

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.09.012

# $M_k$ 对调质高炉渣制备矿渣棉过程中熔渣性能影响

杜培培<sup>1</sup>, 张玉柱<sup>1,2</sup>, 龙跃<sup>2</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 063210)

**摘 要:** 利用铁尾矿进行高炉渣调质实验,研究了酸度系数( $M_k$ )对调质高炉渣析晶性能、黏度及表面张力的影响.结果表明:随 $M_k$ 的增加,调质熔渣的析晶温度明显降低,当 $M_k$ 高于1.4时熔渣温度降至1 100℃,体系仍为无序玻璃相;随 $M_k$ 的增大,调质熔渣黏度对温度变化的敏感性逐渐减弱,适宜成纤黏度范围对应的温度区间逐渐增大,适宜成纤黏度范围内最低成纤温度与析晶温度之差 $\Delta t = (t_w - t_1)$ 逐渐增大,当 $M_k$ 为1.2时 $\Delta t$ 为101.7℃;在调质熔渣适宜成纤温度范围内, $M_k$ 对熔渣表面张力的影响不大,熔渣表面张力与黏度的比值 $\sigma/\eta$ (表征熔渣成形难易程度)随 $M_k$ 的增大逐渐减小.

**关 键 词:** 高炉渣;矿渣棉;析晶性能;黏度;表面张力

**中图分类号:** X 757      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-3026(2019)09-1279-05

## Effect of $M_k$ on Slag Properties in the Process of Preparing Slag Wool from Modified-Blast-Furnace-Slag

DU Pei-pei<sup>1</sup>, ZHANG Yu-zhu<sup>1,2</sup>, LONG Yue<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China. Corresponding author: LONG Yue, professor, E-mail: longyue@ncst.edu.cn)

**Abstract:** Blast furnace slag modifying experiments using iron tailings were conducted to investigate the effect of acidity coefficient ( $M_k$ ) on crystallization property, viscosity and surface tension of modified-blast-furnace-slag. The results indicated that crystallization temperature of modified slag significantly decreases with the increase of  $M_k$  and the slag system is still unordered glass phase with slag temperature decreasing to 1 100℃ when  $M_k$  is above 1.4. The sensitivity of slag viscosity to temperature change gradually decreases, the temperature range corresponding to theoretically suitable fiber-formation-viscosity range of slag wool gradually increases, and the difference between minimum fiber-formation-temperature and crystallization temperature in suitable fiber-formation-viscosity range ( $\Delta t = (t_w - t_1)$ ), which is only 101.7℃ when  $M_k$  is 1.2, gradually increase with the increase of  $M_k$ . The effect of  $M_k$  on surface tension of slag is small and the ratio of surface tension to viscosity,  $\sigma/\eta$ , symbolizing difficult degree of slag-forming, gradually decreases with the increase of  $M_k$  in suitable fiber-formation-temperature range.

**Key words:** blast furnace slag; slag wool; crystallization property; viscosity; surface tension

高炉渣是炼铁过程中形成的固体废物<sup>[1-2]</sup>, 主要含有钙、硅、铝、镁等的氧化物和少量硫化物. 2018年我国生铁产量为9.28亿t,高炉渣产生量高达3亿多吨.目前,高炉渣综合利用率达95%以上,主要是经水淬后被广泛应用于附加值较低的建材行业<sup>[3-6]</sup>.矿渣棉是以工业废渣为主要原料,经熔化后使用离心法或喷吹法等工艺生产的丝状无机纤维.它具有质轻、导热系数小、耐腐蚀、化学稳定性好、吸声性能好等特点,可用于建筑物和热力设备的填充绝热材料、吸声和隔声材料等领域,具有较高的附加值<sup>[7-8]</sup>.利用高炉熔渣在线调质直接纤维化制备矿渣棉可有效利用熔渣显

热,并有效避免由于原料重熔带来的一系列问题,为矿渣棉制备提供了新途径.利用高炉熔渣生产矿渣棉过程中,为保证矿渣棉成型过程的稳定性,对调质高炉熔渣性能提出更高的要求,本文就不同 $M_k$ 对调质高炉熔渣析晶性能、黏度、表面张力的影响进行了分析,旨在为高炉渣在线调质生产矿渣棉提供理论依据.

## 1 实 验

### 1.1 实验原料

原料选用唐山某钢厂的高炉干渣,调质剂选

用迁安某矿山铁尾矿.高炉渣经自然冷却后破碎至 3 mm 以下备用,铁尾矿直接取自尾矿坑,平均粒度为 0.2 mm.实验原料主要化学成分如表 1 所示.

依据矿渣棉成分设计考核经验指标 $M_k$ , ( $M_k = (w_{SiO_2} + w_{Al_2O_3}) / (w_{CaO} + w_{MgO})$ )同时考虑到 $Na_2O$ , $FeO$ 等氧化物对原料体系的影响,对高炉渣进行调质, $M_k$ 取 1.2,1.3,1.4,1.5,1.6,铁尾矿配加量分别为 7.8%,12.8%,17.4%,21.6%,25.4%.计算所得调质高炉渣化学成分见表 2.

表 1 实验原料主要化学成分(质量分数)  
Table 1 Main chemical components of raw materials (mass fraction) %

原料	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
高炉渣	32.60	36.43	8.72	15.44	1.55	0.71	0.55	0.07	0.46
铁尾矿	67.41	2.78	2.60	12.13	0.31	4.25	2.89	1.66	4.42

表 2 调质高炉渣化学成分(质量分数)  
Table 2 Chemical composition of modified-blast-furnace-slag (mass fraction) %

序号	$M_k$	调质渣成分								
		SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
调质渣 1	1.2	35.32	33.81	8.24	15.18	1.45	0.99	0.73	0.20	0.77
调质渣 2	1.3	37.06	32.12	7.94	15.02	1.39	1.16	0.85	0.28	0.97
调质渣 3	1.4	38.66	30.57	7.66	14.86	1.33	1.33	0.96	0.35	1.15
调质渣 4	1.5	40.12	29.16	7.40	14.73	1.28	1.47	1.06	0.42	1.32
调质渣 5	1.6	41.44	27.88	7.17	14.60	1.24	1.61	1.14	0.48	1.47

### 1.2 实验方法

对不同酸度系数调质高炉渣的析晶性能、黏度及表面张力进行检测,其中析晶性能主要包括试样的 XRD 和 SEM 分析,黏度及表面张力采用熔体物性综合测定仪进行分析,具体方法如下:

1) 析晶性能.将原料配制并混匀,置于刚玉坩埚(50 mm × 80 mm)中,采用程控节能高温电阻炉对调质渣进行重熔,熔渣温度升至 1 500 ℃恒温 30 min,随炉冷至一定温度水淬,冷却速率为 10 ℃/min,取坩埚中间区域试样,采用 SEM 观察试样显微形貌,采用 XRD 分析试样矿相组成.

2) 黏度.采用 RTW-13 型熔体物性综合测定仪对调质高炉渣黏度进行测定,试样升温至 1 500 ℃后恒温 30 min,变温测黏度,温降步长为 3 ℃/min.

3) 表面张力.同样采用 RTW-13 型熔体物性综合测定仪测定调质高炉渣表面张力,待坩埚内恒温后熔渣黏度稳定时将连接铂筒的刚玉杆浸入测定熔渣表面张力.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 析晶性能

采用 FactSage 热力学软件,模拟不同 $M_k$ 调质渣冷却过程中的开始析晶温度,发现 $M_k$ 自 1.2 增大至 1.6 时,调质熔渣开始析晶温度分别为 1 398,1 365,1 328,1 288,1 257 ℃.将不同 $M_k$ 调质熔渣随炉冷冷至特定温度水淬,冷却温度如表 3 所示,XRD 分析结果如图 1 所示.

表 3 不同 $M_k$ 调质熔渣冷却温度值  
Table 3 Cooling temperature of different  $M_k$  modified slag ℃

$M_k$	熔渣随炉冷冷却温度			
1.2	1 400	1 300	1 250	1 200
1.3	1 350	1 250	1 200	1 150
1.4	1 300	1 200	1 150	1 100
1.5	1 250	1 150	1 100	1 050
1.6	1 250	1 150	1 100	1 050

由图 1 可以看出,当  $M_k$  为 1.2 时,调质熔渣在 1 300,1 400 °C 时 XRD 图谱为弥散的光滑馒头峰,无尖锐衍射峰,此时高炉熔渣物相为无定形态,无晶体出现;当温度降至 1 250 °C 时,XRD 图谱显示出少量尖锐衍射峰,并且峰值不强,此时熔渣体系中出现少量物质短程有序排列现象,有镁黄长石与钙铝黄长石晶体出现;而当温度降至 1 200 °C 时,熔渣体系则开始出现大量晶体. 当  $M_k$  为 1.3 时,调质高炉熔渣温度自 1 350 °C 降低至 1 200 °C 时,XRD 图谱均为弥散的光滑馒头峰,无析晶现象发生;当温度降至 1 150 °C 时,XRD 图谱

出现大量尖锐衍射峰,熔渣体系开始大量析晶,此时,除镁黄长石与钙铝黄长石外,还有钙长石、硅灰石和辉石等晶体析出. 当  $M_k$  为 1.4,1.5,1.6 时,调质熔渣温度分别降至 1 100,1 100,1 050 °C 后熔渣体系均未发现有析晶现象发生,而此温度条件下,熔渣黏度过大,处于最佳成纤黏度以外,因此当  $M_k$  大于 1.3 后,熔渣析晶行为不再是矿渣棉成形的限制性环节. 另外,比较不同  $M_k$  调质熔渣的 XRD 图谱,发现熔渣体系析晶温度随着  $M_k$  的增大逐渐降低,当  $M_k$  增大到一定程度后在高温区调质高炉熔渣极难析出晶体.

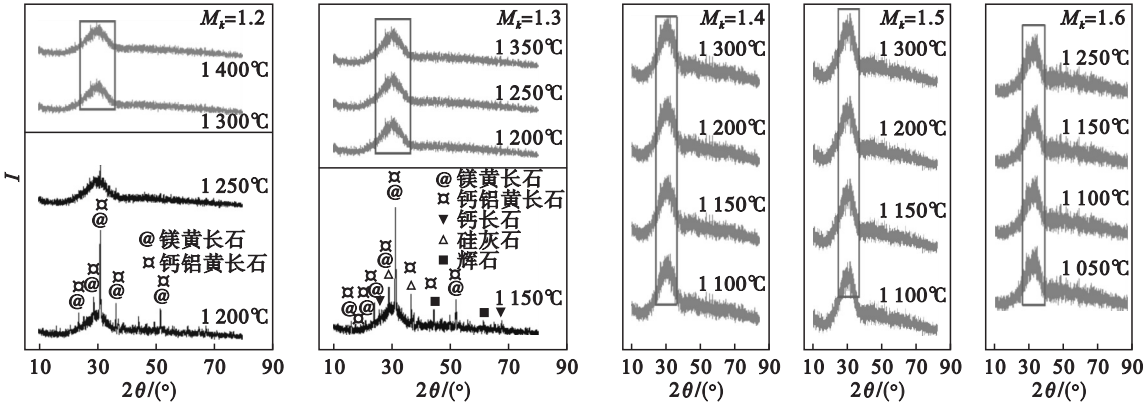


图 1 不同温度调质高炉渣 XRD 图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of modified slag at different temperature

从相平衡理论出发,在低温区,熔渣分子团热能不足以克服结晶过程所需的势垒. 因此,不同  $M_k$  调质熔渣在成型后的低温区均为玻璃相无晶相. 此外,结构是影响析晶的另一个重要因素. 随着  $M_k$  的增大,体系中  $\text{SiO}_2$  含量增多,熔体中  $\text{SiO}_2$  以  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_x$ ,  $[\text{SiO}_2]_x$  等这种连接程度较大的特殊形式的硅氧四面体及络合阴离子存在,使得熔体在冷却过程中难以向长程有序方向发展,此过程需要更长的时间,导致随着  $M_k$  的增大调质高炉熔渣析晶温度呈降低趋势.

不同  $M_k$  调质熔渣水淬试样 SEM 照片如图 2 所示. 当  $M_k$  为 1.2,熔渣温度为 1 300 °C 时,试样

显微形貌十分光滑,无晶相出现,当温度降为 1 250 °C 时,调质渣中可观察到少量不同形状的晶体,温度继续降低至 1 200 °C 时,试样中出现大量有序排列的晶体,此时调质熔渣已充分析晶. 当  $M_k$  为 1.3,温度为 1 150 °C 时,试样中有大量晶体析出. 当  $M_k$  为 1.4,1.5,1.6,调质熔渣温度为 1 100,1 050,1 050 °C 时,试样中均未发现晶体,仍为光滑玻璃相,上述结果与 XRD 结果一致.

2.2 黏度

测定不同  $M_k$  调质高炉渣黏度,其黏度温度曲线如图 3 所示.

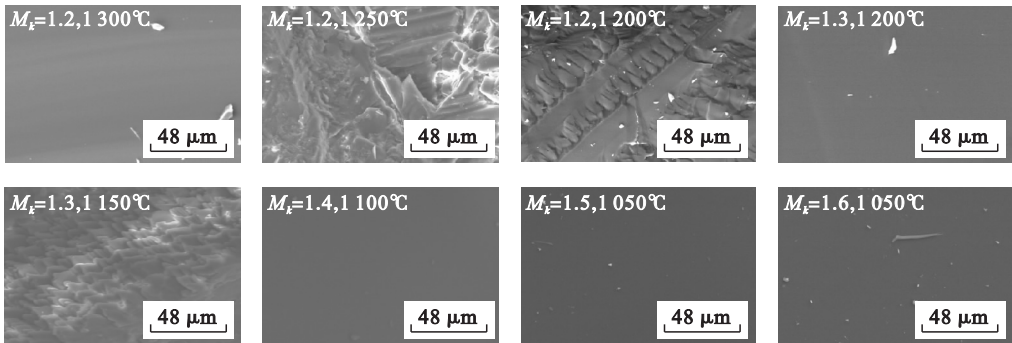


图 2 不同  $M_k$  调质高炉渣 SEM 图  
Fig. 2 SEM diagrams of modified slag with different  $M_k$

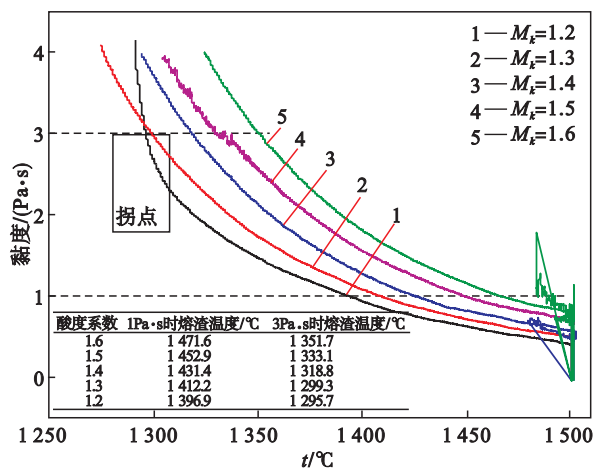


图 3 不同  $M_k$  调质高炉渣黏度 - 温度曲线  
Fig. 3 Viscosity-temperature curves of modified slag with different  $M_k$

由图 3 可知,不同  $M_k$  调质高炉熔渣黏度均随温度的降低而升高.调质高炉渣  $M_k$  为 1.6 时,熔渣黏度值在温度分别为 1 471.6,1 351.7 °C 时最先大于 1,3 Pa·s;  $M_k$  降低至 1.2 时,熔渣黏度值在温度分别为 1 396.9,1 295.7 °C 时最后大于 1,3 Pa·s;此外,在  $M_k$  为 1.2 时,调质高炉熔渣黏度 - 温度曲线出现明显拐点.黏度在大于 2 Pa·s 后迅速增加,出现短渣特性外,其他调质高炉熔渣黏度 - 温度曲线均呈现光滑缓慢变化趋势,无明显拐点.矿渣棉成型最佳黏度<sup>[9-10]</sup> (1 ~ 3 Pa·s) 所对应的调质高炉熔渣温度区间跨度与最佳成纤温度范围内熔渣最低温度均随  $M_k$  的增加整体呈增大趋势,从  $M_k$  为 1.2 时的温度区间跨度 101.2 °C 与熔渣最低温度 1 295.7 °C 增大至  $M_k$  为 1.6 时的 119.9,1 351.7 °C.将黏度为 1 Pa·s 与 3 Pa·s 时的调质高炉熔渣温度与析晶温度进行对比,结果如图 4 所示.

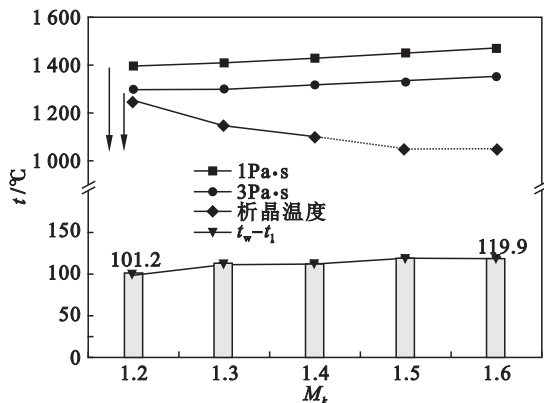


图 4 调质高炉渣黏度点温度及析晶温度变化曲线  
Fig. 4 Curves of viscosity point temperature and crystallization temperature of modified slag

由图 4 可以看出,随着  $M_k$  的增大,调质熔渣黏度点温度呈增大趋势,析晶温度呈减小趋势,最佳成纤温度范围内熔渣最低温度与析晶温度之差 ( $t_w - t_1$ ) 却随着  $M_k$  的增大而增大,当  $M_k$  为 1.2 时出现最小值 101.7 °C,符合矿渣棉成型温度高于熔渣析晶温度的要求.

### 2.3 表面张力

调质高炉渣表面张力可由其成分中主要氧化物的表面张力按各自摩尔分数值加权计算,即  $\sigma = \sum x_i \sigma_i^{[11]}$ ,不同  $M_k$  调质高炉熔渣表面张力温度变化规律如图 5 所示.

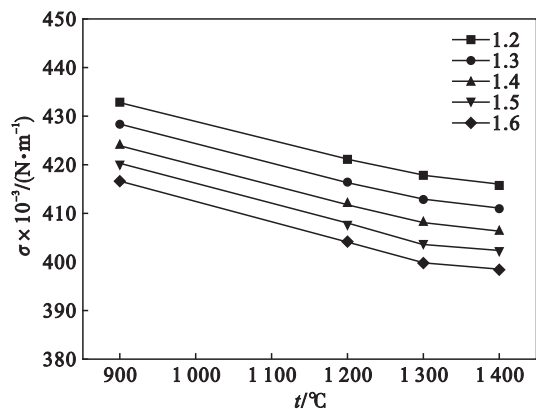


图 5 温度对不同  $M_k$  调质高炉熔渣表面张力的影响  
Fig. 5 Effect of temperature on surface tension of modified slag with different  $M_k$

由图 5 可知,随着温度的升高不同  $M_k$  调质高炉熔渣表面张力均逐渐减小,表面张力与温度几乎呈线性关系.此外,当调质高炉熔渣温度处于其凝固点以上的高温区时,熔渣表面张力受温度变化的影响不大,由图 5 结果可知,  $M_k$  为 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6 时,温度每升高 100 °C,熔渣表面张力约减小  $(2.1 \sim 5.85) \times 10^{-3}$ ,  $(1.9 \sim 6) \times 10^{-3}$ ,  $(1.7 \sim 6.05) \times 10^{-3}$ ,  $(1.5 \sim 6.15) \times 10^{-3}$ ,  $(1.3 \sim 6.25) \times 10^{-3}$  N/m,变化范围较小.采用 RTW - 13 型熔体物性综合测定仪测定不同  $M_k$  调质高炉熔渣温度在 1 300 °C (此时熔渣黏度为 3 Pa·s 左右) 时的表面张力,同时用  $\theta = \sigma/\eta$  来表征熔渣成型难易程度,单位为 cm/s,鉴于高温阶段温度对表面张力的影响不大,计算  $\theta$  时  $\eta$  取 3 Pa·s.图 6 为温度在 1 300 °C 条件下,调质高炉熔渣表面张力、熔渣体系中碱金属氧化物含量与  $\theta$  随  $M_k$  的变化曲线.

由图 6 可知,随着  $M_k$  的不断增大,熔渣体系中碱金属氧化物含量逐渐增多,由于  $K^{2+}$ ,  $Na^{2+}$  等这些碱金属离子半径较大使得离子间极化程度愈大,导致各物质间相互吸引力变小,因此出现图 6



中随着  $M_k$  的增大调质高炉熔渣表面张力逐渐减小的现象。同时,熔渣表面张力的实验值和计算值虽然整体变化趋势一致,但数值存在一定差异,这是由于实验设备、环境等因素引起的温差所致。如图 6 所示,调质高炉熔渣的  $\theta$  值随  $M_k$  的增大呈降低趋势,从  $M_k$  为 1.2 时的 0.172 cm/s 降低至  $M_k$  为 1.6 时的 0.154 cm/s,降幅 10.5%。因此,随着  $M_k$  增大,矿渣棉生产过程中液丝由于液滴形成断掉的几率大于合成纤维的几率,不利于调质高炉熔渣成型。因此,矿渣棉生产中调质高炉熔渣在满足其他性能要求的前提下,应尽可能降低其表面张力。

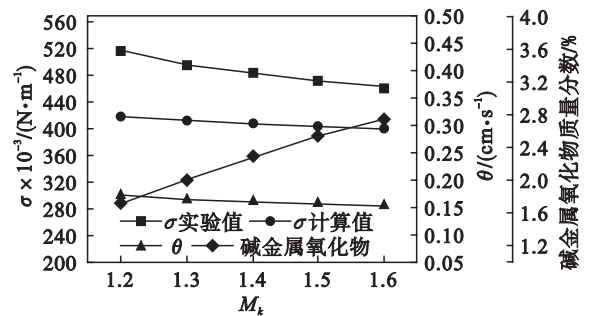


图 6  $M_k$  对熔渣表面张力、熔渣体系中碱金属氧化物含量与  $\theta$  值的影响  
Fig. 6 Effect of  $M_k$  on slag surface tension, content of alkali metal oxides and  $\theta$  in modified slag

### 3 结 论

- 1) 调质高炉熔渣的析晶温度随  $M_k$  增加不断降低,当  $M_k$  增至 1.3 时,调质熔渣的析晶温度降至 1150℃,主要晶相为黄长石;当  $M_k$  高于 1.4 时,熔渣体系在最佳成纤黏度区间对应的温度范围内均为无序玻璃相,不存在析晶现象。
- 2) 随  $M_k$  的增大,调质渣黏度、最佳成纤黏度区间温度跨度及最佳成纤黏度点温度均呈增大趋势,但最佳成纤温度区间内熔渣最低温度与析晶温度之差( $t_w - t_l$ )随着  $M_k$  的增大而不断增大,当  $M_k$  为 1.2 时此值仅有 101.7℃。
- 3)  $M_k$  对调质高炉熔渣表面张力的影响很小,在熔渣最佳成纤温度范围内不同  $M_k$  的熔渣表面张力随温度每升高 100℃ 的减小量均低于

$7 \times 10^{-5} \text{ N/m}$ ;表征熔渣成型难易程度的  $\theta$  值随  $M_k$  的增大而减小,当  $M_k$  增大至 1.6 时, $\theta$  值降为 0.154 cm/s。

### 参考文献:

[1] 于先坤,杨洪,华绍广. 冶金固废资源化利用现状及发展[J]. 金属矿山,2015(2):177-180.  
(Yu Xian-kun, Yang Hong, Hua Shao-guang. The utilization and development status of metallurgical solid waste resource [J]. *Metal Mine*, 2015(2): 177-180.)

[2] Khan N T, Walzade S, Yadav R K. Study on the effects of blast furnace slag on geotechnical characteristics of black cotton soil [J]. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2017, 7(1): 1-3.

[3] Lee G C, Kim J Y, Seo J Y, et al. Influence of gypsum on the consistency of blast furnace slag replacement cement paste [C]//2016 International Conference on Sustainable Energy, Environment and Information Engineering (SEEIE 2016). Bangkok, 2016:138-143.

[4] Xie C S, Gui Y L, Song C Y, et al. Effect of CaO/SiO<sub>2</sub> and heat treatment on the microstructure of glass-ceramics from blast furnace slag [J]. *Ceramics-Silikaty*, 2016, 60(2): 146-151.

[5] Ding B, Wang H, Zhu X, et al. Crystallization behaviors of blast furnace (BF) slag in a phase change cooling process [J]. *Energy & Fuel*, 2016(30):3331-3339.

[6] 张悦,薛向欣. 由含钛高炉渣制备叶面肥及甜玉米栽培实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(4): 504-507.  
(Zhang Yue, Xue Xiang-xin. Synthesis of foliar fertilizer from titanium-bearing blast furnace slag and cultivation experiment of sweet corn [J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2016, 37(4): 504-507.)

[7] Teixeira S R, Souza A E, Carvalho C L, et al. Characterization of a wollastonite glass-ceramic material prepared using sugar cane bagasse ash (SCBA) as one of the raw materials [J]. *Materials Characterization*, 2014(98):209-214.

[8] Hao X, Hu X, Luo Z, et al. Preparation and properties of transparent cordierite-based glass-ceramics with high crystallinity [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14130-14136.

[9] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A, et al. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2008, 30(8): 679-685.

[10] James E. Introduction to glass science and technology [M]. London: The Royal Society of Chemistry, 2005.

[11] 赵彦钊,殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京:化学工业出版社, 2006.  
(Zhao Yan-zhao, Yin Hai-rong. Glass technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.)