

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКОВ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р. К. Ниязбекова, Л. С. Шаншарова, Казахский агротехнический университет им. Сакена Сейфуллина, г. Астана, Республика Казахстан

Ключевые слова: силикатные материалы, цемент, производственные шлаки, водоотделение цемента, рентгенографический анализ

Key words: silicate materials, cement, industrial slag, cement water separation, X-ray analysis

В производстве цемента, бетона наряду с активными минеральными добавками природного происхождения в качестве компонента сырьевой смеси используются побочные продукты различных производств: доменные, электротермофосфорные шлаки, белитовый шлам, отходы сжигания углей и других твердых горючих ископаемых [1].

Около 40% отходов предприятия черной металлургии Казахстана (окалина, скрап, колошниковая и известняковая пыль, шламовые отходы) используют в производственных процессах. Доменный шлак гранулируется или перерабатывается в щебень, только 5% сталеплавильного шлака используется в производстве. В то же время некоторые металлургические шлаки по химическому составу приближаются к портландцементу. Химический, минералогический составы шлаков черной и цветной металлургии колеблются в широких пределах [2].

Наибольшее применение нашел доменный шлак, получаемый в результате обжига железной руды совместно с флюсами в восстановительной среде. В качестве флюса при обжиге добавляют карбонатные породы, состоящие из доломитизированных известняков, активно вступающих во взаимодействие с оксидами SiO_2 , Al_2O_3 с образованием силикатов, алюминатов кальция и магния.

В цементной промышленности нашли применение основные шлаки ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,3-1,5$). Щелочные шлаки, полученные при медленном охлаждении, используются в основном в дорожном строительстве в качестве наполнителей в асфальтобетонных и легких бетонах. Шлаки быстрого охлаждения обладают гидратационной активностью и применяются в производстве цемента, кирпича, теплоизоляционных материалов и т. д.

Стойкостью к сульфатам и другим солям обладают цементы, содержащие трассы.

Использование доменных шлаков и трассов для получения цементов с низкой себестоимостью, обладающих повышенной сульфатостойкостью и стойкостью к агрессии различных солей, представляется актуальной задачей.

Сталеплавильные шлаки не нашли широкого применения. Проблема их утилизации связана с низкой гидравлической активностью и наличием метастабильного двухкальциевого силиката. В то же время в литературе имеются данные о возможности использования сталеплавильных шлаков для получения цементов, бетонов [2, 3]. В настоящее время только отвал сталеплавильных шлаков АО «ИспатКармет» (г. Темиртау, Республика Казахстан) занимает площадь 642 га. Общее количество накопленных отходов в отвале составляет 320714400 т, количество отходов, образуемых в год, – 6641555 т. Поэтому утилизация сталеплавильных шлаков, их полезное использование является также важной задачей.

Для получения активных гидратных фаз при использовании сталеплавильных шлаков, содержащих: 31,1% CaO , 27,8% Fe_2O_3 , 11% FeO , 10,9% SiO_2 , небольшое количество оксида алюминия и примесей других оксидов, расчет состава сырьевой смеси производили с учетом трехкомпонентной диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{SiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Задача синтеза клинкеров решалась исходя из того, что составы реального сырья с приближением укладывались в систему $\text{CaO}-\text{SiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, а состав портландцементного клинкера находился в поле кристаллизации $4\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Шихты для портландцементного клинкера содержали сталеплавильный шлак и глинозем в количестве 3, 5, 10, 15, 20%, обжиг которых производили в течение 20, 30, 60 мин при температуре 1450 °С, затем резко охлаждали. Минералогический состав полученных клинкеров изучали с применением РФА и электронной микроскопии. Исследования выявили наиболее приемлемые режим обжига и состав сырьевой смеси для получения клинкера. Отмечено, что при добавке к сталеплавильному шлаку 8% глинозема в клинкере образуется наибольшее количество алюмината и феррита кальция. По данным РФА, цемент из такого клинкера показывает наибольшую степень гидратации во все сроки твердения.

В табл. 1 приведены химические составы основных доменных шлаков и трассов. Рентгенографический анализ и ДТА выявили наличие гидросиликатов кальция. Изучение гидратации трассов аналитическим методом показало, что через 28 сут количество связанного CaO – 32,1%, несвязанного CaO – 6,26%. Изучение гидратационной активности в начальный период свидетельствует о том, что в первые 3 сут связывается около 20% CaO, через 1 год – около 88%.

Т а б л и ц а 1

Химический состав материалов

Вид шлака	Содержание, %								
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	S	Mn ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Доменный	33,51	43,62	14,75	4,7	0,85	1,1	1,2	–	–
Трассы	61,72	9,56	16,4	2,7	5,2	–	–	2,46	1,2

Поскольку водоотделение цемента на основе доменного шлака выше чем у бездобавочного цемента, то в шлаковый цемент, содержащий 20, 30, 40% доменных шлаков, для снижения водоотделения взамен 5, 10% шлака вводили трассы. В результате экспериментов выявлены оптимальные составы цемента, содержащего доменные шлаки и трассы с различной удельной поверхности: 2800, 3500, 4500 см²/г. В табл. 2 приведены результаты испытаний указанных цементов. Оптимальные составы цементов содержат 10% доменных шлаков, 10% трассов. Удельная поверхность цементов – 4500 см²/г.

Т а б л и ц а 2

Физико-механические свойства цементов

Цемент	Сроки схватывания, ч-мин		R сжатия, %, через		
	начало	конец	7 сут	28 сут	70 сут
ПЦ без добавок	2-50	4-30	57	100	115
ШПЦ + 5%, трассы с S _{уд} = 2800 см ² /г	3-15	4-55	52	89	109
ШПЦ + 10%, трассы с S _{уд} = 2800 см ² /г	3-15	5-10	53	92	112
ШПЦ + 5%, трассы с S _{уд} = 3500 см ² /г	3-15	5-15	55	90	17
ШПЦ + 10%, трассы с S _{уд} = 4500 см ² /г	3-45	5-30	50	94	120

Исследования свойств бетонных смесей с использованием цемента, содержащего доменные шлаки и трассы в оптимальных количествах, показали, что они более устойчивы в пресных водах. Результаты физико-химических исследований хорошо согласуются с данными, полученными при использовании РФА. Рентгенографический анализ свидетельствует об образовании низкоосновных гидросиликатов и снижении количества Ca(OH)₂ в цементном камне.

Физико-механические испытания цементных образцов показали, что наилучшие показатели прочности характерны для смесей, содержащих доменные шлаки и трассы с удельной поверхностью 4500 см²/г. Физико-механические показатели бетонов на основе цементов, содержащих 10% трассов и 10% доменных шлаков, приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Физико-механические свойства бетонов

Свойства бетонов	Значения показателей обычного бетона	Значения показателей бетона, содержащего доменный шлак и трассы
Марка	ПЗ	ПЗ
Осадка конуса, см	13	15
Водоотделение	0,7	0,7
Предел прочности при сжатии через 28 сут, МПа	115	120
Усадка, мм/м	0,37	0,20

Проведенные исследования показали, что побочные продукты производства металлургической промышленности и природные пуццолановые добавки являются ценным сырьем

для цементов и бетонов, обладающих устойчивостью к пресным и сульфатным водам. Использование доменных шлаков взамен дорогостоящего цементного клинкера позволяет снизить затраты тепловой и других видов энергии, затраты на хранение шлаков, решают проблемы охраны окружающей среды.

В работе использовались также кислые и основные сталеплавильные шлаки металлургического завода. Химические составы шлаков определялись аналитическими и комплексными методами. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Химический состав сталеплавильных шлаков

Шлак	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
№ 1	50,2	20,2	–	1,45	4,10	20,61	3,45	–
№ 2	10,2	12,27	4,50	40,6	8,12	13,64	6,73	1,02

Для изучения фазового состава шлаков применялся поляризационный рентгенофазовый анализ. В результате выявлены основные минералы, содержащиеся в шлаке № 1. Это – стекловидная фаза и минералы 2FeO·SiO₂, MnO·SiO₂, MnO·FeO·SiO₂. Шлак № 2 содержит CaO, 2CaO·SiO₂, 2MgO·SiO₂, 3CaO·SiO₂, CaO·SiO₂, CaO·MgO·SiO₂, 2Mn·SiO₂, MgO·Al₂O₃, 4CaO·P₂O₅.

Состав исходных смесей рассчитывается по содержанию основных окислов для получения легкоплавких стекол. Теоретический расчет и экспериментальные данные позволили выделить пять оптимальных составов, приведенных в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Составы исходных смесей

Смеси	Состав смеси
1	Шлак №1 – 75% + 25% кварц
2	Шлак №1 – 70% + 30% кварц
3	Шлак №1 – 60% + 40% кварц
4	Шлак №1 – 30% + 70% кварц
5	Шлак №1 – 40% + 60% кварц

Образцы стекол варили в лабораторной печи при температуре 1100, 1200, 1250, 1270, 1300, 1350, 1400 °С.

Для изучения процессов кристаллизации использовали дифференциально-термический и петрографический методы анализа. В полученных образцах определяли кристаллические фазы рентгеновским методом. Микроструктура образцов изучалась с помощью оптического поляризационного микроскопа и растрового электронного микроскопа. Методом Виккерса на приборе ПМТ определялась микротвердость образцов.

Результаты определений температур плавления и кристаллизации, а также микротвердости оптимальных составов стеклокристаллических материалов приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Свойства стеклокристаллических материалов на основе сталеплавильных шлаков

Смеси	Свойства стеклокристаллических материалов		
	Температура плавления, °С	Температура кристаллизации, °С	Микротвердость, кг/мм ²
1	1270	750	585·10 ⁻⁶
2	1250	740	655·10 ⁻⁶
3	1250	740	565·10 ⁻⁶
4	1200	710	540·10 ⁻⁶
5	1200	710	560·10 ⁻⁶

При исследовании процессов кристаллизации выявлены небольшие эндоэффекты во всех образцах, соответствующие появлению кристаллов, в интервале температур

400–550 °С и большой энтропийный эффект в интервале температур 700–870 °С. В закристаллизованных образцах № 1, 2, 3 выявлены кристаллы диопсида $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($d = 2,98, 2,52, 1,744, 1,1616, 1,418 \text{ \AA}$), авгита $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ ($d = 1,41, 1,32, 1,07 \text{ \AA}$).

В образцах № 4, 5 закристаллизовался $\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($d = 2,98, 2,23, 2,94 \text{ \AA}$). Отмечено, что стекла, полученные из кислых шлаков, имели повышенные температуры плавления и кристаллизации (1200 °С и выше). Предполагается, что ионы Fe^{+2} , находящиеся в узлах кремнекислородных тетраэдров, деполимеризуют кремнекислородную структуру, снижая температуру плавления. При повышении кислотности шлака повышается температура плавления составов. Видимо, с повышением кислотности укрупняются кремнекислородные комплексы, в которых существует большая энергия связи между анионами и окружающими ионами. В силу этого ионы металлов не могут свободно перемещаться в расплаве и влиять на структуру систем.

В общем случае, проведенные эксперименты показали возможность применения основных и кислых сталеплавильных шлаков для получения стеклокристаллических материалов. Полученные композиции могут быть рекомендованы для получения износостойких материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жук А. А., Сычева И. В. Использование вторичных ресурсов – важнейший фактор экономии сырьевых ресурсов в промышленности строительных материалов // Труды Всесоюзной конференции «Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов и изделий», Чимкент, октябрь, 1986. – С. 118–126.
2. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий: Обзор. информ. – М.: ВНИИЭСМ, 1984. – 86 с.

REFERENCES

1. Zhuk A. A., Sycheva I. V. Ispol'zovanie vtovichnykh resursov – vazhnejshij faktor jekonomii syr'evykh resursov v promyshlennosti stroitel'nykh materialov [The use of secondary resources – a key factor in saving raw materials in the building materials industry]. *Trudy Vsesouznoy konferentsii «Puti ispol'zovaniya vtovichnykh resursov dlja proizvodstva stroitel'nykh materialov»*, Chimkent, October, 1986, pp. 118–126 (in Russian).
2. Ispol'zovanie othodov, poputnykh produktov v proizvodstve stroitel'nykh materialov i izdelij [The use of waste, by-products in the production of building materials and products]. *Obzor. inform.*, Moscow, VNIIESM, 1984, 86 p (in Russian).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИСХОДНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНЕЗЕМНОГО ВОЛОКНА

**С. В. Мулеванов, В. М. Нарцев, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород;
О. Ф. Бейнарович, И. Н. Гаврикова, ОАО «НПО «Стеклопластик»,
пос. Андреевка, Московская обл., Россия**

Ключевые слова: структура натриевосиликатных стекол, кремнеземное волокно, фазовая неоднородность, метастабильная ликвация, сосуществующие стеклофазы, правило рычага, химический состав, зародыши объемной кристаллизации, сканирующая электронная микроскопия

Key words: structure of sodium silicate glasses, silica fiber, phase inhomogeneity, metastable phase separation, coexisting phases, lever rule, the chemical composition, volume nucleating agents, scanning electron microscopy

Технология выщелачивания позволяет получать кремнеземные волокна с высоким (до 99%) содержанием SiO_2 , обладающие уникальными механическими и теплофизическими свойствами. Основные требования к исходным стеклам для получения кремнеземного волокна – это достаточная технологичность, позволяющая осуществлять их варку и выработку известными методами промышленного производства, а также особые химические свойства,