

DOI: 10.12737/article_59cd0ba91a4025.78067185

Кудеярова Н.П., канд. техн. наук, проф.,
Бушуева Н.П., канд. техн. наук, доц.,
Старичкова Е.Д. студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

АКТИВНОСТЬ БЕЛИТОВЫХ ФАЗ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

kudeyarova@intbel.ru

В работе исследовались процессы гидратации белитовой фазы сталеплавильных шлаков Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМКа), в частности, γ - C_2S и β - C_2S . Результаты экспериментов показали активизирующее воздействие гидротермальных условий на процессы твердения двухкальциевого силиката, а также ускорение гидратации модификаций C_2S при изменении концентрации SiO_2 и $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе.

Ключевые слова: белит, модификация белита, гидратация, вяжущее, автоклавная обработка, гидросиликаты кальция, тепловыделение, прочность вяжущего.

Введение. Среди многообразия побочных продуктов широкое распространение в производстве вяжущих материалов получили металлургические шлаки. Выбор вида шлака зависит от его фазового состава [1]. Основными минералами электросталеплавильных шлаков являются силикаты кальция – β - C_2S и γ - C_2S , каждый из которых имеет особенности при твердении. Медленное охлаждение шлаков приводит к силикатному распаду в следствии полиморфного превращения β - C_2S в γ - C_2S , процесс сопровождается саморассыпанием. Модификация β - C_2S твердеет медленно и набирает прочность в длительные сроки. Модификация γ - C_2S практически инертна и не может обеспечить необходимой прочности изделий при нормальных условиях твердения [2]. Одним из факторов ускорения гидратации белитовых фаз является автоклавная обработка, характерная для силикатных автоклавных материалов из извести и кварцевого песка [3]. Рассматривая сталеплавильный шлак как компонент автоклавного вяжущего в работе исследованы процессы гидратации белитовых фаз в водной среде, а также в известковом и кремнеземистом растворах.

Методика. При выполнении работы использовались современные методы исследования – химический и рентгенофазовый анализы, рН-метрия, дифференциальная микрокалориметрия, физико-механические испытания.

Основная часть. Технологический процесс сталеплавильного производства направлен на обеспечение качества основного продукта – стали. Шлаки являются отходом и направляются в отвалы. Считается, что металлургические шлаки уносят более 1200 кДж тепла на каждый килограмм шлака. Огромные средства расходуются на содержание отвалов, земная поверхность

под которыми не используется. Тонкодисперсные частицы шлаков ветром переносятся на большие расстояния, загрязняя атмосферу, реки и земли. Все это свидетельствует о необходимости использования шлаков.

Сталеплавильные шлаки Оскольского электрометаллургического комбината по минералогическому составу, в основном, представлены силикатами и алюмосиликатами кальция (рис.1) – γ - C_2S (5,644, 4,343, 3,85, 2,751, 2,442, 2,327, 1,812 Å), β - C_2S (2,751, 2,79, 2,62 Å), кварц (3,326), вюстит (2,151 Å), периклаз (4,796, 2,106 Å), $CaFe_2O$ (2,495 Å) и другие.

По химическому составу шлак представлен основными оксидами, характерными для вяжущих систем (табл. 1).

Активность шлака характеризуется количеством связанного гидроксида кальция из насыщенного известкового раствора и скоростью этого процесса. Шлак считается тем активнее, чем больше извести поглощает 1 г шлака за 3 часа. Активность шлака удельной поверхностью 450 м²/кг и его отдельных фракций (табл. 2) свидетельствуют о большей активности мелкой фракции шлака с размером частиц менее 0,08 мкм, которая отличается большим количеством кремнеземистой составляющей. Кроме этого, при охлаждении шлака часть SiO_2 остается в аморфном состоянии, что повышает его химическую активность. Силикаты кальция (белитовая фаза) шлака в процессе эксперимента остаются без изменения.

Рассматривая шлак как компонент автоклавного вяжущего, была исследована гидратационная активность белитовых фаз в автоклавных условиях как в водном растворе, так и в растворах извести и кремнезема. Синтез модификаций белита β - C_2S в γ - C_2S проводился при 1450 °С из

химически чистых реактивов до полного связывания оксида кальция. Для получения модификации γ - C_2S продукт обжига медленно охлаждался в печи до 1300 °С с последующим охлаждением на воздухе. Синтез β - C_2S проводился двойным

обжигом с добавкой борного ангидрида и охлаждением на воздухе. Качество полученных фаз контролировалось рентгенофазовым и химическим анализом.

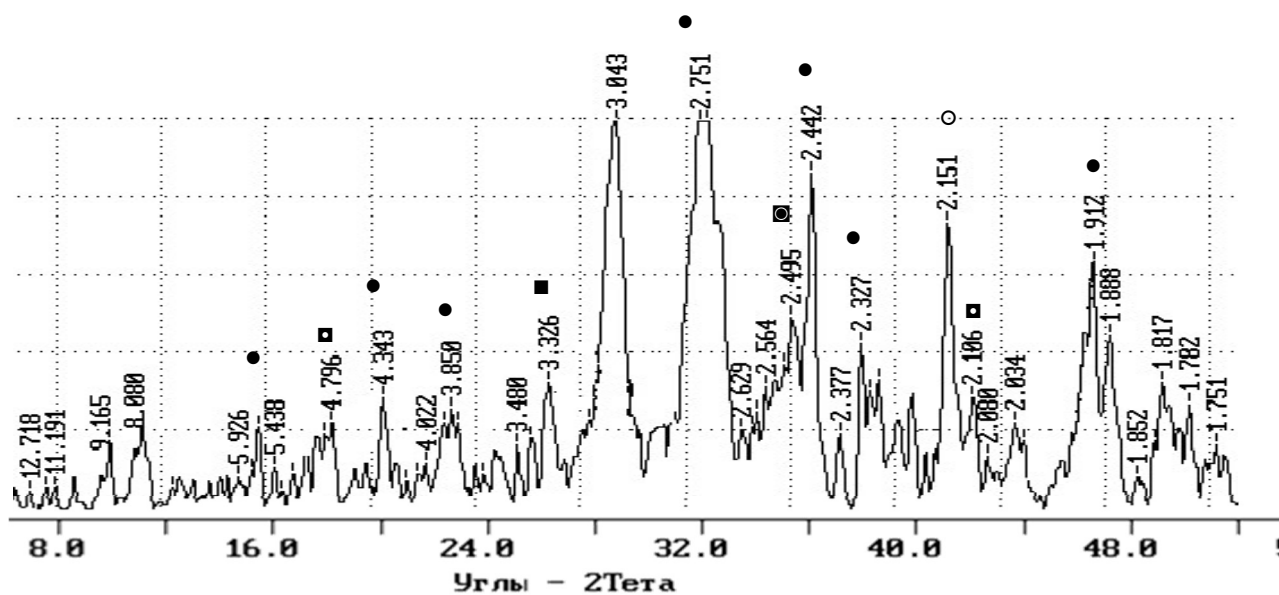


Рис. 1. Рентгенограмма шлака ОЭМКа

Таблица 1

Химический состав шлака ОЭМКа

Компонент	Содержание оксидов, масс. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe _{общ.}	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Шлак	20,4	3,90	14,06	39,38	9,35	0,70	0,19	0,26

Таблица 2

Активность отдельных фракций сталеплавильного шлака

Компонент	Время поглощения, мин					
	30	60	90	120	150	180
Исходный шлак	13,2	14,0	14,8	15,0	15,1	15,1
Фракция шлака более 0,2 мкм	14,0	14,8	16,2	16,3	17,0	17,5
Фракция шлака менее 0,08 мкм	15,0	16,1	17,3	18,5	19,1	20,3

При использовании вяжущих материалов большое практическое значение имеет скорость их схватывания [4, 5]. Исследования синтезированных белитовых фаз показали следующие сроки схватывания: β - C_2S – начало 50 мин, конец 1 час 35 мин; γ - C_2S – начало 55 мин, конец 1 час 55 мин. Прочность синтезируемых белитовых фаз

(образцы пластичной консистенции) в естественных условиях твердения невысока (табл.3), что подтверждается теоретическими данными. Характерно, что с увеличением срока твердения прочность на сжатие образцов пластической консистенции для обеих модификаций возрастает, и на всех этапах твердения прочность образцов β - C_2S до 1,5 раз превышает показатели для γ - C_2S .

Таблица 3

Прочность на сжатие белитовых фаз (МПа) в естественных условиях твердения

Белитовая фаза	Сроки твердения			
	3 суток	7 суток	28 суток	3 месяца
β - C_2S	1,0	2,6	4,1	14,0
γ - C_2S	0	0,9	2,9	9,1

Обработка образцов водяным насыщенным паром под давлением 10 атм ускоряет процесс гидратации белита, и через 6 часов изотермической выдержки при 183 °С прочность на сжатие образцов повышается для образцов β -C₂S до 11,0 МПа и для образцов γ -C₂S - до 3,1 МПа, что выше показателей твердения 28-ми суточного возраста в естественных условиях.

Протекание процесса гидратации вяжущего можно оценивать методом тепловыделения. Тепловыделение – результат комплекса физико-химических процессов взаимодействия дисперсного порошка с дисперсионной жидкой средой [6, 7]. Понятие тепловыделения характеризует важнейшие свойства вяжущего, а именно, способность к гидратации и скорость этого процесса. Из литературных данных известно, что кинетика тепловыделения характеризуется сложной зависимостью. В течение первых нескольких минут гидратации скорость тепловыделения оказывается очень высокой, но затем ее величина быстро снижается практически до нуля. Интенсивное выделение тепла в начальный период связано с проявлением теплового эффекта смачивания. Уменьшение скорости гидратации и возникновение периода, в течение которого происходит выделение лишь небольшого количества тепла (индукционный период), обусловлено образованием на поверхности частиц вяжущего плотных оболочек из продуктов гидратации. Вода, необходимая для гидратации, в этот период диффундирует через названные пленки, и скорость химической реакции лимитируется скоростью диффузии молекул воды. Повышение температуры реакции по-

вышает скорость диффузии. Молекулы воды более легко достигают негидратированной поверхности частиц и скорость тепловыделения резко увеличивается.

В настоящее время отсутствуют надежные данные о термокинетике взаимодействия в системе C₂S – H₂O. В данной работе исследования скорости тепловыделения β -C₂Si γ -C₂S в воде и растворах извести и кремнезема проводились в течение суток. Соотношение твердой и жидкой фазы составляло 1:3. В течение эксперимента зафиксирован эффект интенсивного выделения тепла в первые 2 минуты гидратации белитовой фазы (рис. 2, 3). Вероятно, первый эффект связан с адсорбционным и химическим взаимодействием в системе. В течение двух минут с момента затворения отмечается быстрый рост концентрации иона Ca²⁺ в жидкой фазе, затем достигается пересыщение и выщелачивание кальция резко замедляется [7]. Затем наступает индукционный период, характеризующий этап зародышеобразования.

По величине первого экзотермического эффекта можно судить об интенсивности начального взаимодействия вяжущего с раствором. Скорость тепловыделения при гидратации γ -C₂S, затворенного кремнеземистым раствором, достигает 68 мВ/с, что значительно превышает скорость его гидратации в воде или в известковом растворе. Скорость тепловыделения при гидратации β -C₂S, затворенного известковым раствором, достигает 46 мВ/с, что превышает скорость тепловыделения при гидратации β -C₂S в воде и в растворе SiO₂.

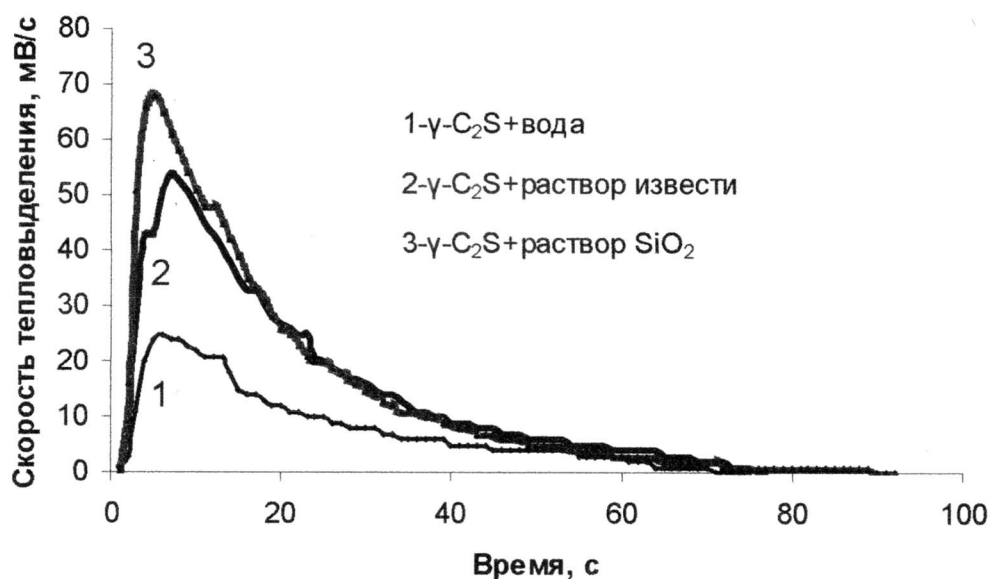


Рис. 2. Скорость тепловыделения при гидратации γ -C₂S

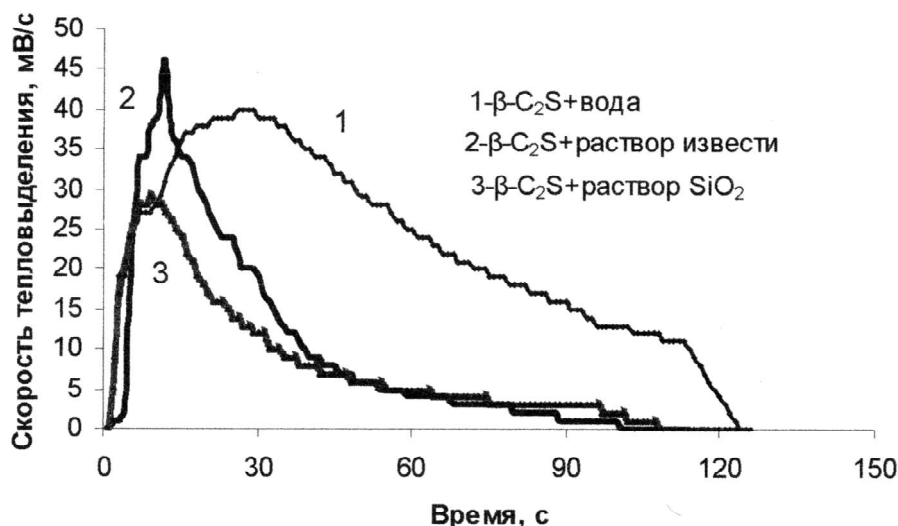


Рис. 3. Скорость тепловыделения при гидратации β - C_2S

Снижение интенсивности начального взаимодействия, оцениваемого по величине первого экзотермического эффекта, можно отнести за счет коагуляции пор гидросиликатного геля труднорастворимыми гидроксидами. С другой стороны, пониженная критическая концентрация $Ca(OH)_2$ создает условия для более ранней кристаллизации, что сопровождается сокращением длительности индукционного периода. Следовательно, первоначально выделение $Ca(OH)_2$ при гидратации γ - C_2S в естественных условиях замедляет процесс роста гидратных новообразований. В автоклавных условиях растворимость гидроксида кальция падает [8], образование и кристаллизация гидросиликатов кальция увеличивается, что повышает прочность гидратируемой фазы.

В гидротермальных условиях реакции образования гидросиликатов кальция из известково-песчаных смесей протекают в растворах, концентрация $Ca(OH)_2$ и SiO_2 в которых зависит от температуры процесса и соотношения исходных

компонентов. Разный характер изменения растворимости $Ca(OH)_2$ и кремнезема при повышении температуры приводит к тому, что взаимодействие начинается в насыщенном относительно извести растворе, так как растворимость $Ca(OH)_2$ при низких температурах значительно выше растворимости кварца [9]. С целью моделирования автоклавного твердения измельченные белитовые фазы β - C_2S и γ - C_2S затворялись насыщенным раствором извести и кремнеземистым раствором, полученным растворением чистого кварцевого песка удельной поверхности $700 \text{ м}^2/\text{кг}$ при нагревании до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Сформованные образцы пластической консистенции подвергались автоклавной обработке при $183 \text{ }^\circ\text{C}$. Кинетика нарастания прочности на сжатие образцов представлена на рис. 4. Из графика видно, что прочность образцов белитовых фаз с увеличением времени твердения возрастает при использовании разных затворителей.

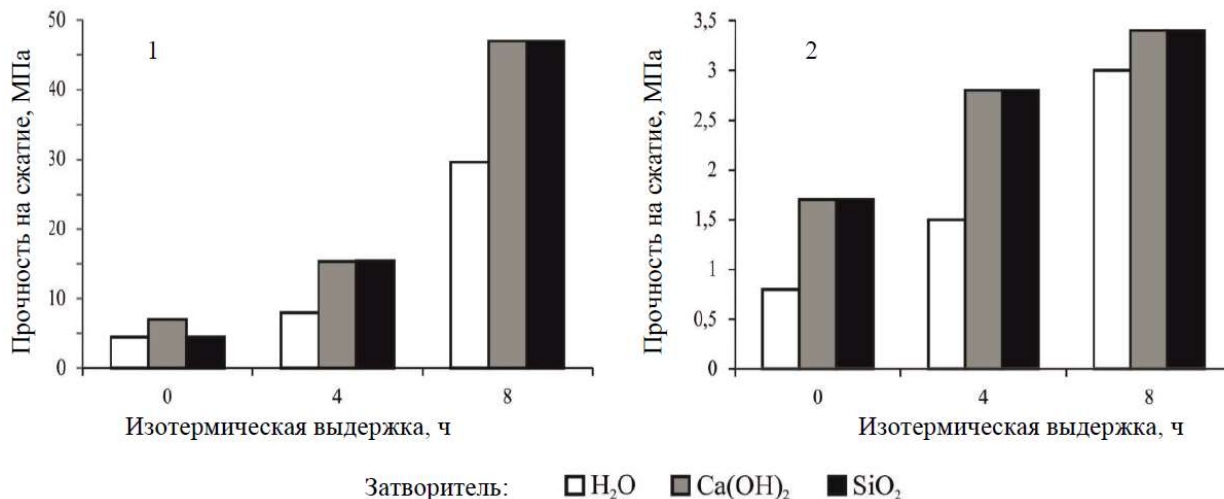


Рис. 4. Прочность на сжатие белитовых фаз в автоклавных условиях (1 – β - C_2S , 2 – γ - C_2S)

Прочность на сжатие образцов β - C_2S , гидратированных в воде, значительно превышает прочность образцов γ - C_2S и через 8 часов изотермической выдержки достигает 29,6 МПа. Образцам γ - C_2S за этот период твердения характерна относительно невысокая прочность (3,0 МПа за 8 часов изотермической выдержки). Однако необходимо выделить факт активизации процесса гидратации этой фазы по сравнению с гидратацией в нормальных условиях.

При гидратации образцов β - C_2S в насыщенном растворе извести наблюдается повышение прочности автоклавированных образцов до 47 МПа. Фаза γ - C_2S с первых этапов автоклавного твердения интенсивно набирает прочность, и при достижении температуры автоклавной обработки прочность образцов увеличивается в 2 раза в сравнении с естественными условиями твердения. Процесс твердения фазы γ - C_2S при автоклавной обработке в кремнеземистом растворе подобен твердению в известковом растворе. На всех этапах твердения наблюдается рост прочности по сравнению с прочностью фазы, затворенной водой, и через 8 часов выдержки при постоянной температуре показатели прочности выравниваются. Следует отметить, что концентрация SiO_2 в растворе невысока.

Результаты химического анализа процесса гидратации белитовых фаз в воде свидетельствуют о незначительном выделении гидроксида

кальция, количество которого увеличивается во времени автоклавной обработки. Так при гидратации γ - C_2S содержание $CaO_{своб}$ увеличивается от 0,14 до 0,63 %, при гидратации β - C_2S – от 0,21 до 0,81 %, что еще раз подтверждает более высокую интенсивность процесса гидратации β - C_2S в сравнении с γ - C_2S . Выделение $Ca(OH)_2$ при гидратации белитовых фаз в известковом растворе повышает pH раствора. Наличие SiO_2 в растворе уменьшает показатель pH, что отражается на процессе гидратации в начале автоклавного твердения. В результате в начале автоклавной обработки влияние щелочности раствора оказывает большее влияние на гидратацию фаз. В последующем показатели pH раствора почти не изменяются, что отражается на прочности гидратных фаз. Образцы γ - C_2S в период достижения температуры автоклавной обработки (1,5 часа) набирают прочность в 2 раза выше образцов, гидратация которых протекала в воде. Прочность образцов β - C_2S за этот период твердения увеличивается в 1,5 раза в растворе повышенной щелочности по сравнению с образцами, твердевшими в воде и растворе кремнезема, и по сравнению с гидратной фазой γ - C_2S .

Активизирующее воздействие автоклавной обработки на процесс гидратации белитовых фаз подтверждается результатами рентгенофазового анализа образцов, гидратированных в различных условиях (табл.4).

Таблица 4

Сравнение данных рентгенофазового анализа гидратных фаз β - C_2S и γ - C_2S

Параметры дифракционных отражений	Гидратация белитовых фаз в естественных условиях	Гидратация белитовых фаз в автоклавных условиях		
		Гидратация в воде	Гидратация в известковом растворе	Гидратация в растворе кремнезема
Гидратация β - C_2S				
Межплоскостное расстояние, Å	2,793	2,796	2,784	2,796
Отношение площади пика к его интенсивности	0,220	0,267	0,317	0,403
Межплоскостное расстояние, Å °	2,622	2,611	2,614	2,618
Отношение площади пика к его интенсивности	0,199	0,210	0,376	0,235
Гидратация γ - C_2S				
Межплоскостное расстояние, Å	2,755	2,763	2,755	2,755
Отношение площади пика к его интенсивности	0,25	0,26	0,267	0,31
Межплоскостное расстояние, Å	1,816	1,817	1,814	1,811
Отношение площади пика к его интенсивности	0,395	0,496	2,769	3,610

После автоклавной обработки по данным рентгенофазового анализа интенсивность дифракционных отражений β - C_2S и γ - C_2S снижается, что отражается на отношении площади пика к его интенсивности, что еще раз свидетель-

ствует об ускорении процесса гидратации в автоклавных условиях. Гидратация β - C_2S в автоклаве более интенсивно протекает в известковом растворе. Наименьшей интенсивностью характеризуются дифракционные отражения фазы γ - C_2S , затворенные кремнеземистым раствором. Можно

предположить, что в смеси этой фазы с тонко измельченным песком и взаимодействием в автоклавных условиях вяжущее будет характеризоваться более высокими прочностными показателями.

Продуктами гидратации белитовых фаз являются гидросиликаты кальция [9]. Гидратная фаза γ - C_2S представлена гидросиликатом кальция типа $C_2SH(A)$, которому характерна невысокая прочность [10]. На рентгенограмме фазы присутствуют отражения непрореагировавшего γ - C_2S , что свидетельствует о незавершенности процесса его гидратации. На рентгенограммах гидратированного β - C_2S представлены гидросиликаты кальция различного состава $C_2SH(B)$, $C_2SH(A)$, $C_2SH(C)$, что обеспечивает этой фазе более высокие прочностные показатели [11].

Выводы. Гидратация белитовых фаз β - C_2S и γ - C_2S в среде водяного насыщенного пара высокого давления протекает более интенсивно за счет изменения химического состава жидкой фазы и сопровождается выделением гидроксида кальция. Активизирующее воздействие на гидратацию β - C_2S оказывает щелочная среда, на гидратацию γ - C_2S – кислая среда. С увеличением режима автоклавной обработки, как времени, так и температуры повышение концентрации SiO_2 в жидкой фазе будет ускорять гидратацию γ - C_2S , что обеспечит высокие прочностные показатели вяжущего с использованием отходов, содержащих эту фазу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гридчин А.М., Лесовик В.С., Глаголев С.Н. Решение проблемы утилизации техногенного сырья КМА // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2009. № 4. С. 7–11.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. М.: Стройиздат, 1982. 328 с.
3. Кудеярова Н.П., Цыпченко Н.В., Бушуева Н.П. Гидратация различных модификаций C_2S в автоклавных условиях // Сборник материалов II Международного совещания по химии и технологии цемента, М: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000, № 3. С.73–76.
4. Bensted J. Hydration of Portland cement. // Adv. Cem. Technol. – Crit., Rev. and Stud.Manuf. Qual. Contr., Optimize and Oxford e. a., 1983. Pp. 307–347.
5. Kondo R., Ueda S. Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cements. Tokyo, vol. 2, 1968. Pp. 203–248.
6. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981. 335 с.
7. Сердюкова А.А., Рахимбаев Ш.М. Кинетика тепловыделения смесей клинкерных минералов / Традиции и инновации в строительстве и архитектуре.: сб. материалов 69 Всероссийской научно-технической конференции // Самара.: 2012. Ч.4. С.17–23.
8. Кудеярова Н.П., Бушуева Н.П., Бушуев Д.А. Ионные равновесия в системе $CaO - H_2O$ / Инновационные материалы и технологии: сб. материалов международной научно-практической конференции (XX научные чтения). Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. Ч.3. С. 70–73.
9. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Стройиздат, 1965. 223 с.
10. Teiylor H. F. Химия цемента. Пер. с англ. М.: Стройиздат, 1996. 560 с.

Kudeyarova N.P., Bushueva N.P., Starichkova E.D.

ACTIVITY OF BELIT PHASES OF STEEL-FUEL SLAGS IN AUTO-CLASS CONDITIONS

The processes of hydration of the belite phase of steel-smelting slags of the Oskol electrometallurgical Combine (OEMK), in particular, γ - C_2S and β - C_2S , were studied. The results of the experiments have shown the activating effect of hydrothermal conditions on the hardening of dicalcium silicate, and the acceleration of the hydration of C_2S modifications with a change in the concentration of SiO_2 and $Ca(OH)_2$ in the liquid phase.

Keywords: Belit, Belita modification, hydration, astringent, autoclave treatment, calcium hydrosilicates, heat release, binder strength.

Кудеярова Нина Петровна, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии цемента и композиционных материалов.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

E-mail: kudeyarova@intbel.ru

Бушуева Наталья Петровна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

Старичкова Елена Дмитриевна, студентка

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.