

激发材料对碱性钢渣替代水泥早期强度规律研究*

Study on the Early Strength Law of Alkaline Steel Slag Replacing Cement by Chemical Excitation

李茂辉¹, 陆有军¹, 楚京军², 刘亚娟², 张同生³

(1. 北方民族大学 材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏赛马科进混凝土有限公司, 宁夏 银川 750021; 3. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘要: 以碱性钢渣为研究对象, 在机械粉磨基础上, 采用化学激发方式探究碱性钢渣替代水泥早期强度变化规律; 研究不同种类、掺量化学激发剂对钢渣活性的作用, 利用 XRD、SEM 对钢渣替代水泥的水化产物进行分析。结果表明: 机械粉磨能够有效改善钢渣粒径中的粗颗粒和细颗粒含量, 优化颗粒级配, 最佳粉磨时间为 20 min; 化学激发能够在机械粉磨上进一步提高钢渣胶凝活性, 当早强剂掺量为 2.0%、芒硝掺量为 3.0%、氢氧化钠掺量为 1.0%、钢渣掺量为 25% 时效果最佳; 钢渣替代水泥主要水化产物是方解石 (CaCO_3)、氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、硅酸二钙 (Ca_2SiO_4) 和 C-S-H 凝胶, 微观组织呈现纤维网状结构, 为力学性能的提高奠定了基础。

关键词: 碱性钢渣; 化学激发; 活性; 力学性能; 微观组织

中图分类号: X753 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-8249 (2024) 03-0025-06

DOI: 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2024.03.006

LI Maohui¹, LU Youjun¹, CHU Jingjun², LIUYajuan², ZHANG Tongsheng³

(1. School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China; 2. Ningxia Saima Kejin Concrete Co., Ltd., Yinchuan 750001, China; 3. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Alkaline steel slag as the research object, the change law of alkaline steel slag cementitious activity was investigated by chemical excitation methods. The effects of different kinds and dosage of chemical activators on the activity of steel slag were studied. Hydration products of cement replaced by steel slag were analyzed by XRD and SEM. The results show that mechanical grinding can effectively improve the content of coarse and fine particles in the steel slag particle size, and optimize the particle gradation. The optimal grinding time is 20 min. Ininters Chemical excitation can further improve the cementitious activity of steel slag on the basis of mechanical stimulation, and the best effect is obtained when the self-made early-strengthening agent dosing is 2.0%, the dosage of mirabilite is 3.0%, the dosage of sodium hydroxide is 1.0%, and the dosage of steel slag is 25%. The main hydration products of cement replaced by steel slag are calcite (CaCO_3), calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dicalcium silicate (Ca_2SiO_4), and C-S-H gel. The microstructure presents a fiber network structure, which lays the foundation for the improvement of mechanical properties.

Keywords: alkaline steel slag; chemical excitation; activity; mechanical properties; microstructure

* 基金项目: 宁夏自治区重点研发计划 (2022BDE02002); 北方民族大学重点项目 (2021KJCX006)。

作者简介: 李茂辉 (1988—), 男, 回族, 博士, 副教授, 研究方向: 废物资源化利用与充填材料开发研究。

收稿日期: 2023-02-16

材料科学

0 引言

钢渣是冶炼钢铁时产生的固体废弃物,排放量约占钢产量的 12%~20%^[1]。随着我国钢产量的持续增加,累积的钢渣存量已达数亿吨,钢渣大量堆存不仅造成土地资源的浪费,并带来一系列环境问题。当前我国钢渣利用率低于 30%,与德国等发达国家接近 100% 的利用率存在很大差距^[2-4]。钢渣资源综合利用不仅能够降低对环境的污染,还能为钢铁企业产生效益,因此提高钢渣利用率是推动企业乃至国家可持续发展面临的重大难题^[5-8]。钢渣具有部分硅酸盐成分,具备潜在的胶凝活性,但由于钢渣成分复杂,来源不同,使得激发钢渣活性的效果差异很大^[9-12]。刘满超^[13]选用物理激发钢渣开发的钢渣-矿渣基充填胶凝材料不仅能够满足矿山充填强度和流动性需要,而且能够有效降低充填成本;董培鑫^[14]采用化学激发钢渣研制出适用于全尾砂充填的钢渣胶凝材料,当钢渣掺量为 10% 时能够满足矿山充填需要;张浩等^[15]采用碱激发方式结果表明,碱性激发剂能够有效激发钢渣的活性;刘轩等^[16]利用钢渣粉完全替代水泥制备全固废混凝土,当钢渣粉的比表面积 640 m²/kg、掺量为 25% 时得到性能较好的全固废混凝土;Gao Tianming 等^[17]利用钢渣生产水泥熟料,最大钢渣掺量是 14.30%。目前针对提高钢渣材料综合利用的研究较多,但

大多集中于一种或两种激发材料开展探究,较少探究三种及以上激发剂种类协同对钢渣活性激发的效果。

基于此,在机械磨粉的基础上,采用自制早强剂、芒硝、氢氧化钠等多种化学激发剂系统考察不同激发剂种类对钢渣材料活性的激发效果,最大程度提高钢渣潜在活性,提升钢渣在水泥中的掺量,以期提高钢渣的综合利用率,为工业固废资源化利用奠定基础。

1 原材料及物化特性

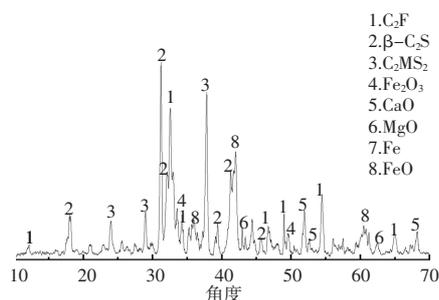
1.1 试验原材料

钢渣采自宁夏某钢铁集团的转炉钢渣 ($D_{50} = 36.85 \mu\text{m}$, $D_{90} = 195.6 \mu\text{m}$),并对钢渣材料进行主要化学成分分析,见表 1,钢渣的碱度系数为 2.22,为碱性钢渣。图 1 为钢渣的 XRD 图谱和粒径分布图。氢氧化钠(分析纯,上海沃凯生物技术有限公司),硫酸钠、三乙醇胺和无水乙醇均由国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯级别试剂,水泥采用宁夏赛马水泥有限公司生产的 P·O 42.5 标号水泥。

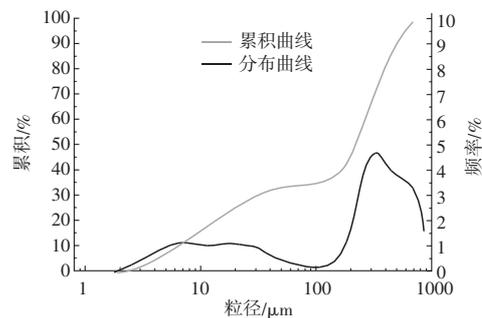
表 1 钢渣化学主要成分及含量

Table 1 Composition of the steel slag

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe
19.92	4.08	40.83	12.48	16.69



(a) 钢渣 XRD 图谱



(b) 钢渣粒径分布

图 1 钢渣组份 XRD 图谱和粒径分布图

Fig. 1 XRD pattern and size distribution of the steel slag

1.2 试验方法

将钢渣用球磨机粉磨,时间分别为 10、20、30、40 min,获得不同粒径的钢渣粉;以早强剂、芒硝、氢氧化钠、钢渣掺量为正交实验因素(见表 2),按照水泥胶砂强度检验标准进行钢渣替代水泥强度试

验,水灰比为 0.4,试件尺寸 40 mm × 40 mm × 160 mm,浇筑成型后置入标准养护箱(温度 20℃,湿度 95%)养护,养护至 3 和 7 d 龄期,进行单轴抗压强度,选择力学性能最优的试件,对其进行 XRD 和 SEM 测试。

表 2 钢渣替代水泥正交实验设计表
Table 2 Orthogonal experiment table of cement replaced by steel slag

实验编号	钢渣掺量	早强剂	芒硝	氢氧化钠
1	10	1	2.0	0.5
2	10	2	2.5	1.0
3	10	3	3.0	1.5
4	10	4	3.5	2.0
5	15	1	3.0	2.0
6	15	2	3.5	1.5
7	15	3	2.0	1.0
8	15	4	2.5	0.5
9	20	1	3.5	1.0
10	20	2	3.0	0.5
11	20	3	2.5	2.0
12	20	4	2.0	1.5
13	25	1	2.5	1.5
14	25	2	2.0	2.0
15	25	3	3.5	0.5
16	25	4	3.0	1.0

1.3 实验测试及表征

采用激光粒度仪 (Bettersize2000) 进行钢渣微粉颗粒级配测试。使用万能材料试验机 (CMT5305) 进行抗压强度测试, 加载速率设置为 500 N/s。利用 X 射线衍射仪 (DX-2700) 进行物相组成测试。采用场发射扫描电子显微镜 (SSX-550) 进行微观组织结构测试。

2 结果及分析

2.1 机械激发对钢渣粒径的影响

利用球磨机将钢渣粉进行粉磨试验, 粉磨时间控制为 10、20、30 和 40 min, 结果见表 3 和图 2 所示。

由表 3 和图 2 可知, 随着粉磨时间的增加, 钢渣

的粒度逐渐变小, 分布曲线逐渐左移。其中粉磨 40 min 相比粉磨 10 min, D_{10} 下降 36.7%, D_{50} 下降 35.1%, D_{90} 下降 18.1%; 相比原始钢渣, D_{50} 下降 72.9%, D_{90} 下降 85.4%。说明经过适当的机械磨粉, 钢渣中的粗颗粒急剧变小, 且细颗粒变化幅度要小于粗颗粒的变化幅度, 说明磨粉到一定程度, 细颗粒更难进一步磨细, 综合 4 个时间段的粒径变化及粉磨经济成本, 20 min 粉磨时间最佳。

表 3 粉磨后钢渣粒径参数
Table 3 Particle size parameters of steel slag after grinding

粉磨时间 /min	特征粒径/ μm				
	D_{10}	D_{50}	D_{50}	D_{60}	D_{90}
10	5.86	9.43	15.39	19.48	34.83
20	4.78	7.86	14.56	17.18	31.97
30	4.08	7.80	11.76	14.65	29.36
40	3.71	6.29	9.99	13.38	28.54

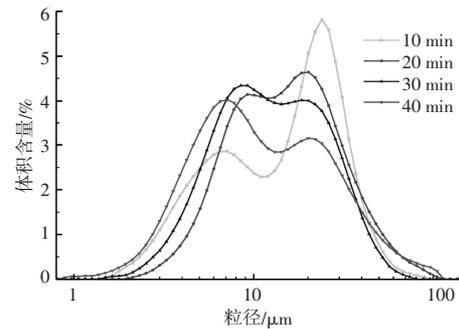
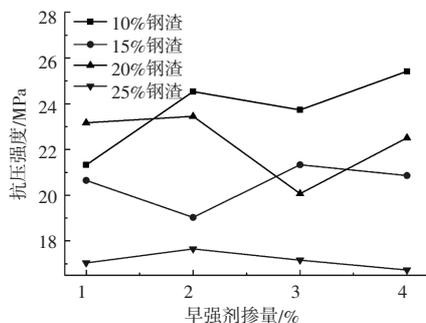


图 2 钢渣粒径随粉磨时间变化曲线

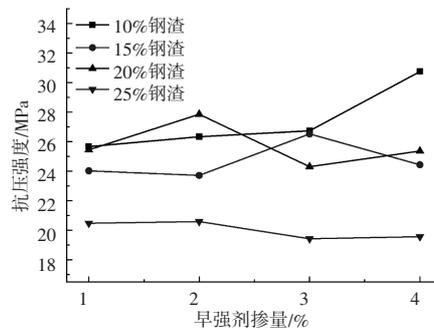
Fig. 2 Curve of steel slag particle size with grinding time

2.2 早强剂对钢渣活性的影响

由图 3 可以获悉, 在不同钢渣掺量比例条件下, 3、7 d 龄期水泥抗压强度随早强剂的变化波动幅度较大。当钢渣掺量为 10% 时, 水泥抗压强度随早强剂掺量呈现逐步增加的变化趋势; 钢渣掺量为 15% 时, 水泥抗压强度随早强剂掺量呈现先降低后增加



(a) 3 d 抗压强度



(b) 7 d 抗压强度

图 3 钢渣替代水泥强度随早强剂掺量变化曲线

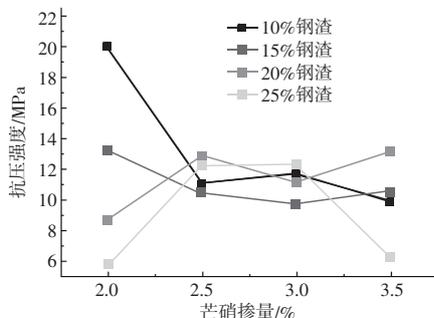
Fig. 3 The strength curve of cement replaced by steel slag with early strength agent

材料科学

的变化趋势, 钢渣掺量为 20% 和 25% 时, 水泥抗压强度随早强剂掺量基本呈现先增加后降低的变化趋势。这表明钢渣掺量与早强剂掺量之间有最佳比例, 钢渣掺量一定范围之内时, 早强剂激发效果随掺量增加越好; 超过一定范围时, 早强剂的激发效果就不明显。综合 3 d 和 7 d 龄期强度, 钢渣掺量 20%, 早强剂掺量 2.0% 为最佳比例。

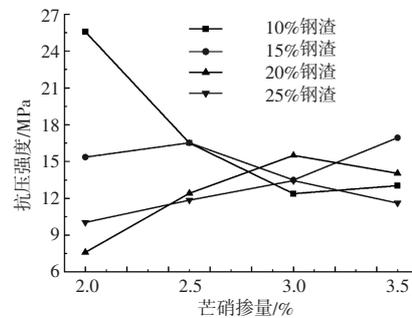
2.3 芒硝掺量对钢渣活性的影响

由图 4 可知, 在钢渣掺量为 10% 时, 3 和 7 d 水泥抗压强度随芒硝掺量增加呈现逐渐降低的变化趋势, 且在 2.0%~2.5% 范围之内降低幅度非常明显;



(a) 3 d 抗压强度

在钢渣掺量 15%、20% 和 25% 时, 水泥抗压强度随芒硝掺量增加呈现先增大后降低的变化趋势, 表明芒硝在钢渣掺量处于一定范围内, 激发效果随着钢渣掺量越多越强。这是由于当钢渣掺量较低时, 系统里面主要以水泥水化为主, 芒硝的掺入降低了水泥水化过程, 因此强度降低; 而当钢渣掺量较多时, 水化过程中钢渣水化的比例增强, 芒硝的掺入能够有效激发钢渣活性, 因此强度逐步增大。综合强度变化情况, 得到最佳芒硝掺量和钢渣掺量分别为 3.0% 和 20%。



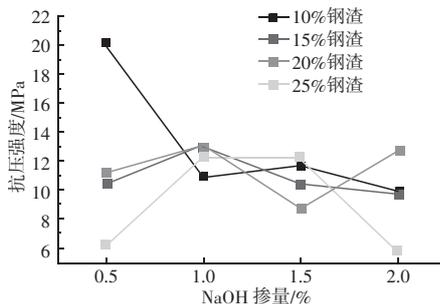
(b) 7 d 抗压强度

图 4 钢渣替代水泥强度随芒硝掺量的变化曲线

Fig. 4 The strength curve of cement replaced by steel slag with mirabilite

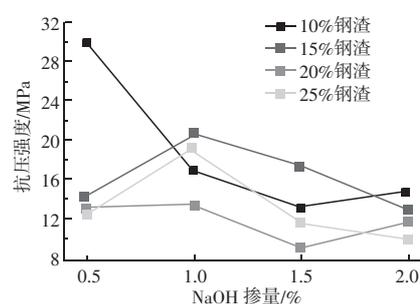
2.4 NaOH 掺量对钢渣活性的影响

由图 5 可知, 在钢渣掺量为 10% 时, 3 和 7 d 水泥抗压强度随 NaOH 掺量增加而逐渐降低; 在 15%、20% 和 25% 的钢渣掺量比例, 3 和 7 d 水泥抗压强度



(a) 3 d 抗压强度

随 NaOH 掺量呈先增加后降低的变化趋势, 表明 NaOH 在钢渣掺量较多时会对钢渣活性有明显的激发效果。综合 3 和 7 d 水泥抗压强度变化情况, 得到最佳 NaOH 掺量和钢渣掺量分别为 1.0% 和 25%。



(b) 7 d 抗压强度

图 5 钢渣替代水泥强度随氢氧化钠掺量的变化曲线

Fig. 5 The strength curve of cement replaced by steel slag with NaOH

2.5 钢渣替代水泥 X 衍射分析

钢渣掺量为 25% 的试件标准养护至 3、7 d 后, 制取适量样品烘干并研磨至粉末进行 XRD 测试, 测试结果如图 6 所示。3 d 龄期的浆体中已经开始部分水化, 水化产物主要是方解石 (CaCO_3) 和氢氧化钙石

($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 随着养护时间的增加, 钢渣中的氧化钙和氧化硅逐渐发生反应, 氢氧化钙石的衍射峰加强, 体系中氢氧化钙石含量不断增加, 生成硅酸二钙 (Ca_2SiO_4) 和 C-S-H 凝胶, 促进体系的力学性能进一步提升。

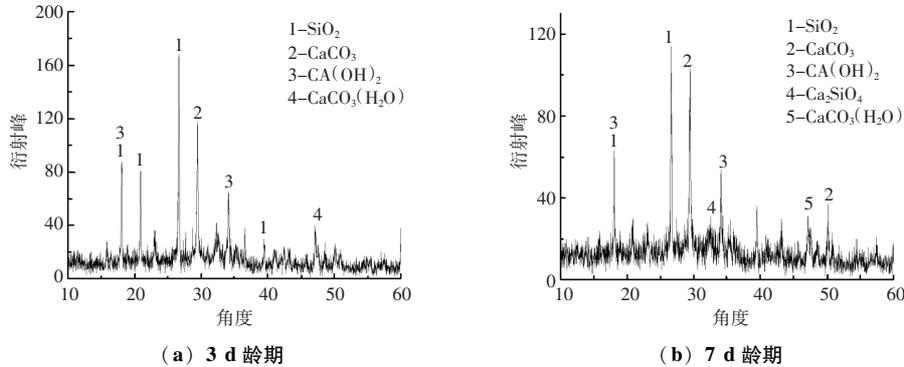


图6 钢渣替代水泥水化产物 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of hydration products of cement replaced by steel slag

2.6 钢渣替代水泥微观形貌分析

图7是钢渣掺量为25%的水化产物微观组织图。由图可知,3d时体系内部已经开始水化反应,能够观测到的水化产物是六方板状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体和无定形的C-S-H凝胶,另外表面有针棒状水化产物钙矾石生成,但水化产物量和种类较少,明显看

出此时试件结构疏松,空隙较大。养护至7d龄期,浆体的结构逐渐密实,空隙明显减少,真棒状钙矾石变得更为粗大且互相交织,形成明显的纤维网状结构,这表明体系中的活性成分进一步与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生水化反应,促使体系变得更为致密,宏观上试块的力学性能进一步增强。

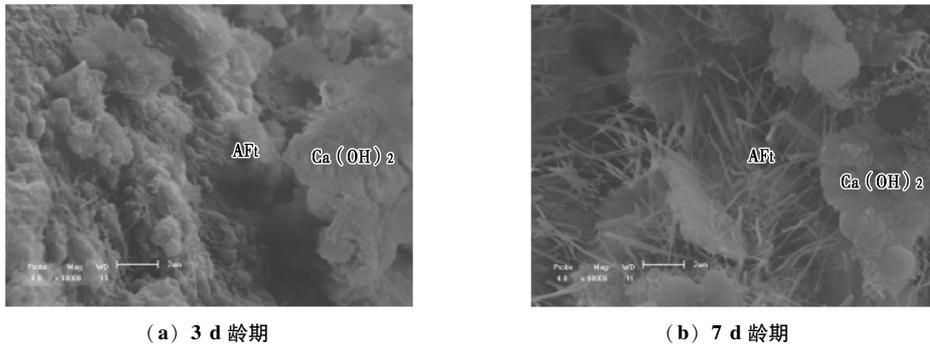


图7 钢渣替代水泥水化产物 SEM 图

Fig. 7 SEM microstructures of hydration products of cement replaced by steel slag

3 结论

(1) 通过机械磨粉实验,钢渣粒径分布曲线逐渐左移,随着粉磨时间的增加,钢渣中粗颗粒比细颗粒变化幅度更大,细颗粒更难进一步磨细,最佳粉磨时间为20 min。

(2) 三种激发剂协同能够有效激发钢渣的潜在活性,早强剂掺量为2.0%,芒硝掺量为3.0%,NaOH掺量为1.0%,钢渣掺量为25%时,激发效果最佳,力学性能最优。

(3) 钢渣替代水泥水化产物主要是方解石(CaCO_3)、氢氧化钙石($\text{Ca}(\text{OH})_2$)和硅酸二钙(Ca_2SiO_4),随着养护龄期的增加,水化产物产状更

加粗大且相互交织,形成纤维网状结构,使力学性能进一步增强。

参 考 文 献

- [1] 何智海, 张晓翔, 詹培敏, 等. 钢渣粉及其对水泥基材料性能的影响研究进展 [J]. 混凝土, 2020 (2): 83-89, 93.
- [2] 裴德健, 华绍广, 汪大亚, 等. 采选冶过程典型固废的高附加值利用研究进展 [J]. 中国资源综合利用, 2022, 40 (4): 128-132.
- [3] 李宇, 刘月明. 我国冶金固废大宗利用技术的研究进展及趋势 [J]. 工程科学学报, 2021, 43 (12): 1713-1724.
- [4] 韩世旺, 王鲁元, 张兴宇, 等. 钢渣与污泥协同资源化研究进展 [J]. 化学通报, 2023, 86 (1): 83-90, 104.
- [5] 李正学, 戴绍斌, 马保国, 等. 钢渣-粉煤灰-硅灰复合改性剂对硫铝酸盐水泥性能的影响 [J]. 硅酸 (下转第39页)

能(流动性(扩展度)、抗压强度和放热量)的影响程度,通过正交试验设计和 AHP 层次分析法,得出 4 个因素对指标的影响程度,结论如下:

(1) 粉煤灰掺量对流动性影响较大,偏高岭土和硅灰掺量对抗压强度影响较大,水泥掺量对放热量影响最大。

(2) 通过 AHP 层次分析法和权重分析,得出 4 个因素对 C150 超高性能混凝土综合评价影响权重依次为:粉煤灰(0.35) > 偏高岭土(0.29) > 硅灰(0.20) > 水泥(0.17),粉煤灰和偏高岭土对 C150 超高性能混凝土综合性能影响较大。通过权重比较获得了最优组合 A2B3C3D4(水泥掺量 700 kg/m³、硅灰掺量 200 kg/m³、偏高岭土掺量 100 kg/m³、粉煤灰掺量 150 kg/m³)。

针对 C150 这类原材料种类较多,材料掺量范围不确定的超高性能混凝土,通过正交试验和 AHP 层次分析法可以快速并准确的确定最优配合比,对后期设计具各类特点的超高性能混凝土起指导作用。

参 考 文 献

[1] 2021 年中国超高性能混凝土(UHPC)技术与应用发展报告(上)[J]. 混凝土世界, 2022, 152(2): 24-33.
[2] 魏久淇,李磊,王世合,等.超高性能混凝土临空板接触爆炸

破坏效应实验研究[J]. 爆炸与冲击, 2022, 42(4): 28-35.

- [3] 余睿,范定强,水中和,等.基于颗粒最紧密堆积理论的超高性能混凝土配合比设计[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1145-1154.
[4] 黄伟. 矿物掺合料对超高性能混凝土的水化及微结构形成的影响[D]. 南京:东南大学, 2017.
[5] 温得成,魏定邦,吴来帝,等.基于 MAA 模型的 UHPC 基体配合比设计和特性分析[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(7): 693-699, 743.
[6] 叶庆阳,薛聪聪,余敏,等.超高性能混凝土配合比设计与抗压强度试验研究[J]. 工业建筑, 2020, 50(3): 124-130, 141.
[7] 汪平航. 大体积 UHPC 箱梁锚固块水化热监测及数值分析[D]. 长沙:湖南大学, 2021.
[8] 熊鲲,吴小斌,徐少波,等.大体积超高性能混凝土温控措施及施工监测[J]. 水泥工程, 2019, 189(3): 86-89.
[9] 何廷树,申富强,王福川,等.复合使用高效减水剂与缓凝剂对水泥水化历程的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 217(6): 796-800.
[10] 熊华飞. 一次性浇筑厚尺寸承台大体积混凝土温控防裂研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2013.
[11] 朱鹏飞. 大掺量矿物掺合料胶凝材料体系水化放热规律研究[D]. 乌鲁木齐:新疆农业大学, 2017.
[12] 刘竞妍,张可,王桂华. 综合评价中数据标准化方法比较研究[J]. 数字技术与应用, 2018, 36(6): 84-85.
[13] 郭穗勋,黄榕波. 正交试验层次分析法[J]. 大学数学, 2004, 20(1): 4.
[12] 蒋亮. 钢渣氧化重构及重构钢渣的组成、结构与性能[D]. 北京:中国建筑材料科学研究总院, 2018.
[13] 刘满超. 矿山充填胶凝材料的研究及应用[D]. 石家庄:河北科技大学, 2018.
[14] 董培鑫. 鞍钢大型铁矿全尾砂胶凝材料和高浓度料浆流变特性研究[D]. 北京:北京科技大学, 2018.
[15] 张浩,王林,龙红明. 基于 XRD 与 FTIR 的碱钢渣胶凝材料复合激发机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(7): 2302-2306.
[16] 刘轩,崔孝伟,倪文,等. 钢渣粉对全固废混凝土强度的影响[J]. 金属矿山, 2016(10): 189-192.
[17] GAO T M, DAI T, SHEN L, et al. Benefits of Using Steel Slag in Cement Clinker Production for Environmental Conservation and Economic Revenue Generation[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 282: 124538.

(上接第 29 页)

盐通报, 2020, 39(1): 175-181.
[6] 蒋亮,吴婷,马良富,等.改质转炉钢渣的易磨性研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 4034-4039.
[7] 李健生,李家茂,葛雪祥,等.早强型钢渣胶凝材料的制备与性能表征[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2020, 37(4): 321-326.
[8] SINGH S K, VASHISTHA P. Development of newer composite cement through mechano-chemical activation of steel slag[J]. Construction and Building Materials, 2021, 268: 121147.
[9] 王会刚,彭彝,岳昌盛,等.钢渣改性研究进展及展望[J]. 环境工程, 2020, 38(5): 133-137, 106.
[10] 赵计辉. 钢渣的粉磨/水化特征及其复合胶凝材料的组成与性能[D]. 北京:中国矿业大学, 2015.
[11] 崔孝伟. 以钢铁行业固废为原料的高强高性能混凝土研究[D]. 北京:北京科技大学, 2017.