

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2016.03.007

高MgO镍铁渣作为活性混合材使用的可行性分析

杨慧芬,苑修星,王亚运,谭海伟,孟家乐

(北京科技大学 土木与环境工程学院,北京 100083)

摘要:中国镍铁渣排放量很大,但目前尚未找到大量利用的途径。笔者在分析镍铁渣组成、性能的基础上,对镍铁渣作为活性混合材使用的可能性及效果进行了研究。结果表明:镍铁渣中非晶体矿物的含量为88.1%,含量高达27.07%的MgO主要以顽辉石和镁铁橄榄石两种晶体矿物形式存在。镍铁渣的比表面积影响其活性和在水泥中的掺量。作为活性混合材,镍铁渣比表面积需不低于 $454.6\text{ m}^2/\text{kg}$ 。比表面积越大,活性指数越大,掺量越大。镍铁渣水泥的压蒸安定性合格,即使在水泥中掺入50%比表面积 $842.9\text{ m}^2/\text{kg}$ 的镍铁渣,水泥的压蒸膨胀率仅为0.11%,大大低于0.5%的GB750—1992要求,由此证明镍铁渣不会因为MgO含量高而影响其作为活性混合材的使用。

关键词:镍铁渣;MgO;活性混合材;掺量;压蒸安定性

中图分类号:TU526

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2016)03-051-07

Feasibility of using ferronickel slag containing high MgO composition as an active mixed material

YANG Huifen, YUAN Xiuxing, WANG Yayun, TAN haiwei, MENG Jiale

(School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P.R.China)

Abstract: A large amount of ferronickel slag containing high MgO composition is discharged every year in China, but it has not found an efficient method to utilize the slag so far. We investigated the feasibility and the effect of using ferronickel slag containing high MgO composition as an active mixed material on the basis of analyzing its composition and performance. The results show that the content of amorphous mineral in the slag is 88.1%. The content of MgO reaches 27.07% and it mainly exists as enstatite and hortonolite. The slag's activity and its dosage used in the cement are affected by its specific surface area. As an active mixing material, its specific surface area should be no less than $454.6\text{ m}^2/\text{kg}$. The bigger the specific surface area of the slag is, the higher the active index is, and the larger the dosage in the cement is. The autoclave soundness of the cement mixed with high-MgO ferronickel slag is qualified. Even if the mixing dosage of the slag with specific surface area of $842.9\text{ m}^2/\text{kg}$ is up to 50%, the autoclave expansion rate of the new cement is only 0.11%, which is significantly lower than 0.5% as required by GB750—92. Therefore, ferronickel slag containing high MgO composition can be used as an active mixed material.

Keywords: ferronickel slag; MgO; active mixed materials; dosage; autoclave soundness

活性混合材已被广泛地在水泥和高性能商品混凝土中用于改善水泥、混凝土的性能,调节水泥、混凝土强度等级,增加水泥、混凝土产量,降低水泥及以水泥为胶凝材料制备的商品混凝土的生产成本。目前使用

收稿日期:2016-01-05

作者简介:杨慧芬(1964-),女,北京科技大学教授,主要从事工业固体废物资源化利用研究,(E-mail) yanghf@ustb.edu.cn。

的活性混合材首选是高炉渣微粉和粉煤灰。为了高附加值地利用高炉渣的显热和成分,钢铁企业已逐渐从高炉渣生产活性混合材转向生产高附加值的矿岩棉材料^[1]。粉煤灰则除了作为活性混合材外,更多地用于生产轻质混凝土^[2]、免烧砖^[3]、陶粒^[4]等。这为性质类似高炉渣、粉煤灰的其他工业废物作为活性混合材使用提供了市场空间。

镍铁渣的排放量很大,仅中国每年排放产量已超过2500万t^[5],目前主要以堆存、填埋方式处置,不仅造成资源浪费,也对环境具有潜在危害^[6]。至今,镍铁渣仅见到少量用于制备镍铁渣微粉^[7]、微晶玻璃^[8]、辅助胶凝材料^[9]、水泥^[10-11]、混凝土隧道衬里^[12]、固定水中重金属离子^[13]、水泥混合材料^[14]等研究报道,而工业应用很少。

镍铁渣虽与高炉渣、粉煤灰等工业废物具有类似的SiO₂、Al₂O₃等活性成分,但由于冶炼原料和工艺的不同,所产镍铁渣的成分与高炉渣、粉煤灰有所不同。中国普遍以硅镁镍矿型红土镍矿为原料采用回转窑-电炉(RKEF)工艺冶炼镍铁,导致排放的镍铁渣MgO含量普遍高于15%^[5-9,14],大大高于高炉渣、粉煤灰中的MgO含量。而GB175—2007《通用硅酸盐水泥》对MgO含量严格限定为不高于6%,除非经GB750—1992《水泥压蒸安定性试验方法》检验的压蒸安定性合格,才可放宽至MgO含量大于6%。因此,高MgO镍铁渣作为活性混合材的使用不如低MgO高炉渣、粉煤灰容易被市场认可,导致其应用量受到限制。

活性混合材市场需求量很大,如果能将高MgO镍铁渣广泛用作活性混合材,则不但可为高MgO镍铁渣寻找大量使用的途径,也为活性混合材提供来源广泛的原料。因此,本研究拟在对高MgO镍铁渣组成、性能分析基础上,分析高MgO镍铁渣作为活性混合材使用的可能性、效果、掺量、水泥压蒸安定性等,为高MgO镍铁渣作为活性混合材使用提供技术支持。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

所用原料包括镍铁渣、GSB14—1510强度水泥、中国ISO671标准砂、饮用纯净水以及二水石膏。镍铁渣取自广西金源镍业有限公司,为水淬渣。经测定,其密度为2.97 g/cm³。粒度较粗,-10 μm+0.45 mm粒级占95.41%,-10 μm+1 mm,占73.39%,-10 μm+2 mm,占45.57%。表1为其主要化学成分。

表1 镍铁渣的主要化学成分/%

Table 1 Main chemical composition of received ferronickel slag/%

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | FeO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | MnO | SO ₃ |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|
| 54.65 | 3.70 | 10.50 | 27.07 | 1.66 | 0.15 | 0.20 | 0.29 | 0.013 | 1.42 | 0.33 | 0.008 3 |

可见,镍铁渣中主要成分为SiO₂、MgO、FeO,占总量的92.22%,其中,MgO含量高达27.07%。如果MgO是以方镁石的形式存在,则可能由于方镁石转化成水化硅酸镁的速度较慢,导致镍铁渣微粉在水泥中的使用范围受到限制。

图1为镍铁渣的矿物组成分析。

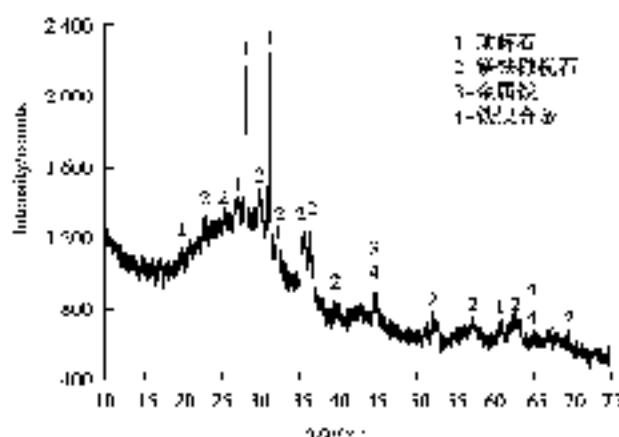


图1 镍铁渣的XRD分析

Fig.1 XRD patterns of received ferronickel slag

可见,镍铁渣中的矿物,主要为非晶态矿物,仅少量以镁铁橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ 、顽辉石 MgSiO_2 及金属铁、铁镍合金等晶体矿物存在。经对其XRD图谱处理、计算,得到的非晶体矿物含量为88.1%,说明镍铁渣具有较大的潜在活性,且镍铁渣中高含量的MgO不是以方镁石 (MgO) 的形式存在,这对镍铁渣作为活性混合材使用具有重要价值。

图2为镍铁渣的形貌分析。可见,镍铁渣为碎屑状物质,放大后明显可见其凝胶状的内部结构,进一步说明镍铁渣具有较大的活性。

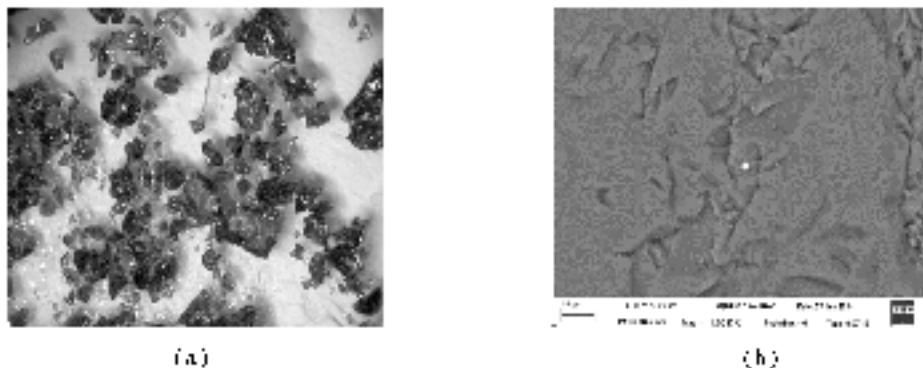


图2 镍铁渣形貌分析

Fig.2 Morphology analysis of the ferronickel slag

1.2 实验方法

根据JC/T 134—2005《水泥原料易磨性试验方法》测定镍铁渣的粉磨功耗指数以确定其可磨性,并采用 $500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ 试验磨获得镍铁渣比表面积与其粒度的关系。选择合适粒度和比表面积的镍铁渣按GB/T 12957—2005《用于水泥混合材的工业废渣活性试验方法》检验镍铁渣的活性,包括其潜在水硬性、火山灰性和活性指数。表2为活性指数检验用镍铁渣胶砂试块所用原料及其质量配比。原料在胶砂搅拌机中充分搅拌混匀,获得砂浆,维持水灰(胶)比为0.5。

表2 镍铁渣粉活性指数检验时胶砂试块的质量比

Table 2 weight ratio of mortar for the activity determination of ferronickel slag

| 胶砂种类 | GSB14—1510 强度水泥/g | 活性镍铁渣粉/g | 中国 ISO 标准砂/g | 水/mL |
|-------|-------------------|----------|--------------|-------|
| 镍铁渣胶砂 | 315 | 135 | 1 350 | 225 |
| 对比胶砂 | 450±2 | — | 1 350±5 | 225±1 |

砂浆用 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 三联模成型,放入标准养护箱养护28 d,并按公式(1)计算镍铁渣活性指数。

$$\text{镍铁渣活性指数} = \frac{\text{镍铁渣胶砂试块的 } 28 \text{ d 抗压强度}}{\text{强度水泥胶砂试块的 } 28 \text{ d 抗压强度}} \times 100\% \quad (1)$$

根据GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》测定镍铁渣胶砂的流动度,根据GBT 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》检验镍铁渣胶砂的煮沸安定性。在此基础上确定镍铁渣掺量对水泥性能的影响,并根据GB 175—2007《通用硅酸盐水泥》对火山灰质水泥活性混合材掺量的限定,计算镍铁渣作为活性混合材的极限用量。最后根据GB/T750—1992《水泥压蒸安定性试验方法》检验极限掺量下新水泥的压蒸膨胀率。

2 结果与分析

2.1 镍铁渣的功耗指数和可磨性分析

表3为镍铁渣粉磨功指数测定过程所得数据。根据公式(1)计算镍铁渣的粉磨功耗指数:

$$W_i = \frac{176.2}{P^{0.23} \times G^{0.82} \times \left(\frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{F_{80}}} \right)}, \quad (1)$$

式中: W_i 为粉磨功指数, MJ/t; P 为成品筛的筛孔尺寸, 本试验定为 74 μm; G 为平衡状态下 3 个 G_i 的平均值, g/r; P_{80} 为成品 80% 通过的粒度, μm; F_{80} 为试样 80% 通过的粒度, μm。

表 3 镍铁渣粉磨功指数测定过程的试验数据

Table 3 Test data obtained in determination of grinding work index for ferronickel slag

| 堆积密度/(kg·m ⁻³) | 700 ml 质量/g | 试样小于 74 μm 的含量/% |
|----------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 1 591 | 1 113.65 | 0.30 |
| $F_{80}/\mu\text{m}$ | $P_{80}/\mu\text{m}$ | 平衡状态每转产量 G/(g · r ⁻¹) |
| 3 030 | 62.35 | 0.427 |

将表 3 中数据带入公式(1)计算可得: $W_i = 121.28 \text{ MJ/t} = 33.69 \text{ kWh/t}$, 说明镍铁渣具有较好的可磨性。

图 3 为镍铁渣比表面积与其粒度的关系。可见, 随着镍铁渣比表面积的增大, 其 80 μm 筛余率降低, d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 逐渐减小。当比表面积 $\geq 464.4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 时, 镍铁渣 80 μm 筛余率 $< 3\%$, 达到国标 $\leq 1\% \sim 3\%$ 的要求, 此时, d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 分别 $\leq 4.39, 10.47, 50.29 \mu\text{m}$ 。

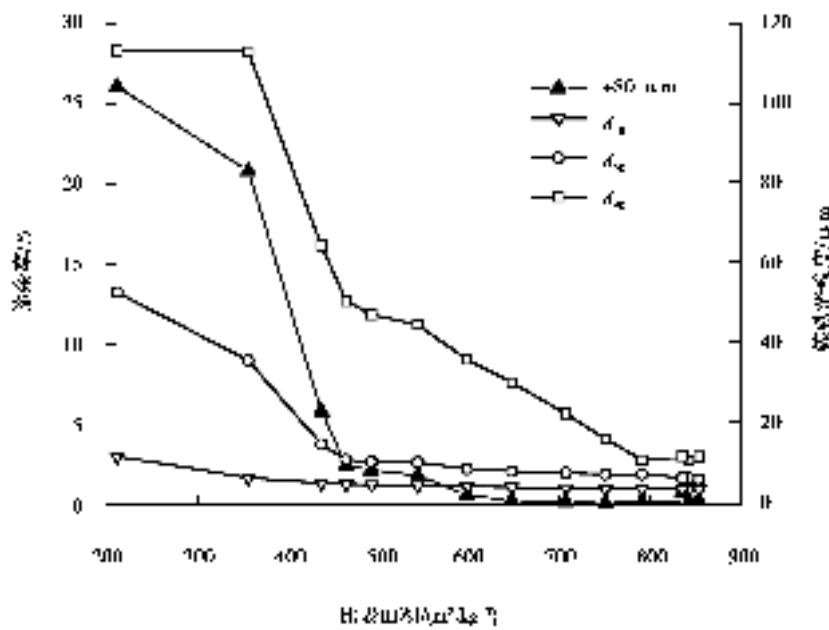


图 3 镍铁渣比表面积与其粒度的关系

Fig.3 Relationship between specific surface area and its particle size of ferronickel slag

2.2 镍铁渣粒度对其使用性能的影响

表 4 为镍铁渣粒度对其使用性能的影响。可见, 随着镍铁渣粒度的减小、比表面积的增大, 其活性指数逐渐增大、流动度逐渐减小, 潜在水硬性、火山灰性、煮沸安定性均合格。要使活性指数达到 $\geq 65\%$ 的 GB/T 12957—2005 要求, 镍铁渣的比表面积需 $\geq 454.6 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。要使流动度 $> 95\%$, 镍铁渣的比表面积不能太大。说明镍铁渣可通过粒度减小获得更高的活性, 但由于流动度的限制, 镍铁渣的粒度并非越小越好。因此, 只有适当地控制比表面积, 镍铁渣可满足作为活性混合材使用性能的要求。

表4 镍铁渣粒度对其使用性能的影响

Table 4 Effect of grinding fineness of ferronickel slag on its application performance

| 镍铁渣粒度 | | | 比表面积/ | 潜在 | 火山 | 活性指数/ | 流动度/ | 煮沸安定性/ | |
|-------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|-----|-------|-------|--------|------|
| 筛余率/% | $d_{10}/\mu\text{m}$ | $d_{50}/\mu\text{m}$ | $d_{90}/\mu\text{m}$ | ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) | 水硬性 | 灰性 | % | % | mm |
| 5.86 | 4.72 | 14.38 | 64.15 | 437.2 | 合格 | 合格 | 62.46 | 111.76 | 0.75 |
| 2.50 | 4.39 | 10.47 | 50.29 | 464.4 | 合格 | 合格 | 66.31 | 110.55 | 0.75 |
| 2.21 | 4.28 | 10.01 | 46.92 | 492.5 | 合格 | 合格 | 69.80 | 108.35 | 0.5 |
| 1.87 | 4.14 | 9.89 | 44.39 | 543.3 | 合格 | 合格 | 72.07 | 104.41 | 0.5 |
| 0.25 | 3.18 | 5.89 | 10.35 | 842.9 | 合格 | 合格 | 82.04 | 95.88 | 1.0 |

镍铁渣作为活性混合材使用,其放射性也不能超标。表5为镍铁渣根据GB 6566—2010《建筑材料放射性核素限量》检验的放射性数值。可见,镍铁渣的放射性很低,符合国标关于建筑主体材料放射性核素限量的要求,可作为活性混合材使用。

表5 镍铁渣的放射性检验数值

Table 5 Radioactive inspection value of ferronickel slag

| 检测项目 | 实测值 | 限量值 |
|---------------------------------------|------|------------|
| 镭-226 放射性比活度(Bq/kg) | 6.7 | — |
| 钍-232 放射性比活度(Bq/kg) | 4.7 | — |
| 钾-40 放射性比活度(Bq/kg) | 33.3 | — |
| 内照射指数(I_{Ra}) | 0.03 | ≤ 1.0 |
| 外照射指数(I_{r}) | 0.04 | ≤ 1.0 |

2.3 镍铁渣掺量对水泥性能的影响

图4为镍铁渣掺量对镍铁渣活性指数的影响。可见,随着镍铁渣掺量的增大,其活性指数逐渐降低。掺量相同时,比表面积越大,活性指数越大。活性指数相同时,镍铁渣比表面积越大,掺量越大。如果同样获得65%的活性指数,比表面积437.2、543.3、842.9 m^2/kg 的镍铁渣,其极限掺量分别为28.2%、38.0%和52.5%。

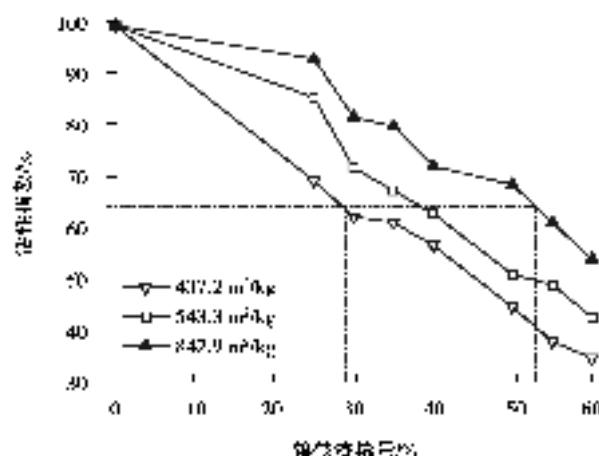


图4 镍铁渣掺量对镍铁渣活性指数的影响

Fig.4 Effect of the amount of ferronickel slag on its active index

镍铁渣属于一种火山灰质水泥活性混合材,其在水泥中的掺量在GB/T 175—2007中有明确规定,其在普通硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥中掺量分别限定为“>5%且≤20%”、“>20%且≤40%”、“>20%且≤50%”。根据计算,以上3种比表面积镍铁渣在上述不同水泥中的实际掺量及由其带入的MgO质量分数见表6。

表6 比表面积对镍铁渣在水泥中实际掺量及带入MgO的影响

Table 6 Effect of specific surface area of ferronickel slag on its amount and MgO content in cement

| 水泥种类 | 不同比表面积时实际掺量/% | | | 不同比表面积时实际MgO质量分数/% | | |
|-----------|---|---|---|---|---|---|
| | 437.2/(m ² ·kg ⁻¹) | 543.3/(m ² ·kg ⁻¹) | 842.9/(m ² ·kg ⁻¹) | 437.2/(m ² ·kg ⁻¹) | 543.3/(m ² ·kg ⁻¹) | 842.9/(m ² ·kg ⁻¹) |
| 普通硅酸盐水泥 | | 5~20 | | | 1.35~5.41 | |
| 火山灰质硅酸盐水泥 | 20~28.2 | 20~38 | 20~40 | 5.41~7.55 | 5.41~10.29 | 5.41~10.83 |
| 复合硅酸盐水泥 | 20~28.2 | 20~38 | 20~50 | 5.41~7.55 | 5.41~10.29 | 5.41~13.54 |

可见,只有普通硅酸盐水泥在实际掺量范围,其MgO质量分数低于6%。其他两种水泥MgO质量分数低于6%的极限掺量均为22.16%。否则,水泥中MgO质量分数必定高于6%。而GB/T750—1992《水泥压蒸安定性试验方法》说明,当MgO质量分数高于6%,如果压蒸安定性检验合格,仍可满足使用要求。

表7为水泥中掺入50%比表面积842.9 m²/kg的镍铁渣获得的新水泥的压蒸膨胀率。可见,掺比表面积842.9 m²/kg的镍铁渣50%时获得的新水泥,其压蒸膨胀率仅0.11%,大大低于0.5%或0.8%的国家标准值。因此,该镍铁渣虽含有很高的MgO,但作为水泥混合材使用时不会因为MgO质量分数高而影响其所制备的水泥的体积安定性,镍铁渣可作为水泥活性混合材使用,使用量可采用表6中实际掺量的高限值。

表7 掺入50%比表面积842.9 m²/kg的镍铁渣获得的新水泥的压蒸膨胀率

Table 7 Autoclave expansion rate of cement added by 50% ferronickel slag with specific surface area of 842.9 m²/kg

| 标准水泥种类 | GB/T750膨胀率/% | 新水泥的压蒸膨胀率/% | 是否合格 |
|------------------------------------|--------------|-------------|------|
| 普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥 | ≤0.5 | 0.11 | 合格 |
| 硅酸盐水泥 | ≤0.8 | 0.11 | 合格 |

3 结论

1)镍铁渣的主要化学成分是SiO₂、MgO、FeO,其中MgO质量分数高达27.07%,但镍铁渣中MgO主要以镁橄榄石和顽辉石等晶体矿物形式存在。镍铁渣中非晶体矿物质量分数约为88.1%,具有较大的潜在活性。

2)镍铁渣的可磨性较好,其功耗指数W_i仅为33.69 kWh/t。

3)镍铁渣的使用性能合格。当镍铁渣比表面积≥454.5 m²/kg,其活性指数≥65%。镍铁渣比表面积为437.2、543.3、842.9 m²/kg时,其在水泥中的极限掺量分别不能超过28.2%、38.0%和52.5%。

4)掺入50%比表面积842.9 m²/kg的镍铁渣制备的新水泥,其压蒸膨胀率仅0.11%,大大低于0.5%或0.8%的国标要求。

参考文献:

- [1]王晓磊,刘晓鹏.利用高炉渣制造岩矿棉工程化技术研究[J].新技术新工艺,2014(1): 110-111.

- WANG Xiaolei, LIU Xiaopeng. Research on technology of manufacturing rockwool engineering using blast furnace slag[J]. The New Technology and New Process, 2014(1): 110-111. (in Chinese)
- [2] Kockal N U, Ozturan T. Effects of light weight fly ash aggregate properties on the behavior of lightweight concretes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 954-965.
- [3] Shakir A A, Naganathan S, Mustapha K N. Properties of bricks made using fly ash, quarry dust and billet scale[J]. Construction and Building Materials, 2013, 41: 131-138.
- [4] 沈阳,刘红梅,杨恒亮.粉煤灰陶粒保温砌块的制备工艺及应用现状[J].新型建筑材料,2012,39(10): 24-27.
- SHEN Yang, LIU Hongmei, YANG Hengliang. Productive technology and application of fly-ash ceramsite insulation block[J]. New Building Materials, 2012, 39(10): 24-27. (in Chinese)
- [5] 马明生,裴忠治.镍铁冶炼渣资源化利用技术进展及展望[J].中国有色冶金,2014, 43(6): 64-70.
- MA Mingsheng, PEI Zhongye. Development and prospect of resource utilization technology of ferronickel smelting slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014, 43(6): 65-70. (in Chinese)
- [6] 孔令军,赵祥麟,刘广龙.红土镍矿冶炼镍铁废渣环境安全性能研究[J].铜业工程,2014(1): 61-64.
- KONG Lingjun ZHAO Xiangling LIU Guanglong. Research on environment safety of the laterite nickel ore smelting ferro-nickel slag[J]. Copper Engineering, 2014(1): 61-64. (in Chinese)
- [7] 石光,刘箴,聂文海,等.辊磨在电炉镍铁渣制备镍铁微粉系统中的应用[J].水泥技术,2014(4): 37-40.
- SHI Guang, LIU Jian, NIE Wenhui, et al. Application of grinding roller in the system of nickel powder preparation from nickel-iron slag using electric furnace[J]. Cement Technology, 2014(4): 37-40. (in Chinese)
- [8] 张文军,李宇,李宏,等.利用镍铁渣及粉煤灰制备CMSA系微晶玻璃的研究[J].硅酸盐通报,2014, 33(12): 3359-3365.
- ZHANG Wenjun, LI Yu, LI Hong, et al. Research of preparing CMSA glass-ceramics with the nickel iron slag and fly ash[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(12): 3359-3365. (in Chinese)
- [9] 万朝均,孟立.镍铁合金矿热炉渣辅助胶凝材料的制备与性能[J].重庆大学学报,2010, 33(1): 119-123.
- WAN Caojun, MENG Li. Preparation of the supplementary cementitious material of ferronickel submerged arc furnace slag and its properties[J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(1): 119-123. (in Chinese)
- [10] Komnitsas K, Zaharaki D, Perdikatsis V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 760-768.
- [11] Lemonis N, Tsakiridis P E, Katsiotis N S, et al. Hydration study of ternary blended cements containing ferronickel slag and natural pozzolan[J]. Construction and Building Materials, 2015, 81(15): 130-139.
- [12] Sakkas K, Panias D, Nomikos P P, et al. Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnels linings[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2014, 43: 148-156.
- [13] Komnitsas K, Zaharaki D, Bartzas G. Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers[J]. Applied Clay Science, 2013, 73: 103-109.
- [14] 段光福,刘万超,陈湘清,等.江西某红土镍矿冶炼炉渣作水泥混合材[J].金属矿山,2012(11): 159-162.
- DUAN Guangfu, LIU Wanchao, CHEN Xiangqing, et al. The laterite nickel ore smelting slag used as cement admixture[J]. Metal Mine, 2012(11): 159-162. (in Chinese)

(编辑 王维朗)