

铬铁渣煅烧绿色水泥的机理^①

刘小波 肖秋国 付勇坚 赵红钢
(湘潭工学院化工系, 湘潭 411201)

摘 要 硅铬铁合金冶炼时排出的铬铁渣, 污染严重, 难以治理, 以铬铁渣为主要原料煅烧绿色硅酸盐水泥, 是其治理和综合利用的有效途径。在对铬铁渣的原料特性进行分析的基础上, 论证了铬铁渣煅烧绿色硅酸盐水泥熟料的可行性, 并根据装饰水泥的特点, 设计了低石灰饱和系数($KH=0.81$)、高硅率($SM=3.92$)、高铝率($IM=1.86$)的配料方案, 研究了煅烧过程的物理化学变化。实验结果表明: 在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以铬铁渣为主要原料煅烧成的绿色硅酸盐水泥熟料, 其主要矿物组成为 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 水泥质量满足国家标准(GB175-92)的要求, 而且铬铁渣中 Cr^{6+} 也能被固定在水泥熟料的玻璃相中。

关键词 铬铁渣 绿色水泥熟料 煅烧机理
中图法分类号 X758

在有色金属硅铬铁合金的冶炼过程中, 排出的一种含铬冶炼废渣, 俗称铬铁渣。由于铬铁渣中六价的铬具有较大的毒性, 且极易溶于水, 对环境水源和土壤造成严重污染^[1-3], 其治理和综合利用一直是铁合金厂十分关注的重要问题。尽管国内外在铬铁渣综合利用方面已经取得了一些成就^[4-6], 但由于冶炼工艺的不同、原料成分的差异以及其它技术和市场因素的影响, 铬铁渣治理及综合利用的任务依然十分繁重。目前, 我国对铬铁渣的处理仍以堆积封存为主, 其危害不仅没有消除, 甚至还会因为污染物的大量堆聚而造成严重后果。以铬铁渣为主要原料, 经高温煅烧成绿色硅酸盐水泥熟料, 合理地利用铬铁渣资源, 实现六价铬的无害化转变, 是铬铁渣资源化、高效益综合利用的有效途径。

1 试验原料及工艺

1.1 试验原料

试验用铬铁渣取自湖南某铁合金厂渣场。石灰石、粘土和石膏采用天然矿物。石灰石和粘土的化学分析结果列于表 1。

表 1 石灰石和粘土的化学组成(%)
Table 1 Chemical composition of lime stone and clay

Raw material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Others	Loss on ignition
Lime stone	1.16	0.42	0.57	52.80	0.74	0.11	0.72	43.48
Clay	64.03	20.52	5.63	0.75	0.32	1.24	0.71	6.80

1.2 试验工艺

石灰石破碎后, 与干燥的铬铁渣和粘土按一定比例预混, 然后混合共磨, 向制成的粉料中引入适量水并使物料粒化再入炉煅烧, 得到水泥熟料, 加入缓凝剂石膏并磨细即得到绿色硅酸盐水泥。

2 结果与讨论

2.1 铬铁渣的原料特征

① 湖南省科技攻关资助项目 95-195-16 收稿日期: 1997-09-30; 修回日期: 1997-11-10
刘小波, 男, 37 岁, 教授

对取自渣场不同时期、不同位置的铬铁渣进行化学分析，结果列于表 2。铬铁渣的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示。

表 2 铬铁渣的化学组成(%)

Table 2 Chemical composition of ferrochromic slag					
Slag	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO
1 [#]	28.76	2.13	1.94	6.58	48.86
2 [#]	28.93	2.50	2.06	6.14	49.94
3 [#]	28.71	2.66	2.12	6.27	49.91
Average	28.80	2.43	2.04	6.33	49.57
Slag	MgO	Cr ⁶⁺	Others	Loss on ignition	
1 [#]	8.32	0.47	1.09	1.85	
2 [#]	8.01	0.49	0.90	1.03	
3 [#]	8.03	0.57	0.89	0.84	
Average	8.12	0.51	0.96	1.24	

从表 2 可以看到，铬铁渣的化学组成基本稳定，渣场不同时期、不同位置的铬铁渣成分波动不大，这与一定工艺条件下合金冶炼时成分要求稳定和严格有关。铬铁渣的成分以二氧化硅、氧化钙为主，适合于制备硅酸盐材料，对其进行的 X 射线衍射分析表明(见图 1)，其主要矿物成分为硅酸二钙(2CaO·SiO₂)及其变

体 γ -2CaO·SiO₂ 和固溶体 5CaO·MgO·3SiO₂，1.7CaO·0.3MgO·SiO₂ 等，这对进行快速固相反应，缩短煅烧时间有利。此外，铬铁渣粒径细小、均匀，在生料粉制备过程中不需要粉碎，可以节省大量过程能耗。

应该指出，以铬铁渣为主要原料煅烧绿色水泥熟料也有一些不利因素。首先，铬铁渣中氧化镁含量较高，而氧化镁在硅酸盐水泥熟料中大都以游离状态存在，影响水泥的体积安定性，故国家标准对水泥中氧化镁的含量有严格的规定。铬铁渣中氧化镁含量过高，必将影响其在水泥中的掺量。其次，铬铁渣中 Cr⁶⁺ 易溶于水，具毒性。要消除其污染有两个途径，一是使其还原成无毒害的 Cr³⁺，二是将其固定在某类不溶的物质中。绿色水泥的煅烧是在氧化气氛中进行的，且一般不引入还原剂，故在煅烧过程中 Cr⁶⁺ 难以还原成 Cr³⁺，但在水泥原料经高温煅烧时，Cr⁶⁺ 参与到水泥熟料矿物的结构中，从而使其活性降低。

2.2 水泥配方、率值及性能

硅酸盐水泥熟料的性质取决于矿物组成，而矿物的组成又受水泥熟料率值的影响。通

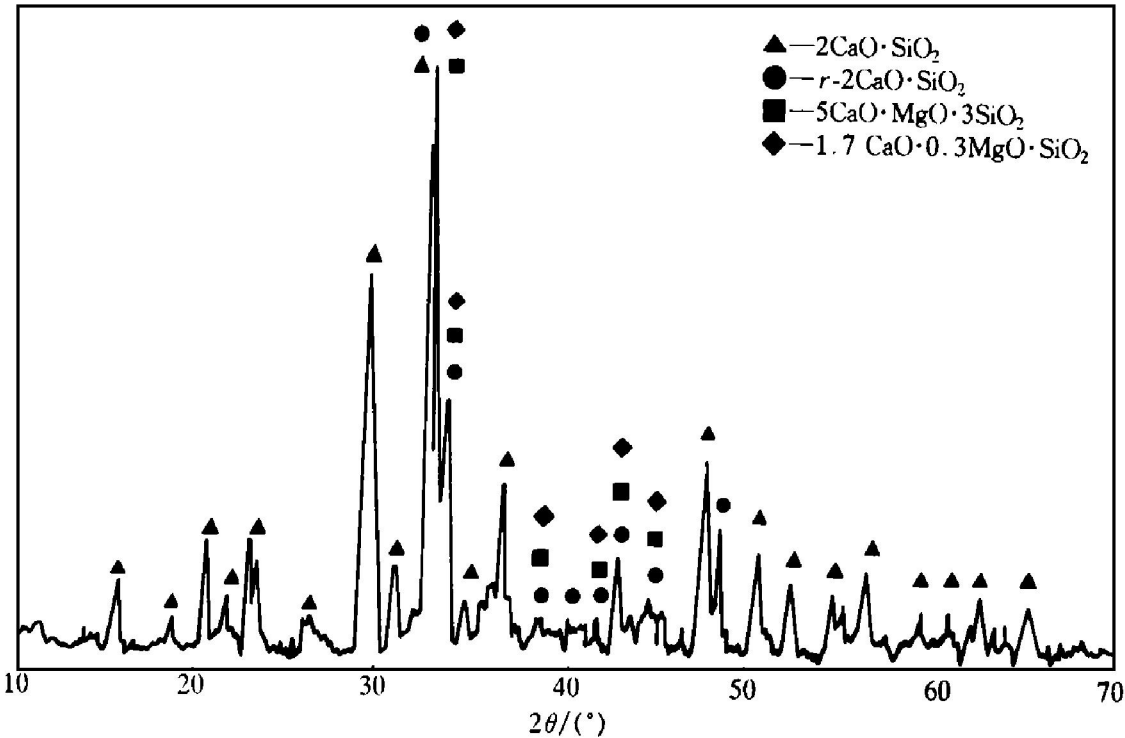


图 1 铬铁渣的 XRD 谱线

Fig. 1 XRD spectrum of ferrochromic slag

常,水泥制备中控制熟料组成的率值有石灰饱和系数 KH、硅率 SM 和铝率 IM 等。

绿色水泥熟料的配方确定,首先受铬铁渣成分的制约,特别是 MgO 含量。由于国家标准规定硅酸盐水泥中 MgO 含量一般不超过 5%,故铬铁渣的用量首先受 MgO 因素的限制。同时作为装饰用的绿色水泥,没有较高的承重荷载要求,其强度可比用于建筑结构的水泥低,而且作工程表面装饰用途时,希望水泥应有较好的耐磨性和表面硬度,所以,结合原料特点和性能要求,绿色水泥配方确定时可采用低石灰饱和系数、高硅率和高铝率的配料方案。

以 100 kg 熟料为基础,制备绿色水泥的粉料配方为:铬铁渣 54 kg,石灰石 64 kg,粘土 11.3 kg。煅烧后的熟料组成如表 3 所示。

表 3 绿色水泥熟料的化学组成(%)
Table 3 Chemical composition of green cement clinker

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ⁶⁺	Others	Total
23.53	3.90	2.10	3.42	60.64	4.89	0.28	1.27	100.03

根据水泥熟料率值的定义,经计算得到,石灰石饱和系数 KH= 0.81,硅率 SM= 3.92,铝率 IM= 1.86。由铬铁渣绿色硅酸盐水泥熟料的化学组成和率值可估算出熟料中硅酸三钙和硅酸二钙的含量分别为 38.76% 和 38.31%。在所得水泥熟料中加入 2.0% 的石膏作为缓凝剂,磨细之后便得到绿色硅酸盐水泥,测定其性能,结果列于表 4。显然,水泥的性能已达到 425 号硅酸盐水泥的标准,完全能满足使用要求^[7]。

表 4 绿色硅酸盐水泥性能
Table 4 Property of green portland cement

Setting time/h		Compressive strength/MPa		Breakage resistance/MPa		Stability
Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d	
1.2	3.8	17.50	43.37	3.87	7.22	Qualified

2.3 煅烧过程的反应机理

以铬铁渣为主要原料制备绿色硅酸盐水泥

熟料,其煅烧过程将发生一系列物理、化学变化。对绿色水泥熟料进行 X 射线衍射分析(图 2),并将图 2 与图 1 对比,可以发现,经 1450℃高温煅烧后,铬铁渣的物相有较大的变化。熟料中不仅生成了重要的水泥矿物硅酸三钙(3CaO·SiO₂)和铝酸三钙(3CaO·Al₂O₃),而且还形成了含有 Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MgO 等物质的复杂的固溶体。可以认为,以铬铁渣为主要原料煅烧绿色硅酸盐水泥熟料的反应历程大致是:在 550~1000℃范围内,首先是粘土中高岭石的脱水分解和石灰石的分解,所生成的活性中间产物接着生成硅酸二钙(2CaO·SiO₂)等矿物,并有铬铁渣中 γ -2CaO·SiO₂ 的晶型转变。温度进一步升高,铬铁渣也参与到反应中来,并生成铝酸盐(依次为 CaO·Al₂O₃, 12CaO·7Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃),铁酸盐(CaO·Fe₂O₃)和铬酸盐(CaO·Cr₂O₃)。对煅烧过程进行高温显微镜观察的结果说明,物料大约在 1280℃左右出现液相,这是铝酸盐、铁酸盐和铬酸盐以及其它杂质成分共熔融的结果。温度继续升高,直到 1450℃下,煅烧物料的液相量逐渐增多,液相粘度降低。氧化钙(CaO)和硅酸二钙(2CaO·SiO₂)不断在液相中溶解、扩散,重新结晶成硅酸三钙(3CaO·SiO₂)。显然,硅酸三钙的生成与水泥的率值、煅烧的温度、高温液相量及液相粘度有关,且温度越高,液相量越多,液相粘度越低,硅酸三钙的生成速度越快。在绿色水泥熟料中,2CaO·SiO₂ 以 β 相的形式存在,这主要是由于高温下 2CaO·SiO₂ 与 Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 等物质形成固溶体,冷却时这些物质抑制了硅酸二钙的晶形转变。值得指出的是,铬铁渣中的 3 价和 6 价铬的氧化物也参与煅烧过程中的固相反应。首先是 Cr₂O₃ 与 CaO 反应生成铬酸钙(CaO·Cr₂O₃),然后在高温下 CaO·Cr₂O₃ 和 CrO₃ 进入高温液相中而成为共熔融低共熔物的一部分。有研究表明^[8],Cr₂O₃ 进入 β -2CaO·SiO₂ 所形成的固溶体,并不影响其水硬性和强度,而且还可以起到稳定 β -2CaO·SiO₂ 的作

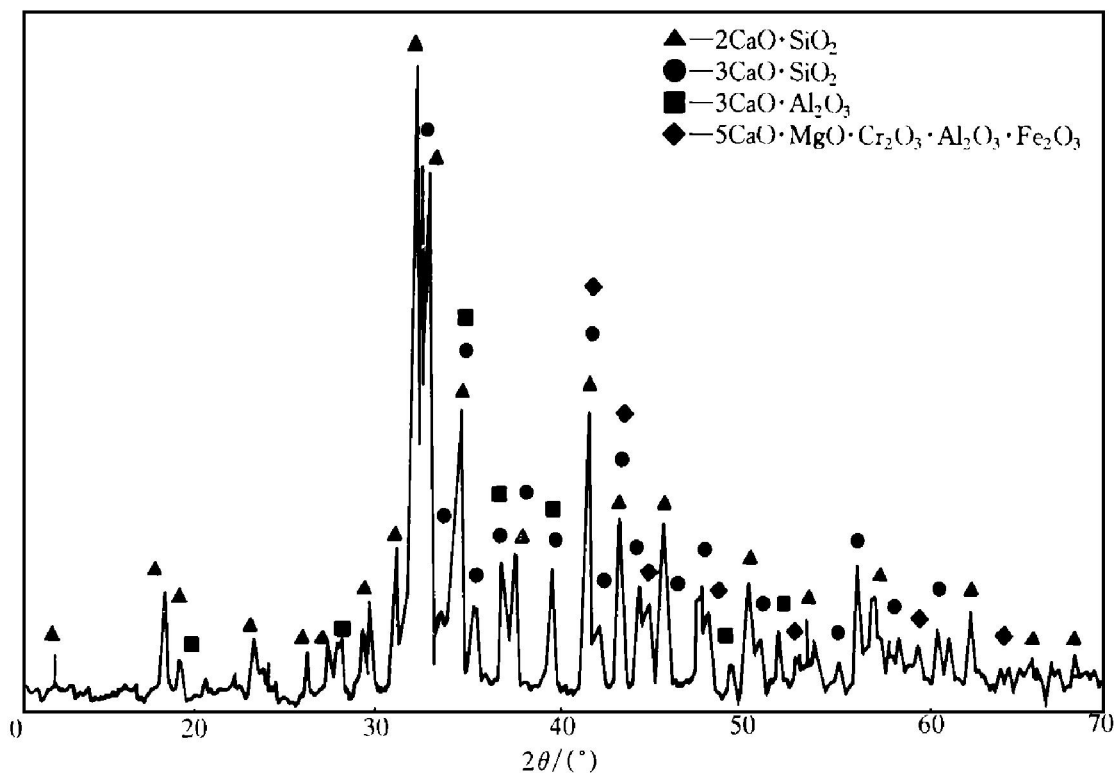


图2 绿色水泥熟料的XRD谱线

Fig. 2 XRD spectrum of green cement clinker

用, 阻止 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 在冷却过程中向 γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 转化。 CrO_3 由于含量低, 在水泥熟料快速冷却时, 被凝固在由液相所转变成的玻璃相中, 从而抑制了其水溶性, 消除 Cr^{6+} 的危害。

3 结论

以铬铁渣为主要原料煅烧绿色硅酸盐水泥熟料, 是铬铁渣资源化、无害化治理和综合利用的有效途径。绿色水泥熟料的配方为铬铁渣 54 kg、石灰石 64 kg、粘土 11.3 kg, 其率值为石灰饱和系数 $\text{KH} = 0.81$ 、硅率 $\text{SM} = 3.92$ 、铝率 $\text{IM} = 1.86$, 通过 1450°C 的高温煅烧, 绿色水泥熟料形成了以硅酸三钙和硅酸二钙为主的矿物组成。 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 等物质也形成了复杂的固溶体物质。 Cr^{6+} 被较稳定地凝固在熟料的玻璃相中, 从而消除了其对环境的污染危害。绿色水泥的性能达到了 425 硅酸盐水泥的质量要求。

REFERENCES

- 1 Wang Weizi(王惟咨) *et al.* China Environmental Science (中国环境科学), 1990, 10(6): 446–451.
- 2 Jafar P, Robert S J. Environmental Engineering, 1996, 122(10): 935–940.
- 3 Wang Peng(王鹏) *et al.* Environmental Science (环境科学), 1995, 16(1): 68–70.
- 4 Wang Yongzeng(王永增) *et al.* Environmental Science(环境科学), 1995, 16(5): 41–44.
- 5 Jiang Tingda(蒋挺大) *et al.* Environmental Science (环境科学), 1993, 14(5): 9–12.
- 6 Zhang Hong(张虹) *et al.* Cement(水泥), 1996 (3): 29–31.
- 7 China Technology Supervise Bureau(中国技术监督局). Portland Cement, State Standard of PRC(中华人民共和国国家标准: 水泥), GB175–92, 1992.
- 8 Shen Wei(沈威) *et al.* Cement Technology(水泥工艺学). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1991: 79–80.

MECHANISM OF GREEN CEMENT CALCINATION FROM FERROCHROMIC SLAG

Liu Xiaobo, Xiao Qiuguo, Fu Yongjian and Zhao Honggang

*Department of Chemical Engineering, Xiangtan Polytechnic University,
Xiangtan 411201, P. R. China*

ABSTRACT Ferrochromic slag produced in the process of producing ferrochrome silicon alloy is an industrial pollutant. Calcining green portland cement used the ferrochromic slag as a main raw material is a valuable way for its comprehensive utilization. By analysing its material properties, the feasibility of calcining green portland cement clinker was discussed. The composition scheme of low lime saturation factor ($KH=0.81$), high silica modulus ($SM=3.92$), and high aluminum modulus ($IM=1.80$) was designed according to the features of decorating cement. Moreover, the physical and chemical changes in calcining process were studied. The experimental results indicated that, when ferrochromic slag was used as main raw material to calcine green portland cement clinker at $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, the main mineral composition was $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, and the cement quality satisfied the demand of State Standard (GB175-92). And Cr^{6+} in ferrochromic slag was also fixed in glass phase of cement clinker.

Key words ferrochromic slag green cement clinker firing mechanism

(编辑 吴家泉)

(From page 466)

MICROSTRUCTURES OF Ti-V-Cr BURN RESISTANT TITANIUM ALLOYS

Zhao Yongqing, Zhao Xiangmiao and Zhu Kangying

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China

ABSTRACT Titanium alloys may be ignited and burnt under some special conditions. In order to reduce burning rate and improve the safety of flight, burn resistant titanium alloys have been developed. The microstructures of Ti-V-Cr burn resistant titanium alloys were studied by means of OM, XRD and TEM. The burn resistant behavior was examined by using metal liquid drop method. The results indicate that Ti-V-Cr alloys have good burn resistant properties, and they are single equiaxed β structures without second phase precipitates. Increasing of V content and addition of Al do not influence their microstructures. The single β structures still remain even after exposure at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 100 h, showing that the structures of Ti-V-Cr alloys are stable.

Key words burn resistant titanium alloy Ti-25V-15Cr Ti-35V-15Cr burn resistant properties microstructures

(编辑 彭超群)