

## 尾矿改性高炉渣的凝固行为与黏度行为

李 杰<sup>1</sup>, 刘卫星<sup>2</sup>, 张玉柱<sup>1,2</sup>, 赵 凯<sup>2</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 华北理工大学 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

**摘 要:** 通过在高炉渣中加入不同质量分数的尾矿作为改性剂, 研究了改性熔渣的凝固行为和黏度行为. 采用 X 射线衍射和偏光显微镜研究了熔渣的矿物组成和显微结构, 采用熔体物性测定仪研究了熔渣在 1 200℃ 到 1 475℃ 的黏度. 结果表明: 配加尾矿后, 熔渣的酸度系数 ( $M_k$ ) 达到 1.2 ~ 1.8 时, 熔渣凝固后呈现非晶/玻璃质的特征; 显微结构除  $M_k = 1.8$  以外, 均为致密均匀的结构. 此外, 熔渣成纤适宜的温度区间显著增大, 尾矿适宜的配比为 16.98% ~ 34.18%.

**关 键 词:** 高炉渣; 矿物组成; 显微结构; 黏度

中图分类号: TF 524

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)11-1601-04

## Solidification Behaviour and Viscosity Behaviour of Blast Furnace Slag Modified by Tailings

LI Jie<sup>1</sup>, LIU Wei-xing<sup>2</sup>, ZHANG Yu-zhu<sup>1,2</sup>, ZHAO Kai<sup>2</sup>

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. The Key Laboratory with Modern Metallurgical Technology, Ministry of Education, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China. Corresponding author: ZHANG Yu-zhu, E-mail: zyz@heuu.edu.cn)

**Abstract:** Tailings of different mass fractions were added into the blast furnace slag (BF slag) as the modifier, and the solidification behaviour and viscosity behaviour of the modified molten slag were studied. Mineral composition and microstructure of the modified molten slag were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and polarizing microscope. The viscosity curves between 1 200℃ and 1 475℃ were studied by synthetic test instrument for the physical characteristics. The results indicated that when the acidity coefficient ( $M_k$ ) of the molten slag reaches 1.2 ~ 1.8 after adding tailings, the solidification structure of the molten slag has mainly an amorphous/vitreous character, and the microstructure is a compact and uniform structure except for  $M_k = 1.8$ . In addition, the suitable temperature range for melting fabrication is significantly increased. The appropriate mass fraction of tailings is 16.98% ~ 34.18%.

**Key words:** blast furnace slag; mineral composition; microstructure; viscosity

高炉渣是炼铁过程的主要副产品, 经水淬或空冷后主要用于生产水泥和陶瓷. 然而高炉熔渣冷却过程没有利用其显热, 且水淬处理过程中产生大量  $H_2S$ ,  $SO_2$  等有毒气体, 对环境产生了很大的负面影响<sup>[1-3]</sup>. 而将高温熔渣进行改性直接喷吹生产矿渣棉, 不仅可以降低熔渣处理过程的环境负荷、合理利用熔渣显热, 而且能够提高高炉渣的利用附加值<sup>[4-8]</sup>.

在当前生产矿渣棉领域, 研究重点主要集中在

成纤设备输入参数(如熔体流股的落点、辊轮旋转频率等)和矿物纤维的性能(如纤维直径、长度和成纤率)上<sup>[7-8]</sup>. 而对于熔渣性能与矿渣棉质量的关系研究相对较少. 熔渣的物理化学性质受化学成分影响较大, 且很大程度上影响矿渣棉的质量. 高炉渣主要由  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  组成, 其成分含量与矿渣棉相近<sup>[9-10]</sup>. 高炉渣的碱度基本在 0.8 ~ 1.2 之间<sup>[5]</sup>, 高温条件下熔融态高炉渣黏度较低, 不适宜直接生产矿渣棉. 因此需要

收稿日期: 2014-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51474090); 河北省应用基础研究重点项目(14963808D).

作者简介: 李 杰(1982-), 男, 河北灵寿人, 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.

适当添加一些酸性氧化物来改变熔渣的化学组成和物化性能,从而满足熔渣成纤的要求.尾矿是一种选矿的废弃物,主要成分是  $\text{SiO}_2$ ,它和高炉渣相混合能满足改性的要求.

生产矿渣棉适宜的黏度范围为  $1 \sim 3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ <sup>[5]</sup>,因此有必要了解改性熔渣的黏度变化规律.目前,针对  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  渣系进行的研究,主要集中在较高碱度的区域.本文研究了经尾矿调质的低碱度(高酸度系数)的熔渣,制备了酸度系数  $M_k$  在  $1.0 \sim 1.8$  之间的改性渣;利用 XRD 和偏光显微镜研究了调质渣的凝固行为和显微结构;利用熔体物性测定仪研究了熔渣在  $1\ 100 \sim 1\ 475\ ^\circ\text{C}$  温度范围内黏度的变化规律.

## 1 实 验

### 1.1 样品制备

本文中选取了中国北方某企业的高炉渣和尾矿.原料的化学成分如表 1 所示.

表 1 原料化学成分(质量分数)  
Table 1 The composition of raw materials  
(mass fraction) %

| 项目  | CaO   | MgO   | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|-----|-------|-------|----------------|-------------------------|
| 高炉渣 | 34.46 | 14.70 | 32.41          | 12.96                   |
| 尾矿  | 3.46  | 4.97  | 76.40          | 2.10                    |

用于凝固结构分析和黏度测量的改性渣共 5 组,均为尾矿与高炉渣按不同质量分数的混合.样品的酸度系数  $M_k$  值分别为  $1.0, 1.2, 1.4, 1.6$  和  $1.8, M_k$  通过下列方程计算得到.

$$M_k = (w_{\text{SiO}_2} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / (w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}}).$$

其中,  $w_{\text{SiO}_2}, w_{\text{Al}_2\text{O}_3}, w_{\text{CaO}}, w_{\text{MgO}}$  分别是  $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  的质量分数.所制备样品的化学成分如表 2 所示.这些样品经研钵混合 1 h 后,将改性渣分别装入石墨坩埚中,经电熔炉加热,缓慢升温到  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  并保持 30 min,最后进行快速冷却.待熔渣凝固后将其破碎,研磨成小于  $149\ \mu\text{m}$  的粉体进行 XRD 分析和黏度测定,并将凝固炉渣制成薄片进行显微结构分析.

### 1.2 矿物组成和显微结构分析

使用 D/MAX2500PC - X 射线衍射仪分析凝渣的晶相组成.使用 Axioskop40 偏光显微镜来分析凝渣的矿物组成及显微结构.

### 1.3 黏度测量

黏度测量使用 RTW - 10 熔体物性测定仪通过旋转圆柱法来测量.实验设备示意图如图 1 所

示,主要包括旋转系统、加热系统及测试系统.将  $180\ \text{g}$  改性渣放入坩埚,在电炉内进行加热,逐渐升温到  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  后保持 30 min,并缓慢搅拌直到混合均匀.当熔渣成为均质后,开始黏度测量.熔渣的温降为  $3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,随着温度下降,黏度值被测试系统记录.熔渣的黏度高于  $3\ \text{Pa} \cdot \text{s}$  后,停止测定.

表 2 改性渣的化学成分(质量分数)  
Table 2 The composition of modified slag  
(mass fraction) %

| 项目    | CaO   | MgO   | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 尾矿配比  | $M_k$ |
|-------|-------|-------|----------------|-------------------------|-------|-------|
| 高炉渣   | 34.46 | 14.70 | 32.41          | 12.96                   | 0     | 0.92  |
| $S_1$ | 33.04 | 14.16 | 34.83          | 12.36                   | 5.50  | 1.00  |
| $S_2$ | 29.45 | 13.05 | 39.88          | 11.12                   | 16.98 | 1.20  |
| $S_3$ | 26.51 | 12.14 | 44.01          | 10.10                   | 26.36 | 1.40  |
| $S_4$ | 24.03 | 11.36 | 47.41          | 9.24                    | 34.18 | 1.60  |
| $S_5$ | 21.99 | 10.73 | 50.36          | 8.53                    | 40.80 | 1.80  |

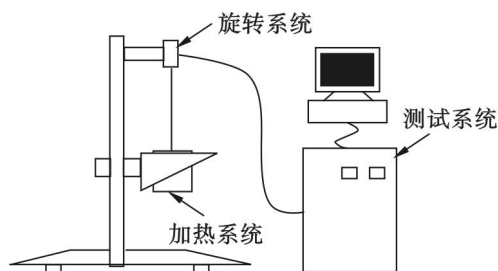


图 1 黏度测量实验设备示意图  
Fig. 1 Schematic of the experimental equipment for the viscosity measurement

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 分析

高炉渣 XRD 如图 2 所示.结果表明凝固后的炉渣的矿物组成主要为镁黄长石 ( $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ )、铝黄长石 ( $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$ ) 以及它们的固溶体 ( $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})\text{SiO}_7]$ ).在生产矿渣棉的过程中,这些矿物会以渣球的形式存在于矿渣棉制品中,从而降低矿渣棉的生产率并影响其质量.图 3 是改性渣 XRD 图谱.从图 3 中可以看到,当尾矿配比较低时 ( $M_k = 1.0$ ),凝固后的晶相组成与高炉渣基本一致;随尾矿配比增大,特别是配比超过 11.5% ( $M_k = 1.2$ ) 时,改性渣凝固后,均为非晶/玻璃质结构.

### 2.2 显微结构分析

高炉渣及改性渣显微结构如图 4 所示.

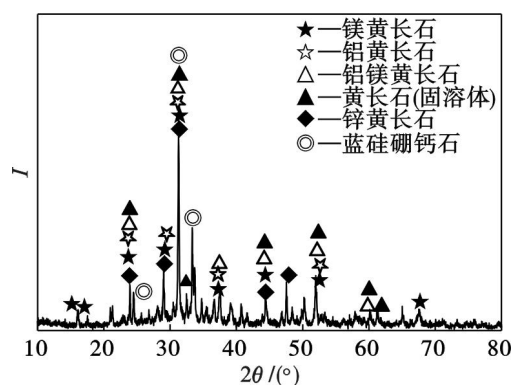


图 2 高炉渣 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of the BF slag

由图 4a ~ 图 4b 中可以看出,  $M_k = 1.0$  的改性渣的矿物组成中含有均匀分布的黄长石, 与高炉渣基本一致. 另外, 从照片中可以看出显微结构中存在非均匀分布的气孔, 气孔率大约达到 30% 左右, 且有大量矿物析出, 因此不适合直接生产矿渣棉. 图 4c ~ 图 4f 表明  $M_k$  值从 1.2 到 1.8 的熔渣凝固后形成致密均匀的玻璃质结构, 未出现析出矿物, 与 XRD 分析结果基本一致. 其中图 4c ~

图 4e 显示  $M_k$  值为 1.2 ~ 1.6 的熔渣气孔率很低, 只有 1% ~ 3%. 而图 4f 表明  $M_k = 1.8$  的熔渣的气孔率达到 5% ~ 10%.

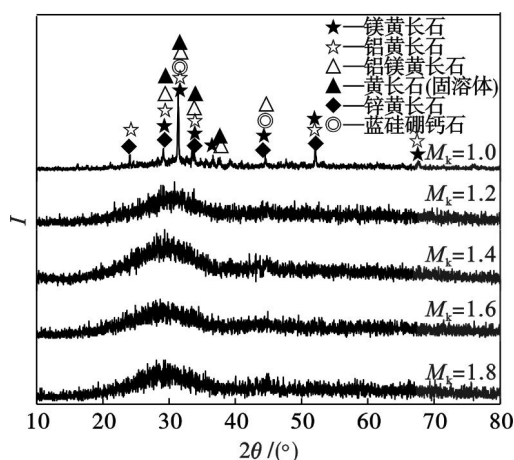


图 3 尾矿改性渣 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the slag modified by tailings

对于矿渣棉来说,  $M_k$  值是一个衡量其化学稳定性的标准. 随着尾矿配比的增加,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加, 而  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  含量降低,  $M_k$  值提高.

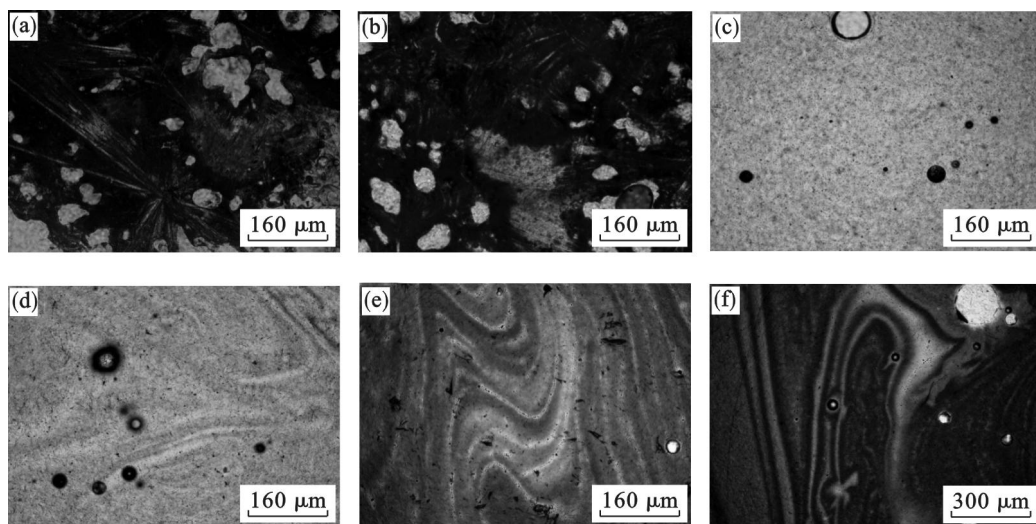


图 4 高炉渣和改性渣显微结构  
Fig. 4 Micrographs of the BF slag and modified slag

(a) —高炉渣; (b) — $M_k = 1.0$ ; (c) — $M_k = 1.2$ ; (d) — $M_k = 1.4$ ; (e) — $M_k = 1.6$ ; (f) — $M_k = 1.8$ .

在硅酸盐渣系中, 硅氧聚合离子  $\text{Si}_x\text{O}_{z-y}$  的尺寸比阳离子大很多, 因此其移动缓慢, 当温度降低时, 离子的运动能力随之减弱, 运动更缓慢. 当温度降低到液相面温度时, 这些质点来不及在晶格节点上排列, 以致凝固时形成了玻璃体, 如图 4c ~ 图 4f 所示.

另外从图 4c ~ 图 4f 可知, 随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 结构中气孔率有增加趋势. 其主要原因是当进入熔渣内的高能量气体被分散后, 形成许多小

气孔, 体系有很大的气/液界面, 如果熔渣的表面张力较高, 则体系表面吉布斯自由能增大, 处于热力学不稳定状态, 小气泡能自动聚合来缩小相界面, 变成大气泡从而排除; 但是, 如果熔体中表面活性物质比较多, 如  $\text{SiO}_2$  能降低熔渣的表面张力, 使体系处于能量较低的稳定状态, 不利于渣中气孔的排除. 由此可见, 不能为提高熔渣的  $M_k$  值而过量增加尾矿配比.



2.3 黏度测试

黏度测定在 1 100 ℃ 到 1 475 ℃ 温度区间进行.

图 5 是高炉渣和  $M_k$  值从 1.0 到 1.8 的各组改性渣的黏度 - 温度曲线. 由高炉渣的黏度 - 温度曲线上可知, 曲线在 1 220 ℃ 左右出现拐点, 这是碱性渣黏度曲线的显著特点. 高炉渣的黏度为 1 ~ 3 Pa·s 对应的温度区间为 1 192 ~ 1 207 ℃, 温差仅 15 ℃, 显然在生产矿渣棉过程中, 对温度控制的要求极高, 这不利于矿渣棉的生产.  $M_k$  为 1.0 的改性渣在 1 175 ℃ 左右同样出现了拐点, 此时熔渣也具有“短渣”特性. 当  $M_k$  值在 1.2 ~ 1.8 变化时, 曲线变平缓且未出现拐点, 此时熔渣有“长渣”的特性, 容易被拉伸成丝. 从图 5 中也可以看到  $M_k$  为 1.2 ~ 1.8 的改性渣黏度为 1 ~ 3 Pa·s 所对应的温度区间明显变宽, 但熔化性温度逐渐提高.

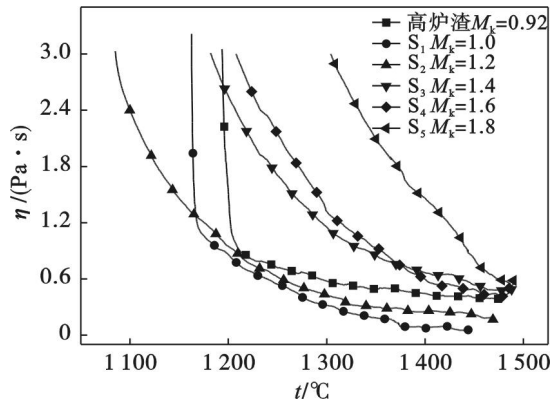


图 5 熔渣黏度 - 温度曲线

Fig. 5 Viscosity-temperature curves of the molten slag

实验中各熔渣黏度为 1 ~ 3 Pa·s 所对应的温度区间和温度差如表 3 所示.

表 3 熔渣温度区间和温度差  
Table 3 Temperature range and temperature difference of the molten slag

| 样品             | 温度区间          | 温度差 |
|----------------|---------------|-----|
| 高炉渣            | 1 192 ~ 1 207 | 15  |
| S <sub>1</sub> | 1 162 ~ 1 181 | 19  |
| S <sub>2</sub> | 1 085 ~ 1 195 | 110 |
| S <sub>3</sub> | 1 182 ~ 1 321 | 139 |
| S <sub>4</sub> | 1 207 ~ 1 340 | 133 |
| S <sub>5</sub> | 1 304 ~ 1 438 | 134 |

由表 3 可知, 随尾矿配比增加, 改性渣越来越难熔, 但在黏度为 1 ~ 3 Pa·s 所对应的温度差显著变大, 使矿渣棉生产过程更容易控制.

3 结 论

- 1) 在高炉渣中合理添加尾矿进行改性生产矿渣纤维是可行的, 能满足改性渣生产矿渣纤维的物理化学性能要求.
- 2)  $M_k$  值随尾矿配比的增加而提高, 当  $M_k$  达到 1.2 ~ 1.6 时, 熔渣凝固后, 均形成致密均匀的玻璃体.
- 3) 随尾矿配比的增加, 熔渣的温度 - 黏度降落梯度变缓, 适宜成纤的温度区间增大到 110 ~ 139 ℃; 尾矿适宜的配比为 16.98% ~ 34.18% .

参考文献:

[1] Samet B, Chaabouni M. Characterization of the tunisian blast-furnace slag and its application in the formulation of a cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34 (7) : 1153 - 1159.

[2] 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.

[3] Zhao Y, Chen D F, Bi Y Y, et al. Preparation of low cost glass-ceramics from molten blast furnace slag [J]. *Ceramics International*, 2012, 38 (3) : 2495 - 2500.

[4] Liu J X, Yu Q B, Li P, et al. Cold experiments on ligament formation for blast furnace slag granulation [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2012, 40 : 351 - 357.

[5] Tang X L, Zhang Z T, Guo M, et al. Viscosities behavior of CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag with low mass ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> and wide range of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2011, 18 (2) : 1 - 6, 17.

[6] Barati M, Esfahani S, Utigard T A. Energy recovery from high temperature slags [J]. *Energy*, 2011, 36 (9) : 5440 - 5449.

[7] Širok B, Bizjan B, Orban A, et al. Mineral wool melt fiberization on a spinner wheel [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2014, 92 (1) : 80 - 90.

[8] Bajcar T, Blagojević B, Širok B, et al. Influence of flow properties on a structure of a mineral wool primary layer [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2007, 32 (2) : 440 - 449.

[9] Wang T M, Hou K H, Chang Y T, et al. The preparation of slag fiber and its application in heat resistant friction composites [J]. *Materials & Design*, 2010, 31 (9) : 4296 - 4301.

[10] Mukherjee K, Prakash S. Cold simulation of momentum transfer of a metal droplet falling through slag systems possessing net-work structured fluids [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66 (6) : 1027 - 1037.