

Y 792544

分类号 (X7)

单位代码: 10005

学 号: G20010524

密 级: 公开

北京工业大学工程硕士学位论文

题 目 首钢冶金渣粉用作混凝土掺合料的研究

英文并列 Research on Shougang metallurgical Slag Disposition

题 目 as Admixtures of Concrete

研究生姓名: 许桦

工程领域: 环境工程 研究方向: 绿色化学品合成及应用

导师姓名: 余远斌 职称: 教授

任中兴 教授级高工

论文报告提交日期 2004年12月24日 学位授予日期 _____

授予单位名称和地址 北京工业大学 北京朝阳区平乐园 100 号

摘要

首钢作为全国重点钢铁企业,始终致力于工业污染的综合治理和工业废弃物的再利用。为了使传统产业的冶金工业实现“清洁生产、循环经济”的目标,长期以来对生产过程中产生的高炉矿渣、转炉钢渣及粉煤灰等工业废渣进行了回收和利用。然而,采用当代先进的技术和工艺,最大限度地提高自然资源的利用率、降低工业污染和废物排放,实现资源的循环利用一直是首钢不断追求的目标。

本文针对首钢公司工业废渣存在的利用水平低、利用效益差等问题,对其作用水泥和混凝土掺合料的综合利用途径及可行性进行了探讨和研究。通过对高炉矿渣、钢渣及粉煤灰的化学成分及矿物组成的检测,发现钢渣含有与硅酸盐水泥熟料相似的硅酸三钙,具有水硬性,且矿渣和粉煤灰的化学成分和矿物结构类似,均以玻璃相为主,具有潜在的水硬性。研究表明:通过超细粉磨,渣粉的比表面积达到 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 左右时,活性可以得到充分激发。

通过各种配比掺合试验,研究了不同掺量钢渣、矿渣及粉煤灰单独或复合掺加对混凝土性能的影响。结果发现:掺加 15%~35% 的钢渣磨细粉作混凝土掺合料,可等量替代普通水泥。当掺加量在 25% 左右时,混凝土的强度最高。而且,钢渣、矿渣、粉煤灰复合掺加用作混凝土掺合料可产生优势叠加效应,可配制出 C60、C70 高性能混凝土。钢渣磨细粉用作掺合料,可显著降低胶凝材料水化热,其效果优于矿渣粉,与单掺粉煤灰相近。

利用首钢矿渣、钢渣磨细粉作混凝土掺合料,较好地解决了废渣综合利用的难题。为首钢冶金渣粉综合利用生产新型、高性能“绿色混凝土”提供了理论和技术依据。现以此为依据,已建设了首钢 60 万 t 矿渣和 30 万 t 钢渣磨细粉生产线,其经济效益和环境效益显著。为首钢冶金渣粉的推广应用以及国内钢铁渣综合利用技术的研究与开发提供了基础数据。

关键词: 矿渣 钢渣 综合利用 混凝土 掺合料

Abstract

As a key enterprise in China Steel Industry, Shougang Group has been dedicated to the integrated control of industrial pollutions and re-utilization of industrial wastes. In order to reach the objective of 'Clean Production, Circular Economy' in traditional metallurgical industry, over the past decades, Shougang has been recovering and re-utilizing variety of solid production discharges, such as granulated blast-furnace slag, converter slag and fly ash. It is the ultimate goal for Shougang to adopt modern technologies and processes so as to increase the utilization rate of natural resources, to reduce industrial pollution and industrial waste, as well as to realize the re-utilization of resources.

With regard to low re-utilization rate of industrial waste slag in Shougang, this paper outlined discussions and researches conducted on utilizing industrial waste slag as fine mineral admixture of cement and concrete, and its feasibility. By comparing chemical composition of the blast-furnace slag, converter slag and fly ash and those of mineral materials, it has been recognized and identified that the converter slag indicated a hydraulic hardness as similar as Portland cement clinker since it contains tri-calcium silicate; In addition, the blast-furnace slag and fly ash were of similar chemical composition as mineral constitution, that is, they both consist mainly glass phase, therefore, may have similar hydraulic hardness. Research results showed that as unit surface of grinded slag increased, its activation and flow rate increased. When unit surface of grinded slag reached about 450 m²/kg, its activation would be fully stimulated.

Experiments of different slag additions were conducted; their effects on cement performance were studied. It was shown that in the case of the converter slag, concrete of 15% - 35% converter slag mixture has equivalent strength of regular cement. The concrete strength was at highest level when adding 25% converter slag. In addition, when multiple slag mixtures were added, the performance of the concrete were greatly enhanced, especially its strength, high performance concrete such as C60 and C70 could be produced with this process. The usage of converter slag powder can reduce hydrous heating, reduce cracks and increase durability.

Using fine powder of the blast-furnace slag and converter slag as ingredients of concrete provides a good solution of utilizing waste slag from the production line and reducing the pollution; and this research provided theoretical and technical foundation for Shougang on slag re-utilization. Based on this research, a production line was built to process 600K tones' fine powder of the blast-furnace slag and 300K tones' fine powder of converter slag, great benefit is achieved both economically and environmentally. In summery this research facilitated the application of the metallurgical slag and ash of Shougang, as well as provided fundamental data for other domestic enterprises in terms of research and development of integrated utilization of metallurgical slag and ash.

[KEY WORDS] granulated blast-furnace slag, converter slag, comprehensive utilization, concrete, fine mineral admixture

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 许彬 日期： 2004.12.24

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 许彬 导师签名： 余天刚 日期： 2004.12.24

第1章 绪论

1.1 课题背景

我国每年产生钢铁废渣约为 8389 万吨^[1]，其中钢渣 2480 万吨，利用率只有 36%，高炉矿渣每年产生约 5905 万吨，利用率为 75%。首钢公司每年产生转炉钢渣约 60 万 t，高炉矿渣约 180 万 t，粉煤灰约 10 万 t。如何进一步提高固体废物的综合利用率，实现最有效利用资源，最大限度地减少废物排放和保护生态环境，成为企业可持续发展的重要课题。

20 世纪 60 年代，首钢曾利用钢渣生产钢渣水泥，因其标号较低，缺乏市场竞争力而停产。1998 年，首钢为解决钢渣分散处理造成的利用率低及污染环境等问题，投资 4800 万元，引进德国先进的工艺与技术设备，建成了一条年处理 120 万 t 的钢渣加工生产线，生产两大类五个品种的产品^[2]。其中将破碎后的钢渣粉替代部分石灰石，生产烧结矿^[3]，但数年后的实践表明，配加钢渣后，烧结矿的磷含量升高、含铁量降低，后终因烧结矿质量下降，影响了炼铁生产而于 2002 年停用。钢渣可用于道路基层材料，但用量有限。由此造成钢渣积存，不仅占用土地，也污染了环境。而早期利用钢渣生产钢渣水泥，也因其标号较低，缺乏市场竞争力^[4]。因此，急需研究开发钢渣高价值利用途径。

首钢粒化高炉矿渣(简称矿渣)主要销往北京及周边地区，供水泥厂作混合材生产矿渣水泥。GB/T17671—1999 水泥胶砂强度检验方法及 GB 1344—1999 矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥的颁布实施，对水泥企业产生了巨大影响。由于标准提高，迫使水泥企业用减少矿渣掺量的方法来提高水泥强度，由此造成首钢高炉矿渣销售困难，而且利润降低。

首钢电力厂产生的粉煤灰原设计生产陶粒。但由于粉煤灰含铁较高，不适宜生产陶粒，加之由于粒度组成等原因，不易直接用于建材，导致首钢粉煤灰长期无秩序低价外销。受季节影响，部分作为水泥混合材使用的粉煤灰在冬季销售困难，造成了部分积存。

为发展循环经济，提高首钢固体废物综合利用水平、实现自然资源的低投入、高利用和废弃物的低排放，寻求一条高效、经济、合理的综合利用途径迫在眉睫。

水泥和混凝土作为当今最主要的建筑材料，需求与日俱增。目前我国水泥产量已突破 7 亿 t，位居世界第一，到 2010 年将超过 8 亿 t^[5]。传统的水泥和混凝土，由于资源、能源消耗高，污染严重等弊病，给人类的生存环境带来了不容忽视的负面影响。水泥是混凝土的主要组成部分，大约占混凝土重量的 1/5。制造

水泥时石灰石分解排放出具有温室效应的 CO_2 气体，每生产 1 吨水泥熟料约排放 1 吨 CO_2 气体，同时消耗标准煤 178kg，由此还将产生 SO_2 和 NO_x 等有害气体与粉尘，以温室效应、酸雨和污染空气等诸多形式增加地球环境的负荷。此外，混凝土体积的 70%-80% 为砂石骨料。据统计，我国每年需开采 50 亿吨以上的粘土、石灰石和砂、石等，用于生产水泥和混凝土。为此，将破坏自然环境和山川地貌，形成水土流失，河流改道等严重后果。

水泥和混凝土能否长期作为最主要的建筑材料，关键在于能否成为绿色材料。20 世纪 80 年代后期以来，保护地球环境，寻求与自然的和谐共处，走可持续发展之路成为全世界共同关心的课题。混凝土作为大量使用的建筑材料，今后的发展方向必须是既要满足现代人的需要，又要考虑环境的因素，减轻对地球环境的负荷，有利于资源、能源的生态平衡。1992 年，里约热内卢世界环保会议后，节约资源、能源，不破坏环境，可持续发展的“绿色”混凝土，成为混凝土发展的方向。

通过采用现代混凝土技术，选用优质原材料，并掺加多种掺合料与各种外加剂制成的高性能混凝土（High Performance Concrete）被誉为“二十一世纪混凝土”，应用范围不断扩大。硅灰、矿渣磨细粉、粉煤灰和其他无机材料细粉均可作为高性能混凝土的掺合料^[6]。按水泥和混凝土品种规格不同，掺量可达 10%~70%。近年来，矿渣磨细粉作为混凝土掺合料，对于提高混凝土的性能，降低混凝土成本起到了重要作用。但是其数量远不能满足需求。对首钢冶金废渣进行超细粉磨，将其磨细粉作为水泥和混凝土的一种矿物细掺料，生产优质、低成本、绿色高性能混凝土（Green High Performance Concrete），是首钢和水泥混凝土工业实施可持续发展的重要课题。

1.2 国内外钢铁渣做水泥混凝土掺合料的研究与应用概况

作为当今最大宗的人造材料，水泥和混凝土对资源、能源的需求和对环境的影响巨大。为此，一种新型高技术混凝土—高性能混凝土正在逐步代替近百年来传统的普通混凝土。高性能混凝土（HPC）是一种新型高技术混凝土，是在大幅度提高混凝土性能的基础上，采用现代混凝土技术，选用优质原材料，在严格的质量管理的条件下制成的；除了水泥、水、集料以外，必须掺加足够数量的细掺料与高效外加剂，HPC 重点保证下列性能：耐久性、工作性、各种力学性能、适用性、体积稳定性以及经济合理性。高性能混凝土以低水胶比及必须掺加足够数

量的工业废渣细掺料与高效外加剂为特点。因其不同于传统混凝土，是一种环保型、集约型的新材料，又称为“绿色混凝土”^[7]。

高炉矿渣和粉煤灰均属于水泥活性混合材，常与水泥熟料、石膏共同粉磨制备普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥等。但因其细度不够，潜在活性远未能发挥，只起到微集料作用。近年来，利用磨细高炉矿渣、粉煤灰作为“绿色水泥”、“绿色混凝土”掺合料，制备高性能混凝土在国内外日益得到高度重视。钢渣可以用于生产钢渣水泥，但钢渣能否用作水泥和混凝土掺合料是有待研究的课题。

1.2.1 高炉矿渣做水泥和混凝土掺合料

20世纪50年代末期，南非的工程技术人员将细度为 $350\text{m}^2/\text{kg}$ 的矿渣磨细粉作为一个组分材料掺入混凝土中，结果发现混凝土因此具有很好的技术性能。而后，国外在配制高性能混凝土和高强混凝土时，比较广泛地采用了矿渣磨细粉及其它矿物细掺料。由于矿渣磨细粉对混凝土性能具有良好的技术效果，因此，国外也将之称为辅助胶凝材料，不仅将其作为组分材料来配制高强、高性能混凝土。而且由于添加矿渣磨细粉的混凝土，具有良好的抗渗性能、抗盐类腐蚀性并能抑制碱集料反应^{[8][9][10][11][12]}，因此，矿渣磨细粉十分适用于中强混凝土、大体积混凝土以及处于严酷环境有耐久性要求的混凝土工程^[13]。

由文献可知^{[14][15]}：近20年来，不少国家加大了对工业废渣的研究开发力度，德、日、英、美等国均取得了很好的成绩。1980年，德国开始搞磨细矿渣粉用于砼工程中的掺合料，后又配以有机减水剂，生产C40-C80的不同成分、细度的掺合料，可满足不同工程和性能要求的商品砼。取得较好的经济和社会效益。此后，许多国家将粒化高炉矿渣磨细后生产矿渣水泥，使矿渣的掺入量达到50%-60%。一些发达国家制订并颁布实施了相应标准。美国1982年发布了“混凝土和砂浆用细磨粒化高炉矿渣”标准；ASTMC989-92。英国1986年发布“水泥中使用高炉矿渣粉”标准，BS6699。日本1995年发布“混凝土用高炉矿渣粉”标准，JISA6206-1995。加拿大于1988年发布“水泥用粒化高炉矿渣粉”标准，CSA363-88。德国、波兰、加拿大、美国、日本、南韩、台湾相继建成了年产30-80万t磨细高炉矿渣粉工厂和配套水泥厂。由于矿渣粉生产厂直接向水泥厂提供渣粉，水泥厂只磨熟料，这样水泥厂在相同设备的情况下，不仅提高了产品的产量和质量，同时，可生产不同品种和标号的水泥以满足用户需要。

20 世纪 90 年代初期,我国冶金、建材行业的科研单位对高炉矿渣进行了渣粉性能、技术指标、水泥和混凝土性能等大量试验研究工作,取得了许多科研成果。越来越多的水泥厂和钢铁企业开始采用单独粉磨工艺制备矿渣磨细粉,比表面积 $400\text{m}^2/\text{kg}$ 以上的矿渣磨细粉,其矿渣的活性可大幅度提高。矿渣磨细粉不仅大掺量用于制备矿渣水泥,而且在混凝土中配加矿渣磨细粉替代水泥,能够强化混凝土过渡层强度,改善混凝土的流动性、降低泌水量、延缓凝结时间,提高后期强度和耐久性,生产高强度、高性能混凝土^{[16][17][18]}。目前矿渣磨细粉作为水泥和混凝土掺合料对于高性能混凝土的配制起到了重要作用^[19]。

1.2.2 粉煤灰做水泥和混凝土掺合料

粉煤灰作为水泥掺合料的应用研究,可追溯到 20 世纪 30 年代。1948 年—1953 年,美国垦务局在建造蒙大拿州的峨马坝工程时,大量应用了芝加哥的粉煤灰,取得了预期的改善性能和节约水泥的优良效果。此后,许多国家在大坝工程中广泛应用粉煤灰^[20]。近年来英国和加拿大等国开发了高掺量粉煤灰砼(HFCC),粉煤灰占胶凝材总量的 55-65%,再掺加适量超塑化剂,能制得工作性、耐久性与力学性能均优的 HPC。已用于水坝、机场停机坪、公路路面、公路桥、立交桥等工程^{[21][22]}。

1958 年,我国在上海的地下工程中采用了掺加粉煤灰的混凝土。随后,在三门峡水利枢纽工程中大量利用了粉煤灰。近年来,在高层商住楼、首都机场新航站楼工程及长江三峡等工程中均采用了掺 I 级粉煤灰的高性能混凝土。为了推动和促进粉煤灰的利用,国家和地方制订了一系列鼓励粉煤灰资源综合利用的政策,制订并实施了 GB1596—91 用于水泥和混凝土中的粉煤灰。在粉煤灰应用技术方面进行了各种性能的实验研究,取得了一定的成果。

粉煤灰作为混凝土的矿物掺合料,在水泥基混凝土中具有活性效应、微集料效应、形态效应、降低水化热效应、限制温度裂缝的效应及吸附效应。掺加粉煤灰的混凝土性能在和易性、泌水性、离析现象、水化热、抗硫酸盐侵蚀性及抗碱——骨料反应等性能有较大改善;密实度、后期强度、收缩性、抗渗性好于普通混凝土;凝结时间、弹性模量、抗磨性、抗冻性与普通混凝土相近;目前粉煤灰已广泛用于市政、水利、工业民用建筑、混凝土预制等行业。

1.2.3 钢渣做水泥和混凝土掺合料

由于各国国情不同,国外钢渣多用于填海造地,作公路基层材料等低价值

的利用^{[23][24]}。一些国家将钢渣作炼铁熔剂和烧结矿的原料^{[25][26]}。

从 60 年代起,我国开始进行了钢渣综合利用的研究和技术开发^[27],成功研制出钢渣水泥系列产品^[28],并制定了国家标准及企业标准。目前,我国已经形成年产 300 万 t 钢渣水泥的生产能力,在工业性生产及应用技术上均取得了世界领先的水平。但是,由于钢渣水泥的强度较低,特别是 GB/T17671—1999 水泥胶砂强度检验方法的颁布实施,大大限制了其应用范围,许多钢渣水泥厂濒临倒闭。

钢渣磨细粉用作混凝土掺合料的研究成果与实际应用,在课题立项之初,均未见报道,其后虽有报道^[29],但也比较简单。因而,钢渣磨细粉用作水泥和混凝土掺合料的研究,特别是钢渣、矿渣磨细粉用作混凝土复合掺合料的研究,国内外尚未开展深入研究。

近年来,针对传统经济发展模式下,面临的资源难以为继、环境不堪重负的问题。提出了循环经济新思路。循环经济,就是把清洁生产和废弃物综合利用融为一体。倡导一种建立在物质不断循环利用基础上的经济发展模式,它要求把经济活动按照自然生态系统的模式,组成一个“物源——产品——再生物源”的物质反复循环流动的过程,使得整个经济系统以及生产和消费的过程基本上不产生或者只产生很少的废弃物,其特征是自然资源的低投入、高利用和废弃物的低排放,从而根本上消解长期以来环境与发展之间的尖锐冲突。只有放错了地方的资源,而没有真正的废弃物。结合首钢实际,综合利用钢铁废渣,走最有效利用资源和保护环境为基础的循环经济之路,是我们的必然选择。

1.3 机械激发冶金渣的活性

高炉矿渣、钢渣、粉煤灰都具有潜在的水化活性,当作水泥混合材时,由于与硅酸盐水泥熟料共同粉磨,物料易磨性相差很大,致使渣粉的粒径大部分在 $60\mu\text{m}$ 以上,水化时得不到全部水化而起微集料作用,活性没有充分发挥出来。在矿渣硅酸盐水泥国家标准中,矿渣的掺量最高为 70%,而实际生产中矿渣的最高掺量为 40%,掺量再增加,水泥强度明显下降。

通过机械激发即采用机械方法提高钢铁渣的细度,使渣粉粒径达到 $10\sim 30\mu\text{m}$ 时,活性得到激发,其水硬胶凝性能提高,将其用作水泥和混凝土掺合料可以改善水泥和混凝土的性能。

由文献可知^[30],机械激发的原理是在冶金渣磨细过程中随着颗粒的减小,同时伴随着物料晶体结构及表面物理化学性能的变化。物料比表面积增大,部分

粉磨能可以转化为新生颗粒的内能和表面能；物料磨细过程中，矿物的晶体结构被破坏发生畸变，键能变化，产生位错、缺陷、重结晶等现象，可以在矿物晶体表面形成易溶于水的非晶态结构，使冶金渣中的矿物与水的接触面积增大，反应能力增强，加速水化反应，掺入水泥或混凝土后，可以使硬化反应加快，提高其强度和其它性能。

1.4 高效磨细设备及工艺

高效粉磨工艺技术与设备是激发冶金渣性能，提高渣粉质量，降低冶金渣粉磨能耗和生产成本的关键技术。

1.4.1 高炉矿渣磨细设备及工艺

我国利用高炉矿渣作水泥混合材生产矿渣水泥已有近五十年的历史，是水泥增产、降低成本、缓解供求紧张的一项有效的技术措施。在矿渣硅酸盐水泥的生产过程中将熟料、矿渣和石膏混合磨细，这些物料的易磨性相差很大，矿渣比水泥熟料难磨，矿渣的潜在活性没有充分发挥出来，在混凝土硬化过程中矿渣颗粒不能全部水化^[31]，因而矿渣的配用量受到限制。

分别粉磨是针对矿渣难磨特性在近几年提出的一种新工艺。资料表明，采用分别粉磨，矿渣的比表面积从 $300\text{m}^2/\text{kg}$ 提高到 $400\text{m}^2/\text{kg}$ ，可使矿渣掺入量增加 15 个百分点，矿渣掺入量最大可达 70%^[32]。

目前国内外矿渣磨细设备中，辊磨终粉磨系统最为普遍^[33]，特别适合于产量在 50 万 t/a 以上的矿渣粉磨系统^[34]。立磨粉磨矿渣工艺也是一种成熟且先进的矿渣粉磨技术。与辊压机终粉磨工艺相比，立磨工艺具有集烘干、粉磨、选粉于一体，系统简单的优点，特别是产量高、相对而言的耗电量小，而且允许水分为 12% 左右的矿渣直接入磨，有利于超细矿渣的规模化生产。目前，德国伯利休斯公司、莱歇公司，日本的川崎、三菱、宇部公司都拥有成熟可靠的立磨粉磨矿渣技术^[35]。国内建成的几条生产线中，宝钢引进日本川崎公司的 CK-320 立磨，生产能力为 60 万 t/年；鞍钢使用伯利休斯公司的立式辊磨，能力为 60 万 t/年；武钢使用川崎公司的 CK 磨，能力为 30 万 t/年。

1.4.2 钢渣磨细设备及工艺

钢渣比高炉矿渣更难磨细，钢渣用作水泥混合材时，将钢渣与熟料及其他组份共同粉磨，钢渣水泥的强度多数为 325 号。由于钢渣水泥的性能较差，缺乏市场竞争力。

钢渣的易磨性较差，目前国内外尚缺乏使用立磨、辊压机、环辊磨工艺磨细钢渣的成功先例，碍于缺乏破碎与粉磨高效和可靠设备这一技术难题，使得钢渣大量有效利用难以实现。

有关研究提出，在生产中宜采用物料分别预磨再细磨的工艺具有较好的技术经济效果^[36]。武汉建筑材料工业设计研究院等单位，在球磨机的基础上进行了改进，研制了适合钢渣磨细的工艺设备。

该技术将物料的破磨过程分为破碎、混合料筛选、预粉磨、粗粉磨、细粉磨、超细粉磨几个不同的阶段。该工艺技术的应用，对增加产量、提高细粉率、增加成品的圆形率、降低能耗起到了重要作用，可有效地将钢渣、矿渣及粉煤灰细度控制在比面积 $400\sim 600\text{m}^2/\text{kg}$ 的范围之内。实现了能量的合理分配，改善了粉磨工况，降低了综合能耗。

1.5 本课题的主要研究内容

为提高首钢钢铁渣的综合利用水平，节约资源与能源，改善首钢厂区及北京地区的环境质量，同时，为满足市场对高性能“绿色混凝土”日益增长的需求，对钢铁渣粉用作高性能“绿色混凝土”掺合料的综合利用途径及可行性进行了探讨和研究，并研究了冶金渣粉作为混凝土掺合料对混凝土综合性能的影响。

针对冶金渣粉主要的用途：一是以水泥企业为依托，用来与高标号水泥混合生产矿渣水泥或复合水泥，以降低水泥生产成本，提高水泥标号。二是用作混凝土掺合料（外加剂）来改善混凝土的性能，降低混凝土成本。首钢因不具备生产水泥熟料的条件，所以本课题重点研究以下问题：

1. 用作水泥和混凝土掺合料的钢渣、高炉矿渣及粉煤灰相关性能、矿物组成的检测分析，研究其用作水泥和混凝土掺合料的可行性。
2. 对钢渣磨细粉用作混凝土掺合料；钢渣、高炉矿渣磨细粉、粉煤灰用作混凝土复合掺合料进行相关试验，研究适宜的细度、不同掺量及配合比对混凝土性能的影响，以及钢渣、矿渣磨细粉及粉煤灰对胶凝材料水化热的影响。
3. 应用研究成果建设首钢冶金渣粉综合利用生产线，并对其效益进行分析。

第 2 章 试验用原材料及试验方法

2.1 试验仪器设备

1. 废渣的矿物组成分析仪器

德国 Leica DMRXE 型偏光显微镜；

日产理学 2038X—光粉晶衍射仪；

2. 粉煤灰细度测定仪器

采用气流筛析仪（又称负压筛析仪），主要由筛座、筛子、真空源及收尘器等组成，利用气流作为筛分的动力和介质，通过旋转的喷嘴喷出的气流作用使筛网里的待测粉状物料呈流态化，并在整个系统负压的作用下将细颗粒通过筛网抽走，从而达到筛分的目的。示意图如下：

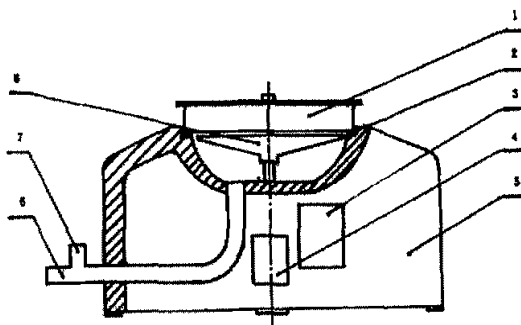


图 A1 气流筛析仪示意图

1—0.045 mm 方孔筛；2—橡胶密封圈；3—控制板；4—微电机；5—壳体；
6—抽气口（接收尘器）；7—风门（调节负压）；8—喷气嘴

3. 易磨性设备仪器

球磨机：有效尺寸： $\Phi 305\text{mm} \times 305\text{mm}$ ；转速：70r/min；

标准筛：符合 GB3350.7 及 JB3316 要求的标准筛的筛网；

$\Phi 200\text{mm}$ 标准筛振筛机 振动次数：221 次/min；振击次数：147 次/min；

回转半径：12.5mm；

破碎机：100mm \times 60mm 颚式破碎机；

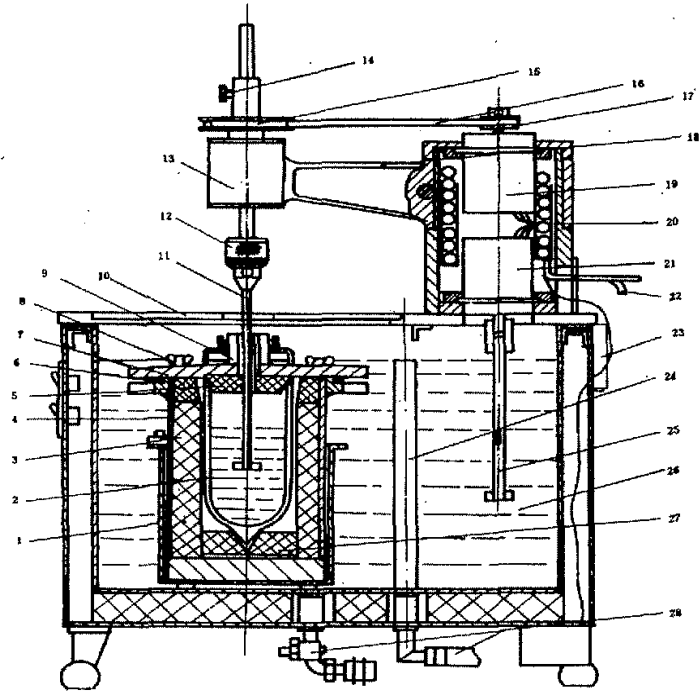
称量设备；

4. 测定水化热的仪器设备

热量计：由保温水槽、内筒、广口保温瓶、贝克曼差示温度计、搅拌装置等主要部件组成，另配一个曲颈玻璃漏斗和一个直颈装酸漏斗；

天平：称量 200g，分度值 0.001g 和称量 500g，分度值为 0.1g 天平各一台；

高温炉：使用温度不低于 900℃，并带有恒温控制装置；



水泥水化热(溶解热法)热量计示意图

1--内筒固定环; 2--保温瓶; 3--软木层; 4--内筒; 5--保温瓶软木盖; 6--止水胶圈; 7--内筒盖子; 8--元宝螺丝; 9--止水堰; 10--水槽盖; 11--酸液搅拌器; 12--搅拌夹头; 13--轴承; 14--搅拌升降螺母; 15--大三角皮带盘; 16--传动皮带; 17--小三角皮带盘; 18--旋转基臂; 19--酸液搅拌机; 20--冷却水泵; 21--水槽搅拌机; 22--冷却水进水管; 23--输出输入电源箱; 24--溢流管; 25--水槽搅拌器; 26--保温水槽; 27--泡沫塑料垫; 28--水阀

试验筛：方孔边长 0.15mm 和 0.60mm 筛各一个；

铂坩埚或瓷坩埚：容量约 30mL；

研钵；

冰箱：用于降低硝酸溶液温度；

水泥水化试样瓶：由不与水泥作用的材料制成，具有水密性，容积约 15mL；

其他：磨口称量瓶，最小分度 0.1℃ 的温度计，时钟，秒表，干燥器，容量瓶，吸液管，石蜡等；

5. 测定混凝土性能的设备及仪器

专供实验室内震实成型混凝土试件及制品之用的混凝土振动台，其主要技术参数：台面尺寸：1000×1000mm²，震动台频率：2860 次 / 分，振幅：0.3-0.6mm；混凝土试验用 HJZ60 搅拌机；

40B 型混凝土养护箱：为水泥、砼试件的标准养护要求而设计制造。主要技术参数：温度控制仪精度：±1℃，箱内温差：≤1℃，湿度控制：≥90%，工作电压：220V±10%，加热功率：600W，压缩机功率：180W，内部尺寸：530×550×1180mm；

KZY-300 型混凝土试件抗压强度试验机；

6. 测定水泥胶砂流动度的仪器和工具

胶砂搅拌机；

水泥胶砂流动度测定仪（简称跳桌，见图 A）；

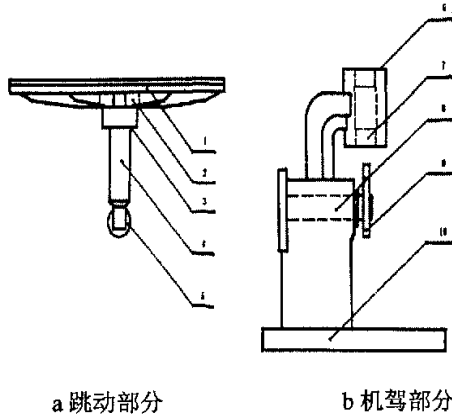


图 A 跳桌

试模：用金属材料制成，由截锥圆模和模套组成；

捣棒：用金属材料制成，直径为 $20 \pm 0.5\text{mm}$ ，长度约 200mm；

卡尺：量程为 200mm，分度值不大于 0.5mm；

小刀：刀口平直，长度大于 80mm；

7. 测定水泥胶砂强度的仪器和工具

NRJ—411 胶砂搅拌机；

GZ—85A 胶砂振动台；见图 1。

试模及下料漏斗；见图 2。试模为可装卸的三联模，由隔板、端板、底座等组成。下料漏斗由漏斗和模套组成。

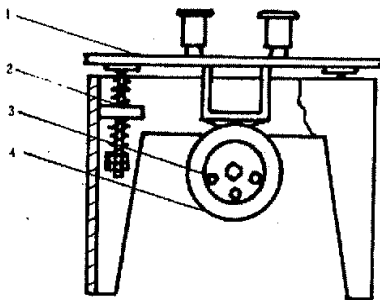


图 1 胶砂振动台

1—台面；2—弹簧；3—偏重轮；4—电动机

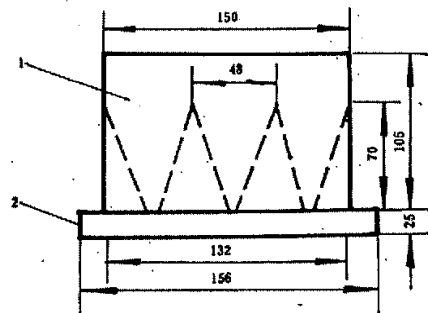


图 2 下料漏斗

1—漏斗；2—模套

抗压试验机和抗压夹具；

2.2 试验用原材料

2.2.1 转炉钢渣

取自首钢钢渣处理生产线产出的 0~50mm 粉化钢渣，比表面积为 380-460 m²/kg 钢渣磨细粉。化学成分见表 2-1，粉化钢渣的粒度组成见表 2-2。

表 2-1 粉化钢渣的化学成分
Table 2-1 Chemical composition of granulated steel slag

成分	Fe ₂ O ₃	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅
%	18.55	0.2	43.15	15.28	5.31	12.39	1.21	0.92

表 2-2 粉化钢渣的粒度组成
Table 2-2 Composition of grain size of granulated steel slag

粒级 mm	+300	300~80	80~30	30~10	10~0	合计
重量 %	3.8	16.6	36.2	19.6	23.8	100.0

2.2.2 粒化高炉矿渣

取自首钢炼铁厂水渣池高炉矿渣及比表面积为 365m²/kg—646m²/kg 高炉矿渣磨细粉。高炉矿渣的化学成分、粒度及密度见表 2-3，表 2-4、表 2-5。

表 2-3 高炉矿渣化学成分
Table 2-3 Chemical composition of blast furnace slag

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	S	K ₂ O
/%	33.49	13.27	38.20	9.80	0.91	0.09	0.85	1.21	0.37

表 2-4 高炉矿渣的粒度组成
Table 2-4 Composition of grain size of blast furnace slag

样品名称	平均粒径 /mm	累计筛余 / mm, %						
		5	2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	0.08
高炉矿渣	1.04	1.69	14.71	41.32	80.26	95.48	98.27	99.28

表 2-5 高炉矿渣的密度
Table 2-5 The density of blast furnace slag

项目	密度 / g · cm ⁻³	堆积密度 / kg · m ⁻³	大于 10mm 颗粒含量 / %
指标	2.91	991	0.24

2.2.3 粉煤灰

取自首钢电力厂干灰贮罐的粉煤灰及磨细 I 级粉煤灰，化学成分见表 2-6、

主要技术指标见表 2-7。

表 2-6 粉煤灰的化学成分
Table 2-6 Chemical composition of the fly ash

试样 / %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	S
干灰	56.61	23.11	8.22	4.26	0.95	0.052	1.12	0.20	0.24

2.2.4 其他

新港产 42.5 及 52.5 普通硅酸盐水泥，标准砂；

中砂卢沟桥产的其含量泥 0.5%，泥块含量 0.4%；

碎石门头沟 5-25mm 碎石，含泥量 5%，含泥块 0.2%，针片状含量 5.6%，
压碎指标值 3.9%；

混凝土外加剂 JSP—IV 减水剂，JYD—3 防冻剂；

2.3 试验方法

2.3.1 钢渣中游离 CaO 的分析方法

按 YB/T140—1998 水泥用钢渣化学分析方法进行。

方法原理：乙二醇与试样中的游离氧化钙作用，生成可溶性的乙醇钙，经离心分离后，溶液中加入钙指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

分析步骤：称取约 0.2~0.5g 试样 (m_{14})，精确至 0.0001g，置于干燥的锥形瓶中，加 30mL 乙二醇，加热 80~90℃ 磁力搅拌 20min，将试料溶液移入 100mL 干燥离心管中，用 15mL 无水乙醇洗锥形瓶 5~6 次，洗液倒入离心管中，在离心机上以 2500r/min 速度离心 15min，将上清液倒入干净的锥形瓶中，加水至 100mL，加 2 滴盐酸 (1+1)、5mL 三乙醇胺 (1+2)、10mL 氢氧化钠溶液、钙指示剂少量，用 [c(EDTA)=0.015mol/L] EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液颜色由红色变为蓝色。游离氧化钙的质量百分数按下式计算：

$$f_{\text{cao}} = \frac{T_{\text{cao}} \times V_{19} \times 100}{m_{14} \times 1000}$$

式中 T_{cao} —每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的质量，mg/mL

V_{19} —滴定时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，mL，

m_{14} —试料的质量，g。

2.3.2 钢渣中金属铁及粉煤灰烧失量和三氧化硫的分析方法

1、金属铁的测定按 YB/T140—1998 水泥用钢渣化学分析方法进行

方法原理：试样用三氯化铁溶解，使金属铁氧化为三氯化铁，经过滤，滤液以硫磷混酸酸化后，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

分析步骤：称取约0.5g试样(m_{15} ，精确至0.0001g)，置于干燥的锥形瓶中，加100mL三氯化铁溶液，塞紧瓶口，于磁力搅拌器搅拌30min，以中性石棉(也可用定性滤纸浆代替)进行抽滤，用水洗涤锥形瓶4~5次，洗石棉(或滤纸浆)6~8次，往滤液中加10mL硫酸(1+2)，4~5滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液，立即用 $[c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.05\text{mol/L}]$ 重铬酸钾标准滴定溶液呈深绿色，加5mL磷酸，继续滴至溶液呈紫色。

金属铁的质量百分数按下式计算：

$$M_{\text{Fe}} = \frac{c(1/6K_2Cr_2O_7) \times (V_{20} - V_{21}) \times 18.62}{m_{15} \times 1000} \times 100$$

式中： $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ —重铬酸钾标准滴定溶液r的浓度，mol/L

V_{20} —滴定时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，mL；

V_{21} —滴定空白溶液时消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，mL

18.62—(1/3Fe)的摩尔质量，g/mol；

m_{15} —试料的质量，g。

2、烧失量的测定方法按 GB176 进行

试验方法：试样在 950~1000℃的马弗炉中灼烧，驱除水分和二氧化碳，同时将存在的易氧化元素氧化。由硫化物的氧化引起的烧失量误差必须进行校正，而其他元素存在引起的误差一般可忽略不计。

分析步骤：称取约 1g 试样(m_7)，精确至 0.0001g，置于已灼烧恒量的瓷坩埚中，将盖斜置于坩埚上，放在马弗炉内从低温开始逐渐升高温度，在 950~1000℃下灼烧 15~20min，取出坩埚置于干燥器中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒量。

烧失量的质量百分数 X_{L01} ，按下式计算：

$$X_{L01} = \frac{m_7 - m_8}{m_7} \times 100$$

式中： X_{L01} —烧失量的质量百分数，%；

m_7 —试料的质量，g；

m_8 —灼烧后试料的质量，g。

3、三氧化硫的测定按 GB176 进行

试验方法：在酸性溶液中，用氯化钡溶液沉淀硫酸盐，经过滤灼烧后，以硫酸钡形式称量。测定结果以三氧化硫计。

试验步骤：称取约 0.5g 试样 (m_{18})，精确至 0.0001g，置于 300mL 烧杯中，加入 30~40mL 水使其分散。加 10mL 盐酸(1+1)，用平头玻璃棒压碎块状物，慢慢地加热溶液，直至水泥分解完全。将溶液加热煮沸 5min。用中速滤纸过滤，用热水洗涤 10~12 次。调整滤液体积至 200 mL，煮沸，在搅拌下滴加 10mL 热的氯化钡溶液继续煮沸数分钟，然后移至温热处静置 4h 或过夜(此时溶液的体积应保持在 200mL)。用慢速滤纸过滤，用温水洗涤，直至检验无氯离子为止。

将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中，灰化后在 800 C 的马弗炉内灼烧 30min。取出坩埚置于干燥器中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒量。

三氧化硫的质量百分数 X_{SO_3} ，按下式计算：

$$X_{SO_3} = \frac{m_{19} \times 0.343}{m_{18}} \times 100$$

式中： X_{SO_3} ——三氧化硫的质量百分数，%；

m_{19} ——灼烧后沉淀的质量，g；

m_{18} ——试料的质量，g；

0.343——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

3.3.3 粉煤灰细度测定方法

按 GB/T1596—1991 用于水泥和混凝土中的粉煤灰附录 A 进行。

试验步骤：

称取试样 50g，精确至 0.1g。倒入 0.045mm 方孔筛筛网上，将筛子置于筛座上，盖上筛盖。

接通电源，将定时开关开到 3min，开始筛析。3min 后筛析自动停止，停机后将筛网内的筛余物收集称量，准确至 0.1g。

结果计算：筛余百分数 X (%) 按下) 计算：

$$X = G \times 2 \dots\dots\dots$$

式中：G——筛余物重量。

3.3.4 粉煤灰需水量比测定方法

粉煤灰需水量比按附录 B 进行。

方法原理：依 GB2419 水泥胶砂流动度测定方法，分别测定试验样品和对比样品达到同一流动度 125-135mm 范围的加水量之比。试验样品的流动度达到 125-135mm 时的需水量 W_1 (mL)，对比样品达到同一流动度时的需水量 W_2 (mL)。

试验样品：试验样品：90g 粉煤灰，210g 硅酸盐水泥和 750g 标准砂。

对比样品：300g 硅酸盐水泥，750g 标准砂。

结果计算：

粉煤灰需水量比按下式计算：

$$\text{需水量比} = \frac{W_1}{W_2} \times 100$$

试验样品及对比样品流动度测定方法：

1. 跳桌在试验前先进行空转，以检验各部位是否正常。
2. 制备胶砂，同时用潮湿棉布擦拭跳桌台面试模内壁、捣棒以及与胶砂接触的用具，将试模放在跳桌台面中央并用潮湿棉布覆盖。
3. 将拌好的胶砂分两层迅速装入流动试模，第一层装至截锥圆模高度约三分之二处，用小刀在相互垂直两个方向各划 5 次，用捣棒由边缘至中心均匀捣压 15 次，如图 1；随后，装第二层胶砂，装至高出截锥圆模约 20mm，用小刀划 10 次再用捣棒由边缘至中心均匀捣压 10 次，如图 2。

捣压力量应恰好足以使胶砂充满截锥圆模。捣压深度，第一层捣至胶砂高度的二分之一，第二层捣实不超过已捣实底层表面。装胶砂和捣压时，用手扶稳试模，不要使其移动。

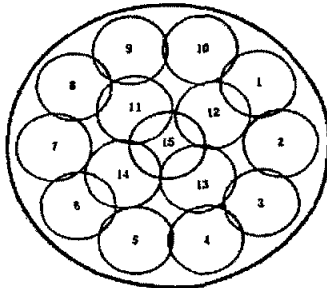


图 1

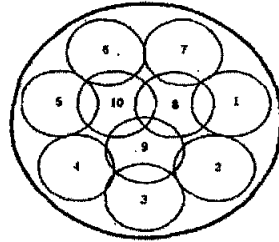


图 2

4. 捣压完毕，取下模套，用小刀由中间向边缘分两次将高出截锥圆模的胶砂刮去并抹平，擦去落在桌面上的胶砂。将截锥圆模垂直向上轻轻提起。立刻

开动跳桌,约每秒钟一次,在 $30\pm 1s$ 内完成30次跳动。跳动完毕,用卡尺测量胶砂底面最大扩散直径及与其垂直的直径,计算平均值,取整数,用mm为单位表示。即为该水量的水泥胶砂流动度。

2.3.3 转炉钢渣、高炉矿渣、粉煤灰的矿物组成分析

使用德国 Leica DMRXE 型偏光显微镜,根据矿物的光学特性,同时使用日产理学 2038X—光粉晶衍射仪,根据每种矿物在 X—衍射图谱光中的衍射角及衍射强度,进行钢渣、高炉矿渣、粉煤灰的物相测定。

2.3.4 钢渣粉的活性指数及流动度比

按用于水泥和混凝土中的钢渣粉附录 A 进行。

1. 分别测定试验样品和对比样品的抗压强度,两种样品同龄期的抗压强度之比即为活性指数。

抗压强度试验方法:按标准方法进行试体成型及养护。抗压试验须用抗压夹具进行,试体受压面为 $4cm\times 6.25cm$ 。试验前应清除试体受压面与加压板间的砂粒或杂物。试验时以试体的侧面作为受压面,试体的底面靠紧夹具定位销,并使夹具对准压力机压板中心。压力机加荷速度应控制在 $500\pm 50kgf/s$;的范围内,在接近破坏时更应严格掌握。

抗压强度按式下式计算:

$$R_c = \frac{P}{S} = 0.04P$$

式中: R_c ——抗压强度, kgf/cm^2 ;

P ——破坏荷重, kgf ;

S ——受压面积即 $4cm\times 6.25cm$ 。

抗压强度计算至 $1kgf/cm^2$ 。

活性指数 $A = R_t/R_0 \times 100$

式中: A —钢渣粉的活性指数;

R_t —试验样品的抗压强度, MPa

R_0 —对比样品同龄期抗压强度, MPa

2. 流动度比: 试验样品的流动度与对比样品流动度之比。

$$F = L / L_0 \times 100$$

式中: F —流动度比, %;

L —对比样品的流动度, mm ;

L_0 —试验样品的流动度, mm ;

对比样品采用符合 GB175 规定的 525 号硅酸盐水泥，试验样品由对比样品和钢渣粉按质量 7: 3 组成。

2.3.5 矿渣粉的活性指数及流动度比

按 GB/T18046-2000 用于水泥和混凝土中的粒化高炉矿渣粉进行。

方法原理：分别测定试验样品和对比样品的抗压强度，两种样品同龄期的抗压强度之比即为活性指数。分别测定试验样品和对比样品的流动度，二者之比即为流动度比。

对比样品：符合 GB 175 规定的 525 号硅酸盐水泥。

试验样品：由对比水泥和矿渣粉按质量比 1: 1 组成。

试验方法：

1. 砂浆配比如下表所示：

砂浆种类	水泥, g	矿渣粉, g	中国 ISO 标准砂, g	水, mL
对比砂浆	450			
试验砂浆	225	225	1 350	225

2. 抗压强度试验

分别测定试验样品和对比样品 7d、28 d 抗压强度。方法同上。

3. 流动度试验

分别测定试验样品和对比样品的流动度 L 、 L_0 。方法同上。

4. 结果计算

矿渣粉各龄期的活性指数按下式计算，结果取整数。

$$A_7 = R_0 / R_{07} \times 100$$

式中： A_7 —7d 活性指数，%；

R_{07} —对比样品 7d 抗压强度，MPa；

R_7 —试验样品 7d 抗压强度，MPa。

流动度比按下式计算，结果取整数。

$$F = L / L_0 \times 100$$

式中： F —流动度比，%；

L —对比样品的流动度，mm；

L_0 —试验样品的流动度，mm；

2.3.6 钢渣、矿渣及水泥熟料的易磨性

按 JC/T 734—1988 (1996) 水泥原料易磨性试验方法进行。物料经规定的磨

机研磨至平衡状态后，以磨机每转生成的成品量计算粉磨功指数，用以表示物料粉磨的难易程度。

1 试样制备

- 1.1 将物料分别用颚式破碎机破碎，按粒度大小逐级调节颚板间距，每破碎一次，用 3.15mm 筛筛分，取出大于 3.15mm 物料反复送入破碎机内再行破碎，直至全部通过 3.15mm 筛。
- 1.2 将破碎后物料放置恒温 105℃ 的电热干燥箱内烘干。
- 1.3 取破碎烘干后的物料或按设计配合比的混合料 10kg 作为试样待用。

2 试验步骤

- 2.1 将试样拌和均匀，筛分出约 500g，用筛分法求粒度分布，以确定 0.080mm 筛下百分含量及入磨物料的 80% 粒径。
- 2.2 测定 700mL 松散状态下试样重。
- 2.3 平衡状态时成品量按式(1)计算

$$Q = \frac{W}{2.5+1} \dots\dots\dots(1)$$

式中：Q——平衡状态时成品量，g；

W——700ml 试样重，g。

- 2.4 将试样 W 加入磨内进行粉磨。
- 2.5 第一次磨机转数取值 100—300 转，软质易磨物料取低值，硬质难磨物料取高值。
- 2.6 待磨机转完预定转数后，将磨内物料全部倒出以 0.080mm 筛进行筛分，称其筛上重量 A，从总重量减去筛上量求得筛下量 (W - A)，同时称量筛下量以检验与计算值 (W - A) 间误差，此误差不得大于 5g。
- 2.7 从筛下量 (W - A) 再减去试样带入的 0.080mm 筛筛下物，求得试验磨机实际产量 B，之后再求出磨机每转产品量 G (g/r)。
- 2.8 从第 J 次操作所得 G 值除以第 (J+1) 次操作需要新产生的产品量参考 Q 值估算下一周期需要的磨机转数。
- 2.9 称取与 (W - A) 相同重量的试样，连同 A 加入磨内，再进行粉磨，每次粉磨保持磨内有 W 重的试样。
- 2.10 重复试验步骤第 2.6—2.9 条操作，直至达到平衡状态，计算最后三次 G 的平均值。三次中 G 的最大值和最小值之差不超过平均值的 3%。

2.11 将最后 2—3 周期所得之成品混合均匀，称取 100g，用 0.040mm 水筛在小于 0.01MPa 水压下将细粉冲洗，收集筛上物烘干，再用成品粒度分析套筛筛分，以求得成品的 80% 粒径。

3 结果计算

3.1 分别用粒径为横坐标，累计筛余百分数为纵坐标，在双对数坐标纸上作出入磨粒度与成品粒度分布曲线，求出 F80 与 P80。

3.2 粉磨功指数按式(2)计算：

$$W_i = \frac{44.5 \times 1.10}{P[0.23]G[0.82] \left(\frac{10}{P80[1/2]} - \frac{10}{F80[1/2]} \right)} \dots\dots\dots(2)$$

式中：W_i——粉磨功指数，kW·h/t；P——试验用成品筛的筛孔尺寸，80 μm；

G——试验磨机每转产生的成品量，g/r；P80——成品 80%通过的筛孔尺寸，μm。

F80——入磨试样 80%通过的筛孔尺寸，μm。

2.3.7 混凝土强度的检测方法

按 GBJ81-85 普通混凝土力学性能试验方法进行。

1. 试件的制作及养护：按标准制备 15×15cm 的立方体试件，在相对湿度 ≥90℃，温度为 20℃ 条件下养护 28 天。

2. 将混凝土试件安放在试验机的下压板上，试件的承压面应与成型时的顶面垂直。试件的中心应与试验机下压板中心对准。开动试验机，当上压板与试件接近时，调整球座，使接触均衡。混凝土试件的试验应连续而均匀地加荷，加荷速度应为：混凝土强度等级低于 C30（相当于原 300 号）时，取每秒钟 0.3~0.5 兆帕（3~5 公斤力/平方厘米）；混凝土强度等级高于或等于 C30（相当于原 300 号）时，取每秒钟 0.5~0.8 兆帕（5~8 公斤力/平方厘米）。当试件接近破坏而开始迅速变形时，停止调整试验机油门，直至试件破坏。然后记录破坏荷载。

3. 混凝土立方体试件抗压强度应按下式计算：

$$f_{cc} = \frac{P}{A}$$

式中：fcc—混凝土立方体试件抗压强度（兆帕）；

P—破坏荷载（牛）

A—试件承压面积（平方毫米）

2.3.8 水泥水化热的测定方法

按 GB/T12959 水泥水化热测定方法进行。

依据热力学的盖斯定律，即化学反应的热效应只与体系的初态和终态有关而与反应的途径无关提出的。它是在热量计周围温度一定的条件下，用未水化的水泥与水化一定龄期的水泥分别在一定浓度的标准酸中溶解，测得溶解热之差，即为该水泥在规定龄期内所放出的水化热。

1 试剂及配制：

1.1 氧化锌：分析纯。用于标定热量计热容量，使用前应预先进行如下处理：将氧化锌放入坩埚内，在 900—950℃ 高温下灼烧 1h，取出，置于干燥器中冷却后，用玛瑙研钵研磨至全部通过 0.15mm 筛，贮存于干燥器中备用。在标定试验前还应在 900—950℃ 下灼烧 5min，并在干燥器中冷却至室温。

1.2 氢氟酸：分析纯，48%（或密度 1.15g/cm³）。

1.3 硝酸溶液 $c(\text{HNO}_3) = 2.00 \pm 0.02 \text{mol/L}$ ，应用分析纯硝酸大量配制。配制时可将不同密度的浓硝酸按下列采取量用蒸馏水稀释至 1L：

硝本密度, g/cm ³	采取量 (20℃), mL
1.42	127
1.40	138
1.38	149

硝酸溶液的标定：用移液管吸取 25mL 上述已配制好的硝酸溶液，移入 250mL 的容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。接着用已知浓度（约 0.2mol/L）的氢氧化钠标准溶液标定容量瓶中硝酸溶液的浓度，该浓度乘以 10 即为上述已配制好的硝酸溶液的浓度。

2 试验步骤

2.1 标定热量计的热容量

2.1.1 试验前保温瓶内壁用石蜡或其他耐氢氟酸的涂料涂覆。

2.1.2 在标定热量计热容量前一天将热量计放在试验室内，保温瓶放入内筒中，酸液搅拌器放入保温瓶内，盖紧内筒盖，接着将内筒放入保温水槽的环形套内。移动酸液搅拌器悬臂夹头至使对准内筒中心孔，并将搅拌器夹紧。

在保温水槽内加水使水面高出内筒盖（由溢流管控制高度）。开动保温水槽搅拌器。把水槽内的水温调到 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ，然后关闭搅拌器备用。

2.1.3 确定 2.00mol/L 硝酸溶液用量，将 48% 氢氟酸 8mL 加入书籍质量的耐氢氟酸量杯内，然后慢慢加入低于室温 $6-7^\circ\text{C}$ 的 2.00mol/L 硝酸溶液（约 393mL ），使两种混合物总量达到 $425 \pm 0.1\text{g}$ ，记录 2.00mol/L 硝酸溶液加入的总量，该量即为试验时所需的 2.00mol/L 硝酸溶液的用量。

2.1.4 在标定试验前，先将贝氏温度计的零点调为 14.5°C 左右，再开动保温水槽内的搅拌器，并将水温调到 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

2.1.5 从安放贝氏温度计孔插入加酸液用的漏斗，按已确定的用量量取低于室温 $6-7^\circ\text{C}$ 的 2.00mol/L 硝酸溶液，先向保温瓶内注入约 150mL ，然后加入 8mL 48% 氢氟酸，再加入剩余的硝酸溶液，加毕，取出漏斗，插入贝氏温度计，开动保温水槽搅拌器，接通冷却搅拌器电机的循环水， 5min 后观察水槽温度，使其保持 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。从水槽搅拌器开动算起，连续搅拌 20min 。

2.1.6 水槽搅拌器连续搅拌 20min 停止，开动保温瓶中的酸液搅拌器，连续搅拌 20min 后，在贝氏温度计上读出酸液温度，隔 5min 后再读一次酸液温度，此后每隔 1min 读一次酸液温度，直至连续 5min 内，每分钟上升的温度差值相等时为止。记录最后一次酸液温度，此温度值即为初读数 θ_0 ，初测期结束。

2.1.7 初测期结束后，立即将事先称量好的 $7 \pm 0.001\text{g}$ 氧化锌通过加料漏斗徐徐地加入保温瓶酸液中（酸液搅拌器继续搅拌），加料过程须在 2min 内完成，漏斗和毛刷上均不得残留试样。

2.1.8 从读出初测读数 θ_0 起分别测读 $20, 40, 60, 80, 90, 120\text{min}$ 时贝氏温度计的读数。这一过程为溶解期。

2.1.9 热量计在各时间区间内的热容量按式（1）计算，精确到 $0.5\text{J}/^\circ\text{C}$ ：

$$C = \frac{G_0 (1072.0 + 0.4(30 - t_a) + 0.5(T - t_a))}{R_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：C——热量计热容量， $\text{J}/^\circ\text{C}$ ；

1072.0——氧化锌在 30°C 时的溶解热， J/g ；

G_0 ——氧化锌重量， g ；

T——氧化锌加入热量计时的室温， $^\circ\text{C}$ ；

0.4——溶解热负温比热容， $\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$ ；

0.5——氧化锌比热容, $J/^{\circ}C \cdot g$;

t_a ——溶解期第一次测读数 $\theta [a]$ 加贝氏温度计 $0^{\circ}C$ 时相应的摄氏温度, $^{\circ}C$;

R_0 ——经校正的温度上升值, $^{\circ}C$ 。

R_0 值按式 (2) 计算:

$$R_0 = (\theta_a - \theta_0) \frac{a}{b-a} (\theta_b - \theta_0) \dots\dots\dots (2)$$

式中: θ_0 ——初测期结束时的贝氏温度计读数, $^{\circ}C$;

θ_a ——溶解期的第一次测读的贝氏温度计的读数, $^{\circ}C$;

θ_b ——溶解期结束时测读的贝氏温度计的读数, $^{\circ}C$;

a、b——分别不测读 θ_a 或 θ_b 时距离测初读数 θ_0 时所经进的时间, min。

2.2 未水化水泥溶解热的测定

2.2.1 按 2.1.1—2.1.6 进行准备工作和初测期试验, 并记录初测温度 $\theta'0$ 。

2.2.2 读出初测温度 $\theta'0$ 后, 立即将预先称好的三份 $3 \pm 0.001g$ 未水化水泥试样中的一份在 2min 内通过加料漏斗徐徐加入热量计内, 漏斗、称量瓶及毛刷上均不得残留试样, 然后按表 1 规定的各品种水泥测读温度的时间, 准时读记贝氏温度计读数 $\theta'a$ 和 $\theta'b$ 。

第二份试样重复第一份的操作。第三份试样置于 $900-950^{\circ}C$ 灼烧 90min, 在干燥器中冷却至室温后称其质量 G_1 。

表 1 各品种水泥测读温度的时间

水泥品种	距初测期温度 $\theta'0$ 的相隔时间, min	
	$\theta'a$	$\theta'b$
硅酸盐水泥 中热硅酸盐水泥	20	40
矿渣硅酸盐水泥 低热矿渣硅酸盐水泥	40	60
粉煤灰硅酸盐水泥	80	120

2.2.3 未水化水泥的溶解热按式 (3) 计算, 精确到 $0.5J/g$:

$$q_1 = \frac{R_1 C}{G_1} - 0.8(T' - t' a) \dots\dots\dots (3)$$

式中： q_1 ——未水化水泥的溶解热，J/g；
 C ——热量计的热容量，J/°C；
 G_1 ——未水化水泥试样灼烧后的质量，g；
 T' ——未水化水泥试样装入热量计时的室温，°C；
 $t' a$ ——溶解期第一次贝氏温度计读数换算成普通温度计的度数，°C；
 R_1 ——经校正的温度上升值，°C；
 0.8——未水化水泥的比热容，J/°C·g。

R_1 值按式(4)计算：

$$R_1 = (\theta' a - \theta' 0) - \frac{a'}{b' - a'} (\theta' b - \theta' a) \dots\dots\dots (4)$$

式中： $\theta' 0$ 、 $\theta' a'$ 、 $\theta' b$ ——分别为初测期结束时的贝氏温度计读数、溶解期第一次和第二次测读时的贝氏温度计读数，°C；
 a' 、 b' ——分别为溶解期第一次测读时 $\theta' a$ 与第二次测读时 $\theta' b$ 距初读数 $\theta' 0$ 的时间；

2.3 部分水化水泥溶解热的测定

2.3.1 在测定未水化水泥试样溶解热的同时，制备部分水化水泥试样。测定两个龄期水化热时，用100g水泥加40mL蒸馏水，充分搅拌3min后分成三等份，分别装入三个符合3.8条要求的试样瓶中，置于 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水中养护至规定的龄期。

2.3.2 按2.1.1—2.1.6进行准备工作和初测期试验，并记录初测温度 $\theta'' 0$ 。

2.3.3 养护水中取出达到试验龄期的试样瓶，取出试样，迅速用研钵将水泥石捣碎，并全部通过0.60mm方孔筛，然后混合均匀，放入磨口称量瓶中，并称出 $4.20 \pm 0.05\text{g}$ （精确至0.001g）试样三份，两份放在称量瓶内供作溶解热测定，另一份放在坩埚内置于 $900\text{--}950^\circ\text{C}$ 下灼烧90min，在干燥器中冷却至室温后称其质量，求出灼烧量 G_2 。从开始捣碎至放入称量瓶中的全部时间不得超过10min。

2.3.4 读出初测期结束时贝氏温度计读数 $\theta'' 0$ ，并立即将称量好的一份试样在2min内由加料漏斗徐徐加入热量计内，漏斗、称量瓶、毛刷上均不得残留试样，然后按表1规定不同水泥品种的测读时间，准时读记贝氏温度计读数 $\theta'' a$ 和 $\theta'' b$ 。

2.3.5 经水化某一龄期后水泥石的溶解热按式 (5) 计算, 精确到 0.5J/g:

$$q_2 = \frac{R_2 C}{G_2} - 1.7(T'' - t''_a) + 1.3(t''_a - t'_a) \dots\dots\dots (5)$$

式中: q_2 ——经水化某一龄期后水泥石的溶解热, J/g;

C ——热量计的热容量, J/°C;

G_2 ——某一龄期水化水泥试样换算成灼烧后的质量, g;

T'' ——水化水泥试样装入热量计时的室温, °C;

t''_a ——水化水泥试样溶解期的第一次贝氏温度计读数, 换算成普通温度计的温度, °C;

t'_a ——未水化水泥试样溶解期的第一次贝氏温度计读数换算成普通温度计的温度, °C;

R_2 ——经校正的温度上升值, °C;

1.7——水化水泥的比热容, J/°C·g。

1.3——温度校正比热容, J/°C·g。

R_2 值按式 (6) 计算:

$$R_2 = (\theta''_a - \theta''_0) \frac{a''}{b'' - a''} (\theta''_b - \theta''_a) \dots\dots\dots (6)$$

式中: θ''_0 、 θ''_a 、 θ''_b ——分别为初测期结束时的贝氏温度计读数及溶解期第一次和第二次测读时的贝氏温度计读数, °C;

a'' 、 b'' ——分别为溶解期第一次读数 θ''_a 和第二次读数 θ''_b 时距初测读数 θ''_0 的时间, min。

2.3.6 以两次测定值的平均值作为试样测定结果。如两次测定值相关大于 10J/g 时, 须补做试验。

2.3.7 每次试验结束后, 将保温瓶取出, 倒出瓶内废液, 用清水将保温瓶、搅拌器及贝氏温度计冲洗干净, 并用干净纱布抹去水分, 供下次试验用。涂蜡部分如有损伤, 如松裂, 脱落现象应重新处理。

2.3.8 部分水化水泥试样溶解热测定应在规定龄期 $\pm 2h$ 内进行, 以试样进入酸液为准。

3 水泥水化热结果计算

水泥在某一水化龄期前放出的水化热按式 (7) 计算, 精确到 0.5J/g:

$$q = q_1 - q_2 + 0.4(20 - t'_a) \dots\dots\dots (7)$$

- 式中： q ——水泥在某一水化龄期前放出的水化热，J/g；
 q_1 ——未水化水泥的溶解热，J/°C；
 q_2 ——水化某一龄期时水泥的溶解热，J/°C；
 t'_a ——未水化水泥试样溶解期的第一次贝氏温度计读数换算成普通温度计的温度，°C；
0.4——溶解热的负温比热容，J/°C。

第3章 试验结果与分析

3.1 钢渣的检测结果

3.1.1 钢渣的游离氧化钙和金属铁含量

由于钢渣中的游离氧化钙对水泥和混凝土的稳定性和耐久性有较大影响，是造成水泥安定性不良的主要因素，因而对其含量有严格的要求，通常要求在3%以下。经检测，首钢粉化钢渣中的游离氧化钙含量为1.01%。金属铁含量是影响粉磨功耗的关键，因此金属铁含量要求 $\leq 1.0\%$ 。经检测，首钢粉化钢渣中的金属铁含量为0.8%。钢渣中的游离氧化钙和金属铁含量分别达到标准要求，为其作为水泥和混凝土掺合料创造了有利条件。

由于炼钢采用石灰作为造渣剂，一般钢渣中残留游离氧化钙可以达到10%以上。首钢粉化钢渣的游离氧化钙含量较低，主要是因为采用了焖渣工艺，焖渣过程中的高温、高湿可以使游离氧化钙消解产生膨胀应力，导致钢渣产生碎裂，随后大量水蒸汽又进一步沿着碎裂细微裂缝不断渗入，继续扩大反应区域，进一步产生膨胀分裂，如此反复，使得钢渣在短时间内达到粉化稳定的效果^[37]。

钢渣金属铁含量较低，其原因是首钢对钢渣进行了下列处理，处理流程见图3-1，钢渣经过了破碎、筛分、磁选的处理工艺保证了钢渣中金属铁含量的降低。

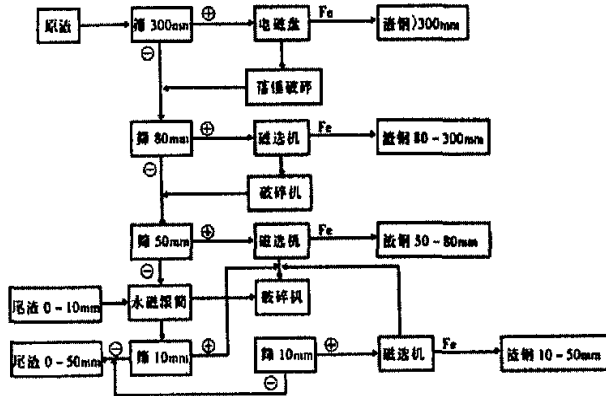


图 3-1 钢渣的处理生产线流程

Fig.3-1 Process flow of granulated steel slag

3.1.2 粉化钢渣的矿物组成及微观形貌

材料的微观结构是决定该材料宏观性能的重要因素之一，为此，有必要对材料的微观结构进行深入研究。由于钢渣等材料微观结构的复杂性和变化性，目前，

对其的描述主要是定性的。采用的分析手段主要有扫描电镜、偏光显微镜、X-射线衍射分析等。

取缓慢冷却的钢渣，制取光片，在偏光显微镜下进行岩矿相鉴定并观察钢渣中矿物的微观形貌。可以发现钢渣中的主要物相是硅酸三钙（缩写 C_3S ）、硅酸二钙（缩写 C_2S ）、铁酸钙及 RO 相（ MgO 、 FeO 、 MnO 的连续固溶体）等。

硅酸三钙（ C_3S ）大多为板柱状晶体，在渣坨表皮这些晶体大多垂直于渣坨表面生长晶体较细长，随着远离渣坨表面晶体开始变粗，晶体取向开始变得杂乱无章，见图 3-2。RO 相及铁酸钙充填在板柱状硅酸三钙晶体形成的网络之中，此处硅酸三钙晶体切面比较光滑，反射色单一，最大硅酸三钙晶体约 $0.6mm \times 0.2mm$ ，见图 3-3；在渣坨表面可以看到结晶完好的硅酸二钙（缩写 C_2S ）纺锤状晶体，晶体切面最长处约 $0.06mm$ ，最宽处约 $0.015mm$ ，见图 3-4。

RO 相和铁酸钙大多分布硅酸三钙板柱状晶体之间，呈粒状或长条状。在硅酸三钙晶体切面上也可见到浑圆状的 RO 相包裹体。铁酸钙大多以板柱状出现在硅酸三钙晶体之间，见图 3-5。

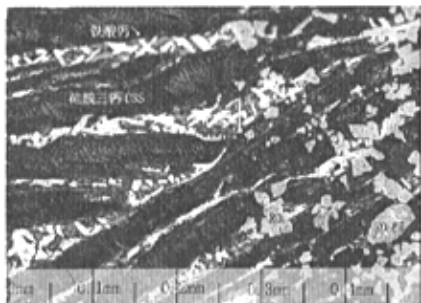


图 3-2 钢渣中的 C_3S
Fig.3-2 C_3S in steel slag

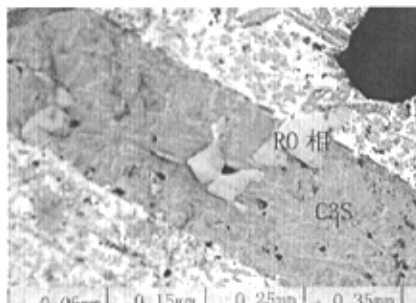


图 3-3 钢渣中的板柱状 C_3S 晶体
Fig.3-3 plate-columnar crystal of C_3S

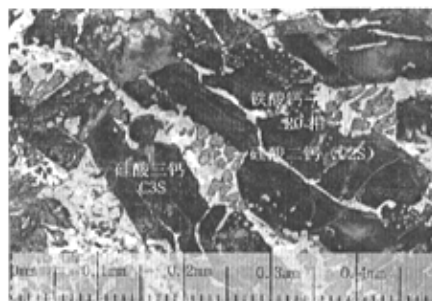


图 3-4 钢渣中的 C_2S
Fig.3-4 C_2S in steel slag

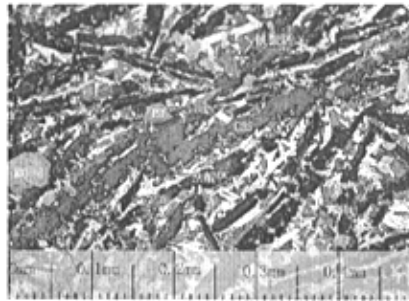


图 3-5 钢渣中的铁酸钙
Fig.3-5 $CaFe_2O_4$ in steel slag

在钢渣坨内部，还发现了镁蔷薇辉石和金属铁珠，见图 3-6、3-7。

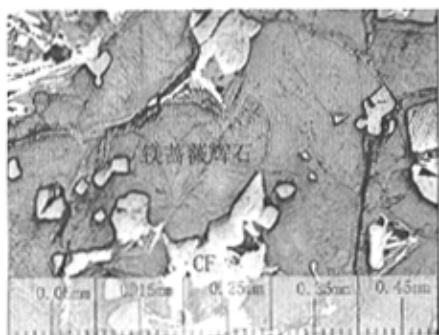


图 3-6 钢渣中的镁蔷薇辉石
Fig.3-6 CaMgSi_2 in steel slag

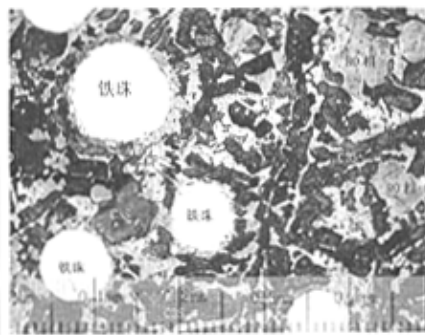


图 3-7 钢渣中的金属铁珠
Fig.3-7 Fe in steel slag

采用 X-射线衍射分析仪测定典型矿物的特征峰来确定粉化钢渣所含的矿物的种类及含量，X-射线衍射分析结果见图 3-8。

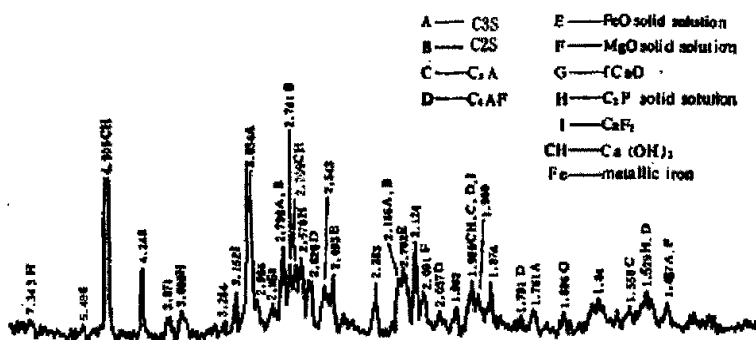


图 3-8 粉化钢渣的 X-射线衍射图
Fig3-8 X-ray crystallogram of granulated steel slag

X-射线衍射图谱中衍射峰的高低反映了相应晶体含量的多少，图的右上角，表明了矿物名称。

X-射线衍射分析结果表明：钢渣的主要结晶矿物有硅酸三钙 C_3S 、硅酸二钙 C_2S 、铁酸钙系列固溶体、以方铁石为主的 RO 相（一般为二价金属 Mg^{+2} 、 Fe^{+2} 、 Mn^{+2} 氧化物的连续固溶体）和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，另有少量的铝酸钙、铁铝酸钙、游离 CaO 、方镁石 (MgO) 和金属铁等。首钢钢渣的 C_3S 、 C_2S 、铁酸钙及 RO 相含量分别为 30~40%、35~40%、5~10% 及 10~15%。

以上结果证实了首钢钢渣的矿物组成为 C_3S 、 C_2S 、RO 相 (MgO 、 FeO 、 MnO 的连续固溶体)、铁铝酸盐矿物等^[38]。由于首钢钢渣的碱度系数 $\text{CaO} /$

($\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$)为 2.66, 属高碱度渣。碱度提高, 钢渣中的 C_3S 和 C_2S 提高, 钢渣的碱度对水泥强度有重要影响^[39]。由于钢渣的成分与硅酸盐水泥熟料的矿物组成非常相似, 见表 3-1。因此, 钢渣也具有一定的水硬性^[40]。但由于钢渣的生成温度在 1560°C 以上, 使矿物结晶致密, 晶粒发育较大, 水化速度缓慢, 活性较小^[41]。而硅酸盐水泥熟料中的 C_3S 、 C_2S 则是在 1480°C 以下, 依靠原料中的 CaO 与 SiO_2 固相反应生成的, 因而其中的 C_3S 、 C_2S 晶粒比钢渣的细小 (一般只有 $0.007\text{--}0.2\text{mm}$)。钢渣因与硅酸盐水泥熟料的矿物组成相似, 又称其为过烧硅酸盐水泥熟料。

表 3-1 硅酸盐水泥熟料与钢渣组成的比较 /%

Table 3-1 Compare of composition in cement clinker and steel slag

	f-CaO	MgO	烧失量	不溶物	SO ₃	C ₃ S+C ₂ S	CaO/SiO ₂
水泥熟料	≤1.5	≤5.0	≤	≤	0.75	≥66	≥2.0
钢渣	1.01	1.21				65	2.8

有关水泥水化、凝结与硬化的研究表明, 水泥熟料中的 C_3S 遇水, 可以迅速水化, 析出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。直径 $50\mu\text{m}$ 的 C_3S , 三天的水化深度可以达到 $3.1\mu\text{m}$ ^[42], 见表 3-2。温度对 C_3S 水化有较明显的影响, 但对 C_2S 水化影响不大, 见表 3-3。

表 3-2 熟料矿物的水化深度 / μm

Table 3-2 Wet hydration level degree of cement clinker

矿物	3天	7天	28天	3月	6月
C_3S	3.1	4.2	7.5	14.3	14.7
C_2S	0.6	0.8	0.9	2.6	2.8

表 3-3 温度对 C_3S 水化程度的影响 /%

Table 3-3 Temperatures influence to wet hydration of C_3S

温度 / $^\circ\text{C}$	1天	3天	7天	28天	90天	180天
20	31	45	46	78	86	92
35	42	48	58	78	87	92
50	47	53	61	80	89	
65	57	64	71	85	88	
90	90					

由于首钢钢渣焖渣过程需要 5~7 天, 在此期间要不断地向渣打打水, 焖渣过程完成后, 粉化钢渣含水在 10% 左右。由于喷水使钢渣预水化, 从而影响了钢渣的活性^[43]。按水泥熟料中 C_3S 、 C_2S 的水化速度, 在焖渣过程及钢渣存储期内, 钢渣中的 C_3S 、 C_2S 晶体可以全部水化失去活性。但实际上, 经过焖渣的粉化钢

渣中，只有部分处于孔洞、裂隙边缘的 C_3S 、 C_2S ，或 C_3S 晶体的裂缝中产生了水化反应，见图 3-9、图 3-10；大部分结构致密的 C_3S 没有产生水化，依然保存着完整的结晶状态，见图 3-11、图 3-12。

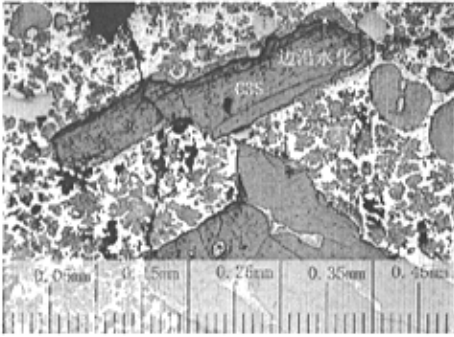


图 3-9 C_3S 边缘产生了水化
Fig.3-9 Wet hydration in edge of C_3S

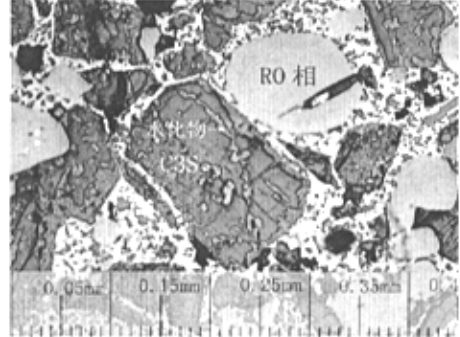


图 3-10 C_3S 中心产生了水化
Fig.3-10 Wet hydration in Center of C_3S

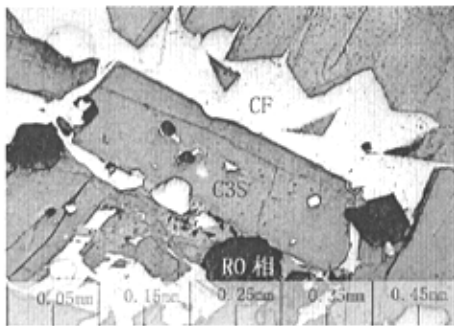


图 3-11 没有水化 C_3S 及 CF
Fig.3-11 No wet hydration in C_3S and CF

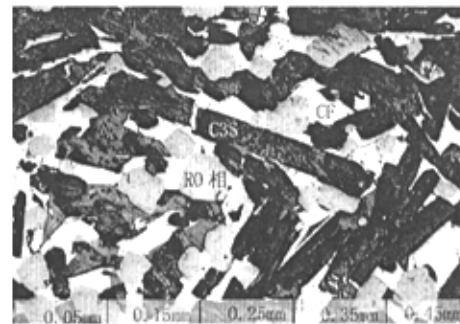


图 3-12 没有水化 C_3S 及 CF
Fig.3-12 No wet hydration in C_3S and CF

以上分析表明：钢渣中含有与水泥熟料相似 C_3S 、 C_2S 和铁铝酸盐等矿物，具有一定的水硬性。但由于其含量一般比熟料中要少，加之这些矿物晶粒发育较大，因而其活性较小，惰性较强。要释放其活性，需要采取其它措施^[44]。因此，采用机械激发，可以使钢渣的活性得到很好激发，将其用作水泥和混凝土活性掺合料。

对首钢钢渣进行超细粉磨，并对钢渣磨细粉的主要技术指标进行了检测，结果见表 3-4。

表 3-4 钢渣粉的主要技术指标
Table 3-4 The main technique properties of granulated steel slag

项目	标准等级		首钢渣粉		
	一级	二级			
比表面积 /m ² /kg 不小于	400	400	350±50	450±50	750±50
密度 /g/cm ³ 不小于	2.8		3.15	3.15	2.8
金属铁含量 /% 不大于	1.0		0.8		
碱度系数 CaO/(SiO ₂ +P ₂ O ₅)	2.2	1.8	2.0		
活性指数	7天	65	60	75	80
	28天	90	95	80	85
流动性 /% 不小于	100	95	100	100	100
安定性	如果 MgO 含量大于 13%，需做压蒸法检验。				

结果表明：钢渣的细度越细，其活性越高。比表面积大于 450m²/kg 时，钢渣粉的活性得到充分发挥，可达到一级标准。

3.1.3 钢渣的易磨性

首钢钢渣、矿渣与水泥熟料的易磨性检测结果见表 3-5。结果表明：与水泥熟料相比，首钢转炉钢渣最难磨，高炉矿渣次之。

表 3-5 钢渣、高炉渣、水泥熟料易磨性试验结果
Table 3-5 The steel slag ,blast furnace slag and cement clinker milling text

粉磨功指数 / Kwh · t ⁻¹	钢渣	高炉渣	水泥熟料
实验值	15.5	13.9	11.0
正常值	15~20	13~18	10~15

究其原因，是由于钢渣在冷却过程中 C₃S、C₂S 等矿物有较好的结晶条件，其晶体较大；在打水焖渣过程中，钢渣急冷，矿物晶体及粘结相受到热应力影响，产生了裂纹，在受到外力时容易破碎；但是其矿物晶体结构致密，不容易被磨细。而高炉矿渣质地疏松，矿物组成以玻璃相为主，且矿渣颗粒上分布有许多气孔，使渣粒强度减弱。因此高炉矿渣较转炉钢渣易磨。

3.2 高炉矿渣的检测结果

3.2.1 高炉矿渣的质量

根据 GB / T203-1994，首钢矿渣的 CaO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量占 80%以上，化学成分与硅酸盐水泥相似。MnO、硫化物、TiO₂ 分别为 0.09%、1.21%和 0.85%，符合不得大于 2.0%标准要求。

$$\text{质量系数 } K = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) \% / (\text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{TiO}_2) \%$$

首钢高炉矿渣 K=1.78。GB / T203-1994 标准 K 值>1.2。K 值>1.6 为优

等品，说明首钢矿渣质量较好，达到优等品指标，具有较高的活性。

3.2.2 高炉矿渣的矿物组成

图 3-12 是首钢高炉矿渣的偏光显微镜照片，照片中灰白色颗粒是高炉渣粒，黑色的是气孔，灰黑色的是制样时使用的胶结材料。由照片看到高炉矿渣颗粒呈不规则的块状结构，渣粒中分布着许多大小不等的气孔。物相组成以玻璃相为主。

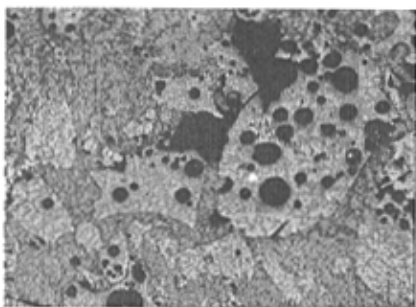


图 3-12 高炉渣的微观照片
Fig.3-12 Microstructure of blast furnace slag

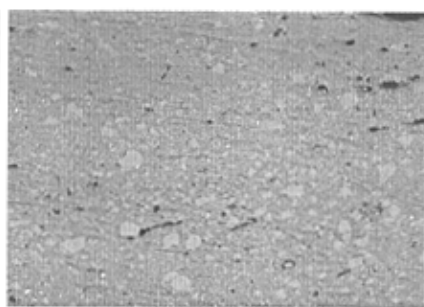


图 3-13 矿渣磨细粉的微观照片
Fig.3-13 Microstructure of granulated blast furnace slag

图 3-13 是首钢矿渣磨细粉的显微照片，其中的灰白色颗粒就是高炉渣磨细粉。在这些磨细粉的块状颗粒上气孔较少。其原因主要是：矿渣在粉磨过程中，气孔是渣粒强度的薄弱环节，粉磨使气孔间的隔墙受到破坏。高炉矿渣磨细粉颗粒的形状很不规则，棱角清晰，边缘锐利。

首钢高炉矿渣 X-射线衍射图见 3-14，图中只有两个衍射线的峰值稍有突出，其它峰值难以辨认，因此难以用衍射线定性。

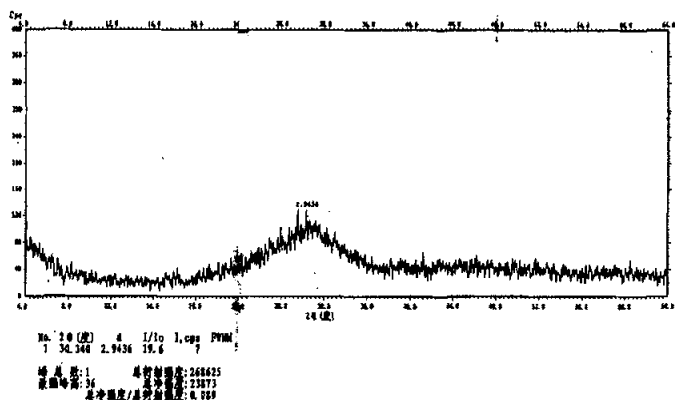


图 3-14 首钢高炉渣的 X-射线衍射图
Fig.3-14 X-ray crystallogram of granulated steel slag

首钢矿渣的物相以玻璃相为主，其含量达 95%。结晶相很少，主要为黄长石微晶，含量约为 2%，另外还含有微量细小的金属铁颗粒。

这是由于首钢矿渣经水淬急冷，阻止了矿物结晶的生长发育，形成了大量无定型活性玻璃体结构，因而具有潜在活性。在激发剂的作用下，活性被激发出来，能起水化硬化作用而产生强度。

3.2.3 矿渣磨细粉的活性指数及流动度比

根据 GB / T203—1994，质量系数 M 可作为等级判别的依据，但这种方法不能确切地评判矿渣的质量和潜在活性。相近的质量系数，由于水淬等因素的影响，其活性也不相同。而矿渣的活性指数能比较科学地反映其质量^[45]。

按 GB/T18046-2000 用于水泥和混凝土中的粒化高炉矿渣粉，见表 3-6。比表面积为 365m²/kg、420m²/kg、467m²/kg、566m²/kg 和 646m²/kg 的渣粉的活性指数及流动度比见表 3-7。

表 3-6 GB/T18046-2000 用于水泥和混凝土中的粒化高炉矿渣粉
Table 3-6 Granulated blast furnace slag is used in concrete and cement

		级 别		
		S105	S95	S75
密度 / g · m ⁻³	不小于		2.5	
比表面积 / m ² · kg ⁻¹	不小于		350	
活性指数 / %	7d	95	75	55
	28d	105	93	
流动度比 / %	不小于	85	90	

表 3-7 矿磨细粉活性指数及流动度比
Table 3-7 Index of activity and fluidity rate to Granulated blast furnace slag

		对比样品		试验样品	
密 度 / g · m ⁻³		2.5		2.9	
比表面积 / m ² · kg ⁻¹		297	365	467	566 646
活性指数 / %	7d	100	75	95	103 116
	28d	100	100	108	112 112
流动度比 / %		100	107	114	114 114
质量等级			S95	S105	S105 S105

首钢的粒化高炉矿渣的密度、比表面积、活性指数和流动度比均达到 GB/T18046-2000 的技术要求，品质指标根据细度不同达到 S95-S105。矿渣磨细粉的比表面积提高，其活性及流动度比随之提高，当矿渣磨细至比表面积为 365m²/kg 时，可生产 S95 产品。比表面积达到 467m²/kg 时，活性得到充分发挥，可生产 S105 产品。

3.3 粉煤灰的检测结果

粉煤灰是燃煤锅炉排放出的一种粘土类火山灰质材料。首钢粉煤灰的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等, 约占粉煤灰总量的 80% 左右, 共同构成 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 矿物体系。

3.3.1 粉煤灰的矿物组成与微观结构

将首钢电力厂粉煤灰制成光片, 在显微镜下观察, 可以发现: 粒度小于 0.045mm 的粉煤灰中含有较多的空心及少量的实心微珠。空心微珠的壁很薄(壁厚大多在 1μ 以下), 呈玻璃相, 有红、白、黄、灰白、黑、橘红等各种颜色, 见图 3-15~3-18。实心微珠中有许多以氧化铁成分为主, 在这些微珠中有明显的磁铁矿及赤铁矿结晶, 见图 3-16、3-17。较大的颗粒, 尤其是大于 0.045mm 的颗粒, 大部分为燃烧后的残煤、残留的石灰及较大颗粒的氧化铁珠, 如图 3-17、图 3-18。

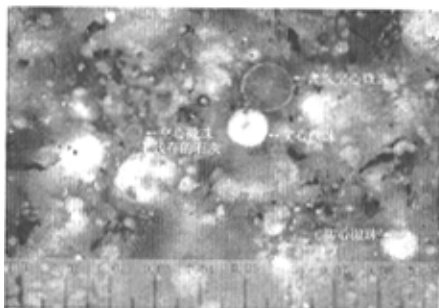


图 3-15 粉煤灰中的微珠
Fig.3-15 Glass beads of fly ash

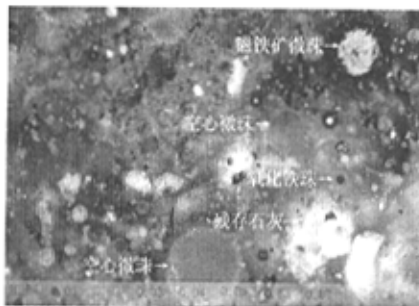


图 3-16 粉煤灰中的微珠
Fig.3-16 Glass beads of fly ash

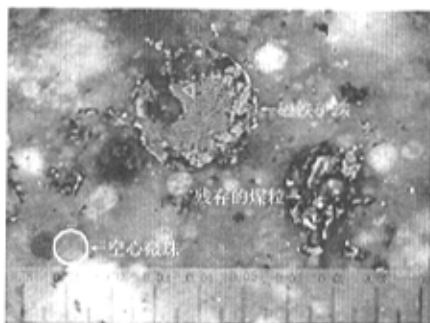


图 3-17 粉煤灰中的残煤
Fig.3-17 Surplus of coals in fly ash

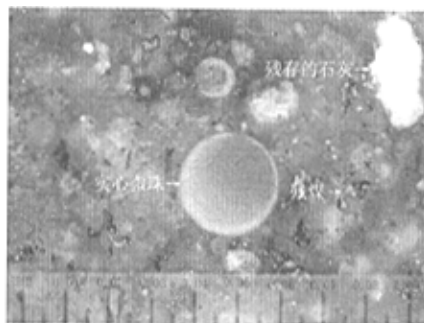


图 3-18 粉煤灰中的石灰
Fig.3-18 Surplus of Limes in fly ash

粉煤灰 X-射线衍射分析结果见图 3-19 及表 3-8。

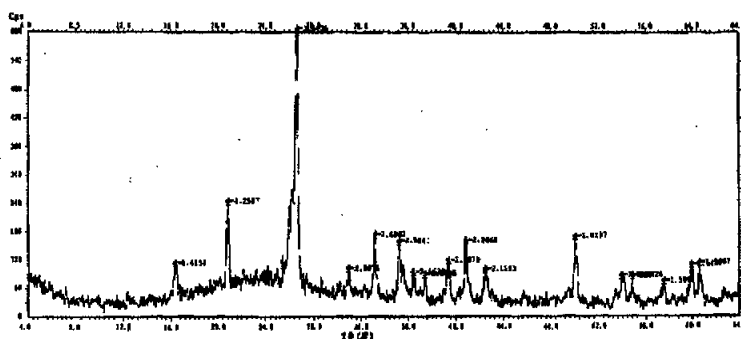


图 3-19 干灰 X 射线衍射图

Fig.3-19 X-ray crystallogram of fly ash

表 3-8 粉煤灰的矿物组成 /%

Table 3-8 Mineral composition of fly ash

试样	莫来石	石英	方解石	玻璃相
干灰	24.9	21.2		53.9

结果表明：粉煤灰中的 $(SiO_2+Al_2O_3+CaO)$ 含量在 80%以上。矿物组成是由大小不等球状颗粒玻璃体组成，其含量为 53.9%。由于粒度较细一般为 1-50 μm 具有较大的吸附作用，能与水泥熟料矿物共同反应，形成水硬性化合物，可作为混凝土活性掺合料。

3.3.3 粉煤灰的技术指标

按照 GB 1596-91 用于水泥和混凝土中的粉煤灰，对首钢电力厂粉煤灰的主要指标进行了检测，结果见表 3-9。

表 3-9 粉煤灰的技术性能

Table 3-9 The main technique properties of fly ash

序号	指标	试样	I	II	III
1	细度 (0.045mm 方孔筛筛余), %	24	12	20	45
2	烧失量, %	3.96	5	8	15
3	三氧化硫, %	0.46		3	
4	需水量, %	102	95	105	115

结果表明首钢电力粉煤灰的烧失量、三氧化硫、需水量等指标达到 III 级标准，可作为水泥和混凝土活性掺合料。除细度外，其余几项指标已达到 II 级标准。因此，粒度较粗是影响首钢粉煤灰品级的主要原因。进行粒度分级或进行磨细可以提高首钢粉煤灰品级，减少 0.045mm 方孔筛筛余，达到 II 级灰标准。

3.4 钢渣、矿渣及粉煤灰用作混凝土掺合料的试验结果

3.4.1 单掺钢渣磨细粉作混凝土掺合料

单掺钢渣磨细粉取代水泥配置混凝土，设计混凝土强度等级为 C50，胶材总量为 $514\text{kg}/\text{m}^3$ ，使用新港产 525 普通硅酸盐水泥，钢渣磨细粉比表面积 $450\text{m}^2/\text{kg}$ ，掺量范围 10%~35%内，配入 JSP—IV 减水剂 1.8%。试验结果见表 3-10。

表 3-10 掺加钢渣磨细粉的混凝土配合比和强度
Table 3-10 Concrete mix and strength of addition granulated steel slag

编号	胶材总量 / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	钢渣取代 量 / %	水泥 kg	水 kg	砂 kg	石 kg	钢渣 kg	外加剂 kg	抗压强度 / MPa	
									7 天	28 天
1	514	15	437	77	190	681	106.5	9.3	50.7	55.4
2	514	20	411	103	190	681	106.5	9.3	49.1	58.3
3	514	25	386	129	190	681	106.5	9.3	51.0	63.0
4	514	35	334	180	190	681	106.5	9.3	41.6	55.6

以上四个配比试验混凝土的 28 天强度均高于 55 MPa。钢渣磨细粉掺量在 15%~25% 替代同等数量的 525 普通硅酸盐水泥，混凝土的 7 天强度变化不大，但 28 天强度升高，在替代量为 25% 时，混凝土强度最高，达到了 63.0 MPa。当替代量为 35% 时，7 天抗压强度明显降低，28 天强度与替代量为 15% 时混凝土的强度相同。

试验结果表明：掺加 15%~25% 比表面积 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 的钢渣磨细粉可等量替代 525 号水泥配制 C50 混凝土，掺加 25% 时，混凝土强度最高，特别是后期强度提高明显。

将钢渣粉的掺量固定为 30%，采用新港普通硅酸盐 425 水泥；掺 3% JYD-3 防冻剂；水/灰比 0.375~0.55，胶凝材料用量 $510\sim 340\text{kg}/\text{m}^3$ 。试验结果见表 3-11。

表 3-11 掺 30% 钢渣粉的混凝土配合比和强度
Table 3-11 Concrete mix and strength of addition 30% granulated steel slag

编 号	水灰 比	材料用量 / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$						胶材 总量	钢渣 / %	强度 / Mpa		
		水泥	水	砂	石	钢渣	JVD-3			3d	7d	28d
1	0.55	238	187	991	897	102	10.2	340	30	11.6	23.0	31.8
2	0.49	266	187	915	933	114	11.4	380	30	12.4	26.8	40.4
3	0.44	294	187	841	967	126	12.6	420	30	15.5	31.6	43.1
4	0.41	328	188	769	998	138	13.8	460	30	19.4	34.9	50.5
5	0.37	357	190	695	1020	153	15.3	510	30	25.1	40.5	51.9

试验结果表明,掺加 30%钢渣粉,等量替代普通 425 水泥;可配制 C30~C50 混凝土。当胶凝材料用量增加及水/灰比降低,混凝土的强度提高。当水泥用量为 238 kg/m³ 和 266 kg/m³,胶凝材料为 340 kg/m³ 和 380 kg/m³,水/灰比为 0.5~0.55 时,混凝土的强度等级为 C30;当水泥用量为 294 kg/m³ 和 328 kg/m³,胶凝材料为 420 kg/m³ 和 460 kg/m³、水/灰比为 0.4~0.45 时,混凝土的强度等级为 C40;当水泥用量为 357kg/m³、胶凝材料为 510 kg/m³、水/灰比为 0.37 时,混凝土的强度等级为 C50。

由试验可知:水灰比(水灰比是指在搅拌混凝土时所用的加水重量与使用水泥的重量的比值)是决定混凝土强度的一个重要因素。在一定范围内,水灰比愈小,水泥浆愈浓,粘结力愈好,混凝土强度也就愈高(如水灰比小于一定范围,当混凝土水分很少,几乎仅能布满骨料的表面而不能使全部水泥与水发生反应时,这种混凝土的强度将很低);反之,水灰比愈大,水泥浆愈稀,粘结力愈差,强度也愈低。同时,水灰比大,混凝土中游离水分多,游离水分蒸发后,在混凝土中留下很多空隙,也降低了强度和耐久性。

3.4.2 钢渣、矿渣磨细粉作混凝土复合掺合料

用不同细度的钢渣磨细粉和比表面积 400m²/kg 的矿渣磨细粉作混凝土复合掺合料,试验条件见表 3-12,试验结果见表 3-13。

表 3-12 复合掺加钢渣矿渣磨细粉的混凝土配合比

Table 3-12 Concrete mix of composition addition granulated steel slag and blast furnace slag

编号	水	水	水	矿渣	钢渣	钢渣	水	减水	减水	砂	石
/	品种	用量	粉	比表	掺量	/kg	剂品	剂掺	/kg	/kg	
灰	/kg	/kg	面积	/kg	/kg	种	量/kg				
3-1	0.46	425	200	—	380	200	180	JQ-7	10.0	889	926
3-2	0.46	425	266	—	380	144	180	JQ-7	9.5	899	926
4-1	0.38	425	240	120	380	120	175	JQ-7	12.0	788	962
4-2	0.37	425	150	175	382	175	178	JQ-7	12.5	778	952
4-3	0.40	425	230	115	409	115	178	JQ-7	11.5	796	974
4-4	0.41	425	135	160	409	160	178	JQ-7	11.4	799	976
4-5	0.42	425	220	110	460	110	178	JQ-7	11.0	799	976
4-6	0.40	425	132	154	460	154	170	JQ-7	11.0	806	984
6-1	0.31	525	387	97	409	97	180	F31	11.6	806	1019
6-2	0.31	525	290	145	409	145	180	F31	11.6	680	1020
6-3	0.32	525	360	90	460	90	175	F31	10.8	680	1044
6-4	0.31	525	270	135	460	135	170	F31	10.8	696	1044

表 3-13 复合掺加钢渣矿渣磨细粉的混凝土试验结果

Table 3-13 Concrete Result to composition addition granulated steel slag and granulated blast furnace slag

编号	强度等级	胶材总量 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	水泥品种	掺入钢渣 / %	掺入矿渣 / %	抗压强度 / MPa		
						7 d	28 d	60 d
3-1	C20	400	425	50	0	16.4	26.9	—
3-2	C30	410	425	35	0	25.2	39.0	—
4-1	C40	480	425	25	25	31.2	51.6	62.7
4-2	C40	500	425	35	35	23.1	48.4	55.1
4-3	C40	460	425	25	25	27.	48.8	50.6
4-4	C40	455	425	35	35	19.	45.9	50.1
4-5	C40	440	425	25	25	26.	49.7	56.0
4-6	C40	440	425	35	35	16.	42.1	50.4
6-1	C60	581	525	16.7	16.7	52.	65.9	68.4
6-2	C50	580	525	25	25	46.	52.2	63.6
6-3	C60	540	525	16.7	16.7	52.	66.5	69.1
6-4	C50	540	525	25	25	40.2	59.2	—

试验结果表明,复合掺加 33%~70%钢渣及矿渣磨细粉,可以配制出 C30~C60 混凝土;用 425 普通硅酸盐水泥,掺加 50%~70%的钢渣磨细粉及矿渣磨细粉,不难配制 C40 混凝土,水泥用量较低;用 525 普通硅酸盐水泥,分别掺加 25%及 16.7%的钢渣磨细粉和矿渣磨细粉,能够配制 C50 及 C60 混凝土。在 6-1 和 6-3 试样的配合比中,胶凝材料总用量分别为 $581\text{kg}/\text{m}^3$ 和 $540\text{kg}/\text{m}^3$,分别掺加 16.7%的钢渣磨细粉与矿渣磨细粉,混凝土 28 天强度达到了 68MPa 以上,可以满足 C60 混凝土的强度要求。6-2 和 6-4 样品的胶凝材料总用量分别为 $580\text{kg}/\text{m}^3$ 和 $540\text{kg}/\text{m}^3$,其中钢渣和矿渣磨细粉各掺加 25%的复合掺合料,混凝土 28 天强度分别为 52.2 和 59.2MPa,可以满足 C50 混凝土的强度要求。

对于用冶金渣微粉作掺合料的高性能混凝土来说,其配制技术的关键在于其最佳细度的选择及合理掺量的确定,此外还有合适的水灰比和高效减水剂的加入等措施。

由试验 3-1、3-2 可知,当渣粉的比表面积在 $380\text{m}^2/\text{kg}$ 时,混凝土强度较低,只达到 C30。其原因是由于渣粉颗粒较大,参与水化反应的能力较低所致。4-3、6-4 多组试验表明:只有当渣粉的比表面积超过 $400\text{m}^2/\text{kg}$ 时,其活性才能比较充分地发挥,从而改善并提高混凝土的性能。

钢渣、矿渣等冶金渣粉用作混凝土掺合料改善和提高混凝土性能的原因主要有微集料效应和微晶核效应等:

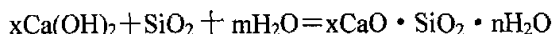
(1)微集料效应

混凝土可视为连续级配的颗粒堆积体系，粗集料的间隙由细集料填充，细集料的间隙由水泥颗粒填充，而水泥颗粒之间的间隙则需要更细的颗粒来填充。按照 Aim 和 Goff 模型理论，当把掺有超细矿物掺合料的水泥基材料系统看作多元系统，则在该系统中存在着一个最紧密堆积。其值取决于超细矿物掺合料颗粒与水泥颗粒的直径比，该比值越小，最紧密堆积值越大。矿渣微粉的细度比水泥颗粒细，在取代了部分水泥以后，这些小颗粒填充在水泥颗粒间的空隙中，使胶凝材料具有更好的级配，形成了密实充填结构和细观层次的自紧密堆积体系。

(2)微晶核效应

矿渣微粉的胶凝性虽然与硅酸盐水泥相比较弱，但它为水泥水化体系起到微晶核效应的作用，加速水泥水化反应的进程并为水化产物提供了充裕的空间，改善了水泥水化产物分布的均匀性，使水泥石结构比较致密，从而使混凝土具有较好的力学性能。

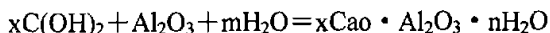
但钢渣、高炉矿渣磨细粉在混凝土中的作用不尽相同。高炉矿渣与粉煤灰都属于活性混合材料，它们与水调和后，本身不会硬化或硬化极为缓慢，强度很低。但在氢氧化钙溶液中，就会发生显著的水化，而在饱和的氢氧化钙溶液中水化更快。其水化反应一般认为是：



式中 x 值决定于混合料的种类、石灰和活性氧化硅的比例、环境温度以及作用所延续的时间等，一般为 1 或稍大。 n 值一般为 1~2.5。

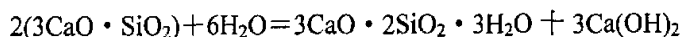
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 相互作用的过程，是无定形的硅酸吸收了钙离子，开始形成不定成分的吸附系统，然后形成无定型的水化硅酸钙，再经过较长一段时间后慢慢的转变成微晶或结晶不完善的凝胶。

高炉矿渣及粉煤灰中的活性氧化铝与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相互作用形成水化铝酸钙。



当液相中有石膏存在时，将与水化铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙。这些水化物能在空气中凝结硬化，能在水中继续硬化，具有相当高的强度。

钢渣磨细粉的主要矿物是 C_3S 、 C_2S ，掺入混凝土之后，产生水化反应，与水泥熟料的作用机理相同。其水化过程是：钢渣中的矿物与水反应，生成多种水化物。其化学反应及生成物如下：



在一般条件下，钢渣与水作用后，生成的主要水化产物是水化硅酸钙（ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）凝胶体，水化继续进行，凝胶体变稠，混凝土强度不断提高。

3.4.3 钢渣与粉煤灰作混凝土掺合料的对比结果

选用比表面积为 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 的钢渣磨细粉、粉煤灰、硅灰为掺合料。进行钢渣磨细粉与粉煤灰作混凝土掺合料的对比试验，设计混凝土强度等级为 C20—C60，试验配合比见表 3-14，试验结果见表 3-15。

表 3-14 钢渣与粉煤灰作混凝土掺合料的配合比
Table 3-14 Concrete mix of granulated steel slag and fly ash

编号	强度等级	水 / 灰	水泥品种	水泥 Kg	水 Kg	中砂 /Kg	碎石 /Kg	钢渣 /Kg	粉煤灰 /Kg	硅灰 /Kg	外加剂品种	外加剂 /Kg
1	C20	0.521	425	266	194	903	930	—	118	—	JYD-3	10.0
2	C20	0.521	425	266	194	903	930	118	—	—	JYD-3	10.0
3	C30	0.453	425	342	180	839	965	—	73	—	JYD-3	12.5
4	C30	0.451	425	332	179	841	967	83	—	—	JYD-3	12.4
5	C40	0.376	425	425	182	688	1018	—	80	—	JYD-3	15.3
6	C40	0.375	425	406	180	693	1019	102	—	—	JYD-3	15.2
7	C50	0.351	425	470	175	675	1020	60	—	—	JYD-5	18.6
8	C50	0.366	525	380	170	742	1004	94	—	26	JYD-5	20
9	C50	0.365	525	395	177	690	1014	—	80	45	JYD-5	20.8
10	C60	0.331	525	430	166	680	1020	70	—	50	JYD-5	22.0
11	C60	0.331	525	430	166	680	1020	—	70	50	JYD-5	22.0

表 3-15 钢渣与粉煤灰作混凝土掺合料的试验结果
Table 3-15 Concrete result to addition granulated steel slag and fly ash

编号	强度等级	胶材总量 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	粉煤灰 /%	钢渣 /%	硅灰 /%	抗压强度 / MPa		
						3 d	7 d	28 d
1	C20	384	30.7				21.6	33.7
2	C20	384		30.7			20.7	34.9
3	C30	415	17.6			16.5	28.8	43.6
4	C30	415		20		16.8	28.9	45.1
5	C40	505	15.8			27.8	38.7	52.3
6	C40	508		20		27.1	40.1	55.9
7	C50	530		11.3		39.2	54.8	62.7
8	C50	500		18.8	5.2	31.8	46.2	68.8
9	C50	520	15.4		8.7	36.8	51.4	
10	C60	550		12.7	9.1	38.2	55.3	74.5
11	C60	550	12.7		9.1	37.6	54.8	73.2

比较分别掺加 30.7% 钢渣磨细粉和粉煤灰取代等量水泥的 1 号和 2 号试样,可以看出掺钢渣磨细粉的 2 号混凝土比掺粉煤灰的 1 号混凝土 28 天强度高 1.2MPa。掺 20% 钢渣粉的 4 号混凝土比掺 17.6% 粉煤灰的 3 号混凝土 28 天强度高 1.5MPa。掺 20% 钢渣粉的 6 号混凝土比掺 15.8% 粉煤灰的 5 号混凝土 28 天强度高 3.6MPa。

以上数据表明,掺加钢渣磨细粉或粉煤灰,混凝土强度均有所提高;钢渣磨细粉作为混凝土掺合料,在掺量高于粉煤灰时,其强度仍然高于掺粉煤灰的混凝土。因此,钢渣磨细粉是比粉煤灰优越的混凝土掺合料。

复合掺加 18.8% 钢渣粉和 5.2% 硅灰的 8 号混凝土 28 天强度达到 68.8Mpa,已达到 C60 的强度等级。复合掺加 12.7% 钢渣粉和 9.1% 硅灰的 10 号混凝土比复合掺 12.7% 粉煤灰和 9.1% 硅灰的 11 号混凝土 28 天强度高 1.3 MPa,强度达到 74.5MPa,可以成为 C70 混凝土。因此,用钢渣磨细粉和粉煤灰与硅灰复合作掺合料,有很好的适应性,可以达到制备高强度和高性能混凝土的要求。

粉煤灰对混凝土强度具有改善作用,其原因主要是粉煤灰的掺入可分散水泥颗粒,使水泥水化更充分,提高了水泥浆的密实度,降低混凝土的泌水,有利于混凝土中骨料---水泥浆界面强度的提高;另外,粉煤灰矿物外加剂颗粒与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 反应生成水化硅酸钙和水化铝酸钙,有利于混凝土强度的提高。且随着龄期的增长,粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 反应生成的水化产物不断增多,使混凝土后期强度有较大增长。

复合掺合料可提高混凝土性能,其原因在于多种磨细粉(钢渣、矿渣、粉煤灰等)与天然矿物微粉的复合与配比优化而产生的超叠加效应,起到了性能叠加和更好的颗粒级配作用。其性能优于粉磨电耗相当的纯矿渣微粉,达到国家标准 (GB/T18046) S95 级标准,获得性能叠加和成本降低的双重效果。

复合矿渣微粉掺入混凝土中能等量替代 30~70% 的水泥,可配制 C30~C70 混凝土,能提高混凝土的综合性能,使混凝土实现高性能化。

3.4.4 钢渣、矿渣磨细粉及粉煤灰对水化热的影响

在 525 号普通中热硅酸盐水泥中分别掺入比表面积 $460 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、 $431 \text{ m}^2/\text{kg}$ 钢渣磨细粉、矿渣磨细粉及 I 级粉煤灰,按 GB/T12959 水泥水化热测定方法,测定混合物 1 天、3 天、7 天的水化热,结果见表 3-16。

表 3-16 水化热测定结果
Table 3-16 results to heat of hydration

序号	配比 / %				水化热 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$		
	水泥	钢渣微粉	矿渣微粉	粉煤灰	1 天	3 天	7 天
1	100	0	0	0	176.3	228.0	255.0
2	60	0	40	0	117.7	180.7	240.5
3	60	40	0	0	117.9	165.4	198.9
4	60	0	0	40	112.0	159.9	193.4
5	60	20	20	0	115.0	181.0	232.6
6	60	20	0	20	108.9	159.2	191.2

由测试结果得知，六个试样按照水化热数值大小可以分成三组：

第一组 1 号试样水化热最高。第二组 2 号、5 号试样水化热次之。第三组 3 号、4 号、6 号试样水化热最低。3 号试样参加了这三个样品 1 天的水化热仅为纯中热水泥的 2/3 左右，7 天水化热为其 3/4 左右。

试验结果表明：配比中使用纯中热水泥，水化热最高。掺加 40% 矿渣磨细粉与掺加 20% 矿渣、20% 钢渣磨细粉，水化热次之。掺 40% 钢渣磨细粉、掺加 40% 粉煤灰与掺加 20% 钢渣磨细粉和 20% 粉煤灰，水化热最低。

钢渣磨细粉与粉煤灰有利于降低水泥的水化热，在混凝土中配加可降低混凝土凝固过程中产生的水化热，减少裂纹产生，提高了混凝土耐久性，有利于制备大体积混凝土及夏季施工。

3.5 本章小结

1. 首钢转炉钢渣属高碱度渣，主要矿物为硅酸二钙和硅酸三钙，与硅酸盐水泥熟料矿物成分相近，自身具有一定的水硬胶凝性能。经过焖渣处理后，其游离 CaO 小于 3%，安定性符合混凝土要求。经过破碎、筛分、磁选，其金属铁含量小于 1% 以下。钢渣磨细粉具有较高的活性，表面积大于 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 的磨细粉，适合用作水泥和混凝土掺合料。
2. 首钢高炉矿渣中 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 含量在 80% 以上，矿物组成以玻璃相为主，矿渣磨细粉的密度、比表面积、活性指数和流动度比均达到 GB/T18046-2000 的技术要求。品质指标根据细度不同达到 S95-S105。比表面积大于 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 的矿渣磨细粉，活性得到充分发挥，是一种优良的水泥和混凝土掺合料，可生产 S105 的产品。
3. 首钢电力厂粉煤灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 含量在 80% 以上，玻璃相含量达 53.9%，可作水泥和混凝土活性掺合料。粒度较粗是影响首钢粉煤灰品级的

- 主要原因。进行磨细和粒度分级可以提高粉煤灰品级，达到Ⅱ级灰标准。
4. 掺加钢渣磨细粉混凝土的强度符合一般的混凝土强度规律，即强度随水/灰比降低而提高，随胶凝材料用量和水泥用量增加而提高，随水泥标号提高而提高。掺有钢渣磨细粉的混凝土配合比设计，完全可以按通常的方法和规范来进行。掺入适量钢渣磨细粉的混凝土，后期强度提高明显。
 5. 钢渣磨细粉作为混凝土掺合料，与粉煤灰相比，在掺量高于粉煤灰时，其强度仍然高于掺粉煤灰的混凝土。钢渣磨细粉是比粉煤灰更优越的混凝土掺合料。
 6. 钢渣磨细粉可以单独作为混凝土掺合料，掺加量在15~35%时，可等量代替水泥，掺量在25%左右时，混凝土的强度最高。
 7. 钢渣、矿渣、粉煤灰作混凝土复合掺合料可产生优势叠加效应，对提高混凝土强度有独特的作用，可配制出C60、C70高性能混凝土。
 8. 钢渣磨细粉与粉煤灰作混凝土掺合料，可显著降低胶凝材料水化热，其效果优于矿渣磨细粉。

第 4 章 研究成果的应用及效益分析

5.1 建设首钢矿渣和钢渣磨细粉生产线

为使首钢冶炼废渣得到综合利用, 2004 年在首钢相继建设了一条 60 万 t 矿渣及一条 30 万 t 钢渣磨细粉生产线, 分别选用立磨与球磨设备, 可生产比表面积 400-600m²/kg 矿渣和钢渣粉, 并可粉磨粉煤灰。项目投产后, 可为混凝土搅拌站提供矿渣及钢渣磨细粉掺合料, 也可提供钢渣、矿渣及粉煤灰磨细粉复合掺合料。

60 万 t 矿渣综合利用项目粉磨工艺的选择: 考虑到矿渣是一种较难粉磨的物料, 要求成品有相当高的比表面积, 同时还要充分考虑入磨矿渣水分高达 15% 这一特点, 选择的粉磨系统必须工艺简单, 烘干能力大, 粉磨能耗低, 技术成熟, 运行可靠。

综合考虑矿渣的粉磨特性和各种粉磨系统的优缺点, 设计采用立磨粉磨工艺系统。首钢高炉矿渣微粉的生产工艺流程, 见图 4-1。

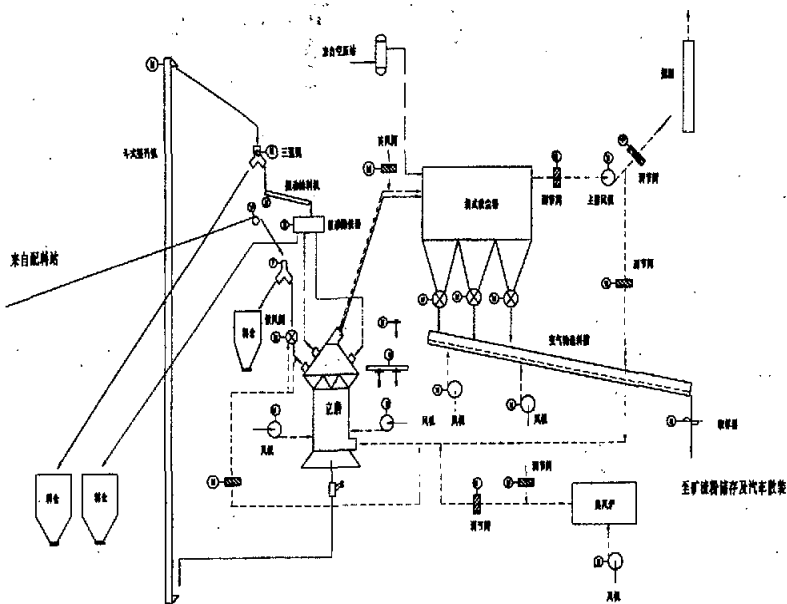


图 4-1 矿渣磨细粉生产工艺流程图

Fig.4-1 Process flow of granulated blast-furnace slag

30 万 t 钢渣综合利用项目利用了原有钢渣的破碎、分选设备, 以 0~50mm 钢渣为主要原料, 建设首钢 30 万 t 钢渣磨细粉生产线, 工艺流程见图 4-2。

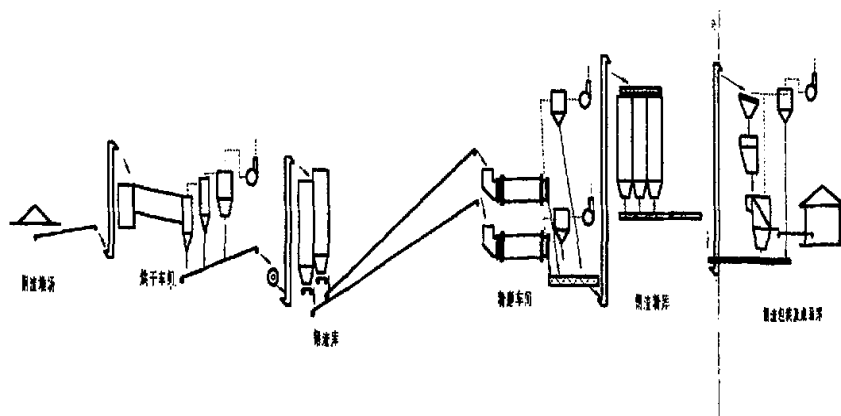


图 4-2 钢渣磨细粉生产工艺流程图

Fig.4-2 Process flow of granulated steel slag

5.2 经济效益和环境效益分析

5.2.1 经济效益

60 万 t 矿渣综合利用项目总投资约为 9975.22 万元。生产期平均成本：143.27 元/t，100%散装，平均出厂含税价 200 元/t。财务计算结果说明，项目投产后，全投资财务内部收益率为 17.48%，全投资静态投资回收期为投产后 5.29 年，均优于建材行业基准收益率 8%和基建投资回收期 13 年的相关指标。

30 万 t 钢渣综合利用项目总投资约为 2000 万元。生产期平均单位成本为 94.04 元/吨，由于钢渣的综合利用可以享受国家减免税优惠，不含税售价预计为 141 元/吨。经测算，项目全投资财务内部收益率分别为 55.66%，投资回收期为 2.94 年，均优于建材行业基准收益率 8%和基建投资回收期 13 年的指标。

60 万 t 矿渣和 30 万 t 钢渣磨细粉全部用于混凝土替代水泥，按 32.5 水泥 300 元/吨，替代等量水泥估算，每年可为社会创造效益 10770 万元。

$$60 \times (300 - 200) + 30 \times (300 - 141) \text{ 元/吨} = 10770 \text{ 万元}$$

5.2.2 环境效益

建筑业与建筑工业是我国的支柱产业，要得以可持续发展，必须调整结构、节约资源、能源以及减少环境污染。然而建筑工业每生产 1 吨硅酸盐水泥熟料需要 1.4-1.5 吨石灰石和大量的煤、石油等资源和能源，同时排放 1 吨二氧化碳^{[46][47]}。因此，在混凝土生产中使用 1 吨渣粉代替 1 吨硅酸盐水泥，这种替换意味着大气中 CO₂ 污染也大约减少 1 吨^[48]。

目前各国政府已纷纷提出对温室气体排放量的限制计划，硅酸盐水泥和常规混凝土生产必将受到越来越严格的限制。另一方面，我国冶金废渣利率较低，且由于我国以火力发电为主，粉煤灰的年排放量已达到 1.6 亿吨，而综合利用率只有 50%左右。目前，我国混凝土中掺入的矿渣及粉煤灰量不高，矿渣一般都在取代水泥的 40%，粉煤灰一般都在 20%左右，很少达到 30%，钢渣则更少。如此小规模地利用工业废渣制备混凝土无法抑制日益大量排放、堆积如山废渣。

研究表明：目前国内外钢铁渣利用技术的发展趋势是生产钢渣水泥和高性能混凝土高效掺合料。并在此基础上，通过优化水泥或掺合料的配方，采用特种激发剂和新的磨粉工艺，达到低成本、低能耗、高品质和高效益。

工业废渣将成为 21 世纪建筑工程重要的材料，开发利用钢铁废渣、粉煤灰等更多工业废渣作为水泥和高性能混凝土掺合料，具有广阔的前景。对钢铁工业实现工业废渣“零排放”，对节代熟料和减少水泥与混凝土的用量、节省资源、能源与保护环境具有重大意义。

首钢为实施清洁生产、发展循环经济建设了 30 万 t 钢渣、60 万 t 矿渣综合利用项目，项目投产后，不仅可解决钢渣堆存造成的环境问题，提高矿渣、粉煤灰的利用效益，还将节代 90 万 t 水泥。由此可减少相应水泥熟料的产量，减少 135 万 t 吨石灰石消耗及 90 万 t CO₂ 等有害气体的排放量，不仅充分提高了资源和能源的利用效率，最大限度地减少了废物排放，保护生态环境；而且实现了社会、经济 and 环境的“共赢”。

结 论

1. 经分析检测发现：首钢钢渣的矿物组成以硅酸二钙、硅酸三钙为主，与硅酸盐水泥熟料矿物相近，比表面积为 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 左右的钢渣磨细粉具有较高活性，可作为混凝土活性掺合料使用。
2. 研究表明：高炉矿渣以玻璃相为主，比表面积大于 $365\text{m}^2/\text{kg}$ 的矿渣磨细粉达到 GB/T18046-2000，品质指标根据细度不同达到 S95-S105。比表面积为 $467\text{m}^2/\text{kg}$ 的矿渣磨细粉活性得到充分发挥，是一种优良的混凝土活性掺合料。
3. 研究表明：粉煤灰主要以玻璃相以及莫来石、石英等结晶矿物为主，品质达到 GB 1596-91 III级标准，可作为水泥和混凝土活性掺合料。
4. 研究表明：首钢钢渣、矿渣磨细粉及粉煤灰可单独用作混凝土掺合料，也可组合后用作混凝土复合掺合料。试验结果表明：钢渣磨细粉掺量在 15%~35%时，可等量替代水泥；掺量为 25%左右时，混凝土的后期强度最高。钢渣、矿渣磨细粉及粉煤灰用作混凝土复合掺合料，可产生优势叠加效应，可配制出 C60、C70 “高性能绿色混凝土”。
5. 钢渣磨细粉与粉煤灰作混凝土掺合料，可以降低胶凝材料的水化热。无论是单独掺加，还是与粉煤灰复合掺加，其降低水化热的效果优于矿渣磨细，与单掺粉煤灰相近。
6. 根据本论文的研究成果，首钢已建设了 60 万 t 矿渣磨细粉生产线及国内第一条 30 万 t 钢渣磨细粉生产线，经济效益、环境效益显著。

参考文献

1. 朱桂林, 孙树杉. 钢铁渣综合利用的现状和高价值利用新进展. 2003 年冶金能源环保生产技术会议文集. 中国金属学会, 2003: 18~23
2. 曾维高, 许福春, 崔乾民. 首钢钢渣加工生产线的工艺、设备特点及效益分析. 冶金环保. 2001, (4): 18~24
3. 毕琳, 曾维高, 许福春. 首钢转炉钢渣的综合利用. 废钢铁. 2000, (4): 32~34
4. 朱桂林. 钢铁渣研究开发的现状与发展方向. 废钢铁. 2001, (1): 1~5
5. 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土. 北京: 中国铁道出版社, 1999: 16~17
6. 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土. 北京: 中国铁道出版社, 1999: 77~85
7. 吴中伟. 绿色高性能混凝土—混凝土的发展方向. 混凝土与水泥制品. 1998, (1) 3~6
8. 徐鹏寿. 浅谈工业废渣的全方位综合利用. 首钢科技. 1999, (6): 22~24
9. (日)野烟健志等. 高炉渣水泥和高炉渣粉末的基本特性及有效利用. 世界钢铁. 2003, (1): 55~58
10. Lang, E, Geiseler, J. Use of High Blast-furnace Cement for High Performance Concrete. ISUS. Beijing, 1999: 83~86
11. 马安. 矿渣微粉混凝土试验研究. 混凝土与水泥制品. 2002, (6): 19~20
12. Frigione, G, Frigione, M. High Early Strength and High Chemical Resistance Slag Cement. International Symposium on The Utilization of Metallurgical Slag Proceedings. Beijing, 1999: 99~105
13. 蒋家奋. 矿渣磨细粉在水泥混凝土中应用的概述. 混凝土与水泥制品. 2002, (3): 3~4
14. 徐鹏寿. 资源综合利用现状和展望. 水泥技术. 2002, (1): 19~22
15. Broderson, H. A. Granulated Blast Furnace Slag as An Economical and Ecological Resource for Modern Cements with Special Properties. International Symposium on The Utilization of Metallurgical Slag Proceedings. Beijing, 1999: 63~71
16. 吴中伟. 高性能混凝土及其矿物细掺料. 建筑技术. 1999, 30 (3): 160~163
17. 冯乃谦. 高性能混凝土. 北京: 中国建筑工业出版社, 1996: 47~58
18. 刘海峰, 高建明, 王边等. 掺矿渣微粉混凝土的微观性能试验研究. 混凝土与水泥制品. 2003, (6): 16~17
19. 任中兴, 许桦. 首钢高炉渣微粉在混凝土中的应用. 城市管理与科技. 2003, (4): 162~166
20. 牛季收, 王保君. 粉煤灰在混凝土中的效应及应用. 铁道建筑. 2004, (2): 74~

21. Dunstan M R H. Fly Ash as the Fourth Constituent in Concrete. In: Proceedings of 2th International Conference on Fly Ash, Silica fume, Slag, and Natural Pozzolana in Concrete. ACI SP 91-7
22. Bilodeau A, Mahotra V M, et al. Mechanical Properties and Durability of High Volume Fly Ash Concrete. ACI Materials Journal, 1993(11~12) and 1994(1~2)
23. Sakuraya. T. Present State of Utilization of Blast Furnace and steelmaking slags in Japanese Steel Industries. International Symposium on The Utilization of Metallurgical Slag Proceedings. Beijing, 1999: 16~19
24. Geisele. J. Slag-Approved Materials for a Better Future. International Symposium on The Utilization of Metallurgical Slag Proceedings. Beijing, 1999: 1~7
25. 下村泰人. 钢铁工业—先进的再生利用产业. 全国冶金环保及资源综合利用技术交流会论文集. 成都, 2001: 385~387 原文 Tekkohkai.1988(11)
26. 张集广, 许福瑞. 建设钢渣加工生产线前后的技术经济指标对比与分析. 首钢科技. 2000, (4): 39~41
27. 胡宏泰, 朱祖培, 陆纯煊. 水泥的制造和应用. 山东科学技术出版社, 1994: 562~564
28. 朱桂林. 钢渣在建材工业中的应用. 钢铁工业与地球环境国际研讨会论文集, 1998: 269~274
29. 朱桂林, 孙树杉, 郝以党. 钢铁渣粉作混凝土掺合料的研究. 2002年冶金能源环保技术会议论文集, 中国金属协会, 2003: 266~269
30. 朱桂林, 孙树杉, 赵群, 王建华. 冶金渣资源化利用的现状和发展趋势. 中国资源综合利用. 2002, (3): 29~32
31. 朱桂林, 孙树杉. 中国钢铁渣利用的现状和发展方向. 废钢铁. 2001, (1): 1~5
32. 刘秉金. 矿渣水泥粉磨方式及工艺参数选择. 四川水泥. 2002, (1): 8~10
33. Schaefer. H-U. Vertical Roller Mills for Cement Production. International Symposium on The Utilization of Metallurgical Slag Proceedings. Beijing, 1999: 54~54
34. 喇华璞. 用细磨水淬高炉矿渣改善水泥和的性能. 水泥工程. 2002, (1): 49~51
35. 陶维天. LM立磨的生产实践. 水泥工程. 2002, (5): 58~60
36. 朱桂林、孙树杉. 对钢渣矿渣水泥粉磨工艺的探讨. 四川建材.1985, (3): 1~7

37. 桑玫, 李元干. 热焖粉化钢渣作沟槽回填材料的应用研究. 中国市政工程. 2002, (1): 3~5
38. 朱桂林, 孙树杉, 王建华. 利用钢渣制造水泥的研究. 全国冶金环保及资源综合利用技术交流会论文集. 成都, 2001: 28~30
39. 吴少华. 影响钢渣矿渣水泥强度的主要因素. 硅酸盐建材制品. 1994, (6): 19~22
40. 孙恒虎, 黄玉诚, 杨宝贵. 当代胶结充填技术. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 16~17
41. 蒋元海. 渣活化技术及其在水泥生产中的应用. 硅酸盐通报. 1996, (5): 61~64
42. 沈威, 黄文熙, 闵盘荣. 水泥工艺学. 中国建筑工业出版社, 1986: 148~153
43. 侯新凯, 李虎森, 房晓红. 钢渣的冷却和处理方式对水硬活性的影响. 水泥. 2002, (7): 1~4
44. 张洪滔, 郭随华, 张文生等. 钢渣粉体颗粒形态与钢渣水泥强度关系的研究. 电子显微学报. 2002, 21(5): 780~781
45. 须熙元. 粒化高炉矿渣磨细粉的生产和应用. 水泥工程. 2002, (3): 19~20
46. Mehta. P. K. Concrete Technology for Sustainable Development. Concrete International. 1999, (11): 47~50
47. Ehrenberg. E, Geiseler. J. Carbon Dioxide Emissions with Cement Production. 401~407
48. Meyer. H. F. The use of Metallurgical Slags as Cement Seen from the Economic and Ecological Point of View. ISUS, 99, 29~30

附录

1 水泥定义

1.1 水泥 加水拌和成塑性浆体，能胶结砂石等适当材料并能在空气和水中硬化的粉状水硬性胶凝材料。

1.2 硅酸盐水泥 硅酸盐水泥熟料加入适量石膏，磨细制成的水泥；即国外通称的波特兰水泥。

1.3 普通硅酸盐水泥 由硅酸盐水泥熟料、少量混合材料、适量石膏磨细制成的水泥。混合材料掺加量应符合 GB175-85《硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥》的规定。

1.4 矿渣硅酸盐水泥 由硅酸盐水泥熟料、粒化高炉矿渣和适量石膏磨细制成的水泥。粒化高炉矿渣和其他混合材料的掺加量应符合 GB1344-85《矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥》的规定。

1.5 粉煤灰硅酸盐水泥 由硅酸盐水泥熟料、粉煤灰和适量石膏磨细制成的水泥。粉煤灰和其他混合材料的掺加量应符合 GB1344-85 的规定。

2 与水泥有关的名词术语

2.1 硅酸盐水泥熟料 以适当成分的生料烧至部分熔融，所得以硅酸钙为主要成分的产物。

2.2 水硬性 一种材料磨成细粉和水成浆后，能在潮湿空气和水中硬化并形成稳定化合物的性能。工业废渣磨成细粉与石膏一起和水后，在湿空气中能够凝结硬化并在水中继续硬化，即具有潜在水硬性。

2.3 火山灰性 一种材料磨成细粉，单独不具有水硬性，但在常温下与石灰一起和水后能形成具有水硬性的化合物的性能。

2.4 水泥混合材料 在水泥生产过程中，为改善水泥性能、调节水泥标号而加到水泥中的矿物质材料。

2.5 活性混合材料 具有火山灰性或潜在水硬性，以及兼有火山灰性和水硬性的矿物质材料。

2.6 非活性混合材料 在水泥中主要起填充作用而又不损害水泥性能的矿物质材料。

2.7 火山灰质混合材料 具有火山灰性的天然的或人工的矿物质材料。

2.8 粒化高炉矿渣 高炉冶炼生铁所得以硅酸钙与铝硅酸钙为主要成分的熔融

物，经淬冷成粒后的产品。

2.9 粉煤灰 从煤粉炉烟道气体中收集的粉末，以二氧化硅和氧化铝为主要成分，含少量氧化钙，具有火山灰性。

3 与水泥性能和试验方法有关的名词术语

3.1 细度 粉状物料的粗细程度。通常以标准筛的筛余百分数或比表面积或粒度分布表示。

3.2 标准筛 测定粉状物料细度时所用的具有标准规格的筛子。按 GB1345-77《水泥细度检验方法(筛析法)》中规定，测定水泥细度用标准筛是孔边为 0.080mm 的方孔筛。

3.3 筛余 粉状物料细度的表示方法。一定重量的粉状物料在标准筛上筛分后所残留于筛上部分的重量百分数。

3.4 比表面积 单位重量的物料所具有的表面积。单位是 m^2/kg 。通常用透气法比表面积仪测定水泥的比表面积。

3.5 粒度分布 不同尺寸的颗粒在粉状物料中分布的重量百分比。

3.6 水泥体积安定性 水泥浆体硬化后体积变化的稳定性。

3.8 压蒸法 检验水泥熟料中因游离氧化钙和氧化镁影响水泥体积安定性的快速方法。用标准稠度需水量拌制的水泥净浆试件经养护及沸蒸一定时间后，置于压蒸釜内在高温高压下压蒸一定时间。根据压蒸前后试件外形或长度的变化，判断水泥体积安定性是否合格。

3.9 标准砂 检验水泥强度专用的细集料。由高纯度的天然石英砂经筛洗加工制成。对二氧化硅含量和粒度组成有规定质量要求。

3.10 水泥胶砂 以水泥、标准砂和水按特定配合比所拌制的水泥砂浆，用于标准试验方法中测试各种水泥的物理力学性能。

3.11 水泥胶砂流动度 表示水泥胶砂流动性的一种量度。在一定加水量下，流动度取决于水泥的需水性。流动度以水泥胶砂在流动桌上扩展的平均直径(mm)表示。

3.12 水泥胶砂强度 表示水泥力学性能的一种量度。按水泥强度检验标准规定所配制的水泥胶砂试件，经一定龄期的标准许准养护后所测得的强度。

3.13 水泥胶砂需水量 使水泥胶砂达到一定流动度时所需要的加水量。

3.14 水灰比 水泥浆、水泥胶砂、混凝土混合物中拌合水与水泥的重量比值。

3.15 养护 在测定水泥物理力学性能时，水泥试件需在规定的温、湿度的空气中

和水中放置一定时间，以使水泥较好水化的过程。

3.16 水泥标号 根据水泥强度的高低划分水泥产品质量的等级。

3.17 水化热 水泥和水之间化学反应放出的热量，通常以 J/kg 表示。

4 其它

4.1 减水剂：为表面流活性材料，它吸附在胶凝材料和惰性材料的亲水表面上，增加砂浆的塑性，在混凝土浆坍落度基本相同的条件下，是一种能减少拌和用水量 and 提高强度的改性材料。

4.2 粉磨功指数：物料经规定的磨机研磨至平衡状态后，以磨机每转生成的成品量计算粉磨功指数，用以表示物料粉磨的难易程度。

4.3 高性能混凝土（High Performance Concrete）：是一种新型高技术砼，是在大幅度提高砼性能的基础上，采用现代砼技术，选用优质原材料，在严格的质量管理的条件下制成的；除了水泥、水、集料以外，必须掺加足够数量的细掺料与高效外加剂，HPC 重点保证下列性能：耐久性、工作性、各种力学性能、适用性、体积稳定性以及经济合理性。

4.4 绿色高性能混凝土 GHPC

GHPC 应具有下列特征：

1□更多地节约熟料水泥，减少环境污染

2□更多地掺加以工业废渣为主的活性细掺料

3□更大地发挥高性能优势，减少水泥和砼的用量

个人简历

1979年1月—1983年1月，就读于北京钢铁学院钢铁冶金专业，大学本科毕业；1983年3月—至今，从事冶金环境保护工作。1990年晋升为环境保护工程师，1997年晋升为环境保护高级工程师。2001年9月至今，在北京工业大学环能学院攻读环境工程硕士学位。

主要工作业绩：参加了首钢总公司“九五”、“十五”环保规划的编制工作及公司重点冷轧工程、彩涂板工程、抚钢100万吨钢项目、迁钢200万吨钢等项目的可研、初步设计的审查及项目环境评价工作。组织编发了《首钢总公司固体废物污染环境防治管理规定》及《首钢总公司固体废物综合利用管理办法（试行）》。参加了原料处大型料场喷洒覆盖剂的科研及公司钢铁渣综合利用技术的科研工作，参加了公司120万t钢渣生产线改造及60万吨矿渣综合利用等项目的建设。发表文章及论文有：

1. 林德玉，许桦. 原料处大型料场抑尘试验及实践. 冶金环境保护. 2001, (1): 41~43
2. 许桦. 煤泥综合利用的试验研究. 全国冶金环保及综合利用技术交流会论文集. 成都, 2001: 198~199
3. 曹淑珍，许桦. 我国金属尾矿的处理与利用. 冶金环境保护. 2002, (6): 30~32
4. 任中兴，许桦. 首钢高炉渣微粉在混凝土中的应用. 城市管理与科技. 2003, (4): 162~166

该论文在华北五省市环境科学学会第十二届学术年会上被评为一等优秀论文。

致 谢

本文的研究是在导师余远斌教授的悉心关怀和指导下，以及在首钢技术研究院任中兴先生、国家建材科局水泥基材料科学重点实验室、冶金建筑研究总院工业渣研究所、首钢嘉华矿渣有限公司、首钢资源综合利用科技公司及首钢总公司环保处领导的支持、帮助下完成的。特别是余老师为我提供了大量资料、丰富的科研经验给我很大的启发和帮助，在学习方面给予了无私的指导和帮助，使本人受益匪浅，值此成文之际，特向导师、单位领导和同学表示衷心的感谢！对关心和支持我的亲人表示诚挚的谢意！