

Старостина Ю. Л., архитектор-дизайнер
ООО «БЗ АрБет»
Дупандина Н. С., аспирант,
Воронина Ю. С., инженер,
Старостина И. В., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

ГЛИНОШЛАКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ САМОРАССЫПАЮЩИХСЯ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

starostinairinav@yandex.ru

Рассматривается возможность получения композиционных материалов автоклавного твердения с повышенными физико-механическими свойствам на основе саморассыпающихся сталеплавильных шлаков и полиминеральных глинистых компонентов без использования известковых и цементных вяжущих веществ. Повышенные прочностные свойства композиций определяются высокой активностью пуццолановых реакций с образованием каркаса новообразований из хорошо закристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция и гидроалюмосиликатов кальция, выполняющих роль наполнителя.

Ключевые слова: сталеплавильный шлак, глинистые материалы, силикатный бетон, деформированная структура, низкоосновные гидросиликаты кальция, гидроалюмосиликаты, прочностные свойства.

Одной из важнейших проблем в строительстве является снижение материалоемкости изделий и конструкций, их себестоимости, расширение минерально-сырьевой базы и разработка принципиально новых строительных материалов. Основным сырьем для производства силикатных бетонов автоклавного твердения как плотной, так и ячеистой структуры является вяжущее и кремнеземистый компонент. Составляющие традиционных вяжущих – известь и цемент являются наиболее дорогостоящими материалами, поэтому с целью снижения себестоимости производства бетонов в настоящее время все более актуальным становится использование различных отходов и побочных продуктов промышленности, местных сырьевых ресурсов (в ряде случаев даже нетрадиционных), а также применение новых эффективных технологических решений. Кроме того, использование промышленных отходов в качестве техногенного сырья позволяет разработать технологические системы безотходного или малоотходного производства, что обеспечивает снижение антропогенного воздействия предприятий на окружающую среду, связанное с необходимостью размещения и хранения промышленных отходов.

Использование металлургических шлаков, в основном доменных гранулированных, в технологии производства силикатных материалов известно давно. Прочностные характеристики готовых силикатных автоклавных изделий зависят от минералогического состава шлаков и условий гидротермальной обработки изделий. Существует опыт получения ячеистых бетонов

на основе электросталеплавильного шлака, для активизации которого использовали полуводный гипс, CaCl_2 и Na_2SO_4 [1]. Разработаны технологии получения плотных и ячеистых силикатных бетонов с использованием сталеплавильных саморассыпающихся шлаков, что дает возможность сократить расход традиционных сырьевых материалов практически в два раза при повышении прочностных свойств готовых изделий [2]. Также улучшение физико-механических свойств автоклавных силикатных материалов возможно за счет использования в составе сырьевой смеси глинистых компонентов определенного состава и генезиса. Это позволяет в условиях автоклавной обработки синтезировать гидрогранаты, количество которых в пределах 30 - 40% от общего количества новообразований обеспечивает максимальные прочностные характеристики [3]. Но рассматриваемые технологические решения предполагают применение известковых или цементных компонентов в качестве активаторов твердения сырьевых материалов, а в случае использования глинистого сырья - необходимо корректирование состава смеси таким образом, чтобы глинистые составляющие практически полностью прореагировали с известью.

В данной работе рассматривали возможность полного исключения самых энергоемких и дорогостоящих сырьевых компонентов - известковых или цементных вяжущих при получении материалов автоклавного твердения за счет использования глиношлаковых композиций - саморассыпающихся электросталеплавильных шлаков Оскольского электрометаллургического

комбината (ОЭМК) и глинистых материалов. Шлак ОЭМК относится к основным (модуль основности изменяется от 1,74 до 2,0 и более), подверженным силикатному распаду за счет полиморфного превращения двухкальциевого силиката из β - в γ - модификацию. В результате объем кристаллической решетки C_2S увеличивается на 10 - 13%, что сопровождается возникновением и накоплением значительных внутренних напряжений в шлаковом монолите, релаксация которых приводит к созданию дисперсных, сильно деформированных структур. Минералогический состав шлаков ОЭМК по результатам РФА характеризуется наличием основных минералов: γ - C_2S , ферритов кальция типа $CaFe_2O_4$, кальций-магниевого силикатов, вюстита, периклаза, шпинели состава $MgOAl_2O_3$ и портландита.

В работе использовали саморассыпающиеся шлаки ОЭМК, полученные по двум технологиям первичной переработки:

- гидравлической, когда вода подается на поверхность шлака после охлаждения в воздушных условиях до температуры около $600^\circ C$, когда процессы кристаллизации практически завершены. В этих условиях структурная перестройка и саморассыпание шлака осуществляются уже в присутствии воды, что совместно с высокой температурой (температура воды достигает

$100^\circ C$) увеличивает подвижность структурных дефектов, образовавшихся в процессе силикатного распада. При этом за счет релаксации внутренних напряжений происходит формирование более устойчивой, стабильной – блоковой внутренней структуры частиц шлака (рис. 1) [2]. Образующийся шлаковый материал характеризуется как разнотипный. В работе использовали шлак фракций 0-5 мм и 5-10 мм.

- воздушно-сухой, основанной на послонном медленном охлаждении в естественных условиях, когда сбор шлакового порошка осуществляется посредством воздушной сепарации. В результате в частицах шлака после силикатного распада частично сохраняется напряженная и деформированная структура. Изменение условий охлаждения практически не оказывает существенного влияния на качественный минералогический состав, но влияет на структуру исследуемых шлаков (рис. 1). В результате, хотя удельная поверхность несколько ниже, чем у шлаков гидравлического охлаждения, но его энергонасыщенность оказывается существенно выше, что определяет его химически активное состояние при последующем автоклавировании в составе силикатных бетонов [4]. Химический состав и основные технологические характеристики шлаков ОЭМК представлены в табл. 1, 2.

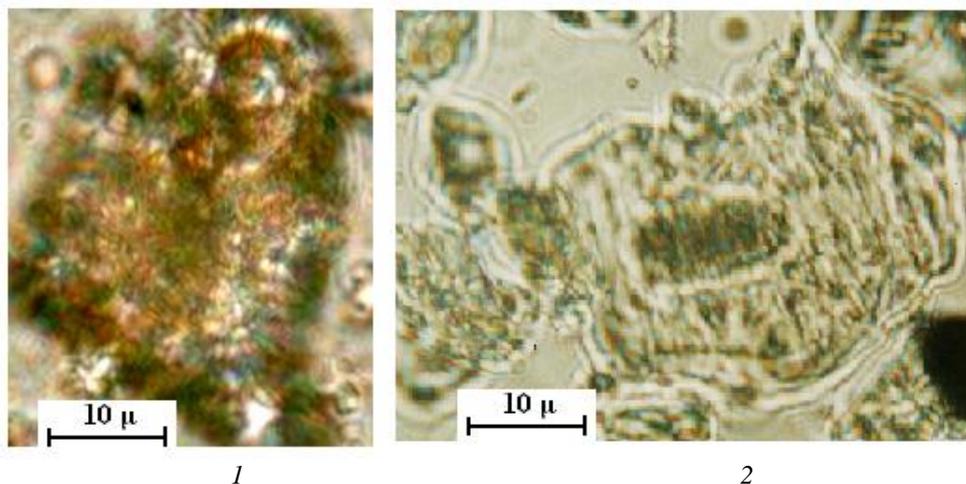


Рис. 1. Структура шлаков ОЭМК:
1 – гидравлического охлаждения; 2 - воздушно-сухого охлаждения

Таблица 1

Химический состав шлаков ОЭМК

Содержание, масс.%							Модуль основности, M_0
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Feобщ	MnO	MgO	Cr ₂ O ₃	
46,3	23,9	3,0	12,0	1,8	7,5	0,9	2,0

Таблица 2

Технологические характеристики шлаков ОЭМК

N п/п	Технологическая характеристика	Условия охлаждения	
		гидравлические	воздушные
1	Содержание магнитной фракции, %	7,5 - 13,5	5,20 - 6,47
2	Плотность частиц шлака, кг/м ³	3330	3220
3	Содержание (CaO + MgO)акт, %	0,85 - 11,02	2,41 - 3,48

Для исследований использовали глинистые материалы, химический и минералогический

состав которых представлен в табл. 3 и на рис.2.

Таблица 3

Химический состав глинистых материалов

Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ппп
Каолин									
Просьяновский	47,14	36,0	0,9	0,88	0,6	0,44	-	0,3	13,2
Глина									
Латненская	43,35	38,4	0,7	1,1	0,5	0,3	0,2	2,0	12,7
Борисовская	74,34	11,9	3,55	4,21	1,05	2,67	2,19	-	7,8
Городищенская	66,25	11,86	1,21	4,73	2,45	1,09	4,39	0,78	7,24

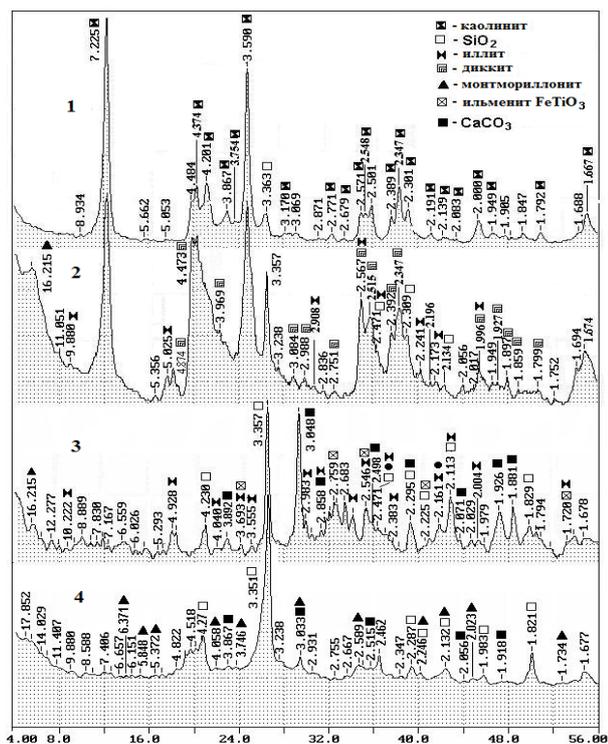


Рис. 2. Рентгенограммы используемых глинистых материалов:

- 1 – каолин Просьяновский; глины: 2 – Латненская;
- 3 – Борисовская; 4 – Городищенская

Глины Борисовского и Городищенского месторождений по минералогическому составу относятся к сильно запесоченным полиминеральным глинам. Для Борисовской преобладающими глинистыми минералами являются гидрослюдыстые; а для Городищенской – монтмориллонитовые; в качестве примесей содержатся карбонатные включения и свободный кремнезем (рис. 2).

Образцы-цилиндры силикатных бетонов размером 3 см формовали методом полусухого прессования (влажность смеси 10%) при удельном давлении прессования 40 МПа, подвергали автоклавной обработке в заводских условиях при давлении пара 1,0 МПа. Анализ основных физико-механических свойств полученных глиношлаковых материалов показал, что по мере увеличения содержания шлака происходит изменение основности сырьевой смеси в сторону ее увеличения, что определяет конечный состав новообразований и прочностные характеристики силикатных

материалов. Результаты показали (рис. 3), что использование каолина в качестве сырьевого компонента является нецелесообразным, поскольку после гидротермальной обработки прочность на сжатие силикатных материалов на его основе ниже, чем образцов контрольного состава, что объясняется особенностью состава и строения каолинита.

Согласно литературным данным [3], при гидротермальной обработке каолинит взаимодействует с кальцийсодержащими компонентами (в данном случае с γ- C₂S - основным минералом шлака воздушного охлаждения) с образованием, главным образом, гидрогранатов (что обусловлено высоким содержанием в каолините глинозема), прочность которых ниже прочности низкоосновных гидросиликатов кальция.

Несколько выше прочностные характеристики силикатных материалов с использованием Латненской глины, при ее содержании от 50 до 70% (содержание шлака – 50-30% соответственно) образцы характеризуются максимальными значениями – 16,5 и 15,1 МПа соответственно, что несколько выше показателей контрольного состава – 14,95 МПа (рис. 3). Незначительное увеличение прочностных свойств образцов основе Латненской глины связано с различной степенью кристалличности присутствующих минералов и примесями, главным образом кремнезема, что обуславливает образование помимо гидрогранатов - низкоосновных гидросиликатов кальция типа тоберморита d(A)= 3,238; 2,166; 2,062; 2,023; 1,822; 1,757; 1,729; 1,677 и CSH(I) d(A)= 12.109; 5,262 (рис. 4).

Использование Городищенской глины позволяет увеличить интервал содержания шлака – от 5 до 40%, что обеспечивает получение силикатных материалов с улучшенными прочностными характеристиками. Максимальное значение прочности на сжатие – 25,46 МПа достигается при соотношении компонентов сырьевой смеси глина: шлак = 70: 30 %, что превышает контрольные значения с использованием извести и песка в 1,7 раза. Это обеспечивается образованием более прочной микроструктуры связующего вещества – каркаса из хорошо закристаллизованных низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморито-

вой группы $d(A)= 5,626; 3,255; 2,797; 2,539; 2,465; 2,194; 2,094; 2,038; 1,822; 1,754; 1,711; 1,677$, и гидротанатов, выполняющих роль микропол-

нителя, за счет взаимодействия γ - C_2S шлаковой составляющей с алюмосиликатами и кремнеземом глинистого компонента (рис. 4).

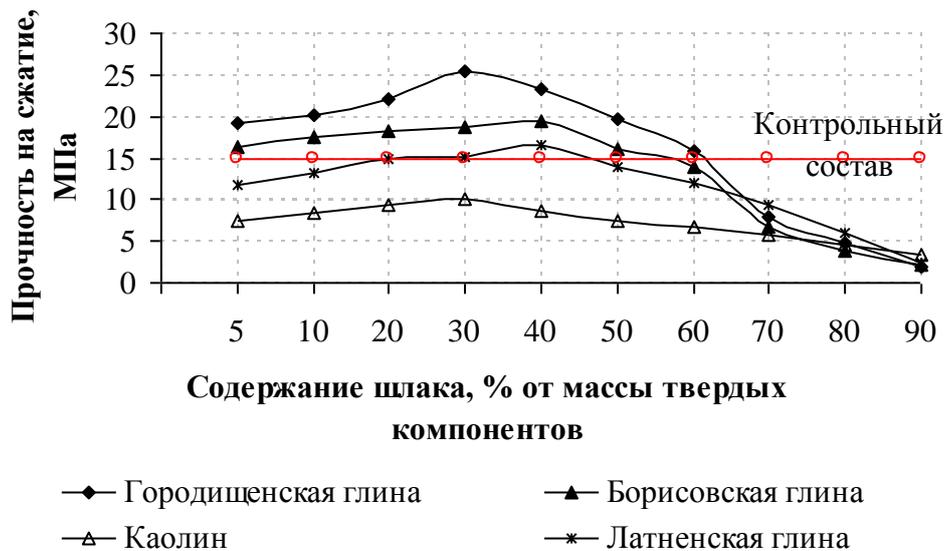


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие глиношлаковых материалов автоклавного твердения от содержания шлака ОЭМК воздушного охлаждения

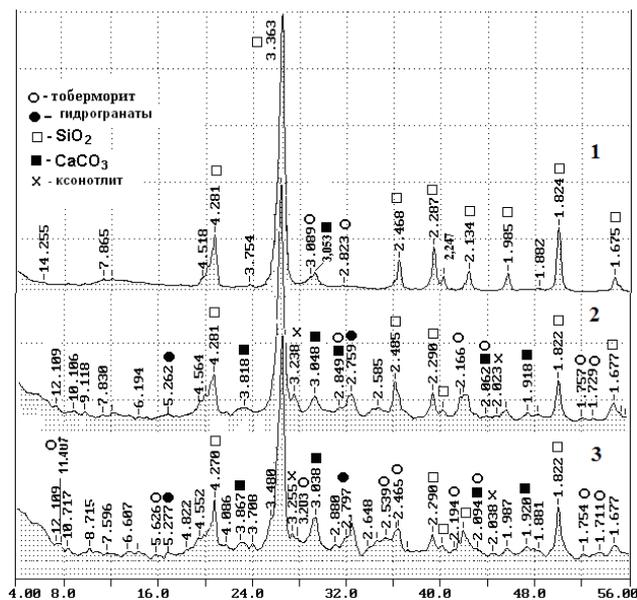


Рис. 4. Рентгенограммы глиношлаковых материалов автоклавного твердения с использованием шлака ОЭМК воздушного охлаждения: 1 – контрольный состав (известь + песок); 2 – глина Борисовская (60%); 3 – глина Городищенская (70%)

Повышенная реакционная активность монтмориллонита, вероятно, связана с высокой удельной поверхностью самого минерала, который при гидротермальной обработке проявляет способность к значительной диспергации [5, 6], что обуславливает образование большего количества активных центров, увеличивает его реакционную способность по отношению к компонентам шлака. Кроме того, Городищенская глина характеризуется повышенным содержанием свободного

кремнезема как кристаллического, так и аморфизированного, который в условиях гидротермальной обработки активно взаимодействует с γ - C_2S шлака также с образованием низкоосновных гидросиликатов.

Силикатные бетоны на основе шлака ОЭМК воздушного охлаждения с использованием Борисовской глины по прочностным характеристикам занимают промежуточное положение между силикатными материалами на основе Городищенской и Латненской глин. При содержании шлака 40% прочность на сжатие образцов составляет 19,47 МПа, что превышает контрольные значения на 30%.

Далее в качестве шлаковой составляющей использовали шлак ОЭМК гидравлического охлаждения различных фракций: 0-5 мм и 5-10 мм. Шлак ОЭМК гидравлического охлаждения по сравнению со шлаком ОЭМК воздушного охлаждения характеризуется пониженным содержанием γ - C_2S , количество которого увеличивается по мере снижения размеров фракции шлака, отмечается наличие также окерманита и других составляющих – вюститита, ферритов кальция. В качестве глинистых составляющих использовали Городищенскую и Борисовскую глины, поскольку силикатные изделия на их основе обладают наибольшими прочностными характеристиками. Зависимости прочностных свойств глиношлаковых материалов от содержания шлака ОЭМК гидравлического охлаждения различных фракций фракции 0-5 и 5-10 мм, представлены на рис. 5.

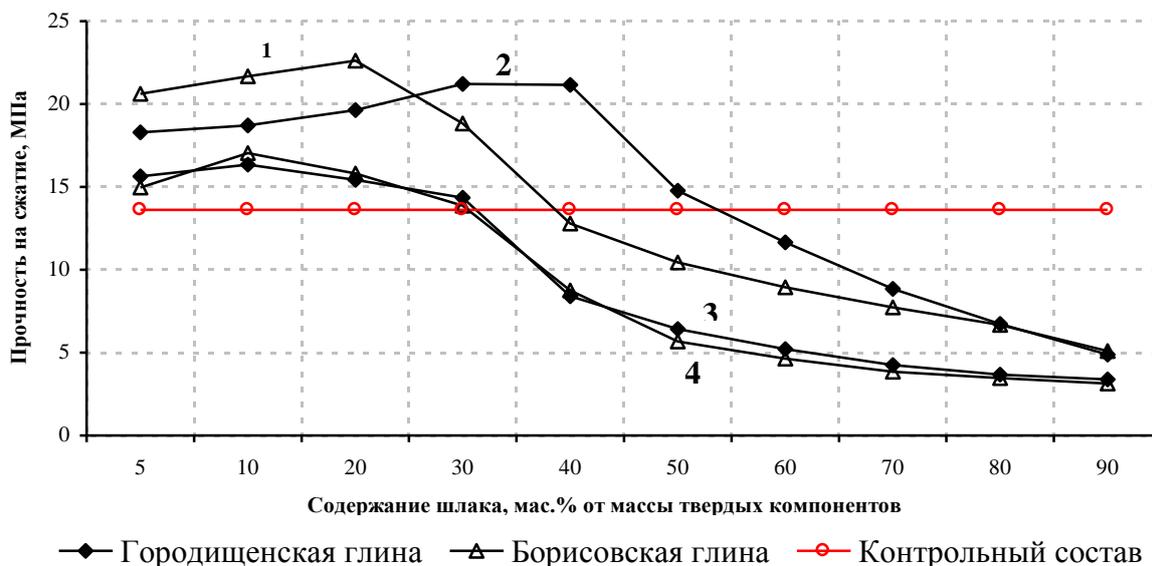


Рис. 5. Глиносодержащие материалы автоклавного твердения на основе шлака ОЭМК гидравлического охлаждения: 1, 2 - фракция шлака 5 - 10 мм; 3, 4 - фракция шлака - 0-5 мм.

Оптимальное содержание шлака ОЭМК гидравлического охлаждения фракции 0-5 мм составляет до 30%, максимальные характеристики получены при соотношении компонентов глина:шлак=90:10 на Городищенской и Борисовской глинах. При использовании шлака фракции 5-10 мм оптимальное содержание шлака составляет 35 и 40% для Борисовской и Городищенской глин соответственно. Максимальные прочностные характеристики материалов получены при соотношениях, масс. %: глина:шлак = 80:20 для Борисовской и 70:30 для Городищенской глин.

Таким образом, на основе саморассыпающихся шлаков ОЭМК как гидравлического, так и воздушного охлаждения и полиминеральных глин, основным компонентом которых являются монтмориллонит и гидрослюдистые минералы, возможно получение автоклавных силикатных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками. Использование глиношлаковых композиций позволяет исключить применение наиболее дорогостоящих традиционных компонентов - извести и цемента, что в свою очередь обеспечивает значительное сокращение себестоимости производства автоклавных силикатных материалов и улучшение экологической обстановки в регионе за счет применения отходов металлургического производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козлова, В.К. О возможности получения ячеистого бетона на основе электросталеплавильных шлаков /В.К. Козлова, Г.Н. Пименов, И.И. Файгенбаум, Р.М. Пухова //Перспект. строит. мат-лы с использованием местного сырья и отходов пром. пр-ва - Красноярск: Гос. проект. научно-

иссл. и конструктор. ин-т «Красноярский ПромстройНИИпроект», - 1991. - С.77-87.

2. Старостина, И.В. Использование саморассыпающихся электросталеплавильных шлаков при производстве силикатных бетонов /И.В. Старостина, Е.И. Евтушенко, Ю.К. Рубанов //Экология - образование, наука и промышленность: сб. докл. Междунар. научно-методич. конф. - Ч.3. - Белгород: Изд-во БелГТАСМ, - 2002.- С.228-233.

3. Володченко, А.Н. Влияние парагенезиса «кварц-глинистые минералы» на свойства автоклавных силикатных материалов /А.Н. Володченко, В.М. Воронцов, Г.Г. Голиков //Известия вузов. Строительство. - 2000. - № 10. - С. 57-60.

4. Рубанов, Ю.К. Активация и технологические свойства шлаков, склонных к силикатному распаду /Ю.К. Рубанов, И.В. Старостина, Е.И. Евтушенко //Современные проблемы строительного материаловедения: Мат-лы пятых академических чтений РААСН. - Воронеж: Изд-во ВГАСА. - 1999. - С.380-383.

5. Евтушенко, Е.И. Структурная неустойчивость глинистого сырья /Е.И. Евтушенко, Е.И. Кравцов, И.Ю. Кашеева, О.К. Сыса// Стекло и керамика. - 2003. - №1 - С.19-23.

6. Евтушенко, Е.И. Структурная модификация глинистого сырья в гидротермальных условиях /Е.И. Евтушенко, О.К. Сыса //Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Строительство. - 2006. - №2. - С.82-86

7. Володченко, А.Н. Оптимизация свойств силикатных материалов на основе известково-песчано-глинистого вяжущего /А.Н. Володченко, Р.В. Жуков, В.С. Лесовик, Е.А. Дороганов// Строит. мат-лы. - 2007 - № 4. - С.66-68.