

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ, В. Н. ЮНГ и Ю. М. БУТТ

АКТИВИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ ШЛАКОВЫХ ЦЕМЕНТОВ

Шлаки доменных печей с физико-химической точки зрения представляют собой сложные системы. Физико-химические свойства шлаков, их фазовый состав, вязкость и температура плавления имеют большое значение не только для металлургии, но и для комплексного их использования в различных отраслях промышленности — при производстве цемента, каменного литья, шлаковой ваты и т. д.

Тонкоизмельченные гранулированные шлаки являются весьма слабыми вяжущими веществами или совсем не обладают этими свойствами. Чтобы вызвать реакцию шлаков с водой, требуется щелочной или сульфатный возбуждатель. При действии воды на тонкоизмельченный доменный шлак происходит незначительное растворение некоторых его компонентов, при этом почти не наблюдается явления твердения. Достаточно наличия незначительного количества щелочи (0,3—0,5% Ca(OH)₂) или Mg(OH)₂*, как на поверхности частиц шлака наблюдается интенсивное выделение гидратированных, новообразований, вызывающих схватывание и твердение шлака подобно цементу. Продуктами гидратации являются гидрокальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гидрокальциевый алюминат $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При сульфатном возбуждении образуется также гидросульфоалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Скорость нарастания прочности шлакового цемента зависит от химического состава шлака и запаса потенциальной энергии — чем быстрее охлаждение расплавленного шлака, чем больше содержит он извести и глинозема, тем быстрее нарастает прочность шлакового цемента и тем выше механическая прочность при водном хранении. Конечными продуктами гидратации затвердевшего шлакового цемента при щелочном и сульфатном возбуждателях являются иглы гидросульфоалюмината кальция, в беспорядке переплетающиеся между собой и связывающие основную массу геля гидрокальциевого силиката и алюмината. Сульфоалюминат кальция, являющийся во многих случаях разрушающим агентом для бетонов на портланд-цементе, в шлаковых бесклинкерных цементах играет положительную роль, являясь структурно-полезным элементом цементного камня.

Твердение предложенного П. П. Будниковым⁽¹⁾ шлакового бесклинкерного цемента основано на действии щелочного и сульфатного возбуждателя твердения в виде обожженного доломита и ангидрита. В качестве примера приводим следующие опыты, для которых исходными материалами служили шлаки такого химического состава (в %)

* Гидрат окиси кальция или магния может быть заменен добавкой небольшого количества цементного клинкера (3—5%), как отщепляющего щелочь вещества.

	I	II		I	II
SiO ₂	35,21	36,96	MnO	2,56	3,02
Al ₂ O ₃	9,35	20,20	Fe ₂ O ₃	1,43	1,26
CaO	46,41	34,10	SO ₃	2,05	0,32
MgO	2,43	3,45	S	—	0,21

Шлак I размалывался совместно с 5% доломита, обожженного при 800°, и 5% ангидрита. Шлак II размалывался с 7% доломита, обожженного при температуре 1100°, и 5% ангидрита.

Ангидрит получался обжигом гипса при температуре 700°, с выдержкой при указанной температуре 2 часа. Тонкость помола цемента: остаток на сите № 021 с 900 отв/см² 0,2—0,3% и на сите № 0085 с 4900 отв/см² 6—7%. Сроки схватывания цемента I: начало 45 мин., конец 1 час 40 мин.; II — начало 2 часа 10 мин., конец 3 часа 42 мин.

В табл. 1 приведены данные испытаний цементов в стандартных трамбованных образцах из раствора 1:3 при водном режиме хранения.

Таблица 1
Прочность шлаковых цементов
в кг/см²

Сроки испытаний	Цемент I		Цемент II	
	сжатие	растяжение	сжатие	растяжение
4 дня	110	20,6	98	7,8
7 дней	139	28,0	121	11,3
28 дней	346	30,5	341	22,4
3 мес.	361	35,2	435	37,3
6 мес.	383	37,8	464	39,5
1 год	461	41,3	532	45,3

Преимущество шлаковых бесклинкерных цементов в том, что они отличаются высокой стойкостью к сульфатной агрессии, имеют низкое тепловыделение при твердении и требуют незначительной затраты топлива лишь на обжиг активирующих шлак добавок (около 10%) (2).

Металлургические заводы в некоторых случаях стремятся повысить содержание MnO в шлаках, чтобы тем самым снизить температуру плавления шлаков, уменьшить расход кокса и повысить производительность доменных печей.

С повышением содержания MnO в шлаках активность их резко снижается, и тогда прочность шлакового цемента падает; это падение прочности тем больше, чем выше содержание MnO в шлаках. Максимальное содержание MnO в зависимости от сорта шлаков должно быть не более 1,5—4,0%.

В исследованных шлаках содержание MnO составлено 2,56 и 3,02%, что не отразилось значительно на механической прочности цемента, только в первые сроки твердения прочность цемента была несколько снижена.

Другие виды шлаковых цементов более чувствительны к повышенному содержанию MnO, активность их понижается (3).

Мощным средством ускорения процесса твердения шлаковых цементов является измельчение их совместно с водой в шаровой мельнице (4). При этом из шлаков низкой активности с большим содержанием MnO и SiO₂ удается получить вяжущие материалы вполне удовлетворительного качества. С физико-химической точки зрения этот процесс объясняется следующим. При мокром измельчении шлаков протекает процесс поглощения воды частицами шлака и поверхностная их гидратация с образованием гидрокальциевых силикатов и алюминатов в виде гелеобразных оболочек. Непрерывное освобождение в процессе мокрого помола поверхности частиц шлака от образовавшихся гелеобразных продуктов способствует дальнейшему процессу гидратации и накоплению новообразований.

В результате изложенного гидратация зерен шлака при мокром помоле происходит несравненно быстрее, чем гидратация даже весьма тонко перемолотого сухого порошка. При мокром измельчении шлаков получается весьма пластичная удобообрабатываемая масса, что послужило основанием для наименования этого вяжущего пластичным шлаковым цементом.

В качестве примера высокой эффективности мокрого помола шлаков приведем результаты такого опыта. Были взяты два низкоактивных шлака следующего состава (в %):

	III	IV		III	IV
SiO ₂	36,40	34,66	MnO	4,42	1,91
Al ₂ O ₃	8,40	7,57	FeO	0,50	0,18
CaO	48,00	46,40	S	2,12	1,74
MgO	—	7,17			

Оба вида шлака измельчались совместно с 5 или 10% извести в присутствии 31% воды примерно до той же тонкости помола, что и шлаки I и II.

Испытание полученных цементов в образцах — кубах 3×3×3 см и раствора пластичной консистенции 1:3 показали результаты, приведенные в табл. 2.

Для сравнения приведем результаты испытания прочности на сжатие полученного из этих шлаков шлако-портландцемента, содержащего 30% портландцементного клинкера. Испытание производилось в малых прессованных образцах 1,414×1,414×1,414 см. Предел прочности при сжатии шлако-портландцемента, изготовленного из шлака III, через 7 дней 33 кг/см², а через 28 дней — 63 кг/см². Для цемента из шлака IV

ответственно составляет 63 и 75 кг/см². Таким образом, при добавке 5—10% извести и мокром помоле шлаков получается шлаковый цемент значительно большей прочности, чем при добавке 30% портландцементного клинкера и сухом помоле.

Весьма сильно ускоряет процесс твердения шлаковых цементов предложенный В. Н. Юнгом и Ю. М. Буттом комплексный метод, заключающийся в трех приемах: 1) мокром помоле шлаков, 2) водотермической обработке изделий на их основе и 3) последующем сухом прогреве. Преимущества первого приема были уже указаны выше, второй прием является применяемым на практике способом ускорения твердения.

Третий прием очень эффективен, так как способствует выкристаллизации соединений, находящихся в воде в растворенном виде, и сращивании всей массы материала в единый кристаллический сросток. Кроме того, при этом происходит сильное уплотнение не закристаллизовавшихся в процессе водотермической обработки масс, проросших образовавшимися кристаллами.

Опыты по проверке вышесказанного проводились следующим образом. Образцы через сутки после изготовления подвергались про-

Таблица 2

Прочность шлаковых цементов

Состав цементов	Режим твердения	Предел прочности при сжатии в кг/см ²	
		7 дней	28 дней
Шлак III с 5% извести	Воздушный	53	124
	Водный	—	85
Шлак IV с 5% извести	Воздушный	100	150
	Водный	—	143
Шлак IV с 10% извести	Воздушный	127	204
	Водный	—	200

париванию в течение 8 час. при температуре 90°, а также запариванию в автоклаве в течение 6 час. при 8 атм. Часть образцов подвергалась испытанию сразу после гидротермальной обработки, а другая часть образцов после этой обработки подвергалась сухому прогреву при температуре 110—120° в течение 3 час. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав цемента	Режим гидротермальной обработки	Предел прочности при сжатии в кг/см ²	
		после гидротермальной обработки	после гидротермальной обработки с последующим прогревом
Шлак III с 5% извести	Пропаривание	49	—
	Запаривание	200	275
Шлак IV с 5% извести	Пропаривание	65	—
	Запаривание	120	—
Шлак IV с 10% извести	Пропаривание	127	—
	Запаривание	144	330

Данные табл. 3 показывают, что пропаривание в течение 8 час. позволяет получить прочность, приближающуюся к 7-дневной прочности при обычном твердении, а запаривание значительно превышает ее. Последующий после гидротермальной обработки сухой прогрев существенно увеличивает прочность цемента.

Приведенные теоретические и экспериментальные данные подтверждают, что процесс гидратации и твердения шлаковых цемента может быть значительно интенсифицирован за счет указанных выше приемов: введения щелочных и сульфатных возбuditелей твердения, превращения шлаков в порошок в присутствии воды, гидротермальной обработки твердеющих цементов или изделий из них и последующего сухого их прогрева. Применение этих приемов позволяет превратить шлаки, являющиеся отходом металлургического производства, в высококачественные вяжущие вещества, способные во многих случаях заменить портландцемент.

Поступило
26 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Будников, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 423 (1948); Сб. работ, посвященный И. В. Сталину АН УССР, 1949, стр. 333—343. ² П. П. Будников и В. К. Гузев, ДАН, 73, № 5 (1950); ЖПХ, 11, № 6, 894 (1938). ³ П. П. Будников и З. С. Косырева, Сообщ. о науч. работах членов Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, в. 2, 10 (1950). ⁴ В. Н. Юнг и Ю. М. Бутт, Строит. пром., № 6, 8 (1950).