

УДК 666.965.4(575.2) (04)

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА
СОСТАВОВ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВЫХ ШЛАКОВ**

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

For studying hydraulic properties of group nickel slags the design procedure of a raw mix on K_{bas} is accepted. By this technique by us has been made by the example of 5 selected slags calculation of raw mixes with the additive Portland cement Picalveo factory which factor of basicity is equal 2,96.

Гидравлические свойства группы никелевых и ферроникелевых шлаков определяют методом расчета сырьевой смеси по химической характеристике коэффициента основности ($K_{осн}$). Для качественной оценки железистых никелевых шлаков П.И. Боженков и др. [1, 2] предложил учитывать железистые оксиды и форму их связи в результате реакций гидратации по формуле:

$$K_{осн} = (CaO + 0,93MgO) - \\ - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + \\ + 0,75SO_3) / (0,93(SiO_2 - mFeO));$$

коэффициенты при оксидах определены из расчета образования CS , CF , CA , C_2S , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Коэффициент m при FeO зависит от вида соединения, в котором может быть связана FeO с SiO_2 . Так, $m = 0,885$ при образовании $FeO \cdot SiO_2$; $m = 0,418$ при образовании $2FeO \cdot SiO_2$. В высокожелезистых никелевых шлаках возможно образование $2FeO \cdot SiO_2$, поэтому нами для расчета принято значение коэффициента m при FeO равное 0,418. По этой методике нами был произведен на примере 5 избранных шлаков расчет сырьевых смесей с добавкой портландцемента Пикалевского завода, $K_{осн}$ которого равен 2,96.

Из всех расчетных составов были изготовлены опытные прессованные образцы по 6 штук на каждую серию, которые подвергали автоклавной обработке от 0,8 до 10,0 МПа и температуре гидротермальной обработки от 174 °С до 310 °С (см. таблицу).

На рис. 1 показана динамика роста прочности синтезированных стекол по данным О.С. Крылова [3], и группы исследованных нами никелевых шлаков, а также вяжущих веществ на их основе по мере повышения $K_{осн}$. Характер кривых прочности как синтезированных стекол (чистых и с оптимальным $K_{осн}$), так и промышленных никелевых шлаков закономерно нарастает по мере повышения $K_{осн}$.

Из таблицы видно, что только Норильский шлак не вписывается в картину закономерности повышения прочности. Анализ химического состава шлаков и природа образования позволили заключить, что преобладающими факторами следует считать наличие в их составе железистых оксидов. Проанализирована закономерность нарастания прочности для никелевых шлаков без добавки и при 10% добавке портландцемента (рис. 2).

При давлении автоклавной обработки равной 1,2 МПа, без добавки портландцемента, максимальную прочность показали образцы из Уфалейского шлака ($K_{осн} = 0,82$), Норильского ($K_{осн} = 0,21$). Шлаки заводов Режского, Побужского и Южуралникель в чистом виде обладают слабой гидравлической активностью. Введение 10%-ной добавки портландцемента для всех шлаков приводит к активизации шлаков Режского, Побужского и Южуралникель (23,0; 33,0 и 26,0 МПа соответственно), а для шлаков Норильского и Уфалей-

Расчетное содержание отдельных составляющих
в исходных шлаках и смесях на их основе, %

Вид шлака	Косн	СА	C ₂ F	CaSO ₄	FS	C ₂ S	CS	SiO ₂ своб
Норильский	исх.	12,63	1,65	5,53	51,04	2,1	7,5	19,07
	0,21 смеси	11,53	2,75	5,01	38,8	5,55	31,46	4,28
Режский	исх.	25,88	4,401	–	25,8	13,69	6,15	22,94
	0,31 смеси	22,32	4,75	0,68	20,65	6,48	34,07	9,89
Побужский	исх.	7,75	–	–	14,18	21,41	37,2	17,96
	0,635 смеси	7,77	0,55	0,306	12,90	10,3	54,09	12,54
Южуралникель	исх.	14,09	1,56	0,204	20,67	13,84	39,41	9,46
	0,74 смеси	13,76	1,81	0,37	19,55	7,98	49,07	6,64
Уфалейский	исх.	5,27	2,89	0,49	66,07	3,83	17,79	3,07
	0,82 смеси	5,33	2,98	0,57	64,3	3,26	21,89	1,20

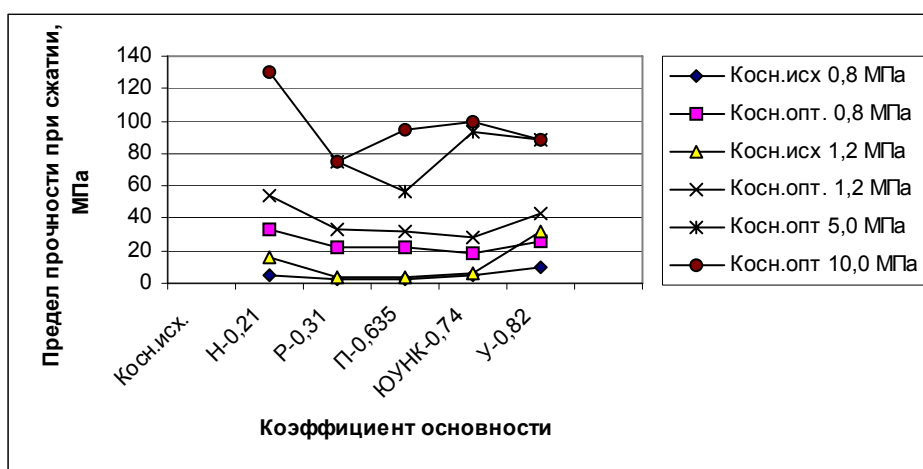


Рис. 1. Динамика роста прочности синтезированных стекол и промышленных никелевых шлаков по мере повышения Косн:
 К осн. исх., 0,8 МПа – чистые синтезированные шлаки, гидратированные при 0,8 МПа (по О.С. Крылову);
 К осн. опт., 0,8 МПа – синтезированные шлаки (оптимальные Косн рассчитаны нами), гидратированные при тех же параметрах;
 К осн. исх., 1,2 МПа – никелевые шлаки, гидратированные при 1,2 МПа;
 К осн. опт., 1,2 МПа – смешанные вяжущие с оптимальным К осн, равным 0,84 – 0,86, гидратированные при 1,2 МПа;
 К осн. опт., 5,0 – 10,0 МПа – то же, гидратированные при 5,0 – 10,0 МПа.

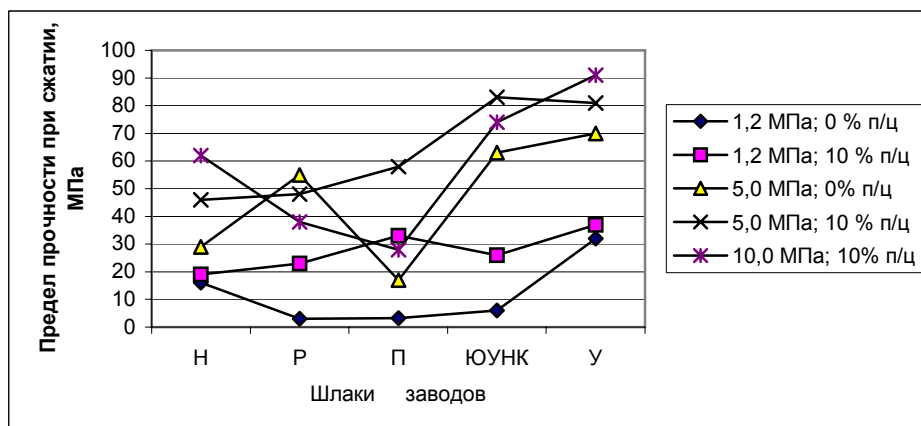


Рис. 2. Динамика прочности шлаковых вяжущих на основе шлаков Норильского (Н), Режского (Р), Побужского (П), Южуралникель (ЮУНК) и Уфалейского (У) заводов, подвергнутых гидротермальной обработке при давлениях 1,2 МПа; 5,0 МПа и 10,0 МПа (без добавки и с 10%-ной добавкой портландцемента).

кого наблюдается небольшой прирост прочности (19,0 и 37,0 МПа против первоначальных значений 16,0 и 32,0 МПа).

Следует отметить что при давлениях гидротермальной обработки при 1,2 МПа и 5,0 МПа (с 10% портландцемента), образцы на основе Норильского, Режского, Побужского и Уфалейского шлаков показывают прирост прочности (рис. 2). Шлак Южуралникель при давлении гидротермальной обработки 1,2 МПа дает резкое снижение прочности, а при 5,0 МПа – резкое повышение. Таким образом, это свидетельствует о связи химического состава и структуры шлаков, наличия активных составляющих шлаков, которые в условиях гидротермального синтеза приводят к возникновению продуктов новообразований, имеющих различную основность.

Экспериментами установлено, что в высокожелезистых никелевых шлаках, наряду с алюминатной и силикатной составляющей, железистые оксиды имеют основное значение. В маложелезистых никелевых шлаках следует определять преобладающие активные оксиды, как правило, это силикатная или алюминатная составляющие. При содержании незначительного количества железистых оксидов необходимо учитывать совместное влияние на процессы гидратации алюмоферритной составляющей.

Анализ содержания железистых оксидов в никелевых шлаках позволил установить, что для исследованной группы никелевых шлаков расстановка их по процентному содержанию оксидов $FeO+Fe_2O_3$ является определяющей в проявлении гидравлической активности.

Кривая 2 (см. рис. снизу вверх) показывает рост прочности чистых никелевых шлаков, подвергнутых автоклавной обработке при давлении 1,2 МПа, а кривая 1 – синтезированных стекол после запарки при давлении гидротермальной обработки при 0,8 МПа (по данным О.С. Крылова). Установлено, что усиление вяжущих свойств наблюдается по мере увеличения содержания закиси железа в составе шлаков.

Твердение в автоклаве вяжущих из никелевых шлаков обусловлено процессами гидролиза стекла, которое является реакционноспособным. Эта особенность процесса твердения шлаковых цементов в гидротермальных условиях отмечена в [4].

Повышенное содержание FeO (20–40%) в составе шлаковых стекол влияет на их гидравлическую активность. Без добавки портландцемента не наблюдается окисления закиси железа. Это обстоятельство позволяет предполагать, что 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. Процесс гидролиза шлакового стекла протекает достаточно глубоко (рис. 3, гидротермальная обработка при 1,2 МПа и 5,0 МПа с 10%-ной добавкой портландцемента).

В никелевых и ферроникелевых шлаках содержание оксидов FeO колеблется от 10,0 до

48%. В фазовом составе продуктов образуются минералы 2FeOSiO_2 . При расчете Косн независимо от количественного содержания оксида FeO следует принимать величину коэффициента m равную 0,418. Это подтвердили наши расчетные и экспериментальные данные при определении содержания отдельных составляющих шлаков.

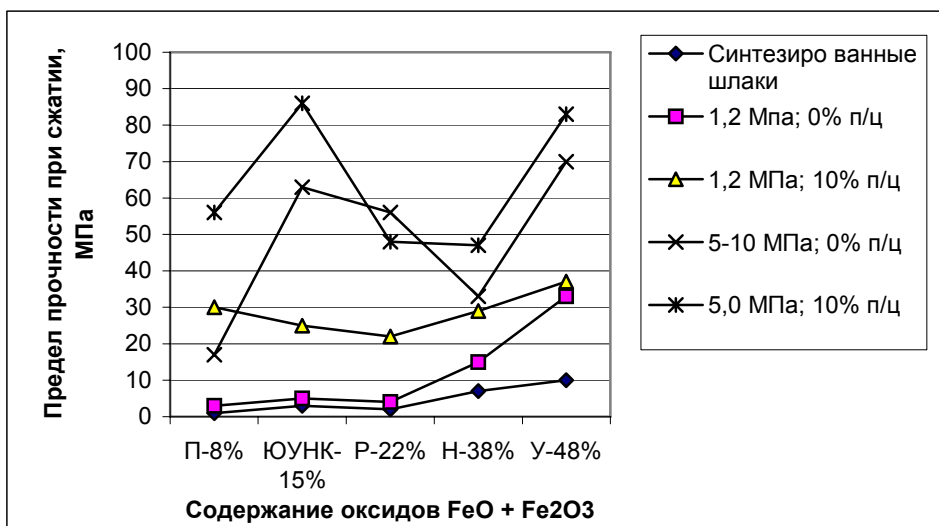


Рис. 3. Зависимость прочности вяжущих веществ от содержания железистых оксидов в составе шлаков, гидратированных при различных давлениях 1,2 МПа; 5,0 и 10 МПа (без добавки и с 10%-ной добавкой портландцемента).

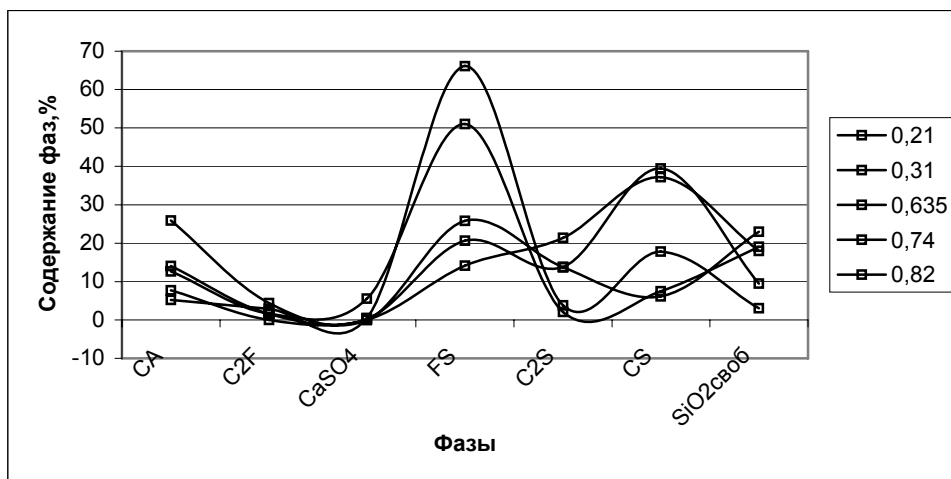


Рис. 4. Расчетное содержание отдельных составляющих чистых шлаков: для Косн Норильского – 0,21; Режского – 0,31; Побужского – 0,635; Южуралникель – 0,74; Уфалейского – 0,82.

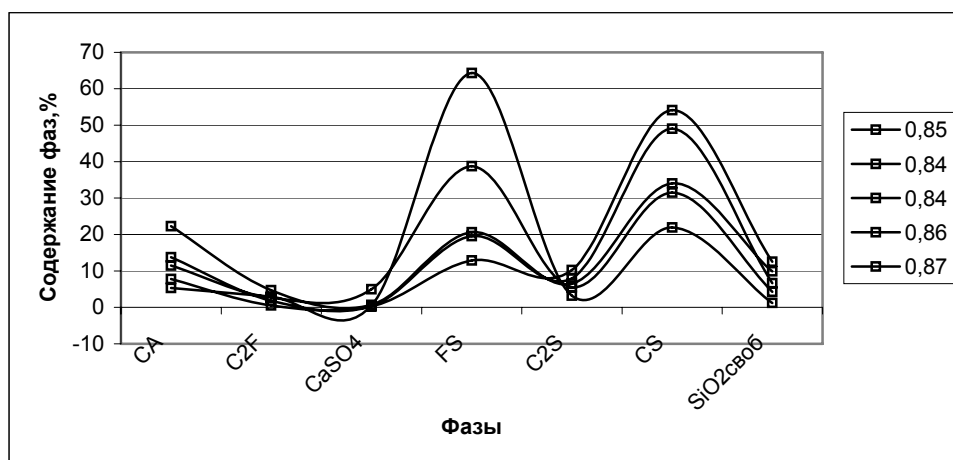


Рис. 5. Расчетное содержание отдельных составляющих шлаковых смесей с портландцементом на основе шлаков заводов: Косн Норильского – 0,85; Режского – 0,84; Побужского – 0,84; Южуралникель – 0,86; Уфалейского – 0,87.

По литературным данным [2], при содержании FeO до 20% в расплаве образуется 2FeOSiO_2 . При этом происходит окисление некоторой части закиси железа (до 12–25%), находящейся в шлаковом стекле. Если учитывать это значение коэффициента, сырье относится к группе ультракислого сырья с отрицательным значением $K_{осн}$, что противоречит полученным экспериментальным данным.

Поскольку значительная роль железистых оксидов принадлежит гидравлической активности никелевых и ферроникелевых шлаков, нами также предложена систематизация этой группы шлаков в системе $(\text{CaO}+\text{MgO})\text{-SiO}_2\text{-(FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Корректировка исходных шлаков добавкой портландцемента по расчетной химической характеристике $K_{осн}$ (см. таблицу) показала, что никелевые шлаки без добавки портландцемента с $K_{осн}$ от 0,21 до 0,82 обладают вяжущими свойствами (рис. 4, 5). Главными фазами для Уфалейского и Норильского шлаков является FS, для Побужского шлака и Южуралникель – CS (рис. 4). Оптимальный $K_{осн}$ для шлаковых смесей находится в пределах 0,84–0,87 (рис. 5). При этом четко выявляется необходимое количество добавки портландцемента для каждого шлака и изменение содержания фаз: железистой, силикатной и алюминатной, которые определяют процессы гидратации в шлаковых вяжущих веществах.

Расчет фазового состава по исходному валовому химическому составу шлаков и смесей на их основе позволил выявить две активные группы составляющих, которые определяют прочность цементирующей связки, а именно по преобладанию силикатной фазы и содержанию алюмоферритной фазы. Шлаки Побужского завода и комбината Южуралникель относятся к 1-й группе, а шлаки, содержащие повышенное количество оксидов железа (Норильский, Уфалейский и Режский) – ко 2-й группе.

Литература

1. *Боженков П.И.* Расчет состава шихты автоклавных материалов // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности. Межвуз. тем. сб. Тр. №1 (188). – Л., 1978. – С. 5–10.
2. *Заславская С.И.* Исследование возможности регулирования прочности искусственного камня, полученного в автоклаве из побочных продуктов промышленности: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Л., 1975. – 27 с.
3. *Крылов О.С.* Вяжущие свойства стеклообразных шлаков в системе CSF: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Л.: ЛТИ, 1968. – 25 с.
4. *Кондрашенков А.В., Заровнятных В.А., Чиркова Н.Е., Жигун И.Г.* Твердение никелевых гранулированных шлаков при гидротермальной обработке // Строительные материалы и бетоны. – Челябинск, 1977. – С. 61–69.