

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. М. Веллер и А. Л. Григорян

Гидравлические свойства вулканических шлаков

Армянская ССР располагает неисчислимыми запасами минерального сырья вулканического и осадочного происхождения. Таковы базальты, граниты, туфы, трасы, пемзы, обсидиан, вулканические пески, пеплы и шлаки, диатомиты, трепелы, мраморы, известняки, гипс, гажа, глины и др.

Многие из этих пород уже получили применение в строительстве в качестве гидравлической добавки к портланд-цементу и извести для производства различных клинкерных и бесклинкерных цементов [1]. Вулканические же шлаки Армянской ССР для этой цели почти не изучены, не считая работы проф. С. М. Веллера, впервые установившего возможность применения этих шлаков в качестве гидравлической добавки [2].

Настоящая работа имеет целью дать характеристику вулканических шлаков Канакерского и Аринджского месторождений, расположенных вблизи г. Еревана, для возможного использования их в строительстве.

Эти шлаки, по мнению И. Я. Микоя [3]—природные шлаковидные выбросы, широко распространены в Армении. В смысле генезиса они приурочены исключительно к областям чистых эксплозивных проявлений. Заключенные в них газы выделились уже из вязкой магмы, а вязкость обусловлена тем, что выброс шлаков происходил тогда, когда лава уже начала застывать.

Обладая значительными, по сравнению с кристаллическим состоянием, запасами внутренней энергии, стекловидные шлаки должны рассматриваться как неустойчивые, метастабильные, следовательно, и более активные в химическом отношении, чем если бы они были в кристаллическом состоянии.

Правда, известны стекла, изготовленные в незапамятные времена, оставшиеся неизменными. Примером естественных, неизменившихся стекол могут служить вулканические стекла—обсидианы. Наряду с этим, известны и кристаллы, как ортит $3\text{Ca}[(\text{Ge}, \text{Al}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2]$ и гадолиний $\text{Be}(\text{J}, \text{G})_2\text{Si}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO}$, которые устойчивы при высоких температурах, а при обычных температурах переходят в изотропную стекловидную структуру со скалярными свойствами.

Химическая активность вулканических шлаков аналогична активности металлургических шлаков и оценивается процентным содержанием свободной кремневой кислоты, ибо при соприкосновении последней с гидратом окиси кальция образуется одноизвестковый гидросиликат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который практически не растворим в воде и со временем уплотняется, затвердевает, становясь монолитным. Именно этим замечательным свойством обладает ряд вяжущих веществ. Конечно, пригодность гидравлической добавки не определяется только лишь ее химической склонностью к взаимодействию с известью, а больше всего оценивается механической прочностью полученных растворов после их затвердевания.

Практическое применение вулканических пород в качестве гидравлической добавки имеет большую давность. При постройках древнейших монументальных сооружений в Риме, Афинах, Египте, и Армении пользовались этими замечательными свойствами гидравлических добавок.

Огромные возможности получения местных вяжущих материалов на базе вышеперечисленных природных веществ не вызывает сомнений. Растущая строительная промышленность остро нуждается в цементах, полученных из местного сырья, не требующих особо сложной технологической обработки. Поэтому мы считаем уместным охарактеризовать вулканические шлаки как возможное сырье для производства местных дешевых вяжущих материалов—цементов.

По химическому составу вулканические шлаки относятся к группе сильно кислых гидравлических пород (добавок), т. к. в них преобладают кремнезем и глинозем.

Как все кислые добавки, так и вулканические шлаки, в отличие от некоторых основных металлургических шлаков, применяемых в качестве гидравлических добавок, будучи в сильно размолотом виде затворены водой, самостоятельно не затвердевают. Однако, за последнее время стало известно, что и кислые инертные металлургические шлаки в определенных условиях могут быть использованы для получения бесклинкерного цемента.

А. Я. Старицин [4] получил бесклинкерный цемент с механическими показателями, превышающими стандартные требования для шлаковых бесклинкерных цементов из кислых шлаков с модулем основности 0,8. Этот модуль для вулканических шлаков слишком малый; поэтому для получения вяжущих из последних мы должны повысить указанный модуль до необходимого минимума корректировкой химического состава, добавлением извести, глины и катализаторов, для ускорения схватывания и затвердевания [5,6].

Для производства бесклинкерных цементов металлургические шлаки, имеющие отношение основных окислов к кислым менее единицы $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} > 1$, считались совершенно непригодными. Работы

Старицина и др. исследователей показали несостоятельность этого положения.

В таблице 1 приводим сравнительные гидравлические, основные и силикатные модули, установленные Пассовым для технических шлаков и нами—для вулканических шлаков.

Таблица 1

№№ п.п.	Наименование сырья	Гидравлическая	Модуль основности	Силикатный модуль	Примечание
		CaO	CaO+MgO	SiO ₂	
		SiO ₂ +Al ₂ O ₃	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
1	Технические шлаки, активные.	1,36—0,92	1,56—0,96	2,39—1,35	По данным Пассова
2	Технические шлаки, со скрытой активностью.	1,26—0,84	1,33—0,86	4,11—2,75	.
3	Вулканические, неактивные	0,181—0,105	0,242—0,172	2,71—2,75	По данным автора

Пассов характеризует технические шлаки еще и с точки зрения их химического состава. Для шлаков активных и шлаков со скрытой активностью он устанавливает нижеследующие составы:

Активные шлаки:

SiO ₂	27—31%
CaO	50—45%
Al ₂ O ₃	13—20%
MgO	8—2%
CaS	8—4%

Шлаки со скрытой активностью:

SiO ₂	33—37%
CaO	51—40%
Al ₂ O ₃	9—12%
MgO	3—1%
CaS	4—2%

Но, как известно, гидравлическая активность не зависит только от химического состава; она зависит так же от энергетического уровня системы и других факторов. Так, например, металлургические шлаки одного и того же химического состава в одном случае, будучи быстро охлаждаемы, гранулированы, не кристаллизуются, остаются стекловатыми, следовательно, более активными в химическом отношении, а при медленном охлаждении они кристаллизуются с выделением большого количества тепла, тем самым становясь менее активными.

Установлено, что в шлаках, идущих для изготовления цемента, должно содержаться до 90% стеклообразного вещества. Правда, стеклообразная масса шлака не является сама по себе вяжущим веществом; тем не менее такое требование является обязательным условием пригодности последних.

Эта индифферентная стекловатая масса в шлаках приобретает вяжущие свойства после соответствующего помола при тесном смешении с некоторыми минеральными веществами—возбудителями.

Акад. П. П. Будников [7] для этой цели предлагает обожженный гипс, ангидрит, обожженный доломит или их комбинации, едкие

щелочи или же щелочеотщепляющие вещества. При этом он отмечает, что для различных химических составов шлаков для гидратации требуются различные возбудители и в разных соотношениях.

Исходя из вышесказанного, мы старались корректировать состав вулканических шлаков добавлением определенного количества извести, глины и доломита. Этим мы достигли одновременно двух результатов. Во-первых, повысили гидравлический, основной и силикатный модули до требуемых величин, установленных Пассовым для активных металлургических шлаков, считающихся пригодными для производства цемента, и во-вторых, повысили гидравлическую активность неактивных вулканических шлаков.

При выборе возбудителя (катализатора) мы воспользовались классическими, по этому вопросу, исследованиями академика Будникова.

Наши опыты выявили необходимость повышения процента добавки возбудителей к вулканическим шлакам по сравнению с данными Будникова, принятыми последними для цементов из металлургических основных шлаков.

Анализы использованных нами исходных материалов для получения бесклинкерного цемента приведены в таблице 2.

Химический состав (средний) шихты после помола и смешения:

SiO	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	CaF	CO ₂
22,0	47,82	15,0	5,3	3—3,5	4—5,0	2,0	1,0	0,88

Процентное содержание сырых материалов шихты:

вулканические шлаки	45%
известь давалинская	35%
глина дсехская	7%
гипс тохмахангельский	10%
доломит арзаканский	3%

Итак, шихта характеризуется следующими величинами модулей

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{42}{22+15} = 1,6 \text{ (модуль гидравлическости)}$$

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{42+35}{22+15} = 1,25 \text{ (модуль основности)}$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{22}{15} = 1,46 \text{ (индекс активности)}$$

По мнению некоторых исследователей, чем выше индекс активности, тем ниже качество получаемых цементов при одинаковом модуле основности.

Активная кремнекислота гидравлических добавок часто определяется пятикратным выщелачиванием ее 5%-ым раствором соды.

Для вулканических шлаков испытания показали, что процент активного кремнезема равняется 7—19.

Следующей характеризующей величиной для цементного сырья является объемный вес. Он не должен быть особенно высоким и для данной смеси колеблется в пределах 1,2—1,3.

В отношении свойств гидравлических добавок (шлаков) поглощать известь определенной границы не установлено мерилем пригодности породы, как сырья для цементного производства. Как уже было сказано являются физико-механические свойства полученных цементов. Поэтому цемент, полученный из вулканических шлаков, мы тоже оцениваем с этой точки зрения.

Мы получили цементное тесто с нижеследующими характеризующими величинами:

1. Удельный вес 2,96—3,0 гр/см³
2. Вес 1 литра цемента: не уплотненный 810 гр, уплотненный 1322 гр.
3. Тонкость помола в %/о остаток на сите 900 отв/см² 0,1—0,6, остаток на сите 4900 отв/см² 11—14.
4. Количество воды для затворения в %/о при 1:0 23,4—37,5, при 1:3 6,8—10,1.
5. Срок схватывания: начало через 2 ч. 38 мин., конец 5 ч. 40 мин.

Для шлаков цементов это ОСТ-ом не предусматривается.

6. При 2-часовом нагревании в парах воды равномерность изменения объема выдержана.

7. Механическое сопротивление образцов из раствора 1:3.

Таблица 2

№ п/п	Наименование материала	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ FeO	CaO	MgO	R ₂ O	CO ₂	п.п.п.	H ₂ O	S	SO ₃	P
1	Вулканические шлаки Ариаджского месторождения.	52,11	19,67	6,46	9,44	5,18	4,5	—	4,43	2,40	—	—	—
2	Известняк давалдский [8]	0,6	0,5	0,56	55,01	0,61	—	42,0	—	—	0,04	—	0,008
3	Глины лесские (ср. анализ)	14,59— —67,80	21,5— —40,0	0,56— —11,30	0,5	следы	0,2— —1,0	—	4,4— —35,15	—	—	0,42— —0,5	—
4	Гипс тохмахангельский	0,8	—	1,2	30,06	—	—	—	17,50	—	—	47,10	—
5	Доломит арзавалский	7,66	—	0,87— —2,76	30,82	20,90	—	—	43,97 47,21	—	—	—	—

*Временное сопротивление
сжатию кг/см²*

через 3 суток 50—80,
через 7 суток 60—100,
через 28 суток 70—160.

*Временное сопротивление
на разрыв кг/см²*

9,1—10,
13,7—14,0,
18—19,5.

Как видно из приведенных данных, смесь вулканических шлаков с известью, глиной и катализаторами при определенных условиях даст вяжущий материал с высокими механическими свойствами.

Для получения цемента с указанными выше свойствами, кроме подбора составляющих смесь материалов и их количественного соотношения, оказалось необходимым и выполнение ряда условий, как-то: тонкость и длительность совместного помола смеси и добавки воды в конце помола по методу Шенгофера.

Однако, нужно отметить, что не всегда удавалось получить однозначные результаты, особенно по механическим показателям; но, принимая наши исследования как основу, не трудно устранить эти непринципиальные затруднения, требующие лишь проверки данных результатов в заводских условиях.

Придавая этому вопросу практическое значение, считаем необходимым кратко остановиться на теории вопроса.

Как показали эксперименты, вулканические шлаки в мелкоизмолотом состоянии, будучи затворены водой, совершенно не склонны к самостоятельному твердению.

Так же установлено, что при совместном, достаточно тонком, помоле вулканического шлака с известью, при затворении водою тесто приобретает гидравлические свойства вяжущих, но еще далеко недостаточные для обычных строительных цементов. В связи с этим мы, как было отмечено выше, пошли по линии повышения активности вулканических шлаков путем введения активизаторов и применения метода пробуждения, повышающего прочность цемента.

Как выяснилось, при теснейшем смешении (правильном разминании), чтобы смесь приобрела вяжущее свойство, необходимо некоторое количество влаги. В этой связи не можем не остановиться несколько подробнее на весьма интересном явлении, известном под названием „пробуждение шлаков“.

Процесс пробуждения шлаков, по сути дела, заключается в следующем: металлургические неактивные шлаки подвергаются помолу в бегунах, в присутствии некоторого количества воды. Оказалось, что инертные шлаки становятся гидравлически активными веществами. Мы склонны думать, что в нашем случае мы имеем дело также с явлениями пробуждения, повидимому, в несколько ином виде. Не считая этого явления, являющегося единственной причиной активации наших шлаков, мы приписываем все же большую роль катализаторам в виде некоторых минеральных веществ. Более того, принимая, что добавленная вода в последней стадии помола в нашем

процессе проявляет себя как катализатор, мы можем приобщить явления „пробуждения“ к каталитическим процессам при твердении нашего теста.

Процесс возбуждения—активации инертных вулканических шлаков при помощи добавок гипса, доломита или плавикового шпата, по мнению Будникова, можно представить следующим образом.

На поверхности ангидрида, повидимому, образуются слабо устойчивые сложные гидраты типа—соль $m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая распадается впоследствии на $m\text{CaSO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$. Соль $\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или же $\text{CaSO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O} + r\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CaSO}_4 \cdot n\text{SO}_4 \cdot r\text{H}_2\text{O}$. Последней нужно приписать повышение механических свойств шлаковых цементов. Параллельно этому процессу, обожженный при температурах диссоциации углекислый магний в составе цементного раствора претерпевает изменение аналогично окиси кальция.

Окись магния при соприкосновении с кремневой кислотой в присутствии воды дает $\text{MgO} + \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgOSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Опыты показывают, что повышенный процент магнезии взамен извести не только не понижает механических свойств цемента, как это имеет место в случае портланд-цемента, а наоборот, повышает их. В шлаковые цементы можно ввести значительные количества сернокислого кальция, так как при образовании „Соли Девала“* чувствуется недостаток свободной извести.

Аналогично действует и углекислый кальций, который вносится в состав цемента в виде недопала при обжиге известняка и доломита. Будников в этой связи допускает, что при необходимом количестве воды, образовавшийся в цементном растворе гель кремневой кислоты, вследствие сенсбилизации, коагулируется и вся масса уплотняется, твердеет.

В заключение отметим, что методы испытания полученного цементного теста мы приводили в соответствии с ОСТ-ами для шлаковых цементов. Вследствие общеизвестности этих методов мы не приводим их описания.

Выводы

1. Доказана возможность получения местного строительного дешевого цемента из вулканических шлаков.

2. Доказано, что несклонные к самостоятельному твердению вулканические шлаки при определенных условиях приобретают эти свойства.

3. Выяснено, что процент активаторов в данном случае несколько выше, чем принято у академика П. П. Будникова для цементов из металлургических шлаков.

4. Процесс „пробуждения“ шлаков, наблюдаемый Шенгофером в отношении инертных металлургических шлаков, наблюдается и при вулканических шлаках, но в меньшей степени.

* $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

5. Как все местные цементы, так и полученный нами цемент не обладает высокой способностью к магазинированию; поэтому он должен быть применен не позже одного месяца после изготовления.

6. Для практического внедрения полученного цемента необходимо заводское опробование.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Поступило 19 VI 1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Веллер—Вулканич. осад. породы Армении, как гидравлич. добавки к порланд-цементу. Сб. научно-исслед. тр. НИС-а НКТП при СНК Арм. ССР, № 1, 1934.
2. С. М. Веллер—Вулканич. шлаки Ереванского р-на, как гидравлич. добавка. Фонды Арм. Геол. Упр. 1934.
3. И. Я. Мигей—, Минеральное сырье*, № 11—12, стр. 1506, 1930.
4. А. Я. Старицин—О производстве бесклинкерного цемента из кислых шлаков. Цемент, 44—45, 1937.
5. П. П. Будников—К вопросу получения бесклинкерного цемента. Тр. Гос. план. комиссии УССР, 1931
6. П. П. Будников—Технические новости, № 31, 1924,
7. П. П. Будников—Будвищество, № 3, 20—25, 1935.
8. Л. А. Кузнецов—Производство карбида кальция. Москва—Ленинград, 1940.
9. М. В. Дарбинян и сотр.—Изв. АН Арм. ССР (Естеств. науки), № 6, 1946.

Ս. Մ. Վելլեր եւ Ա. Լ. Գրիգորյան

ՀՐԱԲԻԱՅԻՆ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱՎԼԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հողվածում Հայկական ՍՍՌ հրաբխային խարամները բնութագրված են որպես էթանագին հումք՝ տեղական կապակցող նյութ (ցեմենտ) ստանալու համար:

Նկատված է, որ մի շարք հրաբխային խարամներ որոշ պայմաններում կարող են ինքնուրույն կերպով պնդանալ և ռարթնանալ, ինչպես այդ դեպքում է իներտ մետալուրգիական խարամների դեպքում:

Ստացված կապակցող նյութերն, ինչպես և այլ տեղական կապակցող նյութերը, երկար ժամանակ պահելու դեպքում կորցնում են իրենց կապակցող հատկությունները. ուստի նրանց կիրառությունը պիտի լինի անմիջապես՝ 10—20 օրվա ընթացքում:

Այս կապակցող նյութը մեծ մասշտաբներով կիրառելուն պիտի նախորդի զործնական փորձարկում: