

УДК 502:659.66.043.5

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СИЛИКАТООБРАЗУЮЩИЕ
ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ФОСФОШЛАКОВЫХ ОТВАЛАХ**Канд. техн. наук
Доктор техн. наукП.И. Садыков
З.А. Естемесов

В статье рассмотрены физико-химические силикатообразующие процессы в медленно охлажденном и гранулированном фосфорном шлаке, существенно различающиеся между собой по минералогическому составу.

В зависимости от способа охлаждения расплава фосфорный шлак подразделяется на медленно охлажденный и гранулированный

Медленно охлажденный шлак поступает в траншею при температуре 1400...1450 °С, а затем в течение нескольких суток она падает до нормальной температуры (20...30 °С). В процессе охлаждения из-за разности температур поверхности и внутренней части расплава масса растрескивается на куски размерами 10..20 см и более. После заполнения траншеи при помощи машин и механизмов, кусковые шлаки отправляют на расположенное рядом отвалохранилище.

При медленном охлаждении создаются благоприятные условия для кристаллизации расплава. При этом образуются кристаллы псевдо-волластонита ($\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$), куспидина ($3\text{CaO}\cdot\text{CaF}_2\cdot 2\text{SiO}_2$), пироксен диоксидового состава ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), сульфиды железа и кальцита (FeS и CaS).

Внутренняя энергия расплава расходуется на кристаллизацию минералов, поэтому медленно охлажденный фосфорный шлак, с физико-химической точки зрения гидратации веществ, является инертным.

Гранулированные же шлаки с повышенной влажностью (15...25%) при помощи железнодорожного или автотранспорта сразу отправляют на отвалохранилище. Размеры зёрен колеблются в пределах 2...5 мм (модуль крупности около 3).

Таким образом, медленно охлажденные шлаки направляют на хранилище с повышенной температурой, а гранулированные – с повышенной влажностью.

Из сказанного следует, что медленно охлаждённый шлак свою внутреннюю энергию затрачивает на кристаллизацию, поэтому такой шлак не обладает вяжущими свойствами, хотя имеет активные центры на поверхности.

Другое дело с гранулированным шлаком, который обладает вяжущими свойствами, что обусловлено быстрым охлаждением расплава водой, приводящими к сохранению внутренней энергии. Это, в свою очередь, способствует образованию зёрен шлака в виде стекла с незавершённой структурой, обладающего возможностью взаимодействия с водой или растворами активаторов.

Гранулированный фосфорный шлак – пористый материал со средней плотностью около $1000...1200 \text{ кг/м}^3$. Стекловидное состояние и наличие в его структуре односторонне связанных и свободных элементов (O, Ca, Si и др) предопределяет его повышенную активность [1].

В связи с этим в отвалах с гранулированным фосфорным шлаком происходит непрерывный физико-химический процесс в результате его взаимодействия с водой. По всей видимости, этот процесс является поверхностным, т.е. физико-химический процесс осуществляется на поверхности зёрен. Поэтому отвалы гранулированного шлака со временем превращаются в сплошной камень с заметной прочностью и чтобы его разрушить, необходимо приложить определённое усилие.

Отвалы граншлака постоянно находятся во влажном состоянии, что обусловлено: первоначальным наличием воды и пропиткой воды при осадках в виде дождя и снега. Повышенная водоудерживающая способность граншлака из-за его пористости удерживает отвалы граншлака во влажном состоянии.

Таким образом, отвалы граншлака преимущественно состоят из четырёх компонентов: самого шлака, поверхностного новообразования на поверхности зёрен шлака, воды и воздуха.

Из сказанного следует, что исследование силикатнообразующих процессов, протекающих, в шлакоотвалах имеет определенную научно-практическую ценность, поскольку оно обеспечит рациональный путь переработки шлака в силикатные и строительные материалы.

На поверхности зёрен шлака в результате взаимодействия с водой образуется новообразование. Физико-химическое исследование показало (Рис. 1), что это новообразование состоит из геле- и кристаллообразного $CSH(I)$ и кальцита. Как видно из рис. 1 на рентгенограмме появляются

пики при $d/n = 3,03$; $2,84$ и $1,82$ Å, характерные для кристаллических $CSH(I)$. На термограмме фиксируются пять эффектов – три эндо и два – экзоэффекта. Эндоэффект при 130 °C показывает наличие в составе новообразования гелеобразных фаз, а эндоэффект при 180 °C по-видимому является субмикрористаллической частью гидросиликатных фаз.

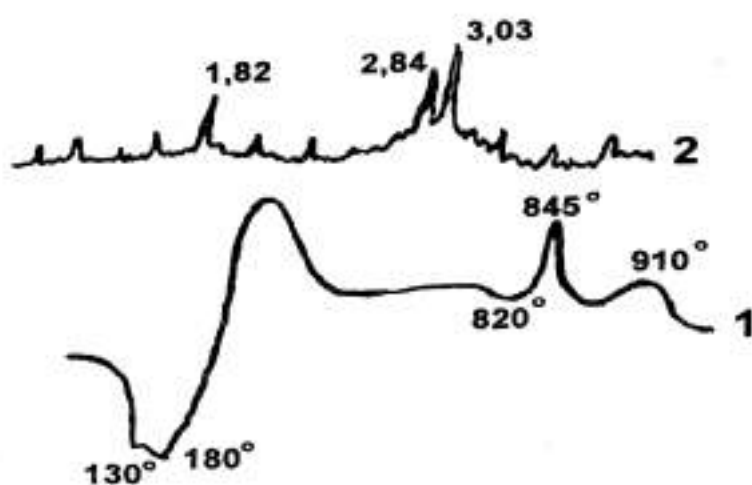
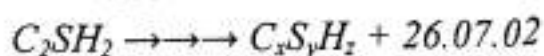


Рис. 1. Рентгенограмма (2) и термограмма (1) зёрен фосфорного шлака, 20-летнего хранения (шлакоотвал Шымкентского фосфорного завода).

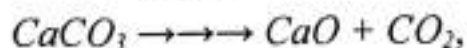
Эти процессы протекают по следующим схемам:

$120-180$ °C



Эндоэффект при 820 °C показывает процесс декарбонизации кальцита по схеме:

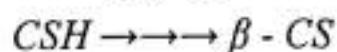
180 °C



что подтверждает карбонизацию, ранее образовавшихся гидросиликатных фаз, возникших при поверхностном взаимодействии зерен шлака с водой.

Экзоэффект при 840 °C указывает о переходе $CSH(I)$ при повышенной температуре в β -волластанит по реакции:

845 °C



Экзоэффект при 910 °C подтверждает кристаллизацию исходного стекловидного шлака с образованием α - $CaO-SiO_2$.

Петрографические исследования показывают, что гелевидная силикатная масса имеет светопреломление в пределах $n = 1,51...1,53$; $CSH(I) - n = 1,54...1,56$; а $CaCO_3 - n_0 = 1,658$; $n_e = 1,485$. При этом $CSH(I)$

имеет волокнистую структуру, а кристаллы кальцита формируются в виде ромбоэдра призмы. Глубина гидратации зерен шлака составляет 0,1...0,3 мкм.

Таким образом, в отвалах гранулированный фосфорный шлак в присутствии воды гидратируется, что приводит к превращению его в камень с определенной прочностью, благодаря чему происходит сшивание отдельных зерен в единое целое при помощи возникающего новообразования. Последнее - плотнее самого шлака, поэтому оно обволакивает зерна шлака плотным слоем, что предотвращает дальнейшую гидратацию самого шлака и проникновение к нему воды.

Из сказанного следует следующее заключение:

- в зависимости от способа охлаждения фосфорный шлак бывает в основном медленноохлажденный и гранулированный. Последний обусловлен быстрым охлаждением расплава водой;
- химический состав фосфорного шлака независимо от способа охлаждения идентичен, однако минералогический состав существенно отличается между собой;
- медленно охлажденный шлак преимущественно состоит из кристаллических минералов типа псевдоволластанита, гранулированный фосфорный шлак – из стекла псевдоволластанитового состава;
- с точки зрения физикохимии гидратации веществ медленно охлажденный шлак инертен, а гранулированный шлак обладает вяжущими свойствами;
- в отвалах зёрна граншлака в присутствии воды взаимодействуют между собой и при этом на их поверхности образуются гидратные фазы типа $CSH(I)$ в гелеобразном, субмикроструктурном и кристаллическом состоянии, что приводит к тому, что отвалы граншлака со временем превращаются в монолит с определенной прочностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фосфорношлаковые вяжущие и бетоны. З.А. Естемесов, С.С. Сейтжанов, С.Ж. Жунисов, Ж.С. Урлибаев, У.К. Махамбетова, А.С. Куртаев/ Под ред. З.А. Естемесова. – Алма-Ата: НИИСтром проект, 1997. – 457 с.

Центральная лаборатория сертификационных
испытаний строительных материалов

**ФОСФОШЛАКТЫҚ ҮЙІНДІНЕ БОЛАТЫН СИЛИКАТТАНУДЫҢ
ФИЗИКО-ХИМИКАЛЫҚ ПРОЦЕССТЕРІ**

Техн. ғылымд. канд.

П.И. Садыков

Техн. ғылымд. докторы

З.А. Естемесов

Жұмыста жай сұйған және түйіршікті фосфорлық шлақтық минералогиялық құрамының әртүрлі екенін және соларда болатын силикаттанудың физико-химиялық процестерін көрсетілген.