

УДК: 669.69.504.06

DOI: 10.52531/1682-1696-2022-22-1-31-39

Научная статья

ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ФЕРРОНИКЕЛЕВЫХ ШЛАКОВ МЕТАЛЛУРГИИ В ТОВАРНЫЕ ПРОДУКТЫ

А.А. Фролов, М.Я. Бикбау
ООО МЕЖДУНАРОДНЫЙ ИНСТИТУТ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

Статья посвящена проблеме переработки техногенных отходов промышленности в виде шлаков металлургических и других производств, составляющих только в России вместе с золами других отраслей более 80 млрд т, занимающих значительные земельные участки и негативно влияющих на экологию среды обитания. Приводятся экспериментальные результаты по переработке высокомагнезиальных шлаков ферроникелевого производства в КНР в связи с отсутствием технологий переработки, которые занимают среди отходов промышленности четвертое место в стране по объему и насчитывают миллиарды т, значительно ухудшающих экологию КНР. Сотрудничество институтов Российской академии естественных наук и предприятий КНР позволило разработать новые подходы к эффективной переработке высокомагнезиальных шлаков в полезный товарный продукт – практическая реализация. Открытия явления нанокapsуляции дисперсий, зарегистрированного РАЕН.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокомагнезиальные шлаки, механохимия, нанокapsуляция, наноцементы, грануляты, бетоны.

Ознакомление с существующим опытом работы металлургических заводов России и других стран показывает, что проблема переработки высокомагнезиальных шлаков многие годы привлекает внимание ученых и инженеров в связи с значительным содержанием оксида магния в виде различных рудообразующих минералов в никель- и железосодержащих рудах. Так на месторождениях Урала, высокомагнезиальные руды Серовского месторождения включают до 30% и более оксида магния в следующих соединениях: антигорит – $Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$, тальк – $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$, никелевый тальк – $Ni_2[(OH)_6Si_3O_2]$, а также гематит и корунд.

PROCESSING OF HIGH-MAGNESIUM FERRONICKEL SLAGS OF METALLURGY INTO COMMODITY PRODUCTS

A.A. Frolov, M.Y. Bikbaу
INTERNATIONAL IMET

This article is devoted to the problem of processing technogenic waste in the form of slags from metallurgy and other industries, which only in Russia together with ash from other industries make up more than 80 billion tons, occupying significant land plots and negatively affecting the ecology of the environment. Experimental results are given on the processing of high-magnesian slags from ferronickel production in the PRC due to the lack of processing technologies, which occupy the fourth place among industrial waste in the country in terms of volume and amount to billions of tons, significantly degrading the ecology of the PRC. Cooperation of the institutes of the Russian Academy of Natural Sciences and enterprises of the PRC made it possible to develop new approaches to the efficient processing of high-magnesium slags into a useful commercial product by the practical implementation of the Discovery of the phenomenon of nanocapsulation of dispersions, registered by the Russian Academy of Natural Sciences.

KEY WORDS: high-magnesium slags, mechanochemistry, nanocapsulation, nanocements, granulate, concretes.

В связи с отсутствием новых технологий переработки такие высокомагнезиальные шлаки металлургии, например, Уральского региона, в основном, образуют отвалы и реализуются в настоящее время по ценам 100–150 руб. за тонну с применением в виде сыпучих и ограничениями для производства более ценных товарных продуктов в связи с нестабильностью и особенностями химического состава.

Переработка высокомагнезиальных руд в металлургии международная проблема. В частности, в КНР, практически не перерабатываемые высокомагнезиальные шлаки ферроникелевого производства уже насчитывают миллиарды т и среди отходов заняли в КНР четвертое место.

Например, в рудах завода Синьхай, провинции Шаньдун, КНР содержание оксида магния достигает 35% масс., их минералогия представлена хризотилом

– $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, лизардитом – $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5 [(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и антигоритом – $\text{Mg}_6 [(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$.

Высокое содержание оксида магния в сырье требует, особенно при более низком содержании железа, сверхнормативных энергозатрат и усложняет технологический процесс выплавки металлов из руды, а также ставит проблему переработки в полезные материалы и изделия ферроникелевых высокомагнезиальных шлаков.

Наибольшие проблемы переработки ферроникелевых шлаков связаны с высоким содержанием в них оксида магния, значительно усложняющим их переработку и применение. Так действующий стандарт КНР GB 175-2007 «Портландцемент общего назначения» формулирует пункт – «Содержание оксида магния в цементе не более 6,0%». Избыток оксида магния сверх указанного вызывает ухудшение свойств цементов и возможное разрушение изделий и конструкций на их основе.

Именно избыток содержания MgO в ферроникелевом шлаке завода Синьхай (табл. 1) значительно ограничивает возможности добавления шлака в портландцемент по технологической схеме завода, по которой вводится в цемент при его помоле не более 10% шлака (табл. 2).

В настоящее время многие предприятия металлургии ищут и пытаются применить различные новые технологии по снижению содержания оксида магния в исходных рудах и ферроникелевых высокомагнезиальных шлаках.

Так российские предприятия ведут гидрометаллургическую переработку исходной высокомагнезиальной никелевой руды минеральными кислотами для выщелачивания оксида магния из окисленных руд Серовского месторождения России.

Предлагаемая технология включает гидрохимическое обогащение руд до никелевых концентратов, пригодных для пирометаллургического передела, с попутным получением товарного продукта – оксида магния.

Особенностями предлагаемой технологической схемы являются:

- использование пирогидролиза (процесса Рутнера) раствора после осаждения сульфидного Ni-Co концентрата для выделения оксида магния и регенерации основной части соляной (или азотной) кислоты, необходимой для выщелачивания;

- регулирование pH растворов при извлечении в сульфидный концентрат Ni, Co и Fe оксидом магния;

- попутное получение чистого оксида магния – товарного продукта для огнеупоров.

К сожалению, исключение оксида магния выщелачиванием из высокомагнезиальной окисленной никелевой руды требует значительных изменений в технологии плавок руд металлургических предприятий. Ближайшие решения предлагает мировой опыт по извлечению MgO непосредственно из ферроникелевых высокомагнезиальных шлаков как товарного продукта.

Так в работе [9] предлагается извлечение магния из шлака выщелачиванием в растворе HCl. Экстракция 97% магния была получена при выщелачивании шлака молярной HCl, соотношении твердое вещество: жидкость 1:40 (г/мл) и температуре 80° С через 24 часа. Очистку раствора проводили, доводя pH раствора при 95° С с добавлением порошка MgO. Брусит высокой чистоты ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) был получен осаждением Mg в диапазоне pH 11–12, при скорости перемешивания 300 об/мин и времени перемешивания 4 часа. Прокаливание брусита при температуре 1000° С полностью преобразовало брусит в порошок периклаза (MgO) через 240 мин.

В работе [10] разрабатывается новая технология извлечения магния из ферроникелевых шлаков, который в связи с значительной дороговизной и сложностью процесса, предлагается использоваться для изготовления алюминиевых сплавов, а также в литейных цехах для десульфурации стали. Алюминиевая промышленность, использующая магний в качестве материала сплава, стремится повысить

ТАБЛИЦА 1.

Химический состав железоникелевого шлака завода Синьхай, КНР

Название компонента	Ni	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	п.п.п.
Содержание, % масс.	0,052	4,87	52,49	4,14	0,87	2,45	31,23	0,514	0,64

ТАБЛИЦА 2.

Баланс техногенного сырья для действующего цементного производства завода Синьхай, провинции Шаньдун, КНР

Название расходного материала	Клинкер портландцемента	Высокомагнезиальный шлак завода Синьхай	Летающий пепел (пыль возгона)	Гипс обессеривания
Сумма добавки шлака в клинкер (десять тысяч т/год в том числе, %:	157,3 (69,63%)	23,2 (10,27%)	28,9 (12,79%)	16,5 (7,31%)

прочность, пластичность и коррозионную стойкость изделий.

В работе [11] предлагается извлечение магния из ферроникелевого шлака плавлением с щелочами и выщелачиванием соляной кислотой. Для отделения диоксида кремния проводили щелочное плавление смеси ферроникелевого шлака и Na_2CO_3 при 1000°C в течение 60 минут с последующим выщелачиванием водой при 100°C в течение 60 минут с процентным содержанием твердого вещества и жидкости 20%.

Остаток от выщелачивания, полученный в результате выщелачивания водой, затем выщелачивали с использованием вспомогательного раствора соляной кислоты для извлечения магния. В процессе кислотного выщелачивания меняли температуру и время выщелачивания, а также концентрацию хлористоводородной кислоты. Самый высокий процент извлечения магния составляет 82,67%, что является результатом оптимальных условий кислотного выщелачивания при температуре 80°C в течение 30 минут с использованием 2М раствора HCl .

В работе [12] оценена возможность извлечения магния из ферроникелевого шлака путем восстановления в вакууме. Термодинамические расчеты, подтвержденные экспериментами, показали, что оксид магния в шлаке может быть восстановлен до газообразного магния с помощью Si , FeSi , Al и C с минимальными температурами восстановления 2324, 2530, 1678 и 2580 K при 100000 Па соответственно. При восстановлении шлака с добавками 50 мас.% Si и 30 мас.% CaO при 1573 K в течение 3 часов при 10 Па извлечение магния достигло 97,74%.

На металлургических заводах в мире и заводе Синьхай, провинции Шаньдун, КНР широко применяемая доменная грануляция огненно-жидких шлаков исключает применение выше изложенных весьма сложных и дорогостоящих направлений извлечения MgO или Mg для переработки высокомагнезиальных ферроникелевых шлаков. К настоящему времени на территории только завода Синьхай скопилось уже более 70 млн т шлаков.

Основными проблемами переработки высокомагнезиальных ферроникелевых шлаков являются :

- ограничение количества 5–10% масс. при вводе в портландцемент в связи с снижением гидравлической активности и ухудшением свойств шлакопортландцементов;
- реакции взаимодействия избыточного оксида магния в процессе затворения и твердения цементного камня, приводящее к его деструкции;
- неясная роль стеклофазы в высокомагнезиальных шлаках придоменной грануляции при их гидратации и твердении в растворах и бетонах.

Для решения проблемы эффективной переработки высокомагнезиальных шлаков в товарные продукты нами сделан упор на переработку высокомагнезиаль-

ных ферроникелевых шлаков доменной грануляции без применения сложного технологического оборудования и процессов, на подходах механохимии и нанокapsуляции (1–4), проведено исследование минералогии, морфологии шлаков и изучение возможности обеспечения высоких строительно-технических свойств продукции на основе таких шлаков.

От завода Синьхай, КНР для нашей работы было получено несколько тонн высокомагнезиальных ферроникелевых шлаков составом по табл. 1.

Полученные шлаки были подвергнуты различным методам анализа и подтвердили свою практическую идентичность по гранулометрии, химическому, минералогическому составам и морфологии шлакам при доменной грануляции, когда раскаленный материал сбрасывается в водную среду с резким охлаждением. Гранулометрический состав полученных двух проб ферроникелевых шлаков завода Синьхай представлен сферическими частичками средними размерами от 5–7 до 1 мм и их обломками.

Наиболее важным для оценки возможности эффективного применения ферроникелевых шлаков завода Синьхай в производстве наноцементов и изделий на их основе было детальное изучение их минералогического состава для определения присутствия оксида магния в материале и его морфологии.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОГИИ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ШЛАКОВ ЗАВОДА СИНЬХАЙ

Основные результаты показал разработанный нами метод рентгеноструктурного количественного анализа (установка ДРОН-2), который позволил определить, что основной минеральной фазой в ферроникелевых шлаках завода Синьхай является форстерит – Mg_2SiO_4 и его твердые растворы с фаялитом – Fe_2SiO_4 при значительном (более 90%) преобладании форстерита, связывающего оксид магния. Второй по содержанию фазой в ферроникелевых шлаках завода Синьхай является кварц. Кремнезем представлен в виде бетта-кварца, а также присутствует в основной части стеклофазы (рис. 1, 2).

Наша оценка количественного соотношения фаз в ферроникелевых шлаках завода Синьхай по данным рентгеновского количественного анализа показала, % масс.:

- Форстерит (включая его твердые растворы с фаялитом) – 70;
- кварц в бетта-форме – 10;
- стеклофаза – 20;
- оксид магния – отсутствует.

Весьма важным является установление нами фактического отсутствия оксида магния – наиболее опасного компонента во всех цементах и растворах с точки зрения обеспечения стабильности их строительно-технических свойств. На рис. 3 нами приводится диф-

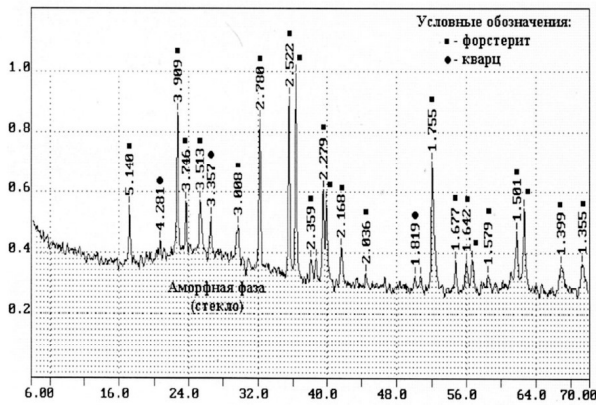


Рис. 1. Дифрактограмма ферроникелевого шлака завода Синьхай проба № 1. На рис. показаны дифракционные отражения минеральных фаз – форстерита и бета-кварца

рактограммы исследованных высокомагнезиальных ферроникелевых шлаков завода Синьхай с дифрактограммой кристаллического оксида магния (периклаза), демонстрирующих отсутствие опасного периклаза в высокомагнезиальных шлаках.

Таким образом оксид магния, как было нами установлено, в высокомагнезиальных ферроникелевых шлаках завода Синьхай свободный оксид магния (периклаз) отсутствует, и он полностью связан в минерал – форстерит, Mg_2SiO_4 .

ГИДРАТАЦИЯ Mg_2SiO_4 И РОДСТВЕННЫХ ОРТОСИЛИКАТОВ, А ТАКЖЕ ЦЕМЕНТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Большинство ортосиликатов по [5] практически не взаимодействуют с водой в обычных условиях. Это относится как к минералам 1-й группы – Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , так и к ортосиликатам оливиновой группы – Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , $\gamma-Ca_2SiO_4$. При затворении этих минералов водой тепловые эффекты практически отсутствуют (~ 1 кал/г – теплота смачивания).

Отсутствие взаимодействия Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 и Mn_2SiO_4 с водой в нормальных условиях было установлено и Б.Ф. Журавлевым [6]. Полученные нами данные показывают практическое отсутствие гидратационной активности форстерита. С этим согласуется исследование физико-механических свойств теста Mg_2SiO_4 , образцы которого не схватываются, не взаимодействуют с водой и в условиях воздушно-влажного хранения не показывают никакой прочности даже в 90 суток твердения (табл. 3).

Исследованные нами минералы [5] можно расположить в схему (рис. 3), отражающую изменения структурных особенностей и химических свойств (справедливо сравнивать минералы, образованные двухвалентными элементами одной подгруппы периодической системы).

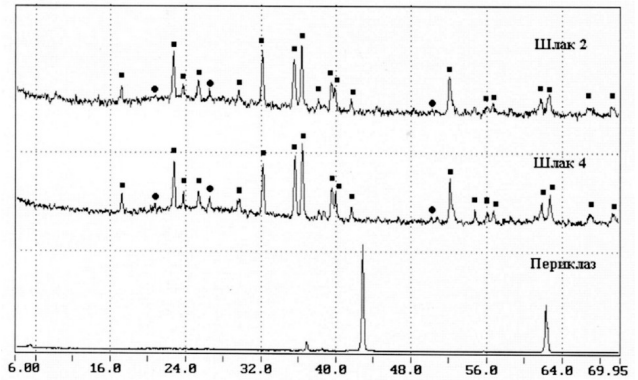


Рис. 2. Дифрактограммы ферроникелевого шлака завода Синьхай – проба № 1 (обозначен 4) и № 2 с дифрактограммой (для сравнения) кристаллического оксида магния (периклаза). На рисунке показаны дифракционные отражения минеральных фаз – форстерита и бета – кварца, а также периклаза (в нижней части рисунка). Периклаз в высокомагнезиальных шлаках завода Синьхай отсутствует

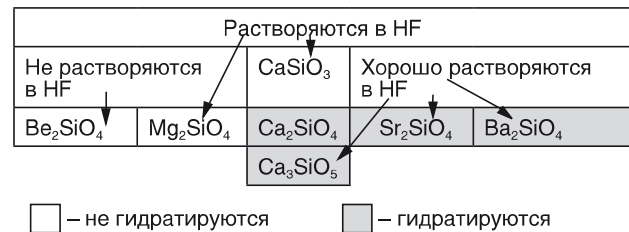


Рис. 3. Схема последовательности изменения структурных особенностей и химических свойств исследованных ортосиликатов

На приведенной схеме слева направо (в ряду ортосиликатов и сверху вниз (в ряду $CaSiO_3 - Ca_2SiO_4 - Ca_3SiO_5$) в соответствии с рассмотренными особенностями строения меняются термодинамические и структурно-чувствительные свойства и реакционная способность минералов к взаимодействию с плавиковой кислотой и водой.

Следует полагать, что основным условием, определяющим химические свойства исследованных силикатов двухвалентных металлов, является природа и состояние химической связи двухвалентных катионов с координационным кислородным окружением. Возрастание реакционной способности в ряду ортосиликатов от Be_2SiO_4 к Ba_2SiO_4 связано в основном с увеличением ионности Me-O связей, табл. 4, а в ряду $CS - C_2S - C_3S$ (согласно приведенной схеме) с повышением числа более ионных связей с ростом отношения $CaO:SiO_2$.

Значительное содержание атомов Si^{4+} , образующих с кислородными атомами связи с малой ионностью

ТАБЛИЦА 3.

Результаты физико-механических испытаний образцов теста гидратированных ортосиликатов (кубики 1,41×1,41×1,41 см, изготовленные из теста нормальной плотности, воздушно-влажное хранение)

Минерал	Прочность образцов на сжатие* в различные сроки, кгс/см ²					
	10 час.	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.	90 сут.
Mg ₂ SiO ₄	–	–	–	0	0	0
Sr ₂ SiO ₄	–	0	0	40	130	205
Ba ₂ SiO ₄	180	260	320	415	540	625

* – средняя величина трех определений

(I_{теор.}=55%), обуславливает повышение числа более ковалентных связей между атомами кристаллической решетки метасиликатов, для их структуры характерно наличие полимерных цепочек –O – Si – O – Si – O – Si – O, экранирующих активные катионы двухвалентного Ca, что радикально снижает реакционную способность CaSiO₃ в отличие от Ca₃SiO₅, высокая химическая активность которого связана с содержанием большого числа атомов Ca, образующих более ионные связи, чем Si⁴⁺.

Рассматривая взаимодействие с HF и H₂O минералов с более ковалентным характером связей атомов в кристаллической решетке, можно предположить, что расположенные в поверхностном слое таких минералов катионы металлов экранируются от электрического поля жидкости значительным отрицательным зарядом за счет большой степени обобществления валентных электронов атомов в решетке (рис. 4).

ТАБЛИЦА 4.

Некоторые характеристики внутрикристаллического состояния Me²⁺ в силикатах и способность минералов к взаимодействию с водой по (9)

Минерал	I, % *	ρ, % **	Минерал	I, %	ρ, %
Be ₂ SiO ₄	52	74	β – Ca ₂ SiO ₄	82	86
Zn ₂ SiO ₄	58	78		87	88
Mg ₂ SiO ₄	78	83	α' – Ca ₂ SiO ₄	90	90
Cd ₂ SiO ₄	80	84	α – Ca ₂ SiO ₄	92	91
γ – Ca ₂ SiO ₄	81,5	85	Sr ₂ SiO ₄	88	88
α – CaSiO ₃	88	88	Ba ₂ SiO ₄	87	88
β – CaSiO ₃	85	87		93	92
			Ca ₃ SiO ₅	90	90
Не гидратируются			Гидратируются		

* – ионность связей двухвалентных металлов с координационным кислородным окружением; ** – относительная электронная плотность (относительная спиновая плотность неспаренных электронов на s – орбиталях Me).

Примечание: β, α' и α – Ca₂SiO₄, стабилизированы Ba₂SiO₄

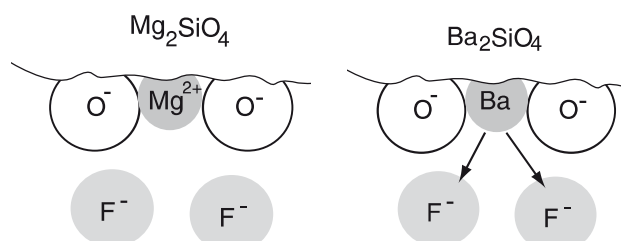


РИС. 4.

К взаимодействию с HF минералов с более ковалентным (Mg₂SiO₄) и более ионным (Ba₂SiO₄) характером Me-O связей

В этом случае катионы Mg²⁺ в форстерите более прочно связаны в кристаллической решетке и имеют маленькую вероятность перехода в жидкость. Кислородные атомы при этом не вступают в химическое взаимодействие с ионами, молекулами жидкости, а ионы жидкости не могут проникнуть между атомами твердого тела, имеющими сильно обобщенные электронные оболочки.

Другое положение при взаимодействии жидкости с минералом, атомы которого имеют более ионный характер связей – Ba₂SiO₄. В этом случае более слабое экранирование (рис. 4) положительно заряженных катионов Ba²⁺ общим с соседними анионами электронным облаком не может препятствовать ионам жидкости взаимодействовать с Ba²⁺, который может «вырываться» из своего положения в решетке на поверхности твердого тела в раствор. В свою очередь, ионы жидкости (H⁺) также имеют большие возможности для диффузии между атомами решетки в областях с незначительной электронной плотностью.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования особенностей структуры и свойств форстерита – основной минеральной фазы в высокомагнезиальных ферроникелевых шлаках завода Синьхай и родственных минералов, позволили определить наиболее перспективные и экономически целесообразные технологии переработки шлаков для максимального использования таких шлаков в производстве товарной продукции.

Разработанная после проведения научных исследований и экспериментов базовая технологическая схема для переработки высокомагнезиальных ферроникелевых шлаков завода Синьхай, приведена на рис. 5.

Таким образом, высокомагнезиальные ферроникелевые шлаки завода Синьхай переработаны нами в три вида продукции:

- наноцементы по СТО 06965796-004-2020 Портландцемент
- наномодифицированный (наноцемент);
- гранулят из наноцементов и шлака (искусственный щебень);

– широкую номенклатуру изделий из бетона и железобетона на основе наноцементов, гранулята и шлака.

Суть реализованного нами подхода при переработке высокомагнезиальных шлаков металлургии в механохимической активации высокодисперсных расходных материалов с одновременной нанокапсуляцией зерен компонентов [1, 2].

В мельнице МШ-2 268 МСЗ на установке ООО «ИМЭТСТРОЙ», г. Клин, Московской области с вводом 25 и 52 % шлака завода Синьхай после проведения научных исследований по разработанному регламенту было произведено две опытно-промышленные партии наноцемента 45 с 25 и 52% масс. высокомагнезиального шлака завода Синьхай. Количественный рентгеноструктурный анализ подтвердил минералогический состав произведенных наноцементов 45 (рис. 6).

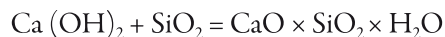
Полученные наноцементы гранулированы на тарельчатом грануляторе в продукт с размером частиц 10–30 мм (рис. 7).

Основные строительно-технические характеристики наноцементов, гранулята и бетонов с искусственным крупным заполнителем на базе составов с высокомагнезиальным шлаком завода Синьхай приведены в табл. 5.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют решение задачи эффективного применения высокомагнезиальных ферроникелевых шлаков с помощью механохимической обработки шлаков совместно с портландцементом по новой технологии, защищенной в Российской Федерации, в частности, патентом РФ «Способ производства наноцемента и на-

ноцемент» и патентами: в Евразии – патент № 027856; в Японии – патент № 6274465; – в США – патент № 9,505,659 ; в Европе – патент № 3006415.

По новой технологии реакции между высокодисперсными частичками цемента, высокомагнезиального ферроникелевого шлака и песка многократно ускоряются в связи с тем, что размеры их практически совпадают и составляют от долей до двух десятков мкм при средней удельной поверхности твердых частиц выше 500 м²/кг с пониженным количеством воды в системе. В разработанных малоклинкерных наноцементов (наноцемент 45) при их гидратации происходит взаимодействие гидроксида кальция, образующегося в твердеющем цементе, с SiO₂ с образованием гидросиликата кальция по реакции:



В бетонах на основе наноцемента 45 даже с 52% масс. высокомагнезиального ферроникелевого шлака завода Синьхай наблюдается интенсивный рост прочности при твердении (табл. 5).

Малоклинкерные наноцементы дают возможность применять некондиционное сырье для получения качественных бетонов, так как прочность и остальные свойства определяются не особенностями зерен крупного или мелкого заполнителей, а цементным камнем, формирующимся непосредственно на основе собственно частичек цемента с нанооболочкой и близких по размерности частичек шлака и кварцевого песка.

Высокая плотность цементного камня на основе наноцементов обеспечивает хорошую водонепро-

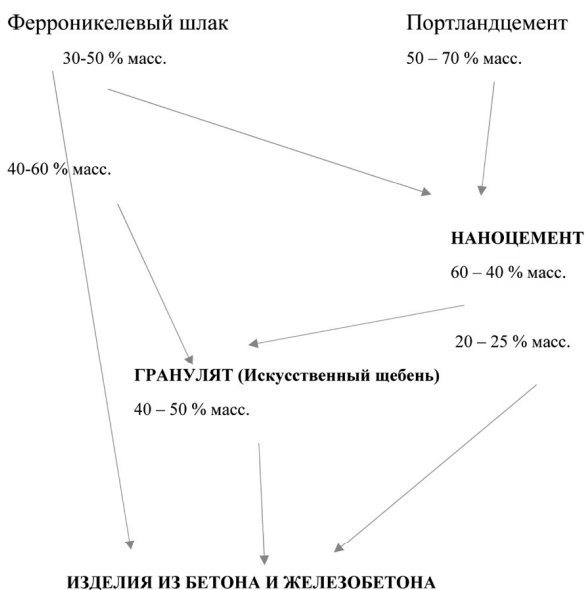


РИС. 5.

Базовая технологическая схема, рекомендуемая для переработки высокомагнезиальных ферроникелевых шлаков завода Синьхай, провинция Шаньдун, КНР

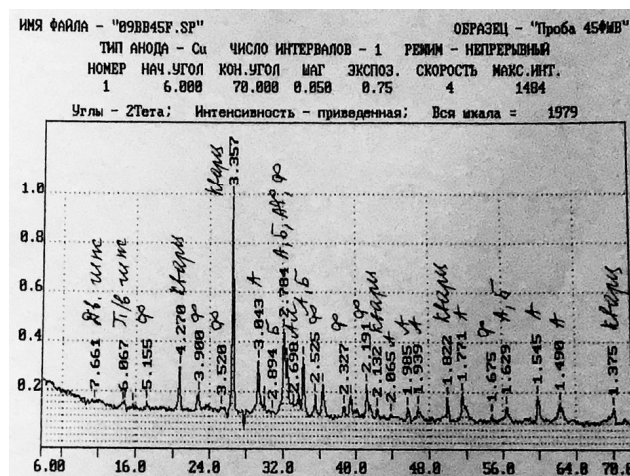


РИС. 6.

Дифрактограмма наноцемента 45 с 52% высокомагнезиального ферроникелевого шлака завода Синьхай. Показаны дифракционные отражения минеральных фаз портландцемента (А – алита; Б – белита), кварца, гипса а также – форстерита (Ф)

ТАБЛИЦА 5.

Основные характеристики и свойства материалов и изделий на основе высокомагнезиальных шлаков ферроникелевого производства завода Синьхай, провинции Шаньдун, КНР

Наименование материала	Количество шлака, % масс.	Объемная масса, кг/м ³	Основные строительно-технические свойства материалов и изделий				
			Дробимость по ГОСТ 8269.0-97	Прочность на сжатие в сроки нормального твердения, МПа			W
				2 сут.	7 сут.	28 сут.	
Наноцемент 45 S _{уд.} = 5240 м ² /кг	25	1150		46,5	62,6	69,3	
Наноцемент 45 S _{уд.} = 5420 м ² /кг	52	1100		33,2	44,3	51,2	
Гранулят (фр. 10–30)	25	1350	1200–1400				
Гранулят (фр. 10–30)	52	1300	1000–1200				
Бетон В 30*	52	2250		16	28	41	14

* – Приведены характеристики бетона на основе смеси наноцемента 45 с 52% шлака и гранулята с 52% шлака, В/Ц бетонной смеси составило 0,3

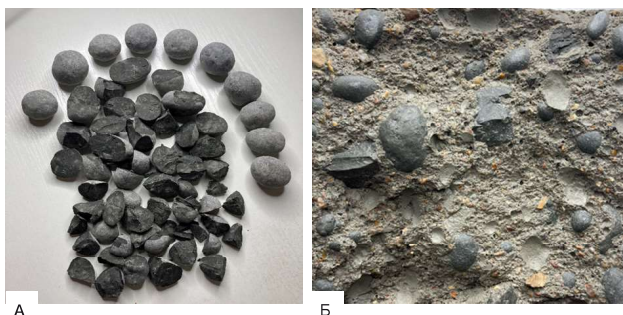


РИС. 7.

Произведенные гранулят и дробленый гранулят (А), а также скол бетона после испытаний на прочность образца с 52 % масс. высокомагнезиального шлака завода Синьхай из гранулята и наноцемента (Б)

ницаемость полученного бетона – W 14 (табл. 5), что связано с плотной контактной зоной на границе камня с зернами искусственного крупного заполнителя – гранулята, полученного на основе наноцемента и высокомагнезиального ферроникелевого шлака. Такая высокая водонепроницаемость, определенная в образцах полученного бетона, обеспечит и его долговечность. Кроме того, высокая плотность камня на основе наноцементов практически исключает и выход из бетонных изделий со шлаками тяжелых металлов и диоксинов, что было доказано в заводских условиях на примере обезвреживания шлаков и зол мусоросжигания на пятнадцатилетней работе Мусоросжигательного завода № 2 Экотехпрома в г. Москве [5].

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ ШЛАКОВ

Возможности применения наноцементов в бетонах достаточно освещены в печати, можно указать на последние данные по эффективности наноцементов для производства современных литых и самоуплотняющихся бетонов даже без суперпластификаторов [8].

Использование гранулята на основе высокомагнезиальных шлаков – как искусственного крупного заполнителя может быть эффективно реализовано как товарный продукт для строительства дренажных оснований автомобильных и железных дорог, дренажных систем для отвода талых и дождевых вод, при противооползневых мероприятиях, для укрепления откосов морских берегов и берегов водоемов, строительства фильтрующих воду подпорных стенок различных дорожных и гидротехнических, в том числе земляных сооружений в виде дамб и плотин.

В частности, государственной компанией «Российские автомобильные дороги» согласован стандарт института – СТО 66331738 – 002 – 2016 «Крупнопористый цементобетон КАПСИМЭТ с дренажным эффектом для дорожного строительства».

При разработке данного стандарта организации нами применен патент РФ № 2 248 953 на изобретение «Способ изготовления крупнопористого бетона на плотных заполнителях», 2003 г. Стандарт организации СТО 66331738 – 002 – 2016 разработан в связи с использованием научно-технического решения, позволяющего применить цементобетон для изготовления бетонного основания дорожной одежды в виде крупнопористого дренажного цементобетона на плотных заполнителях.

Разработанный стандарт организации (СТО) распространяется на цементобетон – крупнопористый, дренажный на плотных заполнителях, капсулированных цементным или цементно-песчаным молочком для строительства бетонного основания и покрытия дорожных одежд при строительстве автомобильных дорог, дренажных систем, а также звукопоглощающих ограждений.

Крупнопористый, дренажный цементобетон – названный нами КАПСИМЭТ – относится к легким бетонам, имеющим в составе плотные крупные

природные или искусственные заполнители с плотностью материала в пределах от 1500 до 1800 кг/м³ и коэффициентом фильтрации воды в пределах от 0,25 до 2,0 см/сек.

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРУННОПОРИСТОГО ДРЕНИРУЮЩЕГО БЕТОНА КАПСИМЭТ

Основной характеристикой крупнопористого дренирующего бетона КАПСИМЭТ является способность к пропусканию воды с весьма высокой скоростью, в отличие, от любых известных бетонов и даже от дисперсных кварцевых песков (рис. 8).

Так для песков коэффициент фильтрации по ГОСТ 25584-90 варьируется от 0,001 до 0,01 см/сек, коэффициент фильтрации крупнопористого дренирующего бетона КАПСИМЭТ, определенный по методике ГОСТ 25584 – 90 варьируется в пределах от 0,25 см/сек до 2,0 см/сек. Заданные характеристики качества бетона для подтверждения соответствия бетона базовым требованиям безопасности сооружений, предусмотренным «Техническим регламентом о безопасности зданий и сооружений» ФЗ № 384 от 30.12.2009 г., приведены в табл. 6.

Крупнопористые, дренирующие цементобетоны КАПСИМЭТ практически не имеют усадки, ввиду весьма малого содержания цементного камня, морфологически расположенного в виде тонких (толщиной в десятые доли мм) сплошных оболочек-капсул на поверхностях омоноличенных в единый массив зерен крупного заполнителя.

Бетонная смесь для приготовления дренирующего, крупнопористого бетона КАПСИМЭТ должна соответствовать требованиям ГОСТ 7473-2010.

Состав бетона подбирается в заводской или строительной лаборатории, исходя из необходимости удовлетворения проектных требований к свойствам бетона при минимальном расходе цемента.

ВЫВОДЫ

Установлена практическая возможность реализации механохимической обработки и нанокапсуляции цемента с высокомагнезиальными металлургическими шлаками ферроникелевого производства для переработки шлаков в товарные продукты для строительства: наноцементы, гранулы – искусственный крупный заполнитель и различные бетоны на их основе.

Научные представления Открытия явления нанокапсуляции дисперсных веществ, опубликованные РАЕН, могут быть весьма полезны для решения проблемы экологии в различных странах путем эффективной переработки значительных объемов шлаков и зол различных производств, в том числе перерабатываемых в ограниченных объемах из-за свойств техногенных отходов в полезную продукцию.

Полученные экспериментальные данные и развиваемые теоретические представления будут полезны

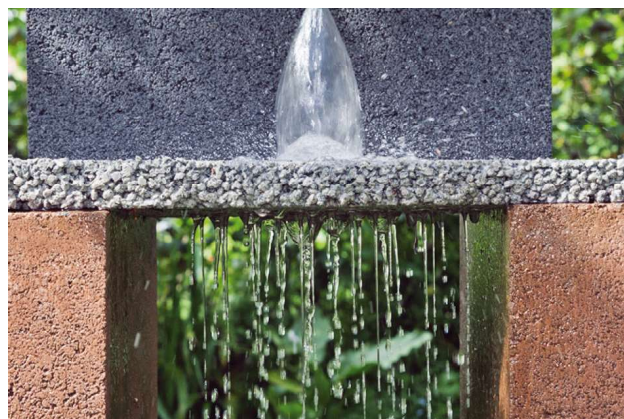


РИС 8.

Фильтрация воды через слой дорожной одежды из дренирующего бетона КАПСИМЭТ

ТАБЛИЦА 6.

Характеристики дренирующего бетона КАПСИМЭТ

№ п/п	Наименование показателя, единица измерения	Диапазон его изменения
1	Прочность при сжатии, МПа	5–25
2	Прочность при изгибе, МПа	2–4
3	Коэффициент фильтрации, см/сек	0,25–2,0
4	Морозостойкость, циклы	100–400
5	Средняя плотность, кг/м ³	1500–2000

для пересмотра стандартов Российской Федерации, КНР и других стран, в настоящее время ограничивающих эффективное применение и использование млрд тонн техногенных отходов, негативно влияющих на экологию планеты.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бикбау М.Я. Открытие явления нанокапсуляции дисперсных веществ // Вестник РАЕН. 2012. № 3. С. 27–35.
2. Бикбау М.Я. Открытие явления нанокапсуляции дисперсных веществ: суть и значение // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2012. № 10. С. 14–19.
3. Бикбау М.Я. Получение композитов с заданными свойствами-нано-, микро- и макрокапсуляция дисперсий // Строительные матер., оборудование и технологии XXI века. 2020. Ч. 1. №6. Технологии бетонов №11–12. С. 68–75.
4. Бикбау М.Я. Получение композитов с заданными свойствами // Строительные матер., оборудование и технологии XXI века. 2021. Ч. 1. №1. С. 65–69
5. Бикбау М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента. М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий». 2008. 768 с.

6. ЖУРАВЛЕВ Б.Ф. Химия вяжущих веществ. Госхимиздат. ЛАМ. 1951. 185 С.
7. БИКБАУ М.Я. Современные бетонные смеси и бетоны нового поколения на основе наноцементов // Вестник РАЕН. 2019. Т. 19. № 3. С. 7–19.
8. БИКБАУ М.Я., КАЗАНКИН А.Н., КАРСЫБАЕВ Е.Б., КАРСЫБАЕВ А.Е. Новый дренирующий бетон и оборудование для дорог и инженерных сооружений // VIRA. 2018. Ч. 97. № 4. С. 48–51.
9. MUBAROK M.Z., YUDIARTO A. Synthesis of Magnesium Oxide from Ferronickel Smelting Slag Through Hydrochloric Acid Leaching-Precipitation and Calcination // Energy Technology 2017. P. 247–258.
10. PRASETYO A.B., RAHADIAN D., MAYANGSARI W., FEBRIANA E., PERMANA S. ET. AL. Reverse leaching of magnesium from ferronickel slag using alkali solvent NaOH // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. February 2020. N 1. Vol. 12(103). P. 6–14.
11. PRASETYO A.B., KHAERUL A., MAYANGSARI W., FEBRIANA E., MAKSUM A. ET. AL. Magnesium extraction of ferronickel slag processed by alkali fusion and hydrochloric acid leaching, January 2021, Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy. N57(00). P. 18–18.
12. XIN ZHANG, FOQUAN GU, ZHIWEI PENG, LIANCHENG WANG, HUIMIN TANG ET. AL. Recovering Magnesium from Ferronickel Slag by Vacuum Reduction: Thermodynamic Analysis and Experimental Verification // ACS Omega, 23 September 2019. N 4. Vol. 14. P. 16062.

REFERENCES

БИКБАУ М.Я. Discovery of the phenomenon of nanocapsulation of dispersed substances // *Vestnik RAEN*. 2012.3:27–35. (In Russian).

БИКБАУ М.Я. Discovery of the phenomenon of nanocapsulation of dispersed substances: the essence and significance. *Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka*. 2012. 10:14–19. (In Russian).

БИКБАУ М.Я. Obtaining composites with desired properties – nano-, micro- and macroencapsulation of dispersions. *Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka*. 2020. Part 1. 6. Concrete Technologies. 11–12:68–75. (In Russian).

БИКБАУ М.Я. Obtaining composites with desired properties // *Construction materials, equipment and technologies of the XXI century*. 2021.1.1: 65–69. (In Russian).

БИКБАУ М.Я. Nanotechnology in cement production. М.: ОАО «Moskovskiy institut materialovedeniya i effektivnykh tekhnologii». 2008:768. (In Russian).

ZHURAVLEV B.F. Chemistry of binders. Goshimizdat. LAM. 1951:185. (In Russian).

БИКБАУ М.Я. Modern concrete mixtures and concretes

of a new generation based on nanocements // *Vestnik RAEN*. 2019.19. 3:7–19. (In Russian).

БИКБАУ М.Я., КАЗАНКИН А.Н., КАРСЫБАЕВ Е.Б., КАРСЫБАЕВ А.Е. New drainage concrete and equipment for roads and engineering structures // VIRA. 2018. 97.4: 48–51. (In Russian).

MUBAROK M.Z., YUDIARTO A. Synthesis of Magnesium Oxide from Ferronickel Smelting Slag Through Hydrochloric Acid Leaching-Precipitation and Calcination // *Energy Technology* 2017:247–258.

PRASETYO A.B., RAHADIAN D., MAYANGSARI W., FEBRIANA E., PERMANA S. ET. AL. Reverse leaching of magnesium from ferronickel slag using alkali solvent NaOH // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. February 2020.1. 12(103):6–14.

PRASETYO A.B., KHAERUL A., MAYANGSARI W., FEBRIANA E., MAKSUM A. ET. AL. Magnesium extraction of ferronickel slag processed by alkali fusion and hydrochloric acid leaching, January 2021, *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy*. 57(00):18–18.

XIN ZHANG, FOQUAN GU, ZHIWEI PENG, LIANCHENG WANG, HUIMIN TANG ET. AL. Recovering Magnesium from Ferronickel Slag by Vacuum Reduction: Thermodynamic Analysis and Experimental Verification // *ACS Omega*, 23 September 2019. 4. 14:16062.

Фролов Александр Анатольевич,
главный инженер ООО Международного института материаловедения и эффективных технологий

☎ тел. +7 (903) 723-60-17

Бикбау Марсель Янович,
д.х.н., генеральный директор ООО Международного института материаловедения и эффективных технологий

☎ тел. +7(985) 986-36-11

☎ 121069, г. Москва, Мерзляковский пер, д. 15, кв. 5,
e-mail: moscowimet@mail.ru