

ХИМИЯ

П. П. БУДНИКОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР, и **В. К. ГУЗЕВ**
АКТИВИРОВАНИЕ КИСЛЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ И ПОЛУЧЕНИЕ
БЕСКЛИНКЕРНОГО ЦЕМЕНТА

Доменные гранулированные шлаки, подобно стеклу, можно рассматривать как сильно переохлажденные жидкости, обладающие очень высокой вязкостью. Строение гранулированных шлаков представляет собой проблему, от решения которой мы пока еще довольно далеки. Рентгеновская дифракционная картина стекла состоит из отдельных размытых колец (гало), указывающих на некоторую организованную структуру.

Если рассматривать зерна гранулированного шлака под микроскопом в поляризованном свете, то стекло оказывается состоящим из прозрачных изотропных частиц, а некоторые из них могут обнаруживать коричневые или черные зерна там, где началось зарождение кристаллов.

Показатели преломления стекла могут колебаться между 1,635 и 1,67. По Гутману (1) только гранулированные шлаки с показателем 1,65 или выше обладают высокой гидравлической способностью.

Кроме стекла, в гранулированном шлаке можно наблюдать анизотропные кристаллические частицы с показателем преломления выше 1,67.

Гранулированные доменные шлаки отличаются скрытыми гидравлическими свойствами—при соприкосновении тонкоизмельченного шлака с водой образование гидратизированных силикатов и алюминатов протекает очень медленно, при этом схватывание его происходит в течение длительного периода времени. В качестве активаторов скрытых гидравлических свойств стеклообразного вещества гранулированных доменных шлаков можно добавлять небольшое количество извести, или известьотщепляющие вещества (например, портланд-клинкер), или небольшое количество какой-либо другой щелочи, или сульфат магния.

Нашими исследованиями было доказано (2), что сильными активаторами скрытых гидравлических свойств доменных шлаков являются сульфат кальция (гипс дигидрат, полугидрат, ангидрит и эстрих-гипс), доломит, обожженный при температуре около 800—900°, или смесь последнего с сульфатом кальция.

Применение извести в качестве активаторов дало основание предполагать, что гранулированный доменный шлак является пуццоланическим веществом. Пуццоланическая теория, однако, не может объяснить весьма сильную активизацию основных гранулированных шлаков посредством сульфатов. Основной доменный гранулированный шлак можно рассматривать как цемент со скрытой активностью, требующий для проявления

гидравлических свойств «каталитического» воздействия посредством отмеченных добавок.

Количество извести, добавленной к основному гранулированному шлаку, в течение первых 3—4 дней после затворения водой уменьшается, а затем снова увеличивается, между тем как механическая прочность шлакового цемента повышается (3).

Активирование шлака добавкой небольшого количества портланд-цемента можно объяснить действием свободной извести, отщепленной в процессе гидратации портланд-цемента. Влияние на шлак эстрих-гипса (или смеси сульфата кальция с известью) можно объяснить каталитическим воздействием извести и сульфата кальция.

Для получения шлакового бесклинкерного цемента согласно нашим исследованиям используются основные гранулированные доменные шлаки, при этом в качестве активирующих добавок вводится сульфат кальция и доломит, обожженный при температуре около 800—900°, т. е. при такой температуре, когда полностью декарбонизируется $MgCO_3$, а $CaCO_3$ остается почти неразложившимся.

Получаемые при этом цементы имеют высокую механическую прочность (4) и повышенную устойчивость в агрессивных водах (5).

Кислые доменные шлаки находят применение в качестве гидравлической добавки, а также для производства известково-шлакового и гипсо-шлакового цемента (6). В последнем случае шлак активируется сульфатом кальция, а в качестве щелочного компонента добавляется портланд-клинкер или гашеная известь. Однако полученные этим способом цементы не отличаются высокими механическими свойствами.

Наши исследования показали, что бесклинкерный цемент со значительной механической прочностью может быть получен из кислых доменных шлаков при условии, если в качестве активаторов применять сульфат кальция в смеси с CaO и MgO , или вместо последних берется доломит, обожженный при такой температуре, при которой полностью декарбонизирован $MgCO_3$ и в значительной степени удалена углекислота из $CaCO_3$.

Химический анализ использованного нами шлака был следующий (в %): SiO_2 31,16; CaO 33,40; SO_3 0,35; Al_2O_3 20,25; MgO 4,00; S 0,23; Fe_2O_3 1,20; MnO 3,95.

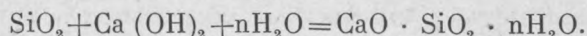
Гипс обжигался при 600°, а доломит при температуре немного > 1 000°. Доменный гранулированный шлак указанного состава размалывался совместно с 5% обожженного доломита и 10—15% ангидрита.

| Шлак | Состав цемента в % | | | | Временное сопротивление в кг/см ² (раствор 1 : 3) | | | | | |
|------|--------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|---|---------|--------|--------|---------|--------|
| | CaSO ₄ | Ca(OH) ₂ | Портланд-клинкер | Обожженный доломит (>1000°) | Растяжение | | | Сжатие | | |
| | | | | | 7 сут. | 28 сут. | 3 мес. | 7 сут. | 28 сут. | 3 мес. |
| 88 | 40 | 2 | — | — | 4,5 | 4,8 | 10,1 | 40 | 58 | 125 |
| 87 | 40 | 3 | — | — | 6,2 | 10,0 | 13,8 | 60 | 140 | 180 |
| 85 | 40 | 5 | — | — | 6,3 | 9,2 | 12,6 | 51 | 120 | 170 |
| 83 | 45 | 2 | — | — | — | 9,3 | 12,4 | — | 80 | 126 |
| 82 | 45 | 3 | — | — | 7,1 | 12,0 | 10,3 | 60 | 106 | 185 |
| 80 | 45 | 5 | — | — | 7,3 | 10,1 | 15,2 | 70 | 90 | 155 |
| 85 | 40 | — | 5 | — | 5,0 | 42,1 | 22,3 | 52 | 166 | 258 |
| 85 | 40 | — | — | 5 | 8,3 | 49,3 | 36,8 | 128 | 283 | 368 |
| 80 | 45 | — | — | 5 | 7,7 | 21,1 | 33,3 | 113 | 308 | 408 |

Тонкость помола цементов: остаток на сите 900 отв/см² 0,5—0,8%, а на сите 4 900 отв/см² 4,8—5,4%. Одновременно для сравнения были изготовлены шлаковые цементы совместным помолом доменного шлака указанного состава с добавкой ангидрита и пушонки, ангидрита и портландклинкера. В таблице (см. выше) приведены данные испытаний полученных нами цементов.

Из приведенных в таблице данных видно, что наиболее благоприятные результаты имеют место при активировании кислых шлаков ангидритом в смеси с доломитом, обожженным выше 1 000°.

Исследуя реакцию взаимодействия гранулированного доменного шлака с сульфатом кальция под микроскопом, мы наблюдали новообразования, не имевшиеся в исходных веществах (7). СаО при наличии сульфата кальция способствует образованию гидросульфоалюминатов кальция, благоприятно отражающихся на прочности цемента. При этом, в зависимости от среды и условий гидратации, возможны новообразования: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{aq}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{aq}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{aq}$ и др. (8). Активный кремнезем, взаимодействуя с известью, образует гидросиликат кальция согласно реакции:



Окись магнезия, гидратируясь, создает щелочную среду, которая, ускоряя процессы гидратации шлака, тем самым значительно повышает прочность цемента.

Неравномерности изменения в объеме за счет гашения СаО в обожженном доломите не наблюдается, так как наличие сульфата кальция, как показали наши исследования(9), предотвращает это явление. Свойство извести при тонком ее помоле гаситься в присутствии сульфата кальция без заметного увеличения объема позволяет получать бесклинкерный цемент из кислых шлаков, активированных негашеной известью, что не только удешевляет стоимость цемента, но и значительно расширяет сырьевую базу.

Поступило
13 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Guttman, Zement, 15, 527, 547 (1926). ² П. П. Будников, ДАН, № 5 (1934). ³ M. Travers, Verre et silicates, 8, № 5—7, 53—57; 61—64; 73—75 (1937). ⁴ П. П. Будников и Л. Г. Гулинова, Укр. хим. журн., IX, № 1, 125; № 2, 275; № 3—4, 479 (1934); П. П. Будников, Chimie et Industrie (Paris) 31, № 5, 1028 (1934); Zement, № 24, 325; № 25, 342; № 26, 359, (1933); Concrete (U. S. A.), XLII, № 6, 35 (1934); Гипс и его исследование, изд. АН СССР (1933). ⁵ П. П. Будников и В. К. Гузев, ЖПХ, XI, № 6, 894 (1938). ⁶ S. Klein, Rev. Mat. Constr. (Chaux), № 285, p. 193, Ref. по Chimie et Industrie, 30, 1362 (942 D) (1933); E. Dupuy, Les ciments métallurgiques sursulfates, IX Congrès ind. de chim. pure et appl., Madrid, III, 359 (1934). ⁷ П. П. Будников, Цемент, № 2, 24 (1936). ⁸ F. Kaempfe, Die Reaktion zwischen Hochofenschlake und Wasser (1934); L. Blondiau, Tonind.-Ztg., № 47/48, 59 (1935); L. Forsen, Die chemische Wirkung von Gips und anderen Bindezeitverzögerern auf Portlandzementklinker, 53 ordentliche Generalversammlung des Vereins Deuts. Portland-Cement. Fabrik (E. V.) (1930). ⁹ П. П. Будников и В. К. Гузев, Коммунальное строительство, № 9, 8 (1938).