。

RO 相分选:使用自制的分选装置对粉磨后的钢渣粉进行分选,将分选后的钢渣粉分别记为 KB-1、A-1、T-1、D-1、DA-1、TA-1 和 TD-1。

2.3 分析检测方法与仪器

比表面积和粒度分布测定使用 FBT-9 型全自动比表面积测定仪和 LS230 型激光粒度分布测定仪。

RO 相的解离度使用 BX61 型图像分析仪和 OLYCIA m3 软件观察统计。将含 RO 相的颗粒根据 RO 相含量分为 5 个解离类: $<1/4$ 、 $1/4\sim 2/4$ 、 $2/4\sim 3/4$ 、 $3/4\sim 4/4$ 、 $4/4$ (单体),分别记为 A、B、C、D、E,每个光片统计含 RO 相的颗粒约 300 个^[20, 25]。RO 相单体解离度计算见式(1):

$$L_E = \frac{\sum E_i}{1/8 \sum A_i + 3/8 \sum B_i + 5/8 \sum C_i + 7/8 \sum D_i + \sum E_i}$$

(1)

式中: L_E 为 RO 相的单体解离度(%); A_i 、 B_i 、 C_i 、 D_i 、 E_i 分别为 A、B、C、D、E 解离类中的第 i 个颗粒的粒

径(μm)。

RO 相萃取。称取 4 g 钢渣粉加入到 SAM 溶液中,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴下磁力搅拌 3 h,溶解硅酸盐相,然后过滤并将滤渣烘干,加入到 KOSH 溶液中,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴下磁力搅拌 3 h,溶解中间相,然后过滤烘干,得到的滤渣就是 RO 相。

活性指数检测。将钢渣粉和基准水泥按质量比 $3:7$ 混合制备胶砂试块,按照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》检测胶砂试块的抗压强度;按照 GB/T 20491—2017《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》检测其活性指数,活性指数计算见式(2):

$$A = \frac{R_l}{R_0} \times 100\%$$

(2)

式中: A 为钢渣粉的活性指数(%), R_l 为受检胶砂相应龄期的强度(MPa), R_0 为对比胶砂相应龄期的强度(MPa)。

水化产物分析。使用日本理学公司生产的 D/MAX2200 型 X 射线衍射仪(XRD)检测各试样的水化矿物相;德国 Carl Zeiss 公司生产的 Gemini SEM 500 型扫描电镜(SEM)用来观察各试样的水化微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 钢渣粉磨时间的确定

为了确定合适的钢渣粉磨时间,首先对不掺助磨剂的钢渣进行粉磨。粉磨时间分别设为 20, 40, 60, 80, 100 和 120 min,粉磨后测定其比表面积和粒度分布,结果如表 2 所示。

表 2 不同粉磨时间下钢渣的比表面积和粒度分布
Table 2 Specific surface area and particle size distribution of steel slag with different grinding time

Grinding time/min	Specific surface area/ (m^2/kg)	Particle size distribution/%			
		$<3\text{ }\mu\text{m}$	$3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$	$32\sim 60\text{ }\mu\text{m}$	$>60\text{ }\mu\text{m}$
20	258.4	10.30	44.35	27.33	18.02
40	353.2	12.41	46.76	24.29	16.54
60	413.8	16.41	50.11	21.10	12.38
80	453.6	19.12	51.59	19.56	9.73
100	480.2	20.45	51.30	19.08	9.17
120	505.3	22.53	48.45	19.89	9.13

随着粉磨时间的增加,钢渣的比表面积也随之增大, $<3\text{ }\mu\text{m}$ 的细颗粒含量增加, $>60\text{ }\mu\text{m}$ 的粗颗粒含量减少;但粉磨时间超过 60 min 时, $3\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒含量增加速度变慢,且在 100 min 时开始减小,这对钢渣的粒度分布产生了不利的影响。粉磨时间为 40 min 时钢渣粉的比表面积已经达到 GB/T 20491—2017《用于水泥和混凝土

中的钢渣粉》的要求,且钢渣粉中细颗粒含量不宜过多,否则不利于后续分选工作,因此,综合考虑下将钢渣的粉磨时间确定为 40 min。

3.2 助磨剂对钢渣比表面积和粒度分布的影响

在钢渣粉磨过程中加入助磨剂可以降低能耗,在相同粉磨时间内获得更大的比表面积以及改善钢渣颗粒的

粒径分布。通常认为 $3\sim 32\ \mu\text{m}$ 的颗粒对水化起着关键作用, $<3\ \mu\text{m}$ 的颗粒虽然水化速度快, 但是会影响砂浆的流动性等其他性能, $>60\ \mu\text{m}$ 的颗粒水化性能很差, 基本只起“填充作用”^[26, 27]。因此, 在钢渣粉磨过程中应尽量使 $3\sim 32\ \mu\text{m}$ 的颗粒含量增加。掺不同助磨剂粉磨 40 min 后钢渣的比表面积及粒度分布见表 3。

由表 3 可知, 掺入助磨剂后钢渣粉的比表面积均有所提高。与空白组相比, 助磨剂的加入使得钢渣粉在 $3\sim 32\ \mu\text{m}$ 的颗粒占比增加, $>60\ \mu\text{m}$ 的粗颗粒含量减少, 但 $<3\ \mu\text{m}$ 的细颗粒增加不多, 说明助磨剂的加入改善了钢渣粉的粒度分布。助磨剂加入后会吸附在钢渣表面, 并

且在钢渣粉颗粒的表面形成一层“单分子吸附膜”, 改善了钢渣粉体在球磨机内的流动性, 促进了颗粒之间的分散, 同时减少了钢渣粉在钢球以及筒壁上的吸附, 从而使得在相同粉磨时间内粗颗粒含量减少, 细颗粒含量增加^[28, 29]。

由表 2 和表 3 可以看出, 在加入助磨剂粉磨时间为 40 min 时的钢渣粉比表面积均大于未添加助磨剂的钢渣粉, 尤其是掺助磨剂 TD 的钢渣粉比表面积已经接近未加助磨剂钢渣粉磨 80 min 时的比表面积。助磨剂的加入提高了粉磨效率和能量利用率, 从而降低了粉磨过程中的能量消耗。

表 3 掺不同助磨剂粉磨 40 min 后钢渣的比表面积及粒度分布

Table 3 Specific surface area and particle size distribution of steel slag after grinding with different grinding aids for 40 min

Steel slag powder	Specific surface area/ (m^2/kg)	Particle size distribution/%			
		$<3\ \mu\text{m}$	$3\sim 32\ \mu\text{m}$	$32\sim 60\ \mu\text{m}$	$>60\ \mu\text{m}$
KB	353.2	12.41	46.76	24.29	16.54
APAM	393.3	14.11	50.23	25.85	9.81
TIPA	399.8	15.25	50.43	24.21	10.11
DEG	414.1	15.88	49.31	24.89	9.92
DA	403.2	14.46	49.40	25.37	10.77
TA	437.4	14.80	50.26	24.71	10.23
TD	442.9	15.31	50.56	24.70	9.43

3.3 助磨剂对 RO 相解离度的影响

RO 相能够有效分选的前提是它能够与其他矿物充分解离, 因此提高粉磨过程中 RO 相的解离度是极其重要的。如图 1 所示, RO 相在光学显微镜下呈白色, RO 相的粒级解离分布占比统计结果如表 4 所示。由表 4 可以看出, 各钢渣粉试样中 RO 相单体($4/4$)占比随着粒级减小而增加, 加入助磨剂后各粒级 RO 相单体占比均有所增加。

图 2 为掺不同助磨剂后钢渣的 RO 相单体解离度随

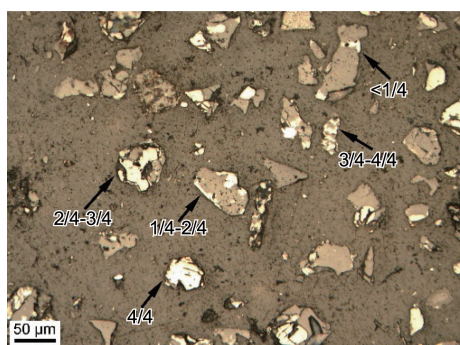


图 1 光学显微镜下钢渣粉形貌

Fig. 1 Morphology of steel slag powder under optical microscope

粒级的变化。由图可知, 在掺入助磨剂后 RO 相在不同粒级的单体解离度较空白样均有所提高。粒级越小, RO 相的单体解离度越高, 复合助磨剂对 RO 相的解离效果好于单体助磨剂。单体助磨剂中 DEG 在 $<38.5\ \mu\text{m}$ 和 $38.5\sim 75\ \mu\text{m}$ 两个粒级的解离度最高, 分别为 47.95% 和 37.51%; APAM 在 $>75\ \mu\text{m}$ 粒级的解离度最高, 为 22.62%。复合助磨剂中 TD 在 $<38.5\ \mu\text{m}$ 和 $38.5\sim 75\ \mu\text{m}$ 两个粒级的解离度最高, 分别为 48.97% 和 37.68%; DA 在 $>75\ \mu\text{m}$ 粒级的解离度最高, 为 22.43%。在细粒级下, 掺助磨剂的 RO 相单体解离度较空白组提高的程度大于粗粒级。其中, 助磨剂 TD 的解离效果最好, 在 $<38.5\ \mu\text{m}$ 和 $38.5\sim 75\ \mu\text{m}$ 两个粒级的单体解离度较空白组分别提高了 20.17% 和 22.26%。在磨矿过程中, 矿物的粒径粉磨得越小, 不同矿物间的分离也就越完全, 同时加入的助磨剂会吸附在钢渣表面, 降低钢渣颗粒的表面能或使表面晶格迁移产生缺陷, 从而降低钢渣颗粒的表面硬度, 由于硅酸盐矿物的硬度小于 RO 相, 容易产生裂纹并破碎, 在助磨剂的作用下, 硅酸盐矿物更容易受到影响, 破碎速度加快, 从而增大了两种矿物磨碎的选择性, 强化了 RO 相的解离^[28]。

表 4 RO 相的粒级解离分布占比

Table 4 Proportion of particle size dissociation distribution of RO phase

Steel slag powder	Particle size/ μm	Proportion of RO phase dissociation distribution/%				
		<1/4	1/4~2/4	2/4~3/4	3/4~4/4	4/4
KB	<38.5	20.7	13.4	10.1	18.2	37.6
	38.5~75	33.1	18.9	11.2	17.9	18.9
	>75	45.2	23.3	12.0	9.9	9.6
APAM	<38.5	14.0	12.7	12.7	20.8	39.8
	38.5~75	19.7	13.4	18.4	24.6	23.9
	>75	29.7	25.7	14.3	16.6	13.7
TIPA	<38.5	17.8	11.7	9.9	17.8	42.8
	38.5~75	16.4	18.0	14.5	24.8	26.3
	>75	37.9	20.3	15.9	14.9	11.0
DEG	<38.5	22.3	12.6	11.5	13.0	40.6
	38.5~75	23.8	14.0	16.7	19.0	26.5
	>75	36.4	22.9	15.4	13.8	11.5
DA	<38.5	20.4	12.1	10.8	17.3	39.4
	38.5~75	19.3	14.6	17.1	23.7	25.2
	>75	32.9	26.9	15.6	12.5	12.1
TA	<38.5	21.2	13.3	10.2	17.1	38.2
	38.5~75	26.7	20.2	12.4	15.0	25.6
	>75	32.6	26.6	17.1	12.5	11.2
TD	<38.5	17.1	11.3	11.2	13.1	47.3
	38.5~75	17.8	15.3	13.4	20.4	33.1
	>75	24.2	19.2	23.2	18.5	14.9

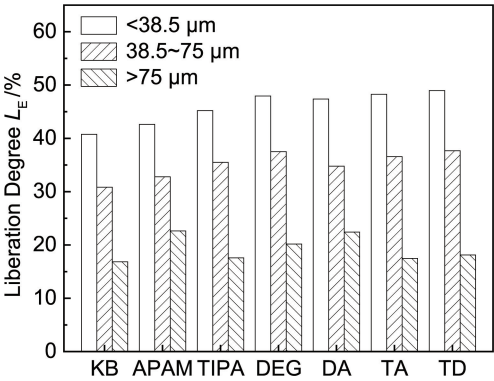


图 2 掺不同助磨剂钢渣粉的 RO 相粒级单体解离度

Fig. 2 Liberation degree of RO phase monomer of steel slag powder with different grinding aids adding

3.4 分选前后钢渣中 RO 相的含量变化

将粉磨后的钢渣粉在分选装置中进行磁选，收集活性相含量高的部分，使用 SAM 溶液和 KOSH 溶液进行溶

解，计算得出钢渣粉中 RO 相及其余各矿物相的含量，如表 5 所示。

由表 5 可以看出，原钢渣(KB)中 RO 相含量为 31.75%，分选后的钢渣中 RO 相含量均有所降低，掺助磨剂后钢渣的 RO 相分选效果更为明显。其中 TD-1 钢渣粉的 RO 相含量降低最明显，相较于空白组(KB)，其 RO 相含量降低了 38.58%。随着 RO 相含量的降低，其余活性矿物的相对含量随之升高，TD-1 钢渣粉的硅酸盐相和中间相相对于空白组分别上升了 18.08%和 17.71%。各钢渣粉中 RO 相含量降低的多少与图 2 中各钢渣粉 RO 相解离度的高低结果基本一致，RO 相解离度高的在分选过程中更容易被分选出来，钢渣粉中 RO 相含量的降低也就越明显。

钢渣中的 RO 相没有水化活性，且它与 C-S-H 凝胶的界面是水化产物中的一个薄弱区域，分选出 RO 相不仅可以提高钢渣活性，还可减少 RO 相对水化产物结构的影响^[30]。

表 5 分选前后钢渣粉中各矿物相的含量

Table 5 Content of each mineral phase in steel slag powder before and after separation

Steel slag powder	Silicate phase		Interstitial phase		RO phase	
	Mass/g	Proportion/%	Mass/g	Proportion/%	Mass/g	Proportion/%
KB	1.77	44.25	0.96	24.00	1.27	31.75
KB-1	1.93	48.25	1.10	27.50	0.97	24.25
A-1	1.98	49.50	1.10	27.50	0.92	23.00
T-1	1.93	48.25	1.25	31.25	0.82	20.50
D-1	1.96	49.00	1.24	31.00	0.80	20.00
DA-1	1.94	48.50	1.24	31.00	0.82	20.50
TA-1	2.02	50.50	1.14	28.50	0.84	21.00
TD-1	2.09	52.25	1.13	28.25	0.78	19.50

3.5 分选前后钢渣粉的活性指数

图 3a 和 3b 分别为分选前和分选后钢渣粉的活性指数。由图 3a 可以看出, 当钢渣掺量为 30% 时, 空白组钢渣的 7 和 28 d 活性指数分别为 61.90% 和 72.50%, 活性指数较低, 均未达到 GB/T 20491—2017《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》中一级钢渣粉 7 和 28 d 活性指数分别 $\geq 65\%$ 和 $\geq 80\%$ 的要求。掺入助磨剂后钢渣粉的活性得到了较大的提升, 其中掺助磨剂 TD 的钢渣粉 7 和 28 d

活性指数分别为 71.91% 和 80.38%, 达到了一级钢渣粉的要求, 说明助磨剂的加入使得钢渣的粒度变小, 反应面积增大, 从而使得活性矿物更容易发生反应。

由图 3b 可以看出, 分选后各钢渣粉的活性均有了较大提高。分选使钢渣粉中 RO 相含量减少, 活性矿物相对含量和细度增加。其中 TD-1 钢渣粉的活性提高最为明显, 7 和 28 d 活性指数分别为 78.81% 和 88.07%, 相较于空白组分别提高了 27.32% 和 21.48%。

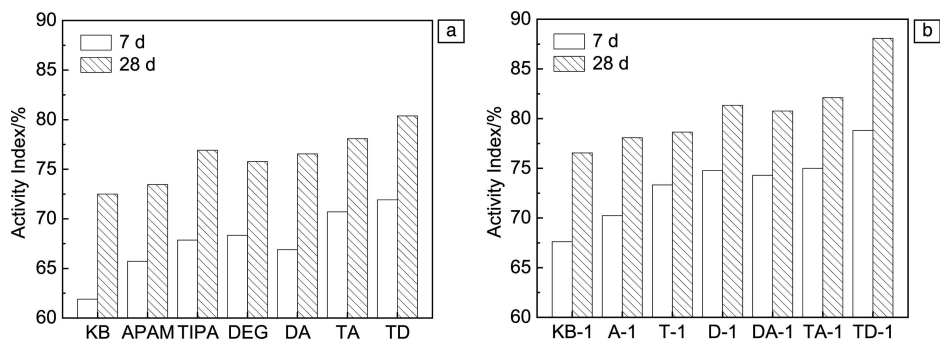


图 3 分选前 (a) 和分选后 (b) 钢渣粉的活性指数

Fig. 3 Activity index of steel slag powder before (a) and after (b) separation

3.6 水化产物的物相分析

图 4 为水泥净浆和掺 30% 钢渣的水泥浆体水化 7 和 28 d 的 XRD 图谱。加入钢渣后试样的水化均受到影响, 7 和 28 d 时的矿物相主要为未水化的 C_3S 、 C_2S 和水化生成的 $Ca(OH)_2$ 、C-S-H 凝胶。

7 d 时掺钢渣的试样 $Ca(OH)_2$ 衍射峰高度与纯水泥 (SN) 相比降低很多, 掺 TD-1 钢渣粉的试样 $Ca(OH)_2$ 衍射峰高度相较于掺 KB 钢渣粉的试样有所升高, 且与水泥类似, 有较多未水化的 C_3S 和 C_2S , 这说明加入助磨剂和分选使得钢渣粉的硅酸盐相相对含量增加。

28 d 时掺 KB 钢渣粉的试样衍射峰高度变化不大,

$Ca(OH)_2$ 衍射峰只有少许升高, 掺 TD-1 钢渣粉的试样 C_3S 和 C_2S 的衍射峰与水泥相似, 相较于 7 d 明显降低, $Ca(OH)_2$ 的衍射峰则明显升高, 结合活性指数来看, 证明了助磨剂和分选能够提高钢渣的活性。

3.7 水化产物的微观形貌分析

图 5 分别为水泥净浆、掺 30%KB 钢渣的水泥浆体和掺 30%TD-1 钢渣的水泥浆体水化 28 d 的 SEM 照片。可以看出水泥水化完全, 结构致密, 水化产物为大量的 C-S-H 凝胶, 起着胶结作用, 使得试块的强度很高。掺入 KB 钢渣后水化产物减少, 主要水化产物为针棒状的钙矾石 (AFt) 和在其周围分布着的絮状的 C-S-H 凝胶,

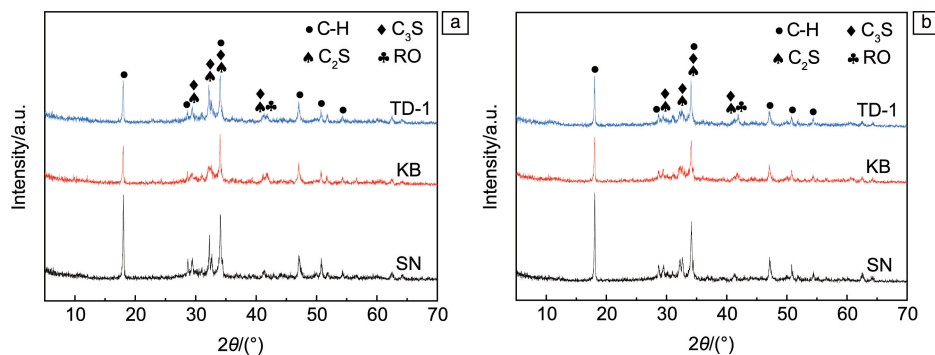


图 4 水化试样的 XRD 图谱: (a) 7 d, (b) 28 d

Fig. 4 XRD patterns of hydration sample: (a) 7 d, (b) 28 d

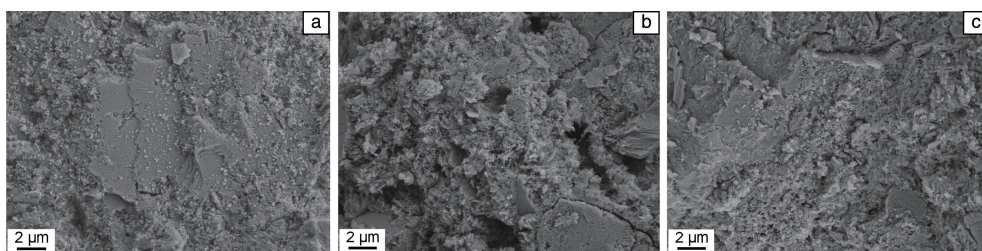


图 5 试样水化 28 d 的 SEM 照片: (a) SN, (b) KB, (c) TD-1

Fig. 5 SEM images of sample hydration for 28 d: (a) SN, (b) KB, (c) TD-1

结构疏松, 孔隙较多, 使得强度大幅下降。加入助磨剂且分选后的钢渣粉活性明显提高, 虽然没有纯水泥水化结构致密, 但相比图 5b, 其水化产生的 C-S-H 凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 增多, 孔隙较少, 因此强度提高较为明显。

4 结 论

(1) 助磨剂的加入提高了钢渣粉的比表面积, 改善了钢渣粉的粒度分布, 3~32 μm 的颗粒含量均有不同程度的提高, 粗颗粒含量减少, 钢渣粉的粒径分布变窄。同时助磨剂对 RO 相的解离效果明显, 在 <38.5 μm 和 38.5~75 μm 两个粒级下, 掺助磨剂 TD 的 RO 相单体检离度较空白组分别提高了 20.17% 和 22.26%。

(2) 分选可以降低钢渣中惰性矿物的含量, 提高钢渣的活性。分选后, 各组钢渣粉中 RO 相的含量均有所降低, 其中掺助磨剂 TD 的钢渣粉 RO 相含量降低最明显, RO 相含量相较于空白组降低了 38.58%, 粉磨时间为 40 min 并分选后的钢渣粉掺量为 30% 时活性指数显著升高, 7 和 28 d 活性指数分别为 78.81% 和 88.07%, 相较于空白组分别提高了 27.32% 和 21.48%。

参考文献 References

[1] 王思雨, 曾敏, 胡方杰, 等. 混凝土与水泥制品[J], 2022(2): 87-91.
WANG S Y, ZENG M, HU F J, *et al.* China Concrete and Cement

Products[J], 2022(2): 87-91.

- [2] 高陟, 任鑫明, 马北越. 耐火与石灰[J], 2021, 46(4): 13-17.
GAO Z, REN X M, MA B Y. Refractories & Lime[J], 2021, 46(4): 13-17.
- [3] 国家统计局. 中国统计[J], 2022(3): 9-26.
State Statistics Bureau. China Statistics[J], 2022(3): 9-26.
- [4] 吴刚, 尚建丽. 非金属矿[J], 2013, 36(1): 30-32.
WU G, SHANG J L. Non-Metallic Mines[J], 2013, 36(1): 30-32.
- [5] ALYOUSEF R, ALI B, MOHAMMED A, *et al.* Materials[J], 2021, 14(20): 5933.
- [6] MIAH M J, PAUL S C, BABAFEMI A J, *et al.* Materials[J], 2021, 14(9): 2113.
- [7] 冯春花, 宴妍, 李东旭. 南京工业大学学报(自然科学版)[J], 2011, 33(1): 74-79.
FENG C H, DOU Y, LI D X. Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)[J], 2011, 33(1): 74-79.
- [8] 廖双双, 蒙福亨, 蓝旅玲, 等. 企业科技与发展[J], 2020(9): 214-215.
LIAO S S, MENG F H, LAN L L, *et al.* Sci-Tech & Development of Enterprise[J], 2020(9): 214-215.
- [9] 官少龙, 毛志刚, 吴安耀, 等. 西部交通科技[J], 2019(7): 1-3+22.
GUAN S L, MAO Z G, WU A Y, *et al.* Western China Communications Science & Technology[J], 2019(7): 1-3+22.
- [10] WANG Q, YAN P, YANG J, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2013, 47: 1414-1420.
- [11] LEE J Y, CHOI J S, YUAN T F, *et al.* Materials[J], 2019, 12(9):

- 1371.
- [12] 崔孝伟, 狄燕清, 南宁. 矿产保护与利用[J], 2017(5): 77-81.
CUI X W, DI Y Q, NAN N. Conservation and Utilization of Mineral Resources[J], 2017(5): 77-81.
- [13] WANG G X, XU K J, ZHU M Q. Advanced Materials Research[J], 2011, 261: 551-554.
- [14] LI Z, ZHAO S, ZHAO X, *et al.* Construction and Building Materials [J], 2013, 48: 575-579.
- [15] ZHAO Q L, STARK J, FREYBURG E, *et al.* Advanced Materials Research[J], 2012, 356: 1919-1927.
- [16] LIU G, SCHOLLBACH K, LI P, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2021, 280: 122580.
- [17] 许莹, 王巧玲, 胡晨光, 等. 矿产综合利用[J], 2019(4): 106-110.
XU Y, WANG Q L, HU C G, *et al.* Multipurpose Utilization of Mineral Resources[J], 2019(4): 106-110.
- [18] 陈淑梅, 庞才良, 宋杰光, 等. 萍乡学院学报[J], 2020, 37(6): 108-112.
CHEN S M, PANG C L, SONG J G, *et al.* Journal of Pingxiang University[J], 2020, 37(6): 108-112.
- [19] 侯新凯, 贺宁, 袁静舒, 等. 硅酸盐学报[J], 2013, 41(8): 1142-1150.
HOU X K, HE N, YUAN J S, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2013, 41(8): 1142-1150.
- [20] 侯新凯, 张锦, 武志江, 等. 矿产保护与利用[J], 2018(5): 115-120+125.
HOU X K, ZHANG J, WU Z J, *et al.* Conservation and Utilization of Mineral Resources[J], 2018(5): 115-120+125.
- [21] 贺宁. 钢渣中 RO 相的分选[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
HE N. The RO Phase Separation from Steel Slag[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.
- [22] ZHU X, HOU H, HUANG X, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2012, 29: 476-481.
- [23] 程洲, 李琴, 陶德晶, 等. 粉煤灰综合利用[J], 2011(2): 3-6.
CHENG Z, LI Q, TAO D J, *et al.* Fly Ash Comprehensive Utilization [J], 2011(2): 3-6.
- [24] 蔡先炎. 热处理-助磨剂对鲕状赤铁矿解离的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
CAI X Y. The Effect of Heat Treatment-Grinding Aids on Oolitic Hematite Liberation[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
- [25] 张锦. 钢渣中 RO 相的矿物解离特征[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
ZHANG J. The Mineral Liberation Characteristics of RO Phase in Steel Slag[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [26] CELIK I B. Powder Technology[J], 2009, 188(3): 272-276.
- [27] 冯春花, 李东旭, 苗琛, 等. 硅酸盐学报[J], 2010, 38(7): 1160-1166.
FENG C H, LI D X, MIAO C, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2010, 38(7): 1160-1166.
- [28] 罗春华. 助磨剂对河南低品位铝土矿助磨效果的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
LUO C H. Study on Application of Grinding Aids in Grinding of Henan Low Grade Bauxite[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [29] 水泥助磨剂研究与应用论文集[C]. 西安: 中国硅酸盐学会, 2005: 70-72.
Collected Papers on Research and Application of Cement Grinding Aids [C]. Xi'an: The Chinese Ceramic Society, 2005: 70-72.
- [30] WANG Q, YAN P. Construction and Building Materials[J], 2010, 24 (7): 1134-1140.

(编辑 吴 锐)