

# 气淬法制备高炉渣玻璃微珠的性能

康月<sup>1</sup>, 刘超<sup>1</sup>, 张玉柱<sup>1,2</sup>, 姜茂发<sup>1</sup>

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063009)

**摘 要:** 通过实验分别检测了高炉渣珠的堆积密度、粒度分布、化学侵蚀性、筒压强度和表观特性。结果表明,堆积密度随粒径的增加先增加后减小,0.3~1 mm 粒径范围内渣珠堆积密度最大,并且渣珠粒径主要集中在0.30~1.0 mm 之间,成珠率较高;渣珠不耐酸,在同一侵蚀溶液中,粒径较大的渣珠的抗侵蚀能力强于粒径较小的渣珠;粒径越小,渣珠筒压强度越大,渣珠承受压力的能力越强;高炉渣珠表面光滑平整,呈圆球状,粒径大小均匀;由于渣珠气淬的冷却速率较快,渣珠非晶相含量较高,当渣珠粒径<0.30 mm 时,XRD 曲线变为馒头峰,基本不再有晶相析出,矿相变为非晶相。

**关键词:** 气淬;高炉渣;堆积密度;筒压强度;粒径分布

中图分类号: TF 526

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)02-0202-05

## Properties of Glass Beads Prepared by Gas Quenching of Blast Furnace Slag

KANG Yue<sup>1</sup>, LIU Chao<sup>1</sup>, ZHANG Yu-zhu<sup>1,2</sup>, JIANG Mao-fa<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. College of Metallurgy and Energy, North China University Science and Technology, Tangshan 063009, China. Corresponding author: ZHANG Yu-zhu, E-mail: zyz@ncst.edu.cn)

**Abstract:** The bulk density, particle size distribution, chemical erosion, cylindrical compressive strength and morphology of air-quenched BFS (blast furnace slag) are measured by experiments. The results show that the bulk density increases first and then decreases with the increase of particle size and is the largest in the particle size range of 0.30~1.0 mm. The size of slag beads is mainly between 0.30~1.0 mm where the bead yield is high. The slag beads do not resist acid erosion. In terms of erosion resistance, larger slag beads are better than smaller ones in the same erosion solution. The smaller the particle size, the greater the cylinder compressive strength of the slag beads and the stronger the ability to bear pressure. The surface of slag beads is smooth and spherical, and the particle size is uniform. The content of amorphous phase of the slag beads is high because of the rapid cooling rate of the slag beads by gas quenching. When the slag beads sizes are less than 0.30 mm, the XRD curve becomes the shape of a teamed bread, showing that crystal phase is hardly precipitated and the minerals are amorphous.

**Key words:** gas quenching; blast furnace slag; bulk density; cylindrical compressive strength; particle size distribution

中国钢铁工业的能源消耗占全国总能耗的10%~15%,而炼铁过程的资源和能量消耗都是最大的,约占整个钢铁生产工艺的77%。高炉渣是钢铁工业最主要的固体副产品,出渣温度

1400℃左右,是非常优质的热源。2016年我国高炉渣产量约为2.45亿t,由此产生的显热约折合标准煤1227.2万t。回收高炉渣的显热对钢铁工业节能减排、提高能源利用效率至关重要<sup>[1-2]</sup>。

收稿日期: 2017-12-22

基金项目: 国家重点研发项目(2016YFB0601403)。

作者简介: 康月(1989-),女,河北衡水人,东北大学博士研究生;张玉柱(1956-),男,河北南皮人,东北大学教授,博士生导师;姜茂发(1955-),男,山东文登人,东北大学教授,博士生导师。

传统的高炉渣处理工艺不但会浪费大量新水,而且会产生  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_x$  等污染物污染大气,因此干式处理方法应运而生;该方法能够回收高炉渣余热,不会耗费新水且不会产生污染物,能够显著提高高炉渣利用附加值. 液态渣气淬粒化又称风淬粒化,属于干式粒化法的一种,该方法在日本、德国、瑞典、韩国等国家均有研究,其中日本新日铁、川崎制铁、住友金属等公司联合进行了高炉渣风淬粒化试验. 该方法处理能力大,且处理后的渣可作水泥原料,但目前存在设备体积庞大、用风量大、能耗高等较多缺陷,故该方法目前仍没有被应用于工业生产<sup>[3-5]</sup>. 国内目前针对液态渣气淬技术的研究主要集中在钢渣气淬方面<sup>[6]</sup>. 在以上大背景下本实验提出了气淬法制备高炉渣珠新工艺,旨在提高高炉渣余热回收效率的同时提高其附加值,使其能够满足作为水泥替代料的要求,并对渣珠各项物理性能进行了检测.

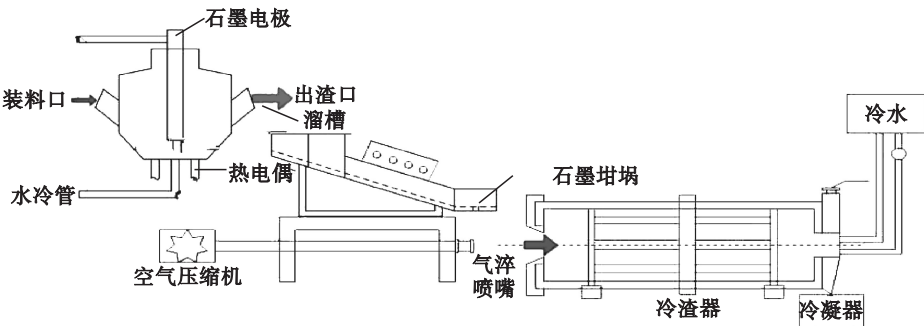


图 1 气淬高炉渣实验系统流程图  
Fig. 1 Experimental system chart for gas quenching of BFS

1.2.2 拉瓦尔喷嘴

气淬喷嘴借鉴基于一维定常等熵流动理论的拉瓦尔管形态进行设计. 拉瓦尔管的结构由先收缩后扩张的两个喷管组成:前半部是由大变小向中间收缩至一个窄喉,窄喉之后又由小变大向外扩张至出口. 开始时高压压迫气体流入喷嘴的收缩段,穿过窄喉后由扩张段喷出,从而达到气体加速效果. 喷嘴材质采用金属铜,安装在一个大的套筒中并通过套筒供气.

1.3 实验方法

首先,向电弧炉中加入炭粉(焦炭),在炉底铺匀,加热大约 1 h,对炉内进行红外线测温,温度达到 800 ℃左右时分批次加入原料. 采用直流电弧炉对高炉渣加热至 1 500 ℃以上,之后恒温 0.5 h,使高炉渣达到可流动的熔融状态. 利用电机带动电弧炉转动,将液态熔渣从电弧炉的出料口倾倒入. 液态熔渣从流渣槽的出口处垂直向下流出,拉瓦尔喷嘴设置在流渣槽出口下方,高压

1 实验原料和设备

1.1 实验原料

实验所用原料为唐钢某钢厂的高炉渣(干渣),高炉渣的主要化学成分(质量分数,% )为:  $\text{SiO}_2$  33.94,  $\text{CaO}$  35.01,  $\text{MgO}$  7.82,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14.64,  $\text{TiO}_2$  1.02,  $\text{FeO}$  1.73,  $\text{K}_2\text{O}$  0.42,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.3, TFe 2.02. 高炉渣物性参数:密度  $\rho = 2\,920\text{ kg/m}^3$ ,黏度  $\mu = 0.63\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,表面张力  $\sigma = 0.35\text{ N/m}$ ,液体导热系数  $\lambda_l = 0.13\text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ ,固体导热系数  $\lambda_s = 3\text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ ,汽化潜热  $L = 209\text{ kJ/kg}$ .

1.2 实验设备

1.2.1 气淬高炉渣实验台

实验装置用于高炉熔渣的气淬成珠及余热回收,流程如图 1 所示,实验系统的主要构成为:加热系统、气淬成珠系统和余热回收系统.

压缩空气经过拉瓦尔喷嘴的加速作用达到超音速状态,其流速可达 443 m/s. 空气射流将向下流动的液态熔渣破碎粒化,同时液渣随着空气射流一同进入回转式冷渣机进行热量交换. 回转式冷渣机由电机带动缓慢旋转,经换热后凝固的高炉渣颗粒从冷渣机尾部的排渣口排出. 冷渣机内设置有冷却水套,其中的水对高炉渣颗粒进行热量回收从而产生热水,同时气淬空气也吸收高炉渣颗粒的热量从而产生热空气. 图 2 为现场实验图.

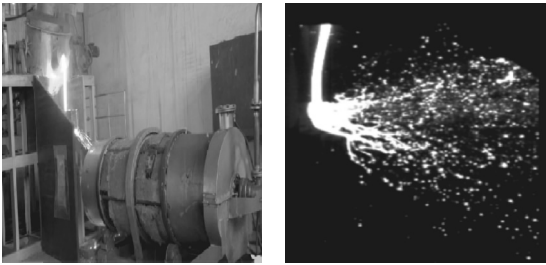


图 2 现场实验图  
Fig. 2 Photo of experiment

### 1.4 实验机理

气体射流破碎液态渣流属于气液两相流理论,熔渣的粒化主要分为初次破碎和二次破碎,液态高炉渣粒化阶段所需的能量主要来自高压气流的动能,根据气体动力学原理,喷嘴出口处的气体速度为

$$v=\sqrt{\frac{2gKRT_0[1-(\frac{p_1}{p_2})^{\frac{K-1}{K}}]}{K-1}}.$$

(1)

式中: $g$  为重力加速度; $R$  为气体常数, $R=29.27\text{ m/K}$ ; $K$  为  $c_p/c_v$  (压容比),对空气而言, $K=1.4$ ; $T_0$  为压缩气体进喷嘴前温度, $K$ ; $P_1$  为气体所流往处的介质(如大气)的压力; $P_2$  为喷嘴出口压力.

自由滴落的熔渣流体底部与高速气流接触,熔渣底部界面会产生有轻微变形的初始扰动,流体首先在界面处产生波动,从而形成扰动波<sup>[7-10]</sup>,随着高速气流对渣流的持续作用,扰动波振幅不断增大,到达临界值后扰动波断裂成圆柱状液丝,之后液丝在飞行过程中由于自身黏度和表面张力的作用破碎成液态渣滴,此为熔渣的一次破碎;一次破碎后会存在一部分体积较大的渣滴,其在周围空气扰动的作用下受韦伯数控制<sup>[11-12]</sup>,被再次破碎分裂成更小渣滴,即渣滴的二次破碎,从而形成体积更小的液态渣滴,之后渣滴靠自身冷却凝固形成固态渣珠.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 堆积密度

称取 5 L 渣珠放入烘箱内干燥至恒重,分成两份备用.用料铲将试样从离容器口上方 50 mm 处均匀倒入,让试样自然落下,不得碰撞筒.装满后使筒口上方渣珠试样呈锥形,然后用直尺沿筒边缘从中心向两边刮平,表面凹陷处用粒径较小的渣珠试样填平后,称取重量.堆积密度计算方法按式(2),实验结果如表 1 所示.堆积密度随粒径的增大先增加后减小,0.3~1 mm 粒径范围内渣珠堆积密度最大,说明该粒径下渣珠较均匀,弥合性更好.

$$\rho=(m_1-m_2)/V.$$

(2)

式中: $m_1$  为试样及容器总质量; $m_2$  为容器质量; $V$  为容器体积.

### 2.2 粒径分布

将所有喷吹所得渣珠通过方孔筛(GB/T6003.1—1997),筛子按孔径大小从上到下依次

叠放,孔径最大者放在最上层,底层附上筛底,将渣珠倒入最上层筛中,上加筛盖,顺利过筛.根据各筛的累计筛余百分率确定粒径分布.实验结果如图 3 所示.由图可知渣珠粒径主要集中在 0.30~1.0 mm 之间,成珠率较高,渣粒分布较均匀.

表 1 不同粒径下渣珠的性能

Table 1 Properties of slag beads with different particle sizes

性能指标	渣珠粒径/mm				
	<0.15	0.15~0.3	0.3~1	1~2.5	2.5~5
堆积密度 kg·m <sup>-3</sup>	1 719	1 719	1 842	1 596	1 473
筒压强度 MPa	超量程	超量程	超量程	25.695	8.456

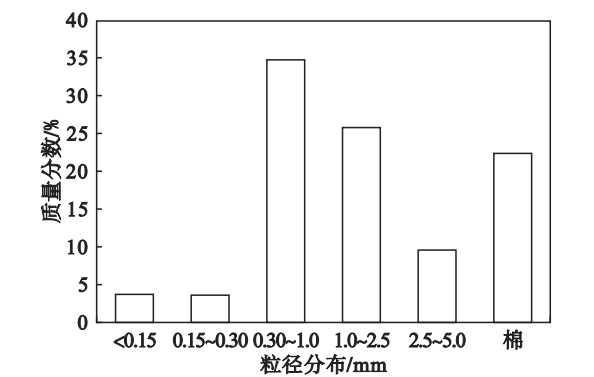


图 3 渣珠粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of slag beads

### 2.3 化学侵蚀性

取试样(10.00±0.01)g,将其浸泡在侵蚀溶液中煮沸 4 h,然后取出烘干,称重.其中侵蚀溶液用自来水、浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 和浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH,实验结果如表 2 和图 4 所示.

表 2 不同溶液中不同粒径渣珠的损失量

Table 2 Weight loss of slag beads with different particle sizes in different solutions

g

溶液	渣珠粒径/mm				
	<0.15	0.15~0.30	0.30~1.0	1.0~2.5	2.5~5
H <sub>2</sub> O	0.028 7	0.006 0	0.006 1	0.004 1	0.002 5
HCl	0.216 4	0.226 4	0.248 5	0.205 3	0.163 2
NaOH	0.016 5	0.010 1	0.013 2	0.001 7	0.006 0

由表 2 和图 4 可知,酸性溶液对渣珠侵蚀严重,损失率较高,相对来说渣珠不耐酸.酸性溶液中 0.3~1.0 mm 范围内粒径的渣珠被侵蚀损失量最大,粒径越大损失越小;在同一侵蚀溶液中,

粒径较大的渣珠比粒径较小渣珠抗侵蚀能力要强. 这说明在酸性溶液中, 渣珠会发生一定的溶解, 产生部分离子, 会同时与 HCl 电离出的离子发生反应生成沉淀物, 粒径越小腐蚀越相对严重, 生成沉淀物越多. 在纯水和 NaOH 溶液中并没有引起渣珠质量上的损失, 主要因为 NaOH 溶液中 OH<sup>-</sup> 太少, 不足以与渣珠发生反应, 因此渣珠质量基本无变化.

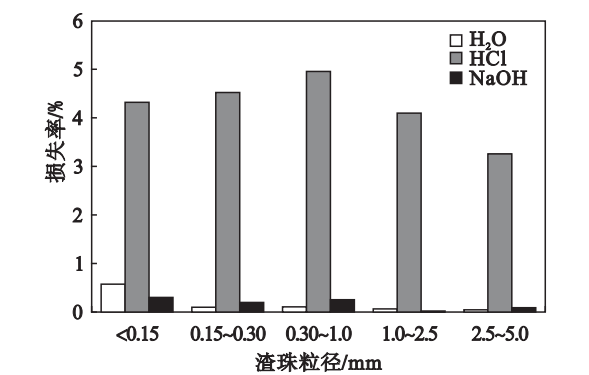


图 4 不同溶液中渣珠的损失率对比

Fig. 4 Comparison of weight loss rate of slag beads in different solutions

2.4 筒压强度

称量试样 5L 并用料铲将试样从离容器口上方 50 mm 处均匀倒入承压筒中, 让试样自然落下, 不得碰撞筒壁. 表面凹陷处用粒径较小的渣粒填平, 然后放在振动台上振动 3 s, 装上导向筒

和冲压模, 使冲压模的下刻度线与导向筒的上缘对齐, 使承压模下刻度线与导向筒上边缘对齐, 并用木锤轻敲筒壁边缘数次直至完全重合. 之后把承压筒放在压力机的下压板上, 对准压板中心, 以 300 ~ 500 N/s 的速度匀速加荷. 当冲压模压入深度为 20 mm 时, 停止加压记下压力值. 实验结果如表 1 所示, 可以看出, 粒径越小渣珠筒压强度越大, 渣珠承受压力的能力越强.

2.5 高炉渣珠外观特性

称取 2 kg 矿渣试样, 用符合 GB/T6003.2 要求的孔径为 50 mm 的圆孔试验筛进行最大粒度的测定, 要求最大渣粒粒径 ≤ 50 mm, 将矿渣磨细至 400 kg/m<sup>2</sup> 以上, 然后按 GB/T18046—2008 附录 C 测定其玻璃体含量, 实验测得渣珠最大粒径 5 mm, 玻璃体质量分数为 92%, 高于国家标准要求的玻璃体质量分数 ≥ 70% 的规定.

取少量试样, 将其放置在载玻片上, 用盖玻片覆盖, 使试样保持为单层结构, 将其放置在光学显微镜下, 选择合适的放大倍数, 观察其微观形貌.

由图 5 可以看出, 高炉渣珠表面光滑平整, 呈椭球型, 粒径大小均匀, 且渣珠粒度越小颗粒透明度越高, 说明随着渣珠粒度的减小, 渣珠非晶相含量增加, 使得渣珠显得晶莹剔透. 对渣珠进行矿相分析, 将渣珠破碎研磨成 200 目 (74 μm) 以下的细粉, 利用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪检测其物相, 所得结果如图 6 所示.

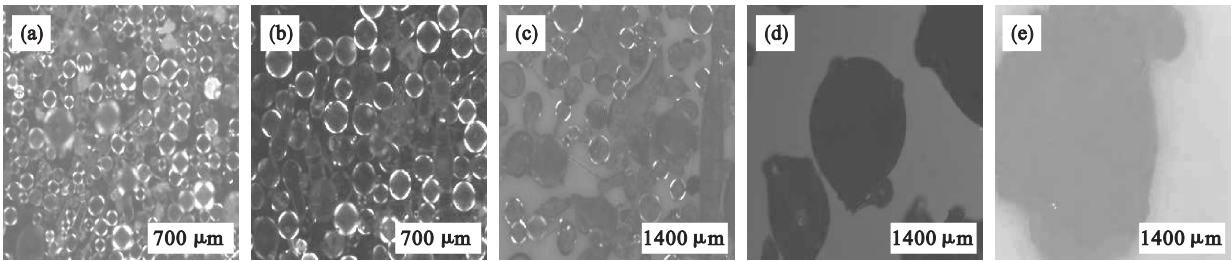


图 5 高炉渣珠微观形貌

Fig. 5 Micromorphology of BFS beads

(a)—<0.15 mm; (b)—0.15 ~ 0.30 mm; (c)—0.30 ~ 1 mm; (d)—1 ~ 2.5 mm; (e)—2.5 ~ 5 mm.

由图 6 可知, 当渣珠粒径为 2.5 ~ 5 mm 范围内时, 矿相析出少量钙镁黄长石和钙铝黄长石相; 随着渣珠粒径的减少, 高炉渣珠衍射曲线矿相析出越来越少. 当渣珠粒径范围 < 0.30 mm 时, 曲线变为馒头峰, 基本不再有晶相析出, 矿相变为非晶相. 这主要是因为高炉渣被气淬粒化后, 随着喷嘴

动能的增加熔渣粒化能力也增大, 更易破碎成粒度较小的渣珠, 渣珠粒径小则会增加其比表面积, 增大了与周围空气的换热, 冷却效果也就随之增强; 由此, 渣珠被冷却的速度加快, 使得晶相更不易析出, 非晶相玻璃体含量增加.



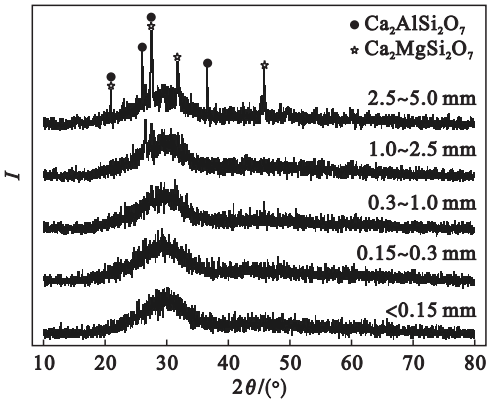


图 6 不同粒度渣珠 XRD 分析

Fig. 6 XRD patterns of slag beads with different particle sizes

3 结 论

- 1) 堆积密度随粒径的增加先增大后减小, 0.30 ~ 1 mm 粒径范围内渣珠堆积密度最大, 弥合性好; 渣珠粒径主要集中在 0.30 ~ 1.0 mm 之间, 在此范围内成珠率较高, 渣粒分布较均匀。
- 2) 酸性溶液对渣珠侵蚀严重, 损失率较高, 在同一侵蚀溶液中, 粒径较大的渣珠比粒径较小的渣珠的抗侵蚀能力强。
- 3) 粒径越小, 渣珠筒压强度越大, 渣珠承受压力的能力越强。
- 4) 高炉渣珠表面光滑平整, 呈圆球状, 粒径大小均匀; 渣珠粒度越小, 颗粒透明度越高, 渣珠非晶相含量越高, 当渣珠为 50 目(0.3 mm) 时, 曲线变为馒头峰, 基本不再有晶相析出, 矿相变为非晶相。

参考文献:

[ 1 ] Zhou Y M, Li C, Xu L L, et al. The experimental study of molten blast slag dry granulation [ J ]. *Advanced Materials Research*, 2011, 356/357/358/359/360: 1882 – 1885.

[ 2 ] Chang Q, Li X, Ni H, et al. Modeling on dry centrifugal granulation process of molten blast furnace slag [ J ]. *Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan*, 2015, 55 ( 7 ): 1361 – 1366.

[ 3 ] Liu J X, Yu Q B, Peng J Y, et al. Thermal energy recovery from high-temperature blast furnace slag particles [ J ]. *International Communications in Heat & Mass Transfer*, 2015, 69: 23 – 28.

[ 4 ] Yoshinaga M, Fujii K, Shigematsu T, et al. Method of dry granulation and solidification of molten blast furnace slag [ J ]. *Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan*, 2006, 22( 11 ): 823 – 829.

[ 5 ] Qin Y, Lyu X, Bai C, et al. Dry granulation of molten blast furnace slag and heat recovery from obtained particles [ M ] // *Energy Technology 2012: Carbon Dioxide Management and Other Technologies*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012: 187 – 194.

[ 6 ] Long Y. The basic study on the preparation of steel slag cement with gas quenching steel slag [ J ]. *Open Materials Science Journal*, 2011, 5( 1 ): 72 – 77.

[ 7 ] Liu J X, Yu Q B, Duan W J, et al. Experimental investigation on ligament formation for molten slag granulation [ J ]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 73( 1 ): 888 – 893.

[ 8 ] Wang D X, Ling X, Peng H, et al. High-temperature analogy experimental investigation on dry granulating characteristic of rotating disk for waste heat utilization of molten slag [ J ]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 125: 846 – 855.

[ 9 ] Mansour A, Chigier N. Air-blast atomization of non-Newtonian liquids [ J ]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1995, 58( 2/3 ): 161 – 194.

[ 10 ] Lee C H, Reitz R D. An experimental study of the effect of gas density on the distortion and breakup mechanism of drops in high speed gas stream [ J ]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2000, 26( 2 ): 229 – 244.

[ 11 ] 严春吉, 解茂昭. 气动力对空心圆柱形液体射流分裂与雾化特性的影响 [ J ]. *大连海事大学学报*, 1998, 24( 2 ): 84 – 88.  
( Yan Chun-ji, Xie Mao-zhao. Effect of aerodynamic force on the breakup behavior of a hollow cylindrical liquid jet [ J ]. *Journal of Dalian Maritime University*, 1998, 24( 2 ): 84 – 88. )

[ 12 ] 贺文智, 陈宇峰. 液体雾化机理的研究进展 [ J ]. *内蒙古石油化工*, 1996( 3 ): 13 – 16.  
( He Wen-zhi, Chen Yu-feng. Research progress on the mechanism of liquid atomization [ J ]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 1996( 3 ): 13 – 16. )