

文章编号:1671-6833(2009)04-0081-04

# 利用炼铁高炉渣制备胶凝材料的研究

卢红霞, 于霖, 任向前, 许红亮, 张锐

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**以高炉渣微粉和偏高岭土为主要原料, NaOH 和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为复合激发剂, 制备了碱激发矿渣胶凝材料, 研究了炉渣粒度、碱添加量及养护制度对矿渣胶凝材料性能的影响. 结果表明, 炉渣粉磨至  $10\text{ }\mu\text{m}$ , 在室温下养护, 激发剂含量为 12% 时, 样品的 1 d 抗压强度为 17.66 MPa; 当碱激发剂含量达到 16% 时, 样品的 1 d 抗压强度为 27.91 MPa; 随着养护时间的延长, 胶凝材料的抗压强度有提高的趋势, 80 ℃ 养护可以提高胶凝材料的早期强度, 但养护温度不宜过高.

**关键词:** 炉渣; 胶凝材料; 抗压强度

**中图分类号:** TQ 172.78 **文献标识码:** A

## 0 引言

硅酸盐水泥是建筑行业中用途最广、使用量最大的基本材料之一. 传统硅酸盐胶凝材料的“两磨一烧”制备过程存在诸多弊端: 生产硅酸盐水泥熟料一般都需要  $1\text{ }450\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右的高温; 在粉磨过程中消耗大量的电能和石灰石、黏土等不可再生的矿物资源; 在熟料的煅烧过程中, 石灰石分解和燃料燃烧释放出大量  $\text{CO}_2$ , 导致严重的环境污染<sup>[1]</sup>. 20 世纪 90 年代以来, 我国水泥工业面临高能耗、低效率、高环境负荷等诸多问题, 必须通过科技创新加以根本性的改造.

另一方面, 大量工业固体废弃物的产生和堆放也是现实问题<sup>[2]</sup>. 以高炉渣为例, 我国每年排放高炉渣达数千万吨<sup>[3]</sup>, 这些高炉渣除部分用于水泥原料和烧砖外, 大部分仍放置在渣场, 不仅占用大量土地, 而且严重污染环境. 由于高炉矿渣属于硅酸盐质材料, 经过水淬的炉渣主要的化学成分是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  等, 一般含有 80%~90% 的玻璃相, 因此, 高炉渣是一种具有潜在水硬性的材料<sup>[4]</sup>.

笔者利用碱激发高炉渣制备胶凝材料, 研究了炉渣粒度、碱添加量及养护制度对材料强度的影响, 为充分利用工业废弃物制备胶凝材料及其应用提供了一定的理论参考.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

通过粉磨(即物理激发)<sup>[5]</sup>对高炉渣施加机械能, 使其迅速细化, 比表面积增大, 增大了水化反应的界面, 因而反应速度加快; 同时添加碱激发剂, 利用化学激发促使矿渣中的硅铝玻璃网络结构解体、缩聚, 最终形成新的聚物质.

### 1.2 实验过程

实验原料主要有高炉渣、偏高岭土、NaOH 和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  等. 高炉渣为安阳钢铁集团有限责任公司粒状高炉水渣, 其化学组成如表 1 所示, 图 1 为高炉渣的 SEM 图谱, 图 2 为高炉渣的物相组成.

表 1 高炉渣化学成分

Tab.1 Chemical composition of blast furnace slag %

原料组分	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$
质量分数	37.64	36.36	12.54	10.25	0.79	0.45	0.26

从化学组成可以看出, 高炉渣的主要成份为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等, 经高温水淬的高炉渣结构疏松, 呈中空的海绵状结构, 主要为玻璃体结构, 存在少量铝硅酸盐晶体, 形成了网络-微晶的特点. 玻璃体主要以四配位体  $\text{SiO}_4^{4-}$  作为其主要结构单元, 还有部分由  $\text{Al}^{3+}$  替代  $\text{Si}^{4+}$  而形成的比  $\text{SiO}_4^{4-}$  四面体活性更高的  $\text{AlO}_4^{5-}$  铝氧四面体. 因此, 这种玻璃体是聚合度很低的不完整的网络体,

收稿日期: 2009-03-27; 修订日期: 2009-06-28

基金项目: 中国博士后科研基金资助项目(20060400790); 2008 河南省高校青年骨干教师资助项目

作者简介: 卢红霞(1969-), 女, 河南新乡人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事陶瓷材料及固体废弃物资源综合利用的研究, E-mail: luhx@zzu.edu.cn

具有高活性<sup>[6]</sup>.

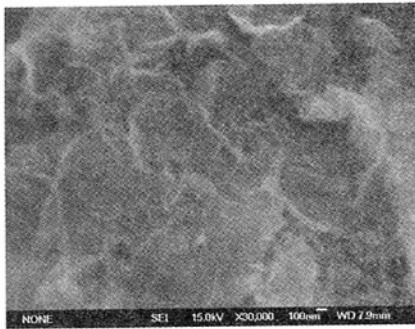


图1 炉渣粉末的 SEM 图  
Fig.1 SEM image of blast furnace slag

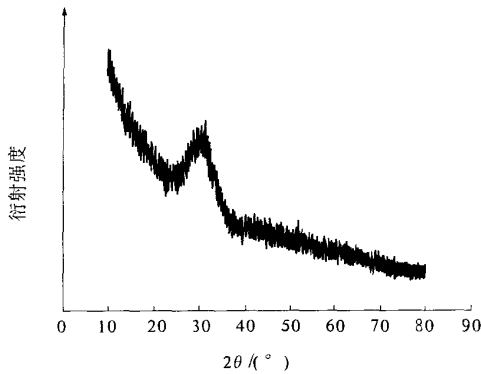


图2 高炉渣的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD pattern of blast furnace slag

碱激发矿渣胶凝材料的制备工艺流程如图 3 所示. 利用球磨机将高炉渣粉磨成矿渣微粉; 高岭土经 600 ℃ 煅烧后成为偏高岭土, 并球磨粉碎; 将质量分数为 80% 的高炉渣原料与质量分数为 20% 的偏高岭土利用球磨机混合. 称取相对应含量的 NaOH 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ( $w(\text{NaOH}):w(\text{Na}_2\text{SiO}_3)=1:1$ ) 并配制复合碱激发剂溶液, 将碱溶液倒入炉渣微粉和偏高岭土混合料中, 在塑料管中成型成柱状, 于不同温度下进行不同时间养护处理.

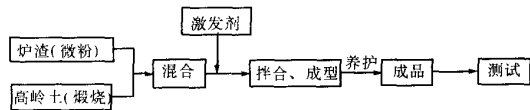


图3 碱激发矿渣胶凝材料的工艺流程图  
Fig.3 Process flow sheets of slag cementitious materials

采用英国 MALVERN 公司的 Zetasizer3000HS 型激光粒度分析仪测试不同球磨时间后炉渣微粉粒度; 采用美国 QUANTACHROME 公司制造的 NovaWin2 型气体吸附仪测定炉渣微粉的比表面积; 利用阿基米德原理测量胶凝材料的体积密度 万方数据

和吸水率; 采用 YWE-300 型压力试验机测量样品的抗压强度 (检测方法参照国家标准 GB175-2007); 采用 JSM-6700F 场发射型扫描电子显微镜观察炉渣微粉的形貌; 采用日本 JEOL 公司 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察样品断口的显微结构.

2 实验结果及讨论

2.1 高炉渣微粉粒度对胶凝材料性能的影响

抗压强度是鉴定胶凝材料宏观性能最主要的指标, 表 2 为掺碱量为 12% 时, 不同炉渣微粉在 80 ℃ 湿润环境下养护 1 d 后的密度、吸水率及抗压强度. 可以看出, 颗粒粒径在 10 μm 左右、比表面积为 580 m<sup>2</sup>/kg 的炉渣对胶凝材料抗压强度的提高有利. 一般来讲, 水化产物颗粒内部共价键力越强, 抗压强度越高. 不同大小的矿渣颗粒在参与胶凝材料体系中的二次水化时可能在水化形式与方式上有所不同, 粉磨过程中物料在机械力的作用下, 颗粒尺寸减小, 比表面积增大, 与碱溶液的接触越充分, 水化速度加快, 有利于提高胶凝材料的早期强度; 同时, 颗粒极细的矿渣微粉由于表面吸附的作用相互连接, 减弱了碱激发剂的作用, 同时导致收缩增大, 易产生裂缝, 所以炉渣微粉细度应适宜.

表 2 微粉粒度对样品性能的影响				
Tab.2 Effect of particle size on the properties				
微粉粒度 /μm	比表面积 /(m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	体积密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )	吸水率 /%	抗压强度 /MPa
16.5	420	1.60	12.72	5.64
9.6	580	1.77	6.44	17.66
8.2	630	1.80	7.43	14.20
7.3	654	1.57	12.50	10.11
6.6	730	1.25	18.15	10.22
5.8	800	1.29	19.15	7.16

由表 2 可知, 炉渣粒径为 10 μm 左右时, 制备的矿渣胶凝材料的吸水率较小并具有较高的抗压强度. 炉渣玻璃体是包含连续的富钙相和分散的富硅相的分相结构<sup>[7]</sup>, 炉渣粉磨过程中, 由于强烈的机械力作用, 从而促使炉渣玻璃体发生部分解聚, 使得玻璃体中的分相结构在一定程度上得到均化, 在颗粒表面和内部产生微裂纹, 从而使极性分子或离子更容易进入玻璃体结构的内部空穴中, 促进矿渣的分解、溶解及活性增高; 同时颗粒比表面积增大, 使炉渣颗粒表面与侵蚀液之间的反应速度加快、反应程度提高, 这些因素均使炉渣

活性被充分激发. 提高炉渣细度即增大水化反应的表面积,促使早期形成较多的水化硅酸钙凝胶(C-S-H)<sup>[8]</sup>,因此表现出胶凝材料的早期强度随细度增加而提高的趋势. 但细度过大,体系的需水量增大,细颗粒表面由于电荷不平衡,导致细微颗粒团聚,造成了成型时浆体和易性差、搅拌时气泡难以排除等缺陷. 同时,微粉过于细小也造成了水化反应物过早地在矿渣颗粒表面形成致密的水化产物层,影响了后期水化产物的形成,从而使后期强度增长受到影响.

2.2 碱激发剂掺量、养护时间对胶凝材料性能的影响

碱掺量的多少直接影响矿渣的激发效果<sup>[9]</sup>. 从表 3 中可以看出,碱激发剂的掺量对胶凝材料的早期强度有明显的影响,碱掺量为 8% 的胶凝材料强度很小,养护 2 d 后强度仍然较低,激发效果不好,但随着碱激发剂掺量的增加,胶凝材料的强度呈递增趋势. 这是由于随着碱掺量的增加,浆体中 OH<sup>-</sup> 离子的浓度增加,和矿渣接触的 OH<sup>-</sup> 离子的数目增多,浆体中有了足够浓度的 OH<sup>-</sup> 离子才能使矿渣潜在的水硬活性激发出来并开始水化形成凝胶. 普通硅酸盐水泥的密度在 2.3 g/cm<sup>3</sup>,而碱激发矿渣材料的密度在 1.3~1.9 g/cm<sup>3</sup> 之间,因此,矿渣胶凝材料具有轻质、高强的特点.

表 3 碱激发剂掺量、养护时间对样品性能的影响

Tab.3 Effect of activator amount and curing time on the properties				
碱掺量 /%	养护时间 /d	体积密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )	吸水率 /%	抗压强度 /MPa
8	1.0	1.37	24.38	6.43
8	1.5	1.53	19.55	8.19
8	2.0	1.68	16.43	12.20
12	1.0	1.77	6.44	17.66
12	1.5	1.77	5.62	19.66
12	2.0	1.57	7.76	21.85
16	1.0	1.80	0.89	27.91
16	1.5	1.83	1.20	29.66
16	2.0	1.85	1.66	36.61

注:原料球磨时间为 20 h,养护温度均在 80 ℃.

由表 3 还可以看出,碱性激含量固定时,养护时间越长抗压性能越好,这是由于随着养护时间的延长,矿渣凝胶体中的非蒸发水分的含量不断提高,空隙率不断下降,也就是样品中的水化产物不断增多,结构逐渐密实,因此样品的抗压强度会提高. 此外,同样养护时间,样品的强度随碱掺量的增加而增加,但碱激发剂掺量的提高,会造成制备成本增加,同时由于强碱的腐蚀性也会给实际生产带来一定的影响.

以球磨 20 h 炉渣微粉为原料,添加质量分数为 16% 的复合激发剂样品在养护 1 d、1.5 d、2 d

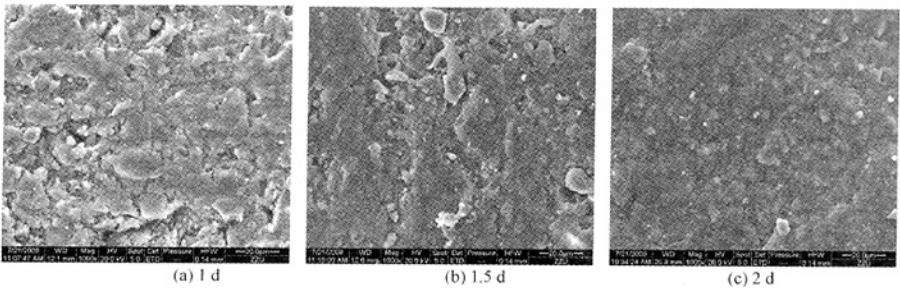


图 4 不同养护时间样品的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of samples with different curing time

不同时间段的 SEM 图片如图 4 所示. 从图 4 可以看出,养护 1 d 后,矿渣表面有大量团簇胶凝体形成,随着养护时间的增长,这些团簇状胶凝体呈现相互连接、继续聚集的趋势,原始矿渣粉体的单独颗粒已很难辨别,胶凝体开始变得平整,说明随着养护时间增长样品内部结构逐渐致密.

2.3 养护温度对胶凝材料性能的影响

表 4 为平均粒径为 10 μm 左右的炉渣微粉,碱性激发剂含量为 12% 时,在不同温度下养护

1 d 后的胶凝材料的密度、吸水率和抗压强度.

表 4 养护温度对样品性能的影响

Tab.4 Effect of temperature on the properties			
养护温度 /℃	体积密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )	吸水率 /%	抗压强度 /MPa
室温	1.45	18.41	7.43
60	1.63	12.77	11.37
80	1.77	6.44	17.66
120	1.31	36.48	5.29

由表可知,在其他条件相同条件下,在 80 ℃ 养护时样品的早期强度及综合性能最佳,而在过高的养护温度下,材料的早期强度反而下降,这是因为养护温度过高,会影响水化物的稳定性,使形成的水化硅酸钙 C-S-H 凝胶产生微裂纹,同时用于高温养护易使激发剂的水化反应能力下降。

### 3 结论

(1)以高炉渣微粉和偏高岭土为原料,利用 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为复合激发剂,制备了碱激发矿渣胶凝材料,研究了炉渣粒度、碱添加量及养护制度对胶凝材料性能的影响。利用 X 荧光、XRD、SEM 等手段分析测试了炉渣微粉及高岭土的化学组成、物相组成及微观形貌。研究表明,炉渣微粉由  $\text{SiO}_2$ 、CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等组成,呈非晶态多孔玻璃态结构,具有很高的潜在活性。

(3)随着养护时间的延长,胶凝材料的抗压强度有提高的趋势,80 ℃ 养护可以提高胶凝材料的早期强度,但养护温度不宜过高。

(4)通过实验比较可知,粒径为 10  $\mu\text{m}$  左右的炉渣微粉,在常温下养护,激发剂含量在 12% 时,样品的 1 d 抗压强度为 17.66 MPa;当激发剂质量分数达到 16% 时,样品的 1 d 抗压性为 27.91 MPa,满足水泥的性能指标。

### 参考文献:

- [1] 诸 铮. 高炉矿渣的处理和利用[J]. 科技情报开发与经济, 2005, 15(6): 126-128.
- [2] 陈泉源, 柳欢欢. 钢铁工业固体废弃物资源化途径[J]. 矿冶工程, 2007, 27(3): 49-56.
- [3] 孙 鹏, 车玉满, 郭天水, 等. 高炉渣综合利用现状与展望[J]. 鞍钢技术, 2008, (3): 6-9.
- [4] 张树青, 沈燕华. 粒化水淬高炉矿渣自身水硬性研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2008, (2): 30-32.
- [5] 高树军, 吴其胜, 张少明, 等. 机械力化学方法活化矿渣研究[J]. 南京工业大学学报, 2002, 11(6): 61-65.
- [6] 姚振亚, 郑娟荣, 刘丽娜. 碱激发胶凝材料化学收缩或膨胀的试验研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2008, 29(4): 69-72.
- [7] ZIVICA V. Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21: 1463-1469.
- [8] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础(I)[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(2): 209-215.
- [9] ATIS C, BILIM C, CELIK O, et al. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23: 548-555.

## Preparation of Cementitious Materials from Blast Furnace Slag

LU Hong-xia, YU Lin, REN Xiang-qian, XU Hong-liang, ZHANG Rui

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Cementitious materials were prepared by using a large amount of blast furnace slag and a small amount of metakaolin as raw materials, as well as the mixture of NaOH and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  as alkali activator. Effects of average particle size of raw material, content of activator, curing time and temperature on the properties of cementitious materials were studied. When the content of the activator was 12%, the compressive strength was 17.66 MPa for the sample prepared from raw material granularity of 10  $\mu\text{m}$  and cured at room temperature. However, it reached 27.91 MPa when the amount of activator increased to 16%. The results also showed that the compressive strength increased with the extending of the curing time. The curing temperature at 80 ℃ was more suitable for the improvement of the early strength than other temperatures but the temperature should not be too high.

**Key words:** slag; cementitious material; compressive strength