

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик Д. С. БЕЛЯНКИН и В. В. ЛАПИН

**ОБ ОДНОМ НОВОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ В ПРОЦЕССЕ  
ВЫВЕТРИВАНИЯ ФЕРРОВАНАДИЕВЫХ ШЛАКОВ**

Минералогия и микроструктуры феррованадиевых шлаков были уже освещены нами <sup>(1)</sup> на примере двух образцов — одного крепкого кускового (№ 816/61) и второго (№ 74/1004), рассыпавшегося при охлаждении шлака в тонкий порошок в связи с переходом  $\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в  $\gamma$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Описаны были при этом своеобразные взаимоотношения мервинита и  $\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и дана методика разграничения этих двух минералов в полированном шлифе, протравленном 5% водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

В последнее время, в связи с открывшимися возможностями использования феррованадиевых шлаков в качестве материала для вяжущего, мы вновь вернулись к их изучению. В соответствии с этим в 1950 г. нами были получены от Ф. Г. Шумилина новые образцы подобных отвальных шлаков. Отличались они от исследованных нами ранее значительно большим содержанием глинозема (см. табл. 1) и меньшим количеством кремнекислоты.

В минералогическом составе всех этих шлаков определены были нами: мервинит,  $\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\gamma$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , немного периклаза, монтichelлита и геленита, очень небольшое количество шпинели и включений металла. Особенностью минералогии шлака 2379 являются следы в нем геленита и присутствие изотропных образований, относимых нами к алюминатам, в согласии с повышенным содержанием глинозема в этом шлаке.

Шлак 2379 состоял как из порошковатой части (рассыпание при переходе  $\beta$ - в  $\gamma$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), так и из более крупных кусочков. Была обнаружена одна интересная особенность этих кусочков, заключающаяся в том, что при хранении их в обычных условиях на воздухе они также частично переходили в порошок, причем процесс этот протекал, однако же, медленно.

В связи с использованием саморассыпающихся феррованадиевых шлаков в качестве материала для вяжущего изучение наблюдаемого факта рассыпания их при хранении приобретало, помимо научного, также и практическое значение. Исследование это затруднялось, к сожалению, очень небольшим количеством порошковатого материала,

Таблица 1

Химический состав  
феррованадиевых  
шлаков

	Шлаки 1946 г.		Шлак 1950 г.
	816/61	74/1004	2379*
$\text{SiO}_2$ . .	33,88	35,00	28,53
$\text{TiO}_2$ . .	0,30	0,31	0,21
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . .	0,79	1,56	7,75
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . .	0,22	0,63	0,00
$\text{FeO}$ . .	0,24	0,82	0,16
$\text{MnO}$ . .	0,01	0,08	0,02
$\text{MgO}$ . .	14,31	6,90	12,10
$\text{CaO}$ . .	49,56	52,71	49,38
$\text{Na}_2\text{O}$ . .	} 0,20	0,36	0,31
$\text{K}_2\text{O}$ . .			0,22
$\text{V}_2\text{O}_5$ . .	0,75	1,04	0,44
П. п. п. . .	—	0,84	0,81
$\text{H}_2\text{O}^+$ . .	—	—	0,00
$\text{H}_2\text{O}^-$ . .	—	—	0,43
Сумма	100,26	100,25	100,36

\* Анализ крупной фракции шлака — остатка на сите с отверстиями 2 мм.

оказавшегося в нашем распоряжении (0,2 г в случае образца 2311-А, 0,4 г в случае образца 2379 и 0,6 г для образца 816/61).

Порошковая часть двух образцов была подвергнута микроскопическому, химическому, термическому и отчасти рентгенографическому анализу. В минералогическом составе порошков, наряду с мервинитом, двукальциевым силикатом и другими упоминавшимися выше минералами, обнаружено было новообразование в виде агрегатных зерен с лучистым погасанием, умеренным дупреломлением, иногда с признаками полисинтетического решетчатого двойникования и со светопреломлением:  $N_g = 1,561 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,546$  в образце 2311-А и  $N_g = 1,561 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,548$  в образце 2379;  $N_g - N_p = 0,013 - 0,015$ . Характерно было одновременное почти полное отсутствие в порошке  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и определенно полное отсутствие даже следов кальцита, что было подтверждено и рентгенографическим анализом.

С другой стороны, следует указать, что минералообразование наше почти совершенно отсутствовало в рассыпавшейся при охлаждении части шлака, где обнаруживалось значительное количество  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Таким образом, минерал наш возникает именно в процессе своеобразного выветривания шлака при его длительном хранении. Интересно, что и ранее изученный нами шлак 816/61 (см. табл. 1), являвшийся монолитным, кусковым шлаком без всяких признаков рассыпания его при охлаждении, за 4,5 года хранения его в лаборатории дал порошокватый продукт (0,1 % от веса шлака), в котором мы обнаружили 35 % описанного выше минерала с  $N_g = 1,562 \pm 0,003$ ,  $N_p = 1,548 \pm 0,002$ ; остальное приходится на мервинит, двукальциевый силикат, периклаз, геленит и пр. Кальцит и здесь отсутствует.

Приведенные константы светопреломления минерала близки, как видим, к таковым гидрата окиси кальция, но отличаются от них значительно меньшей величиной  $N_g$ . Напомним, что у  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $N_o = 1,574$ ,  $N_e = 1,545$ ,  $N_o - N_e = 0,029$  (2). Рентгенографическое исследование порошка, произведенное Н. Н. Слудской, показало хорошее совпадение величин межплоскостных расстояний  $d$  с таковыми для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

По нашей просьбе А. И. Цветков определил потерю в весе наших порошокватых образцов методом динамического взвешивания при нагревании с использованием малых навесок: от 0,08 до 0,09 г. Результаты сведены в табл. 2 и в виде диаграммы изображены на рис. 1.

Таблица 2

Потеря веса при нагревании порошокватых образований

Этап	Образец 2379		Образец 2311-А		Образец 816/61	
	Т-ра в °	Потеря веса в %	Т-ра в °	Потеря веса в %	Т-ра в °	Потеря веса в %
I . . . . .	70—300	1,68	20—200	1,08	80—400	1,60
II . . . . .	500—600	15,46	400—600	11,53	400—500	4,14
III . . . . .	750—825	1,95	780—850	2,59	608—690	2,82
Сумма		19,09		15,20		8,56

Потеря веса на первых двух этапах связана с уходом воды из нашего минерала, а потеря на третьем этапе обязана удалению из него углекислоты (свободный кальцит отсутствует!). Наличие последней в образце 2311-А было подтверждено и непосредственно химическим анализом, давшим лишь несколько завышенную цифру (4,27 %).

Таблица 3

Химический состав и расчет на минералы порошковой части образцов

	Вес. %		Мол. кол.		Мервинит		СаО · TiO <sub>2</sub>		FeO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Новообразованный минерал				Периклаз		Остаток			
	Вес. %	Мол. кол.	Мол. кол.	Вес. %	Мол. кол.	Вес. %	Мол. кол.	Вес. %	Мол. кол.	Вес. %	Мол. кол.	СаО · СО <sub>2</sub>		СаО · Н <sub>2</sub> O		Мол. кол.	Вес. %	Мол. кол.	Вес. %	
												Вес. %	Мол. кол.	Вес. %	Мол. кол.					
О б р а з ц ы																				
2379																				
SiO <sub>2</sub> ..	4,87	0,0809	0,0809	4,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub> ..	0,10	0,0013	0,0013	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	3,28	0,0322	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0322
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	0,10	0,0014	0,0014	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO ..	2,81	0,0677	0,0405	1,63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO ..	69,08	1,2318	0,1213	6,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O ..	17,14	0,3514	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub> ..	1,95	0,0443	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	99,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..	0,21	0,0014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	99,54	—	—	13,30	—	—	—	0,17	—	0,31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,44
2311-A																				
Si ..	11,75	0,1956	0,1956	11,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO ..	6,48	0,1607	0,0978	3,95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO ..	64,34	1,1473	0,2934	16,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O ..	12,61	0,7000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub> ..	2,89	0,0589	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	97,77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO ..	0,10	0,0014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub> ..	0,10	0,0013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..	0,21	0,0014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	1,82	0,0179	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,00	—	—	32,16	—	—	—	0,17	—	0,31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,19
816/61																				
SiO <sub>2</sub> ..	17,35	0,2889	0,2889	17,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub> ..	0,48	0,0030	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	5,19	0,0509	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO ..	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO ..	6,94	0,1721	0,1445	5,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO ..	61,54	1,0972	0,4334	24,31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O ..	5,73	0,3186	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub> ..	2,82	0,0611	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,05	—	—	47,48	—	—	—	0,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
816/61																				
Σ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2360																				
Σ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,12																				
Σ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20,62																				

Результат химического анализа порошковой части образца 2379\* с расчетом его на минералы приводится в табл. 3, причем вся кремнекислота целиком условно включена в мервинит, так как количество присутствующего двукальциевого силиката нам неизвестно. Остаток окиси магния отнесен к периклазу. По TiO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> рассчитаны условно перовскит и железованадиевая шпинель; при этом, так как V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не определялась, то она добавлена к цифрам анализа в количестве, эквивалентном FeO. Далее по H<sub>2</sub>O рассчитана гидратная, а по CO<sub>2</sub> — карбонатная частицы новообразованного минерала. Весь глинозем и остающаяся после этого расчета окись кальция показаны в остатке. Подобным же образом рассчитан и анализ образца 2311-A\*\* с той лишь разницей, что из-за неполноты анализа (сумма 97,77%) к нему добавочно присоединены FeO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TiO<sub>2</sub>, условно в количествах таких же, какие определены для образца 2379. Глинозем получен после этого по разности до 100% суммы анализа. В случае образца 816/61\*\*\*, где

\* Аналитик О. П. Острогорская.

\*\* Аналитик О. П. Острогорская.

\*\*\* Аналитик В. Г. Старостина.

химический анализ не показал  $\text{FeO}$ , естественно отсутствует и фаза  $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  в расчете.

В итоге получаем, таким образом, что новообразованный в процессе выветривания при хранении исследованных нами феррованадиевых шлаков минерал в основном состоит из гидрата окиси кальция, но содержит в себе также и заметную примесь частицы карбоната кальция; 4,45 мол. %, или 5,93 вес. % в образце 2379; 7,76 мол. %, или 10,2 вес. % в образце 2311-А и 16,75 мол. %, или 21,37 вес. % в образце 816/61. Что в основном состав минерала приблизительно таков, подтверждается довольно хорошей сходностью цифр содержания его в наших образцах по расчету химического анализа и по подсчету в иммерсион-

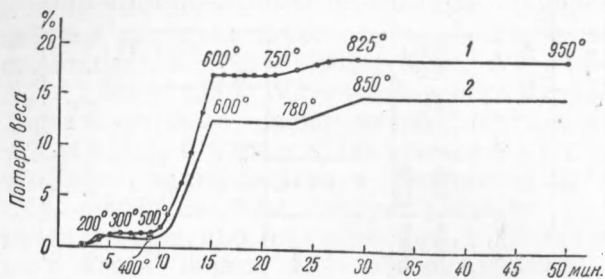


Рис. 1. 1 — образец 2379, 2 — образец 2311-А

ных препаратах, а именно: для образца 2311-А — 57,76 вес. % по расчету и 60 объемн. % по подсчету, для образца 2379 — 74,93 вес. % по расчету и 74,7 объемн. % по подсчету и для образца 816/61 — 30,01 вес. % по расчету и 35 объемн. % по подсчету.

Остается не вполне ясным, входит ли в состав этого минерала в каком-то количестве и избыточная известь и глинозем, фигурирующие в колонке «остаток» табл. 3, или же эти окислы образуют алюминаты кальция, или частично входят в геленитовый минерал. Кроме того, и самые количественные взаимоотношения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ , как мы только что видели, довольно сильно колеблются в нашем минерале. Что касается еще и малого постоянства той температуры, при которой происходит выделение из минерала  $\text{CO}_2$ , то, вероятно, здесь дело в разных количествах минерала в нагретых пробах. В химической лаборатории Института цементов (Москва) по нашей просьбе были произведены количественные определения извести по существующей стандартной методике как для исходного шлака 2379, так и для продукта его рассыпания при хранении, содержащем по подсчету под микроскопом 25 объемн. % новообразованного минерала. Оказалось, что в шлаке 2379 свободная известь отсутствует, а в продукте его частичного рассыпания содержится 20,2 вес. % свободной извести, что сравнительно хорошо согласуется с данными подсчета под микроскопом.

Как следует из всего приведенного, пока мы не могли еще ориентироваться полностью в действительной химической принадлежности описанного минералообразования, возникшего в процессе выветривания исследованных нами феррованадиевых шлаков. Естественно, однако, задаться вопросом, не распространены ли явления подобного выветривания и минералообразования более широко, не ограничиваясь феррованадиевыми шлаками, но переходя также и на другие подобные же шлаки и даже на обычные клинкеры портландского цемента. Если окажется, что это действительно так, то означенный случай должен сильно заинтересовать наших цементщиков и побудить их к дальнейшим наблюдениям в области выветривания их искусственного камня.

Поступило  
6 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. С. Белянкин и В. В. Лапин, ДАН, 60, № 5 (1948). <sup>2</sup> С. Е. Tilleу, Min. Mag., 23, No. 142 (1933).