

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ и З. С. КОСЫРЕВА

**ВЛИЯНИЕ ОКИСИ МАГНИЯ В ДОМЕННЫХ ШЛАКАХ
НА ИХ ГИДРАВЛИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ**

Применение доломитизированных известняков и доломита в качестве флюса при доменной плавке поставило вопрос об оптимальном содержании MgO в гранулированных шлаках с точки зрения их гидравлической активности. Известно, что MgO , в противоположность CaO , понижает вязкость шлака. Так, шлаки, содержащие 15—20% MgO в интервале температур 1400—1600°, показывают вязкость примерно в 7 раз меньшую, чем те же шлаки без MgO . При высоком содержании MgO колебания содержания CaO не оказывают значительного влияния на вязкость шлаков. В шлаках же, бедных MgO , даже незначительное колебание в соотношении SiO_2 , Al_2O_3 и CaO приводило к резким колебаниям вязкости. По М. А. Павлову (1), при значительном содержании MgO легко получить однородные жидкоплавкие шлаки, что облегчает равномерный ход доменной печи. В. Е. Васильев (2) считает, что плавка на магнезиальных шлаках особенно диктуется интересами доменного производства. Например, еленовские известняки могут обеспечить получение шлаков с 13% MgO , но с целью более широкого распространения магнезиальных шлаков выгоднее работать на смеси обыкновенного и доломитизированного известняков. Таким образом, с точки зрения доменного процесса, благоприятное влияние повышенного содержания MgO в шлаках вполне доказано.

Для производства цемента используются гранулированные доменные шлаки. Некоторым критерием оценки гидравлических свойств шлаков является их химический состав и структура, при этом чем больше шлаки содержат стекловидной фазы, тем выше их гидравлические свойства.

Большой интерес представляет влияние повышенного содержания MgO в шлаках на их гидравлические свойства. Муссгунг (3) изучал свойства доменных шлаков, содержащих 8—10% MgO , при возбуждении их известью, гипсом и портланд-клинкером; он считает, что не доказана возможность замены CaO на MgO , но установил, что MgO в известной степени способствует твердению шлаковых цементов. По данным Пассова (4), содержание MgO до 13% повышает гидравлическую активность шлаков.

В наших исследованиях мы изучали влияние доменных шлаков с содержанием от 2 до 10% MgO на гидравлические свойства в шлако-портландском и бесклинкерном цементах.

Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1 (в %).

Основной шлак обогащался Al_2O_3 до 10% и MgO до 5, 7 и 10%. Кислые шлаки обогащались CaO до 46% и MgO до 10%. Обогащение указанными компонентами производилось нами путем переплавки шлаков в корундовых тиглях в слабо восстановительной среде. Шлак плавился при температуре 1450—1500° С с выдержкой 10—15

Таблица 1

Компоненты	Шлаки			Гипс	Доломит	Портланд-клинкер
	основной	кислый от перодедельного чугуна	кислый от ферросилиция			
SiO ₂	33,52	35,52	38,60	0,13	2,20	20,11
Al ₂ O ₃	8,16	13,13	16,18	следы	0,70	6,84
Fe ₂ O ₃	0,12	0,18	0,25	—	0,16	4,28
FeO	1,08	1,32	0,93	—	—	—
CaO	50,51	37,58	37,09	32,63	27,99	63,22
MgO	2,24	8,21	6,06	0,17	22,28	1,48
MnO	—	3,48	0,36	—	—	—
SO ₃	0,93	0,18	0,12	40,11	—	1,72
S	1,03	0,65	0,93	—	—	—
Потери при прокаливании	2,88	—	—	20,55	47,70	2,51
Модуль основности	1,25	0,94	0,78	—	—	—
Индекс активности	4,10	2,70	2,39	—	—	—

мин., после чего тигель быстро извлекался из печи и содержимое его выливалось в холодную воду.

Следует отметить, что с повышением содержания MgO в доменном шлаке наблюдалась значительная его агрессивность по отношению к корундовым тиглям. Более одной плавки тигли не выдерживали.

В качестве активизаторов шлаков были взяты портланд-клинкер, обожженный гипс (ангидрит) и доломит. Портланд-клинкер имел коэффициент насыщения 0,89, силикатный модуль его 1,17 и глиноземистый модуль 1,6. Минералогический состав клинкера показал: C₂S 51,20%, C₃S 19,02%, C₃A 10,86%, C₄AF 13,01%. Для получения ангидрита гипс обжигался при температуре 700°, а доломит при температуре около 900° (для активизации основного шлака) и при 1000° (для активизации кислых шлаков) (5) с выдержкой в 2 часа.

Измельчение материалов производилось в шаровой мельнице: клинкер до тонкости 10% остаток на сите № 90, а остальные компоненты — от 4 до 6%. Изготавливались шлако-портланд-цемент и бесклинкерный цемент, составы которых приведены в табл. 2. Из полученных цементов готовились прессованием образцы размером 1,41 × 1,41 × 1,41 см с площадью грани 2 см² (раствор с песком 1:3).

Таблица 2

Цемент	Шлак	Клинкер	Гипс	Ангидрит	Доломит обож.
Шлако-портланд-цемент	70	30	3	—	—
Бесклинкерный цемент	90	—	—	5	5

В табл. 3 приведены данные нормальной густоты и сроков схватывания цементов при содержании MgO в основных шлаках от 2,24 до 10%.

Данные исследования (табл. 3) показали, что с повышением содержания MgO в шлаках ускоряются сроки схватывания цементов.

В табл. 4 приведены данные испытаний цементов на сжатие в зависимости от содержания MgO в основном шлаке.

Данные испытаний (табл. 4) показали, что с повышением содержания MgO в шлаках предел прочности цементов возрастает. Максимальная прочность достигается при содержании MgO в доменном шлаке 7%, при этом прочность бесклинкерного цемента выше шлако-портланд-цемента. В табл. 5 и 6 приведены данные испытаний цементов

на базе кислых доменных шлаков передельного чугуна, в зависимости от содержания в них MgO.

Из приведенных данных (табл. 5) видно, что здесь, так же как и при основных шлаках, с повышением содержания MgO в кислых шлаках сроки схватывания цементов ускоряются.

Данные испытаний (табл. 6) показали, что при содержании в кислых доменных шлаках передельного чугуна до 10% предел прочности шлакопортланд-цемента при сжатии не снизился; бесклинкерный цемент показал по сравнению с шлако-портланд-цементом несколько пониженную прочность.

Таблица 3

Содержание в основных шлаках (в %)		Норм. густота в %	Сроки схватывания	
Al ₂ O ₃	MgO		начало	конец

Шлако-портланд-цемент

8,16	2,24	30,0	1 ч. 00 м.	1 ч. 25 м.
10,0	2,24	29,1	1 ч. 20 м.	1 ч. 42 м.
10,0	5,0	25,3	0 ч. 44 м.	1 ч. 02 м.
10,0	7,0	25,3	0 ч. 42 м.	1 ч. 00 м.
10,0	10,0	25,3	0 ч. 40 м.	1 ч. 00 м.

Бесклинкерный цемент

8,16	2,24	32,5	1 ч. 00 м.	1 ч. 38 м.
10,0	2,24	28,7	1 ч. 15 м.	1 ч. 40 м.
10,0	5,0	28,0	0 ч. 55 м.	1 ч. 08 м.
10,0	7,0	27,5	0 ч. 50 м.	1 ч. 06 м.
10,0	10,0	26,0	0 ч. 41 м.	1 ч. 00 м.

Таблица 4

Содержание в основных шлаках (в %)		Предел прочности при сжатии в кг/см ²				
Al ₂ O ₃	MgO	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	12 мес.

Шлако-портланд-цемент

8,16	2,24	30	38	45	60	75
10,0	2,24	50	55	60	70	90
10,0	5,0	42	50	60	72	95
10,0	7,0	40	63	80	100	125
10,0	10,0	43	50	63	85	100

Бесклинкерный цемент

8,16	2,24	—	25	40	50	60
10,0	2,24	—	30	40	55	65
10,0	5,0	—	45	63	88	95
10,0	7,0	—	115	140	165	175
10,0	10,0	—	65	95	110	115

Таблица 5

Содержание в кислых шлаках (в %)		Норм. густота в %	Сроки схватывания	
CaO	MgO		начало	конец

Шлако-портланд-цемент

37,58	8,21	29,1	1 ч. 02 м.	1 ч. 50 м.
46,0	8,21	26,5	1 ч. 10 м.	1 ч. 37 м.
37,58	10,0	25,0	1 ч. 00 м.	1 ч. 30 м.

Бесклинкерный цемент

37,58	8,21	28,5	0 ч. 50 м.	1 ч. 40 м.
46,0	8,21	25,0	0 ч. 40 м.	1 ч. 00 м.
37,58	10,0	27,0	0 ч. 38 м.	0 ч. 55 м.

Аналогичное явление наблюдается у цементов на базе кислых гранулированных доменных шлаков от ферросилиция. Данные физико-механических испытаний приведены в табл. 7.

Из данных испытаний (табл. 7) видно положительное влияние повышенного содержания MgO в кислом доменном шлаке от ферросилиция на шлако-портланд-цемент;

Таблица 6

Содержание в кислых шлаках (в %)		Предел прочности при сжатии в кг/см ²				
CaO	MgO	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	12 мес.
Шлако-портланд-цемент						
37,58	8,21	80	115	165	172	175
46,0	8,21	80	113	170	175	172
37,58	10,0	75	115	175	175	170
Бесклинкерный цемент						
37,58	8,21	48	78	130	135	130
46,0	8,21	33	80	130	140	143
37,58	10,0	48	64	95	105	110

Таблица 7

Содержание в кислых шлаках (в %)		Предел прочности при сжатии в кг/см ²				
CaO	MgO	7 дн.	28 дн.	3 мес.	6 мес.	12 мес.
Шлако-портланд-цемент						
37,09	6,06	50	63	90	115	125
46,0	6,06	90	130	175	182	180
37,09	10,0	75	120	150	160	163
Бесклинкерный цемент						
37,09	6,06	20	35	75	90	100
46,0	6,06	35	45	80	92	105
37,09	10,0	35	45	90	95	100

этот цемент в возрасте 28 дней приобрел прочность вдвое больше по сравнению с цементом, содержащим 6,06% MgO в шлаке. Благоприятное влияние оказывает обогащение шлаков CaO до 46%.

Проведенные исследования показали, что содержание в основных и кислых (с пониженным содержанием CaO) доменных шлаках MgO до 7—10% повышает их реакционную способность и не вызывает явления неравномерности изменения объема цементов.

Не исключена возможность, что повышение реакционной способности доменных шлаков при повышенном содержании в них MgO объясняется распадом магнезиальных соединений при их грануляции. Выделяемая при этом щелочь активизирует скрытые гидравлические свойства стекловидной фазы шлаков, что способствует повышению прочности цемента.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
9 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Павлов, Вязкость доменных шлаков по данным американских исследователей, М., 1932. ² В. Е. Васильев, Сб. трудов 2-й конференции по применению доменных шлаков в строительстве (11—14 IV 1931 г.), М., 1931, стр. 22—25. ³ А. Гутманн, Применение доменных шлаков, под ред. М. М. Борок и М. Я. Лагаш, Харьков — Киев, 1935. ⁴ H. Passow, Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie, Würzburg, 1908. ⁵ П. П. Будников, ЖПХ, 16, № 11—12, 337 (1943). П. П. Будников и В. К. Гузев, ДАН, 28, № 8 (1940); ДАН, 51, № 9 (1946).