

*Тамазов М. В., канд. техн. наук, доц.,
Довженко И. Г., аспирант,
Кондюрин А. М., канд. техн. наук, доц.
Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)*

БЕЗОБЖИГОВОЕ ДЕКОРАТИВНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА И ЗОЛОШЛАКА ГРЭС

dovz-ig@yandex.ru

В статье приведены составы безобжигового декоративного вяжущего на основе вторичных продуктов металлургии и теплоэнергетики, позволяющие при твердении получать изделия с высокими прочностными показателями. Рентгенографическими и петрографическими исследованиями были выявлены особенности структурообразования цементного камня. Установлено, что в состав новообразований при твердении вяжущего входят малорастворимые соединения - щелочные алюмосиликаты и тоберморитоподобные низкоосновные гидросиликаты кальция.

Ключевые слова: безобжиговое декоративное вяжущее, металлургический шлак, анализ, гидратация, жидкое стекло.

Одним из приоритетных направлений развития современной индустрии минеральных вяжущих веществ является разработка многокомпонентных бесклинкерных вяжущих с применением вторичных материальных ресурсов [1-3]. Состав безобжигового декоративного вяжущего (БДВ) может быть представлен минеральным сырьем природного и техногенного происхождения (металлургические шлаки, золы и золошлаки ТЭС и т.д.), в том числе кремнистыми породами, которые вводятся для интенсификации образования нерастворимых гидратных соединений [4-7].

Цель работы – синтез БДВ с применением литого сталеплавильного шлака и золошлака Новочеркасской ГРЭС, определение прочностных характеристик полученных композиционных материалов и исследование структуры и фазового состава БДВ после твердения.

В качестве сталеплавильного шлака применялся литой шлак, образующийся при производстве стали в электродуговых печах. Золошлак получен при сжигании каменного антрацитного угля на Новочеркасской ГРЭС. Химические составы сталеплавильного шлака и золошлака ГРЭС приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сталеплавильного шлака и золошлака

Материал	Содержание, % по массе								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	ППП
Сталеплавильный шлак	18,80	11,73	0,65	1,14	36,40	26,56	0,90	0,32	3,50
Золошлак	38,64	10,59	15,83	-	2,43	0,92	2,10	0,06	29,37

Рентгенографическими исследованиями установлено, что фазовый состав литого сталеплавильного шлака слагают монтичеллит CaO·MgO·SiO₂, окерманит 2CaO·MgO·2SiO₂, диопсид CaO·MgO·2SiO₂, двухкальциевый феррит 2CaO·Fe₂O₃, мелилит Ca₂(Al, Mg, Si)Si₂O₇, ранкитинит 3CaO·2SiO₂, ларнит β – 2CaO·SiO₂. Фазовый состав золошлака ГРЭС представлен кварцем β – SiO₂, тридимитом γ – SiO₂, альбитом Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂, геленитом 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, глинистыми минералами, кальцитом CaCO₃.

При проведении экспериментов готовили смеси в соотношении 1:2 (шлакощелочные компоненты : песок):

- сталеплавильный шлак и песок;
- смесь 70% сталеплавильного шлака, 20% золошлака, 10% опоки и песок;
- смесь 20% сталеплавильного шлака, 70% золошлака, 10% опоки и песок.

Определение прочности на изгиб исследуемых БДВ производилось на образцах-балочках размером 2x2x8 см в соответствии со стандартными методиками. Сталеплавильный шлак, золошлак и песок для формования балочек размалывали на лабораторной вальцовой мельнице (до удельной поверхности 2384 см²/г). В смеси добавляли раствор натриевого жидкого стекла в количестве 10% от массы сухих компонентов. Перемешивание производили всухую в течение 10 минут. После формования и твердения на воздухе в течение 24 часов балочки пропаривали в течение 6 часов. Прочность балочек на изгиб определяли на приборе МИИ-100. Для определения предела прочности на сжатие половинки балочек были испытаны на сжатие на десяти-тонном прессе П-10 Армавирского завода. Результаты механических испытаний образцов-балочек, изготовленных мокрым способом формования, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Прочность образцов, полученных мокрым формованием

№ состава	Наименование материалов	Предел прочности, МПа	
		при сжатии	при изгибе
1.1	сталеплавильный шлак + песок + жидкое стекло с n=1,5	25,9	3,6
1.2	сталеплавильный шлак + песок + жидкое стекло с n=2,25	31,4	4,3
1.3	сталеплавильный шлак + песок + жидкое стекло с n=2,75	43,6	6,3
1.4	смесь 70% сталеплавильного шлака, 20% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n= 1,5	38,7	4,9
1.5	смесь 70% сталеплавильного шлака, 20% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=2,25	37,5	4,5
1.6	смесь 70% сталеплавильного шлака, 20% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=2,75	26,6	4,0
1.7	смесь 20% сталеплавильного шлака, 70% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=1,5	16,3	2,0
1.8	смесь 20% сталеплавильного шлака, 70% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=2,25	14,8	1,7
1.9	смесь 20% сталеплавильного шлака, 70% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=2,75	10,7	1,5

Из табл. 2 видно, что для составов №№1.4-1.9 при затворении этих компонентов вяжущего жидкими стеклами с силикатными модулями n=1,5 и n=2,25 разница предела прочности незначительна. Высокие прочностные показатели были получены на образцах БДВ на основе сталеплавильного шлака при затворении его высокомодульным жидким стеклом с n=2,75.

Для изучения влияния способа формования на прочностные характеристики БДВ были изгото-

товлены кубики методом полусухого формования на лабораторном гидравлическом прессе. После твердения на воздухе в течение 24 часов кубики пропаривали. Продолжительность пропаривания составляла 6 часов. Испытания на сжатие кубиков производили на десятитонном прессе П-10. Результаты определения предела прочности при сжатии образцов-кубиков, изготовленных на основе разработанных составов при полусухом способе, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Прочность образцов, полученных полусухим формованием

№ состава	Композиционный состав БДВ	Предел прочности при сжатии, МПа
2.2	сталеплавильный шлак + песок + жидкое стекло с n=2,25	24,2
2.3	сталеплавильный шлак + песок + жидкое стекло с n=2,75	36,5
2.4	смесь 70% сталеплавильного шлака, 20% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n= 1,5	29,4
2.5	смесь 70% сталеплавильного шлака, 20% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=2,25	27,7
2.6	смесь 70% сталеплавильного шлака, 20% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=2,75	19,1
2.7	смесь 20% сталеплавильного шлака, 70% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=1,5	10,0
2.8	смесь 20% сталеплавильного шлака, 70% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=2,25	8,6
2.9	смесь 20% сталеплавильного шлака, 70% золошлака и 10% опоки + песок + жидкое стекло с n=2,75	7,0

Анализ табл. 2, 3 позволяет сделать вывод, что прочностные характеристики БДВ исследуемых составов, полученных методом мокрого формования, выше, чем у образцов, изготовленных при полусухом формовании. Влияние силикатного модуля жидких стекол на прочности БДВ, полученных при полусухом и мокром формовании, аналогично: для БДВ на основе сталеплавильного шлака наблюдается повышение прочности при использовании высокомодульного жидкого стекла; для составов смесей сталеплавильного шлака, золошлака и опоки - прочностные характеристики уменьшаются при увеличении силикатного модуля жидкого стекла.

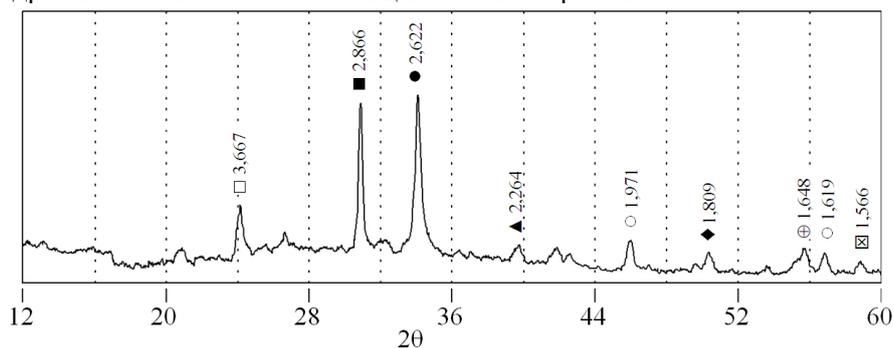
По результатам физико-механических испытаний образцов выявлена зависимость прочностных показателей вяжущих от состава. Полученный при прочностных испытаниях на балочках и кубиках скол свидетельствует о том,

что наиболее прочные БДВ обладают плотной, практически стеклоподобной структурой. Для подтверждения предположения относительно физико-химических процессов гидратации БДВ, проходящих в основном слое изделия, был проведен рентгенофазовый анализ, позволяющий определить минеральный состав этих слоев. Рентгенограмма оптимального состава №1.5 представлена на рис. 1.

Как показали рентгенографические исследования, в процессе твердения БДВ структурообразующей связкой служат щелочной алюмосиликат $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,73\text{H}_2\text{O}$ типа анальцима, который, вероятнее всего, образуется вследствие взаимодействия глинистых минералов, содержащихся в опоковидной породе с раствором жидкого стекла. На рентгенограмме идентифицируются щелочной гидроалюмосиликат кальция $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и щелоч-

ной гидроалюмосиликат цеолитового типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также низкоосновной гидроалюмосиликат кальция

$2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Результаты петрографических исследований состава БДВ №1.5 приведены на рис. 2.

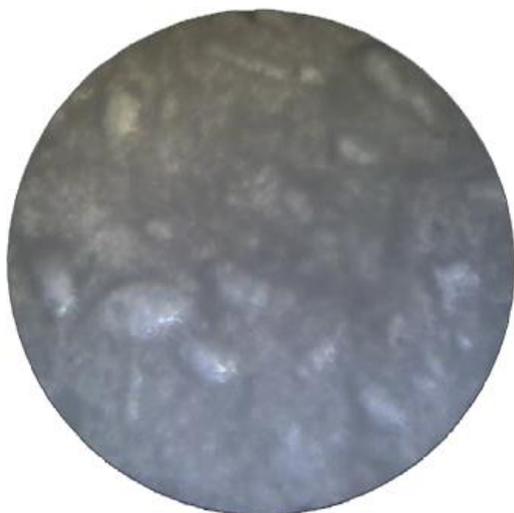


Обозначения на рентгенограмме:

- | | |
|---|---|
| □ – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,73\text{H}_2\text{O}$ | ⊕ – $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| ■ – $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | ▲ – $2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| ⊠ – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | ● – $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_9$ |
| ○ – $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_4$ | ◆ – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |

Рис. 1. Рентгенограмма состава БДВ №1.5 после пропаривания

а



б

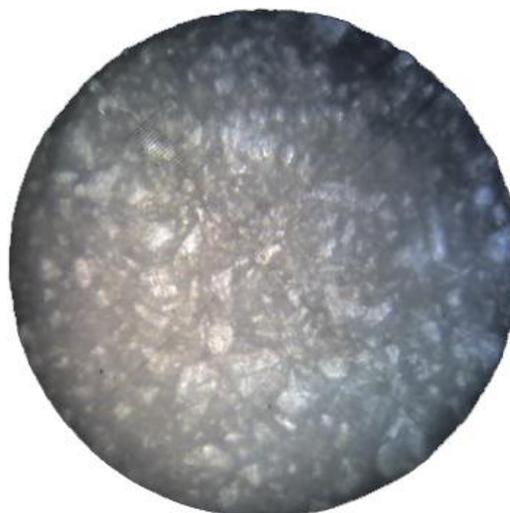


Рис. 2. Микроструктура образца №1.5 при увеличении: а – х900; б – х300

Анализ данных рентгенографических и петрографических исследований позволяет установить, что фазовый состав продуктов твердения рассматриваемых БДВ представлен преимущественно тоберморитоподобными низкоосновными гидросиликатами кальция, щелочными гидроалюмосиликатами типа цеолитов, а также щелочноземельными силикатами и алюмосиликатными соединениями, которые менее растворимы, чем высокоосновные. Это обеспечивает стабильность и долговечность БДВ не только в обычных условиях эксплуатации, но и при коррозионном воздействии различных агрессивных сред [4, 6]. Существенное влияние на прочностные показатели также оказывает присутствие в системе свободного оксида CaO , который вводится вместе с золошлаком. На рентгенограммах продуктов гидратации БДВ проявляются межплоскостные линии, соответствующие гидроалюмосиликатам кальция и

цеолитовым фазам типа щелочных алюмосиликатов.

Согласно литературным источникам [7, 8], отличительной особенностью исходного минерального состава щелочных цементов является отсутствие высокоосновных минералов C_3S , C_3A и C_4AF . Это является важным преимуществом синтезируемого БДВ ввиду того, что высокоосновные гидратные минералы в большей степени, чем низкоосновные, подвержены коррозионному воздействию вследствие их более высокой растворимости. Прочность при сжатии цементного камня высокоосновных гидратных фаз в 2,5–3 раза ниже, чем низкоосновных тоберморитовых фаз, вследствие уменьшения у первых доли более сильных ковалентных связей типа Si-O-Si и увеличение доли более слабых ионных типа Ca-O-Si [9, 10].

Образцы, синтезированные на основе сталеплавильного шлака и смесей сталеплавильно-

го шлака, золошлака и опоковидной породы, подвергались распилю и полировке. При этом были получены декоративные поверхности, имитирующие природные отделочные материалы. Однако процесс создания таких поверхностей достаточно трудоемок. Кроме того, наиболее прочные образцы с трудом поддаются распиливанию. Поэтому создание декоративной поверхности производилось путем нанесения декоративного слоя БДВ на изделие.

В эксперименте варьировались следующие параметры: применение гидрофобизирующей пленки для обеспечения хорошего отслаивания изделия от формирующей поверхности; использование различных материалов для формирования поверхностного слоя; использование различных методов нанесения декоративного поверхностного слоя на изделие. Было установлено, что расформование изделий при твердении над водой без потери декоративных свойств офактуренной поверхности можно производить уже через 3 суток, и в дальнейшем образцы твердеют без форм. При этом оптические показатели декоративных поверхностей оставались неизменными, изменялись только прочностные характеристики изделия.

Нанесение гидрофобизирующей добавки на формирующую поверхность перед укладкой на нее декоративного слоя изделия БДВ создает возможность образования тонкой прозрачной стекловидной пленки, придающей эстетический вид изделию. Кроме того, применение гидрофобизирующей добавки создает удобство расформовки без сколов, трещин, расслоений и других повреждений. Это связано с тем, что гидрофобная пленка на формирующей поверхности создает тончайший слой, препятствующий кристаллизации гидратных новообразований и проникновению кристаллических продуктов гидратации в поры формирующей поверхности. Использование различных материалов для формирования поверхностного слоя было вызвано необходимостью замены более дорогостоящего, хрупкого и трудоемкого в эксплуатации материала-стекла на более практичный - эмаль. Были получены хорошие результаты формирования декоративных поверхностей на эмалированных поверхностях. При этом коэффициенты отражения полученных поверхностей на эмали (КО=79%) незначительно отличались от значений для поверхностей, полученных на стекле (КО=82%). Однако, при создании декоративных поверхностей с определенной цветовой гаммой, можно получать поверхности на основе БДВ с меньшим коэффициентом отражения, например для состава №1.5, отвечающие высоким эстетико-потребительским свойствам. На этом же составе БДВ были созданы плитки искусственного мрамора. Поверх-

ность плиток на БДВ плотная и гладкая. Визуально отмечается, что нанесение декоративного слоя различными методами также способствует замене более трудоемкого формирования поверхностей и расширяет возможности получения красивых декоративных покрытий изделий.

Таким образом, проведенными экспериментальными исследованиями была показана принципиальная возможность получения БДВ на основе сталеплавильного шлака и золошлака ГРЭС, которые обладают высокими прочностными показателями и эстетико-потребительскими свойствами. Для получения оптимальных прочностных показателей необходимо производить формирование изделий мокрым способом при вводе до 20% золошлака ГРЭС и применении жидкого стекла с силикатным модулем $n=2,25$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Уфимцев В.М., Капустин Ф.Л., Пьячев В.А. Проблемы использования техногенного сырья в производстве цемента // Цемент и его применение. - 2009. - №6. - С. 86-90.
2. Гузь В.А., Высоцкий Е.В., Жарко В.И. Шлаки и их использование в строительной отрасли // Цемент и его применение. - 2009. - №4. - С. 41-45.
3. Горшков В.С., Александров С.Е. и др. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве. - М.: Стройиздат, 1985. - 272 с.
4. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. - Киев: Будивельник, 1978. - 184 с.
5. Глуховский В.Д. Щелочные вяжущие системы // Цемент. - 1990. - №6. - С. 3-7.
6. Кривенко П.В. Физико-химические основы долговечности шлакощелочного камня // Цемент. - 1990. - №6. - С. 10-15.
7. Кривенко П.В. Синтез специальных свойств вяжущих системы $Me_2O-MeO-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$ // Цемент. - 1990. - №11. - С. 5-7.
8. Петропавловский О.Н. Структурообразование и синтез прочности шлакощелочных вяжущих на основе шлаков сталеплавильного производства // Цемент. - 1990. - №11. - С. 5-7.
9. Карнаухов Ю.П., Шарова В.В. Особенности формирования структуры и свойств шлакощелочных вяжущих на жидком стекле из микрокремнезема // Строительные материалы. - 1995. - №9. - С. 26-28.
10. Русина В.В. Золошлакощелочные вяжущие на основе жидкого стекла и примесесодержащего микрокремнезема // Строительные материалы. - 2011. - №11. - С.25-28.