



## 典型铁合金渣的资源化综合利用研究现状与发展趋势

苗希望 白智韬 卢光华 刘磊 郭敏 程芳琴 张梅

### Review of comprehensive utilization of typical ferroalloy slags

MIAO Xi-wang, BAI Zhi-tao, LU Guang-hua, LIU Lei, GUO Min, CHENG Fang-qin, ZHANG Mei

引用本文:

苗希望, 白智韬, 卢光华, 刘磊, 郭敏, 程芳琴, 张梅. 典型铁合金渣的资源化综合利用研究现状与发展趋势[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(6): 663–679. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.10.003

MIAO Xi-wang, BAI Zhi-tao, LU Guang-hua, LIU Lei, GUO Min, CHENG Fang-qin, ZHANG Mei. Review of comprehensive utilization of typical ferroalloy slags[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(6): 663–679. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.10.003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.10.003>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 钨冶炼渣综合回收利用的研究进展

Progress of research related to the comprehensive recovery and utilization of tungsten smelting slag  
*工程科学学报*. 2018, 40(12): 1468 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.12.004>

#### 铷云母矿资源的综合利用

Comprehensive utilization of rubidium mica ore  
*工程科学学报*. 2019, 41(4): 447 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.04.004>

#### 锌浸出渣有价金属回收及全质化利用研究进展

The research progress on the recovery of valuable metals of zinc leaching residue and its total material utilization  
*工程科学学报*. 优先发表 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.16.004>

#### 利用湿法炼锌赤铁矿法沉铁渣制备铁红工艺

The process of preparing iron red by sinking iron slag in zinc smelting hematite process  
*工程科学学报*. 优先发表 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.17.005>

#### 镁碳砖的研究现状与发展趋势

Current research and developing trend of MgO–C bricks  
*工程科学学报*. 2018, 40(3): 253 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.03.001>

#### 金川镍沉降渣的工艺矿物学

Process mineralogy of Jinchuan nickel slag in a settlement furnace  
*工程科学学报*. 2017, 39(3): 349 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.03.005>

# 典型铁合金渣的资源化综合利用研究现状与发展趋势

苗希望<sup>1)</sup>, 白智韬<sup>2)</sup>, 卢光华<sup>2)</sup>, 刘磊<sup>1)</sup>, 郭敏<sup>1)</sup>, 程芳琴<sup>3)</sup>, 张梅<sup>1,3)</sup>✉

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083 2) 中冶建筑研究总院有限公司, 北京 100088

3) 山西大学资源环境工程研究所, 太原 030006

✉通信作者, E-mail: [zhangmei@ustb.edu.cn](mailto:zhangmei@ustb.edu.cn)

**摘要** 典型铁合金渣(硅锰渣, 镍铁渣, 铬铁渣)面临产量大、利用率低等紧迫问题。目前,我国对铁合金渣的利用主要集中在水泥、混凝土等传统建筑材料,但是其能耗大和产品价值相对局限。随着市场需求以及环保能源意识的提高,对铁合金渣的综合利用不断从传统建筑材料向具有低能耗、高附加值新型材料方向转型。本文简要介绍了这三种典型铁合金渣的来源及其分类情况,系统分析了它们的化学成分及其矿物组成的差异性,重点概述了它们在水泥、混凝土等传统建筑材料,以及在地质聚合物、无机矿物纤维、微晶玻璃、人造轻骨料、耐火材料、新型墙体材料、特色功能陶瓷等新型材料领域应用的国内外最新研究进展,分类总结不同种类铁合金渣应用于不同材料的优缺点,并对其今后的利用方向与途径提出了展望,指出了要进一步研究并突破主要利用方式的限制瓶颈、制定并完善相关应用及污染控制标准、以及深入开发并推广高附加值产品的重点发展方向。

**关键词** 铁合金渣; 硅锰渣; 镍铁渣; 铬铁渣; 传统建筑材料; 新型功能材料; 综合利用

**分类号** X-1; X75

## Review of comprehensive utilization of typical ferroalloy slags

MIAO Xi-wang<sup>1)</sup>, BAI Zhi-tao<sup>2)</sup>, LU Guang-hua<sup>2)</sup>, LIU Lei<sup>1)</sup>, GUO Min<sup>1)</sup>, CHENG Fang-qin<sup>3)</sup>, ZHANG Mei<sup>1,3)</sup>✉

1) State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Central Research Institute of Building and Construction Co., Ltd, MCC Group, Beijing 100088, China

3) Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

✉ Corresponding author, E-mail: [zhangmei@ustb.edu.cn](mailto:zhangmei@ustb.edu.cn)

**ABSTRACT** Three typical ferroalloy slags, namely, silicon–manganese, nickel–iron, and chrome–iron slags, are produced in large quantities as by-products. This is because they are not efficiently utilized, which creates lots of pressure on environmental capacity and development of enterprises. At present, comprehensive utilization of ferroalloy slags is mainly concentrated on the traditional building materials such as cement and concrete. Although the construction industry consumes a large amount of ferroalloy slags, their high-energy consumption and relatively limited product value limit their maximum utilization. With the increasing market demand and improvement of energy and environmental awareness, the research on rational utilization of ferroalloy slags has been changing from its use as raw materials in traditional building materials to use as raw materials to produce new products with comparatively lower energy consumption and higher product value, which explores the possibility of slag reutilization in other fields. Based on the quality requirements of different ferroalloys, there are significant differences in the requirements of the raw materials and different smelting processes. As a result, different types of ferroalloy slags, having different physical and chemical properties, are produced. This study briefly presented the uses of the silicon–manganese, nickel–iron, and chrome–iron slags. It also showed how to classify these three

收稿日期: 2020–03–10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51972019, 51672025); 国家自然科学基金山西联合重点基金资助项目 (U1810205)

typical ferroalloy slags. The differences of their chemical and mineral phase composition were also systematically analyzed in this study, which discussed different properties of different slags and provided the basic theoretical guidelines on how to efficiently utilize these slags. This study also emphatically summarized the latest domestic and foreign research advancements about their utilization in traditional building materials such as cement and concrete, and in new functional materials such as geopolymers, inorganic mineral fiber, microcrystalline glass, artificial light aggregate, and refractory materials required to build walls and as alternative raw materials to prepare functional ceramics. Based on the results of this study, we summarized the advantages and disadvantages of using the abovementioned ferroalloy slags as raw materials to generate different materials, and put forward the prospects for its future utilization direction and approach. The study also guided the key development areas for further studying and breaking through the bottleneck of the main utilization mode, formulating and improving the relevant application and pollution control standards, and developing and promoting high value-added products.

**KEY WORDS** ferroalloy slags; silicon-manganese slag; nickel-iron slag; chrome-iron slag; traditional building materials; new functional materials; comprehensive utilization

铁合金是由一种、多种金属或者非金属元素与铁元素组成的合金物质,在钢铁工业中一般将炼钢过程中所使用的中间合金(不管是否含有铁元素)都统称为铁合金。铁合金是我国钢铁工业和机械制造业必不可少的辅助原料,主要的工业用途包括:脱氧剂,脱除钢水中的氧以及硫氮(如硅铁、硅锰);合金添加剂,改善钢材的性能(如铬铁、镍铁);孕育剂,改善铸件的结晶组织(如硅钙、硅铁)。我国作为钢铁产量位居世界第一的大国,我国铁合金行业也不断发展壮大,其产量占全世界生产总量的40%以上<sup>[1]</sup>。根据中商产业研究院数据库数据报告,2019年我国铁合金产量为3657.7万吨,累积增长16.4%,并且还有继续上升的趋势。

我国合金产量的不断增大会同时产生大量的铁合金渣。铁合金的冶炼主要通过矿热电炉还原熔炼,部分产品采用高炉或转炉冶炼。炉料经过高温熔融还原后,其氧化物杂质与合金分离后得到炉渣。根据冶炼不同产品产生的渣量相对大小,铁合金冶炼分为无渣法和有渣法<sup>[2]</sup>。无渣过程通常指铁合金冶炼产生渣量不大,约为金属量的3%~10%,如硅铁、硅钙和硅铝等合金的冶炼。有渣过程则指在合金的生产过程中伴随着大量渣的生成,如硅锰、镍铁和铬铁等合金的冶炼。铁合金渣量大小与产品种类、生产工艺以及产品质量有密切联系。根据国家统计局和中商产业研究院数据库的统计数据,2019年我国硅锰、镍铁和铬铁的产量分别为1045万吨、58万吨和600万吨,其总和约占该年全国铁合金总产量的47%;硅锰渣、镍铁渣和铬铁渣的产量分别为125~1358.5万吨、232~348万吨和720~1080万吨,其产量总量为2206~2786.5万吨。目前我国铁合金渣的累积堆存量不断增加,其大量的堆存不仅占用大量的土地资源,

而且对企业的可持续发展和良好的生态环境都造成了严重影响。在我国大力推崇节能减排和循环经济的背景下,除了企业不断提高生产技术水平外,对这些铁合金渣进行二次综合利用,实现高附加值产品的研制和利用是亟需解决的难题。

本文将重点针对产渣量大的3种典型铁合金渣,即硅锰渣,镍铁渣,铬铁渣,对其合金渣的来源、化学成分及矿物组成和近几年综合利用研究进展进行详细介绍、对比和评价,从而对今后铁合金渣资源化利用的发展方向 and 途径提出展望。

## 1 典型铁合金渣的来源及分类

硅锰渣是冶炼硅锰合金时排放的一种含锰量较高的冶金渣,是硅锰矿在矿热炉中经过石灰和焦炭高温熔融还原后形成的一种工业副产品。根据其冷却方式,可以分为空气缓冷渣和水淬急冷渣。硅锰渣经过水淬急冷后形成疏松多孔的绿色颗粒状硅锰渣,其玻璃体含量高,活性较高;经过空气缓冷或由于水淬不充分形成结构密实的浅绿色块状硅锰渣,其玻璃体含量低,活性较低。不同存在形式的硅锰渣在性质和特征上会有显著的区别,在具体的实际应用过程中也会存在显著差异,需要进一步分析和研究。

镍铁渣是腐殖土型红土矿在电炉或高炉中还原熔炼镍铁后产生的浅绿色的冶金废渣。根据冶炼设备的不同,可以分为高炉镍铁渣和电炉镍铁渣。两种工艺的原料体系和工艺流程差别较大,因此导致渣的化学组成和基本性能也具有较大的差异。其中,电炉镍铁渣的活性和易磨性相对较差。

铬铁渣是冶炼不同碳含量的碳素铬铁合金时排放的外观呈灰黑色的冶金渣,是铬铁矿通过矿热电炉在1700℃下,以碳为还原剂经过高温还原

后形成的冶金废渣。根据冶炼要求含碳量的不同,可以分为高碳铬铁渣和中低碳铬铁渣。其中冶炼高碳铬铁合金产生的铬铁渣一般成块状,而冶炼中低碳铬铁合金产生的铬铁渣一般呈现粉体状。两种类型渣的化学成分有较大的差异,其中中低碳铬铁渣的活性相对更好。

## 2 典型铁合金渣的化学成分及矿物组成

基于对不同铁合金的品质要求,铁合金在冶炼过程中的原料要求以及冶炼工艺都有着显著差异,从而导致铁合金渣理化性质的不同。为了实现合金渣的二次利用,必须了解不同合金渣的化学成分及矿物组成,以及彼此之间的差异,便于对渣的综合利用提供基础理论指导。表1展示了几种典型合金渣的主要的化学成分及矿物组成。

硅锰渣化学成分主要以CaO和SiO<sub>2</sub>为主,质量分数分别为30%~50%、20%~50%;其次是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO,质量分数分别为5%~23%、5%~12%;渣中锰含量随着原料和冶炼条件的差异有较大的变化。由于水淬急冷渣中的玻璃相含量和钙含量较高,因此活性相对较高,利用程度较高。通过空气缓冷的渣主要含有钙蔷薇辉石(CaMnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>),钙长石(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)和方石英(SiO<sub>2</sub>)等矿物,玻璃相含量低,因此活性相对较低,可利用程度较低。

高炉镍铁渣和电炉镍铁渣化学组成中的元素种类类似,但是氧化物的比例含量有很大差别。高炉镍铁渣中的化学成分以CaO, SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主,总质量分数一般会大于85%,其次成分有少量MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MnO。该渣系属于CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系, CaO的质量分数一般在20%左右,具有钙高、镁少和铁低的特点。渣中主要包括镁铝尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)和硅酸二钙(2CaO·SiO<sub>2</sub>)等矿

物,其中硅酸二钙属于高活性矿物成分。电炉镍铁合金渣中化学成分主要包括SiO<sub>2</sub>, MgO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主,总质量分数一般会大于90%,其次还有少量的CaO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。该渣系属于SiO<sub>2</sub>-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系,相对于高炉镍铁渣,其MgO含量高(质量分数一般会超过20%), CaO含量低(质量分数一般会小于5%),具有钙低,镁高和铁高的特点。渣中的矿物成分主要是顽辉石(Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)和镁橄榄石(MgSiO<sub>4</sub>),造成渣的活性低,易磨性差,可利用程度低。对于高MgO含量是否会引镍铁渣相应制品的安定性差问题,相关研究已经表明<sup>[8-9]</sup>,由于渣中的MgO以镁橄榄石或辉石的形式存在,而不是以方镁石的形式存在,因此不会造成制品体积膨胀的现象,基本不会出现安定性差的问题。

中低碳铬铁渣在冶炼过程中由于有大量高纯氧化钙加入,以达到彻底还原铬和降低SiO<sub>2</sub>的目的,因此该渣系中化学成分主要以CaO和SiO<sub>2</sub>为主,其次是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,还有少量的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。相应地,该渣中的主要成分是硅酸二钙(2CaO·SiO<sub>2</sub>),其次还有少量镁蔷薇辉石(3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>)和钙铝黄长石(2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>)的存在,由此造成渣的潜在活性较高,可利用程度较高。高碳铬铁渣中化学成分以SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO为主,其次是CaO和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,还有少量的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。该渣系属于SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO体系,相对于中低碳铬铁渣,其CaO含量低, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO的含量要高。该渣形成的过程中生成结晶致密的镁橄榄石(MgSiO<sub>4</sub>), 镁铬尖晶石(Mg(Al<sub>1.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>)O<sub>4</sub>)和镁铝尖晶石(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。因此,高碳铬铁渣的潜在活性较低,耐磨性较差,可利用程度较低。Bai等<sup>[6]</sup>研究发现渣中的铬元素大部分存在于尖晶石中,降低了该渣相关制品中的铬元素溶出的潜在危险性。

表1 典型铁合金渣的主要化学成分及矿物组成

Table 1 Chemical and mineral compositions of some ferroalloy slags

Type	Main chemical composition/%							Main mineral composition	Reference
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Silicon-manganese slag	20.0	32.3	16.1	4.55	0.3	20.4	—	Bustamite (CaMnSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )Anorthite (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )Cristobalite (SiO <sub>2</sub> )	Choi et al. <sup>[3]</sup>
Blast furnace nickel-iron slag	24.99	26.19	34.70	6.00	1.78	1.73	1.59	Dicalcium silicate(2CaO·SiO <sub>2</sub> )Magnesium aluminum spinel (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Yin et al. <sup>[4]</sup>
Electric furnacenicel-iron slag	0.29	58.10	2.29	26.50	11.0	—	—	Enstatite (Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )Forsterite (MgSiO <sub>4</sub> )	Choi et al. <sup>[5]</sup>
High carbonchrome-iron slag	2.06	29.61	22.79	37.88	1.69	—	2.06	Forsterite (MgSiO <sub>4</sub> )Magnesium chrome spinel (Mg(Al <sub>1.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> )O <sub>4</sub> )Magnesium aluminum spinel (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Bai et al. <sup>[6]</sup>
Medium & low carbonchrome-iron slag	47.35	30.77	9.03	6.9	1.3	—	4.15	Dicalcium silicate (2CaO·SiO <sub>2</sub> )Manganolite (3CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> )Gehlenite (2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> )	Hao <sup>[7]</sup>

### 3 典型铁合金渣的综合利用研究进展

目前, 硅锰渣、镍铁渣和铬铁渣的综合利用研究较多的体现在传统建筑材料方面, 比如水泥、混凝土; 许多研究人员也在不断地关注具有高附加值的新型材料领域, 比如: 地质聚合物、无机矿物纤维、微晶玻璃、人造轻骨料、耐火材料、新型墙体材料以及特色功能材料, 如图 1 所示。



图 1 典型铁合金渣的综合利用途径

Fig.1 Comprehensive utilization of some ferroalloy slags

#### 3.1 典型铁合金渣在传统建筑材料的应用

水泥和混凝土作为使用最广泛、最成熟的传统建筑材料, 铁合金渣在水泥混合材以及混凝土掺合料和骨料方面得到了广泛应用。

##### 3.1.1 水泥混合材

水泥是目前应用最广泛的建筑材料, 随着政策法规要求降低能耗排放, 需要辅助胶凝材料来代替部分水泥熟料。多数铁合金渣, 像典型的硅锰渣、高炉镍铁渣和中低碳铬铁渣, 具有火山灰的性质, 其化学成分中主要包括  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而且水淬渣中的玻璃相含量高, 这些成分本身没有胶凝性, 在激发剂的作用下可以发生水化反应, 产生胶凝性, 因此可以作为水泥混合材用于普通水泥的实际生产应用中<sup>[10]</sup>。粒化高炉渣用于普通硅酸盐水泥已经到达比较成熟的阶段, 铁合金渣作为水泥混合材的研究相对较晚, 相应的反应机理和制品的适用性还在研究中。

Nath 与 Kumar<sup>[11]</sup> 用硅锰渣代替高炉渣成功制备了矿渣硅酸水泥, 并研究了其水化行为和粘结性能。研究发现硅锰渣掺杂质量分数可以达到 40%, 水泥制品主要水化产物为水化硅酸钙(C-S-H)

和水化铝酸钙(C-A-H)。通过等温热量传导实验发现相对于纯高炉渣水泥, 硅锰渣矿渣水泥在水化前期的反应相对较慢, 这是由低 Ca/Si 比造成的; 但是在水化后期速度加快, 而且水化时间相对更长。相应的水泥强度在固化 7 d 之前比较低, 之后强度迅速增加, 固化 28 d 强度可以达到 40 MPa。

Wu 等<sup>[12]</sup> 用电炉镍铁渣、石灰石、石膏和黏土等原料制备水泥熟料, 研究镍铁渣及其焙烧工艺对水泥及其制品性能的影响。适量的镍铁渣可以降低熟料中的 f-CaO 的含量, 并促进熟料中晶粒的均匀致密生长, 提高水泥生料的烧结性; 此外, 水泥浆的水化反应程度和弯曲强度都有所增加。当镍铁渣掺杂质量分数为 14%, 且在 1350 °C 焙烧温度下, 得到的水泥浆料经过 28 d 的固化养护, 其抗压强度、弯曲强度和磨损量分别为 52.4 MPa、14.5 MPa 和  $2.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。值得注意的是, Mg 在熟料中以钙蔷薇辉石( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )和堇青石( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )形式存在, 但经过水化反应后, 有少量的  $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  生成, 这对于水泥制品的体积安定性是否有影响没有研究, 这在以后的研究中需要特别注意。

郝旭涛等<sup>[13]</sup> 利用中低碳铬铁渣、粉煤灰、脱硫石膏和石灰等原料制备了铬铁渣胶凝材料, 铬铁渣的掺入质量分数能达到 40%。其主要水化产物为水化硅酸钙和氢氧化钙等, 它们互相叠加交织成形状不规则的网状结构, 且水化结构非常密实, 具有非常好的物理力学性能。其常温常压 7 和 28 d 下的抗压强度分别可达 32.57 和 56.00 MPa; 而且 Cr 的浸出质量浓度远远低于国家 Cr 的毒性浸出标准值( $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 具有一定的环境效益。郝旭涛等<sup>[14]</sup> 还研究了不同种类的无机早强剂和减水剂铬铁渣水泥的水化行为, 发现具有减水和早强叠加效应, 能够改善流动性, 促进水化进程, 降低孔隙率, 提高制品的密实度; 其 3 和 28 d 下的抗压强度分别可达 37.44 和 66.29 MPa。

目前, 铁合金渣用于水泥的生产中主要是以硅锰渣和镍铁渣为主, 铬铁渣用于水泥的研究非常少。其他国内外关于此类众多研究见表 2。

从以上对铁合金渣作为水泥混合材对其水化反应的影响, 能够发现水泥制品在水化前期会普遍出现强度不高的现象。为了解决这一问题, 需要一定的激发手段催化渣的水化反应, 使得渣的前期水化反应速度加快, 从而提高水泥基材料的力学性能。众多学者已经研究了激发剂对粉煤灰和高炉渣等水泥性能的影响<sup>[19-21]</sup>。目前常用的活性激发手段包括机械激发和化学激发; 其中常用化

表2 典型铁合金渣用于水泥混合材的部分研究成果

Table 2 Some results of the research on the uses of some ferroalloy slags as raw materials used in cement admixture

Types	Research results	Reference
Silicon-manganese slag	The authors found that the cement products with 15% slag in mass showed good chemical resistance. After 56-d of exposure to the corrosion solution, the weight of the cement products was basically the same. Besides, the addition of silicon manganese slag reduced the void structure, which is conducive to resisting the external extreme environment.	Frias et al. <sup>[15]</sup>
Silicon-manganese slag	The authors prepared low-calorie composite cement using silico-manganese slag, fly ash and medical waste, which achieved a 28-d compressive strength of 34 MPa and a stability value of 8.95, meeting the requirements of the construction industry.	Singh et al. <sup>[16]</sup>
High-magnesium nickel-iron slag	The authors prepared the cement slurry mixed with high magnesium nickel-iron slag, and found that the water demand and setting time did not change significantly when it was used to replace 50% cement. Under the accelerated curing at 80 °C for 120 d, although the magnesium content was high, the product did not expand because the magnesium existed in the form of stable Mg olivine ferrite and did not participate in the hydration reaction.	Rahman et al. <sup>[17]</sup>
Blast furnace nickel-iron slag	The authors prepared the cement with 20% blast furnace nickel-iron slag. Compared with pure cement products, it required less water and had a longer setting time. The addition of nickel iron slag would reduce the hydration rate in the early stage, and increased the strength of its products in the later stage, achieving a 28-d compressive strength greater than 45 MPa.	Katsiotis et al. <sup>[18]</sup>

学激发剂有苛性钠以及含碱性元素的硫酸盐、硅酸盐和碳酸盐等。

#### (1) 机械激发。

Allahverdi 与 Ahmadnezhad<sup>[22]</sup> 用球磨机械激发方式研究了活性低的空气缓冷硅锰渣作为水泥混合材的可能性。结果显示经过球磨激发后, 含有 35% 质量分数的硅锰渣并不会改变其凝固时间, 混合水泥材满足标准规格的所有化学要求, 并且没有出现体积不稳定性问题。

Kumar 等<sup>[23]</sup> 发现用 NaOH 激活的硅锰渣水泥的强度和凝结时间都要比同条件的高炉渣水泥的低, 于是在此基础上研究了球磨、盘磨和偏心振动磨三种机械激发方式对水泥材料的水化和性能的影响。盘磨的颗粒粒径最小, 依次是偏心振动磨和球磨; 球磨样品由于颗粒较大, 完全凝固的时间较短, 但是需要 48 h 才能完全硬化; 盘磨和振动磨只需要 4 h 就可以完全硬化。偏心振动磨对于提高渣的活性最有效。3 种激发方式下 C-S-H 形成时的水化热随水化时间的关系如图 2 所示。

#### (2) 化学激发。

刘梁友等<sup>[24]</sup> 利用 30% 低钙镍铁渣制得复合水泥材料, 并研究了单一氧化钙, 水玻璃和硫酸钠对其化学活化的差别。研究发现氧化钙, 水玻璃和硫酸钠最佳掺质量分数为 3.0%, 1.5% 和 1.0%。水玻璃激发效果相对氧化钙更好, 这是由于水玻璃中的硅酸钠水解生成 NaOH 与硅胶, OH 可以将镍铁渣中的玻璃体结构进行解体, 同时硅胶也将参与水化反应, 即水玻璃起到双重激发作用; 单独的硫酸钠激发效果不好。

Zhou 等<sup>[25]</sup> 利用低碳铬铁渣, 高炉渣和粉煤灰制备水泥基材料, 并研究了复合化学激发剂 (NaCl,

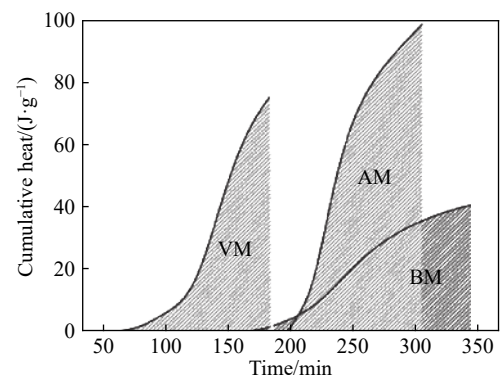


图2 不同机械激发方式下的水化热的积累量随时间的变化 (VM: 偏心振动磨; AM: 盘磨; BM: 球磨)<sup>[23]</sup>

Fig.2 Cumulative heat under C-S-H peak with different mechanical excitation modes plotted against time (VM: eccentric vibratory milling; AM: attrition milling; BM: ball milling)<sup>[23]</sup>

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF 和 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 对水化作用的影响。当其质量分数分别为 0.6%, 1.2%, 0.6% 和 0.7~0.9% 时, 对水化作用最明显。水泥基材料在 3 和 28 d 的抗压强度分别提高了 50.1% 和 22.4%。其中 NaCl 的作用最明显, 其次是 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaF, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 作用最弱。复合激发剂可以增加钙矾石和 C-S-H 凝胶的形成, 从而促进水泥基体的密实度。硫酸钠可以促进粉煤灰的火山灰反应, 增加 Ca(OH)<sub>2</sub> 的消耗, 从而促进水泥浆体的水化反应, 增加复合水泥后期的强度。

对于水淬充分的硅锰渣、中低碳铬铁渣和高炉镍铁渣, 活性高, 易磨性好, 因此可以与熟料直接混合使用; 高碳铬铁渣和电炉镍铁渣, 活性低, 易磨性差, 可以作为原料制备水泥熟料。单一的机械激活或者化学激活对于加强前期强度有限, 复合化学激活剂相对单一化学激活剂有更强的胶凝作用。

### 3.1.2 混凝土

铁合金渣用于混凝土的应用主要体现在两个方面: 混凝土掺合料和混凝土骨料。其中用于混凝土掺合料的铁合金渣一般具有潜在活性高的特点, 可以促进混凝土制品的微观结构和性能; 活性低、玻璃体含量低的铁合金渣由于外观呈现坚硬的块状, 坚硬密实, 硬度大, 因此可以破碎成不同粒级的颗粒代替天然砂石作为混凝土的骨料。

#### (1) 混凝土掺合料

随着绿色高性能混凝土概念的提出, 矿物掺合料的作用愈发明显, 在混凝土内部碱性的环境下, 有活性的矿物掺合料在其中可以和水水泥水化反应后生成的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应, 生成 C-S-H 具有胶凝性的水化产物, 从而减少了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量, 使水化产物颗粒变得更细小, 从而提高界面反应过渡区域的密实程度, 改善混凝土的微观结构。未参与反应的矿物掺合料则聚集在骨料和浆料之间, 改善了这个最薄弱区域的结构, 使得强度和密实度同时得到提高。另外矿物掺合料的加入可以改善混凝土的流动性, 减少用水量, 最终提高混凝土制品的抗渗透性和耐久性。目前最常见的矿物掺合料有高炉矿渣, 粉煤灰和硅灰。铁合金渣作为混凝土掺合料还在不断研究之中。

Navarro 等<sup>[26]</sup>利用 NaOH 和水玻璃碱化的粒状硅锰渣作为粘结剂, 研究了硅砂、石灰石砂和从再生混凝土中获得的再生砂 3 种不同骨料对混凝土力学性能和尺寸稳定性的影响。当使用硅砂作为骨料, 水玻璃为激活剂, 骨料/矿渣比为 2/1 时, 可获得最高的机械性能, 其抗压强度达到 54 MPa。相比于再生混凝土骨料, 硅砂和石灰石砂骨料引起的收缩率更低。

Qi 等<sup>[27]</sup>利用质量比为 2 : 1 的镍铁渣和高炉渣粉末作为部分复合掺合料, 制备了 C30 和 C35 级混凝土, 研究了掺量及其性能之间的关系。该混凝土具有与传统混凝土相同的力学性能。应力-应变曲线特征主要与该混凝土强度有关, 而与复合掺合料的含量无关。

Acharya 与 Patro<sup>[28]</sup>研究评估了铬铁渣和石灰在混凝土生产中替代部分水泥的可能性。随着铬铁渣和石灰的加入, 骨料和水泥浆之间的粘合力增强, 间隙宽度小, 导致混凝土的强度特性, 对酸及硫酸盐的抗腐蚀性增强。当混凝土含有质量分数 40% 的铬铁渣和 7% 的石灰时, 其性能达到最优值。

#### (2) 混凝土骨料

Jena 与 Panigrahi<sup>[29]</sup>将高碳铬铁渣作为粗骨料,

与粉煤灰地质聚合物混合后制成混凝土制品, 证明了该混凝土制品是有效的, 技术上可接受和环保的建筑材料。该混凝土制品的坍落度值随着铬铁渣的掺量和溶剂/粘结剂的比值的增大而增大。当掺渣质量分数为 30%, 溶剂/粘结剂的比例为 0.6 时, 制品的 28 d 抗压强度达到最大值 49 MPa。混凝土的抗劈裂强度和弯曲强度随着铬铁渣的增加而增加, 当超过 30% 后, 出现相反的趋势。

Saha 与 Sarker<sup>[30]</sup>将低钙镍铁渣代替部分天然河砂, 以及粉煤灰代替部分水泥混合后制备了混凝土制品。当镍铁渣的掺入质量分数为 50% 时, 整个混凝土制品表现出最优的粒级配比; 此时混凝土的抗压强度为 66 MPa (无粉煤灰掺量) 和 51 MPa (30% 粉煤灰掺量)。毒性浸出实验得知重金属的浸出值远远小于阈值, 符合环境兼容准则。同时作者发现将镍铁渣作为细骨料制备的混凝土由于该镍铁渣玻璃相含量较多, 碱硅反应强烈造成混凝土的膨胀现象。将质量分数 30% F 级粉煤灰作为辅助胶凝材料代替水泥可以有效降低混凝土的膨胀率, 使得 21 d 的膨胀率要小于国家标准值的 0.3%。

Shareef 等<sup>[31]</sup>将石英石和硅锰渣作为粗骨料, 结合水泥和天然砂石制备了混凝土材料, 并研究其物理力学性能。研究发现, 相对于硅锰渣基混凝土, 石英石基混凝土的吸水量更大, 但是其 28 d 抗压强度更大; 石英石和硅锰渣基混凝土的 28 d 抗压强度分别为 33 和 27 MPa; 石英石作为粗骨料制得混凝土的性能更优异。

目前, 硅锰渣和镍铁渣由于水化作用更明显, 因此主要用在混凝土掺合料方面; 铬铁渣由于结构更加密实, 用作混凝土粗骨料使得混凝土制品的强度更大; 电炉镍铁渣也可以替代部分河砂, 作为细骨料使用。其他部分国内外学者对铁合金渣用于混凝土的研究如表 3 所示。

## 3.2 铁合金渣在新型材料的应用

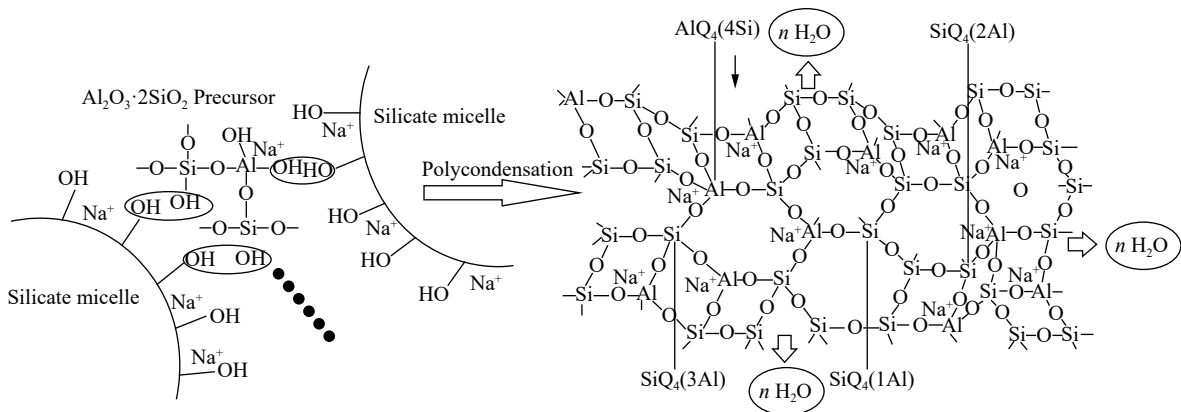
### 3.2.1 地质聚合物

地质聚合物是一种新型的具有高分子聚合物结构的无机胶凝材料。高碱性溶液促进硅铝酸盐的解体从而生成无定形胶凝产物, 其原理如图 3 所示。由地质聚合物做成的材料不仅具有良好的胶凝性, 还具备有机高分子材料的键合结构, 表现出制品强度高, 耐久性好, 耐高温以及酸碱腐蚀性能好, 而且价格低廉, 工艺简单, 绿色环保的特点。地质聚合物所具有的优越性能, 使其在很多领域得到广泛应用。其中主要应用在以下方面: 水泥混凝土材料<sup>[36]</sup>, 土壤稳定剂<sup>[37-38]</sup>, 废水重金属去除剂<sup>[39-40]</sup>,

表3 典型铁合金渣用于混凝土的部分研究成果

Table 3 Some results of research on some ferroalloy slags used in concrete

Types	Function	Research Results	Reference
Silicon-manganese slag	Admixture	The authors mixed silicon manganese slag, limestone and cement grinding aids to produce composite micropowder, and found that the fluidity of the concrete prepared by replacing the cement with 30% fine powder was comparable to that of the whole cement, besides its compressive strength was far higher than that of the concrete prepared with 30% pure silicon-manganese slag.	Lv et al. <sup>[32]</sup>
Nickel-iron slag	Admixture	The author replaced part of the cement with electric furnace nickel-iron slag to prepare concrete materials with excellent performance, whose strength could meet that of full cement concrete. Besides, the composition of raw materials was reduced by 15 US dollars, and the CO <sub>2</sub> emission was reduced by 4%–24%.	Kim et al. <sup>[33]</sup>
Nickel-iron slag	Fine aggregate	In this paper, the durability of ferronickel slag as concrete fine aggregate was studied. The results showed that when 27% nickel-iron slag replaced sand, the corrosion resistance of concrete to sulfate increased, but it had no significant effect on chloride ion corrosion.	Liu et al. <sup>[34]</sup>
High-carbonchrome-iron slag	Fine aggregate	The concrete products was prepared by cement and partial granular high-carbon chrome-iron slag which was used as fine aggregate instead of a part of natural river sand. When the amount of slag was 10%, the strength indicators of concrete products were equivalent to those of pure natural sand-based concrete. Toxic leaching experiments showed that the leaching concentration of chromium was far less than the standard concentration threshold.	Dash et al. <sup>[35]</sup>

图3 地质聚合物缩聚反应机理<sup>[42]</sup>Fig.3 Forming mechanism of geopolymers<sup>[42]</sup>

保温材料<sup>[41]</sup>等。

Nath 与 Kumar<sup>[43]</sup> 揭示了硅锰渣和粉煤灰常温下用于碱激发的地质聚合物的潜在可能性。随着硅锰渣的增加, CaO 和玻璃相含量增加, 缩短诱导期, 促进反应, 水化热增加。聚合物主要的水化产物为 N-(C)-A-S-H 和 (N,C)-A-S-H (N 为 Na<sub>2</sub>O, C 为 CaO, A 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S 为 SiO<sub>2</sub>, H 为 H<sub>2</sub>O); 由于提高了混合料的反应性和富钙凝胶的形成, 聚合物的抗压强度随夹渣量的增加而提高。当硅锰渣的掺入质量分数为 80% 时, 地质聚合物的 28 d 抗压强度超过了 35 MPa。

Karakoc 等<sup>[36]</sup> 用中低碳镍铁渣和模数为 1.35 的偏硅酸钠溶液制备了地质聚合物胶凝材料, 并结合河砂制备了混凝土制品, 研究了该混凝土制品的抗硫酸盐性能。经过 180 d 的浸泡之后, 随着 MgSO<sub>4</sub> 溶液质量分数从 0 增至 7%, 该混凝土制品的抗压强度从 31.23 降至 19.17 MPa, 纯水泥基混凝土制品的抗压强度从 28.37 降至 19.59 MPa; 而

且, 相对于纯水泥基混凝土制品, 该混凝土制品的外观长度仅降低 0.1%。这为镍铁渣制备地质聚合物混凝土提供可能性。

Nath<sup>[44]</sup> 为了解决粉煤灰在常温下反应活性低的问题, 将其和铬铁合金渣混合制备了地质聚合物。其中主要的反应产物是 C, M-A-S-H 和 N-A-S-H; 前两者是铬铁渣碱激发得到的, 后者是粉煤灰碱激发得到的。仅有铬铁渣的聚合物, 其 28 d 抗压强度最大约 35 MPa, 随着粉煤灰加入, 其抗压强度降低。Karakoc 等<sup>[45]</sup> 研究了偏硅酸钠溶液在不同养护条件下碱用量和硅模数对铬铁渣地质聚合物的影响。当 Na<sub>2</sub>O 质量分数为 0.7%, 硅模数为 0.70 时, 该地质聚合物可以获得 28 d 抗压强度最大值。作者又将铬铁渣、砂子和碱激发剂混合后制备了地质聚合物砂浆, 发现当其质量比为 1 : 2 : 0.3 时, 在实验室温度养护条件下, 得到的砂浆的抗压强度达到最大值; 同时, 浆体样品的水化热要低于普通硅酸盐水泥的水化热。



Komnitsas 等<sup>[46]</sup>研究了硫酸盐和硝酸盐对镍铁渣地质聚合物中的重金属离子固化行为的影响。硫酸根离子和硝酸根离子消耗了碱激发剂, 阻碍了地质聚合反应, 减少了凝胶的数量, 对地质聚合物的抗压强度造成不利的影 响。Pb 元素基本不会对生成的地质聚合物的结构完整性造成影响; Cu, Cr 和 Ni 会对地质聚合物的抗压强度有不利的影 响。作者还通过实验发现如果添加 KOH 的量增加, 上述许多不利影 响会消失, 主要是因为 KOH 参与地质聚合反应的程度增加。

目前, 国内对铁合金渣地质聚合物用于水泥及混凝土材料的研究还相对较多, 但是对于应用于其他方面的研究还非常有限。

Yu 等<sup>[47]</sup>研究了锰渣基的地质聚合物对于核燃料 Co 元素的稳定化作用。作者研究发现: 相对于高岭土地质聚合物, 锰渣基地质聚合物的氧化环境使得 2 价 Co 氧化成 3 价, 增强对 Co 的固化能力。改变水玻璃和 NaOH 的比例会影响地质聚合物的结构和化学性能, 进而会影响对 Co 元素固化的能力。当水玻璃和 NaOH 的质量比为 1.5 时, 地质聚合物对 Co 元素的固化能力最强; 经过 7 d 的浸出实验, 约有 0.2% 的 Co 元素从地质聚合物中释放出来, 这远小于高岭土地质聚合物对 Co 元素的释放量。

He 等<sup>[48]</sup>利用硅锰渣制备了环保型  $\text{CaMoO}_4$  导电地质聚合物复合材料, 用于降解染料废水。硅锰渣地质聚合物与  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{CaMoO}_4$  活性相, 并且该复合材料的比表面积随  $\text{CaMoO}_4$  含量的增大而增大。在催化剂用量为 0.54 g、 $\text{CaMoO}_4$  质量分数为 3.78%、染料质量浓度为  $5.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下, 碱性紫罗兰的降解率接近 100%。

具有高活性的铁合金渣用于地质聚合物水泥及混凝土在建筑材料领域拥有巨大潜力。由于不需要高温烧制及水化反应, 因此, 三维网状结构的胶凝体与骨料之间结合更加紧密, 不存在普通水泥的过渡区。但是, 胶凝体需要在高 pH 值下进行热固化, 在实际操作中还有不小难度, 研发工艺简单且高效的固体活化剂来代替高碱性溶液是很有必要的。

### 3.2.2 无机矿物纤维

目前, 铁合金渣用于无机矿物纤维的研究主要是生产玻璃纤维和矿物棉。他们既是复合材料的增强基材, 又可作为电绝缘材料、隔热材料、吸声材料、光传输材料和功能纤维材料。

Kim 等<sup>[49]</sup>利用镍铁渣、红泥和金尾矿等冶炼副产物制备了与玄武岩纤维具有相似物理性能的玻璃纤维。该玻璃纤维的形成温度在 1466 和 1503 K 之间, 相应温度下的黏度为 2.5 和 3.0 dPa·s, 相比于玄武岩纤维, 该制品的纤维形成温度更低。尽管实验室下得到的直径较大, 但是杨氏模量在 60 和 80 GPa 之间。可以通过提高拉拔速度使纤维直径小于  $10 \mu\text{m}$  来获得更高的拉伸强度。

Yin<sup>[50]</sup>研究了利用镍铁渣制备超细矿物无机纤维及其在造纸和保温材料的应用。在镍铁渣的基础上调节 CaO 含量制得无机纤维, 并且添加质量分数为 35% 纤维可制成符合国家标准要求的瓦楞芯纸。通过调节镍铁渣中 CaO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量制得无机纤维, 在一定活化剂的作用下, 进而制得符合国家要求的煤矸石纤维保温板。

刘杰等<sup>[51]</sup>研究了通过高速离心吹制技术得到的镍铁渣纤维对道路沥青性能的影响。镍铁渣纤维对沥青的改性是以物理吸附为主的混合过程, 其均匀分散在沥青内部; 并且还可以降低沥青的玻璃态转化温度, 使得改性沥青具有良好的热力学特性, 明显改善沥青的高温、低温以及感温性能。

唐洋洋<sup>[52]</sup>将硅锰渣作为基础矿渣棉原料, 通过实验测定了添加不同比例的碳锰渣调制后的物理参数。实验发现利用质量分数 10% ~ 15% 的碳锰渣进行调制以后, 在  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  试验温度下, 酸度为 1.53 的熔渣的表面张力为  $0.592 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 黏度值为 0.768 Pa, 符合矿渣棉生产过程中的各项指标。

Zhao 等<sup>[53]</sup>将质量分数 10% ~ 30% 的铬渣、煤和石灰石混合, 在冲天炉内对 Cr(VI) 进行解毒处理, 并用四辊离心机制造矿渣棉纤维。当铬渣和石灰石按照质量分数 15% 的 5% 的配比混合后得到最优质矿渣棉纤维, 此时渣球质量分数为 4.5%, 平均直径为  $4.8 \mu\text{m}$ , 酸度系数为 1.6。浸出毒性实验中矿渣棉中的 Cr(VI) 浸出量为  $0.016 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 远远小于国家标准。与传统的冲天炉法相比, 该方法可显著降低能耗, 并且为铬渣的解毒和大规模利用提供了一种新的途径。

无机矿物纤维的制备重点在于黏度和酸度系数的匹配, 从不同合金渣的主要成分以及可操作性来说, 硅锰渣、高炉镍铁渣和中低碳铬铁渣有相对合适的酸度, 更有利于制备; 高碳铬铁渣和电炉镍铁渣具有高含量的氧化镁和氧化铝, 因此熔渣的黏度不好控制。此外, 利用熔渣的显热法制备矿物纤维将产品制备和熔渣显热回收相结合, 具有

低成本和低能耗的优势。

### 3.2.3 微晶玻璃

微晶玻璃是将一定组成的基础玻璃,在特定的加热条件下通过控制晶化过程获得的具有非晶相和晶态物质组成的多晶固体材料。铁合金渣中主要存在  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,因此不同铁合金渣可以制造不同体系的微晶玻璃。此外,渣中  $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  以及高熔点物质,对异相形核创造条件,对微晶玻璃的制备起到积极作用。微晶玻璃由于具有玻璃和陶瓷的双重性能,被广泛应用于建筑、航空、国防等领域。

Bai 等<sup>[54]</sup>以高碳铬铁渣和废玻璃为原料制备了  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O}$  系微晶玻璃,并结合结晶动力学分析确定了最佳的热处理工艺。随着铬铁渣和废玻璃的比例增加,微晶玻璃的成核温度和结晶温度都有所下降,且均低于普通的冶金渣。实验确定最优的热处理条件是:铬铁渣和废玻璃的质量比为 1.29,结晶升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;成核温度和结晶温度分别为  $627.1$  和  $820.9\text{ }^\circ\text{C}$ 。Ljatifi 等<sup>[55]</sup>用电炉镍铁渣等原料制备了微晶玻璃,并通过动力学分析确定在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  形核  $45\sim 60\text{ min}$ , $750\text{ }^\circ\text{C}$  结晶  $30\sim 45\text{ min}$  条件下,可形成结晶度为 50% 的单相辉石微晶玻璃。

Zhou 等<sup>[56]</sup>利用富含铁的镍渣制备了  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3$  体系主晶相为辉石的微晶玻璃。研究发现当在渣中添加一定量的  $\text{KNO}_3$  时,能够促进  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  的氧化。由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  能作为形核剂促进结晶速度,有利于晶粒的增长,增加晶态物质含量,提高微晶的性能;当  $\text{KNO}_3$  添加量为  $2.34\text{ g}$  时,结晶活化能从  $283.70$  增至  $345.45\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,Avrami 值从 2.4 降至 2.35。

陈坤等<sup>[57]</sup>以硅锰水淬渣为原料,通过添加石英砂对其组分进行调整,制备了不同组分的  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  体系的微晶玻璃。实验结果发现:随着石英砂添加量的增加,基础玻璃的熔融温度和微晶玻璃的晶化温度都有所增加。当石英砂为 10% 时,微晶玻璃的晶化程度最大,在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  经过 3 h 的晶化处理后可以析出大量片状的透辉石相和钙长石相。

目前微晶玻璃的生产主要是通过高温熔融烧结方法,通过体系确定和成分调整,对于不同的铁合金渣用于微晶玻璃的制备都具有可行性的但是此工艺能耗较高,如何降低熔制温度,降低能耗是亟需解决的问题,李宇等<sup>[58]</sup>和 Wang 等<sup>[59]</sup>对此问题进行了初步探索。此外,对于微晶玻璃的长期安

定性的判定缺乏相应的研究。但由于其对不同铁合金渣以及原料成分波动范围接受程度大,而且机械性能优异、用途广泛等优点,用铁合金渣生产微晶玻璃仍是将来值得进一步推广的技术。

### 3.2.4 人造轻骨料

随着高性能混凝土和建筑节能的快速发展,普通轻骨料吸水率较大,在使用时必须进行预湿,这样不仅工艺上较为复杂,对混凝土的后期耐久性也造成不利影响,因此,重量轻、强度高和吸水率低的集料受到越来越多的关注和探索。

Zhang 等<sup>[60]</sup>以质量分数 60% 的高碳铬铁渣和 40% 黏土为原料,结合额外 3% 的碳酸钙为膨胀剂,制备了混凝土用轻骨料。从孔隙结构和物相方面分析了冷却速度对轻骨料强度性能的影响。当烧制温度达到  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  时,骨料可以充分膨胀,其抗压强度可以达到  $3.77\text{ MPa}$ 。当骨料迅速冷却时,孔隙大小差异大且分布不均匀;玻璃相含量高,耐热冲击性差的镁橄榄石会增加样品的热应力,从而导致微裂纹的产生并降低其强度。当骨料缓慢冷却时,孔隙大小分布均匀,由孔和基材形成的连接框架结构利于提高强度;镁铝尖晶石更加完整的晶体结构和晶体尺寸提高了骨料的强度。

刘辉等<sup>[61]</sup>以高碳铬铁渣为主要原料,结合适量的黏土以及发泡剂碳酸钙制备了轻质多孔骨料。实验发现,当骨料焙烧时,黏土在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  温度以上开始出现液相,分解产生  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,并和铬铁渣中的镁橄榄石和尖晶石相形成固溶体,从而降低了骨料的烧胀温度;当铬铁渣的掺入质量分数为 60%,经过  $600\text{ }^\circ\text{C}$  预热,然后在  $1210\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧  $10\text{ min}$ ,并随炉冷却至  $800\text{ }^\circ\text{C}$  后可以制得 600 级高强铬铁渣基多孔轻质骨料,其各项性能指标满足 GB/T 17431.1—2010《轻集料及其试验方法》中要求。

目前,我国对以陶粒为主的用于保温和填充的轻集料研究相对较多,应用范围也最广;但是附加值较高的用于结构工程用的轻集料相对滞后,造成行业整体利润低、效益差的局面。铁合金渣用于混凝土轻骨料主要集中在高碳铬铁渣,相关研究处于刚起步阶段,缺乏理论和技术支持。

### 3.2.5 耐火材料

对于  $\text{MgO}$  含量较高的铁合金渣,可以通过适当的组分调整,制备具有镁橄榄石和尖晶石相的耐火材料,其强度大、耐火度高、以及抗腐蚀性强的性能,可以广泛应用在钢铁、水泥等行业。

Sahu 等<sup>[62]</sup>以水淬粒状高碳铬铁渣和烧结菱镁矿在  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  烧制温度下制备了耐火材料。由于水

淬铬铁渣具有海绵状和细颗粒的特点, 因此在建筑材料中无法直接使用. 作者通过在铬铁渣中加入适量的菱镁矿来增加 MgO 的含量, 进而改变原料的组成范围, 实现最终烧结产物的物相转变. 铬铁中 MgO 的加入促进了方镁石的形成, 并促进了低熔点的硅酸盐相转变为镁橄榄石相以及尖晶石相, 从而提高了耐火材料的耐火度. 在最终的烧结产物中, MgO/SiO<sub>2</sub> 质量比 > 2.2, 且 MgO/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 质量比 > 1.71, 耐火度达到 1665 °C. 但是, 对于对强度有较高要求的耐火材料, 用水淬渣制备的烧结产物的强度是否满足要求还需注意.

Gu 等<sup>[63]</sup> 利用高镁镍铁渣和烧结镁砂采用传统烧结方法制备了镁橄榄石型耐火材料, 并研究了烧结镁砂的添加量对烧结过程中物相转变的影响. 随着烧结镁砂添加量的增加, 镍铁渣中的橄榄石相首先分解为低铁橄榄石相和顽辉石相, 随后顽辉石相会转变为镁橄榄石相, 渣中的 Fe、Cr 等元素通过镁过渡相转变为高熔点的尖晶石相. 当镍铁渣结合质量分数为 20% 的烧结镁砂, 在 1350 °C 下烧结 3 h 后得到最优的耐火材料, 其耐火度为 1660 °C, 抗压强度为 100.61 MPa, 体积密度为 2.92 g·cm<sup>-3</sup>, 如图 4 所示.

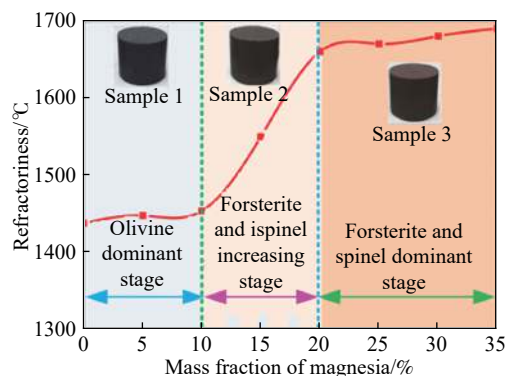


图 4 镍渣耐火材料的耐火性能及物相转变随镁砂添加量的变化示意图<sup>[63]</sup>

Fig.4 Effect of magnesia addition on the refractoriness and phase of nickel slag refractory material

Tang 等<sup>[64]</sup> 根据以上研究, 发现传统的烧结方法会造成晶粒的过度增长, 不利于致密化, 限制了性能的进一步提升. 因此作者仍然以镍铁渣和烧结镁砂为原料, 采用微波加热的方法, 又额外加入了氧化铝添加剂来抑制晶粒的过度增长. 通过控制氧化铝的添加量, 使得生成的镁橄榄石晶粒尺寸小且分布均匀, 而且促进了镁铝尖晶石及其多种固溶体的生成, 最终提高了耐火材料的耐火度、体积密度和抗压强度; 但是, 过量氧化铝的加入会

导致低熔点物质蓝宝石的形成, 不利于机械性能. 当镍铁渣结合质量分数 25% 的烧结镁砂以及 4% 的氧化铝, 经过 1250 °C 烧结 20 min 后, 得到的耐火材料的耐火度可以达到 1790 °C.

李琦等<sup>[65]</sup> 利用镍铁渣为主要原料, 稻壳和碳粉为造孔剂, 制备了轻质的镁橄榄石-尖晶石耐火材料, 并研究了造孔剂对其性能的影响. 结果表明, 随着造孔剂的增加, 耐火材料的气孔率增加, 体积密度和抗弯曲强度降低. 在 1450 °C 的烧结温度下, 耐火材料的气孔率为 35.43%, 抗弯曲强度为 15.95 MPa, 体积密度为 1.29 g·cm<sup>-3</sup>, 耐火度为 1480 °C; 主要晶相为呈三角棱状的镁橄榄石和呈短柱状的尖晶石相.

铁合金渣用于耐火材料的制备主要集中于 MgO 含量较高的高碳铬铁渣和电炉镍铁渣, 无论是致密的还是多孔轻质的耐火材料, 重点是要将 MgO 转化为尖晶石和镁橄榄石相, 防止过量 MgO 造成耐火材料长期安定性差的问题. 受工艺和产品的影响, 渣中 MgO 含量波动较大, 给实际操作造成较大难度. 此外, 对于 Cr 等重金属元素的固溶化行为研究还缺乏, 随着耐火材料的长期耐腐蚀性下降, 其容易溶出造成环境污染. 但由于其资源化利用程度较高, 产品附加值较大, 是值得进一步的研究和推广的技术.

### 3.2.6 新型墙体材料

新型墙体材料是指除了传统实心黏土砖以外, 采用新技术、新原料制备的墙体材料, 具有节能环保、保温隔热、机械性能优异等多种功能, 并被国家统计局列为“十三五”国家战略性新兴产业. 工业固体废弃物作为墙体材料的重要来源, 涵盖了新型烧结砖及砌块、新型非烧结砖及砌块、泡沫玻璃、蒸压加气混凝土砌块和装配式建筑构件等多个新型墙体材料产品和墙体保温材料产品. 这不仅消纳了大量堆存的固废、完成节能减排目标, 而且还有效提高了各种墙体材料的性能.

Wu 等<sup>[66]</sup> 以富含镁的镍铁渣为主要原料, 经过机械活化后, 采用水热合成法制备了蒸汽混凝土, 并研究了钙硅比对其性能的影响. 随着钙硅比的增加, 该蒸汽混凝土的抗压和弯曲强度增加, 绝对干密度降低; 当钙硅比为 0.65 时, 抗压和弯曲强度达到最大值, 分别为 3.5 和 2.1 MPa; 干密度为 610 kg·m<sup>-3</sup>. 相对小的钙硅比(0.65 ~ 0.75)更有利于水化硅酸钙的形成, 从而促进其机械性能的提高.

娄广辉等<sup>[67]</sup> 利用镍铁渣、粉煤灰、电石渣和皂化渣为生产原料, 制备了镍铁渣基的蒸压标准砖和蒸压多孔砖, 其质量都符合国家标准. 其中蒸

压标准砖的最佳配比为: 镍铁渣、粉煤灰、电石渣和皂化渣质量分数分别为 42%、35%、7% 和 16%; 此时强度为 18.5 MPa。蒸压多孔砖的最佳配比为: 镍铁渣、粉煤灰、电石渣和皂化渣质量分数分别为 45%、32%、7% 和 16%; 此时强度为 16.8 MPa。两者的固废利用率都达到 100%。

Gencil 等<sup>[68]</sup>以高碳铬铁渣和废石在 900 °C 下制备了具有耐高温性能的烧结砖。当 10%~30% 的铬铁渣和沸石代替黏土后, 得到的烧结砖的抗压强度在 17.4 和 27.7 MPa 之间, 满足在结构应用的标准。随着铬铁渣的增加, 砖的导热系数增加; 当铬铁渣添加质量分数为 30% 时, 砖的导热系数达到最高 1.26 W·mK<sup>-1</sup>。Yildiz 与 Gül<sup>[69]</sup>用含镁量高的铬铁渣成功制备了多孔砖, 砖体高强度、高孔隙率和低吸水性特点也拓宽了在其他建筑材料的使用可能性。

冯桢哲等<sup>[70]</sup>以废玻璃和镍铁渣为主要原料, 以碳酸钠为发泡剂, 采用磨具填充法制备了泡沫玻璃。镍铁渣量的减少、碳酸钠掺量增加和发泡温度的升高都会降低泡沫玻璃的体积密度, 从而提高玻璃气孔的平均直径。当镍铁渣和废玻璃质量分数分别为 20% 和 80%, 碳酸钠为 5%~7%, 在 870 °C 的发泡温度下保温 1 h, 制得性能最优的泡沫玻璃; 其气孔率为 85.14%, 体积密度为 0.3715 g·cm<sup>-3</sup>, 抗折强度为 2.062 MPa, 气孔的平均直径为 3.13 mm。

固废蒸压砖对于烧结砖来说生产能耗低, 而且原料来源及其广泛, 目前市场上应用最广泛的是粉煤灰蒸压砖。对于不同的铁合金渣都可用于蒸压砖的制备, 利用铁合金渣制备蒸压加气混凝土用于节能型非承重墙体材料已有研究, 由于高利废、高隔声和高热阻等优点, 部分已经实现实际应用。由于轻质和强度的矛盾关系, 可以选择在混凝土基质中加入无机矿物纤维以达到增强机械性能的目的, 这为铁合金渣的利用提供新的思路。

### 3.2.7 特色功能陶瓷

铁合金渣用于特色功能陶瓷主要包括: 作为支撑剂的高强密实陶瓷, 作为隔热和催化等领域的多孔陶瓷, 作为吸声材料的多孔微粒陶瓷, 作为焊接焊剂的粉末陶瓷, 用于选择性催化还原的催化剂, 以及具有催化吸附功能的分子筛。

Ren 等<sup>[71]</sup>鉴于高碳铬铁渣中高 MgO 的特点, 结合铝土矿利用喷雾造粒和烧结的方法成功制备了尖晶石-刚玉陶瓷。在此基础上, 在原料中加入软锰矿来调节原料组成, 进而控制液相生成量, 最终制备了高强度密实的尖晶石-刚玉陶瓷支撑剂。

当铬铁渣、铝土矿、黏土和软锰矿的质量分数分别为 45%、52%、2% 和 1%, 烧结温度为 1320 °C 时, 陶瓷具有最大的抗弯曲强度 177.7 MPa; 此时表现密度为 3.03 g·cm<sup>-3</sup>, 在 52 MPa 压力下的破损率为 5.08%。铬元素的毒性浸出符合国家浸出标准。将该高强密实的陶瓷最为支撑剂用于石油压裂领域, 是铬铁渣综合利用的有效途径之一。

Liu 等<sup>[72]</sup>以铬铁渣、工业氧化铝和硅粉为原料通过烧结工艺制备了多孔的堇青石陶瓷。烧结温度在 1100 和 1350 °C 之间, 并且铬铁渣的加入明显降低了烧结温度。渣中镁橄榄石固溶体中的铁在内部氧化作用下逸出, 导致多孔陶瓷产生大量的玻璃相, 同时促进了低温烧结形成的堇青石, 其中堇青石质量分数约为 87%。玻璃相聚集在多面体尖晶石和柱状堇青石之间。渣中的铁氧化物作为造孔剂, 在烧结过程中导致陶瓷出现明显体积膨胀, 从而减小其体积密度。该陶瓷的最大弯曲强度为 47.26 MPa, 热膨胀系数为 3.5×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>。铬铁渣制备多孔堇青石, 由于其热膨胀系数低及抗热震性能好, 可以广泛应用于隔热、气体填充和催化载体等多领域。

李云涛等<sup>[73]</sup>以镍铁渣为主要原料, 通过添加一定量的胶凝剂, 采用高温聚合成型工艺制备多孔聚合微粒吸声材料。该材料对中低频噪声(250~1000 Hz)具有高效的吸声性能, 其吸声系数都能达到 0.6 以上。由于该材料具有优良的耐候性和耐酸碱性, 且不会发生分化和沉降现象, 因此可以适用于公路交通噪声污染防治等领域。

Wang 等<sup>[74]</sup>首次合成了水淬锰渣与含镉废水协同利用选择性催化还原一氧化氮的新型催化剂。该催化剂由氨浸渍法得到, 并且由含有多种金属的非晶相和 MnCr 氧化物的晶相组成。结果发现, 氨水活化后的锰渣在 150 °C 时对一氧化氮的去除率从 25% 提高到 61%, 沉淀后的含镉废水对一氧化氮的去除率进一步提高到 97%。为了进一步提高其催化活性, Wang 等<sup>[75]</sup>以水淬锰渣为原料, 采用微波辅助法合成了催化剂。实验结果发现, 由于在微波合成过程中氧空位数量增加, 导致该催化剂在低温下有较好的催化活性, 在 100 °C 时, 硝酸根的去除率为 78.31%, 比氨浸渍法得到的渣系催化剂高了 44.44%; 即使在水热处理后, 催化剂在 150 °C 仍能表现出 69.26% 的去除率。

Kryukov 等<sup>[76]</sup>利用硅锰渣为原料, 采用湿法造粒以及高温烧结的方法制备了一种新型的陶瓷焊接剂, 并分析了硅锰渣添加量对焊缝质量的影响。

实验结果发现, 添加硅锰渣可以减小焊缝中的非金属夹杂物(尤其是硅酸盐和氧化物)的含量; 当焊剂颗粒小于 0.45 mm, 质量为 30% ~ 40% 时, 对焊缝质量的影响最小. 为了提高焊剂性能, 可以与适量的水玻璃进行混合使用. 当水玻璃的添加量过大时, 其对焊缝中非金属氧化物夹杂物的含量影响有限, 最佳的添加量为 15% ~ 20%.

张西玲等<sup>[77]</sup>以粉煤灰和不同预处理的水淬颗粒锰渣为原料, 通过水热合成法制备了沸石分子筛. 分析了锰渣预处理前后物相、SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的溶出率, 并分析了分子筛的稳定性及其钙离子交换能力. 通过直接煅烧和碱煅烧预处理后的锰渣均可以用作制备分子筛. 其中碱煅烧预处理制备的分子筛符合八面沸石特征, 其晶体较为完整; 其水热产物孔径直径集中分布在 3 ~ 5 nm, 平均孔径为 6.21 nm, 孔体积为 0.07 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, 1 g CaCO<sub>3</sub> 钙离子交换量高达 391.05 mg, 在 600 °C 以下晶体结构未发生塌落, 具有较好的热稳定性.

Miao 等<sup>[78]</sup>基于硅锰渣中锰的显色功能特性, 用硅锰渣制备了氟化钙基透明玻璃陶瓷, 而且渣的掺杂量最高达到 27.04%. 当基础玻璃的热处理条件为 650 ~ 710 °C 下保温 2 h, 实现 780 nm 处的最低透光率为 67.95%. 随着硅锰渣添加量的增加, 玻璃陶瓷的颜色从红棕色向红色过渡; 热处理温度对颜色的变化几乎没有影响. 这对铁合金渣用于光学功能陶瓷具有借鉴意义.

对于高镁型的高碳铬铁渣和电炉镍铁渣更适用制备高强的尖晶石结构陶瓷; 对于高铝硅型的硅锰渣和高碳铬铁渣更适合制备抗热震性强的堇青石多孔陶瓷; 铁合金渣的加入都会降低陶瓷的烧制温度, 而且各自特色性能使得这两类功能陶瓷得以广泛的研究和应用. 铁合金渣制备多孔聚合微粒用于吸声材料相对于木质纤维板和玻璃棉等材料来说具有防火性能好、不易粉化沉降、耐酸碱等优势, 而且固废利用率高, 制备方法简单, 可操作性强, 具有较大的应用前景. 对于铁合金渣用于催化剂、陶瓷焊接剂和分子筛等功能陶瓷, 目前国内外研究相对还较少, 缺少相对成熟的应用方案, 还需要更深的研究和探讨.

### 3.3 铁合金渣在其他领域的应用

#### (1) 路基材料.

Patil 与 Pande<sup>[79]</sup>经过对硅锰渣性能的分析, 发现其具有很高的耐磨性以及抗冻融性, 而且作为混凝土掺合料具有很高的后期强度, 因此硅锰渣可以广泛应用在路基材料中. 作者成功将硅锰渣

作为路基材料的原料用于水泥混凝土的刚性路面、沥青和炉渣的柔性路面、以及铁路轨道, 并且都符合相关的标准要求. Huang 等<sup>[80]</sup>研究了镍铁渣与土壤改良方法相结合, 在路面的基层或基层上部分替代常规建筑材料(如沙子或粒状材料)的可能性. 随着镍铁渣和土(砂)混合后, 4 d 浸泡的强度承载比增加, 利于增加路基混合料的强度性能; 此外, 由于镍铁渣的吸水性能差, 因此可以显著降低路基混合料的膨胀性能; 镍铁渣的最佳掺入质量分数为 30% ~ 50%.

#### (2) 透水砖.

张洪波<sup>[81]</sup>利用硅锰渣骨料制备了透水砖, 并研究了各工艺参数对透水砖性能的影响. 实验得到的透水砖的透水系数达到  $2.8 \times 10^{-2}$  cm·s<sup>-1</sup>, 保水性达到 0.9 g·cm<sup>-2</sup>, 硅锰渣的掺入量为 40%. 程海丽等<sup>[82]</sup>将高碳铬铁合金渣替代天然石用于透水混凝土的制备. 实验发现用铬铁渣作为骨料时, 性能要优于天然石, 水灰比为 0.42, 胶骨比为 0.28 时, 配制的透水混凝土可达到相关规范规定的 C20 混凝土的要求, 连通孔隙率可达 18%. 李国昌与王萍<sup>[83]</sup>利用镍铁渣为主要原料, 再加入适量的高岭土等助熔剂和粘结剂, 经过成型、干燥以及烧制等工序制备了性能符合 GB/T25993—2010 要求的透水砖.

#### (3) 土壤及污水改良剂.

Park 等<sup>[84]</sup>研究了多种类型钢渣和镍铁渣对于人工湿地中水溶液中 P 的去除能力. 试验结果显示, 碱性氧气炉渣碱性最大且具有最高的 P 吸附能力, 镍铁渣的碱性最小且对 P 的吸附能力最弱. 为了接近在中性 pH 值下实现较高的除 P 效率, 将碱性氧气炉渣和镍铁渣混合, 并且发现当其比例为 7 : 3 时, 可以达到较高的 P 去除效率, 且 pH 值接近中性, 满足了可接受的应用水水质排放标准. Fu 等<sup>[85]</sup>将铁镍渣作为潜在的土壤改良剂, 对富含 Cd 元素的土壤进行原位固化实验. 结果显示当渣的掺入质量分数为 5% ~ 15% 时, 可以显著降低土壤中有效 Cd 的含量, 并显著提高土壤 pH 值和阳离子交换量. 在 Cd 含量由 10 增至 120 mg·kg<sup>-1</sup> 的同时, Cd 的钝化率由 58.13 提高到 73.25%. 镍铁渣的加入显著降低了土壤中 Cd 的酸溶性组分, 提高了 Cd 的残留率, 土壤中 Cd 的迁移率和生物有效性降低.

路基材料和透水砖对于不同铁合金渣的使用基于其本身强度大、耐磨性高; 水淬铁合金渣由于呈现细小颗粒状, 且自身强度低, 因此, 在不进行高温烧结的情况下, 对产品的性能会产生不利影

响。因此, 具有高结晶度的块状铁合金渣可以作为不同粒级骨料用于路基材料和免烧透水砖, 而且, 该途径固废消纳量高, 可操作性强, 实用性强, 可以大力推广使用。综合以上典型铁合金渣的主要用途, 对其主要的优势以及存在的问题作了总结, 如表 4 所示。

表 4 典型铁合金渣用于多种产品的优势及问题

Table 4 Advantages and problems of products prepared by some ferroalloy slags

Product	Slag	Advantage	Problem	Standard	Industrialization feasibility	
Cement	Admixture	Silicon-manganese slag; Blast furnace Nickel-iron slag; Medium & low-carbon chrome-iron slag	Large dosage (40%–60%); high activity; low water demand and small hydration heat; small volume expansion and small possibility of powdering; mature technology	The reaction in the early stage of hydration is slow and the intensity is low. In the later stage of hydration, the reaction is fast and the intensity is high. The setting time is longer.	YB/T 4229—2010	Simple
	Raw meal	Electric furnace nickel-iron slag; High-carbon chrome-iron slag	Relatively large dosage (15%–30%); reducing the amount of free CaO in clinker	Cement products have low activity and require the use of large amounts of adjuvants. The market acceptance is low.		
Concrete	Admixture	Silicon-manganese slag; Blast furnace nickel-iron slag; Medium & low-carbon chrome-iron slag	Large amount (30%–60%); reducing water consumption and improving fluidity; improving the density of aggregate-slurry transition area; strong operability	The MgO content is high, and the long-term stability of the concrete is potentially dangerous. The particle size of the raw material is small, and the possibility of heavy metal elements leaching is high.	YB/T 4229-2010JIS A5011-2—2003	Simple
	Aggregate	Electric furnace nickel-iron slag; High-carbon chrome-iron slag	High hardness and good abrasion resistance; no need for ultra-fine processing and high operability; making up for the shortage of raw materials such as river sand	If the content of glass phase is high, the expansion of concrete may be caused by the strong alkali silica reaction.		
Geopolymer	Silicon-manganese slag; Blast furnace nickel-iron slag; Medium & low-carbon chrome-iron slag	No high temperature sintering and hydration reactions are required, and the preparation method is simple. There is no transition area of ordinary cement concrete. The three-dimensional network structure gel makes the corrosion resistance stronger.	The gel needs to be thermally cured at high pH values, which is not difficult in actual operation. It is necessary to develop simple and efficient solid activators to replace highly alkaline solutions;	No	Simple	
Inorganic mineral fiber	Silicon-manganese slag; Blast/electric furnace nickel-iron slag; Medium & low/high carbon chrome-iron slag	The combination of product preparation and slag sensible heat recovery has the advantages of low cost and low energy consumption; It is widely used and has high added value.	Due to the difference in composition and temperature, the slag viscosity and acidity match fluctuate greatly. The high MgO and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> of high carbon ferrochrome slag and electric furnace nickel iron slag make the viscosity difficult to control.	No	Moderate	
Glass ceramic	Silicon-manganese slag; Blast/electric furnace nickel-iron slag; Medium & low/high carbon chrome-iron slag	High fluctuation range of raw material composition; use with a variety of ferroalloy slag; high degree of solid waste utilization (50%–80%); high market acceptance	It is prepared by high-temperature melting method with high energy consumption, and the energy consumption is high. The procedure is relatively complicated and the preparation time is long. It will take a long time to observe whether the stability problems of powdered glass and other glass ceramics have been used for a long time.	No	Moderate	
Artificial light aggregate	Silicon-manganese slag; Electric furnace nickel-iron slag; High-carbon chrome-iron slag	The porous structure increases the density of the aggregate slurry. The water absorption is small, which is conducive to later stability. Large amount of solid waste doping (60%–80%).	The requirements for raw material composition and firing system are relatively strict to ensure the best balance of pores and liquid phase. The strength is relatively limited, and it is relatively lagging behind for structural engineering research.	No	Simple	
Refractory material	Electric furnace nickel-iron slag; High-carbon chrome-iron slag	Easier formation of forsterite phase and spinel phase because of the high content of magnesium and aluminum; variety of products; high degree of solid waste utilization and large added value of products	Affected by products and processes, the magnesium and aluminum content fluctuates greatly, which causes trouble for actual operation. After being corroded by gas and liquid for a long time, heavy metals are easily dissolved out and cause pollution.	No	Moderate	

表 4(续)

Tab.4(Continued)

Product	Slag	Advantage	Problem	Standard	Industrialization feasibility
New wall materials (autoclaved brick, autoclaved aerated concrete)	Silicon-manganese slag; Blast/electric furnace nickel-iron slag; Medium & low/high carbon chrome-iron slag	The preparation method is relatively simple, low cost, and low energy consumption. The utilization degree of solid waste is high and the added value of products is large. The technical guidance of high efficiency, high sound insulation, and high thermal resistance is conducive to the promotion and use of energy-saving non-bearing wall materials. The incorporation of slag will reduce the sintering temperature without affecting its performance.	The general cementitious material has a long gelation time, which is not conducive to rapid demoulding treatment. The study of fast high-strength gelling materials is the key. Because of the contradiction between light weight and high strength, mineral fiber can be added to increase the performance.	GB/T 32989—2016	Simple
Featured functional materials (structural ceramics, porous ceramics, porous polymer particles)	Electric furnace nickel-iron slag; High-carbon chrome-iron slag (structural ceramics); Silicon-manganese slag; High-carbon chrome-iron slag (porous ceramics)	The utilization degree of solid wastes and the added value of products are relatively higher. Porous polymer particles are used in sound-absorbing materials, which are not easy to pulverize and settle, and the preparation method is simple and operable.	For spinel corundum structural ceramics, the requirements for raw materials are relatively strict, and the preparation process is relatively complex, and the preparation time is long. The development of slag-based sound-absorbing materials is not yet perfect, and lacks in-depth theoretical and technical support.	No	Difficult

## 4 展望

随着科技的发展, 能源和环保意识的进一步提高, 以减量化、资源化、无害化为原则, 开发高附加值、多功能材料为目标, 探索铁合金渣再利用的新途径已经得到人们的广泛关注. 受市场需求以及对环保要求的提高的影响, 铁合金渣的利用也由传统建筑材料向新型材料等更多低能耗, 高附加值的方向转型, 企业的经营方式也由从简单的提供固废原料到升级自身产业链的转变. 虽然铁合金渣的综合利用不断得到重视, 但仍然存在较多的共性问题:

(1) 进一步研究并突破主要利用方式的限制瓶颈. 铁合金渣目前生产水泥和混凝土作为其最主要的利用方式, 针对其前期水化速度慢、强度低的问题, 研究增强铁合金渣活性的激发方法, 比如机械-化学联合激发或者新型化学复合激发剂, 是以后的研究重点. 制备地质聚合物时, 寻求固体激发剂来代替高碱性溶液, 减小实际操作难度. 对于轻质材料, 如轻骨料、蒸压加气混凝土、多孔材料等, 出于增加强度的目的, 可以加入矿物纤维或其他增强材料来提高其综合性能.

(2) 制定并完善相关的应用及污染控制标准. 铁合金渣除了用于水泥混凝土等传统建材有行业标准外, 用于其他新型功能材料的研究及推广应用相对较少, 缺乏相应的应用标准规范. 此外, 铁合金渣用于建筑材料或其他功能材料时, 其中对

重金属离子在极端条件下以及长时间使用条件下的释放特性的研究还不成熟, 缺乏相应的环境安全评价体系. 通过评估各种利用方式的环境风险, 最终为相关污染控制标准的制定提供理论依据.

(3) 深入开发并推广高附加值产品. 目前, 除了铁合金渣主要用于水泥等传统建筑外, 从低成本、低能耗、可操作性强和市场需求等方面考虑, 可以大力研究并推广的产品有地质聚合物、无机矿物纤维、蒸压砖及蒸压加气混凝土、多孔微粒吸声材料等新型功能材料. 对于微晶玻璃、耐火材料以及某些结构功能材料, 虽然制备能耗较高或者原材料品质要求较高, 但是其性能优异、市场接受度高并且可应用领域多, 因此可以推广使用. 此外, 可以实现多种产品的联合使用以实现铁合金渣的最大利用, 比如混凝土、地质聚合物、矿物纤维和轻骨料等联合使用用于制备高强的轻质混凝土.

## 参 考 文 献

- [1] Zhang Y Z, Li Y, Cang D Q. Present research and tendency of comprehensive utilization of the ferroalloy-slag. *Energy Metall Ind*, 2013, 32(5): 44  
(张亚洲, 李宇, 苍大强. 铁合金渣综合利用的研究现状及发展趋势. *冶金能源*, 2013, 32(5): 44)
- [2] Song Y X, Lan S D, Di J H, et al. Present situation and development trend of comprehensive utilization of ferroalloy slag in China. *China Metall*, 2017, 27(4): 73  
(宋耀欣, 兰思东, 邸久海, 等. 中国铁合金炉渣综合利用现状与

- 发展趋势. 中国冶金, 2017, 27(4): 73)
- [3] Choi S, Kim J, Oh S, et al. Hydro-thermal reaction according to the CaO/SiO<sub>2</sub> mole-ratio in silico-manganese slag. *J Mater Cycles Waste Manage*, 2017, 19(1): 374
- [4] Yin S H, Ma J, Yan B, et al. Characteristics of several different nickel slags and their feasibility for use in cement and concrete. *Bull Chin Ceram Soc*, 2019, 38(7): 2268  
(殷素红, 马健, 颜波, 等. 几种不同镍渣的特性及其用于水泥和混凝土中的可行性. 硅酸盐通报, 2019, 38(7): 2268)
- [5] Choi Y C, Choi S. Alkali-silica reactivity of cementitious materials using ferro-nickel slag fine aggregates produced in different cooling conditions. *Constr Build Mater*, 2015, 99: 279
- [6] Bai Z T, Qiu G B, Peng B, et al. Synthesis and characterization of glass-ceramics prepared from high-carbon ferrochromium slag. *RSC Adv*, 2016, 6(58): 52715
- [7] Hao X T. *Preparation of Low Temperature Ceramic Cementitious Materials by Activation of Ferrochrome Slag* [Dissertation]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016  
(郝旭涛. 铬铁渣活化制备低温陶瓷胶凝材料[学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2016)
- [8] Lu H F, Tian W G, Xu J L, et al. Research progress on comprehensive utilization of ferronickel slag. *Mater Rev*, 2018, 32(Suppl 2): 435  
(陆海飞, 田伟光, 徐佳林, 等. 红土镍矿冶炼镍铁废渣综合利用的研究进展. 材料导报, 2018, 32(增刊2): 435)
- [9] Li K Q, Feng L, Gao S J. Preparation of cementitious materials for backfilling by using nickel slag. *Chin J Eng*, 2015, 37(1): 1  
(李克庆, 冯琳, 高术杰. 镍渣基矿井充填用胶凝材料的制备. 工程科学学报, 2015, 37(1): 1)
- [10] Zhang X F, Ni W, Wu J Y, et al. Hydration mechanism of a cementitious material prepared with Si-Mn slag. *Int J Miner Metall Mater*, 2011, 18(2): 234
- [11] Nath S K, Kumar S. Evaluation of the suitability of ground granulated silico-manganese slag in Portland slag cement. *Constr Build Mater*, 2016, 125: 127
- [12] Wu Q S, Wu Y, Tong W H, et al. Utilization of nickel slag as raw material in the production of Portland cement for road construction. *Constr Build Mater*, 2018, 193: 426
- [13] Hao X T, Zhou X T, Cai F W, et al. Property of ferrochrome slag based low-temperature cementitious material. *Bull Chin Ceram Soc*, 2015, 34(7): 2013  
(郝旭涛, 周新涛, 蔡发万, 等. 铬铁渣基低温陶瓷胶凝材料的性能研究. 硅酸盐通报, 2015, 34(7): 2013)
- [14] Hao X T, Zhou X T, Luo Z Q, et al. Effects of compound admixtures on the properties of ferrochrome slag based composite materials. *J Funct Mater*, 2015, 46(13): 13029  
(郝旭涛, 周新涛, 罗中秋, 等. 复合型外加剂对铬铁渣基复合材料性能的影响. 功能材料, 2015, 46(13): 13029)
- [15] Frías M, de Rojas M I S, Rodríguez C. The influence of SiMn slag on chemical resistance of blended cement pastes. *Constr Build Mater*, 2009, 23(3): 1472
- [16] Singh G V P B, Subramaniam K V L. Production and characterization of low-energy Portland composite cement from post-industrial waste. *J Clean Prod*, 2019, 239: 118024
- [17] Rahman M A, Sarker P K, Shaikh F U A, et al. Soundness and compressive strength of Portland cement blended with ground granulated ferronickel slag. *Constr Build Mater*, 2017, 140: 194
- [18] Katsiotis N S, Tsakiridis P E, Velissariou D, et al. Utilization of ferronickel slag as additive in Portland cement: a hydration leaching study. *Waste Biomass Valor*, 2015, 6(2): 177
- [19] Alahrache S, Winnefeld F, Champenois J B, et al. Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement. *Cem Concr Compos*, 2016, 66: 10
- [20] Haha M B, Le Saout G, Winnefeld F, et al. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cem Concr Res*, 2011, 41(3): 301
- [21] Piyapanuwat R, Asavapisit S. Performance of lime-BHA solidified plating sludge in the presence of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *J Environ Manage*, 2011, 92(9): 2222
- [22] Allahverdi A, Ahmadnezhad S. Mechanical activation of silicomanganese slag and its influence on the properties of Portland slag cement. *Powder Technol*, 2014, 251: 41
- [23] Kumar S, García-Triñanes P, Teixeira-Pinto A, et al. Development of alkali activated cement from mechanically activated silico-manganese (SiMn) slag. *Cem Concr Compos*, 2013, 40: 7
- [24] Liu L Y, Liu Y, Zhang K, et al. Study on chemical activation of nickel iron slag-cement composite cementitious material. *Cem Eng*, 2016(2): 8  
(刘梁友, 刘云, 张康, 等. 镍铁渣-水泥复合胶凝材料化学活化的研究. 水泥工程, 2016(2): 8)
- [25] Zhou X T, Hao X T, Ma Q M, et al. Effects of compound chemical activators on the hydration of low-carbon ferrochrome slag-based composite cement. *J Environ Manage*, 2017, 191: 58
- [26] Navarro R, Alcocel E G, Sánchez I, et al. Mechanical properties of alkali activated ground SiMn slag mortars with different types of aggregates. *Constr Build Mater*, 2018, 186: 79
- [27] Qi A, Liu X H, Wang Z W, et al. Mechanical properties of the concrete containing ferronickel slag and blast furnace slag powder. *Constr Build Mater*, 2020, 231: 117120
- [28] Acharya P K, Patro S K. Acid resistance, sulphate resistance and strength properties of concrete containing ferrochrome ash (FA) and lime. *Constr Build Mater*, 2016, 120: 241
- [29] Jena S, Panigrahi R. Performance assessment of geopolymer concrete with partial replacement of ferrochrome slag as coarse aggregate. *Constr Build Mater*, 2019, 220: 525
- [30] Saha A K, Sarker P K. Sustainable use of ferronickel slag fine aggregate and fly ash in structural concrete: mechanical properties and leaching study. *J Clean Prod*, 2017, 162: 438
- [31] Shareef U, Cheela V R S, Raju S G. Study on physical and mechanical properties of quartzite and silico-manganese slag as alternative material for coarse aggregate. *Int J Sci Res Dev*, 2015,



- 3(09): 72
- [32] Lv X X, Tian X K, Yang C, et al. Manganese residues waste on the application of sulfur concrete production. *China Manganese Ind*, 2010, 28(2): 47  
(吕晓昕, 田熙科, 杨超, 等. 锰渣废弃物在硫磺混凝土生产中的应用. *中国锰业*, 2010, 28(2): 47)
- [33] Kim H, Lee C H, Ann K Y. Feasibility of ferronickel slag powder for cementitious binder in concrete mix. *Constr Build Mater*, 2019, 207: 693
- [34] Liu X M, Li T Y, Tian W G, et al. Study on the durability of concrete with FNS fine aggregate. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120936
- [35] Dash M K, Patro S K. Performance assessment of ferrochrome slag as partial replacement of fine aggregate in concrete. *Eur J Environ Civil Eng*, 2018: 1
- [36] Karakoc M B, Türkmen İ, Maraş M M, et al. Sulfate resistance of ferrochrome slag based geopolymer concrete. *Ceram Int*, 2016, 42(1): 1254
- [37] Teing T T, Huat B B K, Shukla S K, et al. Effects of alkali-activated waste binder in soil stabilization. *Int J GEOMATE*, 2019, 17(59): 82
- [38] Liao X W, Chen J, Fan T F, et al. Soil of heavy metal composite pollution by geological polymer stabilization. *Chin J Environ Eng*, 2018, 12(7): 2056  
(廖希雯, 陈杰, 范天凤, 等. 地质聚合物固化稳定化重金属复合污染土壤. *环境工程学报*, 2018, 12(7): 2056)
- [39] Yan C J, Guo L, Ren D M, et al. Novel composites based on geopolymer for removal of Pb (II). *Mater Lett*, 2019, 239: 192
- [40] Li Q Y, He Y, Xu M X, et al. Study on the removal of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in water by the geopolymer-based inorganic membrane. *J Funct Mater*, 2017, 48(1): 1215  
(李巧云, 贺艳, 徐梦雪, 等. 地质聚合物基无机膜去除水中钙、镁离子的研究. *功能材料*, 2017, 48(1): 1215)
- [41] Li K, Lu D Y, Li M H, et al. Research progress of porous geopolymers for thermal insulation. *Mater Rev*, 2015, 29(23): 58  
(李款, 卢都友, 李孟浩, 等. 多孔地质聚合物保温材料研究进展. *材料导报*, 2015, 29(23): 58)
- [42] Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal*, 1991, 37(8): 1633
- [43] Nath S K, Kumar S. Influence of granulated silico-manganese slag on compressive strength and microstructure of ambient cured alkali-activated fly ash binder. *Waste Biomass Valor*, 2019, 10(7): 2045
- [44] Nath S K. Geopolymerization behavior of ferrochrome slag and fly ash blends. *Constr Build Mater*, 2018, 181: 487
- [45] Karakoç M B, Türkmen İ, Maraş M M, et al. Mechanical properties and setting time of ferrochrome slag based geopolymer paste and mortar. *Constr Build Mater*, 2014, 72: 283
- [46] Komnitsas K, Zaharaki D, Bartzas G. Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers. *Appl Clay Sci*, 2013, 73: 103
- [47] Yu Q Q, Li S L, Li H, et al. Synthesis and characterization of Mn-slag based geopolymer for immobilization of Co. *J Clean Prod*, 2019, 234: 97
- [48] He P Y, Zhang Y J, Chen H, et al. Development of an eco-efficient  $\text{CaMoO}_4$ /electroconductive geopolymer composite for recycling silicomanganese slag and degradation of dye wastewater. *J Clean Prod*, 2019, 208: 1476
- [49] Kim Y, Kim M, Sohn J, et al. Applicability of gold tailings, waste limestone, red mud, and ferronickel slag for producing glass fibers. *J Clean Prod*, 2018, 203: 957
- [50] Yin X. The research on preparation of inorganic fiber by using high temperature ferronickel molten slag. *Non-Ferrous Min Metall*, 2013, 29(5): 48  
(尹雪. 利用镍铁冶炼高温炉渣制备超细矿物无机纤维的研究. *有色矿冶*, 2013, 29(5): 48)
- [51] Liu J, Nie Q Q, Han Y X, et al. Modified mechanism of asphalt by nickel-ferrous slag fiber. *J Northeast Univ Nat Sci*, 2018, 39(6): 862  
(刘杰, 聂巧巧, 韩跃新, 等. 镍铁矿渣纤维对道路沥青的改性机理. *东北大学学报: 自然科学版*, 2018, 39(6): 862)
- [52] Tang Y Y. *The Test and Design of Heat Silicon Managanese Ore Furnace Slag Produce Mineral Wool* [Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015  
(唐洋洋. 硅锰矿热炉渣生产矿渣棉的试验和设计[学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015)
- [53] Zhao G Z, Zhang L L, Cang D Q. Pilot trial of detoxification of chromium slag in cyclone furnace and production of slag wool fibres. *J Hazard Mater*, 2018, 358: 122
- [54] Bai Z T, Qiu G B, Yue C S, et al. Crystallization kinetics of glass-ceramics prepared from high-carbon ferrochromium slag. *Ceram Int*, 2016, 42(16): 19329
- [55] Ljatif E, Kamusheva A, Grozdanov A, et al. Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture. *Ceram Int*, 2015, 41(9): 11379
- [56] Zhou K J, Zhao Q L, Zhang Y L. Crystallization properties of the glass ceramics prepared from iron-rich nickel slag. *Universal J Mater Sci*, 2017, 5(2): 52
- [57] Chen K, Ke C M, Zhang J H. Crystallization properties of silicomanganese slag-based  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system glass-ceramics. *J Wuhan Univ Sci Technol*, 2015, 38(5): 346  
(陈坤, 柯昌明, 张锦化. 硅锰渣基 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系矿渣微晶玻璃晶化性能研究. *武汉科技大学学报*, 2015, 38(5): 346)
- [58] Li Y, Yi Y D, Chen K Y, et al. Optimization of performance and composition for glass ceramics prepared from mixing molten slags. *Chin J Eng*, 2019, 41(10): 1288  
(李宇, 伊耀东, 陈奎元, 等. 冶金熔渣混合制备微晶玻璃的组成及性能优化. *工程科学学报*, 2019, 41(10): 1288)
- [59] Wang Z J, Ni W, Li K Q, et al. Crystallization characteristics of iron-rich glass ceramics prepared from nickel slag and blast furnace slag. *Int J Miner Metall Mater*, 2011, 18(4): 455
- [60] Zhang S H, Liu L B, Tan K F, et al. Influence of burning

- temperature and cooling methods on strength of high carbon ferrochrome slag lightweight aggregate. *Constr Build Mater*, 2015, 93: 1180
- [61] Liu H, Liao Q L, Liu L B, et al. Effects of calcination system on properties of lightweight aggregate produced from high carbon ferrochrome slag. *Non-Metallic Mines*, 2015, 38(6): 37  
(刘辉, 廖其龙, 刘来宝, 等. 烧成制度对高碳铬铁合金渣多孔骨料性能的影响. *非金属矿*, 2015, 38(6): 37)
- [62] Sahu N, Biswas A, Kapure G U. Development of refractory material from water quenched granulated ferrochromium slag. *Miner Process Extract Metall Rev*, 2016, 37(4): 255
- [63] Gu F Q, Peng Z W, Zhang Y B, et al. Facile route for preparing refractory materials from ferronickel slag with addition of magnesia. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(4): 4880
- [64] Tang H M, Peng Z W, Gu F Q, et al. Alumina-enhanced valorization of ferronickel slag into refractory materials under microwave irradiation. *Ceram Int*, 2020, 46(5): 6828
- [65] Li Q, Qian F F, Fu Q X, et al. Research of lightweight forsterite-spinel refractory from nickel slag and rice hull. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(4): 41  
(李琦, 钱烽烽, 付启新, 等. 镍渣/稻壳研制轻质镁橄榄石-尖晶石耐火材料. *非金属矿*, 2019, 42(4): 41)
- [66] Wu Q S, Guang J M, Li S P, et al. Development of autoclaved aerated concrete from mechanically activated magnesium-rich nickel slag. *J Mater Civil Eng*, 2018, 30(7): 04018134
- [67] Lou G H, Cao D S, Jiang W G, et al. Research of autoclaved brick technology prepared by ferronickel slag. *Bull Chin Ceram Soc*, 2018, 37(5): 1799  
(娄广辉, 曹德生, 姜卫国, 等. 镍铁渣制备蒸压砖工艺技术研究. *硅酸盐通报*, 2018, 37(5): 1799)
- [68] Gencil O, Sutcu M, Erdogmus E, et al. Properties of bricks with waste ferrochromium slag and zeolite. *J Clean Prod*, 2013, 59: 111
- [69] Yildiz İ, Gül R. An investigation of utilization of ferrochrome slag in brick production. *Int J Innov Res Rev*, 2017, 2(1): 11
- [70] Feng Z Z, Wu Q S, Zhang C S, et al. Preparation and properties of nickel slag based foam glass. *Bull Chin Ceram Soc*, 2017, 36(5): 1740  
(冯桢哲, 吴其胜, 张长森, 等. 镍渣基泡沫玻璃的制备及其性能研究. *硅酸盐通报*, 2017, 36(5): 1740)
- [71] Ren Y H, Ren Q, Wu X L, et al. Recycling of solid wastes ferrochromium slag for preparation of eco-friendly high-strength spinel-corundum ceramics. *Mater Chem Phys*, 2020, 239: 122060
- [72] Liu C B, Liu L B, Tan K F, et al. Fabrication and characterization of porous cordierite ceramics prepared from ferrochromium slag. *Ceram Int*, 2016, 42(1): 734
- [73] Li Y T, Zheng S J, Mao Z G, et al. Study and application of sound absorption properties of porous materials with polymerized particles prepared by waste Ni-Fe slag. *Noise Vib Control*, 2018, 38(3): 172  
(李云涛, 郑双金, 毛志刚, 等. 镍铁渣多孔聚合微粒吸声材料研究及应用. *噪声与振动控制*, 2018, 38(3): 172)
- [74] Wang G R, Zhang J, Liu L, et al. Novel multi-metal containing MnCr catalyst made from manganese slag and chromium wastewater for effective selective catalytic reduction of nitric oxide at low temperature. *J Clean Prod*, 2018, 183: 917
- [75] Wang G R, Zhang J, Zhou J Z, et al. Production of an effective catalyst with increased oxygen vacancies from manganese slag for selective catalytic reduction of nitric oxide. *J Environ Manage*, 2019, 239: 90
- [76] Kryukov R E, Kozyrev N A, Prokhorenko O D, et al. Quality of weld seams produced with flux based on silicomanganese slag. *Steel Transl*, 2017, 47(7): 440
- [77] Zhang X L, Guo S L, Chen L, et al. Characterization and Ca<sup>2+</sup> exchange capacity of zeolites synthesized by manganese slag. *Bull Chin Ceram Soc*, 2018, 37(3): 1077  
(张西玲, 郭松林, 陈林, 等. 锰渣制备沸石分子筛的表征及钙离子交换能力的研究. *硅酸盐通报*, 2018, 37(3): 1077)
- [78] Miao X W, Bai Z T, Qiu G B, et al. Preparation of transparent Mn-doped CaF<sub>2</sub> glass-ceramics from silicon-manganese slag: dependence of colour-controllable change on slag addition and crystallization behaviour. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(8): 3249
- [79] Patil A V, Pande A M. Behaviour of silico manganese slag manufactured aggregate as material for road and rail track construction. *Adv Mater Res*, 2011, 255-260: 3258
- [80] Huang D, Chen S H, Mon H H. The preliminary study on re-utilization of ferrous-nickel slag to replace conventional construction material for road construction (sub-grade layer improvement). *Adv Mater Res*, 2013, 723: 694
- [81] Zhang H B. *Development of Ecological Water-Permeable Bricks Using Silicon-Manganese Slag* [Dissertation]. Guiyang: Guizhou University, 2007  
(张洪波. 利用硅锰渣研制生态渗水砖[学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2007)
- [82] Cheng H L, Zhang L, Dong R L, et al. Experimental research on permeable concrete with high carbon ferrochrome slag. *Recyclable Resour Circular Economy*, 2018, 11(1): 30  
(程海丽, 张亮, 董瑞龙, 等. 高碳铬铁合金渣透水混凝土试验研究. *再生资源与循环经济*, 2018, 11(1): 30)
- [83] Li G C, Wang P. Study on preparation and performances of the water permeable brick from ferronickel slag. *Multipurpose Utilization Mineral Resour*, 2018(2): 97  
(李国昌, 王萍. 镍铁矿渣透水砖的制备及性能研究. *矿产综合利用*, 2018(2): 97)
- [84] Park J H, Kim S H, Delaune R D, et al. Enhancement of phosphorus removal with near-neutral pH utilizing steel and ferronickel slags for application of constructed wetlands. *Ecol Eng*, 2016, 95: 612
- [85] Fu P F, Yang H F, Zhang G, et al. *In-situ* immobilization of Cd-contaminated soils using ferronickel slag as potential soil amendment. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2019, 103(5): 756