

电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料 水泥胶砂性能研究

汪 杰, 梁月华

(攀枝花学院, 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:将攀枝花钢城集团瑞钢公司产生的电炉钢渣球磨成微粉, 复合粉煤灰制备电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料, 测定不同复合比例的水泥胶砂流动性, 7 d 和 28 d 抗折、抗压强度及活性, 对 28 d 水泥胶砂试样进行了扫描电镜 (SEM)、热重 (TG) 和差示扫描量热 (DSC) 测试。结果显示: 电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料流动度随着电炉钢渣含量的增加而降低, 为保证流动度, 建议电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣含量不高于 50%; 电炉钢渣微粉活性比试验用市场粉煤灰好, 电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中随着电炉钢渣含量的增加, 强度和活性提高。

关键词:电炉钢渣; 粉煤灰; 复合掺合料; 水泥胶砂; 流动性; 热分析; 物相分析

中图分类号: X757, TU521

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)05-0123-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.05.018

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Study on the effect of electric furnace steel slag-fly ash compound admixture on the properties of cement mortar

Wang Jie, Liang Yuehua

(Panzhihua University, Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The electric furnace steel slag ball produced by Ruisteel Company of Panzhihua Steel City Group was used to grind into micropowder, and the composite fly ash was used to prepare the electric furnace steel slag-fly ash composite admixture. The fluidity, 7 d and 28 d bending, compressive strength and activity of cement mortar with different composite ratios were measured. Scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) tests were performed on 28 d cement mortar samples. The results show that the fluidity of the electric furnace steel slag-fly ash composite admixture decreases with the increase of the content of electric furnace steel slag. In order to ensure the fluidity, it is suggested that the content of electric furnace steel slag in the electric furnace steel slag-fly ash composite admixture is no more than 50%. The activity of electric furnace steel slag powder is better than that of fly ash. The strength and activity of electric furnace steel slag-fly ash composite admixture increase with the increase of the content of electric furnace steel slag.

Key words: electric furnace slag, fly ash, composite admixture, cement mortar, activity, thermal analysis, phase analysis

收稿日期: 2021-11-11

基金项目: 四川省科技计划项目 (2020JDRC0137); 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目 (2021FTSZ15)。

作者简介: 汪杰, 1988 年出生, 男, 四川乐山人, 硕导, 博士生, 讲师, 工程师, 攀枝花市学术技术带头人后备人选, 长期从事大宗工业固态废弃物土木工程综合利用研究工作, E-mail: wangjie542925605@126.com。

0 引言

攀枝花是我国典型的工业城市,在工业生产过程中产生了大量的工业固体废弃物,如高钛型高炉渣、电炉钢渣、脱硫石膏等,地方政府对大宗工业固废的资源化利用给予了重大关切。四川省委明确强化绿色低碳发展科技支撑,落实国家碳达峰、碳中和任务,攀枝花市积极探索城市转型发展,做好“钒钛”、“阳光”两篇文章。

攀枝花高钛型高炉渣主要破碎成粗、细集料、球磨成微粉制备水泥基混凝土、砌块等^[1-5]。国内其他钢厂产生的钢渣一般用于制备水泥^[6]或作为混凝土掺合料使用^[7-11],但钢渣在水泥混凝土中的应用要密切关注 MgO 和游离 CaO 的含量,其后期反应容易引起混凝土膨胀开裂。经成分鉴定和前期研究^[12-14],攀枝花钢城集团瑞钢公司产生的电炉钢渣经研磨后作为混凝土掺合料使用技术上可行。目前对攀枝花钢城集团瑞钢公司产生的电炉钢渣作为掺合料在混凝土中应用的研究主要为宏观力学分析,其安定性、活性能满足要求^[12],掺加电炉钢渣微粉

的高钛型高炉渣混凝土强度没有显著降低,且后期强度发展较为明显,但其混凝土拌合物的和易性降低,施工性能降低,易泌水^[13]。笔者测定了不同比例电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料水泥胶砂的流动度、抗压、抗折强度及活性,并进行了热分析和 SEM 物相分析,试图得到电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉的掺加比例。

1 材料及方案设计

1.1 试验材料

试验用攀枝花钢城集团瑞钢公司产生的电炉钢渣微粉为初始电炉钢渣经人工挑选、磁选、筛分等工艺处理后形成的电炉钢渣砂(粒度小于 10 mm),经球磨后制成的微粉。经激光粒度分析,电炉钢渣微粉样品中 90%(体积分数)处于 28.39 μm 以下,50% 处于 8.27 μm 以下,10% 处于 1.28 μm 以下。经检测,其主要成分及含量如表 1 所示,MgO、SO₃、Cl⁻、 f_{CaO} 含量均满足《GB/T 20491—2017 用于水泥和混凝土中的钢渣粉》规范要求;比重为 3.687,满足要求;压蒸釜法和试饼法测安定性满足要求^[13]。

表 1 电炉钢渣成分
Table 1 The composition of electric furnace steel slag

TFe	Cl ⁻	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	f_{CaO}	Pb	Cr	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	MnO
27.05	0.019	11.23	26.95	2.89	7.47	0.634	0.50	1.90	5.59	0.16	<0.01	0.267					1.90

试验用粉煤灰采用 I 级粉煤灰;水泥为基准水泥;砂为 ISO 标准砂;水为市政饮用水。

1.2 方案设计

运用攀枝花钢城集团瑞钢公司产生电炉钢渣微粉和 I 级粉煤灰,分别制备无掺合料、单掺粉煤灰、

单掺电炉钢渣微粉、电炉钢渣微粉/粉煤灰不同配比的水泥胶砂样品,测定其流动度比;制备水泥胶砂试件、标准养护,分别测定其 7、28 d 抗折强度、抗压强度、活性指数,并分别对其进行热分析和 SEM 物相分析。试验方案设计及配比如表 2 所示。

表 2 试验方案及配比
Table 2 Test scheme and mix ratio

分组	水泥/g	矿物掺合料/g		ISO砂/g	水/g	备注(掺合料组成)
		粉煤灰	电炉钢渣微粉			
A0	450±2	0	0	1 350±2	225±1	无掺合料、对照组
A	225±1	225±1	0	1 350±2	225±1	单掺粉煤灰
B	225±1	168.75	56.25	1 350±2	225±1	电炉钢渣微粉:粉煤灰为1:3
C	225±1	112.5	112.5	1 350±2	225±1	电炉钢渣微粉:粉煤灰为1:1
D	225±1	56.25	168.75	1 350±2	225±1	电炉钢渣微粉:粉煤灰为3:1
E	315±1	0	135±1	1 350±2	225±1	单掺电炉钢渣微粉

参照《水泥胶砂流动度测定方法(GB/T 2419—2005)》进行流动度检测;参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)(GB/T 17671—1999)》和《矿物掺合料应用技术规范(GB/T 51003—2014)》进行不同比例电炉钢渣-粉煤灰掺合料水泥胶砂抗折、抗压强度和活性试验研究。

2 试验结果及分析

2.1 流动度

不同掺合料水泥胶砂弹跳 25 下后流动度如图 1 所示,流动度试验数据如表 3 所示。

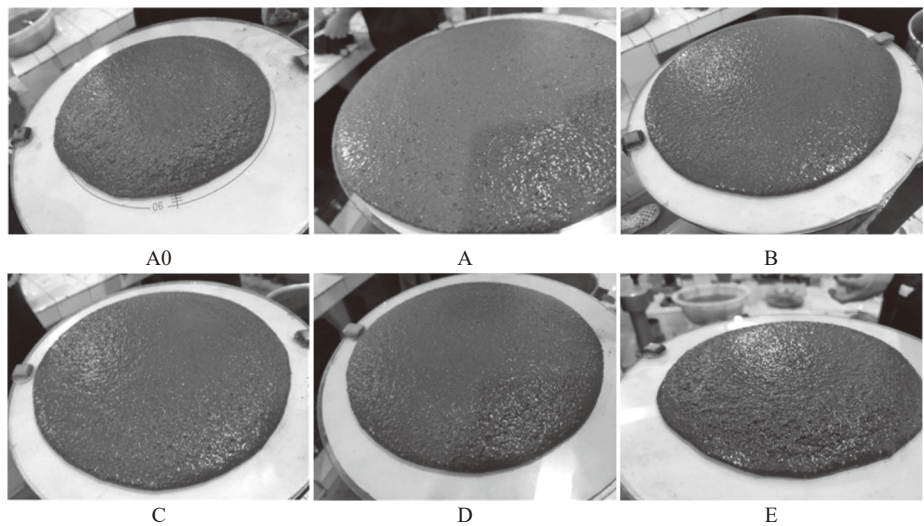


图 1 流动度状况
Fig. 1 Fluidity condition

表 3 流动度试验数据
Table 3 Fluidity test data

序号	分组	横向/cm	纵向/cm	平均流动度/cm	流动比/%	备注
1	A0	21.2	20.3	20.75	100.00	无掺合料、对照组
2	A	25.6	26.1	25.85	124.58	单掺粉煤灰
3	B	24.6	24.2	24.4	117.59	电炉钢渣微粉:粉煤灰为1:3
4	C	24	23.5	23.75	114.46	电炉钢渣微粉:粉煤灰为1:1
5	D	19.8	19.8	19.8	95.42	电炉钢渣微粉:粉煤灰为3:1
6	E	19.2	19.2	19.2	92.53	单掺电炉钢渣微粉

无掺合料时平均流动度为 20.75 cm;单掺粉煤灰时平均流动度 25.85 cm, 相对无掺合料流动度比为 124.58%;电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉:粉煤灰为 1:3 时,平均流动度 24.4 cm, 相对无掺合料流动度比为 117.59%;电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉:粉煤灰为 1:1 时,平均流动度 23.75 cm, 相对无掺合料流动度比为 114.46%;电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉:粉煤灰为 3:1 时,平均流动度 19.80 cm, 相对无掺合料流动度比为 95.42%;单掺电炉钢渣微粉

时,平均流动度 19.20 cm, 相对无掺合料流动度比为 92.53%。在水泥胶砂中掺入粉煤灰能改善流动度,单掺粉煤灰流动度最好;单掺电炉钢渣微粉流动度最差,对改善流动度起到反作用;在电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中,随着电炉钢渣微粉含量的提高,流动度逐渐降低,为保证流动度,复合掺合料中电炉钢渣微粉含量建议不超过 50%。

2.2 抗折、抗压强度及活性指数

不同比例电炉钢渣-粉煤灰掺合料水泥胶砂试件 7、28 d 抗折、抗压强度及活性指数如表 4 所示。

表4 抗折、抗压强度及活性指数

Table 4 Flexural strength, compressive strength and activity index

序号	分组	7 d抗折强度/MPa	7 d抗压强度/MPa	28 d抗折强度/MPa	28 d抗压强度/MPa	7 d活性/%	28 d活性/%	备注
1	A0	6.26	40.6	7.15	39.60	100.00	100.00	无掺合料
2	A	3.70	16.5	4.79	20.58	40.60	51.96	单掺粉煤灰
3	B	3.44	16.2	5.15	25.37	39.92	64.06	电炉钢渣微粉:粉煤灰为1:3
4	C	3.17	14.5	5.45	27.68	35.79	69.89	电炉钢渣微粉:粉煤灰为1:1
5	D	3.50	17.1	5.79	29.03	42.04	73.30	电炉钢渣微粉:粉煤灰为3:1
6	E	5.16	29.1	6.96	37.46	71.69	94.60	单掺电炉钢渣微粉

加入掺合料后标准养护 7、28 d 的水泥胶砂抗折、抗压强度都有不同幅度降低;单掺粉煤灰时 7 d 抗折、抗压强度为对比组的 59.10%、40.64%, 28 d 抗折、抗压强度为对比组的 66.99%、51.96%;掺入电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料时,水泥胶砂 7 d 抗折、抗压强度与单掺粉煤灰无明显差异,随着电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉含量的增加,水泥胶砂 28 d 抗折、抗压强度与单掺粉煤灰相比逐渐提高;试验所用粉煤灰活性较差,电炉钢渣微粉活性较好,钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉含量的增加有利于改善水泥胶砂力学性能。

单掺粉煤灰 7、28 d 活性指数分别为 40.60%、51.96%;单掺电炉钢渣微粉 7 d 活性指数为 71.69%, 28 d 活性指数为 94.60%;电炉钢渣-粉煤灰复合掺

合料中电炉钢渣微粉和粉煤灰比例不同,其 7 d 活性变化不大,28 d 活性变化规律明显,随着电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉比例的增加,28 d 活性逐渐提高。

3 微观分析

3.1 水泥胶砂热分析

对不同掺合料水泥胶砂 28 d 试样水化产物进行热分析,热分析图谱如图 2 所示。结果表明,不同掺合料水泥胶砂水化产物热重曲线(TG)和差示扫描量热曲线(DSC)规律一致,DSC 曲线均有三个吸热峰^[15-17],随着电炉钢渣微粉掺量的增加,水化产物中第三个吸热峰越明显。

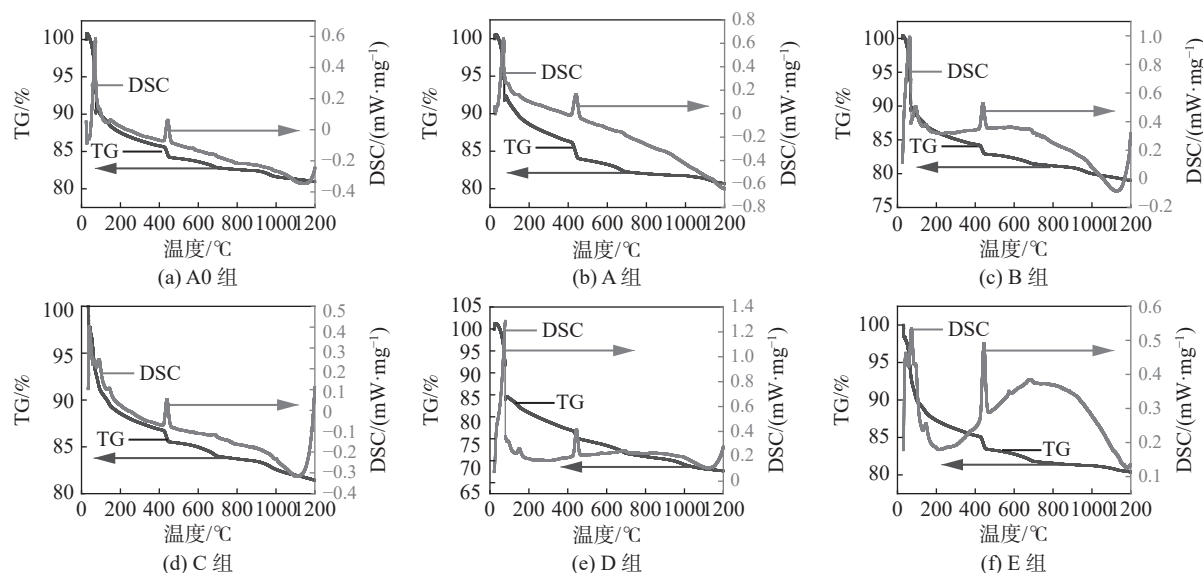


图2 A0及A~E组热谱(28 d)

Fig. 2 Thermal spectra of samples of A0 and A-E group (28 d)

在加热到 60~100 °C 时, C-S-H 凝胶初始脱水, 质量百分数急剧下降, 对应着吸热出现峰值;随着温度的升高, 水化产物内的 C-S-H 继续脱水, 质量百分数持续缓慢下降;当加热到 450 °C 左右时, 试样内部的结晶水、结合水破坏, 即 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水, 质量

百分数突降, 对应着瞬间吸热增加, DSC 曲线出现第二次吸热峰;持续加热, 当温度上升到 680 °C 左右时, 水化产物中 CaCO_3 分解, 质量百分数再次降低, DSC 曲线出现第三次吸热峰。

持续加热至 1 200 °C, 未掺加掺合料的对比组

(A0组)、单掺粉煤灰组(A组)、掺电炉钢渣微粉:粉煤灰为1:3的复合掺合料组(B组)、掺电炉钢渣微粉:粉煤灰为1:1的复合掺合料组(C组)、单掺电炉钢渣微粉组(E组)质量损失约18%~19%,掺电炉钢渣微粉:粉煤灰为3:1的复合掺合料组(D组)质量损失约30%。

随着掺合料中电炉钢渣微粉的增加,掺合料中CaO含量增加,早期水化反应产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和后期反应产生的 CaCO_3 均逐渐增加,相应水化产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水和 CaCO_3 分解吸热越明显;宏观表现为随着掺合料中电炉钢渣微粉含量的增加,水泥胶砂试件28d抗压、抗折强度逐渐提高,掺合料活

性随着电炉钢渣微粉含量的增加而提高。

3.2 SEM分析

对不同掺合料水泥胶砂28d水化产物试样进行SEM微观形貌分析,结果如图3所示。A0组水泥胶砂内部结构存在一定孔隙及缝隙,水化产物主要为纤维状或菊花状C-S-H凝胶,片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,部分针状钙矾石;加入掺合料后内部孔隙结构和缝隙得到有效填充和改善;A~E组随着掺合料中电炉钢渣微粉的增加,C-S-H凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 数量增加,试样内部结构愈加致密,与A~E组掺合料中随着电炉钢渣微粉含量的提高,28d抗压、抗折强度、活性逐渐提高相吻合。

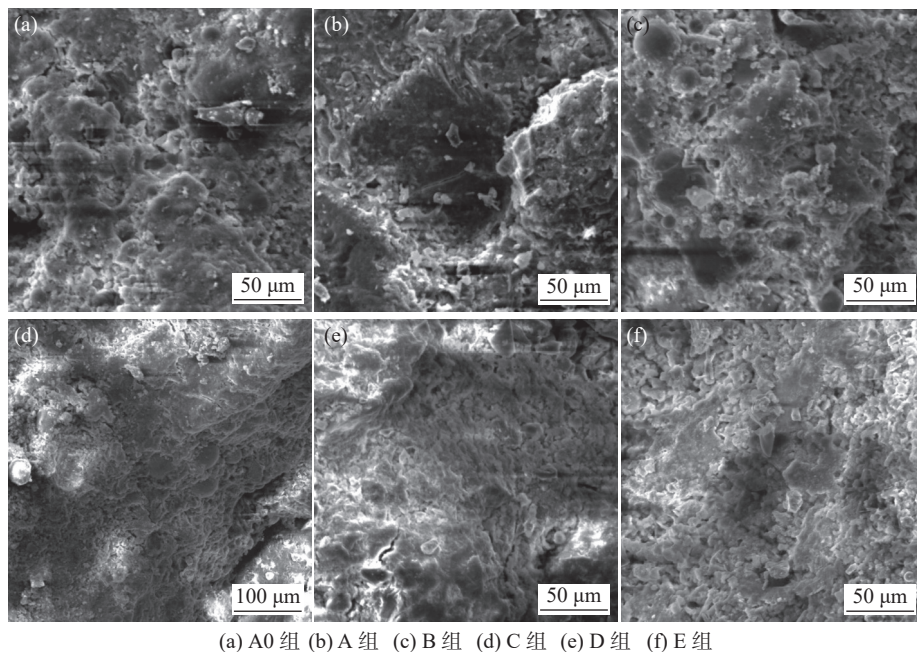


图3 A0及A~E组(28d)SEM微观形貌

Fig. 3 SEM morphology of samples of A0 and A-E group (28 d)

4 结论

1) 单掺粉煤灰对水泥胶砂的流动度改善最好;单掺电炉钢渣微粉流动度最差,对流动度改善起到反作用;电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中,随着电炉钢渣微粉含量的增加,流动度越差;为保障流动度不降低,建议电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉含量不超过50%。

2) 掺电炉钢渣、粉煤灰或两者的复合掺合料替代部分水泥,由于水泥用量降低,均会降低水泥胶砂抗折、抗压强度;该电炉钢渣微粉活性强于试验用粉煤灰,电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉与粉煤灰比例变化,7d抗折、抗压强度和活性没有显著变化;28d抗折、抗压强度和活性随着电炉

钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉占比的增加而增加,规律明显;电炉钢渣微粉对水泥胶砂后期强度发挥有较好作用。

3) 不同掺合料水泥胶砂28d水化产物TG、DSC热分析和SEM微观形貌规律明显。掺合料的添加有效改善了水泥胶砂内部结构;随着电炉钢渣-粉煤灰复合掺合料中电炉钢渣微粉含量的增加,水泥胶砂中C-S-H凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 量增加,内部结构越致密,宏观表现为水泥胶砂抗折、抗压强度增加和活性提高。

4) 运用攀枝花钢城集团瑞钢公司产生的电炉钢渣复合粉煤灰制备复合掺合料在混凝土中应用,随着电炉钢渣掺加比例的提高,活性会得到改善,但是

流动性比会降低,为保障拌合物的和易性,需严格控制复合掺和料中电炉钢渣的掺量,建议不超过50%。掺电炉钢渣的复合掺和料对于改善内部结构有较好

的效果,且由于成分问题,其后期强度发挥良好。可在混凝土中推广应用,特别是早期强度要求不高的环境下,经济效益会更加显著。

参考文献

- [1] Huang Shuanghua, Chen Wei, Sun Jinkun, *et al.* The application of high titanium slag in concrete materials[J]. *New Building Materials*, 2006, (11): 71-73.
(黄双华, 陈伟, 孙金坤, 等. 高钛高炉渣在混凝土材料中的应用[J]. *新型建筑材料*, 2006, (11): 71-73.)
- [2] Wang Jie, Zhao Bijian, Zhang Guiyu. Development and application of high-titanium slag series building materials[J]. *New Building Materials*, 2002, (2): 35-36.
(王杰, 赵碧建, 张桂玉. 高钛渣系列建材产品的开发及应用[J]. *新型建筑材料*, 2002, (2): 35-36.)
- [3] Jiang Haimin, Mou Tingmin, Ding Qingjun. Study on the working performance of high titanium heavy slag concrete[J]. *Concrete*, 2011, (5): 125-127.
(江海民, 牟廷敏, 丁庆军. 高钛重矿渣混凝土的工作性能研究[J]. *混凝土*, 2011, (5): 125-127.)
- [4] Wang Jie. Experimental analysis on recycled concrete with high titanium heavy slag and bond properties of steel bars[J]. *Revista de la Facultad de Ingeniería*, 2017, 32(10): 204-210.
- [5] Yang Zhiyuan, Yao Zengyuan. Development of fast gunning mass for vanadium recovering converter and its application[J]. *Sichuan Metallurgy*, 2019, 41(4): 51-54.
(杨志远, 姚增远. 一种高钛型高炉渣复合掺合料的研究及应用[J]. *四川冶金*, 2019, 41(4): 51-54.)
- [6] Chen Lin, Pan Ruiyi, Shen Xiaodong, *et al.* Strength and hydration property of fly ash-slag-cement composite cementitious material[J]. *Journal of Building Materials*, 2010, 13(3): 380-384.
(陈琳, 潘如意, 沈晓冬, 等. 粉煤灰-矿渣-水泥复合胶凝材料强度和水化性能[J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(3): 380-384.)
- [7] Guan Shaobo. Research on active & cementitious capacity of steel-making slag and its concrete properties[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
(关少波. 钢渣活性与胶凝性及其混凝土性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.)
- [8] Zeng Mei, Chen Rong. Effect of steel slag powder and composite admixture on mechanical properties of self-compacting concrete[J]. *Concrete*, 2020, 4(6): 70-72, 78.
(曾梅, 陈荣. 基于钢渣微粉及复合掺合料对自密实混凝土力学性能的影响研究[J]. *混凝土*, 2020, 4(6): 70-72, 78.)
- [9] Yang Qianrong, Yang Quanbing. Effects of compound mineral admixture with steel slag on durability of concrete[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2010, 38(8): 1200-1204.
(杨钱荣, 杨全兵. 含钢渣复合掺合料对混凝土耐久性的影响[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(8): 1200-1204.)
- [10] Cui Hongjun. Study on preparation of concrete composite admixture from steel slag powder and limestone powder[J]. *Sichuan Cement*, 2017, (7): 10-11.
(崔红军. 钢渣粉和石灰石粉制备混凝土复合掺合料的研究[J]. *四川水泥*, 2017, (7): 10-11.)
- [11] Yu Huiyong, Li Chen, Yu Xiaoliang, *et al.* Influence of multicomponent composite mineral admixture on the work ability and strength of cement mortar[J]. *Building Materials to the World*, 2019, 40(5): 26-31.
(于会泳, 李晨, 余晓亮, 等. 多元复合矿物掺合料对水泥胶砂工作性和强度的影响[J]. *建材世界*, 2019, 40(5): 26-31.)
- [12] Yao Zengyuan. Research on the application of a kind of electric furnace steel slag in concrete[J]. *Cement Engineering*, 2021, 4(2): 90-92.
(姚增远. 一种电炉钢渣在混凝土中的应用研究[J]. *水泥工程*, 2021, 4(2): 90-92.)
- [13] Wang Wei, Wang Jie, Liang Yuehua. High-titanium heavy slag concrete with electric furnace steel slag powder as admixture[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(4): 79-84.
(王伟, 汪杰, 梁月华. 电炉钢渣微粉取代粉煤灰配制高钛重矿渣混凝土的试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(4): 79-84.)
- [14] Yao Zengyuan, Wang Bin, You Pingquan, *et al.* The method of taking steel slag of slag iron and steel electric furnace as concrete admixture: China, CN110698100A[P]. 2019-11-12
(姚增远, 王彬, 游平全, 等. 以渣钢铁电炉钢渣作为混凝土掺合料的方法: 中国, CN110698100A[P]. 2019-11-12.)
- [15] Yang Ruihai, Lu Wenxiong, Yu Shuhua, *et al.* Performance influence of composite nano-materials on concrete and cement mortar[J]. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 2007, (5): 144-148.
(杨瑞海, 陆文雄, 余淑华, 等. 复合纳米材料对混凝土及水泥砂浆的性能影响[J]. *重庆建筑大学学报*, 2007, (5): 144-148.)
- [16] Yang Ruihai, Lu Wenxiong. Research on the influence of composite nano-materials and admixtures on concrete[J]. *Cement Engineering*, 2008, (1): 16-19, 23.
(杨瑞海, 陆文雄. 复合纳米材料和复合掺合料对混凝土性能影响的研究[J]. *水泥工程*, 2008, (1): 16-19, 23.)
- [17] Yan Hanjun. Influence of composite nano-material on performance of concrete and cement mortar[J]. *Material Review*, 2008, 22(S2): 167-170.
(颜汉军. 复合纳米材料对混凝土及水泥砂浆性能的影响[J]. *材料导报*, 2008, 22(S2): 167-170.)