



首届宝钢冶金废弃资源 综合利用技术论坛

论文集

宝钢科学技术协会环保学会
宝钢集团企业开发总公司
二〇〇六年十二月

目 录

第一部分 钢渣、高炉水渣、粉煤灰、脱硫石膏综合利用

- 1 利用转炉渣制备高纯纳米氧化铁的研究 (作者:东北大学材料与冶金学院 史培阳 刘承军等)1
- 2 利用转炉渣制备硫酸钙晶须的研究 (作者:东北大学材料与冶金学院 刘承军 史培阳等)6
- 3 钢渣对水泥水硬化影响的研究 (作者:同济大学环境材料研究所 施惠生 郭晓璐等)10
- 4 粉煤灰对水泥浆体早期水化和孔结构的影响 (作者:同济大学环境材料研究所 施惠生 邓恺等)15
- 5 脱硫石膏在建筑节能中的应用 (作者:上海市建筑科学研究院 叶蓓红)20
- 6 以 FGD 脱硫石膏为缓凝剂的水泥及其混凝土性能研究 (作者:上海市建筑科学研究院 李 阳)23
- 7 钢铁渣的农业资源化利用 (作者:宝钢研究院环境与资源所 王如意 陈荣欢等)31
- 8 铬渣的无害化处理和综合利用 (作者:宝山钢铁股份有限公司技术中心 石 磊 陈荣欢等)36
- 9 转炉钢渣的处理及利用技术简介 (作者:宝山钢铁股份有限公司研究院 陈荣欢 石 磊等)41
- 10 钢渣矿渣复合微粉作水泥混凝土掺合料的研究 (作者:首钢技术研究院资环所 唐卫军 任中兴等)47
- 11 我国粉煤灰陶粒产业现状 (作者:首钢总公司环保产业事业部 张向伟 马刚平等)51
- 12 DP10 钢渣干混砂浆的研制 (作者:首钢资源综合利用科技开发公司 于宪章 李成宜等)54
- 13 钢渣细集料有关性能的研究 (作者:武钢技术中心 方宏辉)58
- 14 转炉渣的风淬处理及综合利用 (作者:马钢技术中心 叶 平 刘玉兰等)65
- 15 加快钢铁渣资源化利用是钢铁企业的一项紧迫任务 (作者:中国京冶工程技术有限公司 朱桂林 中冶集团建筑研究总院 孙树杉)70
- 16 宝钢钢渣资源化工业技术系统解决方案研究与实践 (作者:上海宝钢冶金建设公司 金 强)79
- 17 铁尾矿烧结制砖工艺研究 (作者:梅山矿业公司 张剑锋 衣德强等)83
- 18 粉煤灰磨细厂新增分选工艺方案可行性研究 (作者:上海宝钢生产协力公司 刘百臣 沈燕华)86
- 19 高炉矿渣微粉组分对混凝土质量的影响 (作者:上海宝钢生产协力公司 同济大学材料学院 康 明 李建华)90
- 20 商品混凝土现浇楼板裂缝综合控制措施及工程实践 (作者:上海宝钢生产协力公司 康 明 苏州科技学院土木系 张小伟)96
- 21 矿渣微粉性能及粉磨工艺的研究 (作者:上海宝钢生产协力公司 沈燕华)102
- 22 掺石膏对矿粉生产和应用的影响 (作者:上海宝钢生产协力公司 王彩英)106
- 23 COREX 渣性能初探 (作者:上海宝钢生产协力公司 曹黎颖 单卫良)109
- 24 GS 新型石膏复合胶凝材料的研究 (作者:上海宝钢生产协力公司 单卫良 曹黎颖等)112

- 25 对 GB/T18046-2000《用于水泥和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》强度指标(活性指数)的商榷
..... (作者:上海宝钢生产协力公司 曹黎颖)116
- 26 上海宝钢生产协力公司水渣、矿粉产业环境浅析
..... (作者:上海宝钢生产协力公司 陈钟慧 胡逸凡)120
- 27 矿物掺合料对砂浆脆性的影响 (作者:上海宝钢生产协力公司 赵玉静)127
- 28 矿渣微粉配制免蒸压 C80 混凝土的试验研究
..... (作者:上海宝钢生产协力公司 赵玉静)134
- 29 炉底干渣在混凝土小型空心砌块和多孔砖中的应用
..... (作者:上海宝钢生产协力公司 朱春江)136
- 30 宝钢电厂烟气脱硫石膏综合利用途径和展望
..... (作者:上海宝钢生产协力公司 华 旺)140
- 31 脱硫石膏的资源化利用与分析 (作者:同济大学 刘红岩 施惠生等)145
- 32 新型复合矿物掺和料性能研究 (作者:上海宝钢生产协力公司 李建华)149
- 33 高炉煤气热风炉在梅宝公司高炉矿渣磨机系统中的应用..... 152
- 34 梅宝矿渣微粉的特性及在混凝土中的应用
..... (作者:南京工业大学材料学院 杨 静 南京梅宝新型建材有限公司 王 磊等)154
- 35 宝钢钢渣配制灌浆材料的性能研究 (作者:上海宝钢综合开发公司 徐 莉,顾文飞等)157
- 36 利用宝钢电厂脱硫石膏研制粉刷石膏产品
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 唐欧靖、陈元峻等)160
- 37 转炉滚筒渣在商品干粉砂浆中的应用技术研究
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 顾文飞 徐 莉等)163
- 38 高炉干渣代砂用于水泥干粉砂浆的试验研究
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 顾文飞 唐欧靖)169
- 39 宝钢转炉渣——水泥生产中的绿色资源 (作者:上海宝钢综合开发公司 徐 兵 徐永斌)172
- 40 利用脱硫石膏开发粉刷石膏砂浆产品 (作者:上海宝钢综合开发公司 滕 华)175

第二部分 除尘灰、含铁尘泥、氧化铁红、氧化铁磷综合利用

- 1 利用钢生产中的废弃资源制备磁流变液和氮化铁磁粉
..... (作者:东北大学 晁月盛 余武明,宝钢研究院 沈晓林 王东彦)179
- 2 高炉瓦斯泥资源化利用工艺试验研究
..... (作者:东北大学钢铁冶金研究所 沈峰满 宝钢集团上海梅山有限公司 张佩盈)182
- 3 转底炉工艺生产海绵铁关键技术探讨.....
..... (作者:宝钢研究院环境与资源研究所 张友平 周渝生)187
- 4 转底炉直接还原炼铁工艺的发展 (作者:宝钢研究院环境与资源研究所 周渝生 张友平)191
- 5 含铬污泥球团在钢铁工业中的应用前景
..... (作者:宝山钢铁股份有限公司技术中心 石 磊 陈荣欢等)197
- 6 鞍钢含铁尘泥的综合利用现状和发展
..... (作者:鞍钢实业集团公司综合利用分公司 丁 勇 潘秀娟)201

- 7 冶金除尘灰高强度成型技术研究 (作者:首钢总公司技术研究院 时朝昆 冷廷双等)207
- 8 钢铁厂高锌尘泥处理工艺现状 (作者:首钢总公司技术研究院 包向军 任中兴等)211
- 9 首钢除尘灰特性分析及分类研究 (作者:首钢总公司环保产业事业部 吴宏斌 马刚平等)215
- 10 钢厂含铁尘泥生产氧化铁颜料的研究开发
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 张宏锦、谭刚等)218
- 11 除硅泥饼生产铁黑产品过程中的颜性能控制
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 黄华特 刘 军等)222
- 12 铁黑生产过程中的工艺参数对产品的影响
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 丁雪良 谭刚等)227
- 13 宝钢转炉尘泥冷固球团生产及返回转炉应用
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 徐兵 孙立民等)231
- 14 掺杂与烧结对功率 MnZn 铁氧体的影响..... (作者:上海大学理学院物理系 龚小燕)234
- 15 宝钢 LT 灰及转炉渣用于铁水预处理脱磷剂的实践
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 徐 兵,王兆达等)237
- 16 铁氧体磁性材料用氧化铁红的生产及应用
..... (作者:横店集团东磁股份有限公司中央研究所 杨武国 包大新等)241
- 17 作为钢铁副产品的氧化铁 (作者:天通控股股份有限公司 须田茂昭 张冀平等)244
- 18 宝钢氧化铁(Fe_2O_3)综合利用的现状与发展 (作者:上海宝钢磁业发展有限公司 孔 毅)252
- 19 锰锌软磁铁氧体料粉市场的现状及发展趋势
..... (作者:上海宝钢磁业发展有限公司 徐辉宇)256
- 20 Fe_2O_3 在软磁铁氧体中的应用 (作者:上海宝钢磁业发展有限公司 陆麒发)259
- 21 浅议超高纯氧化铁红的制取 (作者:上海宝钢磁业发展有限公司 冯 炜)263
- 22 真空蒸馏法处理热镀锌渣回收金属锌 (作者:昆明理工大学 杨 斌 刘大春等)266

第三部分 废耐材利用、冶金辅料

- 1 国内外钢铁行业用后耐火材料的利用状况 (作者:首钢技术研究院 赛音巴特尔)269
- 2 铁沟料的再生利用研究 (作者:宝钢研究院 姚金甫 田守信等)272
- 3 炼钢系统耐火材料回收再利用技术的研究 (作者:宝钢分公司炼钢厂 汪 宁)277
- 4 用后高炉主沟浇注料的再生利用
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 陈元峻 宝钢研究院 姚金甫等)282
- 5 用后刚玉-尖晶石质浇注料的综合利用研究
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 陈元峻 冯慧俊等)289
- 6 用后废弃 $\text{MgO}-\text{C}$ 砖的再生利用
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 冯慧俊 宝钢股份公司技术中心 田守信等)
- 7 废弃钢包铝镁碳砖的再生综合利用 (作者:上海宝钢生产协力公司 管玉萍)293
- 8 宝钢用后粘土汤道砖的综合利用 (作者:上海宝钢综合开发公司 张永明 冯慧俊等)299
- 9 冶金废弃耐火材料综合利用的研究进展 ... (作者:上海宝钢综合开发公司 齐晓青 陈元峻等)302
- 10 回收废料在渣沟捣打料中的应用 (作者:上海宝钢综合开发公司 冯 峰)310

-
- 11 小炉盖废料资源综合利用探讨 (作者:上海宝钢综合开发公司 赵 贵 张耀璜等)313
 - 12 PL 系列复合粘结剂的研制及用于 Corex 型煤的探讨
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 徐 兵 徐永斌等)317
 - 13 新型钢包覆盖剂的研制 (作者:上海宝钢综合开发公司 徐永斌 徐 兵等)321
 - 14 TB - P 无碳预熔中空型碱性中间包覆盖剂的研制开发
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 王兆达 丁劲光等)325
 - 15 不锈钢模铸复合型固体保护渣的研制和应用
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 王兆达 徐 兵等)328
 - 16 电炉用脱氧护炉剂的研究开发 (作者:上海宝钢综合开发公司 徐永斌 徐 兵等)334
 - 17 喷雾造粒生产中间包覆盖剂的工艺优化
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 孙立民 徐永斌等)336
 - 18 中高粘度混合废油再生工艺的研究与应用
..... (作者:上海宝钢综合开发公司 孙晓峰,葛浩杰等)339
 - 19 冶金辅料配料计算软件的开发 (作者:上海宝钢综合开发公司 孙立民 范高玉等)344
 - 20 宝钢轧制废乳化油再生工艺探索 (作者:上海宝钢综合开发公司 刘嘉法,葛浩杰等)348

利用转炉渣制备高纯纳米氧化铁的研究

史培阳, 刘承军, 姜茂发

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁, 沈阳 110004)

摘要:采用溶剂热结晶法制备工艺,以转炉渣为原料,硫酸为浸出剂,聚乙二醇为溶剂,氢氧化钠为沉淀剂,制备高纯纳米氧化铁。然后借助 XRD、SEM 和化学分析,对样品进行表征,研究结果如下:以转炉渣为原料可以制备高纯纳米氧化铁,当 pH 由 4 升高到 8 时,氧化铁的晶体形态从粒状逐渐向片状晶过渡,氧化铁的纯度显著降低;当反应温度由 140℃ 升高到 170℃ 时,晶体的平均粒度由 50nm 增加到 800nm,均匀性降低,晶体形态由球晶向针状晶过渡,颜色逐渐变红。在本实验条件下,最佳的 pH=5,最佳的温度为 160℃。

关键词:转炉渣;纳米氧化铁;热结晶法;pH;反应温度;

中图法分类号: TQ682.2 TG 146.4

文献标识码: A

Making Constructional High – purity Nano – Fe₂O₃ from converter slag

Shi Peiyang Liu Chengjun Jiang Maofa

(College of materials and metallurgy, Northeastern University, Shengyang, 11004, China)

Abstract: Nano – Fe₂O₃ was prepared from converter slag by hydrothermal method, H₂SO₄ as leaching reagent, polyethylene glycol as dissolvent and NaOH as precipitating agent. It was investigated by XRD, SEM and composition analysis. The results showed that, it is possible to prepare nano – Fe₂O₃ by converter slag. As increasing of pH from 4 to 8, crystal morphology was changed from grainy crystal to flaky crystal, and the purity of Fe₂O₃ became terrible. When reaction temperature increased from 140℃ to 170℃, the average crystal granularity increased from 50nm to 800nm, and crystal uniformity descended. Crystal morphology was changed from spherocrystal to acicular crystal, and the color of samples reddened gradually. On the experimental condition, the optimal pH was 5, and the optimal hydrothermal temperature was 160℃.

Key words: Converter slag; Nano – Fe₂O₃; Hydrothermal method; pH; Reactor temperature

随着钢铁工业的快速发展,我国已连续 9 年成为世界钢铁第一的国家,但钢铁行业的固体废弃物利用率较低,在环境意识越来越强的今天这与中国的世界第一钢铁大国地位极不相称^[1]。转炉渣为转炉炼钢过程中的副产物,如能利用转炉渣制备高纯纳米氧化铁,不仅可以有效利用资源,而且还能扩展其应用范围。纳米氧化铁是一种重要的纳米材料,因其具有良好的磁性、耐光性和对紫外光具有强吸收和屏蔽效应,可广泛用于新型磁性记录材料、电子、涂料、橡胶、油墨、塑料、催化剂及生物医学等领域^[2-4]。制备纳米氧化铁

的方法较多,归纳起来可分为溶胶凝胶法、水热法、固相法、沉淀法和水解法等。Matijevic^[5]等将 NaH₂PO₄ 加入到 FeCl₃ 水解液中,得到纺锤形氧化铁。Lucian Diamandescu 等^[6]将 Fe(OH)₃ 沉淀分别在中性、强碱性环境下,在 160℃ ~ 300℃ 进行水热处理,加入柠檬酸钠或草酸作形状控制剂,得到了 0.1 μm ~ 30 μm 针形、六边形、多边形及球形氧化铁;李巧玲等^[7]利用微波加热,沸腾回流条件下进行 Fe³⁺ 的强迫水解,得到纺锤形和缓立方形均匀的纳米 α – Fe₂O₃。虽然高纯纳米氧化铁的制备方法较多,还存在着较多问题,如:高纯

米氧化铁的提纯问题,以及在水热条件下纳米氧化铁的结晶行为方面的研究还不够深入。本文以转炉渣为原料,借助 XRD、SEM 和化学分析,对水热法条件下的纳米氧化铁的结晶行为进行表征,为转炉渣制备高纯纳米氧化铁的奠定基础。

1 实验

1.1 原料

转炉渣,现场废弃物;硫酸,化学纯;聚乙二醇,化学纯;氢氧化钠,化学纯。

1.2 试样制备

以转炉渣与硫酸反应后所得到的浸出液为原料,在室温下滴加氢氧化钠溶液,控制 pH 值 5 ~ 10,往溶液中吹入空气,使溶液中的二价铁离子氧化成三价铁,并形成氢氧化铁前驱体,将氢氧化铁溶液加入到高压釜中,控制在聚乙二醇介质加入量,升温至 140℃ ~ 180℃,恒温 60min,分离、洗涤(乙醇)至无硫酸根离子,分析氧化铁晶体成分、粒度、形态的变化。

1.3 样品测试

取部分氧化铁试样采用化学分析方法,分析氧化铁的纯度;

取部分氧化铁试样超声波振荡后,喷金处理,再使用日本岛津公司 SSX-550 扫描电子显微镜观察对试样的粒度和形貌进行观察;

取部分氧化铁试样使用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪进行分析,测定氧化铁的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对纳米氧化铁结构的影响

图 1 为不同 pH 值下纳米氧化铁 XRD 图。从图 1 中可以看出,在相同水热条件下,pH 值的改变没有使氧化铁衍射峰角度发生变化,但是 pH 值的变化对氧化铁的衍射峰强度影响相对较大,随着 pH 值的升高,氧化铁的衍射峰强度增大,说明氧化铁的晶化程度随着 pH 值的升高而增加。在其他因素不变的条件下,不同 pH 值的氧化铁晶体生长速度是不同的,由于氧化铁晶体的生长实质上是一个 Fe^{3+} 的水解 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的结晶 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的脱水和 Fe_2O_3 结晶的过程,如反应(1)所示,而水解和溶解反应过程如反应(2)所示,随着溶液中的 pH 值的升高,溶液中的 H^+ 含量相对

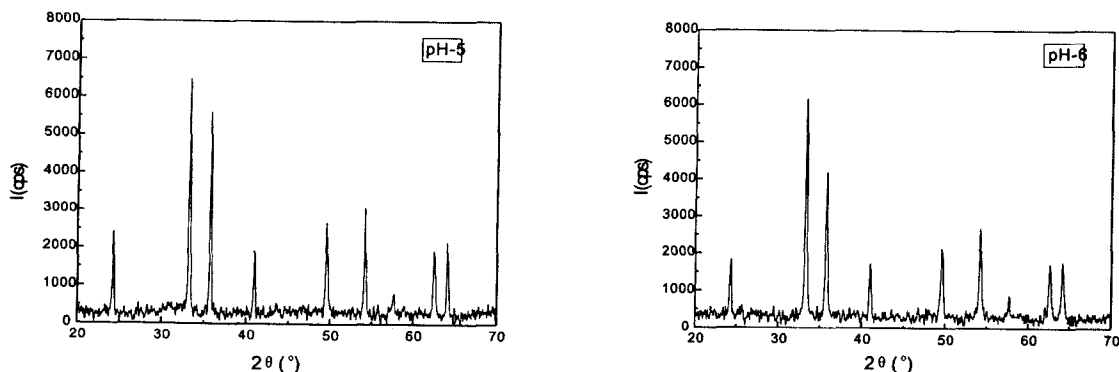
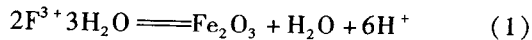


图 1 在不同 pH 值下的纳米氧化铁 XRD 曲线
Fig.1 XRD pattern of nano - Fe_2O_3 with various pH

减小,使溶解反应速度降低, Fe^{3+} 的在溶液中的水解相对速度加快,有利于形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 晶核,促进 Fe_2O_3 晶体的生长。

总反应方程如下:



水解和溶解反应过程如下:

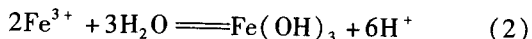


图 2 为在不同 pH 值下的纳米氧化铁 SEM 图像。从图 2 中可以看出,随着 pH 值的升高,晶体尺寸增大,纳米氧化铁的晶体形态从粒状逐渐向片状晶过渡,晶体尺寸逐渐增大,从 50nm 到 1μm 以上。当 pH > 7 时,氧化铁晶体的平均粒度达到 1μm 以上,晶体均匀性急剧下降,当 pH = 5 时,晶体形态呈球状分布,平均粒径为 40nm。

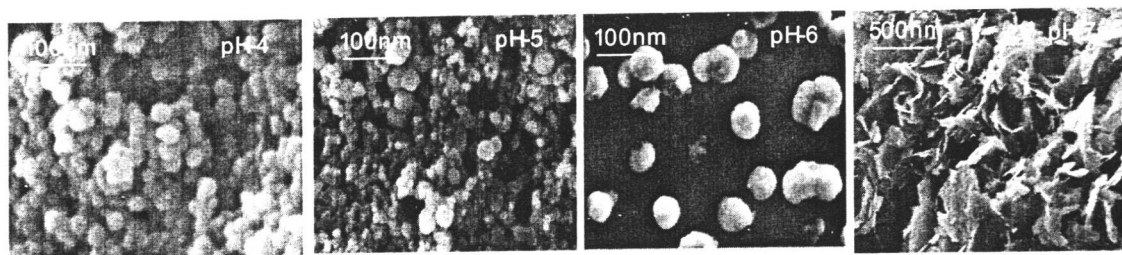


图 2 在不同 pH 值下的纳米氧化铁 SEM 图像

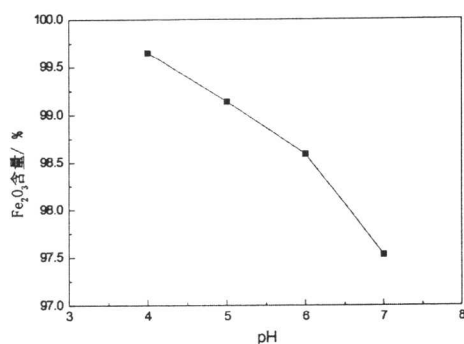
 Fig. 2 SEM micrographs of nano- Fe_2O_3 with various pH


图 3 不同 pH 值下氧化铁的成分

 Fig. 3 Color of Fe_2O_3 with various component

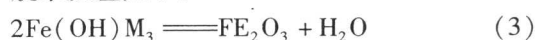
图 3 为不同 pH 值下纳米氧化铁的成分结果。从图 3 中可以看出,随着 pH 值的升高,氧化铁的纯度呈下降的趋势,说明高 pH 值的条件下不利于获得高纯氧化铁物质。这和氢氧化铁的形成条件有关,高 pH 值条件下,虽然使溶解反应速度降低, Fe^{3+} 的在溶液中的水解相对速度加快,有利于形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 晶核,促进 Fe_2O_3 晶体的生长,但是 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 等离子在溶液中的水解速度同

样加快。因此,在微酸性条件下,有利于氧化铁成分的净化。

2.1 结晶温度对纳米氧化铁结构的影响

图 4 为不同水热温度的纳米氧化铁 XRD 曲线。从图 4 中可以看出,在 pH 值一定的条件下,随着温度的升高没有使氧化铁衍射峰角度发生变化,但是衍射峰强度相对增强。氧化铁晶体的生长实质上是一个 Fe^{3+} 的水解- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的结晶- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的脱水和 Fe_2O_3 结晶的过程,脱水反应如(3)所示,一方面在密闭条件下,因为温度的升高使溶剂的平衡蒸气压升高,脱水反应的速度加快,反应速度可用化学反应动力学的阿累尼乌斯 Arrhenius 方程表示,即在反应速度 v 与热力学温度 T 之间满足 $V = A\exp(\frac{Q}{RT})$,随着水热温度的升高,反应速度增大是显而易见的。

脱水反应如下:



另一方面,根据晶体生长动力学理论,晶化

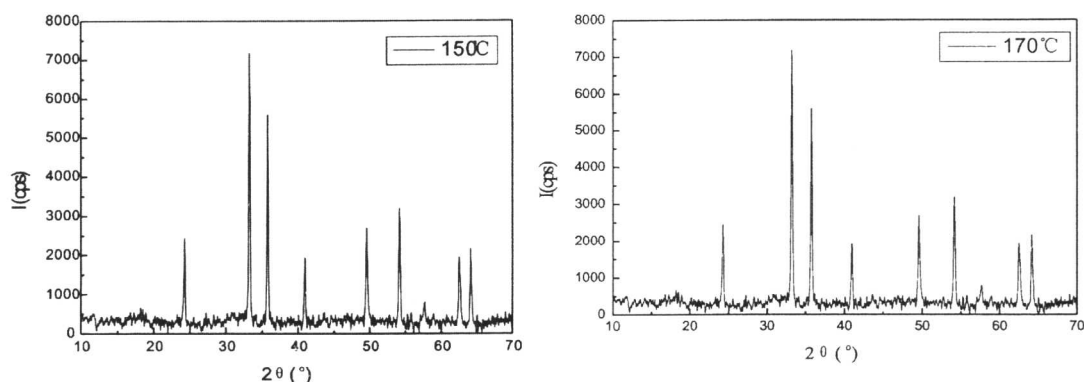


图 3 在不同水热温度下的纳米氧化铁 XRD 曲线

 Fig. 3 XRD pattern of nano- Fe_2O_3 with various hydrothermal temperature

过程中晶粒生长速率为:

$$u = A \left[\exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right] \quad (4)$$

式中: u 为晶粒生长速率; A 为常数; E 为晶粒生长活化能; R 为气体常数; F 为非晶态与晶态之间摩尔自由能差。因为 $\Delta F \gg RT$, 所以 $\ln u \approx \frac{E}{RT} + A$, A 为常数, 因此水热温度的升高, 晶体生长

速度相对增大。

图4为不同温度下的纳米氧化铁 SEM 图像。从图4中可以看出, 随着温度的升高, 晶体尺寸逐渐增大, 晶体形态从球晶逐渐向针状晶体过渡。当反应温度由 140°C 升高到 170°C 时, 晶体的平均粒度由 50nm 增加到 800nm , 均匀性降低。

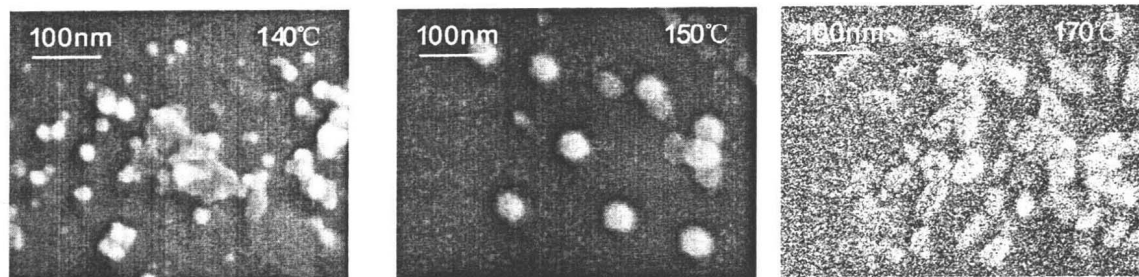


图4 不同水热温度下的纳米氧化铁 SEM 图像

Fig. 4 SEM micrographs of nano- Fe_2O_3 with various hydrothermal temperature

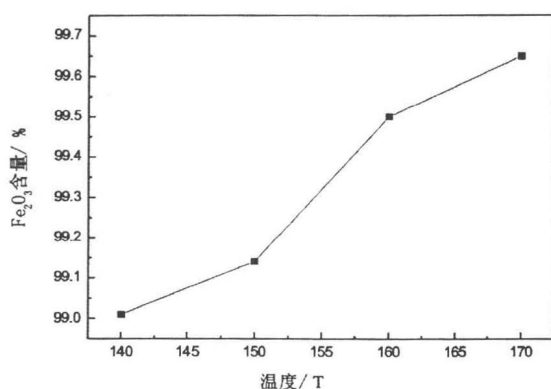


表2 不同温度下氧化铁的成分

Table 2 Color of Fe_2O_3 with various component

图5为不同温度下纳米氧化铁的成分结果。从图5中可以看出, 随着温度的升高, 氧化铁的纯度逐渐升高, 杂质元素含量逐渐减少; 说明随着温度的升高, 有利于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 向 Fe_2O_3 转变, 同时还利于杂质元素的溶解。

结论

(1) 随着 pH 值的升高, 纳米氧化铁的晶体形态从粒状逐渐向片状晶过渡, 但氧化铁的含量逐渐降低;

(2) 随着 pH 值的升高, 反应时间由 90min 可以缩短到 30min , 氧化铁的晶体形态从粒状逐渐

向片状晶过渡;

(3) 当反应温度由 140°C 升高到 170°C 时, 晶体的平均粒度由 50nm 增加到 800nm , 均匀性降低, 晶体形态由球晶向针状晶过渡, 氧化铁的含量逐渐升高。

(4) 在本实验条件下, 最佳的 $\text{pH} = 5$, 最佳的水热温度为 160°C 。

参考文献

- [1] 王绍文, 梁富智, 王纪曾. 固体废弃物资源化技术与应用 [M]. 冶金工业出版社, 2003.
- [2] Huang Q, Kim H, Huang E et al. Miscibility in organic/inorganic hybrid nanocomposites suitable for microelectronic applications Comparison of modulated differential scanning calorimetry and fluorescence spectroscopy [J]. Macromolecules, 2003, 36 (20): 7661-7671.
- [3] Rosokha S, Kochi J. Novel arene receptors as nitric oxide (NO) sensors [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 (20), 5620-5621.
- [4] Kandori K, Yasukawa A, Ishikawa T. Roles of metal ions in the formation of hematite particles from forced hydrolysis reaction [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(8): 2635-2643.
- [5] Matijevic E, Scheiner P, Ferric hydrous oxide sols III Preparation of uniform particles by hydrolysis of $\text{Fe}(\text{III})$ chloride nitrate and perchlorate solutions [J]. J. Colloid Interface Sci., 1978, 63: 509-524.
- [6] Sorescu M, Grabias A. Diamandescu, Lucian Magnetite/ Nickel and Magnetite/Cobalt Multilayer Nanostructures Obtained by Pulsed Laser Deposition [J]. Materials Research Society Symposi-

- um - Proceedings, 2003v, 777: 59 - 64.
- [7] 李巧玲(Li Qiao ling), 魏雨(Wei Yu), 李琳(Ji Lin) et al. 微波辐射制备均匀 α -Fe₂O₃ 纳米胶粒的研究(Study on the Preparation of Monodispersed Nanoparticles Hematite by Microwave Irradiation) [J]. HUAXUE SHIJIE (CHEMICAL WORLD), 2006, 47(10): 551 - 554.

利用转炉渣制备硫酸钙晶须的研究

刘承军, 史培阳, 姜茂发
(东北大学材料与冶金学院)

摘要: 本文以转炉渣为原料采用水热法制备硫酸钙晶须, 通过 XRD、显微镜分析和成分分析, 系统研究反应温度对硫酸钙晶须结晶行为的影响。研究发现: 固液比对硫酸钙晶须影响较大, 随着固液比的增大, 硫酸钙晶须的直径减小; 随着反应温度的升高, 硫酸钙晶须的长径比呈先增大后减小的趋势, 随着反应温度的升高, 硫酸钙结晶水由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 经 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ 逐渐向 CaSO_4 转变的时间缩短。

关键词: 关键词: 转炉渣; 硫酸钙; 水热法; 晶须

Making Constructional calcium sulfate whisker from converter slag

LIU Chengjun SHI Peiyang JING Maofa
(Northeastern University School of material and metallurgy)

Abstract: Calcium sulfate whisker was prepared from converter slag by hydro-thermal method. The effects of reaction temperature on calcium sulfate whisker crystallization behavior were investigated by XRD, SEM and composition analysis. In this study, solid-to-liquid ratio had serious effect on calcium sulfate whisker. The diameter of calcium sulfate whisker was decreased with the increasing of solid-to-liquid ratio. As increasing of reaction temperature, the slenderness ratio of calcium sulfate whisker increased at first, but it decreased at higher temperature. Calcium sulfate was changed from $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ to $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$. At last, it was changed to mixture with $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ and CaSO_4 .

Keyword: Converter slag; Calcium sulfate; Hydro-thermal method; Whisker

随着钢铁工业的快速发展, 固体废弃物逐年增多, 转炉渣就是其中的一种, 排放量一般为粗钢产量的 10% ~ 15%^[1], 因为转炉渣中钙含量较高, 存在粉化现象, 制约其应用, 目前转炉渣的利用率仅为 30%, 如用转炉渣制备硫酸钙晶须, 既可以减少环境污染, 又可以创造经济效益。

硫酸钙晶须是以单晶形式生长的形状类似短纤维的须状单晶体, 长径比一般大于 10^[2]。由于其具有优良的力学性能、化学稳定性、无毒和价格低等特点, 广泛应用于橡胶、涂料和塑料等行业^[3]。目前国内外研究较多集中于一水、半水和无水硫酸钙晶须, 其制备方法主要有两种: 水压热法和常压酸化法^[4-6]。

本文以转炉渣为原料, 通过转炉渣与酸反应得到硫酸钙, 再采用水热法工艺, 通过 XRD 和显微镜分析, 研究反应温度对硫酸钙晶须形态的影响, 探讨硫酸钙晶须的形成机理, 为转炉渣的综合利用

提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

转炉渣, 某钢铁厂废渣; 硫酸, 化学纯; 碳酸钠, 化学纯。

1.2 实验方法

将转炉渣磨制粒度为 0.074mm, 取定量的转炉渣与适量硫酸反应, 经分离得到硫酸钙, 取定量的硫酸钙, 在一定液固比和温度条件下制备硫酸钙晶须。

1.3 分析方法

采用 OLYMPUS STM6 MEASURING MICROSCOPE 显微镜对晶须形貌进行观察;

采用日本理学 D/max - RB - X 射线衍射仪对晶须组成进行分析。

采用激光粒度分析仪对显微镜照片进行粒度

分析。

2 结果与讨论

图 1 为不同液固比条件下硫酸钙晶须的图像。从图 1 中可以看出,在其它条件不变时,随着液固比增大,硫酸钙晶须平均直径和长径比发生了明显变化,硫酸钙晶须的均匀性增加。

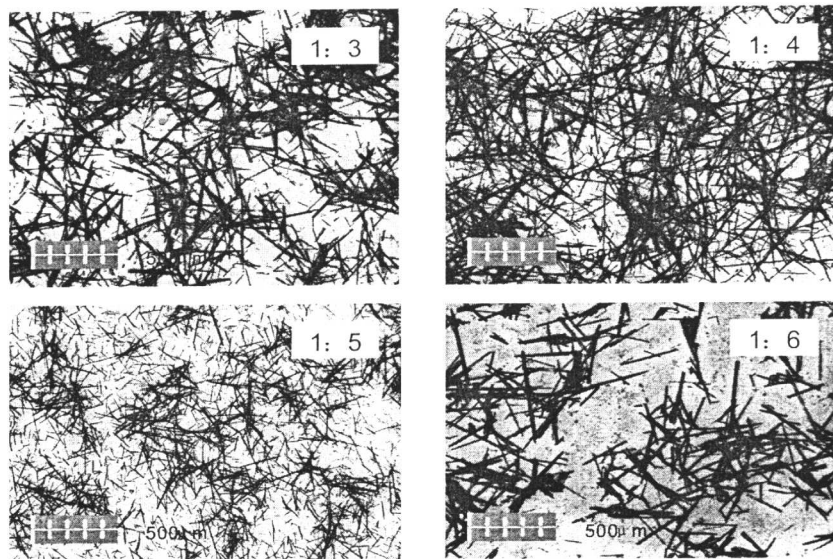


图 1 不同液固比条件下晶须的显微镜照片

Fig. 1 The microscope photograph of whisker under different L/S ratio

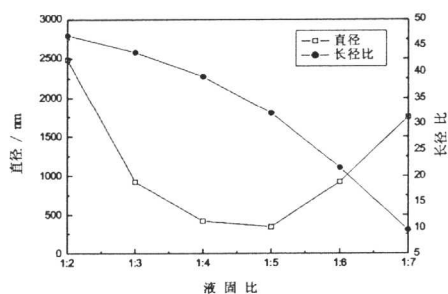


图 2 液固比对硫酸钙晶须长径比和直径的影响

Fig. 2 The dependence between L/S ratio and slenderness ratio and diameter

因为液固比越大,过饱和度越低,由于晶须生长速率与过饱和度成正比,在溶液中两水硫酸钙转变为—水硫酸钙及半水硫酸钙的速率越小;此外,液固比的大小直接影响晶须的成核数量,导致硫酸钙晶须的收率和质量发生变化,当过饱和度降低时,晶须的成核速率减小,在晶须表面容易发生二次成核现象,从而使晶须的直径增大。反之,液固比越小,过饱和度越大,晶须的成核速率增

如图 2 为不同固液比条件下,利用激光粒度分析仪对图 1 进行分析所得到的直径和长径比的变化规律。从图 2 中可以看出,随着固液比的增大,硫酸钙晶须的长径比逐渐增大而,硫酸钙晶须平均直径呈先减小后增大的趋势,当液固比为 1: 3 时,硫酸钙晶须的直径达到最小,其值为 424nm。

大,晶须成核数量增多,过多晶核造成相对过饱和度和下降,从而改变纵向和横向生长速率,造成晶须的直径增大。

图 3 为不同固液比条件下的硫酸钙晶须衍射图。从图 3 中可以看出,随着固液比的减小,硫酸钙晶须的结晶水由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 逐渐向 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ 过渡。因为液固比的大小直接影响晶须的成核数量,液固比增大,成核数量增多,单位生成半水硫酸钙的时间相对缩短。另一方面过饱和度越大,导致半水硫酸钙速率反应速率增大,同样也会缩短生成半水硫酸钙的反应时间,说明固液比小的情况下有利于形成半水硫酸钙晶须。

图 4 为不同反应温度条件下的硫酸钙晶须显微镜照片。从图 4 中可以看出,反应温度对硫酸钙晶须的形态影响非常大。随着反应温度的升高,硫酸钙晶须的生长速度变化较大,但在本实验条件下,当温度高于 140°C 时,硫酸钙晶须的长度逐渐缩短。鲍智江^[7,8]等人认为:“硫酸钙的溶解

度随着温度的升高而下降”;造成温度升高到一定值时,液相中溶解的硫酸钙浓度降低,造成晶体

成核数量增多,单位硫酸钙晶核所需过饱和度降低,形成大量小而短的晶须。

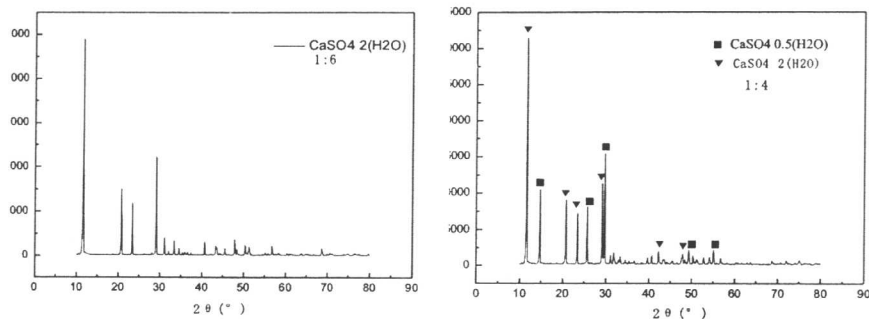


图3 不同液固比条件下晶须的XRD图

Fig. 3 the XRD graph of whisker under different L/S ratio

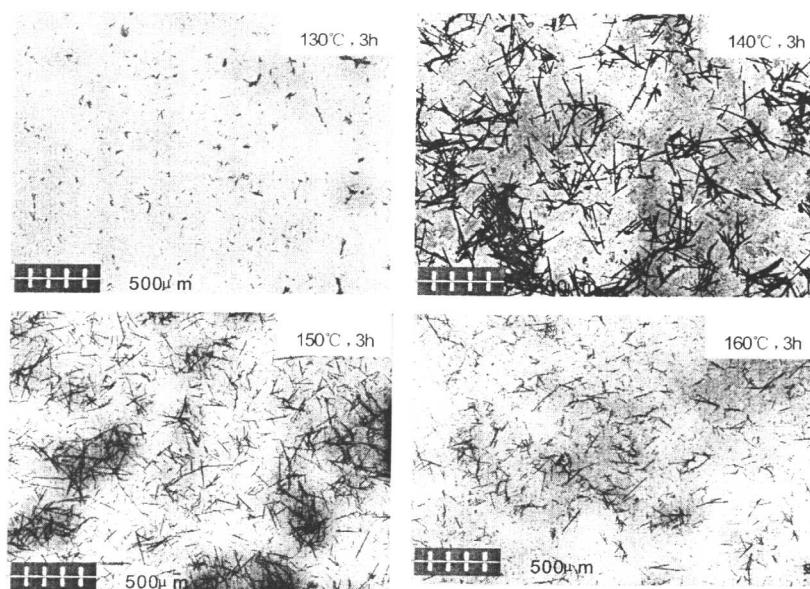


图4 不同反应温度下晶须的显微镜照片

Fig. 4 the microscope photograph of whisker under different temperature

图5为不同水热温度对硫酸钙晶须长径比的影响。从图5中可以看出,当温度较低时,硫酸钙晶须的长径比较小为7.01,随着温度的升高,硫酸钙晶须的长径比呈先增加后降低的趋势;当温度为150℃时,硫酸钙晶须的长径比达到最大值为22.71。

图6为不同水热温度下的硫酸钙晶须XRD图。从图6中可以看出,随着温度的升高,水合硫酸钙晶须由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 晶须经 $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ 逐渐向 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ 晶须和 CaSO_4 晶须过渡。这是因为随着温度的升高,硫酸钙的溶解速度增大,使硫酸钙晶须

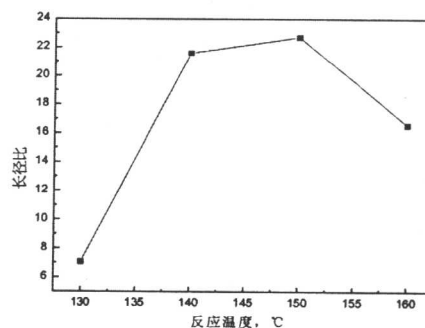


图5 反应温度与长径比的关系

Fig. 5 The dependence between temperature and slenderness ratio

的生长速度在温度高于 150°C 时有所下降,这同图 4 和图 5 的结论相一致。因此,合理的控制温

度对于 CaSO_4 晶须的形态和结构起着非常重要的作用。

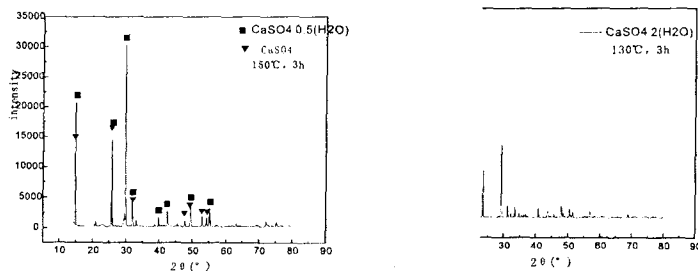


图 6 不同反应温度下晶须的 XRD 图

Fig. 6 the XRD graph of whisker under different temperature

4 结论

- (1) 利用转炉渣制备硫酸钙晶须是可行的。
- (2) 随着固液比的减小,硫酸钙晶须的长径比逐渐增大,硫酸钙内部结晶水由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 向 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ 转变。
- (3) 随着反应温度的升高,硫酸钙晶须的长径比呈先增大后减小的趋势,并且硫酸钙内部结晶水由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ 逐渐向 CaSO_4 转变。

参 考 文 献

- [1] 王绍文,梁富智,王纪曾. 固体废弃物资源化技术与应用[M]. 冶金工业出版社. 2003.
- [2] 张智敏,任建国,王自为. 无机合成化学及技术[M]. 中国

建材出版社,2002.

- [3] 王泽红,乔景慧,韩跃新等. pH 值对硫酸钙晶须直径的影响[J]. 金属矿山,2004,(340):39~42.
- [4] Weber M E, Kamal M R. Mechanical and microscopic investigation of whisker-reinforced silicone rubber[J]. Polymer Composites, 1992,13(2):131~135.
- [5] Xiangyang Hao, Guosheng Gai, Fangyun Luetal. Dynamic mechanical properties of whisker/PA66 composites at high strain rates[J]. Polymer, 2005, 46: 3528~3534.
- [6] 毛常明,陈学玺. 石膏晶须制备的研究进展[J]. 化工矿物与加工,2005,34(12):34~371.
- [7] 鲍智江,李建隆,王伟文. 硫酸钙在调和液中的溶解度[J]. 化学工程,1995,23(5):21~25.
- [8] 仲维桌,华素坤. 晶体生长形态学[M]. 北京:科学出版社,1999

钢渣对水泥水硬化影响的研究*

施惠生, 郭晓璐, 许碧莞, 郭 蕾

(同济大学环境材料研究所, 上海 200092)

摘要:研究了钢渣的掺量对水泥强度的影响, 采用 SEM 和 EDXA 分析了水化产物的形貌和微区化学成分, 并用 XRD 对水化产物的矿物组成进行了分析。结果表明, 钢渣磨细后活性有很大提高, 本文所使用的宝钢钢渣, 当比表面积为 $444.5 \text{ m}^2/\text{kg}$ 时, 其 28d 强度活性指标可达 82.4%; 钢渣的掺入会降低水泥的净浆抗压强度, 但随钢渣水化的全面进行, 7d 以后龄期的强度增长就较快, 至 120d 净浆抗压强度已与硅酸盐水泥相差甚小; 掺钢渣水泥的水化产物形貌与硅酸盐水泥的水化产物无明显差别, 都有六方片状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CSH 凝胶的形貌也与硅酸盐水泥的水化产物类似, 所不同的是此种凝胶含有较多的含铁相; 掺钢渣水泥的水化产物主要有 $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$ 、AFt 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 水化产物 $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$ 可能是粒硅钙石和无水斜方硅钙石 (C_2S_2) 的混合物, 或者是与之有关的一个相, 但 $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$ 的性质的确定还需要继续深入研究。

关键词: 钢渣; 高性能水泥; 强度; 水化产物; 硬化浆体

引言

随着人们对环保的重视程度越来越高, 水泥生产必须减少烧制熟料所用粘土、石灰石等消耗性天然原材料的使用, 尽可能地利用更多的工业废渣, 以减小环境压力。

钢渣具有水硬活性, 其矿物组成和硅酸盐水泥熟料相似, 由于不同钢渣的化学成分、性质差异太大, 生产出的钢渣水泥、钢渣矿渣复合水泥质量不稳定, 早期强度低, 有时甚至安定性不良, 水泥标号普遍较低, 因而限制了钢渣在水泥中的应用。但在水泥中掺加钢渣仍有较多优点, 如可以降低水泥的水化热、改善水泥的耐磨性等性能, 在大体

积混凝土、耐磨混凝土等方面有较大的应用前途。因此, 研究钢渣的掺入对高性能水泥水硬化的影响具有十分重大的意义。

本研究采用 C_3S 含量约 65% 的高胶凝性水泥熟料, 掺入 5% 的二水石膏, 并调整钢渣在水泥中的掺量, 以研究钢渣对高性能水泥水硬化的影响规律。

1 原材料及实验方法

1.1 原材料

熟料及石膏由江南小野田水泥厂提供, 钢渣由宝山钢铁公司提供。主要原材料的化学组成列于表 1。

表 1 原材料的化学成分分析

	TFe	MgO	CaO	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	MnO_2	Fe_2O_3	MFe	FeO	S	f - CaO
钢渣	23.04	9.25	43.18	1.66	1.78	7.02	3.68	10.99	0.68	18.88	0.05	15.83
硅酸盐水泥熟料		0.88	66.6	5.06		21.74		3.56			0.324	0.37

1.2 实验方法

水泥净浆抗压强度试验选用固定水胶比 0.27, 成型 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 立方体试件, 在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 相对湿度 90% 环境下养护至适当龄期后进行测试。

将到龄期的净浆试块破型后, 加入适量的无水乙醇中止水化, 然后用 SEM 和 EDXA 观察试样的表面形貌并进行微区元素分析, 以评价水泥的

水化情况; 并采用 XRD 分析水化产物的矿物组成。

2 结果分析与讨论

2.1 钢渣的粒度分析及显微形貌

磨细钢渣的体积分数粒度分布曲线见图 1。由激光粒度分析可以看出, 钢渣的颗粒直径集中在 $100\mu\text{m}$ 以下, $10\mu\text{m}$ 以下的细小颗粒占大多数。通过实验测得该钢渣比表面积为 $444.5 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。

* 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2001CB610705)

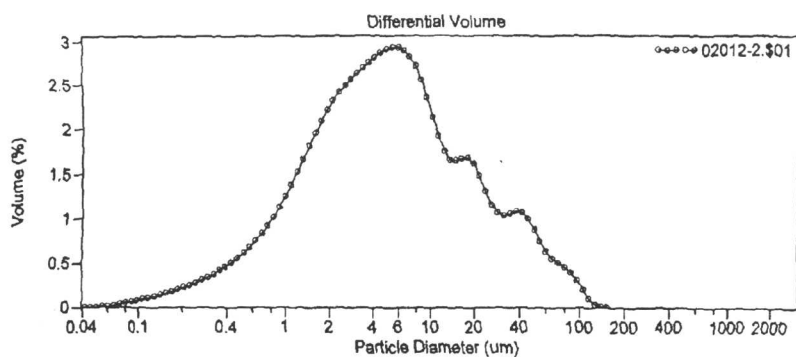


图1 宝钢钢渣体积分数粒度分布曲线

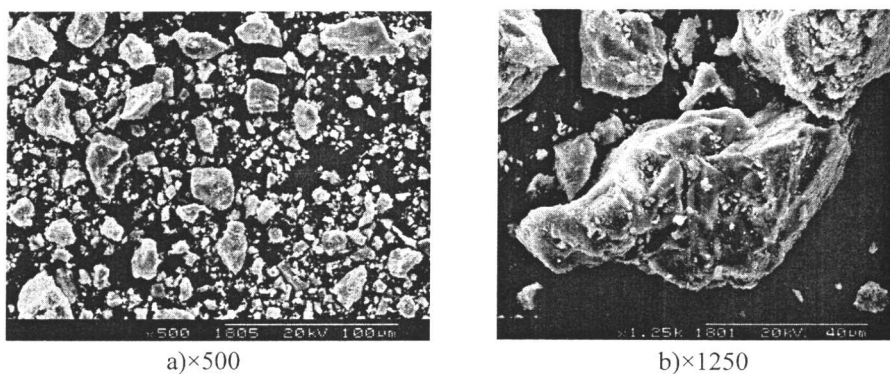


图2 钢渣的SEM 形貌

由图2钢渣的SEM照片可以看出,钢渣在扫描电镜下呈不规则的块状,颗粒大小不均,本研究所选用的钢渣粒径变化范围较小,粒径 $10\mu\text{m}$ 以

下的颗粒居多,有些钢渣颗粒表面还吸附着许多更细小的颗粒,因此钢渣的水化活性较高。表2列出了所用钢渣的28d活性试验结果。

表2 钢渣的28d活性指数

水泥胶砂强度 (MPa)	掺30%钢渣水泥胶砂强度 (MPa)	活性指数 (%)
55.3	45.6	82.4

2.2 钢渣掺量对水泥强度的影响

为研究钢渣对水泥强度的影响,对钢渣不同掺量时的水泥强度进行了比较。由图3可以看

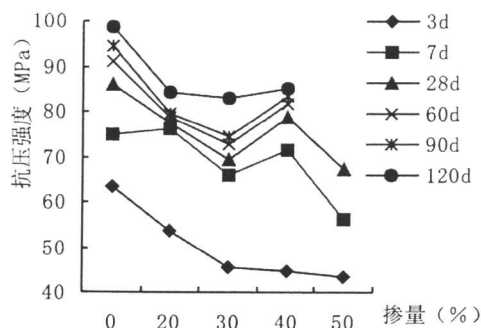


图3 钢渣掺量对水泥净浆抗压强度的影响

出,随着钢渣掺量的增大,净浆抗压强度呈逐渐下降的趋势,这种趋势在早期更加明显。而到了后期,由于钢渣的水化已经基本完成,所以随钢渣掺量增大,水泥强度降低的趋势减缓。在钢渣掺量为40%时,120d龄期时的强度甚至接近硅酸盐水泥的强度。

图4是不同钢渣掺量的水泥强度发展曲线,掺钢渣的水泥早期强度发展较慢,但7d及以后龄期强度增长较快,至120d抗压强度已与硅酸盐水泥相差甚小。

2.3 掺钢渣水泥硬化浆体的SEM及EDXA分析

下图是掺40%钢渣水泥水化3d、28d和90d的扫描电镜照片。

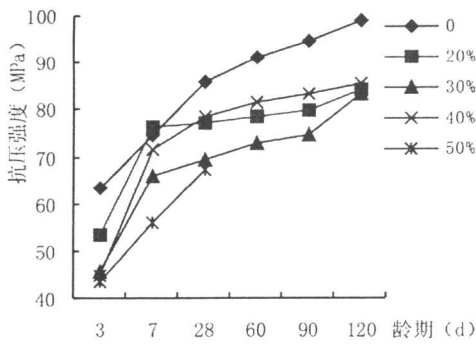


图4 钢渣掺量对抗压强度发展的影响

从图5中可以看出3d时水硬化反应已经大面积展开,有大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及少量 CSH 凝胶产生,此时结构比较疏松,孔隙率也较大,强度较低。水化进一步进行至 28d 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 明显减少, CSH 凝胶继续增多,结构变得密实,气孔减少,强度有较大提高,但结构仍显疏松。90d 时水化已经基本完成,硬化水泥浆体的结构得到进一步改善, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 大部分被钢渣水化反应所消耗,在扫描电镜下已经找不到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,同时结构中有大量 CSH 凝胶,还发现有少量钙矾石,浆体结构更加密实,强度已接近同龄期硅酸盐水泥强度。



图5 掺钢渣水泥水化产物的 SEM 形貌(×3000)

CSH 凝胶是硬化水泥浆体结构的重要组成部分,对掺钢渣水泥各龄期的水化产物 CSH 凝胶进行了 EDXA 能谱分析。通过图6及表3可以明显看出该 CSH 凝胶的化学组成同硅酸盐水泥水

化产生的 CSH 凝胶有较大不同,含有较多的铁化合物。强度试验表明,随 CSH 凝胶含量增多,长龄期掺钢渣水泥表现出较好的性能,强度接近硅酸盐水泥。

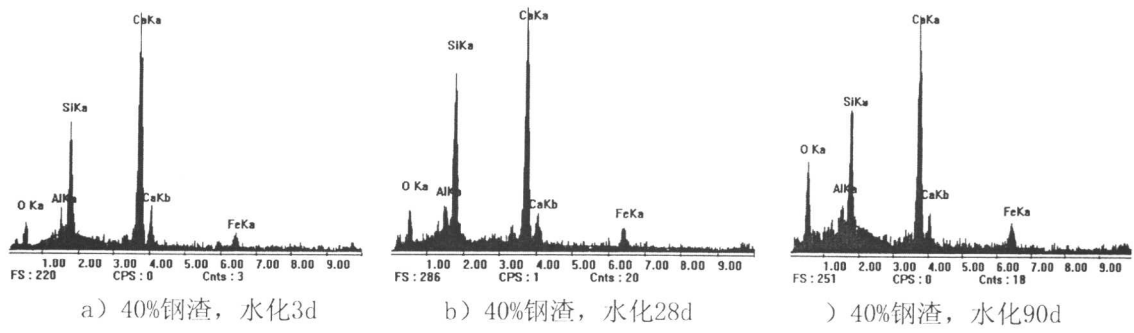


图6 掺钢渣水泥水化产物 CSH 的 EDXA 能谱分析

表3 掺钢渣水泥水化产物 EDXA 能谱分析对应点的化学组成

元素	3d		28d		90d	
	重量百分比 (%)	原子百分比 (%)	重量百分比 (%)	原子百分比 (%)	重量百分比 (%)	原子百分比 (%)
O K	35.402	56.847	37.021	57.764	50.636	71.499
Al K	2.102	2.001	4.113	3.805	2.322	1.944