

文章编号:1000-582X(2010)01-0119-05

# 镍铁合金矿热炉渣辅助胶凝材料的制备与性能

万朝均, 孟 立

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

**摘 要:**镍铁合金矿热炉渣大量堆存,数量越来越多,已经严重影响镍行业的可持续发展。通过粉磨,镍铁合金矿热炉渣被机械活化,可用其制得辅助胶凝材料,实现了对镍铁合金矿热炉渣的综合利用。用其等质量取代水泥 10%~40%,随着掺量增加,水泥标准稠度用水量逐渐降低,胶砂流动度逐渐提高;胶砂抗压强度逐渐降低,抗折强度先增加,掺量超过 10%后逐渐降低,折压比逐渐升高。试验结果表明,镍铁合金矿热炉渣可以用作辅助胶凝材料,并具有提高抗折强度、增塑减水等作用。

**关键词:**镍铁合金矿热炉渣;胶凝材料;抗折强度;抗压强度;折压比

中图分类号: TU528.041

文献标志码: A

## Preparation of the supplementary cementitious material of ferronickel submerged arc furnace slag and its properties

WAN Chao-jun, MENG Li

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** The ferronickel submerged arc furnace slags are stored up more and more, as a result, seriously influenced the sustainable development of the nickel industry. By grinding, the ferronickel submerged arc furnace slag is mechanically activated, then can be used as supplementary cementitious material, thus a comprehensive utilization way of ferronickel submerged arc furnace slag is developed. Using such processed slag to replace cement from 10% to 40% in mass, with the increase of replacing dosage, the water demand of standard consistency of cement paste is lowered, the fluidity of mortar is raised; the compressive strength of mortar is decreased; the flexural strength is increased followed by a decrease after the dosage is above 10%, the ratio of flexural strength to compressive strength is increased. The experimental results indicate that the ferronickel submerged arc furnace slag can be used as supplementary cementitious material and has an increase of flexural strength and effect of plasticizing and water reducing.

**Key words:** ferronickel submerged arc furnace slag; cementitious material; flexural strength; compressive strength; ratio of flexural strength to compressive strength

镍是生产不锈钢的必需合金元素,是重要的战略金属。随着镍矿资源的日益开发,用红土镍矿冶炼镍成为新的发展趋势。红土镍矿的冶炼工艺有两

种,即火法工艺和湿法工艺<sup>[1]</sup>。在湿法工艺中,从传统的高压氨浸工艺到目前的加压酸浸工艺<sup>[2]</sup>,都存在工艺复杂、流程长、工艺条件对设备要求高、环境

收稿日期:2009-09-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50772136/E020501)

作者简介:万朝均(1970-),男,重庆大学副教授,主要从事高性能水泥基材料机理与性能、建筑节能、固体废弃物建材资源化利用的研究,(Tel)023-65127326;(E-mail)cjwan@cqu.edu.cn。

污染重等问题,因而,火法工艺更具发展潜力。早期的火法工艺以生产纯镍产品为主,需经粗炼、一次精炼、二次精炼等工序,不仅工艺复杂、成本高,而且镍矿得不到充分利用。近年来开发了一种以生产镍铁中间合金为产品的新工艺。镍铁用于不锈钢生产具有优势,由于镍铁本身含铁,提高了镍矿的利用率,另外,由于镍铁合金自身熔点较纯镍金属低,冶炼过程中可以有效降低能耗,提高生产效率,因此深受不锈钢企业的欢迎,镍铁占不锈钢行业耗镍量的比例已超过 1/3,并仍在逐年上升。

用红土镍矿生产镍铁大都采用矿热炉还原熔炼,炉渣量可以占到原料的 80%~90%<sup>[3]</sup>,数量巨大。由于这种炉渣不会对环境造成化学污染,在国际上主要用于在沿海地区填海造地。如果工厂深处内陆,其大量堆存将占用越来越多的土地,日益成为阻碍工厂发展和镍铁新工艺推广应用的主要问题。中国每年产生铁合金渣约 1 000 万吨,并且每年还以约 800 万吨的速度继续增加<sup>[4]</sup>,镍铁合金矿热炉渣在铁合金渣中占有相当大的比重。因此,尽早寻求经济合理的技术途径,正确处置和综合利用镍铁合金矿热炉渣,对保持镍行业的持续健康发展和新技术的推广应用具有重要的战略意义。

冶金炉渣在建筑材料领域的资源化利用已经有大量成功案例,中国冶金炉渣利用率约为 72%<sup>[5]</sup>,利用途径主要为水泥混合材、混凝土掺合料、道路材料、回填材料、砖和砌块等建筑制品,以及用作农肥改良酸性土壤<sup>[6]</sup>。国外冶金炉渣的主要利用途径包括制备波特兰水泥、用作高强混凝土集料的替代材料、替代石灰石集料用作路基材料、用于制备防滑路面砖<sup>[7]</sup>以及水硬性路面胶凝材料<sup>[8]</sup>等。为了更好更广泛地综合利用冶金炉渣,对其胶凝性能和火山灰性能等的相关基础研究工作也逐渐展开<sup>[9]</sup>。镍铁合金矿热炉渣作为冶金炉渣中综合利用率相对较低的一种,在国外主要用作混凝土细集料<sup>[10]</sup>、与石灰石和矾土复合制作高铝水泥<sup>[11]</sup>、与碱激发剂复合制作复合无机聚合物<sup>[12-13]</sup>等;国内对镍铁合金矿热炉渣的利用研究尚鲜有报道。

镍铁合金矿热炉渣具有与高炉矿渣类似的形成过程和组成成分,鉴于对高炉矿渣用作水泥混合材和混凝土掺合料的研发已相当普遍,是否也能用镍铁合金矿热炉渣制备出性能良好的水泥混合材和混凝土掺合料,从而用作水泥混凝土辅助胶凝材料呢?

笔者对此进行了研究。

## 1 原材料与试验方法

以西南不锈钢公司的镍铁合金矿热炉渣(灰褐色、大块状)为原料,破碎至粒度 7 mm 左右(笔者试验球磨要求的入磨物料粒度),然后用球磨机粉磨。不同粉磨时间获得的粉体的比表面积如表 1 所示。

表 1 不同磨细时间获得的镍铁合金矿热炉渣粉体的比表面积

磨细时间/min	30	60	90	120
比表面积 ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	254	367	546	680

将磨细的镍铁合金矿热炉渣粉作为辅助胶凝材料,参照现行水泥国家标准对这种辅助胶凝材料的性能进行研究。

试验中采用的水泥为重庆拉法基水泥厂生产的 P.O 42.5R 水泥,经检定,品质符合国家标准 GB 175—2007;采用的标准砂为厦门艾思欧标准砂有限公司生产的 ISO 标准砂,品质符合国家标准 GB 178—1997。

## 2 试验结果分析

### 2.1 镍铁合金矿热炉渣基本性质

#### 2.2.1 易磨性

镍铁合金矿热炉渣需经过粉磨实现机械活化,因而,其易磨性的好坏直接关系到生产成本。图 1 是镍铁合金矿热炉渣与高炉矿渣、粉煤灰在相同磨机上粉磨不同时间得到的粉体的比表面积对比情况。

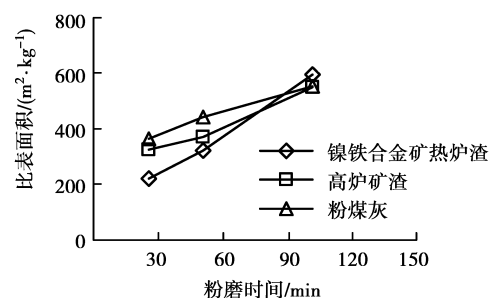


图 1 镍铁合金矿热炉渣与高炉矿渣、粉煤灰在不同粉磨时间下的比表面积

从图 1 中可以看出,当粉磨时间较短时,粉磨相同时间,镍铁合金矿热炉渣粉的比表面积小于高炉矿渣粉和粉煤灰的比表面积,这是由于入磨粒径不同所致。随着粉磨时间的延长,增加相同粉磨时间,镍铁合金矿热炉渣粉的比表面积增加值大于高炉矿渣粉和粉煤灰的比表面积增加值,说明其后期的易磨性并不比矿渣和粉煤灰差。

2.1.2 化学成分

镍铁合金矿热炉渣的化学成分如表 2 所示。

表 2 镍铁合金矿热炉渣化学成分分析结果 wt%

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	烧失量
27.82	41.69	5.11	4.48	0.18	17.40	0.65	0.17	0.04	-1.6

2.1.3 微观分析

为观察镍铁合金矿热炉渣粉的颗粒形貌,对渣粉样进行了 SEM 分析,结果如图 2 所示。由图 2 可以看到,镍铁合金矿热炉渣粉的颗粒形貌部分近似于椭球体。

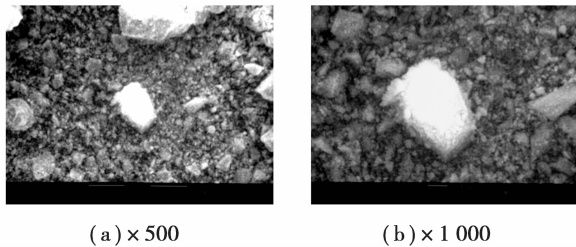


图 2 镍铁合金矿热炉渣粉的 SEM 照片

为了定性分析镍铁合金矿热炉渣粉的矿物组成,对渣粉样进行了 XRD 定性分析,结果如图 3 所示。

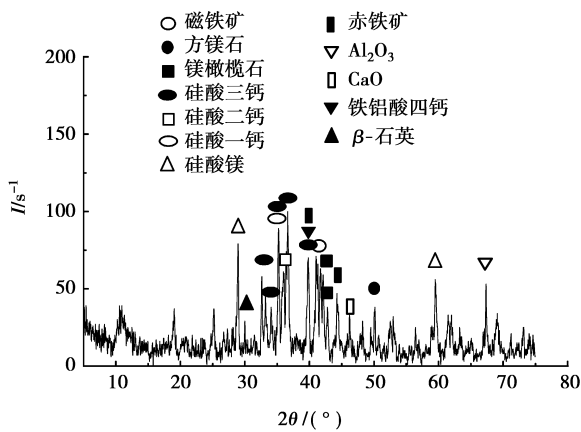


图 3 镍铁合金矿热炉渣粉的 XRD 定性分析图谱

由定性 XRD 图谱可以看出,镍铁合金矿热炉渣粉中含有硅酸三钙、硅酸二钙、硅酸一钙和铁铝酸四钙等结晶矿相和部分非晶相,具备用作胶凝材料的潜力。

2.2 镍铁合金矿热炉渣粉对水泥标准稠度用水量、凝结时间及胶砂流动度的影响

2.2.1 对水泥标准稠度用水量及凝结时间的影响

以不掺镍铁合金矿热炉渣粉的纯水泥胶凝体系为基准,用粉磨 120 min 的镍铁合金矿热炉渣粉等质量取代水泥为含镍铁合金矿热炉渣粉的胶凝体系,按照与纯水泥胶凝体系完全相同的试验方法(即 GB/T 1346—2001)进行标准稠度用水量和凝结时间的测定。试验结果如表 3。

表 3 含不同掺量镍铁合金矿热炉渣粉的胶凝体系的标准稠度用水量及凝结时间

序号	水泥 /g	渣粉 /g	标准稠度用水量/%	初凝时间 /min	终凝时间 /min
1	500	0	27.0	99	171
2	450	50	26.4	105	175
3	400	100	25.4	110	180
4	350	150	24.2	113	186
5	300	200	23.4	121	192

从表 3 标准稠度用水量试验结果可以看出,镍铁合金矿热炉渣粉掺入水泥胶凝体系中,可以减少胶凝体系的标准稠度用水量,即具有一定的减水效应。这一点可以从 2.2.2 节胶砂流动度试验结果中得到进一步证实。

从表 3 中凝结时间试验结果可以看出,保持标准稠度用水量,随着镍铁合金矿热炉渣粉掺量的增加,尽管胶凝体系的水胶比有所降低,但初凝时间、终凝时间仍有所延长,也即镍铁合金矿热炉渣粉对胶凝体系有一定的缓凝作用。这是因为渣粉的加入,“稀释”了水泥的“浓度”所致。可以预见,如果保持水胶比不变,镍铁合金矿热炉渣粉对胶凝体系的缓凝作用会更加明显。

2.2.2 对胶砂流动度的影响

水泥胶砂流动度测定按 GB/T 2419—2005 进行,试验结果如图 4。可以看出,水灰比保持一定时,镍铁合金矿热炉渣粉作为辅助胶凝材料等质量取代水泥可以明显提高胶砂流动度,即增塑效应明显,这与 2.2.1 节阐述的其具有减水效应相一致。

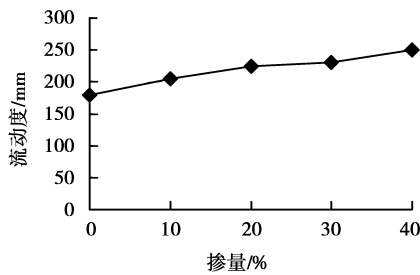


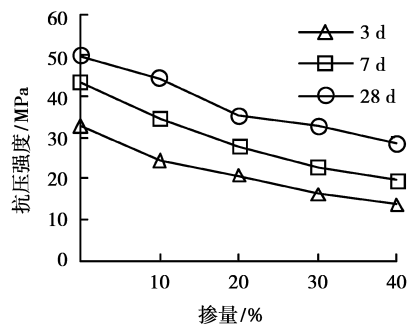
图4 含镍铁合金矿热炉渣粉水泥的胶砂流动度

### 2.3 镍铁合金矿热炉渣粉对胶砂强度的影响

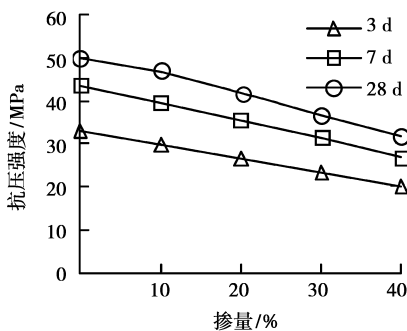
为了研究镍铁合金矿热炉渣粉对胶砂强度的影响,以不掺镍铁合金矿热炉渣粉的符合 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》的纯水泥胶凝体系为基准,用粉磨 30 min 和 120 min 的镍铁合金矿热炉渣粉等质量取代水泥为含镍铁合金矿热炉渣粉的胶凝体系,按照与纯水泥胶凝体系完全相同的试验方法(即水胶比为 0.50)进行胶砂强度试验。为了更好地观察胶砂的强度发展趋势,试验中增加 7d 龄期。抗压强度、抗折强度试验结果分别如图 5、6 所示。

#### 2.3.1 镍铁合金矿热炉渣粉对胶砂抗压强度的影响

从图 5 可以看出,无论是粉磨时间为 30 min 的镍



(a)粉磨30 min的镍铁合金矿热炉渣粉



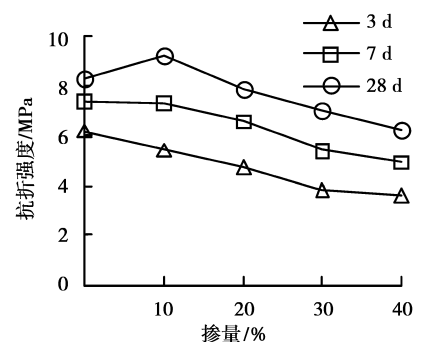
(b)粉磨120 min的镍铁合金矿热炉渣粉

图5 含不同掺量镍铁合金矿热炉渣粉的胶砂抗压强度

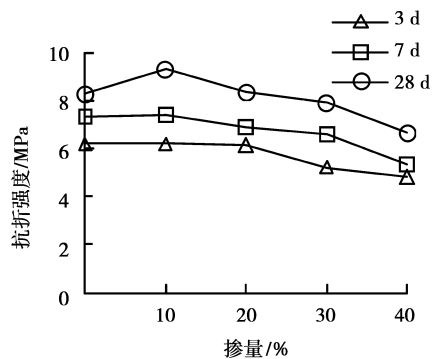
铁合金矿热炉渣粉,还是粉磨时间为 120 min 的镍铁合金矿热炉渣粉,用其等质量取代水泥都会使胶凝体系的各龄期强度不同程度降低,而且,随着掺量的增大,降低程度逐渐越大。掺量一定时,粉磨 120 min 镍铁合金矿热炉渣粉较粉磨 30 min 镍铁合金矿热炉渣粉对胶砂抗压强度的降低程度有所减小。

#### 2.3.2 镍铁合金矿热炉渣粉对胶砂抗折强度的影响

由图 6 可以看出,随着镍铁合金矿热炉渣粉掺量的增加,3 d、7 d 胶砂抗折强度整体上呈降低趋势,掺 10% 粉磨 120 min 镍铁合金矿热炉渣粉的 3 d、7 d 胶砂抗折强度与基准胶砂相比略有提高,对于不同细度镍铁合金矿热炉渣粉,掺量为 10% 的 28 d 胶砂抗折强度均高于基准胶砂,其中,粉磨 120 min 镍铁合金矿热炉渣掺量为 10% 时,28 d 抗折强度达到 9.3 MPa,与基准相比提高 12.4%。



(a)粉磨30 min的镍铁合金矿热炉渣粉



(b)粉磨120 min的镍铁合金矿热炉渣粉

图6 含不同掺量镍铁合金矿热炉渣粉的胶砂抗折强度

这一试验结果揭示出:1)镍铁合金矿热炉渣粉具有潜在活性,能提高胶凝体系抗折能力,换言之,含适当掺量的镍铁合金矿热炉渣粉的胶凝体系具有更好的抗折强度,适宜用于道路等需要高抗折强度的场合;2)机械粉磨有效提高了镍铁合金矿热炉渣粉的自身活性。

### 2.3.3 镍铁合金矿热炉渣粉对胶砂强度折压比的影响

根据图5、6所示试验数据,可以计算出含不同掺量镍铁合金矿热炉渣粉的胶砂的抗折强度与对应抗压强度之比,称为该胶砂强度折压比。折压比计算结果如图7所示。

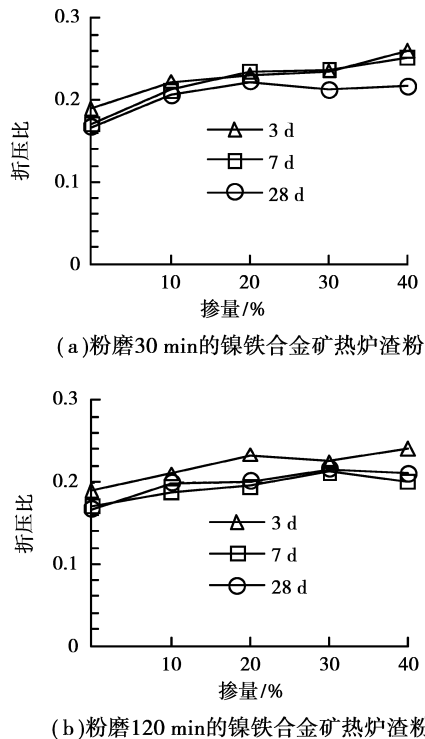


图7 含不同掺量镍铁合金矿热炉渣粉胶砂强度折压比

可以看出:随着镍铁合金矿热炉渣粉掺量的增加,胶砂折压比逐渐增加,3d折压比提高较大,28d折压比增加趋势变缓,说明早期抗折强度的增长速度相对比抗压强度的增长速度快,而后期则相对较慢。

胶砂折压比的提高意味着砂浆体系延性和柔韧性的提高<sup>[14-15]</sup>,这在一定程度上改善了砂浆体系的力学性能。

## 3 结论

1) 镍铁合金矿热炉渣具有减水增塑效应,可以明显提高水泥胶凝体系工作性能;

2) 随着镍铁合金矿热炉渣掺量的增加,胶砂抗压强度逐渐降低,28d胶砂抗折强度先增加,掺量超过10%后逐渐降低,折压比随掺量的增加呈逐渐增加趋势;

3) 机械激发提高了镍铁合金矿热炉渣的自身活性,但并不足以对整个胶凝体系抗压强度的提高有

明显贡献,尚需采取进一步的活化措施,以实现更好的增强效应。

## 致谢

感谢四川西南不锈钢有限责任公司为本课题的完成提供了部分经费资助。

## 参考文献:

- [1] 朱景和. 世界镍红土矿资源开发与利用技术分析[J]. 世界有色金属, 2007(10): 7-9, 12.  
ZHU JING-HE. Exploration laterite-nickel ore and analysis on utilization technology[J]. World Nonferrous Metals, 2007(10): 7-9, 12.
- [2] 刘晓民, 鹿宁, 等. 不锈钢业的迅猛发展促进镍铁生产厂建设[J]. 不锈: 市场与信息, 2006(12): 13-17.  
LIU XIAO-MIN, LU NING, et al. The development of stainless steel industry promote the construction of ferronickel factory [J]. Stainless: Market and Information, 2006(12): 13-17.
- [3] MARAGKOS I, GIANNOPOULOU P I, PANIAS D. Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(2): 196-203.
- [4] 范春平, 倪文, 等. 利用铁合金渣制备胶凝材料及其微观分析[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(3): 537-541.  
FAN CHUN-PING, NI WEN, et al. Preparation of cementitious materials with ferroalloy slag and its microscopic analysis[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(3): 537-541.
- [5] 朱桂林, 孙树杉, 赵群, 等. 冶金渣资源化利用的现状和发展趋势[J]. 中国资源综合利用, 2002(3): 243-246.  
ZHU GUI-LIN, SUN SHU-SHAN, ZHAO QUN, et al. Present status and development trends of utilization of metallurgical cinder [J]. Comprehensive Utilization of Chinese Resources, 2002(3): 243-246.
- [6] 杨慧芬, 张强. 固体废物资源化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] TSAKIRIDIS P E, PAPADIMITRIOU G D, TSIVILIS S, et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 805-811.
- [8] MAHIEUX P-Y, AUBERT J-E, ESCADEILLAS G. Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(2): 742-747.

(下转第128页)

- based on auto gain control [J]. IEEE Transactions on Audio, Speech, and Language Processing, 2006, 14(1): 177-190.
- [11] IKEDA YH, OHSHIMA T, TSUNOTANI M, et al. Auto gain-control tran impedance amplifier with low noise and wide input dynamic range for 10 Gbps optical communication systems [J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2001, 36(9): 1303-1308.
- [12] TEBBANI S, GODOY E, FONT S. Stability analysis and control of a gain-varying converter using the serial and parallel auto regulated configuration topology[C]// 2004 IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference, June 20-25, 2004, Aachen, Germany. Piscataway NJ: IEEE, 2004;3438-3443.
- [13] LAI J J, LEE C H, WANG H S. A low-cost equalizer-based auto-gain-control scheme for high-speed transceiver applications[C]// 2005 IEEE VLSI-TSA International Symposium on VLSI Design, Automation and Test, (VLSI-TSA-DAT), April 27-29, 2005, Hsinchu, Taiwan. [S. l.]: IEEE, 2005; 124-127.
- [14] ZHAO F. Pattern-based fuzzy predictive control for a chemical process with dead time [J]. Engineering Application of Intelligence, 2000,13(1):37-45.
- [15] CHROUST S, VINCZE M. Improvement of the prediction quality for visual servoing with a switching Kalman filter [J]. The International Journal of Robotics Research, 2003, 22(10/11):905-922.

(编辑 王维朗)

(上接第 123 页)

- [9] MUHMOOD L, VITTA S, VENKATESWARAN D. Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags[J]. Cement and Concrete Research, 2009,39(2): 102-109.
- [10] KAJIWARA, TOSHITAKA. Ferronickel slag fine aggregate for concrete [C] // Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Processing Materials for Properties, November 7-10, 1993, Honolulu, USA. [S. l.]: IEEE, 1993; 857-860.
- [11] DOURDOUNIS E, STIVANAKIS V, et al. High-alumina cement production from FeNi-ERF slag, limestone and diasporic bauxite [J]. Cement and Concrete Research,2004,34(6): 941-947.
- [12] KOMNITSAS K, ZAHARAKI D, PERDIKATSI V. Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags[J]. Advances In Geopolymer Science & Technology,2007, 42(9): 3073-3082.
- [13] KOMNITSAS K, ZAHARAKI D, PERDIKATSI 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.
- [14] 张义顺,李艳玲,徐军,等. 纤维素醚对砂浆性能的影响[J]. 建筑材料学报,2008,11(3): 359-362.  
ZHANG YI-SHUN, LI YAN-LING, XU JUN, et al. Influence of cellulose ether on mortar performance[J]. Journal of Building Materials,2008,11(3): 359-362.
- [15] 邱树恒,黄春泉,高建明. 硅灰和矿渣掺合料对高强混凝土抗渗性的影响[J]. 水泥应用,2002(6): 58-59.  
QIU SHU-HENG, HUANG CHUN-QUAN, GAO JIAN-MING. Effect of silica fume and blast furnace slag on super high strength concrete impermeability[J]. Cement Utilization,2002(6): 58-59.

(编辑 王维朗)