



辽宁科技资助

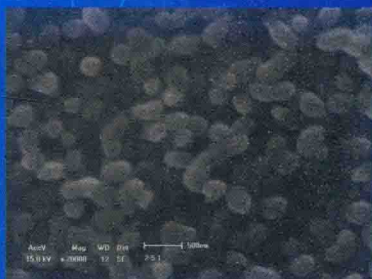
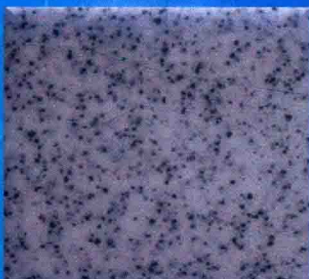
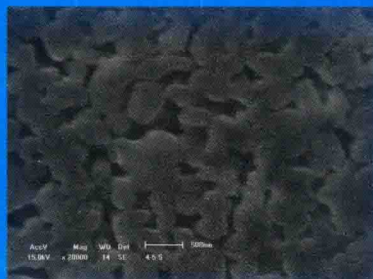
LIACONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

辽宁省自然科学基金资助项目 (2017ZD0001)

• 史培阳 姜茂发 著

矿渣微晶玻璃的制备 工艺与性能控制

Preparation and Performance Control of Slag Glass-Ceramics



非外借



辽宁科学技术出版社

LIACONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

辽宁省优秀自然科学著作

矿渣微晶玻璃的制备 工艺与性能控制

史培阳 姜茂发 著

辽宁科学技术出版社

沈阳

© 2018 史培阳 姜茂发

图书在版编目 (CIP) 数据

矿渣微晶玻璃的制备工艺与性能控制 / 史培阳, 姜茂发著. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2018. 10

(辽宁省优秀自然科学著作)

ISBN 978-7-5591-0862-3

I. ①矿… II. ①史… ②姜… III. ①矿渣—应用—微晶玻璃—制备 IV. ①TQ171.73

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 162177 号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路 25 号 邮编: 110003)

印刷者: 辽宁鼎籍数码科技有限公司

经销者: 各地新华书店

幅面尺寸: 185 mm×260 mm

印 张: 13.25

字 数: 290 千字

印 数: 1~1000

出版时间: 2018 年 10 月第 1 版

印刷时间: 2018 年 10 月第 1 次印刷

责任编辑: 陈广鹏 郑 红

封面设计: 李 嵘

责任校对: 栗 勇

书 号: ISBN 978-7-5591-0862-3

定 价: 45.00 元

联系电话: 024-23280036

邮购热线: 024-23284502

<http://www.lnkj.com.cn>

前 言

随着我国工业的快速发展，固体废弃物的排放量日益增加，受其利用率和利用水平的限制，大部分冶金固体废弃物未得到有效利用，不仅占用土地，且污染环境，亟待解决。矿渣微晶玻璃因具有良好的力学和化学性能，被广泛应用于建筑、化工和冶金等领域。2010年我国远景规划中就已指出“矿渣微晶玻璃作为二次资源综合利用的发展重点”；但受冶金尾矿废渣成分的影响，实现其无害化处理和资源化利用难度较大，由于这类冶金固体废弃物原则上均属于硅酸盐性质的材料，直接用于制备微晶玻璃，不仅可以提高固体废弃物的利用率，降低能耗，且符合我国可持续发展目标，同时也为尾矿废渣的高附加值利用开辟了一条新的途径。

本书总体来说，集中展现了东北大学钢冶金与资源循环研究所在矿渣制备微晶玻璃方面的学术研究成果，详细介绍了XRD、SEM-EDX、红外光谱和穆斯堡尔谱等先进测试手段在微晶玻璃结构分析方面的作用，全面阐述了碱土金属氧化物对微晶玻璃析晶行为和性能的作用机制，详细论述了熔融法和烧结法微晶玻璃的制备工艺，以及成分配比和工艺制度对微晶玻璃析晶行为和性能的影响规律。本书对实现尾矿废渣的无害化综合利用具有一定指导意义。本书的研究成果涉及东北大学钢冶金与资源循环研究所团队成员张大勇博士、张影博士和王媛媛硕士所做的工作，在此表示诚挚的感谢！此外，本书还引用了一些国内外科研工作者的研究成果，在此一并表示感谢！

由于笔者水平有限，难免在书写过程中存在疏漏之处，敬请批评指正。

作者
2018年5月

目 录

1 绪论	001
1.1 引言	001
1.2 尾矿废渣资源利用现状	002
1.2.1 铁尾矿资源利用现状	002
1.2.2 粉煤灰资源利用状况	002
1.2.3 硼泥资源利用状况	003
1.2.4 钢渣的综合利用现状	004
1.3 矿渣微晶玻璃	007
1.3.1 微晶玻璃	007
1.3.2 国外矿渣微晶玻璃的发展	008
1.3.3 国内矿渣微晶玻璃的发展	009
1.3.4 矿渣微晶玻璃的主要类型	010
1.3.5 矿渣微晶玻璃的制备方法	013
1.3.6 矿渣微晶玻璃的结构理论	014
1.3.7 矿渣微晶玻璃的析晶行为	018
1.3.8 烧结行为与析晶行为的相互作用	024
2 CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O 系烧结法微晶玻璃的析晶行为和性能	025
2.1 实验方法	025
2.1.1 烧结法微晶玻璃的制备方法	025
2.1.2 实验设备	026
2.1.3 分析与测试	026
2.2 CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O 系微晶玻璃组成设计	029
2.2.1 微晶玻璃组成设计依据	029
2.2.2 微晶玻璃组成设计方案	029
2.3 CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O 系微晶玻璃的析晶行为研究	030

2.3.1	初始析晶温度	030
2.3.2	析晶活化能	032
2.3.3	晶体生长方式	035
2.3.4	析晶相组成	036
2.3.5	红外光谱分析	039
2.3.6	晶体结构	046
2.4	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O系微晶玻璃的性能研究	050
2.4.1	表观体积密度	050
2.4.2	显微硬度	051
2.4.3	抗折强度	053
2.5	本章小结	055
3	MgO、B ₂ O ₃ 和Fe ₂ O ₃ 对烧结法微晶玻璃析晶行为和性能的影响	056
3.1	微晶玻璃组成设计	056
3.2	MgO、B ₂ O ₃ 和Fe ₂ O ₃ 对微晶玻璃析晶行为的影响	057
3.2.1	MgO、B ₂ O ₃ 和Fe ₂ O ₃ 对初始析晶温度的影响	057
3.2.2	MgO、B ₂ O ₃ 和Fe ₂ O ₃ 对析晶相组成的影响	059
3.2.3	红外光谱分析	062
3.2.4	扫描电镜分析	068
3.3	MgO、B ₂ O ₃ 和Fe ₂ O ₃ 对微晶玻璃性能的影响	072
3.3.1	表观体积密度	072
3.3.2	显微硬度	073
3.3.3	抗折强度	075
3.4	本章小结	076
4	利用铁尾矿、硼泥和粉煤灰烧结法制备微晶玻璃的析晶行为和性能	078
4.1	矿渣微晶玻璃组成设计	078
4.2	不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的析晶行为	079
4.2.1	硼泥配入量对初始析晶温度的影响	079
4.2.2	硼泥配入量对析晶相组成的影响	079
4.2.3	扫描电镜分析	081
4.2.4	红外光谱分析	082
4.2.5	穆斯堡尔谱分析	085
4.3	不同原料配比条件下矿渣微晶玻璃的性能	091
4.3.1	表观体积密度	091
4.3.2	显微硬度	092

4.3.3	抗折强度	092
4.4	不同晶化工艺条件下矿渣微晶玻璃的析晶行为	093
4.4.1	析晶温度对矿渣微晶玻璃析晶行为的影响	093
4.4.2	析晶时间对矿渣微晶玻璃析晶行为的影响	096
4.5	不同晶化工艺条件下矿渣微晶玻璃的性能	098
4.5.1	析晶温度对矿渣微晶玻璃性能的影响	098
4.5.2	析晶时间对矿渣微晶玻璃性能的影响	100
4.6	本章小结	102
5	碱土金属氧化物对熔融法微晶玻璃析晶行为和性能的影响	103
5.1	熔融法制备微晶玻璃的方法	103
5.2	实验设计	103
5.2.1	组成设计依据	104
5.2.2	组成设计方案	104
5.2.3	实验制备过程	104
5.3	碱土金属氧化物对微晶玻璃析晶行为的影响	105
5.3.1	碱土金属氧化物对初始析晶温度的影响	105
5.3.2	碱土金属氧化物对微晶玻璃析晶相组成的影响	105
5.3.3	红外光谱分析	107
5.3.4	晶体结构	111
5.4	碱土金属氧化物对微晶玻璃性能的影响	114
5.4	本章小结	118
6	熔融法工艺对微晶玻璃析晶行为和性能的影响	119
6.1	晶核剂对微晶玻璃析晶行为和性能的影响	119
6.1.1	晶核剂的设计	119
6.1.2	Cr_2O_3 对微晶玻璃析晶行为的影响	120
6.1.3	Cr_2O_3 对微晶玻璃性能的影响	121
6.2	组成对微晶玻璃析晶行为的影响	122
6.2.1	微晶玻璃组成设计	122
6.2.2	组成对微晶玻璃析晶温度的影响	124
6.2.3	组成对微晶玻璃析晶相的影响	125
6.2.4	组成对微晶玻璃显微结构的影响	126
6.3	组成对微晶玻璃性能的影响	129
6.4	热处理制度对微晶玻璃析晶行为的影响	130
6.4.1	热处理制度的设计原则	130

6.4.2	热处理制度的制定	131
6.5	热处理制度对微晶玻璃析晶行为的影响	132
6.5.1	X 线衍射分析	132
6.5.2	扫描电镜分析	132
6.6	热处理制度对微晶玻璃性能的影响	134
6.7	本章小结	138
7	碱土金属氧化物对熔融法制备转炉渣微晶玻璃结构和性能的影响	139
7.1	研究方案	139
7.1.1	实验原料	139
7.1.2	制备工艺	140
7.1.3	实验设计	140
7.2	$w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$ 对微晶玻璃结构和性能的影响	143
7.2.1	差热分析	143
7.2.2	结构分析	144
7.2.3	性能分析	148
7.3	$w(\text{MgO})/w(\text{SiO}_2)$ 对微晶玻璃结构和性能的影响	150
7.3.1	差热分析	150
7.3.2	结构分析	150
7.3.3	性能分析	152
7.4	CaO 和 MgO 对微晶玻璃结构和性能的影响作用比较	153
7.4.1	差热分析	153
7.4.2	结构分析	153
7.4.3	性能分析	154
7.5	本章小结	154
8	铁氧化物在转炉渣微晶玻璃中的作用机制	155
8.1	研究方案	156
8.2	差热分析	156
8.3	结构分析	158
8.4	性能分析	163
8.5	本章小结	163
9	晶核剂对微晶玻璃结构和性能的影响	165
9.1	研究方案	166
9.2	CaF ₂ 对微晶玻璃的结构和性能的影响	167
9.2.1	差热分析	167

9.2.2	结构分析	167
9.2.3	性能分析	169
9.3	Cr ₂ O ₃ 对微晶玻璃结构和性能的影响	170
9.3.1	差热分析	170
9.3.2	结构分析	171
9.3.3	性能分析	172
9.4	本章小结	173
10	配料制度对转炉渣微晶玻璃结构和性能的影响	174
10.1	研究方案	174
10.1.1	原料条件	174
10.1.2	制备方法	174
10.2	差热分析	175
10.3	结构分析	176
10.4	性能分析	180
10.5	本章小结	181
11	热处理制度对微晶玻璃结构和性能的影响	182
11.1	研究方案	182
11.2	热处理制度对微晶玻璃结构和性能的影响	183
11.2.1	核化制度	183
11.2.2	晶化制度	186
11.3	冷却制度对转炉渣微晶玻璃结构和性能的影响	191
11.3.1	结构分析	191
11.3.2	性能分析	192
11.4	本章小结	192
	参考文献	194

1 绪论

1.1 引言

走可持续发展的道路作为当今世界发展的主题思想,是在人类认识自然、改造自然和适应自然的过程中逐步发展与形成的。20世纪80年代后期,世界环境与发展委员会把“可持续发展”的含义表达为“既满足当代人发展需要,又不影响后代人满足他们自身发展需要的能力”。近年来,我国各个研究领域也高度关注可持续发展的

问题。随着社会的进步和经济的发展,国家制订了“可持续发展”战略目标,要把循环经济理念贯穿到社会、经济和文化多个领域,提出了全面建设和谐社会的宏伟目标^[1]。资源综合利用面临着新的机遇和挑战,我们要努力实现资源优化配置与可持续发展目标的有机结合,将清洁生产、资源综合利用和可持续消费等融为一体,进而使固体废弃物实现减量化、资源化和无害化处理,推动经济系统与自然生态系统实现和谐循环,促进环境保护,维护自然生态的平衡系统。

仅就工业领域而言,随着尾矿和废渣排放量的逐年增加,由其带来的环境污染问题也日趋严重,而这些固体废弃物对环境危害主要表现在:对水体的污染、土壤严重盐渍化及对自然生态环境的破坏。由于露天采矿和各类废渣、废石和尾矿的堆置,被侵占和破坏的土地高达586万多公顷,被破坏的森林达106万多公顷,被破坏的草地达26.3万多公顷,地表植被遭到严重破坏,大量堆放的尾矿废渣导致严重的水土流失和土地荒漠化,其根本原因是二次资源没有得到很好的循环利用。据《中国环境年鉴》统计^[2],我国由尾矿和废渣引起的环境污染每年造成的经济损失高达690亿元,部分自然生态被破坏造成的经济损失每年达265亿元,两项合计高达955亿元,占工农业总产值的14%左右。

图1.1为近年来我国工业固体废物产生与利用现状^[3-5]。从图1.1中可以看出,2014年我国工业固体废弃物的排放总量在 3.5×10^9 t左右,虽然固体废弃物的利用量与产生量呈同步增长的趋势,但与发达国家相比,无论是在固体废弃物的利用率方面还是在利用技术方面还存在一定差距。如果我国固体废物综合利用率每提高1个百分点,那么每年将可减少约 3.5×10^7 t固体废弃物的排放量。目前,我国工业固体废物利用率接近60%左右,固体废物资源化已成为解决环境污染的重要途径之一。

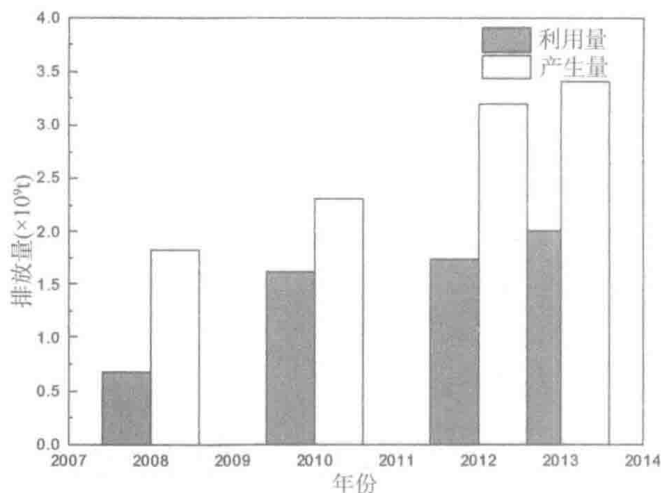


图 1.1 我国工业固体废物产生与利用现状

1.2 尾矿废渣资源利用现状

1.2.1 铁尾矿资源利用现状

我国铁尾矿具有数量大、粒度细、类型多和性质复杂的特点。全国累计堆存的铁尾矿量高达十几亿吨，占全部尾矿堆存总量的近 1/3，铁尾矿年排放量高达 5.8×10^7 t。目前，一些发达国家，如美国、英国、法国和澳大利亚等，尾矿的利用率达到 70% 以上，而我国尾矿综合利用率较低，仅为 7%^[6]。

铁尾矿不仅占用土地和破坏植被，而且污染环境。目前，我国铁尾矿的主要利用方向是建筑领域和公路交通，主要包括利用铁尾矿生产墙体材料、水泥、玻璃制品、建筑陶瓷、耐火材料和铺路材料等。

图 1.2 为近年来我国铁尾矿产生量^[6-8]。从图 1.2 中可以看出，我国铁尾矿的产出量呈逐年递增的趋势，2006 年我国铁尾矿增至 3.92×10^8 t，2013 年铁尾矿产出量达到了 8.21×10^8 t，预计 2015 年我国铁尾矿产生量将达到 8.5×10^8 t 以上。目前，我国堆存的铁尾矿量高达 1.00×10^{10} t 以上，占全部尾矿堆存量的近 1/3；其中辽宁省铁尾矿产生量最大，仅鞍山地区累计堆存量已达到 8×10^8 t 以上，且每年以 4×10^7 t 的排放量递增，分别输送到 8 个尾矿库。目前，铁尾矿主要用于生产路基材料 and 水泥等。

1.2.2 粉煤灰资源利用状况

我国作为以煤为主要能源的国家，在电力工业中以煤炭为主的能源结构短期内不会改变，更不可能减少煤炭的消耗量。随着我国发电量逐年递增，燃煤总量也随之急剧上升。粉煤灰作为热电厂采用燃煤生产电力过程中排放的一种固体废弃物，随着我国火力发电工业的迅速发展，排放量也相应随之增大。表 1.1 为我国粉煤灰

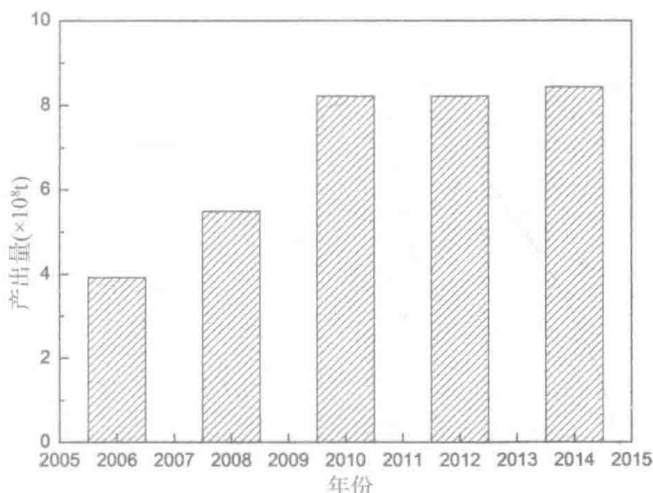


图 1.2 我国近几年铁尾矿产出量

排放与利用现状^[9]。由表 1.1 可见, 2000 年以后我国粉煤灰利用率基本上维持在 67% 左右, 而利用量呈逐年递增的趋势。

表 1.1 我国粉煤灰排放与利用现状

时间	排放量 (×10 ⁸ t)	利用量 (×10 ⁸ t)	利用率
2000 年	1.40	0.95	67%
2005 年	3.01	1.99	66%
2010 年	4.80	3.26	68%
2013 年	5.32	3.56	67%
2014 年	5.50	3.70	68%

粉煤灰因粒度细、密度小、易扬尘, 其排放不仅占用土地, 更造成严重的大气污染、土壤污染和水资源污染。目前, 粉煤灰作为再生资源, 主要用作生产铺路材料、混凝土、水泥混合料和墙体材料等。

图 1.3 为近年来我国粉煤灰产出量^[10-13]。从图 1.3 中可以看出, 我国粉煤灰产出量呈逐年递增的趋势。近年来由于电力紧张, 火力发电逐年增加, 仅全国热电厂平均每年粉煤灰产出量就达到 5.00×10^7 t 以上, 截至 2004 年底, 我国已累计产出粉煤灰约 6.00×10^9 t。目前粉煤灰主要用于生产公路表面的基层材料、保温材料和水泥等。

1.2.3 硼泥资源利用状况

硼泥中含有 MgO、CaO 和 Na₂O 等碱性物质。当硼泥中的碱性物质溶入地下水时, 可使周围的农田减产, 严重时可以使农作物绝产, 并对周围的饮用水产生污染。由于硼泥颗粒较细, 在失去水分以后, 常常会随风飞散, 对大气环境产生污染。目前, 硼泥主要用于生产农用肥料、制备镁系化工产品、制砖及砌筑砂浆和处

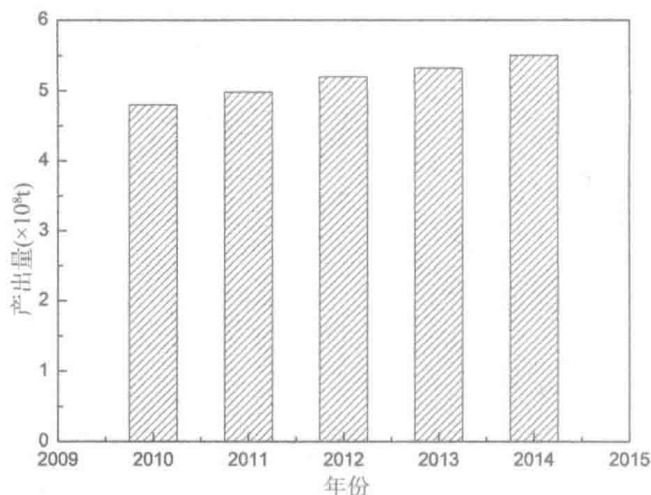


图 1.3 我国近几年粉煤灰产出量

理污水等，但利用率较低^[14]。

2013 年底，辽宁省的硼泥堆积量就达到了上千万吨。尤其是近年来，随着硼砂产量的逐年增加以及原矿品位的降低，硼泥堆积的总量在不断增加。目前，利用硼泥可以制备轻质碳酸镁、轻质氧化镁和硼镁肥等。统计表明^[15-16]，我国建筑装饰石材 2014 年用量近 $1.00 \times 10^9 \text{ m}^2$ ，2014 年仅石材需求量就达到了 $1.134 \times 10^9 \text{ m}^2$ ，目前，一般采用长石和黏土等原料。由于硼泥中含有制备微晶玻璃所需的 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等化学成分。因此，只要合理配料，以硼泥为原料理论上可以制备出性能优异的微晶玻璃。可以预见，利用硼泥制备矿渣微晶玻璃有广阔的发展空间和 application 前景。

1.2.4 钢渣的综合利用现状

钢渣是钢铁工业的必然产物，包括转炉渣、电炉渣和平炉渣。一般呈黑色，外观像结块的水泥熟料，其中含有部分金属铁，硬度大，密度为 $1.7 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。钢渣组成来源：铁水与废钢中所含铝硅锰等元素氧化后形成的氧化物；金属料带入的泥砂；加入的造渣剂，如石灰、萤石等；作氧化剂或冷却剂使用的铁矿石、烧结矿、氧化铁皮等；被侵蚀的炉衬材料；脱氧用合金的脱氧产物和熔渣的脱硫产物等。钢渣的矿物组成为硅酸三钙、硅酸二钙、钙镁橄榄石、钙镁蔷薇辉石、铁酸二钙、RO（R 代表镁、铁、锰的氧化物即 FeO 、 MgO 、 MnO 所形成的固熔体）、游离氧化钙等^[17]。

我国作为钢铁大国，在国内外钢铁行业中占有重要地位，近年来我国粗钢产量如图 1.4 所示^[18-19]。2014 年世界粗钢产量达到 $8.23 \times 10^8 \text{ t}$ ，增速为 3.8%，中国粗钢产量再创新高，约占世界钢产量的 50%，而每吨粗钢将会产生 0.07~0.12 t 的钢渣，为此，在粗钢产量逐年增加的同时，大量钢渣堆积如山，不仅占用土地，而且污染环境。

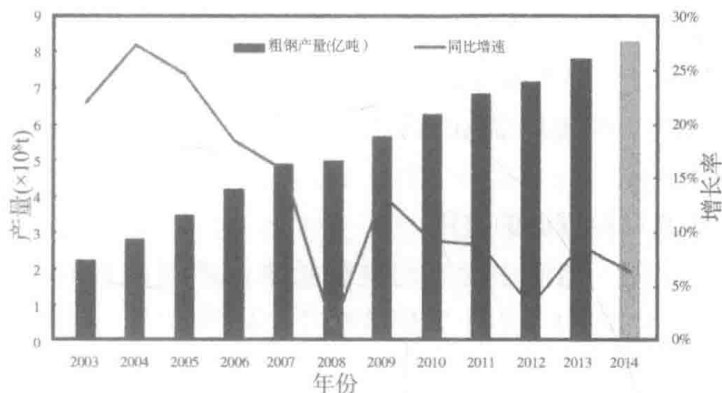


图 1.4 中国粗钢产量

在 2005 年国务院下达的国发〔2005〕22 号文《关于加快循环经济的若干意见》和 2006 年国家发改委以发改办环资〔2006〕538 号文关于《资源综合利用专项规划》意见通知中均指出^[20]，2010 年工业固体废弃物综合利用率要达到 60% 以上，冶炼渣达到 86% 以上。

世界各国研究者对钢渣的利用已经进行了多年的研究，且取得了一定的成果，具体应用主要为下面几个方面。

(1) 钢渣在返回冶金工艺过程中的循环应用

利用钢渣作为烧结熔剂。钢渣一般含有 40 wt% ~ 50 wt% CaO，把钢渣加工成钢渣粉，便可以代替部分石灰石作为烧结配料。不但可以利用渣中的铁、钙、镁等成分，而且可以显著提高烧结矿的质量和产量。此外，由于钢渣中 Fe 和 FeO 的氧化放热，节省了钙镁碳酸盐分解所需要的热量，使烧结矿能耗降低。刘守平等^[21]进行了转炉钢渣用于生产烧结矿的试验研究，认为转炉渣配入烧结料时，可改善烧结矿的冶金性能，并降低烧结矿的成本。孙锦彪^[22]分析了转炉渣的利用，认为烧结矿配入粒化转炉渣，可回收利用转炉渣中的一些氧化物，并且可显著提高烧结矿的质量和产量。

利用钢渣作为高炉熔剂。钢渣中含有大量的氧化钙，将其作为炼铁助熔剂，可以节省大量石灰石、白云石资源。林晨明等^[23]研究了利用转炉渣代替石灰石作高炉熔剂，认为转炉钢渣替代石灰石作高炉熔剂是可行的，对高炉冶炼过程无不良影响，也可保证生铁质量。吴官善等^[24]认为钢渣作高炉熔剂，不仅扩大了高炉原料来源，节约焦比，降低成本，而且减少占地面积，改善环境污染。

利用钢渣作为炼钢返回渣。将钢渣作为炼钢返回渣不仅可以提前化渣，缩短冶炼时间，降低熔剂消耗，减小初期渣对炉衬的侵蚀，还可回收渣中的金属，减少污染。王仲斌等^[25]研究了转炉渣的返回使用，认为转炉渣在转炉上的应用是可行的，与其他造渣材料相比，返回渣加工简单，价格便宜，供应稳定，为理想的转炉造渣材料替代品。

钢渣在铁水预处理方面的应用。转炉渣可作为铁水预处理脱硫剂，脱硫速度快，脱硫渣容易排出，铁的损失小，经济效益高；转炉渣可作为脱磷剂使用，一般

含 20wt% 转炉渣脱磷剂的脱磷率可达 70%。宝钢在这方面已经完成了实验室研究和工业性试验, 效果较好。郭上型等^[26]研究了转炉渣用于铁水预脱磷的工艺, 认为配加适量的 CaF_2 , 脱磷率可达到 78wt% 左右。罗志国等^[27]也进行了转炉渣作为铁水预脱磷粉剂的实验研究。

(2) 钢渣在建筑材料方面的应用

利用钢渣制备水泥。钢渣中含有与硅酸盐水泥熟料相似的硅酸二钙和硅酸三钙, 钢渣的生成温度在 1560 °C 以上, 而硅酸盐水泥熟料的烧成温度在 1400 °C 左右。以钢渣为主要成分, 加入一定量的其他掺和料, 经磨细而制成的水硬性胶凝材料, 称为钢渣水泥。钢渣水泥的生产工艺简单, 目前生产的钢渣水泥可用于民用建筑的梁、板、楼梯、砌块等方面, 也可用于工业建筑的基础设备, 如吊车梁、屋面板等方面, 另外, 钢渣水泥具有微膨胀性能和抗渗透性能, 广泛应用在防水混凝土工程方面。张同生等^[28]研究了利用钢渣粉煤灰制备复合水泥, 认为当钢渣粉煤灰复合水泥的成分在一定范围时, 其性能达到了 PC425R 的国家标准, 且强度已经超过了该标准。许谦等^[29]研究了利用钢渣生产 425 号钢渣道路水泥, 研究结果表明, 该水泥的主要技术性能符合 GB13693—1992《道路硅酸盐水泥》的要求。刘连成^[30]利用钢渣沸石制备水泥, 结果表明制备的水泥的主要性能均优于 325 号矿渣硅酸盐水泥。M. Ahmad^[31]利用钢渣、铁渣和石灰石成功地制备出硅酸盐水泥, 并在钢厂附近修建了制备水泥的工厂。V. D. Gluhovsky 等^[32]研究认为利用钢渣为基础原料制备的矿渣水泥明显优于普通硅酸盐水泥。

利用钢渣生产钢渣砖。钢渣作为胶凝材料或骨料, 用于生产钢渣砖、地面砖、护坡砖等产品, 这主要是利用钢渣中的水硬性矿物在激发剂和水化介质的作用下进行反应, 生成氢氧化钙、水化硅酸钙、水化铝酸钙等新的硬化体, 工艺相对较为简单、成本低、能耗低、性能好、生产周期短。马保国^[33]利用钢渣生产了蒸氧粉煤灰砖, 其具有较低收缩值, 解决了传统粉煤灰砖收缩严重的问题。刘巍^[34]研究了钢渣制备建筑基础砖的试验, 研究发现以钢渣为原料, 配入一些辅料, 可生产出强度高、耐久性好的建筑基础砖。

(3) 钢渣在道路工程中的应用

钢渣碎石具有比重大、强度高、耐磨等特点。国外 40wt% 的钢渣用来修筑公路, 国内钢渣的利用目前也正大力向筑路方向发展。首钢应用渣粉 (金属铁含量小于 1%) 与部分粉煤灰、石灰按 80 : 6 : 4 的比例配比, 生产钢渣拌和料作为道路基层材料, 试验路通车一年后的专家评议意见认为, 在车流量大的路面经常通过 40~60 辆大型钢坯车的重载条件下, 路面基本平整、无沉陷、无鼓包, 达到了设计要求。1997 年, 北京修建白颐路路基时, 正式使用了此种钢渣拌和料^[35]。P. Y. Mahieux^[36]将转炉渣作为主要成分, 配合其他原料制备道路黏合剂。L. Rohde 等^[37]研究了利用电炉渣作为铺路材料, 认为这种方法不但能够提高公路的质量, 而且也能带来经济效益。S. A. Aiban^[38]通过分析认为钢渣混凝土具有很好的物理和化学

性能, 可以成为路基建设材料的替代品。

(4) 钢渣在肥料和酸性土壤改良剂方面的应用

钢渣含有 Ca、Mg、P、S 等元素, 可根据元素的含量不同作不同的应用, 如生产钙镁磷肥、钢渣磷肥, 不仅适用于酸性土壤, 而且在缺磷碱性土壤中施用也可达到增产的效果, 并且可水旱两用。作为硅肥可以提高作物抗病虫害的能力。采用钢铁渣作为改良剂, 由于其中含有一定量的可溶性的镁和磷, 因而可以取得比使用石灰来进行改良酸性土壤更好的效果。但是, 钢渣磷肥由于在农业上应用成本太高, 不能推广应用。吴志宏等^[39]研究了转炉渣在农业生产中的再利用, 认为在转炉渣中加入添加剂合成新型农业肥料可以有效地提高转炉渣肥料的附加值。许刚等^[40]研究了转炉钢渣对赤潮异弯藻生长的影响, 结果表明在添加转炉渣的海水中, 赤潮异弯藻的生长更明显。T. Takahashi 等^[41]向钢渣中添加适量的钾而制备了应用于农业的钾硅肥。K. Arita^[42]认为脱碳钢渣中含有很多有益的元素, 对海洋浮游植物的生长是非常有利的。

(5) 钢渣在废水处理方面的应用

钢渣由于多孔的特性而具有较大的表面积和广泛的颗粒分布, 近年来有人把钢渣用于治理废水。实验发现, 钢渣可处理含 Cr^{6+} 的废水, 将 Cr^{6+} 和钢渣按一定的质量比投加, 可以达到很好的去除效果。对含 As^{3+} 的废水, 按 As^{3+} 和钢渣的质量之比为 1 : 2 000 投加钢渣, 对 As 的去除率可达到 98%^[43]。余键^[44]研究了改性钢渣去除废水中磷酸盐的试验, 认为经处理或改变条件后, 钢渣能够有效去除水中的磷酸盐。刘盛余^[45]认为钢渣能够处理废水中的 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 。M. N. Ortiz^[46]成功利用转炉渣处理废水, 主要是利用转炉渣中的磁铁矿吸收水溶液中的 Ni^{2+} 。K. R. Konduru^[47]认为利用钢渣可以有效处理废水中的染色剂, 起到很好的脱色效果。K. J. Vinay 等^[48]认为利用钢渣的吸附特性, 可以减少废水的海藻污染。

综上所述, 经过多年的不断研究, 钢渣已被应用在很多领域, 且利用率不断提高, 但是, 其附加值较低的问题一直没有得到较好的解决, 因此, 钢渣的高附加值利用问题仍然是当今研究的热点。利用转炉渣制备微晶玻璃不但可以提高转炉渣的附加值, 还能实现节约能源的目的。

1.3 矿渣微晶玻璃

1.3.1 微晶玻璃

微晶玻璃的研制成功并实现工业化始于 1959 年, 由美国康宁公司发明了光敏微晶玻璃。随着工业生产的蓬勃发展, 各种尾矿废渣排放量以惊人的速度增加。各国相应开展了矿渣微晶玻璃的研究与开发工作, 并取得了显著成果。近几年来, 矿渣微晶玻璃在组成、核化、晶化工艺以及应用等方面都取得了很大进展, 矿渣微晶玻

璃的性能有了较大的提高,如机械强度高、耐磨耐腐蚀、电学性质优良和膨胀系数可调等,在机械、电子电力、建筑、生物医学等领域得到了广泛应用。在国家科技部制定的2010年社会发展纲要中,矿渣微晶玻璃被列为国家资源综合利用的重点,其综合性能如表1.2所示^[49]。

表 1.2 微晶玻璃与天然材料的比较

性能	单位	矿渣微晶玻璃	铸石	耐酸陶瓷	花岗岩	大理石	化工陶瓷	铸铁	钢
容积比重	g/cm ³	2.5~2.6	3	2.1~2.5	2.6~2.8	2.6~2.7	2.3~2.5	7~7.8	7.8
抗压强度	MPa(×10)	60~90	23~30	2.5~4.0	10~25	8~20	40~50	50~100	42~55
抗折强度	MPa(×10)	9~13	3~5	1.2~9.0	—	—	5~7	14~32	40~160
弹性模量	MPa(×10)	9~10	9.3~11	—	4~6	7~8	—	—	21~22
吸水率	%	0	0.05~0.22	3~12	0.2~0.5	0.2~0.5	0.5	0	0
热膨胀系数×10 ⁻⁷	K ⁻¹	65~70	124~175	25~60	—	—	40~45	100	100~150
耐酸性	%	93~99.2	97~99	92~99.8	—	—	98.5	—	—
耐碱性	%	85~96.3	90~91	—	—	—	—	—	—
耐磨强度×10 ⁻²	g/cm ²	1	4~8	2.3~36	21	—	35	10	—
抗冲击强度	kg·cm/cm ²	3~4	2~3	2~3	—	—	—	—	50~100

微晶玻璃是通过均相玻璃在加热过程中控制晶化行为而制成的一种多晶材料,其晶体尺寸一般在0.1~5 μm。微晶玻璃具有陶瓷和玻璃的一些特点,但又与玻璃和传统的陶瓷材料不同,微晶玻璃的晶相是全部从一个均相玻璃中通过晶体生长而产生的,而玻璃为无定形或非晶态,陶瓷材料虽然由于固相反应可能出现某些重结晶或新的晶体,但大部分结晶物质是在制备陶瓷组分时引入的。微晶玻璃具有以下特点^[50-51]。

①性能优良。微晶玻璃比一般陶瓷和玻璃具有更好的强度、耐磨性、电绝缘性和硬度等。

②制备工艺简单。微晶玻璃可利用玻璃和陶瓷的制造工艺制备各种形态复杂的制品。

③性能可设计。微晶玻璃的组成范围较广,热处理过程可控制,性能可以通过组成和结构的控制来设计。

④原料来源广泛。微晶玻璃的原料来源非常广泛,特别是生产矿渣微晶玻璃时,可以利用工业废料,有利于环境保护和可持续发展。

1.3.2 国外矿渣微晶玻璃的发展

矿渣在微晶玻璃上的开发与利用最早在苏联获得研制成功。20世纪50年代末,苏联的学者在以矿渣为主要原料制备微晶玻璃方面开展了许多研究工作,对矿渣微晶玻璃的基础理论与工艺技术进行了探索,解决了矿渣微晶玻璃的配料组成、核化