

利用显热对熔渣进行直接改质的热平衡分析及试验验证

卢翔^{1 2)}, 李宇^{1 2)}✉, 马帅^{1 2)}, 代文彬^{1 2)}, 苍大强^{1 2)}

1) 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083 2) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083
✉ 通信作者, E-mail: leeu00@sina.com

摘要 采用热态改质方法可直接将冶金熔渣制备成高附加值材料, 从而实现熔渣的“热”“渣”双利用, 因此这一方法在熔渣资源化利用领域中已成为研究热点. 本文选取熔融钢渣和河沙分别为典型熔渣和改质剂, 模拟计算分析在 1600 °C 熔渣内掺入改质剂的过程中改质剂掺量对改质熔渣显热的影响, 并对研究结果进行工业试验验证. 研究表明: 随着改质剂掺入, 改质熔渣显热呈现先增加后减小的趋势; 随改质剂掺量由 5% 增加到 11% 时改质熔渣显热反而增加, 当改质剂掺量为 11% 时改质熔渣显热达到最大. 从熔渣显热利用和改质效果综合考虑, 改质剂掺量的理论最佳区间为 11% ~ 19%. 现场试验表明, 掺入 12% 左右的河沙后, 改质熔渣流动性好, 冷却渣安定性等性能改善显著.

关键词 熔渣; 显热; 改质; 热平衡; 工业试验

分类号 TF141

Thermal equilibrium analysis and experiment of molten slag modification by use of its sensible heat

LU Xiang^{1 2)}, LI Yu^{1 2)}✉, MA Shuai^{1 2)}, DAI Wen-bin^{1 2)}, CANG Da-qiang^{1 2)}

1) State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) School of Metallurgy and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉ Corresponding authors, E-mail: leeu00@sina.com

ABSTRACT Preparing high added-value materials from molten slag directly by modifying molten slag has drawn a great interest in the utilization of molten slag because of its high efficiency during the integrated utilization of the heat and slag. In this paper, molten steel slag and sands were selected as typical molten slag and modifiers, respectively. The effects of the amount of added modifiers on the waste liquid sensible heat of modified molten slag were studied during the modification process, which was subsequently confirmed by industrial test. It is indicated that the sensible heat of modified molten slag increases at first and then decreases with the addition of modifiers. The sensible heat improves with the increase in mass fraction of modifiers from 5% to 11% and reaches the maximum at the mass fraction of 11%. The optimal amount of modifiers ranges from 11% to 19% in consideration of both the utilization of sensible heat and the performance of modified molten slag. Furthermore, the industrial test verifies that both the fluidity of modified molten slag and the stability of cooled modified slag are significantly improved at the addition of about 12% modifiers.

KEY WORDS molten slag; sensible heat; modification; thermal equilibria; industrial test

2014 年世界粗钢产量为 16.37×10^9 t, 而中国的粗钢产量为 8.23×10^9 t, 占世界产量的一半以上^[1].

按照钢渣与高炉渣分别占粗钢产量的 15% 和 30% 计算, 钢渣与高炉渣(不考虑国内电炉炼钢)的排放量分

别为 1.23×10^9 t 和 2.46×10^9 t 左右. 钢铁厂所排放的钢渣与高炉渣热焓分别为 $1670 \text{ MJ} \cdot \text{t}^{-1}$ 和 $1700 \text{ MJ} \cdot \text{t}^{-1}$. 通过计算可知 2014 年钢渣与高炉渣的余热总共为 $6.24 \times 10^{11} \text{ MJ}$, 相当于 2.12×10^7 t 标准煤的总发热量.

自 20 世纪 50 年代, 研究者就对熔渣热量的回收展开研究. 最早采用熔渣水淬方式回收其余热, 冷却水在熔渣冷却过程中通过热交换获得其热量而成为热水, 被用于取暖与日常生活等. 通常, 水淬的熔渣对象是高炉渣而非钢渣^[2]. 水淬所得高炉渣的玻璃相质量分数一般在 90% 以上, 拥有优良的潜在胶凝活性, 能广泛应用于水泥混凝土行业. 然而, 在高炉渣水淬过程中需要消耗大量水资源; 同时, 熔渣中余热回收极低, 冷却过程还会产生硫化氢等有毒和腐蚀性气体, 污染大气.

熔渣从排放温度冷却到液相线温度所释放的热量称为熔渣显热. 本世纪以来, 大量研究者开展了采用干式粒化方法来回收熔渣显热的研究, 主要包括物理法与化学法. 其中物理法主要包括双滚筒法、单滚筒法、连铸连轧法、机械搅拌法、Merotec 法、风淬法和转杯法^[3-8]. 对比上述方法, 转杯法因具有适应性强、粒化效果好和设备简单的特点, 获得较多进展. 上述物理干式粒化方法仍然存在粒化效果差、处理效率低、利用率低等问题. 化学法回收熔渣中热量不成熟, 其中包括甲烷循环反应法、甲烷制氢法和制煤气法^[9-11]. 上述化学干式粒化方法存在反应程度难以控制、对反应器的要求较高、热回收后的尾渣难以利用等问题.

干式粒化法的限制主要在于热量回收之前, 需要对熔渣进行干式粒化处理, 即通过空气或者氮气回收熔渣的显热, 而空气或者氮气的比热容低, 从而需要大量冷空气或者氮气补充, 进行热量交换, 导致风机能耗高. 同时, 熔渣与气体的热交换效率低, 因为熔渣的导热系数一般为 $0.1 \sim 0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 急冷成固态之后的导热系数仅增加到 $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 在熔渣与冷空气或氮气的热交换过程中, 当熔渣降温后表面凝固, 内部熔渣与冷却气体被分隔, 其余热难以与气体进行热量交换. 然而, 利用介质与熔渣进行热量交换以回收熔渣显热, 再做它用, 使得能量转换次数多, 导致熔渣总热效率低. 另外, 熔渣的高温高品质热量通过热量交换转变成低品质热量, 在转变过程中产生巨大能量损失, 这是导致钢铁厂高品质余热资源不足, 而低品质余热过剩现状的原因.

近年来, 大量研究者^[12-19]考虑到熔渣“渣”和“热”的双利用, 提出利用熔渣直接制备材料的方法, 这对熔渣高附加值资源化利用具有重要意义. Tossavainen 等^[12]对不同冷却机制下的精炼渣、转炉渣与电炉渣进行研究, 发现加大冷却速率有利于钢渣体积稳定性提

高, 但同时也会提高其重金属的浸出率, 使得其无法用于建筑材料. Liapis 和 Papayianni^[13]对钢渣进行高温改质, 采用水枪冷却工艺, 发现钢渣密度随着珍珠岩的加入而降低, 同时钢渣的晶体尺寸减小, 玻璃相含量增多, 可用于建筑材料. 因此, 利用熔渣直接制备材料取决于改质熔渣的化学组成与材料的制备工艺. 杨铎^[14]通过补热、调质、均化、调温等工序, 利用高炉熔渣制备高附加值矿棉. 然而, 在矿棉制备过程中同样需要补热, 对其补热量却没有评估, 无法达到高效利用熔渣显热的目的. 代文彬^[15]对熔渣显热利用进行研究, 发现由于熔渣自身显热有限, 能够熔化改质剂的量受到影响, 在仅仅利用熔渣显热的情况下, 只能对熔渣进行粗调, 将钢渣碱度 (CaO/SiO_2 质量比值) 降低到 1.3 左右, 可直接用于制备水泥混合材、免烧砖或者烧结砖^[16], 但无法将熔渣直接调质成矿棉、陶瓷原料、微晶玻璃^[17-19]等.

由此可见, 熔渣的显热量决定其改质效果, 对熔渣显热熔化改质剂掺量能力 (熔解能力) 的研究具有重要意义. 利用热平衡计算方法分析高炉炼铁等传统工艺的物料反应已较为成熟, 但以此分析熔渣改质过程中熔渣的熔解能力却少有报道. 因此, 本文提出利用显热对熔渣进行改质的热力学研究, 分析熔渣的熔解能力, 从热力学的角度为熔渣改质制备材料的工艺设计和实施提供技术理论基础.

1 热平衡分析的假设条件

选取熔融钢渣与河沙分别为典型熔渣与改质剂, 基于能量与质量守恒定律, 计算了熔融钢渣完全熔化河沙的熔解能力. 为了简化计算, 对一些次要因素作简化近似处理, 得出以下假设条件:

(1) 研究对象熔融钢渣排放时为 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的均匀熔体; 河沙初始温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 只考虑河沙矿物组成中的主晶相.

(2) 熔融钢渣熔化河沙过程为绝热过程, 不与外界发生热量交换, 熔渣显热完全用于熔化河沙.

(3) 熔融钢渣熔化河沙的速率快, 不受动力学条件限制, 即当熔渣的显热大于河沙熔化所吸收的热量时, 河沙能够完全熔化, 熔化后的改质熔渣组分均匀.

(4) 熔融钢渣的比热容不随其组分与温度而变化, 取钢渣的比热容为 $1.197 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; 熔渣转变为固相的凝固潜热为 $185.23 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在数值上等于河沙的熔解潜热.

(5) 忽略河沙与熔融钢渣混匀过程中的晶型转变和化学反应所产生的热量.

2 热平衡计算过程

通过 Factsage7.0 计算熔渣与不同掺量河沙均匀

混合后的液相线温度,熔渣显热提供该掺量河沙熔化时所吸收的热量,其中包括河沙从初始温度升温到液相线温度所需要的热量与河沙在液相线温度下由固相转变为液相的潜热.那么,排放的熔渣冷却到液相线温度的熔渣显热为

$$Q_s = m_s \int_{T_1}^T C_s dT. \quad (1)$$

式中, Q_s 为熔渣显热, T 为熔渣排放时的温度, T_1 为熔渣与河沙完全熔融时的温度, m_s 为熔渣的质量, C_s 为熔渣的比热容.

河沙完全转变成熔渣所吸收的热量为

$$Q_{en} = \sum n_i \int_{T_i}^T C_i dT + Q_p. \quad (2)$$

式中, Q_{en} 为河沙熔化成熔渣所吸收的热量, T_i 为河沙的初始温度, n_i 为河沙各矿物的物质的量, C_i 为河沙各

矿物的摩尔热容, Q_p 为河沙从固相转变为液相的潜热.

河沙在液相线温度下由固相转变为液相的潜热为

$$Q_p = m_i H_i. \quad (3)$$

式中, m_i 为河沙的质量, H_i 为河沙的熔解潜热.

将式(3)带入到式(2)中:

$$Q_{en} = \sum n_i \int_{T_i}^T C_i dT + m_i H_i. \quad (4)$$

3 计算参数

3.1 原料的化学组成

钢渣与河沙来自山东莱芜某钢厂,对其进行 X 射线荧光与化学分析,可知钢渣与河沙的化学组成如表 1 所示.

表 1 钢渣与河沙的化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of steel slag and sands%

材料	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
钢渣	40.12	11.90	16.09	17.09	3.90	3.62	3.53	0.15	0.10
河沙	2.87	2.72	—	71.26	0.88	13.92	0.05	3.71	3.87

3.2 河沙的矿物组成

对河沙进行 X 射线衍射分析,如图 1 所示,河沙的矿物组成分别为石英(PDF 46-1045)、钠长石(PDF 41-1480)与微斜长石(PDF 76-0918),其中钠长石有少量 Ca²⁺ 固溶,由假设(1)可知,河沙的主要矿物组成为石英、钠长石与微斜长石.

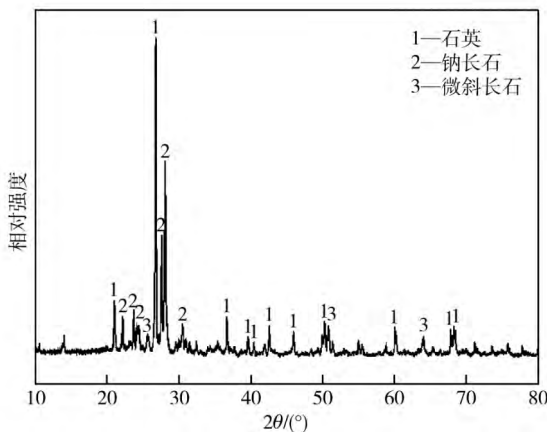


图 1 河沙的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of sands

3.3 液相线温度

通过软件 Factsage 7.0 对质量分数 1% ~ 25% 的河沙掺量的改质熔渣液相线温度进行计算,并对其液相线温度与碱度作图,如图 2 所示.当河沙掺入到熔融钢渣后,改质熔渣的碱度随之降低,其液相线温度也开始降低;当河沙掺量达到 12% 时,改质熔渣的液相

线温度最低,为 1343.83 °C,此时改质熔渣的碱度为 1.58;随着河沙掺量的继续增加,改质熔渣的液相线温度开始进入稳定期,即熔渣液相线温度随着河沙掺量增加而变化不大.

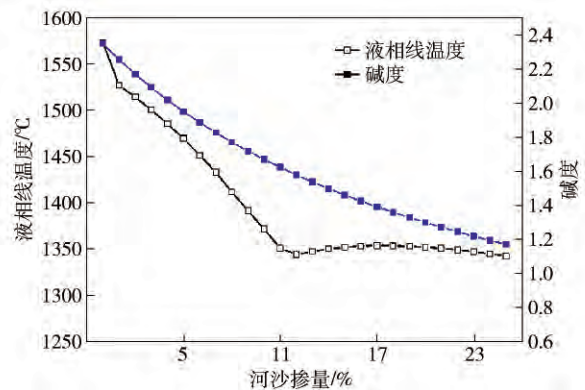


图 2 不同河沙掺量下改质熔渣的液相线温度与碱度

Fig. 2 Liquid phase temperature and basicity of modified molten slag with different addition of sands

对改质钢渣相图组分及其矿物组成进行研究.当河沙掺量在 1% ~ 25% 时,高温改质钢渣的主要化学组成为 CaO、SiO₂ 与 FeO,总质量分数大于 80%,因而选取 CaO-SiO₂-FeO 系三元相图作为研究对象,从而阐释改质钢渣成分点在相图上的变化过程,如图 3 所示.由图 3 可见,随着河沙掺量从 1% 增加到 25%,改质钢渣组成从 A 点向 B 点移动,改质钢渣的碱度降低,其初晶区都为硅酸二钙(C₂S).A 点改质钢渣的组分处于三角形 C₂S-C₃S(硅酸三钙)-FeO 内,冷却后所

析出晶体(产物)的矿物组成主要为 C_2S 、 C_3S 与少量 FeO ,其熔点分别为 2130、2070 与 1369 $^{\circ}C$,可知 A 点改质钢渣的产物以高熔点矿物 C_2S 和 C_3S 为主,这导致其液相线温度高。

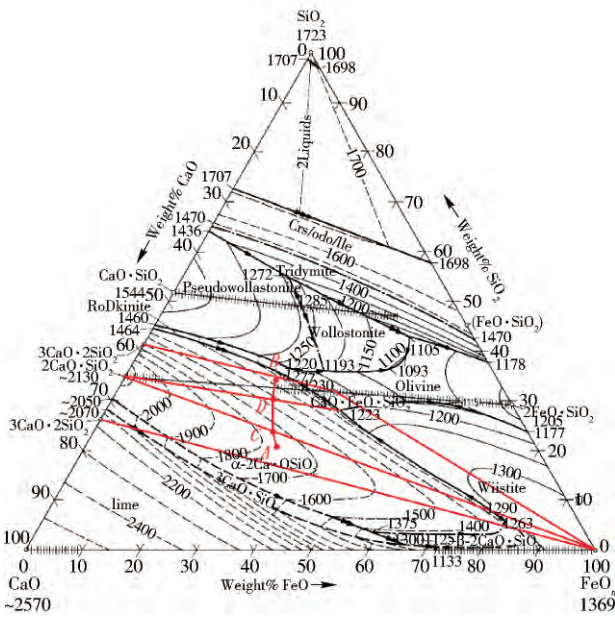


图3 CaO-SiO₂-FeO 系三元相图

Fig.3 CaO-SiO₂-FeO system ternary phase diagrams

当河沙掺量增加,改质钢渣从 A 点移动到 C 点之后,改质钢渣组分处于三角形 C_2S - FeO - CFS (钙铁橄榄石)内,产物矿物组成主要为 C_2S 、 FeO 与少量 CFS ,其熔点分别为 2130、1369 与 1223 $^{\circ}C$,此时高熔点的 C_3S 消失,有低熔点的 CFS 生成,因此 C 点液相线温度低于 A 点。

当河沙掺量继续增加,改质钢渣从 C 点移动到 D 点(D 点河沙掺量为 15%)后,虽然改质钢渣组分处于三角形 C_2S - FeO - CFS (钙铁橄榄石)内,其产物矿物组成主要为 C_2S 、 CFS 与少量 FeO , CFS 相的含量大于 FeO 相,而 CFS 的熔点低于 FeO ,因此 D 点液相线温度低于 C 点。

随着改质钢渣从 D 点移动到 B 点时, B 点组分处于三角形 C_2S - CFS - C_3S_2 (硅钙石)内,产物矿物组成主要为 C_2S 、 CFS 与少量 C_3S_2 ,而 C_3S_2 的熔点为 1470 $^{\circ}C$,略高于 FeO 的熔点 1360 $^{\circ}C$,但其含量较少,因此 B 点液相线温度略高于 D 点, D 点液相线温度最低。

综上所述,当钢渣中掺入河沙后,改质钢渣产物的熔点降低,使得其液相线温度降低,从而促进其改质效果,即改质熔渣的流动性得到提高。随着河沙掺入,改质熔渣的液相线温度整体变化趋势与 Factsage 的计算结果一致,但最低液相线温度的河沙掺量为 15%,大于 Factsage 的计算值 12%,这可能是由于 Factsage 考

虑了改质钢渣中 Al_2O_3 、 MgO 、 MnO_2 等组分,因此 Factsage 的计算结果较为准确。

3.4 矿物的摩尔热容参数

河沙矿物组成包括石英(q)、钠长石(n)与微斜长石(m)。如 3.2 中河沙 X 射线衍射分析结果所示,其摩尔热容 C 随温度变化计算公式的参数可通过查阅实用无机物热力学数据手册^[20] 获得,如表 2 所示,其计算公式见表 2 下的备注(1)。由于石英在 847 K 处存在 α -石英与 β -石英相互转变,使得其摩尔热容参数在 847 K 前后不同。对于河沙的矿物熔化吸热量计算过程作如下考虑:石英熔点大于改质熔渣液相线温度,该矿物熔化吸热量按照式(4)计算;钠长石与微斜长石熔点小于改质熔渣液相线温度,它们加热到熔点后开始熔化成熔渣,因而这两种矿物从熔点加热到液相线温度过程近似熔渣的加热过程,此时的吸收热量应按照式(1)计算,因此需要对式(4)进行修正,具体如下:

$$Q_{en} = \sum n_i \int_{T_i}^T C_i dT + m_i H_1 = n_q \int_{T_i}^T C_q dT + n_n \int_{T_i}^T C_n dT + m_n \int_{T_n}^T C_s dT + n_m \int_{T_n}^T C_m dT + m_m \int_{T_n}^T C_s dT + m_i H_1 \quad (5)$$

式中 n_q 为河沙中石英的物质的量, C_q 为河沙中石英的摩尔热容, n_n 为河沙中钠长石的物质的量, C_n 为河沙中钠长石的摩尔热容, T_n 为钠长石的熔点, n_m 为河沙中石英的物质的量, C_m 为河沙中石英的摩尔热容, T_m 为微斜长石的熔点。

表 2 河沙矿物的摩尔热容

Table 2 Molar heat capacity of minerals of sands

矿物	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			温度范围/K
	a	b	c	
石英	43.89	38.79	-9.67	298 ~ 847
	58.91	10.04	0	847 ~ 1969
钠长石	516.31	116.32	-125.60	298 ~ 1391
微斜长石	572.12	77.32	-190.46	298 ~ 1400

注:(1) $C = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2}$; (2) 石英、钠长石和微斜长石的熔点分别为 1969、1391 和 1400 K。

4 结果与讨论

4.1 理论计算

当熔渣为 1 kg 时,由假设(1)、(4)与式(1)可得

$$Q_s = \int_{T_i}^{1600} 1.197 dT \quad (6)$$

计算以河沙的掺量为 1% 为例,则河沙质量为 10 g,其矿物组成的物质的量分别为:石英 5.80×10^{-2} mol,钠长石 4.11×10^{-3} mol,微斜长石 5.99×10^{-3} mol。由 Factsage 7.0 计算此时改质熔渣液相线温

度为 1526.79 °C 将液相线温度带入公式 (6) 中,可得

$$Q_s = \int_{1526.79}^{1600} 1.197dT = 87.60. \quad (7)$$

依据假设 (1) 和 (4), 将矿物组成、液相线温度与河沙质量带入式 (5) 中,有

$$Q_{en} = n_q \int_{298.15}^{1799.94} C_q dT + n_n \int_{298.15}^{1391} C_n dT + m_n \int_{1391}^{1799.94} C_s dT + n_m \int_{298.15}^{1473} C_m dT + m_m \int_{1473}^{1799.94} C_s dT + 1000 \times 1\% \times 185.23. \quad (8)$$

带入相关数据,计算得到 $Q_{en} = 17.01 \text{ kJ}$.

由计算结果可知, $Q_s > Q_{en}$, 熔渣显热能够完全熔化 1% 河沙.

按照上述计算方法可分别计算不同河沙掺入量时的熔渣显热、河沙完全熔化的吸热量与改质熔渣显热 (改质熔渣显热为熔渣显热提供河沙熔化的吸热量后的剩余热量), 对其作图, 如图 4 所示.

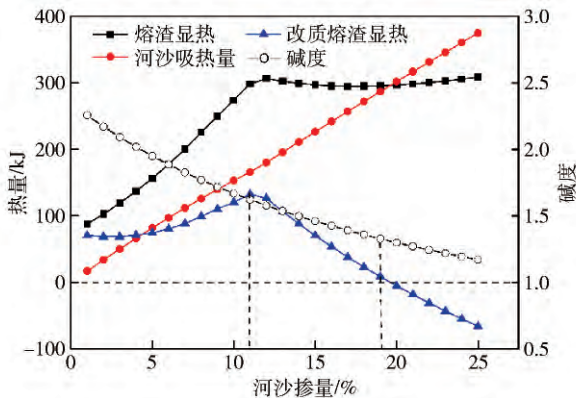


图 4 不同河沙掺量下改质熔渣的显热与碱度

Fig. 4 Sensible heat and basicity of modified molten slag with different sand additions

由图 4 可见, 随着河沙掺量的增加, 河沙熔化所吸收的热量逐渐增多, 而熔渣显热量先增加到最大, 然后进入稳定期, 即其显热量随河沙掺量的增加基本保持不变, 最大熔渣显热量的河沙掺量为 12%, 此时改质熔渣的碱度为 1.58. 通过计算可知, 改质熔渣显热先增大, 后减小, 呈抛物线的变化趋势, 其最大值为 137.54 kJ, 此时河沙掺量为 11%, 此时改质熔渣的碱度为 1.62.

当河沙掺量为 1% ~ 5% 时, 改质熔渣显热保持稳定, 说明熔渣的改质效果不明显, 其显热没有得到充分利用; 当河沙掺量为 5% ~ 11% 时, 改质熔渣显热随着河沙掺量增大, 说明此时改质熔渣显热较高, 有利于熔渣流动性, 使得熔渣与河沙的混合均匀, 从而促进熔渣的改质效果, 但是对于其显热利用需要进一步加强; 当河沙掺量为 11% ~ 19% 时, 改质熔渣显热随着河沙掺量增加而减少, 说明熔渣显热得到进一步利用, 使得改

质熔渣的碱度进一步降低, 此时不仅熔渣显热的利用效率较高, 而且改质熔渣显热相对较多, 使得其改质效果较好; 当河沙掺量为 20% 时, 改质熔渣的碱度为 1.3, 熔渣显热小于河沙熔化所吸收的热量, 说明熔融钢渣最多能熔化 19% 掺量的河沙, 此时改质钢渣的碱度为 1.33.

综上所述, 仅利用熔渣显热条件下, 熔融钢渣改质的理论最佳河沙掺量为 11% ~ 19%, 此时熔渣显热的利用效率高, 改质效果好. 河沙掺量接近 11% 时, 改质熔渣的流动性较好; 河沙掺量接近 19% 时, 改质熔渣的碱度较低.

4.2 试验验证

对于排渣温度为 1600 °C 的熔融钢渣, 其显热能熔化河沙的最佳掺入量为 11% ~ 19%. 在此研究基础上, 在山东某炼钢厂进行了工业试验. 为了获得较好的流动性, 实验过程中选择改质钢渣掺量接近 11% 的区间范围. 由于现有炼钢工艺条件的限制, 改质剂通过螺旋输送机进行给料, 其工艺流程示意图如图 5 所示. 在现场进行了两次试验. 两次改质钢渣的总量分别为 21.31 t 与 22.43 t, 河沙掺量为 2.4 t, 因此熔渣完全熔化河沙后改质钢渣 1 与 2 的碱度值分别为 1.55 与 1.58, 其掺量分别 12.69% 与 11.98%.

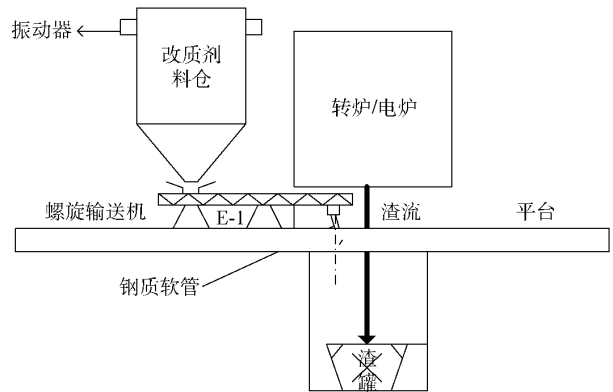


图 5 工业化试验工艺流程示意图

Fig. 5 Flow chart of industrial test

工业现场改质试验过程如图 6 所示. 图 6(a) 为在炼钢厂所排放的熔渣掺入河沙的熔渣改质过程, 底部为渣罐; 图 6(b) 是将改质熔渣渣罐通过抱罐车放上渣罐车的过程, 发现熔渣表面有很少一层渣壳; 图 6(c) 是将改质熔渣渣罐运输到焖渣车间后, 从渣罐所倒出的熔渣除了表面少量结壳外, 流动性仍然较好, 说明熔渣显热完全可以熔化作为改质剂的河沙.

对工业试验的改质钢渣取样, 对其做 X 射线荧光分析, 其化学组成如表 3 所示. 通过对熔渣进行热态改质, 可以将原渣的碱度从 2.4 分别降低到 1.60 与 1.62, 接近实验计算值 1.55 与 1.58, 达到实验目的. 对比图 3 和图 4 可知, 此时掺量分别为 12.69% 和



图 6 工业试验过程. (a) 现场熔渣改质过程; (b) 改质渣罐运输过程; (c) 改质渣倾倒过程

Fig. 6 Process of industrial test. (a) modification process of molten slag on site; (b) transportation process of the slag pot after modification; (c) tipping process of the slag pot after modification

11.98% 接近改质熔渣显热最大值时的掺量 11% ,冷却后产物的矿物组成主要以硅酸二钙与低熔点的钙铁橄榄石相为主 ,高碱度钢渣里的硅酸三钙 ,游离氧化钙降低或消失 ,这是使得改质熔渣流动性变好的一个重要原因.

表 3 不同钢渣的化学组成(质量分数)

Table 3 Chemical compositions of different kinds of steel slags

渣样	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	碱度
原渣	17.04	40.84	3.19	27.96	3.36	3.90	2.40
改质钢渣 1	21.66	34.65	6.84	23.29	4.49	4.08	1.60
改质钢渣 2	21.57	34.87	10.20	20.10	4.55	3.82	1.62

钢渣中游离氧化钙含量过高是限制钢渣应用于水泥或混凝土的原因之一 ,原渣的碱度为 2.4 ,其游离氧化钙的质量分数为 5.14% ,通过热态改质后所得的钢渣 1 与 2 的碱度分别为 1.6 与 1.62 ,其游离氧化钙质量分数分别为 1.02% 与 0.76% ,完全满足钢渣用作水泥混合材国标对游离氧化钙含量小于 3% 的要求 ,因此能够很好应用于水泥、混凝土等领域.

5 结论

本文选取熔融钢渣和河沙分别为典型熔渣和改质剂 ,利用软件 Factsage 7.0 计算了改质熔渣的液相线温度 ,研究在 1600 °C 熔渣中掺入改质剂的过程中 ,改质剂掺量对改质熔渣显热的影响关系 ,并对研究结果进行工业试验验证. 研究表明:

(1) 改质剂河沙的矿物组成主要为石英、钠长石与微斜长石;随着河沙掺量的增加 ,改质熔渣的液相线开始降低 ,当河沙掺量达到 12% 时 ,改质熔渣的液相线温度最低 ,为 1343.83 °C ,此时改质熔渣的碱度为 1.58 ,然后液相线温度进入相对稳定期.

(2) 通过热平衡计算可知 ,河沙掺量对改质熔渣显热的影响可分四个阶段:①当河沙掺量为 1% ~ 5% 时 ,改质熔渣显热保持稳定;②当河沙掺量为 5% ~ 11% 时 ,改质熔渣显热随河沙掺量增大 ,改善熔渣流动性 ,促进熔渣改质效果 ,但对于熔渣显热的利用不够;③当河沙掺量为 11% ~ 19% 时 ,改质熔渣显热随着河沙掺量的增加而减少 ,此时不仅熔渣显热的利用效率较高 ,而且改质效果较好;④当河沙掺量增加超过 19% (改质渣碱度小于 1.33) 时 ,不能直接利用熔渣显热熔化河沙的方式进行改质.

(3) 通过工业试验发现 ,直接利用熔渣显热可以完全熔化 12.69% 掺量的河沙 ,熔渣改质后具有较好的流动性 ,并且能够大大降低钢渣游离氧化钙的含量 ,满足钢渣用做水泥混合材的国标要求.

(4) 在本文假设条件下 ,熔融钢渣改质中河沙掺量的理论最佳区间为 11% ~ 19% ,此时熔渣显热的利用效率高 ,改质效果好. 河沙掺量接近 11% 时 ,改质熔渣的流动性较好;河沙掺量接近 19% 时 ,改质熔渣的碱度较低.

参 考 文 献

[1] Wu L , Hao Y D , Zhang K , et al. Exploratory experment of high efficiency utilization with molten steel slag resource. *Environ Eng* , 2015 , 33(12) : 147
(吴龙,郝以党,张凯,等. 熔融钢渣资源高效化利用探索试验. *环境工程*, 2015, 33(12): 147)

[2] Dai X T , Qi Y H , Zhang C X. Development of molten slag dry granulation and heat recovery in steel industry. *J Iron Steel Res* , 2008 , 20(7) : 1
(戴晓天,齐渊洪,张春霞. 熔融钢铁渣干式粒化和显热回收技术的进展. *钢铁研究学报*, 2008, 20(7): 1)

[3] Peng B C , Zhang B Z. Recovery and utilization of molten slag heat of iron and steel plants. *Metall Power* , 2005(4) : 105

- (彭宝翠,张炳哲. 钢铁厂熔渣热量的回收和利用. 冶金动力, 2005(4): 105)
- [4] Dai X T, Qi Y H, Zhang C X, et al. Analysis of blast furnace slag quenching dry granulation process. *J Iron Steel Res*, 2007, 19(5): 14
(戴晓天, 齐渊洪, 张春霞, 等. 高炉渣急冷干式粒化处理工艺分析. 钢铁研究学报, 2007, 19(5): 14)
- [5] Xu Y T, Ding Y, Cai Z P, et al. Development of heat recovery from blast furnace slag using dry granulation methods. *China Metall*, 2007, 17(9): 1
(徐永通, 丁毅, 蔡漳平, 等. 高炉熔渣干式显热回收技术研究进展. 中国冶金, 2007, 17(9): 1)
- [6] Mao Y L, Qu Y L, Wang Z. Review of blast furnace molten slag treatment and sensible heat recovery technologies. *Shanghai Met*, 2013, 35(3): 45
(毛艳丽, 曲余玲, 王涿. 高炉熔渣处理及显热回收工艺的研究进展. 上海金属, 2013, 35(3): 45)
- [7] Wang B, Wang X C, Yuan Y C, et al. Advances in the study of the blast furnace slag waste heat recovery technologies. *J Eng Therm Energy Power*, 2014, 29(2): 113
(王波, 王夕晨, 袁益超, 等. 高炉熔渣余热回收技术的研究进展. 热能动力工程, 2014, 29(2): 113)
- [8] Wang J R, An B, Liu J. On the sensible heat recovery technique by granulating blast furnace slag with rotary cup. *Energy Energy Conserv*, 2014(6): 129
(王俊人, 安彪, 刘洁. 旋转杯粒化高炉熔渣显热回收工艺综述. 能源与节能, 2014(6): 129)
- [9] Qin Y L, Qiu G B, Bai C G, et al. Development of study on sensible heat recovery from blast furnace slag by chemical methods. *China Metall*, 2011, 21(4): 1
(秦跃林, 邱贵宝, 白晨光, 等. 化学法回收高炉熔渣显热的研究进展. 中国冶金, 2011, 21(4): 1)
- [10] Dai W B, Cang D Q, Li Y. Present status of heat recovery of molten slag with chemical methods. *Energ Metall Ind*, 2012, 31(3): 37
(代文彬, 苍大强, 李宇. 化学法回收熔渣余热的研究现状. 冶金能源, 2012, 31(3): 37)
- [11] Long Y, Du P P, Li Z H, et al. The blast furnace slag prepared by using the method of fibrosis directly into slag wool. *Sci Technol Eng*, 2015, 13(35): 87
(龙跃, 杜培培, 李智慧, 等. 高炉熔渣直接纤维化制备矿渣棉. 科学技术与工程, 2015, 13(35): 87)
- [12] Tossavainen M, Engstrom F, Yang Q, et al. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste Manage*, 2007, 27(10): 1335
- [13] Liapis I, Papayianni I. Advances in chemical and physical properties of electric arc furnace carbon steel slag by hot stage processing and mineral mixing. *J Hazard Mater*, 2015, 283: 89
- [14] Yang H. *A New Technology of Mineral Cotton Preparation by One-step Method through efficiently Utilizing Sensitive Heat of Industrial Furnace Molten Slag*. China Patent, 02152584.6. 2003-05-21
(杨铎. 高效利用工业炉熔渣显热的新一法矿棉技术: 中国专利, 02152584.6. 2003-05-21)
- [15] Dai W B. *Study on Steel Slag Hot Modification Process, Equipment and Preparation for Glass-Ceramics Manufacturing* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016
(代文彬. 钢渣热态改质的工艺、装备及制备微晶玻璃的研究[学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2016)
- [16] Li Y, Zhang L L, Zong Y B, et al. Granularity and reactivity of melted slag quenched and atomized by a high pressure water jet. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2011, 33(2): 161
(李宇, 张玲玲, 宗燕兵, 等. 钢铁熔渣在高压水射流条件下的粒度与胶凝活性变化规律. 北京科技大学学报, 2011, 33(2): 161)
- [17] Dai W B, Li Y, Cang D Q. Effects of heat treatment process on the microstructure and properties of BOF slag based glass ceramics. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2013, 35(11): 1507
(代文彬, 李宇, 苍大强. 热处理过程对钢渣微晶玻璃结构和性能的影响规律. 北京科技大学学报, 2013, 35(11): 1507)
- [18] Zhao G Z, Li Y, Dai W B, et al. Preparation and processing parameter research of high basicity steel slag-based glass-ceramics with One-step sintering process. *Chin J Eng*, 2016, 38(2): 207
(赵贵州, 李宇, 代文彬, 等. 钢渣基高碱度微晶玻璃的一步法制备及工艺参数研究. 工程科学学报, 2016, 38(2): 207)
- [19] Lu X, Li Y, Dai W B, et al. Effect of composition and sintering process on mechanical properties of glass ceramics from solid waste. *Adv Appl Ceram*, 2016, 115(1): 13
- [20] Ye D L. *Handbook of Thermodynamic Data for Practical Inorganic Compounds*. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 670
(叶大伦. 实用无机物热力学数据手册. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 670)