

氧化钙掺量对钢渣熔融还原水淬残渣中熟料矿物形成的影响

宋 强¹, 宋甜甜¹, 聂 娇¹, 潘志刚², 邓 洋³, 周 红⁴, 胡亚茹¹, 陈延信¹, 程福安¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009; 3. 陕西富平生态水泥有限公司, 陕西 渭南 711709; 4. 陕西建材科技集团股份有限公司, 西安 710018)

摘 要: 熔融还原过程中水淬残渣物相组成变化规律是钢渣熔融还原基础问题之一。研究了不同 CaO 掺量对煤矸石中残碳为碳源还原钢渣的还原率、回收率以及残渣的组成和微观结构变化。结果表明: 体系碱度系数 K 为 1.33 时(外掺 10%(质量分数)左右的 CaO), 铁的还原率和回收率最高, 均可达 97%。随着 K 值增加, 还原率和回收率均降低。1500 °C 熔融还原的残渣, 随着 K 值增加残渣中的 β -C₂S 和 C₃S 等物相含量逐渐增加。在碱度系数大于 1.6 时体系中出现方镁石, 且方镁石主要出现于 C₃S 形成的区域。C₃S 的大量形成导致基体中 Al₂O₃ 浓度相对增加, 从而形成了 C₃A。

关键词: 钢渣; 熔融还原; 水淬残渣; 熟料矿物组成; 氧化钙; 碱度系数

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1121-12

网络出版时间: 2024-11-21



钢渣在建筑材料领域资源化利用需要解决 3 个主要问题: 活性低、难磨以及游离氧化钙(f-CaO)和氧化镁可能导致制品安定性不良^[1-2]。活性低和难磨很大程度上与钢渣中含有的较高含量的铁氧化物有关。通过还原钢渣中的铁氧化物制备与熟料或矿渣性质类似的残渣, 能够改善残渣的胶凝活性^[3-8]。其中, 利用石墨、焦炭、煤矸石等作为还原剂的碳热还原是较为适宜的方法^[6, 9]。这些研究涉及不同类型的碳和改性材料对还原效果, 反应动力学, 残渣性质等多个方面的影响^[10-14]。郭辉^[5, 10]使用高岭土作为调整剂、碳粉作为还原剂对钢渣进行调质改性, 所得残渣随着高岭土含量增加铁回收率和玻璃体含量增加, 由于玻璃体中形成的 Si—O—M⁺(M = Ca, Mg, Na, K), [AlO₆]⁹⁻, [AlO₄]⁵⁻和[SiO₄]⁴⁻, 胶凝活性逐渐提高到 110%。宋强等^[15]利用煤矸石中的残碳作为还原剂, 直接利用煤矸石中的石英和高岭土, 铁回收率可达到 95%, 所得残渣经水淬后活性可达 90%左右。

以上研究多以残渣制备高活性胶凝材料为目

标, 以熟料矿物形成为目标的研究不多, 对于无铁情况下烧成熟料矿物的形成和变化规律不清楚。同时在水淬残渣的研究中, 钢渣中的 f-CaO、MgO 要么固溶在玻璃体中^[3], 要么形成了 Ca₃Mg(SiO₄)₂, C₂S 等高钙矿物^[5]。Li 等^[16]利用熔渣废热可将适当比例的转炉渣、电炉渣和炉底灰混合料中的 f-CaO 从 9%降低到 2%以下。LEE 等^[4]不掺加调整材料, 微波加热还原得到的残渣同样安定性合格。当以熟料矿物为目标时, f-CaO、MgO 这些有害组分的形成和分布, 熟料微观结构等还需研究。

使用钢渣配料生产水泥熟料的传统方法, 钢渣在生料中的加入量有限。如果能利用煤矸石中的残碳还原钢渣中的铁氧化物, 将钢渣和煤矸石用以生产水泥熟料, 不仅能够大幅度减少工业固废的堆存, 减少天然资源消耗, 还能提高获得较高经济价值的铁合金。为此, 通过在钢渣和煤矸石混合物中加入 CaO 以提高残渣碱度系数, 制备了不同物相组成的水淬残渣, 讨论了 C₃S, C₂S 等熟料矿物在该体系中的形成特点。

收稿日期: 2024-09-01。 修订日期: 2024-09-21。

基金项目: 陕西省科学技术研究计划(2024GX-YBXM-401, 2024GX-YBXM-370); 陕西省教育厅重点研发计划(20JY040)。

第一作者: 宋 强(1980—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 陈延信(1974—), 男, 博士, 教授;

程福安(1965—), 男, 硕士, 教授。

Received date: 2024-09-01. Revised date: 2024-09-21.

First author: SONG Qiang (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sqxauat@126.com

Correspondent author: CHEN Yanxin (1974—), Ph.D., Professor.

CHENG Fuan (1965—), M. S., Professor.

E-mail: yx_ch@126.com; Chengfuan@xauat.edu.cn

1 实验

1.1 材料

转炉钢渣和煤矸石分别由陕西龙门钢铁(集团)有限责任公司和安徽海螺股份有限公司提供, 化学

组成见表 1, 煤矸石的工业分析见表 2。钢渣经过热焖和磁选处理, X 射线衍射(XRD)谱(见图 1)显示, 钢渣有一定程度的玻璃化, 主要矿物相包括 Belite, 白硅钙石和黑钙铁石等。煤矸石主要有石英、高岭土等矿物相。

表 1 钢渣和煤矸石的化学组成

Table 1 Chemical composition of steel slag and coal gangue

w/%

Materials	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Others
Steel slag	20.33	37.93	17.22	5.14	9.11	0.08	0.31	0.34	2.65	4.50	1.32	1.07
Coal gangue	6.08	8.17	54.64	22.99	1.01	2.65	0.42	1.54	0.09	0.09	1.78	0.54

w is mass fraction.

表 2 煤矸石工业分析

Table 2 Proximate analysis of coal gangue

w/%

Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon
1.69	60.70	20.77	16.84

1.2 不同 CaO 掺量还原实验

钢渣和煤矸石在混合料中的质量分数分别为 75.54% 和 24.56%, 具体计算过程见文献[15]。将分析纯 CaCO₃ 在 1500 °C 煅烧 2 h 后得到 f-CaO。在钢渣和煤矸石混合料的基础上外掺 10%、20%、30%、40% 质量分数的 f-CaO, 样品名称依据 f-CaO 掺量分别命名为 C10、C20、C30 和 C40, C0 样品为不掺加 CaO 的基准混合料。将样品用混料机混合均匀后, 称取 200 g 混合料装入刚玉坩埚中。C10 样品的 XRD 谱见图 1(其他 CaO 掺量的混合料衍射谱略)。图 1 中 2θ 在 37.4° 和 53.9° 处石灰的衍射峰非常明显。

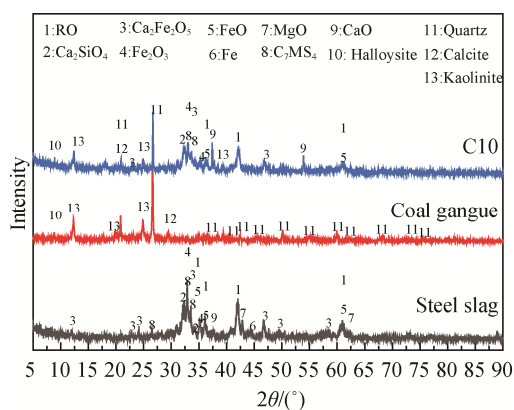


图 1 原料和混合料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of raw materials and mixture

为保证样品完全熔融, 反应充分发生, 熔融还原温度设定为 1500 °C、保温时间设定为 30 min, 保温结束后立即将坩埚从高温炉中取出进行水淬。水

淬渣经过破碎、剥离和磁选获得铁合金, 剩余的水淬残渣用于开展矿物相分析和水泥砂浆强度、安定性等试验。

按照 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》规定, 水泥安定性采用雷氏法测定。通过测定水泥标准稠度净浆在雷氏夹中煮沸后试针的相对移动表征其体积膨胀。f-CaO 含量按照“乙二醇法”测定。

按照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》测定掺入 30% C0~C40 残渣粉(比表面积为(420±10) m²/kg)的水泥 3、7 d 和 28 d 抗压强度。实验用基准水泥为是混凝土外加剂检验专用基准水泥。

1.3 表征方法

日本理学 SmartLab 粉末 X 射线衍射仪, 铜靶 (40 kV, 150 mA, Kβ 滤片), Bragg-Brentano 模式, 数据采集范围 5°~90°, 采集速度 0.5 (°)/min。采用美国热电公司 Nicolet IS50 Fourier 漫反射红外光谱仪测试红外光谱(FTIR), 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描累加次数为 32 次, 光栏为 20 pm×20 pm。采用德国蔡司 GeminiSEM 500 场发射扫描电镜(SEM)观察样品断面形貌, 测试微区元素分布, 加速电压 15 kV, 分辨率为 10 nm。

2 结果与讨论

2.1 不同 CaO 掺量对钢渣铁还原率和回收率的影响

图 2a~图 2e 是经熔融还原和水淬处理后的 C0、C10、C20、C30 和 C40 样品照片。可以看出 C0 样品玻璃质反光明显。C10 和 C20 样品疏松多孔, 并且含有一定量的玻璃体。随着 CaO 掺量的增加, 水淬样品更加致密, 残渣尺寸变大。当掺量增加到 40% 时, 在样品上部可以观察到未熔融的混合料, 在中下部样品发生熔融。用榔头敲击样品, C10 和 C20

样品质地较脆, C30 和 C40 坚硬。图 2f~图 2j 为还原所得铁粒照片。随着 CaO 含量增加, 不同样品所得铁粒的尺寸减小。掺量为 10%和 20%的样品铁粒沉聚明显。掺量为 30%的样品可以在靠近坩埚底部和边壁位置观察到球状铁粒。10%、20%和 30%CaO 掺量的样品铁粒均可剥离, 但是 40%的样品铁粒很难剥离, 只能在底部看到细小的铁粒。这是由于 CaO 掺量增加, 体系中碱度增加, 液相黏度增加, 铁粒较难实现沉聚。

表 3 是不同 CaO 掺量下混合料中全铁(TFe)

含量和水淬残渣中不同价态铁元素的含量。按照公式(1), 式(2)计算熔融还原反应铁回收率 δ 和还原率 η 。

$$\delta = (m(\text{TFe}_{(\text{raw})}) - m(\text{TFe}_{(\text{residue})})) / m(\text{TFe}_{(\text{raw})}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = (m(\text{TFe}_{(\text{raw})}) - m(\text{TFe}_{(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)})) / m(\text{TFe}_{(\text{raw})}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $m(\text{TFe}_{(\text{raw})})$ 为混合料中全铁含量; $m(\text{TFe}_{(\text{residue})})$ 为水淬残渣中全铁含量; $m(\text{TFe}_{(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)})$ 为水淬残渣中 FeO 和 Fe_2O_3 含量。

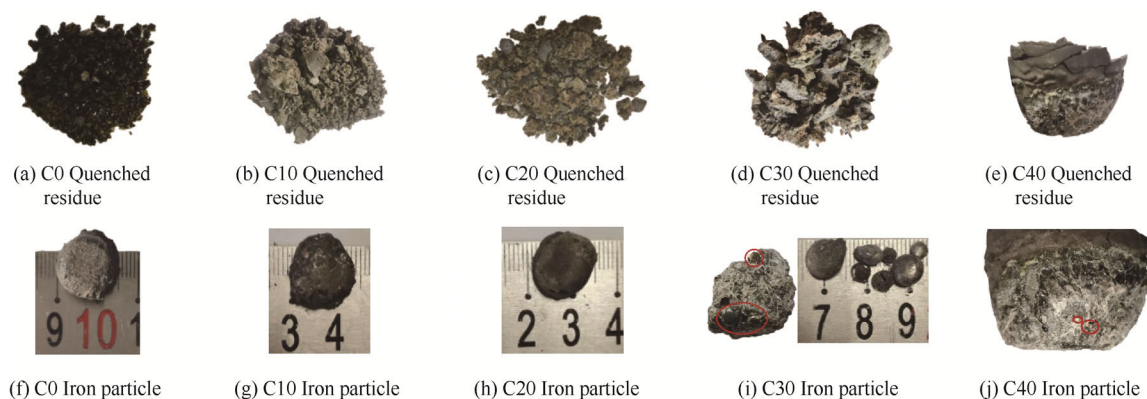


图 2 不同 CaO 掺量水淬残渣和铁粒照片

Fig. 2 Photos of iron particle and residue slag with different CaO contents

表 3 不同 CaO 掺量混合料中全铁(TFe)含量和水淬残渣中不同价态铁元素含量以及回收率和还原率

Table 3 Total iron content(TFe) in mixtures, Fe recovery rate and reduction rate, the content of Fe in different valence in water quenched residue after reduction at different dosages of CaO

Samples	K	TFe content in mixtures, w/%	Water quenched residue, w/%				Fe recovery rate, δ /%	Fe reduction rate, η /%
			TFe	Fe	FeO	Fe_2O_3		
C0	1.05	11.77	0.98	0.02	0.11	1.24	91.67	91.90
C10	1.33	10.70	0.41	0.09	0.04	0.41	96.17	97.03
C20	1.61	9.81	0.69	0.21	0.24	0.42	92.97	95.10
C30	1.89	9.06	3.58	1.17	2.81	0.32	60.49	73.40
C40	2.17	8.41	6.82	3.24	4.29	0.36	18.91	57.33

从表 3 可以看出, 随着 CaO 掺量的增加, 水淬残渣中全铁的含量逐渐增加, 且主要以 FeO 和 Fe 单质形式存在。不掺加 CaO 的基准样品(碱度系数 $K=n(\text{CaO}+\text{MgO})/n(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1.05$), δ 和 η 约为 92%。CaO 掺量为 10%时($K=1.33$), 铁的回收率和还原率均达到最大值。随着 CaO 掺量的继续增加回收率和还原率逐渐降低, 且在 20%掺量($K=1.61$)时这 2 个参数仍然超过基准样品。

由此可见, 碱度系数控制在 1.5 左右能够改善还原率和铁回收率。当掺量增加到 30%时($K=1.89$), 铁还原率快速下降到 73.40%, 相应的回收率降为 60.49%。掺量达到 40%($K=2.17$)时, 还原率降至

53.33%, 回收率只有 18.91%。这与实验中观察到的 C30 和 C40 残渣中残存有较多铁颗粒的现象一致。

2.2 不同 CaO 掺量对水淬残渣安定性的影响

C10~C40 残渣的 f-CaO 含量和安定性结果见表 4。所有样品 f-CaO 的含量均小于《硅酸盐水泥熟料》(GB/T 21372—2024)规定的 1.5%和《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》(GB/T 20491—2017)规定的 4%的要求。采用雷氏法测定的掺加 30% C10、C20、C30 和 C40 样品的水泥安定性, 均在 5 mm 的范围内。随着 CaO 含量增加, 样品中 f-CaO 含量和对应的水泥膨胀值略有增加。

表 4 不同 CaO 掺量样品中 f-CaO 含量以及安定性
Table 4 Mass fraction of f-CaO and stability with different CaO content

Samples	Mass fraction of f-CaO/%	Initial/mm		Final/mm		Average expansion/mm
		1	2	1	2	
C10	0.25	10.5	11.5	11.0	12.0	0.50
C20	0.26	11.0	11.5	12.0	12.0	0.75
C30	0.79	11.0	11.0	11.5	12.5	1.00
C40	1.31	10.0	10.5	11.0	11.5	1.00

2.3 不同 CaO 掺量对水淬残渣组成结构的影响

图 3 是不同 CaO 掺量样品水淬残渣的 XRD 谱。表 5 是对 XRD 谱进行 Rietveld 全谱拟合的定量分析结果。从图 3 可以看出 C0 和 C10 样品主要是玻璃体，同时含有少量钙铝黄长石、镁蔷薇辉石和尖晶石。随着 CaO 掺量的增加，结晶相衍射峰逐渐增强，非晶态包峰逐渐减弱。CaO 掺量增加到 20%，主要矿物相为 C₂S 和白硅钙石(Bredigite, C₇MS₄(JCPDS 27-1060), C₅MS₃(JCPDS 34-1350))未见明显的方镁石衍射峰。当掺量增加到 30%时，残渣主要矿物相为 C₂S、C₃A、镁黄长石、单质铁和方镁石。此时 C₃S 生成量较少，晶体衍射峰较低。方镁石的形成应该包括 2 部分来源：一是白硅钙石转变为 C₂S 释放出的 MgO；二是玻璃体转变为结晶相时从玻璃体中析出的 MgO，且以第 2 种来源为主。当掺量上升到 40%时，玻璃体含量很低，方镁石含量增加到 5.9%。如果将 C20 样品出现方镁石作为方镁石析晶起点，按照表 1 和原料配比，此时玻璃体中的 MgO 固溶量应该在 8%~10%。按照 MgO 质量平衡计算，随着体系中的 CaO 含量增加，体系碱度系数增加，导致 MgO 在 C30 和 C40 玻璃体中的固溶量下降(这与图 6、图 8、表 6 中 EDS 数据变化趋势一致)。C40 样品中 C₃S 衍射峰显著增强^[17–18]，含量达到 50%。体系中添加的 CaO 与原料中的 SiO₂ 反应生成了

C₂S，随着 CaO 掺量的增多，继续反应生成了 C₃S。从衍射峰型和位置判断，C₃S 是 R 晶型和/或“平均单斜结构”^[17]，结合参考文献^[17, 19–20]，以及红外光谱结果(见图 4)，C₃S 晶型更可能是“平均单斜结构”，Rietveld 全谱拟合的定量分析也按照该晶型进行。

表 5 水淬残渣样品定量分析
Table 5 Rietveld quantitative phase analysis of water quenched residue w/%

Phase	C0	C10	C20	C30	C40	JCPDS
Periclase	0.2	0.2	0.3	4.1	5.9	45–0946
β-C ₂ S	2.1	2.0	5.9	36.2	15.8	33–0303
C ₃ S	1.2	1.2	1.6	11.4	51.8	73–0599
Iron	0.4	0.3	0.2	0.2	2.3	06–0696
Cristobalite	0.0	0.0	0.5	1.0	0.9	39–1425
C ₃ A	1.7	1.8	2.2	8.4	14.1	32–0150
Akermanite	0.4	0.4	0.2	2.5	0.8	35–0592
Bredigite	1.0	1.1	26.3	4.6	3.5	27–1060
Corundum	0.3	1.0	0.1	0.4	0.0	29–0063
Gehlenite	1.4	1.4	0.3	0.0	0.0	35–0755
Spinel	0.7	0.2	0.3	0.9	0.1	21–1152
Diaoyudaoite	0.0	0.0	0.4	0.2	0.1	45–1451
Amorphous	90.6	90.4	61.9	30.0	4.7	
R _{wp} /%	1.63	1.44	2.65	2.45	2.61	
c ²	2.60	2.16	5.91	6.51	8.22	
GoF	1.61	1.47	2.43	2.55	2.87	

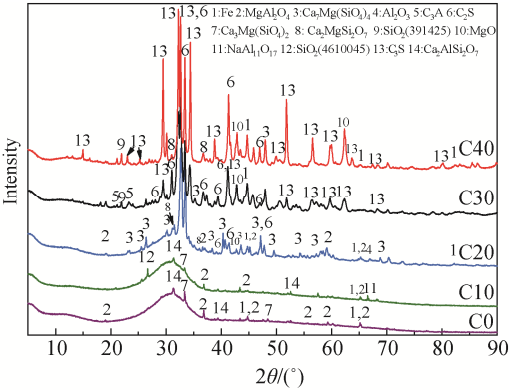


图 3 不同 CaO 掺量样品水淬残渣的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of water quenching residue with different CaO content

图 4 为不同 CaO 掺量样品水淬残渣的红外光谱。C0 样品的红外光谱，相对平滑，400~630 cm⁻¹ 是 T—O—T(T=Si、Al、Mg 等)弯曲振动造成的，600~800 cm⁻¹ 则属于[AlO₄]四面体伸缩振动，波数 800~1200 cm⁻¹ 被分配给[SiO₄]⁻非对称伸缩振动^[21]。1632 cm⁻¹ 处的吸收带对应于水分子的弯曲振动^[22–23]，以 3438 cm⁻¹ 为中心的宽带是由于 O—H 吸附水分子的对称和非对称伸缩振动^[24]。水分子的存在可能是熔渣水淬时吸收水分甚至矿物水化造成的。1450 cm⁻¹ 处的弱吸收带则是残余 CaO 的 Ca—O 伸缩振动造成的^[25]。

C10 样品波数 446 cm^{-1} 处的吸收带是 C_2S 的 Si—O 面外弯曲振动造成的^[26], 波数 516 cm^{-1} 处的谱带则属于 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的 Si—O 非对称弯曲振动^[27]或者 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的 Si—O 面外弯曲振动^[28], 844 cm^{-1} 和 981 cm^{-1} 吸收带被划分给 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的 Si—O 非对称伸缩振动^[27]。随着 CaO 含量从 10% 增加到 40%, 上述吸收谱带强度普遍减弱。C40 样品在 455 cm^{-1} 处的吸收带被分配给三斜晶系 C_3S 的 Si—O 面内弯曲振动, 波数 525 cm^{-1} 处的吸收带在 7 个 C_3S 晶型上都可被观察到, 这是由 Si—O 面外弯曲振动造成的, 波数 926 cm^{-1} 强吸收带和 891 cm^{-1} 肩带是 M3 晶型 C_3S 的 Si—O 非对称伸缩振动引起的^[29]。 757 cm^{-1} 处的弱吸收带被认为是 Si—O ^[30] 和 Al—O ^[31] 的混合谱带^[32-33]。

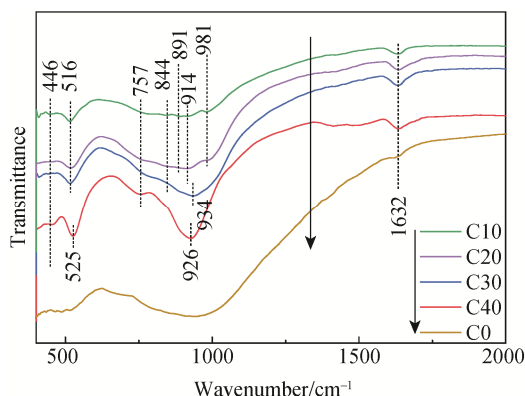


图 4 不同 CaO 掺量样品水淬残渣红外外谱

Fig. 4 FTIR spectra of residue slag with different CaO content

C10 样品的 BSE 显微照片如图 5 所示。从图 5a 可以看出, 视域内 C10 样品中包含有深灰色基体, 浅灰色球状颗粒, 围绕在浅灰色球状颗粒周围的树枝状或雪花状组织, 以及包裹在浅灰色球状颗粒内部的亮白色颗粒。对这 4 种相的多点能谱分析见图 6。

基体部分主要由 Ca , Al , Si 和 Mg 的氧化物组成, 是水淬形成的玻璃体。球状颗粒(见图 5b, 点 4)则主要由 CaO 和 SiO_2 ($n(\text{Ca}):n(\text{Si}) \approx 2$), 一些颗粒能观察到交叉的双晶纹, 表明该矿物是熟料矿物 C_2S 。雪花状或树枝状的组织分布在 C_2S 周围(见图 5b, 点 2)。 C_2S 边缘处形成了一圈灰白色“锯齿”(见图 5b, 点 3)。这些“锯齿”的化学成分介于 C_2S 和雪花状组织之间。雪花状或树枝状组织析出 CaO 和 SiO_2 并在 C_2S 颗粒表面形成聚集, 最终导致 C_2S 逐渐长大。亮白颗粒 C 含量和 Fe 含量高且变化大, 该物质可能是 Fe_xC_y ^[34]。

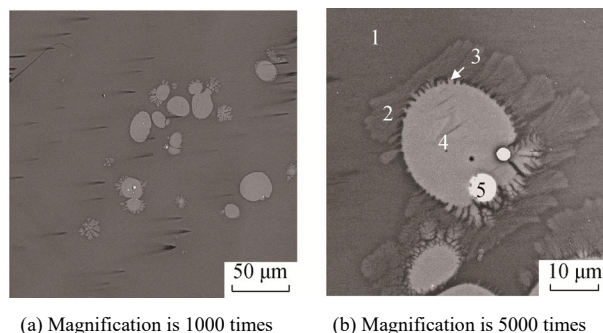


图 5 C10 样品的 BSE 照片

Fig. 5 BSE image of C10

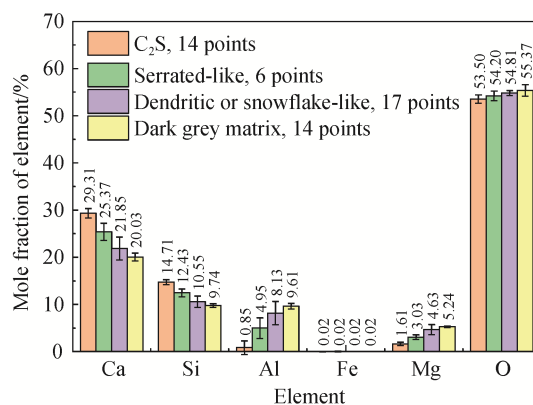


图 6 C10 样品各相元素平均含量

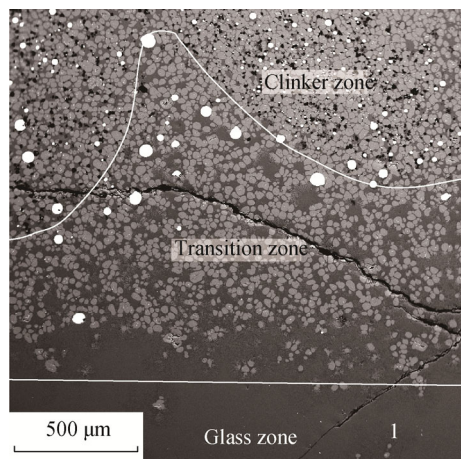
Fig. 6 Average content of elements in each phase of the sample C10

图 7 是掺 20% CaO 的样品 BSE 照片。图 8 是该样品的能谱数据。在图 7a 中, 物相分布大致可分为 3 个不同的区域: 基本无 C_2S 晶粒的“玻璃体区”(厚度约 $1 \sim 2\text{ mm}$), C_2S 等熟料矿物为主的“熟料矿物区”以及处于这 2 个区域之间的 C_2S 晶粒和玻璃体含量相当的“过渡区”(厚度约 $0.5 \sim 1.0\text{ mm}$)。在“玻璃体区”内部, 只有很少量的 C_2S 颗粒, 该区域未见亮白高铁颗粒。“过渡区”包括 C_2S 晶粒, 树枝状组织和高铁颗粒。少量 C_2S 边缘变的平直, 一些高铁颗粒尺寸超过 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的亮白色颗粒。“熟料矿物区”内, 围绕在 C_2S 晶粒周围的“锯齿”基本消失, 硅酸盐晶粒非常密集。硅酸盐矿物以浅灰色椭圆形颗粒为主, 出现了少量内部有裂纹边缘相对平直的晶体, 能谱分析表明该矿物的 $n(\text{Ca}):n(\text{Si})$ 介于 $2 \sim 3$ 之间, 是 C_2S 向 C_3S 转变。此时, 方镁石晶体开始形成。

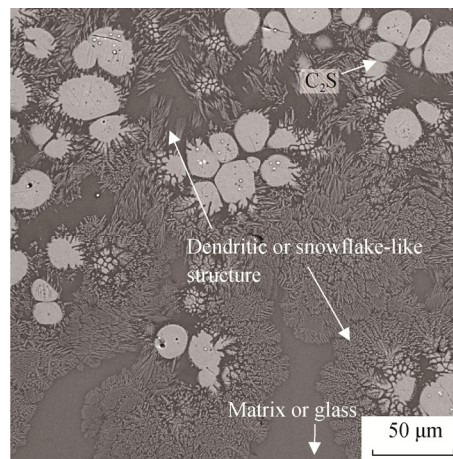
对比 3 个区域, “玻璃体区”的含铁量很低, 这是因为玻璃体中的铁元素被还原后容易聚集并从熔体中沉积出来。“过渡区”中含有中等含量的玻璃体, 铁液聚集导致形成较大尺寸的含铁颗粒, 由于玻璃体含量降低和黏度增加, 一些颗粒未能沉积出来。

而“熟料矿物区”中, 硅酸盐相占主要组成相, 其形成的细小铁粒不易聚集, 从而形成了比“过渡区”更多、更细小的小铁粒分散在基体中。不同于玻璃体区和过渡区, “熟料矿物区”内形成了较多方镁石晶粒。这是由于基体相含量减少以及距离颗粒边缘更

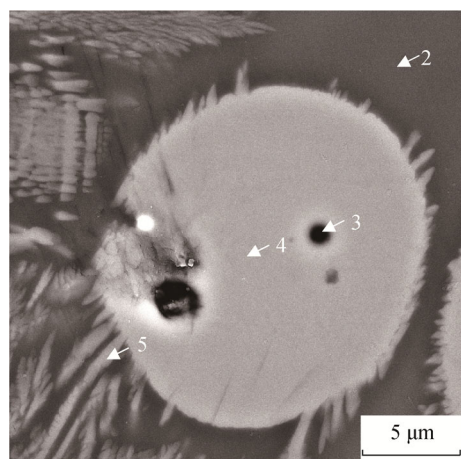
远, 水淬时, 热量不能快速传出, 导致 MgO 析晶。对比图 6 和图 8, 随着 CaO 含量增加, 各个相中的 Si 、 Mg 等元素相对含量被“稀释”, 但是 C_2S 的大量形成导致 Al 元素在各相(特别是在基体)中的相对含量增加。



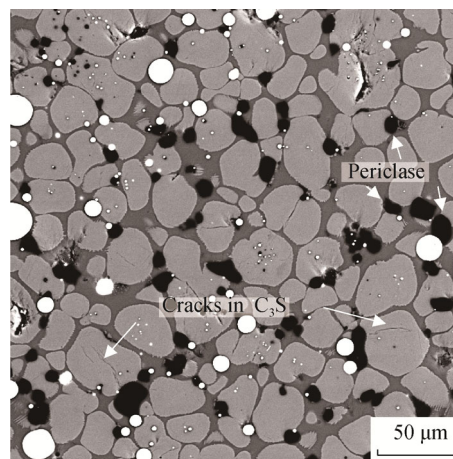
(a) Magnification is 100 times



(b) Magnification is 1000 times



(c) Magnification is 10000 times



(d) Magnification is 1000 times

图 7 C20 样品的 BSE 照片

Fig. 7 BSE images of C20

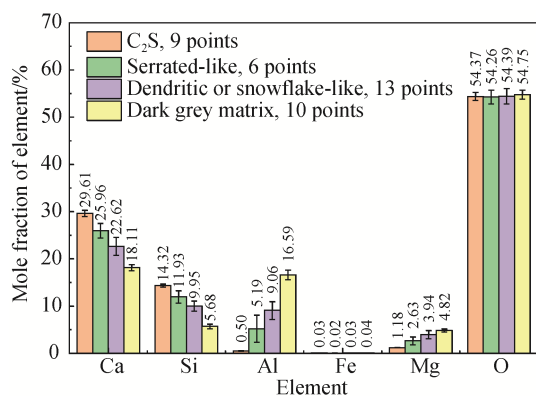


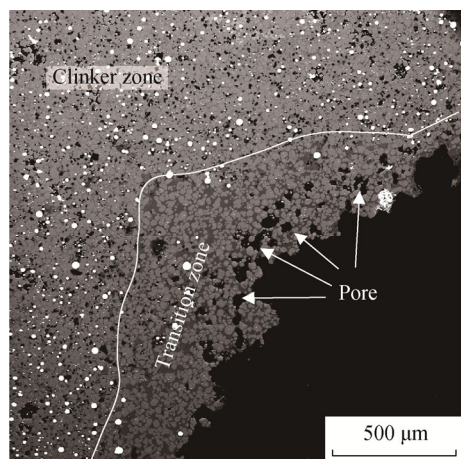
图 8 C20 样品各相元素平均含量

Fig. 8 Average content of elements in each phase of the C20 sample

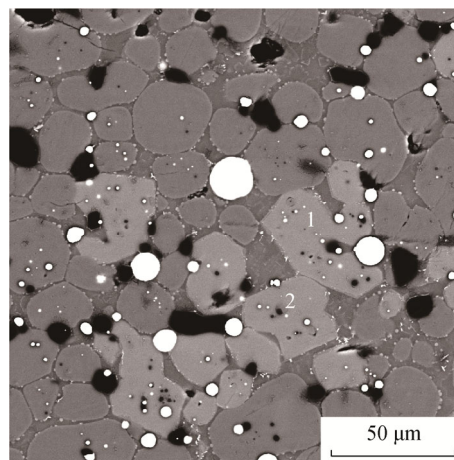
图 9 是掺 30% CaO 的样品 BSE 照片。从图 9a 可以看出, 颗粒边缘玻璃体区域消失或厚度减小, 过渡区内浅灰色硅酸盐矿物颗粒分布更广, 且聚集程度进一步增加。熟料矿物区出现了边角直锐的板片状颗粒, 其 $n(\text{Ca}):n(\text{Si})$ 大于 3 (点 1, 点 2), 说明一些 C_2S 已经转变为 C_3S 。在 C_3S 颗粒表面形成了 1 层厚度约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的包裹层 (见图 9c, 中间下方), 对该包裹层横断面两侧线扫描能谱结果见图 10。从基体逐渐靠近包裹层, Ca 、 Si 含量的逐渐增加, Al 含量逐渐降低。到达包裹层后, Al 、 Ca 、 Si 含量基本保持恒定。包裹层与 C_3S 之间存在裂纹, 越过裂纹后, Al 元素含量降到最低, Si 元素保持不变, Ca 元素略有升高。

熟料矿物区内, C_3S 和 C_2S 更大量的形成不仅使得中间基体中的 Si 含量显著减低, 也导致中间基体中的 Al_2O_3 相对含量增高, 基体中的 $n(Ca):n(Al)$

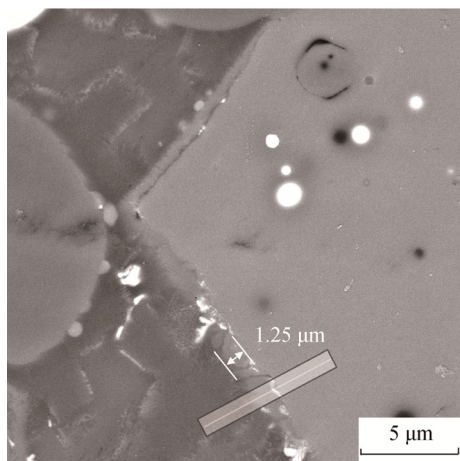
甚至接近 1(点 3)。过渡区内, 存在铝含量较高的相(点 3 和点 4), 其多点平均 $n(Ca):n(Al):n(Si)$ 为 4.00:1.92:1.00, 化学组成接近 C_4AS 。



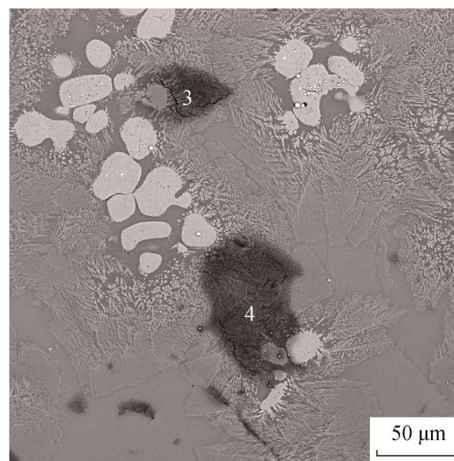
(a) Magnification is 100 times



(b) Magnification is 1000 times



(c) Magnification is 10 000 times



(d) Magnification is 1000 times

图 9 C30 样品的 BSE 图像

Fig. 9 BSE images of sample C30

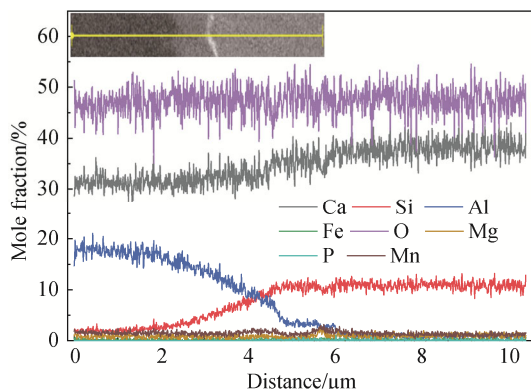


图 10 图 9c 中矩形区域扫描元素分布

Fig. 10 Distribution of scanning elements in the rectangular area of Fig.9(c)

图 11 和表 6 分别是掺 40% CaO 的样品 BSE 照片和各点元素的含量。随着 CaO 含量增加, 样

品熔点升高, 液相含量减少, 液相黏度增加, 导致该样品中出现了大量孔洞。 C_3S 在该样品中已经大量形成, 图 11b 点 1~点 15 能谱结果显示, 其平均 $n(Ca):n(Si)$ 等于 3.07。介于 C_3S 之间的中间相主要是铝酸盐, 图 11b 中点 16 到点 26 平均 $n(Ca):n(Al)$ 和图 11c 点 1~点 14 平均 $n(Ca):n(Al)$ 均是 1.53。铝酸盐相可分为 2 相(见图 11c), 浅色颗粒状相 $n(Ca):n(Al)$ 比深色基体稍高, 且含有更低的 Si、Mg 元素。浅色颗粒应该是 C_3A 。受生长空间限制, 一些硅酸盐矿物形成了边缘相对平直的颗粒(见图 11d), 其 $n(Ca):n(Si)$ 约等于 2.25, 这是 C_2S 向 C_3S 转变的形态。在图 11f 中点 7 和点 9 处 C_2S 下方明亮的颗粒群是包裹在 C_2S 中的含有 Fe、Mn、P 的合金。

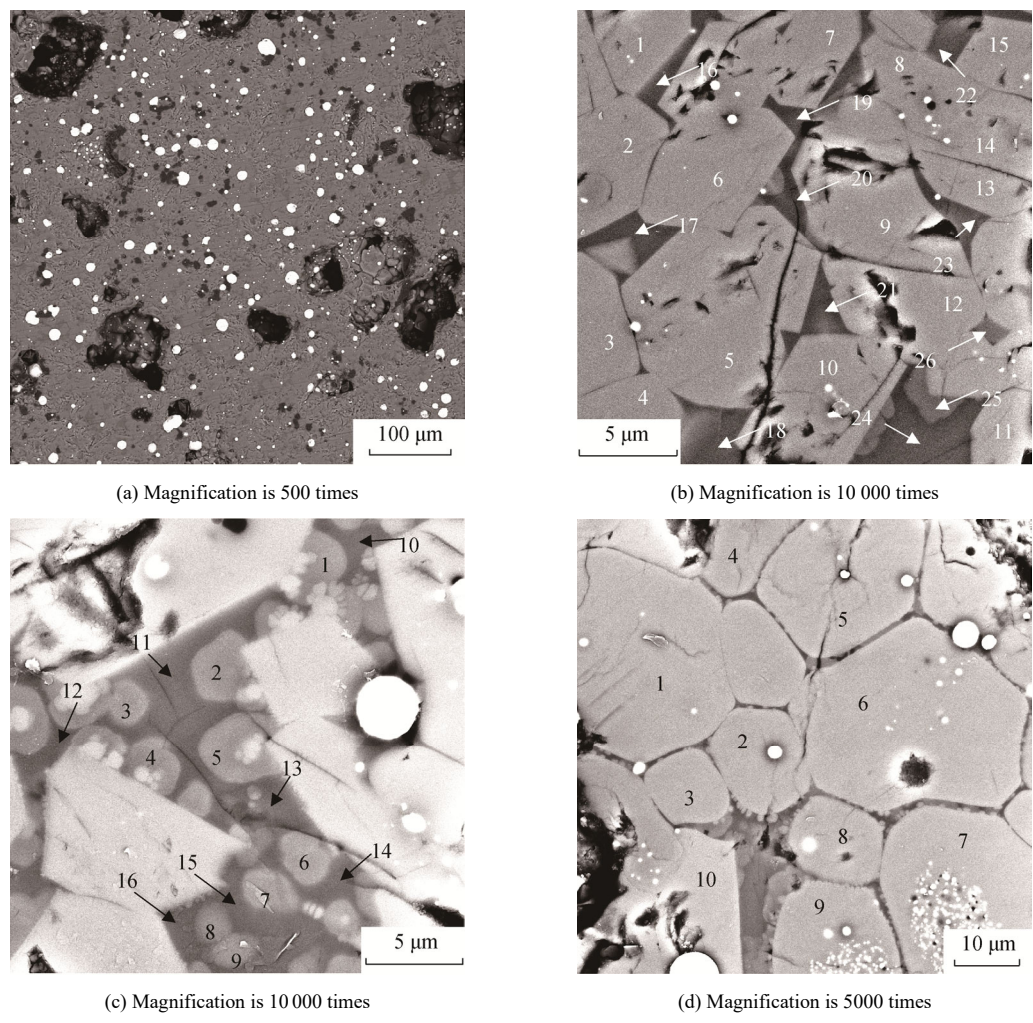


图 11 C40 样品的 BSE 显微照片
Fig. 11 BSE images of sample C40

表 6 C40 样品 BSE 照片(图 11)中各点元素含量
Table 6 Content of elements of points in the BSE image (Fig.11) of C40 sample

Fig. No.	Points	x/%								n(Ca): n(Si)	n(Ca): n(Al)
		Ca	Si	Al	Fe	Mg	P	Mn	O		
Fig.11(b)	1-15 [#]	33.52	10.90	0.58	0.08	1.05	0.00	0.07	53.79	3.08	57.79
	16-26 [#]	24.70	3.22	15.85	0.21	3.11	0.00	0.13	52.79	7.67	1.56
Fig.11(c)	1-9 [#]	25.42	2.92	15.66	0.07	2.72	0.00	0.08	53.15	8.71	1.62
	10-17 [#]	23.12	3.37	16.02	0.04	3.84	0.00	0.12	53.49	6.86	1.44
Fig.11(d)	1-9 [#]	30.35	13.49	0.93	0.07	0.55	0.00	0.02	54.59	2.25	32.63

is average value. x is mole fraction.

综合以上实验结果，模拟的不同碱度系数的水淬残渣结构示意图见图 12。当水淬残渣的碱度系数 K 约为 1 时，主要或完全形成均质玻璃体，还原得到的单质铁能够较为容易的沉积出来。 K 值升高到 1.3 左右，此时在残渣中形成少量 C_2S 晶粒，并在 C_2S 晶粒周围形成 Si 含量相对较高的树枝状或雪花状组织，这些组织在 C_2S 边缘处析晶出 C_2S 小晶粒，逐渐促使 C_2S 长大。当残渣碱度提高到 1.6 左右， C_2S 大量形成。受生长空间限

制，一些 C_2S 的晶粒边缘锐化、平直。同时伴随着方镁石的析晶，以及少量单质铁无法聚集沉积并最终被保留在残渣中。在 K 值为 1.9 左右时，熔渣黏度降低，残渣中出现孔洞。此时 C_3S 开始形成，距离 C_3S 晶粒表面越近，Ca、Si 浓度越高，其他元素浓度越低。进一步增加 K 值， C_3S 含量逐渐增多，晶粒更加完美。由于 Ca、Si 元素的析出，Al 元素在基体(中间相)中相对富集，导致形成 C_3A 。此时残渣中的孔洞变多，变大。

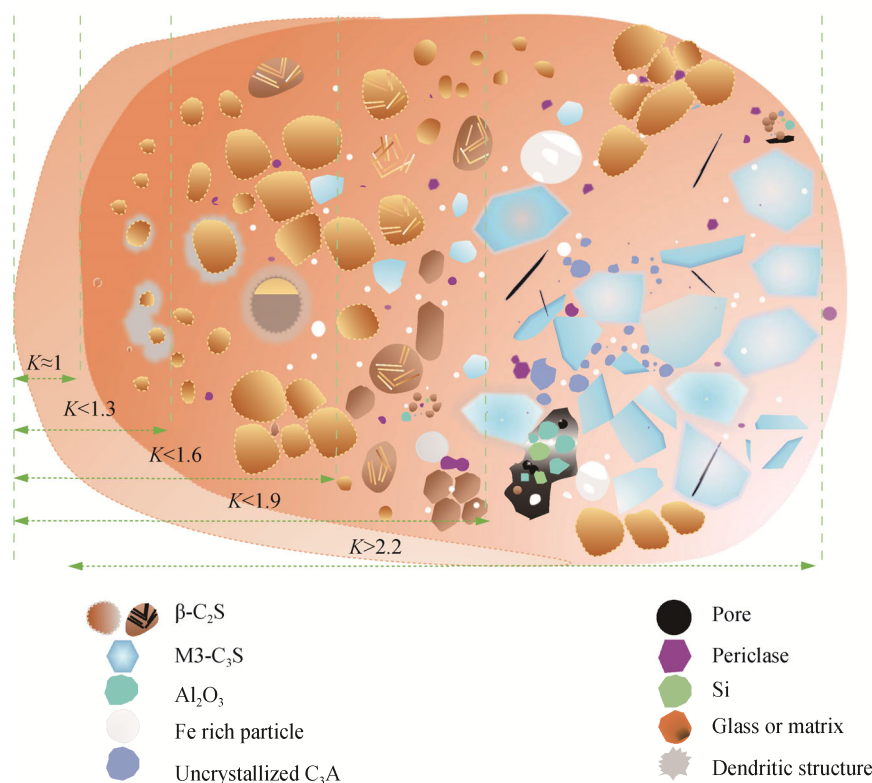


图 12 钢渣熔融还原水淬残渣中熟料矿物形成示意图

Fig. 12 Schematic illustration of formation of clinker minerals in water quenching residue of steel slag melt reduction

基准水泥和掺加 30% C0~C40 残渣水泥的各龄期砂浆抗压强度见图 13。

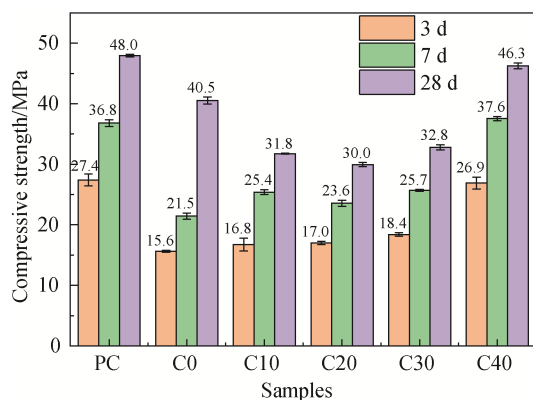


图 13 基准水泥和掺加水淬残渣水泥抗压强度

Fig. 13 Compressive strength of reference cement and cement with 30% water quenching residue

掺加 C0 残渣水泥 3 d 强度仅为基准水泥强度的 57% 左右。随着 CaO 掺量增加, 水泥的抗压强度逐渐增加, 掺加 C40 的水泥 3 d 强度可达基准水泥的 98%, 说明 CaO 的加入改善了残渣早期活性。7 d 抗压强度结果与 3 d 抗压强度变化规律基本一致, 只是掺加 C10 残渣的水泥强度超过了掺加 C20 的水

泥。到 28 d 时, 抗压强度随碱度系数增加呈“V”型, 最小值是掺加 C20 的水泥。C0 样品 28 d 强度明显提升是其中的玻璃体火山灰活性得到发挥的结果。随着 CaO 含量增加, 玻璃体含量降低, C₂S 含量增加。由于纯 C₂S 对前 28 d 抗压强度贡献有限^[35-37], 使得 C20 样品的强度最低。CaO 含量进一步增加, 残渣中的 C₃S 含量增加, 相应的对水泥强度贡献明显, C40 水泥 28 d 抗压强度达到基准水泥的 96%。

3 结论

1) 水淬残渣碱度系数 K 值小于 1.6 时, 适当提高 CaO 的含量能够提高铁的还原率和回收率。 K 约为 1.3 时, 铁的还原率和回收率最大, 可达 97%。随着 K 值增加到 2.17, 还原率和回收率分别下降到 57% 和 19% 左右。

2) 当碱度系数是 1.05 时, 熔渣水淬形成玻璃体。碱度系数为 1.3 时, 水淬残渣形成少量 β -C₂S, β -C₂S 通过吸收玻璃体中的 CaO 和 SiO₂ 逐渐长大。碱度系数大于 1.6, 体系中部分 β -C₂S 晶粒的 Ca/Si 大于 2, 方镁石开始形成于硅酸盐矿物形成较多的区域, 液相黏度的增加使得少量富铁颗粒残存于残渣中。CaO 含量继续增加, 残渣中形成 C₃S 的量持

续增加。同时形成了 C_3A 。

3) 尽管高碱度使得体系中形成 C_3S 、 C_2S 矿物,但是也形成了更多的方镁石晶体,为避免方镁石可能导致的胶凝材料长期安定性不良,碱度系数控制在 1.3 左右较为适宜。残渣组成和残渣中 MgO 含量之间的关系,不同碱度系数残渣的水化活性等工作将是后续的研究重点。

参考文献:

- [1] 王强,黎梦圆,石梦晓. 水泥-钢渣-矿渣复合胶凝材料的水化特性[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 629–634.
WANG Qiang, LI Mengyuan, SHI Mengxiao. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(5): 629–634.
- [2] 赵德强,沈卫国,王桂明,等. 不同种类转炉钢渣对高铁分相熟料烧成与性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(8): 1885–1897.
ZHAO Deqiang, SHEN Weiguo, WANG Guimin, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(8): 1885–1897.
- [3] 殷素红,郭辉,余其俊,等. 还原铁法重构钢渣及其矿物组成[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(7): 966–971.
YIN Suhong, GUO Hui, YU Qijun, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(7): 966–971.
- [4] LEE J, AN S B, SHIN M, et al. Valorization of electrical arc furnace oxidizing slag [C]//Celebrating the Megascala: Proceedings of the Extraction and Processing Division Symposium on Pyrometallurgy in Honor of David GC Robertson, 2016: 347–355.
- [5] GUO H, YIN S H, YU Q J, et al. Iron recovery and active residue production from basic oxygen furnace (BOF) slag for supplementary cementitious materials[J]. Resour Conserv Recycl, 2018, 129: 209–218.
- [6] LIU C W, HUANG S G, WOLLANTS P, et al. Valorization of BOF steel slag by reduction and phase modification: Metal recovery and slag valorization[J]. Metall Mater Trans B, 2017, 48(3): 1602–1612.
- [7] LINDVALL M, YE G. Experiences of using various metallurgical reactors for reduction of vanadium bearing steel slags and other wastes [C] //International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium, 2012: 147–154.
- [8] LYU B B, WANG G, ZHAO L D, et al. Effect of atmosphere and basicity on softening–melting behavior of primary slag formation in cohesive zone[J]. J Iron Steel Res Int, 2023, 30(2): 227–235.
- [9] MORITA K, GUO M X, OKA N, et al. Resurrection of the iron and phosphorus resource in steel-making slag[J]. J Mater Cycles Waste Manag, 2002, 4(2): 93–101.
- [10] 郭辉. 转炉钢渣中铁的还原回收及制备高胶凝性水淬渣的方法研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
GUO Hui. Study on reduction and recovery of iron from converter steel slag and preparation of high gelling water-quenched slag [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [11] 杨曜. 钢渣中 FeO_x 还原反应热力学、Fe 还原回收效果及余渣性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
YANG Yao. Study on thermodynamics of FeO_x reduction reaction in steel slag, recovery effect of Fe reduction and properties of residual slag [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [12] MIN D J, HAN J W, CHUNG W S. A study of the reduction rate of FeO in slag by solid carbon[J]. Metall Mater Trans B, 1999, 30(2): 215–221.
- [13] PARAMGURU R K, GALGALI R K, RAY H S. Influence of slag and foam characteristics on reduction of FeO -containing slags by solid carbon[J]. Metall Mater Trans B, 1997, 28(5): 805–810.
- [14] SARMA B, CRAMB A W, FRUEHAN R J. Reduction of FeO in smelting slags by solid carbon: Experimental results[J]. Metall Mater Trans B, 1996, 27(5): 717–730.
- [15] 宋强,聂娇,宋甜甜,等. 温度对煤矸石还原钢渣铁氧化物制备的水淬渣活性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(2): 522–532.
SONG Qiang, NIE Jiao, SONG Tiantian, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(2): 522–532.
- [16] LI Z B, ZHAO S Y, ZHAO X G, et al. Cementitious property modification of basic oxygen furnace steel slag[J]. Constr Build Mater, 2013, 48: 575–579.
- [17] LE SAOÛT G, KOCABA V, SCRIVENER K. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(2): 133–148.
- [18] CHEN Z M, LI R, ZHENG X M, et al. Carbon sequestration of steel slag and carbonation for activating RO phase[J]. Cem Concr Res, 2021, 139: 106271.
- [19] 王彬,任雪红,张文生. 以不同磷酸钙盐形式引入 P^{5+} 掺杂对阿利特结构及活性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 644–649.
WANG Bin, REN Xuehong, ZHANG Wensheng. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(5): 644–649.
- [20] 任雪红,张文生,叶家元,等. 氧化铁掺杂对阿利特结构及活性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(8): 1120–1128.
REN Xuehong, ZHANG Wensheng, YE Jiayuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(8): 1120–1128.
- [21] SITARZ M. The structure of simple silicate glasses in the light of Middle Infrared spectroscopy studies[J]. J Non Cryst Solids, 2011, 357(6): 1603–1608.
- [22] MOLLAH M Y A, YU W H, SCHENNACH R, et al. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(2): 267–273.
- [23] YLMÉN R, JÄGLID U, STEENARI B M, et al. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(5): 433–439.
- [24] MA H Y, TIAN Y, LI Z J. Interactions between organic and inorganic phases in PA- and PU/PA-modified-cement-based materials[J]. J Mater Civ Eng, 2011, 23(10): 1412–1421.
- [25] ROMANO J S, RODRIGUES F A. Titanium-bearing dicalcium silicates from rice hull ash: Synthesis and properties[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(7): 2259–2261.
- [26] MOUDAR J, AGOURRAME H, EL FAMI N, et al. Stabilization and characterization of dicalcium silicate belite phase by metallic zinc[J]. Mater Today Proc, 2022, 58: 1442–1446.
- [27] TIMÓN V, TORRENS-MARTIN D, FERNÁNDEZ-CARRASCO L J, et al. Infrared and Raman vibrational modelling of β - C_2S and C_3S compounds[J]. Cem Concr Res, 2023, 169: 107162.
- [28] XIE L, LUO D P, ZHU Y G, et al. Luminescence and mineralization properties of Gd^{3+} stabilized β -dicalcium silicate[J]. Phys B Condens Matter, 2021, 610: 412625.
- [29] REN X H, ZHANG W S, YE J Y. FTIR study on the polymorphic structure of tricalcium silicate[J]. Cem Concr Res, 2017, 99: 129–136.
- [30] ZHOU H, XING Y J, ZHOU M X. Effects of modified Kaolin adsorbents on sodium adsorption efficiency and ash fusion characteristics during Zhundong coal combustion[J]. J Energy Inst, 2021, 97: 203–212.
- [31] RAJKOHILA A, PRAKASH CHANDAR S, RAVICHANDRAN P T. Assessing the effect of natural fiber on mechanical properties and

- microstructural characteristics of high strength concrete[J]. *Ain Shams Eng J*, 2024, 15(5): 102666.
- [32] CHARGUI F, HAMIDOUCHÉ M, BELHOUCHE H, et al. Mullite fabrication from natural Kaolin and aluminium slag[J]. *Boletín De La Soc Española De Cerámica Y Vidrio*, 2018, 57(4): 169–177.
- [33] AMAR M, LADDURI B, ALLOUL A, et al. Microstructure and mechanical properties of geopolymers utilizing excavated soils, metakaolin and slags[J]. *J Build Eng*, 2024, 86: 108755.
- [34] WANG Y W, LIU S F, HUANG P F, et al. Structural and magnetic properties of mono-dispersed iron carbide (Fe_xC_y) nanoparticles synthesized by facile gas phase reaction[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(8): 11119–11124.
- [35] KANTRO D L, WEISE C H. Hydration of various beta-dicalcium silicate preparations[J]. *J Am Ceram Soc*, 1979, 62(11/12): 621–626.
- [36] FUJII K, KONDO W. Rate and mechanism of hydration of β -dicalcium silicate[J]. *J Am Ceram Soc*, 1979, 62(3/4): 161–167.
- [37] ZHANG W S, ZHANG J T, YE J Y, et al. Hydration kinetics and microstructure development of normal and NaAlO_2 -activated Al-doped β - C_2S pastes[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(3): 2221–2233.

Effect of Calcium Oxide Dosage on Formation of Clinker Minerals in Water Quenching Residue from Steel Slag Melt Reduction

SONG Qiang¹, SONG Tiantian¹, NIE Jiao¹, PAN Zhigang², DENG Yang³, ZHOU Hong⁴, HU Yaru¹, CHEN Yanxin¹, CHENG Fuan¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China; 3. Shaanxi Fuping Eco-cement CO., LTD. Weinan 711709, Shaanxi, China; 4. Shaanxi Building Materials Technology Group Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

Extended Abstract

Introduction The use of steel slag as a cementitious material is the most likely field to achieve large-scale engineering utilization. However, the inherent defects of low activity and poor grindability caused by the high iron oxide content of steel slag limit its dosage in cement. One important direction to improve the activity and grindability of steel slag is to obtain a product similar to granulated blast furnace slag (GBFS), mainly composed of glass, by melting and reducing iron oxides in steel slag. This GBFS-like residue exhibits lower early activity due to its lower alkalinity coefficient ($K=n(\text{CaO})+n(\text{MgO})/n(\text{SiO}_2)+n(\text{Al}_2\text{O}_3)$). In order to improve the early activity of the residue, this paper focuses on the effect of CaO content on the formation of clinker minerals. Coal gangue is used as a reducing agent to reduce iron oxides in steel slag for making full use of industrial solid waste.

Methods Based on the principle of complete reduction of iron oxides in steel slag and coal gangue, the appropriate ratio of coal gangue and steel slag is calculated according to the chemical composition of steel slag and the fixed carbon content of coal gangue. CaO was obtained by calcining and analytical reagent CaCO_3 at 1500 °C. Different amounts of resultant CaO (10, 20, 30, 40 g) were incorporated into 100 g mixture of steel slag and coal gangue, respectively. The reference sample without CaO and the above four samples are named as C0, C10, C20, C30 and C40, and the K of samples are 1.05, 1.33, 1.61, 1.89, 2.17, respectively. After thoroughly mixing each sample, 200 g mixture containing CaO was placed into a corundum crucible and calcined at 1500 °C for 30 min. After calcination, the crucible was taken out from the high temperature furnace for water quenching. Iron alloy particles are obtained by crushing, peeling, and magnetic separation from water quenched slag. The remaining water quenched residue (WQR) is used for mineral phase analysis, cement mortar strength, soundness, and other tests.

Results and discussion Iron alloy particles in C0, C10, C20, C30 sample can be easily peeled off. But it is difficult for C40 sample and some small metal particles can be observed at the crucible bottom. This is because the increase of K leads to an increase in the viscosity of the melt, making it difficult for iron particles to sedimentation and aggregation.

The analysis of the chemical composition of the WQR after stripping iron particles shows that the reduction rate δ and recovery rate η of the reference sample C0 are about 92%. For C10 ($K=1.33$), the η and δ of Fe reach maximum values. As the CaO content continues to increase, the η and δ gradually decrease. But, these two parameters of C20 still exceed that of C0. The f-CaO content and soundness of the WQR meet the requirements of relevant national standards, although these two values will slightly increase with the increase of dosage of CaO.

The results of XRD Rietveld refinement for quantification indicate that C0 and C10 samples are mainly consist of glass and contain a small amounts of Gehlenite, spinel *et al.* With the increase of CaO content, the diffraction peak of the crystalline phase gradually increases, while the amorphous envelope peak gradually weakens. For C20, the main crystalline phases are C_2S and bredigite, and diffraction peaks of periclase can be observed. In the C30 sample, the main mineral phases are C_2S , C_3A , iron, and periclase. Meanwhile, C_3S diffraction peak is relatively low. The C_3S diffraction peak in the C40 sample is significantly enhanced, with a content of 50%. FTIR shows that as the CaO content increases from 20 g to 40 g, the absorption band of β - C_2S decreases,

while the absorption band of M3 C_3S gradually increases.

BSE image show that the C10 sample is mainly composed of glass matrix, with a small amount of C_2S grain, serrated-like fine stuff formed at the edge of C_2S grains, snowflake like or dendritic substance surrounding the C_2S , and iron particles. EDS results show that the order of Al content in several phases is $C_2S < \text{fine stuff} < \text{dendritic substance} < \text{matrix}$. The order of Ca and Si content is $C_2S > \text{fine stuff} > \text{dendritic substance} > \text{matrix}$.

In the C30 sample, sharp edged plate-like particles with a Ca/Si of about 3 formed, indicating that C_2S has begun to transform into C_3S . The formation of C_3S and C_2S not only significantly reduces the Si content in the matrix, but also leads to an increase in the relative content of Al in the intermediate matrix. When the dosage reaches 40%, C_3S has already formed in large quantities. The Ca/Al ratio of the intermediate phase is about 1.53, indicating the formation of C_3A .

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as following. When K value of WQR is less than 1.6, increasing the CaO content appropriately can improve the reduction rate and recovery rate of iron. The C10 sample is mainly composed of glass. When K is 1.3, a small amount of β - C_2S is formed in the WQR, which gradually grows by absorbing CaO and SiO_2 from the glass matrix. With the increase of K , Periclase begins to form in the zone where silicate minerals are more abundant. When the CaO dosage reaches 40 g, the amount of C_3S continues to increase to 50%, and C_3A form simultaneously. Although high alkalinity leads to the formation of C_3S and C_2S minerals in the system, it also results in the formation of periclase. To avoid the potential long-term unsoundness, it is more appropriate to control K value at around 1.3.

Keywords steel slag; melt reduction; water quenching residue; clinker mineral formation; calcium oxide; alkalinity coefficient