

高炉锰铁水淬矿渣活性的研究*

韩静云 郜志海

(苏州科技学院 苏州 中国 215011)

摘要 深入地探讨了锰铁高炉水淬矿渣的利用。对其潜在水硬性、火山灰性进行了试验研究,测试了水泥试件的抗压强度比,并与普通生铁高炉矿渣、粉煤灰的活性作了对比。

关键词 锰渣 潜在水硬性 火山灰性 混凝土

文献标识码 TF642.3.1 中图分类号 B 文章编号 1001-1943(2003)04-0001-04

STUDY ON REACTIVITY OF WATER-QUENCHED SLAG FROM Fe-Mn BLAST FURNACE

Han Jingyun Gao Zhihai

(Suzhou institute of Science & Technology, Suzhou, China 215011)

Abstract The utilization of water quenched slag from ferromanganese blast furnace is discussed. The latent hydraulicity and pozzuolana activity of the slag are tested. Get the compressive strength ratio of the manganese slag cement specimen and compare it with the compressive strength ratios of the iron slag cement specimen and fly ash cement specimen.

Keywords manganese slag, latent hydraulicity, pozzuolana activity, concrete

1 前言

工业废渣的利用是我国建筑材料工业“可持续发展”战略的重要组成部分,也是当今三废利用研究的主要内容之一。锰渣是高炉冶炼锰铁合金时排放的废弃物,出炉时1400℃的熔渣经过水淬。目前,全国有40多家冶炼锰铁合金的企业,估计每年锰渣排放量达120万t。此外从收尘器回收的含锰烟气灰数量也相当可观。

工业废渣在混凝土中的利用,主要有两种方式,一种是代替砂石,作为混凝土中惰性组分集料利用;第二种是作为活性混合材料利用,可代替部分水泥。后者的关键是被利用的废渣应具有潜在水硬活性和火山灰性。业已发表的文献表明,目前锰渣的利用仅限于代替砂石作为集料利用,而从收尘器回收的含锰烟气灰还未开发利用,为了进一步扩大锰渣的利用范围,根据锰渣的特点,笔者试图探明其是否具有潜在水硬活性和火山灰性,从而使其成为活性混合

材料在混凝土中使用。

我国国家标准除在用作混凝土混合材料的粉煤灰和矿渣两标准(GB1596、GB203)中对它们的火山灰活性提出了试验方法外,还在GB12957-91中规定了其他工业废渣的火山灰活性试验方法。该标准与美国ASTM标准一样,都采用能反映混合材料实际活性情况的强度对比法,因此笔者采用国标GB12957作为评定锰渣活性的方法。

为了与其他矿物混合材料相比较,笔者同时采用粉煤灰和生铁矿渣作为对比样,进行平行试验。

2 原材料

锰渣为常州武进铁合金厂锰铁高炉水淬渣,外观为深棕色,呈疏松颗粒状,锰渣化学组成见表1。

烟气灰为武进铁合金厂锰铁高炉煤气收尘器收集的粉尘,外观为黄褐色粉末,稍有结块,烟气灰化学组成见表2。

粉煤灰为苏州望亭发电厂一级粉煤灰,其化学

* 建设部科研基金资助项目 (项目编号 2000-285-7-2)

作者简介 韩静云 女,1957年出生,江苏扬州人,副教授。主要从事土木工程材料与工艺研究。

收稿日期 2002-11-11

表 1 锰渣主要成分 %
Tab.1 Main composition of manganese slag %

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	R	含水率	烧失量
30.2	43.32	6.93	0.45	12.45	5.06	1.45	44.9	/

表 2 烟气灰主要成分 %
Tab.2 Main composition of off-gas ash %

SiO ₂	CaO	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	R	含水率	烧失量
20.50	21.50	7.80	0.50	8.91	23.48	/	35.5	5.30

组成见表 3。

生铁矿渣为宝钢集团宝田公司矿渣微粉,比表面积 4 500 cm²/g,其化学成分见表 4。

二水石膏为二水石膏(工业品)或二水硫酸钙含量大于 90%的天然二水石膏,80 μm 方孔筛筛余不大于 7%。

消石灰为氢氧化钙(工业品),80 μm 方孔筛筛

余不大于 7%。

水泥为强度等级 52.5 硅酸盐水泥,南京中国水泥厂生产。

砂为中国 ISO 标准砂。

减水剂为 AF 减水剂,苏州混凝土水泥制品研究院研制。

表 3 粉煤灰成分 %
Tab.3 Main composition of fly ash %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O,K ₂ O	含水率	烧失量
54.9	25.8	6.9	8.7	1.8	0.6	0.6	/	/

表 4 矿渣的化学成分 %
Tab.4 Main composition of iron slag %

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	MnO	Loss
33.58	40.68	7.81	14.44	1.56	0.50	0.20	0.32	0

3 试验方法

称取锰渣、烟气灰各 4 kg,在 105 ℃±5 ℃下烘至含水率小于 1%,然后磨细至 80 μm,方孔筛筛余为 5%~7%。

标准稠度用水量按 GB/T1346-1989 规定的方法进行测定;水泥胶砂流动度按 GB2419-1994 规定的方法进行测定。水泥胶砂强度按 GB/T17671-1999(ISO 法)规定的方法进行测定。

3.1 潜在水硬性试验

将待测各试样与二水石膏搅拌,加水做成直径为 8~9 cm,中心厚约 1 cm 的试饼。各试样与石膏的重量(g)比例为 240:60。浆体标准稠度用水量分别为锰渣 127 ml,烟气灰 157 ml,试饼在 20 ℃±1 ℃,相对湿度大于 90%的环境中放置 7 天后,再放入 20 ℃水中浸入 3 天,取出后观察试饼外观并作记录。

3.2 火山灰性试验

将待测各试样与消石灰搅拌,加水做成直径 8~

9 cm,中心厚约 1 cm 的试饼。各试样与消石灰的重量(g)比例为 240:60,浆体标准稠度用水量分别为锰渣 154 ml,烟气灰 180 ml,矿渣 100 ml。试饼在 20 ℃±1 ℃,相对湿度大于 90%的养护室内放置 7 天后,放入 20 ℃水中浸入 3 天,取出后观察试饼外观并作记录。

3.3 活性定量试验

按 GB/T17671-1999(ISO 法)规定的方法进行水泥胶砂强度试验。基准试件的配合比为,水泥:标准砂=450:1350,W/C=0.5,水泥胶砂流动度为 175 mm;工业废渣:水泥:标准砂=135:315:1350(各种废渣占胶凝材料总量的 30%),W/C=0.5,由于工业废渣的掺入使砂浆需水量增加,流动度降低,不能满足成型的需要,故加入 AF 减水剂调整砂浆的流动度。调整后,测得锰渣水泥胶砂流动度为 175 mm;烟气灰水泥胶砂流动度 190 mm;生铁矿渣水泥胶砂流动度 175 mm;粉煤灰水泥胶砂流动度 185 mm。试件成型静置一天后脱模,在 20 ℃±1 ℃水中分别养护 3

天、7天和28天后,对试件进行抗折强度、抗压强度试验。

4 试验结果

4.1 潜在水硬性试验结果

根据 GB12957 第4条规定,“工业废渣磨成细粉与石膏一起和水后,在湿空气中能够凝结硬化并在水中继续硬化,即具有潜在水硬性。”“结果评定是试饼浸水3天后,其边缘保持清晰完整,则认为工业废渣具有潜在水硬性。”通过观察,锰渣石膏试饼边缘清晰,但试饼开裂形状不完整,结果认为细磨锰渣具有潜在水硬性。同样烟气灰石膏试饼边缘清晰,但试饼开裂形状不完整,结果认为细磨烟气灰具有潜在水硬性。

4.2 火山灰性试验结果

根据 GB12957 第5条规定,“工业废渣磨成细粉与消石灰一起和水后,在湿空气中能够凝结硬化,并在水中继续硬化,即具有火山灰性。”“结果评定试饼浸水3天后,其边缘保持清晰完整,则认为工业废渣具有火山灰性。”通过观察,在本试验中,锰渣消石灰试饼边缘清晰,形状完整,结果认为细磨锰渣具有火山灰性。烟气灰消石灰试饼边缘清晰,但试饼开裂形状不完整,结果认为细磨烟气灰具有火山灰性。生铁矿渣消石灰试饼边缘清晰,形状完整,试饼坚硬,结果认为细磨矿渣具有火山灰性。

4.3 活性定量试验结果

砂浆试件的抗折强度和抗压强度结果列于表5和图1、2。

表5 掺锰渣、废弃灰的砂浆试件抗压强度、抗折强度 MPa
Tab.5 Compressive strength and fracture strength of mortar specimens blending with manganese slag or other discard ash MPa

试件编号	抗折强度			抗压强度		
	3d	7d	28d	3d	7d	28d
G	6.43	7.22	8.41	26.42	37.19	47.63
G-K	/	6.05	8.67	/	27.19	51.82
G-F	/	5.48	7.59	/	24.62	38.98
G-C	5.20	6.26	7.91	22.31	34.11	43.21
G-X	6.47	7.11	7.75	28.69	32.44	37.77

编号含义:1、G—强度等级42.5的硅酸盐水泥;F—粉煤灰;C—锰渣;X—烟气灰。2、G—基准样试件(100%硅酸盐水泥);G-K—对比样试件(70%硅酸盐水泥,30%生铁矿渣);G-F—对比样试件(70%硅酸盐水泥,30%粉煤灰);G-C—待测锰

渣试件(70%硅酸盐水泥,30%锰渣);G-X—待测烟气灰试件(70%硅酸盐水泥,30%烟气灰)。

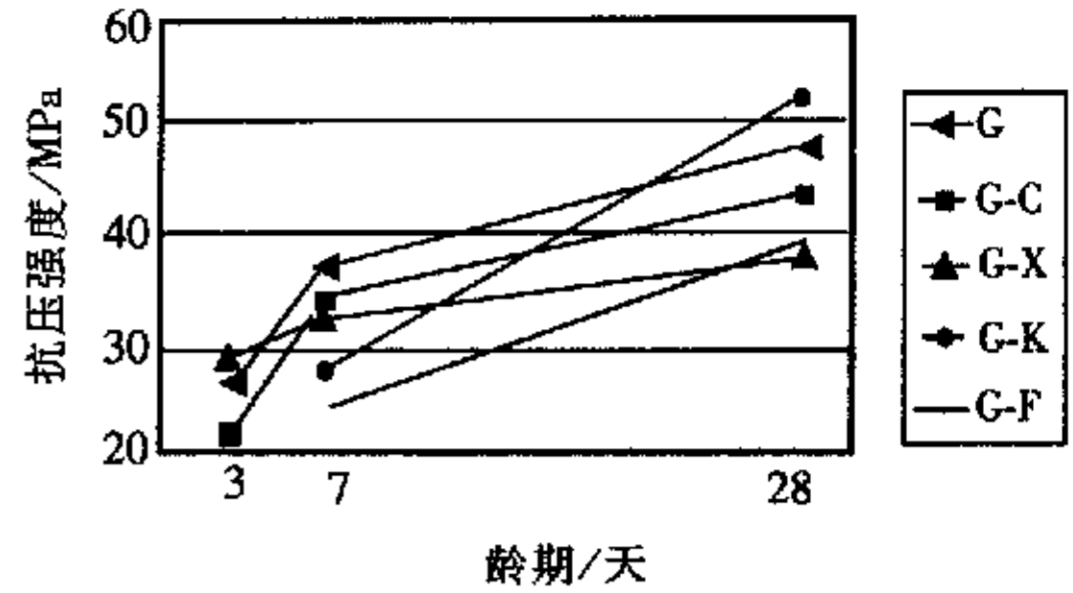


图1 掺30%各种废渣的砂浆试件抗压强度
Fig.1 Compressive strength of mortar specimen blending with 30% slag or ash

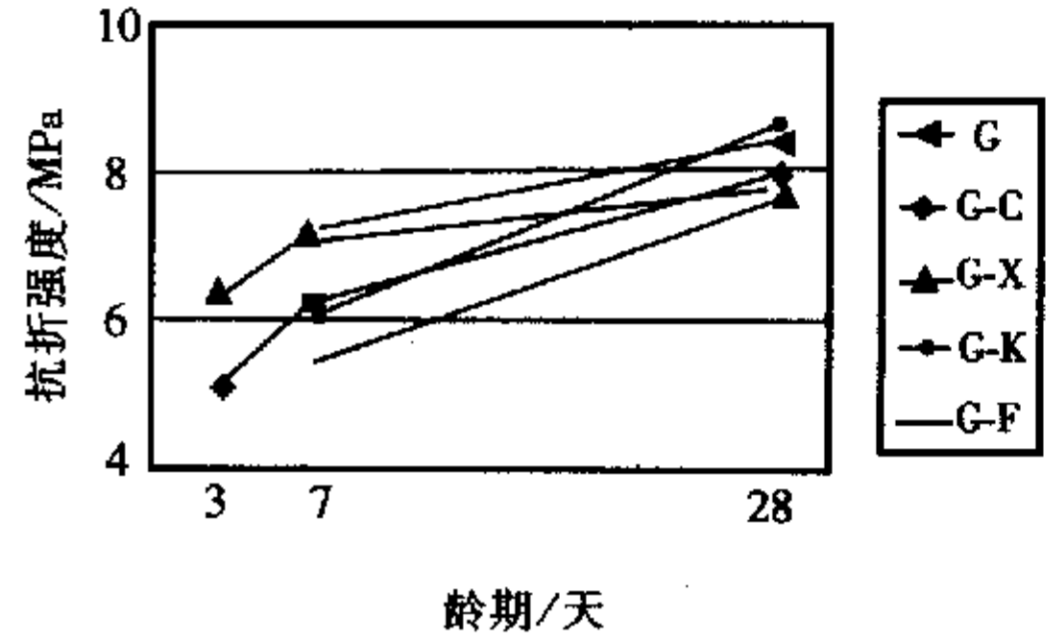


图2 掺30%各种废渣的砂浆试件抗折强度
Fig.2 Fracture strength of mortar specimen blending with 30% slag or ash

标准规定,在硅酸盐水泥中掺加30%工业废渣后的28天抗压强度同该硅酸盐水泥28天抗压强度进行比较,定量确定活性高低。在本试验中即对比样、待测样与基准样28天抗压强度比(%)按下式计算:

$$\text{抗压强度比} = R_1/R_2$$

式中,

R_1 —在硅酸盐水泥中掺加30%工业废渣后的28天抗压强度;

R_2 —硅酸盐水泥28天抗压强度。

其结果例于图3。

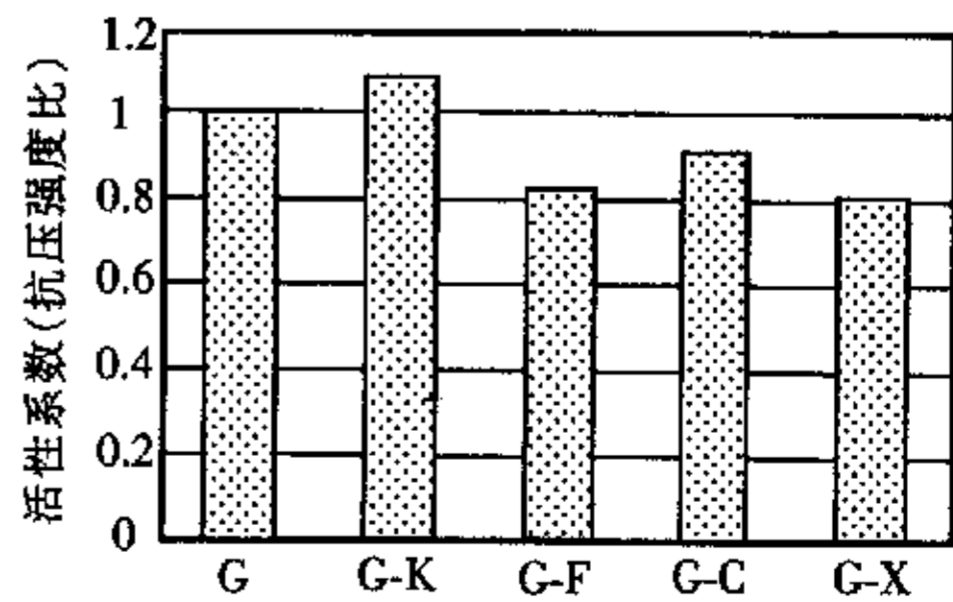


图3 抗压强度比/%
Fig.3 Ratio of the compressive strength

5 结果分析

高炉锰铁水淬锰渣与通常的高炉水淬矿渣都是

在高炉炼铁的过程中产生的废渣。当氧化亚锰(MnO)含量不大于 15.0%时,锰渣可以用于水泥中。本试验中所用的锰渣氧化亚锰(MnO)的含量为 5.06%;烟气灰为 23.48%。烟气灰已超出规定范围。

众所周知,矿渣的碱性越高,在有碱性活化剂的条件下,其水硬活性也越高。因此,矿渣呈碱性是首要条件。从锰渣的化学成分计算得,锰渣的碱性系数为 1.2,即大于 1,也是碱性矿渣。

按照 GB203 计算,锰渣的质量系数(CaO+MgO+Al₂O₃)/(SiO₂+MnO+TiO₂)为 1.78,属于标准规定的优质品,具有良好的活性。宝钢矿渣的质量系数为 1.82,锰渣和烟气灰试样经潜在水硬性和火山灰性试验,表明具有水硬性和火山灰性。试验结果与上述计算结果相吻合。

众多文献指出,根据化学成分确定矿渣的活性尚不够完善,目前还没有定量的理论能表达矿渣组成与活性之间的关系。GB12957 采用水泥胶砂试件抗压强度对比法,相对反映了锰渣和烟气灰的活性。试验结果表明,锰渣试件 28 天后抗压和抗折强度低于对比试样生铁矿渣试件,而高于对比样粉煤灰试件。但锰渣试件 7 天的抗压和抗折强度高于矿渣试件,而且抗压强度要高出 25%。烟气灰的强度比前三种试样都低。从抗压强度比看,生铁矿渣最高为 1.088,其次是锰渣为 0.907,第三是粉煤灰为 0.818,最低是烟气灰为 0.793。由此可见,锰渣的活性仅次于矿渣优于粉煤灰,烟气灰的活性最低。

矿渣的活性一般以三个系数来评定,即碱性系数、活性系数和质量系数。锰渣和普通生铁矿渣的三个系数对比见表 6。

表 6 系数对比
Tab.6 Comparison of the three coefficients

种 类	碱性系数	活性系数	质量系数
普通生铁矿渣	1.01	0.43	1.82
锰渣	1.17	0.43	1.78

行业信息

东亚进口生铁价格持续上涨

据日刊报道,最近以来,东亚市场进口生铁价格持续上涨。其中,中国台湾丰欣钢铁公司日前从俄罗斯金属商进口成交今年 10 月份交货 2 万吨库兹涅茨克(KMK)产生铁,价格达 CIF 每吨 189 美元,

从表 6 可见,试验结果基本上与根据系数评定的结果相吻合。

从锰渣的结构形成看,液态锰渣在水淬过程中,由于温度急速降低,粘度快速增大,离子团不规则排列,锰渣就从液态转变为刚度近似固体,但却没有发展成为晶体结构的状态,即形成玻璃体。业已证明,玻璃体具有较高的潜在内能,它的含量与矿渣的活性大体上呈直线关系。矿渣的水硬值随 CaO/SiO₂ 比值的增大而提高,但当 CaO 增加时会使玻璃体生成困难。锰渣的 CaO/SiO₂ 比值大于粉煤灰,因此锰渣的水硬值比粉煤灰大。

6 结论

- 6.1 锰渣和烟气灰具有潜在水硬性和火山灰性。
- 6.2 生铁矿渣的抗压强度比最高为 1.088,其次是锰渣为 0.907,第三是粉煤灰为 0.818,最低是烟气灰为 0.793。由此可见,锰渣的活性仅次于生铁矿渣,优于粉煤灰,烟气灰的活性最低。
- 6.3 扩大锰渣和烟气灰的应用范围,利用其火山灰性。为此应进一步开展锰渣粉碎和混凝土应用的研究。

参 考 文 献

- 1 笠井芳夫,小林正儿,等.セメン・ユント用混和材料.技术书院出版,1990
- 2 任素梅,等.锰渣代煤渣生产空心砌块.新型墙体材料,1998,(1)
- 3 柯国军.煅烧锰渣取代水泥胶结料水化机理.中南工学院学报,1997(12)
- 4 任素梅,等.锰渣生产保温小型砌块的方法.墙体革新与建筑节能,1997(6)
- 5 蒲心诚.应用比强度指标研究活性矿物掺料在水泥与混凝土中的火山灰效应.混凝土与水泥制品,1997(3)

比上一次成交价格每吨提高 3~5 美元。

与此同时,韩国联合钢铁企业浦项制铁从俄进口成交 KMK 产生铁 3 万吨,价格亦达到 CIF 每吨 188 美元。而且韩国东国钢铁公司亦从俄罗斯进口成交 3 万吨生铁价格达 CIF 每吨 188~189 美元。