

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. И. СТРЕЛКОВ

**К ВОПРОСУ О ПРИСУТСТВИИ ГЕЛЕНИТА В ДОМЕННЫХ
ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКАХ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 26 III 1953)

В литературе имеются утверждения, что в гранулированных доменных шлаках глинозем находится в виде геленита — $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (1, 2). Такая точка зрения, не подкреплённая никакими экспериментальными данными, противоречит ряду известных фактов. Прежде всего она не согласуется с фактом отсутствия у кристаллического геленита гидравлической способности. Равным образом, диаграммы плавкости соответствующих систем, в которых встречается геленит, указывают на его способность диссоциировать.

Свойственный силикатам ионный характер связей и ясно выраженная электропроводность расплавленных шлаков говорят о наличии в них не определенных соединений, а ионов. Поэтому более обоснованно предположить, что в гранулированных (быстро охлажденных) доменных шлаках фиксируется структура расплава, в котором геленит как таковой отсутствует.

Для решения вопроса о присутствии геленита в шлаках нами были проведены опыты по исследованию скорости и полноты химического взаимодействия между сульфатом кальция и шлаками. Дополнительно производились микроскопические, а в некоторых случаях и рентгенографические исследования*.

Ниже приводятся наиболее характерные из полученных результатов (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика исследованных шлаков

№№ шлаков	Химический состав в %							Стекло в %	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot$ $\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	α или β $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	S			
5	37,82	8,18	42,15	2,43	1,17	6,77	2,10	95	—	—
6	37,99	8,73	46,35	2,09	0,79	2,06	1,82	70	+	+
12	38,44	15,54	38,85	3,55	0,54	2,72	0,63	95	—	—

В табл. 1 приведены химический состав и результаты микроскопических исследований трех микрогранулированных доменных шлаков. Из них только в шлаке № 6 было найдено небольшое количество геленита в кристаллической фазе. При рентгеновском исследовании шлаков №№ 5 и 12 геленит обнаружен не был.

* Рентгенографические исследования по нашей просьбе выполнены под руководством И. Е. Дудаковского (Харьковский институт огнеупоров).

Для исследования скорости реакции между сульфатом кальция и шлаками последние измельчались в тонкий порошок и, взятые в количестве 5 г, обрабатывались почти насыщенным известково-гипсовым раствором определенной концентрации. опыты проводились при комнатной температуре и при кипячении. В первом случае в плотно закрытой бутылке шлак перемешивался с раствором при помощи встряхивающей машины.

Опыты при кипячении производились в колбах с обратными холодильниками, причем принимались меры предосторожности от воздействия углекислоты воздуха. Через известные промежутки времени отбирались пробы для определения изменения концентрации в исходном растворе, взамен которых в таком же количестве вводился исходный раствор.

Шлак № 5 был измельчен в шаровой мельнице до 6% остатка на сите с величиной отверстия 90 μ и в течение 1 часа подвергался обжигу при 950°. Количество стекловидного вещества в нем снизилось с 95 до 50%.

Величина образовавшихся кристалликов 10—20 μ ; местами они были призматической формы; показатель преломления 1,662, двупреломление низкое (около 0,005). Эти кристаллы следует отнести к минералам мелилитовой группы, в основном представленным теленитом.

При обработке полученного продукта обжига известково-гипсовым раствором путем встряхивания оказалось, что в первые 115 час. он выделял сульфат кальция, через 223 часа поглотил 30 мг, а через 331 час — 45 мг.

При подобных же условиях, но без признаков присутствия теленита, шлак № 5 и ему подобные, медленно реагирующие с гипсом шлаки, поглощают за 200—300 час. несколько сот миллиграмм сульфата кальция.

Один образец камневидного шлака, в котором были видны кристаллы теленита размерами 60—15 μ , исследованный подобным же образом, также не обнаружил ни поглощения гипса, ни наличия гидравлических свойств.

Таким образом, при соответствующей термообработке гранулированных шлаков в них появляются кристаллы теленита, и шлаки становятся гидравлически инертными и неспособными химически реагировать с гипсом.

Шлак № 6 был измельчен чрезвычайно тонко (до удельной поверхности 10184 см²/г) и затем около 6 мес. подвергался указанной ранее обработке известково-гипсовым раствором при комнатной температуре.

На основании данных по поглощению гипса и по содержанию глинозема в шлаке № 6 вычислялось молекулярное отношение CaSO₄ : Al₂O₃. Оказалось, что через 1364 часа оно равно 2,55 (см. табл. 2).

Как видно из табл. 2, при достаточной продолжительности опыта весь глинозем шлака № 6 должен образовать соединение 3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 30H₂O.

Таблица 2

Связывание гипса шлаком № 6

	Продолжительность встряхивания в час						
	8	48	115	285	593	986	1334
Поглощено CaSO ₄ в мг	157	487	613	753	933	1205	1489
Мол. отнош. CaSO ₄ : Al ₂ O ₃	0,26	0,84	1,06	1,30	1,61	2,07	2,55

Шлак № 12 был измельчен до удельной поверхности 6005 см²/г и подвергался кипячению с известково-гипсовым раствором в течение 148 час. Как видно из рис. 1, через 118 час. поглощение гипса шлаком

прекратилось, чему отвечает молекулярное отношение $\text{CaSO}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,07$.

При рассмотрении под микроскопом пробы, отобранной сразу после прекращения кипячения, в ней обнаружено преобладание гексагональных пластинок, которые бурно, в течение 3—5 мин., превращались в тонкие бесцветные иглы длиной до 60 μ . Они обладают прямым угасанием с показателями преломления $N_g = 1,502$ и $N_p = 1,485$, что соот-

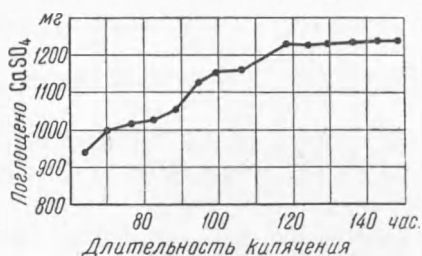


Рис. 1

ветствует свойствам односульфатной формы сульфатоалюмината кальция (³) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Это говорит о том, что весь глинозем в шлаке № 12 способен взаимодействовать с гипсом и при данных условиях опыта образует сульфатоалюминат указанного состава.

Выводы. 1. В нормально гранулированных доменных шлаках гипс не образуется.

2. При взаимодействии (при обычной температуре) шлаков с гипсом в среде насыщенного известково-гипсового раствора (что характерно для нормальных условий твердения шлако-портланд-цемента) образуется трехсульфатная форма сульфатоалюмината кальция, о чем многими высказывались предположения, не подкрепленные, однако, экспериментальными данными.

3. При кипячении шлака с известково-гипсовым раствором получается односульфатная форма сульфатоалюмината кальция, первоначально в виде гексагональных пластинок, которые при комнатной температуре быстро превращаются в иглы.

Поступило
3 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. М. Блюмен, Цемент, № 2—3, 24 (1933). ² В. М. Лежоев, Тр. Гипроцемента, в. 9, 30 (1948). ³ W. Lerch, F. W. Ashton, R. H. Vogue, NBS, J. Res. 2, № 4, 715 (1929).