

УДК 666 (575.2) (04)

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ НИКЕЛЕВЫХ ШЛАКОВ ПО СТЕПЕНИ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ

М.Т. Касимова – канд. техн. наук., профессор,

К.С. Шинтемиров – докт. техн. наук, профессор

In the work experimental researches related to study of astringent qualities of nickels slags are presented. It was fixed that ferrum oxides $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, which were in nickel slags composition, influence on astringent properties developing in a process of autoclaved treatment, during steaming in normal conditions of hardening and during bringing of hardening activators.

Экспериментальными исследованиями, выполненными автором, установлено, что железистые оксиды $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, входящие в состав никелевых шлаков, влияют на проявление вяжущих свойств в процессе автоклавной обработки, при пропаривании и в нормальных условиях твердения при введении активаторов твердения. РФА и ДТА в продуктах гидратации установлены железосодержащие новообразования типа алюможелезистых гидрогранатов, гидросиликатов и гидроферритов кальция.

Анализ поведения шлаковых вяжущих веществ при автоклавной обработке позволил выявить ряд существенных закономерностей. Все исходные тонкодисперсные шлаки с $K_{\text{осн}}$ от 0,21 до 0,82 проявляют гидравлическую активность при твердении в диапазоне температур и давлений от 1,2 до 10,0 МПа (188–310°C). При этих параметрах прочность вяжущих из чистых шлаков возрастает (табл. 1, рис. 1 и 2).

Гидравлическая активность смешанных вяжущих веществ на основе никелевых шлаков возрастает при увеличении количества добавки и повышении давления и температуры автоклавной обработки.

Оптимальное значение $K_{\text{осн}}$ для смешанных вяжущих веществ находится в пределах 0,84–0,86. Чем ниже исходное значение $K_{\text{осн}}$ для никелевых шлаков, тем больше величина активи-

зирующей добавки. Минимальное количество добавки (1,1% портландцемента) требуется для уфалейского шлака с $K_{\text{осн}} = 0,82$. Для достижения аналогичной прочности для норильского шлака с $K_{\text{осн}} = 0,21$ требуется добавка 24% портландцемента (рис. 3).

Повышение $K_{\text{осн}}$ выше оптимума не имеет практического смысла, так как наблюдаются стабилизация прочности или ее снижение. Для каждого вида шлака выявлены оптимальные параметры автоклавной обработки, что связано с химическим составом и структурой шлаков. Подтверждена возможность прогнозирования вяжущих свойств никелевых шлаков по химической характеристике $K_{\text{осн}}$. Например, прочность, равная 40,0 Мпа, для смешанного вяжущего вещества из шлака уфалейского завода с исходным значением $K_{\text{осн}} = 0,82$ получена при введении 1,1% добавки портландцемента. При этом $K_{\text{осн}}$ равен 0,84. Таким образом, этот шлак без введения добавок является активным сырьем, способным в условиях гидротермального синтеза образовать прочную цементирующую связку.

Для норильского шлака оптимальная величина $K_{\text{осн}} = 0,85$ свидетельствует о необходимости введения (24 %) активизирующей добавки для достижения прочности, равной 40,0–50,0 МПа. Повышение параметров автоклавной

Таблица 1

Сравнение гидравлической активности чистых шлаков при автоклавной обработке с исходными значениями $K_{осн}$

Шлаки	$K_{осн}$	Прочность при сжатии, МПа					
		Давление, МПа / температура, °С					
		<u>1,2</u> 188	<u>1,6</u> 196	<u>2,0</u> 210	<u>2,5</u> 222	<u>5,0</u> 262	<u>10,0</u> 310
Норильский	0,21	15,9	16,0	20,9	10,3	15,2	29,0
Режский	0,31	5,0	5,0	21,0	15,6	55,0	55,5
Побужский	0,63	2,5	4,2	7,3	5,5	15,0	17,0
Южуралникельский	0,74	5,2	24,6	21,2	32,5	62,5	58,0
Уфалейский	0,82	32,2	45,7	41,0	50,0	43,5	70,0

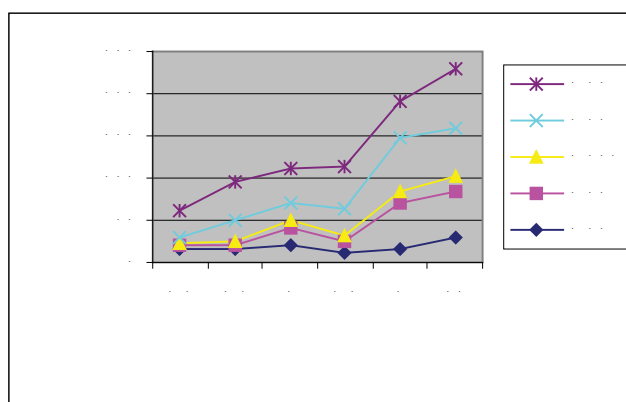


Рис. 1. Прочность при сжатии чистых шлаков в зависимости от давления и температуры гидротермальной обработки при исходных $K_{осн}$: 0,21 – норильский; 0,31 – режский; 0,636 – побужский; 0,74 – южуралникельский; 0,82 – уфалейский.

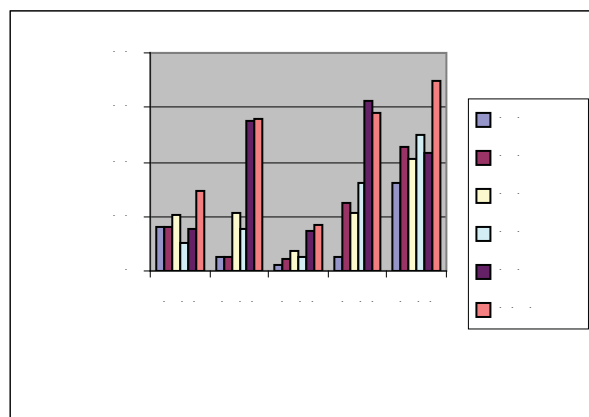


Рис. 2. Динамика роста прочности при сжатии чистых шлаков в зависимости от давления и температуры гидротермальной обработки от 1,2 до 10,0 МПа: 0,21 – норильский; 0,31 – режский; 0,636 – побужский; 0,74 – южуралникельский; 0,82 – уфалейский.

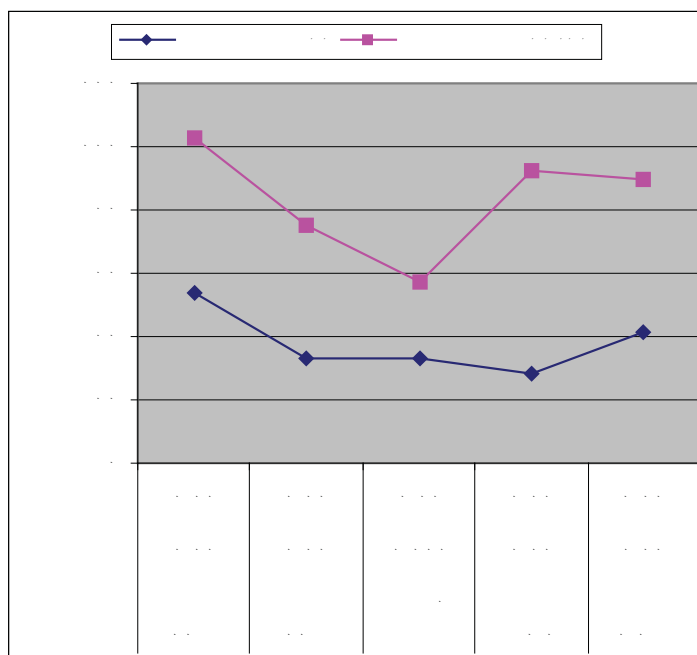


Рис. 3. Динамика роста прочности (МПа) шлаковых вяжущих веществ в зависимости от количества добавки портландцемента. Условные обозначения: Н – норильский, Р – режский, П – побужский, ЮУНК – южуралникельский и У – уфалейский шлаки с соответствующими исходными и оптимальными значениями $K_{осн}$ и максимальной добавкой портландцемента.

Таблица 2

Количество необходимой добавки портландцемента для получения камня высокой механической прочности

Шлаки	$K_{осн}$ исходного шлака	Давление, МПа 1,2 / 5,0–10,0	$K_{осн}$ оптимальный	Добавка портландце- мента, %
		прочность при сжатии, МПа		
Норильский (гранулированный)	0,21	54,0	0,85	24
		102,6		
Режский (гранулированный)	0,31	33,0	0,84	20
		75,0		
Побужский (отвальный)	0,63	33,0	0,84	9
		57,0		
Южуралникель (гранулированный)	0,74	28,1	0,86	5,4
		92,6		
Уфалейский (гранулированный)	0,82	41,5	0,84	1,1
		89,9		

обработки до 5,0 (262°C) – 10,0 МПа (310°C) эффективно для всех смешанных вяжущих веществ на основе никелевых шлаков с оптимальными значениями $K_{осн}$. Автоклавная обработка от 5,0 МПа (262°C) до 10,0 (310°C) МПа приводит к росту прочности образцов смешанных вяжущих веществ. Показатели прочности превышают прочность образцов, запаренных при давлении 1,2 МПа в 1,5–2 раза.

На рис. 4 показана динамика роста прочности синтезированных стекол и никелевых шлаков, активизированных добавкой портланд-

цемента. Прочность синтезированных стекол (чистых и с оптимальной добавкой) и промышленных никелевых шлаков растет по мере повышения $K_{осн}$.

Исключением является норильский шлак, имеющий $K_{осн} = 0,21$. Анализ химического состава и природа образования шлака позволяют утверждать, что на гидравлическую активность влияют не только железистые оксиды, но и другие активные составляющие шлака. Расчетное содержание FS в составе чистого шлака составляет 51,06%, а при 24%-ной добавке портланд-

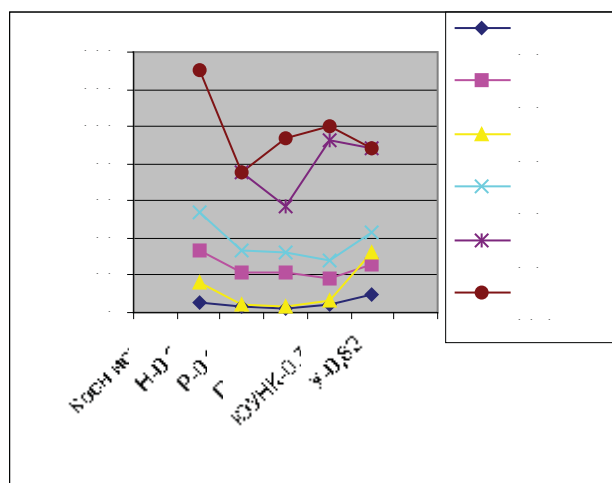


Рис. 4. Динамика роста прочности синтезированных стекол и никелевых шлаков по мере повышения коэффициента основности: $K_{осн.их}$

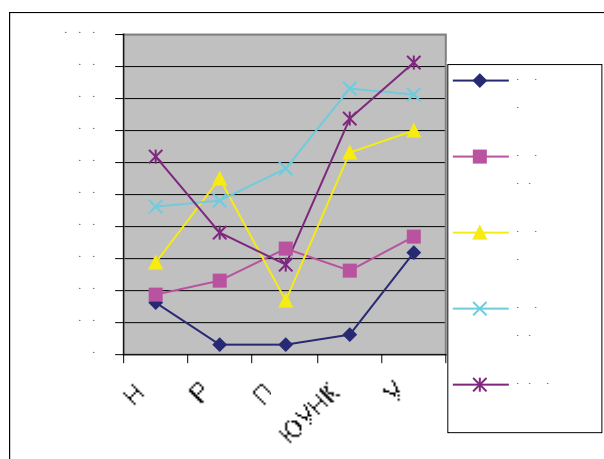


Рис. 5. Динамика прочности смешанных вяжущих на основе шлаков норильского, режского, побужского, южуралникельского и уфалейского.

цемента оно уменьшается до 38,8%. При этом силикатная составляющая увеличивается: на долю C_2S приходится 5,55% и CS – 31,47%. На процесс твердения влияют две составляющие: железистая и силикатная. Твердение в автоклаве вяжущих веществ из никелевых шлаков обусловлено процессами гидролиза стекла, которое является реакционноспособным.

Повышенное содержание FeO в шлаковых стеклах влияет на их гидравлическую активность. Без добавки портландцемента окисление закиси железа не имеет места. Одновременное окисление части закиси железа и гидролиз шлакового стекла увеличивают скорость гидратации. Благодаря щелочной агрессии и частичному окислению закиси железа на поверхности зерен шлака образуются новые гидратные фазы

и процесс гидролиза шлакового стекла протекает глубоко. В никелевых и ферроникелевых шлаках колебание оксидов FeO имеет пределы от 10,0 до 49 %.

Пример. Проведем анализ расчетного содержания составляющих исходных шлаков и смесей на их основе, активизированных добавкой портландцемента. Рис. 6 и 7 показывают, что наибольшее содержание фазы FS присутствует в исходном шлаке уфалейского завода ($K_{осн} = 0,21$). При введении добавки портландцемента до оптимального значения ($K_{осн} = 0,87$), содержание фазы FS уменьшается с 66,7% до 64,3%. Одновременно с этим увеличивается фаза CS с 17,79% до 21,89%. Содержание $SiO_2^{своб}$ уменьшается с 3,07% до 1,2%. Фазы CA , C_2S и $CaSO_4$ увеличиваются незначительно. C_2S

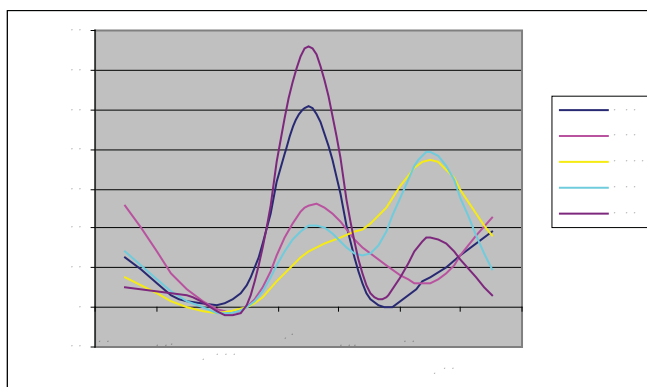


Рис. 6. Расчетный фазовый состав чистых шлаков: норильского – $K_{осн} = 0,21$; режского – $K_{осн} = 0,31$; побужского – $K_{осн} = 0,635$; южуралникельского – 0,74; уфалейского – $K_{осн} = 0,82$.

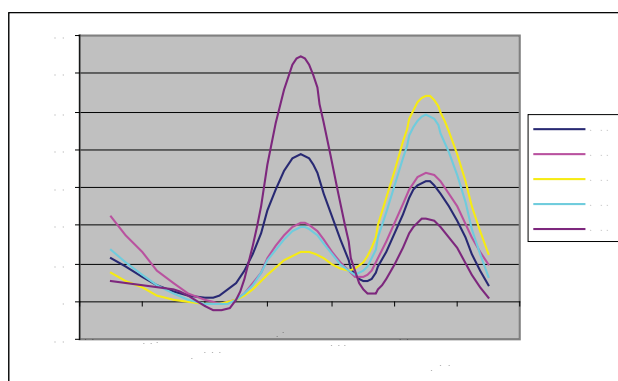


Рис. 7. Расчетный фазовый состав смесей с портландцементом на основе шлаков: норильского – $K_{осн} = 0,85$; режского – $K_{осн} = 0,84$; побужского – $K_{осн} = 0,84$; южуралникельского – $K_{осн} = 0,86$; уфалейского – $K_{осн} = 0,87$.

уменьшается с 3,83% до 3,26%. Таким образом, происходит корректировка смесей. В этом примере прочность цементирующей связи определяется в первую очередь наличием фазы FS = 66,7%. Прочность чистых шлаков по мере увеличения давления автоклавной обработки от 1,2 МПа (188°C) до 10,0 МПа (310°C) достигает значений 32,2–70,0 МПа (табл. 1). Данные ДТА и РФА показали в составе продуктов новообразований наличие низкоосновных гидросиликатов кальция, тоберморита, ксонотлита и, по мере повышения давления автоклавной обработки, – железистых гидрогранатов и гидроферритов кальция. Минералогический состав шлака представлен стеклом аморфного состава и составляет основную массу, а кристаллическая структура шлаков представлена минералами диопсид-геденбергитового ряда.

В оптимальной смеси вяжущего на основе уфалейского шлака содержание $SiO_{2\text{своб}}$ связывается в гидросиликаты и остается 1,2% при $K_{\text{очн}} \text{ смеси} = 0,87$. Это подтверждает ориентировочное количественное протекание процесса минералообразования.

Исследования химического состава, расчетного содержания составляющих шлаков комбинатов Орско-Халиловского, Печенганикель, Североникель и Буруктальского и смешанных вяжущих веществ на их основе по-

казали, что закономерности процессов гидратации сохраняются как для изученных ранее никелевых шлаков, также и для указанных выше. Автором предлагается все никелевые шлаки в зависимости от содержания оксидов CaO, MgO, SiO_2 , FeO и Fe_2O_3 разделить на две группы: по содержанию силикатной фазы и по содержанию железистой фазы. К первой группе можно отнести никелевые и ферроникелевые шлаки заводов Побужского, Режского, Орско-Халиловского, комбинатов Южуралникель и Североникель. Во 2-ю группу входят шлаки с высоким содержанием оксидов железа (32–49%) заводов Норильского, Уфалейского и комбината Печенганикель. Однако такого разделения шлаков только на 2 категории недостаточно, так как на формирование структуры и прочности шлакового камня влияет наличие как силикатных, так и железосодержащих новообразований, поэтому автором предложено ввести усредненный коэффициент активности ($K_{\text{акт}}$), учитывающий содержание активно влияющих оксидов на возникновение структурообразующих новообразований, а именно:

$$K_a = \frac{(CaO + MgO + FeO)\%}{SiO_2\%} \quad (\text{табл. 3}).$$

По коэффициенту активности все никелевые шлаки делятся на 3 группы:

Таблица 3

Содержание силикатной и железистой фаз в никелевых шлаках

Шлаки	Содержание силикатной фазы	Содержание железистой фазы	Содержание активных фаз
	$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	$\frac{FeO}{SiO_2}$	$K_a = \frac{(CaO + MgO + FeO)\%}{SiO_2\%}$
Норильский	0,31	0,91	1,21
Печенганикельский	0,35	0,80	1,16
Североникельский	0,54	0,50	1,04
Буруктальский:			
отвальный	0,29	0,31	0,61
гранулированный	0,32	0,25	0,55
Режский	0,47	0,45	0,76
Орско-Халиловский	0,54	0,49	0,82
Побужский	0,57	0,19	0,65
Комбината ЮУНК:			
гранулированный	0,73	0,34	0,87
отвальный	0,56	0,38	0,73
Уфалейский	0,39	1,40	1,58

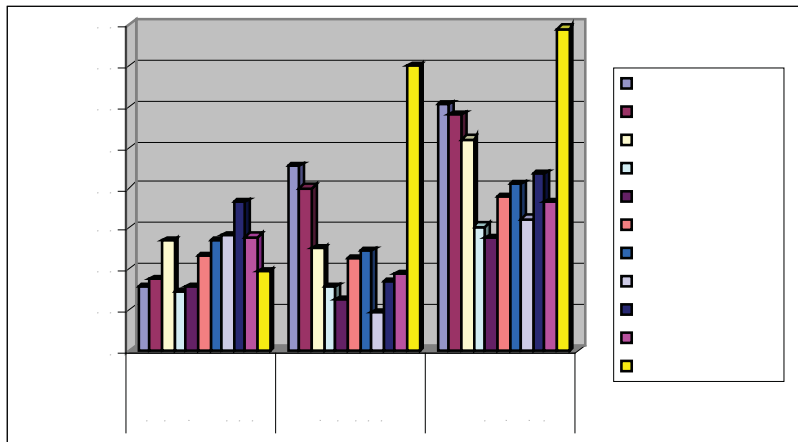


Рис. 8. Диаграммы распределения шлаков по расчетному теоретическому содержанию фазовых составляющих: силикатной $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2$; железистой $2 \text{FeO} / \text{SiO}_2$ и активной $K_a = \text{C} + \text{M} + \text{F} / \text{S}$; 1-я группа – малоактивные шлаки – $K_{\text{акт}} \leq 0,6$; (буруктальский) $K_{\text{осн}} = 0,32 - 0,35$; 2-я группа – средней активности – $K_{\text{акт}} = 0,6 \div 1,1$ (С, Р, О, ЮНУК, П) – $K_{\text{осн}} = 0,44 - 0,66$; 3-я группа – высокой активности – $K_{\text{акт}} \geq 1,1 \div 1,6$ (Н, Печ, У) – $K_{\text{осн}} = 0,52 - 0,78$.

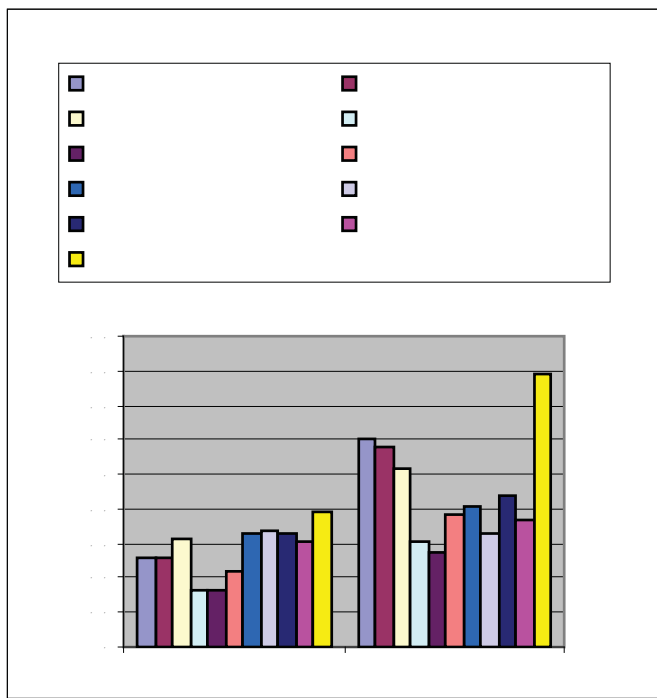


Рис. 9. Теоретические расчетные характеристики никелевых шлаков коэффициента $K_{\text{осн}}$ и коэффициента $K_{\text{акт}}$.

1-я группа – малоактивные шлаки с $K_{\text{акт}} \leq 0,6$; 2-я группа – шлаки средней активности с $K_{\text{акт}} = 0,6 \div 1,1$; 3-я группа – высокоактивные шлаки с $K_{\text{акт}} \geq 1,1 \div 1,6$.

Коэффициент активности позволяет дать экспресс-оценку качеству шлака для производства вяжущих веществ. Шлаки 2-й и 3-й групп проявляют активно вяжущие свойства по сравнению со шлаками 1-й группы, например буркотальскими.

На рис. 8 и 9 и в системе CM – S – F [1] по местоположению изученных никелевых шлаков четко выделяются 3 группы шлаков, что

подтверждает правильность расстановки шлаков по степени их активности.

Классификация никелевых шлаков с целью прогнозирования их вяжущих свойств и учета всех входящих в состав шлаков оксидов может быть осуществлена по химической характеристике $K_{\text{очн}}$ с внесенными коррективами.

Теоретические данные исследованных нами шлаков с большой достоверностью совпадают с экспериментальными данными показателей прочностей вяжущих веществ, активизированных добавкой портландцемента.