

В.Е. Лотош

**Безобжиговое окускование
тонкодисперсных материалов
и мелочи полезных ископаемых**

**Екатеринбург
2009**

В.Е. Лотош

Безобжиговое окускование
тонкодисперсных материалов
и мелочи полезных ископаемых

Екатеринбург
2009

УДК 669
ББК 26.3
Л 80

Рецензенты:

Владимирова Е.Б. – доцент кафедры строительного материаловедения УГТУ-УПИ, с.н.с., к.т.н.

Уфимцев В.М. – доцент кафедры технологии вяжущих материалов и строительных изделий УГТУ-УПИ, с.н.с., к.т.н.

Шариков В.М. – главный инженер ОАО «Уралгипромет»

Кашин В.В. – начальник доменного отдела ОАО «Уралгипромет», д.т.н.

Лотош В.Е.

Л 80 Безобжиговое окускование тонкодисперсных материалов и мелочи полезных ископаемых. Екатеринбург: ИД «Филантроп», 2009. – 525 с.

В монографии рассмотрены общие вопросы безобжигового окускования; приведены сведения о химически активных связках, твердеющих при относительно низких температурах; на примере цементов гидратационного твердения изложены основные вопросы теории (термодинамики и кинетики) их упрочнения; описаны структуры и механические свойства образующегося цементного камня. Рассмотрены также физико-химические закономерности окомкования металлургических шихт в присутствии химически активных связок. На основе изложенных представлений рассмотрены и проанализированы конкретные методы безобжигового окускования тонкодисперсных материалов и мелочи полезных ископаемых в цветной и черной металлургии. Значительное внимание уделено уже внедренным в промышленную практику способам – окускованию при обычных температурах на портландцементной основе и ее разновидностях, автоклавным методам упрочнения на известково-кремнеземистых связках.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников цветной и черной металлургии, промышленности строительных материалов и других отраслей народного хозяйства, занимающихся вопросами окускования, а также может быть использована студентами металлургических специальностей высших учебных заведений и техникумов.

Ил. 102, табл. 76, библи. 633 наим.

Лотош Валерий Ефимович

Безобжиговое окусование
тонкодисперсных материалов
и мелочи полезных ископаемых

Под общей редакцией Лотош Л.С.

Компьютерный набор и OCR: Лотош Л.С., Лотош Е.В.
Верстка и оригинал-макет: Лотош Е.В.

Подписано в печать 04.08.2009. Формат 60 x 84¹/₁₆. Гарнитура «Академия». Печать офсетная. Уч.-изд.л. 28.36. Усл.печ.л. 30.6.
Заказ 108. Тираж 250 экз.

Издательский дом «Филантроп»
620028, г. Екатеринбург, ул. Кирова, 3

Сведения об авторе

Лотош Валерий Ефимович (03.01.1938—18.01.2007)

Окончание средней школы №9 г. Биробиджана с номинацией на золотую медаль (1955 г.), Иркутский горно-металлургический институт (1955-1960), Сталинский алюминиевый завод, Красноуральский медеплавильный комбинат, институт «Унипромедь» в Свердловске (1960-1964), очная аспирантура УПИ по кафедре теории металлургических процессов (1964-1967), отдел окускования института «Уралмеханобр» (1969-1993), кафедра экономики природопользования Уральского государственного экономического университета (1993-2000), кафедра инженерной защиты окружающей среды (УрГУПС, с 2000 г).



Кандидат техн. наук (специальность «Металлургия цветных металлов», 1968), доктор техн. наук (специальности: «Металлургия черных металлов»; «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»; 1991). Ученое звание ст. научного сотрудника по специальности «Металлургия черных металлов» (1977); ученое звание профессора по кафедре экономики природопользования (1995); диплом университета марксизма-ленинизма по философскому отделению (1963).

Автор свыше 230 опубликованных работ, преимущественно в изданиях первого списка, включая 7 книг (суммарно — более 170 п.л.), 39 изобретений, в том числе патентов США и Швеции.

Некоторые приоритетные научно-технические разработки:

непрерывное одностадийное конвертирование медных штейнов до черновой меди в трехслойной ванне (1960);

принцип и метод ускоренного твердения безобжиговых окатышей (1970);

научные и технические основы безобжигового окускования тонкодисперсных материалов с применением минеральных вяжущих (1970-1991);

концепция попутной утилизации отходов различного состава в крупнотоннажных промышленных технологиях (1992);

критериальный анализ и ранжирование эколого-технологических процессов и мероприятий (с 1993);

логический анализ научно-технических предложений (1996);

о недостижимости безотходных технологий (2001);

о принципиальной неисчерпаемости природных ресурсов (2005);

Человечество не причастно к повышению уровня Мирового океана (2006);

экономическая самодостаточность пенсионеров (2004);

механизм отторжения результатов НТР на советском и постсоветском пространствах (2006).

Оглавление

Предисловие редактора.....	3
Часть 1. Научные и технологические основы.....	5
Введение: цель, объекты, методы исследования.....	5
Глава 1. Некоторые тенденции в развитии рудоподготовки.....	7
1.1. Общая характеристика методов окускования.....	7
1.2. Определение, классификация, основная номенклатура и масштабы производства минеральных вяжущих.....	10
1.2.1. Определение и классификация.....	10
1.2.2. Вяжущие портландцементного типа.....	12
1.2.3. Известь.....	18
1.3. Классификация вяжущих и безобжиговых методов окускования	20
Глава 2. Основы теории твердения цемента.....	25
2.1. Вяжущие портландцементного типа.....	25
2.1.1. Механизм и кинетика.....	25
2.1.2. Влияние добавок.....	32
2.2. Известково-песчаные смеси.....	39
2.2.1. Атмосфера насыщенного водяного пара.....	39
2.2.2. Атмосфера ненасыщенного водяного пара.....	43
2.3. Продукты гидратации.....	44
2.3.1. Термодинамический анализ.....	44
2.3.2. Характеристики индивидуальных новообразований.....	50
2.4. Структура и прочность цементного камня.....	58
Глава 3. Процессы структурообразования в модельной системе рудный концентрат — портландцементный клинкер.....	66
3.1. Шихта на основе магнетитовых концентратов.....	67
3.1.1. Нормальное твердение.....	67
3.1.2. Тепловлажностная обработка.....	69
3.2. Шихта на основе концентратов обжиг-магнитного обогащения гидрогетитовых руд.....	72
3.2.1. Нормальное твердение.....	73
3.2.2. Тепловлажностная обработка.....	76
3.3. Сушка пропаренных железорудных окатышей.....	81
3.4. Хранение окатышей.....	85
3.5. Шихта на основе хромитового концентрата.....	89
3.6. Резюме.....	93

Глава 4. Структурообразование в системе железорудный концентрат — негашеная известь.....	96
4.1. Двухстадийная схема подготовки шихты (технология ВГУ)....	96
4.2. Одностадийная схема подготовки шихты (технология института «Уралмеханобр»).....	104
4.3. Об адсорбционном взаимодействии извести с рудными и другими компонентами шихты.....	107
4.4. Влияние железокремнеземистых добавок.....	113
4.5. Резюме.....	121

Глава 5. Особенности гидратации углеродсодержащих систем	123
5.1. Портландцементный клинкер — уголь.....	123
5.2. ПЦК — железорудный концентрат — уголь.....	132
5.3. Известь — железорудный концентрат — уголь.....	138
5.4. Резюме.....	144

Глава 6. Шихты с аномально высокой активностью вяжущих	146
6.1. Магнезиальный доменной шлак — хромовая руда.....	146
6.2. Каустический магнезит — хромовая руда.....	153
6.3. Известь — медный сульфидный концентрат.....	156
6.4. Резюме.....	162

Глава 7. Взаимодействие извести с тонкодисперсными отходами	163
7.1. Гидравлическая активность пылей, шламов, осадков сточных вод	163
7.1.1. Объекты и результаты исследований.....	164
7.1.2. Обсуждение результатов.....	169
7.2. Особенности взаимодействия со шламо-шлаковой композицией	174
7.3. Влияние замасленности шламов.....	179
7.4. Резюме.....	183

Часть II. Технологические исследования и практика безобжигового окускования.....	184

Глава 8. Влияние основных технологических факторов на процессы структурообразования.....	184
8.1. Силы сцепления частиц шихты.....	185
8.1.1. Бесцементные составы.....	185
8.1.1.1. Силы молекулярного взаимодействия.....	185
8.1.1.2. Капиллярные силы.....	186
8.1.1.3. Коллоидно-механические силы.....	189
8.1.2. Силы сцепления в присутствии цементных связей.....	189
8.2. Относительная влажность и температура среды твердения.....	192

8.3. Влажность шихты.....	194
8.4. Смачиваемость компонентов шихты.....	197
8.5. Дисперсность шихты и ее компонентов.....	201
8.6. Гранулометрический состав шихты.....	203
8.7. Механическая активация и смешение компонентов шихты.....	207
8.8. Предварительная выдержка шихты и окатышей.....	212
8.9. Сушка и хранение образцов после тепловлажностной обработки	217
8.10. Исходная прочность окатышей.....	221
8.11. Добавки.....	222
8.11.1. Добавки — регуляторы твердения.....	223
8.11.2. Флюсующие добавки.....	229
8.11.3. Уголь.....	233
8.12. Особенности окомкования с цементными связками.....	234
8.13. Резюме.....	238

Глава 9. Кинетические закономерности структурообразования окатышей и их деструкция при механических и термических нагрузках.....

нагрузках.....	242
9.1. Кинетические закономерности структурообразования.....	242
9.2. Корреляционные зависимости влияния различных факторов на прочность окатышей в опытно-промышленных условиях.....	247
9.3. Физико-механическая прочность.....	250
9.3.1. Теоретические зависимости.....	250
9.3.2. Экспериментальные исследования.....	252
9.4. Морозостойкость и устойчивость к атмосферным воздействиям	259
9.5. Реологические свойства.....	261
9.6. Деструкция при нагревании в окислительной атмосфере.....	263
9.6.1. Гидратационно-твердеющие вяжущие.....	263
9.6.2. Воздушно-твердеющие вяжущие.....	265
9.7. Деструкция при восстановительно-тепловой обработке.....	266
9.7.1. Лабораторные испытания.....	267
9.7.1.1. Прочность при восстановлении и восстановимость.....	267
9.7.1.2. Изменение объема, размягчаемость и газопроницаемость.....	275
9.7.2. Исследования на доменных печах.....	280
9.8. Резюме.....	283

Глава 10. Низкотемпературное упрочнение различных материалов

285	285
10.1. Железорудные брикеты на портландцементной связке.....	285
10.2. Железорудные окатыши технологии Гренгколд.....	289
10.2.1. Результаты работы промышленной фабрики.....	289
10.2.2. Металлургические свойства окатышей.....	292

10.2.3. Результаты доменных плавков.....	298
10.3. Материалы техногенного происхождения.....	302
10.3.1. Железосодержащие пыли и шламы заводов черной металлургии.....	303
10.3.2. Шламы прокатного производства.....	308
10.3.3. Осадки сточных вод.....	311
10.4. Хромовые шихты.....	314
10.4.1. Получение окатышей.....	314
10.4.2. Брикетирование рудной мелочи.....	316
10.5. Марганцевые концентраты.....	318
10.6. Сульфидные материалы.....	319
10.7. Резюме.....	320

Глава 11. Автоклавное упрочнение шихт.....

11.1. Общие сведения о технологии автоклавных процессов.....	321
11.2. Железосодержащие материалы.....	325
11.2.1. Связка — гашеная известь.....	325
11.2.1.1. Брикеты.....	325
11.2.1.2. Окатыши.....	327
Процесс КОБО.....	327
Технология Мичиганского университета.....	330
Технология Воронежского государственного университета....	332
11.2.2. Окатыши из механически активируемой шихты с негашеной известью (технология института «Уралмеханобр»)...	337
11.2.3. Металлургические свойства окускованного сырья и результаты плавков.....	341
11.3. Рудные материалы и пыли ферросплавного производства.....	350
11.4. Медные сульфидные шихты.....	353
11.5. Резюме.....	357

Глава 12. Метод ускоренного твердения безобжиговых шихт... 359

12.1. Общие сведения и принципиальные решения.....	360
12.2. Железородные окатыши.....	370
12.3. Железородоугольные окатыши.....	373
12.4. Вторичные сырьевые материалы.....	378
12.4.1. Доменные и сталеплавильные шламы, колошниковые пыли	379
12.4.2. Замасленные шламы прокатных производств.....	390
12.4.3. Осадки сточных вод.....	397
12.5. Сернистые железородные концентраты.....	402
12.5.1. Результаты низкотемпературной десульфурации.....	403
12.5.2. Получение окатышей.....	407
12.6. Сульфидные материалы.....	409

12.7. Рудные материалы ферросплавного производства.....	412
12.8. Результаты доменных плавов железорудных окатышей.....	416
12.9. Использование метода ускоренного твердения в стране и за рубежом.....	420
12.10. Резюме.....	422

Глава 13. Окускование с использованием специальных

цементных связок.....	423
13.1. Сушка комков на гидроокисных связках.....	423
13.2. Метод карбонизации.....	427
13.3. Окускование с железными опилками.....	435
13.4. Окускование с растворимым стеклом.....	439
13.5. Грануляция с растворами кислот.....	445
13.6. Использование сульфатных цементов.....	448
13.7. Применение железистых цементов.....	451

Глава 14. Основные закономерности и кардинальные эколого-экономические преимущества безобжигового окускования.....

14.1. Основные закономерности.....	454
14.2. Сравнительная экономическая эффективность обжиговых и безобжиговых методов окускования.....	459
14.3. Уровень загрязнения окружающей среды.....	462

Приложение 1. Характеристика исходных материалов, использованных в работе.....	465

Приложение 2. Основные методики физико-химических и технологических исследований.....	470

Приложение 3. Таблицы дополнительных цифровых данных.....	475

Приложение 4. Термодинамические расчеты.....	481

Основные сокращения.....	484

Список литературы.....	487

Предисловие редактора

Безобжиговое окускование тонкодисперсных материалов и мелочи полезных ископаемых, которому посвящена эта книга, — весьма актуальная в наше время тема. Термические методы окускования хорошо известны во всем мире и широко применяются в рудоподготовке. Однако они имеют серьезные недостатки — в частности, они энергоемки, капиталоемки и загрязняют окружающую среду. Попытки заменить их альтернативными технологиями предпринимались уже с конца 19 в., но до последней трети 20 в. все разработанные методы оказывались недостаточно эффективными и не могли конкурировать с термическими. Только в 60–70-х годах появились технологии безобжигового окускования, которые могли на равных конкурировать с обжигом и агломерацией. Большую роль в разработке этих технологий сыграли работы русских и советских ученых, в том числе автора данной монографии. Разработки В.Е. Лотоша были запатентованы за рубежом и внедрены в СССР, США и Японии. Распад СССР, однако, нанес безобжиговому окускованию в нашей стране серьезный удар — в условиях, когда влачили жалкое существование даже обычные аглофабрики, о внедрении каких-то новых технологий и речи быть не могло. Сегодня же об этих разработках давно и прочно забыли.

Целью данной книги является напомнить о том, что существует целый класс теоретически проработанных и отлаженных на практике технологий, внедрение которых в условиях современной России могло бы повысить конкурентоспособность ее товаров на западных рынках за счет существенного снижения затрат в металлургической промышленности. Это издание в значительной степени основано на монографии В.Е. Лотоша и А.И. Окунева «Безобжиговое окускование руд и концентратов», которая вышла в 1980 г. в издательстве «Наука». Новое издание существенно переработано, в него включены дополнительные материалы — из докторской диссертации автора и из периодической литературы, а его структура заметно изменена. К сожалению, большинство новых периодических источников датировано концом 80-х — началом 90-х годов, когда по этой теме в России еще выходили работы. Из-за экономического кризиса с начала 90-х данная область исследований практически перестала развиваться, так что новых материалов по ней в печати появлялось немного.

Каждый, кто пишет, обречен что-то не дописать. Валерий Ефимович Лотош не был исключением. Он умер от острой сердечной недостаточности в ночь на 18 января 2007 г. в возрасте 69 лет. Незадолго до того он завершил «Экономику природопользования», четвертый том

серии «Фундаментальных основ природопользования», но «Безобжиговое окускование тонкодисперсных материалов и мелочи полезных ископаемых» успел закончить только наполовину — с первой по девятую главы включительно. Главы с десятой по четырнадцатую были завершены по оставшимся черновикам и планам его женой и сыном. Возможно, этой части книги не достает глубины и полноты, свойственных авторским главам, но это мы уже оставляем на суд читателя.

За ценные замечания при работе над книгой редакторы выражают благодарность директору научно-производственной фирмы «Экопроект», к.т.н. Галкину Ю.А.

Замечания и отзывы можно отправлять по адресу: 620141, г. Екатеринбург, а/я 65, Лотош Л.С., или же по электронной почте на адрес lotosh@eka-net.ru.

Людмила Лотош
Евгений Лотош

Часть 1. Научные и технологические основы

Введение: цель, объекты, методы исследования

Основная цель разд. 1 состоит в рассмотрении научных и технических основ окускования тонкодисперсных материалов и рудной мелочи с применением минеральных вяжущих и применении полученных результатов для совершенствования известных и создания новых эффективных способов безобжигового окускования. Цель предопределяет выбор объектов исследования, которые должны занимать существенное место в рудоподготовке, заметно отличаться химическим и минералогическим составом, дисперсностью и другими характеристиками и вместе с тем представлять интерес для технологии вяжущих веществ, включая наиболее распространенные их виды. Из рудных компонентов этим требованиям соответствуют железосодержащие концентраты, пыли и шламы. В части вяжущих исследования ограничены распространенной в рудоподготовке группой на основе минеральных коллоидно-дисперсных систем и водной дисперсионной среды. В качестве основных дисперсных фаз выбраны известь (мономинеральное вяжущее) и портландцементный клинкер (ПЦК), типичный представитель полиминеральных вяжущих, нашедший применение не только при безобжиговом окусковании, но и при агломерации и обжиге окатышей.

Традиционно ПЦК служит предметом исследований в теории вяжущих веществ (ТВВ), а составляющие его минералы алит (трехкальциевый силикат), белит (двухкальциевый силикат), трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит входят в ряд других вяжущих композиций.

С учетом изложенного в качестве модельной определена система ПЦК — рудный концентрат. Из железосодержащих компонентов для нее выбраны качканарский магнетитовый и лисаковский обжиг-магнитный (ОМК) концентраты. Первый относится к распространенному типу концентратов из природных магнетитовых руд, второй (продукт обжиг-магнитного обогащения гидрогетитовых разновидностей) представляет концентраты искусственного происхождения. Кроме того, в качестве модельного принят хромовый концентрат, близкий к железорудным по удельной поверхности, но существенно отличающийся по химическому составу.

Большое место занимают исследования известьсодержащих шихт на основе железорудных концентратов, пылей и шламов металлургического производства, представляющие значительный интерес для рудоподготовки в связи с разработками технологий утилизации вторичных

сырьевых ресурсов и изысканиями по замене бентонита другими пластифицирующими добавками. Подробно изучены известь-магний содержащие системы с выявленной в технологических исследованиях аномально высокой прочностью (хромовый концентрат на магниезальном и шлаковом вяжущих, медный сульфидный — на известковом), а также углеродсодержащие шихты на основе железорудных концентратов, извести и ПЦК, проблемы окускования которых привлекают все большее внимание.

Во всех случаях исследования не ограничивались стадиями подготовки шихты к окомкованию и собственно окомкования, поскольку этого достаточно лишь для методов агломерации и обжига, так как при последующем высокоскоростном и высокотемпературном нагревании из-за быстрого удаления влаги структурообразующие функции вяжущего прекращаются. Подробно изучены также пробы окатышей при их последующем упрочнении тем или иным из безобжиговых способов, чтобы выявить дополнительные особенности структурообразования систем. Продолжительностью его обычно соответствовала принятой в ТВВ и учитывала реальные технологические сроки безобжигового окускования в металлургии. Поэтому образцы нормального твердения имели обычно возраст до 28 сут, длительность тепловлажностной обработки составляла несколько часов.

Исследования имели комплексный характер и включали различные методы физико-химического анализа (рентгеноструктурный, дериватографию, рентгеноспектральный микроанализ, электронную, световую и растровую электронную микроскопию, фазовый химический анализ), определение отдельных свойств систем (смачиваемость, силы сцепления, гидравлическая активность и др.), технологические опыты и т.д. Общий подход состоял в том, чтобы необходимую информацию, например, о минеральном составе новообразований получить несколькими независимыми методами. Некоторые из перечисленных методов и методик использованы впервые как в рудоподготовке (рентгеноспектральный микроанализ, растровая электронная микроскопия, определение экзоэлектронной эмиссии, гидравлической активности), так и в технологии вяжущих веществ (рентгеноспектральный микроанализ, дериватография в нейтральной среде, методика определения сил сцепления частиц шихты). Более полные сведения об особенностях рассмотренных в книге основных методов исследования даны в приложении 2. Ряд частных методик и ГОСТ освещены непосредственно в разделах монографии.

В тексте использованы те же единицы измерения, что и в источниках, откуда взяты сведения.

Некоторые тенденции в развитии рудоподготовки

1.1. Общая характеристика методов окускования

Вовлечение в переработку все более бедных по содержанию основных компонентов руд и развитие в связи с этим методов обогащения приводит к сокращению доли природных кусковых материалов в шихте металлургических печей и возрастанию доли мелких материалов. Однако последние, например железорудные концентраты, шламы, колошниковая пыль, окалина, из-за малых размеров частиц непригодны для непосредственного использования в доменной и ряде других плавов. Для обеспечения газопроницаемости столба шихты и сокращения пылеуноса мелкодисперсные материалы необходимо превратить в кусковые с размером зерен не менее 5—10 мм. Окускованный продукт должен обладать определенными металлургическими свойствами при термообработке (достаточной восстановимостью, термостойкостью и т.д.) и иметь прочность, обеспечивающую его транспортировку и перегрузки без заметного разрушения.

Существующие способы окускования можно разбить на две группы: термические (высокотемпературные) и безобжиговые (низкотемпературные) методы. В черной металлургии наиболее распространены термические методы (агломерация, обжиг окатышей).

Достоинством агломерации и обжига является высокая удельная производительность, большая единичная мощность машин, площадь спекания которых в агломерации достигла 600 м², а в обжиге — 520 м². Такое мощное оборудование позволяет обеспечить достаточным количеством сырья современные домны-гиганты. Термические способы позволяют также вовлечь в переработку сернистые руды, так как сера в значительной степени удаляется при высоких температурах.

Агломерация и обжиг до недавнего времени достаточно полно удовлетворяли потребности металлургии в окускованном сырье как в количественном, так и в качественном отношениях. Однако в последние годы в мировом промышленном производстве наметился ряд тенденций, подчеркнувших негативные стороны термических методов окускования.

Агломерация и обжиг окатышей энергоемки. Средний расход электроэнергии на производство 1 т окатышей и агломерата составляет 50–60 кВт·ч.

Затраты топлива на 1 т агломерата равны 6–7 %, в том числе 4 % дефицитной коксовой мелочи, на 1 т окатышей — около 3,5 %.

Существующие фабрики окускования капиталоемки и имеют достаточно высокие эксплуатационные расходы. Аглофабрики и фабрики обжига окатышей заметно загрязняют окружающую среду и требуют значительных средств на ее охрану. В частности, доля аглофабрик в выделении пыли составляет около 17 %, окислов серы — 46 %, окислов азота — 20 %, оксида углерода — 55 % от общих выбросов черной металлургии (Патрикеев...) В проектах современных фабрик окускования на защиту окружающей среды выделяется до 20 % стоимости строительства.

Агломерат имеет относительно низкую механическую прочность, окисленные обжиговые окатыши часто недостаточно термостойки и сильно разупрочняются при восстановительно-тепловой обработке (Металлургия...) Еще более низкого качества окускованный продукт получается из пылей и шламов (отходов) металлургического производства, количество которых в связи с ростом общего объема перерабатываемых материалов и интенсификацией металлургических процессов быстро возрастает. Отходы в настоящее время используются преимущественно при агломерации лишь как рудная добавка невысокого качества.

И, наконец, значительны трудности при использовании термических методов для окускования металлизированного сырья и рудно-топливных шихт.

В условиях научно-технической революции и обострения топливно-энергетических, экологических проблем в промышленности в целом и в мировой металлургии в частности в последние годы основной курс взят на создание, освоение и внедрение новых высокоэффективных технологий, обеспечивающих рост производительности труда, снижение материалоемкости, улучшение качества выпускаемой продукции, сокращение расхода топливно-энергетических ресурсов и защиту окружающей среды.

Поскольку основные эксплуатационные и капитальные затраты, расход топлива и электроэнергии, загрязнение окружающей среды в термических методах окускования обусловлены в основном стадией высокотемпературного нагрева, то в различных странах возрос интерес к безобжиговым методам.

Безобжиговые, или холодные, методы упрочнения обладают рядом крупных преимуществ. Их применение позволяет создать простое и дешевое оборудование, улучшить условия его эксплуатации и санитар-

но-гигиенические условия труда, существенно снизить капитальные затраты и стоимость передела при производстве окатышей.

Металлургические свойства безобжиговых окатышей и брикетов во многих случаях оказываются выше, чем обжиговых. Их производство экономически целесообразно как на крупных, так и на небольших установках, что открывает пути экономичной переработки руд мелких месторождений, пылей, шламов и других продуктов металлургического производства. Ряд методов безобжигового окускования уже освоен промышленностью или прошел стадию опытно-промышленной проверки.

Первые опыты по безобжиговому окускованию руд относятся к концу 19-го века, когда русский ученый Л. Юзбашев упрочнил брикеты при обычных температурах, используя в качестве связующего портландцемент. Впоследствии брикеты на портландцементной связке в небольших количествах использовали на металлургических заводах ФРГ (Юзбашев). Однако брикетирование с портландцементной связкой не получило широкого распространения, так как брикеты слипались.

Работы по получению безобжиговых окатышей на связках портландцементного типа начаты сравнительно недавно.

В Швеции разработан способ Grangcold (Гренгколд), по которому с 1970 г. эксплуатируется промышленная фабрика производительностью (по проекту) 1,6 млн т/год окатышей.

В Японии на заводе в г. Нагоя в 1978 г. введена в эксплуатацию установка производительностью 550 тыс. т окатышей в год из пылей доменного производства, используемых в доменной плавке (Производство..., 1979, №12; Акинадзу...; Nagoya...) На заводе в Оита с 1979 г. работает установка производительностью 120 тыс. т окатышей из шламов конвертерного производства (Вакури; Каванабе; Шигеми...) Аналогична установке Оита установка в Кимицу (Вакури).

В СССР и России упрочнение при обычных температурах применяли на Медногорском медно-серном комбинате (ММСК) для брикетов из мелкой медной сульфидной руды в смеси с известью (Смирнов).

В промышленных масштабах используют также автоклавный способ упрочнения металлургических шихт. Для этих целей он впервые опробован в конце 19 в. Шумахером (Германия).

В нашей стране автоклавный способ упрочнения брикетов в промышленных масштабах с 1950 г. по ~ 1980 г. применялся на ММСК для высокосернистых медных руд и концентратов в смеси с гашеной известью и трепелом применительно к медно-серной плавке.

Для окускования хромитовых материалов автоклавный способ с 1975 г. используют при упрочнении окатышей на ферросплавном заводе в Трольхеттане (Швеция) и с 2000 г. — на Донском ГОКе в Казахстане для брикетов (Doughty...; Doughty; Бабанин..., 2006).

В начале 80-х годов КНР освоила метод получения карбонизированных окатышей (Longhua).

Принципиально новые возможности для безобжигового окускования создало появление нового принципа безобжигового окускования — метода ускоренного твердения (Лотош, Процессы...) Он относится к единственному из разработанных советскими учеными и единственному из созданных в мире после второй мировой войны. И хотя до сих пор действующий в гражданских отраслях народного хозяйства нашей страны механизм отторжения достижений научно-технической революции (Лотош, 2006) не позволил в полной мере реализовать его на исторической родине, он вызвал вал последующих зарубежных исследований и разработок, закончившихся промышленным освоением в Японии (разд. 12.9).

В настоящее время в мире насчитывается не менее 20 крупных промышленных фабрик и установок безобжигового окускования суммарной мощностью около 4 млн т/год окатышей и брикетов. Имеются также более мелкие установки и участки брикетирования и окомкования тонкодисперсных отходов типа пылей, шламов, возгонов, осадков и т.п. Информация о практике безобжигового окускования дается в части II монографии.

В целом можно констатировать, что подавляющее количество известных методов безобжигового окускования основано на применении вяжущих цементного типа, как широко распространенных, так и специального назначения. Понять и освоить премудрости этих методов невозможно без профессиональных представлений о цементах.

1.2. Определение, классификация, основная номенклатура и масштабы производства минеральных вяжущих

1.2.1. Определение и классификация

Обычно вяжущие определяют как порошкообразные минеральные вещества, образующие при смешении с водой (затворении) пластичную, удобную для формования массу, которая со временем затвердевает в прочное камневидное тело (Мухленов). Однако данное определение не учитывает многообразия и значительной роли жидких фаз, участвующих в создании отвердевающих композиций.

Более точны предложенные М.М. Сычевым определение и классификация вяжущих в зависимости от причин их отвердевания (Сычев,

1970). В соответствии с ним, вяжущие делятся на упрочняющиеся в результате химических, физико-химических или физических превращений. Однако на практике часто трудно выделить основной вид превращений, обеспечивающий отверждение затворенных композиций, так как параллельное развитие получают несколько процессов. По мнению некоторых исследователей, решающую роль главной движущей силы процессов твердения играет химическое взаимодействие между жидкими и твердыми компонентами исходной суспензии (Судакас).

Наиболее полным, на наш взгляд, является определение, данное Н.Ф. Федоровым: вяжущими веществами следует называть композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа твердое-жидкое, компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуя пластичную удобообрабатываемую массу, превращающуюся при определенных условиях в прочное камневидное тело (Федоров). Эта формулировка в равной степени подчеркивает многообразие и существенное значение как твердой, так и жидкой фаз, входящих в состав вяжущих композиций.

По Н.Ф. Федорову, все вяжущие, в зависимости от степени дисперсности, делятся на две группы: на основе коллоидно-дисперсных систем (суспензий) — цементы; на основе молекулярно-дисперсных систем (растворов) — связки. Вяжущие-связки немногочисленны и не нашли столь широкого распространения, как цементы, поэтому далее нами не рассматриваются.

Цементы в зависимости от химической природы дисперсионной среды делятся на две группы: на основе воды и на основе неводных растворителей. Цементы на основе неводных растворителей, в том числе и органического происхождения (смола, пеков, дегтя, сульфитно-спиртовой барды и др.), имеют подчиненное значение в металлургии, так как обычно дороги, дефицитны и не обеспечивают необходимой термической стойкости образцов.

Наибольшее применение в качестве вяжущих получили цементы, в которых дисперсионная среда представлена водой или водными растворами солей, кислот и гидроокисей, а дисперсная фаза состоит из солей и оксидов различных соединений или металлов. При этом возможно практически любое сочетание дисперсионных сред и дисперсных фаз. Эти же сочетания используются и для безобжигового окускования металлургических шихт. При этом наибольшее распространение при безобжиговом окусковании получили вяжущие гидравлического твердения. В последних дисперсионная среда представлена водой, а дисперсная фаза — солью. Эта дисперсная фаза обычно и называется цементом. Наилучшие условия для твердения гидравлических цементных связок создаются при их хранении в воздушно-влажной среде.

Наиболее распространенным видом гидравлических цементных связок являются портландцементные и известковые, рассматриваемые далее.

1.2.2. Вяжущие портландцементного типа

Портландцемент представляет продукт тонкого измельчения клинкера, получаемого спеканием сырьевой смеси определенного химического состава. В настоящее время под общим понятием «портландцемент» подразумевается группа вяжущих, свойства которых в зависимости от состава клинкера меняются в широких пределах. Обычное содержание основных окислов, входящих в состав клинкера, %: CaO – 64–67; SiO_2 – 21–25; Al_2O_3 – 4–8; Fe_2O_3 – 2–4; MgO – 0,5–0,6; $2\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,5–1,0 (Бутт; Лурье; Волженский..., 1979).

Окислы при обжиге образуют ряд минералов, основными из которых являются алит C_3S (42–60 %), белит C_2S (15–35 %), трехкальциевый алюминат C_3A (5–14 %) и алюмоферриты кальция, изменяющие состав от $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ до C_4AF (10–16 %)¹. Их подразделяют на силикатные ($\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S}$) и на плавни (C_3A и C_4AF), соотношение между которыми колеблется от 75–25 до 82–18. Подчиненное значение имеют другие минералы, например свободные окись кальция, магния и т.п.

Минералогический состав клинкера и вводимые в него при измельчении добавки являются одним из основных факторов, определяющих скорость химических реакций, время, необходимое для получения высокой механической прочности, и другие технические свойства затвердевших композиций. В табл. 1.1 приводится предложенная С.Д. Окооровым классификация цемента по минералогическому составу. Действующим стандартом разрешается без изменения названия «портландцемент» вводить при помолке до 15 % гидравлических (активных минеральных, например трепела, опоки) или 10 % инертных добавок. Кроме того, портландцемент содержит до 4,5 % гипса, выполняющего роль замедлителя сроков схватывания цементного теста. Это необходимо для производства строительных работ. При безобжиговом окисковании бессернистых металлургических шихт добавка гипса должна быть исключена.

Портландцемент, вырабатываемый в России до 1.09.2004 г., делился на марки (400, 500, 550, 600), характеризующие минимальный

¹ В соответствии с принятыми сокращениями для CaO , SiO_2 , FeO и т.д. введены обозначения С, S, А, F и т.д.

предел прочности при сжатии (в кгс/см²) стандартных образцов (1 ч. портландцемента и 3 ч. вольского нормального песка), испытанных после 28 дней хранения во влажной атмосфере.

С 1.09.2004 г. введен общегосударственный стандарт «Цементы общестроительные. Технические условия» (ГОСТ 31108-2003). Он гармонизирован с европейским стандартом EN 197-1 и предусматривает определение классов прочности цемента вместо его марок по ГОСТ 10178-85. Прогнозируется следующий переход от марок к классам (Этин...):

Класс	22,5 Н	32,5 Н	32,5 Б	42,5 Н	42,5 Б	52,5 Н
2 сут, МПа	—	—	> 10	> 10	> 20	
28 сут, МПа	—	—	32,5–52,5	42,5–62,5		
Марка	~ 400	400, иногда 500	400–500	500	500	

При длительном хранении в неплотной таре портландцемент поглощает на воздухе влагу и углекислый газ, что приводит к понижению его прочности: через 1–2 месяца — на 10 %, через 3 месяца — на 17 и через год — на 40 % (Алексеев). Механические свойства цемента при хранении его в закрытой таре также ухудшаются (Schrader...) Однако при хранении клинкера (по крайней мере в течение года) его вяжущие свойства при последующем измельчении не снижаются (Ефимова...; Литвинцева...)

Разновидностью портландцемента является быстротвердеющий портландцемент (БТЦ).

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) характеризуется интенсивным нарастанием прочности на сжатие: через сутки не ниже 20 МПа, через трое суток 30 МПа (особобыстротвердеющий (ОБТЦ) портландцемент — 25 и 40 МПа). Повышенная механическая прочность БТЦ в первые сроки твердения достигается подбором минералогического состава клинкера, повышением тонкости его помола, введением необходимых количеств гипса и других добавок. Клинкер оптимального состава содержит 6–7 % гипса и более 60 % C_3S + C_3A , из которых на долю C_3S приходится 50–53 %, а C_3A — 8–10 %. Помолом такого клинкера до удельной поверхности порядка 3500 см²/г получают стандартный БТЦ, а до удельной поверхности 4000–4500 см²/г — ОБТЦ. Введение в клинкер БТЦ до 1 % $CaCl_2$ значительно повышает суточную прочность цемента, но одновременно ускоряет падение его активности при хранении. Для ее поддержания в течение длительного времени (до 3 месяцев) в клинкер

при помоле вводят $\sim 0,2$ % мылонафта. Гидравлические добавки к БТЦ понижают его прочность.

Таблица 1.1

Классификация портландцементов по их минералогическому составу, % (Некрасов)

Портландцемент	Минералы-силикаты			Минералы-плавни		
	C_3S/C_2S	C_3S	C_2S	C_3A/C_4AF	C_3A	C_4AF
Нормальный	4–1	60–37	15–37	1,5–0,4	15–7	10–18
Алитовый	> 4	> 60	< 15	1,5–0,4	15–7	10–18
Белитовый	< 1	< 37	> 37	1,5–0,4	15–7	10–18
Алюминатный	4–1	60–37	15–37	$> 1,5$	> 15	< 10
Алюмоферритовый	4–1	60–37	15–37	$< 0,4$	< 7	> 18
Алито-алюминатный	> 4	> 60	< 15	$> 1,5$	> 15	< 10
Алито-алюмоферритовый	> 4	> 60	< 15	$< 0,4$	< 7	> 18
Белито-алюминатный	< 1	< 37	> 37	$> 1,5$	> 15	< 10
Белито-алюмоферритовый	< 1	< 37	> 37	$< 0,4$	< 7	> 18

БТЦ можно получать и из клинкера обычного минералогического состава, содержащего не менее 50 % C_3S , помолом его до удельной поверхности 4000–5000 $\text{см}^2/\text{г}$ при добавках гипса более 6–7 %.

Стоимость БТЦ не превышает стоимости обычного (рядового) цемента.

Шлакопортландцемент (ШПЦ) является продуктом совместного или раздельного помола портландцементного клинкера, гранулированного доменного шлака и гипса. Шлак в готовом продукте составляет 30–70 %, гипс — до 5 %. Допускается также замена части шлака (не более 15 %) гидравлическими добавками. При содержании шлака в смеси более 70 % получают шлаковый цемент. Экономическая эффективность использования доменного шлака в производстве ШПЦ значительна. Его применение увеличивает приблизительно на 15 % производительность обжиговых печей, снижает на 10–15 % расход топлива при обжиге клинкера. Шлакопортландцемент на 40–50 % дешевле портландцемента.

При твердении ШПЦ в первую очередь взаимодействует с водой портландцементная составляющая. Выделяющаяся при этом известь образует насыщенный раствор и действует как щелочной возбудитель

алюминатной и силикатной частей шлака. В результате они гидратируются с выделением гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. Вводимый в ШПЦ гипс действует как сульфатный возбудитель твердения шлака, поэтому его добавки в ШПЦ несколько больше обычных. Все же это вяжущее медленно твердеет, в связи с чем для него установлены нормативы по пределу прочности при сжатии и изгибе только через 28 сут. Повышение температуры при условии достаточной влажности ускоряет твердение ШПЦ. Активность их при водотепловой обработке при 90–100 °С возрастает в 2–3 раза, а при автоклавировании под давлением в 8–15 атм — в 3–4 раза (Волженский..., 1963).

ШПЦ размалывается примерно до той же степени ($\sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$), что и портландцемент. Однако повышение тонкости помола ШПЦ оказывается более эффективным. Он более приспособлен для длительного хранения, чем обычный, его механические свойства при 6-месячном хранении в открытой таре ухудшаются всего на 3–15 %. Выпускают ШПЦ марок 300 и 400.

Разновидностью ШПЦ является быстротвердеющий шлакопортландцемент.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент отличается от рядового меньшим содержанием доменного шлака. Его обычный состав, %: клинкер — 50–60, гранулированный шлак — 40–50, гипс — 4–5.

Получение быстротвердеющего ШПЦ основано на совместном и более тонком помоле портландцемента и гранулированного доменного шлака (до удельной поверхности $4500\text{--}5500 \text{ см}^2/\text{г}$). Это обеспечивает получение вяжущего высокой активности, не уступающей активности исходного портландцемента. Однако она резко падает при хранении (на 30 % через месяц и более чем в 2,5 раза через полгода).

Стоимость быстротвердеющего ШПЦ лишь немногим превышает стоимость рядового ШПЦ.

В последние годы для производства ШПЦ и шлаковых цемента, помимо доменных, рекомендованы и другие типы шлаков: сталеплавильные, ваграночные, ферросплавные, цветной металлургии (медеплавильного, никелевого, свинцового производств и др.), электротермофосфорные и т.д.

Шлаковые цементы содержат в своем составе более 70 % шлаков. Интерес к ним и практическое применение резко возросли в последние годы в связи с разработкой нового их вида — шлакощелочных вяжущих (ШЩВ).

Исследованиями В.Д. Глуховского с сотрудниками было установлено, что вяжущие свойства шлаков резко возрастают при введении активаторов твердения, в качестве которых могут быть использованы

щелочи (натриевая и калиевая), сода, поташ, жидкое стекло и другие добавки. Расход активирующих добавок составляет 5–10 % массы шлака. В этом качестве, помимо названных выше, пригоден ряд щелочных отходов промышленных производств, например содо-сульфатные и содо-поташные смеси. Прочность при сжатии ШЩВ может достигать 100–120 МПа. Получаемые размолом шлака с введением активаторов твердения, они позволяют снизить себестоимость в 1,7–2,9 раза, расход условного топлива в 3–5 раз, электроэнергии в 2 раза, приведенные затраты в 1,9–2,5 раза (Основы..., 1984).

Пуццолановые портландцементы изготавливаются из клинкера обычного минералогического состава с обязательным введением при помоле не менее 25–30 % гидравлических добавок (трепела, диатомита, трасса и др.) и гипса, с тем чтобы содержание SO_3 в цементе не превышало 3 % (Бутт). Пуццолановый портландцемент твердеет медленнее, чем обычный, поэтому изделия на его основе должны находиться во влажной среде в течение более продолжительного времени. Прочность его при длительном хранении понижается быстрее, чем портландцемента, вследствие большей гигроскопичности гидравлических добавок, поглощающих влагу из воздуха, что вызывает частичную гидратацию вяжущего. Ускорение твердения пуццоланового портландцемента путем водотепловой обработки дает больший эффект, чем для портландцемента. Тонкость помола этого типа вяжущего примерно такая же, как и портландцемента.

По механической прочности пуццолановые цементы делятся на четыре марки (200, 300, 400, 500). Стоимость его ниже, чем рядового портландцемента, на 20–30 %.

Глиноземистый портландцемент характеризуется следующим содержанием главных окислов, %: Al_2O_3 — 35–55, CaO — 35–45, SiO_2 — 5–10, Fe_2O_3 — 0–15 (Бутт). Он является быстротвердеющим гидравлическим вяжущим, дает через 1 сут 70 %, а через 3 сут — 100 % конечной прочности. Введение в состав глиноземистого цемента 10–20 % гранулированного шлака не снижает его качества.

Твердение глиноземистого цемента сопровождается интенсивным выделением тепла (за первые сутки 70–80 % всего количества). Портландцементу для этого требуется 7 сут. Тепловыделение вызывает быстрое повышение температуры, которое влечет за собой образование термических напряжений и появление трещин, особенно в массивных изделиях. По указанной причине изделия на глиноземистом цементе не подвергают ускоренным методам твердения, характеризующимся еще более интенсивным тепловыделением. Это обстоятельство наряду с дефицитностью и высокой стоимостью, превышающей стои-

мость портландцемента в несколько раз, является одной из основных причин, сдерживающих применение глиноземистого цемента.

Помимо основных разновидностей портландцемента, используют и другие его типы, имеющие более узкое применение. К ним относятся пластифицированные, гидрофобные, белые, цветные, расширяющиеся, напругающиеся, гипсоцементно-пуццолановые, нефелиновые цементы и др.

Цементная промышленность является одной из наиболее крупнотоннажных и быстрорастущих в индустрии. Цемент нередко называют серым золотом. Рост его выпуска был стремительным (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Производство цемента, млн т

Годы	1995	1998	2003	2006
Мир в целом	1400	1550	1980	2500
КНР	500	536	862	1100
Индия	н/д	80	125	155
США	80	80	~ 110	100
Япония	80	80	~ 90	~ 70
Россия	36,4	26	49	55

В 2003 г. производство цемента достигло немыслимого несколько лет назад рубежа в 2 млрд т, что вдвое превышает выпуск стали. Цементная промышленность — безусловно мировой лидер по объему продукции среди перерабатывающих отраслей мирового народного хозяйства. Производительность труда на ее предприятиях весьма высока, достигая 20 тыс. т/год клинкера на одного работающего (в России в 2004 г. — 930 т).

Столь впечатляющие успехи обусловлены, бесспорно, КНР. Если еще в 1990 г. 1-е место в мире по выпуску цемента принадлежало СССР (140 млн.т), то уже спустя пять лет новый лидер вышел на фантастический по скорости рубеж в 500 млн т.

Однако возможно, что цементный бум в Китае, как и в металлургии, и в некоторых других отраслях, близок к завершению, о чем свидетельствуют усилия, предпринимаемые руководством страны для снижения инвестиций в эти, по-видимому, уже перегретые отрасли народного хозяйства (Harder).

Промышленность развитых стран преимущественно производит портланд- и, частично, шлакопортландцемент. В 2002 г. в общем объеме производства России они составляли соответственно 93 и 5 %. В нашей стране в основном получают цемент марок 400 (63 %) и 500 (29 %) при его средневзвешенной активности 43 МПа. Причиной относительно низкой активности вяжущих является их недомол и зна-

чительное количество минеральных добавок. Действительно, степень измельчения цемента на отечественных предприятиях не превышает 270–300, за рубежом она равна 350–370, а многокомпонентных 420–450, поднимаясь в ряде случаев до 500–550 м²/кг. Доля бездобавочного цемента в России достигает лишь 30 %, в США, Японии и ФРГ она составляет соответственно 92, 84 и 75 %.

В цементной промышленности проявляется заметная тенденция к усилению концентрации производства. Средняя мощность предприятия возросла с 580 тыс. т в 1960 г. до 1050 тыс. т в 1970 г. и 1750 тыс. т в 1992 г. Пять российских заводов имеют годовой выпуск, превышающий 2,5 млн т цемента. Увеличение мощности приводит к существенному снижению капиталоемкости:

Производительность завода, млн т	0,4	1	1,5	3	5
Удельные капзатраты, %	100	67,5	60,2	53	50,1

Таким образом, в России по капитальным затратам оптимален завод производительностью 3 млн т. Она может быть обеспечена двумя печами размером 7 х 230 м.

В мире наблюдается тенденция к дальнейшему наращиванию мощности цементных заводов. Так, пущенный в конце 20 в. завод в Таиланде имеет производительность 12 млн т/год.

1.2.3. Известь

Известь как вяжущее была известна людям за несколько тысячелетий до нашей эры. Ее широко используют также в металлургическом производстве (как флюс), при изготовлении огнеупоров, в химической отрасли, в сельском хозяйстве при известковании кислых почв, при очистке дымовых газов от оксидов серы, стоков — от примесей, как невзрывчатое разрушающее вещество и т.д. Общй ежегодный объем производства извести в мире превышает 120 млн т, в том числе в США, Японии, ФРГ, России он составляет по 10–20 млн т. Мощность известковых заводов достигает 0,5–1,0 млн т.

Известь является местным вяжущим веществом и достаточно широко применяется в строительстве. Используется обычно в качестве вяжущего в автоклавных способах производства безобжиговых окатышей и брикетов, причем для этих целей применяют строительную воздушную известь — продукт, получаемый из известковых и известково-магнезиальных пород обжигом их до возможно полного удаления углекислоты и состоящий преимущественно из окиси кальция. Содержание примесей глины, кварцевого песка и т.п. в карбонатных породах не

должно превышать 6–8 %. При большем количестве этих примесей в результате обжига получают медленно твердеющую гидравлическую известь.

Различают следующие виды воздушной извести: 1) негашеную комовую, 2) негашеную молотую, 3) гидратную (пушонку), 4) известковое тесто. При безобжиговом окусковании используют три первых вида воздушной извести. Известь негашеная комовая представляет смесь кусков различной величины, а известь негашеная молотая — продукт тонкого измельчения комовой извести. Гидратная известь — высокодисперсный сухой порошок, получаемый гашением комовой или молотой негашеной извести минимально возможным количеством воды, обеспечивающим переход оксидов кальция и магния в их гидраты. При получении известкового теста количество воды для гидратации берется таким, чтобы тесто содержало 50–55 % гидратов оксидов кальция и магния и 50–45 % механически и адсорбционно связанной воды.

До недавнего времени воздушную известь применяли только в негашеном виде. В 30-х годах В.И. Смирнов предложил применять известь в тонкоизмолотом негашеном виде. Он, а затем Б.В. Осин показали, что при определенных условиях возможно гидратное твердение негашеной извести, т.е. твердение при взаимодействии с водой с образованием сростка гидрата окиси кальция аналогично тому, как это имеет место при гидратации цемента. Условия нормального процесса гидратационного твердения извести сводятся к следующему (Осин).

1. Применение извести тонкого помола, что исключает перегрев материала, кипение воды и разрыхление структуры схватывающихся новообразований.

2. Соблюдение определенного водоизвесткового отношения, так как недостаток воды приводит к быстрому разогреву смеси, парообразованию и разрыхлению структуры, а избыток ее — к возникновению несхватывающейся рыхлой массы.

3. Отвод тепла или использование других приемов, не допускающих разогрева твердеющей смеси. Для этого понижают температуру гидратации примерно до нуля, применяют охлажденную воду, частично гасят известь перед ее применением, используют добавки — замедлители гидратации (ССБ, СДБ и др.)

4. Прекращение перемешивания растворной смеси на определенном этапе с целью сохранения возникшей кристаллизационной структуры твердения.

Качество извести в основном оценивается по содержанию в ней свободных оксидов кальция и магния (активности извести). Известь, предназначенная для производства автоклавных изделий, не должна содержать более 5 % окиси магния, так как малоактивная окись маг-

ния гидратируется с увеличением объема в уже затвердевшем известковом камне, что может привести к его деформации и разрушению. Условиям автоклавной обработки отвечает негашеная кальциевая известь, которую делают на три сорта, содержащих соответственно не менее 90, 80 и 70 % суммарного количества окисей кальция и магния.

Кроме того, известь по скорости гашения разделяют на быстрогасящуюся (не более 8 мин), среднегасящуюся (не более 25 мин) и медленногасящуюся (не менее 25 мин). За скорость гашения принимают время от момента смешения порошка извести с водой до момента достижения максимальной температуры и начала ее снижения.

В процессах безобжигового окускования известь имеет меньшие перспективы использования, чем вяжущие портландцементного типа. Это цемент, явные вяжущие свойства которого проявляются лишь в условиях автоклавной обработки (гидросиликатное твердение) или при взаимодействии с углекислым газом (карбонатное твердение).

Использование извести ухудшает санитарно-гигиенические условия труда. Кроме того, ее получают на сравнительно небольших установках, максимальная годовая производительность которых не превышает 400 тыс. т. Это обуславливает капитальные затраты, которые выше затрат на производство портландцементов на современных предприятиях примерно в 1,5 раза (Волженский..., 1979).

Помимо гидравлических цементных связок имеется группа цемента так называемого воздушного твердения, набирающих наибольшую прочность на воздухе (гипсовые, магнезиальные цементы и др.) Эти вяжущие производятся в ограниченных количествах и используются при безобжиговом окусковании лишь в отдельных случаях. Характеристики таких цемента даются при рассмотрении специальных методов окускования (гл. 13).

1.3. Классификация вяжущих и безобжиговых методов окускования

Безобжиговое окускование отличается разнообразием применяемых методов и предусматривает введение в шихту вяжущих или использование в этом качестве отдельных ее составляющих. Наша классификация вяжущих и безобжиговых методов окускования представлена на рис. 1.1.

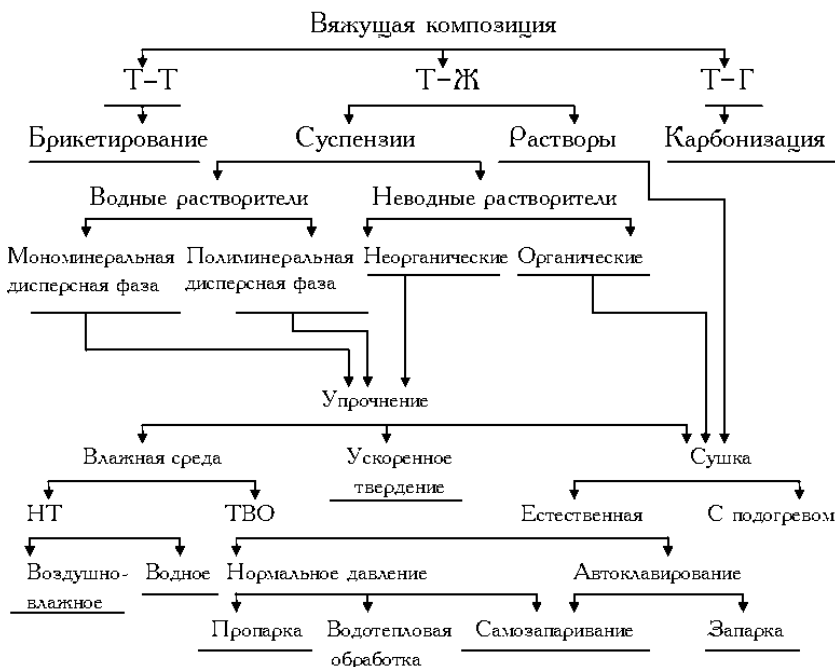


Рис. 1.1. Классификация вяжущих и безобжиговых методов упрочнения

На взаимодействии вяжущих типа Т–Т основаны методы уплотнения и брикетирования пластичных и термолабильных порошковых твердых тел. Полученные брикеты не подвергают дополнительному упрочнению, а сразу используют в металлургическом переделе. К данной группе методов относятся, например, горячее брикетирование и брикетирование с глинистыми связующими.

На применении вяжущих композиций типа Т–Г базируются различные методы карбонизации. Они предусматривают образование камне-видного тела в результате взаимодействия вяжущего, обычно извести, с диоксидом углерода или дымовыми газами при парциальном давлении CO_2 меньше или больше атмосферного, при нормальных и повышенных температурах, с использованием и без использования катализаторов.

Все остальные методы безобжигового окускования основаны на применении вяжущих композиций типа Т–Ж. Они могут быть разделены на методы сушки, упрочнения во влажной среде и комбинированные. При сушке влажность окружающей среды далека от насыще-

ния, что создает благоприятные условия для испарения воды из окучкованного материала. При этом рост прочности достигается за счет выпадения новообразований из пересыщенного раствора и/или удаления цеолитной влаги из межслоевого пространства и сближения коллоидных частиц на расстояние действия межмолекулярных сил. Сушку можно осуществлять как при нормальных (естественная сушка), так и при температурах выше комнатных (сушка с подогревом).

Цель упрочнения во влажной среде — создать оптимальные условия для взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды (жидкой фазы). Это взаимодействие осуществляется при нормальных температурах (НТ) и при тепловлажностной обработке (ТВО). ТВО можно проводить при нормальном и выше атмосферного (автоклавная обработка) давлениях паров дисперсионной среды, а нормальное твердение — в воздушно-влажной и водной средах. При нормальном давлении ТВО можно разделить на способы пропарки, водотепловой обработки и самозапаривания, а автоклавную обработку — на запарку и самозапаривание. При упрочнении в водной среде и водотепловой обработке изделия помещают в воду. При пропарке и запарке источником тепла является пар, подаваемый во внутреннее пространство агрегата для упрочнения. При самозапаривании температуру поддерживают внешним источником тепла (электроэнергия, дымовые газы и т.п.), нагревающим стенки агрегата для ТВО. Последняя существенно сокращает продолжительность упрочнения, причем спектр композиций, проявляющих вяжущие свойства, при автоклавной обработке выше, чем при обычных давлениях. Однако необходимо отметить, что автоклавная обработка, в отличие от других методов упрочнения, может производиться только в замкнутом сосуде, а потому является периодическим процессом.

Возможны также комбинации методов упрочнения во влажной среде и последующей сушки, впервые предложенные и разработанные автором (ускоренное твердение).

Эффективность безобжигового окучкования в значительной степени определяется рациональным сочетанием способа упрочнения и вяжущего. Рассмотрим некоторые из оптимальных сочетаний.

Вяжущие на основе молекулярно-дисперсных растворов (животный клей, крахмал, декстрин и т.п.) целесообразно использовать только при способах сушки. Эти связки относительно немногочисленны и не нашли широкого распространения в металлургии.

Вяжущие на основе коллоидно-дисперсных систем (суспензий) наиболее распространены. В этой группе композиции на основе неводных растворителей органического происхождения (смолы, пеки, дегти и др.) применяются при сушке. Они, как правило, не обеспечивают

необходимой термической стойкости окускованного продукта или не- влагостойки. Более всего используются вяжущие, в которых дисперс- ная фаза представлена водой или водными растворами солей, кислот и гидроксидов, а дисперсионная среда состоит из солей и оксидов или металлов. При этом возможно практически любое сочетание дисперс- ных фаз и дисперсионных сред (Лотош, 1988, №4).

Эти вяжущие можно разбить на две группы. Первая включает композиции, в которых дисперсионная среда представлена практически одним минералом (известь, обезвоженные кристаллогидраты солей и т.п.) Во второй группе среда состоит из нескольких основных мине- ралов (полиминеральные вяжущие). К полиминеральным относятся вяжущие портландцементного типа, жидкое стекло, магнезиальные цементы (оксид магния, затворенный хлористым или сернистым магни- ем) и многие другие. Вяжущие на основе воды и водных растворите- лей используются как в сушке, так и при упрочнении во влажной сре- де. При этом эффективность применения вяжущего в том или ином способе упрочнения во многих случаях известна заранее. Так, для маг- незиальных цементов и вяжущих фосфатного типа обычно предпочти- тельнее сушка, для связок портландцементного типа оптимальны мето- ды упрочнения во влажной среде (НТ и ускоренные). Поскольку вя- жущие свойства извести обычно недостаточны при ТВО и НТ, но существенно возрастают с дальнейшим повышением температуры, то их использование наиболее эффективно при автоклавной обработке.

Рассмотренная классификация является достаточно фундамен- тальной, так как охватывает все известные в настоящее время вяжущие и методы безобжигового упрочнения. Одновременно она определяет точ- ное место для вновь создаваемых способов и вяжущих.

В целом, с точки зрения поддержания необходимых значений тем- пературно-влажностных параметров, в процессах рудоподготовки могут быть созданы условия, существенно не отличающиеся от имеющихся в промышленности промстройматериалов. Ряд других факторов, влияю- щих на проявление вяжущих свойств, при рудоподготовке и в про- мышленности стройматериалов значительно разнится. Сформулируем эти различия.

В промышленности промстройматериалов, основном потребителе вяжущих, последние используются в чистом виде или в смеси с круп- ной (1,25–5 мм) и мелкой (0,63–1,0 мм) фракциями заполнителя (песка), а также со щебнем, размеры которого составляют 5–40 мм. В мелкой фракции песка не допускаются частицы менее 0,14 мм, содер- жание отмучиваемых примесей в нем не должно превышать 1 %, так как их наличие ухудшает качество бетона. В рудоподготовке, напротив, в контакте с вяжущим зачастую находятся компоненты, до 100 % мас-

сы которых составляют зерна менее 0,14 мм, представляющие комкующую часть шихты. В соответствии с классификацией В.И.Коротича к ней относятся частицы размером менее 0,2—0,4 мм, налипающие на поверхность зародышей при окомковании (Коротич, 1978).

Металлургия характеризуется разнообразием химико-минералогического состава шихт (железосодержащих, хромовых, марганцевых и т.д.) и в этой части предъявляет определенные требования к вяжущим: минимальная степень разубоживания пустой породой, отсутствие вредных для последующего передела примесей и другие.

Не совпадают водотвердые (В/Т) отношения металлургических шихт, цементов и бетонов в связи с тем, что цементу или бетону необходимо иметь определенную удобоукладываемость, подвижность и относительно продолжительные сроки схватывания, а металлургическая шихта для быстрого достижения максимально возможной прочности после окомкования должна быть более жесткой и иметь меньшие сроки схватывания. Кроме того, если к цементно-бетонным изделиям предъявляют требования по долговечности, исчисляемые десятилетиями, то к окускованным металлургическим шихтам они ниже, так как продолжительность хранения агломерата и окатышей обычно не превосходит нескольких месяцев. Однако для них чаще нужна повышенная прочность при высоких температурах и скоростях нагревания.

Анализ особых условий применения вяжущих показывает, что теоретические представления о процессах твердения чистых вяжущих и бетонов лишь отчасти могут быть использованы в рудоподготовке, о чем свидетельствуют и результаты наших исследований. Оказалось, например, что низкоактивные каустический магнезит и некоторые виды доменных шлаков набирают высокую прочность в контакте с хромовым концентратом, известь резко увеличивает активность в смеси с сульфидным медным концентратом и некоторыми другими высокодисперсными материалами, а высококачественный портландцементный клинкер (ПЦК) заметно теряет вяжущие свойства в смесях на основе пылей и шламов. Однако эти ярко выраженные особенности применения вяжущих в металлургии еще не стали предметом внимания других исследователей. Более того, зачастую в рудоподготовке все добавки, улучшающие реологические характеристики, называют вяжущими. Между тем, многие из них, например бентонит и другие глины, лигно-сульфонаты, сульфитно-дрожжевая бражка, сульфитно-спиртовая барда и т.д., собственно вяжущими не являются, составляя группу добавок — модификаторов (пластифицирующих и активных минеральных) (Хвостенков). Основное их отличие от вяжущих состоит в том, что они не образуют прочных камневидных структур.

Основы теории твердения цемента

К настоящему времени наиболее разработана теория твердения портландцементов и извести. Основные положения этой теории, рассматриваемой ниже, применимы также к анализу процессов упрочнения других видов гидравлических вяжущих.

2.1. Вяжущие портландцементного типа

2.1.1. Механизм и кинетика

Твердение портландцемента является следствием физико-химических процессов, протекающих в системе соль-вода, компонентами которых являются CaO , SiO_2 , A_2O_3 , Fe_2O_3 , CaSO_4 , H_2O и др.

Относительно механизма взаимодействия вяжущих с водой существуют две основные точки зрения.

В согласии с так называемой коллоидной теорией Михаэлиса (1892 г.) в результате проникновения воды в поверхностные слои частиц вяжущего и гидролитической диссоциации безводных силикатов кальция образуется коллоидная масса из мельчайших частиц гидрата. Твердение обусловлено уплотнением набухающих масс геля. Гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации, не обладают точным стехиометрическим составом. По мере адсорбции растворенной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соотношение C/S в геле увеличивается (Michaelis, 1892).

По кристаллизационной теории Ле Шателье (1881 г.) в результате растворения в воде безводных или частично гидратированных веществ и их реакции с водой возникает гидратное соединение. Исходное вяжущее переходит из более растворимого в менее растворимое состояние. Раствор оказывается пересыщенным по отношению к новообразованиям, что приводит к их выпадению из жидкой фазы. В результате одновременно совершающихся процессов растворения и кристаллизации при помощи небольшого количества жидкости масса исходного сыпучего материала превращается в кристаллический сросток менее растворимого продукта. Механическая прочность последнего определяется силами сцепления зерен между собой (Le Chatelier). Схема Ле Шателье, в частности, хорошо объясняет явления, происходящие при гидратации гипса. Применительно к процессам твердения портландце-

мента она разделяется некоторыми современными зарубежными исследователями (Martin).

А.А. Байков (1923 г.) использовал рациональные стороны обеих концепций, создав коллоидно-химическую теорию твердения гидравлических вяжущих (Байков). Его теория разработана применительно к твердению портландцемента. Согласно А.А. Байкову, химические превращения, происходящие при затворении, могут быть выражены следующим уравнением:



Однокальциевый гидросиликат в воде весьма слабо растворим и долгое время остается в коллоидном состоянии, однако постепенно перекристаллизовывается, а затем уплотняется и упрочняется за счет связывания воды в результате химической реакции. Наличие кристаллов гидросиликатов кальция получило прямое подтверждение.

Так, при исследовании гидратированных образцов под электронным микроскопом отчетливо видны характерные кристаллы гидросиликатов кальция, которые составляют большую часть гелеобразных новообразований (Ларионова...)

На основании более поздних работ можно считать, что при взаимодействии портландцемента с водой образуются гидросиликаты переменного состава, имеющие тенденцию к переходу в $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Бабушкин..., 1962).

Гидроокись кальция, по А.А. Байкову, переходит в раствор до его насыщения, а затем она, не растворяясь, образует коллоидный раствор. Как вещество заметно растворимое, гидроокись кальция в дальнейшем постепенно перекристаллизовывается. Однако последующие исследования, например (Нехорошев...), показывают, что продуктом гидратации является не гидроокись, а так называемый квазигидрат окиси кальция, который представляет, по-видимому, твердый раствор или прорастание фаз $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CSH. Содержание квазигидрата соответствует количеству $\text{Ca}(\text{OH})_2$, следующему из стехиометрии реакции гидратации силикатов кальция. В его состав за счет сорбционных процессов может входить до 30 % Fe_2O_3 .

Содержащийся в портландцементе белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, по-видимому, не гидролизует, хотя это термодинамически возможно, а лишь гидратируется с образованием $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^1$.

¹ Термодинамический анализ возможных взаимодействий при гидратации портландцемента рассмотрен ниже.

Явления, в результате которых цементное тесто приобретает связность и прочность и превращается в твердое монолитное тело, носят, по А.А. Байкову, чисто физико-механический характер. Химические процессы завершаются почти нацело уже через несколько часов (не более суток) после затворения вяжущего с образованием непрочной рыхлой массы. Превращение ее в камневидное тело происходит в основном в течение следующих нескольких дней или недель за счет образования кристаллического сростка гидроокиси и гидросиликатов кальция. Период кристаллизации наиболее длителен и характеризуется незначительным выделением тепла.

В согласии с А.А. Байковым, при затворении вяжущего водой имеется так называемый подготовительный период, в котором происходит образование насыщенного раствора. Разогревание смеси в этот момент незначительно, так как процесс растворения эндотермичен. Лишь по достижении насыщения цементное тесто за счет тепла реакции гидратации начинает быстро разогреваться.

В зависимости от условий (минералогического состава, количества воды и добавок, температуры, перемешивания и др.) интенсивность и моменты окончания отдельных периодов (подготовительного, бурной химической реакции, перекристаллизации) могут значительно меняться.

П. А. Ребиндер развил взгляды А.А. Байкова представлениями о самопроизвольном диспергировании зерен портландцемента и коагуляционном структурообразовании в системе цемент — вода. Согласно его теории вода, адсорбируясь на поверхности гидрофильных цементных частиц, проникает в микротрещины и расклинивает их. Расклинивающие силы особенно велики, если вводятся ПАВ, легко адсорбирующиеся на твердой фазе (сульфитно-спиртовая барда, глюкоза и др.), которые снижают поверхностное натяжение твердого вещества, уменьшают силы сцепления между частицами и облегчают проникновение воды в микротрещины. В результате происходит раскалывание зерен по слабым местам и дефектам кристаллической решетки, т.е. пептизация — самопроизвольное диспергирование и образование коллоидных частиц. Наряду с адсорбционной возможна также и химическая пептизация. Она вызывается процессом гидратации по микротрещинам, сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы, что приводит к появлению внутренних напряжений, диспергирующих вещество (Ребиндер, 1956).

Возникающая коагуляционная структура является тиксотропной (обратимой), т.е. после механического разрушения самопроизвольно восстанавливается и приобретает первоначальную прочность. Тиксотропность коагуляционной структуры обусловлена тем, что в этот момент сцепление коллоидных частиц обеспечивается лишь силами ван-

дурваальсого вэаимоедствиа. Со времем при продолжающейсэ пептизации вяжущего структура упрочняется за счет увеличения числа коллоидных частиц. Коагуляционное структурообразование, по П.А. Ребиндеру, есть физико-химическое выражение процесса схватывания портландцемента.

Ряд положений, высказанных А.А. Байковым и П.А. Ребиндером, установлен исследованиями. В частности, экспериментальное подтверждение топохимического механизма гидратации минеральных вяжущих веществ приводится М.А. Сорочкиным с соавторами (Гидратация...; Топохимический...) Установлено также, что кристаллизационному срастанию должен предшествовать процесс коагуляции на близком расстоянии (Гранковский...) На примере $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ показано, что величина микронапряжений поддается регулированию. Она растет с уменьшением водотвердого отношения (B/T) и размеров частиц, снижается при введении наполнителей (SiO_2), кристаллических затравок (гидроокиси магнезия) или электролита ($CaSO_4$).

Подтверждены представления А.А. Байкова и П.А. Ребиндера о гидратации как о процессе, сопровождаемом образованием коллоидной промежуточной фазы с высоким значением поверхностной энергии (Хвостенков). Однако точка зрения А.А. Байкова о том, что гидратация цемента происходит в твердой фазе, многими исследователями не разделяется. Ряд возражений против нее, высказанных Ю.М. Буттом и Л.Н. Рашковичем (Бутт..., 1961), представляются хорошо аргументированными. Эти авторы считают, что после или параллельно диспергации вяжущее переходит в раствор, а из него выпадают менее растворимые новообразования. Связывание растворенных компонентов в новообразования приводит к дальнейшему растворению клинкерных минералов. Возникшие в большом количестве мелкие кристаллы новообразований начинают расти. В результате исходная малопрочная коагуляционная структура упрочняется за счет появления кристаллических мостиков между зернами и срастивания их непрерывно кристаллизующимся веществом.

В ряде работ развивается точка зрения, примиряющая топохимический (твердофазный) и кристаллизационный (растворный) механизмы взаимодействия вяжущих с водой. При этом указывается, что один механизм не может описать твердения различных вяжущих, а при твердении портландцемента реализуются оба механизма (Сычев, 1971; Панченков...; Поллак...) Отмечается большое количество общих моментов в теориях Ле Шателье и Михаэлиса (Капранов).

При изменении температуры рассмотренные закономерности гидратации в основном сохраняются, отличия не носят принципиального характера.

При переходе на более высокие уровни изотермического режима твердения цементов существенно сокращается продолжительность индукционного (подготовительного, по А.А. Байкову) периода (Бобров), а скорость тепловыделения dQ/dr при гидратации возрастает, сокращается и время достижения максимальных значений dQ/dr (Заседателей...):

Температура среды твердения, °С	20	40	60	80	100—174
Время достижения $dQ/dr_{\max}$, ч	12	4	3	2,5	2,0

Состав новообразований в образцах, твердеющих при повышенных температурах, существенно не отличается от фиксируемого в условиях обычных температур (Влияние..., 1970).

Известное влияние на рассмотренный механизм и кинетику гидратации портландцемента оказывают алюминаты и гидроферриты кальция.

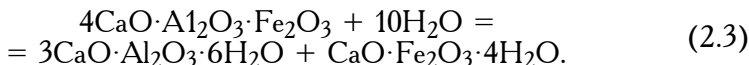
Трехкальциевый алюминат по механизму гидратации заметно отличается от C_3S . При затворении тонкоизмельченного порошка C_3A в дистиллированной воде, взятой с большим избытком, уже через несколько минут при комнатной температуре в значительном количестве появляются гексагональные пластинчатые кристаллы. Они хорошо видны среди гелеобразных новообразований в чистых минералах и в глиноземистом цементе как в световом, так и в электронном микроскопах (Ларионова...) Их состав отвечает формулам C_4AH_{19} и C_4AH_{13} (Бобров..., 1970). Со временем гексагональные пластинки переходят в кубические кристаллы, отвечающие по составу C_3AH_6 . Переход, в зависимости от наличия примесей, количества воды затворения, температуры и других факторов, может завершаться в сроки от нескольких дней до нескольких месяцев. Упрощенно процесс гидратации трехкальцевого алюмината можно представить следующим образом:



Изменение температуры неоднозначно влияет на скорость гидратации C_3A . На начальном этапе, сразу после затворения, повышение температуры увеличивает скорость гидратации, но при 20—30 °С реакция через некоторое время резко замедляется. Такая закономерность объясняется тем, что гидратация прекращается после достижения в растворе близкого к равновесному молярного отношения $CaO/Al_2O_3 = 3$. При более высоких температурах это отношение достигается быстрее. Если при 22 °С оно через 30 мин составляет 8,85, а через трое суток — 2,92, то при 40 °С через 2 мин гидратации оно равно 7,47, а через 2 года — 3,34 (Бобров..., 1970). Замедляют гидратацию и экранирующие пленки $Al(OH)_3$ (Фазовые..., 1971). Повышение температуры сдвигает состав гидроалюминатов в сторону образования менее водных соединений (Бобров..., 1974).

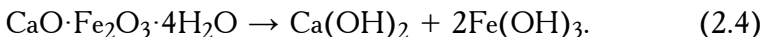
Механизм гидратации C_3A различен также для поверхностного слоя и объема минерала (Сорочкин..., 1970), что существенно лишь при гидратации весьма дисперсных вяжущих, не применяемых пока в металлургии.

Механизм гидратации алюмоферритов кальция изучен недостаточно². Обычно полагают, что он сводится к гидролизу с образованием гидроферритов кальция и трехкальциевого гидроалюмината:



Считают, что первоначально гидратация протекает с гидролитическим отщеплением гидрогемита C_4FH_4 и образованием гексагональных пластинок гидроалюминатов кальция C_4AH_{19} (в избытке воды) или C_4AH_{12-13} (в тесте). Как и при гидратации C_3A , гексагональные кристаллы затем медленно перекристаллизуются в кубические, отвечающие по составу C_3AH_6 (Бутт..., 1969). Петрографические исследования продуктов гидратации C_4AF указывают на возможность изоморфного внедрения ионов Fe^{3+} в решетку гидроалюминатов кальция. В результате при температурах около $0^\circ C$ образуются твердые растворы $C_4(A,F)H_{13}$. При $20-25^\circ C$ они распадаются с образованием другой серии твердых растворов — $C_3(A,F)H_6$ (Горшков...)

В благоприятных условиях проходит более полный гидролиз алюмоферритов кальция с образованием гидроокисей кальция и железа, так как разложению подвергается гидрогемит (Журавлев...):



В последующих исследованиях показано, что процессу гидратационного твердения C_4AF свойственны те же закономерности, что и твердению C_3A . В обоих случаях нарастание пластической прочности происходит неравномерно, в два этапа, обнаруживается оптимум прочности по дисперсности. Однако абсолютные значения конечной прочности твердеющих суспензий C_4AF значительно выше, чем C_3A , и фазовые превращения гидратных новообразований не сопровождаются таким резким понижением прочности. Повышение температуры гидратации C_4AF от 5 до $50^\circ C$ приводит к ускорению нарастания прочности в начальный период. При этом итоговая прочность структур твердения максимальна при $20^\circ C$ и минимальна при $50^\circ C$ (Санжаасурэн...)

² Подробнее о гидроферритах см. в работе (Химия...)

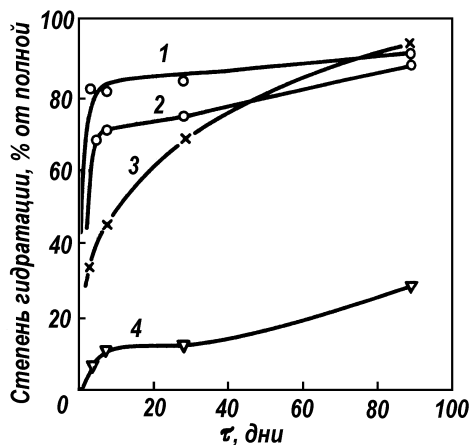


Рис. 2.1. Скорость гидратации различных клинкерных минералов (Некрасов)

1 — C_3A ; 2 — C_4AF ; 3 — C_3S ; 4 — C_2S

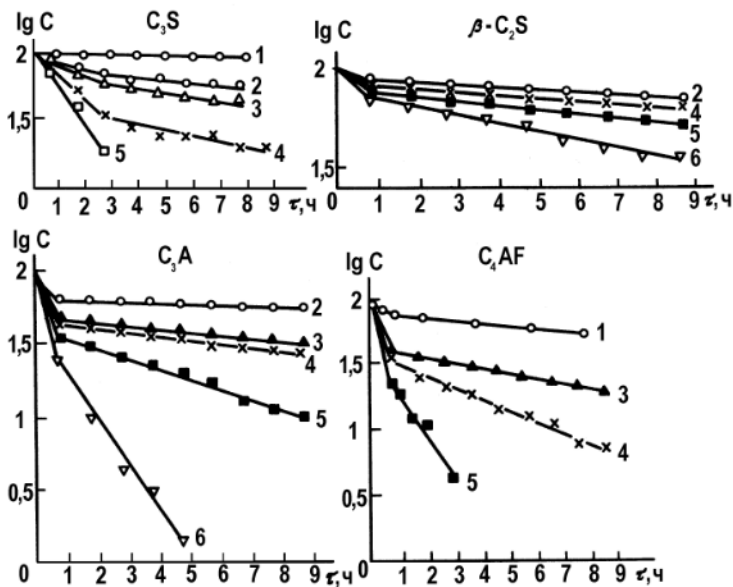
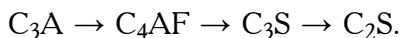


Рис. 2.2. Кинетика гидратации мономинеральных цементах при различных температурах

При t , °C: 1 — 25; 2 — 50; 3 — 75; 4 — 100; 5 — 150; 6 — 200 (Лукацкая...)

Различный механизм гидратации отдельных составляющих портландцемента обуславливает неодинаковую скорость их взаимодействия с водой. Последняя уменьшается в следующем порядке (Некрасов; Лукацкая...):



Это, в частности, следует из данных рис. 2.1 и 2.2.

2.1.2. Влияние добавок

Влияние добавок на процессы твердения цемента может быть весьма существенным, но до сих пор единой точки зрения на механизм их действия нет.

А.А.Байков и Н.Н.Лямин делят добавки на две группы — замедлители и ускорители процесса гидратации (Байков). В более поздних работах выделяют третью группу: добавки — ускорители процесса кристаллизации (Бутт..., 1961; Саталкин...)

К замедлителям гидратации относят хорошо растворимые в воде соли, не вступающие во взаимодействие с цементом и продуктами его гидратации. Они, например NaCl, снижают концентрацию воды в растворе и тем самым в соответствии с законом действующих масс замедляют скорость гидратации. Это видно из следующего (Байков):

Количество NaCl в растворе, %	Начало схватывания	Конец схватывания
0,0	1 ч 35 мин	6 ч 20 мин
2,5	2 ч	7 ч 15 мин
5,0	2 ч 5 мин	8 ч
10,0	5 ч 35 мин	11 ч 10 мин
25,0	6 ч	14 ч

К добавкам — ускорителям гидратации А.А. Байков и Н.Н. Лямин относят соли, вступающие во взаимодействие с гидратом окиси кальция и образующие с ним новое соединение, менее растворимое, чем $Ca(OH)_2$. Вследствие этого ионы Ca^{2+} постоянно выводятся из зоны реакции, способствуя ускорению гидратации цемента по (2.1). К этой группе относятся сода (Na_2CO_3), щавелевокислый калий ($K_2C_2O_4$). При добавлении к воде 20 % Na_2CO_3 начало схватывания портландцемента сокращается с 1 ч 40 мин до 5 мин, а конец — с 8 ч 45 мин до 15 мин (Байков). Обширный класс добавок — ускорителей составляют хорошо растворимые в воде электролиты (в количе-

стве до 0,5 %). К ним относят NaOH, KOH, хлориды калия и магния, Na₂SO₄ и др.

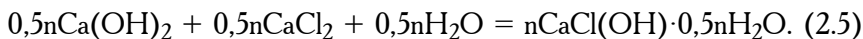
Добавки — ускорители процесса кристаллизации предложены в 1951 г. Ю.М.Буттом (Бутт..., 1961). Кристаллическими затравками (0,5—3,0 %) служат бой силикатного кирпича и других автоклавных известково-песчаных изделий, искусственные или природные кристаллические гидросиликаты и т.п. Эти добавки наиболее целесообразно применять при автоклавировании (Бутт..., 1968; Ратинов..., 1968).

Действие некоторых широко применяемых добавок на процессы твердения портландцемента рассмотрено ниже.

Хлориды. Механизм действия большинства этих добавок-электролитов недостаточно выяснен. Их положительное влияние объясняют тем, что они повышают растворимость извести и уменьшают переход в раствор кремнезема, вызывают быструю коагуляцию коллоидных фаз цементного теста, значительно интенсифицируют процесс кристаллизации продуктов гидратации. Из хлоридных добавок наибольшее распространение получил хлористый кальций. Его влияние на процессы твердения изучено достаточно полно и подробнее рассмотрено далее (Приходченко...; Влияние..., 1980; Бердов...; Влияние..., 1986; Steg).

Добавки CaCl₂ в зависимости от его концентрации в растворе замедляют или ускоряют процессы схватывания цемента (рис. 2.3).

Из данных рисунка следует, что процесс схватывания ускоряется в концентрированных растворах CaCl₂ и замедляется в слабых. Подобное влияние хлористого кальция на процессы твердения А.А.Байков объясняет следующим образом. В слабых растворах CaCl₂ не реагирует с Ca(OH)₂, что замедляет скорость схватывания. В концентрированных растворах он образует с Ca(OH)₂ малорастворимое соединение — хлорокись кальция, что ускоряет схватывание:



Однако при любой концентрации CaCl₂ его добавки повышают прочность гидратированных цементных образцов. Это объясняется тем, что по мере гидратации содержание воды в растворе понижается и, соответственно, возрастает концентрация CaCl₂, достигая величин, при которых начинается образование хлорокиси кальция, что резко ускоряет дальнейший процесс гидратации.

В некоторых исследованиях образование соединений типа хлорокиси кальция не подтверждено (Jambor). Более точно состав возникающих соединений отвечает 3CaO·CaCl₂·(12—16)H₂O. Выход гидросиликатов кальция при этом увеличивается, их состав сдвигается в сторону образования более основных, чем CSH (B), соединений типа C₂SH₂ (Teoreanu...; Ключев...)

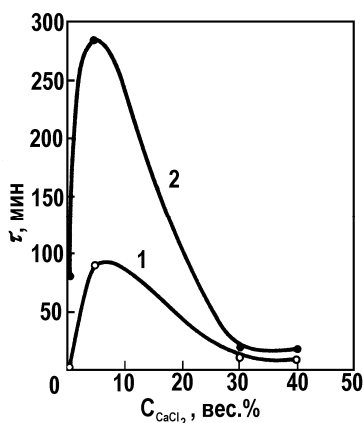
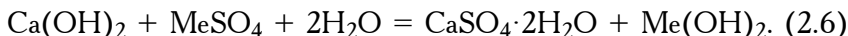


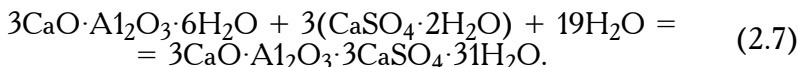
Рис. 2.3. Зависимость начала (1) и конца (2) схватывания от концентрации C_{CaCl_2} в воде затворения (Байков)

тормозит гидратацию C_3S и полностью предотвращает образование кристаллических гидратированных силикатов $a = C_2SH$ и $C_3SH_{1,5}$ (Chiocchio...)

Сульфаты. Эти добавки ускоряют процесс твердения цемента за счет обменных реакций, в которых связывается гидроокись кальция и образуется гипс (Курбатова..., Умань...) Если наряду с гипсом появляются легкорастворимые гидроокиси натрия, калия и других, то они, как показано далее, дополнительно ускоряют твердение (Пашенко...):



Наиболее широкое распространение из сульфатных добавок получил гипс. При гидратации цемента он взаимодействует с трехкальциевым гидроалюминатом:



Образующийся гидросульфалоюминат (этtringит) в воде и растворе известен малорастворим, поэтому легко выделяется даже при малых концентрациях аниона SO_4^{2-} уже в первые часы после затворения, в момент структурообразования (Мионов).

Хлористый кальций взаимодействует также с гидроалюминатами кальция, образуя в своих концентрированных растворах (4,5–6,0 N) высокохлоридный гидроалюминат ($C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 31H_2O$), а в менее концентрированных появляется низкохлоридный гидрохлоралюминат $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ (Берстнева..., Андреева..., 1973, №3). Лимитирующей стадией взаимодействия C_3A и $CaCl_2$ является диффузия в плёнке (К вопросу..., 1977). Повышение температуры гидратации стимулирует образование $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 31H_2O$. Однако введение хлористого кальция при автоклавной обработке

По данным С.М. Рояка с соавторами, в алито-алюминатных клинкерах гипс через 10 мин связывает 47 % алюминатных ионов (Рояк..., 1973). В высокоалюминатных цементах образование гидросульфоалюмината происходит мгновенно, но вследствие высокого пересыщения он весьма дисперсен и блокирует поверхность от дальнейшей гидратации, что наблюдается примерно в течение 5 ч. Гидросульфоалюминат, первоначально образующийся в виде тонкоигловчатых кристаллов, после связывания сульфата кальция переходит в низкосульфатную форму $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с кристаллами в виде гексагональных пластинок (Бутт).

Помимо трехкальциевого алюмината, гипс вступает во взаимодействие с алюмоферритами кальция, образуя твердые растворы гидросульфоалюминатов и гидросульфоферритов кальция, отвечающих составу $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При гидратации в водных суспензиях трехсульфатная форма этих соединений образуется при молярном отношении гипса к C_4AF более четырех, а при отношении менее четырех образуется моносульфатная форма (Андреева..., 1977). Гидросульфоалюминаты и гидросульфоферриты отличаются малой стойкостью и разлагаются при воздействии повышенных температур или при резком снижении щелочности жидкой фазы, например при карбонизации (Виноградов).

Характер влияния гипса на свойства цементного камня зависит от минералогического состава цемента, температуры твердения, количества и состава добавки и т.д.

В системе $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при пропаривании обнаружено, что прочность образцов с 16 % гипса возрастает при увеличении температуры от 20 до 50 °С. При ее повышении до 70 и 100 °С незначительный рост прочности обнаружен только для образцов поздних сроков твердения (90 сут). При этом содержании гипса прочность обусловлена в основном кубическим гидроалюминатом C_3AH_6 , количество которого возрастает с увеличением температуры и сроков твердения. При 25 и 32 % гипса прочность с повышением температуры падает во все сроки твердения, что объясняется изменением состава продуктов гидратации. Основным из них при высоком содержании гипса является эттрингит. Известно, что система $\text{C}_3\text{A} -$ сульфоалюминат имеет наибольшие коэффициенты линейного температурного расширения, что и обуславливает спады прочности при высоком содержании гипса (О деструкции...)

Учитывая данное обстоятельство и тот факт, что образующийся гидросульфоалюминат кальция уплотняет цементный камень и ускоряет процесс твердения, а избыток гипса приводит к резкому увеличению объема продуктов реакции, оптимальные добавки гипса для цемента

обычного состава принимают равными 6–8 %, для высокоалюминатного — 5–7, для низкоалюминатного — не выше 5 % (Никитина). При пропаривании добавка гипса может быть увеличена до 10–12 %, поскольку пористость пропаренных образцов в полтора раза выше (Иванов...) При автоклавной обработке оптимальная добавка гипса к цементу не превышает 2–3 %, так как гипс дегидратирует при температуре выше 107 °С, а сульфоалюминаты кальция разлагаются с образованием исходных веществ. При обычных температурах медленное разрушение цементов с добавками гипса начинается только через 1–2 года (Ларионова...)

Если взамен гипса использованы его α - и β -полугидраты (алебастры), то твердение образцов в первые сроки протекает более интенсивно, чем при добавлении гипса. Однако распад связки с образованием прозрачной изотропной массы и CaCO_3 начинается уже через 20 дней, конечная прочность таких образцов ниже (Ларионова...)

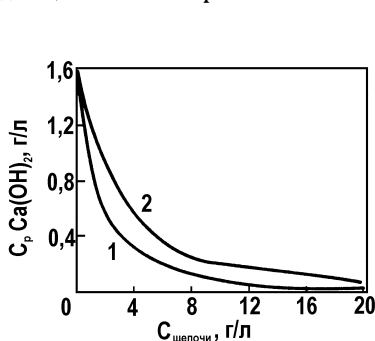


Рис. 2.4. Влияние гидроокисей щелочных металлов на растворимость $C_p \text{Ca(OH)}_2$ при 20 °С
Для раствора: 1 — NaOH; 2 — KOH (Виноградов)

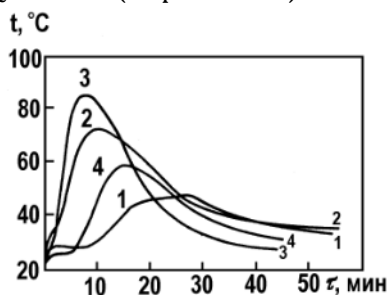


Рис. 2.5. Влияние добавок — ускорителей на величину и положение температурного максимума при гидратации цементного теста из алитового среднеалюминатного клинкера (Лукацкая...)
1 — без добавок; 2 — с 5 % $\text{Ca(NO}_3)_2$; 3 — с 3 % CaCl_2 ; 4 — с 5 % CaSO_4

Действие других сульфатных добавок изучено значительно слабее. Показано, что сульфат натрия в количестве 1–2 % от массы портландцемента повышает прочность его гидратированных образцов на 120–216 %. Образующееся при этом соединение имеет, по-видимому, формулу $4\text{CaO} \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{SO}_3 \cdot 0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ (Саввина...; Никитина...)

Щелочи. Сильно щелочная среда приводит к преобладанию среди продуктов твердения гидросиликата кальция C_2SH_n , препятствует более полному гидролизу алита с образованием $Ca(OH)_2$ и способствует прекращению гидролиза белита, алюмината и алюмоферритов кальция. Присутствие гидроокисей щелочных металлов резко сокращает растворимость $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе (рис. 2.4). Поэтому добавление щелочей обычно повышает относительную степень пересыщения раствора гидроокисью кальция, т.е. приближает начало и ускоряет процесс кристаллизации $Ca(OH)_2$ (Виноградов; Ершов...; Кривенко...; Концепция...) Последнее обуславливает ускоренный набор прочности образцов, конечное качество которых, однако, ниже, так как сокращается общее количество $Ca(OH)_2$ в связке, а образующиеся более основные гидросиликаты кальция имеют невысокую механическую прочность (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Прочность на сжатие ($кг/см^2$) продуктов твердения минералов портландцементного клинкера в зависимости от продолжительности твердения (Виноградов)

Минерал	t, сут				
	3	7	28	90	180
Алит (C_3S)	247	316	430	538	590
Белит ($\beta-C_2S$)	5	14	35	43	115
C_3A	77	83	72	96	66
C_4AF_4	117	124	147	185	279

Карбонаты. Добавки хорошо растворимых карбонатов (натрия, кальция) уменьшают щелочность среды твердения за счет связывания гидроокиси кальция из жидкой фазы в почти нерастворимый его карбонат. Это вызывает усиленный гидролиз силикатов кальция и ускоряет упрочнение образцов в первые сроки твердения. Малорастворимые карбонаты кальция и магния также улучшают показатели упрочнения, так как реагируют с продуктами гидратации клинкерных минералов с образованием малорастворимых карбоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ и карбосиликатов кальция неуставленного состава (Виноградов). Карбоалюминаты кальция кристаллизуются в виде тонких гексагональных пластинок (Химия...) и при длительном выдерживании на воздухе разлагаются на $CaCO_3$ (обычно кальцит и реже арагонит) и гель окиси алюминия (гипс либо байерит).

Нитраты. Известен ряд исследований, показавших эффективность использования в качестве добавок нитрата и нитрита кальция.

Установлено, что состав соединений, образующихся при введении нитрата кальция, зависит от температуры гидратации и концентрации добавки. При температурах от -10 до $+20$ °С и концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в растворе 0,61 моль/л при взаимодействии с C_3A образуется мононитрат $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При концентрации в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,22 моль/л и более при тех же температурах образуется ранее неизвестное соединение ориентировочного состава $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (11-13)\text{H}_2\text{O}$. Исследования в системе $\text{C}_3\text{A} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, ставившие целью моделирование процесса гидратации цементов, показали, что отмеченные закономерности сохраняются. Обычное количество нитрата кальция, вводимое в цемент, составляет 0,1–1,0 % (Розенберг...; Комарова...; Бердов...)

При введении 2 % нитрата кальция индукционный период снижается с 7 ч до 20 мин и существенно повышается прочность. Добавка 10 % нитрита повышает прочность образцов через 12 ч в 4 раза (Комарова...)

Влияние некоторых добавок-ускорителей на кинетику тепловыделения цемента показывают данные рис. 2.5: при введении добавок тепловыделение цементов достигает максимальных значений за меньший промежуток времени, продолжительность которого зависит от механизма действия и природы добавок.

Ряд работ посвящен изучению механизма совместного действия добавок.

Исследовано совместное влияние добавок гипса и хлористого кальция. Выяснено, что хлористый кальций наряду с обычным действием ускоряет взаимодействие C_3A и C_4AF с гипсом, причем соответственно образуются гидросульфоалюминаты и гидросульфоферриты кальция (К вопросу..., 1977; Tenoutasse; Попко; Изменение..., 1969).

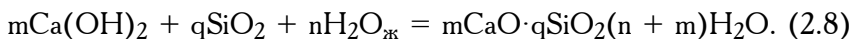
Введение хлористого натрия в водную суспензию трехкальциевого алюмината в присутствии гипса снижает прочность, наблюдаются также ее спады. В системах с отношением $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}$ более трех понижение прочности обусловлено, по-видимому, возрастанием внутренних напряжений в структуре твердения из-за повышения величин пересыщения по отношению к гидросульфоалюминату кальция, поскольку один из его компонентов (гипс) имеет более высокую растворимость в растворах хлористого кальция, чем в воде. В системах с отношением $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}$ не более 1 спады прочности в присутствии NaCl обусловлены переходом от этtringита к менее прочной структуре монохлорида гидрохлоралюмината (Андреева..., 1973, №4).

Помимо рассмотренных в качестве добавок — ускорителей твердения используют силикат-глыбу в количестве 2–6 % от веса вяжущего, небольшие количества (до 0,1 %) сульфитно-спиртовой барды,

0,1–0,3 % сульфаминовой кислоты, оксихлорид магния, комплексные добавки и ряд других.

2.2. Известково-песчаные смеси

При безобжиговом окучковании существенное значение имеют способности, предусматривающие применение связок, вяжущие свойства которых проявляются в условиях повышенных температур и давлений (методы автоклавной обработки). Наиболее распространенной добавкой в автоклавных способах является известь, которая, реагируя с кремнеземом шихты и другими ее компонентами в присутствии жидкой фазы, дает продукты взаимодействия, сходные с образующимися при гидратации портландцементов. Химизм процессов в общем виде может быть представлен следующим образом:



Автоклавное упрочнение в принципе возможно в атмосфере как насыщенного, так и ненасыщенного пара; механизм взаимодействия при этом существенно различен.

2.2.1. Атмосфера насыщенного водяного пара

Как известно, связь между равновесным давлением водяного пара P и абсолютной температурой T определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

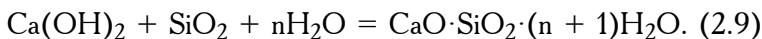
$$d\ln P/dt = \lambda/RT^2,$$

где λ — молярная теплота испарения (парообразования) при температуре T .

Отсюда следует, что определенной температуре автоклавирования соответствует строго фиксированное давление насыщенного пара в автоклаве (рис. 2.6).

По поводу механизма процессов автоклавного твердения в атмосфере насыщенного пара существуют две основные теории — химическая и физико-химическая (адсорбционная).

В соответствии с более ранней химической теорией Михаэлиса полагают, что при автоклавной обработке образуется гидросиликат кальция, связывающий исходную рыхлую композицию в монолит (Michaelis, 1911):



В.Ф. Журавлев считает, что в результате реакции образуется аморфный гидросиликат кальция $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, переходящий со временем в кристаллический. В.С. Завадский, учитывая состав материала, допускает также возникновение водных трехкальциевых феррита железа $\text{C}_3\text{F}_{n+1}\text{H}$ и алюмината C_3AH_6 .

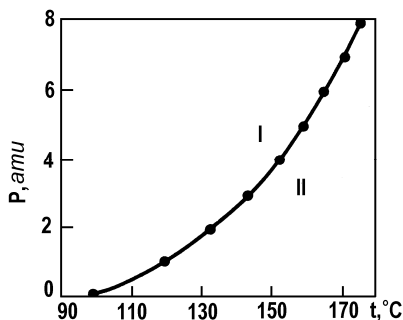


Рис. 2.6. Зависимость избыточного давления P насыщенного водяного пара от температуры

Водяной пар: I — ненасыщенный, II — пересыщенный

Эффект гидротермальной (автоклавной) обработки с позиций химической теории объясняется резким возрастанием скорости взаимодействия извести с кремнеземом при повышении температуры. Эта скорость становится практически приемлемой уже при 150–160 °С. По данным В.Н. Юнга, при 174,5 °С ($P = 8$ ати) она возрастает по сравнению с обычными температурами в 2^{15} – 4^{15} раза. Эти результаты согласуются с правилом Вант-Гоффа, по которому скорость элементарного химического акта повышается в 2–4 раза при увеличении температуры на 10 °С. Однако с ростом температуры лимитирующим этапом становится не элементарный химический акт, а диффузия исходных веществ к фронту и конечных — от фронта реакции, вследствие чего влияние температурного фактора постепенно падает. Так, подъем температуры на 10 °С в интервале 125–200 °С увеличивает скорость взаимодействия всего в 1,3 раза, причем особенно резко температурный коэффициент снижается при 175 °С и выше. Аналогичным образом изменяется прирост прочности. Повышение температуры обработки со 174,5 до 183 °С при ее длительности 8 ч увеличивает прочность образцов на 100 %, а от 183 до 191 °С — всего на 18 % (Бутт..., 1961).

Физико-химические представления о процессе автоклавного твердения известково-песчаных смесей разделяют В.Н. Юнг, А.В. Знаменский, К.Г. Дементьев, Г.Н. Сиверцев и др. (Розенфельд).

В.Н. Юнг считает, что при воздействии на кремнезем водных растворов извести, близких к насыщению, образуются вначале адсорбционные системы, которые со временем приближаются к стехиометрическим гидросиликатам $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если жидкая фаза близка к насыщенному раствору гидрата извести.

А.В. Знаменский и К.Г. Дементьев полагают, что между гидратом окиси кальция и кремнеземом протекают только адсорбционные процессы. Г.Н. Сиверцев склоняется к тому, что начальная стадия отвердевания обуславливается адсорбцией извести на поверхности кварцевых частиц в согласии с уравнением Фрейндлиха (Жуховицкий...):

$$X = akC_k^m,$$

где X — количество адсорбированной извести; a , k , m — коэффициенты, учитывающие природу участвующих в процессе веществ; C_k — концентрация адсорбированного вещества (в данном случае в растворе).

По нашему мнению, химическая теория более правомерна. Действительно, количества веществ, участвующих в чисто адсорбционных актах, как правило, не подчиняются стехиометрическим соотношениям. Сомнительно, чтобы образование фаз определенного состава и их переход в другие фазы могли осуществляться на поверхности частиц, минуя перекристаллизацию через раствор. С позиций адсорбционной теории трудно объяснить возникновение хорошо закристаллизованных промежуточных фаз, переходящих при дальнейшей обработке в другие, также хорошо закристаллизованные гидросиликаты. На значительную роль чисто химических актов при твердении известково-песчаных композиций указывает отмеченная зависимость скорости процессов от температуры. Тем не менее нельзя полностью отрицать наличие и адсорбционных стадий взаимодействия в системе окись кальция — кремнезем — вода, особенно в начальный момент. Однако их роль, по видимому, незначительна (Бутт..., 1961).

Вопрос о месте взаимодействия является одним из основных в теории гидротермальной обработки.

А.В. Волженский, Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович и др. полагают, что образование гидросиликата кальция протекает в водном растворе с участием ионов OH' . Последние гидратируют инертные молекулы SiO_2 , делая их реакционноспособными по отношению к ионам Ca^{2+} (Волженский..., 1963; Бутт..., 1961).

И.А. Хинт предполагает наличие твердофазовой реакции между известью и кремнеземом, ссылаясь на то, что с повышением плотности известково-песчаных изделий увеличивается их прочность в результате автоклавной обработки (Хинт).

С учетом изложенного можно предположить следующий механизм твердения известково-песчаных смесей в атмосфере насыщенного пара.

Взаимодействие между известью и кремнеземом начинается после их растворения в воде. Разный характер (рис. 2.7) изменения растворимости этих веществ при повышении температуры приводит к тому, что вначале реакция протекает в насыщенном по извести растворе, в котором устойчивы высокоосновные гидросиликаты. Они выпадают до тех пор, пока раствор насыщен известью. После ее связывания в растворе повышается относительная концентрация кремнезема, вследствие чего начинают образовываться менее основные гидросиликаты.

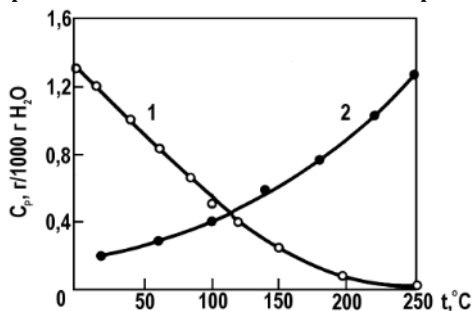


Рис. 2.7. Растворимость C_p гидрооксида кальция и аморфной кремнекислоты в чистой воде при различных температурах (Бутт..., 1961)
1 — Ca(OH)_2 ; 2 — SiO_2

Выпадающие новообразования высокодисперсны. Гидросиликаты кальция часто представлены желатинообразным веществом с размерами частиц не более $100\text{--}300 \text{ \AA}$. Такие частицы удерживают за счет адсорбционных сил большое количество воды, что приводит к образованию коллоидной структуры, препятствует растворению исходных компонентов и метастабильных промежуточных фаз. Однако высокодисперсная масса новообразований, по мере того как раствор по отношению к ним становится насыщенным, постепенно перекристаллизуется.

2.2.2. Атмосфера ненасыщенного водяного пара

В отдельных случаях при автоклавном упрочнении используют ненасыщенный (перегретый) водяной пар, что приводит к испарению воды из изделий вплоть до полного удаления влаги. В последнем случае остаются две возможности взаимодействия извести с кремнеземом: между двумя твердыми или между твердой и парообразной фазой. Рассмотрим возможный при этом механизм реакций.

Согласно одной из гипотез пары воды, адсорбируясь мономолекулярным слоем на поверхности компонентов, снижают их поверхностную энергию и облегчают отрыв молекул исходного вещества, что ускоряет взаимодействие между двумя твердыми фазами.

Второй вероятный механизм гидратации допускает взаимодействие только между твердой известью и паром, содержащим кремнезем, и основан на явлении пневматоллиза. Последнее состоит в том, что при определенных давлениях и температурах пар способен растворять кремнезем в количествах, в ряде случаев превышающих его содержание в воде. Известь при этом растворяется в значительно меньшей степени.

Хотя существуют определенные теоретические предпосылки автоклавного синтеза гидросиликатов кальция в ненасыщенной атмосфере, его практическое осуществление обычно приводит к неудовлетворительным результатам. Значительно возрастает время упрочнения изделий, о чем свидетельствуют исследования Нагаи, Корвина, Флинта, Ю.М. Бутта, Л.Н. Рашковича и др. (Бутт..., 1961). Поэтому А.В. Волженский отмечает, что если перегретый пар и допустим при запаривании материалов по способу Михаэлиса, то только в пределах, гарантирующих обязательное сохранение жидкой воды в изделии (Волженский). Последнего можно достичь введением в обрабатываемый материал хорошо растворимых веществ.

А.В. Волженский, вводя в запариваемые изделия гидроокиси натрия и калия, за короткое время получал при давлениях 15–18 ати и температурах 270–300 °С образцы с прочностью на сжатие 600–800 кг/см² (Бутт..., 1961).

Положительное влияние хорошо растворимых соединений основано на повышении температуры кипения растворов с увеличением концентрации добавок, что предотвращает испарение воды. Однако интересные идеи А.В. Волженского о возможности повышения температуры гидротермальной обработки введением хорошо растворимых соединений пока не нашли практического применения из-за высокой стоимости пригодных для этой цели веществ.

2.3. Продукты гидратации

Анализ процессов твердения портландцементов и известково-песчаных смесей показывает, что механизм их гидратационного упрочнения имеет много общего, при этом в принципе возникают одни и те же новообразования. Увеличение температуры приводит к повышению скорости взаимодействия и сокращению времени обработки изделий.

Однако и до настоящего времени состав и последовательность образования продуктов гидратации, их физико-химические свойства изучены недостаточно. Имеющиеся сведения нередко весьма противоречивы, как, например, данные о содержании воды в кристаллогидратах. Это объясняется тем, что одна часть воды в продуктах гидратации входит в решетку соединения, например в виде гидроксильных групп, а другая ее часть содержится в цеолитной форме и может обратимо удаляться.

В мелкокристаллических фазах возможна простая адсорбция значительных количеств воды. В прежних исследованиях не уделялось должного внимания унификации дисперсности исходных материалов, водотвердому отношению В/Т, количеству и составу примесей и другим факторам, оказывающим существенное влияние на состав и количество новообразований. Трудность изучения новообразований усугубляется тем, что несколько различных фаз могут иметь одинаковый химический состав.

В отсутствие достаточно надежных экспериментальных данных по составу и последовательности появления новообразований существенное значение приобретает термодинамический анализ.

2.3.1. Термодинамический анализ

Этот метод при изучении вяжущих достаточно эффективен, так как в принципе позволяет предсказать не только равновесный состав продуктов гидратации, но, используя ряд особенностей системы вяжущее — вода, и оценить последовательность их появления.

Особенность такой системы заключается в том, что ее можно рассматривать как состоящую из чистых конденсированных веществ.

Это следует из того, что не только компоненты, входящие в состав портландцемента (известь, кремнезем), но и продукты гидратации имеют относительно невысокую растворимость в воде. Последовательность появления новообразований в таких системах для однотипных реакций определяется по правилу В.И. Бабушкина и О.П. Мчедлова-Петросяна (Бабушкин..., 1972):

$$\Delta E = \Delta Z^0,$$

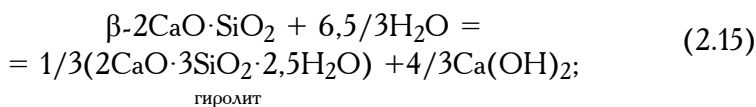
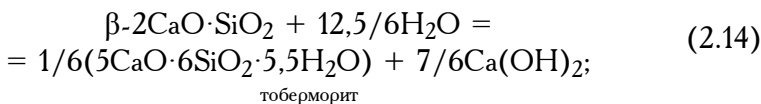
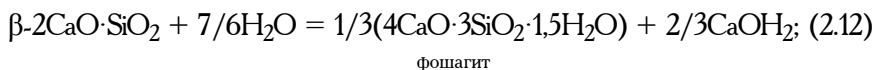
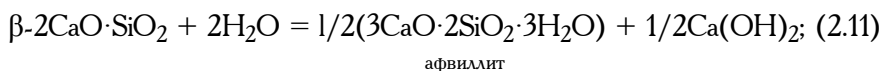
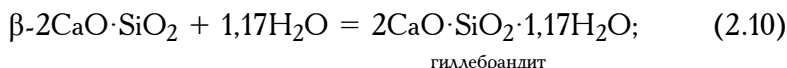
где ΔE — разность между энергией активации прямой и обратной реакций, определяющая скорость суммарного процесса;

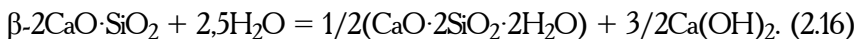
ΔZ^0 — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала.

При этом полагают, что рассматриваемые реакции гидратации имеют однотипные механизмы. В таких процессах переход от менее устойчивого к более устойчивому соединению осуществляется последовательно с уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т.е. выполняется известное правило Оствальда. Следует, однако, учитывать, что это правило может нарушаться под влиянием других факторов, например подложки (Полак), но обычно достаточна разность в 0,5 ккал, чтобы отдать предпочтение какой-либо реакции (Бабушкин..., 1962).

Ниже приводятся основные данные термодинамических расчетов, относящиеся только к системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Это ограничение, сокращая объем излагаемого материала, существенно не искажает общей картины гидратации цементов и известково-песчаных смесей, так как основными цементирующими соединениями в них являются гидросиликаты кальция.

Гидратация β -двухкальциевого силиката. Тепловой эффект (ΔH^0_{298}) и изобарно-изотермический потенциал рассмотрены для следующих реакций:





окенит

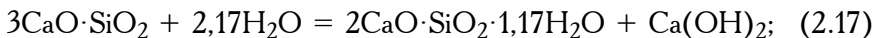
Исходя из рассчитанных значений ΔZ , можно полагать, что при нормальных температурах вначале образуются ксонотлит и гиролит, превращающиеся далее в фошагит или тоберморит, а затем — в гиллебрандит. При повышении температуры до 100 °С возможно образование фошагита, переходящего в гиллебрандит, а при температурах более 100 °С образование гиллебрандита происходит сразу, без побочных реакций (Бабушкин..., 1972).

Порядок появления новообразований при нормальных температурах исходя из значений ΔE отличается от определенного по величинам ΔZ . Вначале образуется ксонотлит, превращающийся затем в фошагит или гиллебрандит и далее — в гиролит и тоберморит.

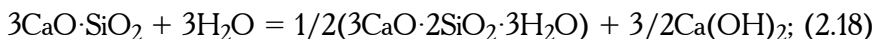
При повышенных температурах может образовываться только гиллебрандит.

Определение последовательности выпадения новообразований по значениям ΔZ показывает, что гидратация $\beta\text{-C}_2\text{S}$ происходит с постоянным изменением состава гидросиликатов в сторону увеличения отношения CaO/SiO_2 и находится в хорошем согласии с данными экспериментальных исследований. Оно также согласуется с известными данными о том, что основная часть цементного геля представлена тоберморитоподобными гидросиликатами. Если учесть, что тобермориты имеют довольно неопределенное отношение C/S , составляющее 0,8—1,7, то расхождения, выявляющиеся при сопоставлении результатов анализа и экспериментальных исследований, представляются допустимыми.

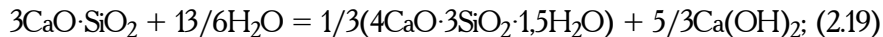
Гидратация трехкальциевого силиката. Отсутствие некоторых данных затрудняет проведение термодинамических расчетов для всех возможных реакций, в связи с чем были рассмотрены только следующие:



гиллебрандит



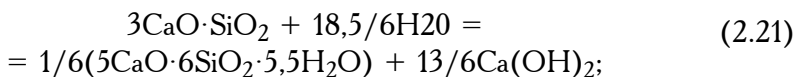
афвиллит



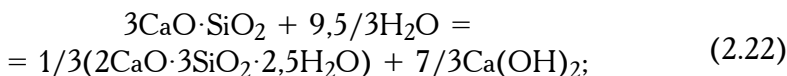
фошагит



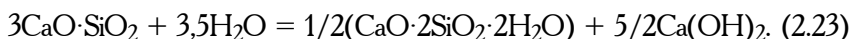
ксонотлит



тоберморит



гиролит



окенит

Из выполненных расчетов следует, что гидратации C_3S соответствуют более значительные отрицательные значения ΔZ и ΔE , чем гидратации $\beta\text{-C}_2\text{S}$, что и обуславливает большую реакционную способность. Судя по величинам ΔZ , при нормальных температурах вначале образуются афвиллит и окенит, затем более устойчивый ксонотлит, далее гиролит (C/S колеблется от 0,5 до 1,0 и более), фошагит, тоберморит и, наконец, гиллебрандит. С повышением температуры порядок появления новообразований почти не изменяется, несколько возрастает относительная устойчивость ксонотлита (Бабушкин..., 1972).

Порядок появления новообразований исходя из значений ΔE отличается от определенного по величинам ΔZ . Вначале образуются афвиллит и ксонотлит, затем фошагит и гиллебрандит и далее — тоберморит, гиролит и окенит. Этот порядок выпадения новообразований представляется более правильным, так как в соответствии с ним одним из наиболее устойчивых соединений оказывается тоберморит.

Поскольку продукты гидратации C_3S представляют основную часть гидросиликатов, образующихся при взаимодействии портландцементов с водой, то отсюда следует, что тоберморитоподобные соединения должны составлять основную часть цементного геля. Этот вывод согласуется с современными представлениями о структуре цементного камня.

Общее для гидратации C_3S и C_2S состоит в том, что устойчивость гидросиликатов возрастает при увеличении водотвердого отношения ($\text{В}/\text{Т}$) и понижении температуры. Для суспензий C_3S и C_2S оптимум $\text{В}/\text{Т}$ составляет соответственно более 5 : 1 и 3 : 1, при этом в первой системе тепловой эффект реакций увеличивается в 2–2,5 раза, а во второй — в 1,5–2 раза (Мчедлов-Петросян..., 1970).

Реакции в системе известь — кремнезем — вода. Для этой системы методом расчета по составам оценены величины ΔZ реакций образования гиллебрандита, афвиллита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита, тоберморита, пломбиерита, гиролита и окенита (Бабушкин..., 1972). Основные результаты расчетов позволяют сделать следующие выводы.

Изобарно-изотермические потенциалы появления всех новообразований независимо от соотношения кремнезема и извести имеют отрицательные значения, т.е. появление любого из обсуждаемых кристаллогидратов термодинамически возможно.

Для состава $C/S = 2 : 1$ и более основных в интервале температур $25-200^\circ\text{C}$ вероятнее всего образование гиллебрандита. Для составов, имеющих $C/S = 3 : 2$, $4 : 3$ и промежуточных между ними, наиболее предпочтительно появление фошагита. При отношении $C/S = 1 : 1$ и температурах до 90°C более устойчивы тобермориты, а выше 100°C — ксонотлит. При отношении $C/S = 5 : 6$ и температурах до 220°C также наиболее стабильны тобермориты, а выше 220°C — ксонотлит. Для состава $C/S = 2 : 3$, $1 : 2$ и более кислых при температурах до 200°C предпочтительнее образование гиролита.

В отсутствие избытка SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наиболее устойчивы гиллебрандит, фошагит и ксонотлит (последний только при температурах выше 100°C). Тоберморит и гиролит стабильны при низких температурах, однако имеют тенденцию к переходу в ксонотлит при $170-220^\circ\text{C}$ и более. Во всем интервале температур наименее устойчивы афвиллит и окенит. Первый имеет тенденцию к переходу в фошагит, а второй — в гиролит и тоберморит.

При избытке $\text{Ca}(\text{OH})_2$ все гидросиликаты стремятся к переходу в гиллебрандит, а при избытке SiO_2 — в гиролит. Исключение составляет афвиллит, который при избытке кремнезема имеет тенденцию к превращению в гиролит только при температурах до 175°C . При более высоких ее значениях предпочтительным является процесс перехода афвиллита в фошагит.

На порядок выпадения новообразований из раствора, помимо величин ΔZ и ΔE , значительное влияние оказывает стадия кристаллизации. Будучи фазовым превращением, она подчиняется уравнению изобары:

$$d\ln K_p/dT = \Delta H_n/RT^2,$$

где ΔH_n — теплота фазового перехода.

Изменение ΔZ процесса кристаллизации всех гидросиликатов отрицательно (Бабушкин..., 1972), т.е. этот процесс для них термодинамически возможен. Однако изменение температуры в зависимости от величины и знака теплоты фазового перехода различным образом влияет на кристаллизацию отдельных гидросиликатов. При обычной температуре наиболее предпочтительно выпадение из растворов гиллебрандита и тоберморитов. При ее повышении создаются более благоприятные термодинамические условия для кристаллизации гиллебрандита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита и тоберморита, имеющих

положительные значения ΔH_{298} , однако затрудняется выпадение пломбиерита, гиrolита, окенита ($\Delta H_{298} < 0$).

Результаты термодинамического анализа последовательности выпадения новообразований находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными исследованиями, а совокупность расчетных и опытных данных позволяет наметить области устойчивого существования гидросиликатов. Одна из самых обстоятельных работ в этом направлении выполнена Ю.М. Буттом с соавторами (Фазовые..., 1969). Построенная ими диаграмма достаточно наглядно показывает области устойчивости гидросиликатов в зависимости от температуры и соотношения CaO/SiO_2 (рис. 2.8).

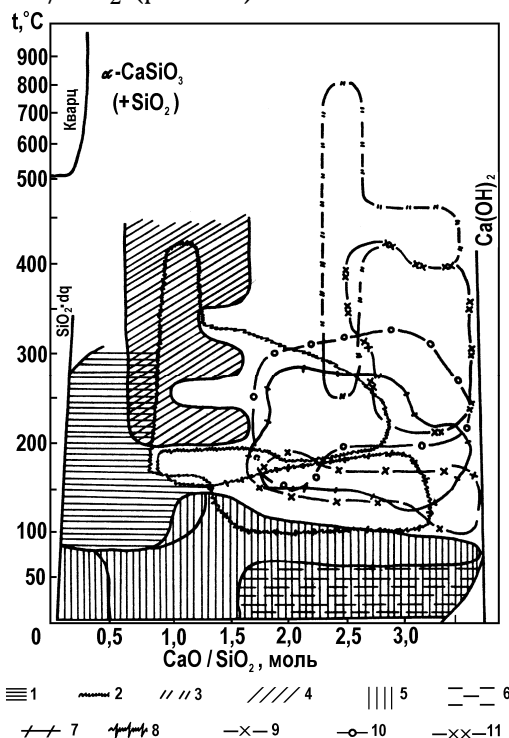


Рис. 2.8. Зависимость фазового состава гидратных новообразований в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ от температуры гидратации и отношения CaO/SiO_2 (по усредненным данным (Фазовые..., 1969))

1 — $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$; 2 — $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$; 3 — C_2SH_2 ; 4 — CSH (B) ; 5 — CSH (I) ; 6 — $\text{C}_2\text{SH (II)}$; 7 — $\text{C}_2\text{SH (B)}$; 8 — $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$; 9 — $\text{C}_2\text{SH (A)}$; 10 — $\text{C}_2\text{SH (C)}$; 11 — C_3SH_2

В этой же работе установлена связь между фазовым составом новообразований и их структурой (рис. 2.9).

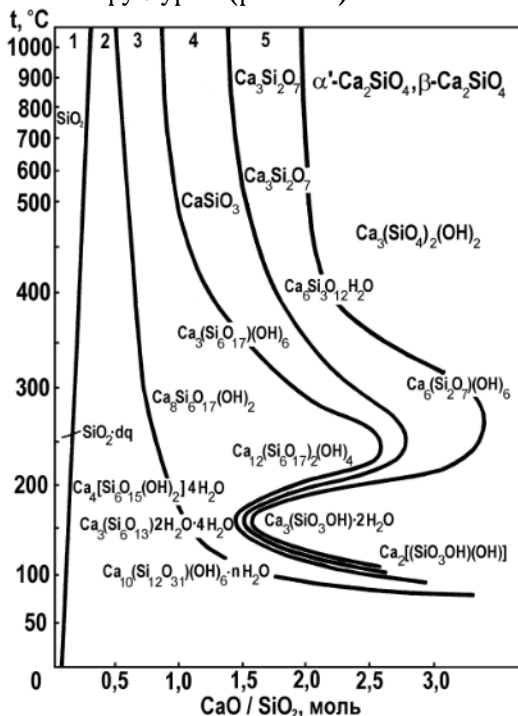


Рис. 2.9. Связь между фазовым составом гидросиликатов кальция и их структурой (зависимость степени полимеризации кремнекислородного радикала от температуры гидратации и отношения CaO/SiO_2 — по усредненным данным)

1 — каркасные; 2 — сетки; 3 — цепочные; 4 — цепочные; 5 — дигортогруппы (Фазовые..., 1969)

Из более ранних можно указать на работу Дж. Бернала, в которой области устойчивого существования гидросиликатов построены на основе данных рентгеноструктурных исследований (Бернал).

2.3.2. Характеристики индивидуальных новообразований

В природных условиях обнаружено значительное количество продуктов гидратации цементных композиций, основные характеристики которых даны в работах (Бабушкин..., 1972; Бутт..., 1961; Горшков..., 1963; Гидросиликаты...) Часть из них синтезирована. Кроме

того, искусственно получен ряд не найденных в природе индивидуальных фаз. Состав, кристаллохимическое строение и физико-химические свойства индивидуальных новообразований еще недостаточно изучены, хотя существенно влияют на строение и технические свойства цементного камня. Ниже рассмотрены характеристики индивидуальных новообразований, присутствие которых вероятно в продуктах безобжигового ускокования (Лотош, Процессы....)

Гидросиликаты кальция. Это наиболее обширный класс новообразований. Кристаллохимические и технологические свойства их представлены в табл. 2.2 и 2.3. Дополнительные характеристики гидросиликатов кальция приводятся ниже.

Таблица 2.2

Кристаллохимические (1) и стехиометрические (2) формулы гидросиликатов кальция

Минерал	1	2
Гиллебрандит	$\text{Ca}_2[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$
Афвиллит	$\text{Ca}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Фошагит	$\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_6$	$4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Ксонотлит	$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$	$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Риверсайдит	$2\{\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Тоберморит	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$
Пломбиерит	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$
Гиролит	$\text{C}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Окениит	$3\{\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Трускоттит	$4\{\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$
Некойт	$\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Трехкальциевый двуводный гид- росиликат	$[\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Двухкальциевый двуводный гид- росиликат	—	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2.3

Технические свойства гидросиликатов кальция (Сатакин...)

Состав гидросиликатов	C/S в исходной смеси	Автоклавная обработка	Форма кристаллов	ρ , г/см ³	ρ_0 , г/см ³	C, %	M, раз	$\rho_{\text{св.}}$, кгс/см ²	$\rho_{\text{нв.}}$, кгс/см ²
Тоберморит CSH (B)	0,66	При 150–235 °C в течение 1 сут	Волокна	2,7	1,32/1,48*	48,4/40,1*	10/15	325/243*	32/8,5*
Тоберморит собственно C ₄ S ₅ H ₅	0,8	При 175–200 °C до 5 сут	Тонкие пластинки	2,44	1,33/1,71	47,4/33,2	13/6	165/230	30/20
Ксонотлит C ₅ S ₅ H	0,8–1,5	При 180–386 °C до 7 сут	Волокна	2,7	1,15/1,5	56,9/40,4	15/11	125/165	75/60
Гилебрандит C ₂ SH (A)	1,8–2,4	До 200 °C в течение 4 сут	Призматические пластинки	2,8	1,13/1,36	57,0/49,0	75/>100	19/70	15/15
Гилебрандит C ₂ SH (C)	1,8–2,4	до 250 °C до 10 сут	Неправильные зерна	2,67	1,01/1,38	64,0/46,7	15/93	18/155	25/40

* В знаменателе — данные синтезированных гидросиликатов, карбонизированных в течение 45 сут

Группа тоберморитов. Тобермориты образуются при гидратации цемента в обычных производственных условиях. Группа охватывает ряд фаз, состав и степень закристаллизованности которых меняются в широких пределах, но их общая структура напоминает структуру тоберморита, первоначально обнаруженного в Ирландии в виде природного минерала (Gutteridge...; Structural..., 1981; Кузнецова...; Structural..., 1997; Taylor).

В связи с широкой и часто непрерывной изменчивостью характеристик соединений тоберморитовой группы любая система их классификации в известной степени произвольна. Обычно в нее включают риверсайдит, собственно тоберморит и пломбиерит, отличающиеся друг от друга различным количеством кристаллизационной воды. Эти минералы в природе встречаются очень редко. Тобермориты, полученные искусственно в гидротермальных условиях, обозначаются как CSH (B). Отношение C/S в них меняется от 0,83 до 1,75 и более. Волокнистая структура последних весьма близка к структуре природного пластинчатого тоберморита.

При нагревании CSH (B) до 100 °C содержание воды снижается до 1 моля на 1 моль SiO₂. Эти потери воды обратимы, поскольку она находится между структурными слоями, и сопровождаются уменьшением расстояния между ними с 14 до 11,3 Å. Однако при повторном увлажнении межплоскостное расстояние CSH (B) увеличивается только до 12,8 Å (Gutteridge...) Нагрев до 220 °C уменьшает содержание воды до 0,5 моля на 1 моль SiO₂. Полное обезвоживание наступает при 450–550 °C. Выше 800 °C обезвоженная решетка CSH (B) перестраивается в решетку β-воластонита, что сопровождается выделением значительного количества тепла и резкой усадкой образца. Таким же образом ведет себя и природный тоберморит, который около 900 °C превращается в β-воластонит (псевдоволастонит).

Тоберморит и CSH (B) неустойчивы к воздействию влажного углекислого газа. Углекислый газ поглощается в количествах, эквивалентных содержанию CaO. Однако на термограммах не обнаруживается эндотермического эффекта разложения кристаллического карбоната кальция. Последнее объясняют или образованием промежуточного соединения, из которого постепенно выделяется CO₂, или тем, что появляющийся карбонат весьма дисперсен (Asano..., №913; Baird...) Скорость карбонизации тоберморита составляет 0,65 мкм/ч (Изучение..., 1975, №5). По другим данным, при относительной влажности среды 100% и концентрации CO₂, равной 30%, через два года наблюдается

незначительное разложение этого гидросиликата (Изучение..., 1975, №5; Sauman...)

Афвиллит. Встречается в природе редко в виде бесцветных или белых призматических кристаллов, которые вырастают до размеров в несколько сантиметров, превышающих размеры кристаллов других гидросиликатов кальция. Химические свойства минерала не изучены. При нагревании афвиллита образуются две промежуточные фазы. Первая (некристаллическая, 80–90 % по кремнию) образуется при 250–300 °С и имеет структуру, подобную минералу киллалаиту $C_3OH(Si_2O_6OH)$. При 300–500 °С первая фаза превращается в некристаллическую киллоанитоподобную фазу $\gamma-Ca_2SiO_4 \cdot Ca_4Si_3O_{10}$, содержащую упорядоченные $\gamma-Ca_2SiO_4$ и слои трисиликата (Thermische...)

Афвиллит получают размолот C_3S с водой в шаровой мельнице при комнатной температуре, а также гидротермальной обработкой β - или $\gamma-C_2S$, известково-кремнеземистых смесей при отношении $C/S = 3/2$ и температурах 110–160 °С.

Ксонотлит. Встречается в виде сплошных масс минералов волокнистого или игольчатого строения, белого, серого или бледно-розового цвета. В кавказских месторождениях находится в виде так называемой горной шерсти. По составу это основной гидросиликат с низким содержанием воды, который при нагревании вплоть до 710 °С не изменяется. Выше этой температуры обнаруживается некоторое изменение структуры, приводящее при 750–800 °С к образованию волластонита ($\beta-CaO \cdot SiO_2$). Дегидратация протекает при 775–800 °С.

Ксонотлит трудно поддается карбонизации, хотя имеется природный карбонизированный ксонотлит (скоутит). Известен также ксонотлит, в котором часть ионов кальция изоморфно замещена ионами магния (юрупаит).

Гиллебрандит. Известен в природе и может быть получен искусственно. Природный гиллебрандит C_2SH встречается в виде радиально-волокнистых масс белого цвета. Искусственные модификации гиллебрандита получили название C_2SH (А), C_2SH (В), C_2SH (С).

C_2SH (А) кристаллизуется в форме призматических пластинок, плотно срастающихся между собой. Прочность минерала на сжатие невысока и составляет для образцов с объемным весом 1 г/см³ всего 5–20 кгс/см². Карбонизируется он довольно медленно, но прочность образцов при этом возрастает в десятки раз. При нагревании до 600 °С кристаллы C_2SH (А) не изменяются, выше этой температуры образуется порошок $\beta-C_2S$, который при 900 °С превращается в $\gamma-C_2S$. Последнее трудно объяснимо, так как $\gamma-C_2S$ является низкотемпературной модификацией двухкальциевого силиката.

Искусственный продукт волокнистого типа получил название C_2SH (В). Он разрушается влажным углекислым газом с образованием кальцита и аморфного кремнезема. Как и природный минерал, при нагревании начиная с $550^\circ C$ теряет воду. Некоторые исследователи обнаруживали потерю массы в C_2SH (В) и при температуре около $800^\circ C$. Причиной этого может быть выделение воды из образующегося ксонотлита.

C_2SH (С) образуется при гидратации β - и γ - C_2S , кристаллизуясь в форме гранул. Механические свойства его невысоки, а структура не изучена. Дегидратация C_2SH (С) начинается при $740^\circ C$ с образованием γ - C_2S . Влажный углекислый газ разлагает C_2SH (С) с образованием кальцита и аморфного кремнезема.

Синтетический двухкальциевый гидросиликат C_2SH_2 тесно связан с силикатами серии CSH (В). Характеризуется волокнистой структурой и рентгенографически неотличим от CSH (В). Химический состав его выражается формулой $C_{1,7-2,0}SH_{2-4}$. На термограмме этого соединения отсутствуют заметные тепловые эффекты. В чистом виде он может быть синтезирован при обычных температурах при взаимодействии кремнегеля с пересыщенным раствором извести. Получают C_2SH_2 и при гидратации β - C_2S в насыщенном растворе извести при температурах ниже $70-100^\circ C$ и $B/T = 20-30$.

По современным представлениям C_2SH_2 составляет основную часть геля гидросиликатов, образующегося при гидратации цементов (Волженский..., 1979; Ларионова; Исследование..., 1974).

Трехкальциевый двуводный гидросиликат C_3SH_2 в природных условиях не встречается. Синтез C_3SH_2 легко осуществляется путем гидротермальной обработки C_3S или других исходных материалов при надлежащем соотношении C/S и температуре $250-300^\circ C$ в течение 5–10 сут.

Гидрат трехкальциевого силиката имеет игольчатые кристаллы, характеризуется большой устойчивостью к воде, не гидролизуются при $20^\circ C$ в течение 68 сут, однако энергично взаимодействует с влажным углекислым газом, образуя кальцит и аморфный кремнезем.

Дегидратация C_3SH_2 протекает в две стадии при 630 и $740^\circ C$. На первой стадии выделяется $2/3$ всей воды. При нагревании до $900^\circ C$ обезвоженный C_3SH_2 разлагается на γ - C_2S и CaO .

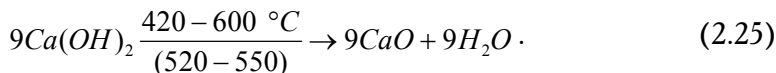
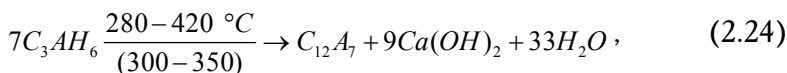
Гидроалюминаты кальция являются продуктами гидратации C_3A . В специальных случаях они могут составлять основу новообразований в некоторых типах вяжущих (глиноземистом цементе, ферроцементе и др.)

Состав и кристаллическая структура гидроалюминатов кальция так же разнообразны, как и гидросиликатов кальция. Они склонны к об-

разованию комплексных солей и как следствие дают кристаллы сложной формы и строения.

Шестиводный трехкальциевый алюминат C_3AH_6 кристаллизуется в кубической сингонии и образует ряд разновидностей, которые имеют одинаковые показатели преломления и плотности независимо от различий во внешнем виде. Этот алюминат образуется при температуре ниже $100^\circ C$, когда метастабильные гексагональные гидроалюминаты кальция, отмеченные ниже, соприкасаются с водными растворами. Его можно приготовить гидротермальным способом при температуре около $150^\circ C$ из кристаллических C_3A стекол или смесей гидроокислов надлежащего состава.

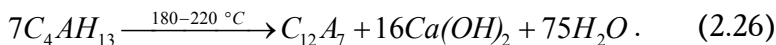
При нагревании C_3AH_6 разлагается следующим образом (Кондрашенков..., 1974, в. 2 и №9; Пушнякова...):



Кубический C_3AH_6 является устойчивым соединением, на воздухе и в атмосфере CO_2 карбонизируется медленно.

Гидраты четырехкальциевого алюмината C_4AH_x кристаллизуются в виде малых, тонких гексагональных пластинок с совершенной спайностью. Существуют несколько соединений или кристаллических модификаций, состав которых выражается общей формулой C_4AH_x . Гидрат, находящийся в метастабильном равновесии с маточным раствором при $25^\circ C$, характеризуется формулой C_4AH_{19} . При хранении в вакууме при комнатной температуре (около $18^\circ C$) и относительной влажности воздуха от 12 до 81 % C_4AH_{19} превращается в C_4AH_{13} . При температуре выше $25^\circ C$ C_4AH_{13} может также существовать в контакте с водными растворами.

C_4AH_{13} неустойчив по отношению к двуокиси углерода (Asano..., №914) и при нагревании разлагается по схеме (Пушнякова...):



Близок по структуре к четырехкальциевому C_4AH_{13} двухкальциевый C_2AH_8 . Указанные гидраты отличаются лишь величиной базального расстояния, равного $7,92 \text{ \AA}$ у C_4AH_{13} и $10,7 \text{ \AA}$ у C_2AH_8 (Brevet).

Гидросульфоалюминаты кальция. Появляются при взаимодействии гипса с безводными алюминатами в растворе, причем образуются два гидросульфоалюмината — $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$ и

$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$. $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$ встречается в виде природного минерала этtringита. Искусственным путем трисульфат получают при взаимодействии раствора сульфата алюминия с известковой водой или смешением раствора алюмината кальция с раствором гипса и извести. Это соединение растворяется в воде с отщеплением алюминатного геля, гипса и $Ca(OH)_2$. В растворах, содержащих повышенное количество извести или гипса, растворимость $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$ заметно меньше, в связи с чем разложение этого соединения в значительной мере задерживается.

Этtringит имеет сложную пористую кристаллическую структуру, причем система пор образует каналы. Молекулы воды в нем сверх 30 располагаются не только в каналах внутри кристаллов, но также в дефектных местах кристаллов и адсорбируются на их поверхности (Skobinskaya...)

При нагревании высокоосновного гидросульфоалюмината кальция из него удаляется слабо химически связанная вода, и уже сушка при $105^\circ C$, как показывают рентгенограммы исходных и конечных образцов, приводит к полному разрушению первоначальной кристаллической структуры, поскольку молекулы воды (с 10 по 27) имеют одинаковую, относительно невысокую внутреннюю энергию связи порядка $0,8-1,0$ кДж/моль (Казанский). Кривые ДТА этого соединения характеризуются одним эндотермическим пиком, температура которого, по сообщениям разных авторов, колеблется в пределах $110-150^\circ C$. При термической обработке во влажных условиях (в дистиллированной воде) этtringит остается неизменным до $93^\circ C$. Автоклавная обработка в среде насыщенного водяного пара при $149^\circ C$ вызывает переход этtringита в моносульфоалюминат кальция, при $232^\circ C$ здесь появляется фаза C_3AH_6 и вместе с тем имеется еще значительное количество непрореагировавшего этtringита (Mehta).

Этtringит достаточно легко карбонизируется (Asano..., №914).

$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$ можно получить, добавляя к метастабильному раствору алюмината кальция насыщенный раствор извести, содержащий гипс в такой концентрации, чтобы отношение $CaSO_4/Al_2O_3$ в исходной смеси составило около единицы. При избытке гипса образуется этtringит, при недостатке — предположительно твердый раствор с C_4AH_{13} .

В зависимости от температуры и относительной влажности различают несколько разновидностей твердой фазы. При $20^\circ C$ гидрат, находящийся в равновесии с раствором, содержит около 16 молекул H_2O . Эта фаза начинает дегидратировать при относительной влажности ниже 90 %, при относительной влажности 35 % превращается в гидрат с 12 молекулами H_2O ; при давлении пара, равном 0,2 мм рт.

ст., сохраняется 10 молекул воды. При 110 °С содержание воды снижается до 7 молекул.

2.4. Структура и прочность цементного камня

Структуру и прочность затвердевшего цементного камня в значительной мере определяют количество и свойства основных продуктов гидратации цемента (гидросиликатов, гидроокиси и гидроалюминатов кальция).

Структура. Исследования с помощью электронной микроскопии и других современных физико-химических методов подтверждают, что основная часть новообразований при взаимодействии цемента с водой возникает в виде гелевидных масс, состоящих преимущественно из субмикрокристаллических частичек гидросиликатов кальция. Эти частички характеризуются кристаллической структурой, но высокая дисперсность обуславливает их коллоидные свойства. В настоящее время установлено, что около 75 % коллоидной фракции затвердевшего портландцементного теста (так называемый цементный гель) составляют тоберморитовые новообразования (тоберморитовый гель). Тоберморитовый гель является одним из основных связующих компонентов в затвердевшем портландцементном тесте, определяет процессы его схватывания и твердения, конечную прочность и другие свойства (Химия...)

Структура тоберморитоподобных гидросиликатов меняется с течением времени. В частности, прямыми визуальными наблюдениями методом растровой электронной микроскопии установлено, что в первые сутки твердения образуются волокнистые кристаллы, имеющие средний диаметр 0,2 мкм и длину порядка 2-20 мкм. Такие волокнистые кристаллы часто пересекаются друг с другом под разными углами; в местах пересечения на этой стадии твердения наблюдаются контактные наложения и переплетения (коагуляционные), а также срастания (кристаллизационные). В дальнейшем размер и число кристаллов увеличиваются, происходит их срастание. Через 28 сут отдельные волокнистые кристаллы уже не встречаются, а структура материала становится еще более плотной и компактной (Горелова...)

В общей гелевидной массе размещаются непрореагировавшие остатки цементных зерен и относительно крупные (неколлоидные) кристаллы гидрата окиси кальция и некоторых других новообразований, видимые в оптический микроскоп. Микротвердость кристаллической гидроокиси кальция (портландита) достаточно велика и составляет 10–20 кгс/мм² (Топильский...) Портландит достигает обычно 20–30% массы сухого цементного геля или 1/6–1/5 его общего объема

(Feldman). Кроме того, наблюдают капиллярные поры размером в поперечнике от 0,1 до 10 мкм и сферические воздушные поры размером от 50—100 мкм до 2 мм, которые образуются в небольшом (2—5 %) количестве вследствие вовлечения воздуха при изготовлении теста.

Таким образом, цемент при твердении превращается в прочное камневидное тело, являющееся трехфазной системой (твердая фаза — вода — воздух) и характеризующееся капиллярно-пористым строением.

Средняя удельная поверхность полностью гидратированных цементов, несмотря на широкий интервал колебания химических составов исходных образцов, отличается незначительно. Этот факт иногда используют для доказательства того, что различия в химическом составе цементов лишь в очень малой степени влияют на физические и механические характеристики гидратированных продуктов (Химия...) С увеличением продолжительности гидратации удельная поверхность гидратированного цемента возрастает и составляет 240—890 м²/г, после чего происходит ее стабилизация и последующее уменьшение (Мчедлов-Петросян..., 1973; Рунова...)

На величину удельной поверхности цемента оказывают влияние несколько факторов. Она уменьшается с увеличением продолжительности гидратации свыше 7—10 дней, повышением водоцементного отношения и ростом температуры тепловлажностной обработки (Мчедлов-Петросян..., 1973).

Цементный гель с сильно развитой удельной поверхностью обладает высокой пористостью, которая оценивается величиной, близкой к 28 % (Kavamura). По размерам поры классифицируются на микропоры (гелевые поры), диаметр которых составляет 20—100 Å, переходные (промежуточные) поры (100—2000 Å), макропоры (капиллярные поры) с размерами 700—15000 Å. Основной объем пор (70—80 %) в цементном камне месячного возраста обычно занимают капилляры диаметром менее 1 мкм. Система пор в зависимости от возраста геля, исходного В/Ц и других факторов характеризуется сплошностью или прерывностью. В свежеприготовленном тесте пространство, занятое порами, состоит из непрерывных промежуточных капилляров, однако в созревшем тесте капилляры могут стать прерывными, в частности при исходном В/Ц более 0,7 (Kavamura; Данюшевский..., 1974).

Исследования показали, что часть пустот в цементном камне представляет собой не жесткие поры с узкими шейками, а межслоевое пространство, которое частично смыкается при удалении из них воды. Найдено, что после выдержки сухих образцов во влажной среде вода вновь поглощается с регенерацией структуры и повторная сушка происходит так же, как первая (Feldman).

Твердение при повышенных температурах изменяет структуру и пористость цементных композиций. Удельная поверхность цемента, твердевшего при 60–90 °С, на 20–40 % меньше удельной поверхности образцов, твердевших в нормальных условиях. Образцы цемента, твердевшие при 100 °С, имеют общий объем пор, примерно в 1,5 раза больший, чем образцы, гидратация которых осуществлена при нормальной температуре. При этом происходит заметное снижение пор радиусом менее $5 \cdot 10^{-5}$ см и увеличивается количество макропор размером 10^{-4} – 10^{-5} см. Последние составляют 85–90 % (Иванов...; Щуров...; Мчедлов-Петросян..., 1973).

Увеличение среднего размера пор при повышении температуры объясняется более быстрым ростом кристаллов новообразований в местах появления первых зародышей. Усиленное конвективное движение жидкой фазы в межзеренном пространстве ускоряет перенос растворенного вещества к местам появления первоначальных зародышей. Поэтому существенного отложения новообразований в достаточно широком промежутке между зернами не происходит; оно сосредоточивается у поверхности зерен и заполнителя. Возможно и испарение воды из структуры; при этом промежутки, заполненные в период гидратации паром или воздухом, остаются свободными.

Фазовый состав цементного камня существенно влияет на размер пор (Джабаров):

Новообразование	CSH (II)	CSH (I)	CSH (B)	КСОНОТЛИТ	C ₂ SH (C)	C ₂ SH (D)
Характерный размер пор, см $\cdot 10^{-5}$	0,02	0,08	0,28	0,9	17	35

Как видно, тоберморитовые структуры имеют поры наименьшего размера, а высокоосновные гидросиликаты — наибольшего. Это объясняется тем, что размер пор определяется главным образом величиной кристаллов продуктов гидратации, размеры которых возрастают от CSH (сотые доли микрона) к C₂SH (2–3 мкм). В принципе, по данным фазового анализа можно определить, какого размера поры преобладают в структуре цементного камня (Джабаров; Данюшевский..., 1977).

Удельная масса цемента при гидратации уменьшается вначале скачкообразно, а потом более медленно. В целом она снижается с 3,21 г/см³ у исходного цемента до 2,11 г/см³ у цементного камня, твердевшего с большим количеством воды. Это объясняется тем, что удельный объем цементного геля всего 0,567 см³/г и после окончания схватывания он почти не меняется. Объем твердой фазы в границах образца возрастает примерно на 60 %. С учетом гелевых пор действительное увеличение объема близко к 100 %. Это значит, что при переходе безводного цемента в гель последний образует и в пустотах

исходного образца, т.е. происходит одновременное во всех направлениях распространение геля в заполненное водой внутреннее пространство образца. Подробные сведения о кинетике кристаллизации различных минеральных составляющих цемента изложены в работах (Ludwig...; Козырева...)

Прочность цементного камня обуславливается рядом физико-химических явлений, сопровождающих процесс гидратации вяжущего. На первой стадии твердения преобладают структуры коагуляционного типа. После завершения фазовых переходов (кристаллизации, процессов полимеризации гидросиликатов кальция и т.п.) возникает конечная структура, где основную роль в создании прочности играют кристаллизационные контакты. Переход от коагуляционной к кристаллизационной структуре резко повышает прочность цементного камня, так как прочность кристаллизационных контактов примерно на 2–3 порядка выше, чем коагуляционных. Этот переход носит четко выраженный характер. Значения сил сцепления, промежуточные между коагуляционными и кристаллизационными, наблюдаются редко (Урьев...; Экспериментальное...; Изучение..., 1973).

Механические свойства гидратированного цемента определяются его структурой (удельной поверхностью, пористостью и т.д.), которая существенно зависит от соотношения основных новообразований (тоберморитов, гидроокиси, гидроалюминатов и гидроферритов кальция). Это соотношение в свою очередь зависит от тонкости измельчения вяжущего и, прежде всего, его минералогического состава. При этом вклад того или иного минерала цемента в создание прочности меняется в различные периоды гидратации (табл. 2.1).

Так, на ранней стадии твердения портландцемента основной вклад в создание прочности вносят быстро кристаллизующиеся гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция, а также гидросульфалюминат и гидроокись кальция (Миронов...) Процесс кристаллообразования при гидратации C_3A , C_4AF и сульфалюминатов кальция заканчивается в основном в первые 6 ч (Козырева...) В более поздние сроки прочность цементного камня определяют гидросиликаты кальция. Основным носителем прочности в этот период является алитовая составляющая, а остальные минералы имеют подчиненное значение.

Однако необходимо отметить, что свойства цементного камня не находятся в четкой аддитивной зависимости от его минералогического состава и количества тех или иных новообразований. С.Д.Окорочков показал, что добавки β - C_2S в первые сроки твердения снижают прочность C_3S значительно сильнее, чем по правилу аддитивности. При длительном твердении (3–6 мес.) наблюдается обратное явление. Смесь C_3A и C_3S всегда показывает намного большую прочность, чем

следует из правила аддитивности. Прочность этой смеси может превышать ее в чистом C_3S более чем на 30 %, хотя для чистого C_3A она намного меньше, чем для C_3S . Подобное положение наблюдается и в смеси $C_3S - C_4AF$ и $\beta-C_2S - C_3A$ (Окорочков).

Нарушение правила аддитивности как при обычных, так и при повышенных температурах объясняется химическим взаимодействием минералов и различиями в условиях образования кристаллического сростка продуктов реакции.

Прочность цементного камня не остается постоянной и после завершения процессов гидратационного упрочнения. Она изменяется в результате фазовых переходов и влияния атмосферы.

Фазовые переходы, как правило, сопровождаются разупрочнением структуры и вызываются обычно превращением неустойчивых гексагональных гидроалюминатов в устойчивый кубический C_3AH_6 , переходом этtringита в моносulfатную форму и т.п. (Revay; Бутт..., 1971).

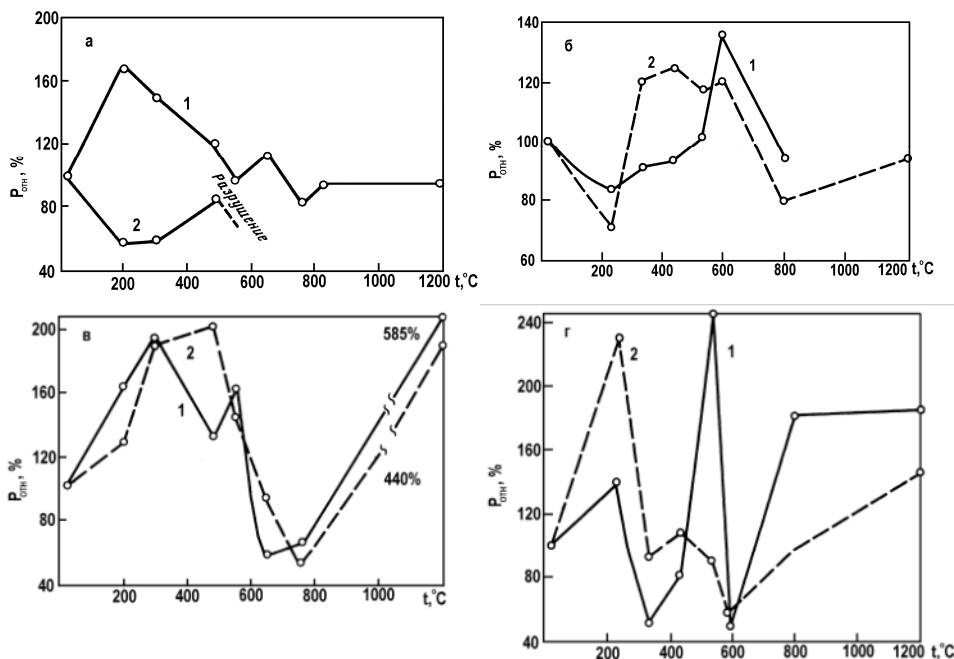


Рис. 2.10. Изменение прочности гидратированного алита (а), белита (б), трехкальциевого алюмината (в) и четырехкальциевого алюмоферрита (г) при нагревании (Некрасов)

100 %: а — 566 кгс/см², б — 136, в — 83, г — 57 кгс/см²; 1 — через 1 сут после нагрева, 2 — через 28 сут после нагрева

Влияние атмосферы выражается в воздействии на цементный камень химически активных ее составляющих, прежде всего углекислого газа. Установлено, что при поверхностной карбонизации повышается прочность гидросиликатов и снижается — алюминатов и алюмоферритов кальция. При карбонизации во влажной среде прочность всех клинкерных минералов увеличивается. Это объясняется выведением гидроокиси кальция из жидкой фазы в результате ее перевода в кальцит, разрушением гелеобразных гидросиликатных и гидроалюминатных оболочек вокруг негидратированных зерен цемента с превращением их в кальцит и аморфные кремнезем и глинозем, что способствует дополнительной гидратации цемента. Снижение прочности алюминатной и алюмоферритной фаз в сухой среде обусловливается, по-видимому, образованием плотных пленок гидрокарбоалюмината кальция на зернах исходных минералов (Терехович...; Сорочкин..., 1975; Андреев...; Supercritical...)

Однако следует подчеркнуть, что процесс карбонизации, повышая механическую прочность цементного камня, снижает его термостойкость, так как уже при относительно низких ($750\text{--}760\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах кальцитная связка разлагается с выделением большого количества газообразной фазы.

Существенный интерес представляет изменение прочности гидратированных образцов при нагревании. Такие данные применительно к алиту, белиту, трехкальциевому алюминату и алюмоферриту кальция представлены на рис. 2.10 (а—г).

При нагревании гидратированного алита (рис. 2.10, а, 1) до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ прочность образцов повышается, что объясняется усиленной кристаллизацией и уплотнением гидрата окиси кальция, а также обезвоживанием, сопровождаемым уплотнением гидросиликатов кальция. При $200\text{--}480\text{ }^{\circ}\text{C}$ прочность постепенно снижается, что связано с удалением цеолитной воды из тоберморитового геля, но в этом температурном интервале прочность превышает первоначальную.

Резкое снижение прочности алитовых образцов наблюдается при прогреве до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ вследствие дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, нарушающей структуру цементного камня. После этого прочность при нагревании до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ повышается за счет развития процессов спекания, но затем вновь снижается. Минимум прочности при температуре около $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ объясняется удалением из гидросиликатов химически связанной воды. В температурном интервале $550\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ прочность прогретых образцов уменьшается до первоначальной. Дальнейшее нагревание не приводит к существенному изменению прочности, которая сохраняется довольно высокой из-за развития процессов частичного спекания, хотя

цементный камень имеет трещиновато-пористую структуру, связанную с удалением воды на предыдущих стадиях.

После хранения алитовых образцов, прогретых до 200–300 °С, их прочность резко падает (рис. 2.10, а, 2). Это можно объяснить дополнительной гидратацией алита, так как пористость его при сушке увеличивается, что облегчает доступ влаги к его зернам. Гидратация и связанное с этим увеличение объема, изменение состава продуктов гидратации приводят к внутренним напряжениям, сопровождаемым понижением прочности. Разрушение при хранении образцов, нагретых до 500 °С и более, объясняется гидратацией окиси кальция, что приводит к увеличению ее объема примерно в 2,5 раза.

При нагревании белита (рис. 2.10, б, 1) до 300 °С прочность его повышается, что объясняется обезвоживанием основного продукта гидратации — двухкальциевого гидросиликата, сопровождаемым уплотнением геля. При нагреве до 200–250 °С прочность гидратированного белита постепенно снижается, по-видимому, за счет удаления цеолитной воды. Далее она повышается до исходной за счет процессов усадки и спекания в интервале температур 480–580 °С. Спад прочности, наблюдаемый при нагревании алитовых образцов и обусловленный разложением гидроокиси кальция, здесь отсутствует, так как белит гидратируется с выделением весьма малых ее количеств. Дальнейшее изменение прочности белитовых образцов аналогично изменению прочности алитовых и объясняется теми же причинами, а также превращением при 700–750 °С $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Большой рост прочности при температурах свыше 800 °С по сравнению с алитовыми образцами объясняется тем, что структура белита на предыдущих стадиях была подвергнута меньшим разрушениям.

Характер изменения прочности образцов в основном сохраняется и после их выдержки в воздушно-сухих условиях в течение 28 сут (рис. 2.10, б, 1), что объясняется меньшей гидратационной активностью белита.

Прочность образцов гидратированного трехкальциевого алюмината при нагревании до 230 °С заметно повышается, что связано с удалением адсорбированной воды (рис. 2.10, в, 1). Повышение температуры до 430 °С приводит к весьма заметному разупрочнению, которое можно объяснить разложением гексагональных и кубических гидроалюминатов на C_{12}A_7 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакциям (2.24), (2.26). Нагревание от 430 до 550 °С приводит к резкому повышению прочности образцов, по-видимому, вследствие уплотнения гидрата окиси кальция. Снижение прочности при 550–630 °С и ее последующий рост при более высоких температурах можно объяснить разложением гидроокиси кальция и спеканием образцов.

При хранении алюминатных образцов, нагретых до 430 °С, их прочность возрастает (рис. 2.10, в, 2), что можно объяснить дополнительным упрочнением быстро гидратирующихся алюминатов кальция. Снижение прочности при хранении образцов, прогретых до более высоких температур, обусловлено внутренними напряжениями в цементном камне, вызванными гашением свободной окиси кальция.

Изменение прочности алюмоферритов кальция при нагревании (рис. 2.10, г) определяется свойствами как гидроферритов, так и в еще большей степени гидроалюминатов, о чем свидетельствует симбатность кривых (рис. 2.10, в, г). Затруднение вызывает объяснение причин снижения прочности образцов при нагревании до 220 °С.

В работе (Бутт..., 1971) выполнены исследования по определению прочности искусственного камня, состоящего в основном из трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция ($C_3A \cdot C_3S \cdot H_{31}$). Они показали, что прочность этого камня даже при незначительном повышении температуры резко падает (табл. 2.4). Объясняется это тем, что трехсульфатная форма полностью переходит в моносulfатную уже при 105 °С, что приводит к большим внутренним напряжениям. Известно, что в системе C_3A — сульфoалюминат они наибольшие (О деструкции...)

Таблица 2.4

Прочность на сжатие (в кгс/см²) искусственного камня из гидросульфoалюмината кальция в зависимости от продолжительности τ и температуры t твердения (Бутт..., 1971)

t, °С	τ , сут				
	1	7	28	90	180
20	120	125	150	150	170
60	230	260	280	200	80
90	220	260	250	100	Разрушение
120	55	32	Разрушение	Разрушение	"
160	27	Разрушение	"	"	"

Добавление к сульфoалюминатному камню 20 % SiO_2 позволило стабилизировать его прочность при температурах до 90 °С во все сроки твердения. Методами ДТА и рентгенографии в камне были обнаружены только этtringит и кремнезем (Бутт..., 1971).

Процессы структурообразования в модельной системе рудный концентрат — портландцементный клинкер

Рассматриваемые в главе результаты положены в основу теории физико-химических процессов безобжигового структурообразования при упрочнении окатышей и брикетов при нормальных температурах (гл. 10) и методом ускоренного твердения (гл. 12).

В соответствии с требованиями к модельным системам, изложенными во введении, были изучены шихты, рудная часть которых представлена качканарским магнетитовым и лисаковским обжиг-магнитным железорудными концентратами, хромовым концентратом Донского ГОКа, а вяжущее — ПЦК Суходожского цементного завода. В соответствии с расчетом по методу Кинда (Бутт..., 1973), этот клинкер содержит, %: 45,0 C_3S , 29,0 C_2S , 4,0 C_3A и 17,0 C_4AF ¹, т.е. по классификации С.Д. Огорокова относится к числу нормальных. Химический состав клинкера представлен в приложении 1 (строка 2). Клинкер измельчали до удельной поверхности 400 м²/кг (по прибору ПСХ-4), что, по данным технологических исследований, соответствовало оптимальной степени измельчения. Начало схватывания свежемельченного вяжущего, определенного на приборе ВИКа (Александрин), составляло 1 ч 35 мин, конец — 3 ч 35 мин. Методики исследований представлены в приложении 2.

Для повышения достоверности выводов и более детального выявления особенностей гидратации безобжиговых окатышей одновременно исследовали тесто ПЦК при минимально возможном по условиям формирования образцов водотвердом отношении (0,25). Результаты этих исследований при необходимости приводятся в тексте.

Процессы нормального твердения, а также естественной сушки пропаренных образцов проводили при 20 °С, тепловлажностную обработку (пропарку) окатышей — при 90 °С, их сушку с подогревом — при 200 °С. Исследовали также хранение окатышей ускоренного твердения после сушки с подогревом.

¹ Принятые сокращения: С — CaO, S — SiO₂, A — Al₂O₃, F — Fe₂O₃, H — H₂O.

3.1. Шихта на основе магнетитовых концентратов

В исследованиях за основу приняли состав шихты, состоящей из качканарского концентрата с удельной поверхностью $120 \text{ м}^2/\text{кг}$ (кл. -74 мкм 90–95%), измельченного ПЦК Сухоложского цементного завода ($S = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$) и воды, взятых в отношении 10 : 1 : 1 (по массе), что близко к соотношению и крупности этих компонентов в окатышах на цементной связке. Химический состав концентрата и ПЦК представлен в приложении I (строки 1, 2).

3.1.1. Нормальное твердение

Исследование новообразований в безобжиговых железорудных брикетах и окатышах были выполнены методами дериватографического, рентгенографического и фазового химического анализов, результаты которых опубликованы (Лотош..., 1976, №5). Их сравнение показывает идентичность результатов, получаемых при исследовании брикетов и окатышей. Часть их представлены также в табл. П.3.2 приложения 3, строки 1–25. Анализ полученных данных позволил заключить, что механизм гидратации шихты на основе магнетитовых концентратов отличается от гидратации цемента и выглядит следующим образом.

Из ГАК первым в шихте (через 7 мин) образуется C_4AH_{13} . Однако вследствие того, что водоцементное отношение в шихте выше, чем в цементном тесте, насыщение раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигается медленное. В растворе, не насыщенном $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_4AH_{13} метастабилен, более устойчив C_2AH_8 (Бутт..., 1961), который наблюдается в течение первых трех суток гидратации. Однако после насыщения раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (через 7 и 28 сут) вновь появляется C_4AH_{13} . Таким образом, в начальный период твердения образуется смесь гексагональных ГАК с преобладанием C_2AH_8 , а в более поздние сроки стабилен C_4AH_{13} . Одновременно с ГАК образуются первичные ГСК — C_2SH_2 и равный ему по основности, но с меньшим содержанием воды C_2SH (В). Эффекты этих новообразований прослеживаются в течение всего периода гидратации. Низкоосновные тоберморитоподобные ГСК в шихте не обнаружены. Однако в начальный период гидратации найден аналог тоберморита по основности (ксонотлит), содержащий меньшее количество воды. Необходимо отметить, что C_2SH (В) и ксонотлит в цементном тесте при нормальных температурах не найдены, они отмечены лишь при температурах гидратации более 80°C .

Через 12–24 ч после начала гидратации содержание C_2SH_2 и C_2SH (В) в шихте заметно уменьшается, а ксонотлит исчезает совсем.

Взамен них появляется $C_3S_2H_3$, который, как и в цементном тесте, можно рассматривать в качестве равновесного продукта первичных ГСК. При этом зависимость потерь массы, связанных с ГСК, в начальный период гидратации шихты также экстремальна, что свидетельствует о переходе ГСК в менее обводненное состояние и обуславливает экстремальный характер общих потерь, связанных с удалением воды.

Гидроксид кальция в шихте обнаружен через 1 сут гидратации, а кальцит — через 7 сут, т.е. заметно позднее, чем в цементном тесте.

Основное отличие гидратации шихты в сравнении с цементом состоит в том, что образуются ГАК и первичные ГСК с пониженным содержанием воды (C_2AH_8 , C_2SH (В), $CSH_{0,18}$). Это обусловлено меньшим ее количеством в шихте, приходящимся на единицу поверхности цемента, и усугубляется тем, что часть влаги связывается концентратом химическими (гель) и капиллярными силами, а поверхность вяжущего заблокирована зернами концентрата. Следует также отметить более высокую относительную степень гидратации цемента в шихте. Это может быть обусловлено влиянием частиц концентрата, выполняющих роль подложки для новообразований, что облегчает их вывод из зоны реакции (Лотош..., 1976, №3). Такую возможность подтверждает наблюдаемое во многих случаях ориентационно-размерное соответствие кристаллических решеток основных минералов железорудных концентратов и гидратных новообразований (табл. П.3.1 приложения 3). Хотя для последних данные недостаточно полны, из имеющихся следует, например, удовлетворительное соответствие кубических решеток маггемита, магнетита и моноклинных решеток ксонотлита, гиллебрандита, афвиллита, гидраргиллита. Благоприятное ориентирующее действие тонкомолотых добавок и обусловленный им «армоэффект» при гидратации цемента на примере кварца показаны также в работе (О механизме...) Создание благоприятных кинетических условий для гидратации вяжущего в шихте способствует более быстрому приближению процесса к равновесию. По-видимому, из-за этой причины основным продуктом гидратации силикатной составляющей в ранние и в более поздние сроки является термодинамически наиболее предпочтительный гиллебрандит.

Изучение состава новообразований объясняет ряд особенностей окатышей на цементной связке, в частности их высокую исходную прочность и возможность получения из грубодисперсных концентратов (Лотош, 1973, №1). Эти особенности обусловлены наличием в окатышах-сырцах большого количества гелеобразных новообразований, увеличивающих прочность сцепления частиц за счет сил физико-химического взаимодействия.

3.1.2 Тепловлажностная обработка

Исследование образцов, твердевших в условиях ТВО при 95 °С, были выполнены дериватографическим, фазовым химическим и электронномикроскопическим методами. Для более достоверной расшифровки дериватограмм шихты параллельно снимали дериватограммы ПЦК, гидратированного при $V/\text{Ц} = 0,25$. Рентгенографическое исследование образцов окатышей оказалось невозможным, так как линии новообразований перекрывались более интенсивными линиями концентрата (магнетита).

Предварительные исследования показали идентичность результатов, полученных на образцах окатышей и брикетов. Приводимые далее данные относятся к последним. Брикет из шихты и цемента изготавливали при усилии прессования соответственно 570 и 3–5 кг/см². Подробные результаты исследований опубликованы в доступной литературе (Лотош..., 1976, №3) и докторской диссертации автора. Отметим наиболее существенные из них.

В цементном тесте найдены продукты гидратации, характеризующие гидроалюминаты, гидросиликаты и гидроокись кальция.

Расчеты количества потерь с новообразованиями представлены в табл. П.3.2 приложения 3, строки 26–30. По ним прослеживается экстремальная зависимость содержания ГАК, ГСК и общего количества связанной воды от продолжительности пропарки. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеет тенденцию к росту.

При электронномикроскопических исследованиях предварительное изучение показало, что при обычном соотношении цемент : концентрат (1 : 10) качество шлифов является низким, а электронных фотографий — плохим. В связи с этим для изучения остановились на шихте с отношением цемент : концентрат, равным 1 : 1. Часть полученных результатов представлена на рис. 3.1. На нем хорошо просматриваются геометрические формы новообразований. Видны изометрические кристаллики с прямоугольными, ромбическими, кубическими, гексагональными гранями (размеры кристаллов 0,5–2,0 мкм). Помимо кристаллических, видна гелеобразная чрезвычайно мелкая масса новообразований, структурные единицы которой при увеличении 6000х не просматриваются. Размер наиболее крупных из них не превышает 0,3 мкм (рис. 3.1, А).

Видно также, что имеются определенные различия в условиях формирования кристаллической и гелеобразной частей новообразований. Гелеобразная может непосредственно примыкать к зерну концентрата (рис. 3.1, А), цемента (рис. 3.1, Б) или заполнять пространство между зёрнами (рис. 3.1, Б), образуя сплошное поле. Кристаллическая

часть чаще находится на удалении от поверхности концентрата и цемента (рис. 3.1). Кристаллики появляются, по-видимому, в результате объемной кристаллизации и лишь в случае свободной поверхности концентрата используют ее в качестве подложки. Напротив, гель постепенно распространяется от исходного цементного зерна (рис. 3.1) и частично достигает поверхности зерен концентрата (рис. 3.1, А). При этом, как видно на ряде дополнительных снимков, граница контакта зерен концентрата с кристалликами новообразований достаточно четкая и чистая, без признаков их взаимодействия друг с другом, а гелеобразная масса весьма тесно срастается и с зернами цемента, и с зернами концентрата.

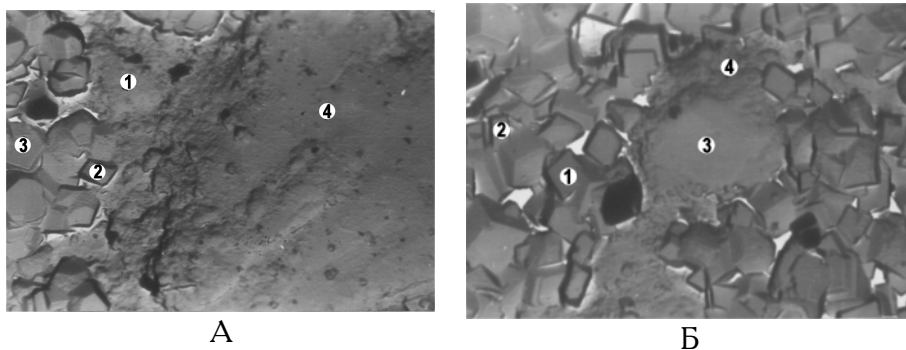


Рис. 3.1. Различные формы новообразований при пропарке (6 ч)
 А: 1 — гелеобразная масса; 2 — кубические кристаллы; 3 — гексагональные кристаллы; 4 — зерно концентрата

Б: 1 — ромбические кристаллы; 2 — прямоугольные кристаллы; 3 — зерно цемента; 4 — гелеобразная масса

Отношение цемент : концентрат = 1 : 1. Увеличение 6000х (электронная микроскопия)

С большой вероятностью можно считать, что гель представлен в основном ГСК (Методы..., 1970). Многочисленные кристаллы кубической формы, аналогичные изображенным в (Методы..., 1970; Горшков...), очевидно, являются $\text{C}_3\text{АН}_6$. Частицы шестигранной формы могут принадлежать $\text{Ca}(\text{ОН})_2$ или гексагональным ГАК, например $\text{C}_2\text{АН}_8$ (рис. 3.1, А). Прямоугольные в продольном сечении кристаллы также могут характеризовать $\text{Ca}(\text{ОН})_2$ (рис. 3.1, Б). Одиночные ромбические кристаллы представлены кальцитом (рис. 3.1, Б).

На основании полученных результатов механизм гидратации исследованного цементного теста представляется следующим.

Уже в начальный период гидратации (до 0,5 ч) появляются все основные типы новообразований: гидроалюминаты, гидросиликаты и гидроксид кальция. Гидроалюминат с наибольшим содержанием воды (C_4AH_{13}) существует лишь в течение первого часа гидратации; устойчивым является другой гексагональный гидроалюминат (C_2AH_8), количество которого увеличивается со временем. Помимо гексагональных гидроалюминатов, после 1 ч пропарки образуется кубический (C_3AH_6).

Гидратация силикатов кальция протекает аналогично. Вначале возникают первичные высокоосновные (C_2SH_2) и низкоосновные (собственно тоберморит) гидросиликаты, содержащие большое количество воды. Они исчезают соответственно через 0,5 и 4,0 ч пропарки. В тоберморитовой фазе возможно присутствие ксонотлита. Примерно через час появляется афвиллит, количество которого возрастает со временем.

Переход первичных гидроалюминатов и гидросиликатов кальция во вторичные менее обводненные соединения обуславливает экстремальную зависимость количества связанной воды от времени.

Резко ускоряется, по сравнению с процессом нормального твердения, появление гидроксидов кальция. Она обнаружена в образцах 0,5-часового возраста и со временем «стареет». Последнее приводит к снижению ее дисперсности и повышению температуры разложения с 510 до 520–540 °С. Возможно, что в конце шестичасового периода пропарки гидроксид кальция вступает во взаимодействие с двуокисью углерода и образует кальцит. Как и при нормальном твердении, двуокись углерода, химически не связанная, хемосорбируется на тоберморитоподобных соединениях и по мере исчезновения их постепенно удаляется.

Механизм гидратации шихты в сравнении с цементным тестом имеет несколько другой характер.

В меньшей степени это касается ГАК, в которых из гексагональных преобладает C_2AH_8 , а C_4AH_{13} проявляется лишь как незначительная примесь в некоторых образцах. Кубический C_3AH_6 обнаружен позднее, чем в цементном тесте (через 2 ч).

Из ГСК сразу после затворения образуются первичные высокоосновные C_2SH_2 и C_2SH (В). Низкоосновные ГСК в шихте, в отличие от цемента, не обнаружены. Через 4 ч гидратации появляется вторичный ГСК (афвиллит), который можно рассматривать как равновесный продукт. Однако окончательное равновесие при пропарке, очевидно, не было достигнуто, так как эффекты первичных ГСК прослежены во всех образцах.

Переход ко вторичным ГАК и ГСК обуславливает экстремальную зависимость количества связанной воды от продолжительности гидратации.

Гидроксид кальция появляется уже в первый период гидратации, однако кальцит в шихте не обнаружен.

Сопоставление изложенных выше результатов исследования с данными гидратации образцов в условиях НТ позволяет заключить, что состав новообразований существенно изменяется под влиянием рудной части, температуры и продолжительности гидратации.

Рудная часть способствует исчезновению низкоосновных тоберморитоподобных соединений в составе первичных ГСК, а в дополнение к высокоосновному C_2SH_2 под ее влиянием образуется той же основности, но с меньшим содержанием воды C_2SH (В) и, возможно, C_2SH (С) и C_3SH_2 . Рудная часть шихты способствует и образованию ГАК. Кроме того, следует отметить более высокую относительную степень гидратации цемента в шихте и приближение этого процесса к равновесному, что обусловлено влиянием частиц концентрата, выполняющих роль подложки для новообразований и облегчающих их вывод из зоны гидратации.

Повышение температуры не только ускоряет гидратацию, но и приводит к образованию соединений с меньшим количеством воды, что иллюстрируют данные по ГАК. Устойчивость последних при повышении температуры увеличивается в следующем порядке: C_4AH_{13} , C_2AH_8 , C_3AH_6 . Состав ГСК под влиянием температуры в исследованном диапазоне почти не изменяется. Близость состава новообразований в шихте, твердевшей в нормальных условиях и при ТВО, при существенном отличии от состава новообразований в цементном тесте свидетельствует о преобладающем влиянии рудной части в сравнении с температурным фактором.

Увеличение продолжительности гидратации приводит к образованию ГАК и ГСК с меньшим содержанием воды.

3.2. Шихта на основе концентратов обжиг-магнитного обогащения гидрогетитовых руд

За основу приняли шихту, состоящую из ОМК с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{кг}$, измельченного ПЦК Сухоложского цементного завода ($S = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$) и воды, взятых, как и при изучении магнетитовых шихт, в отношении 10 : 1 : 1. Использовали концентраты ограниченного (ОМКО) и глубокого обогащения (ОМКГ), химический состав которых представлен в приложении 1 (строки 3, 4). Удельная поверхность ОМК при равном гранулометрическом составе (кл. -74 мкм около 90 %) была заметно выше, чем качканарского концентрата, и для ОМКГ и ОМКО составляла соответственно около 220 и $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ (подробнее см. разд. 8.6).

Исследования выполнили методами дериватографического, микро-рентгеноспектрального и фазового химического анализов, растровой

электронной микроскопии (Состав... , 1979, С. 2217–2220; Состав..., 1979, С. 2221–225).

3.2.1. Нормальное твердение

Сопоставление дериватограмм шихты из ОМКО и качканарского концентрата выявляет их заметные отличия. Образцы из ОМКО имеют более растянутые и преимущественно низкотемпературные эффекты, почти полностью, особенно в возрасте до семи суток, отсутствуют высокотемпературные эффекты ГСК, а также $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Достаточно хорошо выраженные эффекты на дериватограммах можно наблюдать лишь через месяц после начала гидратации.

В табл. П.3.2 приложения 3, строки 31–39, представлены расчеты потерь массы, связанных с новообразованиями. При расчетах из общего количества потерь вычитали потери, обусловленные концентратом (0,8 % до 300 °С). Количество связанной воды определили как разницу между потерями массы, найденными по термовесовому анализу, и содержанием CO_2 по данным химического анализа. Следует отметить трудности четкого разделения ГСК и ГАК, в силу чего относящиеся к ним данные являются ориентировочными. К потерям массы, обусловленным ГАК, относили связанные с разложением C_2AH_8 (до 80 °С).

Из расчетов следует, что основными новообразованиями в шихте являются ГСК. Количество ГАК значительно меньше. В новообразованиях почти полностью отсутствуют $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , которые в небольших количествах фиксируются лишь через 28 сут гидратации.

На основании изложенного процесс гидратации представляется следующим.

При гидратации алюминатной составляющей ГАК в небольших количествах прослеживаются уже в начальный период. Они, в основном, представлены гексагональными C_2AH_8 , обнаруженными в течение первых 3-х сут гидратации. Количество ГАК определяются через 6–10 ч, затем их содержание сокращается, что может быть связано с частичной утерей ими воды. Последующий рост их содержания в возрасте 3–28 сут и повторное снижение связаны с гидролитическим расщеплением C_4AF , одним из продуктов которого является ГАК, и с продолжающимся процессом обезвоживания. После насыщения раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (через 28 сут) появляется другой гексагональный ГАК (C_4AH_{13}), устойчивый в этом растворе (Бутт..., 1961). Эффект при 340 °С в образцах 28-суточного возраста может свидетельствовать также о наличии некоторого количества кубического C_3AH_6 .

Продуктом гидратации силикатной составляющей является тоберморитовый гель, присутствие которого прослеживается во всех образцах. Начиная с 1 сут, в геле можно обнаружить индивидуальные ГСК типа C_3SH_2 , C_2SH_2 , тоберморита и, возможно, ксонотлита. Наблюдаются два максимума содержания ГСК (через 10 ч и 3 сут) и два минимума (1 и 7 сут). Первые максимум и минимум можно объяснить гидратацией наиболее активных участков поверхности цемента и последующим переходом первичных ГСК в менее обводненные вторичные. Вторые максимум и минимум обусловлены гидратацией всей массы цемента и продолжающимся переходом первичных ГСК во вторичные.

Особенность гидратации силикатной составляющей заключается в позднем (на 28 сут) появлении гидроксида кальция. Последняя взаимодействует частично с диоксидом углерода, образуя кальцит.

Результаты исследований позволяют выявить ряд особенностей гидратации шихт на основе ОМКО (I) и магнетитового концентрата (II).

Существенно различие во времени появления гидроксида кальция, которое в (I) и (II) составляет соответственно 28 и 1 сут.

Более позднее появление $Ca(OH)_2$ обуславливает особенности гидратации алюминатной и силикатной составляющих и образования кальцита.

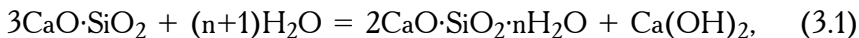
Хотя и в (I), и в (II) первичным ГСК является C_2AH_8 и в обоих случаях лишь после насыщения раствора известью появляется C_4AH_{13} , однако в (I) он обнаруживается на 28 сут, а в (II) через 7 сут, что коррелирует со сроками появления в шихтах $Ca(OH)_2$ (соответственно через 1 и 28 сут). В эти же сроки зафиксирован кальцит, являющийся преимущественно продуктом карбонизации $Ca(OH)_2$.

Наибольшие различия зафиксированы в гидратации силикатной составляющей. Они касаются как количества, так и состава ГСК. В целом, конечное количество ГСК в обоих случаях одинаково, однако явно выражена большая продолжительность достижения и меньшая величина первого максимума концентрации ГСК в шихте (I).

	$I_{\max}$	$I_{\min}$	$II_{\max}$	$II_{\min}$	$III_{\max}$
шихта I	$\frac{10 \text{ ч}}{0,87}$	$\frac{1 \text{ сут}}{0,58}$	$\frac{3 \text{ сут}}{2,77}$	$\frac{7 \text{ сут}}{1,10}$	$\frac{28 \text{ сут}}{2,26}$
шихта II	$\frac{7 \text{ мин}}{1,10}$	$\frac{1 \text{ сут}}{0,34}$	$\frac{3 \text{ сут}}{0,98}$	$\frac{7 \text{ сут}}{0,50}$	$\frac{28 \text{ сут}}{1,92}$

Здесь в знаменателе представлены потери массы (%), соответствующие экстремумам.

В (I) отсутствуют основные ГСК, найденные в (II) (C_2SH (B) и $C_3S_2H_3$), но обнаружен, по-видимому, C_3SH_2 , что объясняется различиями в химизме процесса гидратации (I) и (II). В шихте (II) на основе магнетитового концентрата преимущественное развитие имела реакция типа:



сопровождаемая гидролизом силикатной составляющей ($n = 1-2$). В шихте (I) в первые 1–3 сут гидратация развивается по схеме:



которая приводит к образованию более высокоосновных ГСК. По-видимому, в данном случае C_3SH_2 возникает как продукт прямой гидратации C_3S . В обычном цементном тесте он образуется при температуре свыше $200^\circ C$ (Горшков...). Лишь спустя 7 сут развитие получает реакция (3.1), которая характерна для пересыщенного по извести раствора (Горшков...)

Подавление гидролиза в шихте на основе ОМКО может быть объяснено особенностями его минералогического состава, в частности наличием в нем остатков гидрогетита. Гидрогетит как амфотерный оксид в определенной мере обладает щелочными свойствами. В щелочной среде в соответствии с правилом Ле Шателье гидролиз C_3S должен замедляться.

Отсутствие $Ca(OH)_2$ в шихте на основе ОМКО можно объяснить также ее хемосорбционным взаимодействием с концентратом, имеющим большую удельную поверхность. Это косвенно подтверждают: исчезновение эффектов разложения гидрогетита, наблюдаемых в свежих образцах после их хранения; результаты исследования процесса хранения сухих образцов (разд. 3.4); наличие контактной зоны, обнаруженной в пропаренных образцах.

Изложенное позволяет заключить, что ряд факторов должен способствовать повышению прочности окатышей из ОМК по сравнению с окатышами из магнетитового концентрата. К ним относится более высокая степень гидратации цементной связки. Повышенное содержание C_3SH_2 в связке может оказаться полезным при длительном хранении окатышей, так как карбонизация существенно увеличивает его прочность, которая становится гораздо большей, чем у карбонизированных тоберморитовых соединений (Бутт..., 1961). Однако наличие гидрогетита снижает количество новообразований в начале гидратации, что может уменьшить прочность окатышей в этот период.

3.2.2. Тепловлажностная обработка

Рассмотрим вначале результаты исследований окатышей из ОМКО.

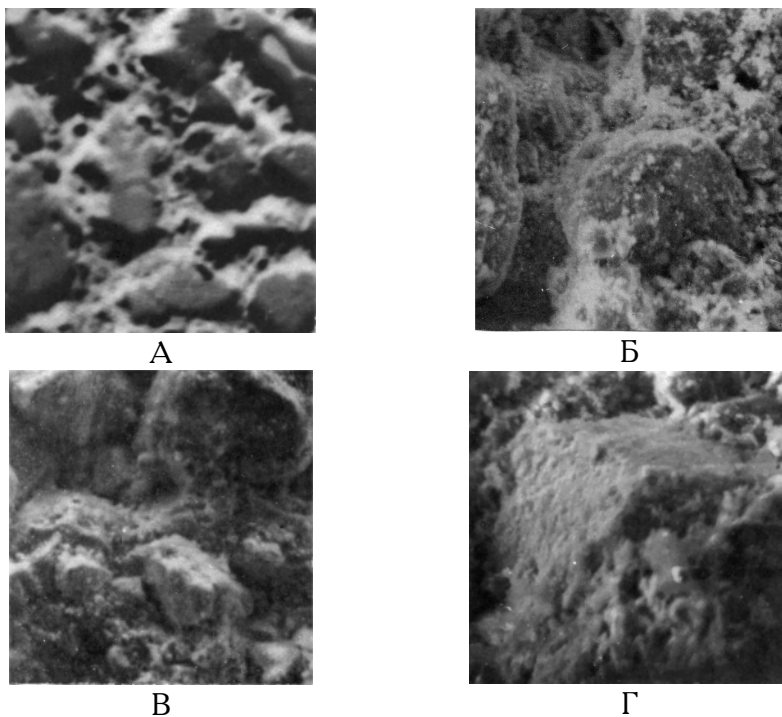


Рис 3.2. Общий вид отдельных участков поверхности пропаленных окатышей на основе обжиг-магнитного концентрата ограниченного обогащения (растровая электронная микроскопия)

А — общий вид; Б — новообразования на границе контакта рудных зерен; В — новообразования на поверхности концентрата; Г — слои новообразований на сколе зерна концентрата
Увеличение: А — 500х; Б, В, Г — 1000х

На рис. 3.2 показаны некоторые результаты РЭМ. На общем плане (фиг. А) видны крупные зерна концентрата и ПЦК (темные зерна), промежутки между которыми заполнены гелеобразной более светлой массой новообразований без четко очерченных границ и структур. Лишь в отдельных местах в ней видны очень мелкие (2–3 мкм и меньше) округлые зернышки, которые можно принять за кристалличе-

скую часть новообразований. Гелеобразная масса располагается на поверхности концентрата как в виде отдельных участков, так и в виде сплошных слоев толщиной 1–2 мкм (фиг. Б), поверхности которых срастаются друг с другом, образуя единую структуру.

Результаты МРСА приведены на рис. 3.3. На снимке в поглощенных электронах темные участки представлены тяжелыми элементами (железо), светлые — более легкими (кальций, кремний, алюминием). На снимках в характеристических излучениях железа, кальция, кремния участок тем светлее, чем выше концентрация элемента. Пора дает черный фон.

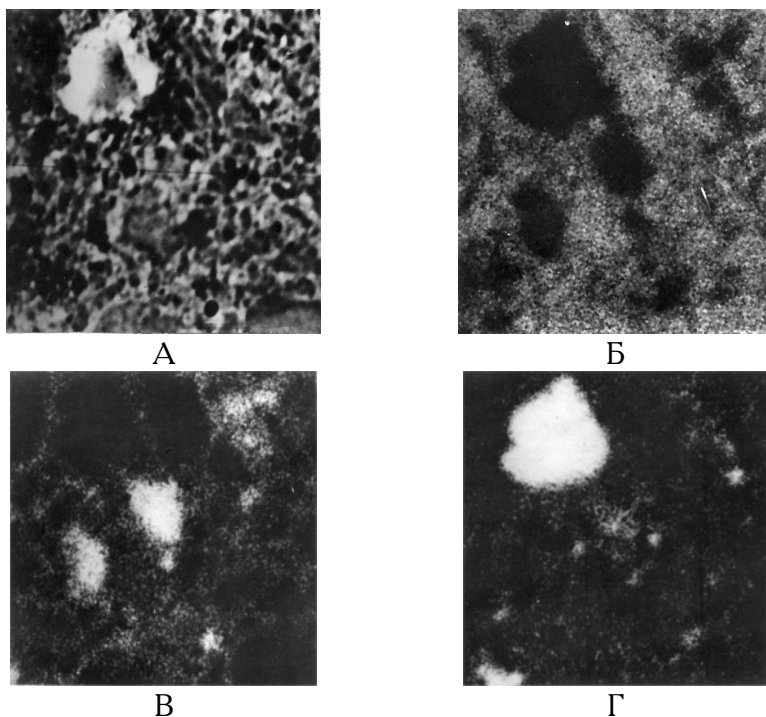


Рис. 3.3. Рентгеноспектральный анализ пропаренного окатыша на основе обжиг-магнитного концентрата ограниченного обогащения

А — $\bar{e}$, Б — Fe, В — Ca, Г — Si

Возраст 3 сут, $P_{сж} = 1610$ Н, уч. 200×200 мкм

Как видно, основную площадь шлифа, в соответствии с составом шихты, занимают частицы Fe (концентрата). Кальций наблюдается в

виде четко очерченных скоплений (размером до 25–30 мкм) в промежутках между зернами концентрата (в центральной и правой нижней части снимка), бесформенной массы (вверху слева), каемок вокруг зерен концентрата (в левой части), бесформенных скоплений на его поверхности (вверху в центре). Кремний представлен в плоскости шлифа зерном размерам до 30–40 мкм (внизу слева), а в других местах обычно сопутствует кальцию. Однако имеются участки, содержащие только кальций (внизу справа). Можно полагать, что четко очерченные скопления кальция в сопровождении кремния являются зернами негидратированного цемента, а другие их участки представляют те или иные виды новообразований.

Основная масса новообразований представлена гидросиликатами кальция (бесформенные скопления, обогащенные кальцием и кремнием), а также соединением кальция. При этом из двух возможных соединений кальция (гидроокиси и кальцита) предпочтение следует отдать первому. По данным фазового химического анализа содержание CO_2 при пропарке в шихте не увеличивается, поэтому нет оснований считать, что в этот период мог образоваться CaCO_3 за счет карбонизации Ca(OH)_2 . Образующаяся гидроокись кальция весьма дисперсна, так как на дериватограмме образца эффект разложения Ca(OH)_2 не обнаружен.

Из анализа распределения концентраций элементов по профилю образца (рис. 3.4, а) видно, что в разрез попали два зерна концентрата (высокие концентрации Fe слева и справа). Перепад концентраций Fe при общем высоком содержании его в зернах объясняется наличием в них пор и трещин. Снижение концентрации Fe в пределах рудного зерна сопутствует повышению концентраций кальция и кремния. Изменение концентраций алюминия обычно симбатно изменениям концентраций железа. В одном из мест совпадают максимальные концентрации всех трех элементов (кальция, кремния, алюминия), в некоторых местах сильно увеличена только концентрация кремния. Учитывая, что в пределах чистого рудного зерна концентрации кальция и кремния незначительны, следует отнести повышение их концентраций на поверхности рудного зерна в шихте наличию на этой поверхности некоторых количеств гидросиликатов кальция (ГСК). Высокие концентрации кремния на поверхности рудных зерен, совпадающие с относительным снижением концентрации Fe (во впадине), могут быть интерпретированы как кремнегель, абсорбированный на поверхности рудного зерна. Повышение концентрации алюминия в пределах рудного зерна, соответствующее понижению концентрации Fe, может быть обусловлено абсорбцией или изоморфной примесью алюминия в кристаллической решетке оксида железа.

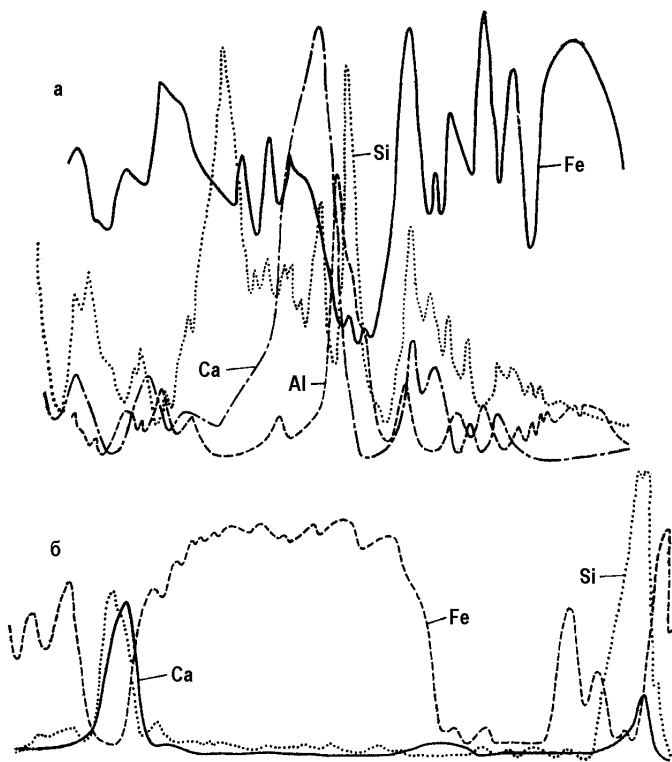


Рис. 3.4. Относительные изменения концентраций элементов по профилю образцов пропаренных окатышей из обжиг-магнитных концентратов ограниченной (а) и глубокой (б) схем обогащения; участок 200×200 мкм

Основная часть новообразований сосредоточена в межзерновом пространстве, где минимуму концентрации Fe соответствуют наиболее высокие содержания кальция, кремния и алюминия. Здесь можно выделить зоны с относительно высоким совместным содержанием кремния и алюминия (алюмокремнегель), кальция и алюминия (гидроалюминаты кальция), однако значительная часть элементов не ассоциирована с другими, образуя кремнегель и алюмогель.

Весьма интересна граница контакта рудного зерна (слева) с новообразованиями (рис. 3.4, а). Здесь отчетливо виден участок шириной 5–7 мкм, содержащий в большом количестве железо и кальций. С учетом незначительного содержания кальция в концентрате такой участок мог возникнуть лишь при взаимодействии продуктов гидратации с

поверхностью концентрата с образованием соединений, по составу отвечающих ферриту (гидроферриту) кальция.

Рассмотрим результаты исследования окатышей из ОМКГ. Результаты МРСА показали, что, как и в образцах из ОМКО, основную площадь шлифа занимает Fe, а Ca образует четко очерченные скопления (размером до 20–45 мкм) в пустотах, бесформенную массу (там же), каемки вокруг зерен концентрата. Кремний обычно сопутствует кальцию, но образует более рыхлые скопления. Следовательно, основная масса новообразований представлена ГСК, расположенными в пустотах и на поверхности зерен концентрата. Однако в более крупных порах иногда фиксируются чисто кальциевые соединения, представленные, по-видимому, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Из графика распределения концентраций (рис. 3.4, б) видно, что перепад концентраций Fe в самом зерне ОМКГ гораздо ниже, чем в частицах ОМКО, т.е. зерна ОМКГ имеют меньше поверхностных пор и трещин. При этом количества кальция и кремния в зерне незначительны. Основная их часть зафиксирована на границе с рудным зерном. В одном случае концентрации их оказались примерно одинаковыми (ГСК), а в другом резко преобладающим был кремний (включение кремнезема). Каких-либо переходных зон на границе зерен концентрата и новообразований не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь заметного взаимодействия концентрата и новообразований.

На основании изложенного процесс структурообразования в пропаренных окатышах из обжиг-магнитных концентратов представляется следующим. При тепловлажностной обработке цементная составляющая, взаимодействуя с водой, образует ряд новообразований, основными из которых является гель, представленный ГСК и некоторым количеством гидроалюминатов кальция (ГАК), кремнегеля, алюмогеля, а также гидроокись кальция. Появление кремнегеля и алюмогеля более вероятно в окатышах на основе концентратов с повышенным содержанием свободных кремнезема и глинозема (ОМКО). Структура и размеры частиц геля при увеличении до 1000 раз не расшифрованы. Лишь незначительная часть новообразований представлена частицами с кристаллическим строением. Новообразования переходят в раствор и по мере насыщения кристаллизуются из него, используя в качестве подложки зерна концентрата. Высаживание происходит на наиболее активных участках его поверхности (порах, трещинах, выступях). При этом образуются как разрозненные, так и сплошные слои новообразований толщиной до 1–2 мкм, которые срастаются друг с другом, образуя сотовую структуру. Новообразования не только высаживаются на поверхности концентрата, но и в некоторых случаях, например, при

сильном ее развитии, могут взаимодействовать с нею вплоть до химической реакции, образуя промежуточные фазы на границе концентрат — новообразования. Эта промежуточная («контактная») зона увеличивает количество новообразований, способствует сращиванию зерен концентрата с гелеобразной массой и, в принципе, должна повышать прочность окатышей.

Основное отличие в процессах структурообразования шихт из обжиг-магнитных концентратов ограниченной и глубокой схем обогащения состоит в том, что частицы ОМКО взаимодействуют с новообразованиями, образуя промежуточную зону из ферритов (гидроферритов) кальция. Связывание гидроокиси кальция новообразований в гидроферрит приводит к появлению более низкоосновных ГСК. Гидратация же шихты из ОМКГ близка к схеме гидратации магнетитовых шихт с получением основной массы новообразований в виде ГСК, ГАК и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Особенности гидратации шихт из ОМКО и ОМКГ могут быть объяснены различиями в химико-минералогическом составе этих концентратов. По данным световой микроскопии в ОМКО содержится большее количество окисленных минералов, чем в ОМКГ:

Концентрат	Магнетит	Гематит + маггемит	Кварц	Другие нерудные
ОМКО	70 %	17–18 %	7–8 %	5 %
ОМКГ	87–88 %	3–5 %	5 %	3 %

Кроме того, частицы ОМКО более рыхлы и имеют более развитую поверхность. Оба этих фактора, очевидно, способствуют развитию взаимодействия между гидратными новообразованиями и поверхностью зерна ОМКО, обуславливая различия в механизме гидратации двух типов концентратов обжиг-магнитного обогащения. Эти различия, в принципе, должны способствовать получению более высокой прочности окатышей из обжиг-магнитного концентрата ограниченного обогащения в сравнении с окатышами из концентрата глубокого обогащения (Состав..., 1979, с. 2217–2220; Лотош..., 1980, №5).

3.3. Сушка пропаренных железорудных окатышей

Сушка окатышей после тепловлажностной обработки (пропарки) является заключительной стадией упрочнения в наиболее оптимальном варианте метода ускоренного твердения (гл. 12). Она может быть реализована в вариантах естественной (при 15°C и более на воздухе) сушки и сушки с подогревом (оптимум при 150–200 °C).

В исследованиях процесса сушки использовали образцы того же состава, что и при получении ТВО и окатышей нормального тверде-

ния в шихтах на основе качканарских и лисаковских железорудных концентратов.

Результаты и выводы по изучению процесса естественной сушки (на воздухе, при 20–25 °С) окатышей на основе качканарских концентратов, после их тепловлажностной обработки в течение 6 ч, сводятся к следующему.

Установлено, что дериватограммы образцов после 1–7-дневной сушки в значительной мере повторяют кривые 6-часовой пропарки. Отличие состоит в том, что наряду с эндоэффектами, характерными для пропаренных образцов, появляются эндоэффекты при 200–220 и 900 °С. На дифференциально-термогравиметрической кривой образца односуточного возраста обнаруживается также эффект при 780 °С. Первые два эффекта принадлежат C_4AH_{13} и одному из гидросиликатов кальция, а последний, возможно, ксонотлиту.

Фазовый анализ образцов шихты показал, что содержание двуокиси углерода в них постепенно снижается с 0,26 % (через 1 сутки естественной сушки) до следов (через 7 суток). Рентгеноструктурным анализом цементных образцов достоверно идентифицирована гидроокись кальция, причем интенсивность ее линий ($a = 4,88; 2,63; 1,92 \text{ \AA}$) со временем возрастает, хотя по дериватографическим данным содержание гидроокиси кальция не увеличивается. Это объясняется тем, что гидроокись кальция в процессе естественной сушки постепенно закристаллизовывается.

Расчеты количества новообразований в шихте доказали, что в первые сутки естественной сушки содержание гидросиликатов и гидроалюминатов кальция заметно возрастает (соответственно до 1,32 и 0,61 %), а далее почти не изменяется.

Из вышеизложенного можно заключить, что в начальный период естественной сушки в дополнение к имеющимся гидроалюминатам и гидросиликатам кальция образуются гидроалюминаты C_4AH_{13} и, возможно, ксонотлит. Затем процесс гидратации прекращается, очевидно из-за недостатка воды. Двуокись углерода содержится в шихте в адсорбированном состоянии и постепенно удаляется. Снижение адсорбционной способности шихты может быть связано, например, с постоянным уменьшением количества тоберморитоподобных соединений, в которых CO_2 находится в хемосорбированном виде (Бутт..., 1961).

Результаты исследования ЕС пропаренных в течение 8 ч образцов на основе ОМКО показали, что на кривой образца суточного возраста дополнительно к эффекту после 8 ч пропарки появляется эффект при 480 °С, характеризующий C_2SH (А). Через трое суток ЕС углубляются эффекты 850 °С (тоберморит) и 270 °С (C_2AH_8). Учитывая, что потери массы в сравнении с пропаркой увеличиваются (табл. П.3.2 при-

ложения 3, строки 58, 59), можно полагать, что в шихте на основе ОМК состав новообразований существенно не меняется, а дополнительные эффекты обусловлены их старением и дополнительной гидратацией.

Таким образом, можно заключить, что естественная сушка пропаренных образцов существенно не изменяет состава новообразований. Возможные изменения сводятся к дополнительной гидратации вяжущего в начальный период и старению новообразований.

Изучено также поведение образцов при сушке с подогревом (температура 200 °С, продолжительность до 1,5 ч).

Были исследованы образцы брикетов из ПЦК после упрочнения их по режиму $P_8 + C_{0,5-1,0}$ (П — пропарка; С — сушка с подогревом; индексы — продолжительность обработки, ч), а также окатышей из качканарского магнетитового и обжиг-магнитных концентратов ЛисГОКа.

Дериватограммы образцов ПЦК показали, что существенных различий между образцами после 0,5 и 1,0 ч сушки нет, однако с увеличением ее продолжительности отчетливее выявляются ранее малозаметные эффекты. Это свидетельствует о том, что структура пропаренных образцов при подогреве огрубляется. Характер полученных кривых весьма близок к дериватограммам образцов цемента после шестичасовой пропарки. Исчезают только незначительные эффекты при 270 °С (C_2AH_8) и 400 °С (аввиллит).

Дериватограммы окатышей на основе качканарского концентрата, упрочненных по режиму $P_6 + C_{0,5-1,5}$, в низкотемпературной области отличаются от дериватограмм пропаренных образцов значительным углублением эффектов при 270–350 °С, обусловленных гидроалюминатами C_2AH_8 и C_3AH_6 . Рентгеноструктурный анализ не выявил отличий в образцах разной продолжительности сушки, однако пики на рентгенограммах в сравнении с пропаркой стали более четкими. Это свидетельствует о том, что в результате сушки новообразования приобретают более правильное строение (рис. 3.5, кр. 1, 2, 3).

Расчет количества новообразований в шихте показал, что изменений в сравнении с пропаркой практически нет (табл. П.3.2 приложения 3, строки 51–53).

Рентгеноспектральный микроанализ магнетитовых окатышей (режим упрочнения $P_8 + C_1$) показал, что наряду с участками, занятыми преимущественно железом, заметны участки, обогащенные железом и кальцием, кремнием и железом, кремнием.

Выявлена также зона тесного контакта зерна кварца (нижняя часть) с железом, кальцием. Дериватограмма этого образца имела эффекты при 125, 320, 485, 580, 740 °С, характерные и для пропаренных окатышей, а также небольшой эффект C_2SH (А) при 910 °С.

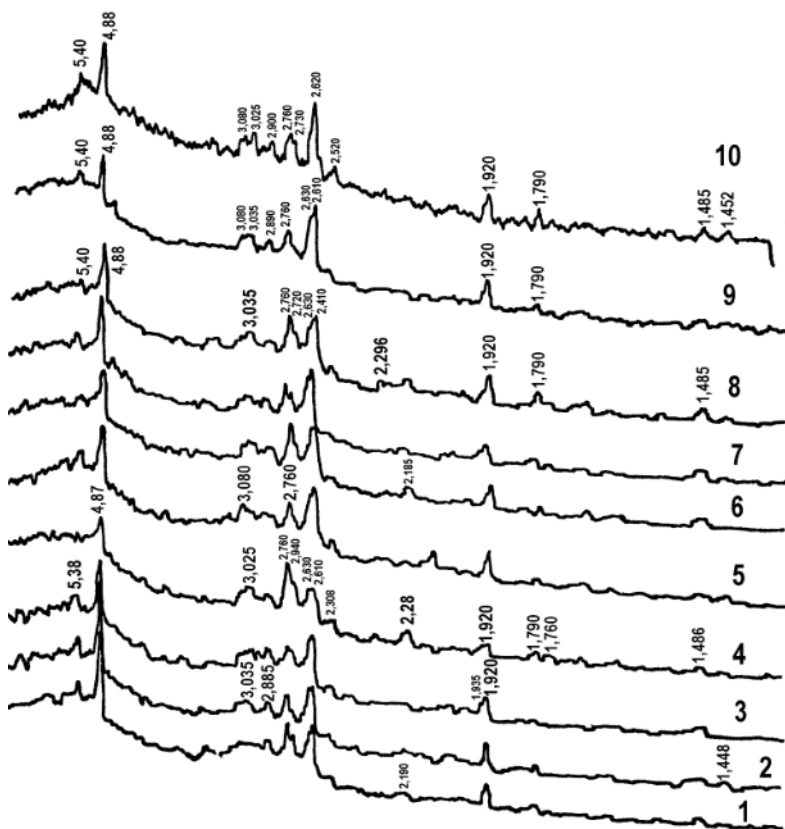


Рис. 3.5. Рентгенограммы сухих образцов на основе качканарского концентрата

1—3: сушка с подогревом соответственно 0,5, 1,0 и 1,5 ч;

4—6: естественная сушка 1, 3, 7 сут;

7—10: хранение сухих окатышей 7, 14, 21 и 28 сут

С помощью электронной микроскопии были получены фотографии новообразований в шихте (увеличение 6000—9000 раз), на которых прежде всего видны кристаллы изометричной формы с прямоугольными, ромбическими, кубическими, изредка гексагональными гранями. Размеры этих кристаллов составляют обычно 0,5—2,0 мкм. При сушке кристаллы приобретают более четко очерченные грани (рис. 3.6).

Помимо кристаллических, видны желеобразные чрезвычайно мелкие новообразования, которые непосредственно примыкают к зерну концентрата, находятся между кристаллами новообразований или со-

ставляют сплошное поле. Размер гелеобразных частиц даже при увеличении 5000 раз определить не удастся. Наиболее крупные из них не превышают 0,3 мкм.

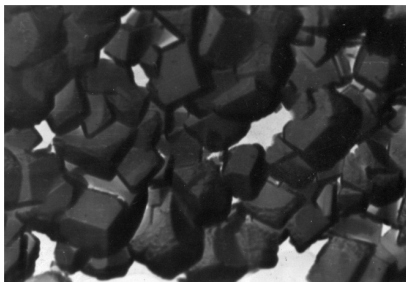


Рис. 3.6. Кристаллы новообразований после сушки (1,5 ч) с подогревом
Увеличение 9000×

С большой вероятностью можно считать, что гелеобразная масса представлена в основном гидросиликатами кальция. Многочисленные кристаллы кубической формы, очевидно, являются гидроалюминатами C_3AH_6 . Частицы шестигранной формы могут принадлежать гидроокиси кальция и гексагональным гидроалюминатам кальция, например C_2AH_8 . Прямоугольные в продольном сечении кристаллы также могут

характеризовать гидроокись кальция. Одиночные ромбические кристаллы представлены, по-видимому, кальцитом.

Следует отметить, что контакты зерен концентрата с новообразованиями довольно чистые, признаков взаимодействия их друг с другом не видно. Однако примыкание новообразований к рудной массе самое тесное, и можно полагать, что зерно концентрата может выполнять роль активной подложки при их кристаллизации.

Результаты и выводы по процессам естественной сушки и сушки с подогревом образцов окатышей из качканарских магнетитовых окатышей получены также при исследовании окатышей из ОМКО.

3.4. Хранение окатышей

Исследования метода ускоренного твердения окатышей в варианте их сушки с подогревом (гл. 12) выявили, что процессы структурообразования не ограничиваются только стадией термообработки, но распространяются и на последующий период хранения и транспортировки окатышей, иногда существенно изменяя их качество (Лотош, 1981).

Далее изложены основные результаты исследований этого периода. Для изучения использовали образцы на основе качканарского магнетитового концентрата, обжиг-магнитных концентратов глубокой (ОМКГ) и ограниченной (ОМКО) схем обогащения гидрогетитовых руд лисаковского месторождения и портландцементного клинкера (ПЦК). Соотношение концентрат : ПЦК составляло 10 : 1 (по весу). Химико-

минералогический состав и удельная поверхность (по ПСХ-4) компонентов шихты приведены в приложении 1 (строки 1–4).

Некоторые результаты исследования прочности окатышей ускоренного твердения в течение первого месяца после их изготовления представлены в табл. 3.1. Термообработку окатышей вели в паровой среде при 353–373 К (8 ч), а затем при 473–523 К (1,0–1,5 ч). Начальная прочность (> 1500 Н) окатышей из качканарских концентратов через 1–2 недели снижалась, однако в последующие 2–3 недели вновь увеличивалась, причем спады более выражены у высокопрочных образцов. Качественно такая же, но более четкая зависимость прослеживалась при хранении окатышей из обжиг-магнитных концентратов. Наибольшее (до 50 %) понижение прочности наблюдали у окатышей из ОМКО; при этом тенденция к восстановлению прочности у них проявлялась в гораздо более поздние сроки (к четвертой неделе) или вовсе не проявлялась.

Таблица 3.1

Изменение прочности ($\times 10^{-1}$, Н/окатыш) сухих окатышей различного минералогического состава при хранении

Рудная часть	Срок хранения, нед.				
	0	1	2	3	4
Качканар- ский магне- титовый кон- центрат	104	106	107	105	106
	163	148	145	148	152
	214	191	178	186	187
	293	231	236	265	275
ОМКГ	102	94	122	109	107
	154	127	107	113	140
	217	198	188	166	161
ОМКО	132	108	98	117	59
	166	113	104	113	106
	204	170	153	157	178
	303	311	150	151	159

Для объяснения причин изменения прочности окатышей при хранении выполнили дериватографическое, рентгенофазовое и микрорентгеноспектральное исследования состава образцов. Окатыши до заданного момента хранили в парафиновой оболочке, предотвращавшей их контакт с атмосферой.

Оказалось, что дериватограммы и рентгенограммы магнетитовых окатышей, хранившихся в течение четырех недель, несущественно отличаются друг от друга, а количество новообразований в них не изме-

няется. Этот результат объясним, если учесть, что при условиях хранения, исключающих доступ кислорода и воды, в образцах не получают развития термодинамически возможные при их участии реакции взаимодействия магнетита с гидроокисью кальция². Взаимодействие магнетита и гидроокиси кальция в твердой фазе, также термодинамически возможное, связано, очевидно, с большими кинетическими затруднениями, обусловленными плотнокристаллическим строением природных магнетитовых руд.

При хранении окатышей из ОМКГ обнаружены более значительные изменения. На ДТГ-кривых образцов выявлены заметные эффекты при 390–420 К (гель) и 590–620 К (C_3AH_6). Со временем более четкими становились эффекты при 793–813 К (гидроокись кальция), 1003–1023 К (C_3SH_2), 1113–1133 К (тоберморит) и 1193 К (C_2SH (А) или C_3SH_2). Температура разложения новообразований после первых 6 сут хранения несколько увеличивалась, что свидетельствует об их старении. На ДТА-кривых наравне с перечисленными наблюдали эффекты при 463 и 523–543 К (оба от C_2AH_8).

Микрорентгеноспектральный анализ этих же образцов выявил, что через 14 сут хранения на одном из изучаемых участков в зерне концентрата появилась заполненная соединением кальция трещина, оставшаяся без изменения в образце 28-суточного возраста.

Наиболее существенны изменения состава новообразований в окатышах из ОМКО. На кривых ДТА (рис. 3.7, кривые 1, 4, 5) исходных и 14–28-дневного возраста образцов, в принципе, есть только один хорошо выраженный эффект дегидратации геля (при 373–673 К). На ДТА-кривой образцов четырехдневного возраста (кривая 2) дополнительно к указанному зафиксирован эффект при 573–723 К, который может быть обусловлен дегидратацией гидрогетита (593–603 К) и гидротитическим разложением двухкальциевого гидроферрита, сопровождаемым выделением CaO . Появление этих соединений термодинамически возможно при взаимодействии содержащегося в ОМКО гематита с гидроокисью кальция. В образцах семисуточного возраста гидрогетит исчезает, разлагаясь на гематит и воду или реагируя с $Ca(OH)_2$ и образуя C_3FH_6 . Одновременно появляется эндоэффект при 673–1123 К, что объясняется усадкой и спеканием вновь образованных высокодисперсных фаз (например, гематита). Возможность реализации рассматри-

² Один из основных продуктов гидратации ПЦК в магнетитовых окатышах. Расчет реакций взаимодействия железорудных материалов с другими продуктами гидратации невозможен из-за отсутствия термодинамических данных.

ваемых взаимодействий, сопровождающихся выделением (и удалением воды), косвенно подтверждается уменьшением массы образцов, которое наблюдали при хранении в течение 4–7 сут:

Срок хранения в сут	2	4	7	14	28
Потери массы (при 1273 К), %	2,3	1,65	1,55	1,95	2,2

Развитию термодинамически возможных взаимодействий в окатышах на основе ОМКО весьма способствует высокая дисперсность исходных фаз — гидроокиси кальция (продукта гидратации ПЦК) и гематита искусственного происхождения (полученного при обжиг-магнитном обогащении).

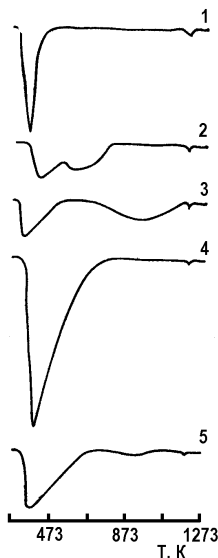


Рис. 3.7. ДТА-кривые образцов окатышей из обжиг-магнитных концентратов ограниченного обогащения при различных сроках хранения

1, 2, 3, 4, 5 — сроки хранения соответственно 2, 4, 7, 14, 28 сут

ний и увеличивает количество повышает прочность образцов.

Микрорентгеноспектральный анализ не выявил различий в строении образцов ОМКО различного возраста.

Таким образом, физико-химические исследования показали, что процессы структурообразования, протекающие при хранении железорудных окатышей, обусловлены природой рудной части. При плотной (природной или искусственной) рудной части, представленной вюститом и магнетитом, изменения минимальны и сводятся к «старению» новообразований. При наличии высокодисперсной гематитовой рудной части возможны ее взаимодействия с продуктами гидратации и целый ряд последующих фазовых превращений, главными из которых являются образование ферритов кальция и гидрогетита и их последующее разложение. Появление геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, имеющего меньший объемный вес, приводит к развитию больших внутренних напряжений, к растрескиванию, а иногда и разрушению образца. Последующее разложение или связывание гидрогетита гидроокисью кальция и образование C_3FH_6 снимает источник внутренних напряжений гидратированной цементной связки, что

Результаты физико-химических исследований удовлетворительно объясняют особенности поведения железорудных окатышей различного минералогического состава при хранении. Так, наибольшие спады прочности, которые особенно характерны для высокопрочных (низкопористых) образцов на основе ОМКО, обусловлены меньшими возможностями релаксации внутренних напряжений в процессе фазовых превращений и повышенным количеством высокодисперсного гематита. Относительному постоянству прочности магнетитовых окатышей, окатышей из ОМКГ, а также (независимо от состава) образцов с низкой прочностью, напротив, способствует их повышенная пористость и заторможенность фазовых превращений.

Помимо рудной части на изменение прочности окатышей при хранении может влиять и цементная составляющая. В частности, в соответствии с исследованиями М. Révay, известные временные спады прочности чистых цементных образцов обусловлены разложением и последующей гидратацией алюминатов кальция, а ее повышение — дополнительной гидратацией минералов цементного клинкера и повышением капиллярного давления (Некрасов...)

Таким образом, при хранении железорудных окатышей ускоренного твердения возможны временные (в возрасте 1–3 недель) колебания прочности. Величина колебаний зависит от фазового состава окатышей. Основная причина спада прочности — взаимодействие гематита и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидрогетита. Прочность образцов снижается также в результате старения новообразований.

3.5. Шихта на основе хромитового концентрата

Физико-химический анализ процессов структурообразования хромовых окатышей в условиях ускоренного твердения выполнен для шихты, состоящей из концентрата Донского ГОКа (приложение 1, строка 34) и ПЦК Сухоложского цементного завода (там же, строка 2). Исследования выполнены методами термографии, фазового, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального анализов на шихте с соотношением масс ПЦК и концентрата 0,07 (Лотош..., 1990, №4).

Компоненты шихты в сухом виде совместно механически активировали в стержневой мельнице 5 мин. Окатыши-сырцы имели прочность на сжатие ($P_{\text{сж}}$) 22,1 Н, пористость 26,0 % и влажность 8,6 %. Их пропаривали при 90 °С, а затем сушили с подогревом до 200 °С в течение 1 и 3 ч (C_1 и C_3) и при обычных температурах на воздухе 1 и 7 сут (EC_1 и EC_7). Прочность образцов после 2, 6, 8 ч пропарки

(П₂, П₆, П₈) составила 80, 290 и 500 Н, после С₁ и С₃ — 550 и 1000 Н, после ЕС₁ и ЕС₇ — также 550 и 1000 Н.

Фазовый анализ выявил немонокотное изменение количества СО₂ в пробах, мас. %: исходное — 0,03; механическая активация — 0,18; сырцы — 0,37; П₂ — 0,27; П₆ — 0,37; П₈ — 0,52; П₈ + ЕС₁ — 0,46; П₈ + ЕС₇ — 0,37; П₈ + С₁ — 0,37; П₈ + С₃ — 0,31.

Причины немонокотной зависимости аналогичны рассмотренным ранее для железорудных окатышей и обусловлены адсорбцией СО₂ на свежесформированной и высокоактивной поверхности рудной части при механической активации, адсорбцией его на геле высокоосновных гидросиликатов кальция в окатышах-сырцах, удалением при пропарке адсорбированного СО₂ из проб по мере перехода высокоосновных ГСК в низкоосновные и развитием параллельно протекающего процесса карбонизации новообразованных, прекращением ее в отсутствие воды на стадии сушки, сопровождаемой декарбонизацией шихты вследствие ее «старения».

Рентгеноструктурный анализ, результаты обработки которого представлены ниже, показал, что основным новообразованием является высокоосновной ГСК типа С₂SH (В), прослеживаемый во всех пробах, начиная с окатышей-сырцов:

Сырцы: куммингтонит (Mg, Fe)₇[OH]₂[Si₈O₂₂] — 2,78 (10), 2,514 (9), 1,399 (10 н.); С₂SH (В) — 3,35 (8 н.), 2,95 (10), 2,405 (8 н.), 1,425 (8 н.).

Образец П₂: куммингтонит — 2,77 (10), 2,59 (9 н.), 2,515 (9), 1,409 (10), 1,315 (9 н.); С₂SH (В) — 3,03 (8 н.), 2,95 (10), 2,405 (8 н.), 1,875 (8 н.); С₂SH (А) — 3,25 (10), 2,405 (10 н.); СаСО₃ — 3,03 (10 н.), 2,084 (7), 1,910 (8 н.), 1,883 (9 н.), 1,601 (6).

Образец П₆: С₂SH (В) — 2,94 (10), 2,404 (8 н.); С₂SH (А) — 3,24 (10), 2,404 (9 н.), 1,791 (10 н.).

Образец П₈: С₂SH (В) — 3,02 (8 н.), 2,94 (10), 2,401 (8 н.).

Образец П₈ + ЕС: С₂SH (В) — 3,34 (8 н.), 2,94 (10), 2,40 (8 н.), 2,24 (8 н.); гиллебрандит С₂SH — 3,34 (6 н.), 2,94 (10), 2,43 (6 н.), 2,29 (6), 1,825 (8 н.), 1,765 (8), 1,600 (6), 1,55 (6 н.), 1,267 (6 н.).

Образец П₈ + ЕС₇: С₂SH (В) — 2,94 (10), 2,403 (8 н.).

Образец П₈ + С₁: С₂SH (В) — 2,945 (10), 2,406 (8 н.); С₈С₃Н — 5,33 (7), 2,72 (6 н.), 1,69 (10).

Образец П₈ + С₃: куммингтонит — 2,77 (10); 2,64 (9 н.); 2,515 (9); 1,405 (10); С₂SH (В) — 2,95 (10), 2,405 (8 н.), 1,874 (8 н.); фошагит — С₄С₃Н_{1,5} — 2,35 (8), 2,33·10⁻¹⁰ м (10 н.).

Здесь первая цифра — межплоскостные расстояния без множителя 10⁻¹⁰, цифры в скобках — интенсивность линий по 10-балльной шкале,

н — новые по сравнению с исходными компонентами линии. Новообразования при смешении и механической активации не обнаружены.

При пропарке зафиксирован C_2SH (А), а при сушке пропаренных окатышей — гиллебрандит C_2SH , C_8S_3H и фошагит. Появление в ряде гидратированных проб куммингтонита позволяет предположить возможность гидратации отдельных компонентов авгита $Ca(Mg, Fe)[Si_2O_5]$ — силикатной составляющей хромового концентрата.

Термические исследования, исходя из небольшого содержания в концентрате низших оксидов железа, способных к окислению, выполняли в воздушной атмосфере. Полученные результаты выявили в концентрате эффект удаления свободной влаги ($120^\circ C$), цеолитной (непрерывная убыль массы до $400^\circ C$, эндоэффект при 290 и $400^\circ C$) и кристаллизационной ($630^\circ C$) воды. Механическая активация шихты увеличила дефектность структуры концентрата, облегчив процесс его окисления, сорбции на нем воздуха и паров воды, что подтверждается существенным сокращением или большей пологостью эндоэффекта (рис. 3.8, кривая 1), заметной убылью при нагревании до $600^\circ C$ (с 0,9 до 1,8 %), снижением температуры окисления железорудной части с $750-800$ до $650^\circ C$ с одновременной прибылью массы в высокотемпературной области ($600-1000^\circ C$) с 0,15 до 1,0 %.

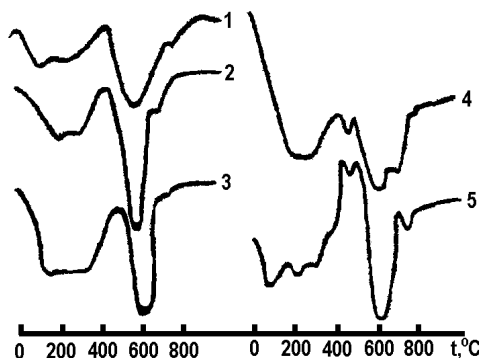


Рис. 3.8. ДТГ-кривые системы хромовый концентрат — ПЦК
1 — после механической активации; 2 — окатыши-сырцы; 3—5 — пропарка 2, 6, 8 ч

О сорбции газовой фазы, помимо существенного повышения содержания CO_2 в активированной шихте, свидетельствует также непрерывное и значительное (на 0,8 %) снижение массы при относительно низких (до $200^\circ C$) температурах. В окатышах-сырцах прибыль массы в сравнении с активированной шихтой уменьшилась (до 0,4 %), что говорит о блокировании поверхности концентрата первичными новооб-

разованиями, препятствующими ее окислению. При пропарке и сушке пропаренных образцов прирост массы вследствие еще более существенного блокирования поверхности рудных частиц новообразованиями отсутствовал. После 6 ч пропарки зафиксированы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (470 °C) и $\text{C}_5\text{S}_3\text{H}$ ксонотлит (720 °C), стареющие при последующей восьмичасовой пропарке (эффекты соответственно 480 и 750 °C) (см. рис. 3.8, кривые 4, 5). Сушка пропаренных образцов (естественная и с подогревом) привела к дальнейшему старению новообразований (более четкие эндоэффекты, снижение потерь массы). Рентгеноспектральный микроанализ не выявил контактных зон на границе частиц ПЦК и рудной части. Дополнительные исследования показали, что хромовый концентрат гидравлически неактивен (рис. 3.9).

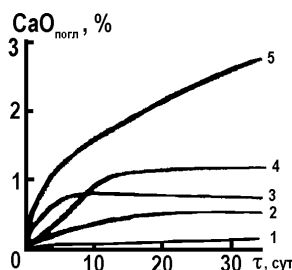


Рис. 3.9. Кинетические кривые поглощения СаО различными материалами из насыщенного раствора гидроксида кальция

1 — хромовый концентрат; 2 — кварцевый песок; 3 — железорудный концентрат обжиг-магнитного обогащения; 4 — обезмасленный шлам окалины Первоуральского новотрубного завода; 5 — бокситовая руда Октябрьского рудника. Степень измельчения материалов 90–95 %, кл. -74 мкм

Процесс гидратации в изученной системе после смешения ее компонентов представляется следующим. На стадии механической активации резко увеличивается адсорбция газовой фазы, в частности диоксида углерода и воды. В окатышах при пропарке основным новообразованием является ГСК типа C_2SH (В). Наряду с ним зафиксированы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также некоторое количество C_2SH (А) и ксонотлита. Гидратация сопровождается карбонизацией. При сушке пропаренных окатышей образуются гиллебрандит, $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}$ и фошагит. Сопряженность временного присутствия указанных новообразований можно рассматривать как переход первичного неустойчивого ГСК — C_2SH (В) — через ряд промежуточных форм в конечные устойчивые низкоосновные ГСК типа ксонотлита и фошагита. Некоторое развитие получает гидратация концентрата с синтезом соединений типа кум-

мингтонита. Однако в целом рудная часть гидравлически малоактивна, контактные зоны в окатышах не развиты.

Пониженная гидравлическая активность хромового концентрата и отсутствие контактных зон обуславливают более низкую прочность хромовых окатышей по сравнению с железорудными из лисаковского обжиг-магнитного концентрата на связке ПЦК. Повышенная гидравлическая активность рудной части и наличие контактных зон увеличивает прочность безобжиговых окатышей.

3.6. Резюме

Применительно к металлургическим шихтам (окатышам и брикетам), представленным рудными концентратами, водой и вяжущими портландцементного типа (модельная система), исследованы физико-химические превращения при нормальном твердении, тепловлажностной обработке, послегидратационном доупрочнении (сушке) и хранении доупрочненных образцов. Полученные результаты сопоставимы с данными параллельных исследований по гидратации и послегидратационному упрочнению теста портландцементного клинкера.

Процессы физико-химического взаимодействия получают развитие в шихте сразу после контакта отдельных ее компонентов с водой (жидкостью). Во взаимодействии участвует не только вяжущее, но и рудная часть. Основными продуктами гидратации вяжущего являются ГСК, ГАК и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а рудной части — алюмо- и кремнегели.

Первичные высокоосновные и с относительно большим содержанием связанной воды ГСК постепенно переходят во вторичные с меньшим ее содержанием и основностью, но термодинамически более устойчивые новообразования. Это обстоятельство, а также хемосорбция CO_2 на первичных ГСК и карбонизация вторичных обуславливают синусоидальную зависимость от продолжительности гидратации содержания CO_2 , общего количества связанной воды, воды ГСК и общих потерь в шихте и чистом вяжущем.

Большая часть продуктов гидратации представлена гелеобразной массой, заполняющей поровое пространство. Часть ее высаживается на наиболее активных участках поверхности рудной части, образуя как разрозненные, так и сплошные слои толщиной до 1–2 мкм, срастающиеся друг с другом и создающие сплошную сотовую структуру затвердевшего материала. Продукты гидратации вступают в физико-химическое взаимодействие с высокоразвитой поверхностью рудной части, образуя контактные зоны, приуроченные к частицам с наиболее дефектной структурой.

Рудная часть не только взаимодействует с новообразованиями, но и оказывает существенное влияние на состав продуктов гидратации вяжущего. Основное отличие его гидратации в шихте состоит в том, что в ней, наряду с обнаруженными в цементном тесте, образуются ГСК и ГАК с меньшим содержанием воды. Рудная часть способствует появлению C_2AH_8 , исчезновению низкоосновных тоберморитоподобных соединений в составе первичных ГСК, а в дополнение к высокоосновному C_2SH_2 образуется ГСК той же основности, но с меньшим содержанием воды — гиллебрандит. Позднее появляются вторичные ГСК, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. В отдельных случаях $Ca(OH)_2$ вовсе отсутствует в продуктах гидратации.

Степень гидратации вяжущего в шихте выше, чем в цементном тесте, а составы новообразований при нормальной температуре и тепло-влажностной обработке достаточно близки.

Столь заметное влияние рудной части объясняется ориентационно-размерным соответствием взаимодействующих фаз и связыванием значительной доли воды высокодисперсной поверхностью рудной части.

Изменения состава новообразований в послегидратационный период доупрочнения (при сушке) не принципиальны. В частности, естественная сушка пропаренных окатышей не изменяет состава и количества новообразований. Возможные изменения сводятся к незначительной гидратации вяжущего в начальный период и старению продуктов реакции.

При сушке с подогревом структура новообразований в пропаренных образцах огрубляется, удаляется часть влаги геля, получают развитие процессы осаждения продуктов гидратации на поверхности рудного зерна и его включений, интенсифицируется формирование контактной зоны, которая тяготеет к поверхности мелких частиц концентрата, имеющих более дефектную структуру.

Процессы, происходящие при хранении окатышей, обусловлены структурой рудной части. При плотной рудной части изменения сводятся к старению новообразований. При наличии высокодисперсной рудной части возможны ее взаимодействие с продуктами гидратации и целый ряд последующих изменений фазового состава, главными из которых являются образование гидроферритов кальция и гидрогетита и их последующее разложение. Фазовые превращения в отдельных случаях приводят к внутренним напряжениям и частичному разрушению структуры образцов.

Результаты представленных здесь физико-химических исследований объясняют ряд технологических особенностей безобжигового окускования, в частности высокую исходную прочность окатышей-сырцов, возможность окомкования грубодисперсных концентратов, причины сброса

прочности окатышей при хранении, разницу в результатах окускования различных типов рудных концентратов и др.

Ряд впервые полученных результатов расширяет теоретические положения технологии вяжущих веществ. К ним относятся представления о послегидратационном доупрочнении, о существенном влиянии принципа ориентационно-размерного соответствия на процессы гидратации, сотовая макроструктура новообразований в композициях с тонкодисперсными наполнителями, синусоидальная (немонотонная) зависимость содержания CO_2 , общего количества связанной воды, воды ГСК и общих потерь в шихте и чистом вяжущем от продолжительности твердения, синтез менее обводненных новообразований при более высокой общей степени гидратации цемента в присутствии тонкомолотой рудной части.

Структурообразование в системе железорудный концентрат — негашеная известь

Известь — одно из немногих вяжущих, нашедших промышленное применение при агломерации, производстве обожженных и безобжиговых окатышей. Для окатышей используют только гашеную разновидность или организуют специальную стадию вылеживания шихты. В аглошихту вводят как гашеную, так и негашеную известь. Однако нашими исследованиями установлена возможность применения негашеной извести при окомковании без стадии гашения шихты (разд. 11.2.2).

В данной главе излагаются результаты исследований физико-химических взаимодействий в технологиях производства автоклавированных окатышей на известковой связке по технологиям ВГУ и Уралмеханобра, продолжительное время (1974—1991 гг.) использовавшимся в опытно-промышленных масштабах на ЛисГОКе (Кустанайская область, Казахстан). Требовалось выяснить, насколько особенности модельной системы, изложенные в предыдущей главе (участие рудного компонента, его воздействие на состав новообразований, их сотовая структура, наличие ориентационно-размерного соответствия и т.д.) присущи шихте на известковой связке. Практическая цель исследований заключалась в выявлении физико-химических причин весьма низкой прочности окатышей проектной схемы (технология ВГУ) и выхода на проектные показатели по предложенной автором схеме (технология Уралмеханобра).

В качестве рудного компонента был выбран ОМК, один из концентратов модельной системы (гл. 3). Это позволило зафиксировать особенности взаимодействия в изучаемой системе по сравнению с модельной, обусловленные различиями в типе вяжущего (известь взамен ПЦК).

Кроме шихт с чисто известковой связкой, изучили составы с добавками железокремнеземистых и других материалов, что дало возможность для расширения представлений о влиянии химико-минералогического состава рудной части.

4.1. Двухстадийная схема подготовки шихты (технология ВГУ)

Принципиальная идея проектной технологии Воронежского государственного университета (ВГУ), первоначально осваивавшейся на Лис-

ГОКа, сводилась к смешению половины влажного железорудного концентрата с негашеной известью и подаче смеси в непрерывном режиме в бункер, выполнявший роль силоса. За время прохождения смеси через силос (несколько часов) известь в ней «гасилась» влагой шихты. После выхода из него смесь перемешивалась со второй половиной концентрата в дезинтеграторе конструкции института «Эстколхозпроект» (г. Таллинн) и поступала на окомкование. В дальнейшем в связи с выявившейся неработоспособностью дезинтегратора он по предложению института «Уралмеханобр» был заменен стержневой мельницей-активатором. По существу двухстадийная схема подготовки шихты по технологии ВГУ явилась реализацией дробного принципа смешения, задолго до этого предложенного Л. Юзбашевым (разд. 10.1).

Нами были исследованы физико-химические процессы в двух шихтовых композициях: неактивированной (НШ) и активированной (АШ) шихтах.

В первом случае ОМК (влажность 12 %, крупность 90 % кл. -0,74 мм) и негашеную известь (90 % кл. -0,1 мм, активность 80 %) в соотношении 5 : 1 по массе после ручного смешения гасили 2 ч при 100 °С. Затем в нее ввели вторую половину концентрата, тщательно перемешав ее со смесью. Соотношение концентрат ОМК : известь достигло, таким образом, 10 : 1, что отвечало проектному показателю.

После гомогенизации из шихты массой 10 кг, добавляя воду, на грануляторе диаметром 1,0 м в течение 5–10 мин готовили зародыши размером в 3–5 мм и далее продолжали окомкование еще 50–55 мин до получения образцов в 13–17 мм. Такой порядок проведения опытов обеспечивал прочность при сжатии на уровне окатышей-сырцов ЛисГОКа. Сырцы (влажность 8,0 %, $P_{сж}$ 60 Н, прочность на сбрасывание с высоты 1,0 м 10 раз) запаривали в автоклаве объемом 18 л. Продолжительность подъема температуры, изотермической выдержки ($P = 1,3$ МПа, $t = 190,7$ °С) и снижения температуры составила соответственно 0,5; 3,0 и 1,5 ч (0,5 + 3,0 + 1,5). Прочность образцов через 1 сутки после ТВО равнялась 610 Н.

Активированная шихта была представлена пробой, отобранной с технологической линии опытно-промышленной установки (ОПУ) ЛисГОКа. От неактивированной она отличалась некоторыми особенностями. В частности, на ОПУ известь измельчалась совместно с возвратом окатышей в соотношении 10 : 3 по массе, после перемешивания ее с половиной концентрата (влажность 9–11 %) смесь 3–5 ч выдерживалась в бункере (реакторе) непрерывного действия, затем к ней добавлялась вторая половина концентрата, шихта активировалась в стержневой мельнице. Последующие окомкование и упрочнение были идентич-

но рассмотренными для пробы НШ. Окатыши-сырцы при влажности 8,1 % имели прочность на сжатие 81 Н, а запаренные — 770 Н.

Кроме того, исследована проба (ОП) промышленных окатышей (диаметр чашевого окомкователя 5,5 м, автоклав $D \times L = 3,6 \times 27,0$ м). Режим их ТВО отличался от лабораторного большей продолжительностью подъема температуры (1,5 ч). Прочность на сжатие этих образцов перед пропаркой составляла 45 Н, после нее — 260 Н. Химический состав всех изученных проб близок к представленному в приложении 1, строка 49.

Результаты исследования всех трех проб оказались достаточно близкими. Далее при их изложении за основу приняты данные, полученные при изучении проб ОП (Лотош..., 1985).

Окатыши-сырцы сразу после изготовления высушивали при 100 °С, а автоклавированные окатыши обрабатывали абсолютным спиртом, затем для предотвращения контакта с атмосферой парафинировали. Парафин удаляли непосредственно перед исследованиями. В исследованиях использовали методы дериватографии, растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурный, микрорентгеноспектральный и фазовый химический анализы.

Рентгеноструктурным анализом в окатышах-сырцах обнаружены все линии минералов концентрата, за исключением линии вюстита $1,512 \cdot 10^{-10}$ м (8)¹. Сохранились также линии портландита, кроме наиболее слабой — $3,125 \cdot 10^{-10}$ м (2). Дополнительно появились более слабые линии гематита (гидрогетита) с интенсивностью 3–6, а линии оксида кальция и кальцита исчезли.

В окатышах-сырцах обнаружены новообразования, в частности бемит $\gamma\text{-AlO}[\text{OH}]_2$ — 1,83 (10 н.)², 1,307 (10 н.); диаспор HAlO_2 — 2,12 (8 н.), 1,627 (10); кальциевый силикат с ОН-группой $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{OH}]_4[\text{SiO}_4, \text{CO}_2]$ (плазолит) — 2,96 (8), 2,684 (10), 2,197 (8 н.); а также высокоосновный ГСК C_2SH (А) — 3,25 (с.), 2,41 (с.), $1,761 \cdot 10^{-10}$ м (с., н.)³.

В автоклавированных образцах количество новообразований, поддающихся рентгенометрическому определению, существенно возросло. В них идентифицированы гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$ — 4,90 (10 н.), 4,43 (8 н.), 3,34 (6), 2,49 (7), 2,42 (7 н.), 2,36 (10 н.), 2,28 (6 н.), 2,193 (6 н.), 2,07 (7 н.), 2,01 (6 н.), 1,92 (7 н.), 1,77 (6), 1,70 (6 н.), 1,474

¹ В скобках здесь и далее цифры соответствуют относительной интенсивности эталонных линий по десятибалльной шкале.

² н — новая в сравнении с исходными компонентами линия.

³ с. — сильная линия, о. с. — очень сильная.

(6); диаспор — 2,30 (6), 2,14 (8), 2,09 (8), 1,629 (10 н.), 1,474 (8); C_3AH_6 — 4,43 (с., н.), 3,34 (с.), 2,80 (о. с., н.), 2,30 (о. с.), 2,02 (о. с., н.), 1,683 (с., н.); C_4AH_3 — 8,22 (10 н.); низкоосновный гидросиликат кальция CSH (В) — 5,37 (3 н.), 3,03 (10), 2,78 (3), 1,833 (6), 1,664 (3 н.) и высокоосновные C_2SH (А) — 3,26 (с.), 2,42 (с., н.), 1,77 (с.), 1,648 (с., н.), и $C_9S_4H_3$ — 3,10 (о. с., н.), 2,42 (с., н.), 1,77 (с.), 1,648 (с., н.), а также ферригаллуазит $(Fe^{3+}, Al) \cdot [OH]_8 \{Si_4O_{10}\} \cdot 2H_2O$ из группы железистых алюмосиликатов — 4,43 (10 н.), 2,68 (7 н.), 1,710 (8 н.), $1,476 \cdot 10^{-10}$ м (10).

По данным фазового анализа, распределение кальция и алюминия следующее, отн. %:

Формы кальция	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	C_2SH_n	CSH_n	ГАФК	В концентрате
Окатыши-сырцы	48	27	13	7	1	4
Автоклавированные окатыши	23	13	16	43	2	3
Формы алюминия	$Al(OH)_3$		ГСК		ГАФК	В концентрате
Окатыши-сырцы	2		4		1	93
Автоклавированные окатыши	1		2		7	90

Следовательно, в окатышах-сырцах основное количество кальция (75 %) находится в виде $Ca(OH)_2$ и C_2CO_3 , 20 % его входит в состав ГСК, преимущественно высокоосновных. Основное количество алюминия (93 %) остается в рудной части. При автоклавной обработке количество $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ снижается до 36 %, а его содержание в виде ГСК увеличивается до 59 %, причем преобладающими становятся низкоосновные ГСК (43 %). Алюминий из рудного вещества частично переходит в гидроалюмоферриты кальция (ГАФК).

При термических исследованиях окатышей-сырцов на ДТГ обнаружены эффекты удаления адсорбционной влаги (100 °С), а также эндоэффекты при 160 (ГСК), 320 (гидрогетит), 500 и 800 °С, соответствующие разложению гидроксида и карбоната кальция (рис. 4.1, кривая 1), что согласуется с данными рентгеноструктурного и фазового анализов. На ДТА отмечен только эффект разложения $Ca(OH)_2$ (рис. 4.1).

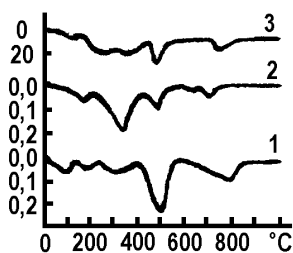


Рис. 4.1. Термограммы окатышей

Кривые 1, 2 — ДТГ; 3 — ДТА. 1 — окатыши-сырцы, 2, 3 — автоклавированные окатыши

соединений. Образцы имели высокую потерю массы (6,8 %).

Изучение распределения концентраций элементов в пробе на микроанализаторе MS-46 Самеса позволило выделить несколько характерных комбинаций (рис. 4.2).

Комбинации кальций-кремний с максимальными концентрациями обоих элементов, включающие подчиненное количество железа (участок 1), примыкали к участкам с максимальным количеством последнего. Отношение кальций : кремний в этих участках менялось от единицы и более до величины менее единицы. Это можно объяснить наличием на данном участке низко- и высокоосновных ГСК, адсорбция которых происходит на мельчайших частицах железорудного концентрата.

Найдены участки (2) с максимальными концентрациями железа и кальция, связанные с адсорбцией извести на поверхности частиц концентрата. Эти участки не соответствуют ферритообразованию как в силу их крупных размеров (несколько десятков микрон), так и потому, что при ферритообразовании концентрации железа и кальция в них ниже максимальных, характерных для рудного зерна или гидроксида кальция.

Обнаружены участки (3) с максимальными концентрациями кальция, приуроченными к небольшим пикам железа, соответствующие адсорбции извести на поверхности мелких частиц концентрата. Вероятно также, что здесь имеет место образование квазигидрата оксида кальция, который содержит до 30 % оксида железа (Нехорошев...)

Отмечены участки (4), где одновременно присутствуют плотные скопления кремния и менее интенсивные скопления алюминия, в соответствии с данными рентгеноструктурного и термического анализа расшифрованные, как участки адсорбции гидраргиллита на зерне кварца. На этом же зерне кварца имеется пик кальция, не совпадающий с

В пробе автоклавированных окатышей на ДТГ зафиксированы все эндоэффекты окатышей-сырцов, за исключением эффекта при 100 °С, (рис. 4.1, кривая 2), четкость их возросла. Эффект при 330 °С, который в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа может быть обусловлен $\text{Al}(\text{OH})_3$, C_3AN_6 и тоберморитом, существенно увеличился, а при 500 и 720 °С уменьшился. На ДТА появился весьма растянутый эффект при 210–360 °С (рис. 4.1, кривая 3), который обусловлен процессом усадки и спекания разложившихся в этом интервале

максимальной концентрацией алюминия, что свидетельствует о возможности раздельного присутствия гидроксидов алюминия и кальция в окатышах. В относительно небольших количествах отмечены также рассеянные количества кремния и алюминия, которые можно рассматривать как гели гидроксидов этих элементов.

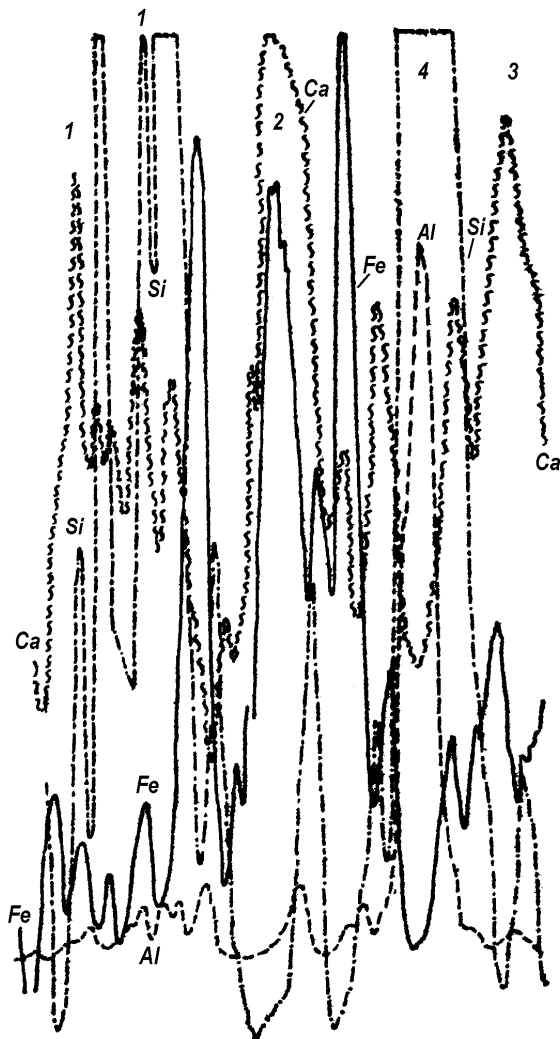


Рис. 4.2. Распределение концентраций элементов в пробе автоклавированных окатышей
Длина участка 100 мкм

К выводам, аналогичным полученным при микрорентгеноспектральном анализе, приводят и данные растровой электронной микроскопии (рис. 4.3).

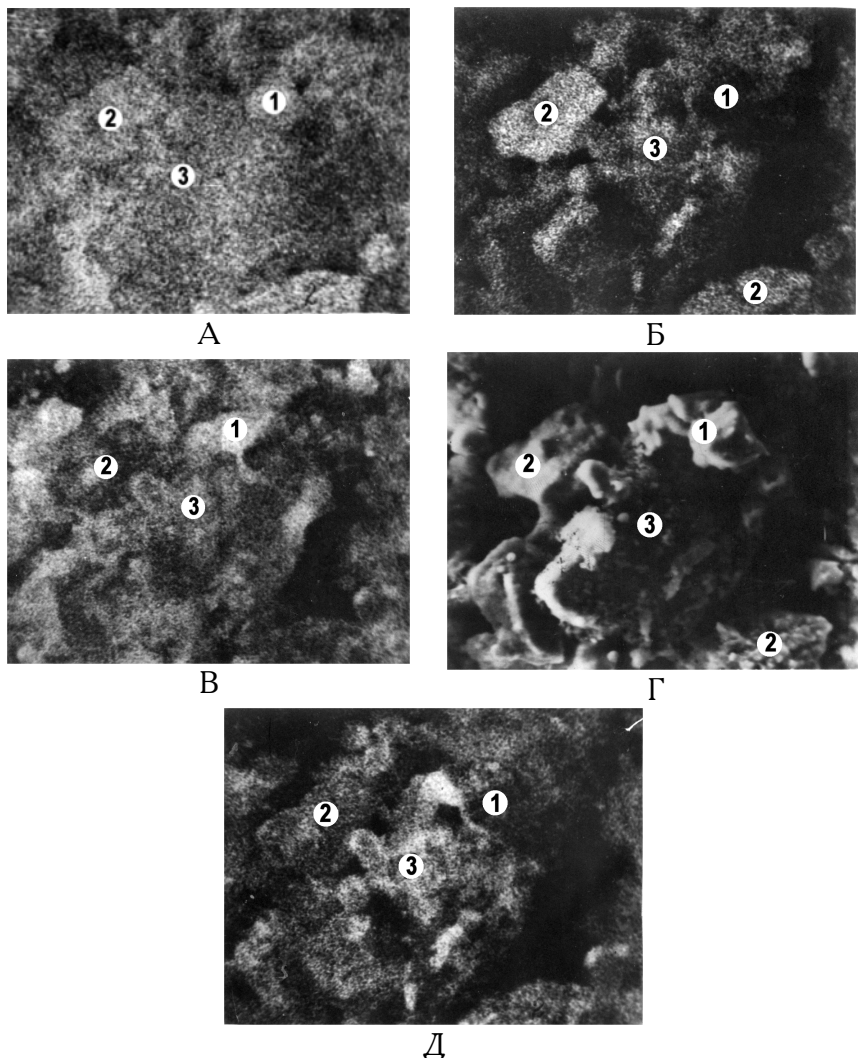


Рис. 4.3. РЭМ пробы ОП

1 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2 — алюминогель, 3 — ГСК

Адсорбция на поверхности зерен концентрата. Увеличение 1700х

А — Fe, Б — Al, В — Ca, Г — $\bar{\epsilon}$, Д — Si

Видно, что наибольшее скопление кальция обрамляют частицы концентрата (рис. 4.3, слева). При этом максимальные концентрации железа соответствуют минимальным для кальция, а максимальные концентрации кальция — минимальным для железа. Участок 1 представляет $\text{Ca}(\text{OH})_2$, адсорбированную на поверхности зерен концентрата (скопления Fe, Ca), в участках 2 и 3 представлены соответственно гидратированная окись алюминия и ГСК, также гидратированные поверхностью концентрата.

Совокупность изложенных результатов позволяет представить основные особенности механизма структурообразования в окатышах на основе Лисаковского обжиг-магнитного концентрата и негашеной извести.

Физико-химические процессы начинаются на стадии подготовки вяжущего, гашения шихты и получения окатышей-сырцов. При совместном помоле извести с возвратом (получении вяжущего) в результате механического воздействия физико-химическая активность компонентов шихты увеличивается, и, как следствие, они вступают в хемосорбционное взаимодействие между собой, а известь, кроме того, подвергается заметной карбонизации и гидратации углекислым газом и парами воды атмосферы. Образующиеся хемосорбционные связи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 с поверхностью концентрата достаточно прочны, что, по данным дериватографии, повышает температуру их разложения.

На стадии вылеживания шихты происходит почти полная гидратация извести.

В окатышах-сырцах образуются гидрогематит, гидроксиды алюминия, высокоосновные ГСК и, возможно, кремнегель. Из этого следует, что влага шихты химически активна по отношению к рудной части, прежде всего — к оксидам железа, алюминия, кремния, образуя их гидратные соединения, которые достаточно энергично взаимодействуют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В результате более четверти кальция связывается в рентгеноаморфные соединения типа высоко- и низкоосновных ГСК, а также ГСК. Лишь незначительная часть кальция входит в состав рудной части и ГСК.

При автоклавной обработке преимущественное развитие получает процесс гидросиликатного синтеза. Количество кальция, связанного в ГСК, достигает $2/3$, причем увеличивается в основном в низкоосновных тоберморитоподобных ГСК (более 40 %). Переход высокоосновных (первичных) ГСК в низкоосновные (вторичные) с меньшим содержанием воды приводит к снижению количества связанной воды в автоклавированных окатышах. Такое обстоятельство отмечено и при исследованиях окатышей на портландцементной связке, что, по-видимому, является характерной чертой процессов гидратации. Однако ГСК-синтез идет недостаточно полно, так как более трети кальция

остается в исходных соединениях (гидроксиде и карбонате). В гидроксиде кальция растворяется некоторое количество оксида железа, в результате образуется квазигидрат оксида кальция. Неполнота протекания реакции ГСК-синтеза объясняется дефицитом кремнезема, количество которого даже в предположении его полного усвоения достаточно лишь для связывания гидроксида кальция в высокоосновные ГСК.

Помимо ГСК, при взаимодействии концентрата с известью появляется небольшое количество ГАФК, ГАК и железистых алюмосиликатов.

Новообразования заполняют поровое пространство, а также адсорбируются на поверхности частиц концентрата. На последних адсорбируется также и известь (квазигидрат оксида кальция).

Неполнота протекания реакций ГСК-синтеза, обусловленная дефицитом кремнезема и отсутствие других, кроме ГСК-синтеза, существенных механизмов упрочнения, явилась причиной относительно невысокой (400–700 Н) прочности автоклавированных железорудных окатышей на чисто известковой связке и их частичного (до 1/3) разрушения при транспортировке и перегрузках.

4.2. Одностадийная схема подготовки шихты (технология института «Уралмеханобр»)

Результаты испытаний проектной технологии производства автоклавированных окатышей на ОПУ ЛисГОКа и принципиальное отсутствие перспектив ее успешного освоения, выявленное при анализе выполненных ВГУ лабораторных и опытно-промышленных работ, данные физико-химических исследований автора (разд. 4.1) побудили Уралмеханобр разработать, а ЛисГОК опробовать непроектные решения, позволяющие резко поднять прочность окатышей.

Эти решения предусматривали смешение негашеной извести или вяжущей композиции (известь + возврат) с влажным концентратом в одну стадию, механическую активацию шихты в стержневой мельнице до степени гидратации извести влагой шихты на 90–95 %, окомкование не полностью загашенной шихты и упрочнение окатышей известными безобжиговыми методами, в том числе автоклавной обработкой.

Таким образом, в принципе технология Уралмеханобра отличается от существующих методов безобжигового окускования совмещением стадий гашения извести и механической активации шихты, окомкованием шихты с оптимальной степенью недогаса извести с последующим ее догашиванием на стадии упрочнения или предварительной выдержки окатышей. Более подробно особенности различных вариантов производства автоклавированных окатышей рассматриваются в гл. 11. По-

этому, не останавливаясь здесь на особенностях технологии Уралмехнобра, отметим только, что окатыши, полученные с ее использованием, имеют высокую исходную прочность (до 100 Н) и, зачастую, неправильную (малинообразную) форму, характерную для окомкования шихт с сильно развитым процессом схватывания (Лотош..., 1980, 216 с.) Одновременно с технологическими исследованиями автором был изучен состав новообразований и механизм структурообразования в автоклавированных окатышах новой технологии, произведенных на ОПУ. Полученные результаты излагаются ниже.

Шихта для окомкования состояла из 90 % обжиг-магнитного концентрата и 10 % негашеной извести с активностью 80 %. Изученные окатыши содержали в среднем, %: 53,8 Fe, 8,5 CaO, 4,0 SiO₂ и 6,0 Al₂O₃.

Продолжительность их изотермической выдержки в автоклаве (Р = 1,3 МПа) составляла 3–5 ч, прочность после нее — 1170 Н (Лотош..., №3954-чм 87).

Рентгеноструктурным анализом в окатышах обнаружены: бемит AlO[OH] — 1,832 (10), 1,304 (10 н.); диаспор HAlO₂ — 4,05 (6 н.), 2,301 (6), 2,143 (8), 2,088 (8), 1,628 (10), 1,475 (8); кальцит CaCO₃ — 3,03 (10 н.), 1,91 (8 н.), 1,872 (9 н.), 1,86 (9 н.), 1,607 (6); гиллебрандит — двухкальциевый гидросиликат (ГСК) C₂SH (В) — 3,26 (10), 2,42 (с., н.), 1,771 (с.); ксонотлит — низкоосновный ГСК C₅S₆H — по линиям 3,67 (10 н.), 3,26 (8), 1,91·10⁻¹⁰ м (8 н.). Из приведенного списка линий следует, что наиболее надежно идентифицирован кальцит, у которого обнаружено пять наиболее сильных линий, в том числе три новые, а также гиллебрандит и ксонотлит — три наиболее сильные линии, в том числе две новые.

По данным ФА, распределение кальция и алюминия по различным соединениям оказалось следующим, отн. %:

Кальций	Ca (OH) ₂	CaCO ₃	C ₂ SH _n	CSH _n	ГАФК
	2	43	46	7	2
Алюминий	Al (OH) ₃	ГАК	ГАФК	в концентрате	
	3	1	10	85	

При дериватографическом исследовании обнаружены четко выраженные эффекты на ДТГ-кривой, которые, в согласии с данными РА и ФА, характеризуют удаление адсорбированной воды (90–100 °С), разложение гидратированных соединений алюминия (260 °С) и кальция (760 °С). Эффект при 650 °С, вероятнее всего, обусловлен гиллебрандитом модификации C₂SH (С). Эндоэффект при 80–250 °С на ДТА-кривой вызван, по-видимому, усадкой образца при удалении из гидратированной связки цеолитной воды.

При МРСА съемки в характеристических излучениях выявили наличие четких изображений частиц железа. В кальцийсодержащих зонах выделяются плотное центральное ядро и периферийная диффузная область вокруг этих ядер (рис. 4.4).

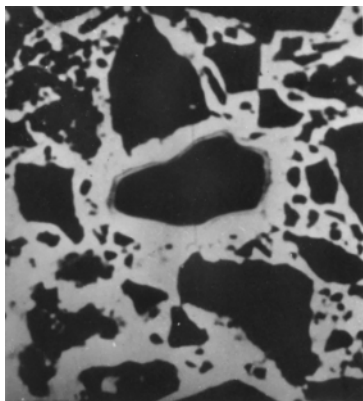


Рис. 4.4. Микрорентгено-спектральный анализ поверхности окатышей
(ув. 100х100 мкм)

На электронном изображении отчетливо видно, что диффузная часть дает светлые зоны, а плотные зерна железа и кальция — темные. Поскольку темные зоны отвечают области наибольшей, а светлые — наименьшей электронной проводимости, можно полагать, что диффузные зоны обладают наименьшей проводимостью и, следовательно, при прочих равных условиях — меньшей плотностью. Меньшая плотность характерна для новообразований, поэтому можно с достаточной вероятностью считать, что светлые пятна на рис. 4.4 представляют новообразования. Отчетливо видно, что они заполняют

почти все поровое пространство, находясь в тесном контакте с частицами концентрата и извести. Более того, нельзя провести четкой границы между первичными пятнами кальция и новообразованиями. В целом же новообразования создают сплошную сотовую структуру, обнаруженную ранее в окатышах на цементной связке, которая скрепляет в единое целое частицы извести и концентрата (разд. 4.1).

Особенностью изученных участков является также отсутствие в них алюмо- и кремнегеля, хотя природные включения соответствующих окислов были найдены. Из этого следует, что в данном случае эти оксиды входят в другие, более стабильные соединения.

На графике распределения концентраций (рис. 4.5) отчетливо видны контактные зоны 1, состоящие из железа и кальция, а также заполненные кальцием неровности (2) поверхности зерна концентрата, что можно считать признаком адсорбции кальция этой поверхностью.

Полученные результаты позволяют следующим образом представить состав новообразований и особенности упрочнения, отличающие окатыши новой технологии. В них резко (до 100 %) возрастает степень усвоения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вследствие этого наряду с обычно присутствующим в безобжиговых окатышах на связках гидросиликатного типа

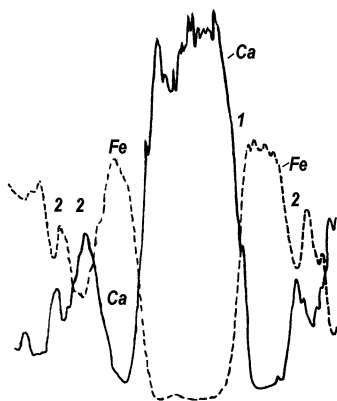


Рис. 4.5. Распределение концентраций элементов в автоклавированных окатышах по технологии Урал-механобра

двухкальциевым ГСК (гиллебрандитом) в образцах обнаружены ксонотлит и кальцит, отсутствуют алюмогель и кремнегель, имеется значительное число контактных зон. Вероятнее всего кальцит имеет вторичное происхождение и обусловлен карбонизацией низкоосновных ГСК. Остальные особенности состава новообразований и повышенная прочность образцов определяются сильно развитой хемосорбцией гидроокиси кальция на поверхности концентрата и более плотной структурой окатышей, обеспечивающей тесное соприкосновение частиц концентрата и извести.

Таким образом, технология Урал-механобра обеспечивает существенный прогресс в повышении качества авто-

клавированных окатышей, проста и компактна в схеме подготовки шихты. Механизм создания прочности в ней обусловлен практически полным связыванием извести в ряд гидратных соединений и реализацией контактных зон. Степень усвоения извести возрастает при увеличении в шихте высокодисперсных оксидов железа, свободных оксидов алюминия и кремния. Исходя из этого, автором были выполнены исследования с целью выявления механизма связывания извести рудными концентратами и пластифицирующими добавками.

4.3. Об адсорбционном взаимодействии извести с рудными и другими компонентами шихты

Результаты исследований состава новообразований в железорудных шихтах с известковой связкой показывают наличие выраженного взаимодействия извести с ОМК. Это наблюдение согласуется с данными гл. 3, в которой установлено, что в присутствии ОМК не фиксируется $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — один из основных продуктов гидратации ПЦК. Причиной этого было указано адсорбционное взаимодействие ОМК и гидроксида кальция. Вместе с тем Н.И. Зошук по результатам своих исследований сделал вывод, что гидратные новообразования ПЦК нейтральны по отношению к железосодержащим минералам типа гематита, магнетита и др. Этот результат, очевидно, объясняется тем, что

Н.И. Зошук использовал крупный заполнитель с невысокой удельной поверхностью (Зошук).

Чтобы дать прямое доказательство возможного сильного взаимодействия в системе дисперсный рудный компонент — известь, нами проведены исследования так называемой гидравлической активности компонентов металлургических шихт (Лотош..., 1990, №4). Из нескольких известных был выбран способ ее оценки, основанный на определении количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поглощаемой материалом из ее насыщенных растворов (Горшков...) При низкой растворимости гидроксида кальция в воде (1,2 г/л) методика хорошо воспроизводит реальные условия взаимодействия извести с рудными компонентами при смешении и вылеживании шихты. В качестве стандарта приняли используемый в ТВВ для этих целей кварцевый песок. Наряду с ОМК исследовали гравитационно-магнитный концентрат ЛисГОКа (приложение 1, строка 45), качканарский магнетитовый концентрат, хромовые концентраты с высоким и низким содержанием оксида хрома и кремнезема (там же, строки 34, 38), марганцевый концентрат Донского ГОКа (там же, строка 40), а также пластифицирующие добавки — бентонит и бокситовую руду (там же, строки 41, 23). Все материалы использовали крупности 90–95 % кл. -74 мкм.

Полученные данные (табл. 4.1) показывают, что активность стандартного материала составляет 5–6 мг CaO на 1 г песка (0,5–0,6 %), причем близкое к равновесному состояние наступает через 1 месяц и более. Качканарский магнетитовый, хромовый и марганцевый концентраты имеют в несколько раз меньшую, чем эталон, гидравлическую активность, которая возрастает у хромового концентрата с повышенным содержанием оксида кремния. Вместе с тем у ОМК она сопоставима с эталонной, и равновесное состояние достигается в течение недели. Заметно более высокая (в 2–3 раза) гидравлическая активность определена у ГМК, в 5–20 раз она выше у бокситовой руды и бентонита. У последних равновесие с известью не наступает и через 55 суток контакта с раствором.

Рентгенографический анализ бентонита до и после контакта с насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ показал различия в составе проб. В исходном образце основные минералы были представлены силикатами алюминия — каолинитом $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ и пиррофиллитом, алюмосиликатом — дистеном $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$, α -кristобаллитом SiO_2 , а также гидроалюмосиликатами иллитом, брамаллитом и селадонитом — все с общей формулой $\text{R}_{<1}(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{OH}]_2\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}_n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Na}$ или K . После взаимодействия с раствором выявлены только кальцит — 3,021 (10), 2,28 (6 н.), 2,093 (7 н.), 1,911 (7 н.), 1,875 (9 н.) и кварц — $3,325 \cdot 10^{-10}$ м (10 н.). Дериватографический анализ отметил

исчезновение эндоэффекта исходной пробы (при 650 и 850 °С) и его появление при 770 °С (кальцит).

Таблица 4.1

Поглощение извести из ее насыщенного раствора рудными концентратами и пластифицирующими добавками, мг/г

Компонент	Продолжительность, суток								
	3	6	10	17	24	31	38	48	55
Эталон (кварцевый песок)	0,8	2,2	3,2	4,6	4,9	5,2	5,8	6,0	
Качканарский магнетитовый концентрат	0,8	1,1	0,8	1,0	1,0	0,7	0,5	1,2	
ОМК	5,2	7,4	7,5	7,6	7,6	6,4	7,0	7,4	
Хромовый концентрат (58 % Cr ₂ O ₃)	0,6	1,5	1,2	1,5	0,9	0,0	0,0	0,0	
То же, 52 %	1,2	1,8	1,8	3,6	3,6	3,2	3,4	4,6	
Марганцевый концентрат	0,5	1,2	0,7	1,0	1,2	0,4	0,5	1,1	
ГМК	11,4	14,2	15,0	15,6	15,4	14,9	15,3	15,2	
Бокситовая руда	8,8	12,6	15,2	20,1	23,4	26,1	29,2	32,6	34,6
Бентонит	15,3	26,8	38,2	58,6	74,0	84,0	92,1	101,1	105,3

Более разнообразные изменения зафиксированы в бокситовой руде. В исходной пробе рентгенографически выявлены каолинит, гидроалюмосиликат глауконит $K_{<1}(Fe, Al)_2[OH]_2\{(Al, Fe)SiO_3O_{10}\}_nH_2O$, гидратированные оксиды алюминия и железа — байерит $\beta-Al(OH)_3$, гидраргиллит, бемит, гидрогематит. После контакта с раствором извести исчезли рефлексы каолинита с интенсивностью 7 и менее, гидраргиллита (6 и менее), гидрогематит, бемит, глауконит, появился ряд кальциевых соединений — ГСК C_3SH_2 — 8,40 (10 н.), 3,01 (10 н.); C_9S_6H — 3,54 (4), 3,06 (8 н.), 2,87 (10 н.), 2,68 (8); алюмосиликаты морденит $Ca_{0,71}Na_{0,46}\{Al_2(Al_{0,52}Si_{9,59})O_{24}\cdot 14,01H_2O$ — 8,40 (10 н.), 3,89 (9 н.) и маргарит $CaAl_2[OH]_2\{Al_2Si_2O_{10}\}$ — 3,48 (3), 3,16 (10 н.), 2,78 (2), 2,505 (2), 1,91 (5), а также карбонизированный ГАК — $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{12}$ — $7,60 \cdot 10^{-10}$ м (о. с., н.). На дериватограмме наряду с углублением эффектов при 280–300 и 530–550 °С

исходного образца в конечном итоге появились новые эффекты при 160 °С (ГСК) и 750 °С (кальцит и, возможно, ГСК).

Таким образом, гидравлическая активность компонентов дисперсных металлургических шихт может быть равной или более высокой, чем у кварцевого песка, а контакт извести с ними сопровождаться существенным изменением их минералогического состава.

Обсудим детальнее механизм взаимодействия извести с рудными и другими компонентами шихты.

Развитие процесса адсорбционного взаимодействия извести и концентрата подчиняется принципу ориентационно-размерного соответствия П.Д. Данкова. В согласии с ним превращения на поверхности твердого тела развиваются таким образом, чтобы конфигурация атомов исходного вещества сохранялась или почти сохранялась и в новой твердой фазе. Ее кристаллическая решетка сопрягается с кристаллической решеткой исходной фазы подобными кристаллохимическими плоскостями, параметры которых отличаются друг от друга минимально (Есин...) Если решетки обеих фаз весьма сходны, т.е. различие их параметров невелико, то материнское вещество ориентирует частицы нового тела и сильно облегчает построение первых слоев его решетки. Необходимость образования трехмерных зародышей в этом случае отпадает, и увеличение размеров кристаллов новой фазы осуществляется через возникновение и рост двумерных зародышей. Однако кристаллизация будет протекать с большими трудностями, если происходит на решетке с другой структурой. Чем больше различия в параметрах решеток исходной и новой фаз, тем больше энергия деформации и тем меньше выигрыш энергии от действия ориентирующих сил. В целом фазовые превращения на поверхности твердого тела протекают в направлении образования новой кристаллической решетки, находящейся в ориентационном и размерном соответствии с кристаллической решеткой исходной поверхности, если энергия деформации двумерной решетки новой фазы (E) меньше работы образования ее двумерного зародыша (A). В противном случае, когда $E > A$, процесс идет независимо от структуры поверхности исходной фазы (Есин...) Практически ориентационно-размерное соответствие реализуется в тех случаях, когда параметры кристаллографических решеток по линейным размерам различаются не более, чем на 15 % или находятся в кратном (целочисленном) соотношении.

В обсуждаемой системе принцип ориентационно-размерного соответствия соблюдается достаточно хорошо. Можно представить два варианта адсорбции извести в ней: исходной (негидратированной), т.е. в виде оксида кальция, и гидратированной (гидроксида). Оксид кальция имеет кубическую решетку с параметром $a = 4,8 \cdot 10^{-10}$ м, т.е. его

сингония и размеры (их кратность) близки к параметрам маггемита, магнетита и вюститита (табл. П.3.1 приложения 3). Близки также размеры кристаллических решеток портландита (ось c) и основных минералов ОМК (магнетита, кварца, корунда) (оси $a-b$), составляя $(4,75-5,09) \cdot 10^{-10}$ м (табл. П.3.1 приложения 3).

Более вероятной представляется непосредственная адсорбция частиц CaO , имеющих лучшее совпадение сингоний. В пользу этого свидетельствуют и результаты наших исследований, установивших, что гашение извести замедляется в шихтах с более высокой дисперсностью (Чесноков..., 1985). Это находит объяснение в том случае, если гидратируется адсорбированная CaO . В варианте адсорбции Ca(OH)_2 увеличение удельной поверхности рудного компонента (количества ориентирующих центров) должно было бы повысить скорость гидратации. Вывод о предпочтительности адсорбции CaO следует и из экспериментально установленного факта снижения скорости гашения извести в активированной, т.е. обладающей большей адсорбционной емкостью шихте (Чесноков..., 1985).

Наличие данных по гидравлической активности позволяет оценить величину слоя адсорбированной извести. Масса m_0 вещества в предположении его мономолекулярной адсорбции на поверхности равна:

$$m_0 = \gamma \cdot s \cdot h_0, \quad (4.1)$$

где γ — плотность адсорбированного вещества;

h_0 — размер его кристаллографической оси, перпендикулярной поверхности адсорбента.

В варианте адсорбции CaO высота h_0 его монослоя составит $4,8 \cdot 10^{-10}$ м. При плотности кристалла оксида кальция $3,3$ г/см³ по формуле 4.1 получаем, что на 1 м^2 поверхности адсорбируется $1,5$ мг CaO . Полная удельная поверхность железорудных (кроме ГМК), хромового и марганцевого концентратов, определенная по методу БЭТ, оценивается уровнем $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$, что дает $2,2$ мг адсорбированной CaO на 1 г концентрата ($2,8$ г в пересчете на гидроксид). Сопоставляя последнее число с данными табл. 4.1, находим, что оно совпадает, несколько даже превышая, с количеством гидроксида, поглощенного перечисленными концентратами. Следовательно, для них реальна модель мономолекулярной адсорбции извести.

Процесс мономолекулярной адсорбции описывается изотермой Ленгмюра, одна из форм записи которой приведена ниже (Фролов):

$$\Theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{K_c}{1 + K_c}, \quad (4.2)$$

где Θ — степень заполнения поверхности;
 A — величина адсорбции;
 A_{∞} — емкость адсорбционного монослоя;
 K — константа адсорбционного равновесия;
 c — концентрация распределяемого вещества.

В наших опытах можно принять: $A_{\infty} = 2,2$ мг/г, A — текущие значения количества поглощенной CaO в долях от A_{∞} , $c = 1$ (CaO — чистая фаза). Тогда из формулы (4.2) получим следующие величины K и предельные усредненные значения Θ :

концентрат	Θ	K
качканарский магнетитовый	0,41	0,70
хромовый (58 % Cr_2O_3)	0,52	1,1
марганцевый	0,46	0,85

Величины Θ свидетельствуют о том, что примерно половина поверхности концентратов содержит адсорбционно активные по отношению к извести центры.

Количество извести, поглощенной ОМК, несколько больше емкости адсорбционного монослоя. Это же наблюдается и для ГМК, при полной удельной поверхности которого $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$ масса адсорбированной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в предположении мономолекулярной адсорбции должна составить порядка 9 мг/г. Превышение количества извести сверх допускаемого моделью мономолекулярной адсорбции, в принципе, можно объяснить двумя причинами: полимолекулярным характером адсорбции и/или химическим взаимодействием извести с рудной частью. Вариант полимолекулярной адсорбции маловероятен, во-первых, потому, что такой материал как ОМК принципиально не отличается по минералогическому составу от концентратов с мономолекулярным характером адсорбции извести, в частности от качканарского. Во-вторых, механизм полимолекулярной адсорбции не присущ системам раствор — твердое (Фролов). Очевидно, что в случае ОМК и ГМК имеются более благоприятные кинетические условия для их химического взаимодействия с гидроксидом кальция. Так, внешняя (по ПСХ-4) удельная поверхность ГМК ($0,8 \text{ м}^2/\text{г}$) и ОМК ($0,35 \text{ м}^2/\text{г}$) существенно выше, чем качканарского концентрата ($0,15 \text{ м}^2/\text{г}$), что свидетельствует о большей степени дефектности их структур, обеспечивающей увеличение реакционной способности. Возможность химических превращений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с участием компонентов рудной части, прежде всего оксидов алюминия, кремния и железа, следует также из данных В.И. Бабушкина с соавторами (Бабушкин..., 1972) и табл. П.4.1 приложения 4.

Таким образом, химические реакции являются одной из основных стадий взаимодействия железорудных концентратов и пластифицирую-

щих добавок с известковой связкой. Необходимо подчеркнуть, что взаимодействие включает не только реакции извести с отдельными минералами шихты, но и другие, в частности их гидроксилирование с образованием гидрогематита, гидратированных оксидов алюминия, кремнегеля, реакции первичных новообразований между собой и с известью и т.д. Возможность гидрофилизации при комнатных температурах следует из расчетов В.И. Бабушкина с соавторами по оксидам кремния и алюминия и наших — по оксидам железа (табл. П.4.1 приложения 4).

Явление гидратации чистых оксидов железа подтверждено и экспериментально (Petrović...; Watanabe...) Продуктами разнообразных химических превращений в окатышах-сырцах являются высоко- и низкоосновные ГСК, ГАК и гидроалюмоферриты кальция. В результате более четвертой части извести оказывается химически связанной уже на стадиях подготовки и окомкования шихты. Новообразования заполняют поровое пространство и также адсорбируются на поверхности частиц концентрата.

4.4. Влияние железокремнеземистых добавок

В качестве железокремнеземистых добавок опробовали ГМК, в том числе прокаленный при 800 °С, циклонную пыль печи ступенчато-взвешенного состояния (СВС) и хвосты гравитационно-магнитного обогащения гидрогетитовых руд ЛисГОКа (составы в приложении 1, строки 45–48). Рассмотрим полученные результаты, используя в качестве базовых исследования с циклонной пылью.

На технологической линии ОПУ ЛисГОКа, работавшей по одностадийной схеме, были взяты пробы исходных материалов, шихты, окатышей-сырцов. Последние запарили в лабораторном автоклаве ЛисГОКа объемом 18 л. Режимы запарки соответствовали принятым в исследованиях одностадийной схемы без использования добавок (разд. 4.2).

Были изучены следующие пробы, одновременно отобранные при опытно-промышленных испытаниях: негашеная известь (активность — 78,9 %; 86,5 % фракции -0,1 мм; продолжительность гашения — 45 сек.; максимальная температура гашения — 75 °С); железорудный концентрат обжиг-магнитного обогащения (фракции -74 мкм; влажность 10,6 %); циклонная пыль обжиг-магнитного обогащения Al_2O_3 (94 % фракции -74 мкм); шихта после смешения (соотношение масс концентрата, извести и пыли 86 : 8 : 6, содержание активного оксида кальция 6,9 %, влажность 6,0 %, температура 46° С); шихта после механической активации и гидратации в стержневой мельнице; окатыши-сырцы (диаметр 15–16 мм, пористость 26,0 %, влажность 7,5 %, прочность

на сжатие $P_{сж} = 131 \text{ Н}$); автоклавированные окатыши (режим обработки при 1,3 МПа 1,5 + 4 + 0,5 ч) с прочностью на сжатие 1860–2040 (проба 1), 1700–1820 (проба 2), 1620–1690 (проба 3), 1560–1590 (проба 4) и 840–1560 Н (проба 5) при пористости 25,5 %.

Все пробы, кроме извести и циклонной пыли, вслед за отбором двукратно обрабатывали ацетоном для удаления влаги, сухие пробы парафинировали до начала исследований. Продолжительность отдельных стадий шихтоподготовки составила: смешение шихты — 5 мин. 30 сек., транспортировка до стержневой мельницы, активация и гидратация в ней и выгрузка — 4 мин. 25 сек., подача на окомкователь и окомкование — 10 мин.

Рентгеноструктурный анализ показал, что уже на стадии смешения компонентов шихты образуется ряд химических соединений. Основными из них являются $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидросиликаты кальция (ГСК) типа C_2SH (В) — 2,91 (10 н.), 2,245 (10 н.), 1,866 (8 н.), $1,811 \cdot 10^{-10}$ м (8 н.), и $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}$ (фаза X) — 5,45 (7 н.), 3,36 (7), 3,04 (6), 2,91 (6 н.), 1,80 (6 н.), 1,692 (10), а также плазолит $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{OH}]_4[\text{SiO}_4, \text{CO}_2]_2$ — 3,04 (8), 2,697 (10), 2,205 (8), $1,985 \cdot 10^{-10}$ м (8 н.) и аноксит $\text{Al}_{1,2}[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$. Можно полагать, что эти соединения являются продуктом взаимодействия оксида кальция и влаги концентрата, аморфного кремнезема, оксидов алюминия и воды (первичный алюмокремнегель — аноксит), оксида кальция и воды с алюмокремнегелем (плазолит) и аморфным кремнеземом (ГСК). Все первичные известьсодержащие соединения являются высокоосновными.

На стадии механической активации и гидратации в сравнении с исходной шихтой резко уменьшилось количество кварца (исчезли линии с интенсивностью до девяти включительно), увеличилось количество баррандита $(\text{Al}, \text{Fe})[\text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и диаспора, появился гидрогематит $\beta\text{-FeO}[\text{OH}]$. Состав новообразований в сравнении со стадией смешения также претерпел изменения. Наряду с анокситом выявлен вторичный гидроалюмосиликат (ГАС) диккит $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ — 1,333 (10 н.), обнаружен гидроалюминат кальция (ГАК) как продукт взаимодействия извести с гидроксидами алюминия, представленный гексагональной разновидностью $(\text{C}_4\text{AH}_{13})$ — 8,04 (о. с., н.), 4,11 (ср., н.). Увеличилось количество плазолита и исчез высокоосновный C_2SH (В). Получила развитие карбонизация шихты (зафиксированы менее интенсивные линии CaCO_3).

В окатышах-сырцах обнаружены модификации водных оксидов алюминия, снизилось содержание C_4AH_{13} (исчезла линия 4,11) и кварца (осталась только линия 3,35), исчез гидрогематит, появились шестиводный кубический ГАК C_3AH_6 — 3,35 (с.), 2,78 (о. с.), 2,305 (о. с.), 2,035 (о. с.), 1,673 (с.,н.); гриналит $\text{Fe}_3[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ — 3,54

(8 н.), 2,57 (10 н.) и хлоропал $\text{Fe}_4\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}[\text{OH}]_8 - 1,542$ (9 н.). Эти результаты можно объяснить наличием двух процессов. Первый заключается в постепенном переходе гексагонального ГАК $\text{C}_4\text{АН}_{13}$ в кубический ($\text{C}_3\text{АН}_6$). Второй обусловлен взаимодействием гидрогоматита с первичными гидроалюмосиликатами (анокситом и диккитом) с образованием железистых гидросиликатов типа гриналита и хлоропала и выделением водных оксидов алюминия.

При автоклавной обработке происходит практически полное усвоение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (фиксируются только линии 3,12 и 2,635 с интенсивностью 10), свободного кремнезема шихты и гематита железокремнеземистой добавки. Гексагональный первичный $\text{C}_4\text{АН}_{13}$ исчез полностью, увеличилось количество $\text{C}_3\text{АН}_6$ (появился дополнительно ряд сильных линий — 5,15; 4,42; 1,411). Найдены ГАС разнообразного состава. В частности, наряду с первичными анокситом и диккитом зафиксированы накрит $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\} - 4,40$ (8 н.), 3,55 (10 н.), 2,43 (10 н.), 1,92 (5), 1,479 (8); пирофиллит $\text{Al}_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} - 3,04$ (10), 2,42 (8), 1,63 (6), 1,480 (9), 1,39 (9 н.), 1,36 (9); монтмориллонит $\text{Al}_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot m\text{H}_2\text{O} - 5,10$ (6 н.), 4,40 (10 н.), 3,09 (8 н.), 2,57 (10 н.), 1,691 (7), 1,480 (9), 1,282 (7 н.) и галлуазит $\text{Al}_4[\text{OH}]_8\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 4,42$ (10 н.), 2,57 (7 н.), 1,480 (10). Выявлены железистые гидроалюмосиликаты: ферригаллуазит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}_4)[\text{OH}]_8\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 4,42$ (10 н.), 3,68 (7), 2,57 (7 н.), 1,691 (8), 1,480 (10); дафнит $\text{Fe}_4\text{Al}_2[\text{OH}]_8\{\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\} - 2,015$ (5 н.), 1,543 (6 н.); хлоритоид $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{OH}]_4\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\} - 4,40$ (10 н.), 2,96 (5), 2,633 (4), 2,367 (5 н.), 2,305 (4), $1,788 \cdot 10^{-10}$ м (5 н.). Железистые ГАС являются, по-видимому, продуктом взаимодействия ГАС с железистыми силикатами, что подтверждается отсутствием гриналита и хлоропала. Полностью исчез кальциевый ГАС (плазолит), возможно, перейдя в ГСК и ГАС.

ГСК при автоклавной обработке претерпевают ряд изменений. Так, не выявлена фаза X, но зафиксированы другие с меньшим, чем у ранее обнаруженных, отношением C/S ГСК типа C_2SH (A) — 4,15 (с., н.), 3,27 (с.), 2,795 (ср.), 2,42 (с.), 1,915 (ср., н.), 1,775 (с.), 1,739 (ср., н.), 1,660 (с., н.); $\text{C}_9\text{S}_4\text{H}_3 - 3,11$ (о. с., н.), 2,26 (с., н.), 1,692 (с.); $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ (фаза Y) — 3,43 (7 н.), 2,282 (10) и $\text{C}_4\text{S}_3\text{H} - 2,96$ (10), 1,820 (9 н.), 1,735 (10 н.). Кроме того, вероятны тоберморитоподобный $\text{C}_2\text{SH}_2 - 3,09$ (10 н.), 2,782 (9), 2,01 (6 н.), 1,82 (9 н.) и ксонотлит $\text{C}_6\text{S}_6\text{H} - 3,04$ (10), 2,028 (9), $1,954 \cdot 10^{-10}$ м (9 н.).

Результаты фазового анализа и дериватографии согласуются с данными рентгенографии. Так, фазовый анализ показал (табл. 4.2), что одним из основных процессов в шихте является взаимодействие гидроксида кальция и кремнезема с образованием высокоосновных ГСК.

Таблица 4.2
Распределение кальция и алюминия по основным соединениям, содержание CO_2 и свободного кремнезема в шихте и окатышах Уралмеханобра, %

Материал	Ca			Al			$\text{SiO}_{2\text{своб}}$ (кварц)	$\text{SiO}_{2\text{своб}}$ (опал)	CO_2
	CaO Ca(OH)_2	CaCO_3	C_2SH_6 C_3A_v	CSH	Σ , %	C_4AF , бемит	FA, Fe_3O_4	Σ , %	
Шихта до смешения	7,70	0,40	0,06	0,15	9,55	0,69	4,61	5,41	0,32
Влажная шихта после смешения	5,51	2,37	1,05	0,33	9,66	0,18	4,25	5,10	1,82
Шихта после механической активации и гидратации	5,61	1,04	2,24	0,25	9,37	не обн.	4,23	4,95	0,82
Окатыши-сырцы	4,98	1,99	1,64	0,26	9,10	не обн.	4,26	4,95	1,57
Окатыши автоклавированные (пробы 1-5)	0,51– 0,79	1,15– 1,82	1,93– 2,45	3,28– 4,74	8,34– 9,28	0,52– 0,67	3,77– 4,00	4,87– 5,03	0,14– 0,52

При автоклавной обработке гидроксид кальция усваивается практически полностью, резко снижается общее содержание свободного кремнезема, а также его разновидностей (кварца и опала), причем относительно лучше усваивается опал. Значительная часть высокоосновных ГСК при автоклавной обработке переходит в низкоосновные. Существенно увеличение содержания CO_2 в шихте (с 0,32 % в исходной шихте до 0,8–1,82 % после смешения ее компонентов, гидратации извести и на последующих стадиях процесса структурообразования).

При дериватографическом анализе (на рис. 4.6 представлены только данные ДТГ) выявлены эффекты разложения гидратированных оксидов железа, C_3AH_6 и гидрагиллита (300–400 °C), дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ (450–480 °C), декарбонизации CaCO_3 (860–880 °C), ГСК типа ксонотлита и высокоосновных C_3SH_2 и $\text{C}_3\text{SH}_{2,0-1,5}$.

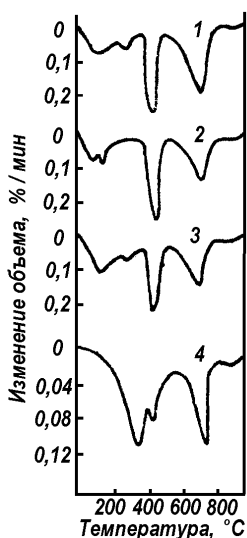


Рис. 4.6. ДТГ-кривые шихты после смешения (1) и механической активации (2), окатышей-сырцов (3) и автоклавированных окатышей (4)

Количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по ходу процесса снижается: в шихте — 5–6 %, в окатышах-сырцах — 3–4 %, а в автоклавированных окатышах — следы. Количество CaCO_3 изменяется незначительно, резко увеличиваются потери массы при температурах 300–350 °C.

Рентгеноспектральным микроанализом в автоклавированных окатышах выявлено несколько наиболее типичных комбинаций распределения элементов. В частности, можно выделить три случая распределения кальция. В первом имеется достаточно тесный контакт плотных железосодержащих и чисто кальциевых частиц без существенных признаков взаимодействия между ними (рис. 4.7, а). Во втором случае на железосодержащих частицах с развитой удельной поверхностью, очевидно пыли, адсорбированы частицы извести (кремния и алюминия в этих ассоциациях нет) (рис 4.7, б). И наконец, во многих случаях кальций находится в сочетании с кремнием, образуя ГСК (рис. 4.7, в). Эти ГСК могут занимать поровое про-

странство, адсорбироваться на поверхности высокодисперсных частиц пыли или плотных частиц ОМК.

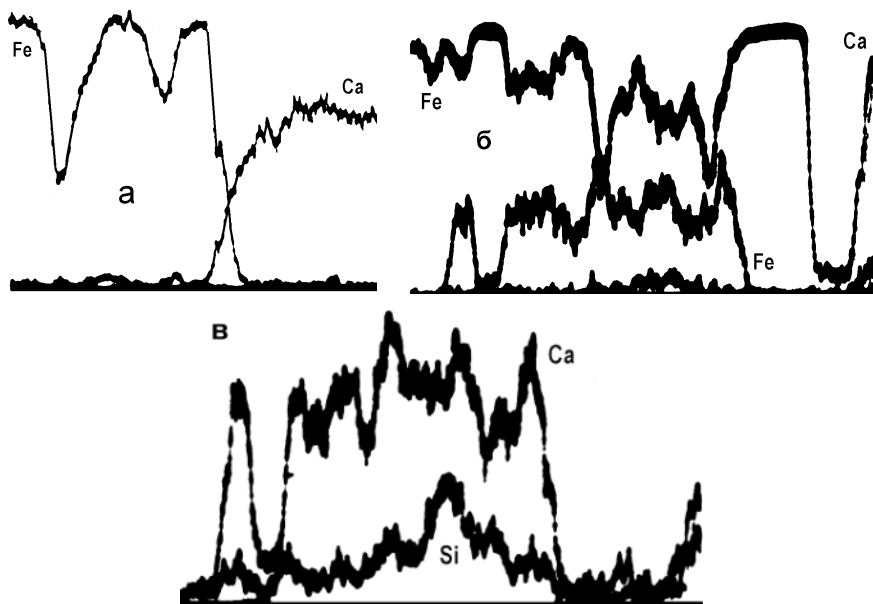


Рис. 4.7. Типичные случаи распределения Ca в автоклавированных окатышах с циклонной пылью

а — Ca в контакте с плотной Fe-содержащей частицей; б — Ca в ассоциации с дисперсной Fe-содержащей частицей; в — Ca в ассоциации с кремнием

Следует отметить, что крупные частицы кварца в шихте сохраняются, т.е. ГСК синтезируются при взаимодействии мелкодисперсных частиц кремнезема и извести.

По совокупности выполненных исследований механизм структурообразования в изученных системах сводится к следующему (Лотош, 1988, с. 82—90).

Смешение влажного железорудного концентрата, высокодисперсной железокремнеземистой добавки и негашеной извести дает начало процессу гидроксирования оксидов кальция, алюминия и кремния с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, алюмогеля и кремнегеля, а также продуктов их взаимодействия типа высокоосновных ГСК и кальциевых ГАС. Свежеобразованные высокодисперсные новообразования вступают в хемосорбционное взаимодействие с высокоразвитой поверхностью концентрата и добавок. Этому способствует ориентационно-размерное соответствие

ряда исходных минералов шихты и новообразований, например тригонального гематита и гексагональных портландита и кварца ($a = 5,029, 4,92$ и $4,903 \cdot 10^{-10}$ м соответственно). Новообразования представлены высокоосновной модификацией (фазой X), количество их, а также плазолита и ГСА увеличивается. Кроме того, появляется первичный ГАК (C_4AN_{13}) как продукт реакции извести и водных оксидов алюминия.

При последующем окомковании и в окатышах-сырцах изменения менее значительны. Здесь можно отметить два процесса. Первый заключается в постепенном переходе гексагонального C_4AN_{13} в кубический ГАК (C_3AN_6). Второй обусловлен взаимодействием гидрогематита с первичными ГСА (анокситом и диккитом) с образованием железистых гидросиликатов типа гриналита и хлоропала и выделением водных оксидов алюминия.

Наиболее существенны изменения состава новообразований при тепловлажностной обработке. На этой стадии происходит практически полное связывание $Ca(OH)_2$, свободного кремнезема шихты и гематита железокремнеземистой добавки. Первичные высокоосновные ГСК переходят во вторичные низкоосновные, а гексагональный ГАК — в кубический. Низкоосновные ГСК рентгеноаморфны. Интенсивно гидратируются силикатная и алюминатная составляющие шихты с синтезом ГСА и гидроалюмосиликатов разнообразного состава. Последние взаимодействуют с оксидом железа, образуя железистые ГСА и алюмосиликаты. Полностью исчезают кальциевые ГСА (плазолит), возможно, переходя в ГСК и просто ГСА. Развитие получают контактные зоны, представленные железо-кальциевыми соединениями.

При всем многообразии рассматриваемых процессов прослеживается определенная связь между прочностью и минеральным составом новообразований в запаренных образцах. В частности, более слабые окатыши (проба 5) отличаются меньшим набором новообразований. Из ГСК в них идентифицирован лишь высокоосновный C_2SH (A), а из ГСА — только первичные аноксит и диккит. Наиболее прочные окатыши (пробы 1—3) характеризуются большим числом новообразований, в том числе высокоосновных (C_2SH (A), $C_9S_4H_3$, фаза γ) и низкоосновных (ксонотлит) ГСК, первичных и вторичных (кроме монтмориллонита) ГСА, наличием дафнита (проба 2). Проба 4 занимает промежуточное положение, отличаясь разнообразием высокоосновных ГСК ($C_9S_4H_3$, фаза γ , фошагит, C_2SH_2) и отсутствием низкоосновных, меньшим развитием процесса гидратации алюмосиликатной составляющей (нет галуазита и ферригаллуазита). Можно отметить также большую прочность окатышей с повышенным содержанием кальция.

Существенное повышение прочности запаренных окатышей при использовании железокремнеземистой добавки (циклонной пыли) по

сравнению с чисто известковой связкой можно объяснить следующим образом.

Введение добавки способствует практически 100 %-у усвоению активного оксида кальция, образованию железистых ГСА и ГАС с различной степенью замещения оксидов алюминия оксидами железа. Синтез железосодержащих соединений, твердость которых, по данным Н.А. Смольянинова (до 6,5) (Смольянинов), выше, чем ГАС и ГСА (1–3), большое количество низкоосновных ГСК, синтез которых при ТВО обусловлен наличием свободного кремнезема добавки, интенсивное развитие контактных зон на ее границе с вязким определяет в конечном итоге резкое (в несколько раз) увеличение прочности образцов, о чем свидетельствует разница в прочности на сжатие запаренных окатышей — объектов исследования в разд. 4.1 и 4.2.

Однако прочность запаренных окатышей определяется не только минеральным составом связок, но и, в соответствии с данными статистической обработки, существенно зависит от пористости. Для исследованных проб окатышей ($P_{сж} = 910–2210$ Н, пористость $\varepsilon = 25,1–32,0$ %) зависимость передается уравнением (4.3) с коэффициентом корреляции, равном $-0,52$:

$$P_{сж} = 377,3 - 8,01\varepsilon. \quad (4.3)$$

Исследования с другими добавками (ГМК натуральный и прокаленный, хвосты ГМО) дали аналогичные результаты, поэтому ограничимся констатацией основных особенностей, обусловленных их присутствием. Они состоят в том, что в сравнении с чисто известковой связкой усиливаются процессы физико-химического взаимодействия, в том числе адсорбционные и химические, образование контактных зон. Существенно развит синтез железосодержащих соединений, в частности, при ТВО — фататсхита $(Al, Fe)_2[OH]_2(Si_4O_{10}) \cdot mH_2O$, нонтронита $(Fe, Al)_2[OH]_2(Si_4O_{10}) \cdot mH_2O$ и кронстедтита $Fe_4(Fe, Al)_2[OH]_8(Si, Al)_4O_{10}$, имеющих слоистое строение, дополнительные слои $[OH]$ (кронстедтит) или дополнительное (переменное) количество воды (фататсхит, нонтронит).

В заключение приведем химический состав железосодержащих новообразований (Михеев) и, для сравнения, пирофиллита.

Минерал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O _{связ.}	П.П.П.
пирофиллит	54	29	0,17	—	5,7
ферригалуазит	47	25	10	—	11,5
фататсхит	42	23	15	19	—
нонтронит	44	5	30	16,5	—

Как видно, в железосодержащих ГАС и ГСА оксид алюминия фактически нацело может быть замещен (изоморфно) оксидами железа при практически постоянной их сумме.

4.5. Резюме

Выявлены физико-химические процессы, имеющие место во влажных известьсодержащих железорудных шихтах на стадиях их подготовки, вылеживания, окомкования и тепловлажностной обработки.

Изменения начинаются уже при смешении компонентов шихты и ее вылеживании.

Первоначальная стадия сводится преимущественно к мономолекулярной адсорбции извести на поверхности концентрата, получая предпочтительное развитие на частицах адсорбента, имеющих ориентационно-размерное соответствие с оксидом и гидроксидом кальция. Параллельно идут процессы гидрофилизации поверхности рудных частиц, обусловленные взаимодействием их наиболее химически активных компонентов (оксидов алюминия, кремния, железа) и сопровождаемые синтезом гидрогематита и алюмокремнегелей.

Адсорбированные соединения реагируют с гидрофилированной поверхностью и продуктами гидратации рудной части, возникает ряд вторичных новообразований (гидросиликаты кальция, алюминия и др.) Продукты взаимодействия образуют переходные (контактные) зоны на поверхности раздела с рудной частью, а также заполняют поровое пространство. Итогом является сотовая структура новообразований, скрепляющая компоненты шихты. Аналогом сотовой структуры является предложенная позднее В.И. Соломатовым полиструктурная (кластерная) модель композиционных строительных материалов (Соломатов). Наличие высокодисперсных новообразований в окатышах-сырцах повышает их прочность, которая в 3–5 раз выше, чем в окатышах без химически активных связей.

При тепловлажностной обработке преимущественное развитие получает синтез высоко- и низкоосновных ГСК. Часть извести из-за дефицита кремнезема остается неувоенной и, растворяя оксид железа, переходит в квазигидрат оксида кальция. При взаимодействии оксида алюминия с железорудной частью концентрата и известью образуется небольшое количество гидроалюмоферритов кальция.

На скорость и полноту физико-химических процессов влияет ряд факторов, из которых наиболее существенны механическая активация шихты, продолжительность ее выдержки, добавки.

Механическая активация шихты повышает активность ее компонентов, способствует образованию гелей оксидов алюминия, кремния, железа, большей полноте протекания гидросиликатного синтеза, что поднимает прочность окатышей. Она также усиливает адсорбируемость извести рудной частью, при этом скорость и теплота ее гидратации уменьшаются, что предотвращает деструкцию, наблюдаемую в окатышах из неактивированных шихт.

Увеличение продолжительности выдержки шихты и окомкования способствует накоплению в окатышах низкоосновных ГСК, углубляет гидратацию глиноземистой и кремнеземистой составляющей концентрата, взаимодействие алюмо- и кремнегелей с синтезом соединений типа аноксита и пирофиллита, стимулирует сращивание новообразований с поверхностью концентрата и появление контактных зон между ними. При этом прочность окатышей увеличивается.

Прочность окатышей существенно повышается при введении в шихту высокодисперсных железо-кремнеземистых добавок, которые обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к извести, увеличивают полноту ее усвоения, число контактных зон и обуславливают появление низкоосновных ГСК и железистых ГАС и ГСА с различной степенью замещения оксидов алюминия и кремния оксидом железа. Эти добавки в сочетании с известью представляют новый класс вяжущих для окускования металлургических шихт, обеспечивают гораздо большую прочность окатышей и меньшую степень разубоживания их пустой породой в сравнении с применяемым в настоящее время бентонитом.

Сопоставление процессов гидратации и структурообразования в системах железорудный концентрат — ПЦК и железорудный концентрат — известь показывает, что в основных чертах они совпадают как по составу новообразований, так и по основным стадиям упрочнения. Определяющее значение в них имеют синтез ГСК, взаимодействие новообразований и поверхности рудной части, возникновение контактных зон, ориентационно-размерное соответствие. Степень участия рудного компонента в физико-химических превращениях определяется его химико-минералогическим составом и температурой.

Гидравлическая активность компонентов дисперсных металлургических шихт в ряде случаев может быть более высокой, чем у стандартного материала — кварцевого песка.

Особенности гидратации углеродсодержащих систем

Данная категория материалов привлекает в последнее время все большее внимание в связи с развитием работ по безкоксовой металлургии, производством рудоугольных брикетов и окатышей, возрастанием доли пылей и шламов, имеющих повышенное количество углерода. Однако уголь, включая углерод пылей и шламов, снижает прочность окатышей. Для выявления причин этого нами выполнены физико-химические исследования процессов гидратации углеродсодержащих шихт. Вследствие существенной новизны вопроса и для выяснения более общих закономерностей изучение провели в широком интервале температур (от комнатных до 190 °С) на двух наиболее распространенных типах вяжущих (портландцементном и известковом). Параллельно был изучен представляющий самостоятельный научный интерес процесс гидратации ПЦК в присутствии угля.

В исследованиях цементно-угольных образцов использовали непресованные брикеты с соотношением ПЦК : уголь, равным 10 : 1, и водоцементным отношением 0,25, минимальным по условиям формирования образцов. Состав угля и его подробная характеристика приведены в приложении 1, строка 5 (Использование..., 1979).

При изучении рудоугольных шихт (брикетов) с портландцементной связкой в качестве базовой приняли ранее исследованную шихту (раздел 3.1), состоящую из качканарского концентрата и ПЦК, взятых в отношении 10 : 1 (по массе). К ней добавили 0,5 частей тощего угля Кузбасса (Краснобродский карьер) с удельной поверхностью 715 м²/кг и 1,25 частей воды, т.е. соотношение компонентов шихты оказалось близким для рудоугольных окатышей. Для предотвращения расслаивания брикетов усилие их прессования увеличили до 80 МПа.

Рудоугольные образцы на известковой связке были представлены шихтой и окатышами ОПУ ЛисГОКа.

5.1. Портландцементный клинкер — уголь

При исследовании *нормального твердения* в соответствии с данными дериватографии в цементном тесте обнаружены эффекты, характеризующие тоберморитовый гель (120–150 °С), C₄AH₁₃ (180–200 °С), Ca(OH)₂ (450–540 °С), C₂SH₂ (700–720 °С) и C₃SH₂

(910–960 °С). Температура разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в первые 2 ч гидратации снижалась с 490 до 450 °С, а затем постепенно возросла до 540 °С. Снижение температуры разложения (с 960 до 910 °С в первые сутки) наблюдали и у C_3SH_2 . Кроме постоянно присутствовавших соединений, идентифицировали C_3AH_6 (эффект при 350 °С через 6 ч гидратации), C_2AH_8 (эффект в течение 2-х ч на кривых ДТА при 80 °С), афвиллит (420–430 °С, 3–28 сут), ксонотлит (770–780 °С, 6–14 ч), тоберморит (850 °С, 0,5–2 ч). Возможно также, что эффекты при 450 °С (в течение первых 6 ч) и 960 °С (0,5–2,0 ч) характеризуют C_2SH (А) (рис. 5.1).

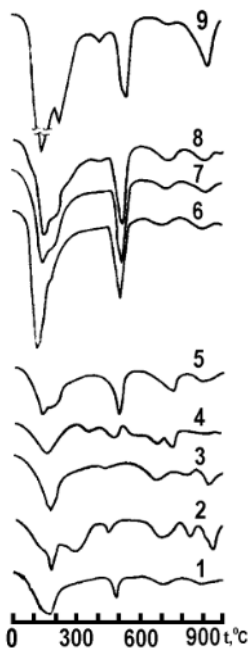


Рис. 5.1. ДТГ-кривые углецементных образцов нормального твердения

1–2: продолжительность гидратации 7 и 30 мин; 3–5: то же, 2, 6, 14 ч; 6–9: 1, 3, 7, 28 сут

В согласии с данными дериватографии находятся результаты рентгеноструктурного анализа, который показал наличие тоберморита (линии $3,05$ и $2,77 \cdot 10^{-10}$ м на всех образцах, $2,97 \cdot 10^{-10}$ м – в первые 6 ч), C_3SH_2 или C_2AH_8 ($a = 2,88 \cdot 10^{-10}$ м на всех образцах), гидроксида кальция ($a = 4,90; 2,62; 1,92; 1,79 \cdot 10^{-10}$ м с 6 ч до 28 сут, а также $3,10 \cdot 10^{-10}$ м через 3 и 7 сут). После двух часов гидратации обращает на себя внимание снижение интенсивности, характеризующей графит линии $3,34 \cdot 10^{-10}$ м.

Сравнение дериватограмм обычного и углецементного теста показывает их различие, особенно в первые 6–14 ч гидратации. В безугольных образцах в этот период основными продуктами являются тоберморитовый гель и собственно тоберморит (эффекты при 130 °С и 840 °С). В углецементных образцах эффекты данных соединений незначительны или вовсе не обнаруживаются, но при 450 °С фиксируется эффект $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или, возможно, C_2SH (А). Начиная с 1 сут, характер дериватограмм начинает сближаться, и в 28-дневном возрасте они становятся идентичными.

Немонотонными оказались содержания новообразований, в частности $\text{H}_2\text{O}_{\text{связанной}}$ и CO_2 в период гидратации образцов, выявленные фазовым анализом (подробнее см. табл. П.3.3 приложения 3, строки 1–9):

Продолжительность твердения	7 мин	0,5 ч	2 ч	6 ч	14 ч	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
$\text{H}_2\text{O}_{\text{связ.}}, \%$	4,43	8,63	7,43	4,11	6,41	9,49	10,87	11,06	17,75
$\text{CO}_2, \%$	0,51	0,51	0,77	0,73	1,03	1,25	1,17	1,08	1,19

При расчетах из потерь массы в цементе и концентрате вычитали 0,76 и 0,43 %, соответствующие потерям при прокаливании в исходном ПЦК и концентрате при контакте последнего с водой. К потерям с ГАК относили убыль массы в интервале температур 130–350 °С.

Последовательность появления новообразований в угле-цементном тесте представляется следующей. Как и в безугольных образцах, основные типы новообразований и CO_2 обнаруживаются уже в самом начале гидратации. Устойчивой формой ГАК является $\text{C}_4\text{АН}_{13}$, а $\text{C}_2\text{АН}_8$ зафиксирован в течение первых 2-х ч. В единичных образцах возможно присутствие $\text{C}_3\text{АН}_6$. Количество ГАК обычно превышает их содержание в безугольных образцах в 1,5–2,0 раза.

Силикатная составляющая цементного камня вначале гидратирует с образованием высокоосновных ГСК состава C_2SH_2 , $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$ или, возможно, C_2SH (А). Первичные ГСК образуются, по-видимому, путем хемосорбции молекул воды на зернах цементного клинкера. Низкоосновные тоберморитоподобные ГСК в начальный период гидратации почти не представлены, однако в первые 6–14 ч найден аналог тоберморита по основности (ксонотлит), содержащий меньшее количество воды. Состав ГСК постепенно изменяется: через 3 сут исчезает C_2SH_2 , к 6 ч резко снижается, а затем вновь возрастает количество $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$ или, возможно, C_2SH (А), через 3 сут после и до конца гидратации обнаруживается афвиллит. Этот процесс и по продолжительности (1–3 сут), и по участвующим в нем новообразованиям схож с ранее обнаруженным в безугольных образцах процессом перехода первичных ГСК во вторичные. Однако состав ГСК в исследованных здесь образцах отличается присутствием ксонотлита и, возможно, C_2SH (А) в начальный период, неполнотой и более медленным переходом первичных ГСК во вторичные, наличием в течение всего периода гидратации более высокоосновных ГСК, в частности $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$. Постепенный переход первичных ГСК во вторичные обуславливает экстремальную зависимость количества связанной с ними воды, обнаруженную и в безугольных образцах. Это количество в период 6 ч ниже, чем в безугольных образцах, что может быть объяснено частичной заменой тоберморитоподобных соединений менее водным ксонотлитом. В последующий (1–28 сут) период гидратации количество ГСК в угле-цементных образцах в 1,5–2,0 раза выше, чем в обычных.

Гидроксид кальция, в отличие от безугольных образцов, дериватографически обнаружен сразу после начала гидратации, затем его содержание к 2 ч резко снижается, а потом вновь возрастает, что является фактом, не отмечавшимся ранее. Количество извести в течение всего периода гидратации остается более высоким, чем в обычном цементном тесте.

В целом количество новообразований в образцах с углем выше, чем в безугольных, особенно после 6 ч гидратации.

Новообразования активно взаимодействуют с CO_2 атмосферы. Содержание ее уже через 14 ч гидратации достигает 1 % и более, в дальнейшем оставаясь практически постоянным. К концу гидратации количество CO_2 почти в три раза превышает ее содержание в обычных образцах. Однако первоначально она не входит в состав кристаллических соединений. Незначительный эндоеффект кальцита (760°C) обнаруживается только через 3 сут гидратации.

Результаты исследования свидетельствует о существенном влиянии угля на гидратацию, что объясняется его известной высокой сорбционной емкостью по отношению к жидким и газообразным фазам (см. в разд. 8.4 данные о водопоглощении угля). Частицы угля служат хорошим поглотителем и высокодисперсных новообразований. Последние, кристаллизуясь из раствора, частично им адсорбируются. Поскольку уголь имеет слоистую гексагональную решетку со стороной, равной $1,41 \cdot 10^{-10}$ м, то в согласии с принципом ориентационно-размерного соответствия П.Д. Данкова (Есин...), на нем в первую очередь облегчается выделение гексагональных $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2AH_8 и C_4AH_{13} . Действительно, уже в первый период гидратации новообразования содержат гораздо большее количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ГАК, чем обнаружено в безугольных образцах. Однако образующиеся связи, по-видимому, столь прочны, что выделяющиеся новообразования и уголь затем теряют индивидуальность. Это приводит к снижению концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и интенсивности рентгеновской линии графита ($3,34 \cdot 10^{-10}$ м). Поглощение новообразований длится 6–14 ч, после чего гидратация продолжается по механизмам, характерным для обычного цементного теста.

В присутствии угля возможна также коллоидация кристаллической части, вызванная высокой степенью пересыщения раствора по новообразованиям и наличием практически неограниченного количества высокоактивных центров кристаллизации. Высокая степень коллоидации всех новообразований подтверждается весьма незначительными или растянутыми эффектами ДТА при наличии соответствующих достаточно четких эффектов ДТГ и снижением температур разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$.

Следствием интенсивного образования ГАК в начальный период гидратации является относительный недостаток воды, приходящейся на долю силикатной составляющей. Это изменяет обычные схемы ее гидратации. Наряду с высокоосновными первичными C_2SH_2 и тоберморитом образуются ГСК с меньшим относительным содержанием воды (C_2SH (А), $C_3SH_{2-1,5}$, ксонотлит). Следует отметить, что последние в безугольных образцах нормального твердения отсутствуют и отмечены лишь в продуктах гидратации при температуре более $80^\circ C$. Меньшее фактическое водоцементное отношение приводит к быстрому пересыщению раствора гидроксидом кальция и, как следствие, к устойчивости в течение всего периода гидратации C_4AH_{13} , стабильного только в растворе, насыщенном по $Ca(OH)_2$ (Бутт..., 1961).

В целом влияние угля сводится к повышению степени гидратации цемента. Это согласуется с правилом Ле Шателье, в соответствии с которым вывод новообразований из зоны реакции (адсорбция на угле) должен способствовать дополнительной гидратации частиц цемента.

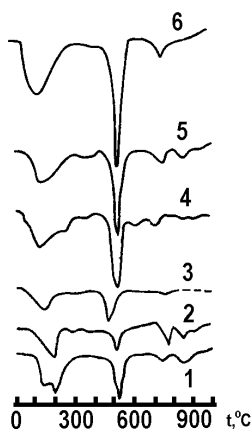


Рис. 5.2. ДТГ-кривые углецементных образцов при тепловлажностной обработке 1–6: продолжительность гидратации соответственно 15, 30 мин, 1, 2, 4, 6 ч.

В соответствии с данными дериватографии при исследовании *тепловлажностной обработки* образцов, прогретых при $90-100^\circ C$ (рис. 5.2), и в согласии с предыдущими результатами во всех пробах найдены эффекты тоберморитового геля ($120-140^\circ C$), гидроксида кальция ($480-520^\circ C$) и C_2SH (А) или $C_3SH_{2-1,5}$ ($900-920^\circ C$).

Эффекты при $200^\circ C$ после 15 и 30 мин гидратации, при $250-300^\circ C$ на образцах после 15 мин (только на ДТГ-кривых) и 30–120 мин гидратации, при $330-350^\circ C$ через 2 ч характеризуют соответственно гексагональные (C_4AH_{13} и C_2AH_8) и кубический (C_3AH_6) гидроалюминаты кальция. Растянутый низкотемпературный эффект в образцах 4-х и 6-ти ч гидратации захватывает интервал, в котором находится эффект дегидратации C_2AH_8 . Это может свидетельствовать о присутствии последнего до конца пропарки.

Остальные эффекты характеризуют ГСК и кальцит. Из тоберморитоподобных и тоберморитовых соединений присутствуют афвиллит (эффект при $400^\circ C$ через 0,5 и 4–6 ч), C_2SH_2 ($700^\circ C$, 1–2 ч) и собственно тоберморит ($850-860^\circ C$, весь период гидрата-

ции). Кроме того, образуется ксонотлит (760–780 °С, 15–60 мин), можно идентифицировать также кальцит (760 °С, 4–6 ч).

Рентгеноструктурным анализом обнаружены тоберморит (линии 3,05; 2,97; 2,77 и $1,825 \cdot 10^{-10}$ м на всех образцах), $C_3SH_{2-1,5}$ или C_2AH_8 ($a = 2,88 \cdot 10^{-10}$ м в тех же образцах) и гидроксида кальция ($a = 4,90; 2,61$ и $1,94 \cdot 10^{-10}$ м во всех образцах). Недостаточно резкие, размытые пики рентгенограмм свидетельствуют о слабой степени закристаллизованности новообразований. Более закристаллизован гидроксид кальция (острый пик при $a = 4,90 \cdot 10^{-10}$ м).

Расчеты потерь массы, обусловленных отдельными видами новообразований (табл. П.3.3 приложения 3, строки 10–15), показали, что общее количество CO_2 , связанной воды, воды ГСК и ГАК экстремально зависит от продолжительности гидратации. При этом продолжительность (в часах) достижения экстремумов отдельными видами потерь массы в безугольных образцах (I) и с углем (II) (табл. П.3.2 приложения 3) достаточно близка:

Образец	$H_2O_{\text{общ.}}$	ГСК	ГАК	$Ca(OH)_2$
I	2,0	1,0	1,0	6,0
II	1,0	1,0	2,0	6,0
экстремум	min	min	max	max

Однако в образцах с углем обнаружено большее (0,81–1,36 %) количество CO_2 , а содержание связанной воды, воды ГСК и ГАК в начальный период ниже. В конце обработки количество новообразований в угольных и безугольных образцах сближается, а содержание ГСК в угольных образцах даже несколько превосходит его в безугольных. Существенное влияние оказал уголь на характер изменения содержания $Ca(OH)_2$, количество которого через 0,5–1,0 ч гидратации достигло минимума (0,58–0,67 %), а затем постепенно возросло до 2,19 %.

На основании изложенного механизм гидратации представляется следующим. Уже в начальный период (до 15 мин) появляются все основные виды новообразований: $Ca(OH)_2$, ГАК и ГСК. Выделяющаяся $Ca(OH)_2$ частично адсорбируется углем, поэтому в первые 0,5–1,0 ч ее содержание снижается. Диоксид углерода адсорбируется как углем, так и тоберморитовой фазой, из которой по мере изменения ее состава постепенно удаляется. После насыщения раствора известью последняя реагирует с CO_2 атмосферы и образует $CaCO_3$, что повышает содержание CO_2 в образцах через 4–6 ч обработки и обуславливает экстремальную зависимость и общее высокое содержание CO_2 в процессе гидратации.

Алюминаты кальция гидратируют с образованием гексагональных и кубических ГАК, причем ГАК с наибольшим количеством воды

(C_4AH_{13}) обнаруживается лишь в течение первых 0,5 ч гидратации. Более устойчив другой гексагональный ГАК (C_2AH_8). Его существование бесспорно в течение первых 2 ч, и вероятно в последующие 4–6 ч гидратации. Присутствие кубического C_3AH_6 зафиксировано через два часа гидратации. Возможности адсорбции C_3AH_6 по сравнению с гексагональными гидроалюминатами кальция ограничены из-за малого ориентационно-размерного соответствия его кристаллической решетки решетке графита, в связи с чем при появлении C_3AH_6 содержание гидроалюминатов кальция резко возрастает. По мере перехода гексагональных гидроалюминатов кальция в кубический и частичного поглощения последнего углем количество воды, связанной с гидроалюминатами кальция, уменьшается.

Силикаты кальция вначале гидратируют с образованием тоберморитового геля, собственно тоберморита, ксонотлита, $C_3SH_{2-1,5}$ или C_2SH (А). Существование собственно тоберморита прослеживается в течение всего периода пропарки. В качестве примеси к нему зафиксированы афвиллит и C_2SH_2 . Состав тоберморитовых соединений постепенно изменяется в сторону более низкой основности.

Наряду с тоберморитом в первый час гидратации обнаруживается равный ему по основности, но с меньшим содержанием воды ксонотлит. Одним из основных продуктов гидратации силикатов являются также $C_3SH_{2-1,5}$ или C_2SH (А), зафиксированные во всех образцах. Отметим также еще раз, что ранее $C_3SH_{2-1,5}$ в цементном тесте обнаруживали как продукт прямой гидратации C_3S при температуре свыше $200^\circ C$ (Бутт..., 1961). Однако при дефиците воды, вызванном ее поглощением углем, $C_3SH_{2-1,5}$ в наших исследованиях зафиксирован и при нормальной температуре.

Постепенный переход первичных ГСК наряду с ГАК в менее обводненные вторичные удовлетворительно объясняет экстремальную зависимость потерь воды от продолжительности гидратации.

Сравнение результатов пропарки безугольных и углесодержащих образцов показывает, что состав и последовательность появления новообразований, особенно ГСК, изменяется. В угле-цементных образцах при гидратации силикатной составляющей наряду с ранее обнаруженными тоберморитом и C_2SH_2 в первые 2 ч присутствуют равный ему по основности, но с меньшим содержанием воды ксонотлит и двухкальциевые гидросиликаты типа C_2SH , практически отсутствует афвиллит. В качестве одного из основных ГСК обнаружен $C_3SH_{2-1,5}$. Эти данные свидетельствуют о том, что уголь способствует появлению менее обводненных ГСК.

Естественную сушку пропаренных в течение 6 ч угле-цементных образцов, как и безугольных, проводили на воздухе при $15-20^\circ C$.

По данным дериватографии в образцах 3-х-суточной сушки обнаружены тоберморитовый гель (120°C), гексагональный ГАК (эффект, сливающийся с эффектом геля), C_3AH_6 и, возможно, аввиллит (слившийся эффект при $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (490°C), C_2SH (В) (580°C), C_2SH_2 (700°C), CaCO_3 или ксонотлит (770°C). Через 7 сут (рис. 5.3, кр. 2) обнаружены только тоберморитовый гель, гексагональный ГАК, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 и C_2SH (А) или $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$ (900°C).

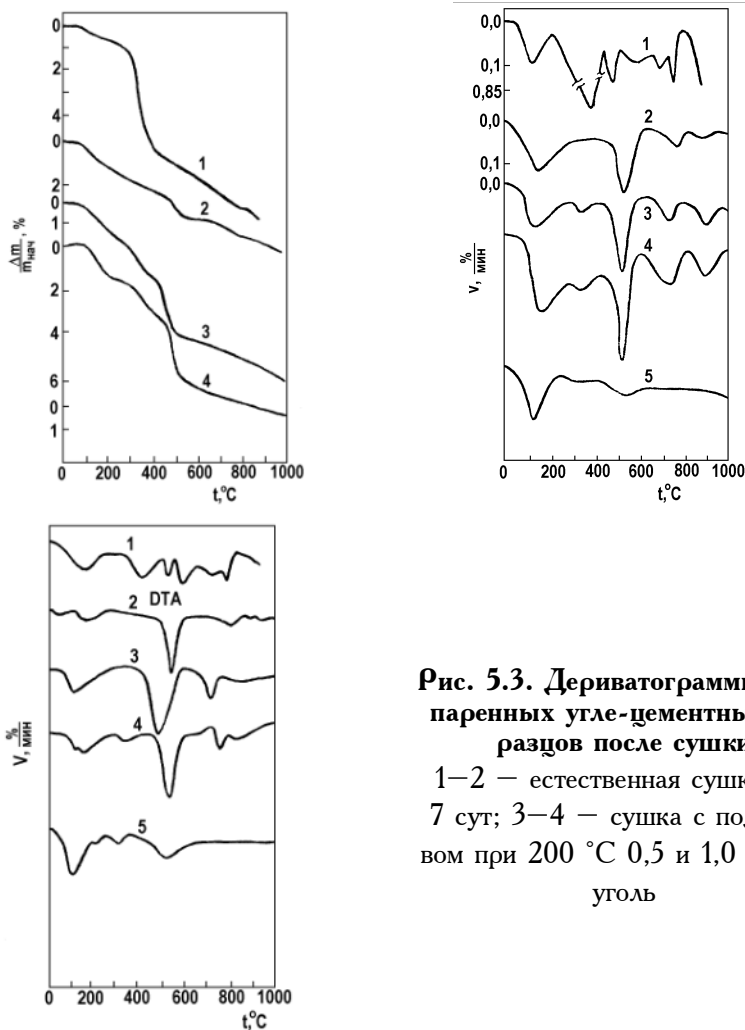


Рис. 5.3. Дериватограммы пропаренных угле-цементных образцов после сушки

1–2 — естественная сушка 3 и 7 сут; 3–4 — сушка с подогревом при 200°C 0,5 и 1,0 ч; 5 — уголь

Сравнение этих дериватограмм с дериватограммами образцов шестичасовой пропарки показало, что через 3 сут существенно увеличивается эффект, охватывающий область разложения C_3AH_6 , появляются эффекты C_2SH (В) и C_2SH_2 . Однако через 7 сут гидратации эффекты вновь образовавшихся ГСК исчезают, и дериватограмма образца естественной сушки становится весьма похожей на дериватограмму пропаренного образца.

По данным рентгеноструктурного анализа в угле-цементном тесте сокращается количество геля и C_2SH (А), о чем свидетельствовало постепенное исчезновение пиков 3,05; 2,97; 2,775 и $1,825 \cdot 10^{-10}$ м (рис. 5.4). Уменьшается также и содержание $Ca(OH)_2$, так как ее линии или отсутствуют, или обладают малой интенсивностью в сравнении с этими линиями в пропаренном и высушенном с подогревом образцах.

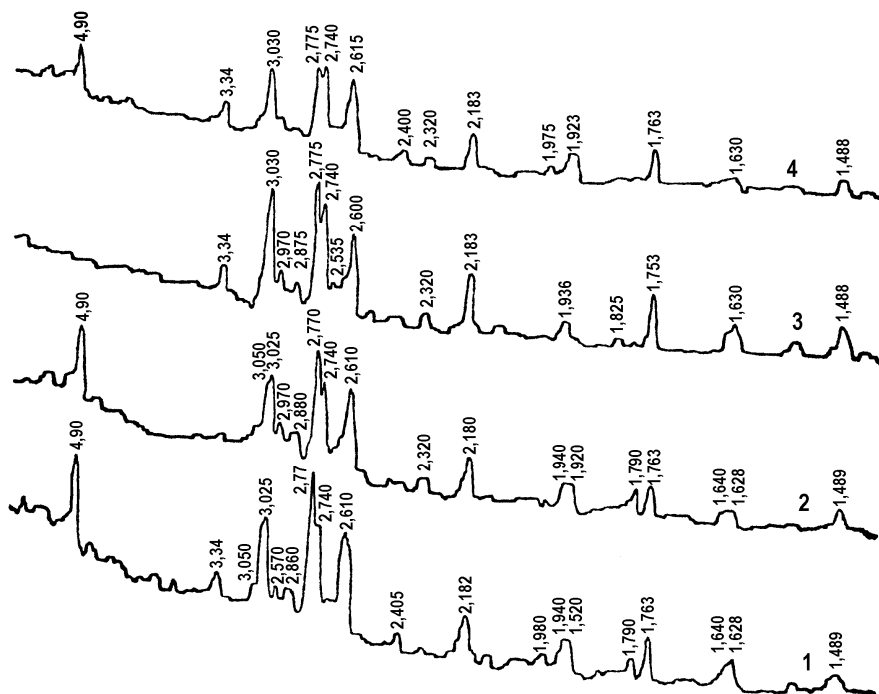


Рис. 5.4. Рентгенограммы пропаренных угле-цементных образцов после сушки

1—2 — сушка с подогревом при 200 °С 0,5 и 1,0 ч; 3—4 — естественная сушка 1 и 3 сут

В согласии с данными рентгеноструктурного анализа находятся результаты фазового на CO_2 , содержание которой через 1, 3, 7 сут сушки составило соответственно 0,46; 0,99 и 1,20 % (табл. П.3.3 приложения 3, строки 18, 19). Гораздо более низкое количество CO_2 в начальный период естественной сушки по сравнению с пропаркой можно объяснить постепенным переходом тоберморитовой фазы с адсорбированной на ней CO_2 в равновесные вторичные $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$ или C_2SH (А). Этот процесс начинается еще при пропарке, но не успевает завершиться. Последующий рост CO_2 связан с карбонизацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ГСК. Карбонизируются, по-видимому, прежде всего новообразования, адсорбированные углем, так как они находятся в тесном контакте с адсорбированной CO_2 , эффективная концентрация которой в угле гораздо выше, чем на воздухе (Зависимость...)

Сушка с подогревом до 200–250 °С также изучена на образцах, предварительно пропаренных в течение 6 ч. При дериватографических исследованиях обнаружены эффекты геля (140–160 °С), C_3AH_6 (330 °С), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (520 °С), кальцита (740–750 °С) и $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$ или C_2SH (А) (890–900 °С). Общие потери массы по сравнению с пропаренными образцами не изменились (табл. П.3.3 приложения 3, строки 16 и 17). Эти дериватограммы сходны с дериватограммой пропаренного образца, а рентгенограммы практически идентичны, хотя в высушенных образцах они более четкие.

Следовательно, как и в обычных образцах, сушка существенно не меняет фазового состава и количества новообразований в углецементном тесте, но улучшает степень их закристаллизованности.

5.2. ПЦК — железорудный концентрат — уголь

В условиях *нормального твердения* во всех образцах обнаружены эффекты разложения тоберморитового геля (110–130 °С), гексагональных гидроалюминатов кальция (растянутый эффект при 130–280 °С), гиллебрандита $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (В) (580–590 °С) и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (700–720 °С). Кроме того, зафиксированы $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (эффект разложения при 330–360 °С через 7 мин и 6 ч гидратации), гидроокись кальция (эффект при 500 °С через 1–28 сут) и ксонотлит (эффект при 770–800 °С через 3–7 сут гидратации). На некоторых дериватограммах, снятых после непродолжительной гидратации (30 мин, 2 и 14 ч), видны глубокие эндэффекты при 830–840 °С, которые могут характеризовать тоберморит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (В). При электронно-микроскопических исследованиях углеродсодержащих образцов цемента и шихты не было об-

наружено кристаллической части новообразований, наблюдаемой в безугольных образцах и представленной обычно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.5).

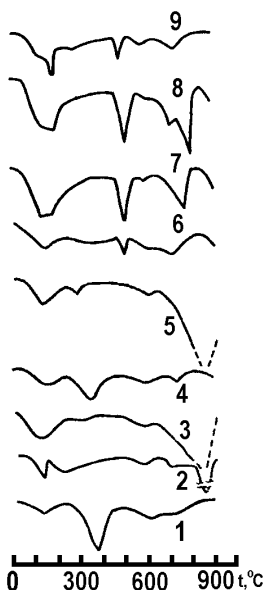


Рис. 5.5. ДТГ-кривые рудо-угольных образцов нормального твердения
1—2: продолжительность гидратации 7 и 30 мин;
3—5: то же, 2, 6, 14 ч; 6—9: то же, 1, 3, 7, 28 сут

сыщения раствора известью гексагональные гидроалюминаты Ca становятся более устойчивыми, а их количество резко возрастает. Как и в безугольных образцах в течение всего периода гидратации шихты преобладающими гидросиликатами Ca являются $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (В), но в начальный период гидратации фиксируется тоберморит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (В).

Степень дисперсности гидроалюминатов и гидросиликатов Ca в первые 24 ч гидратации весьма высока. На кривых ДТА в этот период отсутствуют эффекты, соответствующие разложению гидроалюминатов Ca , обнаружены лишь слабые эффекты разложения $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и более четко выраженные эффекты разложения

Рентгеноструктурный анализ образцов из чрезвычайных затруднений с расшифровкой не проводился. Из-за низкого качества шлифов не получены также пригодные для исследования электронные фотографии.

Потери массы при дериватографических исследованиях и фазовом химическом анализе, отвечающие отдельным новообразованиям, представлены в табл. П.3.3 приложения 3, строки 20—28.

Анализ полученных результатов показывает, что процесс гидратации угле-содержащей шихты имеет определенные отличия от ранее установленного в безугольной шихте. Гидроокись кальция появляется лишь через 1 сут после гидратации, но кальцит обнаружен не через 7, а через 3 сут, что объясняется повышенным содержанием CO_2 в угле-цементных образцах. Первоначальным продуктом гидратации алюминатной составляющей является $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гексагональные гидроалюминаты Ca . Последние частично адсорбируются углем, а $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ через 6 ч гидратации исчезает полностью. После на-

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (В). На кривых ДТГ эти же эффекты выражены отчетливо.

Фазовый состав новообразований в шихте по сравнению с обычными образцами отличается наличием соединений с меньшим содержанием воды. Потери веса в шихте превышают зафиксированные в безугольных образцах в несколько раз. Как и в схеме гидратации углецементных образцов, это можно объяснить выводом новообразований из зоны реакции с учетом того, что отношение уголь : цемент в шихте выше, чем в углецементных образцах и, следовательно, в ней уголь может поглощать большее относительное количество новообразований. Вместе с тем контакт типа уголь — цемент в шихте менее вероятен, чем контакт концентрат — цемент. Этим можно объяснить слабое влияние угля на качественный состав новообразований в шихте.

Анализ процесса гидратации образцов шихты с углем показывает, что действие последнего на структурообразование противоречиво. Повышение количества новообразований должно, казалось бы, увеличивать прочность твердеющей структуры. Однако высокая дисперсность и отложение значительной доли новообразований на границе с углем или внутри его пористых и относительно непрочных частиц понижает прочность окатышей. Последний фактор является, по-видимому, решающим.

При исследовании процесса *тепловлажностной* обработки дериватограммы образцов шихты сняты при нагреве только до 800°C . При более высоких температурах резко возрастали величины эффектов восстановления окислов железа углеродом. Можно полагать, что найдены $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($250\text{--}270^\circ\text{C}$, первые 0,5 ч), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($330\text{--}350^\circ\text{C}$, 2–6 ч), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($490\text{--}520^\circ\text{C}$ при гидратации 2 ч и более), гель гидросиликатов Са ($120\text{--}160^\circ\text{C}$, для всех образцов), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($710\text{--}730^\circ\text{C}$, первые 2 ч), гиллебрандит (уменьшающийся со временем эффект при $570\text{--}590^\circ\text{C}$ во всех образцах), ксонотлит или кальцит (760°C , 2 ч). О присутствии последнего свидетельствует резкое увеличение содержания CO_2 в образцах шихты с продолжительностью гидратации более 2 ч (рис. 5.6).

Электронно-микроскопическое изучение образцов показало, что уголь (черные пятна неправильной и округлой формы) располагается отдельными включениями, не обволакивающими поверхность концентрата, цементных частиц и новообразований. В безугольных образцах не обнаружено кристаллической части новообразований, представленной обычно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Из результатов расчета весовых потерь, обусловленных отдельными видами новообразований, следует, что в образцах шихты обнаружено относительно высокое (0,72–1,10 %) в течение всего периода гидратации количество потерь, обусловленных разложением гидросиликатов

Са. В начальный (до 30 мин) и конечный (6 ч) периоды гидратации оно существенно превышало аналогичные потери в безугольных шихтовых образцах. Существенно выше было также содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CO_2 , а количество гидроалюминатов Са оказалось ниже, особенно в первые 60 мин гидратации. Общие потери в угольных образцах также были выше за исключением образцов, изученных после 60 мин ТВО. Следует отметить, что период гидратации 1–2 ч является весьма характерным как для цементных образцов, так и для образцов шихты. В этот период обнаруживается скачкообразное увеличение количества всех новообразований (табл. П.3.3 приложения 3, строки 29–34).

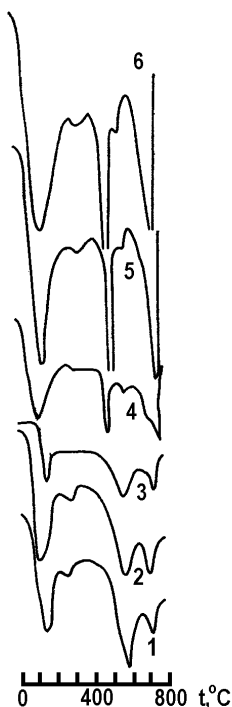


Рис. 5.6. Дифференциально-термогравиметрические кривые гидратированных образцов шихты при тепловлажностной обработке 1–6: продолжительность гидратации соответственно 15, 30 мин, 1, 2, 4, 6 ч

Таким образом, процесс гидратации шихты характеризуется определенными отличиями от гидратации цемента. При гидратации алюминатной составляющей гексагональный $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ зафиксирован лишь в первые 0,5 ч, а $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ не обнаружен. $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ переходит в кубический $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который после 2 ч гидратации остается единственным гидроалюминатом Са в шихте. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ обнаруживается только после 2 ч гидратации и вскоре после появления, по-видимому, карбонизируется с образованием кальцита.

Процесс гидратации силикатной составляющей расшифрован недостаточно полно, поскольку дериватографические кривые сняты только до 800 °С. В связи с этим нельзя с полной уверенностью судить о наличии $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Можно полагать, что первичными гидросиликатами Са являются тоберморитовый гель, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (В) и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. в целом гидросиликаты в шихте представлены менее оводненными соединениями, чем в цементе. Постепенно первичные высокоосновные гидросиликаты превращаются во вторичные, так как

эффект разложения $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ через 2 ч гидратации исчезает, а эффект разложения $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (В) уменьшается.

Состав гидросиликатов Са в изученной шихте близок к их составу в образцах шихты нормального и ускоренного твердения, не содержащих угля. Однако в шихте с углем вторичные гидросиликаты представлены более высокоосновным, чем афвиллит, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с меньшим количеством воды. По этой причине разница весовых потерь образцов шихты с углем и без него при ТВО оказалась значительно меньше, чем обнаружено при нормальном твердении.

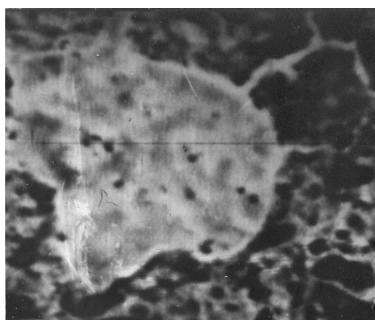
Из изученных факторов (рудная часть, уголь, температура) наиболее существенное влияние на состав новообразований оказывает рудная часть. Уголь способствует их коллоидации и адсорбции. Повышение температуры в основном не меняет состава новообразований, но способствует резкому ускорению процесса гидратации.

Результаты дериватографического исследования *естественной суши*-ки образцов, пропаренных в течение 6 ч, показали, что после 1 сут среди новообразований обнаружены гель и C_2AH_8 (растянутый эффект на кривой ДТГ при 100–200 °С, эффект при 100 и 180 °С на кривой ДТА), CaOH_2 (500 °С), C_2SH (В) (600 °С), C_2SH_2 (710 °С), CaCO_3 (770 °С). Сравнивая дериватограмму этого образца с дериватограммой пропаренного, можно отметить, что все эффекты новообразований после сушки оказались слабо выраженными. Однако через 7 сут сушки его дериватограмма становится весьма сходной с дериватограммой пропаренного образца. Одновременно увеличивается количество новообразований (табл. П.3.3 приложения 3, строки 34 и 38).

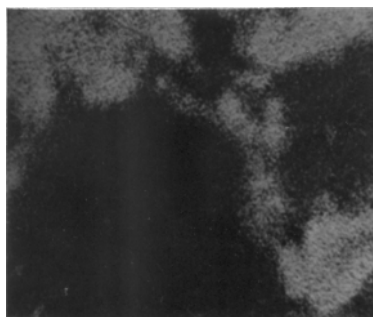
Кривые ДТА образцов после *сушки с подогревом* тоже близки к кривой ДТА пропаренного окатыша, но эффекты новообразований менее выражены. Отличие обнаружено только на дериватограмме образца 0,5-часовой сушки, на которой дополнительно выявлен эффект при 270 °С, обычно характеризующий C_2AH_8 .

МРСА высушенных образцов окатышей из качканарского магнетитового и лисаковского ОМК дал прямое доказательство того, что уголь может поглощать новообразования. Так, при исследовании рудоугольных образцов окатышей из ОМК глубокой схемы обогащения была выявлена пористая частица угля, к которой примыкают частицы концентрата. В самой частице фиксируется Са в количестве, превышающем фоновую концентрацию. Следовательно, пористые частицы угля, действительно, адсорбируют кальцийсодержащие новообразования, вероятнее всего, гидроксид кальция (рис. 5.7).

Однако в плотных частицах угля железо, алюминий, кремний не были обнаружены, т.е. поглощение их в составе новообразований углем отсутствовало.



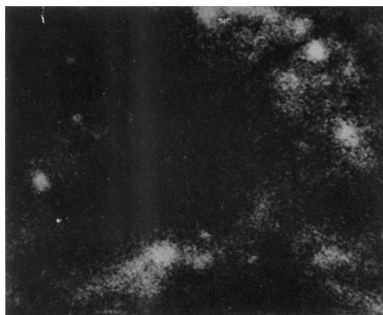
А



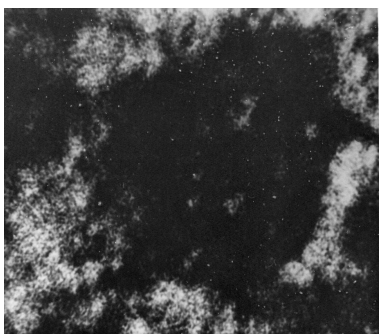
Б



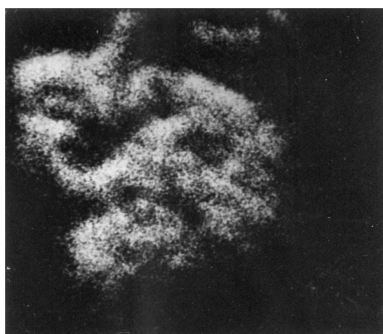
В



Г



Д



Е

Рис. 5.7. Микрорентгеноспектральный микроанализ рудового обогащения

Режим упрочнения $\Pi_8 + C_1$, $P_{сж} = 110 \text{ Н}$

Размеры участков $100 \times 100 \text{ мкм}$

А — $\bar{e}$, Б — Fe, В — Ca, Г — Si, Д — Al, Е — C

Таким образом, введение угля повышает дисперсность и увеличивает количество продуктов гидратации в цементном тесте и шихте. При этом состав новообразований в шихте меняется незначительно, а в цементном тесте появляются новообразования с относительно невысоким содержанием воды. Зависимость содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от продолжительности гидратации имеет минимум.

Исследования по получению рудугольных окатышей показывают, что при стандартных приемах подготовки шихты к окомкованию, включающих механическую активацию всех ее компонентов, прочность окатышей, содержащих 2–10 % угля, снижается в 2–5 раз. Это обусловлено высокой дисперсностью новообразований, отложением значительной их доли на границе с углем и внутри его пористых и относительно непрочных частиц.

Отрицательное влияние угля можно уменьшить, понижая его адсорбционную емкость.

5.3. Известь — железорудный концентрат — уголь

В разделе рассмотрены процессы структурообразования на различных стадиях производства автоклавированных окатышей по технологии Уралмеханобра (разд. 4.2). Шихта включала, %: 83 — ОМК ЛисГОКа; 7 — извести; 6,5 — циклонной пыли; 3,5 — угля. Пробы исходных материалов, шихты, окатышей были отобраны лабораторией окомкования и обжига ЛисГОКа в период стабильной работы технологической линии.

Тепловлажностную обработку окатышей вели при 190 °С (1,3 МПа) по режиму 1,5 + 4 + 0,5 ч (подъем температуры + изотермическая выдержка + спуск пара). Некоторые характеристики проб (по данным ОТК ЛисГОКа):

- известь измельченная (активность 85,7 %, кл. -0,08 мм 85 %);
- обжиг-магнитный концентрат (61,6 % Fe, 25,5 % FeO, 89,8 % кл. -74 мкм, влажность 11,5 %);
- доизмельченная циклонная пыль печи ступенчато-взвешенного состояния (41,2 % Fe, 89,9 % кл. -74 мкм, влажность 0,2 %);
- уголь молотый (65,6 % C, 99,9 % кл. -0,3 мм, влажность 2,4 %);
- шихта после смешения (двухвальным смесителем);
- шихта после механической активации в стержневой мельнице (51,5 % Fe, 2,3 % C, активность 5,9 %, влажность 6,4 %, температура 58 °С);

– окатыши-сырцы (пористость 26,5 %, влажность 7,5 %, диаметр 14–16 мм, $P_{сж}$ 123 Н ;

– окатыши после тепловлажностной обработки:

Проба	1	3	5
прочность, Н	1200	960	760

Средняя прочность окатышей после ТВО составила 960 Н. Продолжительность отдельных стадий технологического процесса, по данным ЛисГОКа, была следующей: смешение шихты – 5 мин 30 с., транспортировка ее до стержневой мельницы, активация в ней и выгрузка – 4 мин 25 с., подача на окомкователь и окомкование (по нашей оценке) – 10 мин.

Фазовым анализом установлено, что после смешения компонентов шихты кальций частично переходит в высоко- и низкоосновные гидросиликаты, однако существенная его доля гидратирует, образуя $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На стадии механической активации и в окатышах-сырцах количество кальция в высокоосновных ГСК возрастает, сохраняясь примерно на этом же уровне и после автоклавной обработки. В автоклавированных образцах резко сокращается доля кальция в гидроксиде, но существенно увеличивается его содержание в низкоосновных ГСК, как и масса гидроалюмоферрита кальция, т.е. соединения, в состав которого входят компоненты рудной части шихты (алюминий и железо). При этом несколько снижается количество CO_2 и свободного кремнезема (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Химический состав шихты и рудугольных окатышей

Компонент	Са, отн. %			Al, отн. %	Кварц, %	Опал, %	CO ₂ , %
	Ca(OH) ₂	C ₂ SH _n	CSH _n	C ₄ AF			
Шихта после:							
смешения	63,3	7,7	4,4	6,4	3,0	0,9	1,28
активации	59,2	16,3	2,3	8,3	3,0	0,8	1,14
Окатыши-сырцы	43,0	24,6	8,2	9,3	2,9	0,7	1,30
Автоклавированные окатыши, Р _{сж} , Н							
1200	7,9	15,5	57,1	22,2	2,4	0,9	0,79
960	2,0	24,0	63,3	14,5	2,3	0,9	0,40
760	3,3	20,1	61,6	16,6	1,9	0,7	0,75

Таким образом, по данным фазового анализа одним из основных процессов в шихте является взаимодействие гидроксида кальция и крем-

незема с образованием высокоосновных ГСК. При ТВО это взаимодействие углубляется, гидроксид кальция усваивается практически полностью, а первичные высокоосновные ГСК переходят в низкоосновные.

Рентгеноструктурным анализом дополнительно выявлено, что при смешении образуются ГСК типа C_2SH (В) и фатерит — неустойчивая форма карбоната кальция. При механической активации они превращаются в C_2SH (А) и кальцит, сохраняющиеся вплоть до конца автоклавной обработки. В окатышах-сырцах зафиксированы C_4AH_{13} — первичный гидроалюмосиликат кальция (ГАК) и гидросиликаты алюминия (ГСА) типа пирофиллита $Al_2[ON]_2\{Si_4O_{10}\}$. В автоклавированных образцах идентифицированы $C_9S_4H_3$, C_3AH_6 , железистый гидроалюмосиликат (ГАС) бейделлит $(Al, Fe)_2[OH]_2\{Si, Al\}O_{10} \cdot mH_2O$ и многообразие ГСА с большим, чем у пирофиллита, содержанием алюминия и связанной воды галлуазит $Al_4[OH]_8\{Si_4O_{10}\} \cdot 4H_2O$, железистый — нонтронит $(Fe, Al)_2[OH]_2\{Si_4O_{10}\} \cdot mH_2O$, диккит $Al_2[OH]_2\{Si_2O_5\}$.

При дериватографических исследованиях в шихте, окатышах-сырцах и после ТВО выявлены эндоэффекты, обусловленные наличием гидратированных соединений алюминия ($290^\circ C$), C_3AH_6 (300 – $320^\circ C$ и 520 – $540^\circ C$), афвиллита $C_3S_2H_3$ ($390^\circ C$), гидроксида кальция (410 – $420^\circ C$ и $480^\circ C$), C_2SH (С) (640 – $650^\circ C$), карбоната кальция (680 – $700^\circ C$), а также восстановлением рудной части углеродом (900 – $940^\circ C$). Обращают на себя внимание более низкие, чем обычно, температуры разложения некоторых соединений (гидроксида и карбоната кальция), что свидетельствует о присутствии их в высокодисперсном состоянии, обусловленном влиянием графита, который выполняет роль подложки при их кристаллизации.

При исследовании структуры автоклавированных образцов методом МРСА найдено значительное количество соединений кальция, адсорбирующихся на зернах железосодержащей части шихты, образуя тонкие каемки вокруг них в участках, представленных железом. При этом адсорбирующаяся известь выявляет блочную структуру железорудных зерен, выделяя в них несколько железосодержащих массивов. Вместе с тем часть кальция тесно связана с кремнием и алюминием, сопутствующими друг другу не только в пределах железорудных зерен, но и в окаймляющей их гелеобразной массе. Углерод в изученных образцах образует рыхлые и плотные скопления. Первые обычно ассоциируют с алюмосиликатной гелеобразной массой. Плотные скопления углерода других элементов не содержат.

По совокупности полученных данных можно представить основные процессы гидратации и структурообразования следующим образом.

Физико-химические превращения в шихте получают развитие уже при смешении ее компонентов, когда CaO извести гидратируется вла-

гой шихты, образуя $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Свежеобразованная высокодисперсная $\text{Ca}(\text{OH})_2$ частично карбонизируется, а также вступает в хемосорбционное взаимодействие с поверхностью ОМК и, преимущественно, циклонной пыли, имеющей высокоразвитую поверхность. Часть гидроксида кальция переходит в поровое пространство. Хемосорбционному взаимодействию способствует ориентационно-размерное соответствие тригонального гематита и гексагональных портландита и кварца ($a = 5,029; 4,92$ и $4,903 \cdot 10^{-10}$ м соответственно). Одновременно гидратирует нерудная часть ОМК и пыли, выделяя гелеобразные гидроксиды кремния и алюминия, переходящие в поровое пространство или адсорбирующиеся на поверхности рудных зерен. Часть $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кремнегеля образует высокоосновной ГСК типа C_2SH (В), который частично адсорбируется поверхностью концентрата и пыли. Наиболее мелкие частицы угля, попадая в поровое пространство, адсорбируются на кремнийсодержащих активных центрах. Наличие в шихте значительного количества углерода, обладающего высокой адсорбционной способностью по отношению к CO_2 , стимулирует карбонизацию извести.

На стадии механической активации шихты физико-химическое взаимодействие усиливается, что обуславливает исчезновение первичных и появление более устойчивых новообразований типа C_2SH (А) и кальцита, увеличение количества ГСК. В окатышах-сырцах содержание ГСК и кальцита еще более возрастает. Наряду с ними образуются первичные ГАС (пирофиллит) и ГАК (C_4AH_{13} , C_3AH_6), как результат взаимодействия алюмогеля с кремнегелем и гидроксидом кальция.

Наиболее существенные физико-химические превращения связаны со стадией ТВО. Здесь происходит практически полное усвоение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, заметно снижается количество свободного кремнезема. Первичные высокоосновные ГСК переходят преимущественно во вторичные низкоосновные (рентгеноаморфные), а гексагональные ГАК — в устойчивые кубические. Частично гидратируют некоторые железорудные минералы, особенно гематит, образующие при взаимодействии с первичными алюмосиликатами железистые ГАК (типа бейделита и нонтронита). Заметное развитие получает синтез контактных зон.

Повышение прочности окатышей при ТВО обусловлено, в основном, формированием сотовой структуры новообразований, представленной преимущественно низкоосновными ГСК с большими, чем у высокоосновных, прочностными свойствами, синтезом железистых ГАС, твердость которых (до 6,5) выше, чем ГАС (1–3), и образованием контактных зон, механические характеристики которых в 1,5–2,0 раза более высокие в сравнении с объемом цементного камня (Попов..., 1982).

Сопоставление полученных данных с результатами исследования процесса упрочнения безугольных образцов показывает, что наличие углерода не изменяет основных схем гидратации. В обоих случаях первичными ГСК и ГАК являются C_2SH (В) и C_4AH_{13} , переходящие затем в C_2SH (А) и C_3AH_6 . Дополнительно к последним на стадии тепловлажностной обработки синтезируются $C_9S_4H_3$ и железистые ГАС.

Особенности физико-химических превращений в рудоугольных образцах сводятся к образованию при смешении неустойчивой формы карбоната кальция (фатерита), переходящей затем в кальцит, отсутствию железистых гидросиликатов (гриналита, хлоропала) и алюмосиликата кальция (плазолита), непосредственному переходу C_2SH (В) в C_2SH (А), минуя промежуточные соединения типа C_8S_3H (фазы X). Кроме того, в рудоугольных образцах больше степень усвоения извести и относительное содержание Са в низкоосновных ГСК.

Рассмотренные особенности в значительной степени обусловлены ориентационно-размерным соответствием решеток графита и синтезируемых в его присутствии новообразований.

Так, возникновение в начальный период карбонизации фатерита взамен обычно наблюдаемого кальцита коррелирует с тем, что графит и фатерит имеют гексагональную сингонию, а кальцит — тригональную. В достаточно хорошем кратном соответствии, равном трем, находятся также линейные размеры решеток графита и фатерита (графит: $a = 7,094$; $c = 18,20$; фатерит — $2,46$ и $6,70 \cdot 10^{-10}$ м). В отсутствие углерода предпочтительнее карбонизация с образовавшим кальцитом, имеющего хорошее ориентационно-размерное соответствие с гематитом. Оба они образуют тригональную сингонию, а линейные размеры их кристаллических решеток близки (кальцит: $a = 4,98$; гематит: $a = 5,41$, $b = 5,03 \cdot 10^{-10}$ м).

Непосредственный переход C_2SH (В), первичной формы высокоосновных ГСК, во вторичный устойчивый C_2SH (А), минуя промежуточную плохо закристаллизованную фазу X (параметры ее не определены), также объясняется ориентационно-размерным соответствием C_2SH (А), имеющего гексагональную сингонию, и графита. Параметр решетки C_2SH (А) ($b = 9,22 \cdot 10^{-10}$ м) находится в хорошем кратном отношении с линейным размером графита (по оси С).

Отсутствие в составе углеродсодержащих образцов промежуточных соединений, представленных железистыми гидросиликатами и кальциевыми ГАС, которые являются продуктами взаимодействия кремнегеля и алюмокремнегеля с феррогелем и высокодисперсным гидроксидом кальция, может быть объяснено блокированием гелеобразных масс и рудных зерен частицами углерода, присутствующими в них. В этом случае синтез перечисленных соединений как промежуточных, имею-

щих кубическую и моноклинную сингонии, в системе, новообразования которой представлены в основном гексагональной сингонией, энергетически менее выгоден.

Большая степень усвоения извести при автоклавной обработке и более высокое содержание низкоосновных ГСК в рудоугольных окатышах обусловлены меньшим отношением C/S в них, полученных при снижении расхода извести в шихте.

Изложенный механизм гидратации позволяет высказать некоторые соображения о причинах, определяющих снижение прочности окатышей в присутствии углерода, что выявлено статистической обработкой результатов опытно-промышленных испытаний (разд. 8.11.3). Можно полагать, что углерод: 1) блокирует наиболее активные в химическом отношении центры гелеобразных масс и рудных зерен; 2) ухудшает смачивание контактирующих поверхностей; 3) механически ослабляет твердеющую структуру.

На основании последнего соображения находит удовлетворительное объяснение различная степень влияния углерода на снижение прочности лабораторных (более чем наполовину) и промышленных окатышей (до 20 %) (разд. 8.11.3 и 12.3). Лабораторные образцы отличаются от промышленных более высокой пористостью (соответственно на уровне 35 и 30 %), что в среднем на 5 % больше, чем в безугольных образцах. Поры являются основным структурным элементом, снижающим прочность образцов. По своему влиянию к ним близки участки, сложенные углем с хрупкой структурой, поэтому к объему пор следует отнести и объем угля (эффективная пористость). Принимая прочность образцов пропорциональной количеству связки, нетрудно показать, что при увеличении пористости на определенную абсолютную величину вклад ее в снижение прочности тем значительнее, чем выше абсолютное значение пористости. Это вытекает из достаточно очевидного выражения:

$$\frac{V - E_1}{V - E_2} < \frac{\Pi - E_1}{\Pi - E_2}, \quad (5.1)$$

где V — объем окатыша;

E_1 и E_2 — пористость при $E_1 < E_2$;

$(\Pi - E)$ — величина, пропорциональная количеству связки;

Π — объем связки и пор (меньший, чем V).

Отсюда следует, что введение углерода должно в большей степени снизить прочность более пористых в сравнении с промышленными лабораторных окатышей.

При равной пористости окатышей выявляется также физико-химический аспект существенного влияния углерода на прочность, позволяющий, например, объяснить, почему в рудугольных образцах на портландцементной связке углерод в гораздо большей степени снижает прочность при пропарке, чем при нормальном твердении. Очевидно, в условиях повышенных температур диффузионные процессы, связанные с блокированием активных центров, ускоряются. Кроме того, часть последних при этом релаксирует (гель быстрее стареет), что увеличивает их дефицит и относительное влияние углерода.

На основании изложенного можно полагать, что в общем случае влияние угля на процессы структурообразования менее выражено в более плотных образцах, упрочненных при пониженных температурах.

5.4. Резюме

В широком интервале температур проведены физико-химические исследования процессов гидратации и структурообразования металлургических (железорудных) шихт на связках портландцементного клинкера и извести в присутствии углерода.

Сопоставление этих результатов с данными изучения систем железорудный концентрат — ПЦК и железорудный концентрат — известь показало, что наличие углерода не изменяет принципиальных схем гидратации и структурообразования. Основными остаются процессы синтеза ГСК, ГАК, водных оксидов алюминия, ГАС (алюмокремнегеля), взаимодействие новообразований с поверхностью рудной части, возникновение контактных зон. Присутствие ГСК и ГАК обусловлено гидратацией вяжущего или его взаимодействием с оксидами кремния и алюминия. Синтез ГАС отражает специфику безобжигового окускования, заключающуюся во взаимодействии с водой не только вяжущего, но и рудных компонентов шихты. Степень участия последних в физико-химических превращениях определяется химико-минералогическим составом рудного компонента, его дисперсностью и температурой гидратации.

Особенности, вносимые углеродом в процессе гидратации, сводятся к следующему.

В системе железорудный концентрат — ПЦК, как и в чистом вяжущем, углерод поглощает продукты гидратации, главным образом кальцевые (в течение 6–14 ч при нормальном твердении и 1–2 ч при пропарке). Далее структурообразование продолжается в соответствии с механизмами, характерными для безугольных образцов, а изменение состава новообразований в сравнении с ними незначительно. Однако степень гидратации и карбонизации связки в присутствии угля повышается.

В шихте на известковой связке при тепловлажностной обработке наблюдается более быстрый переход от первичных ко вторичным новообразованиям и исчезает ряд промежуточных фаз.

Конкретные особенности гидратации углеродсодержащих шихт на известковой связке сводятся к возникновению при смешении неустойчивой формы карбоната кальция (фатерита), переходящей затем в кальцит, отсутствию железосодержащих гидросиликатов (гриналита, хлоропала) и алюмосиликата кальция (плазолита), непосредственному превращению C_2SH (В) в C_2SH (А), минуя промежуточные соединения типа C_8S_3H . Кроме того, в рудоугольных образцах отмечены большие степень усвоения извести и относительное содержание кальция в низкоосновных гидросиликатах.

Особенности гидратации углеродсодержащих шихт в значительной мере обусловлены ориентационно-размерным соответствием решеток графита и синтезируемых в его присутствии новообразований, высокими сорбционными свойствами угля по отношению к двуокиси углерода и дисперсным частицам твердой фазы.

Снижение прочности окатышей при наличии углерода может быть объяснено формированием каркаса новообразований в его пористой и непрочной структуре, блокированием углем наиболее химически активных центров гелеобразных масс и рудных зерен, ухудшением смачиваемости контактирующих поверхностей, увеличением пористости образцов. Отрицательное влияние углерода возрастает в более пористых образцах. Его можно уменьшить специальными приемами (увеличением крупности частиц угля, предварительным смешением с высокодисперсными добавками и т.п.), ухудшающими контакт углерода с новообразованиями.

Учет физико-химических особенностей процессов структурообразования углеродсодержащих шихт позволяет создать эффективные технологии их безобжигового окускования (разд. 8.11.3).

Шихты с аномально высокой активностью вяжущих

Изучение металлургических шихт на основе вяжущих известкового и портландцементного типов выявило существенное физико-химическое взаимодействие компонентов друг с другом, как усиливающее, так и снижающее прочность образцов. Однако изменения в этих случаях имели предсказуемый характер, не колебля известных из ТВВ представлений о возможностях тех или иных связей. В соответствии с ними высокой активностью обладают, как известно, ПЦК и известково-кремнеземистые композиции (только в условиях автоклавной обработки). К малоактивным относятся шлаковые составы и каустический магнезит, если не содержат добавок-ускорителей. Вместе с тем технологические опыты показали, что в ряде случаев известь, каустический магнезит и доменный шлак в некоторых шихтах обнаруживают необъяснимо высокую активность, названную нами аномальной. Она была, например, проявлена доменным магнезиальным шлаком Челябинского металлургического комбината (ЧМК) и каустическим магнезитом в смеси с хромовой рудной частью, а также известью при упрочнении окатышей из медных сульфидных концентратов при обычных температурах.

Физико-химические исследования ставили целью выяснить причины этой аномально высокой активности вяжущих.

6.1. Магнезиальный доменный шлак — хромовая руда

Принятая к изучению шихта состояла из рудной мелочи Донского ГОКа фракции 3—0 мм, измельченной до внешней удельной поверхности $270 \text{ м}^2/\text{кг}$, и доменного шлака ЧМК с внешней удельной поверхностью $400 \text{ м}^2/\text{кг}$ (составы см. в приложении I, строки 16, 38).

Взятые в соотношении 10 : 1 (по массе) концентрат и шлак смешивали, шихту механически активировали 5 мин в стержневой мельнице, добавляли 8 % воды и окомковывали. Окатыши диаметром 14—16 мм на различных стадиях твердения имели следующую прочность, Н: после изготовления — 30; через 15 ч в воздушно-влажной среде — 45; после пропарки при 90°C в течение 4, 6, 8, 9 ч ($\Pi_4, 6, 8, 9$) — соответственно 180, 330, 460, 620; последующей сушки с подогревом при

200 °С в течение 0,5 и 1,5 ч ($H_9 + C_{0,5:1}^{200}$) — 750 и 730; естественной сушки в течение 1 и 7 сут ($P_9 + EC_{1,7}$) — 690 и 770.

Термический анализ выявил в концентрате эндоэффекты при 100 °С (свободная влага), 300 (гидроксиды железа и алюминия), 400 (лепидокрокит $\gamma\text{-FeO}[\text{OH}]$) и 640 °С (гидросиликаты алюминия и магнезия из групп каолинитов, серпентинов и др.), которые сохранились во всех пробах шихты. Здесь и в пробах окатышей дополнительно определены эффекты при 170 °С (галлуазит $\text{Al}_4[\text{OH}_8]\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, вермикулит $\text{Mg}_2(\text{Mg, Fe})(\text{OH, H}_2\text{O})\{\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 340 °С (сапонит $\text{Mg}_3[\text{OH}_2]\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, сепиолит $\text{Mg}_3[\text{OH}_2]_3\{\text{Si}_4\text{O}_{11}\}\cdot \text{H}_2\text{O}$) и 440 °С (аттапульгит $\text{Mg}_2\text{Al}_2[\text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}]_4\{\text{Si}_8\text{O}_{20}\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Фазовый анализ показал, что в окатышах-сырцах и при последующем их ускоренном твердении распределение кальция, магнезия и алюминия по новообразованиям изменяется незначительно, массовая доля гидроксида кальция не увеличивается. Однако монотонно повышается концентрация CO_2 — от 0,15 % при смешении до 0,48 % в конце пропарки, которая затем снижается до 0,37–0,39 % при последующей естественной сушке и до 0,34 % при сушке с подогревом.

При микрорентгеноспектральном анализе распределения кальция и кремния — элементов, составляющих основу исходного шлака, — найдено, что в окатышах оно существенно отлично. Если в исходном шлаке кальций и кремний встречаются только совместно, то в окатышах идентифицированы участки и с отдельным, и с совместным присутствием этих элементов. Поскольку кремнезем, в соответствии с данными рентгенофазового анализа, в концентрате не обнаружен, а размеры кальцийсодержащих зон в окатышах значительны (до 50 мкм), то их можно рассматривать как реликтовые зерна шлака, из которых в результате физико-химических превращений удален кальций. Присутствие только кальцийсодержащих зон в окатышах и их достаточно четкие границы свидетельствуют и о наличии реликтовых зерен шлака, потерявших кремний. При этом часть адсорбированного кальция выявлена на поверхности частиц хромового концентрата (каемки кальция вокруг них). Выделены также участки новообразований, в которых содержатся кремний и кальций. В свою очередь, на реликтовых зернах шлака идентифицировано железо, что можно интерпретировать как участие в физико-химических превращениях компонентов концентрата. Кроме того, в большинстве случаев наблюдается тесное срастание зерен концентрата, шлака и продуктов их гидратации.

Многочисленные новообразования в пробах шихты и окатышей зафиксировал рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены ниже.

Шихта после смешения: хризотил $\text{Mg}_3[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ — 7,32 (9 н.), 3,67 (10 н.), 2,60 (8 н.), 2,41 (8), 1,54 (10), 1,317 (7 н.); куммингтонит $(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{OH}]_2\{\text{Si}_8\text{O}_{22}\}$ — 2,77 (10), 2,655 (9 н.), 2,51 (9), 1,405 (10 н.), 1,317 (9 н.).

Шихта после механической активации: куммингтонит — 2,765 (10), 2,508 (9), 1,397 (10 н.); шпинель искусственная MgAl_2O_4 — 2,405 (9), 1,97 (9 н.), 1,403 (10 н.), 1,04 (9); корунд Al_2O_3 — 2,083 (9), 1,602 (10), 1,382 (6 н.), 1,367 (7 н.).

Сырцы после изготовления: хризотил — 7,25 (9 н.), 3,65 (10 н.), 2,40 (8), 1,54 (10); актинолит $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{OH}]_2\{\text{Si}_8\text{O}_{22}\}$ — 1,052 (10 н.); диккит $\text{Al}_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ — 1,653 (10 н.), 1,316 (10 н.).

Сырцы через 15 ч: антигорит $\text{Mg}_3[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ — 7,28 (10 н.), 3,63 (10 н.).

P_4 : антигорит — 7,4 (10 н.); шериданит $\text{Mg}_{4,5}(\text{Al}, \text{Fe})[\text{OH}]_8\{\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{10}\}$ — 1,388 (10 н.); монтмориллонит $\text{Al}_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — 11,4 (10 н.);

P_6 : антигорит — 7,29 (10 н.), 3,63 (10 н.); куммингтонит — 2,76 (10), 2,50 (9), 1,395 (10 н.); актинолит — 1,051 (10 н.).

P_8 : шериданит — 1,382 (10 н.); γ -керолит $\text{Mg}_4[\text{OH}]_4\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}$ — 7,24 (10 н.), 1,51 (10 н.), 1,292 (8 н.); куммингтонит — 2,75 (10), 2,64 (9 н.), 2,49 (9), 1,397 (10 н.), 1,316 (9 н.); диккит — 1,324 (10 н.).

P_9 : антигорит — 7,19 (10 н.), 3,63 (10 н.); куммингтонит — 2,755 (10), 2,50 (9), 1,395 (10 н.), 1,316 (9 н.); актинолит — 1,052 (10 н.); пеннин $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{OH}]_8\{\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\}$ — 4,77 (10), 2,035 (10 н.).

$\text{P}_9 + \text{EC}_1$: α -керолит — 7,29 (10 н.), 1,52 (10 н.); нонтронит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al})_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — 1,52 (10 н.), 1,325 (7 н.); пеннин — 4,78 (10), 2,025 (10 н.); 1,52 (10 н.); шериданит — 1,565 (10 н.), 1,52 (10 н.), 1,382 (10 н.); бемит $\gamma\text{-AlO}[\text{OH}]$ — 1,314 (10 н.).

$\text{P}_9 + \text{EC}_7$: антигорит — 3,65 (10 н.); пеннин — 4,78 (10), 2,03 (10 н.); шериданит — 1,38 (10 н.); бемит — 1,316 (10 н.); диаспор — HAIO_2 — 2,11 (8 н.), 1,72 (10), 1,47 (10).

$\text{P}_9 + \text{C}_{0,5}$: куммингтонит — 2,76 (10), 2,50 (9), 2,21 (9 н.), 1,397 (10 н.), 1,316 (9 н.); шериданит — 1,385 (10 н.); гидрагиллит $\text{Al}[\text{OH}]_3$ — 4,78 (10), 9 (10), 1,762 (8), 1,697 (8), 1,452 (9 н.); диаспор — 2,105 (8 н.), 1,63 (10), 1,47 (10).

$\text{P}_9 + \text{C}_{1,5}$: куммингтонит — 2,77 (10), 2,51 (9), 1,40 (10 н.), 1,318 (9 н.); брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — 1,80 (10 н.), $1,194 \cdot 10^{-10}$ м (10 н.).

Анализ результатов исследований показывает, что уже в исходном концентрате содержатся некоторые гидратированные минералы (лепидокрокит, пингвит, антофиллит). При гидратации возникают многочисленные новообразования, относящиеся к ограниченному числу кристаллохимических групп: оксиды алюминия, гидросиликаты преимущественно

магния (ГСМ) и алюминия (ГСА), а также гидроалюмосиликаты магния (ГАСМ). Классификация новообразований приведена на рис. 6.1 (заключены в рамку некоторые минералы концентрата, относящиеся к гидроксидам и гидросиликатам — лепидокрокит, пингвит, антофиллит).

Основная часть гидросиликатов и гидроалюмосиликатов представлена новообразованиями слоистого строения, относящимися к моноклинной сингонии и имеющими весьма близкие параметры кристаллической решетки, равные 5,13—5,32; 8,86—9,21; 14,24—15,28 или кратное им 18,0—18,52; 7,46; 28,57—28,77·10⁻¹⁰ м.

Некоторое исключение представляет галлаузит размером $c \cdot \sin \beta = 0,5 \cdot 10^{-10}$ м. К гидросиликатам слоистого строения примыкает часть новообразований с ленточными радикалами из группы моноклинных амфиболов (актинолит, куммингтонит), кристаллохимические решетки которых близки к указанным выше. Амфиболы отличаются повышенной твердостью. Новообразования гидроксидного типа образуют кристаллохимические группы лепидокрокита (бемит, гидраргиллит, диаспор) и брусита.

Сопоставление кристаллохимических характеристик гидратированных соединений исходного концентрата и новообразований выявило их хорошее ориентационно-размерное соответствие, т.е. расхождение линейных размеров или их кратностей не более чем на 15 % при совпадающих или близких сингониях (Есин...)

Так, лепидокрокит имеет такое соответствие с бемитом и диаспором (все — ромбическая сингония, а, b, c составляют соответственно 3,86; 2,50; 3,06 и 3,71—4,40; 11,81—9,40; 2,91—2,85·10⁻¹⁰ м). Пингвит относится к слоистым новообразованиям с моноклинной сингонией ($\sin \beta = 5,26$; b = 9,15; $c \cdot \sin \beta = 14,34 \cdot 10^{-10}$ м). Антофиллит является кубическим аналогом куммингтонита. Лишь брусит, единственный из продуктов гидратации, относящийся к тригональной сингонии, не имеет ориентационно-размерного соответствия с другими новообразованиями, минералами хромового концентрата и доменного шлака.

Исходя из полученных результатов, механизм физико-химических превращений в шихте и окатышах можно представить следующим образом.

После смешения компонентов шихты вода вступает в химическое взаимодействие с вяжущим и рудной частью, в котором участвуют кремнекислородные комплексы шлака, относительно легко растворимые соединения магния и алюминия. Продукты выщелачивания реагируют между собой. При реакции кремнекислородных комплексов с магнием в форме брусита синтезируются обводненные слоистые ГСМ преимущественно группы серпентина, сохраняющиеся в течение всего периода гидратации. При сушке ГСМ теряют часть влаги.

Гидратные соединения алюминия образуют с кремнекислородными компонентами его силикаты, наблюдаемые обычно при пропарке. Более глубокое взаимодействие приводит к изоморфному замещению кремния алюминием в кремнекислородных мотивах, что обуславливает появление при ускоренном твердении слоистых ГАСМ, вначале типа пеннина, а затем шериданита, более устойчивых при сушке, чем ГСМ. Высушивание образцов приводит к прекращению взаимодействия оксидов магния и алюминия с кремнекислородными тетраэдрами и старению новообразований, которое переводит брусит и гидроксиды алюминия из аморфной в рентгеночувствительную форму. Образованию ГСМ, ГАС, ГСА и минералов группы лепидокрокита способствует их ориентационно-размерное соответствие с некоторыми минералами концентрата (пингвитом, антофиллитом, лепидокрокитом), выполняющими роль подложки и существенно облегчающими появление энергетически более выгодных в сравнении с трехмерными двумерных зародышей гидратов.

Кальциевая составляющая шлака также взаимодействует с водой, образуя, очевидно, гидроксид кальция. Часть его адсорбируется на поверхности концентрата, другая реагирует с куммингтонитом, синтезируя в конечном итоге актинолит, резко отличный по строению и свойствам от остальных продуктов гидратации. В свою очередь куммингтонит является продуктом гидратации рудной части. Другими вероятными новообразованиями, возникающими при гидратации рудной части, являются водные оксиды железа, частично адсорбируемые шлаковой поверхностью или химически взаимодействующие с ней.

Гидратация в условиях тепловлажностной обработки сопровождается также адсорбцией CO_2 высокоразвитой поверхностью новообразований, количество его при пропарке увеличивается, а при сушке значительная доля диоксида углерода удаляется.

Таким образом, аномально высокая прочность в системе магнезиальный доменный шлак — хромовый концентрат обусловлена существенной гидравлической активностью магнезиальной составляющей шлака. При этом процесс упрочнения в значительной степени определяется составом новообразований. Синтез сложных силикатов и алюмосиликатов, обладающих невысокой твердостью, не определяет целиком прочность окатышей, которая через 6 ч пропарки составляет 330 Н. Появляющиеся позднее гидратные соединения с повышенной твердостью (куммингтонит, актинолит) вдвое увеличивают прочность окатышей (до 620 Н через 9 ч ТВО). Помимо процессов гидратации, вклад в упрочнение вносят также послегидратационное твердение и синтез контактных зон, повышающие прочность пропаренных образцов.

Сопоставление результатов физико-химических исследований с технологическими позволяет заключить, что аномально высокая прочность хромовых окатышей на связке из магнезиального доменного шлака объясняется наличием в них ряда соединений (пингвит, антофиллит, лепидокрокит), находящихся в ориентационно-размерном соответствии с новообразованиями и выполняющих роль добавок-кристаллизаторов, ускоряющих процесс твердения.

Таблица 6.1

Проявление вяжущих свойств доменных шлаков в различных металлургических шихтах

Расход шлака, % (сверх 100)	Рудная часть	Прочность окатышей, Н				
		исх.	П ₉	П ₉ + С _{0,5}	П ₉ + ЕС ₇	НГ ₂₈
5 ЧМК	Хромовая руда	39	870	940	1030	860
5 Карметкомбината	То же	28	170	240	—	—
10 ЧМК	Качканарский концентрат	35	680	550	820	50
10 ЧМК	Лисаковский ОМК	30	110	150	110	40

Результаты физико-химических исследований позволяют объяснить несовпадение гидравлической активности шлаковых вяжущих и каустического магнезита в различных металлургических шихтах. В частности, лучшие результаты упрочнения хромовых концентратов на магнезиальном доменном шлаке ЧМК (табл. 6.1) предопределяются наличием в них ряда соединений (пингвит, антофиллит, лепидокрокит), находящихся в хорошем ориентационно-размерном соответствии с магнезиальными продуктами гидратации шлака и выполняющих роль добавок-кристаллизаторов, ускоряющих процесс твердения. Отсутствие вяжущих свойств доменного шлака Карметкомбината в сочетании с хромовой рудой вызвано пониженным количеством в нем оксида магния. Более высокая прочность качканарских железорудных окатышей в сравнении с лисаковскими обусловлена явно выраженным кристаллическим строением рудной части, облегчающим образование двумерных зародышей даже при неполном ориентационно-размерном соответствии этих фаз. В свою очередь, ОМК является продуктом с плохо выраженной кристаллической структурой.

6.2. Каустический магнезит — хромовая руда

Рудная часть композиции была представлена материалом, использованным в исследованиях с доменным шлаком (разд. 6.1). Каустический магнезит саткинского завода «Магнезит» (приложения 1, строка 27) доизмельчили до внешней удельной поверхности 1 тыс. м²/кг. Взятые по массе в соотношении 10 : 1 компоненты смешали и перед механической активацией увлажнили до 6 %. Прочность исходных (влажность 4,5—5,0 %), пропаренных (П) при 70—90 °С и высушенных 2 ч при 250 °С (П₈ + С₂) после пропарки окатышей составила:

Режим упрочнения, ч	исх.	П ₂	П ₄	П ₆	П ₈	П ₈ + С ₂
Р _{сж} , Н	30	500	580	570	600	1390

Как следует из представленных результатов, изученная система характеризуется высокой прочностью на сжатие.

Установлено, что после смешения и механической активации компонентов шихты гидратированных соединений концентрата в ней, за исключением куммингтонита, не обнаружено, но идентифицирован алюмохромит, отличающийся от хромпикотита отсутствием изоморфной примеси магния.

Состав новообразований в шихте и окатышах, определенный рентгенографически, следующий.

Шихта после механической активации: брусит Mg(OH)₂ — 1,192 (10); афродит Mg₃[OH]₄{Si₂O₅} — 7,30 (10), 2,50 (10), 1,54 (8 н.), 1,525 (8 н.), 1,315 (8 н.); гидрагиллит Al(OH)₃ — 4,79 (10), 2,40 (10 н.), 2,031 (8 н.), 1,795 (8 н.), 1,763 (8), 1,695 (8), 1,460 (9 н.); пирофиллит Al₂[OH]₂{Si₂O₅} — 3,02 (10 н.), 1,489 (9), 1,372 (9 н.).

Окатыши-сырцы: брусит — 4,78 (8), 2,374 (10 н.), 1,807 (10 н.), 1,599 (8), 1,489 (5), 1,383 (7 н.), 1,193 (10), 1,083 (7), 1,038 (6); афродит — 7,24 (10), 2,502 (10), 1,555 (8 н.); гидрагиллит — 4,78 (10), 2,396 (10 н.); пирофиллит — 3,02 (10 н.), 1,489 (9), 1,383 (9 н.); пеннин — Mg₅Al[OH]₈{Si₃AlO₁₀} — 2,025 (10 н.).

П₄: брусит — 1,809 (10 н.); гидрагиллит — аналогично; бемит — 1,314 (10 н.); амезит (Mg, Fe)₄Al₂[OH]₈{Si₂Al₂O₁₀} — 3,45 (10 н.).

П₆: α-керолит Mg [OH]₄{Si₄O₁₀}·4H₂O — 1,520 (10 н.), 1,289 (8 н.); гидрагиллит — 4,80 (10), 2,39 (10 н.), 2,026 (8 н.), 1,763 (8), 1,696 (8), 1,459 (9 н.); бемит — 1,315 (10 н.).

П₈: гидрагиллит — 4,80 (10), 2,39 (10 н.); бемит 1,314 (10 н.); пирофиллит — 3,015 (10 н.), 2,50 (7), 2,39 (8 н.), 1,487 (9), 1,380 (9 н.), 1,359 (9 н.), 1,234 (7 н.); актинолит Ca₂(Mg, Fe)₅[OH]₂{Si₈O₂₂} — 1,443 (10 н.), 1,045 (10 н.).

$P_8 + C_2$: тальк — $Mg_3[OH]_2\{Si_4O_{10}\} - 1,383$ (10 н.); гидраргиллит — 4,79 (10), 2,40 (10 н.); байерит — $\beta-AlO[OH] - 2,21$ (10 н.); дикиит $Al_2[OH]_4\{Si_2O_5\} - 1,674$ (10 н.); рипидолит $(Fe, Mg)_4(Al, Fe)_2[OH]_8\{Al_2Si_2O_{10}\} - 2,60$ (10 н.); актинолит — $1,05 \cdot 10^{-10}$ м (10 н.).

Доля CO_2 в пробах (данные фазового анализа) изменялась следующим образом:

Проба	Шихта	Сырцы	P_4	P_6	P_8	$P_8 + C_2$
CO_2 , %	1,2	1,7	1,9	1,5	1,0	1,4

Дериватографический анализ показал наличие в изученных образцах адсорбированной воды (120 °С), гидроалюмосиликатов — ГАС (150, 610–640, 840 °С), гидросиликатов магния — ГСМ (170, 690, 840, 940 °С), гидратированных оксидов алюминия (270–290, 520–550 °С), брусита (350–370 °С), гидроалюмосиликатов магния — ГАСМ (410–450 °С), магнезита (540 °С). В концентрате содержалось значительное (до 1,8 %) количество удаляемой при нагревании массы, связанной с гидроксидами алюминия и ГАС. При последующем упрочнении общее количество потерь массы в образцах с магnezальной связкой возросло с 2 % в шихте до 6 % в пропаренных окатышах, или на 4 %, что значительно больше, чем в железорудных и хромовых окатышах со связкой ПЦК или известковой, в которых новообразования представлены преимущественно ГСК.

Рентгеноспектральный микроанализ окатышей ускоренного твердения, упрочненных по режиму $P_8 + C_2$, показал наличие тесной ассоциации преимущественно плотных скоплений хрома и железа, относящихся к рудным зернам. Промежутки между хромом и железом заняты такими же плотными скоплениями кремния. Магний в основной массе расположен обособленно от других элементов (зерно каустического магнезита). Однако часть его дает ряд кольцевых и полукольцевых структур, окаймляющих зерна концентрата и приуроченных ко всем другим компонентам, что можно рассматривать как адсорбцию частиц связки на активных центрах рудного компонента.

Анализ распределения концентраций по профилю образца также показал, что ассоциированы друг с другом в основном две антисимбатные пары элементов (хром и железо, магний и кремний), образующие развитые контактные зоны.

На основании выполненных исследований процессы гидратации и структурообразования окатышей представляются следующими.

При смешении и механической активации компонентов шихты оксиды алюминия, кремния и магния рудной части и связки гидратируются влагой шихты. Продукты их гидратации частично взаимодействуют ме-

жду собой. Итогом всех превращений являются три основных типа новообразований (гидратированные оксиды алюминия, магниевые гидросиликаты и ГАС), представленные соответственно гидраргиллитом, афродитом и пирофиллитом. ГСМ и ГАС взаимодействуют с поверхностью хромового концентрата, создавая сотовую структуру и контактные зоны. Они же образуют ГАСМ, которые фиксируются уже в окатышах-сырцах (пеннин). Параллельно продолжается гидратация периклаза с выделением брусита. В процессе ускоренного твердения (пропарки и последующей сушки) брусит полностью усваивается, а синтез ГАСМ углубляется. В их состав как изоморфная примесь входит железо (амезит, рипидолит). Первичные новообразования также претерпевают превращения. Так, ГСМ постепенно полимеризуются (α -керолит), а при последующей сушке обезвоживаются (тальк). Наряду с гидраргиллитом при тепловлажностной обработке образуется бемит, а при сушке — байерит, являющийся продуктом старения геля бемита. Наряду с пирофиллитом фиксируется еще один ГАС — диккит.

Описанным выше превращениям в значительной степени способствует ориентационно-размерное соответствие большинства новообразований. Так, все ГСМ и ГАС относятся к группе соединений со слоистым строением, имеют моноклинную сингонию и хорошее абсолютное совпадение или целочисленное соотношение размеров кристаллической решетки. В ориентационно-размерном соответствии с ними находятся примесные соединения концентрата (хлоритоид, бавалит), а также кумингтонит и гидраргиллит, которые могут выполнять роль подложки для новообразований, облегчая их синтез. Соединения с худшим ориентационно-размерным соответствием (бемит, байерит) возникают позднее.

Изложенная выше схема физико-химических превращений предопределяет протекающие одновременно с ними процессы набора аномально высокой прочности окатышей. Наличие только гидратированных оксидов магния и алюминия (брусита, гидраргиллита) и первичных ГСМ (афродита) для этого еще недостаточно. Основной ее рост обусловлен активным участием в гидратации ряда компонентов рудной части (кремния, алюминия, железа), их взаимодействием со связкой и синтезом ГАСМ, содержащих изоморфную примесь железа, а также процессами полимеризации новообразований и возникновения контактных зон. Указанным взаимодействиям существенно способствует механическая активация шихты, поскольку и незначительное механическое воздействие резко повышает гидратационную активность оксида магния (Surface...)

Таким образом, пыль каустического магнезита является эффективным вяжущим при окусковании хромосодержащих руд и концентратов. Аномально высокая прочность в системе магнезиальный доменный шлак — хромовый компонент обусловлена наличием в рудной части

примесей, находящихся в идеальном ориентационно-размерном соответствии с магнезиальными гидратными новообразованиями.

Спектр и количество продуктов гидратации в композициях хромсо-держащий компонент — вязущее с магнезиальной составляющей определяется химико-минералогическим составом обоих компонентов. В рудной части наибольшую гидравлическую активность проявляют оксиды магния, алюминия, кремния и железа. Продукты гидратации частично взаимодействуют друг с другом, образуя соединения более сложного состава.

6.3. Известь — медный сульфидный концентрат

Изучалась шихта, состоящая из медного сульфидного концентрата Медногорского медно-серного комбината (ММСК), гашеной извести и воды, взятых в соотношении 10 : 1 : 1 (по массе). Состав концентрата представлен в приложении 1, строка 28.

Фазовым анализом в концентрате найдено, %: 1,46 $S_{\text{сульфатн.}}$, 0,8 $Cu_{\text{окисл.}}$, 0,11 CO_2 . Гашеную известь получали, добавляя 70 % воды (по весу) к окиси кальция марки «ХЧ». Из шихты при усилии прессования 80 МПа готовили брикеты высотой и диаметром, равными 20 мм. Для прекращения гидратации образцы в заданный момент времени обезвоживали абсолютным спиртом и серным эфиром по обычной методике (Бутт..., 1973). Продолжительность ТВО составляла 0,5 и 2 ч, сушки — 0,25 и 2 ч. Комбинированную обработку (ТВО + сушка) осуществляли по режиму 2 + 0,25 и 2 + 1,5 ч.

Рентгеноструктурный анализ показал наличие в концентрате не перекрытых другими соединениями линий пирита $2,698 \cdot 10^{-10}$ м (10), халькопирита $1,850 \cdot 10^{-10}$ м (10) и халькозина $1,751 \cdot 10^{-10}$ м (2). Большая часть линий, в том числе и наиболее интенсивная ($3,03 \cdot 10^{-10}$ м), не имеет однозначной расшифровки.

При смешении компонентов шихты и ее упрочнении вновь обнаружены или исчезли некоторые линии, присутствовавшие в концентрате (табл. 6.2). Эти линии могут быть отнесены к следующим соединениям: гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 7,58 (4) и 4,27 (10); ссомольнокит $FeSO_4 \cdot H_2O$ — 4,87–4,90 (6) и 3,43 (10); $Ca(OH)_2$ — 4,87 (7), 2,805 (10) и 2,63 (10); карбонат железа $FeCO_3$ — 2,805 (10); халькозин $\beta-Cu_2S$ — 2,975 (4), 2,665 (4), 2,00 (10), 1,751 (2) и 1,37 (2); пирит FeS_2 — 2,975 (2) и 2,665 (4); халькопирит $CuFeS_2$ — $2,618 \cdot 10^{-10}$ м (6).

Таблица 6.2

Изменения межплоскостных расстояний в образцах шихты
по сравнению с сульфидным концентратом

Характеристика проб	Межплоскостные расстояния, $\cdot 10^{-10}$ м	
	новые	исчезнувшие
Исходная шихта	7,58; 4,87; 4,27; 3,43; 2,63	Нет
Сушка 15 мин	4,87; 3,445; 2,625	2,975; 2,665
То же, 90 мин	То же + 2,00 и 1,37	Нет
Пропарка, 30 мин	4,90; 4,27; 3,43; 2,625	2,665
То же, 90 мин	То же + 7,58 и 2,618	То же
Пропарка 120 мин + сушка 15 мин	4,90; 3,43; 2,625	1,751
Пропарка 120 мин + сушка 90 мин	То же + 2,805	1,56

По этим данным можно заключить, что в исходной шихте появляются гипс и ссомольнокит. Эти же соединения обнаружены в образцах после ТВО, причем с увеличением ее продолжительности до 2 ч межплоскостные расстояния гипса проявляются более отчетливо. В высушенных образцах линии, характеризующие гипс, исчезают, а ссомольнокита остаются. После комбинированной обработки по режиму $2 + 0,25$ ч обнаружен ссомольнокит, а после обработки по режиму $2 + 1,5$ ч дополнительно появляется линия $2,805 \cdot 10^{-10}$ м, которая, по-видимому, характеризует FeCO_3 . Менее вероятно, что она относится к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так как более слабая линия гидроокиси кальция ($4,90 \cdot 10^{-10}$ м) с интенсивностью 7 обнаружена ранее и, кроме того, нет причин для увеличения количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при комбинированной обработке. Помимо линий, принадлежащих отмеченным выше соединениям, при термообработке появляются и исчезают некоторые другие, относящиеся в основном к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, халькозину, пириту и халькопириту. Данные рентгеновского анализа показывают, что при ТВО образуются гипс и ссомольнокит, а при сушке — только ссомольнокит. Это же соединение, а также FeCO_3 образуются при комбинированной обработке.

На рис. 6.2, а показаны кривые ДТГ, полученные при дериватографическом исследовании. Чувствительность прибора по ДТГ составляла 1/10. Эффекты на кривых ДТА (чувствительность 1/5) были аналогичны эффектам на кривых ДТГ. Все они были эндотермическими.

Оказалось, что в концентрате наиболее существенными являются эффекты, характеризующие пирротин (130–140 и 300 °С), халькопирит (540 °С) и пирит (690 °С). К подчиненным относятся эффекты

при 170 °С (вероятно, модификации полуводного или двуводного гипса) и 900 °С (не расшифровано). В исходной шихте эффект при 300 °С исчез, но появились эффекты при 480 и 800 °С, соответствующие температурам разложения $\text{Ca}(\text{OH})_a$ и CaCO_3 . Эффекты в высокотемпературной (более 500 °С) области в образцах после сушки, ТВО и ТВО с сушкой оказались аналогичными, хотя величины эффектов уменьшались с возрастанием продолжительности обработки.

Более существенным является изменение характера кривых потерь веса (рис. 6.2, б). На них (за исключением кривой концентрата и извести) с некоторым приближением можно выделить несколько температурных интервалов и соответствующие им величины весовых потерь (табл. 6.3). По аналогии температурные интервалы для концентрата в табл. 6.3 приняты такими же.

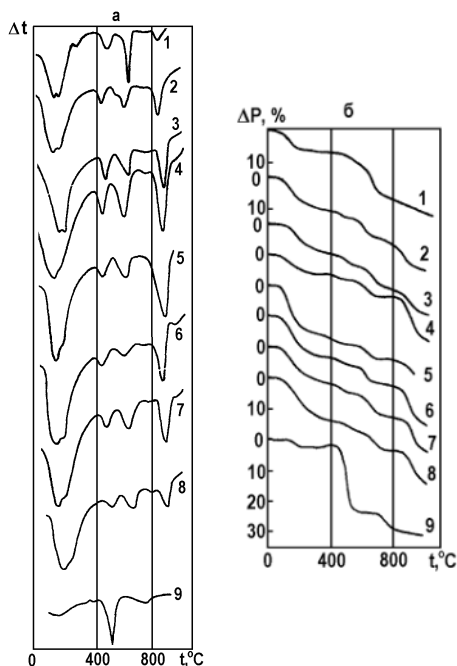


Рис. 6.2. Кривые ДТГ (а) и потерь веса (б) исследованных образцов

1 — сульфидный концентрат, 2 — исходная шихта, 3 и 4 — образцы после 15 и 90 мин сушки, 5 и 6 — образцы после 30 и 120 мин ТВО, 7 и 8 — образцы после 120 мин ТВО + 15 (90) мин сушки, 9 — известь гашеная

Нагрев до 200 °С сопровождался наиболее значительными и непрерывными потерями веса, что обусловлено в основном удалением воды, входящей в связку. При увеличении продолжительности обработки их величина постепенно снижалась. Приросты веса в рассматриваемом температурном интервале по сравнению с возможным аддитивным составили в исходной шихте 2,5 %, в высушенных образцах — 0,5–2,0 %, после ТВО — 6,5–9,5 % и после комбинированной обработки — 3,0–3,75 %. На основании этих данных и в согласии с результатами рентгеноструктурного исследования можно считать, что основными составляющими связки, различающимися при температурах до 200 °С, являются физически адсорбированная вода и двухводный гипс, эффекты разложения которого равны 120–130 и 160–170 °С (Методы..., 1970).

В температурном интервале 200–450 °С в исходной шихте и при коротких режимах ТВО и сушки количество весовых потерь было примерно одинаковым (3–4 %). При увеличении продолжительности ТВО и сушки оно снижалось практически до исходного (1,0 %). При комбинированной обработке количество весовых потерь было более значительным (4–5 %). Отсутствие в этом температурном интервале эффектов на кривых ДТГ и ДТА в образцах шихты, плавное снижение их веса, а также практически постоянный вес концентрата свидетельствуют о том, что здесь происходит распад массы с хемосорбционными связями.

Таблица 6.3

Потери веса (%) при нагревании шихты, концентрата Медногорского медно-серного комбината и извести

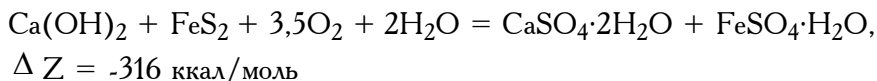
Характеристика режимов и проб	Потери веса, %, в температурном интервале, °С							Общие потери
	до 200	200–450	450–550	550–700	700–850	850–950	> 950	
Концентрат	5,00	1,00	5,00	8,50	3,00	2,00	3,00	27,50
Гашеная известь	2,00	0,00	21,50	1,00	6,00	1,00	—	31,50
Исходная шихта	7,50	3,25	1,75	5,75	3,75	4,75	2,95	29,70
Сушка 15 мин	7,00	3,00	3,50	6,00	4,50	4,50	1,50	30,00
То же, 90 мин	5,50	1,50	1,50	5,50	0,00	12,00	5,60	31,60
Пропарка 30 мин	14,50	4,00	0,50	4,50	0,50	4,75	3,05	31,80
То же, 120 мин	11,50	1,50	3,00	5,50	1,25	9,50	3,95	36,20
Пропарка 120 мин + сушка 15 мин	8,00	4,00	2,75	6,00	1,75	8,75	5,35	36,60
Пропарка 120 мин + сушка 90 мин	8,75	5,25	3,25	6,00	2,00	7,00	4,50	35,75

При температурах 450–550, 550–700 и 700–850 °С величины потерь веса в образцах шихты по сравнению с отдельно взятыми ее компонентами уменьшились соответственно на 3,5–5,5; 2,5–4,0 и 2,0–3,5 %. Поскольку при указанных температурах происходит обычно разложение извести, халькопирита, пирита и низших сульфидов, то, по-видимому, значительная часть этих соединений вошла в состав новообразований и разлагается в других температурных интервалах.

В интервале 850–950 °С количество весовых потерь в образцах шихты при продолжительной обработке увеличилось при ТВО, комбинированной обработке и сушке соответственно на 7,5; 5–7 и 10 %, что связано с образованием кальцита. В исходной шихте прирост оказался меньше (2,75 %). При продолжительной обработке несколько увеличились и потери при температурах более 950 °С. Общего увеличения весовых потерь в исходной шихте в сравнении с аддитивными потерями от ее отдельных компонентов не обнаружено. Максимальный их прирост при сушке, ТВО и комбинированной обработке составил соответственно 1,0; 6,0 и 6,5 %.

Полученные данные позволяют следующим образом представить процесс появления новообразований в исследованных образцах. Сразу после смешения исходных компонентов шихты с водой образуется значительное количество геля, большая часть которого состоит из гидроксисульфидов кальция с общей формулой $n\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{MeS} \cdot q\text{H}_2\text{O}$. Среди этой массы встречается незначительное количество гипса, ссоомольнокита и кальцита. Вода в геле находится в цеолитной форме и удаляется преимущественно при температуре до 200 °С.

Термодинамический анализ показывает, что образование гипса и ссоомольнокита при взаимодействии извести с сульфидами железа термодинамически возможно лишь при участии кислорода:



Наряду с этой реакцией реально непосредственное образование кристаллогидратов в результате взаимодействия сульфатных соединений, содержащихся в концентрате с водой.

Кратковременная (15 мин) сушка практически не изменяет состава связки. Более длительная (90 мин) сушка приводит к разрушению геля и гипса, карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образованию CaCO_3 . Последняя является основной связкой, скрепляющей частицы шихты в высушенных окатышах. Весьма значительное количество геля образуется уже при непродолжительной (30 мин) ТВО. Увеличение ее до 2 ч приводит к частичному обезвоживанию геля и повышению содержания

кальцита. Кроме того, в связке присутствуют гипс и ссомольнокит. В целом количество связки при ТВО (6,0 %) значительно выше, чем при сушке (1,0 %).

При сушке образцов, подвергнутых ТВО, гипс разрушается, но дополнительно образуется FeCO_3 . При этом связка несколько «стареет», о чем свидетельствует уменьшение количества весовых потерь, относящихся к гелю и CaCO_3 с относительно низкой (соответственно до 200 и 850–950 °С) температурой разложения, и увеличение связанных с этими соединениями потерь при более высоких (200–450 и выше 950 °С) температурах.

Таким образом, основным новообразованием в высушенных образцах является кальцит, при ТВО и комбинированной обработке дополнительно образуется гель оксисульфидов кальция.

Сопоставление результатов исследования состава связки с технологическими данными позволяет выявить, какой тип новообразований определяет прочность окатышей. Опыты показывают, что прочность окатышей из шихты исследуемого состава достигает после ТВО, комбинированной обработки и сушки соответственно 200, 600 и 450 Н. Следовательно, упрочнение окатышей при сушке в основном происходит за счет высыхания кальцита. При комбинированной обработке прочность также в основном определяется старением кальцита и дополнительно старением и постепенным обезвоживанием геля. При этом увеличение скорости сушки несколько снижает прочность. Относительно низкая прочность образцов после ТВО обусловлена наличием коллоидной и неперекристаллизованной массы геля и кальцита.

Сопоставление параметров кристаллических решеток минералов материнской фазы (пирита, халькопирита, халькозина, кварца, оксида и гидроксида кальция, кальцита) и новообразований (ссомольнокита, гипса, сидерита) показало, что они находятся в соотношениях, не позволяющих предполагать наличия ориентационно-размерного соответствия. Исключение составляет пара кальцит-сидерит с тригональной сингонией, размером ребра $a = 4,98 \cdot 10^{-10}$ м для CaCO_3 и $4,697 \cdot 10^{-10}$ м для FeCO_3 при величинах угла α соответственно 46°06' и 47°45'. Однако обращают внимание весьма большие отрицательные значения энергий Гиббса образования гипса и ссомольнокита при взаимодействии гидроксида кальция с пиритом и халькопиритом, составляющие 1314,9 и 2532 кДж/моль (реакции П.4.2.4 и П.4.2.5 в табл. П.4.2 приложения 4). Для реакций извести с оксидами железа энергии Гиббса в несколько раз ниже (таблица П.4.1 приложения 4). При столь больших ее значениях выигрыш, связанный с возникновением двухмерных, а не трехмерных зародышей, относительно невелик, и решающим фактором реализации химических превращений при прочих рав-

ных, прежде всего кинетических, условиях (однотипные реакции) становится абсолютная величина этой энергии.

6.4. Резюме

Аномально высокая активность, проявляемая некоторыми вяжущими в металлургических шихтах, определяется конкретными особенностями отдельных систем. В изученных системах выявлены две ее возможные причины. Одна из них состоит в том, что в шихте присутствуют примеси (отдельные минералы или продукты их гидратации), выполняющие роль добавок-кристаллизаторов, имеющих практически абсолютное ориентационно-размерное соответствие с новообразованиями, ответственными за прочность. В системах на основе хромовых руд со связкой магнезильного доменного шлака и каустического магнезита роль добавок-кристаллизаторов выполняют, в частности, пингвит, антофиллит, лепидокрокит, находящиеся в идеальном ориентационно-размерном соответствии с магнезильными новообразованиями.

Аномально высокая активность вяжущего может быть обусловлена также весьма большим (свыше 1000 кДж/моль) их химическим сродством к другим компонентам шихты (система известь — медный сульфидный концентрат).

В остальном для рассматриваемых систем установлены те же особенности взаимодействия вяжущих с рудной частью, что и для обычных металлургических шихт. К числу общих закономерностей, нашедших подтверждение в материалах данного раздела, относятся: а) развитие процессов физико-химического взаимодействия вяжущего, рудной части и других компонентов шихты сразу после ее затворения водой с синтезом гелеобразных гидратных и незначительного количества кристаллических новообразований; б) сорбция части их рудным компонентом, формирование контактных зон и сотовой структуры цементирующей связки, приуроченных к частицам с наиболее дефектной структурой; в) переход первичных гидратных новообразований во вторичные устойчивые; г) твердение окатышей в среде с переменной влажностью, позволяющее достичь существенного роста прочности образцов за счет эффекта послегидратационного доупрочнения (при сушке).

Спектр и количество продуктов гидратации аномальных систем определяются химико-минералогическим составом как вяжущего, так и рудной части. В последней наибольшую гидравлическую активность проявляют обычно оксиды магния, алюминия, кремния и железа, сульфиды. Продукты гидратации частично взаимодействуют друг с другом, образуя соединения более сложного состава.

Взаимодействие извести с тонкодисперсными отходами

В последние годы ухудшилась экологическая обстановка в ряде регионов страны, особенно с развитыми горно-сырьевыми, химико-металлургическими и энергетическими комплексами. В них образуется большое количество пылей, шламов, осадков и других техногенных материалов, которые вызывают не только проблемы с их складированием, особенно при возрастающем дефиците свободных площадей, но и могут быть использованы в качестве вторичных сырьевых ресурсов, так как содержат извлекаемые в основном производстве элементы (железо, цветные металлы и т.п.) в количествах, зачастую не уступающих или сравнимых с имеющимися в рудах и концентратах. Поскольку техногенные продукты появляются в разных переделах, это предопределяет существенное различие их физико-химических свойств, химического, минералогического составов и дисперсности. Нами изучен ряд комкуемых шихт на основе техногенных материалов, весьма отличающихся этими характеристиками, оказывающими сильное влияние на процессы взаимодействия с вяжущими. Как и в исследованиях с рудными концентратами, цель их состояла в выявлении общих закономерностей и в определении особенностей физико-химических процессов, присущих данным системам.

7.1. Гидравлическая активность пылей, шламов, осадков сточных вод

Ранее показано, что гидравлическая активность рудных концентратов может быть равной или превышать имеющуюся у минеральных добавок (разд. 4.3). В свою очередь, она заметно влияет на процессы структурообразования и зависит от дисперсности и вещественного состава. Техногенные материалы отличаются большим разнообразием этих свойств, в связи с чем нами изучена гидравлическая активность ряда таких продуктов.

7.1.1. Объекты и результаты исследований

В качестве объектов выбрали материалы, различающиеся по дисперсности на два порядка (от 1,0 до 100 м²/г и более). Среди них (в порядке возрастания удельной поверхности) — измельченная прокатная окалина Новолипецкого металлургического комбината (НЛМК), замасленный шлам Синарского трубного завода (СТЗ), обезмасленный шлам Первоуральского новотрубного завода (ПНТЗ), доменный шлам Кузнецкого металлургического комбината (КМК), пыль ферросплавного производства Кузнецкого ферросплавного завода (КФЗ), два типа осадков сточных вод Уральского компрессорного завода (УКЗ). При этом значительное внимание было уделено исследованиям химико-минералогического состава материалов (Лотош, 1997; Лотош, 1998, №8; Лотош, 1998, №10).

Окалина НЛМК измельчалась до крупности 95 % кл -74 мкм, имела внешнюю удельную поверхность 1200 см²/г и по вещественному составу приближалась к магнетиту.

Проба шлама СТЗ (состав представлен в приложении 1, строка 30) содержала масло в количестве, близком к среднему (10–15 %), характеризовалась полной удельной поверхностью 1,07 м²/г и, по данным рентгено- и дериватографии, была представлена магнетитом, гематитом, вюститом, гидроксидами железа, силлиманитом Al₂O₃·SiO₂.

Обезмасленный шлам ПНТЗ получен его прокалкой при 800 °С (состав близок к представленному в приложении 1, строка 53). Он имел внешнюю и полную поверхности соответственно 0,24 и 2,16 м²/г. Его вещественный состав: оксиды железа (гематит, магнетит, вюстит), ильменит FeTiO₃, оливин (Mg, Fe)₂SiO₄ и гидрагиллит.

Доменный шлам КМК (приложение 1, строка 51) при внешней и полной удельной поверхности 0,31 и 15,9 м²/г состоял из гематита, магнетита, кальцита, цинкита ZnO, литаргита PbO, несквегонита MgCO₃·H₂O, ангидрита CaSO₄ и углерода, рентгенографические характеристики которых приведены далее.

Пыль ферросплавного производства в основном содержала оксиды кремния (более 95 %), имела полную удельную поверхность 22 м²/г (Стороженко...) и не проявила рентгеновских и дериватографических рефлексов.

Осадки УКЗ были представлены пробами резервуара-накопителя (РН) и станции нейтрализации сточных вод гальванического производства (СН). Химический состав их разнообразен. Помимо соединений, приведенных в приложении 1 (строки 37, 42), следует отметить наличие в них, %: 1,53 и 0,69 R₂O; 5,7 и 17,4 P₂O₅; 4,1 и

7,8 Cr₂O₃; 1,8 и 1,4 CuO; 1,2 и 1,5 ZnO; примерно 0,4 CdO. Минералогический состав их также пестр и рассматривается ниже. Они имеют весьма высокие удельную поверхность, максимальную молекулярную (ММВ) и максимальную капиллярную (МКВ) влагоемкости, низкие насыпную и истинную плотности.

Проба	$S_{\text{вн}}, \text{ м}^2/\text{г}$	ММВ, %	МКВ, %	$\rho_{\text{нас}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{ист}}, \text{ г/см}^3$
РН	1,08	48	190	0,52	3,27
СН	1,31	59	257	0,42	3,15

Полная удельная поверхность аналогичных порошков оценивается в 95–320 м²/г (Becker...; Mathien...)

Исследования выявили существенное различие величин гидравлической активности техногенных продуктов. Окалина НЛМЗ, замасленный шлам СТЗ поглощают только десятые доли миллиграмма оксида кальция на 1 г массы. Сопоставление этого количества с данными табл. 4.1 показывает, что для окалины НЛМЗ оно близко, а для шлама СТЗ заметно ниже, чем в концентратах с сопоставимой удельной поверхностью (качканарском магнетитовом, хромовом, марганцевом).

Обезмасленный шлам СТЗ поглощает 6–8 мг СаО на 1 г массы, причем равновесное состояние достигается не позднее 6 сут, что совпадает с данными по гидравлической активности ОМК (табл. 4.1), имеющего тот же уровень удельной поверхности. Дериватографический и рентгенографический анализ пробы до и после контакта с насыщенным раствором Са(ОН)₂ установил изменение ее состава. На рентгенограмме конечного образца отсутствуют аналитическая (неперекрывая) линия 2,245 (7) оливина, линии ильменита (с интенсивностью 1–3), Fe₂O₃ (интенсивность 3 и менее), Fe₃O₄ (4 и менее). Найдены новообразования: С₃АН₆ – 3,36 (с., н.), 2,80 (о. с.), 2,295 (о. с., н.), 2,035 (с.), 1,672 (с.); плазолит – 3,05 (8 н.), 2,707 (10), 2,235 (8 н.); кальцит – 3,05 (10 н.), 2,295 (6 н.), 2,106 (7), 1,92 (8 н.), 1,882 (9), 1,605 (6 н.), 1,516 (6), 1,051·10⁻¹⁰ м (10). Дериватографический анализ показал исчезновение в нем эффектов разложения гидроксидов железа и алюминия, остатков масла (на ДТА-кривой не зафиксированы соответствующие эффекты при 270 и 420 °С), усадки (нет эффекта при 600 °С на ДТА-кривой), а также появление эффекта при 160 °С (ГАК). Потери массы при нагревании снизились с 9,0 до 3,5 %.

Гидравлическая активность других техногенных материалов (доменного шлама, пыли ферросплавного производства, осадков), имеющих существенно более развитые, чем у рудных концентратов поверхности, оказалась многократно выше (рис 7.1, а) и симбатно зависела от величины удельной поверхности. Количество поглощенной извести составляло 4–36 % исходной массы проб. Взаимодействие ком-

понентов систем сопровождалось как монотонным, так и немонотонным изменением их объема (рис 7.1, б), которое могло составлять несколько раз. Физико-химические исследования выявили при этом заметное несовпадение составов образцов до и после контакта с насыщенным раствором извести.

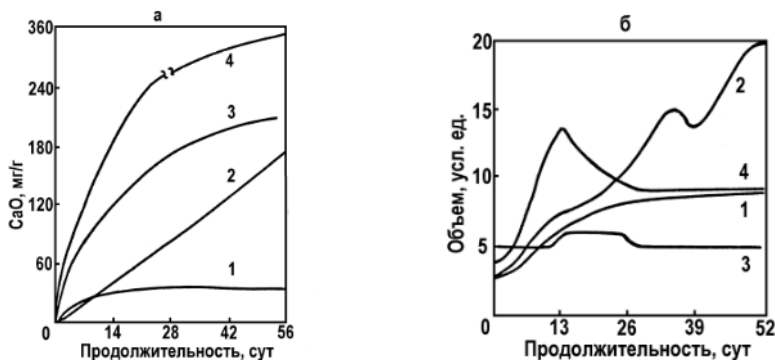


Рис. 7.1. Кинетические кривые поглощения извести (а) и изменения объема (б) в техногенных материалах

1 — доменный шлам КМК; 2 — пыль ферросплавного производства; 3 — осадок сточных вод (РН); 4 — то же, гальванического производства (СН)

Рентгеноструктурным анализом доменного шлама зафиксированы все линии гематита с интенсивностью до 3-х включительно, магнетита (интенсивность 5 и более), кальцита (6 и более), ангидрита — 3,47 (10), 2,82 (8), 2,297 (6), 2,213 (6), 1,847 (7), 1,638 (8); несквегонита — 3,83 (9), 2,615 (7), 2,53 (7), 1,918 (7); цинкита — 2,483 (10), 1,63 (10), 1,488 (10); литаргита — 3,10 (10), 2,80 (8), 1,698 (8) и, вероятно, графита — 3,34 (10). После контакта с раствором в пробе исчезли все аналитические линии магнетита, ангидрита, несквегонита, цинкита и графита, линии гематита 2,73; 1,093; 1,056 (интенсивность всех — 3), определены дополнительные рефлексы кальцита — 2,29 (6), 1,527 (6) и литаргита — 1,875 (7), 1,673 (8), 1,564 (6). Убедительно идентифицирован ряд новообразований: гидроалюминат кальция C_4AH_{13} — 4,13 (ср., н.), 3,88 (ср., н.), 2,893 (ср., н.), 2,463 (ср., н.), 1,673 (ср., н.); ГСК риверсайдит $C_2S_2H_3$ — 5,58 (7 н.), 3,95 (6 н.), 3,70 (6 н.), 3,45 (6 н.), 3,04 (10), 2,98 (7), 2,80 (10), 1,952 (7 н.), 1,823 (7 н.), 1,662 (6 н.); гидросиликат магния пикролит $Mg_3[OH]_4\{Si_2O_5\}$ — 3,58 (10 н.), 2,80 (4), 2,535 (9), 2,165 (4 н.), 1,805 (4 н.), 1,743 (4 н.), 1,578 (9 н.), 1,548 (8 н.), 1,206 (4 н.); арагонит $CaCO_3$ — 3,36 (9 н.), 2,713 (8), 2,463 (7 н.),

1,968 (10 н.), 1,877 (8), 1,805 (8 н.), 1,743 (9 н.); цинк-кальциевый гидроксид $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (альтернативная запись $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — 6,91 (β — 6,25), 6,25 (9 н.), 5,58, 5,03, 4,13, 3,95 (все — 2 н.), 3,58 (1 н.), 3,45 (2 н.), 3,135 (10 н.), 2,893 (1 н.), 2,80 (5), 2,713 (1), 2,463 (1 н.), 2,297 (1), 2,215 (1), 2,165 (1 н.), 1,952 (1 н.), а также селенит $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (волокнистая разновидность гипса) — 3,04 (10), $2,09 \cdot 10^{-10}$ м (9 н.)

Дериватографический анализ доменного шлака показал (рис. 7.2, а), что взамен растянутого низкотемпературного эффекта усадки исходной пробы в конечной появились два низкотемпературных эндоэффекта C_4AH_{13} (при 60 и 180 °С), возникли дополнительные эндоэффекты при 500 °С (гидроксид кальция) и углубились — при 700 °С (восстановление углеродом). Потери массы при нагревании составили 30 % в исходном и 40 % в конечном образцах, имели место во всем температурном интервале нагревания и особенно заметно увеличились после 600 °С.

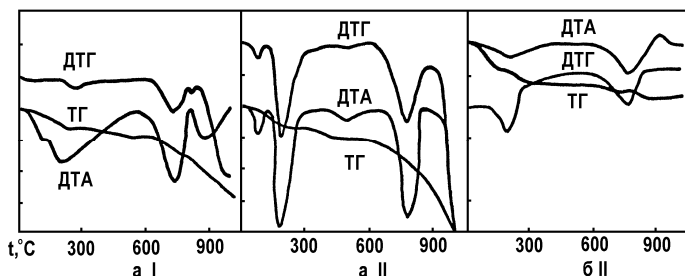


Рис. 7.2. Дериватограммы пылей доменного (а) и ферросплавного (б) производства до (I) и после (II) контакта с насыщенным раствором извести

Пыль ферросплавного производства, будучи рентгеноаморфной и не проявив дериватографических рефлексов, после взаимодействия с насыщенным раствором гидроксида кальция дала эндоэффекты при 190 и 770 °С, существенно (с 4-х до 19 %) увеличила ПМПП (рис. 7.2, б), которые имели место при нагревании до 300 и после 600 °С. Зафиксированы также рентгеночувствительные соединения: тоберморит — 3,05 (10 н.), 1,83 (8 н.); гиролит $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_3$ или арагонит — линия $3,37 \cdot 10^{-10}$ м (10 н.).

Рентгеноструктурный анализ пробы РН осадков сточных вод также выявил весьма существенное изменение ее вещественного состава при контакте с известковым раствором. В исходном образце найдены α -кristобаллит SiO_2 — 4,02 (10), 3,34 (10), 1,82 (9), 1,381 (8), 1,375

(9), 1,083 (8); кальцит — 3,03 (10), 1,052 (10); гидрогетит — 4,26 (10), 2,46 (10); соединения меди CuO — 4,53 (10), 2,295 (9), 1,375 (7); азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ — 3,68 (10), 3,52 (10), 2,53 (10); делафоссит CuFeO_2 — 2,245 (8), 1,525 (10), а также гидросиликат магния (ГСМ) антигорит $\text{Mg}_3[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ — 7,2 (9), 3,95 (6), 3,58 (10), 2,53 (8), 2,385 (3), 2,165 (3), 1,82 (3), 1,543 (7), 1,525 (6), 1,461 (3), 1,201 (3); алюминиево-магниевый ГАС пенин $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{OH}]_8\{\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\}$ — 3,58 (10), 2,53 (10), 2,46 (10), 2,01 (10), 1,525 (10); фосфат железа лаубманит $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_6^{3+}[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_{12}$ — 3,19 (10), 3,12 (10), 2,09 (6). После контакта с известью в пробе зафиксированы оксид железа лепидокрокит — 6,3 (10 н.); брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — 2,365 (10 н.), 1,816 (10), 1,186 (10); C_4AH_{13} — 8,05 (о. с., н.), 3,95 (ср.), 2,44 (ср., н.), 1,665 (ср., н.); гидросиликаты кальция C_3SH_2 — 8,9 (ср., н.), 3,32 (ср., н.), 3,03 (ср.), 2,93 (о. с., н.), 1,875 (с., н.), 1,746 (с. н.); гиллебрандит — 3,32 (ср., н.), 3,03 (ср.), 2,93 (о. с., н.), 2,365 (ср., н.), 1,975 (ср., н.), 1,864 (ср., н.), 1,816 (ср., н.); фошагит — 3,32 (6 н.), 2,93 (10 н.), 2,167 (6), 2,044 (6 н.), 1,816 (8), 1,117 (6 н.); $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}$ (фаза X) — 1,703 (10 н.); гидросиликаты магния серпентин чешуйчатый $\text{Mg}_6\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}[\text{OH}]_6\text{H}_2\text{O}$ — 3,66 (10 н.), 2,49 (10 н.); сепиолит $\text{Mg}_3[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{11}\}\text{H}_2\text{O}$ — 4,23 (6), 2,59 (8 н.), 2,275 (6 н.); гидросиликаты алюминия диксит — 2,343 (10 н.), 1,665 (10 н.); пирофиллит — 3,03 (10), 1,504 (9 н.), 1,383 (9), 1,374 (9); галлуазит — 10,3 (8 н.), 4,35 (8 н.), 2,59 (7 н.), 1,475 (10 н.), 1,228 (7 н.); Fe-Mg-кальциевый гидросиликат нефрит $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{OH}]_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ — 3,85 (6 н.), 3,17 (6), 2,7 (10 н.), 2,61 (6 н.), 2,53 (7); гидросиликат цинка каламин $\text{Zn}[\text{OH}]_2\{\text{Si}_2\text{O}_7\}\text{H}_2\text{O}$ — 1,449 (10 н.), 1,383 (10 н.); гидроалюмосиликат пенин — 2,53 (10), 2,44 (10), 2,00 (10); магний-алюминий-железистый силикат палыгорскит $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_4]\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}\text{H}_2\text{O}$ — 10,3 (10 н.), 4,35 (10 н.), 3,23 (10 н.), 2,53 (10); фосфаты дернит $(\text{Ca}, \text{Na})_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$ — 2,756 (10 н.), 2,7 (8 н.), 1,905 (7 н.), 1,835 (7) и таранакит $\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{PO}_4)_3[\text{OH}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — 7,57 (9 н.), 3,85 (9 н.), $3,17 \cdot 10^{-10}$ м (9).

Дериватографические исследования пробы РН показали, что имеется весьма растянутый ДТГ-эффект в низкотемпературной области с минимумом при 315 °С (гидроксиды железа) и два эндозффекта при более высоких температурах (690 и 900 °С), характеризующих, вероятно, гидросиликатные соединения. После обработки известковым раствором выявлены глубокие эндозффекты при 150 °С (ГАК) и 720 °С (ГСК). В обеих пробах ПМПП достигали 40 % и имели место во всем интервале температур.

Как видно из представленных данных, минералогический состав пробы РН после ее обработки раствором извести изменился практиче-

ски полностью, так как из исходных соединений в ней идентифицирован только пенин.

Не менее значительны изменения вещественного состава пробы СН, в исходном состоянии в основном рентгеноаморфной. В ней найдены лишь отдельные линии маггемита — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — 2,52 (10), 1,588 (9), 1,072 (9); кварца — 3,33 (10), 1,807 (9), 1,525 (9); хромита FeCrO_2 — 1,433 (10) и псевдомалахита $\text{Cu}_5[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_4$ — 4,48 (10). Дериватографически зафиксирован весьма растянутый ДТА-эффект при 100-570 °С (усадка) и меньший — при 850 °С (спекание). На термогравиметрической кривой наблюдали непрерывную убыль массы при нагревании до 570 °С, сопровождаемую ДТГ-эффектами при 50, 120, 470 и 570 °С, свидетельствующими об удалении влаги при различных формах ее связи с осадком. После обработки насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в пробе исчезли линии исходных минералов, кроме рефлексов кварца и маггемита с интенсивностью (10), но обнаружены дифракционные максимумы ряда новообразований, среди которых основные — кальций и железосодержащие. К первым относятся гидросиликат C_3SH_2 — 8,6 (10 н.), 3,28 (8 н.), 3,02 (8 н.), 2,06 (8 н.), 1,875 (8 н.); карбонизированный гидроалюминат $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_6$ — 7,88 (о. с., н.); карбонизированный ГАС лейтонит $3\text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\}\text{Ca}(\text{SO}_4, \text{CO}_2)$ — 3,44 (10 н.), 2,06 (10 н.); фосфат хюнеркобелит $(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Mn})_2[\text{PO}_4]_2$ — 8,6 (6 н.), 2,729 (10 н.); гидроксид — 2,62 (10 н.). Группу железосодержащих новообразований составили: гематит — 2,69 (10 н.), 2,52 (10), 1,845 (7 н.), 1,704 (8 н.), 1,478 (7 н.); гидрогематит — 3,28 (10 н.), 2,52 (10), 1,627 (10 н.); лепидокрокит — 6,13 (10 н.), 3,28 (9 н.); сидерит FeCO_3 — 3,56 (6 н.), 2,785 (10 н.), 1,715 (8 н.); бескальциевый фосфат железа крыжановскит $\text{MnFe}_2^{3+}[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_2\text{H}_2\text{O}$ — 1,845 (10 н.), 1,825 (10 н.), 1,742 (10 н.), 1,316 (10 н.). Из других соединений идентифицирован оксид кадмия — 2,69 (8 н.), 2,37 (10 н.), 1,627 (9 н.), $1,41\cdot 10^{-10}$ м (7 н.). По данным дериватографии этой пробы в ней сокращается температурный интервал усадки, проявляется эндоэффект при 770 °С (разложение карбонизированной части новообразований), 280 °С (гидроксиды железа) и 100 °С (удаление свободной влаги).

7.1.2. Обсуждение результатов

Анализ кинетических кривых поглощения извести техногенными материалами, изменения объема и вещественного состава при контакте с насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводят к выводу о весьма су-

щественных (в несколько порядков) различиях гидравлической активности изученных проб, причем она находится в симбатной связи с удельной поверхностью. Часть продуктов (измельченная окалина НЛМЗ, замасленный шлак СТЗ), имеющих полную удельную поверхность на уровне $1 \text{ м}^2/\text{г}$, сравнимую с поверхностью железорудных концентратов типа качканарского, поглощает только десятые доли миллиграмма CaO на 1 г массы. Расчеты по выражению (4.1) показывают, что это количество, как и в концентратах, не превышает поглощенного в предположении мономолекулярной адсорбции. Аналогичные расчеты для других материалов дают следующие величины адсорбции CaO , мг/г : обожженный шлак ПНТЗ — 3,2; шлак КМК — 24,0; пыль ферросплавного производства — 33,0; осадки РН и СН 150, 450 мг/г (в последних двух случаях полная удельная поверхность принята равной 95, 300 $\text{м}^2/\text{г}$) (Mathien...; Мелихов...) Сопоставление этих величин с конечными данными рис 7.1, а показывает (в пределах возможной суммарной ошибки определения дисперсности и гидравлической активности) их удовлетворительное совпадение. Исключение составляет пыль ферросплавного производства, фактические значения гидравлической активности которой превышают расчетные в 5,5 раза. Поскольку она существенно отличается от остальных техногенных продуктов, будучи представленной в основном дериватографически и рентгенографически нечувствительным оксидом кремния, это может означать отличный от других материалов механизм взаимодействия пыли с гидроксидом кальция, излагаемый ниже.

Механизм реакции извести с кремнеземом является предметом давних и многочисленных исследований, обобщенных в известной работе (Бутт..., 1961). Анализируя различные точки зрения, авторы ее приходят к выводу, что реакция протекает в растворе, в который до концентраций насыщения переходят кремнезем и Ca(OH)_2 . Выпадающие из раствора новообразования (ГСК) высокодисперсны и потому склонны к созданию коллоидной структуры, которая может препятствовать растворению исходных компонентов и дальнейшему синтезу конечных продуктов. Существенное значение имеет еще один процесс: перекристаллизация мелких частиц новообразований в крупные. Он протекает после полного связывания исходных компонентов, когда степень пересыщения раствора по отношению к отдельным новообразованиям начнет снижаться.

Механизм реакции извести с кремнеземом через раствор, предложенный Ю.М. Буттом и Д.Н. Рашковичем, удовлетворительно объясняет полученные нами результаты и позволяет указать лимитирующую стадию процесса взаимодействия Ca(OH)_2 с пылью. Прямолинейная зависимость количества поглощенной извести от времени (рис. 7.1, а,

кр. 2) свидетельствует о постоянной скорости ее реакций с пылью, что, в свою очередь, возможно только при наличии постоянной концентрации гидроксида кальция и кремнезема в растворе. Если для первого компонента это очевидно вытекает из условий проведения опыта, то применительно ко второму означает, что стадия его растворения не лимитирующая. Поскольку собственно химический акт не ограничивает скорости превращений, то лимитирующим звеном является акт зарождения новой фазы. Так как новообразования коллоидны, а это увеличивает объем конечных продуктов по сравнению с исходным, то почти монотонное прямолинейное увеличение его со временем (рис. 7.1, б, кр. 2) также свидетельствует о постоянной скорости взаимодействия.

Относительно процесса взаимодействия извести с железорудными техногенными материалами следует отметить, что максимальное поглощение ими извести, не превышающее расчетных количеств в предположении мономолекулярной адсорбции, свидетельствует о реальности последней для всего исследованного диапазона дисперсности, составляющего не менее двух порядков (от 1 до 100 м²/г и более). Процесс мономолекулярной адсорбции извести на техногенных продуктах аналогичен рассмотренному в разд. 4 для железорудных концентратов. В частности, в этих системах выполняется принцип ориентационно-размерного соответствия, причем допустимой является адсорбция как оксида, так и гидроксида кальция с предпочтительностью для первого. Реальность адсорбции оксида кальция подтверждается данными калориметрических исследований, показавшими, что, если удельная интегральная теплота гидратации чистой извести составляла 1195 кДж/г, то в смеси со шламом КМК при массовой доле ее 10 % эта величина снизилась до 704,8 кДж/г, т.е. часть извести не гидратировала. В пересчете на 1 г шихты разница в теплоте гидратации достигает 49,1 кДж/г. Поскольку полная удельная поверхность рудной части в 1 г шихты из шлама КМК равна 14,3 м² (15,9·0,9), а количество адсорбированного ею СаО составляет 21,4 мг (14,3·1,5), то снижение теплового эффекта на 1 г адсорбированного оксида кальция выражается величиной 2296 кДж, превышающей теплоту гидратации чистой извести. Отсюда следует возможность не только существования адсорбированного СаО, но и образования прочных химических связей его с поверхностью техногенных материалов. Следует отметить, что по сравнению с концентратами в них возрастает доля извести, адсорбированной на нерудных минералах, прежде всего оксидах алюминия и кремния, поскольку их содержание повышено. Эти минералы (табл. П.3.1 приложения 3) также имеют хорошее размерное соответствие с портландитом, кальцитом и оксидом кальция.

Как и для концентратов, наряду с адсорбцией одними из основных являются химические взаимодействия железосодержащих техногенных продуктов с известью. Так как установлено, что количество поглощенной извести прямо пропорционально удельной поверхности адсорбента и не зависит от состава новообразований, который в разных техногенных материалах отличается существенно, то отсюда следует, что из двух стадий (адсорбции и химического взаимодействия) лимитирующей является первая, а равновесное количество продуктов реакции, отвечающее 100 %-й степени заполнения поверхности, прямо пропорционально ей. Индивидуальный же набор новообразований определяется вещественным составом отходов. Необходимо лишь учесть, что объемные методы физико-химического анализа (дериватография, рентгенография и др.) при одинаковом вещественном составе продуктов реакции и при их малых содержаниях выявляют в первую очередь наиболее структурно-чувствительные соединения, что может создать впечатление о зависимости состава новообразований от величины удельной поверхности исходных материалов.

К наиболее общим взаимодействиям относятся реакции извести с оксидами кремния и алюминия, типичными продуктами которых являются ГАК и ГСК, обнаруженные во всех пробах, и гидроалюмосиликаты кальция (ГАСК). В состав некоторых ГСК входят также оксиды железа, магния и алюминия. В зависимости от конкретного вещественного состава исходных фаз могут синтезироваться и другие новообразования: магниевые силикаты и алюмосиликаты (ГСМ, ГАСМ), фосфаты железа и кальция, цинксодержащие и другие. Некоторые из них карбонизированы. Имеет место и процесс гидрофилизации поверхности, отмеченный для железорудных концентратов (разд. 4) и экспериментально установленный для высокодисперсных железооксидных систем (Mathien...) В случаях, когда такие системы составляют значительную часть техногенного материала (пробы РН, СН), их взаимодействие с известью приводит вначале к увеличению объема, а затем к уплотнению (рис 7.1, б, кр. 3, 4). Это можно объяснить тем, что по мере развития реакций извести с нерудной частью в остатке повышается концентрация ультратонких частиц гелей гидроксидов железа, которые через некоторое время начинают коалесцировать и уплотняться. Для чистых аморфных структур гидроксидов железа такая зависимость известна (Мелихов...) В пользу выдвинутого объяснения свидетельствует и то, что в конечной пробе СН рентгенографически идентифицированы железосодержащие соединения (гематит, гидрогематит, лепидокрокит, сидерит, крыжановскит), не фиксировавшиеся в исходной пробе.

Заканчивая обсуждение возможных причин проявления гидравлической активности техногенных материалов, можно резюмировать, что

имеются по крайней мере две не противоречащие экспериментальным данным схемы, определяемые вещественным составом исходных продуктов. Для материалов на базе оксида кремния основными звеньями реакции являются растворение кремнезема, взаимодействие его в растворе с гидроксидом кальция и возникновение фазы новообразований; лимитирует последняя стадия. Для железосодержащих материалов элементарные акты включают мономолекулярную адсорбцию извести их поверхностью, последующий химический акт и зарождение новой фазы; лимитирует адсорбция.

В заключение рассмотрим еще одно важное, помимо различий в вещественном составе, свойство техногенных продуктов, которое может оказать влияние на возможность и полноту протекания тех или иных физико-химических превращений. Имеется ввиду весьма высокая дисперсность некоторых из продуктов.

Как известно, приращение энергии Гиббса ΔG_d при изменении дисперсности равно (Фролов):

$$\Delta G_d = \pm 2\sigma V_m/r, \quad (7.1)$$

где σ — поверхностное натяжение;

V_m — мольный объем;

r — размер частиц;

знаки (+) и (-) отвечают положительной или отрицательной кривизне частиц.

Поскольку в нашем случае форма частиц близка к шаровой, формула (7.1) будет иметь положительные значения. Принимаем, что поверхностное натяжение постоянно, так как оно заметно изменяется, только если радиус кривизны становится соизмеримым с толщиной поверхностного слоя. Сведения о поверхностном натяжении твердых веществ недостаточно точны и немногочисленны. По данным Ю.Г. Фролова, оно составляет для оксидов алюминия 905, кварцевого стекла 740 и оксида магния 1000 мДж/м². Примем его для твердых оксидов равным последней величине и выразим радиус частиц через легко определяемые в технологических исследованиях плотность ρ и удельную поверхность S материала, для чего используем следующие соотношения:

$$S = 4\pi r^2 n, \quad (7.2)$$

$$V = 4/3\pi r^3 n, \quad (7.3)$$

где n — число частиц радиуса r суммарной массой 1 г в объеме V .

Учитывая, что $V = 1/\rho$, из совместного решения равенств (7.2) и (7.3) находим:

$$r = \frac{3}{\rho S}. \quad (7.4)$$

Подставив (7.4) в (7.1) и заменив V_m на M/ρ , где M – молекулярная масса, получим:

$$\Delta G_d = 2/3 \sigma S M. \quad (7.5)$$

Оценка по формуле (7.5) показывает, что при полной удельной поверхности, равной $100 \text{ м}^2/\text{г}$, величина ΔG_d , например для магнетита, составит $15,5 \text{ кДж/моль}$. Этого достаточно, чтобы сделать термодинамически возможной его реакцию П.4.1.4 с гидроксидом кальция (табл. П.4.1, приложения 4). Фактическая дисперсность гелей гидроксида железа может быть еще более высокой – $320 \text{ м}^2/\text{г}$ (Becker...) Дисперсность кремнезема достигает $750 \text{ м}^2/\text{г}$ (Бутт..., 1961), что при его плотности $2,65 \text{ г/см}^3$ дает ΔG_d образования ГСК 30 кДж/моль . Так как в некоторых реакциях, помимо извести, участвует несколько высокодисперсных техногенных продуктов, в частности при образовании ГАС, то указанные значения ΔG_d могут быть существенно превышены и оказать заметное влияние на равновесный состав новообразований.

В заключение оценим корректность предположения, лежащего в основе формул (7.4) и (7.5), о шаровой форме частиц. Сопоставим данные прямого определения их размеров (Бутт..., 1961; Mathien...; Мелихов...) с расчетом по (7.4).

Материал	$\rho, \text{ г/см}^3$	$S_{\text{факт.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$r_{\text{факт.}}, \text{ нм}$	$r_{\text{расч.}}, \text{ нм}$
α -кварц	2,65	8 (Бутт..., 1961)	$0,15 \cdot 10^3$ (Бутт..., 1961)	$0,14 \cdot 10^3$
γ - Fe_2O_3	4,85	95 (Mathien...)	6,0 (Mathien...)	6,5
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3,95	935 (Мелихов...)	0,5-1,5 (Мелихов...)	0,8

Как видно, совпадение опытных и расчетных значений хорошее, что подтверждает корректность сделанного допущения и позволяет рекомендовать формулу (7.4) для расчетов как экспериментально обоснованную (в интервале значений дисперсности от нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ до большей на два порядка и выше).

7.2 Особенности взаимодействия со шламо-шлаковой композицией

Исследование гидравлической активности техногенных продуктов выявило основные процессы их взаимодействия с известью и участие в них как рудного, так и нерудного компонента. Однако технологические

опыты показывают, что лишь в некоторых случаях чисто известковое вяжущее обеспечивает необходимую прочность окускованного материала. Они же свидетельствуют, что вяжущие свойства извести заметно возрастают при добавлении ряда других техногенных продуктов, в частности доизмельченных шлаков на основе оксидов кальция и кремния (доменных, электротермофосфорных и других (Лотош, 1975).

Следует отметить, что композиция известь — шлак с добавлением 5 % гипса хорошо известна в ТБВ как известково-шлаковое вяжущее, процессы твердения которого, однако, мало исследованы. Для черной металлургии оно не представляет практического интереса из-за высокого содержания серы. Еще менее изучены физико-химические процессы при твердении двойных систем известь—шлак, за исключением единичной работы (Идентификация...) Вместе с тем эти системы представляют большой практический интерес, особенно для проблемы утилизации пылей и шламов, поскольку состоят из компонентов, рядовых для черной металлургии и имеющихся на многих предприятиях отрасли. В силу изложенного нами исследовано взаимодействие известково-шлакового вяжущего с железосодержащим отходом.

Объектами исследования выбрали обезмасленный (путем термообработки) шлам трубопрокатного производства и ваграночный шлак Синарского трубного завода (СТЗ). Выбор шлама был предопределен практическими соображениями в связи с разработкой технологии утилизации и учитывая его ординарность в ряду других техногенных материалов, установленную в разд. 7.1 (характеристика его приведена там же). По таким же соображениям остановились на ваграночном шлаке, близком, кроме того, по составу к классическому компоненту шлаковых вяжущих — доменному шлаку (составы см. в приложении 1, строки 16, 31). Соотношение компонентов шихты и режимы упрочнения приняты с учетом данных прикладных исследований и соответствуют технологическому оптимуму.

Были выполнены физико-химические исследования процессов подготовки шихты и упрочнения окатышей из обожженных шламов, ваграночного шлака и извести, взятых в отношении 10 : 1 : 0,3 (по массе). Изучены исходные материалы, шихта на стадии механической активации, окатыши-сырцы, окатыши, пропаренные при 90 °С в течение 2, 6, 12, 14 ч (P_2 , 6, 12, 14), а также после их естественной сушки в течение 1 и 7 сут (C_1 , 7) и с подогревом до 100 °С за 1 и 3 ч ($C_{1,3}$). Прочность окатышей была следующей, Н: сырцы — 22,9; P_2 — 50; P_6 — 110; P_{12} — 400; P_{14} — 600; $P_{14} + C_1$ — 630; $P_{14} + C_3$ — 820; $P_{14} + EC_1$ — 685; $P_{14} + EC_7$ — 924. Критическая прочность этих окатышей (насыпная масса 1,65 т/м³), обеспечивающих их высокую механическую

прочность, составляла 800 Н. Истинная масса окатышей составила 4,21 кг/дм³, пористость 29,6 %, истирание — 13,0 %.

Термическими и рентгеноструктурными исследованиями выявлены основные компоненты шлама: разнообразные оксиды железа, в том числе две модификации вюстита, и некоторое количество шлакующих (кварц, α -тридимит, муллит). Определены межплоскостные расстояния, обусловленные дефектностью структуры шлама. При нагревании шлама наблюдается почти непрерывная потеря массы вплоть до 870 °С, сопровождаемая обширным общим эндоэффектом, включающим эффекты разложения индивидуальных соединений, а также усадки и спекания.

Ваграночный шлак является рентгеноаморфной массой, интенсивно спекающейся при нагревании. Большая часть СаО в нем представлена одноосновным силикатом кальция. Алюминий шлака входит в состав алюмоферрита кальция и гидроксида. Исходная известь содержит в основном оксид, гидроксид и карбонат кальция.

Физико-химические процессы и новообразования, наблюдаемые после смешения компонентов шихты и в окатышах, сводятся к следующему. По результатам фазового анализа видно, что при гидратации несколько снижается количество одноосновных силикатов кальция. Уменьшается также содержание СаО и Са(ОН)₂, стабилизирующихся на одном уровне к концу гидратации. Увеличивается количество соединений типа высокоосновных ГСК, особенно через 6 ч пропарки и далее.

По данным дериватографии, во всех пробах зафиксирован экзоэффект при 920–960 °С. Индивидуальные эндоэффекты в пробах свидетельствуют о наличии воды (90–110 °С), разложении гидроксидов алюминия и/или железа (260–280 °С), Са(ОН)₂ (450–480 °С), кальцита (830–890 °С) и о восстановлении рудной части остаточным углеродом (740–760 °С).

Рентгеноструктурный анализ показал, что после активации шихты в пропаренных окатышах-сырцах и в процессе сушки пропаренных образцов исчезает ряд нерасшифрованных линий шлама, связанных с дефектностью его структуры, некоторые линии вюстита, гематита и магнетита. Известь на стадии механической активации гасится с образованием Са(ОН)₂, которая далее исчезает. Одновременно появляются гидратные новообразования. Они представлены водными оксидами железа и алюминия, гидроалюмосиликатами с различной степенью полимеризации, в том числе железистым (дафнит) и высокоосновными ГСК. Образуются и более сложные ГСК типа актинолита, в которых часть кальция заменяется железом и магнием.

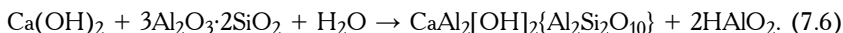
Рентгеноструктурная идентификация основных новообразований выявила во всех пробах, начиная с механической активации, присутст-

вие диаспора HAlO_2 — 2,085 (8 н.), 1,639 (10) и $1,486 \cdot 10^{-10}$ м (8). Другие данные представлены в табл. 7.1.

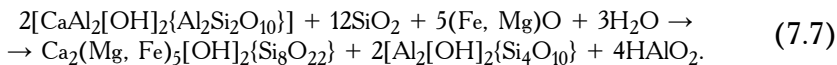
С помощью рентгеноспектрального микроанализа окатышей ускоренного твердения выявлено, что алюминий и кремний во всех случаях сопутствуют друг другу. Иногда с ними ассоциирован кальций. Эти участки идентифицированы как принадлежащие исходным шлаковым зернам. Часть кальция связана только с железом, что можно интерпретировать как адсорбцию извести на поверхности шлама. Отдельные рыхлые и довольно существенные по площади участки представлены только алюминий-кремниевыми частицами, рассматриваемыми в качестве гидроалюмосиликатов.

Исходя из полученных результатов, механизм физико-химических превращений в шихте и окатышах можно представить следующим образом.

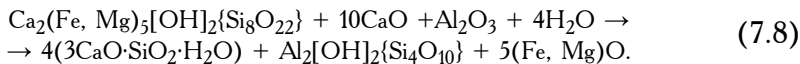
При смешении влажного шлама с известью и шлаком и последующей механической активации шихты во взаимодействие с водой вступают наиболее легко гидратируемые соединения рудной части и шлака (известь и муллит). Продукты гидратации взаимодействуют между собой, образуя соединения типа маргарита и диаспора:



Труднее гидратируют силикатные и железорудная составляющие шихты (кремнезем, вюстит и др.) Однако, постепенно взаимодействуя с маргаритом, гидратированные оксиды кремния и железа разрушают его, образуя соединения типа гидроалюмосиликатов (пирофиллит), актинолита и диаспора. Этот процесс заметно развивается уже в окатышах-сырцах:



Актинолит также является неустойчивым соединением и по мере перехода в раствор из шлака трудновыщелачиваемого оксида кальция при участии других компонентов шихты исчезает, образуя ГСК и гидроалюмосиликаты, например, по реакции типа:



Этот процесс имеет место в течение всего периода тепловлажностной обработки. Реальность его подтверждается, в частности, данными рентгеноспектрального микроанализа. Вследствие реакции (7.8) происходит исчезновение актинолита и постепенное накопление ГСК, вначале рентгеноаморфных, а в конце ТВО и на стадии сушки — фиксируемых рентгенографически. По ходу пропарки основность ГСК понижается.

Таблица 7.1

Рентгеноструктурная идентификация основных новообразований
в системе известь — ваграночный шлак — шлам СТЗ

Проба	Межплоскостное расстояние, $\cdot 10^{-10}$ м, минералов
Шихта после механической активации	Маргарит $\text{CaAl}_2[\text{OH}]_2\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\} - 3,19$ (10 н.); $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 5,0$ (9 н.), 2,636 (10), 1,93 (7 н.), 1,798 (7 н.); $\text{CaCO}_3 - 3,04$ (10), 1,872 (9), 1,045 (10); муллит — 3,36 (10), 2,21 (9).
Окатыши-сырцы	Пирофиллит $\text{Al}_2[\text{OH}]\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} - 3,045$ (10), 2,53 (7), 2,39 (8), 1,639 (6), 1,488 (9), 1,389 (9 н.), 1,351 (9), 1,28 (6 н.), 1,228 (7); актинолит — $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{OH}]\{\text{Si}_8\text{O}_{22}\} - 1,414$ (10 н.); $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 2,63$ (10).
П_2	Пирофиллит — 3,04 (10), 1,489 (9), 1,39 (9 н.), 1,379 (9 н.); пирофиллит — 3,04 (10), 1,843 (6), 1,487 (7), 1,385 (6 н.), 1,379 (6 н.); диккит — 1,332 (10 н.); бемит — 1,843 (10), 1,302 (10 н.).
П_6	Лепидокрокит $\text{FeO}[\text{OH}] - 3,28$ (9), 1,925 (7 н.); пирофиллит — 3,03 (10), 1,359 (9 н.); кварц — 3,35 (10), 1,53 (9).
П_{12}	Дафнит $\text{Fe}_4\text{Al}_2[\text{OH}]_8\{\text{Si}_3\text{Al}_1\text{O}_{10}\} - 2,006$ (5 н.), 1,532 (6); фаза X $\text{C}_8\text{S}_3\text{H} - 5,45$ (7 н.), 3,35 (6), 3,04 (6), 2,700 (6), 1,696 (10); гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3 - 5,01$ (10 н.).
П_{14}	Фаза X — 5,40 (7 н.), 3,36 (6), 3,05 (6), 2,709 (6), 1,928 (6 н.), 1,698 (10); $\text{C}_2\text{SH}(\text{C}) - 3,05$ (10), 1,903 (10 н.), 1,785 (8), 1,176 (8 н.); диккит — 1,650 (10 н.), 1,33 (10); актинолит — 1,417 (10 н.).
$\text{П}_{14} + \text{EC}_1$	Фаза X — 5,35 (7 н.), 3,36 (6), 3,04 (6), 2,706 (6), 1,928 (6 н.), 1,823 (6 н.), 1,697 (10); фаза Z $\text{C}_9\text{S}_4\text{H}_3 - 3,21$ (ср., н.), 3,09 (о. с., н.), 2,253 (с., н.), 2,085 (с., н.), 1,928 (ср., н.), 1,697 (с.); дафнит — 2,01 (5 н.), 1,532 (6); актинолит — 2,706 (10), 1,419 (10 н.), 1,0379 (10 н.)
$\text{П}_{14} + \text{EC}_7$	Фаза Z — 3,100 (о. с., н.), 2,085 (с., н.); афвиллит $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 - 3,21$ (10 н.); актинолит — 2,706 (10), 1,420 (10 н.); бемит — 1,844 (10), 1,306 (10 н.).
$\text{П}_{14} + \text{C}_1$	Фаза Z, афвиллит — аналогично предыдущей пробе
$\text{П}_{14} + \text{C}_3$	Фаза Y $\text{C}_6\text{S}_3\text{H} - 2,26$ (10 н.); актинолит — 2,705 (10), 1,412 (10 н.).

По мере израсходования оксида кальция шлака разложение актинолита прекращается, а в конце пропарки он вновь начинает накапливаться в системе.

Помимо перечисленных, при ТВО происходят процессы гидратации рудной части с образованием соединений типа лепидокрокита и их взаимодействие с гидроалюмосиликатами, что может заканчиваться синтезом железистых гидроалюмосиликатов (дафнита).

Таким образом, в физико-химических превращениях можно выделить три основных этапа, обусловленных различной реакционной способностью оксидной части шихты.

1. Появление первичных новообразований типа маргарита при взаимодействии наиболее активных в химическом отношении свежезагашенной извести и алюмосиликатной составляющей (муллита).

2. Взаимодействие первичных новообразований с кремнеземом (тридимитом) и оксидами железа с синтезом соединений типа гидроалюмосиликатов и актинолита.

3. Реакции актинолита с оксидом кальция в шлаковой связке с образованием конечных продуктов гидратации — ГСК и гидроалюмосиликатов, включая железистые.

При сопоставлении физико-химических превращений с изменением прочности окатышей можно заключить, что взаимодействия на первых двух этапах способствуют увеличению прочности окатышей при тепло-влажностной обработке, но не определяют ее. Основной прирост прочности при пропарке (через 12–14 ч) и последующей сушке связан с накоплением в шихте ГСК и с процессами карбонизации.

7.3. Влияние замасленности шламов

Исследования с целью разработки технологий утилизации шламов прокатной окалины методами безобжигового окускования приводят к однозначному результату — резкому снижению прочности окатышей при наличии в них определенного количества ($\geq 5\%$) технических масел. Немалый практический и научный интерес представляет возможность выявить, какие особенности физико-химических процессов в замасленных шламах отрицательно влияют на структурообразование. Объектом исследования выбрали шихту, состоящую из шлама Синарского трубного завода с 6 % масел, ваграночного шлака этого же завода и негашеной извести. Характеристики исходных материалов даны в разд. 7.1 и 7.2.

Соотношение компонентов, режимы подготовки и упрочнения приняты по данным технологического опыта, давшего наиболее высокую

прочность окатышей. Он был осуществлен следующим образом. В шлам (100 %) ввели 4 % (сверх 100) негашеной извести крупностью < 0,8 мм и 6 % воды. Шламо-известковую смесь выдержали 14 сут, затем добавили в нее 4 % ваграночного шлака с внешней удельной поверхностью 300 м²/кг и 8 % негашеной извести. Шихту механически активировали (5 мин), затем окомковали. Через 24 ч выдержки полученных гранул в воздушно-влажной среде их подвергли тепловлажностной обработке (пропарке в течение 24 ч при 90 °С). Затем их сушили 1 ч при 200 °С. Прочность на сжатие образцов диаметром 14–16 мм составила: сыров — 22 Н (после сбрасывания с высоты 300 мм 36 раз), после пропарки в течение 6, 9, 11 и 24 ч — соответственно 52, 70, 90 и 120 Н, после сушки — 250 Н. Прочность была значительно ниже, чем у образцов из обезмасленных шламов (до 1000 Н).

Выявлено, что физико-химические превращения в замасленной шихте существенно отличаются от таковых для незамасленной шихты.

Рентгенографическим анализом установлено, что во всех пробах основными новообразованиями являются кальцит и известь (табл. 7.2). Первый зафиксирован уже с началом вылеживания шихты, но его количество незначительно, так при добавлении в шихту через 14 сут относительно небольшого количества извести и шлака он не регистрируется. Однако начиная со стадии активации и до конца исследованного периода, кальцит вновь определен во всех пробах, причем наибольшее его содержание, если судить по числу выявленных малоинтенсивных линий, приходится на 9–11 ч пропарки. Портландит идентифицируется лишь через 14 сут выдержки смеси, далее он диагностируется во всех пробах, но в наибольшем количестве — в конце пропарки и при сушке. В ряде образцов определен гексагональный ГАК (C₂АН₈). Его присутствие через 7 и исчезновение через 14 сут вылеживания шихты можно объяснить переходом в шестиводовый кубический ГАК (C₃АН₆), хотя следует отметить перекрытость всех дифракционных максимумов последнего. После введения в шламо-известковую смесь шлака и второй порции извести C₂АН₈ вновь фиксируется, но только до 6 ч пропарки (объяснение исчезновения аналогично). В отдельных пробах (14 сут вылеживания смеси, шихта после активации, окатыши после 24 ч пропарки) обнаружен гидроалюмосиликат (пирофиллит), и лишь в высушенном образце определен высокоосновный ГСК с малым содержанием воды (C₅S₂H).

Фазовым анализом выявлено, что общее содержание СаО и Са(ОН)₂ при вылеживании шихты монотонно снижается с 1,64 до 1,28 %, а после введения в смесь шлака и извести — с 4,32 до 2,31 % в конечной пробе. Это свидетельствует о наличии в ней значительного количества неусвоенного гидроксида кальция или негидратированного СаО.

Таблица 7.2

**Идентификация соединений в системе
известь — ваграночный шлак — замасленный шлак СТЗ**

Стадия отбора пробы	Минерал, интенсивность (баллы), $\cdot 10^{-10}$ м
Вылеживание с известью 3 сут	Кальцит — 3,04 (10), 1,872 (9 н.), 1,051 (10);
То же, 7 сут	C_2AH_8 — 5,33 (с., н.), 2,9 (с., н.);
То же, 14 сут	Кальцит — 3, 04 (10), 1,875 (9 н.), 1,051 (10); $Ca(OH)_2$ — 4,88(9), 2,64(10), 1,80 (7 н.); пирофиллит — 3,04(10), 1,487(9), 1,37(9 н.).
Введение шлака и второй части извести	C_2AH_8 — 2,9 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — 4,87 (9), 2,64 (10), 1,93 (7 н.).
Шихта после активации	C_2AH_8 — 2,9 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — 2,64(о. с.), 1,93 (с., н.), 1,80 (о. с., н.), 1,698 (ср.), 1,487 (ср.), 1,455 (ср.), 1,314 (ср.), 1,142 (ср.), 1,061 (ср., н.); $CaCO_3$ — 3,033 (10), 1,875(9 н.), 1,051(10); пирофиллит — 3,033(10), 1,487 (9), 1,367 (9 н.).
Окатыши-сырцы	C_2AH_8 — 2,9 (с., н.); $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ — аналогично предыдущему.
То же, через 1 сут.	C_2AH_8 — 5,33 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — 4,90 (9), 2,64 (10), 1,93 (7 н.), 1,797 (7 н.); $CaCO_3$ — аналогично предыдущему.
П ₆	C_2AH_8 — 2,91 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — аналогично стадии активации + 3,13 (ср., н.); $CaCO_3$ — аналогично предыдущему.
П ₉	$Ca(OH)_2$ — 4,9 (9), 2,637 (10), 1,933 (7 н.), 1,80 (7 н.), 1,676 (6); $CaCO_3$ — 3,035 (10), 2,106 (7), 1,917 (8 н.), 1,878 (9 н.), 1,605 (6), 1,52 (6), 1,05(10).
П ₁₁	$Ca(OH)_2$ — аналогично предыдущему; $CaCO_3$ — 3,04 (10), 2,295 (6 н.), 2,105 (7), 1,916 (8 н.), 1,88 (9 н.), 1,502 (6), 1,051 (10).
П ₂₄	C_2AH_8 — 2,9 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — 4,9 (9), 3,11 (6 н.), 2,64 (10), 1,925 (7 н.), 1,80 (7 н.), 1,698 (6), 1,487 (4), 1,456 (4), 1,315 (3), 1,143 (4), 1,057 (4); $CaCO_3$ — 3,04 (10), 1,878 (9 н.), 1,05 (10); пирофиллит — 3,04 (10), 1,487 (9), 1,368 (9 н.).
П ₂₄ + сушка при 200 °С	$Ca(OH)_2$ — аналогично, минус 1,057 (4) и 1,315 (3); $CaCO_3$ — 3,035 (10), 2,10 (7), 1,915 (8 н.), 1,872 (9 н.), 1,519 (6), 1,05 (10); C_5S_5H — 3,035 (10), 2,9 (8 н.), 1,892 (10 н.).

Суммарная доля C_2SH и C_xA_y после смешения всех компонентов шихты составила 1,12 %, увеличившись до 1,67 % в окатышах-сырцах и до 2,20–2,89 % в пропаренных образцах, что указывает на увеличение массы высокоосновных ГСК (количество C_xA_y не изменялось). Содержание соединений типа CSH (низкоосновных ГСК) при вылеживании шихты и упрочнении окатышей определено постоянным.

Дериватографическим анализом в исходной смеси шлака и извести зафиксированы ДТГ-эффекты при 300 и 800 °С (имелись и в исходном шламе), 420 °С (гидроксид кальция) и 760 °С (кальцит). В последующих пробах эффекты при 760 и 800 °С сливались. Потери массы при нагревании образцов первых 7 сут выдержки оставались на уровне 6,0–6,5 %, увеличиваясь до 8 % через 14 сут и до 9 % при окомковании и тепловлажностной обработке.

Рентгеноспектральный микроанализ конечного образца показал несовпадение распределения железа и других элементов (кальция, алюминия, кремния). Зоны распределения кальция представляют четко ограниченные участки двух типов: чисто кальциевые, а также содержащие алюминий и кремний. Таким образом, рентгеноспектральный микроанализ идентифицирует зерна окарины, шлака и извести.

Обобщая результаты исследований, можно заключить, что в шихте на основе замасленного шлама физико-химические процессы получают ограниченное развитие. Существенны лишь процессы гидратации и карбонизации извести. Но и гидратация ее протекает весьма медленно и наблюдается даже в образцах через 24 ч пропарки. Из взаимодействий извести со шламом выявлена ее реакция с оксидом алюминия (синтез ГСК) и лишь после вылеживания в течение 2 недель и тепловлажностной обработки в течение 1 сут — с оксидом кремния (высокоосновный ГСК C_5S_2H). Из других новообразований найден пиррофиллит — очевидно, продукт взаимодействия алюмо- и кремнегеля.

Таким образом, зафиксированы только процессы, которые в других известьсодержащих шихтах на основе железных руд и техногенных продуктов относятся к числу первоначальных, легко реализуемых.

Основная причина отрицательного влияния масла сводится к тому, что оно обеспечивает практически нулевую гидравлическую активность и столь же низкую смачиваемость поверхности шлама. Невозможность контакта с ним извести исключает реализацию ее взаимодействия с техногенным материалом через стадию сорбции.

Отрицательное влияние масла усиливается также тем, что шламы прокатного производства хорошо его сорбируют (О сорбции...)

7.4. Резюме

Механизм взаимодействия композиций на основе техногенных продуктов, извести и воды определяется вещественным составом рудной части. Для материалов на железоксидной основе он включает мономолекулярную адсорбцию извести их поверхностью (лимитирующее звено), последующий химический акт и зарождение новой фазы. Изменение дисперсности железосодержащих веществ в пределах от нескольких единиц до сотен м^2 не изменяет механизма реакции. Для материалов на основе оксидов кремния (пыль ферросплавного производства) основной стадией взаимодействия с известью является растворение кремнезема, его реакция в растворе с гидроксидом кальция и возникновение фазы коллоидных новообразований (лимитирующее звено).

Гидравлическая активность железосодержащих продуктов не зависит от вещественного состава, пропорциональна их дисперсности и равна $1,5 \text{ мг CaO на } 1 \text{ м}^2$ полной поверхности техногенного материала.

Сопоставление особенностей гидратации и взаимодействия извести с железосодержащими техногенными продуктами и концентратами показывает, что в основном они совпадают и включают лимитирующую стадию адсорбции извести поверхностью, возникновение контактных зон и сотовой структуры при сильном влиянии принципа ориентационно-размерного соответствия. Основные продукты реакций представлены гидросиликатами, гидроалюминатами и гидроалюмосиликатами кальция, а также гидроалюминатами кремния. В состав этих и других новообразований входит ряд примесей (железа, магния, цинка и др.), определяемых конкретным химико-минералогическим составом рудной части.

Скорость и полноту протекания физико-химических реакций извести с техногенными продуктами можно усилить, как и увеличить прочность твердеющих структур, введением шлаков на основе оксидов кальция и кремния. Присутствие масел приводит к их адсорбции поверхностью железосодержащих материалов при одновременном снижении адсорбции извести, к прекращению ее взаимодействия с рудной частью и резкому снижению прочности.

При наличии железосодержащих материалов с высокой полной поверхностью (на уровне $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и более) следует учитывать влияние дисперсности на термодинамическую возможность протекания химических реакций.

Часть II. Технологические исследования и практика безобжигового окускования

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

Влияние основных технологических факторов на процессы структурообразования

В предыдущих главах рассмотрены физико-химические превращения в рудных шихтах, взаимосвязь их с процессами структурообразования, состав синтезируемых связей. В данном разделе анализируются основные факторы, непосредственно влияющие на процессы структурообразования (прочность) безобжиговых окатышей. Действие этих факторов, кроме работ автора, зачастую совсем не исследовалось. Результаты получены, в основном, при разработке технологий окускования железорудных концентратов (Качканарского и Лисаковского месторождений). Установленные при этом зависимости носят достаточно общий характер и справедливы для ряда систем. Характеристики железорудных концентратов представлены ранее (разд. 3.1 и 3.2). В качестве вяжущих использовали портландцемент и ПЦК Сухоложского цементного завода, а в некоторых опытах шлакопортландцемент, быстротвердеющий портландцемент, известковые и известково-шлаковые вяжущие. Состав портландцемента приведен в приложении 1, строка 6. В отличие от ПЦК, он содержал 4,4% гипса и, без учета последнего, имел следующий минералогический состав, %:

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
57,6	18,4	9,7	11,7

В согласии с классификацией С.Д. Окорокова, портландцемент относился к нормальным. Его коэффициент насыщения (0,91) находился в обычных пределах (0,82–0,95), а тонкость помола характеризовалась величиной остатка на сите 0,2 (900 отв/см²), равной 0,4 %, на сите 0,085 (4900 отв/см²) — 7,6–9,1 %, т.е. была в пределах нормы (удельная поверхность по прибору ПСХ-4 380 м²/кг). Остальные характеристики портландцемента: нормальная плотность затворения 28,7 %, начало схватывания 2,5 ч, конец — 5 ч 10 мин, активность стандартная, определенная на смеси с отношением песок/цемент, равным трем — 40,7–49,0 МПа.

Характеристика ПЦК дана в разделе 3.1, химический состав шлакопортланд- и быстротвердеющего портландцементов представлен в приложении 1, строки 7, 8. Другие свойства шлакопортланд- и быстротвердеющего портландцементов: начало схватывания — 2 ч 40 мин и 1 ч 50 мин, конец схватывания 4 ч и 3 ч 35 мин, нормальная густота затворения 24,5 и 26,2 %, активность 29,7 и 50,3 МПа. Соотношение концентрат : связка в опытах, кроме особо оговоренных случаев, составляло 10 : 1.

8.1. Силы сцепления частиц шихты

Исследование этого вопроса имеет существенное практическое значение, так как позволяет установить, что обуславливает в разы более высокую прочность окатышей-сырцов с цементными связками по сравнению с бесцементными образцами. Прочность окатышей-сырцов, в свою очередь, определяет конечную прочность затвердевших образцов.

8.1.1. Бесцементные составы

8.1.1.1. Силы молекулярного взаимодействия

Подвергаемая окомкованию шихта неоднородна и состоит из дисперсных твердых частиц концентрата или руды, воды и воздуха в порах между ними. Дисперсные системы, обладающие высокоразвитой поверхностью, имеют определенный избыток поверхностной энергии и потому стремятся перейти в термодинамически более устойчивое состояние, характеризующееся меньшим энергетическим уровнем. Это может произойти за счет сокращения поверхности в результате сцепления (слипания) частичек.

Взаимодействие между фазами (твердой, жидкой, газообразной) в таком случае в значительной степени определяется нехимическими связями. Химические связи хотя и обладают высокой энергией (40—400 кДж/моль), проявляют себя только на расстояниях порядка 10^{-8} см, не превышающих размеров элементарной кристаллической ячейки. Основную роль во взаимодействии между фазами, не вступающими друг с другом в химическую реакцию, играют молекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы. Они характеризуются значительно меньшей энергией связи (0,04—4 кДж/моль), но действуют на больших расстояниях (10^{-6} — 10^{-7} см).

Как известно, ван-дер-ваальсовы силы складываются из трех эффектов: ориентационного, индукционного и дисперсионного. Относительное значение каждого из эффектов определяется свойствами адсорбируе-

мой молекулы и адсорбирующей поверхности (Жуховицкий...) Для весьма распространенного случая адсорбции полярных молекул, например воды твердым телом с ионной решеткой (значительная часть рудных минералов), наиболее существен ориентационный эффект, дающий суммарный вклад в молекулярное взаимодействие порядка 82,5 %. Вклад дисперсионного и индукционного эффектов составляет соответственно 15 и 2,5 % (Ильин).

Однако прямое молекулярное взаимодействие между твердыми частичками реальных металлургических шихт не обеспечивает, за исключением отдельных случаев брикетирования, необходимую силу сцепления, поскольку точечные контакты не позволяют сблизить основную поверхность частиц на расстояние эффективного действия молекулярных сил. Повышение эффективности сцепления зерен шихты достигается увлажнением материала.

8.1.1.2. Капиллярные силы

Поверхность любой жидкости обладает силовым молекулярным полем и может взаимодействовать с другими веществами, в том числе с поверхностью твердых тел. Поскольку жидкость способна принимать любую форму, повторяя рельеф твердой частицы, то между ними возникают силы сцепления тем большие, чем выше смачиваемость твердой частицы жидкостью. Количественно величина смачивания определяется через краевой угол, понятие о котором дает рис. 8.1.

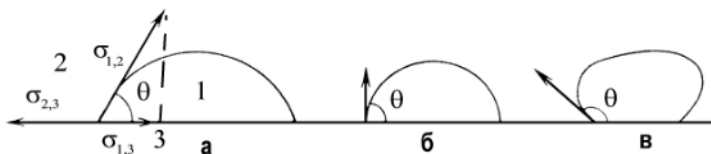


Рис. 8.1. Различные случаи неполного смачивания

а — $\Theta < 90^\circ$; б — $\Theta = 90^\circ$; в — $\Theta > 90^\circ$; 1 — жидкость; 2 — воздух; 3 — твердое тело

Краевой угол Θ , образуемый каплей на поверхности твердого тела, измеряется со стороны жидкости (рис. 8.1). Принято считать, что при $\Theta < 90^\circ$ жидкость смачивает, а при $\Theta > 90^\circ$ не смачивает подложку. Полного несмачивания, т.е. краевого угла, равного 180° , практически не наблюдается, поскольку между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения. В равновесных условиях угол смачивания может быть определен из следующего соотношения:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \Theta, \quad (8.1)$$

где 1, 2, 3 — соответственно жидкая, газообразная и твердая фазы; $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$ — поверхностное натяжение на границах раздела жидкость — воздух, жидкость — твердое тело, твердое тело — газ.

Уравнение (8.1) можно преобразовать в вид, более удобный для расчета угла смачивания:

$$\cos \Theta = (\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}) / \sigma_{1,2}. \quad (8.2)$$

Ниже приведены значения краевого угла, образуемого водой на поверхности различных твердых тел в атмосфере воздуха.

Поверхность	Θ°	Поверхность	Θ°	Поверхность	Θ°
Кварц	0	Кальцит	0	Малахит	17
Пирит	26–33	Галенит	47	Графит	55–60
Тальк	69	Сера	78	Парафин	106

При соприкосновении со смачиваемой поверхностью шихты капля воды начинает распространяться в ней во все стороны. При этом слой сыпучего материала с известным приближением можно сравнить со стопой капилляров переменного сечения, наличие в которых мениска жидкости обуславливает появление сил капиллярного давления P_k , определяемого формулой Лапласа (Зисман...):

$$P_k = \frac{2\sigma}{r}, \quad (8.3)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, эрг/см;
 r — радиус капилляра, см.

В свою очередь общее давление над искривленной поверхностью изменяется на величину капиллярного.

Во влажном сыпучем материале возникновение капиллярного давления связано с образованием в точках контактов частиц прослоек воды кольцевой формы с поверхностью двойной кривизны: r_1 — радиус кривизны кольца и r_2 — радиус кривизны мениска кольца (рис. 8.2). Для такого общего случая формула Лапласа имеет вид:

$$P_k = \sigma \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right), \quad (8.4)$$

причем радиусы кривизны сечений r_1 и r_2 могут отличаться по величине и знаку. Поскольку над вогнутой поверхностью давление ниже, а

над выпуклой выше, чем над плоской, то в первом случае радиусу приписывают знак минус, а во втором — плюс.

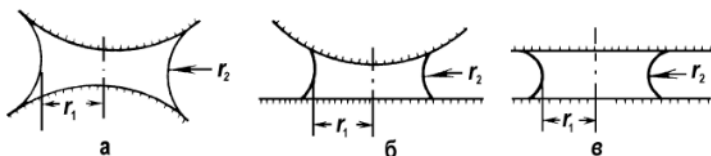


Рис. 8.2. Формы контактов твердых частиц в слое

а — две шарообразные частицы; б — шар и плоскость; в — параллельные плоскости. Твердые частицы гидрофильны

Капиллярная сила, определяемая величиной радиуса r_2 , стремится растянуть влагу по поверхности частицы, т.е. уменьшить толщину пленки жидкости и сблизить частицы материала. Действие капиллярной силы, обусловленной кривизной жидкости радиуса r_1 , имеющего другой знак, противоположно. При $r_2 < r_1$ капиллярное давление будет стягивать частицы. Последний случай реализуется при достаточно тонких капиллярах и необходимом количестве влаги, обеспечивает появление капиллярных сил сцепления между частицами шихты.

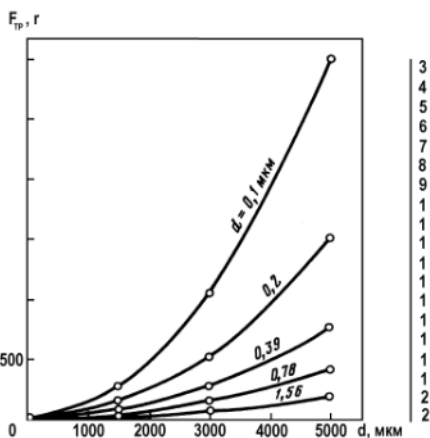


Рис. 8.3. Зависимость сил капиллярного сцепления круглых плоских частиц $F_{тр}$ от их диаметра и расстояния d между ними (Ручкин...)

Теоретические расчеты показывают, что силы капиллярного сцепления во влажном сыпучем материале могут достигать значительных величин. Это видно, например, из данных работы Ручкина с соавторами, в которой с использованием несколько видоизмененной формулы (8.4) выполнены расчеты для плоских круглых частиц. Они также показывают (рис. 8.3), что величина капиллярных сил сцепления существенно возрастает с уменьшением расстояния между частицами и с увеличением их размеров.

Обычно силы капиллярного сцепления во влажном сыпучем материале являются основными и превосходят молекулярные в 10–100 раз.

8.1.1.3. Коллоидно-механические силы

Роль сил коллоидного сцепления при гранулировании сухих порошковых тел отмечена давно (Воюцкий...) Известно также положительное влияние коллоидных добавок (крахмала, бентонита и др.) на прочность недостаточно увлажненных окатышей. Однако по мере увлажнения материала до оптимальных значений роль добавок падает. Наибольшее действие коллоидных веществ проявляется лишь в процессе формирования зародышей гранул и при сушке.

Силы механического сцепления являются по существу силами трения, возникают при движении одного слоя сыпучего материала по другому и, следовательно, не имеют самостоятельного значения.

Таким образом, при окомковании металлургических шихт агрегацию частиц обеспечивают в основном силы молекулярного и капиллярного взаимодействия.

8.1.2. Силы сцепления в присутствии цементных связок

Окомкование шихт с цементными связками имеет в сравнении с обычными методами окомкования ряд особенностей (Лотош, 1973, №1).

Основное отличие обычных способов окомкования от окомкования с цементными связками заключено в разном характере сил, обуславливающих сцепление частиц. С целью подчеркнуть это принципиальное отличие нами ранее были предложены понятия физической и химической грануляции (Окунев..., 1966, №5).

Силы капиллярного и молекулярного взаимодействия, обеспечивающие сцепление частиц в физических методах окомкования, действуют и при использовании цементных связок, однако вклад этих сил значительно уменьшается. Существенно возрастает доля коллоидно-механических сил вследствие заметного развития коллоидно-химических процессов, сопровождающих гидратацию. Заметно повышается также роль химических связей в результате возникновения плотного сростка новообразований. Поэтому при окомковании с цементными связками сцепление частиц в основном обеспечивается существенно превосходящими физическими силами физико-химического взаимодействия. Это, в частности, подтверждают результаты наших исследований, выполненных совместно с Уральским политехническим институтом (Лотош..., 1978, №3). Методика измерений приведена в приложении 2.

При выдержке в среде с нулевой влажностью силы сцепления в магнетитовом концентрате при комнатной температуре не превышали 5–10 г/см²

(рис. 8.4, а, кр.3). При температуре 60 °С они вначале возрастали до 40 г/см², а затем через определенное время снижались до 30 г/см² (рис. 8.4, а, кр. 4). Это обусловлено наличием во влажном концентрате гелеобразных частиц, выполняющих роль коллоидной связи. Однако из-за испарения жидкой фазы часть контактных жидких мостиков, связывающих частицы, рвется, что ведет к снижению прочности шихты.

Введение вяжущего вызвало существенное увеличение силы сцепления шихты с поверхностью магнетита уже в первые 15–30 мин после добавления воды, затем прочность шихты еще более возрастала вследствие образования вместе с цементной связкой коллоидных гидроралюминатов и гидросиликатов кальция (рис. 8.4, а, кр. 1 и 2).

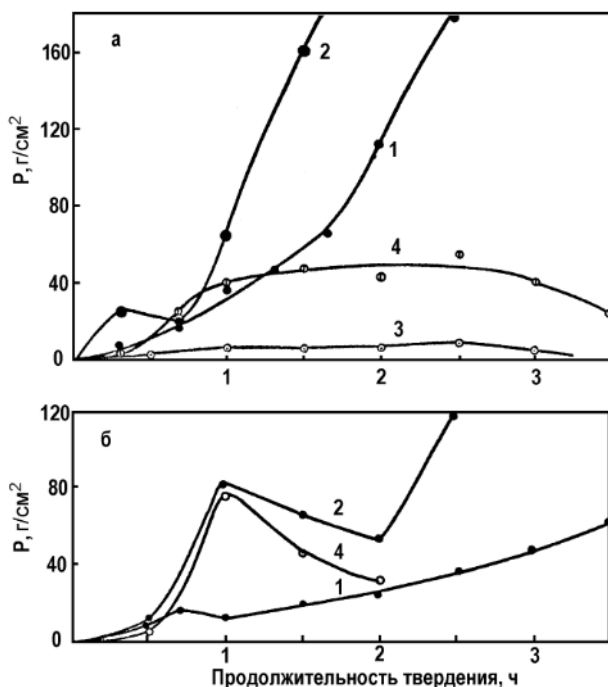


Рис. 8.4. Влияние температуры на прочность P сцепления частиц в пасте и магнетитовом концентрате в условиях сухой (а) и влажной (б) атмосферы

1 — концентрат + цемент, 20 °С (паста); 2 — то же, 60 °С; 3 — концентрат, 20 °С; 4 — то же, 60 °С

Понижение относительной влажности атмосферы сопровождалось существенным увеличением сил сцепления. При нулевой влажности

через 2 ч они оказывались в 3–5 раз большими, чем при стопроцентной (рис. 8.4, кр. 1 и 2). Обычная влажность (60–70 %) вела к промежуточным значениям сил сцепления.

Отмеченные зависимости обусловлены, по-видимому, тем, что при пониженной влажности окатыши подсыхают сильнее. Вследствие этого ускоряется пересыщение раствора продуктами гидратации и их последующая кристаллизация.

Таким образом, для улучшения механических свойств окатышей-сырцов более предпочтительна среда с пониженной влажностью. Однако для обеспечения более высокой конечной прочности окатышей дальнейшее твердение следует вести во влажной среде (разд. 8.2).

Повышение температуры дополнительно увеличивает силы сцепления (рис. 8.4, а, кр. 1, 2). Однако зависимость этих сил от времени при повышенной температуре немонотонна: на кривой 2 вблизи 0,5 ч выявляется минимум. Повышенные силы сцепления в шихте с цементной связкой обусловлены формированием гелеобразных коллоидных структур ГАК и ГСК. Отмеченный выше минимум, как показывают физико-химические исследования (гл. 3), может быть связан с превращением гексагональной формы ГАК в кубическую, а вторичный рост прочности обусловлен появлением кристаллических структур твердения. Отсутствие максимума на кривой 1 (рис. 8.4) объясняется тем, что при комнатных температурах упомянутые фазовые превращения за время опыта не получают развития.

Существенное влияние на силы сцепления оказывает рудная часть. Так, при нормальной температуре силы сцепления в медном концентрате меньше, а при повышении ее они резко возрастают и начинают заметно превосходить силы сцепления в цементно-магнетитовом тесте. Последнее можно объяснить развитием химического взаимодействия в системе медный сульфидный концентрат — известь (продукт гидратации цемента), рассмотренного в разделе 6.3.

Добавки-регуляторы твердения также существенно влияют на силы сцепления, причем влияние зависит от их расхода. Это видно на примере соединений калия (щелочи, сульфата и хлорида).

В присутствии небольших количеств КОН (до 1 % от массы раствора) прочность сцепления оказывается заметно меньшей, чем без добавки. Через 1–2 ч выдержки наблюдается дальнейший спад прочности. При больших количествах КОН сцепление в начальный период оказывается более прочным, чем в системе без добавки.

По-видимому, небольшие количества добавки, адсорбируясь на наиболее активных центрах поверхности цементных зерен, замедляют их взаимодействие с водой и уменьшают силы сцепления. Большое количество добавки (сильно щелочная среда) снижает растворимость в

жидкой фазе продуктов гидратации цемента (гидроксида кальция). При этом возрастает пересыщение раствора, приводящее к ускорению кристаллизации (Ратинов..., 1973).

Аналогично гидроксиду влияет и сульфат калия. При этом следует учесть, что при высоких концентрациях (2,5 %) силы сцепления дополнительно увеличиваются за счет обменной реакции между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и добавкой с образованием, наряду с KOH , гипса.

Введение хлоридов (до 5,0 %) сопровождается монотонным снижением сил сцепления, так как содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ убывает в результате взаимодействия с добавкой и образования недостаточно прочных гидроксихлоридов кальция.

8.2. Относительная влажность и температура среды твердения

В соответствии с теорией твердения гидравлических вяжущих условием эффективного упрочнения является наличие жидкой фазы, обеспечивающей полноту протекания процесса их гидратации. Автором показано, что условием сохранения термодинамической устойчивости жидкой фазы (воды), обеспечивающей ее сохранение, является:

$$\varphi \geq a,$$

где φ — относительная влажность окружающей среды;

a — термодинамическая активность воды в твердеющей системе.

Отсюда следует, что при использовании чистой воды ($a = 1$) термодинамическим условием ее сохранения является относительная влажность окружающей среды, равная единице (100 %). Поскольку концентрация растворенных веществ в воде, используемой для растворения вяжущих, составляет обычно не более нескольких процентов, то и в этом случае, если необходимо сохранить влагу в образцах, нужно поддерживать относительную влажность среды твердения, близкую к 100 %.

Автором было также показано, что после того, как гидратация закончена, необходимо создать оптимальные условия для уплотнения гелей и окончательного упрочнения цементного камня в процессе сушки (Лотош..., Безобжиговое...) Следовательно, рациональная технология должна предусматривать регулирование влажности твердеющих композиций в течение всего периода их упрочнения.

С теоретическими положениями качественно согласуются опытные данные автора. В частности, определено, что прочность окатышей, твердевших во влажной среде, обгоняет прочность образцов, выдер-

жанных на воздухе, причем разница тем больше, чем ниже их исходная влажность и продолжительнее твердение (рис. 8.5). Отступления от этого правила возможны в индукционный период (раздел 8.8). Еще более разительно различие результатов упрочнения в зависимости от влажности среды при повышенных температурах (рис. 8.6, кр. 4, 5).

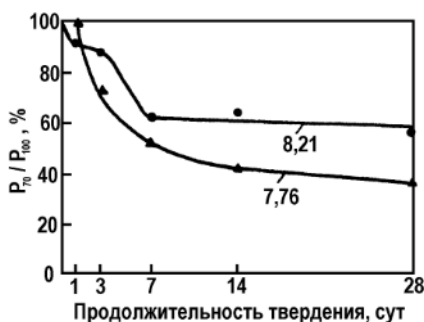


Рис. 8.5. Изменение относительной прочности R_{70}/R_{100} окатышей нормального твердения при различной влажности воздуха

Индексы 70 и 100 — относительная влажность, %; цифры у кривых — исходная влажность окатышей, %

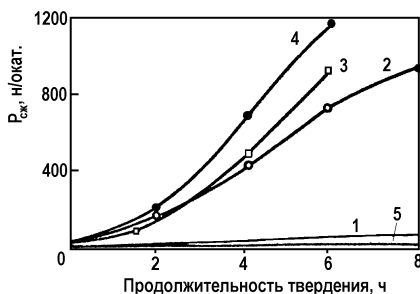


Рис. 8.6. Изменение прочности окатышей $R_{сж}$ в зависимости от температуры и влажности среды твердения

1—5: температура твердения 40, 70, 80, 95 и 95 °С; 1—4 — влажная среда; 5 — сухая среда. Предварительная выдержка 2 ч

Температура влажной среды также оказывает самое существенное влияние на скорость твердения. Если при нормальной температуре окатыши набирают прочность порядка 900–1000 Н за несколько дней, то при 70–100 °С она достигается за несколько часов, т.е. процесс ускоряется в 50–100 раз. Этот результат согласуется с правилом Вант-Гоффа, в соответствии с которым повышение температуры на 10 °С увеличивает скорость химического взаимодействия, протекающего в кинетическом режиме, характерном для низких температур, в 2–4 раза. В частности, повышение температуры на 70 °С должно увеличить скорость химического взаимодействия, с которым тесно связан процесс структурообразования, в 2^7 или более чем в 60 раз.

Изложенное показывает, что рациональная технология производства безобжиговых окатышей на стадии гидратации должна предусматривать влажность среды, близкую к 100 %, и повышенную температуру. Однако для переувлажненных образ-

цов поддержание высокой влажности не обязательно. Напротив, удаление избыточной влаги может привести к тому, что окатыши, хранившиеся на воздухе, окажутся прочнее.

8.3. Влажность шихты

Экстремальная (с максимумом) зависимость прочности образцов от влажности в обычных шихтах хорошо известна. В некоторых случаях отмечено появление двух максимумов, первый из которых наблюдается при влажности, соответствующей примерно максимальной молекулярной, а второй — максимальной капиллярной влагоемкости (рис. 8.7, кр. 1-3).

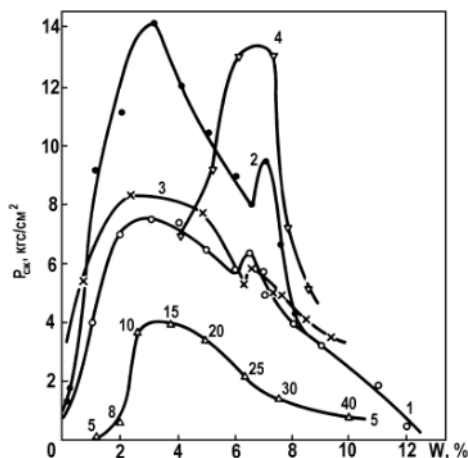


Рис. 8.7. Зависимость прочности брикетов от их влажности W
 1 — магнитогорский концентрат, $P_{прес.} = 318$ кгс/см² (Ручкин...);
 2 — то же, $P_{прес.} = 637$ кгс/см²; 3 — качканарский концентрат,
 $P_{прес.} = 500$ кгс/см²; 4 — то же + 10 % портландцемента; 5 —
 сульфидный медный концентрат + 10 % сульфатного цемента (цифры
 у кривой — влажность шихты, %); 3-5 — данные автора

Экстремальная зависимость согласуется с данными теоретических расчетов, показывающих, что для случаев двух сферических частиц, стягиваемых жидкой прослойкой, капиллярные силы проходят через максимум (Дерябин...; Исаев...)

Зависимость объясняется следующим образом. При увлажнении сухого материала вода вначале неравномерно распределяется в объеме и по поверхности каждой частички, поскольку стягивается к точкам контакта зерен и находится еще в так называемом стыковом состоя-

нии. Последующее постепенное увлажнение приводит к росту числа манжет и увеличению количества воды в каждой из них, что способствует росту сил капиллярного сцепления и повышению прочности комков. Первый максимум прочности характеризуется прочностью манжет во всех точках контакта и максимально возможным количеством воды в них. При дальнейшем увеличении влажности вода полностью заполняет поры. При этом уменьшаются, а затем и полностью исчезают стягивающие капиллярные мениски, что вызывает постепенное снижение и, наконец, полное исчезновение сил капиллярного сцепления и как следствие понижение прочности комков. Однако остаются силы межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, частички получают большую свободу взаимного перемещения. Поэтому под действием динамических нагрузок зерна относительно легче сближаются, что способствует росту сил молекулярного взаимодействия и некоторому относительному повышению прочности сцепления частиц при увеличении влажности сверх оптимальной.

Характер изменения исходной прочности в зависимости от влажности в основном сохраняется и при введении в шихту цементных добавок. Эта зависимость справедлива для разных типов цемента и шихты (рис. 8.7, кр. 4, 5).

Конечная прочность комков также экстремально зависит от их исходной влажности (рис. 8.8). Опыты были проведены на шихте, состоящей из качканарского железорудного концентрата и портландцемента. Упрочнение производили при обычной температуре в воздушной среде со 100 %-й относительной влажностью (нормальное твердение). Оказалось, что в этих условиях оптимальная влажность брикетов составляет 7–9 %. Ее большие или меньшие значения понижали механическую прочность образцов, причем переувлажнение оказывало самое вредное влияние. Однако с повышением переувлажнения прочность брикетов вновь увеличилась.

Аналогичная зависимость получена при пропарке брикетов при 95 °С, однако в этом случае оптимум влажности оказался сдвинутым в сторону ее больших значений и менее ярко выражен.

Такие же зависимости получены при окомковании лисаковского обжиг-магнитного концентрата глубокого обогащения. Установлено, что при влажности шихты ниже 6,6 % процесс окомкования нарушается. Наиболее высоких результатов достигли при влажности шихты 7,3–8,8 %. При ее повышенных значениях (от 9,1 до 12,3 %) прочность окатышей снижалась: в 1,5 раза при 9,1–10,0 % и в несколько раз — при влажности более 10 %. При ее уровне 12 % процесс окомкования полностью расстраивался.

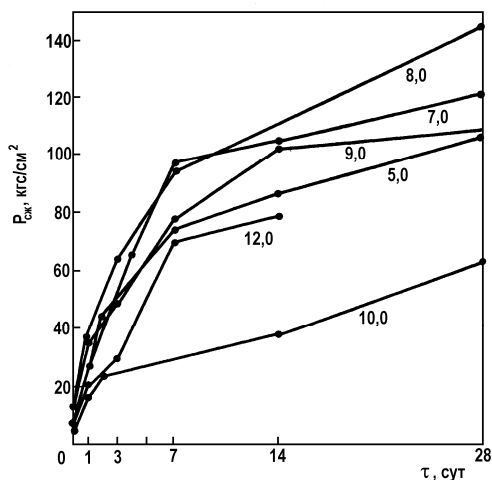


Рис. 8.8. Зависимость прочности брикетов во времени от их исходной влажности

Цифры у кривых — исходная влажность брикетов, %

Необходимо отметить, что, независимо от степени переувлажнения шихты, влажность окатышей не превышала 8,5—9,5 %, т.е. часть избыточной воды при окомковании выдавливается на поверхность окатышей и удаляется, впитываясь в гарниссаж или испаряясь.

Рассмотренный характер влияния влажности на конечную прочность образцов согласуется с теоретическими предпосылками. При недостатке влаги быстрее достигается пересыщение раствора продуктами гидратации вяжущего, в связи с чем относительная скорость твердения комков повышается. Однако величина прочности оказывается ниже, чем при оптимуме влажности, из-за общего недостатка воды, необходимой для гидратации. Избыток влаги увеличивает время, необходимое для достижения раствором состояния пересыщения, а величина последнего оказывается относительно невысокой, что уменьшает как скорость всех стадий гидратации, так и прочность затвердевших образцов, поскольку кристаллы новообразований получаются крупными, с хорошо выраженными плоскостями спайности и, как следствие, с пониженными механическими свойствами. Еще большее переувлажнение материала, приводя к исчезновению капиллярных сил сцепления между частицами шихты и понижению прочности комков, одновременно, как выше отмечено, улучшает пластичность материала, способствует сближению зерен под действием механических нагрузок. Более развитая поверхность соприкосновения между частицами в этом случае

увеличивает относительное значение структурированных (контактных) зон, прочность которых выше, чем объемная прочность цементной связки (Есипова...; Лукьянова...; Попов..., 1972). Поэтому, хотя общая величина прочности при сильном переувлажнении материала ниже оптимальной, она может относительно увеличиваться с повышением переувлажнения.

Следует также отметить, что для переувлажненных материалов более подходящими могут оказаться условия твердения не в воздушно-влажной, а в обычной (ненасыщенной) среде. В этом случае испарение избыточной влаги способствует некоторому улучшению показателей твердения. Однако конечная прочность переувлажненных образцов ниже, чем образцов нормального твердения с оптимальной влажностью.

Установлено также, что существенна не только общая величина, но и способ ввода влаги в шихту (А. с. 801566, СССР). В опытах с обжиг-магнитным концентратом найдено, что добавление части воды в процесс грануляции, не изменяя обычной экстремальной зависимости, существенно повышает прочность окатышей. При оптимальной влажности шихты 7,0–8,7 % (в опытах без подачи воды она равна 7,3–8,8 %) прочность окатышей-сырцов на сжатие увеличилась с 8–18 до 17–32 Н, на сбрасывание — с 1–2 до 7–11 раз, прочность пропаренных окатышей повысилась с 400–580 до, в основном, 600–900 Н, а высушенных после пропарки — с 580–780 до 810–1340 Н.

Увеличение прочности окатышей при подаче воды в гранулятор объясняется образованием участков с повышенной влажностью. Они служат зародышевыми центрами, на которые накатывается основная масса шихты. Подача воды при окомковании переувлажненных шихт также повышает прочность окатышей (А. с. 801566, СССР).

8.4. Смачиваемость компонентов шихты

В некоторых случаях разница в результатах безобжигового упорочнения различных материалов не может быть объяснена влиянием традиционных факторов (влажности материала, его крупности, гранулометрического состава и т.д.) и должна быть отнесена за счет различий в смачиваемости (пропитке).

Для изучения смачиваемости применили метод капиллярного всасывания (пропитки), используя модифицированный прибор Бузага с горизонтальным перемещением жидкости в слое порошка. Методика исследований и основы теории пропитки даны в приложении 2.

Кинетические кривые всасывания воды наиболее характерными для шихт безобжигового окускования материалами крупностью 0,1–0 мм

приведены на рис. 8.9, а химсоставы этих материалов даны в приложении 1, строки I, 2, 5, 9-17.

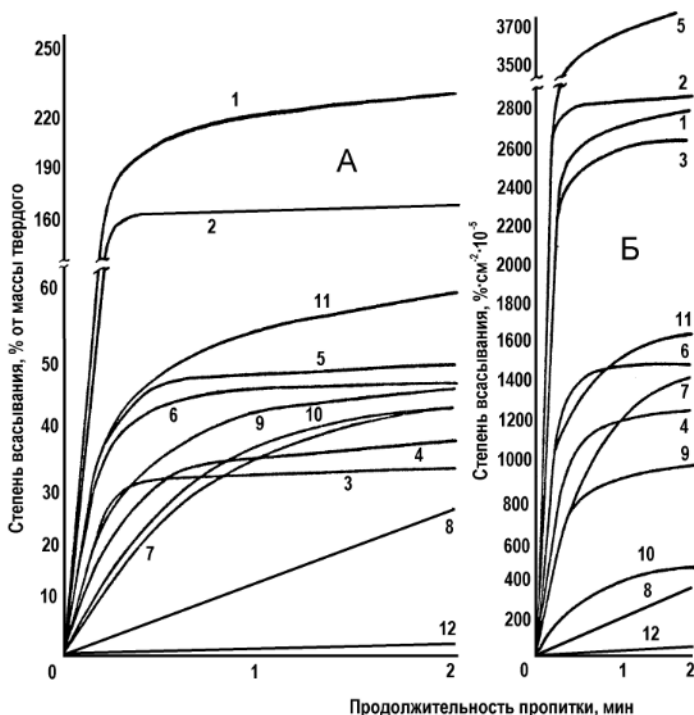


Рис. 8.9. Кинетические кривые пропитки материалов

1 — известь гашеная; 2 — известково-доломитная пыль; 3 — качканарский железорудный концентрат; 4 — медный сульфидный концентрат; 5 — колошниковая пыль; 6 — шлак доменный; 7 — конвертерный шлак; 8 — уголь; 9 — доменный шлак; 10 — сидеритовая руда; 11 — портландцементный клинкер; 12 — прокатная окалина

Кривые на рис. 8.9, а, показывающие количество впитанной воды в процентах от массы твердой фазы, более удобны при анализе результатов технологических исследований. При их построении учитывают лишь природу смачиваемой поверхности и, теоретически, исключают влияние, обусловленное различием в степени дисперсности изучаемых материалов. Как видно, начальные скорости пропитки компонентов шихты достаточно велики, составляя обычно $(1-3) \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{сек.}$ (табл. 8.1). По этому показателю материалы могут быть разделены на три группы: а) быстро смачивающиеся материалы ($\text{tg } \alpha > 10$); б) сма-

чивающиеся удовлетворительно ($\operatorname{tg} \alpha = 1-3$); в) медленно смачивающиеся ($\operatorname{tg} \alpha = 0,0-0,2$).

Изученные материалы существенно различались также по величине максимально впитываемой воды (смачиваемости). Наиболее полно смачиваются из числа изученных гашеная известь и известково-доломитовая пыль (ИДП). Они же наиболее склонны к взаимодействию с водой.

Из железорудных материалов лучшей смачиваемостью обладают оба вида шламов и колошниковая пыль (48–55 %). Сидеритовая руда, качканарский магнетитовый и лисаковский обжиг-магнитный концентраты обладают меньшей смачиваемостью (36–46 %). Из этих данных следует, что более высокую смачиваемость имеют те материалы, которые содержат углерод (табл. 8.1). Это согласуется с результатом определения поглотительной способности угля, найденной равной 70 %. Несмотря на низкую скорость всасывания, уголь в равновесных условиях поглощает больше воды, чем все остальные материалы, за исключением гашеной извести и известково-доломитовой пыли.

Таблица 8.1

Результаты исследования смачиваемости компонентов шихты

Материал	Плотность, кг/дм ³	Дисперс- ность, м ² /кг	Скорость пропитки, (см ³ /сек)· 10 ⁻²	Мак. кол-во впитанной воды, %
Колошниковая пыль ЧМЗ ¹⁾	3,52	132	2,9	55
Шлам доменный ЧМЗ	3,51	304	2,9	48
Конвертерный шлак ЧМЗ	4,55	301	1,0	50
Прокатная окалина ЧМЗ	4,02	49	0,0	0
Известково-доломитная пыль ЧМЗ	2,34	598	10,0	181
Гашеная известь	2,30	700	13,3	241
Портландцементный клинкер Су- холожского завода	3,0	400	3,6	66
Тощий уголь Кузбасса (Красно- бродский карьер)	1,46	715	0,2	70
Качканарский магнетитовый кон- центрат	4,73	120	2,6	36
Лисаковский ОМК ограниченного обогащения	4,59		0,7	40
Сидеритовая руда	3,54	94,5	1,0	46
Медный сульфидный концентрат	4,65	290	1,5	42
Доменный шлак ЧМЗ	2,92		2,1	50

¹⁾ Челябинский металлургический комбинат

На рис. 8.9, б представлены кинетические кривые, отражающие скорость пропитки, отнесенную к единице поверхности компонента. В пересчете на удельную поверхность грубодисперсная колошниковая пыль оказалась в числе материалов, смачиваемость которых превысила смачиваемость ИДП и гашеной извести, а наиболее дисперсные материалы оказались не более чем удовлетворительно смачиваемыми.

Изложенное позволяет заключить, что скорость смачивания не является лимитирующей в процессе окомкования. Поскольку максимальное количество воды, подаваемое на грануляцию, не превышает 10 % ($0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ шихты), то при обычной скорости пропитки, составляющей $(1-3) \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{сек}$, для поглощения воды потребуется не более 3–10 сек, что гораздо меньше продолжительности окомкования. Более существенное влияние оказывает общее количество воды в шихте, которое в значительной степени определяется водопоглощением рудной части. Известные способы безобжигового окускования при расходе портландцемента 5–10 % позволяют получать из сидеритовой руды, магнетитовых и ряда других концентратов окатыши прочностью порядка 1500–2000 Н. Прочность же окатышей из колошниковой пыли и шламов не превышает 800 Н. В 2–5 раз снижается также прочность окатышей, получаемых из сидеритовых и магнетитовых материалов при введении в них угля.

Результаты технологических исследований могут быть объяснены тем, что компоненты шихты с пониженным водопоглощением отвлекают на себя меньше воды, чем с повышенным. При равной исходной влажности окатышей в первом случае на долю цементной связки приходится большее количество воды и она полнее гидратируется, что наряду с другими причинами способствует повышению качества окатышей. Соответственно, в случае окомкования материалов с более высоким водопоглощением, например колошниковой пыли и шламов, условия гидратации цементной связки ухудшаются, а качество окатышей снижается.

Вышеприведенные рассуждения относятся к случаю упрочнения смачиваемых материалов. Практически не смачиваемые материалы вообще не могут быть упрочнены, так как поглощаемой ими воды недостаточно ни для процесса окомкования, ни для гидратации цементной связки. Примером таких материалов служит прокатная окалина, обладающая нулевой скоростью пропитки.

Таким образом, различия в смачиваемости могут оказать существенное влияние на процесс безобжигового упрочнения. Регулировать этот важный показатель можно с помощью химически активных добавок, например щелочей и соды (Мазанек), изменением поверхностных свойств твердой и жидкой фазы при введении ПАВ (Влияние..., 1974).

8.5. Дисперсность шихты и ее компонентов

Существенное влияние этого фактора на процесс окомкования без связующего очевидно. Чем более дисперсна шихта, тем более она неустойчива как термодинамическая система из-за возрастания избыточной поверхностной энергии и тем более склонна к агрегации. Этому способствует увеличение сил капиллярного и молекулярного взаимодействия с уменьшением размеров частиц. Однако повышение удельной поверхности шихты оказывает положительное влияние лишь до определенного предела.

В частности, из-за образования типичной коагуляционной структуры невозможно получить достаточно прочные образцы из очень тонкого и влажного гидрофильного материала. В этом случае даже под воздействием динамических нагрузок не удастся прорвать сольватные оболочки, окружающие частички, и сблизить их. Пористость таких образцов получается относительно высокой, зерна оказываются на значительном расстоянии друг от друга, что ослабляет силу их молекулярного притяжения. Таким образом, зависимость прочности окомковываемого материала от его удельной поверхности должна иметь экстремальный (с максимумом) характер. Этот вывод согласуется с данными работы М.А. Györi, в которой указывается, что графит или сажа, состоящие из мельчайших частиц, не поддаются брикетированию (Györi).

Экстремальные зависимости прочности от удельной поверхности концентрата и шихты установлены автором в опытах по упрочнению железорудных окатышей на цементной связке методами пропарки и нормального твердения. Характерны в этом отношении данные по окускованию качканарских концентратов. Различия в абсолютных значениях прочности окатышей, представленных на рис. 8.10, объясняются различиями в методах подготовки шихты к окомкованию. С двойным максимумом зависимость получена при окусковании железорудного концентрата обжиг-магнитного обогащения (рис. 8.11, кр. 2).

Сравнение результатов исследований по окомкованию качканарских и лисаковских концентратов показало, что оптимум дисперсности их существенно различен. Если для качканарского концентрата он находится в диапазоне, который считается обычным (Оптимальная..., 1979, №2), то для ОМК оптимальная удельная поверхность оказалась неожиданно высокой, хотя в том и другом случаях крупность концентратов была примерно одинакова и составила около 90–95 % кл. -74 мкм. Для выяснения причин этого выполнили дополнительное исследование. Оно показало, что соотношение между удельной поверхностью и крупностью частиц железорудных концентратов, ранее считавшееся

общим, справедливо лишь для природных магнетитовых материалов (О гранулометрическом...)

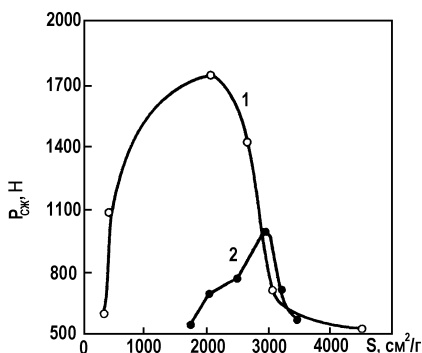


Рис. 8.10. Зависимость прочности пропаренных окатышей от дисперсности S шихты и качканарского концентрата
1 — концентрат; 2 — шихта

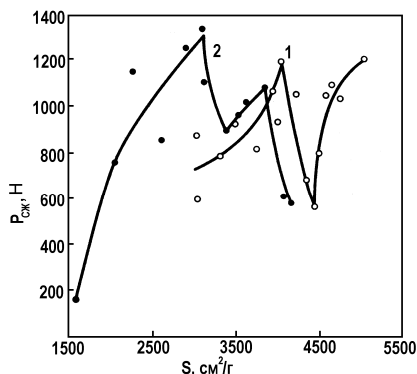


Рис. 8.11. Зависимость прочности окатышей от дисперсности цемента (1) и обжиг-магнитного концентрата (2)

При использовании сильно измельченного, в частности качканарского, концентрата (удельная поверхность около $450 \text{ м}^2/\text{кг}$) окомкование было затруднено, окатыши получали неправильной формы и с весьма высокой исходной прочностью, обусловленной развитием процессов схватывания в высокодисперсной шихте. Такая же качественная зависимость получена при изучении влияния крупности шихты (рис. 8.10, кр. 2).

В практике безобжигового окомкования обычно используют шихты, лежащие в таком диапазоне крупности, при котором увеличение их дисперсности приводит к росту прочности комков. В частности, по данным Ж. Свенссона, прочность окатышей на цементной связке, твердевших при нормальных температурах, при увеличении тонкости измельчения концентрата только возрастала (Svensson).

Существенное влияние на результаты безобжигового окускования должна оказывать дисперсность вяжущего. Увеличение тонкости помола цемента в общем случае приводит к повышению скорости его растворения, величина которой пропорциональна удельной поверхности.

Повышение скорости растворения при постоянной скорости роста кристаллов новообразований увеличивает пересыщение раствора. При высоком пересыщении возникают мелкие кристаллы с неупорядоченной структурой; при их росте создаются необходимые условия для образования сростка, но сами они рыхлы и недостаточно прочны. При малом

пересыщении появляется меньшее число центров кристаллизации, но образующиеся кристаллы хорошо оформлены и прочны. Однако рост кристаллов в этом случае, как правило, не сопровождается их тесным сращиванием, т.е. возникает недостаточное число контактов (Есин...)

Таким образом, в соответствии с теоретическими предпосылками зависимость между прочностью образцов и дисперсностью цементной связи должна иметь экстремальный (с максимумом) характер.

При безобжиговом окусковании рудных материалов достоверно установить факт снижения прочности при повышении дисперсности вяжущего до недавнего времени не удавалось. Напротив, в ряде работ указывалось, что прочность окатышей при увеличении степени измельчения цемента монотонно возрастает (Лотош, 1973, №6). Однако при окусковании лисаковского железорудного концентрата обжиг-магнитного обогащения была получена зависимость прочности окатышей от дисперсности цемента, близкая к предсказанной теорией (рис. 8.11, кр. 1).

8.6. Гранулометрический состав шихты

Существенное влияние на порозность шихты — одного из основных параметров, влияющих на показатели окускования — оказывает ее гранулометрический состав. Минимум порозности смеси из двух фракций достигается при содержании крупных зерен 60–70 % (Охотин, 1929; Бережной).

Из исследований, устанавливающих связь между гранулометрическим составом шихты и ее порозностью при числе фракций больше двух, известны лишь результаты работ В.В. Охотина:

Число фракций	Содержание фракций (%) при наименьшей порозности			
	I	II	III	IV
2	70	30	—	—
3	62,0	26,6	11,4	—
4	59,3	25,3	10,8	4,6

Анализируя эти данные, В.И. Коротич показал, что отношение количества каждой фракции шихты к предыдущей (более крупной) может быть выражено убывающей геометрической прогрессией со знаменателем, равным 0,428 (Коротич, 1966).

Предположим, что шихта с произвольным числом фракций n состоит из одинаковых элементарных ячеек, каждая из которых удовлетворяет следующим граничным условиям: а) число частиц каждой фракции в элементарной ячейке одинаково; б) частицы элементарной

ячейки находятся в наиболее плотной упаковке; в) отношение размеров зерен каждой фракции к предыдущей, более крупной (q), является величиной постоянной; г) частицы разных фракций имеют произвольную форму, но геометрически подобны.

В соответствии с условием «в» под фракцией будем понимать совокупность частиц, в которой отношение размеров мелких зерен к крупным равно величине q .

Очевидно, что заданные ограничения и следующие из них закономерности описываются уравнениями геометрической прогрессии. Так, размер частиц произвольной i -той фракции на основании условий «в» и «г» можно выразить формулой:

$$D_i = D_1 q^{i-1}, \quad (8.5)$$

где D_1 — первый член (размер частиц первой, наиболее крупной фракции).

Условия «а», «в», «г» позволяют записать:

$$\frac{P_i}{P_{i-1}} = \left(\frac{D_i}{D_{i-1}} \right)^3 = q^3 = q_1, \quad (8.6)$$

здесь P и D — соответственно вес и размер частиц;

q_1 — отношение количества каждой фракции шихты к предыдущей.

Вес i -й фракции в долях от веса частиц первой фракции P_1 будет равен:

$$P_i^0 = P_1 q_1^{i-1}, \quad (8.7)$$

Формулы (8.5) и (8.7) пригодны для определения размеров и веса частиц любой i -й фракции в долях от первой, наиболее крупной, величину которой для удобства следует принять за единицу.

Если вес всего сыпучего материала принять за 100 %, то содержание любой i -й фракции может быть определено из очевидного выражения:

$$P_i = \frac{P_i^0}{\sum P_n} 100, \quad (8.8)$$

где $\sum P_n$ — весовое количество всех фракций, каждая из которых выражена в долях от P_1 :

$$\sum P_n = \frac{P_1 - P_n q_1}{1 - q_1}, \quad (8.9)$$

После подстановки значений P_i^0 и $\sum P_n$ в формулу (8.8) получим:

$$P_i = \frac{q_1^{i-1}(1-q_1)}{1-q_1^n} 100. \quad (8.10)$$

Относительное количество A_i суммы первых i фракций в общей сумме всех фракций составит:

$$A_i = \frac{\sum P_i}{\sum P_n} 100 = \frac{1-q_1^i}{1-q_1^n} 100\%. \quad (8.11)$$

При бесконечном числе фракций $q_1^n \rightarrow 0$, поэтому:

$$P_{i,\infty} = (q_1^{i-1} - q_1^i) 100\%, \quad (8.12)$$

$$A_{i,\infty} = (1 - q_1^i) 100\%. \quad (8.13)$$

Очевидно, что и относительное количество первой фракции при $n \rightarrow \infty$ составит:

$$A_{1,\infty}^1 = (1 - q_1) 100\%. \quad (8.14)$$

Нетрудно показать, что при $i = 1$ формулы (8.12)–(8.14) тождественны.

Для определения q и q_1 привлечем кристаллографические представления и граничное условие «б», уподобив строение элементарной ячейки строению кристаллической решетки соединений и расположив зерна крупных и мелких фракций в узлах этой решетки.

Как известно, тип кристаллической решетки и плотность упаковки частиц зависят от соотношения их размеров. Наиболее плотную упаковку имеют частицы, образующие гексаэдрический многогранник. В этом случае одна частица меньшего размера окружена восемью более крупными, расположенными в вершинах куба, а объем пустот минимален (27,5 %). В таком гексаэдрическом многограннике (объемно-центрированной решетке) соотношение размеров мелких и крупных частиц может составлять 0,73–1,0. Наиболее устойчивая решетка соответствует нижнему пределу возможных соотношений, т. е. 0,73 (Попов..., 1972). Эта величина может быть принята за теоретическое отношение q размеров частиц смежных фракций. В соответствии с выражением (8.6) $q_1 = q^3 = 0,73^3 = 0,39$.

В табл. 8.2 представлен расчетный гранулометрический состав шихты с наименьшей (0,39) порозностью.

Таблица 8.2

Число фракций	Содержание i-тых фракций, %				
	1	2	3	4	5
∞	61,0	23,8	9,3	3,6	1,4
5	61,5	24,0	9,4	3,7	1,4
4	62,5	24,3	9,5	3,7	—
3	64,8	25,3	9,9	—	—
2	72,0	28,0	—	—	—

Как видно, результаты расчета по формулам (8.10) и (8.12) хорошо совпадают с приведенными выше опытными данными В.В. Охотина, что является доказательством объемноцентрированной упаковки зерен в реальной шихте и корректности условий «а»—«г».

Из этих же данных следует, что при бесконечно большом числе фракций весовое распределение частиц по ним близко к распределению при числе фракций 4 и 5. Этим числом можно ограничивать максимальное количество фракций для составления шихты с наименьшей порозностью.

Таким образом, из теоретических представлений следует, что частицы шихты упаковываются объемноцентрированно только при соотношении размеров частиц смежных фракций, равном 0,73. Однако, согласно анализу экспериментальных данных, весовое соотношение фракций, отвечающее этой упаковке зерен шихты, соблюдается при любом постоянном значении q , меньшем или равном 0,73. Например, В.В. Охотин получил свои результаты при отношении размеров мелких частиц к крупным, кратном 0,5. Аналогичные результаты получены автором в опытах с кварцевым песком при $q = 0,71$.

Можно предполагать, что при $q < 0,73$ в пространстве между крупными частичками находится не одна, а несколько мелких частиц с равным ей суммарным объемом. Следовательно, чем больше мелких частиц будет замещать одну крупную, т.е. чем меньше q , тем полнее они заполняют отведенное им пространство и снизят величину минимума порозности. Последнее подтверждается исследованиями В.В. Охотина, в опытах которого величина минимума порозности в смеси из двух-четырех фракций снижалась по мере уменьшения q , достигая наиболее низких значений при $q \leq 0,063$. Аналогичные результаты были получены и в наших опытах.

Выполненный теоретический анализ позволяет объяснить некоторые не совсем обычные практические результаты. В частности, при автоклавном производстве железорудных окатышей на цементной связке переход от одного тонкого гематитового (удельная поверхность

$S = 2700 \text{ см}^2/\text{г}$) к смеси грубого ($S = 109 \text{ см}^2/\text{г}$) и тонкого концентратов, взятых в отношении 2 : 1, позволил уменьшить коэффициент порозности окатышей, характеризующийся отношением объема пор к объему твердого материала, на 20 %. В результате, несмотря на уменьшение дисперсности рудной части шихты с 2700 до 970 $\text{см}^2/\text{г}$, прочность окатышей диам. 15 мм повысилась от 1000 до 2000 Н. Гранулометрический состав шихты, состоящей из грубого (60 %) и тонкого (30 %) концентратов и 10 % цемента с удельной поверхностью 6000 $\text{см}^2/\text{г}$, оказался весьма близким к расчетному (при $n = 3$). Аналогичные результаты получены при окусковании магнетитовых концентратов (Экспресс...)

Таким образом, иногда гранулометрический состав шихты оказывает более существенное влияние на прочность окатышей, чем дисперсность ее рудной части.

Показано также, что и цемент должен состоять из оптимальной совокупности мелких (менее 40 мкм) и крупных (до 80 мкм и выше) частиц в отношении 38 : 62 (Оптимальная..., 1975).

8.7. Механическая активация и смешение

компонентов шихты

Как известно, при хранении вяжущего его качество ухудшается, что связано с уменьшением объемных и поверхностных, в частности электронных, дефектов. Снижение количества поверхностных дефектов обусловлено адсорбцией на активных центрах поверхности газов (O_2 , H_2O , CO_2) (Fierens...)

Одним из эффективных способов повышения гидравлической активности вяжущего при безобжиговом окусковании является механическая активация (А. с. 605847, СССР). Теоретические основы ее рассмотрены в ряде работ. Отметим, в частности, что при механической активации поглощается упругая энергия и на контактах трущихся тел образуются точки с повышенной температурой, обусловленные слабой теплопроводностью твердых тел. Вследствие этого тепло не успевает отводиться в глубь тела и расходуется на сублимацию вещества и активацию молекул. После активации возбужденные молекулы быстро распадаются (продолжительность их жизни не превышает 10^{-4} с, что сопровождается переходом электронов с одного уровня на другой, выделением квантов света или разрывом связей, приводящим к появлению поверхностных зарядов, например свободных электронов, эмиссии их с поверхности и т.д. (Бутягин; Болдырев...; Boldyrev).

Повышенная химическая активность сохраняется достаточно долго и после того, как исчезнет основная масса возбужденных молекул. Она наблюдается до тех пор, пока не пропадут обусловленные механической активацией дефекты структуры, к числу которых относятся: 1) образование новой поверхности, диспергирование; 2) образование сдвиговых напряжений в решетке и искажений типа дислокаций; 3) образование твердого продукта механолиза. Следует отметить, что с увеличением поверхности связано всего несколько процентов изменения реакционной способности, остальной вклад обусловлен другими причинами (Болдырев, 1978). Если за источник механохимических превращений принять избыток свободной внутренней энергии системы, аккумулируемой при активации, то образцы сохраняют активированное состояние в течение по крайней мере нескольких дней. Независимо от природы дефектов их концентрация экспоненциально возрастает с уменьшением размера кристаллов (О взаимосвязи...; Полтораки).

Результаты активации вяжущего существенно зависят от типа порошкового агрегата и могут быть разными даже при одинаковых минералогическом составе и дисперсности. В некоторых работах показано, в частности, преимущество дезинтегратора и планетарной мельницы ударно-отражательного действия перед вибрационной и шаровой. Наиболее эффективны мельницы с повышенной энергонапряженностью (О механической...; Бобков...)

Следовало предположить, что при безобжиговом окусковании оказывать влияние может активация не только вяжущего, но и рудной части (шихты). Ранее этот фактор почти не учитывался. Имеются лишь исследования, посвященные механохимическим явлениям и процессам старения в системах, представляющих чистый оксид железа, кварц, оксиды алюминия и хрома, уголь, но не затрагивающие вопросы окускования.

Оценку степени изменения активности поверхности можно произвести, измеряя некоторые электрофизические параметры, характеризующие состояние электронной структуры поверхности. Нами для этой цели использованы методики определения работы выхода электрона и экзоелектронной эмиссии (ЭЭЭ), описанные в приложении 2.

Результаты измерений (рис. 8.12–8.13) показали, что изменение работы выхода электрона монокристаллов магнетита после мокрой шлифовки наиболее заметно в течение первого часа или нескольких десятков минут. Последующее изменение в течение двух суток менее существенно (рис. 8.12, а). Представление этих же данных в полулогарифмическом масштабе обнаруживает линейную зависимость изменения работы выхода электрона от продолжительности хранения. При сухой шлифовке наблюдается существенное изменение работы выхода за первые 20–25 мин, затем на кривой зависимости $\phi = f(t)$ выявля-

ется перелом, а работа выхода начинает уменьшаться и практически возвращается к исходному состоянию (рис. 8.12, б, кр. 2, 3). Указанный экстремальный характер изменения работы выхода электрона у этих образцов обусловлен, по-видимому, процессами релаксации электронной структуры активированной поверхности вследствие адсорбции кислорода и молекул воды.

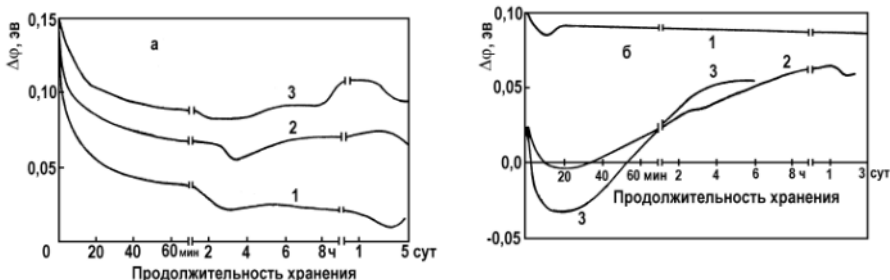


Рис. 8.12. Изменение работы выхода электрона после активации
а — в воде; б — на воздухе; 1—3 — номера образцов

Кривые зависимости термостимулированной эмиссии от температуры для железорудных концентратов Качканарского, Лисаковского ГОКов представлены на рис. 8.13. Интенсивность эмиссии активированного концентрата Качканарского ГОКа значительно выше, чем исходного неактивированного (рис. 8.13, а, кр. 1, 2). Кроме того, появляются низкотемпературные максимумы (50–100 и 100–130 °С), отсутствующие у неактивированного концентрата. Нагрев активированного концентрата до 400 °С приводит к опустошению центров эмиссии и к частичному отжигу дефектов. Уровень фотостимулированной эмиссии электронов до нагрева и после отжига уменьшается соответственно с 10^5 имп/мин до 10^2 имп/мин.

Кривая термостимулированной эмиссии для неактивированного ОМК (рис. 8.13, б, кр. 1) отличается от соответствующей кривой для качканарского концентрата меньшей интенсивностью пиков и их количеством. У активированного ОМК (рис. 8.13, б, кр. 2) наблюдается заметный пик интенсивности лишь в области сравнительно высоких температур (320–390 °С). Это обусловлено, по-видимому, возбуждением глубоко лежащих центров эмиссии, обладающих большими уровнями энергии активации, чем, например, у качканарского концентрата. Возможно, что этот факт связан с разложением остатков гидратных соединений железа, содержащихся в обжиг-магнитном концентрате.

Таким образом, полученные результаты показывают, что механическая обработка и последующее хранение существенно изменяют состоя-

ние поверхности рудного компонента. Ниже приводятся результаты технологических исследований, выявивших влияние сроков хранения компонентов шихты и их механической активации на качество окатышей.

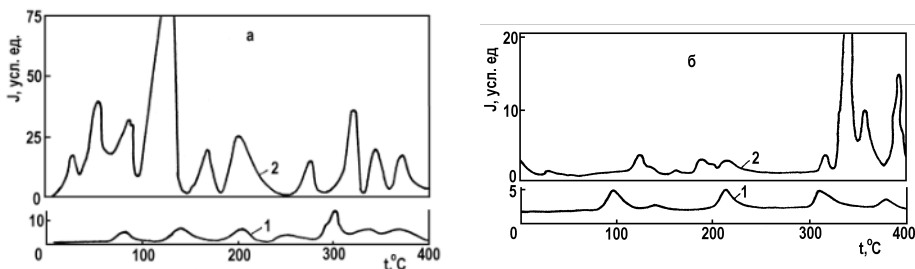


Рис. 8.13. Изменение активности (усл. ед.) экзoeлектронной эмиссии при нагревании неактивированного (1) и активированного (2) концентратов

а — качканарский концентрат; б — обжиг-магнитный концентрат

Выяснилось, что качество окатышей нормального твердения и пропаренных существенно зависит от продолжительности хранения измельченного ПЦК. Их прочность на клинкере 1–10-суточного хранения обычно составляла 70–85 % прочности, достигаемой при использовании свежемельченного ПЦК. На ПЦК трех-четырехнедельного возраста она снижалась до 45–60 %.

Из данных табл. 8.3 следует, что различия в условиях подготовки шихты могут более чем на порядок изменить прочность окатышей при пропарке. Наихудшие результаты (65 Н через 6 ч. пропарки) получены при ручном смешении цемента и концентрата. После 30 мин обработки шихты в стержневой мельнице прочность пропаренных окатышей повышается до 370 Н и еще более (до 525 Н) возрастает при дополнительной 15-минутной обработке цемента. При увеличении продолжительности совместной обработки цемента и шихты прочность постепенно увеличивается, достигая 860 Н, что в 13 раз больше прочности окатышей, полученных из шихты с ручным смешением компонентов. Заметна разница и при нормальном твердении активированной и неактивированной шихт (вдвое через 28 сут.)

Столь существенные отличия трудно объяснить другими причинами, например разницей в степени гомогенизации шихты. Так, в опытно-промышленных испытаниях (разд. 12.2) найдено, что коэффициенты вариации распределения СаО в шихте при ручном смешении составляют 5,6. В дезинтеграторе они равны 3,2–4,5, т.е. отличаются незначительно, а прочность пропаренных окатышей возрастает в несколько раз. Различия в прочности нельзя объяснить и доизмельчением

шихты или цемента в мельнице. В соответствии с поставленными автором опытами увеличение их удельной поверхности при подготовке шихты к окомкованию не превышало 20 %.

Таблица 8.3

Зависимость прочности (Н) окатышей от условий шихтоподготовки

Активация цемента, мин.	Активация шихты, мин.	Исходная прочность	Пропарка, ч		
			4	6	8
—	—	12,3	16	65	125
—	30	16,1	100	370	590
15	30	18,3	370	525	—
30	30	23,1	290	690	765
45	30	25,8	525	840	—
45	60	23,3	420	860	—

Таким образом, одним из наиболее существенных путей повышения качества окатышей является предварительная активация вяжущего с последующей относительно непродолжительной активацией шихты. В частности, нами предложен способ производства безобжиговых окатышей и брикетов, отличающийся тем, что с целью повышения их исходной прочности перед смешением с шихтой цемент механически активируют с увеличением поверхности на 10–15% (А. с. 605847, СССР). При механической активации шихты достаточно увеличение поверхности на 40–50 м²/кг.

Эффективность механической активации существенно зависит от структурно-текстурных особенностей рудной части. Наиболее эффективно ее применение при окомковании плотно-кристаллических природных магнетитовых концентратов, так как в этом случае обработка существенно увеличивает дефектность структуры. В случае сильного физико-химического взаимодействия продуктов гидратации с рудной частью значение активации падает. Более того, в опытах по окомкованию высокодисперсного ($S = 360 \text{ м}^2/\text{кг}$) обжиг-магнитного концентрата ограниченного обогащения со значительной первоначальной дефектностью структуры продолжительность активации шихты в мельнице более семи минут привела к снижению прочности окатышей, что объясняется весьма интенсивным взаимодействием в этой системе в начальный период твердения с появлением первичных пленок гидратных новообразований, затрудняющих последующую гидратацию вяжущего. Такие же результаты получали при активации высокодисперсных шихт на основе железосодержащих шламов.

Последующие исследования других авторов показали, что механическая активация улучшает также качество железорудных обжиговых окатышей (Влияние..., 1983).

В заключение следует отметить, что механическая активация твердой фазы является лишь одним из возможных видов физического воздействия на скорость химических превращений. В частности, показано, например, что гамма- и лазерное облучения исходных компонентов резко увеличивают прочность структур твердения в системе окись кадмия — вода (Исследование..., 1980). Активации может быть подвергнута и вода затворения, например в роторной мельнице при скорости вращения ротора 50—120 м/с (А. с. 833736, СССР).

8.8. Предварительная выдержка шихты и окатышей

Ранее предполагалось, что изменение свойств шихты и окатышей с цементной связкой в начальный период твердения незначительно, в связи с чем этот период получил название индукционного (Svensson, 1969). Однако физико-химические исследования автора в совокупности с его анализом современных представлений о механизме гидратации цементов (гл. 2—7) показали, что сразу после смешения влажных компонентов шихты получает развитие ряд процессов (образование геля с тиксотропной структурой, последующая потеря тиксотропности и т.д.), которые приводят к определенному изменению механических свойств шихты (окатышей).

Совокупность полученных данных позволила сформулировать правило, устанавливающее максимальную продолжительность хранения влажной шихты с вяжущим перед окомкованием. В соответствии с ним окомкование шихты необходимо заканчивать не позднее конца схватывания вяжущего, что соответствует возникновению кристаллической структуры твердения (А. с. 539973, СССР). До ее образования шихта обладает тиксотропными свойствами, т.е. механически разрушенная структура без снижения прочности обратимо восстанавливается (Труды...) После возникновения кристаллической структуры твердения ее механическое разрушение, например при окомковании, приводит к снижению прочности окатышей и расстройству процесса грануляции.

Сказанное подтверждается данными рис. 8.14, на котором показана зависимость прочности окатышей нормального твердения от продолжительности выдержки влажной шихты перед окомкованием. Видно, что оптимальная продолжительность выдержки составляет 4 часа. Она близка к определяемому стандартным методом «концу схватывания» цемента.

Еще более отрицательно сказывалась выдержка влажной шихты на показателях ускоренного твердения окатышей. При увеличении продолжительности вылеживания активированной шихты до 3,5—9,5 часа прочность пропаренных окатышей снизилась с 850 до 220—620 Н, значи-

тельная часть их была покрыта трещинами. Такой результат объясняется не только потерей тиксотропности, но и высокой интенсивностью процессов тепловыделения. Последние обычно получают максимальное развитие в первые 2–10 час. гидратации и опережают образование камневидной структуры. Нагрев образцов усиливал интенсивность тепловыделения, что приводило к растрескиванию окатышей.

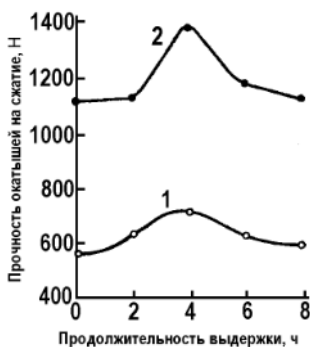


Рис. 8.14. Зависимость прочности окатышей нормального твердения от продолжительности выдержки влажной шихты перед окомкованием

1 — прочность через 7 дней;
2 — прочность через 28 дней

Если влажная шихта подвергалась активации перед окомкованием, то результаты пропарки и нормального твердения оставались практически неизменными. В частности, в первом случае при продолжительности выдержки 1,5–9,5 часа прочность окатышей составляла 690–840 Н. Это можно объяснить тем, что при механической активации шихты в мельнице поверхность частиц очищалась от продуктов гидратации, которые затем распределялись равномерно уже во всем объеме, а не только на поверхности частиц шихты, и не оказывали на последующую гидратацию заметного влияния. Очищенная поверхность частиц далее гидратировалась без существенных особенностей.

Активация влажной шихты непосредственно перед окомкованием является эффективным средством

повышения или восстановления ее химической активности.

Физико-механические свойства сырых окатышей также начинают изменяться сразу после их получения (рис. 8.15).

Видно, что при нормальной температуре характер изменения прочности окатышей на сжатие зависит от влажности среды. При абсолютной влажности прочность в первые четыре часа несколько понижалась, а затем начинала быстро возрастать (рис. 8.15, кр. 1). Поверхность образцов покрывалась тонкой пленкой и мелкими капельками воды, спустя некоторое время исчезающими. Конденсация воды и переувлажнение поверхности окатышей объяснялись тем, что температура последних вначале была ниже температуры окружающей среды. Избыточная влага с поверхности частично втягивалась внутрь образца, очевидно, до величины максимальной капиллярной влагоемкости. Уменьшение числа менисков понижало величину капиллярных сил, а

следовательно, и прочность окатышей до тех пор, пока не начинали играть решающую роль силы сцепления, обусловленные гидратацией цементной связи. Интенсивный рост прочности во влажной среде совпадал с концом схватывания цемента.

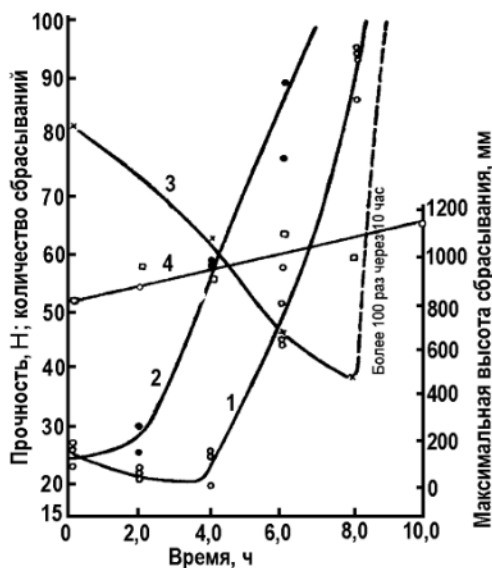


Рис. 8.15. Изменение физико-механических свойств окатышей при нормальной температуре в индукционный период

1 — прочность на сжатие при влажности среды 100 %; 2 — то же при влажности 60–70 %; 3 — количество сбрасываний с высоты 300 мм при влажности среды 60–70 %; 4 — максимальная высота сбрасывания при влажности среды 60–70 %

При относительной влажности 60–70 % прочность окатышей в первые 2 часа повышалась медленно, а затем ее рост становился гораздо интенсивнее. На рис. 8.15 кривая 2 выше кривой 1, однако в дальнейшем прочность окатышей, твердеющих во влажной среде, превышала прочность образцов, твердеющих на воздухе. Это объясняется тем, что при выдержке на воздухе окатыши не переувлажнялись, а, напротив, подсушивались, в связи с чем капиллярные силы сцепления в них возрастали. Кроме того, меньшее количество воды способствовало более быстрому насыщению раствора продуктами гидратации, поэтому образование структуры твердения начиналось раньше. Однако из-за общего недостатка влаги процесс гидратации был менее глубоким, что снижало конечную прочность окатышей.

Весьма характерна зависимость количества сбрасываний образцов до разрушения с высоты 300 мм (рис. 8.15, кр. 3). В первые 8 час. оно монотонно снижалось, а затем весьма резко возросло. Этот процесс можно связать с постепенным исчезновением у цементной связки тиксотропных свойств. Резкий рост кривой 3 после выдержки образцов в течение 8 час. следует объяснить началом образования кристаллизационной структуры твердения. Наступление этого момента можно принять за конец индукционного периода.

Максимальная высота сбрасывания окатышей в индукционном периоде монотонно возрастала с увеличением продолжительности выдержки.

Продолжительность выдержки окатышей при нормальной температуре оказывает существенное влияние на последующее твердение пропариваемых окатышей (табл. 8.4).

Таблица 8.4

Зависимость прочности пропаренных окатышей (Н)
от продолжительности предварительной выдержки

Продолжительность выдержки, ч	Продолжительность пропарки, ч			
	0	2	4	6
0	25,5	95,0	550,0	860,0
2	28,2	220,0	890,0	1150,0
	22,4	115,0	490,0	670,0
4	58,0	425,0	1010,0	1140,0
	22,6	320,0	890,0	1010,0
6	84,0	430,0	745,0	1180,0
	48,5	360,0	600,0	1060,0
8	146,0	780,0	780,0	1320,0
	91,0	610,0	790,0	1440,0

Примечание. Цифры в числителе — выдержка на воздухе; в знаменателе — выдержка в воздушно-влажной среде.

Оптимальная продолжительность выдержки на воздухе не превышала 2 часа. В воздушно-влажной среде неблагоприятными оказались именно первые 2 часа выдержки, снижающие прочность пропариваемых окатышей, что связано, по-видимому, с понижением исходной прочности образцов.

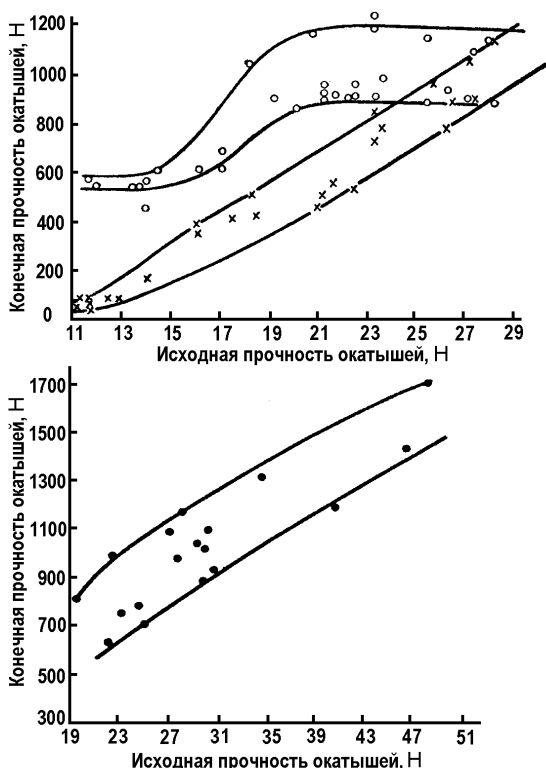


Рис. 8.16. Зависимость конечной прочности окатышей от исходной прочности

o — нормальное твердение в течение 7 суток, x — пропарка, • — пропарка с предварительной выдержкой на воздухе в течение 2 час

При продолжительности выдержки менее 8 час. более прочные пропаренные окатыши были получены при воздушном твердении, а при выдержке в течение более 8 час. — при воздушно-влажном. При достаточной продолжительности выдержки прочность пропаренных образцов превышала прочность окатышей нормального твердения в 7-дневном (1060 Н) и 28-дневном (1280 Н) возрасте.

Таким образом, наиболее целесообразна выдержка окатышей на воздухе продолжительностью не более 2 час. Благоприятное действие выдержки сказывается в основном на повышении исходной прочности образцов, что приводило к резкому росту их конечной прочности. Данные рис. 8.16 показывают, что качество пропаренных окатышей при одинаковой исходной прочности достаточно близко независимо от

того, была она достигнута сразу или же в результате предварительной выдержки. При исходной прочности окатышей 25 Н и более прочность пропаренных образцов достигала прочности окатышей нормального твердения семидневного возраста и даже превосходила ее.

В целом было установлено, что оптимальная продолжительность предварительной выдержки образцов в воздушной среде равна началу, а во влажной среде — концу схватывания цементной связки (А. с. 606517, СССР). Особенно эффективна предварительная выдержка применительно к окатышам с низкой исходной прочностью (не более 20 Н) (Lotosh..., Pat 4049435, USA).

Разработанные на основании физико-химических исследований режимы предварительной выдержки оказались более экономными, чем одно-четырехсуточная выдержка, принятая в Pat. 3214263 (USA) для брикетов перед автоклавированием. Интересно, что предварительная выдержка, равная по продолжительности концу схватывания цементной связки, предложена и для бетонов (Андарбаев).

8.9. Сушка и хранение образцов после тепловлажностной обработки

Ранее отмечено, что через определенный промежуток времени рост прочности окатышей, твердеющих во влажной среде, резко замедляется (разд. 8.2). Дополнительно увеличить ее после завершения гидратации можно последующим обезвоживанием.

Во-первых, при обезвоживании происходит перенос растворенного вещества в вершину контактной зоны (точку соприкосновения частиц) и выделение его в этом месте с образованием дополнительных прочных кристаллизационных контактов (Изучение..., 1973). Во-вторых, при удалении воды повышается прочность гелевой составляющей цементного камня, на 75—80 % представленной субмикрочисталлическими частицами двухкальциевого гидросиликата со средним размером 250—300 Å (Кравченко...) Повышение прочности гелевой составляющей происходит в результате уменьшения межплоскостных расстояний в слоистой структуре гидросиликатов кальция при удалении цеолитно связанной воды. Последняя удаляется в широком интервале температур вплоть до 900—1000 °С без перестройки решетки гидросиликатов кальция (Некрасов...)

Доупрочнение пропаренных окатышей в среде с пониженной относительной влажностью может быть осуществлено при нормальных и повышенных температурах.

При нормальной температуре и относительной влажности 60—70 % (естественная сушка) пропаренные окатыши превосходили по

прочности окатыши нормального твердения в 28-дневном возрасте (рис. 8.17, кр. 1 и 3). Особенно интенсивный прирост прочности (на 50–70 %) происходил в первый период после пропарки, продолжительность которого зависела от типа вяжущего. При использовании портландцемента этот период составлял 4–5 суток, а при использовании портландцементного клинкера — не более 3 суток.

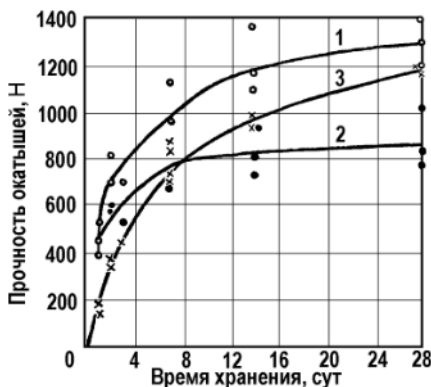


Рис. 8.17. Изменение прочности окатышей на портландцементной связке при обычных температурах

1 — пропаренные окатыши, относительная влажность 60–70 %; 2 — пропаренные окатыши, относительная влажность 100 %; 3 — окатыши нормального твердения, относительная влажность 100 %

Сушка с подогревом позволила сократить продолжительность доупрочнения пропаренных окатышей в неподвижном слое высотой 50 мм с нескольких суток до нескольких часов (рис. 8.18). Оптимальная температура сушки — 200–250 °С. Для достижения 75 % прироста прочности при 70, 95, 150 и 200 °С требовалось соответственно 420, 150, 90 и 30 мин. При температурах более 600 °С прочность окатышей понижалась.

Экстремальный характер зависимости прочности окатышей от температуры термообработки объясняется переходом от процесса преимущественного удаления свободной и цеолитной воды из гелеобразной части новообразований при сравнительно низких температурах к удалению химически связанной воды, входящей в кристаллическую их часть, при более высоких температурах. Действительно, по данным дериватографических исследований, в окатышах на цементной связке основными продуктами гидратации являются гелеобразные гидросиликаты кальция, кристаллические гидроокись и отчасти гидроалюминаты кальция.

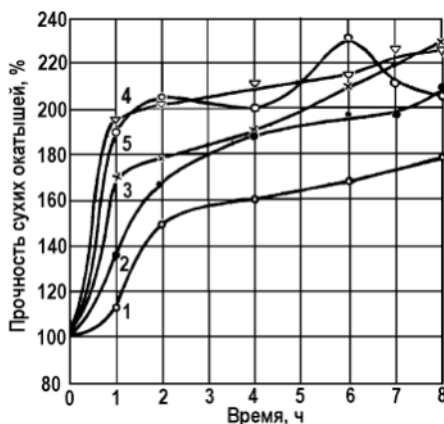


Рис. 8.18. Повышение прочности пропаренных окатышей при сушке

1 — температура сушки 70 °C; 2 — 95 °C; 3 — 150 °C; 4 — 200 °C; 5 — 250 °C

При нагревании окатышей до 100 °C удаляется преимущественно свободная влага, содержащаяся в микро- и макрокапиллярах цементной связки и рудной части окатышей, что сопровождается образованием дополнительных кристаллизационных контактов и повышением прочности образцов. Поскольку обезвоживание при температуре менее 100 °C осуществляется относительно медленно, то также медленно повышается прочность окатышей в этом температурном интервале.

При температуре 100–200 °C удаляется цеолитная влага из геля гидросиликата кальция, что сопровождается его уплотнением и упрочнением. При 200–400 °C разлагаются гидроалюминаты кальция, отчасти имеющие кристаллическое строение, поэтому, несмотря на продолжающееся уплотнение геля, прочность образцов возрастает не столь интенсивно, как при 100–200 °C. При 520–550 °C разлагается гидроокись кальция, что снижает прочность окатышей (температура газовой фазы составляет при этом 600 °C и более).

В общем случае положение и величина максимума прочности окатышей в зависимости от температуры определяются фазовым составом новообразований и количественным соотношением между кристаллической и гелеобразной частями их в цементном камне.

Для достижения наивысших показателей упрочнения необходимы оптимальные условия перехода от тепловлажностной обработки к сушке с подогревом. Первоначально полагали, что сушку нужно осуществлять при относительно небольших температурах, проводя ее последо-

вательно в два этапа (при 70–95 и 125–140 °С) с выдержкой 45–60 мин на каждом температурном интервале (А. с. 339583, СССР). Последующие исследования показали, что такой режим во многих случаях неоправданно увеличивает продолжительность сушки. Более общим оказался режим сушки, первую стадию которой ведут при 70–100 °С до содержания свободной влаги в окатышах, равного 2–5 %, а вторую стадию осуществляют при 100–500 °С, заканчивая при содержании свободной влаги 0,01–1,0 % (А. с. 606517, СССР). Здесь прирост прочности пропаренных окатышей по стадиям сушки составлял 10–20 и 60–80 %. Сушка в одну стадию при 100–500 °С приводила к недобору прочности на 20–30 %, что объясняется частичным разрушением структуры, обусловленным быстрым испарением больших количеств свободной влаги из образцов при повышенных температурах.

Прочность окатышей после сушки с подогревом, как и после естественной, находилась в прямолинейной зависимости от прочности пропаренных (коэффициент корреляции 0,95), а ее прирост также обычно составлял 40–100 %.

Сушка окатышей и брикетов как прием, повышающий их прочность, предусмотрена нами и для автоклавированных образцов (Lotosh..., Pat 4049435, USA). Независимо от нас сушка автоклавированных образцов предложена И.И. Ровенским с соавторами (Ровенский...) За рубежом способы безобжигового окускования автоклавированием и их последующую сушку с подогревом, заявлены позднее (Pat. 2308688, France; Pat. 54–43101 и 5–103702, Japan).

В общей теории твердения портландцементных вяжущих возможность существенного доупрочнения гидратированных образцов их сушкой с подогревом сформулирована значительно позднее (Осин...) без ссылок на работы предшественников (Лотош, 1986).

После сушки с подогревом прочность окатышей при хранении в течение одной-двух недель иногда снижалась, однако в последующие 2–3 недели вновь увеличивалась (табл. 8.5).

Спады более выражены у образцов с высокой прочностью. Снижение прочности, по-видимому, вызвано разложением и последующей гидратацией сульфоалюминатов кальция, при этом компенсационные возможности для поглощения внутренних напряжений у плотных окатышей более ограничены. О наличии разрушающих напряжений в структуре окатышей свидетельствуют, в частности, данные микрорентгеноспектрального анализа, зафиксировавшего развитие трещин, возникших в зернах железорудных концентратов при сушке. Другое объяснение (разд. 3.4) сводится к тому, что спад прочности вызван взаимодействием продуктов гидратации и железорудной части с образованием гидрогетита и гидроферритов кальция и их последующим разло-

жением. Увеличение прочности окатышей при хранении, вероятно, обусловлено дополнительной гидратацией минералов клинкера (разд. 3.3).

Таблица 8.5

Изменение прочности (Н) сухих окатышей различного минералогического состава при хранении

Рудная часть	Срок хранения, недель				
	0	1	2	3	4
1. Качканарский магнетитовый концентрат	1040	1060	1070	1050	1060
2. То же	1630	1480	1450	1480	1520
3. — " —	2140	1910	1780	1860	1870
4. — " —	2930	2310	2360	2650	2750
5. Обжиг-магнитный концентрат глубокого обогащения	1020	940	1220	1090	1070
6. То же	1540	1270	1070	1130	1400
7. — " —	2170	1980	1880	1660	1610
8. Обжиг-магнитный концентрат ограниченного обогащения	1320	1080	980	1170	590
9. То же	1660	1130	1040	1130	1060
10. — " —	2040	1700	1530	1570	1730
11. — " —	3030	3110	1500	1510	1590

В более поздние сроки (несколько месяцев и лет), как показало хранение окатышей опытно-промышленных партий на открытых площадках, их прочность монотонно увеличивается, например для окатышей из лисаковских обжиг-магнитных концентратов глубокого обогащения с 700 до 1200 Н. Это может обуславливаться последующей гидратацией цемента и карбонизацией новообразований.

8.10. Исходная прочность окатышей

Влияние исходной прочности безобжиговых окатышей на их конечную прочность было уже рассмотрено (см., например, рис. 8.16). Однако, в отличие от ранее рассмотренных факторов структурообразования, исходная прочность сама является зависимой величиной и определяется размером и влажностью образцов, влажностью исходной шихты, степенью активации ее компонентов и т.п. Одновременно она оказалась тем универсальным фактором, по величине которого можно су-

дить о тщательности подготовки шихты к окомкованию и прогнозировать показатели последующего твердения окатышей.

Увеличение исходной прочности окатышей, полученных из нормально комкуемой шихты, повышало их прочность при нормальном твердении и пропарке, причем более благоприятной было для последней. В частности, при исходной прочности порядка 30 Н и более прочность образцов ускоренного твердения достигала и превосходила прочность образцов нормального твердения в 28-дневном возрасте (рис. 8.19).

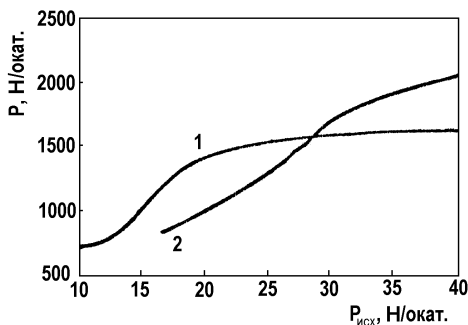


Рис. 8.19. Зависимость прочности P окатышей нормального (1) и ускоренного (2) твердения от исходной прочности $P_{исх.}$

Весьма существенное влияние исходной прочности связано с тем, что ее повышение обусловлено увеличением плотности (снижением пористости) образцов. Уменьшение расстояния между частицами шихты способствует более быстрому достижению необходимой степени пересыщения и, следовательно, ускорению гидратации. Кроме того, при низкой пористости требуется меньшее количество ново-

образований для заполнения пространства между частицами шихты, и большая часть вяжущего поступает на создание контактных (структурированных) зон, прочность которых выше (Попов..., 1982; Лукьянова...) Последним объясняется также более благоприятное влияние повышения исходной прочности на показатели пропарки, а не нормального твердения, поскольку с ростом температуры и плотности образцов вероятность возникновения контактных зон увеличивается.

8.11. Добавки

В шихтах безобжигового окускования может находиться определенное количество добавок (регуляторов твердения, флюсующих, углей и т.д.), оказывающих заметное влияние на результаты упрочнения. Вместе с тем их действие изучено недостаточно. До начала наших исследований имелись лишь сведения, что при упрочнении по способу фирмы Гренгесберг используют хлористый кальций в количестве 0,2 % от массы шихты (Svensson, 1969).

8.11.1. Добавки — регуляторы твердения

А.А. Байков и Н.И. Лямин делят добавки этого класса на две группы: 1) замедлители и 2) ускорители процесса гидратации. В более поздних работах (Бутг..., 1961) и (Саталкин...) выделена третья группа: добавки — ускорители процесса кристаллизации.

К замедлителям гидратации относят хорошо растворимые в воде соли, не вступающие во взаимодействие с вяжущим и продуктами его гидратации. Они, например хлористый натрий, снижают концентрацию воды в растворе и, в соответствии с законом действующих масс, замедляют скорость гидратации. К добавкам-ускорителям относят соли, реагирующие с одним из основных продуктов гидратации (гидроксидом кальция) и образующие с ним новое, менее растворимое соединение. Вследствие этого ионы Ca^{2+} выводятся из зоны взаимодействия, что способствует гидратации вяжущего. Конкретные механизмы действия как групп, так и каких-либо добавок в отдельности недостаточно изучены.

Здесь на примере шихты из качканарского концентрата и портландцемента, взятых в отношении 10 : 1 по массе, рассмотрено действие различных групп добавок-регуляторов твердения на упрочнение окатышей нормального твердения и пропариваемых. Пропаривание вели при 95 °С, спустя 2 часа после изготовления образцов. Необходимое количество добавок (марки «хч» или «чда») растворяли в воде, подаваемой на грануляцию.

Хлориды. Положительное влияние хлоридов на гидратацию цементного теста обычно объясняют тем, что они повышают растворимость извести и уменьшают переход в раствор кремнезема, вызывают быструю коагуляцию коллоидных фаз цементного теста, значительно интенсифицируют процесс кристаллизации продуктов гидратации (Изучение..., 1979). Однако влияние добавок на гидратацию цементного теста часто не совпадает с воздействием их на процессы твердения безобжиговых окатышей. В последнем случае сказывается высокая дисперсность и природа наполнителя.

Результаты упрочнения окатышей с добавками хлоридов приведены в табл. 8.6.

Как видно, хлориды в количестве до 0,2 % в большинстве случаев повышали конечную (через 28 суток) прочность окатышей нормального твердения. Особенно эффективной оказалась комплексная добавка, состоящая из хлорного железа и соляной кислоты (А. с. 393304, СССР). В ранние сроки твердения (через 7 суток) эффективность действия добавок была менее выраженной. Исключение составил хло-

ристый алюминий, оказавшийся инактивным. Одновременно он резко увеличивал исходную прочность образцов, что может быть использовано для повышения качества сырых окатышей. Однако дополнительные опыты показали, что повышение расхода хлоридов до 0,4–0,7 % снижает качество окатышей нормального твердения.

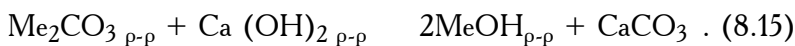
Таблица 8.6

Влияние хлоридов металлов на прочность безобжиговых окатышей

Вид добавки	Концентрация добавки, % от веса шихты	Прочность окатышей нормального твердения, Н		Прочность окатышей, Н			
		через 7 суток	через 28 суток	без пропарки	после пропарки		
					2 ч	4 ч	6 ч
Хлористый кальций	0,0	1240	1580	34,7	285	815	1310
	0,09	1110	1470	28,4	170	685	1150
	0,19	1470	1840	22,3	500	975	1140
Хлористый натрий	0,0	1040	1300	27,6	205	980	1120
	0,07	1090	1310	24,7	255	820	1200
	0,19	1010	1400	27,8	190	660	960
Хлористый калий	0,0	910	1260	27,2	215	875	1080
	0,08	940	1370	25,5	185	920	1060
	0,16	1080	1390	34,5	190	660	1120
Хлорное железо	0,0	1240	1580	34,7	285	815	1310
	0,06	1310	1600	34,1	165	570	940
	0,18	1410	1790	27,1	180	385	1030
Хлористый алюминий	0,0	1160	1350	28,1	195	1090	1170
	0,05	1100	1360	24,8	215	525	800
	0,18	1070	1250	53,5	270	470	600
Комплексная добавка (FeCl ₃ + HCl)	0+0	1160	1350	28,1	195	1090	1170
	0,11+0,07	1280	1780	30,5	175	440	760

Влияние хлоридов на процесс пропарки оказалось менее благоприятным, поскольку конечная прочность пропаренных образцов снижалась, особенно при введении хлоридов железа и алюминия. Таким образом, хлориды в малых концентрациях несколько повышают прочность окатышей нормального твердения, но отрицательно влияют на процесс пропарки.

Карбонаты. Добавление хорошо растворимых карбонатов щелочных металлов (натрия, калия) способствует переводу из раствора в осадок в виде весьма мало растворимого кальцита:



Это должно вызывать усиленную гидратацию цемента и ускорять упрочнение образцов. Предположение проверено серией опытов (табл. 8.7).

Таблица 8.7

Влияние карбонатов на упрочнение окатышей

Вид до- бавки	Концентра- ция до- бавки, % от веса шихты	Прочность окатышей нормального твердения, Н			Прочность окатышей после пропарки, Н		
		исход- ная	через 7 сут	через 28 сут	2 ч	4 ч	6 ч
Углекис- лый натрий	0,0	22,5	975	1380	110	535	985
	0,12	21,3	995	1350	385	815	980
	0,32	36,7	1100	1250	675	930	1030
	0,55	39,1	880	1080	580	585	680
Углекис- лый калий	0,0	20,8	1180	1590	410	1080	1220
	0,075	19,1	1280	1700	550	1110	1060
	0,26	20,4	1010	1190	605	785	800

Из табл. 8.7 следует, что добавление углекислого натрия (соды) снизило двадцативосьмисуточную прочность окатышей нормального твердения, особенно при расходе добавки более 0,50 %. Однако упрочнение пропариваемых образцов существенно ускорилось. При расходе соды до 0,32 % его продолжительность сократилась с 6 до 4 час. без снижения прочности окатышей. Увеличение расхода соды снизило прочность пропариваемых образцов.

Действие углекислого калия (поташа) оказалось аналогичным, однако ухудшение результатов наступило при более низком его расходе (0,26 %).

Следовательно, карбонаты щелочных металлов при расходе 0,1—0,3 % могут быть использованы для сокращения продолжительности пропарки окатышей (с 6 до 4 ч.)

Щелочи. В соответствии с правилом Ле Шателье гидроокиси щелочных металлов должны снижать растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе, а следовательно, повышать относительную степень пересыщения ее в растворе, приближать начало кристаллизации ее и ускорять этот процесс. По этой же причине сильно щелочная среда должна препятствовать более полному гидролизу алита, белита, алюмината и алюмоферритов кальция, способствовать преобладанию среди продуктов гидратации высокоосновных гидросиликатов кальция. Изложенное, в принципе, обуславливает ускоренное твердение цементных образцов

при введении щелочей. Однако их конечная прочность может снизиться вследствие уменьшения общего количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в связке и образования более основных гидросиликатов кальция, которые обладают невысокой механической прочностью (Саталкин...)

Опыты (табл. 8.8) в целом подтвердили правильность исходных посылок. Действие исследованных добавок оказалось качественно одинаковым и усиливалось в ряду гидроокись натрия — гидроокись калия — гидроокись лития.

Таблица 8.8

Влияние щелочей на упрочнение безобжиговых окатышей

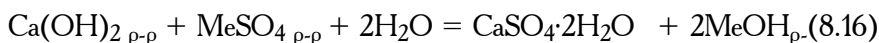
Вид добавки	Концен- трация добав- ки, % от веса шихты	Прочность окатышей нормального твердения, Н			Прочность окатышей после пропарки, Н		
		исходная	через 7 сут	через 28 сут	2 ч	4 ч	6 ч
Гидроокись натрия	0,0	25,8	1160	1420	110	535	985
	0,08	17,7	1170	1420	330	920	—
	0,16	18,3	1090	1440	325	1060	—
	0,26	13,4	955	1390	380	915	845
	0,44	20,6	825	1050	680	675	690
	0,89	37,3	620	720	590	615	615
Гидроокись калия	0,0	25,8	1160	1420	110	535	985
	0,08	16,7	1120	1440	170	825	—
	0,23	19,3	1040	1310	410	960	—
	0,70	36,4	950	1100	585	615	595
Гидроокись лития	0,0	20,8	1180	1590	410	1080	1220
	0,085	17,3	1270	1610	740	1110	—
	0,17	21,0	1180	1350	865	1030	—
	0,36	59,0	1200	1140	1010	1010	—

Небольшие добавки (0,05—0,25 %) щелочей натрия и калия несколько снизили исходную прочность, но существенно сократили продолжительность пропарки образцов (с 6 до 4 час). Интенсификация твердения была пропорциональна количеству щелочи. Повышение расхода этих добавок сверх 0,25 % снизило конечную прочность окатышей нормального твердения и пропаренных, а их исходная прочность увеличилась.

Действие гидроокиси лития оказалось еще более эффективным. При расходе ее 0,36 % прочность окатышей, превышающая 1000 Н, была достигнута через два часа пропарки.

Таким образом, щелочи оказались добавками, весьма существенно ускоряющими процесс пропарки. При оптимальном расходе их (не более 0,20 % от веса шихты) продолжительность этого процесса была сокращена до 2–4 час.

Сульфаты. Добавки сульфатов щелочных металлов могут улучшить процесс твердения цементной связки вследствие обменных реакций, в которых связывается гидроокись кальция и образуется гипс. Последний обычно повышает конечную прочность цементов. В результате реакций появляются также легкорастворимые гидроокиси, которые в соответствии с предыдущим должны ускорять процесс твердения:



Предположение проверено серией опытов с использованием сульфатов щелочных металлов (натрия, калия), а также железа. Было также предположено, что в последнем случае из-за образования плохо растворимой гидроокиси щелочность среды повысится несущественно и прочность образцов, следовательно, не возрастет. Опыты (табл. 8.9) в целом подтвердили сделанные предположения.

Таблица 8.9

Влияние сульфатов на твердение безобжиговых окатышей

Вид добавки	Концен- трация до- бавки, % от веса шихты	Прочность окатышей нор- мального твердения, Н			Прочность окатышей после пропарки, Н		
		исход- ная	через 7 сут	через 28 сут	2 ч	4 ч	6 ч
Сернокис- лый натрий	0,0	22,5	975	1380	110	535	985
	0,12	16,4	1110	1620	345	1120	1200
	0,23	21,7	1120	1550	465	1040	1090
	0,30	18,3	1180	1450	610	1040	1040
Сернокис- лый калий	0,0	20,8	1180	1590	410	1080	1220
	0,11	20,5	1280	1820	570	1130	—
	0,41	20,5	1260	1660	740	1050	—
Сернокис- лое железо	0,0	23,3	1300	1630	465	1140	1450
	0,22	30,6	1190	1680	215	1040	1160
	0,44	29,7	1100	1460	370	695	970

Из табл. 8.9 следует, что сульфаты щелочных металлов в малых количествах (до 0,15 %) повысили конечную прочность окатышей нормального твердения (на 15–20 % через 28 суток) и пропаренных окатышей (на 20 % через 6 ч и на 100–200 % через 2–4 ч). Продолжительность упрочнения пропаркой снизилась с 6 до 4 ч и менее. Увеличение расхода сульфатов щелочных металлов сверх 0,20 % еще более ускорило твердение пропариваемых образцов, но конечная прочность их, как и окатышей нормального твердения, начала снижаться.

Добавки сернокислого железа не только не интенсифицировали твердение образцов, но и ухудшили этот процесс, особенно при пропаривании.

Введение в шихту гипса (до 4,5 % от массы клинкера) не изменило прочности окатышей ускоренного твердения, но повысило ее на 40 % у образцов нормального твердения в 28-суточном возрасте. Из сульфатных добавка гипса при нормальном твердении оказалась наиболее эффективной.

Действие добавок-ускорителей кристаллизации, предложенных в 1951 г. Ю.М. Буттом, изучено меньше, чем добавок других классов. Часто кристаллическими затравками (0,5–3,0 %) служат искусственные или природные кристаллические ГСК. Нами в качестве добавки-ускорителя кристаллизации предложено использовать предварительно гидратированный цемент (А. с. 761590, СССР).

Исследовано также влияние ряда добавок на упрочнение окатышей со шлакопортландцементом (табл. 8.10). Хлориды кальция и натрия в количестве до 0,2 % от массы шихты не улучшили показателей пропарки, однако заметно повысили прочность окатышей нормального твердения после 6 сут (на 36–63 %) и 27 сут (до 18 %) выдержки. Хлорное железо в таких же количествах снизило прочность окатышей почти вдвое. Сода оказалась неактивной добавкой, гидроксид натрия ускорял процесс пропарки и повышал конечную прочность окатышей на 40–50 %. Сульфат натрия увеличил скорость твердения и несколько повысил конечную прочность окатышей ускоренного твердения и пропаренных.

В целом действие добавок при использовании шлакопортландцемента аналогично установленному для портландцемента.

Таблица 8.10

Прочность окатышей (Н) на шлакопортландцементной связке
при использовании добавок
(предварительная выдержка 2 ч, расход связки 12,5 %)

Тип добавки	Количество добав- ки, %	Пропарка, ч				НТ, сут		P ₆ + сушка
		0	2	4	6	6	27	
Хлористый кальций	0,0	32,0	95	310	450	675	1180	1160
	0,1	33,5	110	285	445	920	1280	760
	0,2	33,0	90	250	500	1030	1380	875
Хлористый натрий	0,1	41,9	110	320	585	1100	1360	1080
	0,2	35,6	100	280	530	1030	1130	—
Хлорное железо	0,0	49,8	230	430	615	960	1100	935
	0,1	43,8	130	295	560	775	795	885
	0,2	37,0	115	215	315	885	960	555
Углекислый натрий	0,0	49,8	230	430	615	960	1100	935
	0,12	47,9	210	495	690	975	1000	—
	0,17	45,0	220	550	650	955	1020	—
Гидроксид натрия	0,0	32,2	150	340	630	740	770	1100
	0,10	33,0	260	715	895	—	—	—
	0,13	32,0	315	735	900	1050	1130	—
	0,15	31,3	360	660	870	—	—	—
Сульфат натрия	0,0	32,2	150	340	630	740	770	1100
	0,12	36,3	245	535	770	—	—	—
	0,18	36,3	220	565	760	—	—	1130

8.11.2. Флюсующие добавки

Результаты исследований по влиянию флюсующих добавок носят в основном качественный характер, поскольку опыты с целью сокращения объема исследований не всегда ставили в оптимальных условиях. Как связку использовали ПЦК, рудной частью служил обычно обжиг-магнитный концентрат глубокого обогащения.

Известь и известняк. Опыты показали, что известь в количестве до 4,0 % не снижала и даже повышала прочность окатышей ускоренного и нормального твердения, особенно в 7-дневном возрасте. Добавки ее сверх 4,0 % приводили к схватыванию шихты, затруднениям при окомковании и снижению прочности окатышей ускоренного твердения (схватывание можно ликвидировать введением хлорного желе-

за). Лучшие результаты получили при раздельном введении извести и цемента в шихту.

Влияние извести на процессы упрочнения может быть и резко отрицательным, что установлено опытами с качканарским магнетитовым концентратом. Введение даже 0,5 % извести снизило прочность окатышей в 7–28-дневном возрасте с 850–1100 до 550–750 Н, а пропаренных — с 690 до 1200 Н. Отрицательное влияние извести отмечено также при ее введении в портландцементное тесто (Ратинов..., 1968).

Столь существенные различия во влиянии извести на упрочнение окатышей из железорудных концентратов разного минералогического состава объясняются особенностями механизма их структурообразования (гл. 3). Введение извести в магнетитовые окатыши, в соответствии с правилом Ле Шателье, замедляет гидратацию ПЦК, поскольку она сопровождается образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидратация ПЦК в окатышах из обжиг-магнитных концентратов проходит без образования или с минимальным количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поэтому введение извести сказывается не столь отрицательно, а ее взаимодействие с развитой поверхностью обжиг-магнитного концентрата может повысить прочность окатышей (разд. 3.2 и гл. 4).

Исследовано также упрочнение окатышей с добавками известняка. Удельная поверхность концентрата, ПЦК и известняка составляла соответственно 300, 390 и 460 м²/кг. Изменение расхода известняка от 2 до 6–8 % незначительно влияло на прочность окатышей после нормального твердения, пропарки и последующей сушки. Дополнительные опыты показали, что повышение его удельной поверхности до 550 м²/кг или снижение (до 250 м²/кг) уменьшало прочность окатышей. Можно полагать, что добавка известняка оптимальной крупности в количестве до 8,0 % не ухудшает прочность окатышей. Их основность достигает при этом 1,0. Следует отметить, что в исследованиях с чистым цементным тестом установлено положительное влияние добавок 10–40 % известняка (Soroka...; Влияние..., 1978), что связано с действием его частиц как центров кристаллизации новообразований, прежде всего портландита (Бутт..., 1972). Это согласуется с данными работы (Тимашев...), в которой показано ориентационно-структурное соответствие различных граней и плоскостей CaCO_3 с ГСК, C_3AH_6 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В случае пористого известняка преобладающим фактором оказывается образование и разложение моногидрокарбоалюмината кальция $\text{C}_3\text{ACH}_{11}$ и интенсивное развитие процессов диффузии в зоне контакта заполнителя и вяжущего (Любимова..., 1972).

Добавки, содержащие кальций и магний. Из этой группы добавок изучено влияние доломита и сидерита.

Ниже излагается часть результатов по упрочнению окатышей с доломитом ($S = 460 \text{ м}^2/\text{кг}$). Действие его оказалось весьма благоприятным при ускоренном твердении. При расходе доломита 8–12 % прочность окатышей после 8 ч пропарки возросла с 910 до 1190–1900 Н, а после последующей часовой сушки — с 1160 до 1790–3030 Н. Продолжительность пропарки при введении 8,0 % доломита может быть снижена до 4 ч, поскольку прочность окатышей к этому времени превышает 700 Н, что, с учетом последующей сушки, достаточно для получения окатышей с высокими механическими свойствами. Оптимальная дисперсность доломита по данным дополнительных исследований составила 270–460 $\text{м}^2/\text{кг}$.

Известно, что доломит (доломитизированный известняк) повышает также прочность бетонов (Pat. 4026716, USA).

Особенность твердения окатышей с доломитом в нормальных условиях состояла в резком снижении их прочности в 28-суточном возрасте. Возможная причина заключается в том, что доломит является расширяющейся добавкой, а образцы нормального твердения имеют более тонкую пористую структуру, чем пропаренные (Баженов...). Однако при удельной поверхности доломита менее 270 $\text{м}^2/\text{кг}$ (175–220 $\text{м}^2/\text{кг}$), когда его влияние незначительно, снижения прочности не наблюдалось.

Опыты с добавками сидеритов показали, что 2–6 % необожженной руды с удельной поверхностью 560 $\text{м}^2/\text{кг}$ (состав см. в приложении 1, строка 15) снижают, а 8–12 % ее повышают прочность окатышей ускоренного твердения. При нормальном твердении наблюдали снижение прочности при расходе руды до 6–8 % и повышение при ее более высоком расходе. Обоженная руда ($S = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$, состав см. в приложении 1, строка 20) снижала прочность.

Двойное влияние необожженной руды можно объяснить тем, что ее введение снижает количество вяжущего в шихте, однако затем решающее (положительное) влияние оказывает повышение содержания в шихте оксида магния. Отрицательное действие обожженной руды обусловлено снижением гидравлической активности оксида магния в ней при термообработке и загрязнением руды углеродом.

Фтористый кальций. Введение в окатыши этой добавки (в виде флюоритового концентрата, содержащего 94 % CaF_2) показало, что даже в относительно небольших (0,5–2,0 %) количествах она вдвое снижает прочность окатышей ускоренного твердения, но в 2–3 раза увеличивает прочность образцов нормального твердения в 28-суточном возрасте. Механизм ее действия, по-видимому, аналогичен действию хлоридов (разд. 8.11.1).

Глиноземсодержащие добавки. Одна из задач исследований предусматривала создание вяжущего с кремниевым модулем, отвечающим

требованиям комплексной переработки руд ЛисГОКа с получением доменных высокоглиноземистых шлаков, пригодных для извлечения алюминия, и белитового шлама как исходного компонента для производства портландцемента (Народнохозяйственная...; А. с. 773108, СССР; Комплексное..., 1972). Задачу по созданию необходимого вяжущего решали, смешивая портландцементный клинкер с глиноземсодержащими добавками: красным шламом, глиноземистым цементом, бокситовой рудой (химический состав см. в приложении 1, строки 21, 22, 23).

Выяснилось, что красные шламы в количестве 2–4 % от вяжущего практически инактивны, а при 8–10 % почти в 5 раз снижают прочность окатышей нормального твердения. Глиноземистый цемент (в окатышах из качканарских концентратов) ухудшал результаты упрочнения почти вдвое уже при доле от вяжущего порядка 7,5–12,5 %. Его отрицательное действие может быть объяснено присущей ему повышенной экзотермичностью, что приводит к деструктивным явлениям при упрочнении.

При замене до 20 % ПЦК бокситовой рудой прочность окатышей практически не изменялась. Кремниевый модуль такой связки близок к нему в обжиг-магнитном концентрате глубокого обогащения, и ее применение позволяет использовать окатыши в комплексной схеме переработки. Эта новая связка, названная низкомодульным цементом (НЦ), имеет оптимальную удельную поверхность порядка $330 \text{ м}^2/\text{кг}$. Большие или меньшие ее значения заметно снижают прочность окатышей. Лучшим вариантом смешения компонентов этого вяжущего является ручное. Смешение в стержневой мельнице ухудшало его качество, что обусловлено развитием механохимических процессов, приближающих низкомодульный цемент по свойствам к глиноземистому (А. с. 773108, СССР).

Фосфорная руда. В рамках упомянутой выше схемы комплексной переработки руд ЛисГОКа предусматривается, что фосфатшлаки сталеплавильного производства должны содержать не менее 16 % P_2O_5 , что эквивалентно содержанию фосфора в чугунах порядка 1,8–2,0 %. Такие шлаки могут быть использованы в качестве фосфорных удобрений. Однако из лисаковского обжиг-магнитного концентрата можно выплавить чугун только с 1,3–1,4 % Р, поэтому предложено добавлять в шихту фосфориты (Волков...)

Как показали исследования, фосфаты в количестве до 2,0 % незначительно снижали прочность пропаренных и ускоренного твердения окатышей, при их расходе 4–12 % снижение составляло 25–40 %. При нормальном твердении отрицательного действия фосфорной руды не отмечено. Поскольку при 2,0 % ее содержание P_2O_5 повышается на 0,40–0,44 %, то этого достаточно для изготовления окатышей,

имеющих более 2,2 % P_2O_5 , что позволяет получить кондиционный фосфат-шлак. Факт отрицательного влияния фосфоритов при пропарке окатышей согласуется с данными работы (Веп-Дог...), в которой найдено, что при содержании фосфоритов в цементе 2,25 % и более замедляется процесс гидратации C_3S . Лишь в высокомагнезиальный портландцемент (до 4,3 % MgO) можно ввести 2,0–2,5 % P_2O_5 , не ухудшая его активности (Недудев...)

Таким образом, исследования показывают, что, используя флюсующие добавки, можно получить безобжиговые окатыши, химсостав которых, основность, кремниевый модуль, прочностные и другие характеристики изменяются в широких пределах. При этом содержание железа в безобжиговых окатышах не ниже, чем в обжиговых с равными основностью и кремниевым модулем (Чесноков..., 1980, 10).

8.11.3. Уголь

Изложенные в главе 5 данные показывают, что специфические свойства рудоугольных шихт требуют разработки специальных приемов их окомкования и упрочнения. Ниже приводятся некоторые результаты соответствующих исследований.

Результаты упрочнения рудоугольных окатышей из качканарских железорудных концентратов с 10 % ПЦК показали, что прочность окатышей ускоренного твердения из механически активированной шихты уже при 2–4 % тощего угля Краснобродского карьера (Кузбасс) снижалась минимум в три раза. Опыты с введением 2–7 % Ирша-Бородинского полукокса в ядро окатышей также не дали положительных результатов. Окатыши разрушались по границе ядро-оболочка даже при медленном нагревании. Прочность образцов нормального твердения без применения специальных технологических приемов ухудшилась примерно вдвое независимо от крупности угля, вводимого в шихту.

Очевидно, что влияние угля можно уменьшить приемами, снижающими его сорбционную емкость. В общем виде они могут быть сведены к увеличению крупности угля, вводимого в шихту, к затруднению его контакта с остальными компонентами, к предварительной обработке высокодисперсными добавками. В последнем случае блокируются наиболее активные в химическом отношении частицы углерода. Опытные данные подтвердили правомерность высказанных предположений.

В условиях нормального твердения в тех случаях, когда уголь вводили после активации остальных компонентов шихты (затрудняли его контакт с вяжущим), прочность окатышей почти не снижалась. При этом, в соответствии со способом автора (А. с. 539975, СССР), наи-

более подходящей оказалась фракция угля с размером частиц 1,5–0,15 мм. Более крупные частицы при окомковании сегрегировали, а мелкие заметно снижали прочность. Способ позволил ввести до 8–10 % угля при снижении прочности образцов не более, чем на 10–20 %.

Прочность окатышей ускоренного твердения удалось повысить, подвергая углеродсодержащий компонент специальной обработке. С этой целью уголь смешивали с частью вяжущего, полученную смесь гидратировали, а затем вводили в шихту. В частности, смешав 3 % угля с 3 % ПЦК и 15–20 % руды, выдержав смесь при нормальной температуре в течение 1 сут и затем введя ее в шихту, удалось повысить прочность окатышей до 950 Н без увеличения общего расхода связки (12,5 %) в них (А. с. 1022499, СССР).

Зависимость прочности окатышей от сорта угля не выявлена, хотя опробованы различные восстановители: тощий уголь Краснобродского карьера Кузбасса ($w^p = 0,24 \%$, $A^c = 11,9 \%$, $A^c = 17,8 \%$), Ирша-Бородинский (соответственно 2,1; 21,6; 5,6 %) и Бочатский (4,77; 2,79; 2,9) полукокс.

Результаты, аналогичные рассмотренным, получены и при упрочнении окатышей на известковой связке (в условиях автоклавной обработки). В опытах применили одностадийную схему подготовки шихты с использованием циклонной пыли (разд. 11.2.2). Активность шихты по извести составляла 6,5 % при содержании углерода 4,0 %. Уголь существенно снижал прочность окатышей, причем его отрицательное влияние усиливалось с увеличением степени измельчения концентрата. Введение угля после механической активации повышало прочность автоклавированных образцов.

В заключение отметим, что отрицательное влияние угля выявлено и при изготовлении промышленной партии рудугольных автоклавированных окатышей (разд. 11.2.2), а также зарубежными исследователями при окусковании отходов металлургического производства способами Гренгколд (George...) и автоклавным (The production...)

8.12. Особенности окомкования

с цементными связками

В процессе исследований был выявлен ряд особенностей окомкования с цементными связками.

Выяснилось, что механическая прочность сырых окатышей на цементной связке выше, чем сырых обжиговых. При одинаковых условиях подготовки шихты и окомкования окатыши-сырцы на цементной

связке имели прочность на сжатие 25–30 Н и более, тогда как у сырых обжиговых она составила 12–19 Н.

Различными оказались и требования к степени измельчения материалов: сравнительно крупные комки (10–20 мм) на цементной связке можно уподобить бетонам со специфическим наполнителем — металлургической шихтой. В частности, кинетические кривые роста прочности портландцемента и безобжиговых окатышей на этой же марке цемента весьма близки друг к другу (рис. 8.20). В то же время известно, что при изготовлении бетона величина зерен мелкого наполнителя (кварцевого песка) не допускается меньше 0,15 мм, а его количество не должно превышать 5,0 % (Бутт). В противном случае мелкие частицы обволакивают зерна наполнителя и препятствуют сцеплению их с цементом, вследствие чего возрастает расход цемента для покрытия большей поверхности мелких зерен и предотвращения склеивания их друг с другом. Сказанное позволяет заключить, что в безобжиговых методах окускования необходимо стремиться к окомкованию грубых материалов. Более высокие силы сцепления частиц шихты, содержащей цементную связку, в принципе позволяют это условие выполнить.

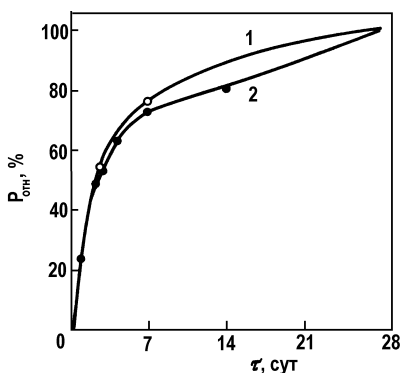


Рис. 8.20. Зависимость относительной прочности портландцемента и брикетов на портландцементной связке от продолжительности твердения. Прочность через 28 сут принята за 100 %

1 — портландцемент М500, испытания по ГОСТ 31041; 2 — брикеты из качканарского железорудного концентрата, расход цемента М500 — 9,1 %, влажность брикетов 8,0 %; твердение во влажной атмосфере при 13–18 °С

Действительно, опыты показали, что грубые концентраты (удельная поверхность S равна 230 и 270 см²/г) окомковываются очень быстро, обычный концентрат ($S = 1230$ см²/г) — быстро, а с удельной поверх-

ностью 2220 и 2950 см²/г — несколько хуже. Неудовлетворительные результаты получены на шихте с удельной поверхностью 4520 см²/г. Окатыши в этом случае были неправильной формы, хотя имели весьма высокую (около 65 Н) исходную прочность, обусловленную, вероятно, развитием процессов «схватывания» в высокодисперсной шихте. Оптимальная дисперсность концентрата при пропарке составила 1400—2500 см²/г. Удовлетворительные результаты были также получены при более грубом материале (500—1400 см²/г) и неудовлетворительные — при дисперсности концентрата более 3000 см²/г.

При разработке метода Гренгколд низкотемпературного упрочнения железорудных окатышей на цементной связке установлено (Svensson, 1969), что последние можно получать из грубых концентратов или их смеси с мелкими. В так называемом процессе КОБО автоклавного упрочнения железорудных окатышей, разработанном в Швеции, используется шихта, состоящая из 2 частей грубого и 1 части мелкого концентрата. Найдено, что снижение тонкости измельчения концентрата с 2630 до 1160 г/см² уменьшает расход связующего и повышает качество окатышей (Kihlstedt, 1968; Kihlstedt, 1970). Однако этот эффект в соответствии с (Лотош, 1974) может быть объяснен также улучшением гранулометрического состава шихты и, как следствие, понижением ее пористости и увеличением объемного веса.

Возможность снижения требований к тонкости измельчения материала применительно к грануляции медных сульфидных шихт, содержащих сульфатные цементы, показана еще раньше (Окунев..., 1966, 5). Было установлено, что в этом случае процесс окомкования не нарушался при средневзвешенной крупности частиц исходного материала до 2,4 мм. Без цементной добавки процесс окомкования такой крупной шихты полностью нарушался.

По нашему мнению, отмеченные выше особенности окомкования с цементными связками объясняются характером сил, обуславливающих сцепление частиц. При обычных способах окомкования (Коротич, 1966) оно осуществляется вследствие физического (капиллярного и молекулярного) взаимодействия. При грануляции с цементными связками сцепление частиц обеспечивают в основном химические связи, которые, как известно, превосходят физические силы (иногда на два порядка и более) (Жуховицкий...).

Во многих случаях безобжигового окускования весьма эффективным приемом повышения качества комков является механическая активация шихты или ее компонентов, которая ведет к накоплению дефектов в поверхностном слое частиц (Kudriawzeva...; Савинкина...) и удалению с них экранирующих пленок, что резко увеличивает реакци-

онную способность шихты и конечную прочность образцов или снижает продолжительность упрочнения.

По нашим данным, механическая активация магнетитовой шихты может повысить прочность пропаренных окатышей в 15 раз. Механическая активация шихты, состоящей из медного сульфидного концентрата и извести, позволила сократить продолжительность автоклавной обработки брикетов с 8 до 2 ч (Ушаков..., 1976). Активация может быть выполнена в стержневых мельницах (Svensson, 1969), вибромельницах (Ушаков..., 1976) и ряде других агрегатов.

Важная особенность безобжиговых способов окомкования заключается в том, что они достаточно универсальны по отношению к шихтам различных химического и минералогического составов. Если нет сильно выраженного химического взаимодействия между продуктами гидратации и рудной частью шихты, то прочность твердеющих образцов определяется обычно типом и качеством связующего и в меньшей степени природой окусковываемого сырья. К такому выводу приводят результаты окускования различных железорудных шихт (Svensson, 1969; Лотш, 1973, 6) и медных сульфидных шихт (Окунев..., 1966, 5; Окунев..., 1966, 21; Использование..., 1974). Эта особенность безобжигового окускования позволяет разрабатывать технологии, приспособленные для стабильной переработки сырья с широко изменяющимся химическим и минералогическим составами.

Однако роль рудной части в процессах безобжигового окускования в отдельных случаях может быть заметной, так как известно, какое существенное влияние на прочность цементного камня оказывает так называемая контактная зона, образующаяся в результате взаимодействия продуктов гидратации с наполнителями. Из компонентов металлургических шихт с продуктами гидратации портландцементного теста активно могут взаимодействовать известняк и кварц (Любимова..., 1971; Бутт..., 1972; Любимова..., 1972; Javelas...; Бабаев...; Soroka...). Плотные наполнители выполняют роль активной подложки, облегчающей процесс кристаллизации новообразований, при этом в результате эпитаксии (срастивания) продуктов гидратации и подложки образуется прочный межфазный контакт. В случае пористых заполнителей интенсивное развитие в зоне их контакта с вяжущим получают процессы диффузии новообразований в поры, что оказывает еще более сильное влияние на рост прочности, чем эпитаксия. В обоих случаях наполнители ослабляют или устраняют периодические спады прочности, наблюдаемые при твердении цементов в их отсутствие (Любимова..., 1972).

Прочность контактных зон меняется со временем (Любимова, 1966). В первом периоде (15–40 сут) она выше, чем в объеме. Во втором периоде (15–30 сут) микротвердость контактных зон снижает-

ся, хотя и превышает ее значения в объеме примерно в 2–3 раза, а в третьем — снова повышается до первоначального уровня. Общая продолжительность трех периодов оставляет 4–4,5 мес.

Предполагается, что при расположении зерен наполнителя друг от друга на расстоянии порядка 40–50 мкм прочность цементного камня в основном определяется прочностью контактных зон (Есипова...) Такие расстояния характерны для металлургических шихт, поэтому вклад контактных зон в общую прочность безобжиговых комков может оказаться значительным.

Существенная особенность безобжиговых методов окускования состоит также в том, что необходимо определенное соответствие во времени между процессами окомкования и гидратации вяжущего. Грануляция должна быть завершена до того, как вяжущее потеряет тиксотропность, т.е. способность к обратимому восстановлению механически разрушаемой структуры. Если при окомковании или до него успевает возникнуть кристаллическая структура гидратных новообразований, то результаты грануляции и последующего упрочнения окатышей ухудшаются. По нашим представлениям исчезновение тиксотропности совпадает с концом «схватывания» вяжущего, в связи с чем и предложено производить гидратацию в момент, соответствующий концу схватывания цементной связки (А. с. 539973, СССР).

На рис. 8.14 представлены наши данные, показывающие зависимость прочности железорудных окатышей на портландцементной связке от времени выдержки влажной шихты перед окомкованием. Эти результаты показывают, что действительно имеется оптимальное время выдержки влажной шихты перед окомкованием, равное в данном случае 4 ч и совпадающее с концом схватывания, которое для использованного в опытах портландцемента также составляло 4 ч. Конец схватывания можно регулировать изменением дисперсности и минералогического состава вяжущего, введением добавок, влажностью шихты и т.п.

И, наконец, необходимо отметить, что безобжиговое окускование позволяет сохранять неизменным состав шихты. Именно эта особенность в некоторых случаях ставит методы безобжигового окускования вне конкуренции, в частности при подготовке медных сульфидных шихт к медно-серной плавке (Ушаков..., 1962).

8.13. Резюме

На примере системы железорудный концентрат — портландцемент и ряда других выявлены факторы, позволяющие эффективно регулиро-

вать продолжительность процесса структурообразования и прочностные характеристики окатышей.

Установлено, что на структурообразование наиболее существенное влияние оказывают температура и влажность среды, механическая активация шихты, т.е. факторы, составляющие основу принципа ускоренного твердения.

Влияние температуры гидратации наиболее существенно при ее возрастании от комнатной до 100 °С. Продолжительность упрочнения в этом случае сокращается с нескольких дней до нескольких часов. Высушивание образцов до окончания процесса гидратации приводит к снижению их прочности на порядок и более.

Механическая активация шихты и ее компонентов в отдельных случаях позволила более чем на порядок повысить прочность окатышей. Она сопровождается изменением энергетического уровня поверхности активируемых материалов. В частности, резко возрастает экзоэлектронная эмиссия с их поверхности и изменяется работа выхода электрона. Увеличение внешней поверхности при механической активации составляет обычно на более 10–15 % от исходной. Эффективность активации снижается при окусковании высокодисперсных материалов, вступающих в заметное физико-химическое взаимодействие с вяжущим и продуктами его гидратации.

Выявлен значительный (как правило, не менее 1,5–2,0 раз) эффект доупрочнения образцов сушкой после достижения ими постоянных или близких значений прочности при гидратации, определены оптимальные температуры сушки (обычно 200–300 °С).

Помимо факторов, составляющих основу принципа ускоренного твердения, на структурообразование окатышей заметное влияние оказывает ряд других, в частности свойства шихты (химико-минералогический и гранулометрический составы, крупность частиц, влажность).

Наиболее заметные результаты получены при умеренном взаимодействии продуктов гидратации с рудной частью, приводящем к увеличению количества связки и возникновению контактных зон. Интенсивное взаимодействие обуславливает появление в начальный момент гидратации плотного слоя новообразований, блокирующего доступ воды к поверхности вяжущего и замедляющего его гидратацию.

Добавки-регуляторы твердения, представленные хлоридами, карбонатами, гидроксидами и сульфатами металлов, часто в долях процента от массы шихты, позволяют существенно (до нескольких раз) изменять продолжительность твердения и прочность образцов, а флюсующие добавки обеспечивают получение окатышей в широком интервале основности, кремниевого модуля и других характеристик.

Зависимость исходной и конечной прочности образцов от влажности имеет экстремальный (с максимумом) характер. Скорость смачивания не лимитирует процессов окомкования и упрочнения, однако величина водопоглощения материалов играет заметную роль. Гидрофильные и гидрофобные материалы упрочняются неудовлетворительно, лучшие результаты получены при окомковании материалов с промежуточными значениями величин водопоглощения.

Аналогичный экстремальный характер имеет зависимость прочности окатышей от удельной поверхности концентрата вяжущего и шихты. При этом при равной степени измельчения различные типы железорудных материалов имеют существенно отличные удельные поверхности.

Для расчета оптимального гранулометрического состава шихт с наименьшей порозностью выведены общие аналитические зависимости.

Результаты исследований позволили выявить некоторые закономерности процессов структурообразования железорудных окатышей. К их числу относятся: 1) увеличение сил сцепления в шихте при введении вяжущих уже в начальный период структурообразования примерно на порядок, переход первоначальной коагуляционной структуры новообразований в кристаллизационную с потерей шихтой тиксотропности и со скачкообразным изменением физико-механических свойств окатышей; 2) необходимость завершения процесса окомкования до потери шихтой тиксотропности; 3) возможность интенсивного нагрева окатышей-сырцов без их деструкции после образования кристаллизационной структуры твердения.

На основе и с учетом изложенных выше закономерностей структурообразования и основных влияющих на него факторов разработан ряд технических решений ускоренного, нормального и автоклавного твердения, выполненных на уровне изобретений:

- технология подготовки шихты, включающая предварительную активацию вяжущего с увеличением удельной поверхности на 10–15 % и последующую относительно непродолжительную активацию всей шихты;

- способ безобжигового окускования, отличающийся тем, что связку перед смешением гидратируют при $B/\text{Ц}$ 0,25–0,90 и одновременно механически активируют до содержания в цементе 5–20 % связанной воды;

- окомкование переувлажненных шихт, включающее пульсирующую подачу воды в окомкователь;

- завершение окомкования шихты не позднее конца схватывания связки;

- предварительная выдержка окатышей на воздухе до начала схватывания связки, а в воздушно-влажной среде — до конца ее схватывания;

— при тепловлажностной обработке выдержка окатышей на стадии нагрева при температуре 40–65 °С до начала схватывания цементной связки;

— упрочнение окатышей в течение 6–8 ч в атмосфере с 70–100 %-й влажностью при 70–95 °С и последующая сушка на воздухе последовательно при 70–95 и 125–140 °С с выдержкой 45–60 мин на каждом температурном интервале;

— выдержка на воздухе сырых окатышей перед тепловлажностной обработкой до начала схватывания цементной связки и последующая сушка окатышей в два этапа: при 70–100 °С и 100–500 °С до содержания в них свободной влаги соответственно 2–5 и 0,01–1,0 %;

— способ подготовки фосфорного сырья к возгонке фосфора, отличающийся тем, что в качестве вяжущего используют доменные шлаки (9–17 %) в смеси с соединениями щелочных металлов (0,15–3,0 % от массы шихты), а добавки измельчают совместно с фосфорным сырьем;

— комплексная добавка, состоящая из хлорного железа и соляной кислоты, взятых в отношении 1 : 1 (по массе), позволяющая на 40 % повысить прочность окатышей нормального твердения;

— низкомодульный цемент, состоящий из 60–90 % ПЦК и 10–40 % бокситовой руды, позволяющий получить окатыши с низким кремниевым модулем без снижения их прочности;

— способ производства железорудоугольных окатышей, включающий активацию шихты, отличающийся тем, что, с целью повышения прочности окатышей, уголь крупностью 1,5–0,15 мм вводят в шихту после смешения и активации остальных ее компонентов;

— способ производства железорудоугольных окатышей, отличающийся тем, что с целью повышения прочности вяжущее делят на две части, одну из которых перемешивают с углеродсодержащим компонентом, увлажняют и гидратируют, после чего смешивают с другой частью вяжущего и рудным компонентом.

Кинетические закономерности структурообразования окатышей и их деструкция при механических и термических нагрузках

Конечная цель регулируемого процесса структурообразования — получение окускованных материалов, удовлетворяющих требованиям потребителей. Поэтому эффективность применения минеральных вяжущих в рудоподготовке определяется не только их стоимостью и затратами на окускование, но также и служебными свойствами, в частности способностью противостоять деструктивным воздействиям при погрузочно-транспортных операциях и последующем использовании в различных плавильных агрегатах. Определенную информацию об этом дают лабораторные испытания (металлургическая оценка) свойств безобжиговых окатышей. Именно при безобжиговом окусковании процессы структурообразования химико-металлургических шихт с минеральными вяжущими доводятся до конца в отличие от других способов рудоподготовки (агломерация, обжиг окатышей), где они обычно прерываются в начальной стадии. Предметом рассмотрения в разделе являются особенности упрочнения структур твердения и их разрушение под воздействием механических нагрузок, высоких и низких температур. Первые имитируют условия транспортировки, вторые — хранение окускованных материалов и пребывание в различных технологических агрегатах. Излагаются преимущественно результаты автора, имеющие приоритетный характер (Оптимальные..., Лотош, 1982; Доменная..., Лотош..., 1975, №20; Metallургические..., 1971; Metallургические..., 1983).

9.1. Кинетические закономерности структурообразования

Как показали исследования, структурообразование тонкодисперсных материалов с минеральными вяжущими определяется протекающими в них многочисленными физико-химическими превращениями, причем наблюдается определенная симбатность между количеством новообразований и прочностью твердеющих образцов. Поэтому с высокой степенью вероятности можно допустить, что кинетика структурообразования рассматриваемых композиций может быть описана уравнениями

для гетерогенных реакций (9.2 и 9.3). Наиболее универсальным и «пластичным» из них является уравнение Казеева — Колмогорова — Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (9.1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества за время t ; k , n — постоянные, отождествляемые соответственно с константой скорости и кажущимся порядком реакции. Постоянные определяются графически по тангенсу угла наклона прямой в логарифмических координатах $\lg[-\lg(1 - \alpha)] - \lg t$ и отсекаемому ею отрезку на оси ординат:

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg k_1 + n \lg t, \quad (9.2)$$

где $\lg k_1 = \lg k + \lg \lg e = \lg k + 0,36$.

Другие уравнения носят более частный характер. Диффузионную область описывают уравнения Яндера и Павлюченко соответственно:

$$(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{\alpha}})^2 = k_{\text{я}} t, \quad (9.3)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_{\text{п.г}} \sqrt{t}, \quad (9.4)$$

(в уравнении 9.3 доля вещества α выражена в %).

Для переходной области справедливо уравнение Таммана — Фишбека:

$$k_{\text{т-ф}} = (1 - \sqrt[3]{\frac{100 - \alpha}{100}} - C) / \ln t, \quad (9.5)$$

где C — постоянная величина.

Для реакций, лимитируемых скоростью химического взаимодействия, применимы уравнения Будникова — Гистлинга и Павлюченко соответственно:

$$k_{\text{б-г}} = [(1 - \alpha)^{2/3} - 1] / t, \quad (9.6)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_{\text{п.х}} t. \quad (9.7)$$

Уравнение Рогинского — Шульца учитывает скорость образования зародышей новых фаз (без учета того, что со временем отдельные зародыши начнут слипаться):

$$k_{p-ш} = \frac{\alpha}{\alpha^{2/3}(1-\alpha)^{2/3}t} \quad (9.8)$$

В формулах (9.1–9.8) в нашем случае под α понимается доля прочности структур твердения (от максимальной) за данный промежуток времени при кажущемся порядке n и константе скорости k структурообразования, что соответствует представлениям авторов работы (Саркисов...) Применимость этих формул к описанию процессов структурообразования шихт на основе рудного компонента и минерального вяжущего проверена нами для условий нормального твердения, тепловлажностной обработки (пропарки) и послегидратационного доупрочнения пропаренных образцов. Твердеющая композиция содержала магнетитовый концентрат (удельная поверхность $S=180 \text{ м}^2/\text{кг}$), портландцементный клинкер ($S = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$) и воду, взятые в соотношении 92 : 8 : 9 (по массе), что соответствует шихтам промышленного и опытно-промышленного производства. Экспериментальные данные получены усреднением результатов нескольких типичных опытов.

Для процесса структурообразования при нормальном твердении взяты следующие значения изменения относительной прочности (при абсолютном ее значении 162 Н/окатыш через 672 ч):

Продолжительность, ч	24	48	72	168	336	672
Относительная прочность	0,15	0,31	0,39	0,62	0,82	1,0

Обработка результатов по уравнению (9.2) показала, что оно хорошо их описывает (рис. 9.1, кр. 1). Вычислены значения: $k = 0,0158 \text{ ч}^{-1}$; $n = 0,79$. При среднем отклонении $\Delta \ln k_1 = 0,22$ коэффициент вариации v составил 5,4 %. Анализ констант равновесия, рассчитанных по уравнениям 9.3–9.8 показал, что они гораздо хуже описывают кинетику структурообразования в исследованном временном интервале (коэффициенты вариации равны 25–200 %), хотя некоторые из них пригодны для отдельных периодов. В частности, для диффузионной области — формула 9.4 Павлюченко, при описании кинетики структурообразования в период 2–14 и 2–7 сут можно использовать формулу 9.5 Таммана — Фишбека, а выражение 9.6 хорошо коррелирует с данными для периода 1–3 сут. Можно предположить, что в начальный период нормального твердения структурообразование лимитируется скоростью химического взаимодействия, с течением времени возрастает доля диффузионного сопротивления, которое становится определяющим. О преимущественно диффузионном характере процесса можно судить и по величине n . Принято считать, что при $n \geq 1$ структурообразование происходит в кинетическом режиме. Уменьшение величины n характеризует степень перехода

процесса в диффузионную область, и при $n \approx 0,5$ говорят о диффузионном режиме (Ванюков...)

Пропарка (95 °С, конечная прочность 1110 Н/окатыш) проанализирована по следующим данным:

Продолжительность, ч	2	4	6	8	10	12
Относительная прочность	0,10	0,28	0,55	0,80	0,93	1

Обработка данных в логарифмических координатах показала применимость уравнения 9.2 (рис. 9.1, кр. 3). Коэффициент вариации составил 6,0 % при значениях $k = 0,0204 \text{ ч}^{-1}$, $n = 2,05$. Расчеты k по уравнениям 9.3–9.8 свидетельствуют о том, что ни одно из них нельзя использовать для удовлетворительного описания экспериментальных данных ($v = 30\text{--}180\%$), хотя формула (9.8) пригодна для 2–6-часовой тепловлажностной обработки, а выражение 9.7 отражает 6–12-часовой ее период. Можно заключить, что структурообразование в условиях пропарки в первые 6 ч лимитируется возникновением зародышей новой фазы, а далее ограничивается скоростью химического взаимодействия. В целом процесс находится в кинетической области, о чем свидетельствует также кажущийся порядок реакции $n \approx 2$.

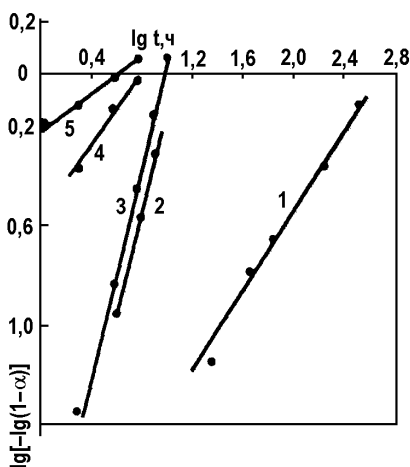


Рис. 9.1. Зависимость прочности структур твердения от времени

1–3 – влажная среда соответственно при 20, 70, 95 °С; 4, 5 – после-гидратационное доупрочнение при 95 и 200 °С образцов, пропаренных при 95 °С

Результаты пропарки при 70 °С, выраженные в логарифмических координатах (рис. 9.1, кр. 2), указывают на применимость уравнения 9.1 и для описания процессов структурообразования при других ее температурах. Параллельность кривых 2, 3 свидетельствует о том, что при тепловлажностной обработке энергия активации структурообразования E не зависит от температуры, т.е. может быть рассчитана по выражению:

$$E = \frac{4,576 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \frac{k_2}{k_1} \quad (9.9)$$

Это же позволяет оценить температурный коэффициент структурообразования:

$$\alpha(T) = k(T + 10)/k(T). \quad (9.10)$$

Значения k и n пропарки при 70°C составили соответственно $0,0204 \text{ ч}^{-1}$ и 2 , $E = 25,9 \text{ кДж/моль}$, $\alpha(T) = 1,02$ (в интервале $70\text{--}95^\circ\text{C}$).

Для кинетического анализа послегидратационного доупрочнения при 200°C пропаренных образцов использованы нижеследующие результаты (прирост конечной прочности 124% по отношению к начальной прочности просушиваемых проб):

Продолжительность, ч	1	2	4	6	8
Относительная прочность	0,766	0,815	0,887	0,927	1

Обработка этих данных показывает (рис. 9.1, кр. 5), что кинетика структурообразования описывается формулами 9.1 и 9.4. Коэффициенты k и n уравнения 9.1 составили $1,38 \text{ ч}^{-1}$ и $0,37$ при коэффициенте вариации $2,7\%$.

Формула (1) оказалась пригодной и для более низкой (95°C) температуры сушки (рис. 9.1, кр. 4), для которой $k = 0,602 \text{ ч}^{-1}$, $n = 0,73$.

Таким образом, учитывая дополнительно применимость уравнения 9.4 и величину n , можно полагать, что на стадии послегидратационного доупрочнения процесс структурообразования находится под диффузионным контролем. В целом можно заключить, что структурообразование металлургических шихт с минеральным вяжущим — это сложный процесс, который, в зависимости от температурно-влажностных условий и продолжительности, контролируется различными стадиями — диффузионными или кинетическими. Вместе с тем при нормальном твердении, тепловлажностной обработке и послегидратационном доупрочнении практически во всем температурном и временном интервалах процесс хорошо описывается уравнением типа Казеева — Колмогорова — Ерофеева. Его параметры (константа скорости, кажущиеся порядок и энергия активации процесса структурообразования), а также температурный коэффициент структурообразования полностью характеризуют кинетику изменения прочности. Сопоставление их значений с параметрами твердения чистых вяжущих (Саркисов...) показывает, что они представляют величины одного порядка.

9.2. Корреляционные зависимости влияния различных факторов на прочность окатышей в опытно-промышленных условиях

Влияние отдельных факторов на процессы структурообразования, наряду с лабораторными исследованиями, неоднократно изучалось автором в опытно-промышленных испытаниях технологий производства автоклавированных и пропаренных окатышей на связках портландцементного типа и известковых. Результаты испытаний согласуются между собой и с данными лабораторных опытов, но, главное, позволяют выполнить количественную оценку влияния отдельных факторов. Ниже представлены результаты статистической обработки данных первых опытно-промышленных испытаний по производству пропаренных окатышей с портландцементной связкой (модельная система) на установке при Кустанайском заводе железобетонных изделий (подробнее см. разд. 12.2). Интервал варьирования отдельных параметров и количество замеров приведены в табл. 9.1. Результаты испытаний обрабатывали в предположении линейной и второго порядка зависимостей $y = f(x)$, отдавая предпочтение той из них, которая имела больший коэффициент корреляции или корреляционное отношение. Значимость их определяли по таблице границ случайных отклонений коэффициентов корреляции от нуля (Румшинский). Рассмотрим только статистически достоверные зависимости.

Очевидна зависимость прочности при сжатии X_6 окатышей-сырцов от крупности X_3 концентрата:

$$X_6 = 0,48 X_3 - 1,97, \quad \rho = 0,27, \quad (9.11)$$

где ρ — достоверный коэффициент корреляции.

На прочность X_7 окатышей-сырцов при сбрасывании влияла прочность на сжатие и влажность X_8 :

$$X_7 = 0,249 X_6 + 1,02, \quad \rho = 0,51, \quad (9.12)$$

$$X_7 = 315 - 69,4 X_8 + 580 X_8^2, \quad H = 0,23, \quad (9.13)$$

где H — корреляционное отношение.

Таблица 9.1

Среднестатистические показатели качества окатышей на портландцементной связке (КЗЖБИ)

Показатели	Интервал варьирования	Число проб	Среднее арифметическое
Крупность концентрата (кл. -74 мкм), %	70,2–97,2	127	85,6
Расход цемента, %	1,6–14,2	146	7,6
Прочность сырых окатышей: на сжатие, Н/окатыш на сбрасывание, раз ¹	18–87 2–20 ¹	144 145	39 10,8
Влажность сырых окатышей, %	6,8–10,4	142	8,3
$P_{сж}$ пропаренных окатышей, Н/окатыш: без сушки после сушки	320–1980 900–4000	146 67	1010 1560 ²
Плотность окатышей, кг/дм ³	4,05–4,30		4,20
Насыпная масса окатышей, кг/дм ³	1,80–1,85		1,82
Общая пористость окатышей, %	23,2–25,8		24,5

Примечания:

¹ — окатыши, выдержавшие 20 сбрасываний, далее не испытывали

² — лабораторные условия

Прочность Y пропаренных окатышей определялась расходом X_4 цемента, потерями X_5 при прокаливании, влажностью X_8 окатышей-сырцов и их прочностью X_7 на сбрасывание (рис. 9.2):

$$Y = 79,7 X_4 + 411, \quad R = 0,52, \quad (9.14)$$

$$Y = 910 + 150 X_5 - 52 X_5^2, \quad H = 0,25, \quad (9.15)$$

$$Y = 713 + 54,9 X_7 - 2,5 X_7^2, \quad H = 0,28, \quad (9.16)$$

$$Y = 3498 + 1227 X_8 - 80 X_8^2, \quad H = 0,26. \quad (9.17)$$

При этом не нашла подходящего объяснения зависимость от прочности на сбрасывание окатышей-сырцов (рис. 9.2, кр. 3). Большие значения ПМПП (2,7–3,7 %) относятся к случаю добавления к обжиг-магнитному 20–40 % гравитационно-магнитного концентрата

(ГМК) и свидетельствуют об отрицательном влиянии ГМК (рис. 9.2, кр. 2). Наиболее тесная связь обнаружена между $P_{сж}$ пропаренных окатышей и расходом цемента. Увеличение его на 1 % приводило к повышению $P_{сж}$ на 80 Н (рис. 9.2, кр. 1). Прочность Y_1 сухих окатышей почти функционально возрастала при увеличении прочности пропаренных окатышей:

$$Y_1 = 22,2 + 1,43 Y, \quad R = 0,95. \quad (9.18)$$

Прирост прочности при сушке составил около 43 %.



Рис. 9.2. Зависимость прочности $P_{сж}$ пропаренных окатышей от расхода цемента (1), потерь при прокаливании (2), прочности на сбрасывание (3) и влажности (4) окатышей

Помимо парных, были получены уравнения множественной регрессии. Анализ показал, что $P_{сж}$ пропаренных и сухих окатышей и $P_{сж}$ окатышей-сырцов росла при повышении расхода цемента, а также существенно снижалась при увеличении потерь при прокаливании в окатышах и в меньшей степени — при повышении влажности окатышей-сырцов и их прочности на сбрасывание:

$$Y = 1307 - 7,1X_3 + 86X_4 - 149X_5 + 6,48X_6 - 4,2X_7 - 35,8X_8, \quad R = 0,62, \quad (9.19)$$

$$Y_1 = 1891 - 10,1X_3 + 122X_4 - 213,5X_5 + 9,3X_6 - 6,0X_7 - 51,0 X_8, \quad (9.20)$$

где R — коэффициент множественной корреляции.

Уравнения 9.11–9.20 и аналогичные им могут быть положены в основу автоматизированных систем управления технологическим процессом производства безобжиговых окатышей.

9.3. Физико-механическая прочность

Физико-механическая прочность окускованного сырья характеризует его способность противостоять нагрузкам, воздействию которых он подвергается при транспортировке от изготовителя до потребителя. В настоящее время наиболее хорошо разработаны способы оценки физико-механической прочности железорудного сырья (ГОСТ 15137-77, ранее применявшиеся Испытания в барабане Рубина, ряд аналогичных зарубежных методов) (Методы..., 1978). Рассмотрим теоретические и экспериментальные зависимости механической прочности безобжиговых окатышей от различных факторов, исходя из некоторых общих представлений.

9.3.1. Теоретические зависимости

Особенностью безобжиговых окатышей является более высокая изотропия прочностных характеристик по их сечению, что объясняется относительно равными температурами упрочнения в центре и на поверхности как всего слоя, так и отдельных образцов.

Очевидно также, что в общем случае кинетическая энергия U столкновения тел, в том числе окатышей, пропорциональна кинетической энергии соударения E и числу этих соударений N :

$$U = kNE. \quad (9.21)$$

Здесь и далее k с индексами — коэффициенты пропорциональности.

Однако к разрушению окатышей приведет не любое соударение, а лишь такое, энергия которого равна или больше критической энергии E_0 , необходимой для разрушения энергий связи между частицами окатыша. Интегральная степень разрушения пропорциональна энергии такого соударения на их число N_0 . Отсюда следует, что:

$$U_0 = k_0 N_0 E_0. \quad (9.22)$$

Кинетическая энергия окатыша с массой m и скоростью v равна $mv^2/2$. При столкновении окатышей в случае, предусмотренном выражением (9.22), имеем:

$$U_0 = k_0 \frac{4}{6} \pi r^3 \gamma v^2 N_0 = k_{01} r_0^3 \gamma v^2 N_0, \quad (9.23)$$

где r_0 — «критический» размер окатышей с энергией E_0 ;
 γ — его плотность.

Принимаем, что N прямо пропорциональна числу окатышей n ($N = k'n$). В свою очередь:

$$n = \frac{3M}{4\pi^3\gamma}, \quad (9.24)$$

где M — общая масса окатышей. Тогда:

$$N = \frac{k_2 M}{r^3 \gamma}. \quad (9.25)$$

Аналогичное выражение получим для N_0 . Подставив его в (9.23), найдем:

$$U_0 = k_{02} M_0 v^2, \quad (9.26)$$

где M_0 — масса частиц с энергией E_0 .

Примем далее, что прочность F окатыша определяется произведением площади единичных контактов S_0 между частицами на число контактов N_k , пропорциональное числу частиц n_0 :

$$F = k_3 S_0 n_0. \quad (9.27)$$

Очевидно, что:

$$S_0 = k_4 r_{01}^2, \quad (9.28)$$

$$n_0 = k_5 \frac{M_{01}}{r_{01}^3}, \quad (9.29)$$

где r_{01} — радиус частицы в окатыше;

M_{01} — масса окатыша.

Подставив (9.28) и (9.29) в (9.27), получим:

$$F = k_3 / r_{01}. \quad (9.30)$$

Анализируя выражения (9.23), (9.26) и (9.30), можно вывести следующие следствия.

1) Если диаметр окатышей больше критического, то степень разрушения окатыша пропорциональна кубу его диаметра (при постоянном числе частиц). При размере окатышей меньше критического степень разрушения не зависит от их величины. При размере окатышей больше критического степень разрушения достигает максимальных, но постоянных значений ($M_0 \rightarrow M$).

Кроме того, степень разрушения: 2) пропорциональна массе (количеству) окатышей критического или большего размера; 3) пропорциональна плотности окатышей; 4) пропорциональна квадрату скорости движения, например частоте вращения барабана; 5) обратно пропорциональна размеру частиц в окатыше.

9.3.2. Экспериментальные исследования

Окатыши, отвечающие требованиям перевозок, при испытаниях по ГОСТ 15137-77 должны иметь истираемость (кл. -0,5 мм) не более 10 % (предпочтительнее 3–7 %) и прочность на удар (кл. +5 мм) ≥ 95 % (Технический...; Товаровский...; К вопросу..., 1997). Аналогичные требования предъявляют к окатышам за рубежом (Развитие..., 1974).

Нами определена физико-механическая прочность ряда окатышей, преимущественно железорудных. В первой работе исследованы безобжиговые окатыши, состоящие из 91 % качканарского концентрата и 9 % ПЦК Сухоложского цементного завода. Химический состав окатышей, %: 57,2 $\text{Fe}_{\text{общ.}}$, 55,3 Fe_2O_3 , 23,8 FeO , 6,6 CaO , 2,6 MgO , 5,5 SiO_2 , 2,9 Al_2O_3 , 0,01-0,08 S, 1 % П.П.П. (Лотош..., 1975, №20).

Результаты определений показали наличие взаимосвязи между прочностью на удар, истираемостью и прочностью на сжатие окатышей равного размера. При величине последней 1100–1600 Н/окатыш (диам. 15 мм) прочность на удар составила 90 %, а истираемость 7–8 %. При прочности на сжатие менее 1100 Н/окатыш эти показатели заметно ухудшились (рис. 9.3).

Таким образом, выявляется своего рода «критическая» прочность окатышей на сжатие. При прочности менее критической механическая прочность окатышей резко ухудшается, при более высокой — медленно повышается. Критической прочности соответствуют силы сцепления, сопоставимые или меньшие критической энергии E_0 разрушения связей между частицами окатышей (разд. 9.3.1). Для окатышей из железорудных концентратов типа качканарского и лисаковского она составляет 1000–1100 Н/окатыш (диам. 15 мм).

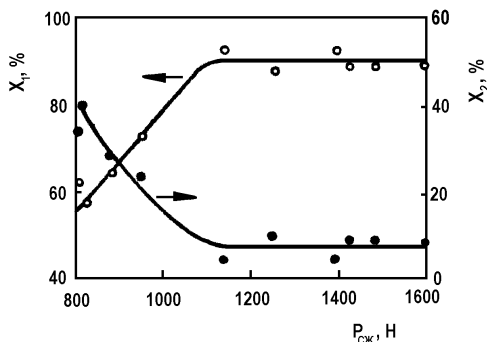


Рис. 9.3. Зависимость механической прочности окатышей от прочности на сжатие $P_{сж}$
 X_1 — прочность на удар; X_2 — истираемость. ГОСТ 15137-69 (77)

Прочность на сжатие возрастает при повышении размеров окатышей (рис. 9.4). Эта зависимость близка к прямолинейной, и увеличение диаметра на 1 мм (в интервале 9–22 мм) повышает прочность на 100–170 Н. В связи с этим, на первый взгляд, очевидным представляется, что увеличение размеров окатышей является одним из наиболее эффективных путей повышения их механической прочности. Однако опытные данные и ранее выполненный теоретический анализ показывают, что это не так.

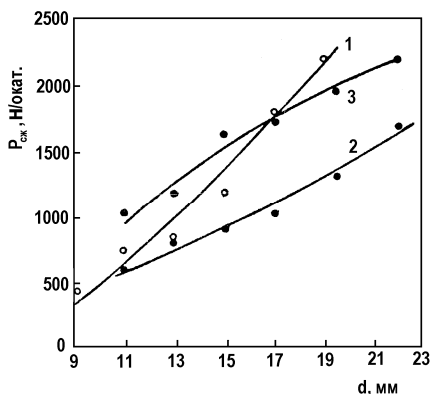


Рис. 9.4. Зависимость прочности окатышей $P_{сж}$ от диаметра d
 1 — окатыши ускоренного твердения из обжиг-магнитного концентрата Лисаковского ГОКа; 2, 3 — окатыши из качканарского магнетитового концентрата: 2 — пропарка (6 ч), 3 — нормальное твердение (28 сут)

На рис. 9.5, а представлена зависимость механической прочности окатышей от диаметра, выявленная на образцах из обжиг-магнитных концентратов (состав, %: 55 Fe, 21,4 FeO, 4,1 CaO, 8,7 SiO₂).

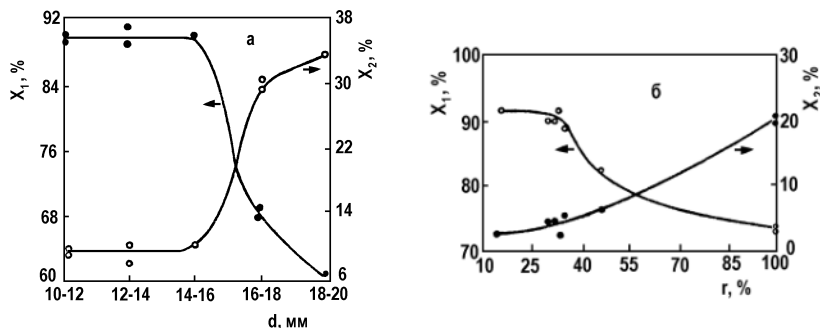


Рис. 9.5. Зависимость прочности на удар (X_1) и истираемости (X_2) от диаметра d окатышей (а) и содержания r фракции +15 мм (б)

Как видно, механическая прочность окатышей диаметром 10–16 мм практически не меняется (прочность на удар и истирание соответственно 90 % и ниже 10 %). У более крупных окатышей прочность на удар вначале снизилась до 60–70 %, истираемость возросла до 30–34 %, а затем стала наблюдаться тенденция к стабилизации механической прочности окатышей.

Зависимость механической прочности окатышей от содержания крупной фракции, полученная на образцах из качканарских концентратов, представлена на рис. 9.5, б. Как видно, повышение содержания фракции +15 мм с 35 до 100 % уменьшило прочность на удар с 92 до 76 % и увеличило истирание с 7–8 до 20 %. Таким образом, высокими механическими свойствами обладают окатыши с прочностью на сжатие не менее 1100 Н, содержащие не более 35 % фракции +15 мм.

Результаты испытаний механической прочности окатышей в зависимости от их размера и количества крупной фракции находятся в хорошем согласии с теоретическими следствиями 1, 2 (разд. 9.3.1) и подтверждают наличие критического размера окатышей (16 мм для образцов из железорудных концентратов).

Механическая прочность окатышей оказалась также существенным образом зависящей от их насыпной массы (плотности). Так, для образцов, изготовленных из шламов металлургического производства ЧМЗ и извести, установлена следующая зависимость:

прочность на сжатие, Н/окат.	890	610	540	480
прочность на удар, %	94,5	89,4	62,5	39,6
истирание, %	5,5	8,2	34,7	42,3

Как видно, механическая прочность этих окатышей, удовлетворяющая требованиям транспортировки, обеспечивается прочностью на сжатие порядка 600 Н, что существенно ниже критической прочности окатышей из магнетитовых концентратов. Столь заметные отличия объясняются, в основном, большой разницей в насыпной массе окатышей из шламов и концентратов (соответственно 1,30 и 1,85 кг/дм³) и более высокой дисперсностью шламов (300 м²/кг против 150 м²/кг). Порозность же слоя окатышей, независимо от размера фракции, практически одинакова и составляет 46,0—49,0 %.

Аналогичная прямо пропорциональная зависимость критической прочности окатышей от их насыпной массы установлена и для других материалов (табл. 9.2).

Полученные результаты хорошо согласуются со следствиями 3 и 5 теоретического анализа (разд. 9.3.1).

Таблица 9.2

Физико-механические характеристики безобжиговых окатышей из различных рудных материалов

Рудная часть	Прочность на:			Насыпная масса, г/см ³
	сжатие, Н/окатыш	удар, % (+5мм)	истирание, % (-0,5мм)	
Железорудный концентрат	1170	92,3	5,7	1,88
Хромовый концентрат	1060	95,5	3,3	1,80
Шламы прокатной окалины	1000	95,0	7,0	1,65
Марганцевый концентрат	940	92,9	3,2	1,55
Доменные шламы	610	93,0	4,6	1,33
То же, цинкодержащие	290	89,3	8,6	0,95—1,0

Статистическая обработка результатов механических испытаний проб опытно-промышленных окатышей из лисаковского обжиг-магнитного концентрата подтвердила ранее установленные зависимости. В частности, их истираемость (Y_1) возрастала при повышении содер-

жания фракции +16 мм (X_1) и крупности концентрата (X_2) и снижалась при повышении прочности на сжатие (X_3). Зависимости для прочности на удар (Y_2) оказались противоположными.

$$Y_1 = 93,4 - 0,49 X_1 + 0,003 X_1^2, \quad H = 075, \quad (9.31)$$

$$Y_2 = 6,6 + 0,35 X_1 - 0,0018 X_1^2, \quad H = 0,75, \quad (9.32)$$

$$Y_1 = 769,25 - 15,96 X_2 + 0,0093 X_2^2, \quad H = 0,43, \quad (9.33)$$

$$Y_2 = -601,1 + 14,41 X_2 - 0,0845 X_2^2, \quad H = 0,45, \quad (9.34)$$

$$Y_1 = 90,0 - 0,0115 X_3 + 0,63 \cdot 10^{-5} X_3^2, \quad H = 0,41, \quad (9.35)$$

$$Y_2 = 0,13 + 0,0214 X_3 - 0,85 \cdot 10^{-5} X_3^2, \quad H = 0,36, \quad (9.36)$$

где H — корреляционные отношения.

Результаты расчетов по этим уравнениям, представленные на рис. 9.6, показали, что при повышении в окатышах содержания кл. +16 мм и кл. -74 мкм в концентрате соответственно на 10 % и 1 % их истираемость изменяется на 1,5 и 1,1 %. При прочности на сжатие в интервале 1100–1500 Н истираемость остается практически постоянной, но снижается на 0,8–0,9 % при повышении прочности на 100 Н в интервале 1500–2000 Н.

Помимо уравнений парной было получено уравнение множественной регрессии:

$$Y_1 = 53,3 - 0,0037 X_3 + 0,18 X_1 - 0,44 X_2, \quad R = 0,85, \quad (9.37)$$

где R — коэффициент множественной корреляции.

Как видно, истираемость окатышей возрастает при содержании в них кл. +16 мм и крупности концентрата и снижается при повышении их прочности на сжатие.

Теоретические и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с известными исследованиями зарубежных авторов. В ряде работ показано, что увеличение диаметра магнетитовых окатышей на порландцементной связке с 15 до 25 мм более чем вдвое повышает их прочность на сжатие, однако механическая прочность (в барабане ASTM) существенно снижается (Svensson..., 1969; Svensson..., 1971; Linder..., 1970):

Диаметр окатышей, мм	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	23,0
Барабанная проба (кл. +6 мм), %	97	95	92	89	83	70

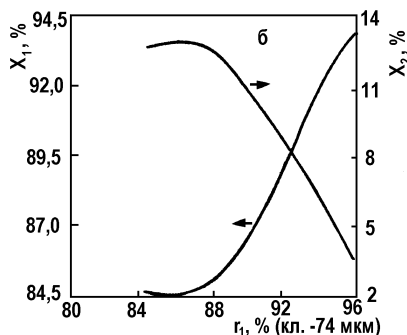
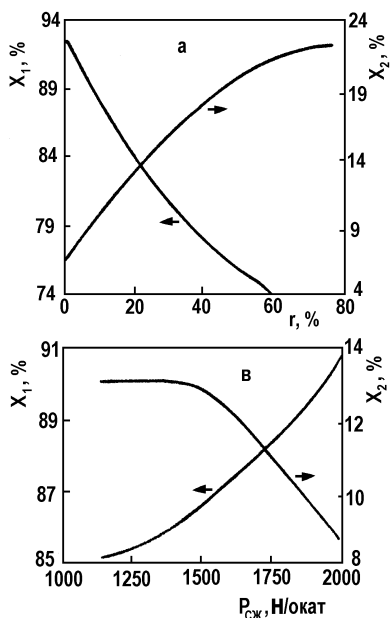


Рис. 9.6. Зависимость прочности на удар (X_1) и истираемости (X_2) окатышей от содержания r фракции +16 мм, крупности концентрата r_1 и прочности $P_{сж}$ (статистическая обработка)

Математическая обработка этих данных, выполненная нами, показала, что истираемость $P_{ист.}$ окатышей пропорциональна кубу их диаметра, выраженному в сантиметрах, и равна $2,3 d^3$. Результаты совпадают со следствием 1 разд. 9.3.1. Судя по этим данным, критический размер окатышей составил 17 мм.

Представления о критическом размере и прочности на сжатие позволяют объяснить данные работ, в которых не установлено связи между прочностью обожженных окатышей на сжатие и механической прочностью (О пределе...; Улучшение...; Жак...) Очевидно, что в этих исследованиях прочность на сжатие превышала критическую и находилась в области слабо выраженной зависимости между исследуемыми параметрами. Становятся ясными также результаты работы, по данным которой обожженные окатыши из марганцевых концентратов (насыпная масса $1,5 \text{ кг/дм}^3$) при относительно малой в сравнении с железорудными окатышами прочности на сжатие (900–1200 Н) имеют высокую прочность на удар (88–89 %) и низкую истираемость (6,6–6,5 %) (Производство..., 1979, №18).

Вместе с тем необходимо учитывать принципиально отличные механизмы упрочнения безобжиговых и обжиговых окатышей, что в некоторых случаях обуславливает существенно разный характер одно-

именных зависимостей. Так, найдено, что прочность обожженных окатышей на сжатие и механическая прочность находятся в экстремальной (с максимумом) зависимости от их размера (Улучшение...) Возможно, это объясняется ростом анизотропии свойств окатышей по сечению, вызванной повышением неравномерности их обжига с увеличением диаметра. В безобжиговых окатышах твердение протекает по всему объему и роста анизотропии свойств при увеличении размеров образцов в исследованных пределах (9–22 мм) не происходит, что обеспечивает симбатность зависимости их механической прочности от диаметра прочности на сжатие.

В целом, при равной прочности на сжатие механическая прочность безобжиговых окатышей не ниже, чем обжиговых. В частности, обжиговые окатыши из качканарского концентрата при прочности на сжатие 1350–1670 Н имели прочность на удар и истирание 84,2 и 11,9 % (Улучшение...), а безобжиговые – соответственно 1100–1600 Н, 90 и 7,8 %. Обжиговые окатыши из обжиг-магнитных концентратов с прочностью на сжатие 1800–2250 Н имели прочность на удар и истирание 80–95 и 10–4 % (Рахимов...), а безобжиговые – соответственно 1150 Н, 91,0 и 6,6 % (разд. 11.2.2).

Обращает внимание незначительное количество промежуточного класса (-5 +5 мм) в безобжиговых окатышах.

Аналогичные данные получены позднее (Исследование..., 1986). Испытания автоклавируемых окатышей (1) из лисаковского обжиг-магнитного концентрата (технология Уралмеханобра), обожженных окатышей ССГОКа (2) и ЛебГОКа (3) дали следующие результаты:

Показатель	1	2	3
$P_{сж}$, Н	1400	2265	2010
прочность на удар, %	92,8	95,5	93,9
истирание, %	2,1	1,8	0,3

Достаточно высокая механическая прочность безобжиговых окатышей подтверждена также данными исследований Карметкомбината, выполненных в период доменных плавов (подробнее – разд. 12.8). При сбрасывании на стальную плиту пробы массой 15 кг с высоты двух метров установили, что пропаренные окатыши с прочностью на сжатие 1060 Н образуют меньше мелочи, чем агломерат и обожженная сидеритовая руда, хотя уступают по этому показателю более прочным ($P_{сж} = 2210$ Н) окатышам ССГОКа и атасуйской доменной руде (рис. 9.7). Весьма высоким оказался выход мелочи в автоклавируемых окатышах с прочностью на сжатие 500 Н (Производство..., 1983, №4).

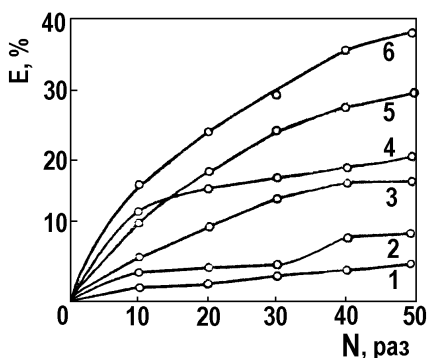


Рис. 9.7. Зависимость выхода мелочи E (кл. 5-0 мм) от числа N сбрасываний для различных железорудных материалов

$h = 2,0$ м, масса пробы 15 кг, стальная плита; 1 — окатыши ССГОКа, $P_{сж} = 2210$ Н; 2 — ата-суйская доменная руда; 3 — окатыши ЛисГОКа пропаренные, $P_{сж} = 1060$ Н; 4 — агломерат аглофабрики №2 Карметкомбината; 5 — обожженная сидеритовая руда; 6 — окатыши ЛисГОКа автоклавированные, $P_{сж} = 500$ Н

даже существенно возрастает при гидратации. В обжиговых окатышах в результате спекания она уменьшается.

9.4. Морозостойкость и устойчивость к атмосферным воздействиям

Безобжиговые окатыши после упрочнения содержат определенное количество влаги: 3–5 % после пропарки и автоклавной обработки, 1–2 % после последующей их выдержки на воздухе. В зимний период замерзание воды и увеличение ее объема может привести к деструктивным явлениям в окатышах. Отмечается, что фазовое превращение вода—лед является одной из причин ускоренного разрушения бетона, причем морозостойкость цементного камня определяется не общим количеством воды, а лишь капиллярной и водой в порах радиусом более $100 \text{ \AA}$, замерзающими при температурах близких к 0°C (Роль...;

Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами исследований (рис. 9.3) и понятием о критической прочности на сжатие, рассмотренными в разд. 9.3.

Существенно отличающей их характеристикой является удельная поверхность безобжиговых окатышей. По данным Института черной металлургии (ИЧМ) г. Днепропетровска, удельная поверхность окатышей фракций 11–15 и 16–20 мм, определенная методом тепловой десорбции азота, составила соответственно 11100 и $12800 \text{ м}^2/\text{кг}$, что на два порядка выше, чем у окисленных окатышей (Металлургические..., 1983). Столь большая разница объясняется тем, что исходная поверхность рудного компонента в безобжиговых окатышах сохраняется, а в вяжущем, как отмечалось выше,

Нара). Здесь излагаются результаты наблюдений за морозостойкостью окатышей в период опытно-промышленных испытаний 1975–1976 гг. (разд. 12.2).

Было выявлено, что окатыши-сырцы при замораживании обычно разрушаются с образованием крупных радиальных трещин.

Исследования по морозостойкости пропаренных окатышей выполнены при средней температуре воздуха $-20\text{--}25^\circ\text{C}$. Окатыши после пропарки делили на две части, одну из которых испытывали на сжатие, а другую в течение суток выдерживали вне помещения. Замороженную пробу испытывали на сжатие, затем через заданные промежутки времени определяли прочность размороженных окатышей. Выявлено, что образцы с прочностью 770–1160 Н в цикле замораживание–размораживание не претерпевают изменений (рис. 9.8), а при прочности более 1200 Н несколько разупрочняются. После размораживания все пробы окатышей в течение 1–2 недель быстро повышают прочность (на 10–20 % для прочных и на 30–50 % – для менее прочных образцов). Спустя 2–4 недели прочность окатышей стабилизируется, ее изменения с вероятностью 95 % не выходят за доверительный интервал значений среднего арифметического.

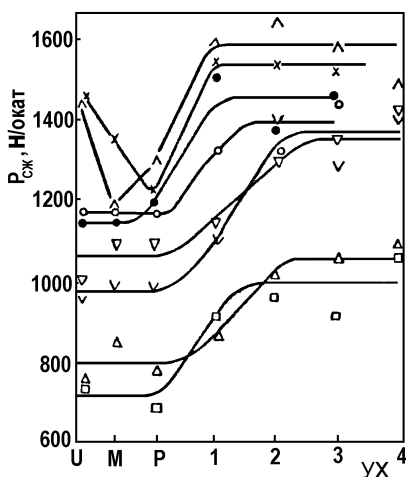


Рис. 9.8. Изменение прочности $P_{сж}$ пропаренных окатышей в зависимости от условий хранения (УХ)

U — окатыши после пропарки; M — то же, после суточного хранения при $-21\text{--}25^\circ\text{C}$; P — то же, через сутки после размораживания; 1, 2, 3, 4 — естественная сушка при $20\text{--}25^\circ\text{C}$, недели

Более существенное влияние замораживания на деструкцию окатышей с высокой прочностью можно объяснить тем, что они обладают повышенной плотностью, и фазовые превращения вода — лед приводят к большему механическому повреждению структуры.

Хранение окатышей на портландцементной связке на открытом складе ЛисГОКа в течение двух лет привело к монотонному повышению прочности с 650—1000 Н до 1500—2000 Н, что наряду с вышеизложенным свидетельствует о высокой морозостойкости их и устойчивости к атмосферным воздействиям. По данным зарубежных исследований, транспортировка замороженных скатышей на портландцементной связке не дает увеличения мелочи, напротив, барабанная проба их улучшается (García...)

К этому следует добавить, что автоклавированные окатыши на известковой связке также без разрушения хранились на открытом складе в течение 1—2 лет.

Таким образом, безобжиговые окатыши пригодны к хранению на открытых складах практически неограниченное время без снижения и даже с повышением их физико-механической прочности. Однако это справедливо только для гидратационно-твердеющих связок.

9.5. Реологические свойства

Как известно, реология изучает механические свойства системы по проявлению деформаций под действием внешних напряжений, при этом под деформацией понимается относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. Деформации делятся на упругие и остаточные. При упругой деформации структура тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения), остаточная деформация необратима, изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Связь между величиной упругой деформации ε и приложенной нагрузкой P устанавливается законом Гука:

$$P = E\varepsilon, \quad (9.38)$$

где E — коэффициент пропорциональности (модуль упругости, модуль Юнга).

В свою очередь, при сжатии—растяжении $\varepsilon = \Delta l/l$, где Δl — изменение линейного размера тела, l — его первоначальный линейный размер. Подставив это в формулу (9.38), после преобразования имеем:

$$E = \frac{Pl}{\Delta l} \quad (9.39)$$

Автором совместно с Э.А. Хопуновым выполнено сравнительное изучение деформаций безобжиговых и обжиговых окатышей (диаметр 15 мм) при одноосном сжатии (Хопунов..., 1979). Как видно (рис. 9.9), они относятся к категории хрупких материалов, так как практически не имеют области остаточных деформаций. Вместе с тем для них хорошо выполняется зависимость между величиной приложенной нагрузки и относительной деформацией. Отклонение от нее (рис. 9.9, кр. 3) объясняется разрушением микрополости образца. Обработка данных рис. 9.9 по формулам (9.38) и (9.39) дает следующие значения модуля Юнга и $\Delta l/l$ для различных типов окатышей:

	1	2	3
Е, ГПа	5,48	2,16	0,80
$\Delta l/l$, %	1,24	1,4	3,67

Здесь позиции 1, 2, 3 соответствуют рис. 9.9. Величины модуля упругости окатышей ($\sim 10^9$ Па) находятся на уровне, характерном для молекулярных кристаллов, который на два порядка ниже, чем у металлов, то есть окискованные материалы гораздо менее жестки. Окатыши также значительно уступают металлам по величине относительной деформации, которая у стали, например, достигает 28 %, но имеют сопоставимые характеристики с кирпичом (0,74–3,0 %). Вместе с тем видно, что безобжиговые образцы переносят большие, чем обожженные, относительные деформации и гораздо менее жестки (имеют в несколько раз меньший модуль Юнга). Этим и объясняется тот факт, что обожженные окатыши должны иметь гораздо более высокую прочность на сжатие, чтобы выдержать одну и ту же величину относительной деформации (Лотош..., Кошице, 1990).

Способность безобжиговых образцов выдерживать большую степень деформации объясняется тем, что их связка представлена в основном гелеобразными субмикрористаллическими частицами слоистого строения, обладающими большей эластичностью.

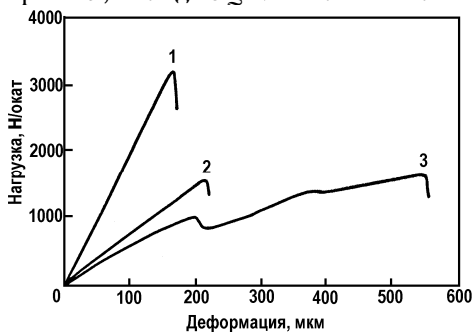


Рис. 9.9. Диаграммы деформирования окатышей
 1 — обожженные, качканарский концентрат, $P_{сж} = 3400$ Н; 2 — безобжиговые, качканарский концентрат, ПЦК, $P_{сж} = 1500$ Н; 3 — то же, шламы ПНТЗ, ИШВ, $P_{сж} = 1500$ Н

9.6. Деструкция при нагревании в окислительной атмосфере

Исследования показали, что наиболее существенные различия наблюдаются у двух групп окатышей: с гидратационно-твердеющими вяжущими, например на портландцементной основе, и с воздушно-твердеющими (на основе извести, магнезиальных вяжущих).

9.6.1. Гидратационно-твердеющие вяжущие

На рис. 9.10 представлена зависимость прочности от температуры термообработки окатышей на связках различного минералогического состава. Как видно (рис. 9.10, а, кр.1), магнетитовые окатыши на ПЦК при нагревании до 600 °С увеличивают прочность. Удаление воды при более высоких температурах сопровождается перестройкой или разрушением кристаллической решетки новообразований, например $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что снижает прочность. Однако она остается достаточно высокой и после 700 °С вновь возрастает, что объясняется развитием процессов усадки в необожженной и высокодисперсной шихте. Таким же образом изменяется прочность хромовых окатышей, однако ее рост, связанный с развитием усадки, наблюдали при 1000 °С (Лотош..., Варна, 1990).

Аналогично изменялась прочность окатышей из сульфидного концентрата со связкой из гашеной извести (рис. 9.10, а, кр. 2). Это объясняется тем, что в рассматриваемой шихте (разд. 6.3) образуется гель, состоящий из гидрооксисульфида кальция, гипса, ссомольнокита и кальцита. Спад при 500 °С, а также при 700–800 °С обусловлен разложением большого количества неусвоенной извести, интенсивным выгоранием серы при 600–800 °С и разложением кальцита.

Окатыши из доменных шламов на портландцементной связке (рис. 9.10, а, кр. 3) изменяли прочность аналогично предыдущим пробам, но имеются и отличия, объясняемые особенностями рудной части. Наличие большого количества адсорбированных газов в шламах и их удаление при нагревании снижает прочность окатышей при температурах до 400 °С. Восстановление шламов при температуре 600 °С и более содержащимся в них углеродом обуславливает разупрочнение окатышей.

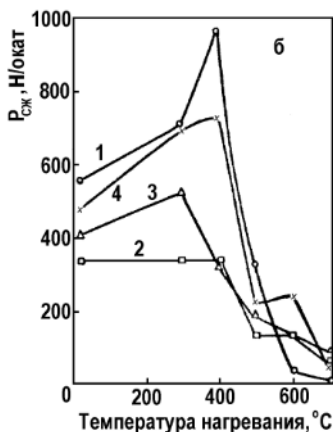
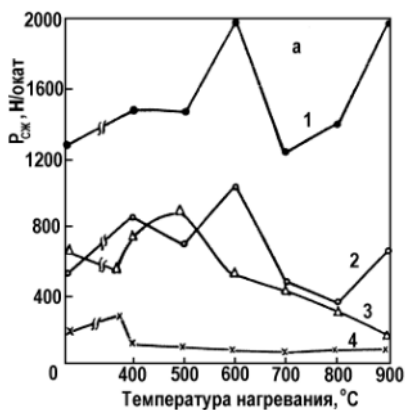


Рис. 9.10. Изменение прочности $P_{сж}$ окатышей ускоренного твердения при нагревании на воздухе

Продолжительность выдержки: 400 °C — 1 ч, 500–800 °C — 0,5 ч

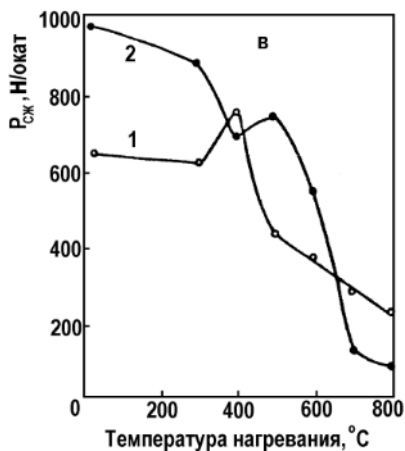
а) связи гидросиликатного типа:

1 — магнетитовый концентрат (91 %) + ПЦК (9 %); 2 — сульфидный концентрат (87 %) + CaO (13 %); 3 — доменный шлак (100 %) + ПЦК (15 %); 4 — доменный шлак (100 %) + доменный шлак (15 %) + K_2CO_3 (2,5 %);

б) связи известково-

магнезиального типа, шлак 100 %: 1 — 20 % $Ca(OH)_2$ + 5 % хлористого аммония; 2 — 8 % $Ca(OH)_2$ + 5 % соды; 3 — 16 % $Ca(OH)_2$ + 5 % хлористого кальция, 4 — 6 % MgO + 4 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$;

в) комбинированные связи, шламы 100 %: 1 — 20 % $Ca(OH)_2$ + 1,4 % NH_4Cl + 6 % ПЦК; 2 — 6 % MgO + 4 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 6 % ПЦК.



Окатыши из шламов на шлаковом цементе (доменный шлак плюс поташ), имеющие невысокую прочность, тоже сохраняют характерные особенности образцов на связках портландцементного типа, но разупрочнение в них, вследствие более слабой структуры, начинается при относительно низких температурах (рис. 9.10, а, кр. 4).

Следует отметить, что подобные изученным изменения прочности окатышей из железорудных концентратов на портландцементной связке установлены в исследованиях института Механобрчермет, также в более поздних зарубежных работах (Поведение..., 1971; Иено..., 1978; Иено... 1980).

Столь высокая термостойкость безобжиговых образцов на гидратационно-твердеющих вяжущих гидросиликатного типа определяется, в основном, структурой и прочностными характеристиками новообразований, подробно рассмотренными в ряде работ (Бабушкин..., 1962; Химия...; Гидросиликаты...; Thermische... и др.). Здесь лишь отметим, что, обладая цеолитным характером связи воды, большинство силикатов кальция (C_2SH_2 , C_3SH_2 , тоберморит, афвиллит, ксонотлит, гиллебрандит и т.п.) теряют ее при нагревании до температур обычно не более 500-700 °С, сохраняя при этом свою структуру, и разупрочнение их незначительно.

Таким образом, наличие значительной части воды в новообразованиях в цеолитной и адсорбированной формах, раннее развитие процессов усадки и спекания обеспечивают высокую термостойкость безобжиговых окатышей на связках гидросиликатного типа.

9.6.2. Воздушно-твердеющие вяжущие

Результаты исследований приведены на рис 9.10 (б, в). Как видно, прочность окатышей из шламов при нагревании до 300–400 °С обычно повышалась, а затем при 400–600 °С резко падала. При еще более высоких температурах (600–800 °С) она снижалась до 50 Н и менее (рис. 9.10, б). Первый спад обусловлен разрушением оксисоединений кальция или магния, образующихся при взаимодействии $Ca(OH)_2$ или $Mg(OH)_2$ с добавками солей. Второй спад вызван началом интенсивного восстановления углеродом гематита в шламе. В частности, при нагревании до 600 °С и более наблюдается почернение ядра окатышей (появление магнетита) и выделение дыма из них.

Окатыши на известково-магнезиальных вяжущих с добавлением ПЦК отличаются более высокой остаточной прочностью при нагревании до 500 °С и более, что объясняется влиянием гидратированной портландцементной связки (рис. 9.10, в).

Таким образом, прочность при нагревании на воздухе окатышей на известково-магнезиальных вяжущих невысока, что ограничивает их применение металлургическими агрегатами, где требования к этому показателю невелики (сталеплавильное производство и т.п.). Здесь их использование может оказаться весьма эффективным, так как указанные связки, особенно с добавками хлоридов, являются хорошими десульфураторами. В частности, хлористый аммоний как десульфуратор наиболее эффективен при 600 °С (содержание серы в окатышах снижается с 0,17–0,20 до 0,005–0,05 %), а хлористый кальций — при 500 °С (понижение содержания серы с 0,14–0,16 до 0,005–0,025 %). Степень десульфурации при оптимальных температурах составляет не менее 70–80 %. Ее снижение при 600–700 °С можно объяснить тем, что несколько ранее разлагается $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образующаяся при этом CaO в основном находится в несвязанном виде, высокодисперсна и энергично взаимодействует с серосодержащими газообразными соединениями, давая сульфат кальция. Возможность вторичного сульфатообразования при этих температурах известна, в частности обсуждена в работе (О низкотемпературном...) и разд. 12.5. При более высоких температурах по мере связывания CaO оно сокращается и степень десульфурации вновь возрастает.

9.7. Деструкция при восстановительно-тепловой обработке

Известно, что основным потребителем железорудных окатышей в настоящее время является доменное производство. Интенсификация его, значительное увеличение объема печей, существенные истирающие нагрузки в них предъявляют высокие требования к так называемым физико-химическим свойствам окатышей при восстановительно-тепловой обработке. Для их оценки в нашей работе обычно применялись стандартные лабораторные методы испытаний, что позволило сопоставить полученные результаты с данными исследований обжиговых окатышей. Виды испытаний подробно рассмотрены в обзоре (Методы..., 1978). Здесь же приводятся результаты исследований качества окатышей непосредственно в доменных печах.

9.7.1. Лабораторные испытания

9.7.1.1. Прочность при восстановлении и восстановимость

Сущность испытаний заключается в приложении определенных разрушающих (ударных, истирающих) нагрузок к материалам, нагреваемым и восстанавливаемым в реакционной камере, с определением степени восстановления и разрушения материала. Наиболее распространены методы определения прочности при восстановлении во вращающемся внутри нагревательной печи барабане. Эта методика положена в основу испытаний по ГОСТ 19575-74. Некоторые результаты их рассмотрены ниже.

Исследования с окатышами ускоренного твердения, состоящими из качканарского концентрата и ПЦК Сухоложского цементного завода, показали, что истирание, как и физико-механические свойства в холодном состоянии, зависят от прочности окатышей на сжатие и их крупности (рис. 9.11). Обычно оно составляло 2–6 %, но превышало 10 %, когда прочность снижалась ниже определенной (критической) величины. Для окатышей диам. 16–18 мм эта прочность составила 1150 Н (рис. 9.11, а, кр. 3). Для окатышей диам. 15 мм она была менее 1000 Н. Истираемость окатышей повышалась с увеличением их размера более 20 мм (рис. 9.11, б, кр. 3).

Восстановимость окатышей при увеличении их крупности понизилась (рис. 9.11, б, кр.1).

Между прочностью магнетитовых окатышей до и после восстановления обнаружена зависимость, близкая к линейной (рис. 9.11, кр.2). Восстановленные образцы сохраняли около 40 % исходной прочности, не имели трещин или других признаков разрушения.

Аналогичные результаты получены при испытаниях окатышей из обжиг-магнитных концентратов (Доменная...) В частности, окатыши из концентратов ограниченного обогащения и грубого помола (содержание кл. -74 мкм 80–85 %) имели показатель истирания, который обычно не превышал 3–6 %, а показатель прочности составлял 85–90 %. Высокая прочность при восстановлении получена в пробах окатышей с прочностью на сжатие всего 1030–1320 Н. Прочность на сжатие после восстановления была также достаточно высокой (250–470 Н). Степень восстановления окатышей достигла 35,8–40,6 % от исходного концентрата.

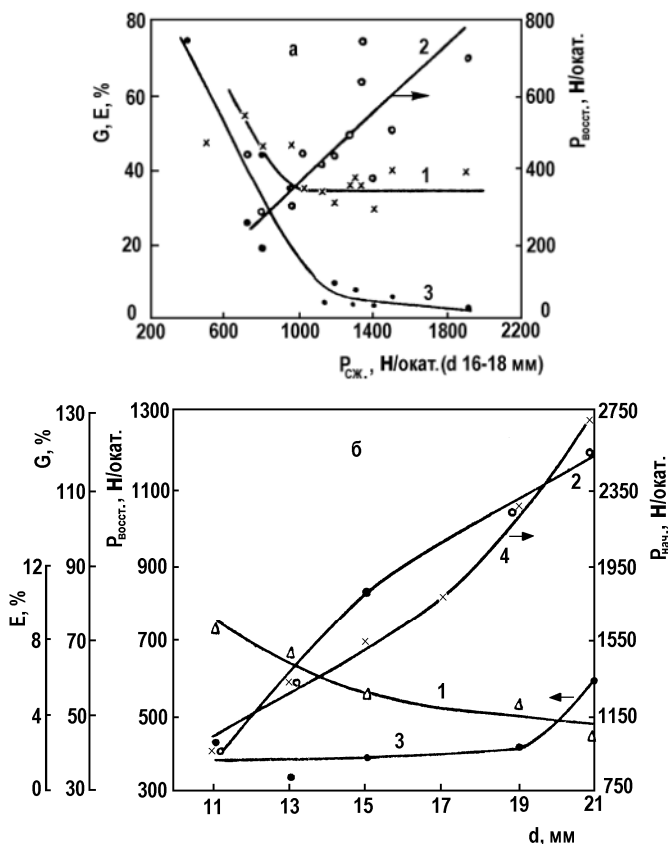


Рис. 9.11. Зависимость физико-химических свойств окатышей от прочности $P_{сж.}$ (а) и размера d окатышей (б). Метод Линдера
 1 — восстановимость G ; 2 — прочность после восстановления $P_{восст.}$;
 3 — выход E кл. 3-0 (1-0) мм; 4 — прочность до восстановления $P_{нач.}$.

Еще более высокие результаты получены при испытаниях окатышей, изготовленных из концентратов с обычной степенью измельчения (содержание кл. -74 мкм 93–95 %). Независимо от прочности на сжатие (1190–1900 Н/окатыш) показатель истираемости был менее 1,5 %, показатель прочности составил 87–90 %, а степень восстановления окатышей достигла 45–55 %. После восстановления они имели прочность на сжатие 670–920 Н.

При испытаниях окатышей различной крупности, изготовленных из грубого концентрата (77,5 % кл. -74 мкм), установлено, что показатель истираемости увеличивается с ростом их диаметра. При раз-

мере окатышей 10–16 мм он составил 4–9 %, а затем возрос до 26 % при крупности 18–20 мм (табл. 9.3).

При испытании окатышей из концентратов глубокого обогащения (86–90 % кл. -74 мкм) выяснилось, что их в зависимости от сопротивления истиранию можно разделить на три группы. К первой (истираемость более 15 %) относятся крупные окатыши (более 50 % фракции +16 мм) с низкой прочностью на сжатие (600 Н и менее). Ко второй (истираемость 7–13 %) относятся окатыши с удовлетворительной механической прочностью (прочность на сжатие обычно 800–1250 Н) и с повышенным содержанием крупных фракций (кл. +16 мм до 100%). Низкая истираемость (2–7 %) присуща пробам третьей группы, представленным более мелкими окатышами (фракции +16 мм менее 20 %, фракции -10 мм около 20 %) с обычной прочностью (1100–1300 Н).

Прочность окатышей на сжатие после восстановления остается достаточно высокой (в среднем 450 Н) и в основном определяется исходной прочностью. На таком же уровне находится и восстановимость окатышей (35–45 % от исходного концентрата).

Таблица 9.3

Результаты испытаний по ГОСТ 19575-74 окатышей различной крупности из обжиг-магнитных концентратов ограниченного обогащения

Диаметр окатышей, мм	Прочность окатышей на сжатие, Н/окатыш		Прочность при восстановлении, %		Степень восстановления, %
	до восстановления	после восстановления	кл. +5 мм	кл. 0,5-0 мм	
10–12	950	340	89,1	4,2	31,6
12–14	1320	500	83,3	9,3	34,9
14–16	1640	580	86,0	6,8	33,9
16–18	1770	560	74,9	17,1	37,7
18–20	1930	570	65,4	26,3	39,2

ИЧМ (г. Днепропетровск) исследовал изменение прочностных свойств окатышей из обжиг-магнитных концентратов глубокого обогащения (портландцементная связка) при испытаниях предварительно восстановленных проб. Для сравнения были исследованы также обжиговые окатыши ССГОКа. Окатыши восстанавливали до вюстита. Последнее обусловлено тем, что в шахте доменной печи железорудные материалы сравнительно долго находятся в газотемпературных услови-

ях, равновесных для вюстита. Прочность окатышей изменилась следующим образом:

Прочность на сжатие, Н	Б/о окатыши (фр. 11–15 мм)	Б/о окатыши (фр. 16–20 мм)	Обжиговые окатыши
Исходная	1030	1290	2860
после восстановления	500	1500	330

Обжиговые окатыши при восстановлении до вюстита покрылись многочисленными трещинами, прочность их снизилась до 100–400 Н, а отдельные из них разрушились полностью. Безобжиговые образцы не разрушились и трещин не имели, их прочность, несмотря на меньшую исходную величину, оказалась более высокой, чем обжиговых, а у фракции 16–20 мм даже превысила исходную, что объясняется наличием сильно выраженного процесса усадки и спекания необожженного материала.

Следует отметить, что столь же высокая прочность при восстановлении окатышей из железорудных концентратов Центрального ГОКа на портландцементной связке определена в исследованиях института Механобрчермет (Поведение..., 1971).

По ГОСТ 19575-74 испытаны и другие типы окатышей.

Поведение автоклавированных железорудных окатышей на известковой связке оказалось аналогичным. По данным ЛисГОКа, их истирание составляло обычно 1–5 %, а восстановимость — 30–40 %.

В наших исследованиях окатыши из шламов прокатной окалины Синарского трубного завода с 5,0 % ПЦК истирались при восстановлении не более, чем на 5,0 %. При испытаниях окатышей (исходная прочность 620 Н) из доменных шламов ЧМЗ с 13,7 % ПЦК показатель прочности достиг 95,1 %, а показатель истираемости — 4,9 % при степени восстановления 82,4 %. В последнем случае положительную роль сыграли высокая дисперсность шлама и наличие в нем значительного количества углерода. Прочность окатышей после восстановления составляла 160 Н.

Окатыши из колошниковой пыли на магнезиально-портландцементной связке, содержащей 5 % ПЦК и 6 % окиси магния (прочность на сжатие 1260 Н), имели показатель истирания 0,9 % и восстановимость 62,2 % при прочности на сжатие после восстановления 220 Н (А. с. 615145, СССР).

При использовании в качестве вяжущего для шламов смеси портланд- и магнезиального цемента (состав, %: 6ПЦК + 6MgO + 4MgCl₂·6H₂O) показатель истираемости окатышей был равен 49 % при степени восстановления 98,8 % (Лотош..., 1979, №6).

Полное разрушение окатышей из шламов наблюдали при применении магнезиального цемента, связок на основе извести с добавками хлористого кальция, соды, нитрата кальция.

Несколько типов окатышей ускоренного твердения (магнетитовых, хромитовых, из медного сульфидного концентрата с прочностью соответственно 1000–1500, 1000 и 500 Н испытано по методу Коротича (Коротич...) в химико-металлургическом институте АН КазССР. Во всех случаях выход фракции +5 мм превысил 95 %, а фракция -0,5 мм составила 2,0–4,5 % (Лотош..., 1975, №20).

Резюмируя изложенное, можно заключить, что прочность при восстановлении безобжиговых окатышей на основе вяжущих гидравлического твердения выше, чем обожженных. Помимо рассмотренных данных, это подтверждают и другие источники.

Так, при испытаниях по ГОСТ 19575-74 обожженных окатышей из качканарских магнетитовых концентратов (прочность на сжатие 1500–1900 Н) показатель истираемости составлял 66,6–68,8 % при степени восстановления 46,2–49,0 % (Улучшение...)

Обожженные окатыши (прочность 1800–2250 Н) из лисаковских обжиг-магнитных концентратов при испытаниях по методу Коротича разрушились на 15,9 % (Рахимов...) Их прочность после восстановления при 600 °С составила всего 290 Н, а у окатышей из качканарского концентрата была еще ниже (30 Н) (Поведение..., 1977).

Сравнительные испытания автоклавированных окатышей ЛисГОКа (технология Уралмеханобра) и обожженных окатышей ССГОКа и ЛебГОКа дали следующие результаты (Исследование..., 1986):

Параметр	ЛисГОК	ССГОК	ЛебГОК
$R_{сж}$, исходная, Н	1400	2265	2010
$R_{сж}$, после восстановления, Н	490	425	—
Прочность на удар, %	93,0	38,0	33,0
Истираемость при восстановлении, %	2,1	1,8	0,3

Промышленные окатыши ЦГОКа (прочность 2200–4600 Н) при испытаниях по методу Линдера образовывали 10,4–20,0 % кл. -1 мм при степени восстановления 77–81 % (от гематита). Безобжиговые окатыши из этих же концентратов на портландцементной связке (прочность 1100 Н) после испытаний имели 3,2 % кл. -1 мм при степени восстановления 58 % (от магнетита) (Поведение..., 1977).

ИЧМ (г. Днепропетровск), выполнив в 1980–1981 гг. с участием Уралмеханобра сравнительную металлургическую оценку различных видов окускованного сырья (окатыши автоклавированные, ускоренного твердения, обжиговые окисленные и вюститно-магнетитовые, агломерат

и др.) из обжиг-магнитных концентратов глубокого обогащения, также пришел к выводу, что, наряду с воститными брикетами, наименьшую степень разрушения имеют безобжиговые окатыши. Значительно больше разрушились неокисленные обжиговые окатыши и агломерат (прочность 17,6—19,0 %, истирание 3,4—24,0 %) (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Сравнительная металлургическая оценка различных типов окускованных продуктов из обжиг-магнитных концентратов
(данные ИЧМ, Уралмеханобра)

Показатели	Агломерат	Окатыши		
		обожженные	автоклавиру.	уск. твердения
Прочность на сжатие, Н	—	1600	1150	1000
Механическая прочность (ГОСТ 15137-77), %:				
на удар (+5 мм)	75,7	91,1	91,6	90,0
на истирание (-0,5 мм)	3,6	7,3	6,6	8,8
Прочность при восстановлении (ГОСТ 19575-74), %:				
на удар (+10 мм)	36,0	68,3	93,8	87—90
разрушаемость (5-0,5 мм)	20,3	1,8	0,0	0,0
истираемость (-0,5 мм)	10,0	4,6	1,3	1,5
Восстановимость (ГОСТ 19575-74), %	28,0	48,6	25,0 ¹	45—55 ¹
Восстановимость (ГОСТ 21707-76), %	25,1—40	72—76	37—38	43
Усадка (ГОСТ 21707-76), %	8,3—10,0	38,3—41,6	26,6	26,6

Примечание. ¹ от исходного неокисленного концентрата

Столь существенная разница в степени разрушения окатышей на гидравлических связках и обжиговых объясняется принципиальными отличиями в механизмах их разупрочнения. Основная причина разупрочнения обжиговых окатышей заключается в фазовом переходе гематит—магнетит, сопровождаемом глубокой структурной перестройкой (гексагональной решетки гематита в гранецентрированную кубическую решетку магнетита) (Sironi...; Bleifuss). В безобжиговых окатышах указанный переход имеется лишь при окусковании гематитовых концентратов. Однако и в этом случае, судя по данным (Гесслер;

Thaning, 1967 и др.), гематитовые окатыши не уступают магнетитовым, поскольку в безобжиговых окатышах разупрочнение определяется не столько составом рудной части, сколько типом связи.

Вместе с тем общие закономерности изменения прочности при восстановлении обжиговых и безобжиговых окатышей аналогичны. Как показывает анализ работ (О пределе...; Юсфин...), имеется определенная критическая прочность, ниже которой степень разрушения обжиговых окатышей существенно увеличивается. Так, в первой работе обнаружено увеличение выхода мелочи при испытаниях на установке Линдера образцов с прочностью менее 1400 Н, а во второй зафиксировано резкое снижение прочности окатышей после восстановления при их исходной прочности на сжатие менее 1600 Н.

По данным японских исследований, в железорудных образцах на портландцементной связке при нагревании до 520 °С прочность возрастает, в интервале 520—900 °С снижается, после 900 °С преобладают процессы спекания и прочность стабилизируется (Июшикоси..., 1982, с. 29 и с. 30). Идентичность поведения окатышей объясняется тем, что гидросиликатная связка в обеих средах претерпевает только превращения, обусловленные удалением воды, так как ГСК не восстанавливаются.

Восстановимость безобжиговых окатышей в изотермических условиях (при 850 и 1000 °С в атмосфере водорода) определяли в ИЧМ. Исследовали пробу окатышей из обжиг-магнитных концентратов на портландцементной связке, полученных на ОПУ ЛисГОКа. Некоторые результаты исследований представлены на рис. 9.12. При обработке данных не учитывали потерю массы образцов за счет удаления гидратной влаги. Степень восстановления найдена достаточно высокой. При 850 °С через 40 мин она составила 79—85 %, а при 1000 °С окатыши восстанавливались практически полностью (на 98 %) за 20 мин. Процесс восстановления носил зональный характер.

Скорости восстановления окатышей при 850 °С для фракций 11—15 и 16—20 мм были близкими. При 1000 °С крупная фракция восстанавливалась быстрее. Первое можно объяснить восстановлением преимущественно в кинетическом режиме, второе — переходом его в диффузионную область, в которой лимитирующей является диффузия восстановителя по порам к фронту реакций. Такое объяснение согласуется с повышенной пористостью крупных окатышей (у фракции 10—15 мм она составляла 18,5 %, а у фракции 16—20 мм — 23,8 %).

Помимо изучения восстановимости проб в неподвижном и перемещающемся слое при сравнительно низких (до 1000 °С) температурах, в ИЧМ исследовали восстановимость слоя окатышей под нагрузкой при более высоких температурах (по методике, аналогичной ГОСТ 21707-76). Данные по пробе окатышей из обжиг-магнитных

концентратов на портландцементной связке представлены ниже (температура испытаний 1050 °С).

Показатель	Б/о окатыши (фр. 11–15 мм)	Б/о окатыши (фр. 16–20 мм)	Обжиговые окатыши ССГОКа
Степень восстановления, %	85,5	77,0	80,3
Степень металлизации, %	82,5	71,3	65,1

Как видно, безобжиговые образцы имели высокую степень восстановления (77–85 %), которая, при равном размере образцов, превышала восстановимость обожженных окатышей ССГОКа. Еще более значительна разница в степени металлизации, которая для фракции 11–15 мм безобжиговых и обжиговых окатышей составила соответственно 82,5 и 65,1 %. Восстановимость более крупной (16–20 мм) фракции безобжиговых окатышей оказалась ниже (71,3 %), чем мелкой. Очевидно, что лимитирующей стадией восстановления в этом случае является диффузия через твердую фазу.

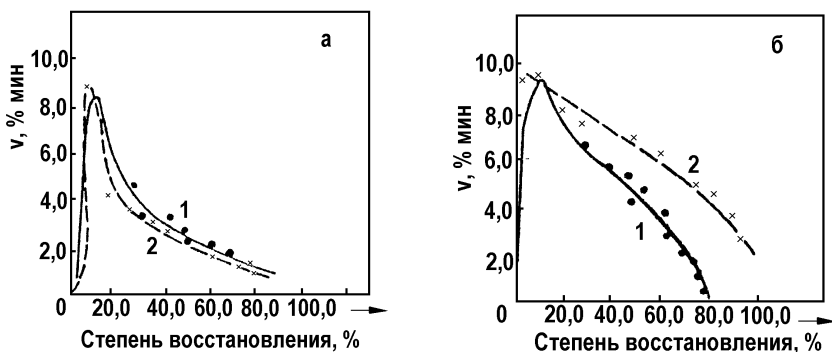


Рис. 9.12. Изменение скорости восстановления V окатышей в водороде

а — температура 850 °С; б — то же, 1000 °С; 1 — фракция 10–15 мм; 2 — то же, 16–20 мм

Полученный результат согласуется с данными измерения порозности слоя и пористости окатышей. Установлено, что высота слоя окатышей фракции 11–15 мм уменьшалась на величину исходной порозности при достижении температуры 1010 °С, а у фракции 16–20 мм это зафиксировано при 960 °С. Дальнейшая усадка слоя соответ-

венно до 58 и 75 % при температуре 1050 °С происходила уже за счет снижения пористости окатышей.

Таким образом, представленные здесь результаты, а также данные других авторов (Улучшение...; Иено..., 1980; Takahashi...) свидетельствуют о том, что восстановимость безобжиговых окатышей (при равной исходной степени окисленности и одинаковой прочности при восстановлении) не ниже, чем обжиговых, несмотря на меньшую пористость. Это объясняется отсутствием ошлакованных и остеклованных окислов железа (Гесслер), развитой удельной поверхностью исходного концентрата и самих безобжиговых окатышей.

9.7.1.2. Изменение объема, размягчаемость и газопроницаемость

Один из важных деформационных процессов в окучкованных продуктах связан с изменением объема при нагревании, вызванным температурным расширением материалов, с наложением на него восстановительных процессов. Принято считать, что одной из основных причин преждевременного разрушения окатышей при восстановлении являются объемные изменения, вызванные кристаллохимическими превращениями оксидов железа, в частности, образованием металлических «усов» на стадии юстит — магнетит (Фива...; Fredriksson...; Moon...) Обусловленное этим возрастание объема окатышей дополнительно затрудняет нормальное течение плавки. Однако степень разбухания до 20 % не вызывает осложнений в работе доменной печи (Методы..., 1978; Требования..., 1977, с. 50-56).

Нами выполнены dilatометрические исследования разбухания окатышей из обжиг-магнитного концентрата с различными добавками на дериватографе ОД-102 в контролируемой атмосфере. Обычно она была представлена 100 % CO + CO₂ или гелием. Как видно (рис. 9.13), окатыши, с добавками и без них, в восстановительной с содержанием 30–60 % CO и в нейтральной атмосферах ведут себя достаточно одинаково. При нагревании до 750–900 °С наблюдалось монотонное увеличение размеров окатышей на 0,5–1,0 %, а затем их уменьшение (обычно на 0,25–1,0 % против исходных). Исключение составили образцы из Лисаковского концентрата глубокого обогащения при нагревании в атмосфере гелия (нет уменьшения размеров) и окатыши с добавкой сырого сидерита (уменьшение линейных размеров до 2,0 %). Окатыши полностью сохраняли свою первоначальную форму.

Столь же низкая степень разбухания определена в безобжиговых магнетитовых окатышах на портландцементной связке (Лу; Коваџис...), в автоклавируемых на основе извести окатышах из гематитовых концентратов (Металлургические..., 1971; Якубцинер...,

1974), а также в наших совместных с институтом «УралНИИчермет» исследованиях окатышей из обжиг-магнитных концентратов на портландцементной связке (Доменная...)

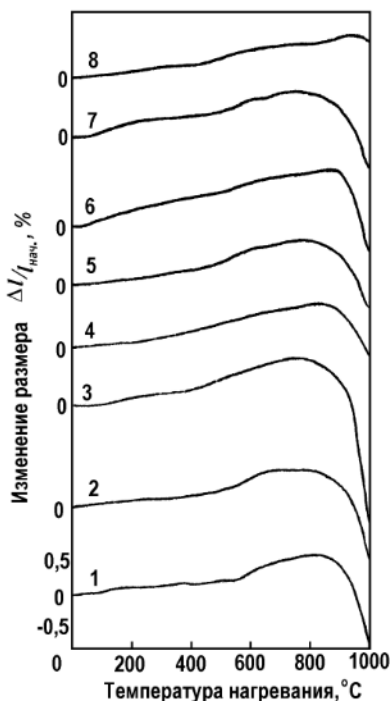


Рис. 9.13. Дилатометрические исследования окатышей ускоренного твердения из обжиг-магнитного концентрата

1 — без добавок, $P_{сж} = 1159$ Н; 2 — то же; 3 — 8 % сырого сидерита; 4 — 8 % известняка; 5 — 2 % фосфорной руды; 6 — без добавок, $P_{сж} = 1520$ Н; 7 — 1,5 % угля; 8 — $P_{сж} = 1040$ Н; 1–7 — концентрат ограниченного обогащения; 8 — концентрат глубокого обогащения; 1 — 60 % CO ; 2–7 — 30 % CO ; 8 — атмосфера гелия

Таким образом, в обычных условиях восстановления окатыши не проявляют склонности к разбуханию. Небольшое увеличение их линейных размеров можно объяснить термическим расширением, а последующее уменьшение — процессами усадки и спекания в необоженных материалах.

Следует отметить, что при определенных условиях можно наблюдать значительное разбухание безобжиговых окатышей. Так, обнаружено катастрофическое (более 20 %) разбухание магнетитовых окатышей на портландцементной связке при отношении $P_{CO}/P_{CO_2} = 4,8$ ($CO + CO_2 = 100\%$). Однако с понижением восстановительного потенциала газовой фазы степень разбухания уменьшалась и при P_{CO}/P_{CO_2} , равном трем, не превышала 10 % (Fredriksson ...). Поскольку обычное соотношение P_{CO}/P_{CO_2} в верхней части шахты доменной печи ниже двух, то в условиях доменной плавки катастрофическое разбухание безобжиговых окатышей не имеет места. Более того, новейшие исследования показали, что разбухание, которое начинается только при высокой степени восстановления безобжиговых образцов на портландцементной связке (появление свежевосстановленного железа), вяжущим не вызывается. Более вероятная причина разбу-

хания — равнонаправленное движение частиц железа в образовавшемся расплаве. При этом увеличение содержания цемента снижает разбухание (Singh..., 2004).

Наряду с разбуханием важное значение при оценке пригодности материалов для плавки играет размягчаемость. Полагают, что для доменной плавки наиболее пригоден железорудный материал, имеющий высокую температуру и узкий температурный интервал размягчения. Если материал размягчается при низкой температуре и имеет широкий интервал размягчения, то газопроницаемость шихты ухудшается (Методы..., 1978).

Известные в настоящее время данные по температурам размягчения агломерата, обжиговых и безобжиговых окатышей трудно сопоставимы из-за различий в методиках измерения и составах шихт. Некоторое представление об этих характеристиках дают результаты исследований окучкованного сырья из руд Лисаковского месторождения (табл. 9.5). На основании этих данных можно предварительно заключить, что безобжиговые окатыши имеют температуры и температурный интервал размягчения, характерные для обжиговых материалов.

Таблица 9.5

Температуры начала и конца размягчения различных видов окучкованного сырья из рудных материалов Лисаковского месторождения

Вид материала	Нач. раз- мягч., °С	Кон. раз- мягч., °С	Источник
Агломерат из ГМК	960	—	Боранбаева...
Обжиговые окатыши из ОМК	1025	1150—1170	Рахимов...
Безобжиговые из ОМК на ПЦК-связке	1140	—	УралНИИ- чермет
Автоклавированные окатыши из прокаленного ГМК, на извести (окислительная атмосфера)	1045	—	Металлурги- ческие..., 1971
То же, восстановительная атмосфера	1081	—	То же
Окатыши из ОМК (80 %) + ВЖЦ (20 %)	1000—1020	1100—1170	Якубцинер..., 1977

Одной из важных характеристик является газопроницаемость слоя окучкованного продукта. Принятая методика ее определения заключается в восстановлении под нагрузкой пробы окатышей, руды или агломерата и измерении перепада давления восстановительного газа в слое и усадки (изменения высоты слоя испытываемых материалов). Пола-

гают, что при степени восстановления 80 % перепад давления газа в слое качественных окатышей не должен превышать 20 мм вод. ст. (196 Па) (Товаровский...; К вопросу..., 1997).

Исследования по определению газопроницаемости слоя безобжиговых окатышей пока недостаточны и в нашей стране выполнены, в основном, ИЧМ и Механобрчерметом (Металлургические..., 1983; Поведение..., 1971). Первые исследования (с нашим участием) были проведены с двумя партиями окатышей ускоренного твердения из качканарских магнетитовых концентратов на портландцементной связке (Лотош..., 1975, №20). В окатыши одной из партий дополнительно ввели 0,2 % хлористого кальция. Для сравнения исследовали обжиговые окатыши Северного и Соколовско-Сарбайского ГОКов. Результаты представлены в табл. 9.6. Из них следует, что безобжиговые окатыши имеют относительно низкую (810–830 °С) температуру начала усадки (усадка на 10 %). Это можно объяснить ранним спеканием образцов. Существенного перепада давления газа в слое безобжиговых окатышей не обнаружено, тогда как в слое обожженных он достигал заметных величин. Восстановимость под нагрузкой окатышей всех типов оказалась примерно одинаковой, хотя безобжиговые были более крупными и менее пористыми.

Аналогичные результаты получены институтом «Механобрчермет» при исследованиях на установке Гакушина промышленных обжиговых окатышей ЦГОКа и безобжиговых окатышей из этих же концентратов с портландцементной связкой (Поведение..., 1971). Нагрузка на слой материала составляла 0,25 кПа. Оценку качества окатышей производили по температуре t_5 , при которой наблюдалась 5 %-я усадка слоя, а также по усадке Δh и перепаду давления ΔP в конце испытаний (при 1000 °С) и при температуре 950 °С (ΔP_{950}).

Тип окатышей	t_5	Δh , %	ΔP_{950} , Па	ΔP , Па	Восстановимость, %
Обожженные	760–800	61–65	520–2040	24400–25400	76–79 (от гематита)
Безобжиговые	690	53	60	4200	58 (от магнетита)

Существенно отличные от приведенных результаты получены ИЧМ при исследовании безобжиговых окатышей из обжиг-магнитных концентратов ЛисГОКа. Изучение при 1050 °С восстановимости под нагрузкой выявило следующие значения усадки слоя Δh и перепада давления ΔP в слое.

Показатель	Б/о окатыши (фр. 11–15 мм)	Б/о окатыши (фр. 16–20 мм)	Обжиговые окатыши ССГОКа
Δh , %	58	75	28
ΔP , Па	490	1080	45

Таблица 9.6

Результаты сравнительного исследования металлургических свойств окатышей ускоренного твердения из качканарского магнетитового концентрата и обожженных

Окатыши	Свойства исходных окатышей					Параметры восстановления под на- грузкой (1000 °С)			Температура начала усадки (на 10 %)
	прочность, Н/окатыш.	плот- ность, кг/дм ³	порис- тость, %	насыпная масса, кг/дм ³	порозность слоя, %	усадка слоя, %	потери напора, Па	степень восстанов- ления, %	
Безобжиговые I (диам. 16–20 мм)	940	$\frac{3,3^{x)}}{4,2}$	$\frac{23,1^{xx)}}{20,2}$	1,85	44	29	16	94,5	810
Безобжиговые II (диам. 16–20 мм)	870	$\frac{3,3}{4,2}$	$\frac{21,1}{19,7}$	1,88	43	27	19	90,0	830
ССГОКа (диам. 15 мм)	1550	$\frac{3,5}{4,7}$	$\frac{26,8}{22,9}$	1,91	46	26	140	81,2	870
СевГОКа (диам. 15 мм)	2360	$\frac{3,2}{4,6}$	$\frac{30,4}{26,4}$	1,86	40	36	260	92,9	905

x) в числителе — кажущаяся плотность, в знаменателе — истинная.

xx) в числителе — общая пористость, в знаменателе — открытая.

Высокий перепад давления в слое безобжиговых окатышей и низкий — в обожженных в данном случае можно объяснить двумя причинами. Первая состоит в повышенной степени металлизации и связанной с ней усадки слоя восстановленных безобжиговых окатышей. Эта точка зрения подтверждается в работе (Иено..., 1980), в которой отмечено, что безобжиговые окатыши восстанавливаются значительно быстрее, чем обожженные из той же руды, а деформация образцов тем сильнее, чем выше степень их восстановления. Вторая причина обусловлена различиями в рудной части исследованных безобжиговых и обжиговых окатышей. В частности, обжиг-магнитный концентрат (разд. 8.5) имеет повышенную удельную поверхность в сравнении с магнетитовым, что и обеспечивает более интенсивное спекание и усадку первого. Аномально высокие степень усадки и перепад давления в слое найдены также в исследованиях Механобрчермета на установке Гакушина автоклавируемых окатышей из лисаковских обожженных концентратов на известковой связке (Поведение..., 1971). Усадка образцов на 5 % была зафиксирована при 650 °С, полная усадка Δh составила 82 %, а ΔP_{950} и ΔP достигли соответственно 1000 и 30600 Па при степени восстановления 44,8 %. Эти результаты намного хуже, чем обжиговых и безобжиговых окатышей ЦГОКа на этой же установке, но близки, хотя также хуже, к результатам исследования окатышей из обжиг-магнитного концентрата на портландцементной связке.

Сравнительная металлургическая оценка (табл. 9.4) различных видов окучкованного сырья из обжиг-магнитного концентрата показала, что в целом безобжиговые окатыши имеют меньшую, чем обычные обжиговые, но несколько большую, чем агломерат, степень усадки и низкий перепад давления в слое. Наиболее высокой (58,3 %) усадка оказалась в вюститных брикетах, имевших наивысшую степень восстановления (металлизация 58,3 %). Результаты этих исследований находятся в очевидном согласии с данными работы (Иено..., 1980).

Следует отметить, что, при необходимости, снизить усадку безобжиговых образцов можно тугоплавкими добавками, например, магниевыми (Размягчение...), которые, в соответствии с данными разд. 8.11.2, одновременно повышают прочность окатышей.

9.7.2. Исследования на доменных печах

Рассмотренные выше методы оценки металлургических свойств окатышей при восстановительно-тепловой обработке являются лабораторными. В большей степени к условиям доменной плавки приближа-

ется метод вертикального зондирования, успешно опробованный рядом исследователей.

Днепропетровский индустриальный институт на двух доменных печах объемом 1386 и 1719 м³ завода им. Дзержинского исследовал пробы агломератов, обжиговых окатышей КЦГОКа, ССГОКа, а также безобжиговые окатыши из магнетитовых концентратов на портландцементной связке. Пробы опускали на три горизонта (на расстоянии 5–6, 10 и 15 м от верхней кромки колошника (Поведение..., 1973). Аналогичные исследования выполнены институтом металлургии УНЦ на Алапаевском металлургическом заводе в доменной печи № 4 (Изучение..., 1975, №1), а также УралНИИчерметом и Уралмеханобром на доменной печи №3 объемом 706 м³ Косогорского металлургического завода (Доменная...). Окатыши на портландцементной связке были упрочнены пропаркой. Некоторые сопоставимые результаты исследований представлены в табл. 9.7. Как видно, безобжиговые окатыши в доменной печи восстанавливались без разрушения и сохраняли прочность в 200–750 Н. Прочность обожженных окатышей после восстановления была значительно ниже, составляя для уцелевших образцов 100–400 Н. Часть обжиговых окатышей (до 50 %) разрушилась.

Вертикальным зондированием установлена также высокая восстановимость безобжиговых железо-коксовых окатышей при 900–950 °С в верхней части доменной печи (Kamiyama).

Таким образом, исследования по зондированию подтверждают важное преимущество безобжиговых окатышей — низкую степень разрушения при восстановлении.

В последнее время высокие металлургические свойства безобжиговых окатышей получили прямое подтверждение. В ряде работ приведены результаты исследования охлажденного и замороженного в атмосфере азота содержимого доменной печи №1 завода в г. Нагоя (Япония). Последний имеет в своем составе установку безобжигового упрочнения при нормальных температурах производительностью 550 тыс. т окатышей на портландцементной связке в год. В частности, установлена значительная (до 50 % фракции 5-0 мм) измельчаемость агломерата в средней части шахты, растрескивание офлюсованных окатышей. Разрушение безобжиговых окатышей было невелико, а их восстановимость определена более высокой, чем обжиговых (Сообщение...; Носима; Харуна).

Таблица 9.7

Результаты зондирования окатышей в доменной печи

Наименование проб	Содержание в исходных окатышах, %		$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Состав газовой фазы, %, при				$P_{\text{сж}}, \text{H}$		Разрушение, %	Восстановимость, %
	$\text{Fe}_{\text{общ.}}$	FeO			CO_2	CO	H_2	H_2O	до восстановления	после восстановления		
1. Окатыши КЦГОКа	59,7	7,9	0,8	820–930	8–10	30–31	5–8	2–3	2920	100–400	–	–
2. Окатыши ССГОКа	62,6	3,6	1,24	820–930	8–10	30–31	5–8	2–3	2050	100–400	–	–
3. Окатыши из качанарского концентрата на порландцементной связке	58,5	22,1	0,9	820–930	8–10	30–31	5–8	2–3	1450	450–650	–	–
4. Окатыши КачГОКа	58,0	1,3	1,5	805–825	14–15	27–29	4–13	–	1410–1620	120–140	41,7	15,5
5. То же, на порландцементной связке	57,2	23,8	1,2	805–825	14–15	27–29	4–13	–	910–1220	210–230	0,0	8,0 ^{х)}
6. Обжиговые окатыши из обжиг-магнитного концентрата, опытно-промышленные	53,7	1,4	1,68	700	12–20	21–27	4–7	–	1730	130	–	6,7 ^{х)}
7. То же, на порландцементной связке	55,0	21,1	0,47	700	12–20	21–27	4–7	–	900–940	520–770	–	11,3–13,3 ^{х)}

х) условно от гематита

Источники: 1–3 – Поведение..., 1973; 4–5 – Изучение..., 1975, №1; 6–7 – Доменная...

9.8. Резюме

Комплексом современных методов исследования установлено, что безобжиговые окатыши являются перспективным сырьем для металлургического передела. Требования к ним определяются составом шихты, характером последующего использования и должны носить индивидуальный характер. Вместе с тем исследование выявило близость характеристик безобжиговых образцов, упрочненных различными методами (нормальное, ускоренное твердение, автоклавная обработка) и их в ряде случаев значительные преимущества в сравнении с обжиговыми окатышами и агломератом.

Выведены общие зависимости механической прочности окатышей (истираемости, прочности на удар) от ряда факторов: степени измельчения концентрата, размера окатышей, их плотности, содержания крупной фракции. Введены понятия о критических значениях этих параметров и прочности на сжатие. Показано, что следствия, вытекающие из общих зависимостей, и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии. Так, установлено, что при прочности на сжатие ниже критической и размере окатышей более критического механическая прочность их резко снижается.

Исследование реологических свойств выявило большие, чем у обожженных, относительные упругие деформации безобжиговых образцов, имеющих в несколько раз меньший модуль Юнга. Различие объясняется тем, что гидравлически твердеющее вяжущее представлено в основном телеобразными субмикрористаллическими новообразованиями слоистого строения, обладающими большой степенью деформируемости.

Высокие деформационные характеристики безобжиговых структур обуславливают тот факт, что при равной прочности на сжатие по механической прочности они превосходят обжиговые. Показана прямолинейная зависимость критической прочности безобжиговых конгломератов от их плотности (насыпной массы). При изменении последней от 1,9 до 1,0 т/м³ она снижается с 1150–1200 до 300 Н/окатыш (диаметр 15 мм). Для обожженных образцов с плотностью порядка 1,9 т/м³ критическая прочность на сжатие составляет 1800 Н/окатыш и более.

Повышенная степень деформируемости гидратированного вяжущего предопределяет и его устойчивость к циклам замораживание–размораживание (морозостойкость). Окускованный продукт на гидравлически твердеющих вяжущих пригоден к хранению на открытых складах неограниченно долгое время без снижения и даже с существенным повышением его механической прочности и прочности на сжатие.

Деструкция под влиянием термических воздействий также определяется типом вяжущего. Наименее ей подвержены образцы с гидравлически твердеющими композициями. При использовании последних железорудные безобжиговые окатыши при прочности на сжатие 1100–1300 Н имеют прочность при восстановлении (не более 5,0 % кл. -0,5 мм и не менее 80 % кл. +5 мм по ГОСТ 19575-74) существенно более высокую, чем обжиговые. Они не разрушаются в шахте доменных печей. Как и в холодном состоянии, при нагревании выявлены критические значения некоторых параметров (прочности на сжатие, диаметра окатышей, крупности концентрата). Повышенная термостойкость безобжиговых композиций на гидравлических вяжущих обусловлена наличием значительной части воды в новообразованиях в цеолитной форме, ранним развитием процессов усадки и спекания компонентов шихты.

Низкую термостойкость имеют образцы с новообразованиями, кристаллохимические решетки которых при нагревании претерпевают фазовые превращения.

Состав рудной части и газовой фазы оказывают подчиненное влияние на термостойкость окатышей.

Восстановимость безобжиговых окатышей при равных исходной степени окисленности и прочности при восстановлении не ниже, чем обжиговых, несмотря на меньшую пористость, что объясняется отсутствием ошлакованных и остеклованных оксидов железа, развитой удельной поверхностью исходного концентрата и самих безобжиговых окатышей.

Безобжиговые окатыши имеют температуру и температурный интервал размягчения, характерные для обжиговых материалов, и не проявляют склонности к разбуханию. При нагревании до 750–900 °С увеличение их размеров, обусловленное термическим расширением, составляет 0,5–1,0 %, а при дальнейшем нагревании наблюдается усадка и спекание образцов (уменьшение размеров на 0,25–1,0 % против исходных). Перепад давления в слое безобжиговых окатышей значительно ниже, чем в обжиговых из аналогичных материалов (при равной степени восстановления).

Низкотемпературное упрочнение различных материалов

Упрочнение в воздушно-влажной среде при обычных температурах известно в технологии вяжущих веществ как нормальное твердение. В методах нормального твердения наибольшее распространение получили относительно дешевые гидравлические связки портландцементного типа (портландцемент с добавками, шлакопортландцемент обыкновенный и магнезиальный, глиноземистый портландцемент).

Большинство известных способов безобжигового окускования металлургических шихт при обычных температурах с применением связок гидратационного типа не являются в полном смысле методами нормального твердения, так как в этих способах обычно не предусматривалось мер по поддержанию высокой влажности среды, что вызвано, по-видимому, недостаточным знанием основ теории вяжущих веществ. Поэтому способы безобжигового окускования шихт при обычных температурах точнее называть методами низкотемпературного упрочнения.

Интерес к методам низкотемпературного упрочнения окатышей и брикетов существенно возрос после пуска в Швеции первой промышленной фабрики безобжиговых железорудных окатышей, работающей по так называемому способу Гренгколд.

Однако появлению технологии Гренгколд предшествовал ряд более ранних работ по окускованию при нормальных температурах. Поскольку процесс окомкования был тогда еще недостаточно развит, формирование комков производили методом брикетирования.

10.1. Железорудные брикеты на портландцементной связке

Идея упрочнения брикетов из металлургических шихт при обычных температурах принадлежит русскому горному инженеру Л. Юзбашеву. В 1899 г. он впервые опробовал брикетирование железорудной мелочи с портландцементной связкой. Количество связующего составляло 3,5–6,0 % от веса руды (Юзбашев). Хорошие результаты были получены и при использовании портландцемента в смеси с гидравлическими добавками.

Л. Юзбашев первым отметил, что значительное влияние на качество брикетов оказывает операция смешения рудной мелочи с вяжущим. Л. Юзбашевым она производилась так называемым «дробным процессом». Портландцемент вначале смешивался с незначительным количеством руды. После тщательной гомогенизации полученная смесь снова перемешивалась с рудной мелочью и т.д., пока не получалась шихта необходимого состава. Дробный процесс позволял достигать хорошего выравнивания состава шихты по всем компонентам. После гомогенизации шихту смачивали необходимым количеством воды, слегка растирали и прессовали с получением брикетов удовлетворительного качества. Этот метод подготовки шихты применяется и в некоторых современных способах безобжигового окускования.

Метод Л. Юзбашева давал удовлетворительные результаты только на зернистых кристаллических рудах. Глинистые и охристые их типы перед брикетированием необходимо было обжигать.

Брикеты на портландцементной связке в небольших количествах использовали на металлургических заводах ФРГ (Petersen...) Они обладали высокой термостойкостью в доменной печи.

Однако способ безобжигового упрочнения брикетов не получил широкого распространения, поскольку имел серьезные недостатки. Брикеты при хранении слипались, продолжительность упрочнения составляла несколько дней и даже недель. Быстрое удаление влаги из окускованных продуктов при их упрочнении на воздухе не позволяло в полной мере использовать вяжущие свойства цемента.

Помимо упрочнения на воздухе, во Франции запатентован вариант низкотемпературного упрочнения брикетов в воде. Смесь чугунной стружки с портландцементом, количество которого составляет 2–3 % по объему, прессуется, брикеты погружаются в воду на двое суток. После проникновения воды на заданную толщину и образования прочной поверхностной корки брикеты подсушивают при обычных температурах на воздухе для удаления избыточной влаги и отправляют на плавку (Pat. 1438622, France).

В японском (Pat. 43–29863, Japan) и французском (Pat. 2081160, France) патентах изложены также способы «холодной агломерации» отходов металлургического производства, например пылей конвертерного передела, заключающиеся в том, что к пыли добавляют обезвоживающую присадку (цемент), компоненты шихты при необходимости смешивают, полученную смесь выдерживают, а затем дробят и используют в качестве кусковой руды. Расход цемента по предлагаемым способам составляет около 5 %.

Недостатком вышеперечисленных способов окускования является невысокая прочность комков.

Автором предложен способ повышения качества окускованного сырья. В опытах по брикетированию вяжущее (портландцемент) Сухоложского цементного завода смешивают с водой (водоцементное отношение равно 0,7–0,9), загружают в вибромельницу М-240 и обрабатывают в ней до образования в цементе 18–20 % химически связанной воды. Затем цемент в количестве 5–10 % смешивают с железорудным материалом и брикетируют при усилии прессования 10–15 МПа и влажности 10–15 %, после чего брикеты выдерживают при обычных температурах на воздухе 28 сут. В некоторых случаях брикеты перед выдержкой на воздухе прогревают до 100 °С в течение 10 мин. Характеристики использованных в опытах по брикетированию материалов и результаты опытов представлены в табл. 10.1 и 10.2.

Таблица 10.1

Химический состав материалов, используемый в исследованиях, вес. %

Материал	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	C _{общ}	ППП
Портландцемент Сухоложского завода	4,10	0,27	5,56	62,4	2,1	22,1	4,55	0,10	—	0,76
Смесь шлама доменной и мартеновской газоочистки	42,2	5,66	54,0	7,14	3,50	10,0	4,0	0,22	6,70	12,2
Колошниковая пыль	46,7	9,16	56,6	7,72	4,89	7,34	3,00	0,28	4,61	8,57
Шлам аглофабрики	46,55	2,25	64,0	10,30	0,49	9,62	1,55	0,54	3,9	нет

Таким образом, по предлагаемому способу прочность брикетов повышается в 1,5–2,0 раза при одновременном увеличении содержания железа в них с 33,55 до 37,8 %. Это объясняется тем, что в брикетах сразу после их изготовления содержится значительное количество новообразований, выполняющих роль добавок-ускорителей твердения (А. с. 761590, СССР).

К достоинствам брикетирования относится возможность окускования более грубых, чем при окомковании, материалов, к недостаткам — работа оборудования в условиях его высокого абразивного износа и пониженная в сравнении с окатышами механическая прочность затвердевших образцов.

Таблица 10.2
 Результаты испытаний по безобжиговому упрочнению железорудных материалов предлагаемым и способом Гренгколд

Железородная часть шихты	Способ упрочнения	Условия предварительной гидратации цемента		Расход цемента, %	Прочность на сжатие, кг/см ² , через сут				
		Отношение вода/цемент	Количество химически связанной воды в цементе, %		2 ч	1	3	7	28
Смесь шлама доменной и мартеновской газоочистки	Гренгколд	—	—	5,0 10,0	— —	48 76	74 98	112 150	— —
То же	Предлагаемый	0,8	20	5,0	—	128	143	319	—
Шлам аглофабрики	То же	0,7	20	5,0	—	130	160	301	—
Колошниковая пыль	То же	0,9	20	5,0	—	64	146	160	—
Смесь шлама доменной и мартеновской газоочистки с колошниковой пылью в отношении 1 : 1	То же	0,8	20	5,0	—	140	150	280	—
Шлам аглофабрики и колошниковая пыль в соотношении 1 : 1	То же	0,8	20	5,0	—	112	144	274	—
Смесь шлама доменной и мартеновской газоочистки	То же + обогрев 10 мин	0,8	20	5,0	150	174	210	365	—

10.2. Железорудные окатыши технологии Гренгколд

Работы по получению окатышей на цементной связке начаты в 60–70-х годах 20 в. Один из наиболее известных процессов (Гренгколд) разработан доктором Джоном Свенссоном (Svensson J., 1969). Этот способ запатентован в ряде стран (Pat. 226608, Sweden; Pat. 1583199, GFR; Pat. 119686, Norway; Pat. 3490895 и 3567428, USA; А. с. 435616, СССР), получил достаточное освещение в периодической печати (Kihlstedt, 1968; Kihlstedt, 1970; Svensson, 1969; Svensson, 1970; Новый...) и внедрен в промышленную практику. Он предусматривает использование шлакового или портландцемента. В методе Гренгколд устранен один из основных недостатков ранних технологий брикетирования рудной мелочи с применением цемента — слипание комков. Для этого окатыши, поступающие на хранение, пересыпают концентратом (30–40 % по весу), исключая их непосредственный контакт друг с другом. После достижения определенной прочности (около 300 Н) и исчезновения способности к слипанию, на что требуется 30–40 ч, окатыши отделяют на грохоте от концентрата, который возвращают на окомкование. Комки далее выдерживают на складе до окончательного упрочнения в течение 2–3 недель, после чего отгружают потребителям. Пересыпка уменьшает также деформацию окатышей. Обычный расход вяжущего составляет 10 %. С учетом его химического состава (содержание окиси кальция в цементе равно 60–65 %) и при наличии в концентрате 4–6 % SiO_2 получают офлюсованные окатыши с основностью около 1,0.

10.2.1. Результаты работы промышленной фабрики

Промышленная фабрика с проектной производительностью 1,6 млн. т введена в действие в Швеции в 1970 г. (Хоэнштайн...; Еремеева...) Схема цепи аппаратов фабрики представлена на рис. 10.1 (Linder ..., 1973; Doškar).

Пульпа с 40 % твердого подается сначала в сгуститель, из которого она с 75 % твердого поступает в шаровую мельницу, где осуществляется окончательный помол связующих добавок. Кек с фильтров, содержащий 8–9 % влаги, поступает в восемь бункеров концентрата. В каждой из четырех линий смешения и окомкования установлено по два бункера концентрата и один пневматически заполняемый бункер для тонкоизмельченной связующей добавки.

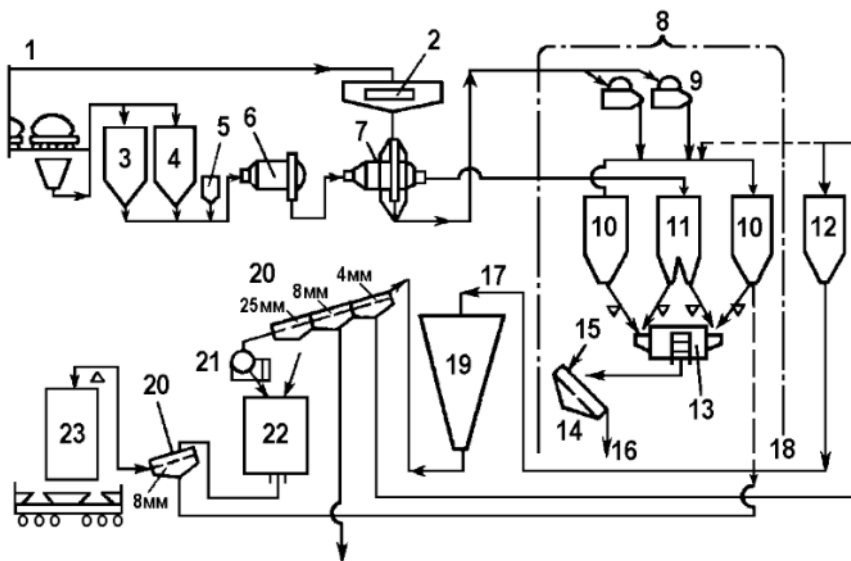


Рис. 10.1. Технологическая схема производства безобжиговых окатышей на фабрике фирмы Гренгесберг (Doşkar...)

1 — трубопровод для подачи концентрата с обогатительной фабрики; 2 — сгуститель; 3 — клинкер; 4 — шлак; 5 — добавки; 6 — стержневая мельница; 7 — шаровая мельница; 8 — четыре линии для получения окатышей; 9 — фильтр; 10 — бункер концентрата; 11 — бункер цемента; 12 — подстиляющий материал крупностью -4 мм; 13 — стержневая мельница-смеситель; 14 — тарельчатый гранулятор; 15 — вода; 16 — сырые окатыши; 17 — сырые окатыши + подстиляющий концентрат; 18 — подстиляющий концентрат; 19 — бункер для упрочнения; 20 — грохот; 21 — дробилка; 22 — второй бункер для упрочнения; 23 — бункер для загрузки окатышей в железнодорожные вагоны

Связующее, содержащее около 50 % цементного клинкера, 50 % гранулированного доменного шлака и специальные добавки, измельчается сначала в стержневой мельнице, а затем в двухкамерной шаровой мельнице с галечной нагрузкой. Смешение концентрата и связующего перед окомкованием осуществляют в полувлажном состоянии в стержневой мельнице-смесителе с двухсторонней загрузкой и центральной выгрузкой. Для получения равномерных по крупности сырых окатышей с надлежащей прочностью в тарельчатый гранулятор ($d = 6$ м) подают 8—9 % воды. Сырые окатыши со всех четырех грануляторов поступают на сборный транспортер, на который предварительно из отдельного бункера загружают концентрат. Затем окатыши-сырцы еще

раз пересыпают концентратом. Смесь, состоящая на $2/3$ из окатышей и на $1/3$ из концентрата, поступает в бункер высотой 60 м, где окатыши проходят первую стадию упрочнения. Концентрат предохраняет их от слипания во время 30–40-часового прохождения через бункер. Окатыши, упрочненные в бункере до 30 кгс, подаются транспортером на грохот, здесь от них отсеивают концентрат и мелочь крупностью 4 мм, осколки и окатыши крупностью 4–8 мм и окатыши диаметром более 25 мм. Фракцию 4 мм возвращают в бункер для последующей пересыпки окатышей, крупные окатыши дробят, а фракцию 4–8 мм используют при агломерации на металлургическом заводе в Окселезунде (Швеция) (Doškar).

Отделенные от концентрата окатыши крупностью 8–25 мм направляют во второй бункер, где при последующем хранении в течение 5 сут они приобретают примерно 70–80 % окончательной прочности.

Бункеры первичного и вторичного упрочнений установлены в отопляемом помещении фабрики, и в них поддерживается температура около 20 °С. После бункеров окатыши подают на открытый склад для окончательного упрочнения в течение по крайней мере 2–3 недель. Однако остается непонятным, за счет чего обеспечивается эффективность упрочнения окатышей на открытом складе в холодное время года (при температуре ниже 15 °С), когда процессы гидратационного твердения резко замедляются.

Фирма Гренгесберг имеет также открытый склад в порту Окселезунда для создания резерва в случае неожиданных отклонений в заказах или перебоев в доставке сырья. Конечная подготовка окатышей перед транспортировкой по железной дороге до Окселезунда заключается в сухом грохочении в один прием и промывке на грохоте также в один прием. Окатыши освобождаются при этом от прилипших частиц концентрата (2–3 %). Установлено, что при погрузочно-разгрузочных операциях в Окселезунде образуется не более 1,5 % класса -6,35 мм. Каждая последующая операция при погрузке или разгрузке в порте или у доменных печей приводит к образованию еще 0,5 % мелочи.

Безобжиговые окатыши, полученные при использовании связки, состоящей из 50 % портландцементного клинкера и 50 % доменного шлака, имеют среднюю крупность 15 мм, прочность после сушки 200 кгс, барабанную пробу по выходу класса +6,3 мм 92 %, насыпной вес 2 т/м³, плотность 3,2 г/см³, влажность 6,5 % и содержат, %: 59,7 Fe; 74,4 Fe₃O₄; 8,4 Fe₂O₃; 5,8 SiO₂; 5,9 CaO; 1,0 MgO; 1,1 Al₂O₃; 0,08 S; 0,2 Na₂O; 0,1 K₂O; 2,7 П.П.П. Основность окатышей близка к единице.

Процесс Гренгколд имеет неоспоримые экономические преимущества перед высокотемпературными способами окускования. Капитальные

затраты на строительство фабрики безобжиговых окатышей составляют $1/3$ от капитальных затрат на строительство фабрики обожженных окатышей (Svensson, 1969). При этом почти половину из них занимают затраты, связанные с обработкой клинкера (Linder..., 1973).

Расходы на производство агломерата, обожженных и безобжиговых окатышей соотносятся примерно как 1 : 1,15 : 0,85 (Doškar). Расходы при производстве окатышей Гренгколд ниже даже в том случае, если в качестве связующего применяется цементный клинкер. При замене половины цементного клинкера доменным шлаком, т.е. при использовании в качестве связки шлакопортландцемента, производственные расходы снижаются еще более (до относительных 0,6) (Doškar).

10.2.2. Металлургические свойства окатышей

Металлургические свойства железорудных окатышей, полученных по способу Гренгколд, подробно рассмотрены в работах (Svensson, 1970; Linder..., 1970).

Одной из наиболее важных металлургических характеристик окатышей является механическая прочность, определяемая величиной истираемости и прочности на сжатие. Данные соответствующих испытаний отдельных партий железорудных окатышей представлены в табл. 10.3. При этом партии D_2 , D_4 , D_6 , D_8 имели диаметр 15 мм, а D_9 — 25 мм (Svensson, 1969; Svensson, 1970).

Механическая прочность окатышей диаметром 12,5 мм, имевших прочность на сжатие 75—115 кгс, оказалась высокой, так как выход класса +6 мм составил в испытаниях более 93,5 %. Увеличение диаметра от 15 до 25 мм более чем вдвое повысило прочность на сжатие, однако сопротивление истиранию при этом сильно снизилось. Это стало причиной рекомендации к ограничению среднего диаметра окатышей верхним пределом в 20 мм. Повышение степени истирания окатышей при увеличении их диаметра иллюстрируется следующими данными:

Диаметр окатышей, мм	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	23,0
Барабанная проба (класс +6 мм), вес. %	97	95	92	89	83	70

Их анализ показывает, что в определенном интервале крупности (10—15 мм) истираемость окатышей возрастает незначительно. Однако по достижении «критического» размера она резко возрастает.

Истираемость определяется в барабане диаметром 91,4 см и длиной 45,7 см, имеющем 2 полки высотой 50 мм. Общее число оборотов бара-

бана при испытаниях равно 200 при частоте вращения 24 об/мин, вес навески составляет 11,5 кг. Фиксируется выход класса +6 и -0,6 мм.

Таблица 10.3

Химический состав, механические и физические свойства окатышей
опытно-промышленной установки фирмы Гренгесберг

	Партия				
	Д ₂	Д ₄	Д ₆	Д ₈	Д ₉
Состав сухих окатышей, %:					
Fe _{общ}	61,6	55,9	60,1	60,2	60,7
Fe ₂ O ₃	58,7	51,7	57,5	57,7	58,3
FeO	25,8	25,3	25,5	25,5	25,5
SiO ₂	4,1	7,8	4,6	3,8	3,7
Al ₂ O ₃	0,26	1,28	0,8	0,8	0,7
CaO	6,5	8,35	7,4	7,8	7,8
MgO	0,4	0,55	1,0	0,9	0,8
CO ₂	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
H ₂ O _{св}	1,5	2,5	1,9	2,6	2,0
S	0,21	0,08	0,025	0,05	0,05
CaO/SiO ₂	1,6	1,07	1,60	2,05	2,10
Пористость, %	24,8	—	27,0	28,6	28,1
Объемный вес, т/м ³	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1
Сопротивление сжатию, d = 12,5 мм, кг/см ²	75	115	104	105	250
Истираемость в барабане ASTM, % (класс +6 мм)	93,6	94,7	94,6	93,3	83,9

Высокая механическая прочность окатышей была подтверждена в исследованиях по окускованию испанских магнетитовых концентратов с содержанием 70,4 и 63,8 % Fe и крупностью соответственно 71 и 83,4 % класса -0,043 мм. При прочности окатышей диаметром 26 мм, равной 207-291 кгс, их истираемость при испытаниях в барабане «микум» составила 8 % класса -5 мм. Транспортировка замороженных окатышей не давала увеличения количества мелочи. Напротив, показатель барабанной пробы и прочность на раздавливание улучшались.

Окатыши на цементной связке при равных размерах с обжиговыми имеют лучшую восстанавливаемость (табл. 10.4) (Svensson, 1970; Linder..., 1970). Это объясняется их развитой внутренней поверхностью, которая сохраняется при низкотемпературном окусковании.

Таблица 10.4

Результаты испытаний окатышей методами Будгхарда (I), Дин (II),
Линдера (III) (Swensson, 1970; Linder..., 1970)

Метод испытаний	Безобжиговые окатыши					Обжиговые окатыши Нимба
	Д ₂	Д ₄	Д ₆	Д ₈	Д ₉	
I						
При 1000 °С, 3 ч						
увеличение давления, мм	—	3	9	10	2,1	5
сжатие, %	—	16	15	10,6	9,9	11
восстановимость за 40 мин, %/мин	—	1,68	1,0	0,95	0,52	0,70
При 700 °С, 3 ч						
увеличение давления, мм	—	86	131	500	34	1
сжатие, %	—	3,2	1,2	1,7	2,0	2,1
восстановимость за 40 мин, %/мин	—	0,63	0,42	0,38	0,23	0,34
При 700 °С, 1 ч						
увеличение давления, мм	—	12	8,5	9,0	1,6	0,5
сжатие, %	—	—	—	2,4	2,3	—
II						
Изменение объема (%)						
при 1000 °С	—	-10,8	-8,1	5,8	16,2	22,0
при 700 °С	—	5,5	30,4	30,7	31,0	9,0
III						
Степень окисления после опыта, %	29	29	32	32	41	42
Выход пыли, % от веса пробы:						
-6 мм	11	10	6	10	10	29
-3 мм	11	10	6	9	9	22
-1 мм	11	10	6	8	8	20

При испытаниях по методу Бургхарда (I) после 3 ч восстановления при 700 °С наблюдалась значительная деформация и большое увеличение разности давлений в слое окатышей. Однако эта продолжительность восстановления значительно превышает реальную продолжительность, равную примерно 1 ч, пребывания окатышей в доменной печи при указанной температуре. Опыты продолжительностью 1 ч показали, что деформации при восстановлении и увеличении перепада давлений незначительны. При отношениях продолжительности восстановления к

температуре, отвечающих обычному процессу доменной плавки, величина разбухания окатышей также находилась в допустимых пределах. Она не превышает 20–30 об. % и, следовательно, не представляет какой-либо проблемы для доменного процесса.

Испытания по методу Линдера (III) обнаружили незначительное разрушение гранул, заметно меньшее, чем у обычных окатышей, руды или агломерата, хотя образующаяся пыль более дисперсна (табл. 10.4).

Данные по изменению прочности окатышей в восстановительной атмосфере в зависимости от температуры представлены на рис. 10.2. Как видно, первоначальная прочность окатышей в ходе восстановления при 650–1000 °С уменьшается с 60–100 до 25–40 кгс. Подъем температуры до 1050–1150 °С повышает прочность окатышей до исходной и более. Минимум прочности при 650–1000 °С объясняется удалением остатков кристаллизационной воды из геля гидросиликатной связки, ее последующий рост обусловлен развитием процессов усадки и спекания. Минимальная «горячая» прочность безобжиговых окатышей существенно выше, чем обжиговых, даже при гораздо более низкой исходной прочности, т.е. высокая механическая прочность обжиговых окатышей в холодном состоянии не гарантирует их удовлетворительной прочности при восстановлении.

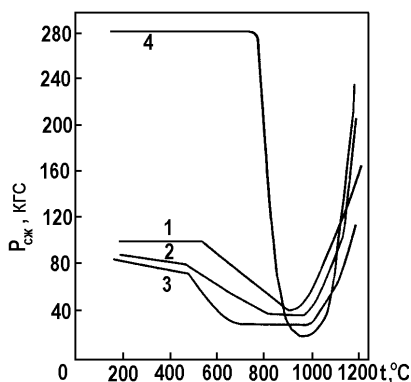


Рис. 10.2. Прочность на сжатие в зависимости от температуры восстановления (в тигле с коксом в течение 40 мин)

Окатыши: 1 — Д₄; 2 — Д₈; 3 — лабораторные безобжиговые; 4 — Нимба лабораторные обжиговые

Выполнены также исследования по размягчаемости окатышей. Три слоя окатышей, предварительно восстановленных до 70 % при 1000 °С, помещали в графитовый тигель, закрываемый подвижным графитовым плунжером, находящимся под давлением 0,5 кгс/см². Тигель помещали в электрическую печь и, продувая его азотом, нагревали до 1000 °С со скоростью 400 град/ч, а затем 150 град/ч. За начало размягчения принимали температуру, при которой сжатие достигало 3 %, за конец — 50 %. Полученные данные представлены на рис. 10.3. Наибольшая температура начала и минимальный интервал размягчения найдены у обжиговых окатышей А и Нимба. Понижение основности безобжиго-

вых окатышей (тип Д₈ и др.) еще более понижало температуру начала размягчения.

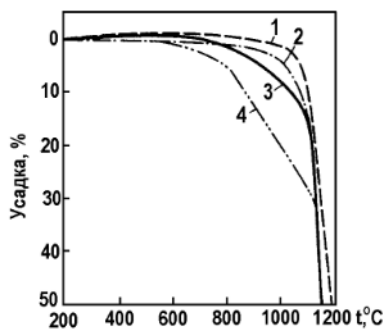


Рис. 10.3. Кривые размягчения
Окатыши: 1 — А; 2 — Нимба;
3 — Д₄; 4 — Д₈

Результаты, аналогичные изложенным в работах (Svensson, 1970; Linder..., 1970), получены в работе Дражилова. В ней установлено, что прочность окатышей на портландцементной связке при прогреве до 200–300 °С увеличивается на 30–40 %, при нагревании до 500–800 °С снижается и составляет 70–80 % первоначальной, при 800–1200 °С она увеличивается незначительно (Дражилов...)

В работе (Логинов...) приведены результаты исследования поведения агломерата и окатышей

в атмосфере доменной печи. Пробы агломерата и окатышей, в том числе на цементной связке, опускали на глубину 5–6, 10 и 15 м. Наибольшая степень разрушения выявлена у агломерата. Безобжиговые окатыши на глубине до 10 м (температура порядка 800–950 °С) не уступали качественным обожженным или даже превосходили их.

Высокие металлургические свойства характерны для окатышей из шламов доменного производства. По нашим данным, окатыши с прочностью 62 кгс, содержащие 13,7 % портландцементного клинкера, после испытаний на установке Линдера имели прочность на сжатие 16 кгс, выход класса +5 мм 95,1 %, а класса +3–0 мм — всего 4,9 %. Восстановимость их была значительной (82,4 %), что объясняется высокой дисперсностью шлама и наличием в нем значительного (более 6 %) количества углерода.

В работе (Чернышев..., 1974) исследована прочность железорудных окатышей на извести, упрочненных методом гидратационного твердения. Шихта состояла из 68,5 % криворожского железорудного концентрата, 16,5 % молотой негашеной извести и 15 % молотого кокса. Окатыши содержали, %: 40,3 Fe; 13,8 CaO; 9,5 SiO₂ и достигали прочности на сжатие 200 кгс. В течение 5 ч их нагревали от 500 до 1000 °С по S-образной кривой в восстановительной атмосфере (35 % СО + 65 % N₂). Результаты испытаний представлены в табл. 10.5. Авторы работы считают, что разрушение окатышей, наиболее интенсивное при 650 °С, происходит в результате фазовых превращений рудной части на стадии восстановления магнетита до вюсти-

та. Разложение гидроокиси кальция, по их мнению, не приводит к снижению прочности, так как в интервале температур ее разложения (500–600 °С) прочность окатышей не уменьшается.

Таблица 10.5

Результаты испытаний прочности железорудных окатышей на извести гидратационного твердения при восстановлении (Чернышев..., 1974)

t, °С	$\rho_{\text{сж}}$, кгс	Рудная часть, вес. %		
		магнетит	вястит	металл
500	180–200*	77	—	—
600	190	80	20,0	—
750	6	16	84,0	—
825	25	5,4	90,0	4,6
850	40	—	53,0	47,0
900	45	—	52,5	47,5
1000	30	—	50,0	50,0
* гематита — 23 вес. %				

Однако наши исследования по определению термической прочности окатышей из отходов металлургического производства на связках извещекового типа показывают, что при нагревании на воздухе, исключая переход магнетит — вястит, прочность образцов катастрофически снижается при температурах порядка 500 °С, соответствующих разложению гидроокиси кальция (Лотош..., 1977, №4). По нашему мнению, преимущественно такая же причина обуславливает разрушение окатышей на извести гидратационного твердения, однако ее разложение происходит при более высоких, чем обычно, температурах, так как эта известь вследствие медленной гидратации имеет более крупные и плотные кристаллы.

Результаты лабораторных исследований по оценке металлургических свойств окатышей низкотемпературного упрочнения показывают, что новое сырье по основным показателям удовлетворяет современным требованиям, которые в соответствии с зарубежными стандартами составляют: барабанная проба по ASTM — класс +6,3 мм > 94 %, класс -0,5 мм < 5 %; восстановимость (по методу БИСПА-VDE) — 0,65 %/мин; степень разрушения при низкотемпературном (500–600 °С) восстановлении, %: выход класса +6,3 мм > 80 %, -0,5 мм < 20 %; разбухание (по методу CNPM) не более 20 % (Гольдерман...)

10.2.3. Результаты доменных плавок

Первоначально доменные плавки были проведены на окатышах, полученных фирмой Гренгесберг на опытных установках (Svensson, 1970; Linder..., 1970; Хоэнштайн...)

Первая плавка окатышей диаметром 10–20 мм осуществлена в 1966 г. в доменной печи объемом 800 м³ сталелитейного завода в Окселесунде. В течение трех дней было проплавлено 1500 т окатышей, полученных на полупромышленной установке. Их доля в шихте достигала 30 %. Результаты сравнивали с данными плавки на этой же печи офлюсованного агломерата. Кратковременность испытаний не позволила сделать выводы об изменении расхода кокса, однако производительность увеличилась на 7–8 %. Перепад давления в шахте доменной печи был заметно меньшим, чем в контрольный период, что свидетельствовало о повышении газопроницаемости шихты и об отсутствии разрушения окатышей в процессе восстановления. Количество колошниковой пыли осталось прежним.

Более представительны доменные плавки окатышей, полученных на опытно-промышленной установке. Состав и физико-механические свойства их представлены в табл. 10.3.

Первые плавки окатышей опытно-промышленной установки произведены в доменной печи в Окселесунде (партия Д₂ весом 23000 т). Количество безобжиговых окатышей в шихте изменялось следующим образом:

Продолжительность периода, дни	5	7	11	7
Количество окатышей, %	30	44	58	70

Остальная часть шихты представляла офлюсованный агломерат. По сравнению с контрольным периодом производительность печей увеличилась примерно на 4 % при 30 % окатышей в шихте, объем дутья возрос на 4 % без увеличения его давления; наблюдалось увеличение расхода кокса на 3 %. При возрастании доли окатышей выводы оказались менее определенными. В целом показатели были такими же, как при плавке агломерата. Во весь период испытаний печь работала нормально.

Испытания в Гульдсмедсхиттане осуществлены в 1968 г. в доменной печи объемом 100 м³ на окатышах партии Д₄ весом 18000 т. Обычная шихта состояла из обожженных окатышей с небольшой добавкой кусковой руды. При 40 % безобжиговых окатышей в шихте производительность увеличилась на 3 %, а расход кокса не изменился. При их содержании 95 % расход кокса также не изменился, но наблюдали нарушения хода печи и снижение производительности (Linder..., 1970).

Одновременно с испытаниями в Гульдсмедсхиттане окатыши партии Д₄ плавил в доменных печах в Фагерсте (объем 136 м³) и Хофорсе (объем 215 м³). В обоих случаях использовали около 4000 т окатышей. В первом случае безобжиговые окатыши заменили 50 % агломерата и 8 % обожженных окатышей. Во втором случае их доля достигала 25 %, остальное составлял обычный офлюсованный агломерат (Linder..., 1970).

В Хофорсе расход топлива в испытательном периоде был примерно на 3 % ниже, чем в контрольном, производительность также уменьшилась. В Фагерсте зафиксировали снижение расхода топлива и производительности примерно на 2 %. Изменения расхода кокса и производительности не выходили за пределы точности измерений. Работа печей была ровной, без помех (Linder..., 1970).

Плавки в Окселесунде, Гульдсмедсхиттане, Фагерсте и Хофорсе показали, что производительность печей при использовании нового сырья по крайней мере не ухудшилась, а расход кокса не возрос, хотя опыт переработки этого сырья отсутствовал.

После достаточно успешных испытаний в Швеции на малых печах со сравнительно ограниченным количеством окатышей провели испытания за пределами Швеции в более мощных печах. Впервые их осуществили в феврале 1969 г. в Оснабрюке (ФРГ) на партии окатышей сорта Д₆ весом примерно 3500 т. Хотя вес партии в данном случае был незначительным, по результатам 3-дневных испытаний с шихтой, состоящей на 50 % из безобжиговых окатышей, установили, что суточная производительность печи увеличилась примерно на 3 %. Расход топлива не изменился, хотя температура печи снизилась на 80 °С. Была подтверждена хорошая восстановимость окатышей, но несколько увеличилось давление в доменной печи. Количество пыли возросло с 30 до 74 кг/т чугуна, что превышает количество прилипшей мелочи, вносимой с окатышами и достигающей примерно 20 кг/т чугуна (Linder..., 1970).

Испытаниями в Оснабрюке установили также хорошую транспортность окатышей. При погрузке в Окселесунде, при перегрузке в порту назначения и на установке грохочения количество мелочи крупностью 5 мм составило соответственно 1,5, 2,5 и 3,0 %. Эти данные подтвердили, что безобжиговые окатыши, несмотря на более низкую, чем у обожженных, прочность на сжатие, могут успешно перевозиться на значительные расстояния.

Испытания в Консетте (Англия) завершили серию плавов окатышей опытно-промышленной установки. Были использованы окатыши партии Д₉ диаметром 25 мм, для того чтобы несколько снизить их восстановимость и приблизить по свойствам к обожженным окатышам. Испытания провели в декабре 1969 г. в течение 5 сут, доведя загрузку ока-

тышей в шихте до 53 %. Эти испытания оказались наиболее успешными в последние 2 сут работы. В этот период расход кокса снизился с 526 до 470–485 кг (на 8–10 %) при расходе мазута около 50 кг на 1 т чугуна, а удельная производительность не изменилась. Количество колошниковой пыли уменьшилось с 27,2 до 20,7–24,3 кг/т чугуна. Работа печи протекала ровно, без помех (Linder..., 1970).

Однако крупный размер окатышей и, следовательно, более низкие значения барабанной пробы привели к большей их истираемости при транспортировке на завод, чем в предыдущих испытаниях. Это подтверждает результаты лабораторных испытаний, на основе которых верхний предел крупности окатышей рекомендовано ограничить величиной порядка 20 мм.

Особо следует отметить результаты неудачных доменных плавов. К числу их относят большой опыт с 25000 т окатышей типа Д₆, проведенный в июне 1969 г. в Дуйсбурге (ФРГ) в доменной печи объемом 688 м³. Плавки проходили в течение 24 дней, загрузка безобжиговых окатышей была постепенно увеличена с 28 до 49 %. Остальную часть составляли обжиговые окатыши Нимба и сверхофлюсованный агломерат. Было установлено, что производительность доменной печи не всегда достигала производительности контрольного периода, в отдельных случаях снижаясь на 10 %. Плавки в Дуйсбурге и параллельные испытания этой же партии окатышей на опытной доменной печи в Угрэ (Бельгия) характеризовались неустойчивым ходом печи. Если при испытаниях в Дуйсбурге нарушение хода наблюдали в верхней части шахты, то на заводе в Угрэ нарушения относились к зоне с температурой 1000 °С. Однако расход кокса иногда сокращался на 6 % (Linder..., 1970).

Анализ возможных причин существенных отклонений этих результатов от других плавов показал, что основная из них кроется в продолжительных сроках хранения окатышей. Окатыши, проплавленные в Угрэ и Дуйсбурге, были изготовлены за год до плавки. При хранении в летний период в результате взаимодействия СО₂ атмосферы с Са(ОН)₂ и гидросиликатами связки на окатышах образовалась плотная пленка карбоната кальция. При быстром нагреве в доменной печи пары воды, находящиеся внутри окатышей, вызывали полное разрушение или отслоение их верхней части.

В работе (Jon...) приведены результаты доменных плавов в 1971 и 1972 гг. окатышей промышленной фабрики. Плавки вели в доменной печи завода в Окселесунде (полезный объем 790 м³). Ниже даны результаты, относящиеся к партии СР₁. Окатыши имели следующий химический состав, вес. %:

Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	CO ₂	H ₂ O	CaO/SiO ₂
58,7	4,80	7,35	1,30	1,2	0,08	1,1	3,7	1,53

Гранулометрический состав их и прочность были следующими:

Диаметр, мм	> 25	20–25	16–20	12,5–16	10–12,5	< 10
Содержание, вес. %	16,5	49	22,3	6,5	2,3	3,4
Прочность на сжатие, кгс	255	199	147	104	—	—

Основные результаты плавов, представленные в табл. 10.6, свидетельствуют о том, что возможно введение по крайней мере 30 % окатышей в агломерат без ухудшения показателей плавки. Вдувание жидкого топлива в количестве 31 кг на 1 т чугуна позволило снизить расход кокса на 50–57 кг, или 10–12 %. Это мероприятие постоянно осуществляется на заводе с 1972 г.

Сравнение результатов доменных плавов окатышей полупромышленной, опытно-промышленной и промышленной фабрик, проведенных в различное время на заводе в Окселесунде, показывает, что они по мере освоения нового вида сырья и увеличения продолжительности испытаний улучшались.

Полупромышленные, опытно-промышленные испытания и работа фабрики безобжиговых железорудных окатышей в Гренгесберге выявили ряд преимуществ методов низкотемпературного упрочнения. В соответствии с расчетами капитальные затраты на строительство фабрики безобжиговых окатышей мощностью 1,5 млн. т составляют примерно 1/3 от требуемых при сооружении такой же фабрики по схеме высокотемпературного обжига. Себестоимость продукта одинакова или несколько ниже при холодном окусковании, причем значительная часть ее падает на стоимость клинкера. Расходы на уход за оборудованием очень низки. Методы низкотемпературного упрочнения резко улучшают санитарно-гигиенические условия труда.

Окатыши на холодной связке обладают более однородными свойствами, могут содержать значительную долю руды крупной фракции, имеют высокую механическую прочность. Как правило, после испытаний в барабане по методу ASTM выход фракции < 6 мм составляет 5–10 %, а истираемость при транспортировке не превышает 3–5 %. Для обеспечения такой механической прочности достаточна прочность окатышей на сжатие 110–140 кгс ($d = 12,7$ мм).

Перечисленные достоинства в сочетании с простотой и непрерывностью технологического процесса, а также хорошими металлургическими свойствами при восстановительно-тепловой обработке окускованного сырья делают методы низкотемпературного упрочнения весьма привлекательными, особенно при небольших масштабах производства.

Таблица 10.6

Результаты применения в доменной печи окатышей СР₁
(Linder..., 1970)

Характеристика	Контроль- ный период 20–25.X	Испытания		
		25.IX– 1.X	27.II– 25.III	26.III– 22.IV
Продолжительность испы- таний, сут	6	7	27	28
Загрузка на 1 т чугуна аг- ломерата, кг (%)	1719 (100)	1184 (70)	1304 (81)	1267 (78)
Окатышей, %	0,0	30	19	22
Расход кокса, кг	508	517	451	458
Расход коксового газа, м ³	28	0	1	0
Расход жидкого топлива, кг	0	0	31	31
Расход дутья, 10 ³ , м ³ /ч	86,4	88,0	81,5	82,1
Давление дутья, кгс/см ²	0,88	0,92	0,89	0,91
Температура дутья, °С	1030	1036	1015	1030
Обогащение дутья по ки- слороду, %	1,4	1,0	1,9	2,0
Температура отходящего газа, °С	140	115	114	110
Вес шлака на 1 т чугуна, кг	360	335	340	350
Производительность, т/м ² ·сут	44,5	43,2	43,5	44,0
Содержание серы в чугу- не, %	0,043	0,065	0,054	0,058

Серьезным недостатком этих методов является длительность цикла упрочнения, достигающая нескольких недель. В суровых и умеренных климатических условиях для осуществления технологии низкотемпературного упрочнения необходимо строительство крытых отапливаемых помещений, затраты на сооружение которых существенно повышают капитальные затраты на производство окатышей.

10.3. Материалы техногенного происхождения

Утилизация пылей и шламов металлургического производства является важной проблемой черной металлургии. Ее решение позволит экономить ежегодно несколько миллионов тонн руды, уменьшить за-

грязнение воздушного бассейна и существенно улучшить экологическую обстановку в металлургических районах.

Традиционные методы утилизации отходов предусматривают их использование в качестве добавок в аглошихту. Однако высокодисперсные шламы ухудшают показатели агломерации, а их подготовка требует дополнительных затрат. Введение шламов в шихту для производства обжиговых окатышей резко снижает их прочность на сжатие.

Одним из путей утилизации отходов может стать их безобжиговое окучкование с последующим использованием в шихте металлургических комбинатов, в том числе низкотемпературное упрочнение (при нормальных температурах).

Первоначально упрочнение при нормальных температурах применялось исключительно для окучкования железных руд и концентратов с использованием связок портландцементного типа. Однако утилизация пылей и шламов металлургического производства с выдачей окучкованного продукта может существенно сократить имеющийся дефицит подготовленного к плавке железорудного сырья. В последнее время появился ряд работ, показывающих, что методы низкотемпературного упрочнения могут быть использованы для подготовки к плавке металлургических шихт разнообразного химического состава и назначения. Расширен также ассортимент применяемых связок.

10.3.1. Железосодержащие пыли и шламы заводов черной металлургии

Большой интерес представляют исследования по окомкованию отходов металлургического производства. В этом направлении известны результаты полупромышленных испытаний по окомкованию материалов следующего химического состава (George...):

Компонент	C	Zn	FeO	CaO	SiO ₂	S
Пыль кислородных конвертеров	0,8–6,14	0,28–7,1	58,1–59,1	12,2–15,9	1,9–2,5	0,14–0,21
Шлам доменной газоочистки	1,1–16,0	0,22–0,30	51,7–78,5	3,14–4,6	4,1–8,5	0,28–0,78
Колошниковая пыль доменных печей	1,0–26,0	0,13–0,52	39,2–54,3	4,0–6,3	7,6–9,5	0,23–0,30
Прокатная окалина	0,80	—	94,8	0,08	0,58	0,03

Шихта состояла из 40 % конвертерной пыли, 24 % окалины крупностью -3,2 мм, 18 % колошниковой пыли и 18 % шлама и коксовой мелочи (сверх 100 %). Окалину, коксовую мелочь, шламы доменной газоочистки и очистки конвертерных газов, сухую грубую пыль кислородных конвертеров подвергали мокрому измельчению в шаровой мельнице, фильтровали смесь на дисковом вакуум-фильтре, кек смешивали с колошниковой пылью и цементом и окомковывали на тарельчатом грануляторе. Опыты были расценены как успешные, хотя отмечалось, что прочность гранул снижалась при введении углерода и при содержании цинка в шихте более 0,50 %.

В 1978 г. на заводе Нагоя (Япония) пущена фабрика производительностью 550 тыс. т/год безобжиговых окатышей из смеси железных руд и металлургических пылей этого завода (влажные и сухие пыли доменных печей, конвертеров и аглофабрик) в количестве 30–35 % от массы шихты. В качестве вяжущего используют портландцемент (8 %). Окатыши упрочняют на складе в течение 10 и более суток, а затем в количестве 5–10 % используют в шихте доменных печей с хорошими результатами, поскольку они обладают высокими металлургическими свойствами (Акинадзу....) В Оита с 1979 г. работает установка производительностью 120 тыс. т/год окатышей из шламов конвертерного производства (Вакури; Каванабе; Шигеми...) Аналогична ей установка производительностью 40 тыс. т/год в Кимицу (Nagoya...)

Применительно к пылям и шламам доменного и сталеплавильного переделов технологии упрочнения безобжиговых окатышей при нормальных температурах разрабатывались автором в 1974–1992 гг. для окускования отходов Челябинского (ЧМК), Кузнецкого КМК и Нижнетагильского (НТМК) металлургических комбинатов.

В исследованиях по ЧМК использовали рудную часть, состоящую из смеси шламов мартеновских и конвертерных производств следующего состава, %: 42,2 Fe; 5,66 FeO; 56,6 Fe₂O₃; 7,14 CaO; 3,5 MgO; 10,2 SiO₂; 3,96 Al₂O₃; 6,7 C. При расходе 5 % портландцементного клинкера прочность окатышей диаметром 15 мм составила через 7 и 28 сут соответственно 560 и 780 Н. Прочность окатышей из шламов доменного производства при расходе клинкера 10 % достигала 800 Н. Такая же прочность получена и при использовании комбинированного вяжущего из смеси ПЦК и каустического магнезита. Металлургическая оценка показала, что эта прочность обеспечивает низкую степень разрушения окатышей в холодном состоянии и при восстановлении.

Прочность окатышей при использовании в качестве вяжущего 8–20 % извести и известково-доломитовой пыли составляла порядка 200 Н. Добавки 4 % нитратов натрия и кальция, сернокислого натрия, хлористого и фтористого кальция, хлорида аммония позволили повысить

прочность до 300–500 Н. Такие же результаты получены с применением вяжущих на основе доменных шлаков и извести, цемента Сорреля. Термическая стойкость окатышей на известковой связке не позволяет использовать их в шихте доменных печей, однако они пригодны для сталеплавильного производства, особенно с добавками хлоридов. Последние являются хорошими десульфураторами, удаляющими серу окатышей практически на 100 % уже при температурах 500–600 °С.

Результаты, аналогичные рассмотренным, получены также при окомковании мартеновских пылей НТМК и КМК.

Известны сообщения, что в отдельных случаях пыли и шламы мартеновского и электросталеплавильного производств окусковывают без связующих в барабанных окомкователях, а затем используют как компонент агломерационной шихты. Естественно, что это резко снижает качество получаемого продукта. Однако в тех случаях, когда его без перепаков подают от узла окускования к металлургическому агрегату, такой способ подготовки отходов может найти применение, хотя и ограниченное.

На металлургическом заводе «Спарроуз-Пойнт» фирмы «Бэтликхэм Стил» (США) сырые окатыши получают из пыли и шламов мартеновских печей и кислородных конвертеров. Исходные материалы смешивают в сгустителе, из сухой мартеновской пыли предварительно выщелачивают серу, после чего ее содержание не превышает 0,06 %. Сгущенную шламовую смесь сушат отходящими газами с температурой 260 °С в распылительной сушилке. После сушки шлам измельчают для повышения его удельной поверхности и окомковывают в чашевом грануляторе, добавляя воду. Окатыши крупностью 19–25 мм выдерживают на воздухе в течение 1–8 ч, при этом они приобретают прочность на сжатие, равную 125 Н. Она позволяет транспортировать окатыши к месту загрузки с минимальными разрушениями. Используют их в основной шихте кислородного конвертера в качестве охладителя или в мартеновской печи.

Технология фирмы «Эско» (США), с 1979 г. использовавшаяся на опытной установке производительностью 2 т/ч, предусматривает окомкование без связующего пыли электродуговых печей, последующую подсушку окатышей и возвращение их в плавку (Мещерякова...)

Близкий к технологии фирмы «Эско» процесс применяют в Японии, однако в шихту окомкования вводят порошкообразный кокс. В условиях дуговой сталеплавильной печи цинк из углеродсодержащей шихты возгоняется и улавливается в рукавном фильтре, образуя пыль с концентрацией около 75 % ZnO . Ее направляют для извлечения цинка. Отмечается, что более 99 % диоксинов исходной пыли при высокотемпературной обработке разрушается.

В Японии предложен также способ обработки металлургической пыли конвертерного производства, заключающийся в том, что к пыли добавляют обезвоживающую присадку — цемент в количестве 5 %, компоненты шихты подвергают смешению, полученную смесь выдерживают три недели и более, а затем подвергают дроблению и используют в качестве агломерационной шихты (Pat. 43—29863, Japan).

Пыли сталелитейных печей состава, %: 90 Fe_2O_3 , 1,5 FeO и 1,25 SiO_2 смешивают с портландцементом ($S = 3430 \text{ см}^2/\text{г}$) или клинкером ($S = 5070 \text{ см}^2/\text{г}$). Прочность на сжатие на цементной связке выше, чем на клинкере. Отмечается, что в возрасте 1 сут образцы, твердевшие в помещении, характеризуются большей прочностью по сравнению с образцами, твердевшими во влажных условиях; в более поздние сроки зависимость обратная. При грануляции смеси в горизонтальных барабанных установках при $\sim 7,5$ % связки и 13 % воды можно изготовить достаточно прочные и стойкие к истиранию гранулы, которые сразу после изготовления можно укладывать в слой толщиной $\geq 1,5$ м. Гранулы характеризуются хорошей атмосферостойкостью, используются в агломерации (Can).

Наряду с производством безобжиговых окатышей некоторое распространение получили методы брикетирования.

В японском (Pat. 43—29863, Japan) и французском (Pat. 2081160, France) патентах изложены также способы «холодной агломерации» отходов металлургического производства, например пылей конвертерного передела, заключающиеся в том, что к пыли добавляют обезвоживающую присадку (цемент), компоненты шихты при необходимости смешивают, полученную смесь выдерживают, а затем дробят и используют в качестве кусковой руды. Расход цемента по предлагаемым способам составляет около 5 %.

В Японии разработана технология брикетирования отходов сталеплавильного производства. В соответствии с ней кек после фильтр-прессов смешивают с пылью из систем газоочистки и брикетируют со связующими на вальцевых прессах. Сырые брикеты подсушивают и упрочняют на агрегатах конвейерного типа. Для повышения прочности кусков в шихту вводят до 30 % крупной прокатной окалины. Готовые брикеты используют в шихте электропечей.

Аналогичную технологию на установке производительностью 40 т/ч применяют на комбинате фирмы «Айрленд стил». Смесь шлака, окалины, отходов доменного передела, сталеплавильного цеха и осадков сточных вод обезвоживают на центрифугах и сушкой в горизонтальной печи, смешивают со связующими (цемент, известь, меласса) и брикетируют при давлении ~ 10 МПа (Production...)

Фирма «Аугуст Тиссен-Хютте» (Германия) предложила и реализовала в промышленном масштабе брикетирование железосодержащих отходов (колошниковая, конвертерная пыль и др.) в смеси с угольной пылью и связующими. Если эти отходы содержат незначительные количества цинка, свинца и щелочей, то брикеты используют в металлургическом переделе взамен обычного железосодержащего сырья (Комплексное..., 1988).

В нашей стране Ново-Липецкий металлургический комбинат (НЛМК) опробовал плавку партии брикетов (2500 т) из конвертерных шламов (65 %), коксовой мелочи (20 %) и портландцемента М500 (15 %). Они содержали, %: 35,1 Fe; 46,4 оксидов железа; 19,9 CaO; 7,1 SiO₂; 19 C; 1,5 ZnO. Десятидневные плавки в доменной печи объемом 1000 м³ при среднем расходе брикетов 121 кг/т чугуна выявили снижение производительности (на 5 %), кокса (с 508,7 до 485,5 кг/т) и серы в чугуне (с 0,018 до 0,015 %). Коэффициент замены коксовой мелочью кокса доменной печи составил 100 % (Производственный...) Обращает внимание высокий расход портландцемента, обусловленный, по-видимому, неэффективными технологическими решениями, в частности на стадиях подготовки шихты и неконтролируемого упрочнения брикетов.

Похожая технология внедрена в 1995 г. применительно к переработке пыли производства нержавеющей стали и феррохрома. Установка производительностью 65 тыс. т/год по пыли построена на бывшем заводе «Chroeuorgre» в Дюнкерке (Франция). Технологическая схема предусматривает смешение пыли с углем, кварцем и связующим, брикетирование шихты, плавку брикетов в электропечи. Основным ее продуктом является хромо-никелевый сплав, составляющий 45 % от массы пыли. Возгоны цинка и свинца перерабатывают в цветной металлургии, шлаки утилизируют в строительстве (Bus...)

Во Франции разработана и используется технология брикетирования с применением органической связки. В соответствии с нею пыль (шламы) сушат до необходимой влажности (обычно не более 2 %) во вращающихся печах или печах кипящего слоя и при температуре 130–150 °С вводят в смеситель, где расплывается жидкий битум (~180 °С). Шихту охлаждают примерно до 90 °С и брикетируют на вальцевом прессе, брикеты используют в конвертерах (около 3 % от массы шихты).

Фирма «Мидрэкс» разработала промышленную технологию брикетирования металлизированной мелочи и пыли с комбинированным связующим. Его состав, %: 3–5 — смола, 30–35 — гашеная известь, 15–20 — жидкое натриевое стекло, 50 — вода. Первая крупная промышленная установка работает по данному способу с 1975 г. на металлургическом заводе в Джорджтауне (США). Физические и химические

свойства брикетов приближаются к компактному металлу. Окускованный материал используют в различных металлургических агрегатах.

Фирмой «Хутт» (ФРГ) разработан процесс брикетирования пылей, образующихся при восстановлении железо-никелевых руд во вращающихся печах, без связующих. Сухие и мокрые пыли процесса восстановления, содержащие до 30 % С, и сухая пыль электрофильтров дробильно-сортировочного цеха с добавлением 7 % воды брикетируются в вальцевых прессах высокого давления. Производительность установки — 30 тонн брикетов в час. Окускованный материал возвращают в шихту восстановительных печей.

10.3.2. Шламы прокатного производства

Наиболее распространенным видом обработки металлов является прокатное производство. В нашей стране более 80 % выплавляемой стали поступает в этот передел. В нем же образуется свыше 80 % твердых загрязнений, выделяемых в технологиях обработки металлов давлением (ОМД). Основным металлсодержащим отходом служит окалина горячей прокатки и термообработки. Ее удаление с поверхности металла осуществляется различными способами: травлением в растворах серной, соляной кислоты или в щелочах; дробеструйной очисткой, в том числе при ее сочетании с травлением в серной кислоте; электролитическим травлением и др. Соответственно наиболее крупнотоннажные и не приемлемые с экологической точки зрения отходы ОМД: собственно окалина и ее шламы, осадки травильных растворов, гальванические шламы, металлический скрап. Выход этих продуктов значителен (до 43 кг/т проката), а крупность различна. Окалина, образующаяся при термообработке, представлена в основном фракцией порядка 0,2 мм. При дробеструйной зачистке металла возникает мельчайшая пыль, только 10–20 % которой имеет размер свыше 1 мкм.

При гидравлическом удалении окалины, образующейся на поверхности металла, часть ее, представленная наиболее крупной фракцией, оседает из сточной воды в первичных (ямах для окалины), а более мелкие фракции в виде шламов — во вторичных отстойных сооружениях.

Химический состав твердой фазы осадков первичных и вторичных отстойников представлен различными оксидными соединениями железа (гематит Fe_2O_3 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вюстит FeO , магнетит Fe_3O_4). В состав осадков входят также продукты гидратации оксидов железа и алюминия (гидрогематит $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, байерит $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, гидрагиллит — $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.) Однако основной из соединений окалины и ее шламов — магнетит. Общее содержание железа в окалине достигает 70 %.

Загрязняют шламы в основном смазочные масла (автолы, индустриальные и т.п.) в результате утечки из систем смазки оборудования прокатных цехов. Они обычно адсорбированы на мелких частицах и выносятся вместе с ними во вторичные отстойные сооружения. Здесь в отдельных пробах содержание масел достигает 30–40 %, а концентрация их, равная 5–10 %, обычна. Кроме того, в составе органической части обнаруживаются весьма опасные загрязнители окружающей среды: фенолы, бензолы, толуолы, полихлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды. В шламах первичных отстойников содержание масел незначительно.

Наличие масел обуславливает высокую степень гидрофобности поверхности шламов при ее сохраняющейся способности к адсорбции извести.

Окалину первичных отстойников утилизируют полностью, используя ее как железосодержащий компонент металлургических шихт. Грейферным краном ее разгружают из отстойника, обезвреживают на дренажной площадке и перерабатывают в доменных, сталеплавильных или агломерационных переделах.

В последнее время окалину вводят в шихты для безобжигового окускования (с добавлением и без добавления твердого топлива).

Утилизация замасленных шламов вторичных отстойников, в отличие от первичных, вызывает существенные затруднения. Благодаря высокой удельной поверхности твердая фаза шламов сорбирует большое количество масел. Поэтому лишь в отдельных случаях ограниченная добавка замасленных шламов в шихту не ухудшает показателей агломерации и качества окускованного продукта. Обычно масла, в том числе применяемые в прокатных цехах, содержат незначительное количество легких фракций, которые, как известно, воспламеняются при низких температурах. Основная часть масел испаряется при их более высоких значениях (до 450 °С), поэтому не успевает воспламениться в зоне подогрева шихты. Испарившиеся масла по мере снижения температуры отходящих газов конденсируются и вместе с пылью оседают в электрофильтрах и на лопатках эксгаустанов, выводя их из строя.

Изложенным объясняется незначительная практика непосредственного использования замасленных шламов вторичных отстойников в то время, как по содержанию железа (~ 70 %) они значительно превосходят традиционное металлургическое сырье.

Основная причина отрицательного влияния масел сводится к тому, что они обеспечивают практически нулевую гидравлическую активность и столь же низкую смачиваемость поверхности шлама. Кроме того, шламы прокатного производства хорошо его сорбируют. В шихте на

основе замасленного шлама физико-химические процессы получают ограниченное развитие.

Вариантом использования шламов прокатной окалины является их безобжиговое окомкование с последующим использованием в агломерационном, доменном, сталеплавильном производствах. В этом случае, как показывают физико-химические исследования, также необходимо предварительное удаление масел, но окомкованный шлам может быть без затруднений и потерь доставлен потребителю.

При низкотемпературном упрочнении окомкованных замасленных шламов прокатного производства прочность окатышей получается незначительной.

Для повышения прочности безобжиговых окатышей из шихты, содержащей замасленный и незамасленный компоненты и вяжущее предлагается способ, в котором сначала окомковывают замасленный компонент, а гидравлически твердеющее вяжущее смешивают с материалом, не содержащим масла, и полученную смесь накатывают на маслосодержащий окомкованный компонент. Окатыши-сырцы упрочняли методом нормального твердения — выдержкой во влажной атмосфере в течение 28 суток при 20–22 °С, или методом ускоренного твердения — пропаркой при 90–95 °С в течение 9 час и последующей сушкой при 150 °С. Прочность окатышей повышалась до 420 Н в первом случае и до 530 Н — во втором (А. с. 1696530, СССР). На этом же принципе в Японии основано производство окатышей из железосодержащего шлама при наличии в нем масел (Pat. 57–43622, Japan).

Автором были проведены исследования на техногенных материалах прокатного производства Нижнетагильского металлургического комбината, которые включали пробу шлама цеха прокатки широких балок (ЦПШБ) (8 % масел) и две партии шламов старых прокатных цехов (СПЦ 1 — 16 %, и СПЦ 2 — 6,5 % масел). Их химический состав представлен в приложении 1, строки 64–66.

Применение вяжущих известкового типа при введении в шихту замасленных шламов не позволило получить окатыши с прочностью, превышающей 200–300 Н/окатыш, что является минимально допустимым для сталеплавильного производства (Лотош, 1999, №12), Поскольку применение вяжущих известкового типа не гарантировало стабильных результатов, были проведены исследования с использованием более эффективных вяжущих с магнезиальным компонентом — магнезитом и доломитом, обожженных в лабораторных условиях, и оксидом магния марки ХЧ. Немагнезиальный компонент вяжущего представлен смесью перелдальных и ванадиевых доменных шлаков (приложение 1, строка 67).

Первоначально опыты проводились на смеси 70 % пробы СПЦ 2 и 30 % мартеновской пыли (приложение 1, строка 61) на магнезиаль-

но-шлаковых вяжущих (0,7 % оксида магния + 5 % доменных шлаков + 0,7 % соды) с активацией шламов, которые показали, что не возникает затруднений при упрочнении шихты на основе шлама с содержанием масла до 6,0 %. Одна из проблем заключалась в трудностях с механической активацией из-за повышенных пластичности и влажности шлама. В связи с этим провели опыты по окомкованию более замасленных (8 %) и неактивированных шламов ЦПСБ при их доле в шихте 20 %. Выявлено, что при нормальном твердении окатыши с прочностью 350–400 Н, отвечающие требованиям сталеплавильного передела, можно получить, перемешав предварительно шлам ЦПСБ с обожженным доломитом в соотношении 4 : 1. Без него прочность образцов снижалась даже при удвоенном расходе вяжущего. Для еще более замасленной пробы СПЦ 1 для достижения механических характеристик окатышей, отвечающим требованиям как сталеплавильного, так и доменного переделов, требуется режим пропарки и сушки (см. разд. 12.4.2) (Лотош..., 2002).

В американском патенте (Pat. 6921427, USA) предлагается мелкие замасленные материалы (пыли, шламы) и углеродсодержащие компоненты смешивать с 0,05–0,20 % ПАВ, 3–10 % связующего и 2–6 % воды до формирования гомогенной сухой смеси или полужидкой массы с последующим брикетированием или окомкованием и выдержкой на открытом воздухе 3–20 суток. Связующее содержит, %: 20–25 Fe_2O_3 , 40–60 ($\text{CaO} + \text{MgO}$), 12–18 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$). Брикетты имеют крупность 8–16 мм, окатыши – 2–8 мм. Окомкованный материал получают прокаткой или прессованием с усилием 0,5–5 т. Через 20 суток прочность брикетов достигает 10–40 МПа, окатышей – 4–10 МПа.

10.3.3. Осадки сточных вод

Одним из наиболее экологически опасных и трудно перерабатываемых отходов производства являются осадки, получаемые при очистке агрессивных металлосодержащих сточных вод травильного и гальванического производства, ильменитовых руд при получении двуокиси титана, от производства печатных плат, некоторых видов шахтных и рудничных вод и другие, обычно называемые осадками типа гальванических (ГО).

Содержащиеся в ГО металлы являются существенными загрязнителями окружающей среды. Их общая масса, по различным данным, составляет 35 тыс. т в год, в том числе 1–2 цинка; 0,7 никеля; до 0,8 меди; 0,15 хрома; 0,12–0,2 кадмия; 0,08 свинца и 0,03 тыс. т олова.

Для предотвращения отрицательного влияния указанных жидких отходов на человека и природу применяют реагентные методы очистки, в том числе нейтрализацию известковым молоком. Металлы осаждаются из раствора в виде гидроксидов, обезвреживаются фильтрацией и в качестве шлама вывозятся на захоронение. При обычном соотношении металла и гидроксида кальция в шламах менее чем 1 : 100 утилизация этих материалов в металлургии нерентабельна.

Вместе с тем в странах бывшего СССР ежегодно образовывалось около 5–6 млн т отфильтрованных шламов (порядка 1 млн т в пересчете на сухое вещество). Под их складирование отведена территория площадью около 30 тыс. га. Общий объем их размещения достиг 10 млн т.

В связи с запретом на размещение отходов I–III классов опасности на свалках бытовых отходов и отсутствием подготовленных территорий для складирования и захоронения токсичных веществ, их утилизации, обезвреживанию и захоронению стали уделять значительное внимание. Но большинство предлагаемых разработок не нашло еще широкого промышленного использования.

Цветные и черные металлы, будучи заметными компонентами гальваношламов, находятся в них все же в подчиненных количествах. В значительной степени шламы представлены оксидами кальция и кремния и поэтому могут быть интересны для производства вяжущих веществ (строительных материалов). Использование шламов в качестве составных частей вяжущих и безобжиговых строительных материалов является в настоящее время сложившимся направлением их утилизации. Но по имеющимся сведениям ГО в составе цемента и бетонов могут быть опасны для окружающей среды.

Достаточно перспективным представляется также использование ГО в асфальтобетонных дорожных смесях.

Шламы гальванических производств имеют и другое, помимо цемента, бетона и асфальтобетона, применение в строительстве: для получения отвержденных блоков.

Отвержденный цементом шлам, выпускаемый в виде блоков различной конфигурации, находит применение там, где не требуются ответственные конструкции. Это направление нашло широкое применение в Великобритании, Японии, США и других странах. Одним из основных связующих веществ является портландцемент или другие виды цемента, в зависимости от химического состава шлама. Обязательным условием отверждения является отсутствие органических веществ в шламе, т.е. он должен быть прокаленным.

Один из подобных способов в 1997 г. внедрен на Каневском заводе газовой аппаратуры на Украине. Шлам крупностью -100 мкм содер-
жал, %: 0,1 Cu, 9,5–10,5 Zn, 0,25–0,37 Cr, 12,4–13,2 Fe, 7,5–

8,5 Ni, 0,17–0,31 Cd, по 4,7–5,6 других соединений. Состав твердеющей смеси, массовых частей: гальванический шлам — 100, портландцемент — 170, хелатообразующие комплексы — 2; водоцементное отношение — 0,55. После 5–10 мин перемешивания смесь загружают в емкости для твердения, в которых находятся не менее 27 сут при температуре не ниже 4 °С. Полученный продукт, по заключению Госсанэпиднадзора РФ и других природоохранных служб, в санитарно-токсикологическом и экологическом отношении безвреден, не оказывает отрицательного влияния на биотипы различного периодического уровня, почвы, грунты и природные воды, относится к 4-му классу опасности (ГОСТ 12.1.0057-76) и поэтому допускается к складированию или захоронению на городских (поселковых) полигонах (свалках) ТБО без каких-либо ограничений (Шеметов).

Интересны неэнергоемкие методы производства безобжиговых окатышей, применение которых при обработке ГО дало хорошие результаты.

Автором были проведены исследования по безобжиговому окускованию осадков промливневых стоков Уральского компрессорного завода (УКЗ). На их основе разработана технология утилизации смеси осадков сточных вод машиностроительного предприятия, основным из которых является осадок, полученный при обезвреживании сточных вод гальванического участка (Галкин...)

Принципиальная технологическая схема утилизации осадков показана на рис. 12.3 (разд. 12.4.3).

В опытах по окомкованию молотую известь смешивали с отфильтрованным осадком, где она гасилась содержащейся в осадке влагой. Смесь брикетировали или окомковывали и далее упрочняли пятью различными способами: естественной сушкой (ЕС) на воздухе в течение 3–7 суток; нормальным твердением (НТ) в воздушно-влажной среде при обычных температурах (20 °С) продолжительностью до 28 суток; сушкой (С) в течение 1–1,5 ч при температуре 150–200 °С; тепло-влажностной обработкой, т.е. пропаркой (П), при относительной влажности, близкой к 100 % и температуре 80–90 °С длительностью 8 часов с последующей сушкой в течение 1–1,5 ч при 200 °С.

С целью сокращения расхода извести были выполнены эксперименты с использованием шлакоизвесткового вяжущего — ваграночного шлака этого же предприятия, ваграночного шлака Синарского трубного завода и доменного шлака Челябинского металлургического комбината. Исследования показали, что брикеты достигали необходимой прочности (более 30 МПа) уже в режиме естественной сушки в течение 3–7 суток, окатыши — 440 и 500 Н после 7 и 14 суток соответственно (более подробно см. разд. 12.4.3)

Утилизация окускованного продукта возможна в следующих направлениях:

- переплавка в ваграночной печи УКЗ при выплавке чугуна;
- переплавка в ваграночной печи путем проведения специальной шлаковой плавки;
- в качестве заполнителя для некоторых бетонных конструкций;
- для обратной засыпки котлованов при строительстве;
- вывоз в отвалы промышленных отходов по согласованию с санитарными органами.

В целом проблема утилизации осадков сточных вод гальванических и травильных производств остается крайне острой вследствие своей сложности и экологической нерешенности.

10.4. Хромовые шихты

10.4.1. Получение окатышей

С целью разработки промышленной технологии производства безобжиговых хромовых окатышей из рудной мелочи и концентратов, учитывая дефицит кусковой руды для выплавки низко- и высокоуглеродистого феррохрома, институтом «Уралмеханобр» и Лисаковским ГОКом выполнены исследования по безобжиговому окускованию хромовых руд и концентратов Донского ГОКа. В соответствии с техническими условиями, согласованными с Челябинским электрометаллургическим комбинатом (ЧЭМК) и научно-исследовательским институтом металлургии (г. Челябинск), прочность на сжатие окатышей (диам. 10–16 мм), предназначенных для ферросплавного производства, должна составлять 70 даН и более. При производстве этих ферросплавов предъявляют различные требования к составу шлаков и, следовательно, связующих добавок. Для выплавки низкоуглеродистого феррохрома необходимы добавки, вносящие минимальное количество кремнезема, а для получения высокоуглеродистого феррохрома — добавки с минимальным количеством оксида кальция.

Характеристика некоторых компонентов шихты для получения окатышей представлена в табл. 10.7.

В лабораторных условиях исходные сухие компоненты заданной крупности смешивали, шихту увлажняли до 4 %, механически активировали в стержневой мельнице и окомковывали в барабанном (диам. 0,4 м) или тарельчатом (диам. 0,7 м) окомкователях. Окатыши крупностью 16–14 мм упрочняли в зависимости от активности связующих добавок различными способами — автоклавированием, уско-

ренным, нормальным твердением (влажная среда, 20–25 °С) и сушкой. Для каждого из методов окускования испытаны резко отличающиеся по химическому составу связующие добавки, в качестве которых опробовали магнезиальные соединения, известь, известь с добавками, портландцементный клинкер (ПЦК), шлакоизвестковые композиции (подробнее о добавках для автоклавного метода и метода ускоренного твердения см. в разд. 11.3 и 12.7).

Таблица 10.7

Физико-химические свойства исходных материалов, %

Показатели	Хромовый концентрат	Известь негашеная	ПЦК	Шлак производства феррохрома	Каустический магнезит	Алюмосиликатная добавка
Массовая доля элементов						
Fe	10,7	0,35	4,1	2,2	1,1	15,1
Fe ₂ O ₃	14,4	—	5,6	—	1,3	18,5
Cr ₂ O ₃	58,6	—	—	7,8	—	—
CaO	0,13	86,4	62,4	53,2	1,0	0,8
SiO ₂	2,6	0,95	22,1	21,4	0,8	8,5
MgO	15,2	0,76	2,1	9,6	86,8	—
Al ₂ O ₃	8,9	—	5,0	3,8	0,4	42,8
ПМПП	0,5	8,63	1,5	—	8,5	22,5
Массовая доля класса -74 мкм	—	85,5	98,4	94,5	98,7	97,5

Более простыми и дешевыми являются методы нормального и ускоренного твердения. Однако их применение сопряжено с использованием более активных добавок, к числу которых относятся композиции портландцементного типа и шлаковые.

Для низкотемпературного упрочнения были опробованы смеси ПЦК и каустического магнезита, ПЦК и бокситовой руды, шлаковых вяжущих; проверена возможность упрочнения грубоизмельченных шихт.

Добавление к ПЦК бокситовой руды ухудшало результаты упрочнения. Каустический магнезит оказался неактивным.

Особенность упрочнения окатышей с ПЦК заключается в необходимости более тонкого измельчения хромового сырья в сравнении с железорудным. Прочность окатышей при увеличении удельной поверхности концентрата со 150 до 450 м²/кг возросла до 70 даН в возрасте 28 дней (нормальное твердение в воздушно-влажной среде при 20–25 °С). Изменение удельной поверхности ПЦК от 360 до 450 м²/кг несущественно влияло на прочность окатышей (табл. 10.8).

При использовании 3,0 % ПЦК окатыши по прочности, характеристикам и химическому составу (массовой доле оксидов кальция и кремния, серы, фосфора) отвечают требованиям плавки на низко- и высокоуглеродистый феррохром. Такие же результаты были получены при использовании в качестве связующего 5 % доменного шлака ЧМК. Выявлено также, что без снижения прочности окатышей в шихту можно вводить не менее 25 % неизмельченной рудной части, что позволяет сократить энергетические затраты на измельчение концентрата (Лотош..., 1987, №1).

Таблица 10.8

Влияние удельной поверхности концентрата на прочность окатышей нормального твердения

Удельная поверхность концентрата, м ² /кг	Прочность окатышей, даН		
	Сырые	Нормальное твердение, сут	
		7	28
150	2,0	54	51
213	2,2	45	52
260	2,5	34	66
280	2,5	48	54
300	2,6	51	71
387	4,3	41	54
425	3,6	44	69

При измельчении хромитовой руды до 0,1 мм прочность окатышей, содержащих 7,4 % портландцементного клинкера, через 28 сут нормального твердения составила 169 даН.

В заявке Японии 57-53421 в порошковую хромовую руду добавляли связку — портландцемент и шлак производства низкоуглеродистого Fe-Cr (4—15 % в сумме) и менее 15 % стеклянного порошка, полевого шпата и/или стеклянного боя. Окатыши упрочняли выдержкой.

Таким образом, используя связующие добавки разных типов, из хромовых руд и концентратов при обычных температурах можно получить окускованный продукт, по составу и свойствам отвечающий требованиям различных производств.

10.4.2. Брикетирование рудной мелочи

В институте «Уралмеханобр» были проведены исследования по низкотемпературному упрочнению хромитовых руд методом брикетиро-

вания. Исследования проводились с гравитационным концентратом Донского месторождения. Он имел следующий минералогический состав, %: 58,11 Cr_2O_3 ; 11,28 $\text{Fe}_{\text{общ.}}$; 4,24 FeO ; 11,42 Fe_2O_3 ; 2,10 SiO_2 ; 9,58 Al_2O_3 ; 13,37 MgO ; 0,45 CaO ; 0,006 K_2O ; 0,01 Na_2O ; 0,34 TiO_2 ; 0,13 MnO ; 0,006 P ; 0,006 S ; 0,013 CuO ; 0,021 ZnO ; 0,092 $\text{C}_{\text{общ.}}$; 0,039 $\text{C}_{\text{тв.}}$; 0,63 П.П.П.

Гранулометрический состав концентрата до и после измельчения дан в табл. 10.9.

Таблица 10.9

Гранулометрический состав хромитового концентрата

	Выход фракций, %							
	+0,59	+0,3	+0,21	+0,15	+0,104	+0,074	+0,053	-0,053
до измельчения	9,0	21,07	19,08	17,02	17,53	6,62	6,42	3,24
после измельчения	—	0,20	0,45	3,40	14,25	24,65	6,65	50,4

Шихта готовилась следующим образом. Цемент марки «500» тщательно перемешивался с сухим измельченным концентратом, смесь увлажнялась до постоянной влажности 7,25 %. Содержание цемента в шихте составляло 9 % и 4,75 %. Брикеты диаметром 20 мм и высотой 20 мм изготавливались при постоянном усилии прессования 500 кг/см^2 .

При проведении исследований изучалось изменение прочности брикетов сырых и твердеющих при естественной сушке в течение 1, 3, 7, 14 и 28 суток. Результаты представлены в табл. 10.10.

Таблица 10.10

Изменение прочности брикетов при естественной сушке

Состав шихты брикетов	Показатели	Время твердения, часы, сутки					
		До 2 ч	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
Концентрат — 91% Цемент — 9%	Прочность, кг/см^2	11,2	51,7	57,6	98,6	118,3	106,6
	Прочность, кг/брикет	35,2	162,5	181,0	310,0	372,0	335,0
Концентрат — 95,25% Цемент — 4,75%	Прочность, кг/см^2	10,3	24,6	45,2	73,5	76,3	77,8
	Прочность, кг/брикет	32,4	77,3	141,3	231,0	239,5	244,0

Как видно из данных таблицы 10.10, изменение прочности брикетов происходит с увеличением времени твердения. Максимальная прочность достигается на 14 сутки. По мере твердения брикетов со-

держание влаги в них снижается и на 14 сутки достигает 1,3–1,5 %. Содержание в шихте цемента менее 9 % не обеспечивает достаточной прочности брикетов.

Применение методов брикетирования для хромового сырья представляется нецелесообразным как вследствие низкого содержания пластичных компонентов в его составе, так и из-за отсутствия надежно работающего на абразивных материалах оборудования.

10.5. Марганцевые концентраты

Известно, что марганцевые руды для выплавки ферромарганца и специальных сталей должны содержать не менее 46 % марганца по требованиям стандарта США (не менее 40 % его по стандартам стран Западной Европы) при содержании фосфора не более 0,15 % (Корякова; Чумарова, 1982). Для выплавки силикомарганца содержание марганца должно быть не менее 35 % (Чумарова..., 1981).

Безобжиговые методы окускования марганцевых концентратов разделяются на способы брикетирования и окомкования. Сведения о брикетировании марганцевых руд за рубежом в промышленном масштабе отсутствуют. Основной недостаток брикетирования заключается в низкой износостойкости оборудования из-за высокой абразивности марганцевых руд.

Известно несколько способов безобжиговых производств марганцевых окатышей с упрочнением их при обычных температурах. К ним относится способ упрочнения окатышей с добавлением в качестве вяжущего 6 % сернокислого марганца или 3 % серной кислоты (Pat. 2002, Japan).

Институтом «Механобрчермет» проведены исследования по окомкованию марганцевых шихт (Петров...) При окомковании на чашевом грануляторе диаметром 1 м были получены следующие результаты: влажность окатышей 16–22 %, выход фракции 8–16 мм – 82–85 %, прочность сырых окатышей – 6–11 Н, число сбрасываний с высоты 300 мм – 10–20. При расходе 10–12 % портландцементного клинкера с удельной поверхностью 3500–4000 см²/г окатыши через 14–15 сут имели прочность на сжатие 300–500 Н. К недостаткам выполненного исследования относится отсутствие активации шихты и упрочнение на воздухе без поддержания высокой влажности среды, что обусловило низкую исходную и конечную прочность комков.

Институтом «Уралмеханобр» и Лисаковским горно-обогатительным комбинатом (ЛисГОК) выполнены исследования и проведены опытно-промышленные испытания по безобжиговому окускованию флотацион-

ного марганцевого концентрата Джездинского рудоправления и концентрата первого сорта Никопольского месторождения с целью сокращения его потерь при хранении и транспортировке (оцениваемыми в 5–10 %) и повышения металлургической ценности концентрата, поскольку его использование в неокомкованном виде снижает технико-экономические показатели последующего металлургического передела (Лотош..., 1991, №5).

Требования к окатышам сформулированы следующим образом. По химическому составу допускается содержание марганца более 23,0 %. СаО необходимо вводить до получения основности 1–2 (при выплавке ферромарганца). Щелочные оксиды желательны как дефосфорирующие добавки. Грансостав: в зависимости от назначения размер окатышей составляет 5–50 мм. Прочность окатышей – 400 Н и более.

Джездинский концентрат содержал, мас. %: 4,0 Fe, 35,0 Mn, 2,6 СаО, 22,0 SiO₂, 4,9 Al₂O₃. В качестве вяжущего применяли портландцементный клинкер (ПЦК) Сухоложского цементного завода, известь, сульфит-дрожжевую бражку (СДБ), некоторые их комбинации. Опробовано несколько методов упрочнения окатышей, в том числе – нормальное твердение при обычных температурах во влажной среде 7 и 28 сут (НТ₇ и НТ₂₈) (по пропарке и ускоренному твердению см. гл. 12).

Опыты с использованием ПЦК, измельченного до удельной поверхности 400 м²/кг, показали, что при увеличении степени измельчения концентрата с 40 % (исходный концентрат) до 90 % кл. -63 мкм и расхода вяжущего с 5 до 12 %, а также при возрастании продолжительности окомкования результаты улучшились. Прочность образцов с 12 % ПЦК при НТ₂₈ достигла 800 Н. На прочность окатышей большее влияние оказывает степень измельчения концентрата, чем расход связки.

При использовании воды со структурирующей добавкой СДБ при окомковании (0,03 % от массы шихты) прочность окатышей с 9,0 % ПЦК составляла 700 Н.

Весьма низкую (менее 50 Н) прочность окатышей нормального твердения получили при использовании известковой связки.

Испытания показали, что окатыши надлежащего качества из марганцевого концентрата можно получить и методом низкотемпературного упрочнения. Этот метод эффективен на относительно небольших по размеру фабриках в условиях теплого климата.

10.6. Сульфидные материалы

Автором совместно с институтом «Унипромедь» были выполнены исследования по окускованию сульфидных концентратов Медногорско-

го медно-серного комбината (ММСК) и оценены металлургические свойства окатышей.

При окомковании сульфидных медных руд и концентратов было опробовано два типа цементных связок: портландцемент и технически чистая окись кальция (96 % CaO).

Окомкование медного сульфидного концентрата (состав, вес. %: 32,45 Fe, 14,7 Si, 36,7 S) в смеси с 9,0 % портландцемента сопровождалось сильным разогревом, при этом наблюдали очень быстрое возрастание прочности окатышей диаметром 16–18 мм до 100 Н, они выдерживали более 25 сбрасываний с высоты 300 мм. В дальнейшем прочность окатышей возрастала незначительно и составила в 7- и 28-суточном возрасте соответственно 120 и 280 Н. Последняя, судя по металлургической оценке, может оказаться достаточной для шахтной плавки.

Более успешными оказались опыты с получением окатышей на известковой связке (содержание свободной CaO 96 %). Прочность окатышей при содержании извести 9–20 % в недельном возрасте была обычно 150–300 Н, а через 4 недели составляла 440–620 Н. Введение в шихту 17 и 35 % конвертерной пыли из циклонов снизило прочность в 28-суточном возрасте соответственно до 290 и 140 Н (Лотош..., 1980, №4).

10.7. Резюме

В настоящее время разработаны способы окускования при обычных температурах, которые при подборе соответствующих вяжущих композиций могут быть применены практически для любых видов металлургических шихт. При низкотемпературном упрочнении безобжиговых окатышей при наличии большой площади для сооружения фабрики первичное упрочнение окатышей считается целесообразным осуществлять при укладке в стационарные штабели с использованием крытых складов в районах, где температура опускается ниже 10 °С. Особенно эффективно эти способы могут быть использованы на относительно небольших по размерам фабриках в условиях теплого климата. Последнее позволяет отказаться от строительства закрытых отопляемых складов и существенно снизить затраты на производство окатышей.

Автоклавное упрочнение шихт

11.1. Общие сведения о технологии автоклавных процессов

Идея метода автоклавной обработки и ее осуществление принадлежат Шумахеру (1882 г.) Сейчас известно множество вариантов этого метода. Во всех случаях способы автоклавирования предусматривают обработку изделий при температурах более 100 °С (Бутт..., 1961; Хинт; Саталкин...; Волженский..., 1963). Чтобы предотвратить высыхание изделий и обеспечить оптимальные условия гидратации, в этом случае в соответствии с рис. 2.6 необходимо создавать внешнее давление паров воды, превышающее атмосферное. Относительно высокая температура автоклавной обработки (запаривания) позволяет ускорить химические превращения и сократить время твердения. При этом оказывается возможным получать монолитные материалы из смесей, вяжущие свойства которых проявляются лишь в условиях повышенных температур. Наиболее часто запариванию подвергают известково-песчаные смеси или смеси на их основе.

Механизм и кинетика химических превращений при автоклавировании чистых известково-песчаных смесей изложены в гл. 2. С известной степенью приближения они пригодны и для анализа процессов автоклавирования известково-рудных шихт. В данном разделе более подробно рассмотрены вопросы технологии автоклавных процессов.

В технологии автоклавной обработки можно выделить три периода, впервые подробно проанализированные А.В. Волженским (Волженский..., 1963).

Первый период начинается с момента впуска пара в автоклав и заканчивается при достижении равенства температур теплоносителя и обрабатываемых изделий. Второй период характеризуется постоянством температуры (и давления) в автоклаве (изотермическая выдержка), причем в этот период получают максимальное развитие химические и физико-химические превращения, обуславливающие твердение известково-песчаных композиций. Третий период начинается с момента прекращения подачи пара в автоклав и заканчивается понижением избыточного давления до нуля и извлечением изделия. Основные особенности периодов автоклавирования сводятся к следующему.

На первой стадии пар, поступающий в автоклав, интенсивно конденсируется при соприкосновении с относительно холодными отформованными изделиями и стенками до тех пор, пока их температура не достигнет примерно 100 °С. Увлажнение изделия снижает его механическую прочность и может привести к полному разрушению. Степень повреждения в результате конденсации пара уменьшается с понижением влажности изделий перед запариванием. Ее можно снизить за счет уменьшения формовочной влажности увеличением продолжительности выдержки перед запариванием или подсушкой поверхности образцов.

Для первой стадии автоклавной обработки характерны также термические напряжения, обусловленные разницей в температурах пара и запариваемого изделия. Они особенно велики при очень быстром подъеме температуры, когда поверхностные слои частично затвердевают, а расширение холодных внутренних зон еще не закончено. Термические напряжения могут нарушить структуру материала и вызвать не только понижение прочности образцов, но и его полное разрушение. Поэтому при автоклавной обработке скорость нагревания изделий допускается не более чем 1 град/мин.

Еще одно отрицательное явление на первой стадии связано с присутствием в автоклаве воздуха. Общее давление, фиксируемое манометром, складывается из парциальных давлений воздуха и пара. В результате температура в автоклаве может быть ниже (на 5–8 °С), чем отвечающая условию $P_{\text{общ}} = P_{\text{нас}}$ пара, что приводит к получению изделий с пониженной прочностью. По данным Нестеренко, при обработке образцов в паровоздушной среде с содержанием воздуха 15 % ($t = 175$ °С, $\tau = 6$ ч) прочность образцов падает в 2–7 раз (Нестеренко). Воздух из автоклава необходимо удалять в самом начале впуска пара, для чего можно применять вакуумирование.

Отрицательное воздействие на изделия может возникнуть даже при кратковременном (1–2 мин) и небольшом (0,1 атм) перепаде давления пара на первой и второй стадиях автоклавной обработки. Перепады давления часто приводят к образованию в поверхностном слое изделия необратимых дефектов, связанных с бурным выделением пара из глубинных частей образцов. Если колебания давления произошли в начале первого периода, когда прочность изделий еще незначительна, то на их поверхности образуется рыхлый непрочный слой. В более поздние сроки, когда поверхностный слой успевает затвердеть, в изделиях возникает слоистая структура, отдельные пласты которой, однако, могут иметь достаточно высокую прочность.

Разрушающее действие на структуру известково-песчаных образцов на первой и второй стадиях оказывает также «догашивание» извести в автоклаве. В процессе взаимодействия ее крупных кусков с водой объ-

ем образующейся гидроокиси (известки-«пушонки») резко возрастает, что повышает внутреннее напряжение в изделии. Поэтому известь в смеси следует полностью погасить до формования. Однако если сырец достаточно порист, то при небольшом недогасе извести происходит лишь допустимое уплотнение структуры изделия без его разрушения.

На второй стадии, как отмечалось, температура изделий повышается до максимальной. Процессы монолитизации, начавшиеся в первой стадии на поверхности образцов, распространяются вглубь. В изделиях, содержащих цемент или полностью погашенную известь, они проходят спокойно, не сопровождаясь внутренними напряжениями.

На третьей стадии снижение температуры и давления обычно производят за счет перепуска пара. Скорость снижения давления пара не оказывает значительного влияния на прочность образцов и, как правило, лимитируется только пористостью изделий. Материалы с развитой открытой пористостью позволяют быстро выпускать пар (за 30 мин и менее). Лишь в некоторых случаях приходится регулировать скорость выпуска пара. Это касается изделий с плотной структурой или крупногабаритных, внутри которых сохраняется высокое остаточное давление пара, что вызывает большие внутренние напряжения. Слишком высокие скорости выпуска пара обуславливают в этих случаях и чрезмерные температурные напряжения, поскольку внутри плотных и крупногабаритных изделий сохраняется повышенная температура.

Таким образом, для каждого изделия, подвергаемого обработке, существует определенная критическая скорость его нагрева и охлаждения (впуска и выпуска пара), которая зависит прежде всего от плотности изделия, его формовочной влажности и габаритов.

Существенное влияние на прочность изделий оказывают такие факторы, как продолжительность и температура (давление) автоклавной обработки.

Увеличение длительности запаривания вначале повышает прочность образцов. Однако дальнейшая обработка либо не приводит к повышению прочности, либо снижает ее, причем с ростом температуры время достижения максимальной прочности уменьшается (рис. 11.1).

Причиной не только прекращения роста, но и падения прочности с увеличением времени запаривания признаются в основном структурные изменения, происходящие в новообразованиях. Переход субмикроструктурных новообразований в мелко- и даже крупнокристаллические структуры обуславливает уменьшение площади контактов между частицами, вызывая снижение механических показателей. В соответствии с гипотезой А.В. Волженского максимум прочности цементного камня (и изделия) соответствует максимуму удельной поверхности новообразований (Волженский..., 1963).

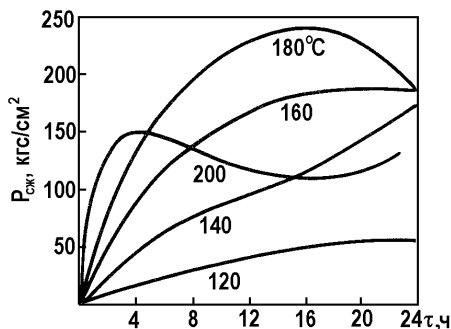


Рис. 11.1. Зависимость прочности образцов на сжатие от продолжительности и температуры запаривания (Хинт)

кристаллизации новообразований протекают медленно, вследствие чего они обладают большими дефектами строения и также имеют пониженную механическую прочность. Поэтому кривая зависимости прочности от температуры может иметь максимум (рис. 11.1), обусловленный в основном структурными изменениями. Изменение фазового состава гидросиликатов при изменении температуры, по-видимому, не является причиной рассматриваемых явлений, поскольку CSH (B) и тоберморит (относительно низкотемпературные фазы) или ксонотлит и гиролит (высокотемпературные фазы) придают образцам примерно одинаковую прочность.

Выбор оптимального давления (температуры) пара определяется технико-экономическими расчетами. По данным И.А. Хинта (рис. 11.2), для запаривания силикатного кирпича наиболее экономично давление 10–12 ати. Ускорение твердения при запаривании под более высоким давлением не имеет экономических преимуществ из-за резкого увеличения металлоемкости автоклавов.

В практике автоклавных процессов, кроме насыщенного, иногда допускают применение перегретого пара, если он не оказывает на материал чрезмерного высушивающего действия, приводящего к преждевременному прекращению гидратации. В частности, на стадии нагрева изделий и конденсации на них воды применение перегретого пара даже целесообразно, так как уменьшает переувлажнение. На второй стадии при переработке изделий с небольшой начальной влажностью (4–7 %) применение перегретого пара недопустимо, но для образцов, отформованных с большим количеством воды, может оказаться эффективным, так как одновременно с твердением будет испаряться избыточная влага.

С повышением температуры ускоряется процесс создания кристаллического сростка новообразований. При этом новообразования более крупные и лучше закристаллизованы, имеют повышенную плотность и пониженные вяжущие свойства. Может оказаться, что это снижение не компенсируется даже большим количеством новообразований. Однако при слишком низких температурах процессы кристаллизации и пере-

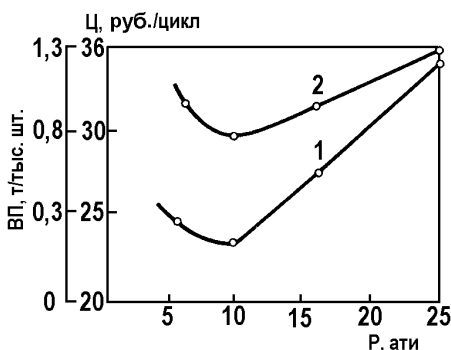


Рис. 11.2. Стоимость запаривания Ц (1) известково-песчаных изделий и отношение веса металла автоклава к его суточной производительности ВП (2) при различном давлении пара (Хинт)

В некоторых случаях для упрочнения переувлажненных изделий целесообразно применять не только перегретый пар, но и дымовые газы, горячий воздух и т.п. Однако во всех случаях газовая фаза должна быть достаточно влажной, чтобы предупредить преждевременное прекращение процессов гидратации в изделиях.

11.2. Железосодержащие материалы

11.2.1. Связка — гашеная известь

11.2.1.1. Брикеты

Автоклавное упрочнение металлургических шихт впервые было опробовано в конце XIX в. Оно широко применялось с 1897 г. в США и Германии для окускования железорудных материалов, в частности колошниковой пыли, колчеданных огарков, шлиха магнитных железняков, мелких бурых железняков и др. (Richards; Brisker).

Шихта, состоящая из колошниковой пыли, 3–10 % негашеной извести и 1–5 % тонкоизмельченного кварца, прессовалась при усилии 300–400 кгс/см² и обрабатывалась 12 ч при давлении пара 8–10 ати. Прочность готовых брикетов на сжатие составляла 100–130 кгс/см², а их пористость — 20 %. Аналогичной была технология упрочнения и других материалов, брикеты из которых отличались пониженной пористостью, составлявшей 10 % для магнитных железняков и 15 % для бурых железняков и колчеданных огарков. Для брикетирования мелочи шпатовых руд и сидеритов использовали гашеную известь.

Известно также автоклавное упрочнение колошниковой пыли с применением в качестве связки хлористого магния (Тюренков). Один из первых патентов предусматривал обработку брикетов перегретым паром (Pat. 111043, Germany). Шихта состояла из мелочи железной руды, обожженной (негашеной) извести, доменных шлаков и песка, а для возбуждения вяжущих свойств ее обрабатывали растворами солей, в частности хлористого кальция и натрия. В шихту могли вводиться уголь и кокс.

Качество комков при использовании негашеной извести зависело в основном от того, насколько хорошо она была погашена перед брикетированием. Не полностью погашенная известь дополнительно гидратировала в процессе пропарки и разрушала брикет.

В СССР автоклавный метод применительно к железорудным материалам был опробован в 1932 г. Институт «Уралмеханобр» предложил его для брикетирования бакальских рыхлых турбитов (черноталов) и охристых руд (Тюренков). В исследованиях известь затворяли (гасили) водой и перемешивали с тонкоизмельченным трепелом. Полученную смесь в сухом виде или в растворе добавляли к руде, тщательно перемешивали и подавали на прессование. Брикетты с добавлением 5 % извести и 5 % трепела, спрессованные под давлением $250\text{--}750\text{ кгс/см}^2$ и запаренные затем при 8 ати в течение 5 ч, имели прочность на сжатие $30\text{--}63\text{ кгс/см}^2$. Ее колебания зависели в основном от соотношения в смеси черноталов и охристых руд. При повышении давления прессования с 250 до 750 кгс/см^2 прочность брикетов возросла на 20 %. Образцы хорошо выдерживали нагрев до 800°C и не разрушались в воде. После хранения в воде в течение 1 ч они лишь поглощали 15–20 % влаги, а после сушки снижали прочность всего на 20–30 %.

Несколько позднее было выполнено исследование по автоклавной обработке брикетов из пылеватых железных руд с целью применения окускованного продукта в мартеновской плавке. В качестве связки использовали 4–5 % портландцемента, который перемешивали с шихтой дробным способом, предложенным Л. Юзбашевым. Прочность брикетов после 6 ч автоклавной обработки при 12 ати составляла $29\text{--}73\text{ кгс/см}^2$ (Абрамов...)

Автоклавное упрочнение шихт, как и другие методы безобжигового окускования, из-за отсутствия насущной потребности не получило развития в довоенные годы. К нему вернулись значительно позднее в связи с необходимостью окускования тонкоизмельченных, не подлежащих окислению высокосернистых шихт цветной металлургии.

11.2.1.2. Окатыши

Если в первых исследованиях разрабатывались способы автоклавного упрочнения брикетов, то с появлением процесса окомкования работы по запарке брикетов в черной металлургии повсеместно были почти прекращены. Основное внимание было обращено на изыскание способов гидротермальной обработки окатышей. При этом, как правило, в качестве цементной связки использовалась известь или шлаковые цементы. Наметились два основных направления исследований: введение в шихту извести с добавками и использование извести без добавок. За рубежом предпочтение отдается извести с добавками, у нас в стране разрабатывается технология автоклавной обработки, предусматривающая применение только извести.

В получении окатышей с использованием извести и добавок можно выделить два основных способа — процесс КОБО и технологию Мичиганского университета (США).

Процесс КОБО

Этот способ начиная с 1962 г. разрабатывается в Швеции. Процесс КОБО (Cold Bound) предназначен для получения окатышей из железных и хромитовых руд, пиритных огарков, отходов металлургического производства. Он запатентован в ряде стран (Пат. 382299, СССР; Pat. 1256275, England; Pat. 3825638, USA) и достаточно освещен в технической литературе (Kihlstedt; Thaning, 1967; Thaning, 1971; Тенинг). В настоящее время способ освоен в промышленном масштабе при окомковании мелкой хромитовой руды (Doughty...; Производство..., 1976, №17) и прошел стадию полупромышленной проверки при окусковании железорудных окатышей. Основная его особенность заключается в специально подобранном гранулометрическом составе шихты, поступающей на окомкование.

Принципиальная схема процесса КОБО для железорудных материалов представлена на рис. 11.3.

Окатыши-сырцы получают на тарельчатом грануляторе из предварительно гомогенизированной в стержневой мельнице шихты. Обычно она состоит из 2/3 грубого (80 % частиц менее 0,4 мм) концентрата, 1/3 тонкого (80 % частиц менее 0,08 мм) и связующего, в качестве которого используют до 10 % гашеной или негашеной извести, до 10 % цемента, обожженный доломит или 2–20 % тонкоизмельченного сталеплавильного шлака. Гранулометрический состав шихты отвечает оптимальному по порозности при числе фракций, равном 3 (гл. 8.6).

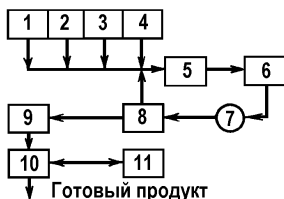


Рис. 11.3. Схема цепи аппаратов установки для производства окатышей методом КОБО (Doughty)

1 — бункер металлосодержащего материала крупностью 80 % класса -250 мкм; 2 — то же, класса -50 мкм; 3 — бункер связующего крупностью 80 % класса -25 мкм; 4 — бункер добавок крупностью 80 % класса -5 мкм; 5 — весы; 6 — валковый смеситель; 7 — чашевый окомкователь; 8 — валковый грохот; 9 — сушилка; 10 — вагонетка; 11 — автоклав прерывного действия

Окатыши-сырцы при необходимости подсушивают горячим воздухом для снижения влажности, загружают в вагонетки цилиндрической формы и после некоторой предварительной выдержки подают в автоклав, где выдерживают при 160–230 °С в течение 6–24 ч (Автоклавный..., 1974; Hassler...; Безобжиговая...) Готовые окатыши диаметром 12 мм, содержащие 7–10 % связующего, имеют прочность на сжатие 100–200 кгс. Судя по расчетам, процесс КОБО обладает значительными экономическими преимуществами перед агломерацией и обжигом железорудных окатышей (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Расчетные стоимости окускования 500 тыс. т железорудного концентрата в год по различным способам, крон/т (Kihlstedt, 1969)

Вид издержек	Спекание на агломашинах	Обжиг окатышей	Обработка паром в автоклаве
Энергия, топливо, пар	6,0	3,50	3,00
Материалы (без шлакообразующих)	1,00	2,00	1,50
Ремонты	4,00	2,50	0,50
Заработная плата	1,50	1,00	0,50
Контроль производства, администрация	2,00	1,50	1,00
Амортизация	5,50	7,50	2,00
Всего	20,00	18,00	8,50

По предварительным данным, окатыши намного легче перерабатываются, чем другие шихтовые материалы завода, что снижает расход электроэнергии при плавке.

При разработке процесса КОБО большое внимание было уделено выявлению наиболее существенных факторов, влияющих на результаты автоклавирования.

Известно, что прочность на сжатие автоклавированных окатышей сильно зависит от коэффициента их пористости, характеризующегося отношением объема пор к объему твердого вещества (гл. 8.6). Наименьшая пористость и наибольшая прочность окатышей достигались при соотношении грубого и тонкого концентрата, равном 2 : 1. При переходе от одного тонкого концентрата к такой смеси коэффициент пористости уменьшился на 20 %.

Выявлено решающее влияние на качество автоклавных окатышей стадии активации шихты, предшествующей процессу окомкования. В результате улучшается окомкование даже относительно грубых концентратов, а прочность автоклавированных окатышей повышается на 20 %. Окатыши, полученные таким путем, имеют хорошую начальную прочность и небольшое слипание и поэтому могут выдерживать складирование в слое высотой 1 м.

Установлено, что окатыши, полученные в лабораторных опытах, заметно уступают по прочности образцам, изготовленным в крупномасштабных опытах. Тем самым подтверждено ранее высказанное положение, согласно которому переход на грануляторы большего диаметра сопровождается улучшением качества безобжиговых окатышей (Окунев..., 1966, №5).

На прочность окатышей весьма положительное влияние оказывали высокодисперсные добавки кремнезема (удельная поверхность порядка 150 тыс. $\text{см}^2/\text{г}$). В частности, окатыши диаметром 12 мм, состоящие из 90 % магнетитового концентрата и 10 % гашеной извести, имели прочность на сжатие 103 кгс, при испытании в барабане их прочность на удар (выход класса +6,1 мм) составила 92,2 %, а истираемость (класс -0,8 мм) — 7,6 %. Введение в шихту 3 % пылевидного кремнезема повысило прочность на сжатие до 183 кгс, увеличило прочность на удар до 98 %, снизило истираемость до 1,6 % (Hassler).

Прочность окатышей сильно возрастала с увеличением удельной поверхности шихты (Hassler):

Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	5000	8000	10000	12000	14000	16000
Прочность на сжатие, кгс	270	310	340	400	480	600

Технология Мичиганского университета

Помимо процесса КОБО, способ автоклавного упрочнения железорудных материалов с использованием в качестве связки гашеной извести, доломита или их смеси, а также других добавок разработан научно-исследовательским институтом по обогащению полезных ископаемых Мичиганского технологического университета (Pat. 3235371, USA). Отличие этой технологии заключается в том, что предусматривается использование в качестве добавок к извести 0,25–1,0 % гидроксидов или карбонатов щелочных металлов. Автоклавную обработку проводят при температурах до 371 °С.

Одна из первых работ выполнена с магнетитовыми и гематитовыми концентратами, а также с лимонито-магнетитовой рудой, содержащей 65,3 % железа и 3,7 % кремнезема. В качестве добавок к извести использовали гидроксид натрия и соду (Goksel...). Упрочнение проводили при 198 °С (14 ати) в течение 0,5–5 ч. Испытывали предварительно высушенные при 110 °С до постоянного веса окатыши диаметром 15 мм.

Кинетические кривые роста прочности окатышей (на примере лимонито-гематитовой руды Нимба) представлены на рис. 11.4. Зависимости на других типах руд и концентратов были аналогичны.

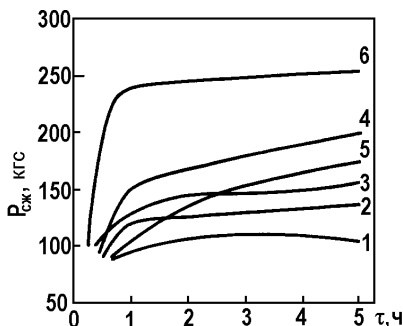


Рис. 11.4. Прочность на сжатие окатышей из лимонито-гематитовой руды Нимба (Goksel...)

1, 3, 5 – соответственно 5, 10, 15 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2, 4, 6 – соответственно 5, 10, 15 % $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1\% \text{NaOH}$

Как видно, прочность быстро увеличивалась в течение первого часа запарки, а затем оставалась относительно постоянной. Она обычно возрастала с увеличением количества извести, однако при повышении ее содержания от 10 до 15 % прочность окатышей в отдельных случаях понижалась, что согласуется с теоретическими предпосылками (гл. 8). Щелочь ускоряла набор и повышала конечную прочность запаренных образцов, что соответствует механизму их действия, рассмотренному в гл. 8. Авторы (Goksel...) полагают также,

что щелочь активирует поверхность частиц и способствует большему их растворению, в результате чего ускоряются химические реакции образования новых соединений, выполняющих в окатыше роль связки.

Влажность сырых окатышей составляла 5–8 %, а после автоклавной обработки — 0,5–1,5 %. В результате гидротермических реакций их вес увеличивался на 0,25–0,70 % (в пересчете на сухой).

Способ автоклавного упрочнения, аналогичный изложенному, заявлен в Pat. 3214263 (USA). Однако в последнем предусмотрена сушка окатышей на воздухе в течение 1–4 сут перед запаркой, которую производят при 120 °С в течение 6–8 ч.

В дальнейшем развитие технологии Мичиганского университета шло в направлении замены гашеной извести негашеной и добавок щелочных металлов кремнеземистыми добавками. Последние патенты одного из авторов технологии Мичиганского университета — Гоксела М.А. — излагают способы получения окатышей из пылей металлургического производства, по основным технологическим операциям малоотличимые от процесса КОБО (Pat. 3895088 и Pat. 3770416, USA).

В соответствии с Pat. 3895088 (USA) пыли стапелавильного производства смешивают с 2–20 % негашеной или гашеной извести или магнезии и с 0,5–5 % кремнеземистого материала, выдерживают увлажненную смесь до полного гашения извести, а затем окомковывают, окатыши подсушивают до содержания свободной влаги примерно 5 % или менее, после чего запаривают при давлении 10,5–28 ати (температура 186–232 °С) в течение 15 мин–3 ч. Отличие этого варианта автоклавной обработки от процесса КОБО заключается в отсутствии стадии активации шихты и гашения извести в мельнице, в связи с чем возникла необходимость выдержки смеси в бункерах. Следует отметить, что при окомковании высокодисперсных пылей исключение стадии активации, по нашим данным, в некоторых случаях несущественно снижает прочность безобжиговых комков.

Pat. 3770416 (USA) предусматривает получение окатышей из металлургических пылей, смешанных с обожженной известью, 5–25 % твердого топлива и добавками, в качестве которых можно использовать бентонит, тонкоизмельченный кварц и т.д. Для гашения всей извести шихту влажностью 3–15 % выдерживают во влажной атмосфере в течение 12–24 ч при температуре, повышающейся от 27 до 90 °С, а затем окомковывают. Перед автоклавной обработкой окатыши высушивают до влажности, не превышающей 3 %. Новизна этого способа заключается в оригинальном решении стадии гашения извести.

Технология Мичиганского университета прошла опытную проверку на укрупненной установке (Производство..., 1976, №5). В опытах использовали колошниковую пыль, пыль стапелавильных агрегатов, прокатную окалину, металлическую стружку, отсеvy грохотов, коксовую мелочь. Материалы смешивали в определенной пропорции с добавлением 4–6 % извести и 1–2 % кварцевого порошка и отправляли

в бункеры для гашения. Окомкование проводили в барабанном грануляторе, крупность окатышей составляла 19 мм. После двухчасовой запарки прочность окатышей достигала 260–350 кгс. Углерод снижал качество, но достаточную прочность можно было получить при его содержании до 20 %.

Расчеты показали, что при замене безобжиговыми окатышами скрапа с 95 % железа экономия составит около 56 долл./т железа. Эти окатыши из отходов дешевле обожженных с 65 % железа на 4,6 долл./т (в ценах 1976 г) (Производство..., 1976, №5).

Технология Воронежского государственного университета (ВГУ)

В нашей стране продолжительное время исследования по автоклавному упрочнению железорудных окатышей проводила лаборатория технической петрографии по безобжиговому окускованию руд Воронежского государственного университета (ВГУ).

По способу, разработанному ВГУ (А. с. 212276, СССР), железный или марганцевый концентрат или соответствующие руды во влажном состоянии смешивают совместно с вяжущим, в качестве которого используют молотую негашеную известь, обожженный при температуре не выше 900 °С доломит или доломитизированный известняк. В качестве одного из вариантов предусмотрено использование дробного принципа смешения, предложенного Л. Юзбашевым и составляющего также основу шведского способа, запатентованного и во Франции (Pat. 348647, Sweden и Pat. 2111710, France). Полученную смесь, как и в технологии Мичиганского университета, выдерживают в силосах до полного гашения извести и далее окомковывают. Окатыши-сырцы сушат до содержания в них влаги 2–5 % в сушильных устройствах или непосредственно в автоклавах горячим воздухом, продуктами горения топлива или перегретым паром, после чего подвергают гидротермальной обработке.

Особенностью метода является исключение из состава шихты кремнеземсодержащих добавок, как предусмотрено процессом КОБО и технологией Мичиганского университета.

Первые исследования ВГУ по окускованию железорудных материалов были посвящены упрочнению брикетов из магнетитовых концентратов Курской магнитной аномалии (КМА). Для продолжения этих работ в 1961 г. на комбинате КМА-руда была построена опытная установка производительностью 1000–1500 т брикетов в месяц (Дмитриевский..., 1969; Озеров...) Установка включала следующее основное оборудование: штемпельный пресс, бегуны для перемешивания шихты, силос для ее гашения, промышленный автоклав длиной и диаметром соответственно 20 и 2 м.

В соответствии со схемой (рис. 11.5) комовую известь или известняк дробили в щековой дробилке, затем измельчали в стержневой мельнице до крупности $-0,16$ мм не менее 95 %. Перемешивание извести с влажным концентратом осуществляли в две стадии: сначала в двухвальном лопастном смесителе, затем в бегунах. Гомогенизированная шихта в течение 10–12 ч выдерживалась в силосе, затем вновь перемешивалась и поступала на брикетирование. Брикеты размерами 250 x 125 x 70 мм и влажностью 4–5 % укладывали на вагонетки и направляли в автоклав, где запаривали при 8–12 атм в течение 5–8 ч.



Рис. 11.5. Схема установки комбината КМА-руда для производства автоклавируемых брикетов (Озеров...)

В 1961–1968 гг. на установке комбината КМА-руда изготовлено около 10 тыс. т брикетов различного состава.

Опытные плавки продемонстрировали возможность применения полученных брикетов при выплавке сталей в мартеновских печах. Плавки скрап-процессом, проведенные на металлургических заводах, показали, что скорость выгорания углерода при доводке ванны увеличилась на 3–4 %, расход извести сократился на 5–9 %, длительность плавки уменьшилась на 6–9 %, а выход стали повысился на 1,5–2,5 % при одновременном снижении в ней содержания серы и фосфора. Плавки скрап-рудным процессом в мартеновских печах емкостью 400–600 т показали, что применение брикетов при завалке и доводке сокращает длительность плавки на 5–6 %, снижает расход известняка на 10–11 %, увеличивает выход жидкой стали на 1,5–2,0 % (Озеров...)

Помимо брикетов на установке комбината КМА-руда в 1966–1969 гг. произведено около 6 тыс. т окатышей различной основности для мартеновского производства, для чего установка была дооборудована чашевым гранулятором диаметром 3,0 м.

Окатыши-сырцы крупностью 27–30 мм при оптимальных режимах окомкования имели влажность 7,5–9 %, прочность на сжатие 5–6 кгс, выдерживали 2–4 сбрасывания на металлическую плиту с высоты 1 м. Перед запаркой окатыши подсушивали до содержания влаги 2–5 %. После сушки они имели повышенную прочность на сжатие (10–12 кгс). Оптимальная продолжительность гидротермальной обработки окатышей при 8 ати составила $0,5 + 4 + 1,5$, т.е. цикл их запарки оказался несколько короче, чем брикетов. Наиболее существенно сократилась первая стадия, что объясняется меньшими размерами окатышей, позволяющими осуществить их быстрый прогрев. Готовые окатыши имели прочность на сжатие 105–120 кгс, выдерживали 1–2 сбрасывания с высоты 2 м на металлическую плиту и до 4 сбрасываний на бетонную. Надо полагать, что полученная прочность на сжатие, учитывая крупный размер окатышей (до 30 мм), не обеспечивает их удовлетворительных механических свойств, в частности нужных показателей истираемости. Окатыши по прочности на сжатие значительно уступают более мелким комкам, полученным процессом КОБО и по технологии Мичиганского университета.

Начиная с 1968 г. ВГУ выполняет исследования по окомкованию концентратов, полученных из гидрогетитовых железных руд Лисаковского месторождения (Казахстан).

Результаты лабораторных исследований по окускованию гравитационно-магнитного дегидратированного концентрата Лисаковского месторождения изложены в работе (Мовсесян...) Концентрат, измельченный до 66 % класса -50 мкм, содержал, %: 53,2 Fe, 14,0 SiO₂ и 0,38 П.П.П., в окатышах содержание этих компонентов составило соответственно 46,8, 12,0 и 3,84 %. В опытах использовали высокоактивную (90–91 %) известь, расход которой составлял 8–17 %.

Перемешанная и увлажненная шихта силосовалась для гашения извести, при этом ее температура повышалась до 80–100 °С. После гашения шихту перемешивали вторично, используя дезинтегратор. Прочность сырых окатышей на сжатие при среднем $d = 17–20$ мм составляла 7–8 кгс, а при $d = 14–16$ мм она снижалась до 4 кгс. После автоклавной обработки при 10–12 ати прочность образцов $d = 15$ мм достигала 100 кгс, а при размерах 18–20 мм она увеличивалась до 180 кгс, что существенно выше прочности окатышей из концентратов КМА. Столь заметный прирост прочности можно объяснить гораздо более высоким содержанием кремнезема в дегидратированном

концентрате (14 %) по сравнению с концентратом КМА (9 %). При этом при изменении расхода извести в пределах от 8 до 14 % прочность комков увеличивалась прямо пропорционально ее количеству.

Технология ВГУ в 1975 г. была проверена на временной опытной фабрике безобжиговых окатышей Лисаковского ГОКа при окомковании концентрата обжиг-магнитного обогащения. На фабрике опробовано основное технологическое оборудование (дезинтеграторы, реактор непрерывного действия для гашения шихты, окомкователь и автоклав), заложенное в проект опытно-промышленной установки автоклавированных окатышей. Принципиальная схема фабрики и состав концентрата приведены в главе 12.

Семимесячные испытания в благоприятный для работы весенне-летний период не дали положительных результатов. Обычная прочность окатышей при $d = 15$ мм составляла не более 30–50 кгс. Двухстадийная схема подготовки шихты существенно не улучшила показателей упрочнения. После хранения в течение зимнего периода 1975–1976 гг. окатыши полностью разрушились. Причина неудачных результатов, вероятно, заключается в недостаточном содержании кремнезема в концентрате, составлявшем всего 8–9 %.

Помимо исследований по окускованию железорудных концентратов, ВГУ провел работу по окомкованию отходов металлургического производства, в частности шламов сталеплавильных цехов. Состав шламов представлен ниже, вес. % (Дмитриевский..., 1970):

Завод	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S
Западно-Сибирский	61,96	0,50	6,02	0,48	0,68	0,19
Новолипецкий	30,37	3,80	34,10	2,97	не опр.	0,20

Исследования были завершены изготовлением на установке комбината КМА-руда партий окатышей весом 400 т из шламов Новолипецкого металлургического комбината. Испытали два состава шихты со следующим соотношением компонентов, % (Дмитриевский..., 1970):

Шихта	Шлам	Доломит	Железный концентрат КМА
I	86	14	0
II	84	5	11

В качестве добавки — ускорителя твердения использовали хлористый кальций (до 1 % по сухому весу). Влажность шихты колебалась от 8,5 до 11,4 %, влажность сырых окатышей составляла 10–14 %, а их прочность при $d = 25$ мм была равна 8–24 кгс. Автоклавированные окатыши имели прочность на сжатие 95–230 кгс и выдерживали более 10 сбрасываний с высоты 2 м.

Результаты по упрочнению окатышей без добавления кремнеземсодержащих добавок показывают, что их качество уступает качеству окатышей, получаемых по способу КОБО или по технологии Мичиганского университета. Исключение кремнеземсодержащих добавок несколько повышает содержание железа в окатышах, однако снижение прочности может быть настолько значительным, что окатыши в отдельных случаях становятся практически непригодными для использования.

Положительное влияние добавок кремнезема на прочность комков отмечается и в работах ВГУ, в частности при исследовании технологии окускования хромитовых руд, предназначенных для использования в шихте при выплавке углеродистого феррохрома. Введение в шихту 8 % кремнеземсодержащих добавок способствует увеличению прочности брикетов, которая последовательно повышалась от молотого кварцита, кварцевого песка, диатомита, маршаллита к трепелу (Кузьменко..., 1971).

В различных способах автоклавного упрочнения обычно используются горизонтальные автоклавы, предназначенные для производства силикатного кирпича и бетона. Такие автоклавы, серийно выпускаемые в различных странах, имеют диаметр 2,0–3,6 м, длину 17–28 м и работают при избыточном давлении 8–16 кгс/см² с автоматическим поддержанием режима запарки. В последнее время предложен ряд конструкций автоклавов, предназначенных для упрочнения окатышей.

В нашей стране и в Швеции для упрочнения окатышей предложен автоклав, состоящий из нескольких симметрично расположенных камер. Материал, обработанный в одной из них, перемещается в ниже-расположенные камеры под действием силы тяжести, а давление и температура в остальных камерах при этом поддерживаются постоянными (Pat. 348647, Sweden; А. с. 507541, СССР). Скорость движения окатышей по шахте автоклава согласуется со скоростью повышения их прочности.

Автоклав, предложенный в США (Pat. 3730503, USA) для упрочнения окатышей по принципу самозапаривания (без подачи пара), выполняется в виде агрегата, наклоненного к горизонту под углом 15–30° и состоящего из связанных между собой сосудов с загрузочным отверстием сверху и нижней разгрузкой. Давление и температуру внутри сосудов, соответствующие различным стадиям упрочнения окатышей, создают наружным обогревом горячими газами, проходящими через рубашки сосудов.

11.2.2. Окатыши из механически активируемой шихты с негашеной известью (технология института «Уралмеханобр»)

В работах, проводившихся с 1978 по 1985 гг., наряду с ВГУ принимал участие институт «Уралмеханобр» как головная организация Минчермета СССР по окускованию руд Лисаковского месторождения. При освоении автоклавной технологии оказались полезными некоторые разработки и физико-химические представления, созданные в исследованиях по ускоренному твердению. Это обстоятельство, а также открывающаяся возможность достаточно корректного сравнения производства безобжиговых окатышей, полученных из одного типа концентратов разными методами, обуславливают целесообразность краткого рассмотрения основных результатов работы установки по выпуску автоклавированных окатышей и ее усовершенствований, вытекающих из исследований метода ускоренного твердения.

Запроектированная Уралмеханобром по технологии ВГУ схема предусматривает производство окатышей из обжиг-магнитного концентрата (влажность 10–12 %, крупность 90 % и более кл. -74 мкм) с использованием в качестве вяжущего негашеной извести Челябинского металлургического завода с активностью 80 % и более. Измельчение извести до крупности 0,1–0 мм выполняется в шаровой двухкамерной мельнице совместно с частью возврата (2,5 % от шихты). Производительность технологической нитки с чашевым окомкователем диаметром 5,5 м принята 25,6 т/ч. Подготовка шихты к окомкованию осуществляется в две стадии. На первой из них молотую (с возвратом) негашеную известь перемешивают в двухвальном смесителе или дезинтеграторе с частью железорудного концентрата в отношении 1 : 4 с добавлением воды для гашения. Продолжительность полного гашения смеси в реакторе непрерывного действия составляет обычно 2–4 ч в зависимости от качества извести. На второй стадии смесь перемешивают в дезинтеграторе с концентратом в отношении, обеспечивающем получение окатышей заданного состава. Окатыши (расход извести 10–12 %) упрочняют в автоклаве ($L \times D = 27 \times 3,6$ м) при давлении пара 1,3 МПа, а затем направляют на грохочение. Окатыши крупностью +8 мм составляют готовую продукцию. Технология запатентована за рубежом. Проектная производительность установки равна 150–170 тыс. т окатышей в год (А. с. 551900, СССР; Pat. 4093448, USA; Pat. 2456102, GFR; Опытно-промышленная...)

Частично пуско-наладочные работы на установке были выполнены при производстве пропаренных окатышей. В этот период предложены замена дезинтегратора на второй стадии смешения стержневой мельни-

цей ($L \times D = 4,7 \times 1,6$ м) для механической активации шихты и режима прогрева окатышей при тепловлажностной обработке (А. с. 689331, СССР; А. с. 708714, СССР). После официальной сдачи установки в эксплуатацию (январь 1980 г) в схему производства окатышей внесены дополнительные изменения, также вытекающие из разработок ускоренного твердения. Они предусматривали введение в шихту, помимо извести, других упрочняющих добавок, неполное гашение извести, совмещение операции ее гашения с механической активацией шихты, одностадийную схему смешения компонентов. Внесенные изменения основываются на следующих представлениях.

Использование чисто известковой связки, как показали физико-химические исследования (Лотош..., 1985) обуславливало неполноту развития синтеза ГСК вследствие дефицита активного кремнезема в шихте (вне химических соединений и сростков). Даже при автоклавной обработке более трети Са (36 %) остается в исходных соединениях (гидроксиде и карбонате), что не позволяет достичь максимально возможной прочности окатышей. Для повышения степени усвоения извести обычно используют кремнеземсодержащие добавки (молотый кварц, трепел и др.) Эти добавки достаточно дефицитны и отсутствуют в районе ЛисГОКа. Однако опыт ускоренного твердения металлургических шихт (железородных и медных сульфидных концентратов, пылей и шламов различных производств), а также физико-химические исследования показали, что повышенную гидравлическую активность имеют и высокодисперсные железосодержащие материалы, в том числе Лисковского ГОКа, с большим, чем у ОМК содержанием кремнезема (Лотош, 1983; Лотош, 1985).

Полное гашение извести является обязательным условием лишь для плотных, например известково-песчаных, автоклавированных изделий, поскольку устраняет разрушающие внутренние напряжения. Однако очевидно, что если сырец достаточно порист, то при небольшом недогасе извести происходит лишь допустимое уплотнение структуры изделия без его разрушения (Лотош..., 1980, 216 с.) Окатыши являются пористыми, поэтому при освоении технологии их производства на ОПУ более плодотворным представлялось понятие об оптимальной степени гашения извести в шихте. Оно уже было использовано при разработке технологии ускоренного твердения окатышей из шламов Курского металлургического комбината (КМК) (гл. 12). Такой подход обещал сократить продолжительность гашения извести и повысить ее химическую активность в шихте. Известно, что высокодисперсные системы при температурно-временных условиях, характерных для полного гашения извести (до 100 °С, несколько часов), стареют, что при-

водит к уменьшению их удельной поверхности и, как следствие, к снижению реакционной способности (Исследование..., 1984).

Дробное (многостадийное) смешение вяжущего (портландцемента) с рудной частью, впервые предложенное Л. Юзбашевым для повышения однородности шихты (Юзбашев), не столь эффективно применительно к негашеной извести. Для известковой связки характерна ее существенная сорбция рудной частью (гл. 3 и 5), что особенно проявляется в условиях повышенных температур. Двухстадийное смешение способствует повышению температуры шихты вследствие более высокого содержания извести при гидратации (в реакторе). Это, а также старение извести, особенно в условиях полного гашения, снижают интенсивность взаимодействия ее на второй стадии смешения с оставшейся частью концентрата.

Исходя из изложенных представлений, с сентября 1980 по октябрь 1981 гг. на установке осуществили постепенный переход на следующую схему подготовки шихты. В соответствии с ней все компоненты после дозирования на сборный конвейер и перемешивания двухвальным смесителем стали направлять непосредственно в стержневую мельницу для механической активации с одновременной гидратацией извести. Общая продолжительность ее гашения резко сократилась (от нескольких часов до нескольких минут). Одновременно увеличили продолжительность пребывания шихты в мельнице и ее стержневую нагрузку, что позволило обеспечить степень гидратации шихты (90–95 %), достаточную для предотвращения деструкции гранул при окомковании и последующей автоклавной обработке. После механической активации и гидратации шихта перед окомкованием подвергается обработке постоянным магнитным полем. Система намагничивания, расположенная на конце конвейера, подающего шихту на окомкователь, представляет группу из восьми ферритно-бариевых магнитов, попарно расположенных под конвейером на участке длиной 4,8 м. Длина магнитов соответствует ширине конвейера (800 мм) при ширине полюса 85 мм. Напряженность магнитного поля над полюсами (на поверхности конвейера) равняется 64–80 кА/м. Намагничивание привело к улучшению комкуемости шихты, уменьшению пористости и влажности окатышей-сырцов и, как следствие, к снижению истираемости автоклавированных окатышей.

В качестве добавок в шихту, увеличивающих степень усвоения извести при автоклавной обработке, оказалось возможным использовать гравитационно-магнитный концентрат (ГМК), хвосты гравитационно-магнитного обогащения (ГМО), циклонную пыль печи ступенчато-взвешенного состояния (СВС) ЛисГОКа. Химический состав их приведен в приложении I, строки 45–48. Предварительные лабораторные

исследования показали, что все добавки примерно равноценны по достигаемому эффекту. В частности, 5–10 % ГМК, 3 % хвостов ГМО, 5–10 % циклонной пыли повышали прочность окатышей до 1000 Н (количество вносимого ими кремнезема составляло 0,6–2,0 %). По технологическим соображениям предпочтение отдали сухой циклонной пыли, требовавшей лишь доизмельчения (с 65 до 90 % кл. -74 мкм). С октября 1981 г по апрель 1985 г добавки циклонной пыли в шихту использовали регулярно (Производство..., 1983, №4).

После оптимизации параметров производства окатышей на основании статистической обработки полученных результатов в апреле 1982 — июне 1983 гг. с использованием 8–9 % извести и 6–8 % циклонной пыли получена партия окатышей массой около 60 тыс. т (табл. 11.2). Химсостав их дан в приложении 1, строка 55.

Рассмотренная выше схема подготовки шихты, совместно разработанная институтом «Уралмеханобр», ВГУ и ЛисГОКом, была применена и для наработки партии рудоугольных окатышей с добавлением циклонной пыли (апрель—декабрь 1984 г., масса 45 тыс. т, состав см. в приложении 1, строка 33). Уголь Красногорского разреза Кузбасса (5 % от массы шихты) измельчали до 98 % кл. -0,3 мм (состав, %: 13,1 V^a; 1,13 W^a; 68,7 C; 23,3 A^a). Техничко-экономические показатели производства этой партии (табл. 11.2) в целом соответствовали уровню производства предыдущей. Выполненная нами статистическая обработка результатов испытаний показала, что углерод снижал прочность окатышей (70 Н на 1 % C). Это меньше, чем по лабораторным исследованиям (снижение прочности на сжатие с 900 до 420 Н при 5 % угля) и объясняется пониженной пористостью окатышей опытно-промышленной установки (см. подробнее раздел 5.3).

В апреле — мае 1985 г. с аналогичными показателями получено еще около 10 тыс. т рудоугольных окатышей с применением ГМК взамен циклонной пыли. Качество окатышей было близким.

Оценка металлургических свойств рудоугольных окатышей при восстановительно-тепловой обработке (ГОСТ 19575-74) показала их высокое качество. Прочность при восстановлении составила 90,8–92,2 %, а на истирание 0,1–0,4 % при степени восстановления 41,0–51,7 %. Прочность при сжатии восстановленных окатышей достигала 96–163 % от исходной. Изменение степени измельчения угля (содержание класса < 74 мкм от 43,4 до 84,0 %) не повлияло на термостойкость и восстановимость окатышей (Лотош..., 1987, №12).

Таблица 11.2

Показатели работы опытно-промышленной установки
при производстве автоклавированных окатышей

Технологические показатели	Без угля	С углем
Концентрат:		
влажность, %	11,0	11,2
кл. -74 мкм, %	91,6	90,2
содержание железа, %	61,7	61,8
содержание FeO, %	30,0	26,9
активность извести, %	82,6	80,6
кл. -0,1 мм в извести, %	89,9	85,1 ¹⁾
активность шихты, %	6,65	6,1
влажность шихты, %	6,2	6,7
прочность окатышей-сырцов, Н	111	145
влажность сырцов, %	6,9	6,9
Прочность автоклавированных окатышей:		
на сжатие, Н	1170	1250
на истирание (ГОСТ 15137-77), %	6,6	5,5
на удар (ГОСТ 15137-77), %	91,6	93,2
содержание кл. 5-0 мм, %	1,5	2,0
Расход на 1 т окатышей:		
условного топлива, кг	15	13
электроэнергии, кВт·ч ²⁾	22	18
воды технической, м ³	3,4	3,0
содержание железа в окатышах, %	53,3	51,2
Выпущено окатышей, тыс. т	60	55
Примечания: ¹⁾ кл. -0,08 мм; ²⁾ лучшие среднемесячные показатели		

Перечисленные выше особенности подготовки шихты на известковой связке выделяют ее из всех ранее известных вариантов (А. с. 551900, СССР; Елисеев..., Pat. №2456102; Pat. 4093448, USA; The production..., Pat. 1463477, England; Mathias...) как более простую и экономичную.

11.2.3. Металлургические свойства окускованного сырья и результаты плавов

Металлургические свойства автоклавированных окатышей в принципе аналогичны свойствам окатышей нормального и ускоренного твердения,

что объясняется близостью состава новообразований, возникающих при гидратации портландцементной связки и гидротермальной обработке известково-песчаных смесей (подробнее о новообразованиях см. гл. 3 и 4).

Рассмотрим физико-механические свойства окатышей.

Автоклавированные окатыши при надлежащей прочности на сжатие обладают высокими механическими свойствами. Истираемость их, определенная по выходу фракции $-0,6$ мм в стандартном барабане, составила 4–6 % (Thaning..., 1971). Испытания в этом барабане близки к методу определения механической прочности окатышей по ГОСТ 15137-69, т.е. по истираемости запаренные образцы не уступают обожженным окатышам.

Из физических характеристик окатышей изучена их пористость (Манчинский..., 1971; Манчинский..., 1972). В исследованиях использовали метод ртутной порометрии (Плаченков...) Параллельно была изучена пористая структура обожженных промышленных окатышей Соколовско-Сорбайского горно-обогатительного комбината (ССГОКа).

Автоклавированные окатыши из дегидратированного гравитационно-магнитного концентрата Лисаковского месторождения имели наибольший в сравнении с другими образцами объем пор, распределенный в основном в диапазоне от 10000 до 48 Å. Значительная доля общего объема приходилась на мелкие поры радиусом менее 5000 Å. У окатышей, упрочненных обжигом, практически не было пор менее 5000 Å, вследствие чего общая поверхность пор у них во много раз меньше, чем у автоклавированных.

С пористостью окатышей связана такая важная характеристика, как восстановимость. Следует учитывать, что в восстановлении принимает участие только часть внутренней поверхности, приходящаяся на сравнительно крупные поры радиусом более 200–300 Å. С уменьшением размеров пор резко возрастает диффузионное сопротивление движению газов (Манчинский..., 1963; Шкодин). Тем не менее развитая внутренняя поверхность автоклавированных образцов обуславливает их более высокую в сравнении с обжиговыми окатышами восстановимость, что подтверждают приведенные ниже данные (Манчинский..., 1971). Перед опытом окатыши прокаливали в токе гелия при 800 °С до полного удаления летучих, восстановление вели в токе водорода при 750 °С.

Окатыши	Степень восстановления за 60 мин, %
Из гравитационно-магнитного концентрата ($d = 16-17$ мм)	79,0
Из дегидратированного	75,5
Обжиговые ССГОКа (8–10 мм)	65,2

Из этих данных следует, что степень восстановления автоклавированных окатышей выше даже при больших размерах.

Аналогичные результаты получены и при восстановлении в газовой смеси, состоящей из 30 % CO, 10 % CO₂, 60 % N₂ при 800 °С. Восстановимость автоклавированных окатышей из дегидратированного и негидратированного гравитационно-магнитных лисаковских концентратов, а также обожженных окатышей ЦГОКа и ССГКа за 50 мин составила 14,3; 18,1; 13,1 и 7-12 %. Эти результаты коррелируют с данными, свидетельствующими, что восстановление окатышей из магнетитового и гематитового концентратов до вюститита в токе водорода происходит заметно быстрее, чем в окиси углерода (Thaning, 1971). При восстановлении окисью углерода при 800–950 °С иногда наблюдали образование длинных, тонких, нитеобразных волокон или «усов» металлического железа.

Лучшая восстановимость безобжиговых окатышей по сравнению с обжиговыми была обнаружена и ранее (Похвиснев...) Окатыши диаметром 17–18 мм, состоящие из 88 % гаринского магнетитового концентрата и 12 % извести-пушонки, исследовали на восстановимость при 800 °С в атмосфере водорода. Образцы предварительно прокаливали до постоянного веса в токе азота. Восстановимость через 25–30 мин составила соответственно 88 и 96 % и оказалась сопоставимой с восстановимостью окисленных обожженных окатышей, состоящих преимущественно из гематита.

На рис. 11.6 представлены результаты оценки восстановимости окатышей, определенной в ходе опытов по оценке разбухания (Thaning, 1971). Магнетитовые окатыши на известковой связке быстрее восстанавливались при 1000 °С, когда они имели минимальное разбухание.

Максимальная скорость восстановления магнетитовых окатышей на портландцементной связке зафиксирована при 950 °С. Из обожженных окатышей наибольшую восстановимость имели образцы с высоким содержанием кремнезема, но и они по этому показателю уступали безобжиговым.

Изменение физико-механических характеристик и состава новообразований в окатышах при нагревании изучены наиболее полно. Эти изменения обусловлены превращениями в новообразованиях, связанными с температурой нагревания и составом газовой смеси.

При нагревании окатышей на известковой связке в нейтральной атмосфере наблюдали три стадии их дегидратации. Первая стадия при температуре около 200 °С соответствовала испарению свободной и капиллярной влаги, вторая (400 °С) обусловлена, по-видимому, удалением цеолитной воды из тоберморитового геля. Вода, удаленная при 500–750 °С, обычно представлена кристаллизационной влагой и во-

дой, содержащейся в гидроокиси кальция. До 600°C масса окатышей оставалась почти постоянной и понижалась на 2–3 % лишь при подъеме температуры до 1000°C (Goksel...). Большая часть влаги удалялась при температуре до 500°C . Это значит, что в доменной печи вся гидратная влага окатышей будет выделяться в верхней части шахты с использованием тепла отходящих газов без повышения удельного расхода кокса (Манчинский..., 1972).

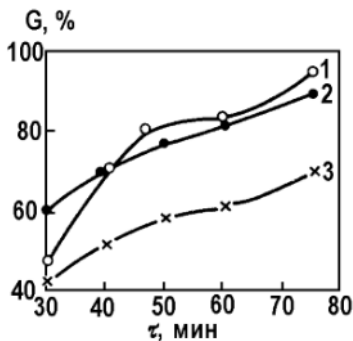


Рис. 11.6. Восстановимость G различных типов окатышей (Thaning, 1971)

1 — безобжиговые магнетитовые на известковой связке при 1000°C ; 2 — то же, на цементной связке при 950°C ; 3 — обожженные с высоким содержанием кремнезема

Рентгеновский анализ окатышей на известковой связке, прокаленных в азоте при 1000°C , показал, что гидратные новообразования исчезли и появились другие. Частичное возникновение шлаковой фазы обнаружено при температуре около 900°C в нейтральной и восстановительной атмосфере у окатышей как с портландцементной, так и с известковой связкой. При 1100°C уже примерно 20–30 % связки ошлаковано. Шлаковая фаза первоначально возникала вокруг больших частиц породы, а затем, по мере растворения их, проникала в окружающую область.

Изменение прочности при нагревании изучено на окатышах различного минералогического состава.

На рис. 11.7 представлено изменение прочности магнетитовых окатышей. До 300°C прочность лабораторных окатышей повышалась, очевидно, за счет кристаллизации и высыхания гелевидной связки. При температуре около 400 – 500°C их прочность снижалась, что вызывалось удалением воды из гидроокиси и гидросиликатов кальция. Затем следовали повторное повышение прочности окатышей, обусловленное развитием процессов усадки, и повторный спад, связанный с процессом восстановления окатышей и их размягчением. При нагревании окатышей полупромышленной установки сброс прочности при 400 – 500°C не зафиксирован.

Ленинградским политехническим институтом изучена прочность окатышей из лисаковских железорудных концентратов при температурах опыта (Манчинский..., 1971; Манчинский..., 1972). Разрушение гранул проводили после их предварительной 15-минутной выдержки.

Для сравнительной оценки параллельно обследовали обжиговые окатыши Соколовско-Сорбайского горно-металлургического комбината (ССГОКа) (рис. 11.8).

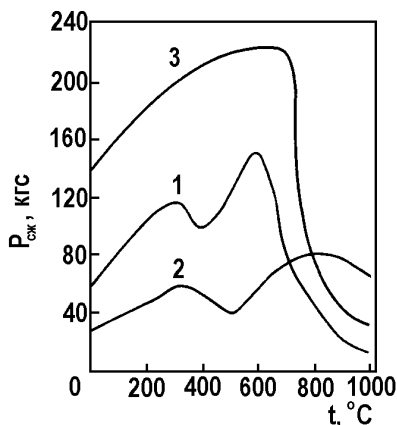


Рис. 11.7. Прочность магнетитовых безобжиговых окатышей на известковой связке (Thaning, 1971)

1, 3 — в точке CO ; 2 — в азоте; 1, 2 — лабораторные окатыши; 3 — полупромышленные

Изменение прочности окатышей оказалось непосредственно зависящим от физико-химических превращений в новообразованиях и рудной части окатышей. Некоторое представление об этих превращениях дает табл. 11.3.

Таблица 11.3

Количество паров воды и углекислого газа, выделяющихся из автоклавированных окатышей в нейтральной атмосфере, абс. %
(Манчинский..., 1972)

t, °C	Гравитационно-магнитный лисаковский концентрат + 12 % извести		То же, дегидратированный концентрат	
	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂
130	2,2	0	0,6	0
280	7,8	0	1,9	0
450	11,3	0,5	2,2	0
600	11,8	1,0	3,3	0,2
750	12,2	2,8	3,4	1,8
900	12,2	3,9	3,4	2,3

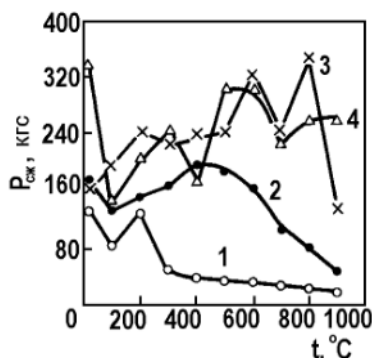


Рис. 11.8. Прочность окатышей в окислительной атмосфере при различных температурах (Манчинский..., 1971)

1 — 88 % лисаковского гравитационно-магнитного концентрата + 12 % извести ($d_{\text{окат}} = 18\text{--}20$ мм); 2 — то же, дегидратированный концентрат ($d_{\text{окат}} = 17\text{--}20$ мм); 3 — окатыши ССГОКа ($d = 10\text{--}13$ мм); 4 — окатыши ЦГОКа ($d = 10\text{--}13$ мм)

окатышей из дегидратированного материала (рис. 11.8, кривая 2) соответствует обычным представлениям о характере изменения прочности безобжиговых железорудных окатышей при нагревании.

Результаты испытаний окатышей в восстановительной среде (атмосфере водорода) представлены ниже (в числителе — прочность, кгс/окатыш; в знаменателе — степень восстановления, достигнутая в течение 1 ч (Манчинский..., 1971; Манчинский... 1972):

Окатыши	t, °C	
	600	800
Автоклавированные из гравитационно-магнитного концентрата	18/53,9	11,5/71,5
То же, из дегидратированного концентрата	130/26,1	130/55,6
ССГОКа	181/45,0	225/70,0
ЦГОКа	139/39,6	90/52,5

Видно, что прочность всех окатышей при одинаковой температуре в восстановительной среде ниже, чем в нейтральной.

Понижение прочности гранул из лисаковских гравитационно-магнитных концентратов (рис. 11.8, кривая 1) при нагревании до 100 °C связано с потерей свободной влаги, интенсивное испарение которой происходит при 100—130 °C. Повышение прочности при подъеме температуры от 100 до 200 °C обусловлено уплотнением гидросиликатной связки в результате интенсивного высыхания геля. Резкое снижение прочности при нагревании выше 200 °C вызвано удалением химически связанной воды из гидратированных окислов железа и возникновением новой твердой фазы, что приводит к нарушению сплошности структуры цементной связки.

Изменение прочности ока-

При температуре опыта исследована также прочность углеродсодержащих окатышей (Якубцинер..., 1974). Шихта состояла из 90 % дегидратированного ГМК, 10 % извести и 5–10 % угля (20 % летучих) или коксика (1,6 % летучих). Были получены следующие результаты (кгс/окатыш) (табл. 11.4).

Таблица 11.4

Изменение прочности рудугольных окатышей при нагревании в различных средах

Содержание топлива, %	Нейтральная среда при t, °C			Восстановительная среда (водород) при t, °C	
	20	600	800	600	800
5	153/183	57/133	50/61	47/95	27/57
10	96/188	64/184	42/125	32/70	20/56
В числителе — прочность с углем, в знаменателе — с коксиком					

Как видно, введение угля снижает прочность окатышей, но характер ее изменения в окислительной и восстановительной среде сохраняется.

Таким образом, определение прочности окатышей при температуре опыта показало, что гранулы, содержащие значительное количество летучих, воды и углекислого газа, в большей степени подвергаются разрушению при нагревании.

Разбухание окатышей существенно зависело от их минералогического состава, типа связки, состава газовой фазы и температуры. Окатыши из магнетитового концентрата на известковой связке при нагревании в окиси углерода максимально (на 20–25 %) разбухали при 900–1100 °C на стадии восстановления от вюстита до железа. В токе водорода разбухания не наблюдали на всех стадиях восстановления. В отдельных случаях восстановления окисью углерода при температурах ниже 800 °C найдены волокнистые выделения металлического железа, имеющего очень пористую структуру, что обуславливало высокое разбухание окатышей, достигавшее иногда 100 %. Это аномальное разбухание происходило только в узком интервале температур порядка 25–50 °C (Thaning, 1971).

В окатышах из гематитового концентрата разбухание зафиксировано уже на начальной стадии восстановления. Восстановление при 1000 °C до вюстита в токе окиси углерода приводило к разбуханию на 5–15 %. При дальнейшем восстановлении увеличение объема достигало 50 %. Разбухание в водороде наблюдали лишь при восстановлении от вюстита, а при восстановлении от вюстита до железа заметных из-

менений объема частиц не было. Общая величина разбухания не превышала 15–17 %.

Изменение объема окатышей (в %) на известковой связке из лисаковских концентратов в газовой смеси, содержащей, %: 20–40 CO, 0–20 CO₂ и 60 N₂, представлено ниже (Манчинский..., 1971:

Окатыши	t, °C				
	600	800	1000	1100	1200
Из дегидратированного концентрата	+0,2	+3,4	+8,4	–5,6	–10,0
Из негидратированного концентрата	0,0	+0,4	+2,5	–10,0	–18,0

Как видно, разбухание гидрогетитовых окатышей даже в газовой смеси, содержащей окись углерода, оказалось незначительным. Напротив, при 1100 и 1200 °C объем окатышей уменьшался из-за спекания и частичного расплавления.

Окатыши на портландцементной связке при всех температурах восстановления разбухали не более чем на 18 %. Для сравнения отметим, что обожженные окатыши с добавкой 1 % Ca(OH)₂ в процессе восстановления при 900 и 1000 °C имели максимальное разбухание соответственно 40 и более 80 %. При низком содержании кремнезема они при восстановлении разбухали наиболее сильно, что сопровождалось их растрескиванием.

Степень механического разрушения окатышей при восстановлении незначительна. Испытания по методу Линдера показали, что автоклавируемые окатыши из дегидратированного гравитационно-магнитного концентрата Лисаковского месторождения имеют степень истирания (кл. -1,0 мм) 0,5 %, а прочность на удар (кл. +5 мм) составляет 99,5 %. У обожженных окатышей ССГОКа эти показатели были соответственно равны 29,5 и 48,6 % (Мовсеян...)

При испытаниях методом Бургхардта после восстановления на 80 % перепад давления в слое окатышей составлял всего 4,0–4,5 мм вод. ст. Обжиговые окатыши, имеющие этот показатель на уровне ниже 15 мм вод. ст., считаются вполне пригодными для доменной плавки.

Испытания окатышей из концентратов КМА и лисаковских, выполненные методом вертикального зондирования, показали, что степень их разрушения в верхней части доменной печи близка к нулю (Кудинов...)

Автоклавируемые окатыши хорошо противостоят атмосферным воздействиям, однако их прочность на сжатие после цикла замораживание-размораживание снизилась с 260–535 до 210–400 кгс (Производство..., 1976, №5). Не привели к разрушению кипячение окатышей в воде в течение 5 ч и их последующая выдержка в естествен-

ных условиях в течение 4,5 мес. в зимний и весенний периоды (Goksel...) После 1,5–2 лет хранения прочность окатышей возросла на 50–100 кгс (Мовсесян...; Манчинский..., 1972), очевидно, вследствие их карбонизации.

Таким образом, металлургические свойства автоклавированных окатышей по лабораторной оценке не хуже, чем окатышей нормального или ускоренного твердения. Однако окончательная оценка этому виду сырья может быть дана только после проведения доменных плавов.

Полученные по одностадийной схеме подготовки шихты партии автоклавированных окатышей с добавками циклонной пыли и ГМК в 1983–1985 гг. проплавлены на Карагандинском металлургическом комбинате. Были испытаны две опытные партии автоклавированных окатышей массой 50 и 60 тыс. т. Окатыши содержали 52,9 % Fe при $\text{CaO/SiO}_2 = 1,72$ и 1,26, $P_{\text{сж}}$ составило соответственно 490 и 1059 Н/окатыш, а сопротивление истираемости по ГОСТ 15137-77 – соответственно 23 и 5,8 %. Окатыши первой партии сильно разрушались при транспортировке (конвейерный тракт шихтоподачи $L = 2350$ м), а второй – транспортировались удовлетворительно. Окатыши проплавили в доменных печах объемом 3200 и 2700 м³ при содержании в шихте окатышей соответственно 19,6 и 36,8 %. Результаты плавки: ход печи удовлетворительный, сход шихты сравнительно ровный, тепловое состояние печи достаточно стабильное. Содержание Fe в шихте возросло на 0,94 %. Фактически производительность печи возросла на 1,09 %, расход топлива снизился на 0,8 %. Содержание кремния в чугуне было на уровне базового, а серы – намного ниже (0,017 % против 0,024 %) (Опытные...; Испытания...)

Партию рудогольных окатышей проплавили в доменной печи №4 объемом 3200 м³ Карагандинского металлургического комбината. При транспортировке от вагоноопрокидывателя до бункера доменного цеха содержание мелочи (фракция <5 мм) в окатышах увеличилось с 3,1 до 6,2 %, в скиповых окатышах (после отсева мелочи) оно составило 4,4 %. Проплавлено 46,5 тыс. т окатышей при среднем содержании их 32,6 % в шихте за опытный период продолжительностью 11 сут. Расход кокса сократился на 1,63 %, следовательно, коэффициент замены углерода кокса углеродом окатышей составил 40 %, что соответствует, очевидно, высокой зольности использованного угля.

11.3. Рудные материалы и пыли ферросплавного производства

С мая 1975 г. процесс КОБО применяется для окомкования мелкой хромитовой руды на ферросплавном заводе в Трольхеттане (Швеция). Схема фабрики состоит в следующем (Автоклавный..., 1975; Doughty). Руду измельчают в стержневой мельнице до 100 % фракции -0,5 мм, после чего 1/3 этой руды направляют в шаровую мельницу для получения 80 % фракции -0,05 мм. Измельченную руду загружают в бункер, откуда подают на смешение с гашеной известью и кремнистым материалом и увлажняют. В качестве кремнистого материала используют пыль фильтров, установленных за печами для выплавки силикохрома. Расход извести и пыли составляет по 3 %. Из смесителя шихта поступает в тарельчатый гранулятор диаметром 3,6 м с высотой борта 1,2 м, что значительно больше, чем у стандартных грануляторов. Частота вращения гранулятора составляет 7 об/мин, время пребывания в нем окатышей равно 20 мин. Окатыши размерами не более 20 мм роликовым укладчиком со щелями шириной 8 мм подают на сушку, а мелочь (2 %) составляет рециркуляционную нагрузку. После сушки окатыши влажностью примерно 5 % идут на автоклавную обработку при давлении 17 атм и температуре около 205 °С в течение 8 ч. Окатыши используют при выплавке феррохрома. Оборудование фабрики рассчитано на производство 150 тыс. т окатышей в год.

В составе затрат на производство 1 т окатышей доля электроэнергии составляет около 10 %, мазута — 32 %, извести — 37 % (кремнистая добавка бесплатна). Фабрика отличается высокой степенью автоматизации, что позволяет управлять ею двум операторам в смену. Кроме них, в дневную смену выходят один инженер, один мастер и один ремонтник (Doughty).

Разработанная Уралмеханобром по технологии ВГУ схема производства окатышей из обжиг-магнитного концентрата с известковой связкой (гл. 11.2.2) пригодна также для производства окатышей из хромовых и марганцевых руд.

На опытно-промышленной фабрике Лисаковского ГОКа в 1985—1986 гг. получено около 6 тыс. т хромовых окатышей с 20 % извести (Разработка...; Испытание...) Их транспортировка на Челябинский электрометаллургический комбинат по его трактам шихтоподачи и прокалка в трубчатой печи при 800 °С перед плавкой на низкоуглеродистый феррохром выявили незначительное разрушение окатышей. Кроме того, снизился удельный расход топлива на прокалку шихты, при электроплавке уменьшились пылевывос и расход электроэнергии, по-

высилась производительность. Одновременно существенно возрос выброс шестивалентного хрома в атмосферу и значительно увеличилось его содержание в пыли отходящих газов обжиговой печи, поэтому хромито-известковые окатыши не были рекомендованы к промышленному освоению.

Дальнейшего повышения прочностных характеристик окатышей и их металлургической ценности достигли при снижении расхода извести и введении в шихту активных кремнеземсодержащих добавок (Производство..., 1989; Получение...), в качестве которых по предложению ВГУ использовали опоку — вскрышную породу бокситового рудника Октябрьского рудоуправления г. Лисаковска, содержащую порядка 70 % оксида кремния. Обычное содержание компонентов вяжущего в шихте составляло: известь 2–3 %, опока 5–6 %. В июне–ноябре 1986 г. на Серовский завод ферросплавов (СЗФ) отгружено 6200 т окатышей с количеством мелочи 2,21 %, прочностью на сжатие 920 Н и истиранием по ГОСТ 15137-77 равным 9,7 %. Более высокие по качеству окатыши производили в 1987–89 гг. для Ермаковского завода ферросплавов (ЕЗФ). Они имели прочность на сжатие 1050 Н и более при истирании их по ГОСТ 15337-77 на уровне 3,5 %. Плавки на высокоуглеродистый феррохром показали, что при транспортировке до печи окатыши разрушались меньше, чем кусковая руда. При их доле в рудной части 33 % выход феррохрома марки ФХ 800 на СФЗ и ЕФЗ составил 77 и 51,8 % по сравнению с 51,5 и 29,9 % на обычной шихте. Содержание оксида кальция в шлаке возросло с 0,5–1,0 до 2,9–3,5 %, что способствовало разжижению последнего и извлечению королек в сплав, облегчило обслуживание печей, привело к прекращению зависания шихты и ее выбросов, обвалов, стабилизировало давление газа в подсудовом пространстве (Получение...)

Нами взамен кремнеземсодержащей добавки в качестве компонента вяжущего предложено использовать глиноземистую добавку (А. с. 1437406, СССР; Производство..., 1990). Промышленные испытания показали, что замена опоки бокситовой рудой Октябрьского рудоуправления при равных прочностных характеристиках улучшает комкуемость шихты и разгрузку окатышей. Наряду с этим в соответствии с данными работы (Выплавка...) при плавке глиноземсодержащих шихт на высокоуглеродистый феррохром следует ожидать повышения производительности печи и извлечения хрома в сплав, сокращения расхода электроэнергии, что объясняется снижением растворимости Cr_2O_3 в шлаках, содержащих оксид алюминия (Морита...)

На опытно-промышленной установке Лисаковского ГОКа в 1987–1988 гг. выпущены две партии автоклавированных окатышей из марганцевого концентрата 1 сорта Никопольского месторождения, причем

в 1987 г. получено около 2 тыс. т окатышей. Концентрат с содержанием марганца 39,7 % и влажностью 5,1 % измельчали до 87,0–91,1 % фракции -74 мкм, а известь с активностью 85,4 % — до 87 % фракции -0,08 мм. Шихту с содержанием извести 15,3 % смешивали в двухвальном смесителе, затем механически активировали в стержневой мельнице, добавляли воду и окомковывали на чашевом грануляторе 5,5 м. Окатыши автоклавируют по режиму: 1,5–2,0 ч подъем давления пара до 1,3 МПа + 2 ч изотермической выдержки (191 °С) + 0,5 ч сброс давления пара. Окатыши-сырцы диаметром 13,3 мм имели влажность 13,5 %, прочность 96 Н, которая после автоклавной обработки достигала 810 Н. Результаты плавки на Никопольском заводе ферросплавов не опубликованы, однако судя по а. с. 1520129, СССР, их применение в шихте для выплавки высокоуглеродистого ферромарганца в количестве 30–70 % повышает извлечение марганца, прочность и паровлагоустойчивость выше, чем у неофлюсованных марганецсодержащих материалов.

Схема, разработанная Уралмеханобром, превосходит процесс КО-БО по технико-экономическим показателям, т.к. при равной прочности окатышей исключает подсушку окатышей-сырцов, предусматривает меньшее давление пара и продолжительность автоклавной обработки. Это достигается более совершенной схемой подготовки шихты, включающей механическую активацию ее компонентов, совмещенную со стадией гидратации извести, что позволяет повысить реакционную способность шихты за счет активации ее компонентов, использование свежезагашенной высокодисперсной извести.

На Актюбинском ферросплавном заводе с 1997 г. работает цех брикетирования хромовой руды, который выпускает 4 тыс. т брикетов ежемесячно (Гриненко...) Шихта (85 % мелочи хромитовой руды кл. 0-6 мм, 10 % пыли газоочистки от выплавки Fe-Cr-углеродистого, 5 % воды) брикетируется на трех револьверных прессах СМС-152А. Брикет выдерживают не менее 16 ч до автоклавирования. Автоклавная обработка ведется при 180–200 °С и давлении 0,9–1,0 МПа в течение 4–5 ч. Прочность брикетов после автоклавирования достигает 10–11 МПа. Размеры брикетов 250 x 120 x 85 мм, масса 7–9 кг. Содержание оксида хрома 46–47 %.

В 1999 г. были проведены испытания партии автоклавированных брикетов массой 1100 т. Показатели плавки (обычная шихта / брикеты): производительность печи — 80,9/91,6 т/сут.; выплавка хрома — 160,2/249 т; извлечение Cr — 76,8/83,8; электроэнергия, квт·ч/т — 3797/3400. Ход печи: отсутствует выброс шихты, колошник «садится» полностью с равномерным выделением газа; нагрузка на электродах устойчивая (Гриненко...)

11.4. Медные сульфидные шихты

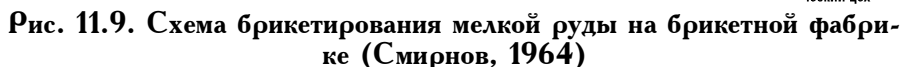
Как показывает опыт, применение агломерации для окускования мелких сульфидных руд и концентратов нецелесообразно, поскольку получается относительно низкий выход товарного продукта (50–70 %), теряется сера и тепло от окисления сульфидов, требуется повышенный расход углеродистого топлива при последующей шахтной плавке агломерата (Ушаков..., 1962).

Значительно более перспективным оказалось брикетирование этих материалов с добавлением гашеной извести и активных кремнеземистых материалов и последующей обработкой изделий в автоклаве.

С 1950 г. по технологии, разработанной институтом «Гинцветмет», в нашей стране на Медногорском медно-серном комбинате (ММСК) действует промышленная фабрика по производству автоклавных брикетов (Смирнов, 1964). В качестве связующего используют гашеную известь и измельченный трепел (аморфный природный кремнезем с содержанием SiO_2 70–95 %). Основные операции этой, так называемой силикатной, схемы в первоначальном варианте представлены на рис. 11.9.

Рудное сырье подвергают грохочению и дроблению до -8 мм. Известь измельчают в шаровой мельнице до -0,3 мм. Трепел дробят до -70 мм и измельчают до -0,5 мм в шахтной молотковой мельнице, где одновременно его подсушивают горячими дымовыми газами до содержания влаги 5–6 %. Сухой молотый трепел уносится струей газов в циклоны и там улавливается. Шихта содержит 80–84 % рудного сырья (руды, возврата после грохочения готовых брикетов и пыли), 6–8 % трепела, 5–6 % извести. Смешение шихты и одновременно гашение извести производят в течение 45–60 мин в гасильных вращающихся барабанах периодического действия под давлением пара 1–2 ати.

Подготовленную шихту доувлажняют до 6–7 %, разминают на бегунах и брикетируют под давлением 350–450 кгс/см², получая цилиндры диаметром 100 мм и высотой 70 мм. Сырые брикеты укладывают на поддоны вагонеток и направляют в автоклавы, где их запаривают при давлении 8 ати в течение 5–6 ч. После запаривания вагонетки с брикетами остывают 3–4 ч и теряют часть влаги. Готовые брикеты с влажностью 3–6 % имеют следующие физические характеристики: водопоглощение 14–16 %, объемный вес 2,51–2,57 г/см³, пористость 36–38 %, прочность 180–200 кгс/см² (Смирнов, 1964). На 1 т брикетов расходуется 10 кВт·ч электроэнергии и 0,17 т пара.



Институт «Гиндветмет» изучил основные факторы, влияющие на качество запариваемых брикетов (Ушаков..., 1962). Объектами исследования были мелкая медная сульфидная руда (крупность +0,25 мм) и медные концентраты (крупность более 85 % класса -0,05 мм). Оказалось, что общие закономерности, присущие упрочнению известково-песчаных изделий, проявляются и при упрочнении рудных брикетов.

354

вавших прочность брикетов в зависимости от соотношения C/S , оказался примерно одинаковым как для шихт, содержащих руду, так и не включавших ее. Это позволяет считать, что в процессе гидротермальной обработки мелкая сульфидная руда существенно не влияет на процессы взаимодействия в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ (Ушаков..., 1962).

Повышение давления пара в автоклаве с 8 до 16 ати приводило к существенному сокращению продолжительности твердения. Максимальную прочность в 40 сбрасываний за 2 ч автоклавной обработки достигали на брикетах с трепелом при давлении пара 12 ати, с флотохвостами — при 14 ати, с кварцем — при 16 ати. Абсолютные значения максимальной прочности на сжатие при повышении давления с 8 до 16 ати понизились с 300–400 до 250–350 кгс/см². В ряде случаев при увеличении продолжительности автоклавной обработки наблюдали спады прочности образцов.

Одним из важнейших факторов ускорения роста прочности брикетов оказалась степень измельчения кремнеземистых добавок. В опытах с трепелом при его крупности $-0,9+0,5$ мм максимальная прочность через 4 ч запаривания при 8 ати составила 150 кгс/см², а при крупности $-0,048$ мм — 400 кгс/см².

Замена руды концентратами показала, что при наличии в них значительного количества кремнезема (17–19 %) возможно запаривание брикетов с добавлением только 4–5 % извести-пушонки, поскольку кремнезем концентрата активно участвует в создании гидросиликатной связки.

Повышение удельного давления прессования с 300 до 500 кгс/см² несколько увеличило прочность брикетов на сжатие, но не сказалось на прочности при сбрасывании. Увеличение влажности шихты с 4 до 11 % не ухудшило качества запаренных брикетов.

В технологическую схему упрочнения брикетов предлагается ввести стадию механической активации в вибромельницах (Ушаков..., 1976). В лабораторных условиях установлено, что совместное измельчение извести и трепела до удельной поверхности 13000–15000 см²/г против 2500–4000 см²/г по существующей технологии позволяет сократить расход добавок на 20–30 %, снизить продолжительность запарки с 8 до 2 ч при давлении 8 ати, а при давлении пара 12 ати — до 1 ч.

Результаты промышленных испытаний подтвердили закономерности, установленные в лабораторных условиях. На активированной шихте, содержащей 20–30 % концентрата и 11–12 % связующего (остальное — рудная мелочь), прочность брикетов на сжатие повысилась примерно на 60 % и составила 230–330 кгс/см². Достаточно прочные брикеты (до 230 кгс/см²) получены и при увеличении доли концентрата в шихте до 40–50 и даже до 70–80 %. На обычной шихте

этого добиться не удавалось. При приблизительно одинаковой прочности применение активированной шихты позволяло снизить расход связующего минимум на 30 % и сократить продолжительность автоклавной обработки с 8 до 2 ч.

Технология брикетирования с последующим автоклавным упрочнением опробована также на никелевых рудах Уфалейского района. При гидротермальной обработке в течение 2 ч (давление пара 12 атм) прочность брикетов составила 130–200 кгс/см² (Ушаков..., 1974). После проковки при 600 °С прочность брикетов возросла. Однако обращает на себя внимание тот факт, что для получения удовлетворительных результатов необходимо было высокое давление прессования (1000 кгс/см²).

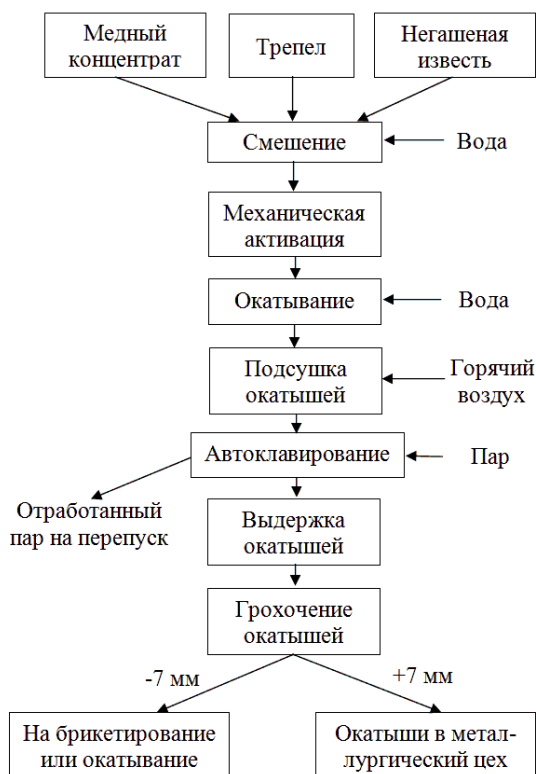


Рис. 11.10. Технологическая схема производства окатышей из медных концентратов (Скопов...)

В 1986–1989 гг. на ММСК совместно с институтом «Унипромедь» освоена технология получения окатышей из медных концентратов Гайского ГОКа и комбината «Эрдэнэт». Экспериментально установлено, что окатыши, предназначенные к плавке в шахтных печах в условиях ММСК, из-за большого количества транспортных перегрузок должны выдерживать не менее 6 падений на стальную плиту с высоты 1,5 м и иметь прочность $P_{сж}$ не менее 570 Н/окатыш. Технологическая схема производства окатышей дана на рис. 11.10 (Скопов...)

Медный концентрат, трепел и из-

весть-пушонку (после гасительного отделения фракция -10 мм, содержание активной CaO — 60–80 %) перемешивают, в смесителе увлажняют до 6–8 %, перемешивают дополнительно и механически активизируют в стержневой мельнице. Готовую шихту подают в расходный бункер барабанного окомкователя. Состав шихты: концентрат — 87–92 %, гашеная известь и трепел — по 4–6 %. Сырые окатыши (диам. 15–25 мм) загружают в контейнеры емкостью 3,5 т и помещают в автоклав. Рекомендуемые для постоянной работы параметры автоклавной обработки: выдержка при постоянном давлении 4–5 ч, давление насыщенного пара 0,6–0,8 МПа. После окончания цикла пропарки контейнеры охлаждают на воздухе 2–2,5 ч. Выход годных окатышей составляет 83–90 %. Прочность сырых окатышей 52–59 Н/окатыш, автоклавированных 670–870 Н/окатыш для концентрата Гайского ГОКа и 48–80 Н/окатыш сырых и 800–870 Н/окатыш автоклавированных для концентратов комбината «Эрдэнэт», что значительно выше уровня, установленного для условий ММСК. Химические составы компонентов шихты окатывания даны в табл. 11.5.

Таблица 11.5

Химические составы компонентов шихты окатывания, в %

Материал	Cu	Zn	Pb	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	As
Медный концентрат Гайского ГОКа	15,53	4,86	0,53	29,82	37,76	2,40	0,59	0,22	0,62	0,5
Медный концентрат комбината «Эрдэнэт»	34,42	0,30	0,44	18,78	33,0	6,2	1,13	1,18	2,22	0,4
Трепел	—	—	—	2,85	—	71,85	1,20	0,98	6,98	—

Производительность установки — 200 т окатышей в сутки. Все они перерабатываются в шахтных печах совместно с брикетированным медьсодержащим сырьем на обогащенном кислородом дутье (Скопов...).

11.5. Резюме

Резюмируя изложенное, можно заключить, что возможности использования автоклавного метода более ограничены, чем методов твердения при обычных давлениях, хотя запаривание позволяет расширить возможности выбора цементной композиции за счет смесей со скрытно-вяжущими свойствами. Основной недостаток метода состоит в периодичности процесса, что существенно усложняет организацию производства при больших мощностях современных фабрик окомкования черной металлургии, увеличивает капитальные затраты на строитель-

во. Так, при производительности фабрики железорудных автоклавированных окатышей порядка 8 млн.т/год, по данным ТЭО, выполненного институтом «Уралмеханобр», потребуется 40 автоклавов максимальных габаритов, освоенных отечественной промышленностью ($d = 3,6$ м, $l = 27$ м). При упрочнении методом ускоренного твердения для этого потребуются 4 камеры. Автоклавный способ более капиталоемок, стоимость передела окатышей и их себестоимость при этом значительно выше, чем, например, в методе ускоренного твердения (Лотош..., 1974, №6).

Применение при автоклавировании в качестве связки извести существенно ухудшает санитарно-гигиенические условия труда, усложняет и удорожает схемы подготовки шихты (дробный процесс смешения, сילосование или подсушка окатышей). Высокое избыточное давление пара требует повышенной квалификации обслуживающего персонала и соблюдения специальных мер по технике безопасности для оборудования, работающего под давлением. Качество получаемых окатышей сильно зависит от колебаний химического и минералогического составов рудной части и извести.

Метод ускоренного твердения безобжиговых шихт

Рассмотренные ранее способы безобжигового окускования обладают рядом недостатков.

Так, твердение при нормальных температурах требует специальных мер по предотвращению слипания брикетов и окатышей при длительном вылеживании. Пересыпка окатышей концентратом, как показывает практика работы по технологии Гренкголд, приводит к затруднениям при разделении окомкованной и неокомкованной частей, к потерям концентрата и необходимости его сушки. Значительна также продолжительность упрочнения при нормальных температурах (3–4 недели).

Основной недостаток автоклавного метода заключается в его периодичности, что существенно усложняет организацию производства.

Для процессов сушки отсутствуют достаточно эффективные вяжущие (высокопрочные, термостойкие и относительно дешевые), а использование гидратационно-твердеющих портландцемента и извести при сушке нецелесообразно.

Для производства безобжиговых окатышей в черной металлургии необходим процесс, свободный от принципиальных недостатков методов твердения при нормальных температурах и автоклавного. Основные требования к нему: продолжительность твердения, соизмеримая с автоклавной обработкой, упрочнение при нормальном (атмосферном) давлении. Выполнение этих условий позволяет создать непрерывный высокопроизводительный метод безобжигового окускования. Сформулированным требованиям отвечает принцип, предложенный автором в 1970 г. (А. с. 339583, СССР; Lotosh..., Pat. 4049435, USA; Лотош, 1971) и получивший известность как метод ускоренного твердения (Лотош..., 1980, 216 с.) Он позволяет заметно интенсифицировать структурообразование окатышей на гидравлически твердеющих минеральных вяжущих при нормальном давлении, используя наиболее существенные факторы его ускорения.

Как и прочие способы низкотемпературного упрочнения, метод ускоренного твердения предусматривает использование в качестве связки гидратационно-твердеющих цементов. При этом с целью создания оптимальных условий гидратации поддерживается высокая влажность окружающей среды, а для ускорения процессов твердения повышается ее температура. После завершения процессов гидратационного тверде-

ния влажность среды понижают, с тем чтобы обеспечить благоприятные условия для высыхания гелевидной составляющей продуктов гидратации, что приводит к дальнейшему повышению прочности образцов.

12.1. Общие сведения и принципиальные решения

В соответствии с общей технологической схемой метода (рис. 12.1) отдозированные рудная часть и минеральное вяжущее, как правило, поступают на механическую активацию. Возможен и такой вариант, когда перед смешением компонентов дополнительной активации подвергают малоактивную связку с увеличением ее удельной поверхности на 10–15 % (Lotosh..., Pat. 4049435, USA; Lotosh..., Pat. 418198, Sweden; А. с. 605847, СССР). Активность вяжущего можно также повысить его предварительной гидратацией при водовязущем отношении равном 0,25–0,90 и одновременной механической активацией до содержания в вяжущем 5–20 % химически связанной воды (А. с. 761590, СССР).

Основной стадией упрочнения при ускоренном твердении является тепловлажностная обработка, осуществляемая при 70–100 °С и 100 %-й или близкой к ней относительной влажности (пропарка). При этом за 2–8 ч. достигается одно-двухнедельная прочность образцов нормального твердения, т.е. ускорение процессов структурообразования составляет 120–170 раз.

Для повышения качества окатышей и ликвидации их деструкции предложены оптимальные режимы пропарки, включающие выдержку окатышей на стадии нагрева (при 40–65 °С) до начала схватывания связки (А. с. 669753, СССР), подачу (А. с. 689331, СССР) и удаление пара (А. с. 708714, СССР) в точке, лежащей ниже слоя окатышей. В двух последних случаях повышается влажность среды твердения.

Сырые окатыши могут поступать на тепловлажностную обработку сразу или спустя некоторое время после изготовления (после предварительной выдержки). Предварительная выдержка на воздухе или в воздушно-влажной среде, повышая прочность окатышей, позволяет избежать в необходимых случаях их деструкции при нагревании. Ее продолжительность зависит от типа применяемого вяжущего, минералогического состава рудной части и других факторов и находится во временном интервале между началом и концом схватывания вяжущего. Меньшие значения относятся к выдержке на воздухе, а большие — в воздушно-влажной среде (Lotosh..., Pat. 4049435, USA; А. с. 606517, СССР).

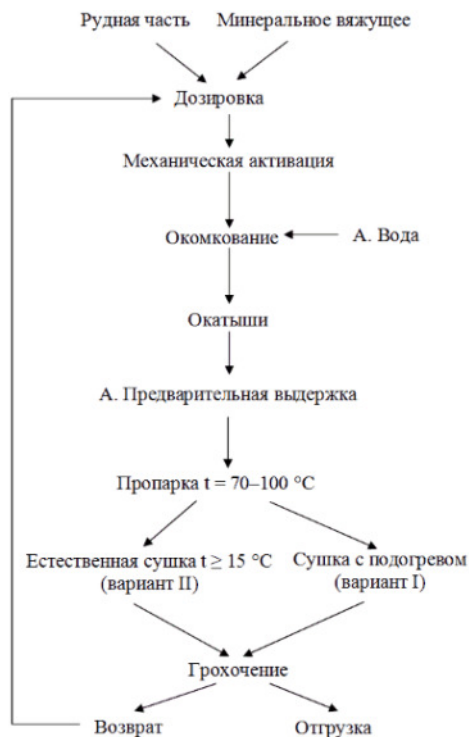


Рис. 12.1. Принципиальная схема метода ускоренного твердения
 А — возможный вариант, остальное — обязательная стадия

Прочность окатышей при тепловлажностной обработке через некоторое время достигает постоянных значений, ее повышают последующим послегидратационным упрочнением и сушкой, продолжительность которой в зависимости от температуры, обычно 200–300 °С, минералогического состава рудной части и связки может изменяться от нескольких минут до нескольких часов. Для железорудных материалов прирост прочности при сушке обычно равен 40–100 %. На других типах рудного сырья, например медных сульфидных и хромовых концентратах, он может достигать нескольких раз. В результате прочность окатышей ускоренного твердения достигает месячной прочности образцов нормального твердения, а часто и превышает ее, т.е. продолжительность упрочнения в отдельных случаях сокращается в несколько сот раз (Лотош..., 1975, №2).

Можно выделить несколько вариантов тепловлажностной обработки: водотепловую, пропарку, samozапаривание. При пропарке в качестве

теплоносителя, поддерживающего, кроме того, высокую влажность среды твердения, используется водяной пар. Самозапаривание предусматривает прогрев изделия любым другим способом (излучением, с помощью электрического тока, от стенок формы и т.п.) Высокая влажность среды в этом случае создается за счет испарения части влаги изделия в достаточно замкнутое пространство агрегата для упрочнения. При водотепловой обработке изделие твердеет в горячей воде (Методы..., 1974).

Пропарка существенно отличается от других методов безобжигового окускования. В отличие от технологии Гренгколд при пропарке температура повышается до 100°C , т.е. примерно на 70° по сравнению с комнатной. В соответствии с ранее рассмотренным правилом Вант-Гоффа повышение температуры на 10° приводит к увеличению скорости химического взаимодействия, протекающего в кинетическом режиме, в 2–4 раза. Именно этот режим в основном характерен для гидратации при температурах до 100°C , поэтому даже небольшое ее увеличение может дать резкое сокращение продолжительности обработки.

По Вант-Гоффу, например, повышение температуры на 70° должно увеличить скорость химического взаимодействия в 2^7 , или в 128 раз. Действительно, исследования показывают, что обычно при пропарке, продолжающейся 2–8 ч, достигается 1–2-недельная прочность образцов, твердевших при нормальной температуре, т.е. в сравнении с низкотемпературным упрочнением процессы твердения ускоряются в несколько десятков раз. Высокая относительная влажность, поддерживаемая при пропарке, позволяет сохранить влагу в самих окатышах (изделиях), предохранить их от преждевременного высыхания и тем обеспечить благоприятные условия для более полного протекания процесса гидратации цементной связки и ее упрочнения.

Пропарка уменьшает также слипание окатышей. Основной причиной слипания является деформация окатышей и возникновение между ними кристаллизационных контактов. При интенсивном наборе прочности в условиях пропаривания деформация окатышей затруднена, как и образование кристаллизационных контактов между ними, что обусловлено быстрым переводом влаги в химически связанное состояние и ее частичным испарением с поверхности. Незначительное слипание устраняет необходимость в пересыпке окатышей концентратом или других мер по его предотвращению, а также стадии грохочения и промывки, предусмотренные технологией Гренгколд.

Вместе с тем пропарка принципиально отличается от автоклавных методов упрочнения. Температура ее не превышает 100°C , следовательно, и давление паров воды составляет не более 1 атм. Поэтому для поддержания высокой относительной влажности достаточен пар с нормальным давлением, что позволяет в отличие от автоклавных методов создать не-

прерывный процесс упрочнения окатышей, например в камерах туннельного типа с установленным в них конвейерным устройством для перемещения окатышей. Расход пара составляет 8–10 % от веса шихты.¹

Продолжительность пропарки не превышает продолжительности автоклавной обработки, так как относительно низкая температура пропарки компенсируется исключением стадии спуска пара, операций погрузки и выгрузки сырья из автоклава. Кроме того, влияние температуры как фактора интенсификации процессов гидратации при ее значениях более 100° сильно уменьшается из-за возрастания доли диффузионных затруднений (гл. 2).

Сырые окатыши могут поступать в пропарочную камеру сразу или спустя некоторое время после изготовления (после предварительной выдержки). Предварительная выдержка при обычных температурах на воздухе или в воздушно-влажной среде повышает прочность окатышей на сжатие, что позволяет избежать их деструкции при нагревании. Особенно целесообразна предварительная выдержка для окатышей с низкой исходной прочностью.

Продолжительность предварительной выдержки зависит от типа применяемого цемента, минералогического состава рудной части и других факторов и находится во временном интервале между началом и концом схватывания вяжущего. Меньшие ее значения относятся к выдержке на воздухе, а большие — к выдержке в воздушно-влажной среде (Lotosh..., Pat. 4049435, USA).

Прочность окатышей при пропарке по истечении определенного времени достигает постоянных значений, что свидетельствует о завершении процесса гидратационного упрочнения связи. Однако анализ основных положений теории твердения вяжущих показывает, что можно дополнительно повысить прочность пропаренных или (в более широком смысле) гидратированных образцов, подвергнув их сушке.

Действительно, основная масса новообразований в цементном тесте представлена гелевидной субмикрористаллической массой тоберморитоподобных соединений с цеолитным характером связи воды. Удаление при сушке цеолитной воды из межслоевого пространства гелевых частиц приводит к их сближению и повышению прочности геля (гл. 3). Кроме того, при сушке ускоряются процессы кристаллизации, вследствие чего возникают дополнительные кристаллизационные контакты срастания (Изучение..., 1973), что также повышает прочность гелевой составляющей цементного камня (Некрасов..., 1972).

¹ В соответствии с терминологией, принятой в технологии вяжущих веществ, необходимо различать пропарку и запарку (автоклавную обработку).

Исследования показали высокую эффективность сушки пропаренных окатышей. Для железорудных материалов прирост прочности при сушке обычно составляет 40–100 %. В результате прочность окатышей достигает месячной прочности образцов, твердевших при нормальных температурах, а часто и превышает ее. На других типах рудного сырья, например медных сульфидных концентратах, прирост прочности увеличивается в несколько раз.

Продолжительность сушки зависит от температуры и способа ее, минералогического состава рудной части и связи и может изменяться от нескольких минут до нескольких часов. Это означает, что ускоренное твердение позволяет сократить продолжительность упрочнения в сравнении с низкотемпературными методами в отдельных случаях в несколько сот раз.

Сушка окатышей может быть осуществлена в двух вариантах.

В теплое время года ($t > 15^\circ\text{C}$) эффективна естественная сушка на воздухе в течение нескольких суток. Она не требует специальных затрат, т.к. происходит в процессе транспортировки и хранения окатышей. Более стабильное качество окатышей дает сушка с подогревом.

Следует отметить, что сушка окатышей и брикетов как прием, повышающий их прочность, предусмотрена и для автоклавированных окатышей.

Для достижения наивысших показателей упрочнения необходимы оптимальные условия перехода от тепловлажностной обработки к сушке с подогревом. В соответствии с изобретениями (Lotosh..., Pat. 4049435, USA; Lotosh..., Pat. 418198, Sweden; А. с. 606517, СССР) сушку осуществляют в две стадии, соответственно при 70–100 °С до содержания свободной влаги в окатышах, равного 2–6 %, и при 100–900 °С до ее содержания 0,01–1,0 %. Температуры термообработки свыше 400 °С назначаются для десульфурации (при необходимости) серосодержащих окатышей.

Метод ускоренного твердения с хорошими результатами опробован на всех типах железорудных концентратов, медном сульфидном концентрате, пылях и шламах металлургического производства, хромитовом, фосфоритовом, марганцевом сырье.

В качестве связки при ускоренном твердении оказались пригодными портландцемент, известь, шлаковые цементы, ряд специальных вяжущих, в частности связка для шламов, состоящая из 10–40 % портландцемента и 90–60 % каустического магнезита (А. с. 615145, СССР), низко модульный цемент из 60–90 % портландцемента и 10–40 % бокситовой руды, позволяющий получать окатыши с высоким кремниевым ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) модулем без снижения их прочности (А. с. 773108, СССР), магнезиальные цементы и ряд других.

Таким образом, если известные ранее безобжиговые методы предусматривают упрочнение окатышей или брикетов в среде с постоян-

ной влажностью, близкой к насыщению (нормальное твердение, автоклавная обработка), низкой влажностью (методы сушки) и т.д., то в основе метода ускоренного твердения лежит обработка изделий в среде с переменной влажностью. Существо его составляют: 1) впервые привлеченные в рудоподготовку представления о механической активации шихты перед окомкованием; 2) впервые выполненный процесс гидратационного упрочнения в среде со 100 %-й или близкой к ней влажностью при повышенных температурах, верхний предел которых не превышает, однако, 100 °С; 3) установленный нами эффект послегидратационного доупрочнения образцов.

Следует отметить, что часть элементов ускоренного твердения (механическая активация, пропарка), хотя и не использовалась ранее в рудоподготовке, была известна. Вопрос о механической активации подробно рассмотрен в разд. 8.7. Что касается пропарки, то известно ее применение в производстве строительных изделий и конструкций (Баженов...) Однако она является лишь одним из элементов метода ускоренного твердения. Ее использование без сочетания с другими техническими решениями (механическая активация, послегидратационное доупрочнение) не обеспечивает должной интенсификации процессов структурообразования окатышей, прочность которых в этом случае за сопоставимое время снижается в десятки раз.

Важно подчеркнуть, что необходимый эффект ускоренного твердения возникает лишь при определенной последовательности выполнения составляющих его признаков. Достижимый при этом результат заметно превосходит гипотетический суммарный, который можно бы было получить сложением эффектов, полученных при индивидуальном применении каждой из стадий ускоренного твердения, без совокупности остальных.

Для осуществления метода ускоренного твердения автором в соавторстве с сотрудниками ВГУ и Механобрчермета разработаны два варианта туннельных камер непрерывного действия с конвейерным устройством, отличающиеся расположением нагревательных элементов (на своде или на боковых стенках камеры) (А. с. 539974 СССР; А. с. 779424 СССР). Разработан также агрегат шахтного типа, позволяющий осуществить обе стадии ускоренного твердения (ТВО и послегидратационное упрочнение).

В первом варианте туннельная камера с верхним расположением нагревательных элементов (А. с. 539974, СССР) состоит из камеры 1, выложенной изнутри тяжелым бетоном или кирпичом 2 и снабженным внешним слоем теплоизоляции 3 (рис. 12.2). На внутренней части свода камеры расположены нагревательные элементы 4, а вдоль ее продольной оси установлен конвейер 5 с барабанами 6 и 7, приводи-

мый в движение через редуктор 8 мотором 9 и снабженный загрузочным (10) и разгрузочным (11) устройствами.

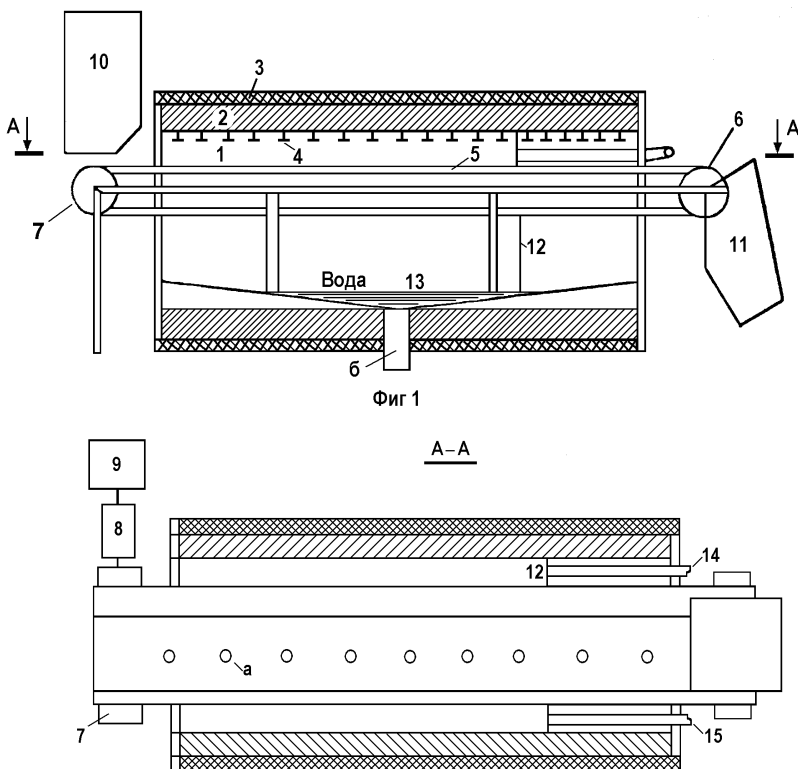


Рис. 12.2. Устройство туннельного типа с верхним расположением нагревательных элементов

По оси конвейера имеются отверстия «а» для стока конденсата. Зоны пропарки и сушки разделены шторой из легкого огнестойкого материала 12 с отверстием для конвейера. В зоне пропарки находится ванна 13 с водой (как дополнительное средство поддержания влажности) и закрываемым отверстием «б» для спуска воды. Зона сушки имеет приточные 14 и вытяжные 15 трубы. На торцах камеры установлены такие же шторы, как и внутри нее (на рисунке они не показаны). Соотношение площадей нагревательных элементов в зонах сушки и тепловлажностной обработки составляет 1,0—8,5. В пределах каждой из них расположение также неравномерно: 70—100 % нагревателей размещено на их начальных участках, составляющих 10—50 % длины.

Окатыши-сырцы через загрузочное устройство 10 непрерывно загружают на движущийся конвейер 5, с помощью которого их перемещают вдоль камеры. Прогрев и последующие поддержание в зоне пропарки температуры окатышей в пределах $70\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается частичным испарением из них влаги. Однако при относительной замкнутости этой зоны и температурах не более 100° влажность в ней будет близкой к 100 %. При необходимости она может быть увеличена или поддержана за счет испарения воды из ванны 13. В нее поступает также конденсат с конвейера через отверстия «а». Окатыши, упороченные в зоне пропарки до постоянной или близкой к ней прочности, перемещают в зону сушки, в которой создают температуру свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и более низкую влажность среды, благодаря чему выполняются условия для снижения влажности образцов и дальнейшего повышения их прочности. Этому способствует система приточных (14) и вытяжных (15) труб, обеспечивающая удаление влаги из этой зоны.

Помимо рассмотренного устройства, где транспортирующим органом является конвейер (ленточный, ковшовый), возможен и такой его вариант, в котором используются тележки. Преимущество варианта в том, что возможна их замена без остановки работы устройства в целом, а перегородки на границах зон и торцах камеры могут быть выполнены сплошными, что позволяет более дифференцированно регулировать температуру и влажность в отдельных зонах. При переходе вагонеток из зоны в зону перегородки сдвигаются в сторону.

Устройство с расположением нагревательных элементов в зоне пропарки на боковых стенках (рис. 12.3) состоит из туннельной камеры 1, вдоль продольной оси которой установлен конвейер 2, приводимый в движение с помощью цепи 3, ведомых 4, ведущих 5 звездочек и привода (не показан).

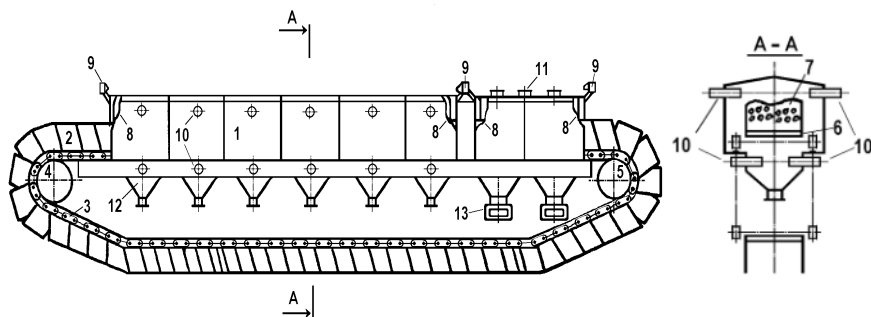


Рис. 12.3. Устройство туннельного типа с комбинированным расположением нагревательных элементов

Полотно конвейера набрано из колосников и имеет перфорированные борта. На торцах и внутри камеры 1 имеются перегородки 8, разделяющие камеру на зоны пропарки и сушки. Там же расположены короба воздушных завес 9. В зоне пропарки на боковых стенках камеры 1 выше и ниже бортов закреплены нагревательные элементы 10 для привода пара. В зоне сушки равномерно по ее длине установлены нагревательные элементы 11 для подвода сушильного агента. Под верхней ветвью конвейера 2 в зоне пропарки расположены бункеры 12 для стока конденсата, а в зоне сушки — вакуум-камеры 13 для прососа горячего сушильного агента.

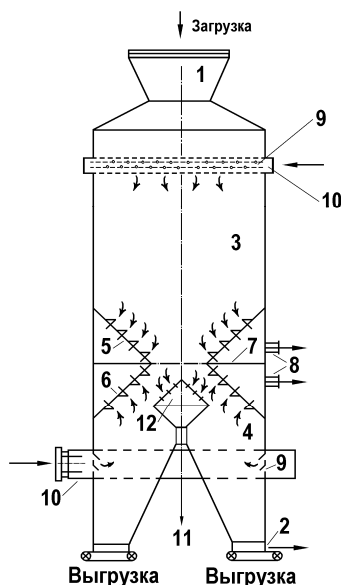


Рис. 12.4. Шахтная печь для ускоренного твердения безобжиговых окатышей

Помимо пропарочных тоннельных камер совместно с Уралгипрометом был разработан шахтный вариант устройства (рис 12.4). Оно содержит загрузочную горловину 1, разгрузочное устройство 2, две вертикальные зоны 3 и 4, отделенные друг от друга перфорированными поверхностями 5, скрепленными по периметру друг с другом. Между ними располагается перегородка 7, что позволяет разделить удаление конденсата из верхней зоны и отходящих газов — из нижней через коллектор 8. В верхней и нижней частях шахтной печи выполнены перфорированные окна 9, соединенные с подающими газоходами 10. По центру нижней зоны 4 установлена труба 11, верхняя часть которой выполнена в виде перфорированного конуса 12, причем его сечение полностью

перекрывает сечение, не перекрытое перфорированной поверхностью зоны пропарки.

Окатыши поступают через загрузочную горловину 1 в верхнюю зону 3 камеры. Через перфорированные окна 9 верхней части печи подающим газоходом 10 подводится пар, который, проходя через слой окатышей, нагревает их и конденсируется. Конденсат, стекая вниз, захватывается верхней перфорированной поверхностью, перфорированной поверхностью конуса трубы и отводится из печи через отвер-

стие 11. Установление верхней перфорированной поверхности под углом, превышающим угол естественного откоса окатышей, исключает их зависание в зоне пропарки. Из верхней зоны 3 они попадают в нижнюю зону 4, где происходит их сушка и доупрочнение горячими газами, поступающими через перфорированные окна 9 из подающего газохода 10 и отводимыми через перфорированную конусную поверхность 5 отсасывающим коллектором 8. Просушенные окатыши выгружаются через разгрузочное устройство 2.

Непрерывный характер ускоренного твердения, пониженная капиталоёмкость оборудования в сочетании с высоким коэффициентом заполнения окатышами устройств для упрочнения дают ему значительные технико-экономические преимущества. Так, в сравнении с автоклавным оно может повысить производительность труда на 40 %, снизить капитальные затраты и стоимость передела окомкования на 20–22 % (Лотош..., 1974).

Необходимо отметить, что последующие опытно-промышленные испытания выявили возможность улучшения этих показателей. Так, фактическая высота слоя пропаренных окатышей достигала 2,2 м (вместо 1,0 м в расчетах) и не лимитировала быстрого его прогрева, что подтверждают и расчетные данные, показывающие время выравнивая температуры равным 20–40 мин, которое может не учитываться при обычной продолжительности ТВО, составляющей 5–6 ч. Расход ПЦК в испытаниях снижен до 5 % (в расчетах по вариантам принималось 8–10 %).

Принципиальные решения метода ускоренного твердения (сочетание тепло-влажностной обработки при нормальном давлении с последующей сушкой, низкотемпературная десульфурация и др.) не имели аналогов не только в металлургии, но и в промышленности строительных материалов. Его появление послужило толчком для разработки аналогичных способов. В частности, исследователи Воронежского университета и Львовского политехнического института стали применять ТВО для упрочнения окатышей на связке из высокожелезистых цементах (А. с. 414307, СССР; Клименко..., 1975; Клименко..., 1977).

Предложен также способ производства безобжиговых железорудных окатышей, включающий их упрочнение путем термовлажностной обработки, отличающийся тем, что ее осуществляют в электромагнитном поле тока промышленной частоты напряженностью 30–3000 Э (А. с. 554303, СССР). Авторы способа полагали, что железорудные окатыши, содержащие до 60 % железа, могут разогреваться за счет перемангничивания и вихревых токов. Однако в данном случае эта точка зрения в принципе неверна. Разогревание за счет перемангничивания и вихревых токов эффективно для изделий с металлическим типом проводимости, а основу железорудных окатышей составляют окислы с преимущественно ионной свя-

зью, обладающие высоким электросопротивлением. Выполненный анализ лабораторных и стендовых испытаний (Каменский...), направленных на развитие этого способа, показал, что, действительно, более 99 % тепла окатыши получают от стенок металлической формы, помещенной в электромагнитное поле. Такой способ ТВО, естественно, малоэффективен.

12.2. Железорудные окатыши

Метод ускоренного твердения в момент создания не имел готового технологического оборудования для опытно-промышленной проверки. Технология производства окатышей ускоренного твердения из железорудных концентратов обжиг-магнитного обогащения ЛисГока отрабатывалась на опытной установке при заводе железобетонных изделий г. Кустаная (КЗЖБИ) для производства автоклавированных окатышей по технологии ВГУ. Установка давала возможность проводить пропарку в ямных камерах и в автоклавах (без избыточного давления). В технологической схеме имелся также дезинтегратор, в принципе позволяющий осуществить механическую активацию. Испытания выполнили с октября 1975 по апрель 1976 г. (Упрочнение...)

Схема цепи аппаратов установки представлена на рис. 12.5. В ее состав входили двухкамерная шаровая мельница ($L \times D = 6,0 \times 1,7$ м) для доизмельчения концентрата и ПЦК, бункеры вместимостью 70–90 т каждый для хранения компонентов шихты, дезинтегратор конструкции спецконструкторского бюро «Дезинтегратор» (г. Таллин), окомкователь диам. 4,0 м, контейнеры емкостью 2,0 т сырых окатышей, ямные пропарочные камеры и автоклав. Производительность установки — 15 т окатышей в час. В качестве связки опробовали ПЦК Магнитогорского и портландцемент Топкинского цементных заводов.

Химический состав компонентов шихты был аналогичен представленному в приложении I (строки 2, 3, 6). Исходный концентрат содержал только 5 % кл. -74 мкм. Низким оказалось и качество связующего. Марочность ПЦК и портландцемента, определяемая по ускоренной методике ЦНИИПС-2 (Бутт..., 1973), составляла обычно 200–300.

Первые партии окатышей получили с использованием ПЦК. Клинкер и концентрат разделять измельчали в шаровой мельнице. Механическую активацию шихты и окомкование проводили с добавлением воды. Температура шихты достигала 60 °С. Продолжительность пропарки обычно равнялась 6 ч, а ее температура — 100 °С. После пропарки окатыши выгружали на открытый склад. Аналогичным образом получали окатыши на портландцементной связке, однако цемент загружали в бункер, минуя шаровую мельницу.

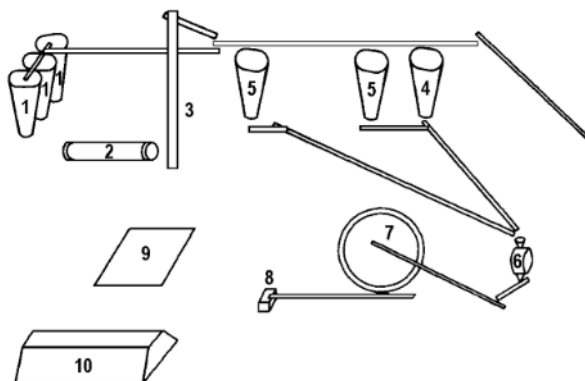


Рис. 12.5. Схема цепи аппаратов опытной фабрики безобжиговых окатышей

1 — бункера исходных материалов; 2 — двухкамерная шаровая мельница; 3 — элеваторный подъемник; 4 — бункер для цемента; 5 — бункера измельченного концентрата; 6 — аппарат для механической активации; 7 — окомкователь; 8 — контейнер; 9 — устройство для пропарки; 10 — штабель пропаренных окатышей

В испытаниях с ПЦК получили две партии окатышей: из концентрата обычной крупности (90 % и более кл. -74 мкм) и из грубого (степень измельчения 70 % кл. -74 мкм). Клинкер измельчали до удельной поверхности 360 м²/кг. При крупности концентрата порядка 50 % кл. -74 мкм отмечены нарушения процесса окомкования. В этом случае значительная часть шихты оставалась неокомкованной. В целом и на грубом, и на обычном концентратах получены окатыши-сырцы высокого (до 40 Н) качества (табл. 12.1).

Прочность пропаренных окатышей при среднем расходе ПЦК порядка 7,0—7,4 % оказалась близкой к 1300 Н, что, в соответствии с данными разд. 8, обеспечивало их высокие механические свойства и термостойкость. Зависимость от расхода клинкера выявлена следующей:

ПЦК, %	5,2	5,4	6,2	7,3	7,5	8,1
$R_{сж}$, Н	1080	1160	1070	1350	1380	1450

Исходя из этих данных и требований, предъявляемых к прочности пропаренных окатышей, можно заключить, что достаточным является расход ПЦК, не превышающий 5,0 %.

Среднестатистические результаты испытаний на портландцементной связке представлены в табл. 9.1 (разд. 9.2). Исходные окатыши имели $R_{сж}$ около 40 Н, выдерживали более 10 сбрасываний с высоты

300 мм, т.е. по качеству существенно превосходили сырцы, не содержащие связки. Влажность их составила 8,3 %, после пропарки она достигала 5–7 %, но быстро снижалась при выдержке на воздухе и через 1–2 дня не превышала 2–3 %.

Таблица 12.1.

Основные результаты пропарки окатышей на связке из портландцементного клинкера (КЗЖБИ)

Показатели	Грубый концентрат	Концентрат нормального помола
Влажность исходного концентрата, %	2–3	1,5–2,0
Влажность шихты в дезинтеграторе, %	7–8	2,5–5,6
Крупность концентрата (кл. -74 мкм), %	47,5–94,0	90,0–94,2
Прочность на сжатие окатышей-сырцов, Н	34–39	23–39
Расход ПЦК (по провескам), %	9,5–10,2	5,7–10,2
Прочность на сбрасывание, раз	5–8	5–8
Влажность окатышей-сырцов, %	8,6–9,0	7,6–9,4
Прочность пропаренных окатышей, Н	1330	1260
Влажность пропаренных окатышей, %	—	4,0–6,0
Количество окатышей, т	30	50

Степень измельчения концентрата (85,6 % кл. -74 мкм) была на 8–10 % ниже обычно используемой при окомковании. Процесс окомкования рассматривался лишь при содержании кл. -74 мкм в концентрате менее 70 %. Прочность пропаренных окатышей при расходе цемента 7,6 % превысила 1000 Н.

Всего на установке КЗЖБИ получено 4 тыс. т окатышей, преимущественно с использованием портландцемента.

Более масштабные испытания осуществлены непосредственно на ЛисГОКе в 1977-1978 гг. на незаконченной строительством установке автоклавированных окатышей ЛисГОКа (Лотош..., 1980, №11), где получили около 10 тыс. т окатышей на портланд- и шлакопортландцементной связках. Состав использованных концентрата и вяжущих был

близок к представленным в приложении 1. Технология включала дозировку концентрата и цемента, активацию шихты в дезинтеграторе или смешение ее в двухвальном смесителе (иногда в паре с роторным), окомкование на чашевом грануляторе диам. 5,5 м с добавлением воды, выгрузку окатышей-сырцов в запарочный вагон и их пропарку в течение 4–7 ч в автоклаве при температуре 90–100 °С.

Показатели производства партии (масса 700 т) окатышей с портландцементной связкой не отличались от полученных на КЗЖБИ. При расходе ее 7–8 % и высоте слоя окатышей 2,2 м их прочность (диам. 14–16 мм) после пропарки составила 1190–1450 Н. Основная часть окатышей (порядка 9 тыс. т) была произведена на ШПЦ-связке М200. Выявлено, что она обеспечивает гораздо худшие результаты, чем портландцемент или ПЦК, требуя повышенного (в 1,5–2,0 раза) расхода.

В целом результаты показали возможность получения пропаренных окатышей высокого качества из железорудных материалов на промышленном оборудовании. Выявлено также, что они весьма устойчивы к атмосферным и температурным воздействиям. После 3–4-х лет хранения на открытом складе их прочность повысилась в 1,5–2,0 раза. Разрушение окатышей при восстановительно-тепловой обработке по ГОСТ 19575-74 обычно составляло только 1–3 %.

В испытаниях, помимо проверки принципиальной возможности промышленного осуществления технологии ускоренного твердения, опробовали рекомендации, повышающие качество окатышей.

Поскольку было выявлено, что дезинтегратор не обеспечивает непрерывной работы технологической линии, а двухвальный смеситель не дает нужной степени активации, то для смешения и механической активации шихты была разработана конструкция стержневой мельницы с разгрузкой в центре. Последующие испытания в пуско-наладочных работах по производству автоклавированных окатышей и внедрение показали высокую эффективность применения этого агрегата.

Одновременно разработаны способы ТВО, повышающие влажность среды твердения, для чего подачу и удаление пара осуществляют в точках, лежащих ниже слоя окатышей (А. с. 689331, СССР; А. с. 708714, СССР). Их прочность увеличилась в 1,5–2,0 раза.

12.3. Железорудугольные окатыши

Снижение расхода кокса на различных стадиях металлургического передела, замена его менее дефицитными сортами твердого топлива является одним из основных направлений научно-исследовательских

работ в черной металлургии, поскольку последняя испытывает хронический дефицит кокса.

Методы безобжигового окускования в принципе позволяют вводить топливо-восстановитель в окатыши, сохраняя его до стадии плавки. При этом могут быть использованы различные виды углей, которые хотя бы частично заменят металлургический кокс и приведут к его экономии при доменной плавке. Возможное изменение соотношения между прямым и косвенным восстановлением, которое может привести к увеличению общего расхода топлива, произойдет на фоне снижения абсолютного расхода кокса и потому не уменьшает интереса к проблеме получения рудоугольных безобжиговых окатышей.

Примером эффективности метода является технология утилизации пылей и шламов, разработанная в рамках договора между Уралмехнобром и Нижнетагильским металлургическим комбинатом в 1991 г.

Важной представлялась численная оценка влияния углерода на упрочнение, так как его колебания в доменном шламе, колошниковой пыли и других техногенных продуктах могут быть весьма значительными (от 4 до 36 %). Для исследования из числа имеющихся выбрали железосодержащие компоненты с относительно небольшим содержанием углерода, что позволило оценить действие добавок коксика в широком диапазоне. Рудная часть состояла из 70 % шламов старого прокатного цеха СПЦ 2 и 30 % мартеновской пыли (химический состав см. в приложении 1, строки 61 и 66). В качестве вяжущего использовали смесь из 7 % обожженного магнезита (ОМ), 5 % передельного доменного шлака (ДШП) и 0,7 % соды (Лотош..., 2002, №12).

Окомкование выполняли на лабораторном грануляторе диам. 400 мм. Компоненты предварительно измельчали, железосодержащую часть увлажняли и смешивали с вяжущим. Дополнительное количество воды, необходимое для грануляции, подавали в окомкователь. Продолжительность окомкования составляла 30–40 мин. Для упрочнения образцов использовали следующие режимы: 1) пропарку при 90–95 °С в течение 4–9 ч ($P_4 - P_9$); 2) сушку пропаренных окатышей при 200 °С 1,5 ч ($P + C_{200}$) или при обычных температурах в течение 1, 3, 7 суток ($EC_{1, 3, 7}$). Результаты упрочнения даны в табл. 12.2.

Первые опыты выполнили при продолжительности механической активации 10 мин, что обусловило образование окатышей с полисферической поверхностью, поэтому в последующем ее снизили до 5 мин, исключив появление таких гранул.

Введение коксика крупностью 1–0 мм ухудшало процесс окомкования, поскольку стимулировало появление мелких окатышей.

Опыты показали, что прочность окатышей монотонно снижалась с увеличением количества коксика, тем не менее оставаясь достаточно

высокой при 20–30 %-м его содержании. Более высокая прочность при введении 5 % коксика в начальных опытах обусловлена увеличенными на 1,0–1,5 мм размерами окатышей. Следовательно, разработанное магнезиально-шлаковое вяжущее позволяет отверждать материалы с практически любой возможной долей углерода в рудной части.

Таблица 12.2

Влияние углерода на прочность окатышей

Расход коксика, %	$R_{исх.}$, Н/окат.	Значения R , Н/окат., после режима							
		P_4	P_6	P_8	P_9	$P_9 + C_{200}$	$P_9 + EC_1$	$P_9 + EC_3$	$P_9 + EC_7$
0	27	310	320	330	410	680	460	Н. д	530
5	29	320	440	480	550	680	470	470	Н.д.
0	36	410	410	400	540	580	Н.д.	680	670
5	36	300	Н.д.	Н.д	360	550	410	620	590
10	32	340	Н.д.	Н.д	440	630	510	640	540
20	28	220	230	330	410	480	450	510	510
30	34	210	290	280	380	410	410	420	450
40	31	150	150	180	210	250	Н.д.	280	Н.д.

Автором совместно с фирмой «Торэкс» разработана технология производства безобжиговых рудугольных окатышей методом ускоренного твердения из обожженного сидерита Бакальского рудоправления (БРУ) (Лотош, 1999, №8).

Обожженный сидерит на ряде металлургических предприятий страны используется преимущественно в доменной плавке. Наиболее серьезным недостатком обожженного сидеритового куска является низкая механическая прочность, поэтому ряд предприятий отказывается от его поставок. В связи с этим остро встала проблема получения из обожженного сидерита окускованного продукта, отвечающего по металлургическим свойствам требованиям доменного передела.

Безобжиговый способ окускования позволяет сделать это при минимальных капитальных и энергетических затратах, резко повысить механическую и термическую стойкость куска, варьировать его основность, добиться существенной экономии кокса в доменной плавке за счет изготовления рудугольных окатышей, а метод ускоренного твердения обеспечивает и непрерывность технологии.

В процессе разработки технологии были использованы следующие материалы: кусковая сидеритовая руда, ее высевы, известь, коксовая мелочь (кл. 1-0 мм), пыль обжига магнезита (пыль каустического магнезита — ПКМ), доменный шлак Челябинского металлургического

комбината, добавки химически чистой соды, хлористого магния. Химический анализ материалов представлен в табл. 12.3.

Таблица 12.3

Химический состав исходных материалов

Материалы	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	S	P	ПМПП
Обоженный сидерит	50,4	1,7	70,1	2,8	12,9	5,2	1,7	2,2	0,10	0,009	—
Высевы сидерита	45,6	1,96	63,0	5,1	14,3	6,7	2,4	1,7	0,18	0,013	—
Известь промышленная	—	—	—	84	1,0	1,25	—	—	—	—	10,0
Пыль каустического магнезита (ПКМ)	1,11	0,08	—	1,03	86,9	0,83	0,36	—	0,32	—	8,48
Доменный шлак ЧМК	1,20	0,35	1,23	33,4	8,90	39,4	12,5	—	0,63	—	—

Обоженный сидерит, высевы, известь, шлак доменный, пыль каустического магнезита, обоженный магнезит предварительно измельчали до необходимой крупности, затем увлажняли, смешивали и активировали, необходимое количество воды для грануляции подавали в окомкователь.

Упрочнение окатышей вели: пропаркой 4—9 ч (П₄ — П₉); сушкой пропаренных окатышей при 200 °С 1,5 ч (П + С₂₀₀); сушкой пропаренных окатышей при обычных температурах в течение 1, 3, 7 сут (ЕС_{1,3,7}). На сжатие и сбрасывание с высоты 300 мм (Н₃₀₀) обычно испытывали образцы диаметром 14—16 мм. Пропарку осуществляли на следующий день после изготовления (спустя 15—20 ч).

В данной работе использовали два типа вяжущих: известково-шлаковое (ИШВ) и магнезиально-шлаковое (МШВ). Изменение соотношения между компонентами этих вяжущих позволяет при необходимости в широких пределах варьировать основность окатышей и регулировать их металлургические свойства.

В таблице 12.4 отражено влияние коксика на прочность окатышей с ИШВ.

Таблица 12.4

Прочность рудугольных окатышей с ИШВ

№	Связка, % (сверх 100)		Коксик, % (сверх 100)	Р _{исх} , Н/окатыш	Прочность окатышей, Н/окатыш						
					Пропарка, ч				П ₉ + С ₂₀₀	П ₉ + ЕС, сут	
	Известь	Шлак			4	6	8	9		1	7
1.	7	5	7	32	440	630	590	830	1100	1020	1360
2.	7	5	10	32	370	490	520	740	1100	940	1350
Примечание: условия проведения опытов: активация — 5 мин; удельная поверхность шлака — 450 м ² /кг; известь — Бакальская негашеная; τ _{раш.} = 2 мин											

Введение в окатыши коксика не только не снизило, но и повысило их прочность. Отсутствие вредного влияния угля, которое фиксировали на других типах железорудных материалах, можно объяснить тем, что удельная поверхность обожженного сидерита сопоставима с удельной поверхностью углеродсодержащей части и, как следствие, избирательная адсорбция углеродом продуктов гидратации вяжущего резко понижается.

Таким образом, исследования показали, что рудоугольные окатыши с известково-шлаковым вяжущим имеют прочность свыше 1000 Н, что удовлетворяет требованиям доменного передела по механической и термической прочности.

Магнезиально-шлаковое вяжущее состояло из пыли каустического магнезита (ПКМ), шлака и соды. По предыдущим исследованиям приняли оптимальное соотношение шлак/сода равное 10. Порядок введения коксика не изменял показателей упрочнения. В таблице 12.5 отражено влияние коксика на прочность окатышей с МШВ.

Таблица 12.5

Прочность рудоугольных окатышей с МШВ

Связка, % (сверх 100)			Коксик, % (сверх 100)	$R_{исх}$, Н/окатыш	Прочность окатышей, Н/окатыш						
					Пропарка, ч				$P_9 + C_{200}$	$P_9 + EC$, сут	
ПКМ	ШЛ	Сода			4	6	8	9		3	7
6	6	0,6	7	26	520	560	550	600	650	720	710
6	6	0,6	10	35	490	520	510	600	700	750	650

Примечания: условия проведения опытов: активация 5 мин; удельная поверхность шлака — 450 м²/кг.

При металлургической оценке были исследованы механическая прочность и прочность при восстановлении окатышей, а также проведены испытания окатышей на истирание по ГОСТ 15137-77. Выявлено, что истирание окатышей не зависело от состава вяжущего и как функция их прочности на сжатие ($R_{сж}$) оказалась следующей:

$R_{сж}$, Н	610	650	700	790	860	930	1040	1110
Истирание, %	29,5	7,5	5,5	2,0	4,0	7,5	10	11

В интервале 650—1110 Н зависимость истираемости от прочности на сжатие не проявлялась, истирание составляло в среднем 5,5 %, что находится на уровне лучших обожженных образцов. Соответствующая ему прочность на сжатие составляет 700 Н. Этот уровень позволяет оценить необходимый расход вяжущего: для получения прочности в 700 Н требуется не более 7 % связки.

Из металлургической оценки следует, что рудоугольные безобжиговые окатыши при прочности на сжатие порядка 700 Н и более (диам. 14–16 мм) по механическим и термическим характеристикам удовлетворяют требованиям доменного производства.

Важнейшим преимуществом рассматриваемой технологии является возможность получения рудоугольных окатышей. Даже 15 %-я доля угля в шихте не снижает прочности образцов. Применение в доменной плавке безобжиговых рудоугольных окатышей дает существенное сокращение расхода кокса, так как коэффициент его замены углем в рассматриваемом случае равен единице.

12.4. Вторичные сырьевые материалы

В мировой черной металлургии ежегодно образуется около 50 млн т железосодержащих пылей и шламов. В частности, на 1 т основного продукта получают 20 кг агломерационных пылей, 8–12 кг доменных пылей, а также 4–6 кг доменных шламов, 15–16 кг конвертерных шламов, 3,0–4,5 кг электросталеплавильных шламов, 33–44 кг прокатных шламов и окалины (Reprocessing...)

Проблема утилизации вторичных сырьевых материалов, в первую очередь применительно к пылям и шламам, является остроактуальной для черной металлургии. Ее решение позволит экономить ежегодно несколько миллионов тонн руды, уменьшить загрязнение воздушного бассейна и ликвидировать шламохранилища, таким образом существенно улучшив экологическую обстановку в металлургических регионах страны.

Традиционные методы утилизации отходов предусматривают их использование в качестве добавок в аглошихту, однако аглофабрики не имеют свободных мощностей, и поэтому возможность дальнейшего повышения объема перерабатываемых на них шламов незначительна. Кроме того, высокодисперсные шламы ухудшают показатели агломерации, а их подготовка требует дополнительных затрат. Введение шламов в шихту для производства обжиговых окатышей резко снижает их прочность на сжатие (Базилевич; Копырин...; Использование..., 1990).

В данном разделе на примере нескольких ведущих металлургических предприятий показано, что одним из путей эффективной утилизации вторичных сырьевых ресурсов является их окускование методами ускоренного твердения и другими безобжиговыми вариантами по технологиям, оптимизированным на основе физико-химических представлений о процессах взаимодействия и структурообразования шихт с минеральными вяжущими.

12.4.1. Доменные и сталеплавильные шламы, колошниковые пыли

Исследования выполнялись начиная с 1974 г. для Челябинского (ЧМК), Кузнецкого (КМК) и Нижнетагильского (НТМК) комбинатов.

В исследованиях для ЧМК в качестве связок использовали гашеную известь, известково-доломитную пыль (ИДП) этого комбината в сочетании с добавками, портландцемент, шлаковый цемент, а также вновь разработанные связки. Химический состав исходных материалов приведен в приложении 1 (строки 9–13, 27 и др.)

В соответствии с физико-химическими данными, выявившими недостаточную гидравлическую активность железорудных материалов с удельной поверхностью в несколько тысяч $\text{м}^2/\text{г}$, результаты упрочнения с применением извести и известково-доломитовой пыли (ИДП) были неудовлетворительными, так как прочность на сжатие окатышей не превышала 200 Н. Однако активность этих вяжущих существенно возросла при введении в них добавок (Лотош, 1977).

Эффективными оказались хлористые аммоний и кальций. При твердении по режиму $\text{П}_4 + \text{С}_1$ они позволили получить окатыши с прочностью на сжатие 640–670 Н. Несколько более низкой (580 Н) она достигнута с хлористым кальцием по режиму $\text{П}_2 + \text{С}_1$. Не обнаружено четкой зависимости между прочностью и изменением расхода извести в пределах 7,4–20,0 %. Однако снижение расхода хлористых кальция (до 3,5 % и менее) и аммония (до 1,0 % и менее) уменьшило прочность образцов.

Твердение окатышей при использовании хлористого кальция происходит, вероятно, за счет образования гидрооксихлорида $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, однако возможно существование безводного гидрооксихлорида $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2$ (Маркова).

Удовлетворительные результаты получены также при добавлении к ИДП углекислого натрия. При твердении по режиму $\text{П}_6 + \text{С}_1$ и расходе 20 % ИДП + 5 % соды прочность окатышей составила 580 Н. При уменьшении расхода ИДП или соды она снижалась.

Невысокая термическая стойкость окатышей на известковой основе (гл. 9) не позволяет использовать их в шихте доменных печей. Однако они могут найти применение в сталеплавильном производстве, особенно с добавками хлоридов. Последние являются хорошими десульфураторами. Хлористый кальций наиболее эффективен при 500 °С (понижение содержания серы в окатышах с 0,14–0,16 до 0,005–0,025 %), а хлористый аммоний – при 600 °С (содержание серы уменьшается с 0,17–0,20 до 0,005–0,05 %). Степень десульфурации при оптимальных температурах приближается к 100 %.

Термостойкие окатыши, в соответствии с данными гл. 9, получили на связках гидратационного типа. При этом следует отметить, что их прочность на шлаковых и портландцементных композициях оказалась недостаточной и не превышала 300 Н. Одна из причин неудовлетворительных результатов заключается в том, что шлам заметно адсорбирует газовую фазу. Так, в работе (Леонтьева...) показано, что количество воздуха, «защемленного» в сырых окатышах, и их пористость существенно возрастают при введении в шихту относительно небольших количеств шлама. Это, в свою очередь, является одной из причин уменьшения механической прочности окатышей (Витюгин..., 1971). Сильно снижает ее содержащийся в шламах углерод (причины изложены в гл. 5 и разд. 8.4).

Связкой, позволившей получить термостойкие окатыши с высокой механической прочностью, оказалась композиция, состоящая из портландцемента и оксида магния (А. с. 615145, СССР). На рис. 12.6 приведены результаты упрочнения на указанном вяжущем (общее его количество составляло 10 %). Как видно, при содержании в нем 50–100 % MgO прочность окатышей, обработанных по режиму $P_6 + C_1$, достигала 440–1000 Н против 140–340 Н, полученных на связке с долей оксида магния менее 50 %. Этот состав дал хорошие результаты и при нормальном твердении.

При использовании вяжущего, содержащего оксид магния и ПЦК, получены аналогичные результаты. На оптимальном их соотношении (70–90 % MgO, 10–30 % ПЦК) окатыши ускоренного твердения имели прочность на сжатие 750–1080 Н.

Эффективность композиции из ПЦК и оксида магния предопределяется тем, что в ней создаются благоприятные условия для проявления аномально высокой активности последнего. Гидратируя, он взаимодействует с кремнегелем (новообразование ПЦК), синтезируя ГСМ. Их появление существенно облегчается наличием в системе ГАС, имеющих с ГСМ весьма близкие параметры кристаллохимических решеток.

Менее термостойкие, но более быстротвердеющие окатыши получены на смеси магнезимального цемента и портландцемента (А. с. 730844, СССР). В этом случае опробованы два варианта подготовки шихты. В первом одновременно смешивали все компоненты вяжущего, во втором со шламом перемешивали только ПЦК, а быстротвердеющий магнезимальный цемент (смесь оксида и хлорида магния в отношении 3 : 1) вводили перед окомкованием, полагая, что это уменьшит схватывание шихты. Действительно, в первом случае его наблюдали, а во втором окомкование протекало нормально, и прочность окатышей была в 2,5 раза больше (соответственно 320 и 800 Н по режиму $P_4 + C_1$).

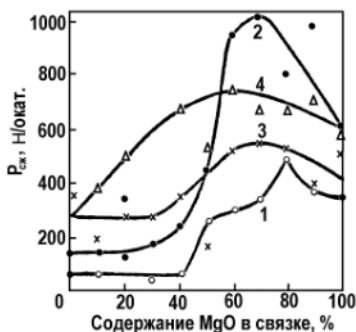


Рис. 12.6. Зависимость прочности $R_{сж}$ окатышей от содержания MgO в смеси с портландцементом

1 — пропарка 6 ч; 2 — пропарка 6 ч + сушка (1 ч. при 200 °С); 3 — нормальное твердение 7 сут.; 4 — нормальное твердение 28 сут.

В ТЭО намечалось строительство двух основных узлов окомкования шламов. Цех № 1 предназначался для выпуска 745 тыс. т окатышей для доменного передела. В нем перерабатывается шлам доменного цеха, ЭСПЦ-2, мартеновского цеха № 2 и вторичных отстойников прокатных цехов. Цех № 2 был рассчитан на получение 260 тыс. т окатышей, используемых в сталеплавильном производстве (мартеновском цехе № 1). В него поступает шлам конверторного цеха, ЭСПЦ-1, 3, 6 и мартеновского цеха №1. Для подготовки отходов к окомкованию в цехах №1, 2 используются имеющиеся отделения утилизации шламов. Технологическая схема производства окатышей для доменной плавки представлена на рис. 12.7.

Процессы сгущения, обезвоживания, сушки шлама, а также окомкования и упрочнения окатышей в цехе № 2 аналогичны принятым для цеха № 1. Однако другой состав связки обуславливает сокращение продолжительности тепловлажностной обработки до 4-х ч. Прочность на сжатие окатышей диам. 15–20 мм высока и составляет 1400–1800 Н при насыпном весе 1,35 т/м³. Следует отметить, что связка на основе извести и хлористого кальция обеспечивает также высокую степень десульфурации в сталеплавильном производстве, достигающую 99 % (Свойства...)

Результаты, аналогичные изложенным выше, получены при окомковании колошниковой пыли ЧМК.

На основе полученных данных институтом «Челябгипромез» выполнено ТЭО окомкования пылей и шламов металлургического производства ЧМК (с учетом перспектив развития завода порядка 1 млн т/г) (Лотош..., 1979, №6). Предусмотрены две схемы производства окатышей: для доменной плавки и для сталеплавильных агрегатов.

Окатыши для доменного и сталеплавильного переделов отличаются видом вяжущего. Для первого используют термостойкую связку, содержащую портландцемент и каустический магнезит (А. с. 615145, СССР). Для сталеплавильных окатышей применяют смесь гашеной извести и ускорителей твердения, например хлористого кальция.

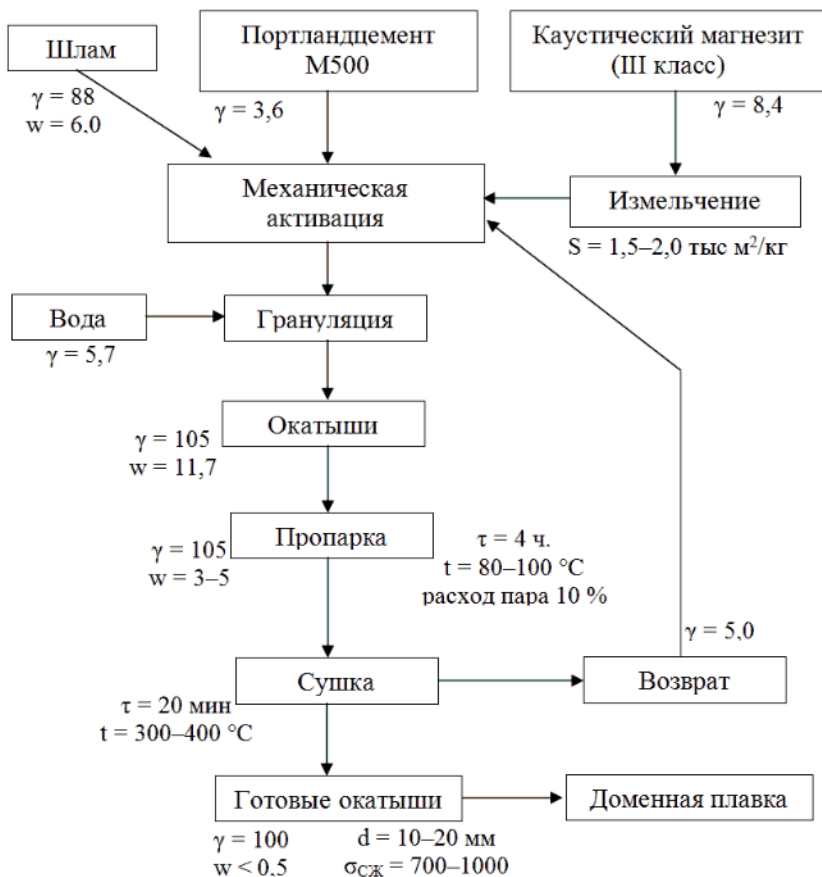


Рис. 12.7. Схема производства окатышей для доменной плавки из шламов Челябинского металлургического завода

В 1991 г. Уралмеханобр и Челябингипромез по договору с ЧМК приступили к проектным проработкам технологии утилизации пылей и шламов комбината.

Специфическую группу вторичных сырьевых материалов представляют цинксодержащие шламы доменного производства. Цинк относится к числу примесей, накапливаемых в процессе плавки, циркуляция их приводит к осложнениям в работе печи (Совершенствование...; Пыли...; О поведении...) Однако наличие значительных его количеств в таких материалах превращает их в потенциальный источник дефицитного сырья для цветной металлургии. Поэтому понятен интерес к разработке технологий утилизации цинксодержащих шламов.

Институтом металлургии (ИМЕТ) УНЦ АН СССР при участии автора разработана новая технология, предусматривающая безобжиговое окомкование и последующее вельцевание цинксодержащих шламов (Переработка..., 1980; Переработка..., 1981). Основные результаты, полученные при разработке этой технологии, кратко рассматриваются ниже (на примере шламов Кузнецкого металлургического комбината).

Особенности безобжигового упрочнения цинксодержащих шламов Кузнецкого металлургического комбината (КМК) обусловлены наличием нескольких неблагоприятных факторов: высоким содержанием углерода, большой дисперсностью и повышенным содержанием цинка (состав шлама см. в приложении 1, строка 51). Действие первых двух факторов рассмотрено ранее.

Относительно соединений цинка известно, что они резко понижают прочность твердеющих образцов. Оксид цинка снижает прочность портландцемента в месячном возрасте до нескольких процентов в сравнении с контрольными образцами (Сватовская..., 1980, №6). При этом большее влияние он оказывает на гидратацию C_3S (Таширо..., 1978), и меньшее — на C_3A (Tashiro...; Таширо..., 1977). Известно также отрицательное влияние хлорида цинка (около 20 % от прочности эталонного образца в 28-суточном возрасте) (Твердение...) и металлического цинка (нулевая прочность до семидневного возраста) (Сватовская..., 1980, №7).

Механизм влияния соединений цинка недостаточно ясен. Поэтому наибольшие трудности при безобжиговом окусковании цинксодержащих шламов представил синтез эффективных связующих.

На первой стадии исследований были опробованы известные ранее органические и неорганические связки. Предварительно была определена необходимая прочность окатышей на сжатие.

Исходя из условий транспортировки окатышей на относительно небольшое расстояние (от КМК до Беловского цинкового завода — 80 км) и отсутствия на заводе значительных перепадов высот при перегрузках, было принято, что для окатышей из шламов КМК достаточной является механическая прочность на уровне 20 % (ГОСТ 15137-77). Ей применительно к окатышам из шлама КМК отвечает прочность на сжатие порядка 300 Н, которая была принята за минимально необходимую. Низкая критическая прочность на сжатие окатышей из шламов КМК объясняется незначительной насыпной массой окатышей ($0,95-1,0 \text{ т/м}^3$), что обусловлено их большой пористостью (35–40 %).

В качестве связующих опробованы сульфитно-спиртовая барда, жидкое стекло, талловый пек, известь, композиции на основе доменных шлаков с добавками-активаторами твердения, шлакопортландцемент, портландцементный клинкер. Три последних измельчали до удельной

поверхности 350–400 м²/кг. Окатыши-сырцы имели прочность на сжатие 10–20 Н и влажность 23–26 %. При твердении прочность увеличивалась незначительно, составляя обычно 100–200 Н и менее.

Неудовлетворительные результаты применения известных связующих потребовали разработки новых составов. При их создании за основу приняли магнийсодержащие композиции, хорошо проявившие себя при упрочнении окатышей и шламов ЧМК и хромовых окатышей.

Использование в качестве вяжущего цемента Сорреля с сульфатным затворителем показало, что оптимальным является отношение $\text{MgO}/\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равное двум. В этом случае при расходе 12 % MgO и 6 % $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ прочность окатышей ускоренного твердения составила 420 Н, т.е. превышала минимально необходимую. Содержание серы в них было не выше допустимых 0,5 % (по рекомендациям ИМЕТ УНЦ).

Было опробовано также вяжущее, состоящее из 50–90 % оксида магния и 50–10 % ПЦК (А. с. 615145, СССР), которое применяли в смеси с известью. Введение последней в шихту необходимо по условиям вельцевания.

Исследования показали, что при соотношении оксида магния и ПЦК, предусмотренном изобретением (А. с. 615145, СССР), особенно при содержании оксида магния более 80 %, окатыши обладают достаточной прочностью. В частности, при оптимальном соотношении компонентов (7 % оксида магния, 10–14 % оксида кальция и 1–5 % ПЦК) прочность на сжатие окатышей ускоренного твердения составила 340–460 Н. Разработанные композиции оптимальны не только по вяжущим свойствам, но и по составу. Они не содержат серы и имеют малое количество пустой породы.

Не получили пока развития исследования и разработанное на их основе технологическое задание на технорабочее проектирование установки по производству окатышей из цинксодержащих шламов газоочисток доменного цеха КМК, хотя созданная технология является наиболее целесообразной из предложенных (О переработке...)

Уралмеханобром и Нижнетагильским металлургическим комбинатом (НТМК) заключен договор на разработку аналогичной технологии в 1990–1991 гг.

Исследования проводили с использованием кальцийсодержащих вяжущих и более эффективных вяжущих с магниезальным компонентом для решения проблемы утилизации всех возможных железосодержащих отходов современного металлургического предприятия (Лотош, 1999, №12; Лотош..., 2002).

Использованные в исследовании отходы НТМК включали материалы доменного, сталеплавильного и прокатного производства (см.

разд. 12.4.2). Доменный передел был представлен колошниковой пылью (КП) и доменными шламами (ДШ) двух проб от разных доменных печей. Проба 1 доменных шламов имела более высокое содержание железа и меньшее — углерода. Отходы сталеплавильного производства состояли из мартеновской пыли (МП), шлама конвертерного производства (КШ) и продукта отделения утилизации шлама (ОУШ), являющегося смесью конвертерных и доменных шламов, взятых в соотношении 1 : 1 (по массе).

Для упрочнения образцов использовали следующие режимы: 1) нормальное твердение при обычных температурах с определением прочности на 7 и 28 сутки (НТ₇ и НТ₂₈); 2) пропарку при 90—95 °С в течение 4—9 ч (П₄ — П₉); 3) сушку пропаренных окатышей при 200 °С 1,5 ч (П + С) или при обычных температурах в течение 1, 3, 7 суток (ЕС_{1,3,7}). Пропарку окатышей осуществляли на следующий день после их изготовления (спустя 15—20 ч). Для определения прочности образцов на сжатие и сбрасывание с высоты 300 мм использовали окатыши диам. 14—16 мм (среднее по десяти измерениям).

Опыты по окомкованию выполняли на лабораторном барабанном грануляторе диам. 400 мм, используя навески массой 3 кг. Колошниковую пыль и компоненты вяжущего предварительно измельчали до необходимой крупности (КП имела удельную поверхность 170 м²/кг, шлаки и ПЦК — 320—340 м²/кг, негашеная известь содержала 90 % класса менее 0,08 мм). Железосодержащую часть увлажняли до заданной величины и смешивали с вяжущим. Известь гасилась влагой шихты, шихту затем механически активировали в течение определенного времени. Дополнительное количество воды, необходимое для грануляции, подавали в окомкователь. Продолжительность окомкования составляла обычно 30—40 мин.

В качестве одного из компонентов известковых вяжущих использовали смесь передельных и ванадиевых доменных шлаков (СДШ) и передельный шлак. Другим компонентом вяжущих являлась комовая известь НТМК, содержащая 84 % СаО_{акт}. Использовали также портландцементный клинкер (ПЦК) Сухоложского цементного завода и добавки-активаторы твердения, в частности соду.

Для образцов из незамасленных материалов (КП, ДШ, КШ, шлам ОУШ) при содержании 10 % вяжущего, состоящего из равных долей извести и СДШ, прочность окатышей-сырцов на сжатие составляла 30—40 Н/окатыш, а в образцах из мартеновской пыли она достигала 70—80 Н/окатыш. Прочность на сбрасывание превышала 20 раз. Однако результаты существенно различались в опытах с использованием лежалых (срок хранения с момента отбора проб из технологических схем до использования — две недели и более) и свежих железосодержащих

материалов (не более одной недели после отбора). Высокие результаты получены на свежееобразованных доменных шламах. Прочность окатышей значительно превосходит требуемый уровень 600 Н/окатыш для доменного производства (табл. 12.6) (Лотош, 1999, №12).

Таблица 12.6

Прочность окатышей с использованием лежалых, свежееобразованных и лежалых термообработанных железосодержащих отходов

Отход	Особенность отхода	$R_{исх}$ Н/окатыш	Значения прочности, Н/окатыш, после режима									
			Пропарки, ч				П + С	ЕС, сут			НТ, сут	
			4	6	8	9		1	3	7	7	28
ДШ	Лежалый	29	40	40	40	50	100	Н.д.	120	90	80	130
ДШ	Свежееобразованный	25	Н.д.	460	550	720	1340	950	1140	1160	380	700
ДШ	Доизмельчен до 160-170 м ² /кг, загашен с подогревом	30	30	70	110	Н.д.	230	Н.д.	250	250	260	480
ОУШ	Лежалый	29	30	30	30	30	140	100	140	160	90	240
ОУШ	Лежалый, прокален 1 ч при 600 °С	30	160	270	330	420	740	520	—	750	330	690
КШ	Лежалый	35	Разрушение								140	200
КШ	Лежалый, выдержка в насыщенном растворе извести 7 сут.	27	30	30	30	40	90	60	—	90	30	120
КШ	То же + прокатка при 400 °С 1 ч	25	30	30	30	60	110	Н.д.	110	140	240	370

Исследования с более активными, чем известково-шлаковые, вяжущими проведены на шихтах, железосодержащая часть которых состояла из взятых в равных долях КП и шламов ОУШ. В качестве вяжущих первоначально использовали ПЦК.

Применение ПЦК позволило разными способами получить окатыши, по прочности удовлетворяющие требованиям доменного передела. Последующие исследования свелись к замене ПЦК менее дефицитными и дорогостоящими компонентами. Ими оказались шлакощелочные вяжущие (ШЩВ) на основе СДШ и соды. Использование соды оказывается тем более целесообразным, что она является также активным десульфуратором в производстве чугуна и стали. Выявлено, что при оптимальном количестве соды (1,5 %) ШЩВ обеспечивают прочность окатышей пропаренных и ускоренного твердения, достаточную для доменного производства (табл. 12.7). Однако окатыши НТ

не имеют удовлетворительного качества. Эти данные согласуются с известными представлениями о том, что использование шлакощелочных и шлаковых вяжущих наиболее эффективно в условиях ТВО.

Таблица 12.7

Прочность окатышей на портландцементном клинкере
и известково-шлаковом вяжущем

Связка, %	$R_{исх}$, Н/окатыш	Значения прочности, Н/окатыш, после режима									
		Пропарка, ч				П + С	ЕС, сут			НТ, сут	
		4	6	8	9		1	3	7	7	28
10 ПЦК	29	140	170	180	310	650	370	490	720	160	600
0,35 Na_2CO_3 + 10 СДШ	28	110	120	180	180	360	Н.д.	390	410	140	160
1,5 Na_2CO_3 + 10 СДШ	28	270	420	450	610	1170	590	630	Н.д.	70	130
3,0 Na_2CO_3 + 10 СДШ	23	230	230	300	310	700	340	Н.д.	440	40	50

Применение кальцийсодержащих вяжущих для окускования железосодержащих отходов металлургического предприятия с полным циклом производства позволяет получать из некоторых техногенных материалов безобжиговые окатыши с прочностью, удовлетворяющей требованиям доменного и сталеплавильного производства (600 Н и более). Прочность значительно выше при использовании высокоактивных вяжущих типа ПЦК и шлакощелочных, свежееобразованных или предварительно прокаленных при оптимальных температурах отходов.

Применение кальцийсодержащих связок не гарантирует стабильных результатов безобжигового окускования железосодержащих отходов различного состава, поэтому нами исследовано применение более эффективных вяжущих — с магниальным компонентом.

В исследовании использованы те же материалы доменного, сталеплавильного и прокатного производства и те же режимы упрочнения образцов, что и в исследованиях с кальцийсодержащими вяжущими.

В начале исследований с применением магнийсодержащих вяжущих была опробована известная композиция, состоящая из оксида магния и ПЦК (А. с. 615145, СССР). Условия проведения опытов: влажность железорудной части, содержащей равные доли КП и шлама ОУШ, — 5 %; механическая активация шихты — 5 мин; удельная поверхность доизмельченных КП и ПЦК — соответственно 2500 и 3600 см²/г.

Результаты оказались положительными (табл. 12.8).

Таблица 12.8

Результаты упрочнения окатышей на магнезиально-ПЦК связке

№	Связка	Р _{исх} , Н/окатыш	Значения Р, Н/окатыш									
			П ₄	П ₆	П ₈	П ₉	П ₉ + С ₂₀₀	П ₉ + ЕС ₁	П ₉ + ЕС ₃	П ₉ + ЕС ₇	НТ ₇	НТ ₂₈
1.	12% ПЦК	29	140	170	180	310	650	370	490	720	160	600
2.	7% MgO + 5% ПЦК	32	380	460	550	630	1480	820	1070	1200	480	970
3.	9% MgO + 3% ПЦК	30	410	430	480	580	1680	690	—	1300	510	750
4.	12% MgO	31	420	430	430	540	1210	530	750	880	580	640
5.	12% MgO	28	200	180	260	230	440	—	360	330	380	410
6.	7% MgO + 5% ПЦК	31	420	560	660	590	1450	—	1220	1270	750	730
7.	7% MgO + 5% ПЦК	31	260	290	280	320	640	510	540	610	130	710
8.	7% MgO + 5% ПЦК	29	230	230	230	250	380	270	—	410	260	340
Примечания:												
1. В №2—4, 7, 8 оксид магния марки ХЧ, в №6 — обожженный магнезит.												
2. В №7 — рудная часть — КП												
3. В №8 — к рудной части добавлено 20% замасленных (до 15%) шламов.												

Прочность окатышей, удовлетворяющая требованиям доменного производства, получена даже на чистом ПЦК по режиму $P_9 + EC_7$. Использование в качестве вяжущего композиции, содержащей 7–9 % химически чистого оксида магния и 3–5 % ПЦК, на этом же режиме позволило достичь прочности на сжатие 1200–1300 Н и еще более высокой (1480–1680 Н) — при сушке пропаренных окатышей. При применении только оксида магния прочность оставалась достаточно высокой (880 и 1210 Н). При замене в последнем случае химически чистого оксида магния на обожженный магнезит (1000 °С, 1 ч) прочность снизилась, но в смеси с ПЦК ее снижения при пропарке и ускоренном твердении не зафиксировано. Прочность уменьшалась при замене шлама ОУШ колошниковой пылью или при введении в шихту после ее активации замасленных шламов, то есть при повышении содержания углерода и масел. Однако и в этом случае окатыши удовлетворяли требованиям конвертерного производства.

Таким образом, применение комбинированного вяжущего на основе обожженного магнезита (ОМ) решает проблему получения окатышей с требуемой прочностью из техногенных продуктов НТМК. После-

дующие исследования свелись к тому, чтобы заменить ПЦК менее дефицитным компонентом.

Для разработки магнезиально-шлакового вяжущего приняли ОМ, СДШ и соду в оптимальных или близких к этому составах. Оптимальной является композиция, содержащая, %: 7–10 ОМ, 2–5 СДШ и 0,2–0,7 соды. Исключение соды ухудшило результаты.

Для дальнейших опытов выбрали вяжущее, содержащее 7 % ОМ, 5 % СДШ и 0,7 % соды (рудная часть – 100 %) (табл. 12.9). В них уточнили оптимальные составы и дисперсность доменного шлака, влияние продолжительности активации, температуры пропарки и содержания углерода (Лотош..., 2002, №12).

Таблица 12.9

Результаты упрочнения при использовании связки из обожженного магнезита, доменного шлака и соды

Связка	Р _{исх} , Н/окатыш	Значения Р, Н/окатыш									
		П ₄	П ₆	П ₈	П ₉	П ₉ + С ₂₀₀	П ₉ + ЕС ₁	П ₉ + ЕС ₃	П ₉ + ЕС ₇	НТ ₇	НТ ₂₈
7% ОМ + 5% СДШ	27	240	240	240	280	680	290	–	600	330	450
10% ОМ + 2% СДШ + 0,2% соды	31	240	230	250	310	680	–	550	730	280	430
8% ОМ + 4% СДШ + 0,4% соды	30	310	280	330	370	800	–	640	780	140	520
7% ОМ + 5% СДШ + 0,7% соды	30	220	300	440	440	810	520	–	700	80	290

Таким образом, исследования по упрочнению окомкованных шламов на магнезиально-шлаковом вяжущем закончились подбором состава композиций и технических приемов, позволяющих окусковывать все типы техногенных продуктов НТМК, включая сильно замасленные (Лотош..., 1998). Механические характеристики окатышей отвечают требованиям не только сталеплавильного, но и доменного переделов.

12.4.2. Замасленные шламы прокатных производств

При обработке металлов ежегодно образуется большое количество шламов прокатной окалины (до 43 кг/т проката), практически не используемых. Причины этого — в отсутствии установок по окускованию, в затруднениях с перевозкой неокомкованной окалины потребителю и в наличии в ней значительных количеств масел.

Одним из возможных путей утилизации шламов прокатной окалины является использование их в шихте аглофабрик. Однако масла при агломерации возгоняются, затем осаждаются в газоходах, на лопатках эксгаустеров, быстро выводя их из строя. Поэтому обычно предусматривается предварительное выжигание масел из шламов. Вариант использования неокомкованных шламов в агломерационной шихте достаточно перспективен при наличии агломерационных установок на данном предприятии.

Другим вариантом использования шламов прокатной окалины является их безобжиговое окомкование с последующим использованием в агломерационном, доменном, сталеплавильном производствах. В этом случае, как показывают физико-химические исследования (разд. 7.3), также необходимо предварительное удаление масел, но окомкованный шлам может быть без затруднений и потерь доставлен потребителю.

Ниже на примере Синарского трубного завода (СТЗ) излагаются основные результаты исследований по ускоренному твердению, положенных в основу технологии утилизации шламов Синарского трубного и Первоуральского Новотрубного заводов (Механизм..., 1985; Технология...; Чесноков..., 1984; Установка...)

Шламы представляли сильно замасленный материал (до 15–20 % масла) с высоким содержанием железа (приложение 1, строка 30). Технологическим заданием предусматривалось обезвоживание шлама и его термообработка в трубчатой печи при 800–900 °С для удаления масел, а затем окомкование (химический состав обожженного шлама см. в приложении 1, строка 53). Шлам после термообработки содержал 70–75 % кл. -74 мкм (45–50 % кл. -50 мкм) и имел внешнюю удельную поверхность порядка 237 м²/кг, то есть по размерам частиц был близок к железорудным концентратам типа ОМК (обжиг-магнитный концентрат). По этой причине основное внимание при его окусковании было уделено связкам портландцементного типа и шлако-известковым, давшим при окусковании ОМК хорошие результаты.

Исследования выявили, что шламовые окатыши на ПЦК отличаются повышенной пористостью (30–35 %) и пониженной насыпной массой (1,65 кг/дм³). Для таких окатышей критическая прочность на

сжатие (разд. 9.3) составляет порядка 800 Н ($d = 14\text{--}16$ мм), которые были приняты за минимально необходимые.

Определено, что возрастание доли ПЦК Сухоложского завода ($S = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$) с 5 до 12 % от массы шлама увеличивает прочность окатышей. Она превысила 800 Н уже при расходе ПЦК 7,0 % (табл. 12.10, строки 1–4). Хорошие результаты получены при использовании известково-шлакового вяжущего (ИШВ) на основе доменного шлака с удельной поверхностью $400 \text{ м}^2/\text{кг}$ (строки 5–7). Прочность окатышей ускоренного твердения, превышающая 800 Н, достигнута при расходе вяжущего 12 % (состав, %: 20 извести, 80 шлака). Однако наиболее целесообразным для условий СТЗ оказалось ИШВ на основе ваграночных шлаков, имеющихся на заводе (приложение 1, строка 31). Использование их при безобжиговом окусковании ранее не было известно.

Исследования показали, что ИШВ на основе этих шлаков по вяжущим свойствам (табл. 12.10, строки 8–14) не уступают вяжущим на основе доменных шлаков. При относительно небольшом расходе вяжущего (11,0 %), состав которого можно изменять в широких пределах (15–60 % извести и 85–40 % шлака), прочность при сжатии окатышей даже относительно небольшого диаметра (13–14 мм) достигала 700 Н и более ($S_{\text{шл}} = 370\text{--}380 \text{ м}^2/\text{кг}$). При этом установлено, что можно использовать известь, полученную при совместном обжиге известняка с прокатной окалиной при удалении из нее масел (табл. 12.10, строка 14).

По результатам исследований Уралгипрометом запроектирована первая в СССР промышленная установка утилизации шламов прокатной окалины, построенная на Синарском трубном заводе и осваиваемая в системе замкнутого цикла его оборотного водоснабжения. Технология производства (рис. 12.8) предусматривает совместный обжиг шлама и известняка, при котором удаляется масло и образуется мягкообожженная известь. Эта часть шихты далее смешивается с измельченным до удельной поверхности $400\text{--}500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ваграночным шлаком СТЗ, шихта увлажняется и гасится на стадии механической активации в стержневой мельнице и окомковывается, окатыши в течение 8–12 ч пропаривают в напольной камере. Пропаренные окатыши намечено использовать в доменном или сталеплавильном переделах Серовского металлургического завода (Технология...; Чесников..., 1984).

Таблица 12.10

Прочность (Н) окатышей из шламов прокатной окалины на ПЦК и
шлакоизвестковых вяжущих ($d_{\text{окат}} = 13\text{--}14$ мм)

№	Состав связ- ки, %		Расход связ- ки, % от шла- ма		Окатыши- сырцы		П ₆	П ₈	П ₁₅	П + C ₂ (100 °C)	П + ЕC ₇	НТ ₇	НТ ₂₈
	шлак	Ca(OH) ₂	ИШВ	ПЦК	Р _{сж}	h ₃₀₀ , раз							
1	—	—	—	5	15	16	170	310	—	580	580	300	—
2	—	—	—	7	16	18	240	580	—	830	660	400	—
3	—	—	—	10	15	15	180	340	—	810	800	660	—
4	—	—	—	12	15	24	210	410	—	1270	1110	930	—
5	85	15	13	—	24	15	60	160	250	630	690	250	680
6	80	20	12	—	20	15	50	240	470	860	920	430	720
7	80	20	10	—	18	6	70	190	220	380	410	260	300
8	90	10	11	—	22	10	—	40	470	510	540	—	710
9	85	15	11	—	23	11	—	210	600	710	710	—	320
10	75	25	11	—	24	11	—	—	480	680	680	—	280
11	50	50	11	—	22	14	—	—	510	700	660	—	330
12	40	60	11	—	27	8	—	—	730	1120	610	—	610
13	20	80	11	—	26	28	—	—	220	190	280	—	330
14	60	40	13	—	19	10	—	—	610	750	660	—	590

Примечание. Строки 5–7 — доменный шлак, строки 8–14 — ваграночный шлак. В опыте 14 известь получена при совместном обжиге окалины и известняка

Количество подлежащих окомкованию шламов составляет 8 тыс. т/год. Химический состав их (после прокали) и окатышей представлен в приложении 1, строки 53, 54. Расход извести и шлака равен соответственно 2 и 10 % от массы шлама. Прочность пропаренных окатышей (диам. 12–14 мм) превышает 700 Н, а после 7 сут последующего хранения — более 1000 Н, что, учитывая низкую насыпную массу окатышей (1,35 кг/дм³), достаточно для транспортировки и плавки в доменной печи. При разработке технологии использованы А. с. 669753, СССР; А. с. 689331, СССР; А. с. 708714, СССР.

Автором в содружестве с рядом организаций разработана технология утилизации окалиномаслосодержащих осадков (ОМО) сточных вод трубопрокатных цехов с получением безобжиговых окатышей для доменного производства. Процесс был положен в основу рабочего проекта установки производительностью 25 тыс. т/год для утилизации ОМО Первоуральского Новотрубного завода (ПНТЗ). Ее строительство предусматривалось в системе замкнутого оборотного водоснабжения предприятия. Наступившие затем фатальные экономические

трудности 90-х гг. не позволили реализовать проект, однако его технические решения интересны.

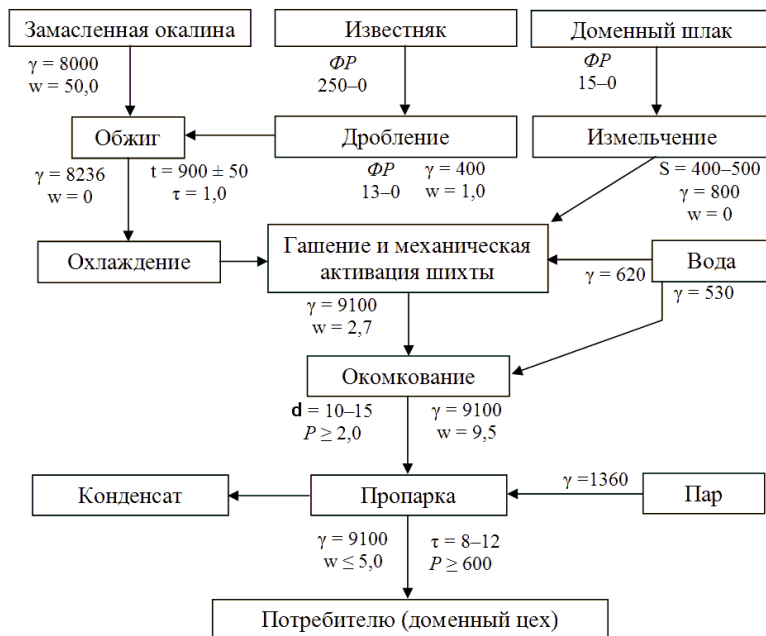


Рис. 12.8. Технологическая схема подготовки и окомкования шламов прокатной окалины Синарского трубного завода

γ — выход, т/год; τ — продолжительность, ч; w — влажность, %;
 P — прочность на сжатие, Н; t — температура, °С; d — диаметр гранул, мм; S — удельная поверхность, м²/кг

В соответствии с принципиальной технологической схемой проекта (рис. 12.9) осадок из вторичных отстойников уплотняется в сгустителе и фильтруется через предварительно намытый на ленточный вакуум-фильтр слой фильтровспомогателя (ФВ). В качестве последнего применена смесь из 80 % термически обезмасленной при 700 °С в печи «КС» окалины и 20 % одного из компонентов вяжущего (ваграночного шлака). Таким образом, ФВ служат отдельные составляющие шихты. Масса намытого слоя равна 25–30 % от фильтруемого осадка.

Обезвоженная смесь ОМО и ФВ подается на обжиг при 700 °С в две печи кипящего слоя. Обожженный осадок, содержащий 80–85 % частиц кл. -53 мкм, смешивается с 4 % извести, таким же количеством измельченного шлака и после механической активации оком-

ковывается. Известь также предварительно дробится (до фракции 13-0 мм) и измельчается. Исследованиями установлена равная пригодность доменного и ваграночного шлаков, однако ваграночный шлак содержит значительно меньше серы, чем доменный (соответственно 0,20 и 0,80 %), имеет повышенную массовую долю железа металлического (до 5 %) и поэтому более предпочтителен.

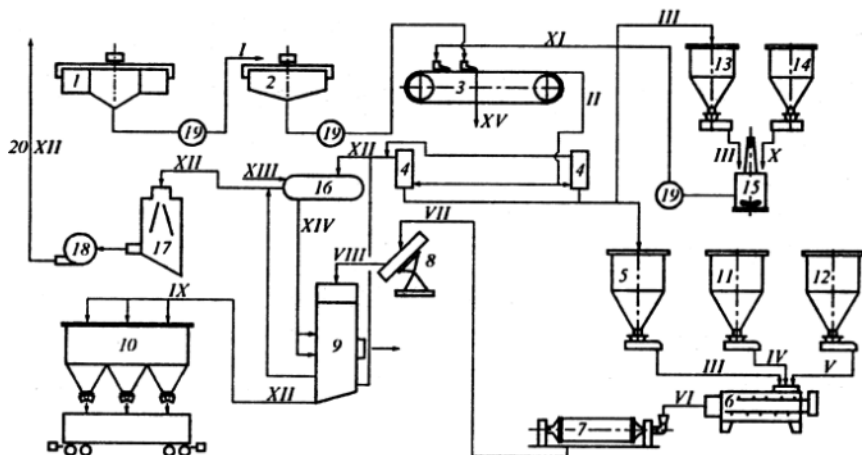


Рис. 12.9. Принципиальная схема установки утилизации ОМО

1 — вторичный отстойник; 2 — сгуститель; 3 — ленточный вакуум-фильтр; 4 — печь КС; 5 — бункер обезмасленной окалины; 6 — смеситель; 7 — активатор; 8 — гранулятор; 9 — непрерывный шахтный агрегат для пропарки и сушки окатышей; 10 — бункер-накопитель; 11 — бункер измельченного ваграночного шлака; 12 — бункер измельченной негашеной извести; 13 — бункер окалины и фильтровспомогателя; 14 — бункер измельченного ваграночного шлака; 15 — перемешиватель; 16 — котел-утилизатор; 17 — газоочистка; 18 — дымосос; 19 — насос; 20 — дымовая труба; I — ОМО из радиальных отстойников; II — обезвоженная смесь ОМО и фильтровспомогателя; III — обезмасленная смесь ОМО и фильтровспомогателя; IV и X — измельченный ваграночный шлак; V — измельченная негашеная известь; VI — смесь компонентов на активацию; VII — активированная смесь; VIII — окатыши-сырцы; IX — упрочненные окатыши; XI — суспензия фильтровспомогателя; XII — дымовые газы; XIII — вода; XIV — пар; XV — фильтрат

Упрочнение окатышей осуществляется методом ускоренного твердения, реализуемого в шахтном пропарочно-сушильном агрегате непре-

ровного действия (рис. 12.4) в две стадии. На первой производится термовлажностная обработка при 70–100 °С (пропарка). Теплоносителем является пар низкого давления (при входе в зону пропарки давление может быть не более 0,3 МПа) в количестве 80–100 кг/т окатышей. Продолжительность пропарки составляет 10 ч, влажность окатышей 2–5 %. На второй стадии твердения (сушка) температура поднимается до 200–300 °С, а влажность среды снижается менее чем до 70 %. Продолжительность сушки равна 0,5–1,0 ч. Источником пара служит котел-утилизатор, работающий на отходящих газах стадии обжига замасленного шлама. Другая часть обжиговых газов направляется для сушки пропаренных окатышей. Готовая продукция разгружается в бункер-накопитель.

Упрочненные окатыши по химическому составу не уступают обожженным металлургическим для доменного производства. Совокупность их механических (прочность на удар и истирание по ГОСТ 15137-77 соответственно более 90 и 5–8 %) и термических (восстановимость 20 %, выход класса > 10 мм и < 5 мм по ГОСТ 19575-84 на уровне 90 и менее 2,0 %) характеристик также квалифицирует безобжиговый окускованный продукт как не уступающий по качеству лучшим обжиговым окатышам.

Принятый в рассматриваемой технологии способ термического обезмасливания шламов в настоящее время является единственным освоенным в промышленности методом подготовки замасленных шламов к окускованию как в безобжиговых, так и в высокотемпературных его способах.

Уралмеханобром и Нижнетагильским металлургическим комбинатом (НТМК) в 1990–1991 гг. заключен договор на разработку технологии окомкования замасленных шламов прокатного производства.

Техногенные материалы прокатного производства включали пробу шламов цеха прокатки широких балок (ЦПШБ) и две партии шламов старых прокатных цехов (СПЦ). Шламы ЦПШБ содержали 8 % масел, а шламы СПЦ 1 и СПЦ 2 — соответственно 16 и 6,5 %, что отражает практически возможный диапазон изменения содержания масел в этих материалах. Химический состав отходов дан в приложении 1, строки 58–68.

Вначале исследования проводили на вяжущих известкового типа. В качестве компонентов использовали смесь передельных и ванадиевых доменных шлаков, передельный шлак, комовую известь НТМК, содержащую 84 % $\text{CaO}_{\text{акт.}}$, ПЦК Сухоложского цементного завода и добавки — активаторы твердения, в частности соду. Упрочнение образцов проводили: 1) нормальным твердением; 2) пропаркой при 90–95 °С в течение 4–9 час (П_4 — П_9); 3) сушкой пропаренных ока-

тышей при 200 °С 1,5 ч (П + С) или при обычных температурах в течение 1, 3, 7 суток (ЕС_{1, 3, 7}).

Окатыши из замасленных шламов прокатного производства после всех режимов твердения имели прочность на сжатие, не превышающую уровня исходных образцов. Для улучшения результатов были использованы приемы повышения прочности окатышей, содержащих замасленную часть материалов. В соответствии с изобретением (А. с. 1696530, СССР), замасленную часть шихты и известь (15 % от ее массы) без активации окомковывали до размеров 1, 3, 9 мм. Далее на зародыши нанесли оболочку, используя для этого незамасленную активированную часть шихты. Общий диаметр двухслойных окатышей составлял 14 мм. В данных опытах вредное влияние замасленной части было элиминировано и прочность образцов сохранилась на уровне окатышей, не содержащих этой части: П₉ – 170–220 Н; (П+С) – 230–280; ЕС₇ – 200–330; НТ₂₈ – 220–250 Н. Аналогичными оказались результаты исследований с введением предварительно озерненных и неозерненных замасленных шламов в активированную часть шихты.

Введение в шихту замасленных шламов не позволяет получить на вяжущих известкового типа окатыши с прочностью, превышающей 200–300 Н, что является минимально допустимым для сталеплавильного производства. В дальнейшем исследования проводили с применением более эффективных вяжущих.

Положительные результаты упрочнения незамасленных техногенных продуктов на магнезиально-шлаковых вяжущих (гл. 12.4.1) позволили приступить к окомкованию окалинмаслосодержащих осадков (ОМО). В связи с этим провели опыты с окомкованием замасленных (8 %) и неактивированных шламов ЦПШБ при их доле в шихте 20 %. Выявлено, что окатыши с прочностью 350–400 Н/окатыш, отвечающей требованиям сталеплавильного передела, можно получить, перемешав предварительно шлам ЦПШБ с обожженным доломитом в соотношении 4 : 1. Без него прочность образцов снижалась даже при удвоенном расходе вяжущего. Использование для упрочнения шламов ЦПШБ других композиций, включая содо-шлаковые (1,5 % соды + 14 % ДШП), обожженный доломит (12 %), смесь извести и содо-шлакового вяжущего (до 22 %), дало весьма неудовлетворительные результаты (на уровне исходных гранул). Применение магнезиально-шлаковых вяжущих (7 % ОМ + 5 % ДШП + 0,7 % соды) к более замасленным материалам (СПЦ 1 с 16 % масла) также дало низкую прочность. Таким образом, лишь в некоторых случаях магнезиально-шлаковое вяжущее может исключить механическую активацию окалинмаслосодержащих осадков, однако этот вариант имеет недостатки. В частности, невелик запас прочности окатышей. Кроме того, вся масса

железорудного техногенного сырья по мотивам прочности и замасленности пригодна только для сталеплавильного передела.

Последующие опыты по окомкованию замасленных шламов провели с механической активацией шихты. Они показали, что обожженный доломит, как и при упрочнении незамасленных шламов, удовлетворительно упрочнял пробу СПЦ 2 (400 Н по режиму P_9+EC_7), при добавлении к которой 30 % мартеновской пыли (наиболее гидравлически активного материала) показатели твердения снижались до 170–270 Н/окат. Использование магнезиально-шлакового вяжущего оптимального состава и расхода (7 % ОМ + 5 % ДШП + 0,7 % соды) позволило достичь прочности окатышей на уровне 650 Н (режим P_9+EC_7) независимо от типа шихты. Следовательно, в окатышах с 6,0 % масла она не уступает наблюдаемой в образцах из незамасленной шихты.

Труднее оказалась задача окомкования более замасленных шламов: ПШБ (8 % масла) и СПЦ 1 (16 %). Даже удвоенный расход вяжущего не позволил получить прочность окатышей из шламов ПШБ, превышающую 300 Н, и лишь добавление 30–50 % колошниковой пыли решило эту задачу. Прочность по режиму P_9+EC_7 составила более 600 Н, а по режиму P_9+C_{200} достигла 870 Н. Для еще более замасленной пробы СПЦ 1 наряду с введением колошниковой пыли потребовалась суточная выдержка замасленной части с вяжущим перед окомкованием, что обеспечивало прочность окатышей ~ 500–600 Н (Лотош..., 20002, №12).

Таким образом, подобран состав композиций и технических приемов, позволяющих окусковывать сильно замасленные техногенные продукты НТМК. Механические характеристики окатышей отвечают требованиям как сталеплавильного, так и доменного переделов.

12.4.3. Осадки сточных вод

Автором совместно с Центром научно-технического творчества молодежи разработана технология безобжигового окускования осадков промливневых стоков Уральского компрессорного завода (УКЗ).

В системе оборотного водоснабжения УКЗ имеет очистные сооружения промышленных и поверхностных сточных вод, в процессе обработки которых получают плавающие маслоотходы и следующие виды осадков:

— осадок сточных вод, получаемый на станции нейтрализации при их обработке реагентным методом;

— осадок, образующийся при отстаивании в резервуаре-накопителе промышленных и поверхностных сточных вод, содержащих взвеси и нефтепродукты;

— осадок из отстойников с электрокоагуляторами для доочистки сточных вод после резервуара-накопителя.

Окускование осадков предполагалось брикетированием или окомкованием. На основе анализа свойств различных типов безобжиговых окатышей и брикетов, используемых в металлургии, были сформулированы требования к окомкованному продукту: прочность на сжатие окатышей — 300–500 Н/окатыш при диаметре 10–25 мм и 4 МПа для брикетов размерами не более 40 мм (разд. 8.10).

Принципиальная технологическая схема утилизации осадков показана на рис. 12.10.

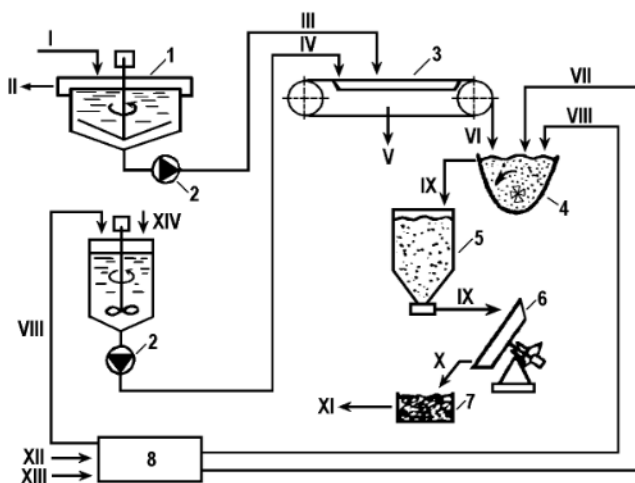


Рис. 12.10. Технологическая схема утилизации осадков

1 — сгуститель осадка; 2 — насос; 3 — ленточный фильтр; 4 — смеситель; 5 — бункер с питателем; 6 — тарельчатый окомкователь; 7 — контейнер с окатышами; 8 — оборудование для дробления и помола извести и шлака

I — исходная смесь осадков; II — слив сгустителя; III — сгущенный осадок; IV — суспензия ФВВ; V — фильтрат; VI — смесь обезвоженных ФВВ и осадка (кек); VII — молотая негашеная известь; VIII — молотый шлак; IX — шихта на окомкование; X — окатыши-сырцы; XI — упрочненные окатыши; XII — известь негашеная; XIII — шлак; XIV — техническая вода

В смесь, подлежащую утилизации, входят три вида осадков. Первый образуется при очистке сточных вод гальванического участка, содержащих Cr, Cd, Ni, Cu, Zn, Ti, Fe, минеральные кислоты, щелочи и другие компоненты. Эти сточные воды обрабатывают железным купоросом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и едким натром NaOH . Образующийся осадок представляет собой суспензию гидроксидов металлов. Второй вид осадков получают при первичном отстаивании промышленных и поверхностных сточных вод и содержит твердые частицы, минеральные масла, органические вещества. Третий вид осадков выделяется при совместной электрокоагуляционной обработке с использованием стальных электродов всех указанных предварительно очищенных сточных вод.

Хорошо усредненная по составу смесь осадков I поступает в сгуститель 1. Слив II сгустителя возвращается в систему оборотного водоснабжения, а уплотненный осадок III насосом 2 направляется на ленточный фильтр 3 для обезвоживания. На этот же фильтр также подается суспензия фильтровального вспомогательного вещества (ФВВ) IV, образующая после ее обезвоживания на фильтровальной ткани предварительный намывной фильтрующий слой, через который фильтруется смесь осадков III. Фильтрат суспензии и осадков V отводится в оборотную систему, а кек VI — обезвоженная смесь ФВВ и осадков, поступает в валковый смеситель 5 периодического действия, куда дозируют вяжущие добавки VII — молотую негашеную известь и VIII — молотый ваграночный шлак. После перемешивания шихту IX из смесителя 5 выгружают в бункер с питателем 6. Из него шихта непрерывно поступает на тарельчатый окомкователь 7. На его вращающейся тарели формируются сферические окатыши-сырцы X и пересыпаются в контейнер 8 для хранения и последующего упрочнения различными способами.

Для исследования брали смесь вышеперечисленных осадков в равных долях. Ее предварительно отфильтровывали. Исследование физико-химических свойств показало, что дисперсная фаза осадков представлена тончайшими частицами: содержание фракций -43 мкм составляет 98 %. Внешняя удельная поверхность ее, определенная методом воздухопроницаемости по прибору ПСХ-4, находится в пределах $790\text{--}1920 \text{ м}^2/\text{кг}$. Влажность отфильтрованных осадков составляет 72–84 %. Максимальные молекулярная и капиллярная влагоемкости осадков были соответственно 40–59 и 130–257 %.

Экспериментально установлено, что отфильтрованные осадки непосредственно не могут быть окускованы, т.е. окомкованы в окатыши или брикетированы, по той причине, что из них выдавливается значительное количество воды совместно с дисперсной фазой. Удовлетворительное брикетирование их возможно лишь после подсушки до содер-

жания влаги 17–45 %. Однако достигаемая при давлении прессования 10–50 МПа прочность брикетов на сжатие составляет только 2–3 МПа, т.е. недостаточна.

В качестве добавки, снижающей влажность отфильтрованного осадка и повышающей прочность окускованного продукта, применили негашеную известь с содержанием СаО 82 %. Результаты опытов показали, что для достижения уровня влаги, при котором материал может быть сбрикетирован, потребовался высокий процент извести (60–80 %).

В опытах по окомкованию молотую известь смешивали с отфильтрованным осадком, где она гасилась содержащейся в осадке влагой. Смесь брикетировали или окомковывали и далее упрочняли пятью различными способами: естественной сушкой (ЕС) на воздухе в течение 3–7 суток; нормальным твердением (НТ) в воздушно-влажной среде при обычных температурах (20 °С) продолжительностью до 28 суток; сушкой (С) в течение 1–1,5 ч при температуре 150–200 °С; тепло-влажностной обработкой, т.е. пропаркой (П), при относительной влажности, близкой к 100 %, и температуре 80–90 °С длительностью 8 часов с последующей сушкой в течение 1,5 ч при 200 °С.

С целью сокращения расхода извести были выполнены эксперименты с использованием шлакоизвесткового вяжущего — ваграночного шлака этого же предприятия, ваграночного шлака Синарского трубного завода и доменного шлака Челябинского металлургического комбината (табл. 12.11).

Таблица 12.11

Прочность на сжатие (МПа) брикетов из осадков при использовании шлакоизвесткового вяжущего

Вид шлака	Режим упрочнения брикетов						
	С	ЕС ₃	ЕС ₇	НТ ₇	НТ ₂₈	П	П + С
Ваграночный шлак машиностроительного предприятия	1,9	3,8	4,1	2,9	3,5	3,1	6,5
Ваграночный шлак Синарского трубного завода	2,9	4,5	5,0	3,1	3,1	4,0	6,4
Доменный шлак	3,1	4,5	4,4	3,2	3,8	5,2	7,4
Примечание: индексы при обозначении режима твердения обозначают его продолжительность в сутках							

Как видно из таблицы, ввод шлака, несмотря на существенное снижение расхода извести (до 30 %), повышает прочность брикетов. Наиболее эффективным оказался режим ускоренного твердения П + С, но необходимая прочность достигалась и в режиме естественной сушки через 3–7 суток.

Опыты по окомкованию тех же смесей показали, что окатыши-сырцы влажностью 18 % и диаметром 12–14 мм отличаются высокими механическими характеристиками. Прочность на сжатие окатышей-сырцов составляла 42 Н. Они выдерживали до разрушения более 100 сбрасываний с высоты 0,3 м и более 20 — с 1,0 м. После ускоренного твердения по режиму П + С в течение 8 + 1 часов прочность достигала 570 Н, после режимов ЕС₇ и ЕС₁₄ — 440 и 500 Н соответственно. Прочность таких окатышей при нагревании до 900 °С остается на уровне исходной, а при более высокой температуре возрастает за счет процессов усадки и спекания.

В результате введения указанных добавок шлакоизвесткового вяжущего (при оптимальном соотношении по прочности) окатыши содержат, %: 16,1 — оксидов железа, 32,5 — кремнезема, 13,6 — глинозема, 26,4 — оксида кальция, 8,5 — веществ, удаляемых при прокаливании, порядка по 0,1 — оксидов фосфора, хрома, никеля, меди, цинка, кадмия, углерода и серы.

Поскольку окатыши по всем своим свойствам — истираемости, восстановимости, прочности, отвечают металлургическим техническим требованиям, наиболее целесообразно их переплавлять в имеющейся на данном предприятии ваграночной печи, добавляя их в состав загружаемых в печь материалов. При плавке органические вещества будут сгорать совместно с технологическим топливом — коксом. Металлы — хром, никель и прочие, переходят в расплав чугуна, а неметаллические компоненты — силикаты, алюминаты, известь и другие войдут в ваграночный шлак. Другим вариантом утилизации окатышей, учитывая их высокие прочностные свойства при насыпной массе 1,0–1,1 т/м³, является использование в качестве инертного заполнителя железобетонных изделий.

В том случае, когда намечается хранение окатышей в отвалах промышленных отходов, их санитарная безопасность может быть повышена путем нанесения на их поверхность водонепроницаемой оболочки, например из тех же связующих компонентов, путем повторного окатыwania.

Утилизация осадков проливневых стоков по данной технологии предлагается впервые (Галкин...) В мировой металлургии аналогов нет.

12.5. Сернистые железорудные концентраты

Одним из основных недостатков безобжигового окускования считают невозможность удаления серы (Коротич, 1978). Вместе с тем известны способы низкотемпературного ($500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) хлорирующего обжига, позволяющие в сочетании с последующим выщелачиванием очистить исходные материалы от примесей цветных металлов и серы (Комплексное..., 1963). Частичная десульфурация имеет место и при окислительном обжиге сульфидных материалов, применяемом на заводах цветной металлургии. Известно также термохимическое разложение сульфатов с переводом серы в газовую фазу газообразными восстановителями: водородом, окисью углерода (Печковский...; Ложкин), генераторным, природным газом (Беркман...) и т.п. Во всех рассмотренных случаях это осуществляется при температурах, сопоставимых с температурами сушки с подогревом в методе ускоренного твердения. В связи с изложенным выполнены поисковые исследования по выяснению возможности низкотемпературной десульфурации различных железорудных материалов. В них использовали магнетитовый концентрат Северопесчанского месторождения, пиритный огарок Кировградского медеплавильного комбината и другие материалы (состав см. в приложении 1, строки 25, 26). Далее излагаются в основном данные по Северопесчанскому концентрату.

Известно, что обычно в железорудном сырье железо представлено гематитом, магнетитом или сидеритом, пустая порода — карбонатами и оксидами кальция, магния, кремния, алюминия, а сера — пиритом и пирроотином. С точки зрения процессов низкотемпературной десульфурации поведение этих соединений сводится к следующему.

В окислительной атмосфере окисленные соединения Fe (магнетит, сидерит) в интересующем нас интервале температур ($500\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) переходят в гематит и магнезиоферрит. Высший сульфид (пирит) разлагается на FeS и элементарную серу, которая затем окисляется до SO_2 , а в присутствии Fe_2O_3 до SO_3 (Есин...; Смирнов...). Однако окисление сульфидов Fe и элементарной серы в желозорудной шихте отличается тем, что продукты реакции могут взаимодействовать с компонентами руды (Смирнов...). Так, SO_3 способен поглощаться оксидами и карбонатами Ca, Mg и Fe с образованием соответствующих сульфатов. Кроме того, элементарная сера может поглощаться оксидами Ca и Mg с образованием сульфидов этих металлов.

В восстановительной атмосфере (в токе метана) элементарная сера также поглощается оксидами Ca и Fe. Образующиеся сульфиды вновь могут разлагаться в присутствии Fe_2O_3 , выделяя элементарную серу.

В отличие от сульфидов, сульфаты Са, Mg и Fe в восстановительной атмосфере неустойчивы и разлагаются с образованием H_2S (Беркман...) Они также разрушаются в присутствии Fe_2O_3 . Большое значение для обессеривания может иметь взаимодействие сульфидов и сульфатов Са в восстановительной атмосфере, при котором образующаяся элементарная сера удаляется в газовую фазу.

Из изложенного следует, что сульфидная сера железорудного сырья при окислительном обжиге переходит в основном в сульфатную, которая в восстановительной среде разлагается и переходит в газовую фазу в виде сероводорода. В присутствии гематита в восстановительной атмосфере сера (в виде элементарной) удаляется и из сульфидов, и из сульфатов. Этот вывод лежит в основе нового способа низкотемпературного обессеривания железорудных материалов: термообработка вначале в окислительной атмосфере для частичного перевода серы в сульфатную форму, а затем в восстановительной с целью дополнительного обессеривания (А. с. 539969, СССР).

Аналогичные выводы получены при термодинамических расчетах с использованием в качестве восстановителя водорода (Ефремова).

12.5.1. Результаты низкотемпературной десульфурации

По данным минералогического и химического анализов северопесчанского концентрата, сера в концентрате на 80 % представлена пирротинном, на 18 % — пиритом, и на 2 % — халькопиритом и сфалеритом.

Опыты по обессериванию проводили при 400–900 °С. Схема установки представлена на рис. 12.11. Навеску железорудного сырья (30–40 г) в кварцевой трубке (1) диам. 25 мм помещали в печь (2), нагревную до 500–900 °С. Снизу через трубку продували воздух и/или восстановитель (метан, водород) со скоростью 45 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Температуру слоя материала фиксировали термопарой (3). Для предотвращения высыпания навески в реактор помещали также насыпку из битого кварцевого стекла. В твердом остатке определяли серу общую, сульфидную и сульфатную (по ГОСТ 12741-67), а в газовой фазе — сернистый ангидрид (Авдеева...) Результаты опытов приведены в табл. 12.12.

В окислительной атмосфере при повышении температуры от 500 до 900 °С за 45 мин содержание серы в концентрате снизилось с 0,29 до 0,12 % (максимальная степень десульфурации 65,6 %). Увеличение продолжительности обработки до 2-х часов несущественно повышало обессеривание. Остаточная сера была в основном представлена сульфатной, что свидетельствует о заметном развитии процесса сульфатизации (табл. 12.12, строки 1-11).

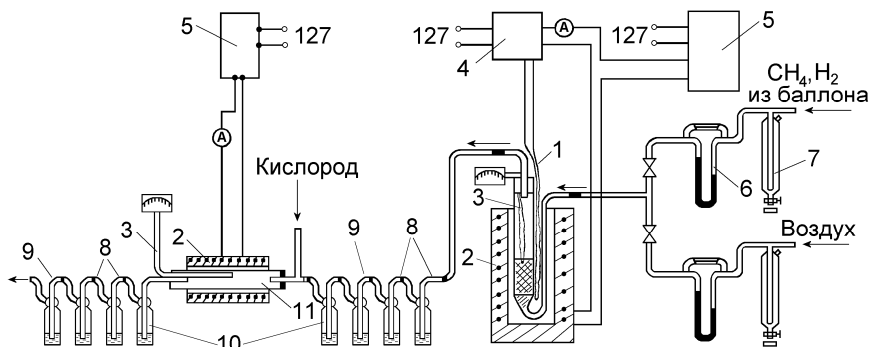


Рис. 12.11. Схема лабораторной установки удаления серы из железорудного сырья

1 — кварцевый аппарат; 2 — печь сопротивления; 3 — термопара; 4 — потенциометр ЭПД-107; 5 — трансформатор; 6 — реометр; 7 — маностат; 8 — дренсель с 0,05 NJ_2 ; 9 — дренсель с KJ ; 10 — дренсель пустой; 11 — реакционная трубка для сжигания COS и CS_2

Еще меньшую степень десульфурации получили при обработке концентрата в токе пропана (там же, строки 13—17) и природного газа (там же, строки 19—27). Почти вся оставшаяся сера была сульфидной, так как сульфатная, очевидно, разлагалась восстановителем.

Введение в концентрат 5 % хлористого аммония резко повысило степень десульфурации во всех средах. При 400°C после 45 мин обработки на воздухе она увеличилась до 77 % (табл. 12.12, строка 12), а в токе природного газа за 15 мин составила 80 % (там же, строка 28). Достигнутое при этом остаточное содержание серы (0,07—0,08 %) вполне допустимо в железорудных материалах, предназначенных для доменной плавки.

Химизм процессов десульфурации в присутствии хлористых добавок известен (Смирнов...) Отметим только, что хлорид аммония при нагревании разлагается на аммиак и хлористый водород. Последний взаимодействует с сульфидной серой и переводит ее в газовую фазу в виде сероводорода. По этой причине обессеривание в присутствии хлоринатора в восстановительной среде предпочтительнее, так как в ней сульфатная сера не образуется.

Табл. 12.12

Результаты десульфурации северопесчанского концентрата в окислительной и восстановительной атмосфере

№	Температу- ра, °С	Продолжитель- ность, мин	Хлористый аммо- ний, %	Сера после обра- ботки, %			Степень десульфура- ции, %
				общ.	суль- фат	суль- фид	
1.	Исходный концентрат		—	0,35	0,04	0,31	0,0
2.	400	15	—	0,35	0,12	0,23	0,0
3.	500	45	—	0,29	0,10	0,19	16,1
4.	500	120	—	0,23	0,17	0,06	34,2
5.	600	45	—	0,16	0,15	0,01	54,2
6.	600	120	—	0,15	0,14	0,01	57,1
7.	700	45	—	0,16	0,16	0,0	54,2
8.	700	120	—	0,14	0,14	0,0	60,0
9.	800	45	—	0,13	0,08	0,05	62,9
10.	800	120	—	0,12	0,08	0,04	65,6
11.	900	45	—	0,12	0,05	0,07	65,6
12.	400	45	5	0,08	0,08	0,0	77,0
13.	600	45	5	0,12	0,05	0,07	65,6
14.	800	45	5	0,10	0,06	0,04	71,5
15.	600	30	—	0,33	0,02	0,31	5,7
16.	800	30	—	0,32	0,0	0,32	8,6
17.	900	30	—	0,30	0,0	0,30	14,3
18.	750	30	5	0,09	0,02	0,07	74,6
19.	500	45	—	0,28	0,04	0,24	20,0
20.	500	120	—	0,19	0,04	0,15	45,8
21.	600	45	—	0,34	0,04	0,30	2,90
22.	600	120	—	0,32	0,05	0,27	8,6
23.	700	45	—	0,33	0,02	0,31	5,7
24.	700	120	—	0,30	0,03	0,27	14,3
25.	800	45	—	0,32	0,04	0,28	8,6
26.	800	120	—	0,32	0,05	0,27	8,6
27.	900	45	—	0,29	0,02	0,21	17,2
28.	400	15	5,0	0,07	0,07	0,0	80,0
29.	600	15	5,0	0,02	0,02	0,0	93,0
Примечание: опыты 1–14 — обработка воздухом, 15–18 — пропаном, 19–29 — при- родным газом							

Проверен также двухстадийный способ, который, в соответствии с данными технического решения (А. с. 539969, СССР), должен был повысить эффективность обессеривания железорудных материалов.

Действительно, комбинированная обработка (вначале воздух, а затем природный газ) повысила степень десульфурации, которая при 600–900 °С составила 71–93 % (табл. 12.13, строки 1–6).

Таблица 12.13

Результаты комбинированной обработки северопесчанского концентрата

№	Температура, °С	Добавка, %	Обработка, мин		S _{общ.} после обработки, %	Степень десульфурации, %	Характер восстановительной среды, добавок
			воздухом	в восстанов. среде			
1.	500	—	60	60	0,24	31,4	Природный газ, хлористый аммоний
2.	600	—	20	20	0,10	72,0	
3.	600	—	60	60	0,07	80,5	
4.	700	—	45	45	0,10	71,3	
5.	800	—	30	30	0,08	77,0	
6.	900	—	45	45	0,025	93,0	
7.	500	5	60	60	0,11	68,5	
8.	600	5	45	45	0,07	80,9	
9.	800	5	45	45	0,06	81,5	
10.	900	5	45	45	0,02	93,0	
11.	500	—	60	60	0,22	37,0	Водород
12.	800	—	45	45	0,07	80,5	
13.	900	—	45	45	0,02	95,0	
14.	500	—	60	60	0,15	57,0	Водород и природный газ в соотношении 1 : 1
15.	600	—	45	45	0,07	79,0	
16.	800	—	45	45	0,08	75,5	
17.	900	—	45	45	0,01	96,0	
18.	500	5	30	30	0,15	57,0	Природный газ, хлористый водород
19.	500	5	60	60	0,10	71,4	
20.	800	5	45	45	0,05	86,5	
21.	900	5	45	45	0,02	95,0	
22.	500	5	60	60	0,17	51,5	Природный газ, 5 % воды
23.	600	5	45	45	0,07	80,0	
24.	800	5	45	45	0,08	77,0	
25.	750	—	45	45	0,15	57,0	Обработка вначале природным газом, затем воздухом

Содержание серы порядка 0,1 % при 600 °С получили уже через 40 мин. Увеличение продолжительности до двух часов несущественно способствовало её удалению. Результаты несколько улучшились при замене природного газа водородом (там же, строки 11–13) или смесью природного газа и водорода, взятых в соотношении 1 : 1 (там же, строки 14–17), что объясняется их большей восстановительной способностью (Чижигов...; Ростовцев).

Изменение последовательности обработки (природный газ, воздух) не дало эффекта в сравнении с окислительным обжигом (сравнить табл. 12.12, строки 8, 10 и табл. 12.13, строка 25). Это показывает, что порядок её должен быть определенным (вначале окислительная, затем восстановительная атмосфера).

Введение хлорирующих добавок и паров воды при комбинированной обработке не дало дополнительного эффекта в сравнении с обычной окислительной или восстановительной (сравнить табл. 12.12, строки 12–14, 28, 29, и табл. 12.13, строки 18–20, 22–25).

При десульфурации пиритного огарка выявлены определенные особенности, обусловленные наличием в его составе высокого содержания сульфатной серы. Это предопределило предпочтительность для огарка не окислительной, а восстановительной атмосферы. Повышение температуры от 500 до 900 °С увеличивало степень удаления серы в восстановительной среде за 45 мин с 48 до 85 %. При продолжительности обработки более 45 мин она изменялась незначительно. Содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ возрастало при этом с 46 до 56 % вследствие восстановления гематита. Введение хлоринаторов (хлористых кальция и магния в 5–10 кратном избытке против необходимого для хлорирования цветных металлов) повышало десульфурацию пиритных огарков (через 45 мин при 600 °С более 90 %).

Таким образом, результаты опытов по обессериванию, в принципе, согласуются с данными термодинамического анализа (А. с. 539969, СССР; Савинкова...; О низкотемпературном...)

12.5.2. Получение окатышей

Конечная цель работы по низкотемпературной десульфурации заключалась в выявлении возможности очистки от серы окатышей ускоренного твердения на второй стадии термообработки (сушка). Результаты исследований на окатышах из северопесчанского концентрата приведены в табл. 12.14 (схему установки см. на рис. 12.11). Охлаждение окатышей проводили в восстановительной среде до комнатной температуры.

Таблица 12.14

Результаты десульфурации окатышей из северопесчанского концентрата

№	Температура, °С	Обработка, мин		Сера после обработки, %			Десульфурация, %	Прочность окатышей, Н		Характер восстановительной среды, добавок
		воздухом	восстановителем	общ.	сульфат	сульфид		исходная	конечная	
1.	—	—	—	0,39	0,08	0,31	—	550	—	
2.	—	—	—	0,45	0,15	0,30	—	960	—	
3.	400	—	60	0,31	0,09	0,22	20,5	550	830	Метан
4.	700	—	60	0,33	0,14	0,19	15,3	550	140	
5.	600	45	45	0,16	—	—	58,9	550	1280	Метан
6.	600	45	45	0,15	—	—	66,7	960	1240	
7.	600	60	60	0,13	—	—	71,4	960	1920	
8.	700	45	45	0,14	—	—	64,0	550	660	
9.	800	45	45	0,16	—	—	64,5	960	768	
10.	900	45	45	0,17	—	—	56,5	550	884	
11.	500	45	45	0,14	—	—	69,0	960	553	Метан, 5 % хлористого аммония
12.	800	45	45	0,02	—	—	97,0	960	322	
13.	400	45	45	0,29	0,12	0,17	25,6	550	668	Метан, 5 % хлористого водорода
14.	600	45	45	0,16	—	—	58,9	550	1170	

Примечание: связка в исходных окатышах: 10 % ПЦК (№1), 9 % портландцемента (№2)

Как видно, комбинированная обработка в течение 1,5–2,0 ч при 600 °С позволила убрать серу из окатышей на 60–70 %. Её содержание снизилось с 0,39–0,45 % до 0,13–0,16 % (табл. 12.14, строки 5–7). Десульфурация концентрата в указанных условиях была выше, составляя 77,0–80,5 % (табл. 12.13). Снижение степени обессеривания при повышении температуры до 800–900 °С (табл. 12.14, строки 9, 10) обусловлено развитием усадки образцов (подробнее см. гл. 9). Степень десульфурации при двухстадийной обработке с использованием хлорирующих добавок составила при 500–600 °С 59–69 % (табл. 12.14, строки 11, 14).

Прочность окатышей при двухстадийной термообработке существенно изменялась. При 600 °С она увеличивалась более чем вдвое, при 700–800 °С снижалась, а при 900 °С вновь повышалась (объяснения см. в разд. 9.6 и 9.7). Из установленной зависимости выпадает опыт с

хлористым аммонием (табл. 12.14, строка 11), в котором зафиксировано снижение прочности при 500 °С (верхний слой окатышей отслаивался).

На основании выполненных исследований предложен прием введения хлорирующих добавок в шихту при двухстадийной обработке. Поскольку они снижают прочность окатышей при пропарке (разд. 8.11), их вводят после этой стадии, погружая окатыши в раствор хлоридов с температурой 60–100 °С, а затем высушивая, что увеличивает прочность и степень десульфурации образцов (А. с. 606516, СССР).

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают принципиальную возможность низкотемпературной десульфурации безобжиговых окатышей, совмещенной с их упрочнением, например, на стадии сушки в методе ускоренного твердения.

12.6. Сульфидные материалы

Метод ускоренного твердения применительно к окускованию сульфидных материалов первоначально был опробован на шихтах для медно-серной плавки.

При упрочнении проверяли три типа связок: портландцемент, портландцементный клинкер и технически чистую окись кальция (96 % CaO). В рудной части использовали медный концентрат Медногорского медно-серного комбината (ММСК) и циклонную пыль конвертеров (состав материалов см. приложение 1, строки 28, 29).

В опытах по окомкованию сульфидных концентратов с известью заданное количество технически чистой окиси кальция гасили, добавляя 75 % воды, гашеную известь перемешивали с рудной частью, вводя еще 12 % воды от массы последней. Влажную шихту активировали в стержневой мельнице, а затем пропускали через сито с размером отверстий 1,0 мм. При такой влажности часть шихты иногда схватывалась в отдельные комки, которые только частично удавалось растереть. При снижении влажности шихты схватывания ее не наблюдали. Окомкование сопровождалось иногда слипанием окатышей. Исходная их прочность на сжатие составляла более 20 Н, а на сбрасывание с высоты 300 мм — более 25 раз. Окатыши упрочняли пропаркой при 95 °С с последующей сушкой при 200 °С в течение 1 ч. Основные результаты опытов представлены в табл. 12.15.

Оптимальная продолжительность пропарки составила 2 ч, ее увеличение до 6 ч не повысило прочности комков, составлявшей, как правило, 160–250 Н. После последующей сушки с подогревом прочность пропаренных окатышей достигала 450–650 Н. Она несколько снижалась при уменьшении количества извести в шихте. Присутствие в ших-

те 9–35 % мелкой конвертерной пыли снизило прочность комков с 530 до 400 Н. Окатыши из пыли и извести имели прочность 200 Н. Прочность окатышей из неактивированной шихты была в 3 раза меньше.

Таблица 12.15

Результаты упрочнения окатышей на гашеной извести ($d_{\text{окат.}} = 14\text{--}16$ мм)

Состав шихты, вес. %			Прочность окатышей, Н				
Сульфидный концентрат	Циклонная пыль (мелкая)	Известь в пересчете на СаО	Сырые	Пропарка при 95 °С, ч			Сушка (1 ч при 200 °С)
				2	4	6	
80,0	—	20	26,0	220	245	220	650
83,5	—	16,5	23,4	175	205	—	615
87,0	—	13,0	23,2	155	180	—	600
87,0	—	13,0	18,7	—	180*	—	535
89,0	—	11,0	21,2	—	165*	—	510
91,0	—	9,0	21,0	—	175*	—	460
91,0	—	9,0	20,6	—	100*	—	335
78,3	8,7	13,0	23,5	—	160*	—	375
69,6	17,4	13,0	25,8	—	180*	—	435
60,9	26,1	13,0	24,6	—	175*	—	370
52,2	34,8	13,0	26,3	—	160	—	410
43,5	43,5	13,0	18,0	—	110	—	300
34,8	52,2	13,0	16,9	—	135	—	290
—	80,0	20,0	32,5	< 40	75	135	195
* Пропарка 3 ч							

Часть опытов выполнена с промышленной известью. В целом результаты оказались аналогичными изложенным. Особенность использования заводской извести заключалась в более медленном ее гашении, что приводило к разрыву гранул при пропарке. Гашение извести при температуре 60–100 °С в течение 0,5–1,0 ч ликвидировало разрыв пропариваемых гранул.

Окомкование медного концентрата в смеси с 9,0 % портландцемента (удельная поверхность 4000 см²/г по прибору ПСХ-4) сопровождалось разогревом шихты. Прочность исходных окатышей диаметром 16–18 мм составила 100 Н, они выдерживали более 25 сбрасываний с высоты 300 мм. Однако после 2–6 ч пропарки прочность комков достигала только 135–145 Н, а после 1 ч сушки при 200 °С — 240 Н.

Окомкование тонкой фракции конвертерной пыли с 10–16 % портландцементного клинкера дало неудовлетворительные результаты. Окатыши после 6 ч пропарки имели прочность 50–70 Н.

Выполнен ряд опытов по окомкованию шихты, состоящей из смеси концентрата и медной руды Николаевского месторождения, взятых в отношении 4 : 1 и 2 : 1. Руду вводили в шихту как до, так и после активации. Прочность окатышей с 10–15 % извести после 3 ч пропарки с последующей сушкой в течение 1 ч при 200 °С во всех случаях составила 190–250 Н.

В процессе исследований был разработан новый вариант ускоренного твердения, учитывающий особенности медных сульфидных материалов. Его отличие состоит в том, что на стадии тепловлажностной обработки поддерживают меньшую влажность среды, чем при упрочнении железорудных концентратов, сочетая тепловлажностную обработку с медленной сушкой. Вначале термообработку проводят фильтрацией горячего газа через слой окатышей, нагревая их до 70–100 °С и удаляя 10–30 % влаги, затем термообработку ведут без фильтрации при 70–150 °С до содержания влаги 2–4 % (абс.), а потом вновь продолжают ее с фильтрацией газа при 150–500 °С до влажности 0,01–1,0 % (А. с. 560920, СССР).

Новый вариант ускоренного твердения проверен в укрупненно-лабораторных условиях при окомковании рядовых сульфидных медных концентратов ММСК и Среднеуральского медеплавильного завода. Окатыши-сырцы диаметром 16–18 мм и влажностью 10 % вначале нагревали воздухом с температурой 150–300 °С, фильтруя его через слой высотой 150 мм со скоростью 0,8–2,0 м³/(м²·с) в течение 3–5 мин. За это время окатыши нагревались до 80 °С при потере 2–3 % воды. Затем фильтрацию газа прекращали, окатыши нагревали за 20–25 мин до 120–150 °С, при этом их влажность снижалась до 2–4 %. Далее начинали сушку, просасывая через слой окатышей воздух температуры 200 °С еще в течение 5–10 мин. В результате влажность окатышей составила менее 1 %, а их прочность достигала 550–600 Н, что для этого вида сырья, как показывает металлургическая оценка, является весьма хорошим результатом (раздел 9.6). Общая продолжительность упрочнения по разработанному способу составила всего 30–35 мин.

В 1978 г. новый способ безобжигового упрочнения внедрен на медно-серном комбинате для окомкования сульфидных концентратов, загружаемых в качестве холодных присадок в конвертер (Промышленные...; Лотош..., 1980, №4). В помещении брикетной фабрики комбината смонтирована установка, в состав которой входит барабанный окомкователь (d x L = 1,5 x 4,5 м, частота вращения 11 мин⁻¹) с системой грохочения окатышей и возврата мелкой фракции, а также кон-

вейерная машина длиной 57 м с отопительными агрегатами. Производительность установки до 10 т окатышей в час. В качестве цементной связки используется 5 % гашеной извести, которая перемешивается с концентратом однофазным смесителем. Сырые окатыши (80 % фракции 16–25 мм) с грохота поступают на паллеты конвейерной машины. Готовые окатыши накапливают в бункере, откуда после грохочения подают автомашиной в конвертерное отделение.

На конвейерной машине предусмотрены зоны нагрева окатышей до 70–90 °С, выдержки при этой температуре (камера упрочнения), окончательной сушки.

Процесс окомкования регулируют изменением влажности и количества загружаемой шихты. Оптимальная влажность ее составляет 10,5–14,5 %. При влажности 11,5 % уменьшается прочность окатышей, образуются грязевидные комки, работа грохота ухудшается из-за налипания материалов. Прочность на сжатие сырых окатышей мало зависит от режимов окомкования и составляет 35–50 Н. Окатыши выдерживают более 10 падений с высоты 300 мм. Прочность окатышей перед бункером 150–170 Н. После повышения температуры на второй стадии (1982 г.) прочность окатышей увеличилась до 600 Н.

На установке имеются значительные резервы повышения качества окатышей (внедрение механической активации шихты и соблюдение оптимального температурного режима упрочнения).

12.7. Рудные материалы ферросплавного производства

Институтом «Уралмеханобр» и Лисаковским ГОКом были выполнены исследования по безобжиговому окускованию хромовых руд и концентратов методом ускоренного твердения. Характеристики компонентов шихты для получения окатышей представлены в табл. 10.9 (разд. 10.4.1).

Шихту увлажняли до 4 %, механически активировали в стержневой мельнице 5 мин, окомковывали в барабанном грануляторе (диам. 0,4 м) 30–40 мин. Окатыши крупностью 14–16 мм упрочняли пропаркой при 90–100 °С с последующей сушкой с подогревом до 200–300 °С или естественной соответственно 1 и 7 сут. Ускоренное твердение начинали через 18 ч после окомкования.

Метод ускоренного твердения проще и дешевле, чем автоклавное упрочнение, но он требует более активных связующих добавок, к которым относятся композиции портландцементного типа и шлаковые.

Особенность упрочнения окатышей с ПЦК заключается в необходимости более тонкого измельчения хромового сырья в сравнении с

железородным. Прочность окатышей (табл. 12.16) ускоренного твердения повысилась вдвое при увеличении дисперсности концентрата от 150 до 260 м²/кг, достигнув 1400 Н при 7 %-м расходе ПЦК и его удельной поверхности 380–410 м²/кг. Оптимальная степень измельчения концентрата (260 м²/кг и более) отвечает содержанию классов -53 и -74 мкм свыше 88 и 97 % соответственно. Изменение удельной поверхности ПЦК от 360 до 450 м²/кг (ГОСТ 21043.75) несущественно влияло на прочность окатышей.

Таблица 12.16

Влияние удельной поверхности концентрата на прочность окатышей, полученных различными способами

Удельная поверхность концентрата, м ² /кг	Прочность окатышей, Н						
	Сырые	Пропарка в течение, ч			Пропарка (8 ч) и сушка с подогревом (1 ч)	Пропарка (8 ч) и естественная сушка в течение, сут	
		4	6	8		1	7
150	2,0	—	27	29	70	—	—
213	22	140	340	550	860	720	820
260	25	390	540	660	1400	800	830
280	25	280	500	590	1290	660	840
300	26	570	780	650	1270	950	1030
387	43	530	590	700	1170	970	840
425	36	600	590	790	1530	—	—

Исследования по снижению расхода ПЦК до уровня, обеспечивающего прочность окатышей порядка 700 Н, показали, что в условиях ускоренного твердения такая прочность достигается при добавлении в шихту 3 % ПЦК с удельной поверхностью 500 м²/кг. В этом случае окатыши по химическому составу пригодны для выплавки высоко- и низкоуглеродистого феррохрома. Выявлено также, что, не снижая прочности окатышей, в шихту можно вводить не менее 25 % неизмельченной рудной части, что позволяет сократить энергетические затраты на измельчение концентрата, достигающие 150 кВт·ч/т в условиях опытно-промышленной установки Лисаковского ГОКа. Для корректировки состава окускованного на основе ПЦК продукта допустимо использовать в качестве добавок до 10–15 % извести или известняка, алюмосиликатные, магнезиальные компоненты и др.

При использовании в качестве связующего молотого ПЦК достигается низкая степень разубоживания окатышей нерудными компонен-

тами, реализация процесса упрочнения окатышей при нормальном давлении (в непрерывном режиме), снижение затрат на измельчение части хромового сырья, пригодность окатышей как для выплавки низкоуглеродистого, так и высокоуглеродистого феррохрома.

Результаты исследований по окускованию хромовых материалов со шлаковыми связующими добавками показали принципиальную возможность использования последних. В частности, выявлены удовлетворительные связующие свойства саморассыпающегося шлака, образующегося при выплавке низкоуглеродистого феррохрома Челябинского электрометаллургического завода (приложение 1, строка 57). При 5 %-м расходе химически активированных шлаков прочность пропаренных окатышей достигала 900 Н.

Исследования по упрочнению хромовых окатышей на чисто известковой связке показали, что удовлетворительные результаты возможны лишь при автоклавной обработке (разд. 11.3).

Исследованиями установлена высокая термостойкость хромовых окатышей. Их минимальная прочность (около 700 Н) при нагревании на воздухе до 1200 °С была не ниже первоначальной. Повышение их прочности (1300–2100 Н) при нагревании до 300–600 °С обусловлено удалением цеолитной воды без разрушения структуры окатышей, усадкой образцов, а также образованием дополнительных кристаллизационных контактов. Снижение прочности в интервале температур 700–1000 °С объясняется глубокими кристаллохимическими превращениями в структуре новообразований при удалении из них химически связанной влаги и диоксида углерода. Повторное увеличение прочности образцов при более высоких температурах вызвано протеканием процессов размягчения и спекания окатышей (Лотош..., 1987, №1).

Уралмеханобром и Лисаковским горно-обогатительным комбинатом (ЛисГОК) выполнены исследования и проведены опытно-промышленные испытания по безобжиговому окускованию методом ускоренного твердения флотационного марганцевого концентрата Джездинского рудоуправления. Состав концентрата и требования к окатышам см. в разд. 10.5.

В качестве вяжущего применяли портландцементный клинкер (ПЦК) Сухоложского цементного завода, силикат-глыбу (СГ), известь, сульфитно-дрожжевую бражку (СДБ), некоторые их комбинации.

Кроме метода нормального твердения были опробованы следующие методы упрочнения окатышей: пропарка при 80–90 °С в течение 2–8 ч (П₂ – П₈); ускоренное твердение – пропарка окатышей с последующей их сушкой при 150–200 °С в течение 1,5–2,0 ч (П + С) или при нормальной температуре в течение 1 и 7 суток (П + ЕС₁ и

П + ЕС₇); прямая сушка окатышей-сырцов при нагревании до 150–200 °С (ПС) или естественная на воздухе.

Опыты с применением ПЦК, измельченного до внешней удельной поверхности 400 м²/кг, показали, что при увеличении степени измельчения концентрата от 40 % (исходный концентрат) до 90 % фракции -63 мкм (удельной поверхности соответственно от 82 до 270–324 м²/кг) и расходе вяжущего от 5,0 до 12,0 % прочность окатышей возросла с 160 до 620 Н по режиму П₈ + С. Основной прирост прочности получен при повышении расхода ПЦК от 9,0 до 12,0 %.

Низкую (менее 50 Н) прочность окатышей ускоренного твердения получили при использовании известковой связки. Значительно более высокие результаты достигнуты на ней при автоклавной обработке (разд. 11.3).

В исследованиях с СГ, измельченной до уровня концентрата (1257 м²/кг), ее 5 %-й расход позволил достичь прочности 720 Н при прямой сушке и 950 Н при ускоренном твердении по режиму П₂ + С, хотя прочность пропаренных окатышей была не больше, чем окатышей-сырцов. Более высокие результаты при ускоренном твердении по сравнению с прямой сушкой при незначительной прочности пропаренных окатышей объясняется растворением СГ при пропаривании с образованием гелеобразных частиц, сообщающих дополнительную прочность образцу при последующей сушке (А. с. 1520123, СССР).

Хорошие результаты упрочнения окатышей получены также при применении СДБ в виде раствора или твердого остатка. При использовании раствора плотностью 1,035 г/см³ сырые окатыши с влажностью 7,5 % (расход СДБ по твердому 1,75 %) после сушки при 110 °С достигли прочности 350 Н, а после 3-дневной естественной сушки – 400 Н. При 5 %-м расходе твердого остатка СДБ сушка окатышей при 80–90 °С позволила увеличить прочность до 690 Н, а при 150 °С – до 550 Н. Более высокий результат (880 Н) получен по режиму П₄ + С, хотя после пропарки прочность составляла всего 14 Н.

Трудность использования ПЦК, СГ, СДБ заключается в том, что исходная влажность концентрата высока (до 15 %). Оптимальная влажность окатышей для их последующего эффективного упрочнения должна быть не более 9 %, а для механической активации нужна еще более низкая влажность, т.е. марганцевый концентрат необходимо осушать.

Для осушки концентрата применили негашеную известь в смеси с СГ и твердым остатком СДБ.

Сочетание извести и СГ придало связке ярко выраженные гидравлические свойства, что привело к существенному возрастанию прочности пропаренных окатышей. Оптимальные результаты достигнуты при 5 %-м растворе СГ и 5 % извести: через 4 ч пропарки прочность

превысила 400 Н, а после ускоренного твердения по режиму $P_6 + C$ достигла 740 Н.

При использовании СДБ и извести оптимальные результаты зафиксированы при их расходе соответственно 5 и 7 %, что после сушки при 80 °С позволило получить прочность окатышей, равную 510 Н. Этот вариант наиболее подходит для условий Джекзгаганского рудоправления, т.к. негашеная известь является одновременно флюсующей и осушающей добавкой, а в СДБ содержится 50 % углерода, что частично заменяет топливо в последующем металлургическом переделе. Сера СДБ (5–6 %) не является вредной примесью, т.к. при выплавке ферромарганца не переходит в расплав (Лотош..., 1991, №5).

Предварительные исследования по ускоренному твердению выполнены применительно к окискованию фосфоритовых руд. Исходную руду с крупностью кусков до 15–20 мм загружали совместно с вяжущим в стержневую мельницу, где измельчали до крупности -0,1 мм, а затем окомковывали. Фосфоритовые окатыши с 8,3 % портландцементного клинкера после упрочнения по режиму $P_6 + C_{200}$ (сушка в течение 1 ч) достигли прочности 1540 Н, а на связке из 10 % доменного шлака и 1,5 % углекислого калия — 1180 Н (А. с. 551247, СССР).

12.8. Результаты доменных плавов железорудных окатышей

В нашей стране первая доменная плавка с использованием в шихте безобжиговых (карбонизированных) окатышей, полученных на заводе «Сибэлектросталь», осуществлена в 1974 г. на Белорецком металлургическом комбинате в доменной печи объемом 125 м³ (Использование..., 1975). Все последующие плавки выполнены с безобжиговыми окатышами из обжиг-магнитного концентрата Лисаковского ГОКа.

Первая из этих плавов с участием пропаренных окатышей, полученных в 1975–76 гг. на опытной установке при Кустанайском заводе железобетонных изделий (КЗЖБИ) состоялась в августе 1976 г. Партию массой 2,5 тыс. т проплавили на Косогорском металлургическом заводе в доменной печи № 3 объемом 706 м³. Выбор этого завода обусловлен высоким содержанием фосфора в окатышах, которое при работе доменной печи №3 на литейный фосфористый чугун не ухудшало качества металла. В плавке участвовали Уралничермет, Уралмеханобр и ЛисГОК (Доменная...) Грансостав партии окатышей, поступившей на плавку, был следующим, % масс:

класс, мм	+25	25—15	15—10	5—10	5—0
содержание, %	1,3	12,6	71,7	10,8	3,6

Как видно, после транспортировки на расстояние 2400 км содержание в окатышах мелочи (класс 5—0 мм) составило всего 3,6 %. Это следует признать хорошим результатом, тем более, что окатыши ни до, ни после изготовления не грохотили и хранили на открытом складе 6—8 месяцев, включая зимний период. Испытания по ГОСТ 15137-69, выполненные ОТК завода, дали среднюю величину истирания окатышей 8,6 %. Следовательно, в соответствии с данными лабораторных исследований можно заключить, что высокую механическую прочность имеют окатыши, истираемость которых по ГОСТ 15137-69 (77) не превышает 10 %.

Перед началом опытной плавки доменная печь имела удовлетворительное техническое состояние, выплавляла литейный чугун. Рудная часть шихты состояла из 30 % камышбурунского агломерата (основность $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2,0\text{--}2,2$), 50 % криворожской и 20 % лебединской руд. Содержание железа в шихте составляло 44,52 %.

В первые сутки опытного периода в рудную часть взамен агломерата было введено 15 % окатышей, затем их долю увеличили до 30 %, а агломерат вывели полностью. В последние двое суток опытного периода долю окатышей в рудной части увеличили до 40 %, остальная ее часть состояла из 40 % криворожской и 20 % лебединской руд. Среднее содержание окатышей в железорудной части шихты за опытный период составило 28,7 % при содержании железа 44,96 %. В опытный период ход печи был ровным и устойчивым.

Некоторые технико-экономические показатели работы доменной печи в базовый и опытный периоды представлены в табл. 12.17. Их сравнение показывает, что на протяжении опытной плавки основные технологические параметры (дутьевой и температурный режимы) и, кроме того, система загрузки, уровень засыпки, величина коксовой подачи, расход природного газа незначительно отличались от показателей базового периода. Практически неизменным остался состав шлака; содержание кремния в чугуне повысилось, а серы — снизилось.

Вследствие замены высокоосновного агломерата низкоосновными окатышами резко увеличился расход известняка и доломита. Повышение расхода легкоистираемых известняка и доломита явилось, по-видимому, основной причиной увеличения выноса колошниковой пыли, количество которой возросло с 90 до 101 кг/т чугуна.

Общий перепад давления газа в печи снизился в опытный период с 0,93 до 0,87 атм. При этом произошло перераспределение частных перепадов давления газа по высоте печи. Верхний перепад возрос с

0,297 до 0,302 атм (на 1,7 %), а нижний снизился с 0,633 до 0,568 атм (на 10,3 %), что можно объяснить повышенной истираемостью сырых флюсов в верхней части печи, усадкой и меньшей истираемостью безобжиговых окатышей в ее нижней части. Эти данные свидетельствуют о возможности увеличения количества дутья при сохранении напора в доменной печи.

Таблица 12.17

Основные показатели доменной плавки

Показатель	Период	
	базовый	опытный
Продолжительность периода, сут	10	7
Производительность печи, т/сут, номинальная	678	674
Расход на 1 т чугуна, кг:		
сухой кокс	935	938
агломерат	565	70
криворожская руда	877	793
лебединская руда	441	334
окатыши	—	470
известняк	253	357
доломит	313	357
металлодобавки	248	290
Содержание железа в шихте, %	44,52	44,96
Дутье:		
расход, м ³ /мин	1463	1462
температура, °С	1003	1008
давление, ати	1,10	1,04
Колошниковый газ:		
температура, °С	303	297
давление, ати	0,17	0,17
Содержание, % :		
СО ₂	7,9	8,0
СО	30,6	31,3
Н ₂	4,1	4,6
Содержание в чугуне, %:		
кремний	2,72	2,87
сера	0,024	0,020
фосфор	0,55	0,41
Основность шлака	1,15	1,17
Вынос колошниковой пыли, кг/т чугуна	90	101

Номинальные показатели по производительности печи и расходу кокса в опытный период остались практически без изменений. Однако приведенная к одинаковым условиям плавки по содержанию железа в шихте, расходу сырого известняка и доломита, температуре дутья, давлению газа на колошнике, содержанию кремния и серы в чугуне производительность печи в опытный период возросла на 9 %, а расход кокса соответственно сократился на 8,7 %.

В целом плавка подтвердила установленную за рубежом принципиальную возможность использования окатышей с минеральным вяжущим в доменных печах, что открыло им путь в нашей стране к испытаниям в печах большого объема.

Пропаренные окатыши массой 4 тыс. т ОПУ ЛисГОКа в июне 1981 г. после длительного хранения на открытом складе (получены в 1977—1978 гг.) были отправлены на Карметкомбинат. В испытаниях принимали участие УралНИИчермет, ХМИ АН КазССР, ЦНИИчермет, Уралмеханобр и ряд других организаций.

Окатыши, поступавшие на Карметкомбинат, через вагоноопрокидыватель подавали на закрытый склад аглопроизводства в конусообразный штабель. В бункер доменной печи №4 (объем 3200 м³) окатыши поступали по тракту шихтоподачи протяженностью 2,9 км с 22 перегрузками, имеющими суммарный перепад высот около 145 м (включая бункера). На внешней приемке они имели прочность на сжатие 1060 Н, на удар 81,2 %, на истирание 10,3 %. Как следствие, содержание мелочи в них (кл. 5—0 мм) при прохождении тракта шихтоподачи возросло на 4 %, что близко к величине разрушения обожженных окатышей ССГОКа (3,1 %), имевших прочность на сжатие 2210 Н.

Пропаренные окатыши (состав см. в приложении I, строка 56) были введены в шихту в количестве 20 %. Отклонений в работе печи в течение двух суток их плавки не наблюдалось. Количественные показатели ее не оценивались из-за кратковременности опытного периода.

Таким образом, плавки выявили возможность переработки пропаренных окатышей в доменном переделе.

Испытания на Косогорском металлургическом заводе и Карметкомбинате выявили достаточную механическую прочность пропаренных окатышей, позволяющую транспортировать их без значительного разрушения по весьма трудным трактам. Результаты испытаний в совокупности с данными металлургической оценки (см. разд. 9) послужили основой при разработке технических условий на безобжиговые окатыши последующих доменных плавов: прочность на сжатие 1000 Н и более, истирание 10 % и менее, содержание кл. 10—16 мм 75 % и более.

12.9. Использование метода ускоренного твердения в стране и за рубежом

Принцип ускоренного твердения и его отдельные элементы привлекли внимание отечественных и зарубежных исследователей. Механическая активация рекомендована для повышения качества железорудных обжиговых окатышей (Влияние..., 1983), в способах получения безобжиговых окатышей из хромовых (А. с. 1276676, СССР) и сульфидных (А. с. 1186671, СССР) медных концентратов. Пропарка применена для окучкования железорудных концентратов на связке высокожелезистого цемента (А. с. 414307, СССР; Кузьменко..., 1986; Использование..., 1975, №95). Метод ускоренного твердения проверен применительно к окомкованию сталеплавильных шламов Западно-Сибирского (ЗСМК) и Кузнецкого металлургических комбинатов (Ливенец...) Как следствие была предложена технология производства окатышей из конвертерных шламов ЗСМК, только сгущенных в отстойниках (без дополнительной фильтрации). На Украине получена партия карбонизированных окатышей из шлама карты отстойника Днепропетровского металлургического завода. Автор сообщения считает, что разработанная технология является модулем для металлургического завода и может быть рекомендована для распространения на предприятиях с полным металлургическим циклом (Бобылев). Сушка при температуре более 100 °С принята для доупрочнения карбонизированных окатышей (Пат. 37535, СФРЮ). Общая идея метода ускоренного твердения известна во Франции (Pat. 2092936 и 534738, France); подана заявка, в которой в качестве одного из вариантов предусматривается упрочнение окатышей во влажной атмосфере и их последующая сушка (Pat. 2308688, France) и Австралии (Pat. 469756, Austral). Однако наиболее последовательное развитие заложенные в нем идеи получили в Японии.

Первоначально (1977–1979 гг.) в методе были заявлены способы, предусматривающие ТВО брикетов при температурах 100–500 °С (автоклавную обработку) и последующую сушку их при этих температурах (заявки 52-108916, 53-10508, 55-100940, Япония). В качестве вяжущего предлагалось использование различных разновидностей портландцемента и доменных шлаков. Затем (1978 г.) заявлен способ обработки окатышей в воде, нагретой до температуры 100–500 °С (Pat. 54-160566, Japan), или, иными словами, водотепловая обработка. Лишь в 1980 г. фирма Nippon Kokan запатентовала способ ускоренного твердения, предусматривающий ТВО окатышей паром при температурах ниже 100 °С в атмосфере, состоящей из смеси пара и воздуха, и последующую сушку окатышей при температурах порядка 200–250° С

(Pat. 56-105432 и 57-9841, Japan). Несколько позднее паровоздушная смесь была заменена на паровую (заявка 56-60640, Япония). Технология, созданная этой фирмой в 1979–1981 гг., включает подсушку окатышей-сырцов на портландцементной или шлакоизвестковой связках, последующее их упрочнение тепловлажностной обработкой при 50–100 °С, а затем сушкой при 100–500 °С. В 1981 г. для ее проверки фирма построила опытную установку производительностью 6–10 т/сут окатышей, на которой предусматривается проведение тепловлажностной обработки и сушки в шахтных печах. В первую из них подается смесь горячего воздуха и пара, во вторую — дымовые газы, содержащие до 15 % CO₂ (Иошикоси..., 1979; Хидзюки...; Иошикоси..., 1982, №4, с. 29; Иошикоси..., 1982, №4, с. 30; Фирма NKK...; Непрерывный...; Akiyama...)

Разработанную технологию и оборудование для нее «Ниппон Кокан» запатентовала во Франции (заявки 2504553 и 2541688), Англии (заявки 2097373 и 2114556), ФРГ (заявка 3303164), США (Pat. 4432788 и 4468253, USA). В последней она успешно опробована на установке производительностью 91 т/сут (Despite...) Японские специалисты рассматривают непрерывную технологию ускоренного твердения как наиболее перспективную из безобжиговых методов окускования (Такахаша...)

Технология фирмы «Ниппон Кокан» (NKK-Corac) используется на заводе в Ниигате при производстве марганцевых рудугольных окатышей с последующей их плавкой на силикомарганец (Производство..., 1983, №4459; Иошикоси.... 1983; Иошикоси..., 1984; Ямагучи...) При 40 %-ной доле окатышей (содержание углерода в них 12 %) на электропечи мощностью 25 мВА удельный расход электроэнергии снижается с 3400 до 3250 кВт·ч, а удельный расход кускового кокса уменьшается на 100 кг/т сплава. Помимо «Ниппон Кокан» ускоренное твердение использует фирма «Сумитомо киндзоку коге», разработавшая технологию пропарки брикетов в камерах. После упрочнения их дробят и используют в шихте доменных вечей. В 1981 г. фирмой построена опытная установка, на которой получена партия брикетов (10 тыс. т), проплавленных с положительными результатами на заводе в Вакаяме (Производство..., 1983, №4344).

В нашей стране НЛМК опробовал плавку партии брикетов (2500 т) из конвертерных шламов (65 %), коксовой мелочи (20 %) и портландцемента М500 (15 %). Десятидневные плавки в доменной печи объемом 1000 м³ при среднем расходе брикетов 121 кг/т чугуна выявили снижение производительности (на 5 %), кокса (с 508,7 до 485,5 кг/т) и серы в чугуне (с 0,018 до 0,015 %). Коэффициент замены коксовой мелочью кокса доменной печи составил 100 % (Производственный...)

12.10. Резюме

Метод ускоренного твердения позволяет сократить продолжительность обработки окатышей при нормальном давлении в десятки раз по сравнению с ранее известными технологиями.

В сравнении с автоклавным способом новый метод позволяет осуществить непрерывный процесс упрочнения, снизить стоимость передела и капитальные затраты, заметно упростить технологическую схему и повысить производительность.

Одной из наиболее эффективных связок при ускоренном твердении может оказаться портландцементная. При использовании 5–8 % портландцемента количество вносимого им кремнезема и глинозема, являющихся нежелательными примесями в железорудных окатышах, не превышает их количества, вносимого 1,5 % бентонита при производстве обжиговых окатышей.

Это, а также окисление обжиговых окатышей, отсутствующее в безобжиговых, приводят к тому, что при равной основности содержание железа в безобжиговых окатышах на портландцементной связке не ниже, чем в обжиговых.

Стоимость портландцемента сопоставима со стоимостью извести, а его производство может быть налажено в условиях металлургического предприятия.

Метод ускоренного твердения может быть эффективно использован при окусковании различных железорудных материалов, отходов металлургического производства, руд цветных металлов, хромитовых, фосфоритовых руд и т.п.

Окусование с использованием специальных цементных связок

В данной главе рассмотрены методы безобжигового окусования с более ограниченными, чем рассмотренные ранее, возможностями применения. Особенности их определяются в основном характером используемых связок, чаще всего — цементов специального назначения, которые по той или иной причине не являются столь универсальными, как связки портландцементного и известкового типов. Специальные связки могут использоваться как в рамках рассмотренных наиболее общих методов гидратационного упрочнения (нормальное и ускоренное твердение, автоклавирование), так и в специально для них разработанных способах. Особо в этом ряду стоят способы карбонизации, в которых процесс твердения обуславливается взаимодействием твердой и газообразной фаз. Часть рассмотренных технологий использовалась в промышленных масштабах ранее или подготовлена к внедрению в настоящее время, другие способы имеют ретроспективное значение и полезны при определении возможных путей дальнейшего развития безобжигового окусования.

13.1. Сушка комков на гидроокисных связках

Наиболее многочисленными в этой группе являются способы, основанные на применении гидроокисей щелочноземельных металлов (кальция и магния). Вяжущие свойства извести использованы в ряде методов.

Один из таких способов применяется для брикетирования мелкой медной сульфидной руды. Впоследствии наряду с ним был внедрен автоклавный метод (Малова). Технологическая схема брикетирования представлена на рис. 13.1.

Рудное сырье крупностью до 25 мм из приемных бункеров шихтарника транспортерами подается в барабанный грохот, после которого фракция < 6 мм направляется в рудный бункер смесительного отделения для перемешивания с известью-пушонкой. Последняя получается гашением в реакторах периодического действия, отделяется от пустой породы и направляется в аппарат Шультеза и далее на сито Бурат. Готовая пушонка мельче 2 мм идет в отдельный бункер смесительного отделения.



Рис. 13.1. Схема брикетирования сульфидной медной руды с известью (Малова)

Из бункеров рудное сырье и пушонка, увлажненные до 6–7 %, подаются в бункера под прессами для брикетирования. Брикеты поступают на склад, укладываются в штабеля, сушатся в течение 6–10 сут, а затем направляются через грохот в бункер шихтарного передела металлургического цеха. Прочность брикетов достигает 130–160 кгс/см².

Сушка окатышей из медных сульфидных концентратов на связке из гашеной извести опробована нами. Состав концентратов представлен в гл. 12, там же изложен порядок подготовки шихты к окомкованию. Окатыши-сырцы сушили при 200 °С в течение 1–2 ч. Прочность окатышей крупностью 15 мм составила 40–45 кгс и, судя по данным металлургической оценки, оказалась достаточной для условий шахтной плавки. При испытании методами Линдера и Коротича степень разрушения окатышей не превышала 5,0 %.

Применение извести для упрочнения окатышей или брикетов из железорудных материалов сушкой малоэффективно. Несколько улучшают результаты добавки к извести, из которых наиболее известны хлориды кальция (Pat. 3482964, USA) и магния (Auzies). Упрочнение окатышей при использовании хлористого кальция и гашеной извести происходит за счет образования гидрооксихлоридов кальция, состав которых обычно выражают в виде $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Физико-химические...) Наши исследования по окомкованию шламов доменного производства показали, что введение в шихту 20 % гашеной извести с добавлением

4 % хлористого кальция или соды позволяет после сушки при 200 °С в течение 2 ч получить окатыши диаметром 15 мм прочностью 30–35 кгс. Более эффективной оказалась добавка такого же количества хлористого аммония, позволившая поднять прочность окатышей до 50 кгс.

Способ окускования и сушки материалов на известковой связке с добавлением известняка проверен в полупромышленных масштабах. Смесь из дробленых до определенной крупности руды или окалина (30 %), а также 50 % флюса (известняка) и 20 % молотой негашеной извести после увлажнения с одновременным перемешиванием подавалась на прессование ($P = 250 \text{ кгс/см}^2$), а затем подвергалась интенсивной искусственной сушке, в процессе которой брикеты увлажнялись (Воронов...) Продолжительность сушки при 500 °С составляла 15–30 мин. Готовые брикеты имели прочность около 200 кгс/см² и выдерживали нагрев до 500–550 °С. При более высокой температуре их прочность снижалась в связи с разложением гидрата окиси кальция.

Хорошие результаты получены при упрочнении окатышей известково-нитратными вяжущими (Долганин..., 1974). Термообработка при 400 °С позволила обеспечить значения предела прочности при сжатии порядка 1600–1800 Н при 5 % CaO в шихте. Особенность вяжущих композиций $\text{Ca(OH)}_2 - \text{Ca(NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ состоит в том, что они позволяют окатывать концентрат с исходной влажностью до 15 % при одновременном понижении расхода $\text{Ca(NO}_3)_2$. Известково-нитратные суспензии с отношением $\text{Ca(OH)}_2/\text{Ca(NO}_3)_2$, равным 2, обеспечивали упрочнение окатышей в течение 1 ч.

Наряду со связками на известковой основе определенное распространение при окусковании, главным образом — отходов металлургического производства, получили связки на основе окиси магния, относящиеся к цементам воздушного твердения.

Как известно, основным компонентом магнезиальных цемента является каустический магнезит, т.е. окись магния, полученная помолом магнезита, обожженного при 700–800 °С (Волженский..., 1973). При затворении водой каустический магнезит твердеет медленно, достигая сравнительно невысокой прочности. При затворении же растворами 6-водного хлористого магния или 7-водного сернокислого магния скорость твердения резко возрастает. Для черной металлургии в качестве затворителя более перспективен хлористый магний, не содержащий серы. Прочность магнезиального цемента, затворенного водным раствором хлористого магния плотностью 1,2 г/см³, через 28 сут. твердения на воздухе составляет 300–500 кгс/см² и более. В некоторых системах, например с кварцевым песком, окись и хлорид магния за 2–6 ч создают прочность 150–800 кгс/см² (Соловьева...) Новобразованием в системе, ответственным за прочность, является в ос-

новном оксихлорид магния $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и отчасти гидрат окиси магния (Волженский..., 1973).

Из способов безобжигового окускования, предусматривающих использование магнезиальных цемента, практический интерес представляет один из наиболее ранних, известный как способ Аузиеса. В соответствии с ним к смеси руды, опилок (или коксовой пыли) и извести (или магнезии) прибавляется 10 %-й раствор хлористого магния; масса прессуется, делится на брикеты и сушится (Auzies; Журнал...) Способ опробован при окусковании колошниковой пыли.

В исследовании в качестве добавки к пыли использовали только 0,5–2,0 % хлористого магния, полагая, что имеющаяся в исходном материале окись кальция обеспечит в сочетании с затворителем необходимый процесс твердения. Брикеты после прессования разогревались. По истечении 10 ч твердение обычно заканчивалось, прочность брикетов на сжатие достигала 150 кгс/см^2 (Тюренков). В работе (Stahl...) отмечено, что упрочнение колошниковой пыли идет успешно лишь при наличии достаточного количества кислорода в массе твердеющего материала. В замкнутом сосуде твердение быстро прекращается. Впоследствии способ Аузиеса был предложен для получения окатышей (Пат. 115677, СССР).

Нами способ Аузиеса был опробован для упрочнения окатышей из железорудных материалов. В качестве связки использовали 6,0 % окиси магния марки х.ч. и 4 % 6-водного хлористого магния. Шихту перед окомкованием активировали в стержневой мельнице. После 2-часовой сушки при 200°C окатыши $d = 15 \text{ мм}$ из магнетитовых и обжиг-магнитных концентратов имели прочность порядка 100 кгс, а окатыши из доменных шламов достигали прочности 60 кгс. Прочность окатышей из качканарского концентрата через 1 сут на воздухе достигала 130 кгс.

Недостаток способа Аузиеса заключается в низкой термостойкости окатышей (см. гл. 12). С целью ее повышения нами разработан новый состав связки, состоящей из магнезиального цемента и портландцементного клинкера. Эта связка позволила в результате 2-часовой сушки при 200°C получить окатыши из качканарских магнетитовых концентратов и доменного шлама с прочностью на сжатие соответственно 115 и 75 кгс. Термостойкость их была на том же уровне, что и у обычных обжиговых окатышей.

Известны исследования по использованию для окомкования руд аналогов магнезиальных цемента, из которых наиболее перспективными для упрочнения при обычных температурах представляются хлорид-нитратные вяжущие (Долганин..., 1974; Долганин..., 1973). В магнетитовый концентрат вводили 5,0 % окиси магния, совместно измельченной с концентратом до удельной поверхности $4500 \text{ см}^2/\text{г}$ при отношении окись маг-

ния/концентрат, равном 1 : 2. Шихту окомковывали с добавлением 25–30 % раствора нитрата магния или нитрата магния и хлористого магния. Окатыши диаметром 8–12 мм после твердения в течение 1 сут достигали прочности 50–90 кгс, а через 7 сут. — 75–120 кгс и по некоторым металлургическим свойствам (истираемости, восстановимости и набухаемости) оказались лучше обжиговых окатышей.

В качестве связки используются также гидраты щелочных металлов. По способу, описанному в работе (А. с. 342905, СССР), окатыши, полученные с введением в качестве связующего 5,0 % гидроокисей щелочных металлов, сушат в две стадии: при 150–250 °С в течение 10–60 мин и при 250–400 °С с выдержкой 15–120 мин. По другому способу (Pat. 50–25881, Japan) с этой связкой брикетируют пыль конвертерных и мартеновских печей, а сушку ведут при 100–200 °С.

Из других гидроокисей известно применение гидрата закиси марганца (А. с. 576346, СССР), используемой для брикетирования марганцевых руд и концентратов. Температура сушки брикетов составляет 80–250 °С.

13.2. Метод карбонизации

Этот метод безобжигового упрочнения окатышей основан на том, что связка (кальцит) образуется при взаимодействии гидрата окиси кальция и углекислого газа.

Процесс естественного твердения извести протекает в обычных условиях на воздухе. Однако из-за малой концентрации CO_2 в воздухе (0,03 %) и образования в твердеющем материале корки CaCO_3 диффузия двуокиси углерода внутрь куска затрудняется и процесс карбонизации протекает весьма медленно. Даже при использовании газов с повышенным содержанием двуокиси углерода скорость этого процесса мала. Г.И. Дамская, Н.Ш. Беркман и Б.И. Скачков исследовали искусственную карбонизацию брикетов из мелочи медных пиритных руд, изготовленных с 6,0 % извести-пушонки (Основы..., 1961). Были использованы газы известково-обжигательных печей со средним содержанием 17 % CO_2 (на выходе из карбонизационной камеры содержалось 14,3 % CO_2). Длительность карбонизации при комнатной температуре составляла 25–30 ч, что позволяло поднять прочность брикетов примерно вдвое (с 91 до 173 кгс/см² при усилии прессования 200 кгс/см² и со 145 до 326 кгс/см² при усилии прессования 400 кгс/см²).

Для повышения скорости взаимодействия карбонизацию иногда проводят газом, обогащенным двуокисью углерода, при давлениях его, превышающих атмосферное.

В известном способе Вейса руда увлажняется известковым молоком, формируется в брикеты, которые подвергают двухстадийной обработке углекислым газом: на первой стадии — холодным под давлением, а на второй — нагретым до 90–100 °С и при нормальном давлении (Тюренков; Парфенов). Этот способ был проверен на рудах крупностью 5 мм. Использовали гашеную известь в виде теста (5,5 % в пересчете на сухую), давление брикетирования составляло 400–700 кгс/см². Брикеты вначале обрабатывали холодной углекислотой под давлением 10 ати в течение 3 ч, а затем подогретой углекислотой при 80–108 °С в течение 2–3 ч, после чего они приобретали удовлетворительную прочность (Абрамов...)

В одном из способов упрочнения окатышей обработка газами осуществляется при парциальном давлении СО₂, равном 3,5 ати (Канавец...) Однако повышение давления газов не интенсифицирует процесс взаимодействия до приемлемой степени и, кроме того, усложняет аппаратное оформление, приближая его к автоклавному.

Известен способ карбонизации, отличающийся тем, что с целью повышения механической прочности гранул 10–20 % исходного железорудного материала смешивают с флюсом в соотношении 1 : (0,3–0,5), увлажняют до содержания влаги 40–70 % и подвергают карбонизации газом с содержанием двуокси углерода 8–24 об. %, а затем окомковывают с остальной частью исходного материала (А. с. 534505, СССР)

Предложена также «высокотемпературная» карбонизация. В этом случае карбонизационная камера состоит из двух отделений: первого — для предварительной просушки брикетов нагретым воздухом (100–105 °С) до влажности не более 4–6 % и второго — для карбонизации брикетов в течение 1 ч дымовыми газами (содержание углекислоты 20–25 %) с нагреванием брикетов до 350 °С. Дымовые газы увлажняются в скруббере (Онопrienko...)

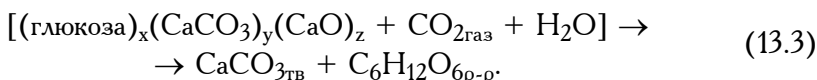
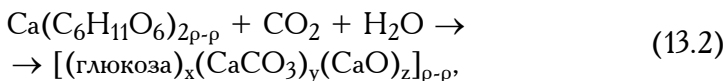
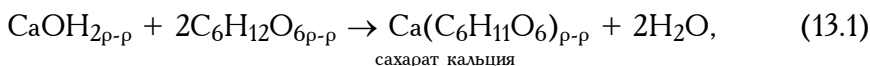
Имеется ряд вариантов совмещения процесса карбонизации с другими способами окускования, обжигом и даже плавкой. Ее предложено применять для предварительного упрочнения продукта при производстве обожженных окатышей (Ярхо...; А. с. 128474, СССР; Pat. 128006, СССР), агломерата (Pat. 128007, СССР), а также металлизированных окатышей (Pat. 3653874, USA).

Для упрочнения сырых окатышей, восстанавливаемых во вращающейся печи, на их поверхность предлагается накатывать влажную смесь, состоящую из рудной пыли, частиц топлива, известкового молока. Упрочнение поверхностного слоя осуществляется непосредственно во вращающихся печах за счет карбонизации извести углекислотой печных газов (Pat. 1186089, GFR).

Один из способов карбонизации предусматривает получение сырых окатышей с добавкой извести и их загрузку в доменную печь, где они могут подвергаться прямому воздействию печных газов, содержащих CO_2 . Предполагается, что таким образом устраняется необходимость карбонизации вне доменной печи (Pat. 1186089, GFR).

Однако значительный прогресс в совершенствовании способов карбонизации был достигнут только с созданием химико-каталитического метода изготовления рудно-топливных офлюсованных гранул, состоящих из железорудных концентратов и недефицитных топлив (Канавец...; Чернышев..., 1965; Гесс-де-Кальве...; А. с. 103142, СССР; А. с. 109011, СССР; Бардин). Этот способ, авторами которого являются П.И. Канавец и В.П. Канавец, в 1954–1959 гг. разработан в Институте горючих ископаемых АН СССР и в Институте металлургии им. А.А. Байкова.

Сущность химико-каталитического метода упрочнения окатышей состоит в том, что взаимодействие гидроокиси кальция и углекислого газа осуществляют в присутствии катализатора, которым служит меласса (отход свеклосахарного производства). Протекающие реакции могут быть выражены следующим образом (Канавец...; Бардин):



Механизм реакции состоит в образовании промежуточных сахарата кальция и коллоидного комплекса с последовательным их разрушением и выделением конечных продуктов. При этом добавка ПАВ (мелассы) приводит к снижению межфазного натяжения на границе твердая фаза — раствор и, следовательно, к уменьшению размеров зародышей новообразований (Мчедлов-Петросян, 1971). Последнее обуславливает мелкокристаллическую, а потому более прочную структуру цементной связки (карбоната кальция).

Для интенсификации реакции карбонизации проводят также активацию окатышей путем раскрытия макропор при подсушке теплым воздухом (100–130 °С) и сохраняют определенную минимальную влажность окатышей, так как карбонизация ускоряется в водной среде. Карбонизация подсушенных окатышей-сырцов проводится при 40–60 °С дымовыми газами, содержащими до 25 % CO_2 и имеющими относительную

влажность 80–90 %. Последнее необходимо для предотвращения высыхания материала, что приводит к прекращению карбонизации.

Химико-каталитический метод производства карбонизированных окатышей проверен на Ново-Тульском металлургическом заводе в опытно-промышленных условиях (Канавец...; Чернышев..., 1965). Принципиальная технологическая схема установки, на которой было произведено около 7000 т окатышей, представлена на рис. 13.2.

Концентрат влажностью 4–10 % и гашеную известь-пушонку (5–7 %) перемешивали в шаровой мельнице, шихту окомковывали на тарельчатом грануляторе ($d = 3$ м) с добавлением до 10 % водного 0,01 %-го раствора мелассы. Окатыши (диаметр 8–16 мм, влажность 6–8 %) подсушивали теплым (110–120 °С) воздухом до влажности 1–3 %, а затем обрабатывали в карбокамере при 50–75 °С в течение 90 мин увлажненным дымовым газом, содержащим 11–14 % CO_2 . Готовые окатыши после грохочения на барабанном грохоте направляли на склад готовой продукции. Производительность установки составляла 2,0 т окатышей в час. Ситовой состав шихты после шаровой мельницы в среднем был следующим:

Фракция, мм	+3,2	-0,25+0,15	-0,15+0,074	-0,074
Содержание, вес. %	3–5	38–43	45–51	8–12

Окатыши содержали, вес. %: 51,7 $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 17,2 FeO ; 56,0 Fe_2O_3 ; 0,60 $\text{Fe}_{\text{мет}}$; 12,0 SiO_2 ; 5,9 CaO ; 0,09 S.

Качество выпускаемых с установки гранул оказалось в целом не слишком высоким, следствием чего явилось большое количество (23–40 %) возврата после карбокамеры. Низкое качество карбонизированных окатышей объяснено существенными нарушениями требований технологии (Чернышев..., 1965). На окомкование поступал концентрат повышенной влажности, что затрудняло его тщательное смешение с известью, а содержание CO_2 в дымовых газах было пониженным (11–14 % вместо требуемых 18–20 %).

Результаты исследований на Ново-Тульском металлургическом заводе были в 1974 г. положены в основу полупромышленных испытаний на опытной установке производительностью до 4 т/ч окатышей (Чернышев..., 1975, №10). Карбонизированные окатыши изготавливали из бурожелезняковых мелких руд, содержащих около 43 % железа и 20 % кремнезема, с добавлением 20 % извести-пушонки. Основным минералом руды являлся гидрогетит. Готовая известь-пушонка имела влажность 1–3 % и содержала 75–85 % фракции -74 мкм. Схема производства окатышей лишь в деталях отличалась от представленной на рис. 13.2.

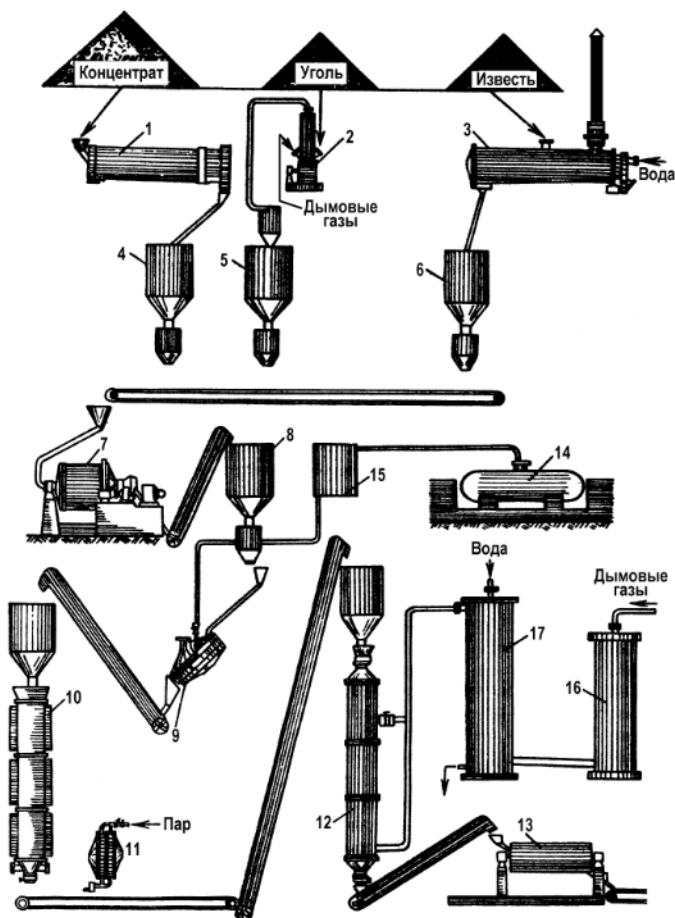


Рис. 13.2. Принципиальная технологическая схема химико-каталитического метода изготовления рудно-топливных офлюсованных окатышей

1 — барабанная сушилка; 2 — шахтная мельница; 3 — известегаситель;
 4—6 — расходные бункеры сухих материалов; 7 — смеситель — шаровая мельница; 8 — расходный бункер смешанной шихты; 9 — тарельчатый гранулятор; 10 — шахтная сушилка для подсушки сырых окатышей; 11 — теплообменник для нагрева воздуха; 12 — карбонизационная камера; 13 — барабанный грохот для контрольного грохочения готовых окатышей; 14 — емкость для катализатора; 15 — бак для приготовления водного раствора катализатора; 16 — теплообменник для охлаждения дымовых газов; 17 — скруббер для увлажнения дымовых газов

Окатыши-сырцы подсушивали на конвейерном сушиле газами с температурой 50–80 °С в течение 1–1,5 ч до влажности 4–6 %. Для карбонизации использовали отходящие газы известково-обжиговой печи (20–30 % CO_2), имевшие при входе в карбокамеру температуру 25–40 °С и относительную влажность 70–80 %. Удельный расход газов составлял около 750 м³/т окатыш. Готовые окатыши содержали более 90 % фракции +8 мм и имели среднюю прочность на сжатие 142 кгс. Механическая прочность окатышей, определенная в барабане по ГОСТ 15137-69, была следующей: прочность на удар 80–95 %, истираемость 5–15 %. Всего было получено около 2100 т окатышей со средним содержанием железа 34,4 % и основностью, равной 0,85.

В дальнейшем в качестве катализатора процесса карбонизации в нашей стране было предложено использовать сульфитно-спиртовую барду в количестве 0,1 % от веса шихты (А. с. 135091, СССР).

За рубежом работы по химико-каталитическому упрочнению железорудных окатышей начаты позднее. Предложены новые каталитические добавки, в качестве которых используют растворимые хлориды, сульфиты и карбонаты различных металлов (Pat. 216498, Sweden; Pat. 3437474 и 2844457, USA), смесь мелассы, глюкозы и отходов сахарной промышленности с хлоридами щелочных металлов (Pat. 2996372, 3215520 и 3382063, USA), элементарную серу (Pat. 3125438 и 3926616, USA), тетраборат натрия или аммония (Pat. 3205063, USA) и т.п. Применение тетрабората позволяет использовать для карбонизации сырые окатыши с содержанием влаги до 15 % вместо обычных 3 % без ухудшения прочности карбонизированных окатышей. Опыты по карбонизации рудной мелочи крупностью -2,3 мм, содержащей 5 % окиси кальция, показали, что наиболее прочные окатыши получают при содержании тетрабората натрия в смеси 0,12–0,60 % и содержании влаги в сырых образцах 6–15 %. Способы производства на карбонатной связке рудо-флюсо-топливных окатышей предусматривают введение в шихту от 1 до 35 % углеродсодержащего материала в виде угля, кокса, графита, угольной пыли и древесного угля (Pat. 3437474, 3382063, 3617254 и 3370936, USA).

В США разработан способ карбонизации окатышей, в котором взаимодействие гидроокиси кальция с углекислым газом происходит при более высокой температуре (128 °С) (Еремеева...). Кроме того, в 1966 г. проведены исследования по производству окатышей из тонкоизмельченных (47 % кл. -0,037 мм) и грубоизмельченных (27 % кл. -0,037 мм) спекуляритовых и магнетитовых концентратов, маритовых и итабиритовых руд без применения бентонита на опытной установке в Монтрозе производительностью 3–4 т/ч (Бердышева). Технологическая схема установки включала весовое дозирование сырых материа-

лов, их смешение и окомкование, сушку окатышей подогретым до 120–150 °С воздухом (температура гранул после сушки 24–32 °С), карбонизацию охлажденной двуокисью углерода, сортировку на двухситном вибрационном грохоте. Вес полученной партии составил 1500 т. Ока-тыши содержали, %: 55,2 Fe; 4,35 C; 0,065 S; 7,53 основных окислов и 4,7 кислотных. Физические свойства окатышей: прочность на сжатие ($d = 11,0\text{--}12,7$ мм) 123–170 кгс. Прочность на удар после испытаний в барабане ASTM (выход класса +6 мм) 95–99 %.

Химиико-каталитический метод опробован также при окусковании руд и концентратов цветных металлов (Канавец...)

При окомковании никелевой руды использовали шихту, состоящую из 40–80 % рудной части, 4 % пирита, 15 % гашеной извести, 30 % угля или 40 % кокса. Смешение производили в шаровой мельнице в течение 30–40 мин. Далее следовали: окомкование на чашевом грануляторе с диаметром тарели 1 м, сушка окатышей влажностью 17,5–26,0 % (60–75 мин) до остаточной влажности 7–10 %, карбонизация (2,0–2,5 ч). Готовые окатыши имели прочность на сжатие порядка 15–20 кгс, выдерживали 4–10 сбрасываний с высоты 1,8 м на металлическую плиту.

Окускование медных концентратов (балхашского и алмалыкского) проведено при расходе извести 3,5–5,0 %. Перемешивание извести с концентратом в шаровой мельнице производили в течение 1 ч. Ока-тыши после 2 ч карбонизации имели прочность до 100 кгс, при сбрасывании в них образовывалось 3–5 % мелочи 0–5 мм. Металлургические свойства карбонизированных железорудных окатышей изучены недостаточно. Однако ряд особенностей карбонизированных окатышей уже выявлен.

В сравнении с обжиговыми они имеют лучшую восстановимость, обусловленную большей удельной поверхностью, а также отсутствием трудно восстановимых соединений типа силикатов или ферритов каль-ция, образующихся при высокотемпературном упрочнении. Карбонизи-рованные окатыши влагостойки, так как сохраняют прочность после годичного пребывания в воде (Канавец ...; Бардин; Губин...; Черны-шев..., 1969; Губин).

В работе (Похвиснев...) проведено сравнительное изучение восста-новимости и температур размягчения автоклавированных и карбонизи-рованных окатышей, а также окатышей, полученных по способу Н.А. Ярхо. Все типы безобжиговых комков характеризовались высо-кой восстановимостью в атмосфере водорода при 800 °С, составившей за 25 и 50 мин соответственно 67–88 и 89–96 %. Однако в на-чальный период (до 25 мин) скорость восстановления карбоокатышей была существенно ниже, чем других безобжиговых окатышей, так как выделяющийся углекислый газ снижал концентрацию газа-

восстановителя и затруднял его доступ к окислам железа. К концу опыта достигалась степень восстановления, близкая к восстановимости других типов окатышей.

Не выяснен вопрос о природе термической стойкости карбонизированных окатышей. Кальцитная связка может обеспечивать прочность при нагреве только до температуры ее заметной диссоциации, которая (в зависимости от многих факторов) составляет 700–900 °С. В работе (Чернышев..., 1969) показано, что действительно максимальное разупрочнение соответствует 800–900 °С, когда прочность гранул обычно не превышает 10 кгс и нередко составляет 2–7 кгс.

Авторы химико-каталитического метода полагают (Канавец...; Бардин), что взамен кальцита возникает другая (высокотемпературная) связка, роль которой выполняет образующееся при восстановлении металлическое железо. Однако А.Н. Похвиснев с соавторами, ссылаясь на результаты минералогического анализа, указывают, что образование металлического железа (при 970–1060 °С) не может сопровождаться при этих температурах возникновением структуры металлической губки, упрочняющей гранулы (Похвиснев...)

Сам факт достаточной термостойкости карбонизированных окатышей особых сомнений не вызывает. При испытаниях в установке Линдера истираемость окатышей составляла не более 9 % (Чернышев..., 1975, №10; Еремеева...) Положительными оказались и результаты доменных плавов.

Одна из первых опытных плавов проведена на экспериментальной доменной печи высотой 6,1 м с выдвижным горном диаметром 1,22 м. В течение 16 сут работы на шихте со 100 % окатышей и с применением предварительного подогрева дутья поддерживался нормальный ход доменной печи; трудностей при ее эксплуатации не наблюдалось. По итогам плавов был сделан вывод, что окатыши на карбонатной связке относятся к той же категории шихтовых материалов, что и обожженные или офлюсованный агломерат (Еремеева...)

Окатыши, полученные по химико-каталитическому методу, испытаны в смеси с офлюсованным агломератом в доменной печи объемом 930 м² (Канавец...) За 5 дней проплавили 635 т окатышей, содержание которых в шихте в опытный период составляло 10–20 %. При содержании в шихте 20 % окатышей отклонений от нормального хода печи не наблюдалось, большинство показателей плавки улучшилось. Так, средняя производительность печи в опытный период была на 5,3 % выше, а расход кокса и вынос пыли соответственно на 3,7 и 3,8 % ниже, чем в предшествовавший пятидневный период работы на офлюсованном агломерате. Улучшилось также распределение газов по сечению печи.

Эти данные качественно подтверждены в последующих плавках в 1974 г. в доменной печи объемом 125 м³. В опытный период в шихте использовали 50 % карбонизированных окатышей, при этом производительность печи возросла на 8,7 %, а расход кокса сократился на 8,3 % (Чернышев..., 1975, №12).

На Украине получена партия окатышей из шлама карты отстойника Днепропетровского металлургического завода. Состав окатышей, %: 36,7 Fe; 17,5 CaO; 8,45 SiO₂; 0,39 S; 8,9 C. Карбонизацию провели в противоточном шахтном агрегате, в котором использовали отходящие конвертерные газы, содержащие 20–27 % CO₂, при их температуре 200 °С. В качестве вяжущего применили 15 % смеси, состоящей из доменного шлака и извести, взятых в соотношении 2 : 1. Окатыши содержали 80 % кл. 8–12 мм и 20 % более крупных, имели прочность на сжатие 1500–1900 Н/окат., пористость 33–34 %, насыпную массу 2,23 т/м³, восстановимость 73–77 %. Их подавали порциями 0,75 т в завалку конвертера перед заливкой 55 т чугуна. Введение окатышей обеспечило степень десульфурации стали, равную 24 %, дефосфориацию 99,9 % при коэффициенте распределения серы между шлаком и металлом около 6,3. Автор сообщения считает, что разработанная технология является модулем для металлургического завода и может быть рекомендована для распространения на предприятиях с полным металлургическим циклом (Бобылев).

На заводе Кунминг (Китай) построена установка карбонизированных окатышей из пыли конвертеров, имеющая производительность 45 т/сут (Longhua).

Накопленные к настоящему времени данные позволяют указать следующие основные преимущества химико-каталитического метода упрочнения железорудных окатышей перед их обжигом: получение гранул, обладающих высокой восстановимостью и влагостойкостью; возможность использования низкосортных углей; снижение требований к тонкости измельчения материалов, предназначенных для грануляции.

13.3. Окускование с железными опилками

Сущность метода заключается в том, что смешанные с железорудной частью железные опилки под влиянием влаги шихты окисляются и гидроокиси железа цементируют рудные частицы. В качестве добавок, ускоряющих процесс окисления (коррозии) стружки, используют кислоты или соли.

Этот метод применяли для брикетирования колошниковой пыли доменных печей в Дуйсбурге начиная с 1908 г. (Журнал...) В качестве

добавки ускорителя коррозии использовали хлористый магний. Его присутствие не оказывало заметного влияния на железные части колошника и газопровода, но при продувке летки наблюдали обильное выделение хлористого аммония (по-видимому, продукта взаимодействия азота воздуха с добавкой). Содержание хлора в колошниковой пыли постоянно возрастало, и ее периодически необходимо было выводить из процесса.

В несколько измененном виде этот метод разрабатывался в довоенные годы в нашей стране, получив известность как способ Н.А. Ярхо (Тюренков).

Способ Ярхо-Толчинского заключается в том, что рудную мелочь смешивают с 5–10 % чугунной мелкой стружки и 0,5–1,0 % поваренной соли. Полученную смесь прессуют в брикеты, которые затем выдерживают 2–5 сут на складе для упрочнения (А. с. 48390, СССР). В рассматриваемом способе скорость коррозионного процесса существенно увеличивается углеродом чугуна (электрохимически положительная примесь) и добавками поваренной соли, повышающей концентрацию кислорода (окислителя) в растворе (Тюренков).

В довоенное время по способу Ярхо-Толчинского были построены и некоторое время работали две фабрики для брикетирования железорудных материалов.

Систематическое изучение влияния отдельных факторов на процесс упрочнения брикетов выполнено Н.Г. Тюренковым. В его опытах обычно использовались руда и стружка крупностью -0,21 мм. Количество стружки составляло 10 %, соли — 0,5 % (Тюренков...)

На прочности брикетов существенно сказывалось содержание поваренной соли (рис. 13.3). Максимальная прочность брикетов из черноталов получена при содержании соли 0,5 %.

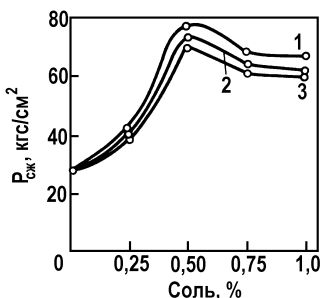


Рис. 13.3. Влияние количества соли на прочность брикетов из черноталов (Тюренков)

1 — через 3 сут; 2 — через 2 сут; 3 — через 1 сут

Прочность брикетов возрастала с увеличением расхода и дисперсности стружки, а также продолжительности выдержки. Упрочнение особенно быстро протекало в первые двое суток, выдержка брикетов сверх этого незначительно повышала прочность. Для еще большей интенсификации твердения Н.А. Ярхо и Д.А. Брауном рекомендовано увлажнять руду горячей водой, с тем чтобы температура брикетов после прессования была не ниже 30 °С. С этой же целью

Ю.И. Щербаков предлагал пропускать через брикеты постоянный электрический ток (Тюренков).

Результаты окускования существенно зависели от состава руд. При усилии прессования 250 кгс/см^2 и оптимальной влажности 8–10 % наибольшая прочность брикетов из руд безводных окислов железа (мартитов и магнезитов горы Высокой) составила $135\text{--}160 \text{ кгс/см}^2$. Брикет из руд водных окислов железа (охристых и черноталов) при оптимальной влажности 15–20 % имели значительно меньшую прочность ($55\text{--}90 \text{ кгс/см}^2$), а прочность брикетов из кварца и хромитовой руды была еще ниже ($50\text{--}80 \text{ кгс/см}^2$).

Различные результаты окускования отдельных типов руд Н.Г. Тюренков объяснял на основе электрохимических представлений о механизме коррозии. Как показало микроскопическое исследование, наибольшее количество коррозионных центров и продуктов коррозии, пронизывающих всю массу шихты, находится в брикетах с высокой электропроводностью (магнетит и мартит). В брикетах, полученных из гидратных руд, очаги коррозии наблюдали только около стружки.

Окисление стружки протекало со значительным тепловыделением, которое зависело от типа руды, ее влажности и других факторов. Наибольший подъем температуры наблюдали при упрочнении руд, не содержащих связанной влаги, наименьший — у гидратированных руд. При оптимальной влажности максимальная температура разогрева магнетитовой руды составила 64°C , мартитовой — 58°C , черноталов — 47°C и охристых руд — 30°C . Максимальный разогрев шихты наступал через 1,0–1,5 ч после увлажнения шихты (рис. 13.4). Недостаток, равно как и избыток влаги, уменьшал тепловыделение.

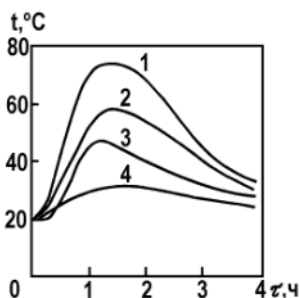


Рис. 13.4. Измерение температуры шихты для различных руд (Тюренков)

1 — магнетит; 2 — мартит;
3 — чернотал; 4 — охристая руда

Процессы тепловыделения оказалось необходимым учитывать при назначении продолжительности выдержки шихты перед брикетированием. Максимальная прочность достигалась при изготовлении брикетов в момент наибольшего тепловыделения. Брикет, изготовленный ранее этого момента, отличался меньшей прочностью, что, по-видимому, объясняется их деструкцией под действием термических напряжений и паровыделения в период интенсивного разогрева. Еще большее снижение прочности наблюдали при прессовании шихты по

окончании процесса тепловыделения, вероятно, вследствие потери продуктами гидратации тиксотропных свойств.

Способ Ярхо-Толчинского был применен для упрочнения железорудных окатышей. В работе (Витюгин..., 1964) изучено окомкование соколовско-сарбайских концентратов глубокого обогащения (66,8 % Fe). Шихту окомковывали на тарельчатом грануляторе диаметром 1 м, испытания проводили на окатышах размером около 35 мм, хранившихся при 60 % относительной влажности воздуха. Были подтверждены все ранее известные зависимости прочности комков (Тюренков) и дополнительно установлено, что оптимальная величина верхнего предела крупности чугунных опилок определяется крупностью зерен рудной части. Достаточно высокую прочность окатышей получили при одинаковом гранулометрическом составе опилок и концентрата. На основании исследований рекомендован следующий режим упрочнения: начальная влажность железорудного концентрата — 10–11 %; количество чугунных опилок крупностью 0,25–0 мм — 10 %; соль крупностью 0,5–0 мм — 0,5 %; время выдержки шихты перед окомкованием — 1,0–1,5 ч; продолжительность твердения — 3–5 сут. Прочность составила 60–85 кгс, т.е. была недостаточно высокой для окатышей такой крупности.

Возможность получения окатышей на связке из железного порошка и хлористого натрия показана Л.Е. Куниным (Кунин). Окатыши диаметром 8–12 мм готовили из концентрата крупностью 90 % -0,074 мм, содержащего 69,2 % Fe. В качестве добавок использовали 10 % железного порошка крупностью 80 % -0,074 мм (97 % Fe_{общ}; 78,5 % Fe_{мет}) и 4 %-й раствор поваренной соли в количестве 8 % от веса шихты. Прочность окатышей на сжатие после суточной выдержки составила 86 кгс, после 3-суточной — 103 кгс, а затем несколько снизилась, что, по мнению Л.Е. Кунина, объяснялось действием растягивающих усилий, возникающих под влиянием избытка гидроокиси железа. Восстановимость окатышей достигала 60 % и несколько возрастала при увеличении количества поваренной соли.

Л.Е. Кунин в качестве железного порошка использовал также продукт восстановления офлюсованных окатышей крупностью 91,8 % -0,074 мм (77,6 % Fe_{общ}; 56,2 % Fe_{мет}). Худшее качество порошка обусловило меньшую прочность окатышей, которая при его расходе 14 % составила через 1 сут 50 кгс. Однако восстановимость образцов достигала 79 %.

Помимо чугунной стружки и железного порошка известно использование в качестве «железного цемента» специальным образом подготовленной колошниковой пыли (А. с. 55566, СССР), порошков восстановленной прокатной окалины или выбросов конвертеров (Pat. 1134402,

GFR; Pat. 76843, France), а в качестве катализаторов — гипохлорита (Pat. 1226510, France), хлористого кальция (Pat. 45779, Poland), соляной кислоты, KMnO_4 и других солей и кислот (Равич).

Металлургические свойства комков на железном цементе исследованы недостаточно. В работе (Похвиснев...) изучены восстановимость и размягчаемость окатышей, полученных из гаринского концентрата следующего состава, %: 63,30 Fe; 14,20 FeO; 74,50 Fe_2O_3 ; 3,74 SiO_2 ; 3,25 CaO; 1,60 MgO.

Добавка стружки составляла 7 %, а поваренной соли — 0,5 %. Минералогическим анализом в упрочненных окатышах обнаружены лимонит и гидрогетит в количестве до 10 %, являющиеся продуктами взаимодействия металлического порошка с водой в присутствии соли.

Восстановимость определяли в токе водорода при 800 °С и нашли ее равной 85 % через 25 мин и 92 % — через 50 мин. Она была более низкой, чем у автоклавированных окатышей из того же концентрата, содержащих 12 % извести-пушонки, но существенно превышала восстановимость карбонизированных окатышей из оленегорского концентрата.

Опыты по определению размягчаемости окатышей (в виде зерен 2–3 мм) показали, что температура начала размягчения по сравнению с автоклавированными и карбонизированными образцами выше и составляет более 1000 °С.

Резюмируя исследования с железным цементом, необходимо отметить, что низкое качество окатышей, высокая стоимость чугуновой (железной) стружки, ее повышенный расход и наличие хлористых добавок существенно сужают области возможного применения этого способа.

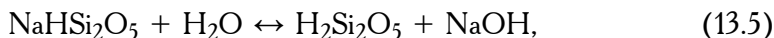
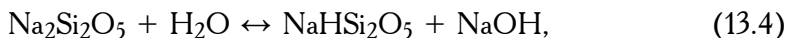
13.4. Окускование с растворимым стеклом

Растворимым стеклом (кислотоупорным цементом) называют технический продукт, состоящий из щелочных силикатов с общей формулой $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где R_2O — окислы Na_2O и K_2O . Величина n (модуль) колеблется от 1,5 до 4 (Григорьев...; Виноградов). В промышленности используют преимущественно растворимые силикаты натрия (натриевое жидкое стекло) с модулем от 2,5 до 3.

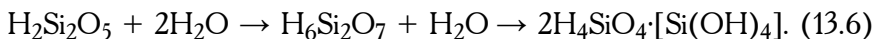
Растворимое стекло выпускают в виде силикат-глыбы и жидкого стекла. Силикат-глыба состоит из твердого стеклообразного продукта, получаемого в виде крупных кусков при охлаждении расплава на воздухе или в виде мелких гранул при сливании расплава в воду. Жидкое стекло представляет полупрозрачную вязкую жидкость, получаемую растворением силикат-глыбы в воде и содержащую 30–35 % щелочных силикатов.

Процесс твердения жидкого стекла сопровождается следующими реакциями (Григорьев...; Виноградов):

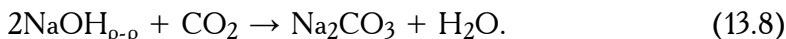
1. Гидролиз дисиликата натрия в водном растворе:



с последующей гидратацией и деполимеризацией:



2. Разложение дисиликата и гидроокиси натрия углекислотой воздуха:

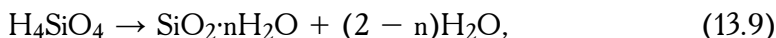


Реакции (13.4)–(13.6) и (13.8) проходят достаточно полно лишь в разбавленных растворах силиката натрия.

3. Коагуляция коллоидного раствора ортокремниевой кислоты.

4. Высыхание раствора жидкого стекла с выделением стеклообразных (аморфных) гидросиликатов натрия, включающих одноименные гидрокарбонаты. В последних количество молей воды меняется в зависимости от температуры: при 18 °С – 10; 18–32 °С – 2,5; 32–112 °С – 1; 112 °С – 0.

Одновременно происходит и частичное обезвоживание свободной ортокремниевой кислоты:



где n уменьшается со временем от 1 до 0,15–0,2.

Применение жидкого стекла при окусковании известно давно. Английский патент (Pat. 11610, England) предусматривает использование в качестве связующего для угольной пыли кремнекислого натрия или другого растворимого силиката в виде раствора.

Способ брикетирования железосодержащих и других материалов с использованием в качестве связующего жидкого стекла (метод Аверкиева-Удовенко) разработан и предложен у нас в стране в 1931 г. (Аверкиев...)

Этим методом окусковывали колошниковую пыль. Пыль смешивали с водой и 15–18 % жидкого стекла, тщательно перемешивали полученную массу и прессовали. Далее брикеты подвергали сушке различными способами: а) в течение 7 дней на воздухе; б) при 100 °С в течение 24 ч; в) при 300–400 °С в течение 2–3 ч. Брикеты имели среднее сопротивление

сжатию 100 кгс/см^2 , выдерживали трехкратное сбрасывание с высоты 1,7 м, не разрушались при выдержке в течение 1 ч при 900°C . Они отличались высокой водостойкостью, не размягчались после суточного хранения в воде обычной температуры или при кипячении в ней в течение 1 ч.

Были выполнены также опыты по брикетированию мелкой руды с добавлением 8 % коксовой мелочи, 16 % известняка крупностью -7 мм и 8,5 % жидкого стекла. Брикетывали на сжатие $80\text{--}90 \text{ кгс/см}^2$. Безугольные брикеты при расходе жидкого стекла 6 % достигали прочности $100\text{--}120 \text{ кгс/см}^2$.

Исследования по окомкованию и брикетированию хромитовых концентратов с добавлением 2 % силиката натрия в виде водного раствора выполнены в институте «Уралмеханобр» (Хохлов...) Окатыши-сырцы и брикеты высушивали в слое на колосниковой решетке при просасывании дымовых газов с температурой $300\text{--}600^\circ\text{C}$. После испытаний сухих окатышей крупностью +12 мм в барабане Рубина выход класса -5 мм составил 21 %. В агломерате и обожженных окатышах этот показатель достигал соответственно 26,2–35,4 и 45 %. После 10-кратного сбрасывания с высоты 2 м окатыши с добавлением силиката натрия образовывали 29 % кл. -5 мм, а обжиговые — 47 %.

Технология окомкования хромитовых концентратов проверена в полупромышленных условиях на установке, оборудованной чашевым окомкователем диаметром 3 м и обжиговой конвейерной машиной площадью 18 м^2 (Кудрявцев...) Измельченный концентрат, содержащий 45–50 % кл. -0,053 мм и не более 3,5 % влаги, окомковывали при расходе жидкого стекла 4–5 %, сырые окатыши сушили на конвейерной машине при $300\text{--}600^\circ\text{C}$. Полученная партия окатышей (около 500 т) характеризовалась прочностью на сжатие $80\text{--}95 \text{ кгс}$ и барабанной пробой 26,0–28,5 %.

Результаты плавки опытной партии на заводе ферросплавов показали существенные преимущества применения хромитовых окатышей взамен мелкой хромитовой руды. Расход электроэнергии сократился на 5 %, улучшился ход печи, выплавленный феррохром марки ХР 000 полностью отвечал требованиям стандарта.

Были получены также хромито-угольные окатыши, которые при определенных условиях могут иметь прочность на сжатие более 100 кгс. Это позволило рекомендовать их для выплавки феррохрома в закрытых печах с частичной заменой кокса дешевым и чистым по фосфору восстановителем.

Построена опытно-промышленная установка производительностью 2,5 т/ч для получения окатышей из флюоритового флотоконцентрата (Киссин...) Установка включает двухвальный смеситель, чашевый окомкователь диаметром 2,8 м с частотой вращения 13 мин^{-1} , конвей-

ерную сушилку длиной 15,3 м, шириной 0,85 м с бортами высотой 120 мм. Сушка окатышей осуществляется в противотоке, ее продолжительность при температуре около 300 °С составляет не менее 20 мин. Температура газов, поступающих из топки, достигает 500–550 °С. Расход жидкого стекла плотностью 1,24–1,26 г/см³ равен 10 %. Содержание СаF₂ в готовых окатышах снижается на 2,0–2,5 % по сравнению с содержанием его в концентрате (Киссин...) Прочность сухих окатышей диаметром 15–20 мм составляет 25–30 кгс, число сбрасываний с высоты 2 м — 6–10. После суточной выдержки в воде прочность окатышей на сжатие достигает 15–20 кгс, число сбрасываний — 5–7. За последующие 10 сут заметных изменений прочностных свойств не наблюдается.

В 1972 г. на установке было приготовлено свыше 1000 т окатышей, которые использовали при выплавке ферромарганца. Результаты показали, что окатыши могут с успехом применяться вместо кускового плавикового шпата (Киссин...)

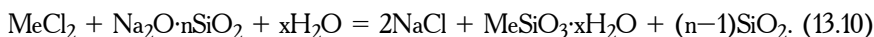
В последние годы разработано несколько новых способов окускования на жидком стекле в рамках метода Аверкиева-Удовенко. Ю.А. Сабинин предложил способ получения окатышей, включающий чередующиеся операции окомкования рудного сырья с силикатом натрия в качестве связующего, отличающийся тем, что на первой стадии окомкования в качестве связующего используют воду (А. с. 443905, СССР).

В соответствии с (Pat. 51-10167, Japan) на сырые окатыши из смеси железных руд со связующим и восстановителем накатывают оболочки из смеси порошкообразной железной руды и жидкого стекла.

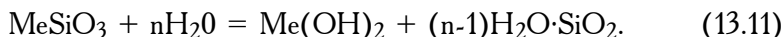
Недостаток всех рассмотренных вариантов метода Аверкиева-Удовенко состоит в том, что твердение жидкого стекла без добавок — ускорителей протекает относительно медленно (Григорьев...) и обеспечивает удовлетворительные прочностные свойства лишь в тонких поверхностных слоях. Кроме того, термодинамический анализ показывает, что с повышением температуры сушки вероятность взаимодействия жидкого стекла с водой уменьшается (Бабушкина...) Этим и обуславливается его высокий расход и относительно низкая прочность окатышей и брикетов, полученная в рассмотренных исследованиях.

Введение добавок-интенсификаторов предусматривается способом Фонякова, предложенным в 1937 г. (Тюренков). В нем наряду с жидким стеклом используются хлориды щелочных и щелочноземельных металлов.

Суммарную реакцию между жидким стеклом и солями щелочноземельных металлов в водных растворах можно представить следующим образом (Григорьев...):



Помимо коллоидного, сильно гидратированного геля SiO_2 , выпадающий осадок содержит гидросиликаты в субмикрокристаллическом состоянии. Свежеосажденный гидросиликат подвергается гидролизу, особенно при действии горячей воды:



Упрочнение образцов происходит при 500-600 °С в результате дегидратации и обезвоживания геля.

Процесс брикетирования по способу Фонякова состоит в следующем. Руда обрабатывается вначале раствором жидкого стекла, а затем раствором хлорида, причем обработка может вестись в одном смесителе. При добавлении хлорида рудная масса быстро загустевает, превращается из вязкой в рассыпчатую, после чего легко прессуется. Недостаток или избыток влаги в шихте ухудшает прочность комков.

Результаты, полученные автором способа при окусковании кривоножской руды, представлены в табл. 13.1. Сушку брикетов проводили при 600 °С. Расход силиката в опытах в пересчете на SiO_2 составлял 2,5 %, а хлорида кальция — 0,55 %, т.е. при более высоком качестве брикетов был ниже, чем в способе Аверкиева-Удовенко. Комки обладали высокой влагостойкостью и устойчивостью при хранении.

Таблица 13.1

Результаты упрочнения брикетов по методу Фонякова

Показатель	$P_{\text{прес}}, \text{ кгс/см}^2$			
	300	400	500	600
Сопротивление сжатию, кгс/см^2	183	197	294	220
Прочность при нагреве до 900-1000 °С, кгс/см^2	172	231	320	401
Устойчивость после суточной выдержки в воде, кгс/см^2	137	171	231	220
Восстановимость в токе СО при 600–900 °С, %	33,0	34,4	35,6	30,0
Пористость, %	21,0	16,0	13,5	8,4

Французский патент предусматривает добавление к силикату натрия карбонатов, бикарбонатов и сесквикарбонатов щелочных металлов (Pat. 2066511, France).

По-видимому, перечисленными добавками хлоридов и карбонатов их ассортимент, использованный при безобжиговом окусковании шихт, пока исчерпывается. Ни в одной из работ не опробована добавка

кремнефторида натрия. Однако известно (Григорьев...), что он в количестве примерно 15 % от веса жидкого стекла значительно усиливает гидролиз силиката натрия, связывая ионы натрия в труднорастворимый фторид по реакции:



В работе (Ривлин...) показано, что оптимальной для твердения жидкого стекла с добавлением кремнефторида натрия является воздушно-влажная среда. При воздушном твердении наблюдали «замораживание» взаимодействия жидкого стекла с кремнефторидом натрия, объясняемое непрерывным уменьшением влажности цемента. В этих условиях реакция (13.12) практически прекращалась уже через 3 сут. Изделия имели низкую химическую стойкость, хотя механическая прочность была достаточно высокой. При водном твердении невысокими были значения адгезии вяжущего.

В 1991 г. был запатентован (Бабанин..., 2003) способ получения брикетов, включающий смешение мелкозернистого материала с жидким стеклом и брикетирование смеси под давлением, отличающийся тем, что на смешение подают нагретый до температуры не более 95 °С мелкозернистый полидисперсный материал и ненагретое или нагретое до температуры не более 90 °С жидкое стекло. Смешение ведут при температуре 50–90 °С. Перед брикетированием смесь перемешивают в условиях, обеспечивающих испарение влаги с поверхности и охлаждение ее до заданной температуры (не ниже 40 °С) путем одновременной подачи и прососа воздуха или газа с температурой меньшей, чем температура смеси. Процесс ведут непрерывно.

В ОАО «Первоуральский новотрубный завод» (ПНТЗ) задействована опытно-промышленная линия брикетирования окалины, в том числе и замасленной, с использованием в качестве связующего жидкое стекло. Сухую незамасленную и замасленную (масла не более 10 %) окалины (влажность не более 10 %, содержание оксидов железа в сухом осадке не менее 80 %, содержание серы и фосфора не более 0,3 % каждого) смешивают, дробят до получения порошка и сортируют с выделением частиц размером $< 0,5 \cdot 10^{-3}$ м. Смесь окалин и жидкое стекло (40–60 %) отправляют в бункер-смеситель для получения однородной трехкомпонентной массы, подогревают до 70–90 °С и прессуют с усилием 200–250 кН. Брикеты массой 0,15 кг складывают и выдерживают для упрочнения.

В августе и сентябре 2003 г. опытная партия брикетов из замасленной окалины производства ПНТЗ, полученная на опытно-промышленной линии брикетирования, прошла опытно-промышленные испытания на базе ООО «Сертицентруба» и НТЦ ОАО «Мечел».

Результаты испытаний по химическому, гранулометрическому составу и механическим свойствам полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сырью для производства чугуна (Сироткин..., 2004; Сироткин..., Пат. 2198940, РФ).

К недостаткам способов окускования с жидким стеклом следует отнести высокую стоимость связки при относительно большом расходе, трудности с ее введением в шихту, вредное влияние больших количеств соединений щелочных металлов на процесс доменной плавки, разубоживание рудной части добавкой, не представляющей особой металлургической ценности. Поэтому возможности эффективного применения этой связки для окомкования железорудных материалов ограничены.

13.5. Грануляция с растворами кислот

Способы окомкования с применением кислот основаны на том, что при их взаимодействии с компонентами рудной части, флюсами или специально вводимыми добавками образуются связки цементного типа.

Наличие в кислотах неподходящих примесей, например серы и хлора, недостаточная прочность и термостойкость гранул ограничивают использование этой группы способов в черной металлургии, для которой нам известен лишь один способ (Pat. 2711051, USA). Однако они нашли некоторое распространение в цветной металлургии. Наиболее многочисленны способы окомкования с растворами серной кислоты.

Факт положительного влияния сульфатов на прочность сырых и высушенных окатышей замечен относительно давно. Известно, что при окомковании обожженных цинковых концентратов, содержащих 2,25 % сульфатной серы, окатыши после сушки практически не истирались; при 1,9 % сульфатной серы истиралось 7 % окатышей, а при 0,65 % — более 40 %. Поэтому при окомковании цинкового огарка, содержащего менее 2 % серы, в него предварительно вводили серную кислоту (Haufe...)

Известен способ переработки пылей и кеков свинцовых, медеплавильных и других заводов, включающий их предварительное окомкование с применением концентрированной серной кислоты. Процесс окомкования сопровождается выделением значительного количества тепла за счет реакций сульфатизации окислов свинца и цинка. Интенсивность тепловыделения и температура саморазогрева гранул зависят от состава исходной пыли. При грануляции пыли, содержащей 45 % цинка, температура гранул повышалась до 200 °С (обычно она составляет 140–160 °С). Метод внедрен на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате. Расход кислоты равен ~ 110 % от теорети-

чески необходимого для сульфатизации цветных металлов, т.е. в зависимости от химического состава пылей составляет 25 % и более их веса (Цыб...; Снурников...)

Ряд исследований, выполненных в СССР и за рубежом, направлен на разработку методов окомкования сульфидных и окисленных материалов с применением слабых растворов серной кислоты.

Первой работой в этом направлении было исследование авторов (А. с. 540928, СССР) по окомкованию сульфидной медной руды. Для повышения качества гранул было предложено вводить в шихту добавки, содержащие окислы или карбонаты металлов (оборотные пыли, негашеную известь, известняк и др.). Способ проверен в лабораторных и полупромышленных условиях (Окунев..., 1966, №5). Количество мелочи (кл. -0,5 мм) при расходе серной кислоты 2,4–4,2 % и ее концентрации 280–460 г/л обычно не превышало 11 %. Однако часть гранул разрушалась (на 10–30 %) после пятиминутного обжига при 800 °С. Оптимальное содержание известняка в шихте было близко к стехиометрически необходимому для полной нейтрализации кислоты. Избыток известняка понижал термическую стойкость гранул. Найдена экстремальная зависимость термической стойкости гранул от количества и крупности кварца, вводимого в шихту (рис. 13.5).

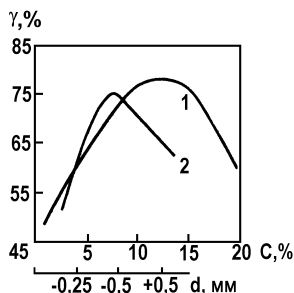


Рис. 13.5. Зависимость выхода годных гранул γ после обжига от количества С (%) и крупности d (2 мм) кварца
Расход: 1 — H_2SO_4 — 3,4 %;
2 — известняка — 9,0 %

К рассмотренному методу близок способ грануляции борнитовых концентратов, содержащих кальцит, с добавлением раствора серной кислоты (примерно на 20 % больше стехиометрически необходимого для взаимодействия с кальцитом) и сернокислого железа (Coal...)

Позднее было показано, что слабые растворы серной кислоты могут быть применены для окомкования сульфидных концентратов (Pat. 217803, Sweden; Pat. 1116498, England) и без введения упрочняющих добавок. В этом случае раствор берут в таком количестве, чтобы получить не менее

1 % сульфатов в шихте за счет окисления сульфидной серы. Ока-тыши затем подвергают сушке при 90–450 °С. При окомковании медного концентрата крупностью 95 % -0,15 мм, (45 % Cu, 13,5 % Fe, 23 % S, 0,8 % CaO) прочность гранул после сушки (200 °С) составила 6 кгс (расход кислоты 1,7 %).

Проведены также исследования в полупромышленном масштабе по окомкованию окисленных материалов — смеси обжиговых и конвертерных пылей медеплавильного производства. Расход раствора, содержащего 62–250 г/л H_2SO_4 , составлял до 16 % от веса твердого. Окапыши диаметром 10 мм через 3–4 ч после изготовления имели прочность на сжатие 6–7 кгс. Их переработка в конвертерах партиями по 3–4 т позволила снизить на 25 % безвозвратные потери меди с тонкими фракциями пыли (Пересторонин...)

Для окомкования марганцевых руд рекомендуется добавлять 6 % сернокислого марганца и 3 % серной кислоты. Исходные окапыши имеют прочность на сжатие 2,9 кгс/см² (Pat. 2002, Japan).

Взаимодействие кальцийсодержащих добавок или отдельных компонентов шихты со слабыми растворами серной кислоты в соответствии с кристаллизационной теорией Ле Шателье сводится к образованию насыщенного раствора полуводного гипса, его гидратации до двухводного гипса, выпадению последнего в раствор в коллоидно-дисперсном состоянии с последующим переходом двуводрата кальция в кристаллическую форму и частичным срачиванием между собой множества игольчатых кристаллов. «Химическая» форма связи склеивающих веществ с материалом позволяет окомковывать грубые шихты и в широких пределах менять их химический и минералогический состав вследствие некоторого «принудительного» характера процесса грануляции (Окунев..., 1966, №5).

Серная кислота является наиболее распространенным, но не единственным типом кислот, применяемых при окомковании. Можно указать на способ грануляции зол, мартеновских шлаков, пиритных огарков, стальной стружки и чугуна с использованием растворов соляной, серной, азотной или уксусной кислот (Pat. 62387 и 61493, GDR). Для улучшения комкуемости при подготовке железных руд к прямому восстановлению предложено применять азотную кислоту (Pat. 1224758, GFR).

Известно применение кислотных добавок в комбинации с высокотемпературными методами упрочнения железорудных материалов.

По одному из таких способов концентрат крупностью менее 40 мкм смачивают раствором кислоты, после чего проводят упрочняющий обжиг при температуре более 150 °С, но не выше 1200 °С (Pat. 12554, Japan). Предложен также способ упрочнения руды или концентрата, заключающийся в накатывании на поверхность гранул связующего и флюсующего материала (доломитизированного известняка), их доувлажнении водой, растворами солей или кислот и последующем обжиге (А. с. 223107, СССР). Один из американских патентов предусматривает окомкование пыли кислородных конвертеров,

прокатной окалины, железной руды, стальной мелочи с использованием комплексных добавок. На 100 частей рудной мелочи вводят 1,0—2,43 части связующего, преимущественно мелассы, 0,26—0,95 частей гидроокиси аммония в расчете на аммиак, 0,74—2,5 части кислоты (соляной, серной, азотной, фосфорной или их смесей). Шихту перемешивают и формуют, после чего подвергают сушке и обжигу. Полученный продукт используют в доменном или сталеплавильном производстве (Pat. 3567811, USA).

13.6. Использование сульфатных цемента

Эта группа методов близка к способам грануляции с применением растворов кислот. Цементирующие новообразования возникают при взаимодействии воды с сульфатами, сопровождаемом выпадением кристаллогидратов:



где $m \geq 0$, $n > 0$.

Гидратация и твердение сульфатов протекают по схеме кристаллизационной теории Ле Шателье (гл. 2).

Некоторые типы материалов содержат значительные количества сульфатов, поэтому их окомкование не требует введения специальных добавок. Примером может служить грануляция пылей заводов цветной металлургии, содержащих повышенное количество сульфатов меди, цинка, свинца. Так, при окомковании пылей электрофильтров одного из медеплавильных заводов (41,3 % Pb; 13,4 % Zn; 8,2 % $S_{\text{сульфат}}$) сырые гранулы размером 5—10 мм имели прочность 2,4—3,1 кгс, а после сушки — 4,9—7,7 кгс (Кершанская...) Окатыши диаметром 5—10 мм из пылей сухих электрофильтров другого медеплавильного комбината (26,0—28,5 % Pb; 4,2—8,0 Zn; 2,35—11,45 Cu и 11,5—11,6 $S_{\text{сульфат}}$) имели прочность на сжатие 15—30 кгс и выдерживали до 100 сбрасываний с высоты 2 м (Акимов...)

Из сульфатных добавок наибольшее распространение получили гипс и его разновидности (алебастр, ангидрит).

А.Ю. Баймаков и Н.Т. Блинова применили добавки алебаstra (полуводного гипса) для окомкования окисленных никелевых руд. Введение в шихту до 10 % коксика и до 4 % пирита не снижало прочности окатышей, а их сушка при 100 °С значительно ее увеличивала (Баймаков...) Положительное влияние алебаstra при окомковании окисленных никелевых руд, измельченных до крупности -0,1 мм, подтверждено и другими исследованиями (Бочкарев...)

Вязущее на основе сульфата кальция может быть получено из отходов суперфосфатного производства (фосфогипса и фосфоангидрита), что позволяет получить дешевую связку и увеличить степень комплексного использования сырья. Наши исследования показали (Использование..., 1974), что фосфогипс без предварительной обработки не увеличивает прочности гранул, так как содержит до 70 % гипса, который не способен к гидратационному твердению. Для придания фосфогипсу вяжущих свойств его необходимо дегидратировать. При этом вяжущие свойства в значительной степени зависят от температуры дегидратации. Так, сульфат кальция, прокаленный при 500 °С, теряет способность к гидратации и схватыванию (эстрих-гипс) (Справочник по производству...)

Для дегидратации фосфогипса достаточна температура 100–150 °С и скорость нагрева не более 2 град./мин. Процесс заканчивается в относительно короткие сроки (15–20 мин). После сушки фосфогипса в слое при 100–150 °С в течение 1 ч нами был получен продукт, отвечающий по составу ангидриту ($\text{CaO} - 39,6 \%$; $\text{SO}_3 - 51,1$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 1,55 \%$), который использовали при окомковании медных концентратов следующего состава, вес. %: 12,5–16,0 Cu; 21,7–24,5 Fe; 4,5–6,6 Zn; 28–34,2 S; 5,6–14,0 SiO_2 .

Лабораторные и полупромышленные испытания выявили некоторые особенности грануляции с ангидритом. В сравнении с окомкованием с известняком и серной кислотой для получения гранул одинакового размера (3–5 мм) потребовался больший угол наклона чаши. Гранулометрический состав окатышей оказался исключительно ровным: 90 % их отличалось по размерам не более чем на 1 мм. Признаком нормального окатывания служила влажная, на вид «грязеобразная» шихта, а образование гранул шло путем слипания отдельных мелких частиц.

Термическая прочность гранул, определенная по методике (Окунев..., 1966, №21), составила 81,5–99,7 % при расходе фосфогипса 10 %, т.е. оказалась выше, чем при окомковании с использованием слабых растворов серной кислоты и известняка.

Алебастр и ангидрит являются быстросхватывающимися (6–15 мин) вяжущими, что позволяет совместить окомкование с одновременной сушкой гранул. Установлено, что наиболее рационально осуществление противоточного движения газов и шихты. Температура шихты в зоне загрузки должна быть ниже температуры разложения гидратных новообразований, а на выгрузке не должна превышать температуру заметного окисления ее компонентов. В наших опытах эти температуры поддерживались соответственно равными 40–60 °С и около 400 °С. Расход полугидрата кальция составил 5,5–9,0 % (Окунев..., 1966, №21).

Ситовая характеристика полученных гранул была вполне удовлетворительной. Выход кл. +1-10 мм достигал 85 %, а их средневзвешенный

диаметр составил 4,9 мм. Одновременно была осуществлена сушка окатышей (до влажности 2,3 %). Термическая стойкость гранул оказалась выше (более 90 %), чем при раздельном окатывании и сушке.

Совмещение грануляции с сушкой может найти широкое применение, особенно в тех случаях, когда требования к однородности гранул невысоки, а основная задача сводится к уменьшению пылевых выносов при загрузке и плавке (переработка концентратов и пылей в конвертерах, электропечах, отражательных и вельц-печах и т.д.)

Помимо гипса используются и другие сульфатные связки.

Известно применение железного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), который в количестве 1 % добавляют к шихте, состоящей на 77–99 % из халькопиритовых концентратов (Pat. 1115905, England). Окатыши дополнительно упрочняют сушкой при 90–450 °С, после чего их прочность (при $d = 10,5$ мм) достигает 6,8–16,5 кгс. Недостаток метода состоит в использовании необезвоженного сульфата, в значительной мере утратившего вязующие свойства.

В Ленинградском технологическом институте выполнены исследования по упрочнению железоокисных материалов (кека и магнетитового концентрата) с использованием порошков и растворов сульфатов окисного и закисного железа. Оптимальные условия окатывания железноокисного кека предусматривают его смешение с вязущим при увлажнении шихты насыщенным раствором (30–37,5 %) сульфата железа и термообработку окатышей при 150 °С. Прочность термообработанных окатышей составляет 40–90 кгс. Наибольший упрочняющий эффект при окатывании магнетита получен при использовании растворов сульфата окисного железа (65–75 кгс) и серной кислоты (70–75 кгс). Анализ продуктов твердения показал, что ответственными за прочностные свойства окатышей являются 9-водный сульфат окиси железа и основной продукт его гидролиза (Долганин..., 1974, с. 184–188).

Pat. 2779671 (USA) предусматривает использование сульфата цинка для окомкования сульфидных руд. По этому способу влажная шихта прессуется при 70–100 °С.

В другом патенте (Pat. 1467157, England) для упрочнения концентратов сульфидных руд используют сульфаты марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, алюминия и олова. Температуру смешения компонентов шихты (влажность 3–9,5 %) поддерживают при этом не ниже 60 °С, но не выше точки плавления эвтектик, состоящих из связующего и рудной части.

А.А. Орионов применил добавку сульфата натрия (6 %) и извести (3 %). Окатыши из медных концентратов диаметром 10–25 мм подсушивали при 120–140 °С до содержания влаги 1–3 %, после чего

достигаемая ими прочность оказывалась достаточной для загрузки в печь (Основы..., 1961).

Pat. 3819360, USA предусматривает получение таконитовых окатышей с использованием в качестве связки двойной калий-магниевой ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) сульфатной соли. Окатыши перед сушкой до влажности 1–2 % предварительно выдерживают на воздухе при обычной температуре в течение 20–120 мин.

В целом наличие в сульфатных добавках большого количества серы, недостаточная прочность и термостойкость гранул ограничивают их применение областью цветной металлургии.

13.7. Применение железистых цемента

Одним из перспективных направлений в безобжиговом окучивании может стать применение цемента, изготовленных на основе флюсующей и рудной составляющих шихты («рудных» цемента). Эти цементы имели бы минимальное для данного вида сырья количество пустой породы и вредных примесей.

Для окучивания железорудных материалов большой практический интерес могут представить цементы с повышенным содержанием железа и пониженным — кремнезема.

А. Шедель получил цемент из смеси каустифицированного красного шлама и известняка. Цемент достаточно быстро твердел, содержал, %: 25 Fe_2O_3 ; 43,9 CaO ; 10,4 Al_2O_3 и 9,15 SiO_2 , но вследствие колебания химического состава красных шламов получение этого связующего с постоянными свойствами оказалось затруднительным (Шедель).

Более успешными были опыты по получению цемента из смеси железной руды, низкосортного боксита и известняка. Согласно (Pat. 3194673, USA) цементный клинкер состоял преимущественно из четырехкальциевого алюмоферрита и содержал, %: 40–50 CaO , 4–12 SiO_2 , 8–21 Al_2O_3 и 13–35 Fe_2O_3 . Результаты промышленных опытов показали, что брикеты из железной руды с добавкой 12 % цемента, полученные при давлении прессования 240 кгс/см², через 1 сут выдержки в естественных условиях имели прочность на сжатие 147 кгс/см².

Недавно показано, что железистый цемент на основе четырехкальциевого алюмоферрита с сульфатной добавкой может иметь очень высокую прочность. Клинкер, содержащий 25 % двухкальциевого алюмоферрита, 40 % четырехкальциевого алюмоферрита, 20 % четырехкальциевого триалюмосульфата и 15 % сульфата кальция, при водцементном отношении, равном 0,28–0,30, через 5 сут набрал прочность при сжатии 1137 кгс/см² (в образцах-кубиках 1 x 1 x 1 см) (Pat. 4036657, USA).

Львовский и Новочеркасский политехнические институты, а также Воронежский государственный университет проводили исследования по получению и применению для окускования железорудных материалов высокожелезистых быстротвердеющих цементов (Голубева...; А. с. 414307, СССР; А. с. 527389, СССР; Клименко..., 1977; А. с. 334800, СССР; А. с. 560850, СССР). Клинкер содержит 50–95 % двухкальциевого феррита и имеет следующий химический состав, %: 41–56 CaO; 0,1–14 SiO₂; 0,1–6 Al₂O₃ и 31–58 Fe₂O₃ (Голубева...; А. с. 414307, СССР). Для улучшения условий окомкования к высокожелезистому цементу (ВЖЦ) добавляется 0,1–1,0 % извести (А. с. 527389, СССР; Клименко..., 1977). Предложен также цемент, содержащий восстановленное активное металлическое железо и окислы FeO, Fe₂O₃, оказывающие каталитическое влияние на процесс гидратации и способствующие быстрому схватыванию и твердению (А. с. 334800, СССР). Предложен и цемент на основе алюмоферритов кальция (А. с. 560850, СССР). Состав ВЖЦ запатентован за рубежом (Pat. 3793036, USA).

В 1971 г. институт «Уралмеханобр» выполнил работу по окускованию качканарского титано-магнетитового концентрата с использованием ВЖЦ, полученного из этого же концентрата и известняка. Цемент имел следующий состав, %: 34,5 Fe; 49,5 Fe₂O₃; 40,0 CaO; 1,0 MgO; 4,0 SiO₂ и 2,5 Al₂O₃. Брикеты, содержащие 23,0 % ВЖЦ, при упрочнении в нормальных условиях через 7 и 28 сут имели соответственно прочность 43 и 74 кгс/см², а после 6 ч пропарки при 95 °С – 50,9 кгс/см². Окатыши диаметром 16–18 мм при содержании ВЖЦ 30 % через 6 ч пропарки имели прочность только 74 кгс (Лотош..., 1974).

В целом исследования показали, что вяжущие свойства ВЖЦ выражены слабее, чем у связок портландцементного типа. Это вызвано низкой активностью ВЖЦ, которая составляет всего 150–210 кгс/см² во влажной среде (Тихонов..., 1976) и 320 кгс/см² – на воздухе (Клименко..., 1975). Низкое качество ВЖЦ обусловлено невысокой активностью основного его компонента (двухкальциевого феррита). По оценке различных авторов она равна нулю (Окороков), непостоянна (Ли) или составляет 117–210 кгс/см² (Будников...; Береженко...) Короткие сроки схватывания (начало 20 мин, конец 60 мин) (А. с. 414307, СССР; А. с. 527389, СССР) дополнительно затрудняют использование ВЖЦ при окомковании.

Имеющиеся в настоящее время данные показывают, что применение ВЖЦ не дает ожидаемого эффекта по сравнению с портландцементом. Для получения железорудных окатышей удовлетворительного

качества требуется не более 10 % портландцементного клинкера и не менее 20 % ВЖЦ. Состав компонентов шихты, вес. %:

	Fe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Концентрат	63,5	1,0	2,0	2,5	2,5
ПЦК	4,0	62,5	2,0	22,0	5,0
ЖЦ	34,5	40,0	1,5	4,0	2,5

Однако в этом случае содержание железа в окатышах одинаково или даже ниже при применении ВЖЦ (рис. 13.6), а расходы на высокожелезистую связку существенно превышают стоимость портландцемента.

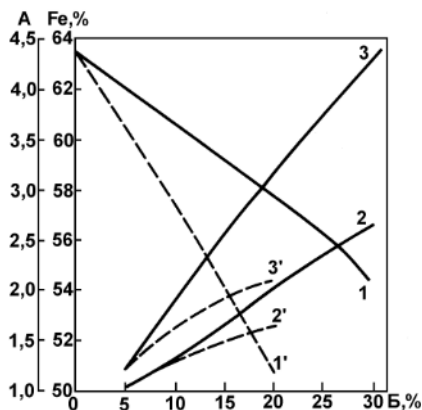


Рис. 13.6. Зависимость содержания Fe в окатышах и их основности А от количества цемента в шихте Б
 1, 1' — содержание Fe, %; 2, 2' — основность $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; 3, 3' — основность CaO/SiO_2 ; 1, 2, 3 — ЖЦ; 1', 2', 3' — ПЦК

При равной себестоимости портландцемента и высокожелезистого цемента использование последнего экономически целесообразно при снижении его расхода до уровня, близкого к расходу портландцемента. Однако это, учитывая минералогический состав (вяжущие свойства ВЖЦ), может оказаться принципиально недостижимым.

Основные закономерности и кардинальные эколого-экономические преимущества безобжигового окускования

14.1. Основные закономерности

В настоящее время окускование мелких руд и концентратов в основном осуществляется высокотемпературными способами: агломерация и обжиг окатышей. Известны также низкотемпературные (безобжиговые) способы. Общее для всех методов состоит в широком применении добавок (вяжущих и модифицирующих), улучшающих реологические свойства шихты. Только при агломерации и обжиге окатышей в СНГ ежегодно расходуется около 4 млн. т извести и 1 млн. т бентонита. Между тем теоретическим вопросам использования вяжущих в рудоподготовке уделяется недостаточное внимание. В частности, нет даже общепринятого определения этого понятия. Автор разделяет формулировку Н.Ф. Федорова, согласно которой к вяжущим относятся композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа твердое — жидкое, компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуя пластичную удобнобрабатываемую массу, превращающуюся при определенных условиях в прочное камневидное тело.

Следует отметить большую практическую ценность этого теоретического определения вяжущих. В металлургии зачастую вследствие нечетких представлений в них включают самые разные вещества, как действительно относящиеся к вяжущим (известь, портландцементы и т.д.), так и не имеющие к ним отношения, например бентонит (пластифицирующая добавка). В то же время каждая из групп существенно отличается по своим потенциальным возможностям и предъявляет различные требования к условиям их эффективного использования. Из вяжущих в окусковании обычно применяют гидравлически твердеющие цементного типа (известь, портландцемент и др.)

В настоящей работе на основании многолетних исследований сформулированы основные выводы автора по физико-химическим процессам в системе гидравлическое вяжущее — рудная часть — вода, определяющие современное состояние теории гидратационного упрочнения в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими.

Исследования выполнены с различными рудной частью (железосодержащей, хромовой, марганцевой, отходами производства и т.п.) и вяжущими композициями (известковыми, магнезиальными, шлаковыми, портландцементом и др.)

Выявлено, что особенности поведения вяжущего в металлургических шихтах обусловлены высокой дисперсностью рудной части. Основная из них заключается в том, что сразу же после увлажнения шихты в ней активно развиваются процессы физико-химического взаимодействия, в которых участвует не только вяжущее, но и рудная часть.

О склонности того или иного материала к физико-химическому взаимодействию с водой можно судить по их гидравлической активности. Результаты определения последней (по поглощению извести насыщенного раствора) для компонентов металлургических шихт в крупности 100 % класса менее 74 мкм свидетельствуют, что она может изменяться в очень широких пределах. В частности, за 48 суток контакта доля поглощенной извести составила, % от массы материала: 0,12 для магнетитового концентрата; 0,74 для обжиг-магнитного концентрата (ОМК); 1,42 для шлама окалины; 1,52 для гравитационно-магнитного концентрата (ГМК); 4,65 для доменного цинксодержащего шлама; 10,1 для бентонита; 16,1 для пыли ферросплавного производства. Сопоставление этих данных с гидравлической активностью эталона (0,60 % для кварцевого песка) показывает, что в ряде случаев, например для магнетитового, а также хромового, марганцевого и т.п. концентратов, гидравлическая активность рудных материалов в несколько раз ниже. У других железорудных концентратов типа ОМК и ГМК она сопоставима с определенной для кварцевого песка, а у бентонита и пылей ферросплавного производства существенно, в десятки раз, ее превышает. Иногда количество поглощенной извести достигает 20–30 % и более массы компонента шихты.

Глубина физико-химического взаимодействия продуктов гидратации вяжущего с рудной частью может быть различной. Наиболее слабой его степенью является их адсорбция, что характерно для шихт, гидравлическая активность рудного компонента которых ниже, чем у кварцевого песка. В этом случае, высаживаясь на поверхности рудных частиц, новообразования создают характерную структуру, весьма похожую на сотовую, которая запаковывает их. Новообразования крайне дисперсны, представлены гелеобразной коллоидной массой, их линейные размеры не просматриваются даже при увеличении в десять тысяч раз, т.е. заведомо меньше сотых долей микрона.

Более глубоким является взаимодействие, при котором адсорбция осложняется образованием контактных зон, т.е. эпитаксиальным сращиванием продуктов гидратации с рудной частью, дополненным хими-

ческим взаимодействием на границе раздела фаз, что характерно для рудных материалов с активностью на уровне кварцевого песка. В частности, в шихте на основе ОМК уже при его смешении с известью и окомковании до 50 % и более гидроксид кальция реагирует со свободными оксидами кремния, алюминия и высокодисперсными оксидами железа рудной части, являющимися наиболее активными обычно и в других системах, образуя различного состава гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция.

Реализация второй схемы чаще всего способствует повышению прочности окускованных материалов. Наиболее интенсивно взаимодействие, при котором протекают не только поверхностные, но и объемные химические реакции между рудным компонентом и продуктами гидратации. При достаточном количестве вяжущего рудный компонент может исчезнуть как самостоятельная фаза. Последнее характерно для материалов с гидравлической активностью на уровне бентонита (пыли ферросплавного производства, осадки нейтрализации сточных вод и т.п.)

На глубину физико-химического взаимодействия и связанную с нею прочность влияют как внутренние параметры самой системы, например кристаллохимические характеристики компонентов шихты, дефектность их структуры, так и внешние (технологические) параметры. Из последних наибольшее воздействие оказывают степень измельчения компонентов, пористость окатышей, температура и влажность среды твердения, механическая активация.

Влияние на процессы физико-химического взаимодействия кристаллохимических характеристик компонентов шихты выявлено лишь в последнее время. Оно весьма интенсифицируется в тех случаях, когда соблюдается принцип ориентационно-размерного соответствия П.Д. Данкова продуктов гидратации и минералов рудной части. В тех случаях, когда принцип выдерживается, может наблюдаться очень высокая прочность. Например, в системе хромовый концентрат — доменный магнезиальный шлак при гидратации возникают многочисленные новообразования, которые относятся к ограниченному числу тех или иных кристаллохимических групп и имеют хорошее совпадение кристаллохимических характеристик. Некоторые из этих соединений имеются в хромовом концентрате (лепидокрокит, антофиллит, пингвит). Как следствие, прочность хромовых окатышей с 10 % шлака достигла 1000 Н против обычной (на уровне 100—200 Н) в других системах с доменным шлаком.

К важнейшим особенностям взаимодействия в системе вяжущее — рудный компонент относится изменение со временем состава новообразований и их прочностных характеристик. Синтезируемые в начальный период гидратные соединения имеют коагуляционную структуру, а си-

лы сцепления частиц сопоставимы с имеющимися в шихте без вяжущего. Через некоторое время коагуляционная структура переходит в гораздо более прочную кристаллическую, при этом ряд свойств шихты скачкообразно изменяется. В десятки раз, например, возрастают прочность окатышей на сбрасывание и силы сцепления частиц. Шихта теряет тиксотропность, т.е. способность к обратимому восстановлению механически разрушаемой структуры. Отсюда следует практически очень важный вывод: шихта должна окомковываться до потери ею тиксотропности, до конца ее схватывания. После этого момента при окомковании образуется большое число зародышей, не увеличивающихся в размерах, или, схватившись, шихта вовсе не окомковывается.

Изложенные теоретические представления лежат в основе разработанного автором нового принципа безобжигового окускования (метода ускоренного твердения), а также позволяют совершенствовать известные ранее способы безобжигового окускования. В частности, они привели к созданию эффективных приемов использования негашеной извести в качестве связки. Первые работы, в которых предлагались способы окускования с обожженной известью различных сортов железных руд, относятся к концу 19 — началу 20 вв. Однако предлагаемые приемы были нетехнологичны, так как требовали специальных и длительных стадий выдержки влажной шихты с негашеной известью для гидратации оксида кальция.

Автором была предложена и реализована на Лисаковском ГОКе в опытно-промышленных масштабах схема подготовки шихты, включающая смешение негашеной извести с влажным железорудным концентратом в одну стадию, механическую активацию шихты в стержневой мельнице до степени гидратации извести 90—95 %, окомкование не полностью загашенной шихты. Схема основана на использовании данных о сорбционном взаимодействии извести с рудной частью. Она оказалась пригодной для других шихт (хромовых, марганцевых, производства силикатного кирпича) и может быть применена при выпуске обожженных окатышей. Прочность сырых окатышей при данной схеме подготовки шихты составляет 50—150 Н (расход извести 2—8 %), т.е. превышает полученную по известным ранее вариантам изготовления в несколько раз. Информация о физико-химическом взаимодействии извести с рудной частью позволила разработать и успешно опробовать в опытно-промышленных испытаниях новый вид активных минеральных добавок, содержащих железо, кремний, алюминий, в качестве которых использован ряд веществ (ГМК, бокситовая руда, циклонная пыль печи ступенчато-взвешенного состояния и т.п.)

В целом основные теоретические положения окомкования и упрочнения металлургических шихт с гидравлически твердеющими вяжущи-

ми укладываются в рамки единой концептуальной феноменологической модели (рис. 14.1).

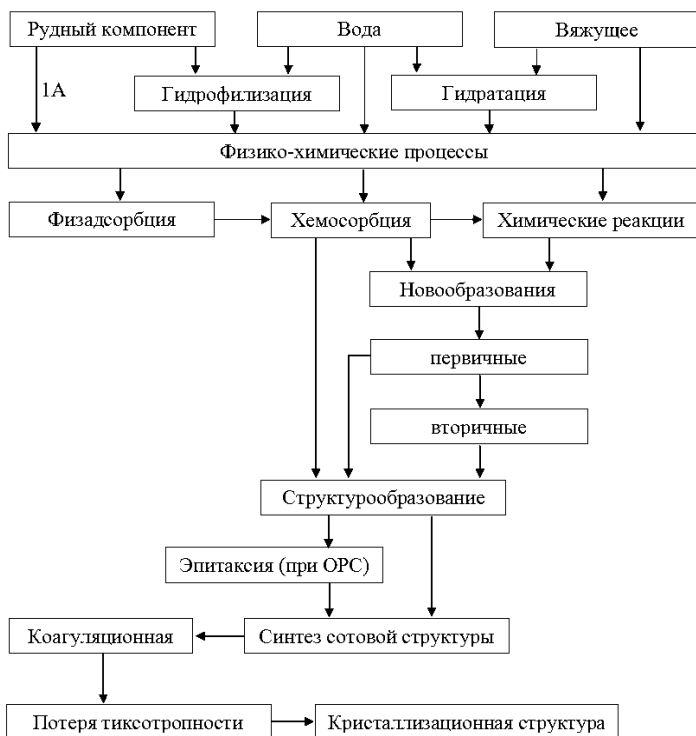


Рис. 14.1. Концептуальная феноменологическая модель физико-химических превращений и структурообразования в комкуемых металлургических шихтах с минеральным вяжущим

В соответствии с данной схемой комкуемые металлургические шихты с минеральными вяжущими являются неравновесными системами, в которых протекают разнообразные адсорбционные и химические процессы, предопределяющие процессы структурообразования. Конкретный характер их определяется химико-минералогическим составом, рядом физико-химических и технологических факторов. Модель позволяет объяснить ряд особенностей структурообразования, в частности:

- необходимость завершения окомкования до потери шихтой тиксотропности;
- существенное возрастание доли коллоидно-химических сил и снижение доли сил капиллярного и молекулярного взаимодействий в окатышах-сырцах, резко повышающее их прочность;

— оптимальность процесса твердения окатышей в среде с переменной влажностью, позволяющей достичь резкого роста прочности образцов (после завершения процесса гидратационного твердения) за счет эффекта их послегидратационного доупрочнения;

— возможность интенсивного нагревания окатышей-сырцов без их разрушения после образования кристаллизационной структуры твердения.

Следует отметить, что концептуальная модель, а также синусоидальная (немонотонная) зависимость содержания диоксида углерода, общего количества связанной воды, воды гидросиликатов и общих потерь массы при нагревании в шихте и вяжущем от продолжительности твердения, синтез менее обводненных новообразований при более высокой общей степени гидратации цемента в присутствии тонкомолотой рудной части впервые сформулированы и экспериментально подтверждены не только применительно к металлургии черных металлов, но и к технологии вяжущих веществ. С позиций концептуальной модели находят удовлетворительное объяснение особенности упрочнения частных систем, разрушения затвердевших структур под влиянием механических и термических нагрузок.

Таким образом, на основании многолетних исследований сформулированы основные положения по физико-химическим процессам в системе гидравлическое вяжущее — рудная часть — вода, определяющие современное состояние теории гидратационного упрочнения в комкующих металлургических шихтах с минеральными вяжущими.

14.2. Сравнительная экономическая эффективность обжиговых и безобжиговых методов окускования

Тезис о необходимости экономии энергетических ресурсов в одной из наиболее энергоемких отраслей металлургии — рудоподготовке — давно стал банальностью и в общем плане не оспаривается. Однако практически реализуемые направления этой экономии в стратегическом плане, по нашему мнению, определены нерационально. Почти все интеллектуальные силы отрасли задействованы на разработке и внедрении локальных усовершенствований в высокотемпературных методах окускования (агломерации и обжиге окатышей), позволяющих в лучшем случае лишь поддерживать прежний уровень энергетических затрат. Между тем, зарубежные и наши данные промышленного использования и опытно-промышленных испытаний свидетельствуют о весьма низких энергетических затратах безобжиговых методов окускования. В частности, использование в Японии предложенного автором метода ускоренного твердения (технология НКК Корака) выявило, что расход электроэнергии составля-

ет $1/3...1/4$ от имеющегося при агломерации и обжиге (Фирма...; Йошикоси..., 1984). Тепловые затраты равны 336 МДж/т продукта, а с учетом производства вяжущих — 588 МДж/т, т.е. около половины потребляемого при агломерации (Производство..., 1983, №344).

Оценка затрат энергии на производство и восстановление обожженных и безобжиговых окатышей технологии Корака показывает, что последний вариант характеризуется вдвое меньшей ее потребностью (Акияма...; Акияма...) К аналогичным выводам приводит сравнение энергетических затрат при производстве безобжиговых автоклавированных и обожженных окатышей (Лотош..., 1986, С. 15). Однако работы (Фирма...; Лотош..., 1986, С. 15) не дают общей картины энергозатрат, так как использованные показатели (расходы топлива и электроэнергии в перерыве окучивания и т.д.) носят частный характер. Такую картину позволяет получить разработанный институтом «Уралэнергочермет» метод энергетического анализа технологических процессов, основанный на расчете сквозных затрат энергии — технологических топливных чисел (ТТЧ) — на всех предшествующих и в рассматриваемом перерывах за вычетом вторичных ресурсов в килограммах условного топлива (кг у.т.) на единицу продукции.

В настоящем исследовании расчеты выполнены по методике и данным работ (Лисиенко...; Розин...). Сводные технологические показатели в основном взяты по данным ин-та «Уралмеханобр», использованным при технико-экономическом сравнении способов окучивания обжиг-магнитных концентратов (ОМК) Лисаковского ГОКа. Выявлено, что ТТЧ местных вяжущих на основе отходов металлургического производства ниже, чем ПЦК. Технологические топливные числа портландцементного клинкера (ПЦК) рассчитаны исходя из того, что для производства 1 кг его требуется 4200 Дж тепловой энергии, 30 кВт·ч электроэнергии, 1,5 кг известняка и 0,25 кг глины и железосодержащих добавок. При расчетах не учитывали ТТЧ добычи, подготовки и транспортировки топлива (угля, природного газа), в сумме составляющих до 13–14 % от его химической энергии (Лисиенко...)

Сопоставление технологических топливных чисел ускоренного твердения, агломерации и обжига подтвердило высокую конкурентоспособность безобжигового упрочнения по отношению к традиционным способам (табл. 14.1).

Для агломерации, окатышей обожженных и ускоренного твердения ТТЧ составили соответственно 157,2; 114,2 и 65,9 кг у.т./т. Следует отметить, что величины ТТЧ могут изменяться в зависимости от принятого расхода природного газа при обжиге окатышей, коксика и угля — при агломерации. Так, наименьший расход газа при обжиге окатышей из железорудных концентратов в промышленных условиях со-

ставляет $19 \text{ м}^3/\text{т}$, но его расход на окатыши из шламов достигает $150\text{--}200 \text{ м}^3/\text{т}$ (Шкурко), т.е. ТТЧ этого передела может изменяться от 81 до 310 кг у.т./т .

Таблица 14.1

Технологические топливные числа окускования ОМК
различными способами

Материал	ТТЧ, кг у.т./ед	Промышленный расход на 1 т куска при			ТТЧ, кг у.т./ед., предлагаемого способа при		
		агломерации	обжиге окатышей	уск. тверде- нии	агломерации	обжиге окатышей	уск. тверде- нии
Коксик, т (кг)	1369	52,9	—	—	72,4	—	—
Уголь красногорский, т (кг)	1095	22,7	—	—	24,8	—	—
Природный газ, $1000 \text{ м}^3 (\text{м}^3)$	1270	—	45,2	—	—	57,4	—
Электроэнергия, кВт·ч (кВт·ч)	0,388	53,0	49,7	17	20,6	19,8	6,6
Вода техническая, $\text{м}^3 (\text{м}^3)$	0,12	5,2	3,1	3,0	0,6	0,4	0,4
Коксовый газ, $1000 \text{ м}^3 (\text{м}^3)$	117	19	—	—	2,2	—	—
Пар, ГДж (ГДж)	798	—	—	0,25	—	—	11,4
ОМК, т (кг)	39,1	905	905	905	35,4	35,4	35,4
Известняк, т (кг)	9,6	123	123	60	1,2	1,2	0,6
ПЦК, т (кг)	230	—	—	50	—	—	11,5
Итого:					157,2	114,2	65,9
Примечание. Размерность указана для промышленного расхода на 1 т куска.							

Для агломерации при расходе коксика 40 кг/т ТТЧ снижается до 115 кг у.т./т . Еще более существенная разница в ТТЧ, подсчитанных без учета затрат энергии на рудную часть, т.е. прямо отражающих специфику процессов окускования. В этом случае для агломерации, обжига и безобжигового окускования ТТЧ составляют соответственно 121,8; 78,8 и $30,5 \text{ кг у.т./т}$. Таким образом, энергозатраты безобжигового окускования в $2,5\text{--}4,0$ раза ниже, чем в высокотемпературных методах, и минимум во столько же оно более экологически чисто (повышающий коэффициент обусловлен отсутствием на всех стадиях безобжигового окускования образования монооксида углерода, оксидов азота, сернистого газа и незначительными масштабами пылевывоса).

Приведенные расчеты выполнены применительно к крупнотоннажному производству порядка 8 млн т/год окучкованного сырья. Однако эффективность безобжигового окучкования относительно возрастает при переходе на установки небольшой единичной мощности, которые представляются наиболее вероятными при утилизации пылей и шламов. Расход топлива, обусловленный теплопотерями, и удельные капитальные затраты в этом случае увеличиваются в большей степени при высокотемпературных способах. Кроме того, агломерационное и обжиговое оборудование малой единичной мощности промышленностью не выпускаются, а нестандартное оборудование существенно дороже.

Таким образом, в условиях, когда удельные энергозатраты в народном хозяйстве страны втрое превышают уровень, достигнутый в передовых странах Запада, безобжиговое окучкование необходимо рассматривать как приоритетное направление рудоподготовки. В ближайшей перспективе его следует использовать для утилизации вторичных сырьевых материалов (пылей, шламов, осадков сточных вод и др.) металлургических, машиностроительных, химических и аналогичных предприятий.

14.3. Уровень загрязнения окружающей среды

Высокотемпературные методы окучкования являются одним из крупнейших источников загрязнения окружающей среды. Так, доля аглофабрик в выделении пыли составляет около 17, оксидов серы — 46, оксидов азота — 20, оксидов углерода — 55 % от общих выбросов черной металлургии. В свою очередь, на долю последней приходится 15–20 % всех промышленных выбросов в атмосферу.

Запыленность газов агломерационного производства равна 1–7 г/м³. Состав пылей обычно колеблется в пределах, %: 47–57 Fe; 2–12 CaO; 5–9 SiO₂; 1,0–2,5 Al₂O₃; 0,15–0,60 S; 0,01–0,4 Cu; 0,03–0,10 Zn и Pb; 2–5 C. Они грубодисперсны (до 70 % частиц размером 100 мкм и более и до 20 % — крупностью 1–10 мкм). Выход пылей (при их плотности 3,6–4,0 г/см³), а также CO и SO₂ достигает 2,0–2,5 % от массы агломерата. Состав аглогазов: 5–7 % CO₂; 0,7–14 % CO; 2–16 % O₂; 78 % N₂; 0,2–3,0 г/м³ SO₂; 0,4 г/м³ NO_x; 4 мг/м³ HCl и 0,02–0,22 кг/т углеводов. Объем отходящих газов равен 2500 м³/т шихты, а их температура составляет 120–180 °C.

Практически все агломашины оборудованы пылеочистительными устройствами. Первоначальная очистка газов от грубой пыли происходит в сборном трубопроводе, установленном под вакуум-камерами, и окончательно завершается в разнообразном пылеулавливающем обо-

довании. Мировая тенденция в этой части выражена в его замене преимущественно электрофильтрами (степень пылеулавливания 98,0–99,6 %). В России преобладает очистка в батарейных циклонах (степень улавливания 71–83 %). В промышленном масштабе реализована также пылеочистка по схеме электрофильтр — рукавный фильтр. Она позволяет улавливать до 99,6 % цветных металлов (Cd, Hg, As, Pb, Cu, Sn и др.), снизить выбросы диоксинов и фуранов в пересчете на токсический эквивалент (ТЭ) с 10 до 0,1 нг/м³.

Диоксины и фураны представляют наибольшую опасность в аглогазах. Их общий токсический эквивалент на аглофабриках Европы, в том числе в Германии, по некоторым оценкам, достигает 15 кг/год. Это больше, чем выбросы диоксинов из всех европейских источников тепловой энергии. Так, мусоросжигательные установки выбрасывают ежегодно ~ 600 г ТЭ. Допустимое содержание диоксинов в аглогазах находится на уровне 1,0 нг/м³, к которому приближаются, используя двухслойное спекание, очистку газов в скрубберах со сверхтонким распылением воды (Gebert...; Курунов), схему пылеулавливания электрофильтр — рукавный фильтр.

На ряде аглофабрик выполнены технологические мероприятия, которые одновременно с улучшением технических показателей производства снижают начальную концентрацию пыли в газах: увеличены высота агломерационной постели и общая высота спекаемого слоя, внедрены двухслойная загрузка шихты, рециркуляция газов, их отдельный отвод от вакуум-камер агломашин и т.д.

Уловленные пыли агломерационных фабрик обычно возвращают в аглошихту.

Системы очистки аглогазов от газовых примесей находятся в основном на стадии разработки и внедрения. В нашей стране предлагается производить очистку газов от сернистого ангидрида в полых скрубберах, орошаемых известняковой суспензией. Продукты сероочистки предполагается использовать как удобрение для кислых почв и производства гипса.

Сложна также проблема газоочистки от оксидов углерода и азота, которая в нашей стране не решена. За рубежом очистка аглогазов от оксидов азота реализована внедрением восстановления их до N₂ и H₂O на катализаторе (основа — TiO₂). Схема процесса: газ → очистка в электрофильтре → нагрев газа → смешение с аммиаком NH₃ и воздухом → селективное восстановление. ПДК очистки составляет 85 % (Система...).

Для повышения эффективности пылегазоочистки предложен отдельный отвод агломерационных газов: из зон низких и повышенных температур спекаемого материала. Оба потока очищаются от пыли, а

высокотемпературный проходит также газоочистку по отмеченной выше каталитической аммиачной схеме (Paul...)

Значительный пылевынос (1–2 % от массы шихты) сопровождается также производством обожженных окатышей. В наиболее распространенной на территории стран СНГ технологии обжига на конвейерных машинах общая запыленность газов, отсасываемых на них из зон рекуперации и обжига, варьируется в пределах 0,8–11 г/м³. Очистка их от пыли производится в осадительных камерах (степень улавливания 60 %), жалюзийных пылеуловителях (77–87), циклонах (79), батарейных циклонах (91–95), скрубберах (92), электрофильтрах (96). В других точках пылевыделения (перегрузочные устройства, грохоты обожженных окатышей, разгрузочная часть обжиговых машин, чашевые охладители) применяют сухие и мокрые циклоны, гравийные фильтры.

Высокотемпературные методы окускования экологически весьма грязны, требуют значительных эксплуатационных и капитальных затрат. Затруднено их применение для окускования шихт, 100 % рудной части которых представлено высокодисперсными материалами (пылями, шламами).

Заключение

В настоящее время высокотемпературные методы окускования доминируют. Их господство в значительной степени объясняется лишь субъективными причинами, в частности, узкой (только пирометаллургической) подготовкой предыдущих поколений специалистов по окускованию металлургических шихт. В современных условиях агломерация и обжиг окатышей бесперспективны как в экономическом плане (капитало- и энергоемки), так и в плане чрезвычайной экологической опасности. В связи с этим в последнее время более интенсивно ведется разработка методов безобжигового окускования с получением формованного продукта в виде окатышей и брикетов.

Приложение 1

Характеристика исходных материалов, использованных в работе

Материалы	Химический состав, мас. %										ρ , кг/дм ³	S , м ² /кг (по ПСХ-4)
	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	С	П.П.П.	Другие	
1.Канкаларский концентрат	62,5	26,1	60,4	1,33	2,69	3,53	2,65	0,01	—	0,96	2,54 TiO ₂	4,85
2.ПШК Сухоояского завода	4,10	0,27	5,56	62,4	2,08	22,1	4,99	0,10	—	0,76	—	3,1
3.Лисаковский ОМК обога- щенного обогащения	59,2	22,9	59,8	0,62	0,62	7,48	5,35	0,02	—	1,04	2,01 P ₂ O ₅	4,55
4.То же, глубокого обога- щения	61,9	28,6	—	0,41	0,61	5,59	6,32	0,01	—	0,30	2,0 P ₂ O ₅	—
5.Тоший уголь Кузбасса (Краснобродский разрез)	—	—	—	0,19	0,09	4,18	2,72	0,30	91,0	10,6	—	1,46
6.Портландцемент Сухо- ояского завода	2,50	—	3,70	66,3	2,50	21,6	6,00	0,85	—	—	—	3,10
7.Шлакопортландцемент	2,50	0,81	2,63	49,8	4,61	27,1	9,05	1,22	—	0,35	—	3,00
8.Быстротвердеющий порт- ландцемент	2,89	0,05	4,05	65,1	2,12	21,2	4,70	0,91	—	0,26	—	3,10
9.Колошниковая пыль ЧМЗ	46,7	9,16	56,6	7,72	4,89	7,34	3,00	0,28	4,61	8,57	0,41(N ₂ O + K ₂ O)	3,52
10.Шлам доменный ЧМЗ	42,2	5,66	53,4	7,14	3,50	10,2	3,96	0,22	6,70	12,5	0,34 ZnO	3,51
11.Конвертерный шлам ЧМЗ	58,3	3,35	79,6	5,78	0,29	1,40	0,19	0,07	1,57	4,00	1,55 MnO	4,55
12.Прокатная окалина ЧМЗ	68,2	55,0	36,4	0,20	0,16	0,66	0,18	0,05	6,36	6,98	0,19 Cr ₂ O ₃	4,02
13.Известково-доломитная пыль ЧМЗ	0,31	0,11	0,19	66,9	0,55	0,55	0,14	0,02	—	31,5	—	2,34
												600—800

Приложение 1. Характеристика исходных материалов (продолжение)

Материалы	Химический состав, мас. %										ρ , кг/дм ³	S, м ² /кг (по ПСХ-4)
	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	C	П.П.П.		
14.Гашеная известь	—	—	—	68,0— 69,9	0,1— 1,0	1,5	—	—	—	31,0— 32,0	2,30	700
15.Сидеритовая руда не- обогащенная	26,0	32,4	1,23	8,33	13,9	1,65	0,66	0,10	—	40,8	3,54	—
16.Доменный шлак ЧМЗ	1,53	1,02	1,05	31,1	10,25	37,3	13,9	0,68	—	—	2,92	—
17.Медный сульфидный концентрат	32,4	—	—	0,52	0,50	—	1,92	35,9	—	—	4,65	290
18.Клинкер БТЦ и ОБТЦ	5,16	0,50	6,83	65,5	0,16	22,1	4,55	0,02	—	—	3,10	—
19.Конвертерный шлак ЧМЗ	14,5	17,4	1,85	47,6	1,94	15,4	2,89	0,13	—	—	3,52	—
20.Обоженная сидерито- вая руда	43,2	1,00	60,6	6,93	16,2	4,90	1,37	0,43	0,39	5,03	4,37	—
21.Красные шламы	25,2	5,80	—	17,1	1,32	7,54	11,0	2,09	—	12,1	—	—
22.Глиноземистый цемент	2,70	3,26	0,24	35,0	0,94	7,84	49,3	0,73	—	1,21	1,36	350
23.Бокситовая руда	11,4	3,25	—	9,79	0,82	6,79	42,8	2,00	—	16,2	—	—
24.Фосфорная руда	—	—	1,70	39,9	1,30	19,9	4,00	—	—	8,20	22,5	—
25.Сверопетчанский магне- титовый концентрат	68,5	28,8	66,0	0,86	0,22	1,90	0,89	0,35	—	0,40	—	—
26.Пиритный огарок Ки- ровградского комбината	44,6	4,50	58,8	1,78	0,69	17,5	3,40	2,0— 4,0	—	3,08	0,37 Cu 0,47 Zn	—
27.Каустический магнезит	1,11	0,08	1,20	1,03	86,8	0,83	0,36	0,32	—	8,50	—	220
28.Медный сульфидный концентрат ММСК	32,4	—	—	0,86	0,24	—	—	36,7	—	—	14,7 Cu, 3,8 Zn	300

Приложение 1. Характеристика исходных материалов (продолжение)

Материалы	Химический состав, мас. %										ρ , кг/дм ³	S , м ² /кг (по ПСХ-4)
	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	C	П.П.П.	Другие 1,93 (Na ₂ O + K ₂ O)	
29.Пыль концентратная из циклонов ММСК	15,4	8,23	13,0	1,32	0,67	24,8	8,50	9,45	—	—	—	—
30.Шлам замасленный СТЗ	53,7	40,2	—	2,79	0,69	4,99	1,58	0,26	10,4	16,5	0,90 P ₂ O ₅	—
31.Ваграночный шлак СТЗ	2,9	0,60	—	32,1	1,2	43,1	9,50	0,27	—	—	—	—
32.Известь для окатышей СТЗ	—	—	—	89,0	0,6	1,5	0,5	—	—	6,2	—	—
33.Рудотомленные автоклави- рованные окатыши	51,2	21,5	49,2	7,75	0,46	6,28	5,15	0,02	3,6	7,42	—	—
34.Низкокремнистый хро- мовый концентрат ДГОКа	10,7	—	14,4	0,13	15,2	2,6	8,9	0,01	—	0,5	58,6 Cr ₂ O ₃	—
35.Доменный шлак ОХМК	—	0,35	—	48,0	2,4	39,3	8,7	0,91	—	—	—	410
36.Смесь медных сульфид- ных концентратов	23,0	—	—	0,55	—	—	4,00	28,2	—	—	11,8 Cu 5,4 Zn	310
37.Проба pH осадка сточ- ных вод УКЗ	20,0	3,9	24,3	5,3	4,2	21,4	6,4	0,39	7,4	17,7	—	1080
38.Хромитовая руда	—	—	12,0	0,14	18,5	5,4	8,7	0,03	—	—	52,9 Cr ₂ O ₃	—
39.Окатыши для доменной плавки (Кос. Гора)	52,8	19,3	—	4,90	—	9,50	6,16	0,07	—	3,4	1,75 P ₂ O ₅	—
40.Марганцевый концентрат ДГОКа	3,1	3,98	—	2,59	0,69	22,0	4,88	0,31	—	3,65	35 Mn	—
41.Бентонит	—	—	—	4,51	2,58	62,8	14,0	0,10	—	—	—	—
42.Проба СН осадка сточ- ных вод УКЗ	32,3	3,6	43,3	2,4	1,4	3,4	0,8	0,57	3,1	15,6	—	1310

Приложение 1. Характеристика исходных материалов (продолжение)

Материалы	Химический состав, мас. %												ρ , кг/дм ³	S, м ² /кг (по ПСХ-4)
	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	C	П.П.П.	Другие			
43. Доменные окатыши из шламов ЧМЗ	39,2	13,6	31,2	10,4	6,10	9,90	2,44	0,38	8,5	—	0,55 Zn	1,25	—	
44. То же, сталеплавильные	52,2	13,0	55,0	8,00	0,80	2,30	0,17	сл.	—	—	1,07 Zn	1,35	—	
45.ГМК ЛисГОКа	47,6	2,18	—	0,30	0,38	11,4	4,49	—	—	12,8	—	3,66	20	
46. То же, прокатный	54,6	3,39	—	0,75	0,40	11,4	4,97	0,02	—	1,92	—	—	—	
47.Пыль циклонная	45,6	3,03	—	0,53	0,44	18,8	4,85	0,15	—	7,84	—	—	—	
48.Хвосты ГМО	32,5	0,88	—	0,47	0,26	40,3	3,42	0,01	—	7,70	—	—	—	
49.Опытно-промышленные автооклаиврованные окатыши ВГУ	53,5	—	—	8,82	—	4,48	5,18	—	—	—	—	4,1-4,2	—	
50. То же, окатыши усовер- шенствованной технологии	53,8	—	—	8,56	—	4,02	5,01	—	—	—	—	4,1-4,2	—	
51.Шламы КМК	30,6	6,03	—	5,41	2,05	7,62	2,91	0,40	20,0	29,2	7,8 ZnO	3,12	309,0	
52.Магнетитовая пыль	1,17	—	—	2,17	82,7	1,08	0,49	1,20	—	7,50	—	2,7	403,5	
53.Шламы прокатной ока- лывной СТЗ	61,3	19,0	—	3,18	0,78	5,69	1,80	0,26	1,24	2,16	—	5,18	237,0	
54.Окатыши из шламов СТЗ	53,3	16,4	—	8,8	1,40	8,7	3,60	0,29	1,05	3,50	—	1,35	—	
55.Автооклаиврованные ока- тыши второй опытной пар- тии	53,3	24,0	49,3	8,02	0,52	6,37	5,23	—	0,35	3,50	—	—	—	
56.Пропаренные окатыши второй опытной партии	54,25	24,5	—	7,3	0,83	6,31	5,3	0,11	—	—	—	—	—	
57.Шлак производства низ- коуглеродистого феррохрома	2,17	—	7,78	53,2	9,60	21,40	3,84	—	—	—	—	3,10	—	

Приложение 1. Характеристика исходных материалов (окончание)

Материалы	Химический состав, мас. %											ρ , кг/дм ³	S , м ² /кг (по ПСХ-4)
	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	С	П.П.П.	Другие		
58. Доменные шлаки НТМК, проба 1	50,20	6,20	—	8,81	0,95	7,79	2,45	0,53	4,17	7,29	0,46 (P ₂ O ₅ + TiO ₂)	—	—
59. То же, проба 2	39,80	6,83	—	6,72	1,73	6,92	3,11	0,72	10,40	15,70	5,02 (P ₂ O ₅ + Zn)	—	—
60. Колошниковая пыль НТМК	50,20	11,90	—	7,24	0,97	5,34	1,65	0,32	7,69	10,50	1,33 (P ₂ O ₅ + Zn)	—	—
61. Мартеновские пыли НТМК	52,60	0,50	—	0,83	2,42	0,69	0,20	2,33	0,88	2,43	4,22 (P ₂ O ₅ + Zn)	—	—
62. Шламы конвертерного производства НТМК	56,30	5,80	—	4,60	3,30	4,60	1,48	—	—	—	0,40 Zn	—	—
63. Шламы отделения ути- лизации НТМК	51,30	5,10	—	8,75	1,03	7,55	2,45	0,44	2,14	5,40	3,17 (P ₂ O ₅ + Zn)	—	—
64. Шламы цеха прокатки широких балок НТМК	69,10	44,70	—	0,46	0,30	1,84	0,45	0,06	0,91	1,88	0,12 (P ₂ O ₅ + Zn)	—	—
65. Шлам старого прокат- ного цеха-1 НТМК	70,50	43,90	—	0,26	0,13	0,96	0,20	0,09	1,00	3,47	0,12	—	—
66. Шлам старого прокат- ного цеха-2 НТМК	53,10	36,40	—	8,66	1,20	7,94	2,46	—	—	6,50	—	—	—
67. Смесь передельных и ванадиевых шлаков НТМК	1,27	2,10	—	37,20	8,20	33,20	12,80	0,58	—	—	4,96 TiO ₂	—	—
68. Известь НТМК	1,09	—	—	89,20	1,38	1,00	0,36	—	—	6,44	—	—	—

Приложение 2

Основные методики физико-химических и технологических исследований

При исследовании состава новообразований в безобжиговых образцах использовали методы дериватографического, рентгеноструктурного, электронномикроскопического и фазового химического анализов, рентгеноспектральный микроанализ, световую микроскопию.

Дериватограммы проб (масса в различных сериях от 1,0 до 1,7 г) снимали на приборе ОД-102 (системы Л. Эрдей, Ф. Паулика и И. Паулика) в атмосфере гелия марки «ВЧ» (расход 3 л/мин) при скорости нагрева 10 град/мин, что позволило избежать окисления компонентов шихты. Чувствительность прибора по массе составляла 200 мг на шкалу при исследовании цемента и 20 мг — при исследовании шихты. Чувствительность ДТА обычно устанавливалась 1/5, ДТГ — 1/3.

Для рентгеноструктурного анализа использовали метод порошков с ионизационной регистрацией (установка ДРОН-2 с железным анодом). Режим съемки: ток трубки 16 мА, напряжение 35 кВ. Расшифровку рентгенограмм вели по справочным данным (Методы..., 1970; Бутт..., 1961; Горшков...; Фекличев; Михеев; Объединенный...) Надежно установленными считали соединения, проявившие не менее пяти наиболее сильных линий, достаточно достоверными — с 3—4 линиями, предположительными — с 1—2 линиями. Расхождение межплоскостных расстояний выявляемых соединений с эталонными не превышало 1,0 %. При отсутствии хотя бы одной линии с определенной интенсивностью все более слабые линии для диагностирования соединения во внимание не принимали. Обязательным условием идентификации было наличие минимум одной неперекрытой линии соединения.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на приборе MS-242-E методом угольных реплик. В отдельных случаях съемки проведены на растровом электронном микроскопе «Сатевах».

Рентгеноспектральный микроанализ осуществлен на приборе фирмы «Камека».

Фазовый анализ на $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ГСК, ГАК и гидроалюмоферриты кальция, гидроокись алюминия, CO_2 и другие соединения выполнили по методикам, изложенным в работах (Шеин...; Фазовый...; Рояк..., 1959).

Исследования состава новообразований проведены на образцах окатышей (лабораторных и промышленных) и брикетов. Брикетты из шихты и цемента (высота и диаметр 20 мм) обычно прессовали при уси-

лии соответственно 60 и 0,3–0,5 МПа. Для прекращения гидратации в заданный момент образцы обрабатывали абсолютным спиртом и серным эфиром по стандартным методикам (Бутт..., 1973). Абсолютный спирт получали из 98 %-го этилового, выдерживая его при периодическом встряхивании в течение 2–3 сут над слоем сернокислой меди. Образцы упрочняли в нормальных условиях, тепловлажностной обработкой и сушкой. В тех случаях, когда продолжительность хранения обезвоженных проб перед исследованиями превышала 1 сут, их, с целью предотвращения контакта с окружающей средой, парафинировали. Слои парафина снимали непосредственно перед съемками.

В дериватографических и рентгеноструктурных исследованиях использовали растертые до порошка пробы. Шлифы для электронномикроскопических и рентгеноспектральных микроанализов готовили на керосине с использованием корундовой пасты в первом случае, магнетитовой и лантан-цериевой — во втором.

Физико-химические методы применены также при изучении процессов смачивания, механической активации, сил сцепления частиц шихты и ее комковатости.

При исследовании смачивания исходили из того, что в общем случае кинетика всасывания описывается уравнением Ушборна:

$$\frac{l^2}{\tau} = \frac{r}{k^2} \cdot \frac{G \cos \Theta}{2\eta}, \quad (\text{П.2.1})$$

где l — путь, пройденный жидкостью за время τ ;

G и η — соответственно поверхностное натяжение и вязкость жидкости;

$\cos \Theta$ — косинус краевого угла смачивания;

r — радиус порового пространства;

k — фактор, учитывающий извилистость, неровность капилляров.

Однако в опытах с небольшой высотой слоя исследуемых материалов (1,5–2 мм) устраняется влияние на пропитку формы и величины капилляров в нем, а скорость всасывания l^2/τ при использовании одной и той же жидкости (при одинаковых G и η) зависит только от краевого угла смачивания и становится характеристикой смачиваемости твердой фазы. В наших исследованиях для каждого момента времени рассчитывали степень всасывания ΣW , равную v/P (здесь P — масса навески образца, г; v — количество воды, впитанной навеской, см³). Скорость пропитки определяли как тангенс угла наклона начальной касательной к кривой, построенной в координатах ΣW — продолжительность пропитки (Ребиндер, 1933). Максимальное количество впитанной воды (водопоглощение) определяли по горизонтальному участку этой кривой (Тагер).

При изучении механической активации шихты использовали методы измерения работы выхода электрона и экзоэлектронной эмиссии.

Основная идея, которая заключена в первом случае, состоит в следующем. При механической активации твердой фазы (измельчение, истирание) вследствие деструкции и повышения активности поверхностных слоев возрастает их адсорбционная способность (Берестецкая...) По изменению адсорбции можно судить об изменении состояния активных центров поверхности. О кинетике адсорбции, в свою очередь, можно судить по изменению работы выхода электрона, методика измерения которой заключалась в следующем (Хопунов..., 1979). Монокристалл магнетита ($1,5 \times 10 \times 10$ мм) подвергали механической активации шлифовкой из порошка карбида бора (крупность 44 мкм, усилие прижатия 1,0–1,5 Н) в течение 2 мин в сухом состоянии и с водой. Затем с образца удаляли частицы абразива и пыли, помещали его в камеру для измерения работы выхода электрона и фиксировали изменение этого параметра во времени.

Для измерения активации порошкообразных продуктов (железородных концентратов) применили метод экзоэлектронной эмиссии. Навеску железородного концентрата после механической активации в фарфоровой ступке запрессовывали в кювету и помещали в камеру установки (Хопунов..., 1972) для измерения эмиссии электронов. Для фотостимулирования эмиссии применяли ультрафиолетовый свет. Кроме того, определяли термостимулированную эмиссию, появляющуюся в материале при его нагреве (со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Измерения сил сцепления частиц шихты вели на установке с механикохимическим преобразователем (Сцепление...) Рудный компонент, ПЦК Сухоложского завода и дистиллированную воду или раствор, взятые в соотношении 10 : 1 : 2, перемешивали в течение 30 сек до получения однородной влажной массы, которую шпателем помещали в цилиндрические углубления диам. 5,0 и высотой 0,5 см. На выровненную поверхность шихты в каждом цилиндре ставили по шесть кубиков магнетита со стороной 0,5 см. Диск с кубиками помещали в эксикатор, где поддерживали необходимую по условиям эксперимента атмосферу (сухую или влажную). Твердение при повышенной температуре изучали, помещая эксикатор в водяную баню. В определенное время диск извлекали из эксикатора и за 1–2 мин проводили 3–5 определений, находя усредненное значение силы отрыва кубика от шихты. Рудными компонентами служили качканарский магнетитовый и медный сульфидный концентраты (приложение 1, строка 17). Кристаллы магнетита содержали 98,1 % Fe_3O_4 .

О процессах структурообразования судили, определяя $R_{\text{сж}}$ образцов (упрочненных — на разрывной машине МР-0,5-1, ОСТ 14-3-72, ис-

ходных — на весах ВНЦ со шкалой 20 Н, располагая образец между подставкой на чашке весов и уголком, закрепленным сверху, а на другую чашку помещая груз до разрушения образца). Определяли также прочность сырых образцов на сбрасывание до разрушения с высоты 300 мм (среднее из 10 измерений), а в отдельных случаях — прочность на удар и истирание (ГОСТ 15137-69 и 77), пористость, плотность (ГОСТ 15165-77, 15053-77) и параметры, характеризующие металлургические свойства (ГОСТ 19575-74 и др.)

Лабораторные окатыши получали обычно по следующей методике. Железорудный концентрат и вяжущее в заданном соотношении (обычно 10 : 1) перемешивали вручную или в кубе-смесителе. Пробу шихты (4–5 кг, сухую или влажную) загружали в стержневую мельницу ($d \times l = 0,3 \times 0,45$ м), где активировали в течение определенного срока (обычно 3–5 мин), затем ее пропускали через сито с отверстиями 1–3 мм для разрушения отдельных комочков. В некоторых случаях для повышения активности механохимической обработке подвергали вяжущее. Окомкование шихты (с добавлением воды при необходимости) проводили на барабанном грануляторе диам. 0,4 м в течение 20–30 мин. Окомкованию предшествовала холостая «закрутка» шихты, преследовавшая цель создать и увлажнить гарниссаж на грануляторе. Крупность большей части окатышей составляла 13–17 мм, испытывали образцы диам. 14–16 мм.

Образцы обычно упрочняли в нормальных условиях, методом ускоренного твердения и естественной сушкой (Лотош..., 1980, 216 с.) При нормальном твердении образцы хранили при комнатной температуре (18–23 °С) в закрытом эксикаторе над слоем воды. Испытания проводили через 7 и 28 сут, иногда через 1, 3 и 14 сут. При естественной сушке образцы упрочняли на воздухе (относительная влажность 60–70 %). Ускоренное твердение включало пропарку и последующую сушку образцов (естественную или с подогревом). Пропарку осуществили следующим образом. Образцы помещали на сетку предварительно нагретого до 90–100 °С эксикатора с водой, в крышку которого вставляли контактный термометр, включенный в электрическую схему шкафа, и за 20–40 мин нагревали образцы до 90–100 °С, поддерживая заданную температуру с точностью ± 2 –3 °С. Отбор проб занимал 1–2 мин и не нарушал режима пропарки. Пробы окатышей испытывали спустя 0,25–1,0 ч после отбора. Проводили также сушку пропаренных окатышей при 200–300 °С в течение 1,0–1,5 ч в неподвижном слое высотой 50 мм.

Точность измерения (по десяти образцам) прочности на сжатие характеризуют следующие данные (соответственно для брикетов и окатышей): средняя квадратичная ошибка единичного результата S_n 1,6–

3,4 и 6–18 %, ошибка среднего арифметического $S_{\text{пх}} - 0,5-1,1$ и $1,9-5,7$ %. Здесь нижние пределы (для окатышей) относятся к ускоренному твердению, а верхние — к нормальному. Для брикетов верхний предел относится к исходным образцам, нижний — к упрочненным (везде — для нормального твердения). Расчеты вели по формулам (Линчский):

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum \Delta X_i^2}{n-1}}, \quad (\text{П.2.2})$$

$$S_{\text{пх}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}}, \quad (\text{П.2.3})$$

где n — число измерений в серии;

ΔX_i — среднее арифметическое отклонение единичного результата.

Было найдено, что для определения прочности на сжатие со среднеквадратичной ошибкой не более 3–6% достаточно трех измерений на брикетах и десяти — на окатышах.

Комкуемость компонентов различных рудных материалов оценивали по показателю комкуемости K (Витюгин):

$$K = \frac{\text{НКВ} - \text{МГ}}{\text{МКВ} - \text{НКВ}}, \quad (\text{П.2.4})$$

где НКВ, МГ и МКВ — соответственно наименьшая, гигроскопическая и максимальная капиллярная влагоемкости, %.

Более частные методики, использованные в работе, а также ряд ГОСТов освещены в соответствующих разделах книги.

Приложение 3

Таблицы дополнительных цифровых данных

Таблица П.3.1

Кристаллические структуры некоторых минералов железорудного концентрата и гидратных новообразований (Гидросиликаты...; Михеев)

Новообразования	Сингония	a	b	c
Маггемит	кубическая	8,30		
Магнетит	— " —	8,396		
Вюстит	— " —	4,284		
Гематит	тригональная	5,029		13,73
Кварц	— " —	4,90		5,397
Корунд	— " —	4,75		12,91
Портландит	гексагональная	3,593		4,909
Кальцит	тригональная	4,983		17,04
Тоберморит	ромбическая	11,30	7,30	22,60
Ксонотлит	моноклинная	16,50	7,32	7,03
Гилебрандит	— " —	16,60	7,26	11,85
Афвиллит	— " —	16,28	5,63	13,23
Фошагит	— " —	10,32	7,35	14,07
Деллаит, фаза Y	триклинная	6,85	6,95	12,9
Бемит	ромбическая	3,86	12,50	3,06
Диаспор	— " —	4,40	9,405	2,847
Гидраргиллит	моноклинная	5,06	8,624	9,70
Примечание: размеры даны в Å ($\cdot 10^{-10}$ м)				

Таблица П.3.2

Потери массы (%) гидратных новообразований в шихтах различного состава
(по данным дериватографического и фазового химического анализов)

Шихта	Режим обработки	Продолжительность	Новообразования					Общие потери
			ГСК	ГАК	Са(ОН) ₂	Н ₂ O (связ)	CO ₂	
1.	Портландцементный клинкер	2 мин	4,6	—	—	4,60	0,22 ^x	—
2.		7 мин	7,00	1,30	—	8,30	—	—
3.		30 мин	5,00	1,30	—	6,30	0,48	6,78
4.		2 ч	4,20	1,30	—	5,50	0,62	6,12
5.		6 ч	3,50	1,90	0,20	5,60	0,79	6,39
6.		12 ч	3,70	1,80	0,30	5,80	1,06	6,86
7.		1 сут	3,40	2,20	0,70	6,30	0,79	7,09
8.		7 сут	3,00	3,30	1,10	7,40	0,88	8,28
9.		14 сут	3,30	3,20	1,10	7,60	0,66	8,26
10.		28 сут	3,90	3,40	1,00	8,30	0,44	8,74
11.		0,5 ч	3,70	3,50	1,10	8,30	0,70	9,00
12.		1 ч	2,70	3,50	1,80	8,00	0,66	8,66
13.		2 ч	2,90	2,20	2,50	7,60	0,57	8,17
14.		4 ч	5,50	2,20	2,10	9,80	0,53	10,33
15.		6 ч	3,70	2,25	2,60	8,55	0,44	8,99

Тепловлажностная обработка

Таблица П.3.2 (продолжение)

Шихта	Режим обработки	Продолжительность	Новообразования					Общие потери
			ГСК	ГАК	Ca(OH) ₂	H ₂ O (связ)	CO ₂	
16.	На основе магнетитового концентрата	2 мин	0,40	—	—	0,40	0,00 ^{сх}	—
17.		7 мин	1,10	—	—	1,10	—	—
18.		0,5 ч	0,90	—	—	0,90	0,22	1,12
19.		2 ч	0,55	—	—	0,55	0,13	0,68
20.		6 ч	0,34	0,18	—	0,52	0,13	0,65
21.		0,5 сут	0,34	0,18	—	0,52	0,26	0,78
22.		1 сут	0,34	0,18	—	0,52	0,22	0,74
23.		3 сут	0,98	0,22	0,05	1,25	0,26	1,51
24.		7 сут	0,50	0,44	0,13	1,07	0,35	1,42
25.		28 сут	1,92	0,66	0,20	2,78	0,09	2,87
26.	Тепловлажностная обработка	0,5 ч	0,68	0,46	0,01	1,15	0,18	1,33
27.		1 ч	0,94	0,60	0,03	1,57	0,04	1,61
28.		2 ч	1,04	0,65	0,09	1,78	0,22	2,00
29.		4 ч	1,32	0,55	0,17	2,04	0,13	2,17
30.		6 ч	0,67	0,45	0,46	1,58	0,22	1,80
31.		7 мин	0,40	следы	—	0,40	0,20	0,60
32.		0,5 ч	0,23	следы	—	0,23	0,27	0,50
33.	На основе обжиг-магнитного концентрата обогащения	2 ч	0,34	следы	—	0,34	0,26	0,60
34.		6 ч	0,76	0,30	—	1,06	0,34	1,40
35.		10 ч	0,87	0,60	—	1,47	0,23	1,70
36.		1 сут	0,58	следы	—	0,58	0,22	0,80
37.		3 сут	2,77	0,30	—	3,07	0,43	3,50
38.		7 сут	1,10	0,23	—	1,33	0,47	1,80
39.		28 сут	2,26	0,20	0,20	2,66	0,44	3,10

Таблица П.3.2 (окончание)

Шихта	Режим обработки	Продолжительность	Новообразования					Общие потери
			ГСК	ГАК	Са(ОН) ₂	H ₂ O (связ)	CO ₂	
40.	На основе обжиг-магнитного концентрата ограниченного обогащения	0,25 ч	0,74	0,20	—	0,94	0,26	1,20
41.		0,5 ч	0,52	0,20	—	0,72	0,28	1,00
42.		1 ч	0,84	0,20	—	1,04	0,26	1,30
43.		2 ч	0,34	0,50	—	0,84	0,26	1,10
44.		4 ч	0,75	0,40	—	1,15	0,25	1,40
45.		6 ч	0,54	следы	—	0,54	0,26	0,80
46.		8 ч	0,82	0,30	—	1,12	0,28	1,40
47.		13 ч	0,60	0,70	—	1,30	0,30	1,60
48.	Естественная сушка	1 сут	1,32	0,61	0,34	2,27	0,26	2,53
49.		3 сут	1,61	0,78	0,32	2,71	0,09	2,80
50.		7 сут	1,43	0,77	0,32	2,52	следы	2,52
51.	На основе магнетитового концентрата	0,5 ч	1,01	0,56	0,26	1,83	0,09	1,92
52.		1 ч	0,88	0,50	0,37	1,75	0,04	1,79
53.		1,5 ч	0,93	0,50	0,32	1,75	следы	1,75
54.		7 сут	1,22	0,50	0,26	1,98	следы	1,98
55.	Хранение после сушки с подогревом	14 сут	0,95	0,50	0,31	1,76	следы	1,76
56.		21 сут	1,24	0,45	0,34	2,03	0,13	2,16
57.		28 сут	1,19	0,50	0,31	2,00	0,13	2,13
58.	На основе обжиг-магнитного концентрата ограниченного обогащения	1 сут	1,20	0,25	—	1,45	0,25	1,70
59.		3 сут	0,90	0,25	—	1,15	0,30	1,45
60.		0,5 ч	2,1	0,20	—	2,30	0,30	2,60
61.		1,5 ч	0,25	0,20	—	0,45	0,25	0,70

х) Исходное содержание

xx) В исходном концентрате

Потери массы (%) гидратных новообразований в угле-цементном тесте и рудугольных окатышах (по данным дериватографического и фазового химического анализов)

Таблица П.3.3

Шихта	Режим обработки	Продолжи- тельность	Новообразования				Общие потери
			ГСК	ГАК	Ca(OH) ₂	H ₂ O (связ.)	CO ₂
1.	ПЦК + уголь	7 мин	2,03	2,00	0,40	4,43	0,51
2.		0,5 ч	4,83	3,80	следы	8,63	0,51
3.		2 ч	3,93	3,50	следы	7,43	0,77
4.		6 ч	2,51	1,60	следы	4,11	0,73
5.		14 ч	3,21	2,80	0,40	6,41	1,03
6.		1 сут	4,79	3,20	1,50	9,49	1,25
7.		3 сут	6,17	2,60	2,10	10,87	1,17
8.		7 сут	6,46	2,80	1,80	11,06	1,08
9.		28 сут	7,75	7,60	2,40	17,75	1,19
10.		0,25 ч	3,32	1,65	0,93	5,90	0,81
11.	Тепловлажност- ная обработка	0,5 ч	2,53	1,52	0,58	4,63	0,81
12.		1 ч	1,35	1,70	0,67	3,72	1,08
13.		2 ч	2,93	2,52	1,64	7,09	0,86
14.		4 ч	3,57	1,19	1,63	6,39	0,86
15.	Сушка с подогре- вом	6 ч	4,52	1,25	2,19	7,96	1,36
16.		0,5 ч	4,68	1,00	2,08	7,76	0,99
17.		1 ч	4,49	1,34	2,00	7,83	1,17
18.	Естественная сушка	3 сут	—	—	—	7,71	0,99
19.		7 сут	1,4	1,4	0,8	3,60	1,20
							4,80

Таблица П.3.3 (окончание)

Шихта	Режим обработки	Продолжи- тельность 7 мин	Новообразования				Общие потери
			ГСК	ГАК	Ca(OH) ₂	H ₂ O (связ)	CO ₂
20.	Нормальное твердение	7 мин	1,15	0,90	следы	2,05	0,22
21.		30 мин	3,98	0,40	следы	4,38	0,09
22.		2 ч	3,31	0,50	следы	3,81	0,26
23.		6 ч	1,34	0,70	следы	2,04	0,13
24.		14 ч	4,89	0,50	следы	3,39	0,18
25.		1 сут	1,82	0,50	0,20	2,52	0,35
26.		3 сут	1,33	1,45	0,35	3,13	0,44
27.		7 сут	2,25	1,35	0,40	4,00	0,57
28.	Тепловлажност- ная обработка	28 сут	1,88	0,80	0,10	2,78	0,29
29.		0,25 ч	0,72	0,34	—	1,06	0,26
30.		0,5 ч	1,06	0,23	—	1,29	0,35
31.		1 ч	0,88	0,25	—	1,13	следы
32.		2 ч	1,04	0,62	0,27	1,93	0,35
33.		4 ч	0,84	0,50	0,67	2,01	0,44
34.		6 ч	1,10	0,52	0,66	2,28	0,35
35.		0,5 ч	—	—	0,57	—	0,22
36.	Сушка с подогре- вом	1 ч	—	—	0,60	—	0,44
37.	Естественная сушка	1 сут	—	—	следы	2,08	0,22
38.		7 сут	—	—	следы	3,16	0,44

Приложение 4

Термодинамические расчеты

Термодинамический расчет энергий Гиббса взаимодействия оксидов железа, кальция и воды

Энергии Гиббса вычислены методом расчета по составам с использованием справочных данных (Бабушкин..., 1972; Карапетьянц...) Выбор метода расчета по составам в данном случае обусловлен тем, что, в соответствии с работами (Механизм..., 1982; Нурмагамбеков...), продуктами взаимодействия в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — оксиды железа являются чистые двух- и однокальциевые ферриты. Результаты расчетов приведены в таблице П.4.1.

Из данных таблицы П.4.1 следует, что оксиды железа и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ могут образовывать с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ одно- и двухкальциевые ферриты. Наиболее предпочтительны реакции с участием магнетита, в результате которых, наряду с ферритами кальция, образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (реакции П.4.1.3 и П.4.1.5). При этом в отсутствие воды предпочтительнее образование CF , а во влажной среде — C_2F . Кроме того, во влажной среде вюстит и магнетит могут гидратировать с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (реакции П.4.1.13 и П.4.1.14), причем термодинамически предпочтительнее гидратация вюстита.

Отсутствие термодинамических данных не позволяет рассчитать реакции гидратации C_2F . Однако можно полагать (Специальные...; The study...), что C_2F гидратирует до C_3FH_6 с образованием промежуточного продукта $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Появление геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ расширяет объем связи, что приводит к развитию внутренних напряжений, а иногда к разрушению образцов. В последующем, к 28 сут, FH_3 постепенно связывается с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что находится в соответствии с термодинамически вероятными реакциями (реакции П.4.1.11 и П.4.1.12).

Таблица П.4.1

Энергии Гиббса взаимодействия оксидов железа, кальция и воды

№№ реакций	Реакции	ΔG_{298} , кДж/моль
П.4.1.1	$\text{FeO} + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{Ca(OH)}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O}$	-37,0
П.4.1.2	$\text{FeO} + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2$	-39,0
П.4.1.3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe(OH)}_2$	-179,0
П.4.1.4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe(OH)}_3 + 0,5\text{H}_2$	6,0
П.4.1.5	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2\text{Fe(OH)}_2 + 0,25\text{O}_2$	-436,0
П.4.1.6	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} = 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ $+ 2/3\text{Fe(OH)}_3 + 11/3\text{FeO} + 1/12\text{O}_2$	306,0
П.4.1.7	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-49
П.4.1.8	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-26,5
П.4.1.9	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} +$ $0,5\text{H}_2$	140,5
П.4.1.10	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2$	138,5
П.4.1.11	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-44,5
П.4.1.12	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2,5\text{H}_2\text{O}$	-46,5
П.4.1.13	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2$	-177,5
П.4.1.14	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-130,0
П.4.1.15	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{Fe(OH)}_2 + 0,5\text{O}_2$	76,5
П.4.1.16	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} =$ $= 1/3\text{Fe(OH)}_3 + 2/3\text{FeO} + 0,5\text{H}_2 + 1/6\text{O}_2$	73,5
П.4.1.17	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} =$ $= 0,5\text{Fe(OH)}_3 + 0,25\text{H}_2 + 2,5\text{FeO} + 0,5\text{O}_2$	304,75
П.4.1.18	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2/3\text{Fe(OH)}_3 + 11/3\text{FeO} +$ $1/3\text{O}_2$	183,0

Энергии Гиббса реакций взаимодействия в системе Ca(OH)₂ – MeS – MeSO₄ – H₂O – O₂

Расчеты выполнены с использованием справочных данных (Карапетьянц...; Справочник..., 1963, 416 с.; Термодинамические...; Лисенко...) для случая взаимодействия чистых конденсированных веществ при парциальном давлении кислорода, равном 0,2 атм. Данные расчетов представлены в табл. П.4.2.

Таблица П.4.2

№№ реакций	Реакции	ΔG, кДж/моль
П.4.2.1	Ca(OH) ₂ + CuSO ₄ + 2H ₂ O = = Cu(OH) ₂ + CaSO ₄ ·2H ₂ O	–115,9
П.4.2.2	Ca(OH) ₂ + Fe(OH) ₃ + 2FeSO ₄ = = Fe ₂ (SO ₄) ₂ ·Fe(OH) ₃ + Ca(OH) ₂	–217,6
П.4.2.3	FeS ₂ + 3O ₂ + H ₂ O = = FeSO ₄ ·H ₂ O + SO ₂	–958,2
П.4.2.4	Ca(OH) ₂ + FeS ₂ + 3,5O ₂ + 3H ₂ O = = CaSO ₄ ·2H ₂ O + FeSO ₄ ·H ₂ O + H ₂ O	–1314,9
П.4.2.5	Ca(OH) ₂ + 2CuFeS ₂ + 3H ₂ O + 7,5O ₂ = = CaSO ₄ ·2H ₂ O + Cu ₂ SO ₄ + 2FeSO ₄ ·H ₂ O	–2532
П.4.2.6	Cu ₂ S + Ca(OH) ₂ + H ₂ O + 2O ₂ = = CaSO ₄ ·2H ₂ O + Cu ₂ O	–712,3

Основные сокращения

А. с. — авторское свидетельство
АШ — активированная шихта
БИ — «Бюллетень изобретений: открытия, изобретения, пром. образцы, товарные знаки и т.д.»
БРУ — Бакальское рудоуправление
БТЦ — быстротвердеющий портландцемент
БЭТ — модель полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера
В/Т — водотвердое отношение
ВГУ — Воронежский государственный университет
ВЖЦ — высокожелезистый цемент
ВИНИТИ — Всероссийский институт научной и технической информации
ГАК — гидроалюминат кальция
ГАС — гидроалюмосиликат
ГАСК — гидроалюмосиликаты кальция
ГАСМ — гидроалюмосиликаты магния
ГАФК — гидроалюмоферриты кальция
ГМК — гравитационно-магнитный концентрат
ГМО — хвосты гравитационно-магнитного обогащения
ГО — осадки гальванического типа
ГОК — горно-обогатительный комбинат
ГСА — гидросиликат алюминия
ГСК — гидросиликат кальция
ГСМ — гидросиликат магния
ДАН СССР — «Доклады академии наук СССР»
ДГОК — Донской ГОК
ДТА — дифференциально-термический анализ
ДТГ — дифференциальный термогравиметрический метод (дериватография)
ДШП — доменный шлак передельный
ЕЗФ — Ермаковский завод ферросплавов
ЕС — естественная сушка
ЖПХ — «Журнал прикладной химии»
ЖФХ — «Журнал физической химии»
ИДП — известково-доломитовая пыль
Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — «Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология»
ИЧМ — Институт черных металлов
ИШВ — известково-шлаковое вяжущее
Карметкомбинат — Карагандинский металлургический комбинат

КЗЖБИ — Кустанайский завод железобетонных изделий
 КИМС — «Комплексное использование минерального сырья»
 КМА — Курская магнитная аномалия
 КМК — Курский металлургический комбинат
 КФЗ — Кузнецкий ферросплавный завод
 ЛебГОК — Лебединский ГОК
 ЛисГОК — Лисаковский ГОК
 ММСК — Медногорский медно-серный комбинат
 МРСА — микрорентгеноспектральный анализ
 МШВ — магнезиально-шлаковое вяжущее
 Неорган. матер. — «Неорганические материалы»
 НЛМК — НовOLIпецкий металлургический комбинат
 НТ — нормальная температура
 НТК — научно-техническая конференция
 НТМК — Нижнетагильский металлургический комбинат
 НЦ — низкоомодульный цемент
 НШ — неактивированная шихта
 ОБТЦ — особобыстротвердеющий портландцемент
 ОМ — обожженный магнезит
 ОМК — обжиг-магнитный концентрат
 ОМКГ — обжиг-магнитный концентрат глубокого обогащения
 ОМКО — обжиг-магнитный концентрат ограниченного обогащения
 ОП — окатыши промышленные
 ОПУ — опытно-промышленная установка
 ОХМК — Орский химико-металлургический комбинат
 П.3.1 — таблица 1 приложения 3
 П.4.1 — таблица 1 приложения 4
 ПАВ — поверхностно-активные вещества
 ПКМ — пыль каустического магнезита
 ПМПП — потери массы при прокаливании
 ПНТЗ — Первоуральский новотрубный завод
 ПЦК — портландцементный клинкер
 ПШБ — цех прокатки широких балок
 РА — рентгеноструктурный анализ
 РН — резервуар-накопитель
 РЭМ — растровая электронная микроскопия
 СВС — печь ступенчато-взвешенного состояния
 СДБ — сульфитно-дрожжевая бражка
 СЗФ — Серовский завод ферросплавов
 СН — станция нейтрализации сточных вод
 СПЦ1 — старый прокатный цех №1
 СПЦ2 — старый прокатный цех №2

ССБ — сульфит-спиртовая барда
ССГОК — Соколовско-сарбайский ГОК
СТЗ — Синарский трубный завод
ТВВ — теория вяжущих веществ
ТВО — тепло-влажностная обработка
Т—Г — твердое—газообразное
ТГ — термогравиметрический анализ (или термовесовой)
Т—Ж — твердое—жидкое
Т—Т — твердое—твердое
УКЗ — Уральский компрессорный завод
ФА — фазовый анализ
ЦГОК — Центральный ГОК
ЧМЗ — Челябинский металлургический завод
ЧЭМК — Челябинский электрометаллургический комбинат
ШПЦ — шлакопортландцемент
ЩЩВ — шлакощелочные вяжущие
ЭКиП России — «Экология и промышленность России»
Экон. ПП — «Экономика природопользования»
ЭЭЭ — экзоэлектронная эмиссия

Список литературы

А. с. 48390 (СССР). Способ брикетирования железной руды или колошниковой пыли с добавлением чугунной стружки / **Н.А. Ярхо** // Б.И. — 1936. — №9.

А. с. 55566 (СССР). Способ использования колошниковой пыли в качестве связующего при брикетировании пылеватых руд // Б.И. — 1939. — №8.

А. с. 128474 (СССР). Способ изготовления углеродно-рудо-известковых комплексов / **П.И. Канавец, Б.А. Гесс-де-Кальве, А.М. Чернышев** // Б.И. — 1960. — №10.

А. с. 135091 (СССР). Способ производства рудно-угольных брикетов / **Г.В. Ефашкин, Б.М. Равич** // Б.И. — 1961. — №2.

А. с. 212276 (СССР). Способ получения офлюсованных и неофлюсованных окатышей / **Н.А. Ярхо, В.С. Дмитриевский** и др. // Б.И. — 1971. — №33.

А. с. 223107 (СССР). Способ упрочнения гранул окомкованной агломерационной шихты // **А.А. Готовцев** и др. // Б.И. — 1968. — №24.

А. с. 334800 (СССР). Способ получения металлизированного цемента / **А.Н. Грачян, П.П. Гайджуrow** // Б.И. — 1973. — №47.

А. с. 339583 (СССР). Способ производства самотвердеющих окатышей и брикетов / **В.Е. Лотош, В.А. Обанин** // Б.И. — 1972. — №17.

А. с. 342905 (СССР). Способ производства окатышей из железорудных материалов / **М.А. Нечипоренко, В.Н. Ковалев** // Б.И. — 1972. — №20.

А. с. 393304 (СССР). Способ производства самотвердеющих окатышей и брикетов / **В.Е. Лотош** // Б.И. — 1973. — №33.

А. с. 414307 (СССР). Безобжиговый способ окускования железорудных материалов / **Н.А. Ярхо, В.С. Дмитриевский** и др. // Б.И. — 1974. — №5.

А. с. 443905 (СССР). Способ получения окатышей / **Ю.А. Сабинин** // Б.И. — 1975. — №35.

А. с. 507541 (СССР). Способ гидротермальной обработки минеральных материалов // **Я.М. Белкин, А.А. Голубева** и др. // Б.И. — 1976. — №11.

А. с. 527389 (СССР). Цемент для агломерации железорудных окатышей / **В.А. Тихонов, Э.Г. Клименко** и др. // Б.И. — 1976. — №33.

А. с. 534505 (СССР). Способ безобжигового получения окускованного железорудного сырья / **В.М. Дементьев, А.Н. Ванжа** // Б.И. — 1976. — №41.

А. с. 539969 (СССР). Способ десульфурации железорудных материалов / **Е.И. Савинкова, В.Е. Лотош, А.Г. Жунев** и др. // Б.И. — 1976. — №47.

А. с. 539973 (СССР). Способ производства окатышей на цементной связке / **В.Е. Лотош, В.Д. Стебляк** // Б.И. — 1976. — №47.

А. с. 539974 (СССР). Устройство для безобжигового упрочнения окатышей / **В.М. Озеров, В.Е. Лотош, А.А. Голубева, В.С. Дмитриевский** // Б.И. — 1976. — №47.

А. с. 539975 (СССР). Способ производства безобжиговых окатышей / **В.Е. Лотош** // Б.И. — 1976. — №47.

А. с. 540928 (СССР). Способ получения гранул из медно-цинковых шихт металлургического производства / **А.И. Окунев, В.Е. Лотош, Е.А. Ветренко, Э.С. Гагарин** // Б.И. — 1976. — №48.

- А. с. 551247 (СССР). Способ подготовки фосфорного сырья к возгонке фосфора / **А.В. Смородинников, В.Е. Лотош, А.Г. Жунев** // Б.И. — 1977. — №11.
- А. с. 551900 (СССР). Способ получения безобжиговых офлюсованных окатышей / **С.В. Елисеев, Ю.А. Будкой, В.С. Дмитриевский** и др. // Б.И. — 1982. — №9.
- А. с. 554303 (СССР). Способ производства безобжиговых железорудных окускованных материалов / **В.Г. Каменский, И.М. Ляшкевич, Л.Г. Черная, В.С. Дмитриевский** // Б.И. — 1977. — №14.
- А. с. 560850 (СССР). Железистый цемент / **В.А. Тихонов, З.Г. Клименко, Е.Т. Береженко** и др. // Б.И. — 1977. — №21.
- А. с. 560920 (СССР). Способ упрочнения безобжиговых окатышей / **М.М. Завьялов, Г.П. Харитиди, Э.С. Гагарин, А.И. Окунев, В.Е. Лотош** и др. // Б.И. — 1977. — №21.
- А. с. 562580 (СССР). Безобжиговый способ производства офлюсованных окатышей / **И.И. Ровенский, А.А. Андрыга, Ф.М. Журавлев** // Б.И. — 1977. — №23.
- А. с. 576346 (СССР). Способ окускования марганцевых руд и концентратов / **Р.И. Агладзе, Т.В. Ахобадзе, Л.К. Хринькова** // Б.И. — 1977. — №38.
- А. с. 592857 (СССР). Безобжиговый способ окускования железорудных материалов / **В.М. Озеров, В.С. Дмитриевский** и др. // Б.И. — 1978. — №6.
- А. с. 605847 (СССР). Способ производства самотвердеющих окатышей и брикетов / **В.Е. Лотош, В.Д. Стебляк** // Б.И. — 1978. — №17.
- А. с. 606516 (СССР). Способ получения окатышей на цементной связке / **В.Е. Лотош** // Б.И. — 1991. — №6.
- А. с. 606517 (СССР). Способ производства окатышей на цементной связке / **В.Е. Лотош, В.Д. Стебляк** // Б.И. — 1991. — №6.
- А. с. 615145 (СССР). Связующее для производства безобжиговых окатышей / **В.Е. Лотош, В.В. Иванов, О.А. Лабуневич** и др. // Б.И. — 1978. — №26.
- А. с. 669753 (СССР). Способ получения окатышей на цементной связке / **В.Е. Лотош** // Б.И. — 1991. — №6.
- А. с. 689331 (СССР). Способ пропарки железорудных окатышей / **В.Е. Лотош, А.А. Чесноков, Л.С. Грабко** и др. // Б.И. — 1991. — №8.
- А. с. 708714 (СССР). Способ пропарки железорудных окатышей / **В.Е. Лотош, А.А. Чесноков, Л.С. Грабко** и др. // Б.И. — 1991. — №8.
- А. с. 730844 (СССР). Способ производства безобжиговых окатышей / **В.Е. Лотош** // Б.И. — 1980. — №16.
- А. с. 761590 (СССР). Способ безобжигового окускования материалов / **В.Е. Лотош, Б.Ф. Федорякин, А.А. Чесноков** // Б.И. — 1980. — №33.
- А. с. 773108 (СССР). Вязующее для безобжигового окускования / **А.А. Чесноков, В.Е. Лотош** // Б.И. — 1980. — №39.
- А. с. 779424 (СССР). Устройство для безобжигового упрочнения окатышей / **В.В. Токарева, Е.Д. Логовская, В.Е. Лотош** и др. // Б.И. — 1980. — №42.
- А. с. 801566 (СССР). Способ получения окатышей на цементной связке из перемешанной шихты / **А.А. Чесноков, В.Е. Лотош, В.И. Коротич** // Б.И. — 1991. — №8.
- А. с. 833736 (СССР). Способ приготовления бетонной смеси / **Г.И. Соболев** // Б.И. — 1981. — №20.

- А. с. 1022499 (СССР). Способ производства безобжиговых окатышей / **В.Е. Лотош, А.А. Чесноков, В.Ф. Фатихов, Л.С. Грабко** // Б.И. — 1991. — №5.
- А. с. 103142 (СССР). Способ изготовления углеродно-рудных комплексов / **П.И. Канавец, В.П. Канавец** // Б.И. — 1956. — №5.
- А. с. 109011 (СССР). Способ изготовления угольно-рудных комплексов типа железо—кокс / **П.И. Канавец, А.Э. Спориус** // Б.И. — 1957. — №10.
- А. с. 1186671 (СССР). Способ получения окатышей из сульфидного материала / **Г.В. Скопов, Г.П. Харитиди, И.Ф. Худяков** и др. // Б.И. — 1985. — №39.
- А. с. 1276676 (СССР). Способ получения безобжиговых окатышей / **И.А. Копырин, В.Ф. Фатихов, Н.В. Федоренко, А.Г. Жунев** // Б.И. — 1986. — №46.
- А. с. 1437406 (СССР). Вяжущее для безобжигового окускования хромовых руд / **В.Е. Лотош, А.А. Чесноков, В.А. Найденов** и др. // Б.И. — 1988. — №42.
- А. с. 1520123 (СССР). Способ окускования дисперсных материалов / **А.А. Чесноков, В.Е. Лотош** // Б.И. — 1989. — №41.
- А. с. 1696530 (СССР). Способ окускования шихты / **А.А. Чесноков, В.Е. Лотош** // Б.И. — 1991. — №45.
- Абрамов В.С., Браун Д.А.** Брикетирование пылеватых железных руд для мартеновской плавки // Домез. — 1934. — №4. — С. 21–32.
- Авдеева А.В.** Газовая сера // — М. — Л.: Госхимиздат, 1950.
- Аверкиев Н.Д., Удовенко Н.В.** Брикетирование колошниковой пыли и пылеватых руд силикатами щелочей // ЖПХ. — 1932. — №3–4. — С. 353–360.
- Автоклавный метод упрочнения железорудных окатышей // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1974. — №17. — С. 62–63.
- Автоклавный способ окомкования мелкой хромитовой руды // Экспресс-инф. ин-та «Черметинформация» по зарубеж. черн. мет-гии. — 1975. — №81-И.
- Акимов Б.М., Голивец Г.А., Симкин Э.А.** и др. Окатывание пылей сухих электрофильтров // Цв. мет-гия. Бюл. ин-та «Цветметинформация». — 1970. — №16. — С. 29–30.
- Акинадзу С., Рикио Н., Хисаки М.** Строительство и работа цеха по производству безобжиговых окатышей // Тэцу то хаганэ. — 1979. — 65. — №11. — С. 576.
- Акияма Т., Такахачи Р., Иаги Жун-иширо.** Оценка затрат эксергии на производство и восстановление обожженных окатышей и безобжиговых окатышей на цементной связке // Тэцу то хаганэ. — 1987. — 73. — №15. — С. 2108–2115.
- Александрин И.П.** Строительный контроль качества бетона. — Л. — М.: Госстройиздат, 1955. — 227 с.
- Алексеев Н.С.** Изменение качества портландцемента при хранении во влажных условиях. // Тр. Моск. ин-та народн. хоз-ва им. Г.В. Плеханова. — 1970, вып. 70. — С. 133–137.
- Амелина Е.А., Ваганов В.П., Щукин Е.Д.** Влияние добавок электролитов на формирование кристаллизационных контактов при срастании кристаллов // Коллоид. ж. — 1980. — №4. — С. 611–613.
- Андарбаев Д.С.** Влияние химических добавок на сроки предварительной выдержки бетонов до пропаривания // В кн.: Научн. тр. Алма-Атинского НИ и ПИ строит. мат-алов. — 1970. — №12. — С. 105–109.

Андреев В.В., Семикова Г.С., Касьянова Г.Н. Физико-химические и технические свойства гидрокарбоалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. — 1988. — №10. — ДЕП.

Андреева Е.П., Санжаасурэн Р. Исследование процессов химического взаимодействия в водных суспензиях четырехкальциевого алюмоферрита в присутствии двухводного гипса // Коллоид. ж. — 1977. — №2. — С. 227–233.

Андреева Е.П., Стукалова Н.П. Исследование процессов химического взаимодействия при гидратации монокальциевого алюмината в растворах хлорида кальция // Коллоид. ж. — 1973. — №3. — С. 419–424.

Андреева Е.П., Стукалова Н.П., Бондаренко В.А. Исследование процессов структурообразования и химического взаимодействия в водных растворах трехкальциевого алюмината в присутствии гипса и хлористого натрия // Коллоид. ж. — 1973. — №4. — С. 615–619.

Бабаев Ш.Т., Юсуфов И.М., Михайлов Н.В. Структурообразующая роль заполнителя в активированных цементно-песчаных растворных смесях // Коллоид. ж. — 1975. — №6. — С. 1035–1039.

Бабанин В.И., Еремин А.Я. Брикетирование мелкозернистых материалов в ферросплавном производстве: опыт и возможности // Металлург. — 2006. — №5. — С. 45–50.

Бабанин В.И., Еремин А.Я., Козлов С.Я и др. Способ получения брикетов: Пат. 2203334 от 21.05.2001 (РФ) // Б.И. — 2003. — №12.

Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. — М.: Стройиздат, 1972. — С. 351.

Бабушкин В.И., Мchedлов-Петросян О.П. Силикатные водостойкие изделия. — Киев: Госстройиздат, 1962.

Бабушкина М.И., Бабушкин В.И., Ольгинский А.Г. Исследование физико-химических процессов твердения кислотоупорных композиций в условиях повышенных температур и давлений // ЖПХ. — 1976. — №2. — С. 333–338.

Баженов Ю.М., Комар А.Г. Технология бетонных и железобетонных изделий. — М.: Стройиздат, 1984. — 672 с.

Базилевич С.В. Пути экономии сырья, материалов и электроэнергии в процессах окискования железорудного сырья // Металлург. — 1973. — №11. — С. 10–11.

Байков А.А. Собрание трудов. — М. — Л.: АН СССР, 1948. — Т. 5.

Баймаков А.Ю., Блинова Н.Т. Опыты по окатыванию окисленных никелевых руд // В кн.: Матер. техн. инф. ин-та «Гипроникель». — Л.: Гипроникель. — 1957. — №1. — С. 3–6.

Бардин И.П. Избранные труды. — М.: Изд-во АН СССР, 1963. — 1. — 493 с.
Безобжиговая агрегация железорудных концентратов // Экспресс-инф. ВИНТИ. Черн. мет.-гия. — 1971. — №34. — С. 7–10.

Безотходная термическая переработка водомаслоалкалиносодежащих отходов / **В.П. Ульянов, Н.И. Жилина, В.Ф. Ковтун, Л.Д. Болотова** // Сталь. — 1989. — №12. — С. 88–92.

Бардов Г.И., Подлекарев П.А. Повышение прочности цементного камня при тепловлажностной обработке // Изв. вуз. Стр.-во и архит. — 1986. — №10. — С. 69–72.

Бердышева Т.Т. Производство и использование окатышей на карбонатной связке в США // Обз. инф. ин-та «Черметинформация», сер. 3. — 1969. — №3. — С. 3–6.

Береженко О.Т., Жаворонкова Е.В. и др. Влияние сульфата кальция на процесс твердения двухкальциевого феррита // Вестн. Львовск. политехн. ин-та. — 1975. — №95. — С. 94–97.

Бережной А.С. О зерновом составе масс для изготовления магнезитовых огнеупоров // Огнеупоры. — 1954. — №7. — С. 305–314.

Берестецкая И.В., Бутягин П.Ю. Механохимическая активация поверхности оксида магния // Докл. АН СССР. — 1981. — 260. — №2. — С. 361–364.

Берестнева Т.Н., Либерман Г.В., Нейман О.В. Влияние природы катиона на кинетику образования гидрохлоралюмината кальция при различных температурах // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1972. — №7. — С. 1052–1055.

Беркман Я.П., Кушнир С.В. Восстановление сульфата магния природным метаном // ДАН СССР. — 1955. — 104. — №3. — С. 448–451.

Бернал Дж. Структуры продуктов гидратации цементов // В кн.: Физическая химия силикатов. — М.: ИЛ, 1956. — С. 78–101.

Бобков С.П., Блиничев В.Н., Гуюмджян П.П. Влияние типа мельницы на энергозатраты и механохимические явления при тонком измельчении // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1979. — №8. — С. 1005–1007.

Бобров Б.С. Влияние температуры на гидратацию трехкальциевого силиката // ЖПХ. — 1973. — №4. — С. 753–757.

Бобров Б.С., Залдат Г.И., Зализовский Е.В. Влияние температуры на гидратацию однокальциевого двуалюмината // Изв. АН СССР. Неорган. м-алы. — 1974. — №12. — С. 2187–2190.

Бобров Б.С., Шлепенков А.С. Зависимость скорости гидратации трехкальциевого алюмината от температуры // Изв. АН СССР. Неорган. м-алы. — 1970. — №6. — С. 1123–1125.

Бобылев В.П. Модульный подход к экологическим проблемам металлургии Украины // Сталь. — 1999. — №8. — С. 83–86.

Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. — 1990. — №10. — С. 2228–2248.

Болдырев В.В. Механохимия неорганических веществ // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. — 1978. — 14. — №6. — С. 3–11.

Болдырев В.В., Молчанов В.И., Аввакумов Е.Г. Реферативный обзор работ Сибирского отделения АН СССР в области механохимии // В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. — Новосибирск, 1971. — С. 5–22.

Боранбаева Б.М., Вегман Е.Ф., Пыриков Л.Н. Металлургические свойства агломератов из лисаковского гравитационно-магнитного концентрата // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1976. — №5. — С. 33–36.

Бочкарев Л.М., Рагулина А.Т. и др. Окатывание окисленных никелевых руд для шахтной плавки // Цв. металлы. — 1960. — №1. — С. 77–78.

Будников П.П., Горшков В.С. // ЖПХ. — 1960. — №6. — С. 1246–1251.

Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих. — М.: Промстройиздат, 1956.

Бутт Ю.М., Данюшевский В.С., Rogozкина Т.И. Характеристика искусственного камня из гидросульфалюмината кальция // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. — 1971. — №68. — С. 230–233.

Бутт Ю.М., Колбасов В.М., Топильский Г.В. Гидратация и твердение четырехкальциевого алюмоферрита при пониженных температурах // Изв. вуз. Стр-во и арх. — 1969. — №11. — С. 102–107.

Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. — М.: Госстройиздат, 1961. — 232 с.

Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. — М.: Высш. шк., 1973. — 503 с.

Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Срастание гидроокиси кальция с кварцем и кальцитом // Цемент. — 1972. — №5. — С. 13–14.

Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Лукацкая Л.А. Ускорение твердения цементов при температурах 20–100 °С // В кн.: Тр. Межд. конф. по пробл. ускор. тверд. бетонов. — М.: Стройиздат, 1968. — С. 40–50.

Бутиягин П.Ю. Первичные активные центры в механохимических реакциях // Ж. Всес. хим. об-ва. — 1973. — 18. — №1. — С. 90–98.

Вакури С. Установка для производства безобжиговых окатышей для конвертеров LD (оборудование) // Тәңіт о хағанә. — 1980. — №4. — С. 152.

Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1973. — 504 с.

Виноградов Б.Н. Сырьевая база промышленности вяжущих веществ СССР. — М.: Недра, 1971.

Витюгин В.М. Исследование процесса гранулирования окатышиванием с учетом свойств комкуемых дисперсий // Автореферат дис. ... докт. техн. наук. — Томск, 1975. — 45 с.

Витюгин В.М., Леонтьева Т.Г., Трофимов В.А. К вопросу о влиянии «защемленного» воздуха на механическую прочность и термическую стойкость сырых железорудных окатышей // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1971. — №10. — С. 22–24.

Витюгин В.М., Прохоров В.А., Богма А.С. Окомкование железорудных концентратов с чугуными опилками // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1964. — №6. — С. 26–28.

Влияние известняка на свойства ШПЦ / **И. Охара, Т. Иватуши, Н. Окаве, С. Такеуши** // В кн.: Труды 32-го генер. конгр. японской цемент. ассоциации. Технич. секция. Токио 1978. — Токио, 1978. — С. 60–62.

Влияние механической активации шихты в дезинтеграторе на качество железорудных окатышей / **Ф.Н. Журавлев, Е.Л. Друзь, А.А. Давидюк** и др. // Металлург. — 1983. — №3. — С. 13–14.

Влияние поверхностной гидрофобизации на капиллярное движение влаги в цементном растворе / **С.Т. Кузнецова, В.П. Дробязко, Е.А. Ласская, В.С. Заречный** // Изв. вуз. Стр-во и архит. — 1974. — №9. — С. 73–77.

Влияние пропаривания бетона на образование структуры, степень гидратации и фазовый состав цементного камня / **С.А. Мионов, В.Ф. Хворостянский, З.М. Ларионова, А.И. Кокеткин** // В кн.: Вопр. общей технол. и уск. тверд. бет. — М.: Стройиздат, 1970. — С. 56–65.

Влияние процессов окисления на твердение цемента / **Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев, Т.С. Досагамбетова, Б.А. Кряжова** // Цемент. — 1980. — №10. — С. 8–9.

Влияние сульфата натрия на прочность вяжущих материалов из фосфорных шлаков / **Б.В. Даулетов, С.Ж. Мекебаева, Д.Ф. Такежанова** // Деп. в КазНИИТИ 24.02.1986. — №1199-Ка.

Волженский А. В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. — М.: Стройиздат, 1973.

Волженский А.В. Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах. // В кн.: Сообщ. ин-та строит. техн. Акад. архит. СССР. — 1944. — 15.

Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н., Гладких К.В. Бетоны и изделия на шлаковых и зольных цементах. — М.: Госстройиздат, 1963.

Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. — М.: Стройиздат, 1979. — 476 с.

Волков С.С., Михайлов В.В., Ким Н.В. Изучение возможностей использования фосфоритов в целях улучшения качества фосфат-шлака, получаемого при конвертерном переделе лисаковских чугунов // Науч. тр. хим.-металлург. ин-та АН КазССР. — 1972. — 13. — С. 155–162.

Воронов Ф.Д., Бигеев А.М. и др. // Сталь. — 1964. — №3. — С. 214–216.

Волюцкий С.С., Зайончковский А.Д., Рубина С.И. К вопросу о причинах гранулирования порошковых тел // ДАН СССР. — 1951. — 78. — №2. — С. 307–310.

Выплавка высокоуглеродистого феррохрома на глиноземистых шлаках / **М.И. Гасик, Н.В. Новиков, Т.Б. Жакибеков** и др. // Сталь. — 1988. — №8. — С. 48–52.

Вяжущие свойства системы доменный шлак — высокодисперсный рудный наполнитель / **В.Е. Лотош, М.Н. Кайбичева, А.А. Чесноков, О.М. Сосипаторова** // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1991. — №2. — С. 101–104.

Галкин Ю.А., Лотош В.Е., Аксенов В.И. и др. Технология утилизации осадков сточных вод машиностроительных предприятий // Хим. и технол. воды. — 1990. — 12. — №6. — С. 563–567.

Гесс-де-Кальве Б. А., Канавец П. И. // Бюл. техн.-эконом. информ. — 1957. — №11. — С. 9–11.

Гесслер Б. Свойства окатышей на холодной связке после обработки в автоклавах // Черн. металлы. — 1975. — №16. — С. 3–7.

Гецкин А.С., Батюк А.Г., Цыб П.П. // Цв. металлы. — 1957. — №7. — С. 23–25.

Гидратация минеральных вяжущих материалов парами воды / **М.А. Сорочкин, А.Ф. Щуров, В.М. Нежданов** и др. // ЖПХ. — 1989. — №4. — С. 662–666.

Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / **В.В. Илюхин, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев, В.С. Бакшутев**. — М.: Наука, 1979. — 184 с.

Голубева А.А., Харитонов А.А., Лотош В.Е., Пешкова Р.М. Безобжиговые способы производства железорудных окатышей // Обз. инф. ин-та «Черметинформация», сер. 2. — 1975. — №4. — С. 1–15.

Гольдерман Г.Д., Барская И.С. и др. Развитие техники и технологии // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1974. — №18. — С. 18–46.

Горелова И.Л., Любимова Т.Ю. Исследование структурообразования в концентрированных водных суспензиях четырехкальциевого алюмоферрита // ДАН СССР. — 1971. — 199. — №4. — С. 883–885.

Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. — М.: Высш. шк., 1963. — 287 с.

Гранковский И.Г., Круглицкий Н.Н. О кинетике твердения минеральных вяжущих веществ // ДАН СССР. — 1970. — 194. — №1. — С. 147–150.

Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. — М.: Промстройиздат, 1956.

Гриненко В.И., Петлюра П.С., Такенов Т.Д. и др. Освоение технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием брикетированной мелочи хромитовой руды // *Сталь*. — 2001. — №12. — С. 28–30.

Губин Г.В. Металлургические свойства рудно-угольных окатышей // Изд. АН СССР. — ОТН. — 1957. — №6. — С. 32–36.

Губин Г.В., Цылев Л.М. О восстановлении рудно-угольных гранул // *Тр. ин-та мет.-гии им. А.А. Байкова АН СССР*. — 1958. — 3. — С. 63–68.

Данюшевский В.С., Джабаров К.А. Микроструктура вяжущих веществ гидротермального твердения // *Изв. АН СССР. Неорган. м.-алы*. — 1977. — №7. — С. 1289–1292.

Данюшевский В.С., Джабаров К.А. Три вида пор в цементном камне // *Изв. АН СССР. Неорган. м.-алы*. — 1974. — №2. — С. 354–357.

Дерябин В.А., Попель С.И. Термодинамическое определение сил, стягивающих частицы жидкой прослойкой // *Изв. вуз. Черн. мет.-гия*. — 1975. — №41. — С. 22–26.

Джабаров К.А. Комплексное исследование поровой структуры цементного камня // *Изв. вуз. Хим. и хим. технол.* — 1974. — №7. — С. 1106–1107.

Дмитриевский В.С., Анохина Н.Г. и др. Безобжиговое окускование шламов газоочистки конвертерных цехов // *Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. — 1970. — №13. — С. 26–27.

Дмитриевский В.С., Озеров В.М. Безобжиговое окускование железорудных концентратов КМА с автоклавным упрочнением брикетов и окатышей // *Горн. ж.* — 1969. — №5. — С. 62–63.

Долганин Н.М., Сычев М.М., Корнеев В.И., Зозуля П.В. Вяжущие системы для окатывания железоокисных концентратов // В кн.: *Компл. исп. сырья в технол. вяж. вещ.* — Л.: Ленингр. технолог. ин-т им. Ленсовета, 1973. — С. 54–58.

Долганин Н.М., Корнеев В.И., Сычев М.М., Зозуля П.В. Разработка сульфатных вяжущих для окускования железоокисных материалов // В кн.: *Автомобильные дороги*. — Хабаровск: Кн. изд-во, 1974. — С. 184–188.

Долганин Н.М., Корнеев В.И., Сычев М.М., Зозуля П.В. Хлорид-нитратные вяжущие вещества для окатывания магнетитовых концентратов // В кн.: *Автомобильные дороги*. — Хабаровск: Кн. изд-во, 1974. — С. 189–191.

Доменная плавка безобжиговых окатышей на цементной связке / **В.Е. Лотош, Б.М. Герман, В.М. Попов** и др. // *Экспресс-инф. ин-та «Черметинформация»*, сер. 4. — 1977. — № 2. — 11 с.

Дражилов Л.А., Латков К.Ю. Поведение железорудных окатышей при нагреве и восстановлении // В кн.: *Сб. тр. ин-та Механообрчермет*. — М.: Металлургия, 1970. — №14. — С. 20–31.

Елисеев С.В., Буцкой Ю.А., Дмитриевский В.С. и др. Способ получения окатышей из рудных концентратов: Пат. №2456102 от 27.11.74, GFR // Опубл. 03.06.82.

Еремеева К.Н., Мещерякова Н.И., Гарина И.М., Жак Р.М. // *Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. — 1970. — №23. — С. 8–16.

Ершов Л.Д., Тимофеева А.С. Влияние щелочей на процессы гидратации и прочность портландцементов // *Цемент*. — 1972. — №10. — С. 17–18.

Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — Свердловск: Госметаллургиздат, 1962. — 1. — 671 с.

Есипова Л.Н., Михайлов Н.В. Исследование взаимодействия структурированных (контактных зон) оболочек, образующихся на поверхности зерен наполнителя при

твердении цемента, методом профилограмм // ДАН СССР. — 1970. — 192. — №4. — С. 853–855.

Ефимова Л., Отсманн Э. Влияние длительного хранения клинкера на его свойства // В кн.: Производство и применение силикатных бетонов. — Таллин: Кн. изд-во, 1977. — С. 30–33.

Ефремова Т.В. Десульфуррующий низкотемпературный (≤ 1000 °С) обжиг железорудных материалов // Дис. ... канд. техн. наук. — Свердловск. — 1979. — 185 с.

Жак А.Р., Юсфин Ю.С., Миронова Р.П. Главный показатель прочности железорудных окатышей Лебединского ГОКа // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1999. — №2. — С. 43–45.

Журавлев В.Ф., Камушер Е.Д. К вопросу о роли окислов железа в химии вяжущих веществ // ЖПХ. — 1947. — №10. — С. 919–926.

Журнал Русского металлургического общества. — 1912. — №1. — ч. II. — С. 23–24.

Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. — М.: Металлургия, 1976. — 542 с.

Зависимость сорбционной способности углеродных адсорбентов от их природы и структуры / **Ю.В. Поконова, М.С. Олейник, В.Д. Шлендов, Э.В. Шепелевская** // ЖПХ. — 1982. — №2. — С. 276–279.

Залдат Г.И., Галеева А.Х., Панкратов В.А. Влияние химических добавок на гидратацию и твердение высокоглиноземистого цемента // В кн.: Жаростойкие материалы, изделия и конструкции. — Челябинск, 1987. — С. 13–20.

Заседателев И.Б., Мамедов Ю.Ф. Тепловыделение цемента при автоклавной обработке бетонов // Бет. и железоб. — 1970. — №8. — С. 34–36.

Зисман Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики. — М.: Физматиздат, 1969.

Зоцук Н.И. Взаимодействие продуктов гидратации клинкера с железосодержащими минералами // Цемент. — 1987. — №8. — С. 19–20.

Иванов Ф.М., Красовская Т.Г., Солнцева В.А. Влияние тепловлажностной обработки на структуру и свойства цементных растворов // В кн.: Тр. Межд. конф. по пробл. ускор. тверд. бетона. — М.: Стройиздат, 1968. — С. 64–67.

Идентификация фазового состава вяжущих на основе гранулированного фосфорно-го шлака / **З.А. Естемесов, А.С. Куртаев, Н.А. Васильченко, С.С. Сейтжанов** // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1987. — №9. — С. 64–67.

Иено Х., Тати М., Окура А. Исследование дегидратации и прочности в горячем состоянии при восстановлении безобжиговых окатышей на цементной связке // Тэцу то хаганэ. — 1980. — 66. — №3. — Р. 317–325.

Иено Х., Тати М., Окура А. Процесс обезвоживания брикета холодного брикетирования в модели // Тэцу то хаганэ. — 1978. — 64. — №11. — Р. 68.

Изменение состава жидкой фазы при гидратации цемента в различных температурных условиях и в присутствии добавки CaCl_2 / **В.Н. Покровская, Ю.М. Бутт, В.М. Колбасов, Л.А. Добронравова** // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. — 1969. — 63. — С. 172–175.

Изменение структуры безобжиговых окатышей при восстановлении в процессе на-гревания / **Н. Yoshikosi, ets** // Тэцу то хаганэ. — 1983. — 69. — №4. — С. 114.

Изучение влияния $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на свойства шлакопортландцемента при твердении / **Е.И. Ведь, Е.Ф. Жаров, В.С. Нитченко** и др. // Изв. вуз. Стр-во и арх. — 1969. — №8. — С. 93–96.

Изучение влияния растворимых хлоридов на свойства шлакопортландцемента при твердении в обычных условиях и при тепловлажностной обработке / **Е.Ф. Жаров, В.С. Нитченко** и др. // Вестн. Харьк. политехн. ин-та. — 1979. — №40. — С. 53.

Изучение поведения окатышей различных типов в верхней части шахты доменной печи / **Д.З. Кудинов, А.В. Козлов, Б.Л. Лазарев, С.В. Шаврин** // Металлург. — 1975. — №1. — С. 9–12.

Изучение формирования кристаллизационных контактов, возникающих при смешивании кристаллических порошков / **Е.А. Амелина, А.М. Парфенова** и др. // ДАН СССР. — 1973. — 208. — №2. — С. 381–384.

Изучение эффекта гидратации силикатов кальция в среде углекислого газа физико-химическими методами / **М.А. Сорочкин, А.Ф. Щуров** и др. // ЖПХ. — 1975. — №5. — С. 990–993.

Ильин Б.В. Природа адсорбционных сил. — М.: Гостехтеоретиздат, 1952.

Иноземцев Г.П., Ратинов В.Б. Ускоритель твердения бетонов // Бет. и железоб. — 1971. — №4. — С. 23–24.

Иошикоси Н. и др. Исследование безобжиговых окатышей. IV. Метод непрерывной упрочняющей обработки окатышей // Тэцу то хаганэ. — 1982. — 68. — №4. — С. 29.

Иошикоси Н. и др. Исследование безобжиговых окатышей. V. Конструкция и сооружение опытной установки по производству безобжиговых окатышей // Тэцу то хаганэ. — 1982. — 68. — №4. — С. 30.

Иошикоси Н. и др. Получение углеродсодержащих безобжиговых окатышей и использование их для производства силикомарганца // Тэцу то хаганэ. — 1983. — 69. — №4. — С. 16.

Иошикоси Н., Кинто К. Способ выдерживания необожженной кусковой руды // Тэцу то хаганэ. — 1979. — 65. — №4. — С. 99.

Иошикоси Н., Такеуси О., Мияшита Т. Безобжиговые окатыши для производства силикомарганца // Тэцу то хаганэ. — 1984. — 24. — №6. — С. 492–497.

Исаев Е.А., Гречкин А.Ю. О расчете сил сцепления двух частиц под влиянием жидкостной прослойки между ними // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1977. — №11. — С. 51–54.

Использование высокожелезистого цемента для окускования железорудных концентратов / **З.Г. Клименко, В.А. Тихонов** и др. // Вестн. Львовск. политехн. ин-та. — 1975. — №95. — С. 98–100.

Использование карбонизированных безобжиговых окатышей / **А.М. Чернышев, Л.З. Ходак, В.К. Лихов** и др. // Металлург. — 1975. — №12. — С. 8–12.

Использование тощих углей Краснобродского разреза в агломерационном производстве / **А.И. Нестеренко, В.Г. Подскребаев, В.М. Иванов** и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1979. — №7. — С. 41–42.

Использование фосфогипса в процессе грануляции / **А.И. Окунев, В.Е. Лотош.** — Свердловск: Ин-т Metallургии УНЦ, 1974. — 13 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 18.07.74, № 1997–74 деп.

Использование шламов доменных газоочисток в шихте агломерационных фабрик / **Р.Б. Юсупов, П.В. Лекин, В.В. Шадрин** и др. // Металлург. — 1990. — №1. — С. 26.

Испытание безобжиговых офлюсованных хромитовых окатышей при выплавке низкоуглеродистого феррохрома / **Р.Б. Сафиуллин, В.Н. Иванов, Н.В. Федоренко** // В кн.: Нов. технол. и техн. перевооруж. ферроспл. пр-ва. — Челябинск, 1989. — С. 33–35.

Испытания партии улучшенных автоклавированных окатышей на КарМК / **В.А. Мирко, В.В. Емущинцев, Г.Л. Цимбал** и др. // В кн.: Компл. исп. руд Лисаковского месторожд. (тезисы НТК). — Караганда, 1986. — С. 73-74.

Исследование влияния некоторых видов излучения на процессы структурообразования системы $\text{CdO} - \text{H}_2\text{O}$ / **Ю.С. Саркисов, Д.И. Чемоданов, Г.А. Катаев, Б.В. Соломатин** // Рук. деп. в ОНИИ ТЭХим г. Чебоксары 11.11.1980. — №91. — хп Д 80.

Исследование восстановления и разрушения безобжиговых окатышей из лисаковского обжиг-магнитного концентрата / **В.Н. Беляков, В.О. Вейшедель, В.К. Головкин, Л.А. Морозов** // В кн.: Компл. исп. руд Лисаковского месторожд. — Караганда, 1986. — С. 62-64.

Исследование кинетики старения гидрогеля кремниевой кислоты / **В.М. Шамриков, В.А. Стружко, В.И. Малкиман** и др. // Коллоид. ж. — 1984. — №3. — С. 604-606.

Исследование подвижности воды в гидратированных шлаках методом ЯМР (СПиН-Эхо) / **С.М. Рояк, А.Б. Кудрявцев** и др. // ЖПХ. — 1974. — №2. — С. 257-261.

Исследование химических реакций при разрушении кристаллов неорганических солей / **В.В. Болдырев, В.Р. Регель, О.Ф. Поздняков** и др. // Докл. АН СССР. — 1975. — №3. — С. 634-637.

К вопросу о качестве железорудных материалов // Сталь. — 1997. — №8. — С. 3-5.

К вопросу о кинетике образования гидросульфо- и гидрохлоралюмината кальция. / **Г.В. Либерман, Е.А. Левина** и др. // ЖПХ. — 1977. — №9. — С. 1923-1926.

Каванабе М. Производство безобжиговых окатышей для конвертеров LD // Тэцу то хаганэ. — 1980. — №4. — С. 153.

Казанский В.М. О связи воды с некоторыми компонентами цементного камня // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1971. — №2. — С. 275-276.

Каменский В.Г., Ляшкевич И.М., Черная Л.Г., Дмитриевский В.С. Термообработка и упрочнение железорудных окатышей на цементной связке в электромагнитном поле // В кн.: Массотеплоперенос в капиллярно-пористых строит. матер. — Минск: ИТМО АН БССР. — 1977. — С. 3-13.

Канавец П.И., Гесс-де-Кальве Б.А., Мелентьев П.Н. и др. Безобжиговый химико-каталитический метод окомкования тонкоизмельченных концентратов // Тр. ин-та горючих иск. АН СССР. — 1963. — 22. — С. 5-30.

Капранов В.В. Механизм твердения вяжущих веществ в ранних теориях // Изв. вуз. Стр-во и арх. — 1975. — №6. — С. 60-62.

Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 470 с.

Кершанская Л.Н., Кершанский И.И. Окомкование свинецсодержащих пылей электрофильтров // Цв. мет-гия. Бюл. ин-та «Цветметинформация». — 1968. — №21. — С. 29-30.

Киссин Д.А., Добров А.И., Цыбенко Ю.А. и др. // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1973. — №17. — С. 37-38.

Клименко З.Г., Петровсько Н.И., Федунь Б.В. Специальные цементы для окускования металлургического сырья // Вестн. Львовского политехн. ин-та. — 1977. — №111. — С. 48-50.

Клименко З.Г., Тихонов В.А. и др. Использование высокожелезистого цемента для окускования железорудных концентратов // Вестн. Львовского политехн. ин-та. — 1975. — №95. — С. 98-100.

Клюев А.А., Лепнев Э.Н., Пестов А.А. Гидратация трехкальциевого силиката в растворах электролитов // ЖПХ. — 1974. — №11. — С. 2436–2440.

Козырева Н.А., Бутт Ю.М., Колбасов В.М. Электронно-микроскопические исследования кинетики кристаллообразования при гидратации C_3A в системе $C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF - C_2H_2 - H_2O$ // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. — 1971. — №68. — С. 197–200.

Комарова Н.И., Бутт Ю.М., Колбасов В.М. Влияние температуры среды и нитрата натрия на гидратацию и твердение трехкальциевого силиката // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. — 1971. — 68. — С. 221–224.

Комплексное использование лисаковских низкомодульных концентратов / **А.Р. Рахимов, Р.Д. Симбинов, М.С. Сабитов** и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1972. — №22. — С. 32–34.

Комплексное использование пиритных огарков / **В.И. Береговский, Р.В. Брегман, Л.А. Данилова** и др. — М.: Металлургиздат, 1963. — 73 с.

Комплексное использование сырья и отходов / **Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач, М.А. Менковский**. — М.: Хим., 1988. — 288 с.

Кондрашенков А.А., Жигун И.Г. Исследование фазовых превращений при гидратации шестиводного трехкальциевого алюмината // Изв. АН СССР. Неорган. м-алы. — 1974. — №9. — С. 1704–1708.

Кондрашенков А.А., Жигун И.Г. Фазовые превращения при нагревании некоторых гидроалюминатов кальция // Тр. Ур. НИ и ПИ строит. матер. — 1974. — 2. — С. 87–100.

Концепция твердых оснований в проблеме активирования твердения / **Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев, У.К. Махамбетова** и др. // Цемент. — 1990. — №10. — С. 3–4.

Копырин И.А., Лукин П.Г., Мещерякова Н.И. Утилизация железосодержащих пылей и шламов металлургических производств // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1975. — №13. — С. 24–29.

Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке. — М.: Металлургия, 1978. — 208 с.

Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. — М.: Металлургия, 1966. — 151 с.

Коротич В.И., Грузинов В.К. Разрушение железорудных материалов в процессе нагрева и восстановления // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1964. — №8. — С. 38–40.

Корякова О.Ф. Обогащение и окускование марганцевых руд за рубежом // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1978. — №4. — С. 3–23.

Кравченко И.В., Власова М.Т., Юдович Б.Э. Высокопрочные и особобыстротвердеющие портландцементы. — М.: Стройиздат, 1971. — 231 С.

Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Чиркова В.В. Процессы гидратации силикатов кальция в присутствии соединений щелочных металлов // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1985. — №2. — С. 70–74.

Кудинов Д.Э., Козлов А.В., Лазарев Б.А., Шаврин С.В. Изучение поведения окатышей различных типов в верхней части шахты доменной печи // Металлург. — 1975 — №1. — С. 9–12.

Кудрявцев В.С., Комлев А.М. Опытнo-промышленное оборудование и исследования окомкования металлургического сырья на заводе «Сибэлектросталь» // Обз. инф. ин-та «Черметинформация». — Сер. 3. — 1970. — №3. — С. 40–52.

Кузнецова Т.В., Никонова Н.С., Митюшин В.В. Кинетика и механизм реакций дегидратации минералов // Цемент. — 1989. — №3. — С. 12–13.

Кузьменко Л.С., Дмитриевский В.С. Гидротермальный способ окускования хромовых руд // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1971. — №17. — С. 31–33.

Кузьменко Л.С., Озеров В.М., Тинькова В.М. Выбор минералогического состава цемента для безобжигового окускования обжиг-магнитного концентрата Лисаковского ГОКа // В кн.: Компл. исп. руд Лисаковского месторожд. (Тезисы). — Караганда, 1986. — С. 64–66.

Кунин Л.Е. Безобжиговый способ получения окатышей из оленегорского концентрата // Горн. ж. — 1967. — №6. — С. 28–29.

Курбатова И.И., Абрамкина В.Г. Влияние сульфата калия на кинетику пересыщения жидкой фазы и структуру цементных паст в процессе гидратации // ДАН СССР. — 1971. — 200. — №1. — С. 164–167.

Курунов И.Ф. Экологические проблемы аглодоменного производства // Сталь. — 2001. — №10. — С. 13–14.

Ларионова З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона. — М.: Стройиздат, 1970. — 161 с.

Ларионова З.М., Гранберг Г.Л. Некоторые исследования гелей при гидратации цементов // В кн.: Тр. НИИ бет. и железоб. — М.: Госстройиздат, 1960. — 18. — С. 178–183.

Леонтьева Т.Г., Витюгин В.М. Влияние состава железорудной шихты на количество воздуха, заземленного в сырых окатышах // Изв. Томского политехн. ин-та. — 1970. — 185. — С. 139–140.

Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. — М.: Госстройиздат, 1961.

Ливенец В.И., Динельт В.М., Черепанов К.А. Получение безобжиговых окатышей с использованием частично сгущенных железосодержащих шламов // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1993. — №2. — С. 12–15.

Линчешский Б.В. Техника металлургического эксперимента. — М.: Металлургия, 1967. — 344 с.

Лисенко В.Г., Розин С.Е., Щелоков Я.М. Методика расчета и использования технологических топливных чисел // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1987. — №2. — С. 108–112.

Литвинцева В., Лэетмаа Р., Силлат Л. Влияние продолжительности выдержки клинкера на свойства сырца и газобетона // В кн.: Производство и применение силикатных бетонов. — Таллин: Кн. изд-во, 1977. — С. 34–37.

Логинов В.И., Парфенов А.И., Колесник И.Л. и др. Поведение агломерата и окатышей в доменной печи // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1973. — №2. — С. 31–33.

Ложкин А.Ф. Исследования в области восстановительного обжига пиролюзита и борита, связанные с решением некоторых технологических задач // Дис. ... канд. техн. наук. — Свердловск. — 1961. — 203 с.

Лотош В.Е. Безобжиговое окускование железосодержащих отходов металлургического предприятия на кальцийсодержащих вяжущих // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1999. — №12. — С. 3–7.

Лотош В.Е. Безобжиговое окускование обожженных сидеритов Бакальского месторождения // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1999. — №8. — С. 12–15.

Лотош В.Е. Безобжиговое окускование шламов Челябинского металлургического завода // В кн.: Окуск. железн. руд и концентр. — Свердловск, 1977. — №4. — С. 93—100.

Лотош В.Е. Безобжиговое упрочнение окатышей на шлакосодержащих цементных связках // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1975. — №4. — С. 29—30.

Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства колошниковой пыли и шламов доменного производства // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1997. — №10. — С. 3—5.

Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства продуктов пылеулавливания сталеплавильного производства // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1998. — №8. — С. 7—10.

Лотош В.Е. Вещественный состав и физико-химические свойства шламов прокатного производства // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1998. — №10. — С. 6—8.

Лотош В.Е. Влияние углерода на механизм гидратации и структурообразования железорудных автоклавируемых окатышей // Изв. АН СССР и Каз. ССР КИМС. — 1989. — №8. — С. 32—35.

Лотош В.Е. Гранулометрический состав шихты с наименьшей порозностью // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1974. — №10. — С. 26—28.

Лотош В.Е. Классификация и рациональные области применения безобжиговых методов окускования // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1988. — №4. — С. 9—12.

Лотош В.Е. Механизм отторжения результатов научно-технической революции на советском и постсоветском пространствах — причина перманентной бедности населения и стагнации сбережения окружающей среды // Экон. ПП. — 2006. — №1. — С. 23—30.

Лотош В.Е. Механизм упрочнения автоклавируемых окатышей из смеси обжиг-магнитного и гравитационно-магнитного концентратов // АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1985. — №5. — С. 41—44.

Лотош В.Е. О влиянии некоторых факторов на физико-химическую прочность окатышей // Изв. АН СССР. Металлы. — 1982. — №5. — С. 38—42.

Лотош В.Е. О процессах структурообразования железорудных окатышей ускоренного твердения при хранении // Изв. АН СССР. Неорган. м-алы. — 1981. — 17. — №6. — С. 1106—1109.

Лотош В.Е. О статье Б.В. Осина, С.А. Турий, Л.А. Нечитайло «Развитие современных представлений о процессах твердения портландцемента». — Свердловск, 1986. — 5 с. Деп. 10.07.86 №3472—ЧМ.

Лотош В.Е. Особенности структурообразования в загрязненном маслами шламе прокатной окалины с минеральными вяжущими // Изв. АН РАН. Металлы. — 1994. — №5. — С. 32—35.

Лотош В.Е. Пропарка железорудных окатышей // Сталь. — 1973. — №6. — С. 485—487.

Лотош В.Е. Процессы структурообразования и упрочнения в комкуемых металлургических шихтах с минеральными вяжущими // Дис., д.т.н. — Екатеринбург, УПИ. — 1991. — 514 с.

Лотош В.Е. Состав новообразований и механизм структурообразования при гидратации высокодисперсных систем на основе оксидов железа, кальция, кремния и алюминия // В кн.: Улучшение металлургических свойств окускованного сырья. — Свердловск: изд-во ин-та «Уралмеханобр», 1988. — С. 82—90.

Лотош В.Е. Состав новообразований и механизм упрочнения автоклавируемых железорудных окатышей с добавками хвостов ГМО // АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1983. — №1. — С. 80–84.

Лотош В.Е. Технологические особенности ускоренного твердения безобжиговых окатышей в воздушно-влажной среде // В кн.: Окиск. железн. руд и концентр. — Свердловск, 1973. — №1. — С. 98–106.

Лотош В.Е. Упрочнение железорудных окатышей из качканарского концентрата на цементной связке // В кн.: Матер. респ. научн.-техн. конф. молодых инженеров-металлургов. — Днепропетровск, 1971. — С. 14.

Лотош В.Е. Физико-химические исследования аномально высокой прочности безобжиговых хромовых окатышей ускоренного твердения на связке из каустического магнезита // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1992. — №2. — С. 65–68.

Лотош В.Е. Физико-химические исследования аномально высокой прочности безобжиговых хромовых окатышей ускоренного твердения на связке из магнезимального доменного шлака // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1991. — №1. — С. 39–42.

Лотош В.Е., Веретенников М.С., Горелов А.М. Использование железосодержащих шламов Челябинского металлургического завода // Экспресс-инф. ин-та «Черметинформация», сер. 3. — 1979. — №6. — С. 1–5.

Лотош В.Е., Галкин Ю.А. Безобжиговое окискование железосодержащих отходов металлургического предприятия на магнийсодержащих вяжущих // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 2002. — №12. — С. 11–15.

Лотош В.Е., Дерябин Ю.А., Попель С.И., Петров В.В. Сцепление частиц рудно-цементной шихты в начальный период твердения // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1978. — №3. — С. 9–11.

Лотош В.Е., Ефимов А.А. Упрочнение окатышей на цементной связке в воздушно-влажной среде при обычных температурах // Сталь. — 1973. — №3. — С. 204–206.

Лотош В.Е., Жунев А.Г. Безобжиговое окискование шламов Челябинского металлургического завода // В кн.: Окиск. железн. руд и концентр. — Свердловск, Уралмеханобр, 1977. — №4. — С. 93–100.

Лотош В.Е., Жунев А.Г. Влияние добавок и температуры сушки на безобжиговое упрочнение окатышей с цементной связкой // В кн.: Окиск. железн. руд и концентр. — Свердловск, 1975. — №2. — С. 163–172.

Лотош В.Е., Жунев А.Г. Металлургические свойства безобжиговых окатышей ускоренного твердения // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1975. — №20. — С. 36–38.

Лотош В.Е., Жунев А.Г., Златин Е.В. и др. Методы упрочнения окатышей на цементных связках гидратационного твердения // Обзор. информ. ин-та «Черметинформация», сер. 3. — 1974. — №6. — 20 с.

Лотош В.Е., Завьялов М.М. Исследование новообразований в безобжиговых окатышах из медных сульфидных концентратов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1979. — №1. — С. 61–65.

Лотош В.Е., Завьялов М.М., Харитиди Г.П. и др. Окомкование сульфидных медных концентратов методом ускоренного твердения // Цв. металлы. — 1980. — №4. — С. 21–23.

Лотош В.Е., Костоусова Т.И., Меламуд С.Г. Состав новообразований и механизм упрочнения в железорудных автоклавированных окатышах // Рук. депонирована 30.04.1987 в ин-те «Черметинформация», №3954—чм 87.

Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Влияние продуктов термообработки гидрогетитовых руд на структурообразование автоклавированных железорудных окатышей Лисаковского ГОКа // АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1987. — №5. — С. 32—36.

Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Исследование новообразований в безобжиговых железорудных окатышах нормального твердения // Изв. АН СССР. Неорган. м-алы. — 1976. — №5. — С. 931—935.

Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Новообразования в безобжиговых рудоугольных окатышах // Изв. АН СССР. Неорган. м-алы. — 1978. — №5. — С. 939—944.

Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Состав и кинетика новообразований в безобжиговых железорудных окатышах ускоренного твердения // В кн.: Окиск. железн. руд и концентр. — Свердловск, 1976. — №3. — С. 136—144.

Лотош В.Е., Меламуд С.Г., Копосова Л.Ф. Исследование новообразований при тепловлажностной обработке рудоугольных окатышей // Изв. АН СССР. Неорган. м-алы. — 1978. — №5. — С. 945—949.

Лотош В.Е., Молочникова Ф.Э. Влияние смачиваемости компонентов шихты на результаты безобжигового окискования // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1977. — №10. — С. 18—20.

Лотош В.Е., Найденов В.А., Чесноков А.А. Производство автоклавированных рудоугольных окатышей // Металлург. — 1987. — №12. — С. 8—9.

Лотош В.Е., Окунев А.И. Безобжиговое окискование руд и концентратов. — М.: Наука, 1980. — 216 с.

Лотош В.Е., Окунев А.И. Физико-химические взаимодействия в системе неорганическое вяжущее — рудный компонент // Межд. симп.: Интерпрогресс — мет-гия. — Кошице, 1990.

Лотош В.Е., Плеханова Е.С., Костоусова Т.И. Состав новообразований и механизм структурообразования в железорудных автоклавированных окатышах на известковой связке // АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1985. — №3. — С. 40—45.

Лотош В.Е., Рудковская Т.Ф., Чесноков А.А., Найденов В.А. Разработка рациональной технологии производства безобжиговых окатышей из марганцевых концентратов // АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1991. — №5. — С. 38—41.

Лотош В.Е., Чесноков А.А. Вяжущее для безобжигового окискования: Пат. 2113516 от 27.07.1994 // Б.И. — 1998. — №17.

Лотош В.Е., Чесноков А.А. Механизм упрочнения безобжиговых окатышей ускоренного твердения из шламов прокатной окалины на известково-шлаковом вяжущем // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1986. — №11. — С. 49—52.

Лотош В.Е., Чесноков А.А. Состав новообразований и механизм гидратации безобжиговых хромовых окатышей на портландцементной связке // АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1990. — №4. — С. 34—37.

Лотош В.Е., Чесноков А.А. Энергетические затраты при производстве автоклавированных и обожженных окатышей // В кн.: Эффект. внедр. новых технолог. процесс. в мет-гии. — Свердловск: изд-во УПИ, 1986. — С. 15.

Лотош В.Е., Чесноков А.А. Метод ускоренного твердения безобжиговых окатышей и особенности их металлургических свойств // Национальная научн.-техн.

конф. с межд. участием: Новые и усовершенст. тех-гии для окуск. сырья и пр-ва чугуна и ферросплавов. — Варна, 1990. — С. 5–6.

Лотош В.Е., Чесноков А.А., Жунев А.Г., Найденов В.А. Безобжиговое окискование хромовых руд и концентратов Донского ГОКа // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1987. — №1. — С. 35–37.

Лотош В.Е., Чесноков А.А., Плеханова Е.С. Структурообразование в безобжиговых окатышах из железорудных концентратов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1980. — №5. — С. 3–8.

Лотош В.Е., Чесноков А.А., Фатихов В.Ф. Получение безобжиговых окатышей на цементной связке из лисаковских обжиг-магнитных концентратов глубокого обогащения // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1980. — №11. — С. 26–30.

Лукацкая Л.А., Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Скорость реакции гидратации минералов // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. — 1969. — 63. — С. 188–190.

Лукьянова О.И., Варламов В.П., Ребиндер П.А. Об условиях образования контактных зон в дисперсных структурах некоторых гидросиликатов и гидроалюминатов кальция // ДАН СССР. — 1970. — 192. — №6. — С. 1303–1306.

Лурье Ю.С. Портландцемент. — М.: Госстройиздат, 1959.

Любимова Т.Ю. Особенности кристаллизационного твердения минеральных вяжущих веществ в зоне контакта с различными твердыми фазами (заполнителями) // В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. — М.: Наука, 1966. — С. 268–280.

Любимова Т.Ю., Нисневич М.Л. и др. О кинетике структурообразования при твердении цементов в присутствии карбонатных заполнителей // Коллоид. ж. — 1972. — №6. — С. 868–877.

Любимова Т.Ю., Ребиндер П.А. Исследование кристаллизационной структуры твердеющих минеральных вяжущих веществ в зоне контакта с заполнителями методами сканирующей электронной и оптической микроскопии // ДАН СССР. — 1971. — 201. — №5. — С. 1167–1169.

Мазанек Е. Возможности улучшения смачивания агломерационной шихты // Черн. металлы. — 1972. — №20. — С. 45–46.

Малова Н.М. // Цв. мет-гия. Бюл. ин-та. «Цветметинформация». — 1957. — №16. — С. 24–25.

Манчинский В.Г., Шкодин К.К. и др. Металлургические свойства железорудных окатышей, упрочняемых безобжиговым способом при обработке в автоклавах // Сталь. — 1972. — №9. — С. 777–780.

Манчинский В.Г., Шкодин К.К. Обзор развития и современного состояния кинетики восстановительных процессов // В кн.: Доменный процесс по новейшим исследованиям. — М.: Metallurgizdat, 1963. — С. 152–166.

Манчинский В.Г., Ярхо Н.А. и др. Металлургические свойства безобжиговых окатышей из Лисаковского гравитационного концентрата // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1971. — №6. — С. 28–32.

Маркова О.А. Физико-химическое исследование гидрооксихлоридов кальция / Рук. деп. в ВИНТИ 03.01.1973. — № 5346-73 Деп.

Мелихов И.Б., Комаров В.Ф., Назирмадов Б. Дисперсные структуры аморфного гидроксида Fe (III), полученного при гидролитическом осаждении из растворов // Коллоид. ж. — 1998. — №1. — С. 42–47.

Металлургические свойства безобжиговых окатышей из лисаковского гравитационного концентрата / **В.Г. Манчинский, Н.А. Ярхо, Н.М. Якубинер** и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1971. — №6. — С. 28–32.

Металлургические свойства пропаренных окатышей из обжиг-магнитных концентратов Лисаковского ГОКа / **Н.А. Гребенкин, Н.А. Гладков, В.Е. Лотош, А.А. Чесноков** // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1983. — №2. — С. 28–32.

Металлургия чугуна / **Е.Ф. Вегман, Б.И. Жеребин, А.Н. Похвиснев, Ю.С. Юсфин**. — М.: Академкнига, 2004. — 776 с.

Методы и устройства для оценки железорудных шихтовых материалов доменной плавки / **А.М. Чернышев, Ф.М. Журавлев, А.А. Дрожилов, Е.М. Воропаев** // Обз. инф. ин-та «Черметинформация». — 1978. — 3. — №1. — 41 с.

Методы исследования цементного камня / **Ред. Э.М. Ларионова**. — М.: Стройиздат, 1970. — 159 с.

Методы упрочнения окатышей на цементных связках гидратационного отверждения / **В.Е. Лотош, А.Г. Жунев** и др. // Обз. инф. ин-та «Черметинформация», сер. 3. — 1974. — №6. — С. 1–20.

Механизм и кинетика твердофазового ферритообразования в системе $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / **Т.Я. Малышева, В.Я. Лядова, В.В. Коровушкин, И.В. Островская** // Изв. АН СССР. Металлы. — 1982. — №1. — С. 6–9.

Механизм упрочнения безобжиговых окатышей ускоренного твердения из шламов прокатной окислы на известково-шлаковом вяжущем / **В.Е. Лотош, А.А. Чесноков** // Тез. докл.: Теор. и технол. подгот. металлург. сырья к дом. плавке. — Днепропетровск (Днепропетровский металлург. ин-тут). — 1985. — С. 70.

Межерякова Н.И., Корякова О.Ф. Утилизация железосодержащих отходов при производстве окатышей за рубежом // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1985. — №9. — С. 8–16.

Миронов С.А. Влияние температуры и добавок на ускорение процессов твердения бетонов // В кн.: Тр. совещ. по хим. цемента. — М.: Госстройиздат, 1956. — С. 304–319.

Миронов С.А., Ларионова Э.М., Гарашин В.Р. Зависимость структуры и прочности цементного камня от минералогического состава вяжущего // Цемент. — 1974. — №4. — С. 18–21.

Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. — М.: Госгеолиздат, 1957. — 868 с; — Л.: Наука, 1965. — 2. — 365 с.

Мовсесян М.М., Дмитриевский В.С. Производство безобжиговых автоклавированных окатышей из Лисаковского гравитационно-магнитного концентрата // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1972. — №15. — С. 18–20.

Морита К., Шибуй Т., Сано Н. Растворимость хромита в расплавах $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ при 1600 °С на воздухе // Тэцу то хаганэ. — 1988. — №4. — С. 632–639.

Мухленов И.П. Общая химическая технология // М.: Высш. шк. — 1970.

Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. — М.: Стройиздат, 1971.

Мчедлов-Петросян О.П., Угинчус Д.А. Изменение удельной поверхности цементного камня в различных условиях // В кн.: Тр. V Межд. конгр. по хим. цем. — М.: Стройиздат, 1973. — С. 275–276.

Мчедлов-Петросян О.П., Чернявский В.Л. Термодинамическое исследование систем $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале 253–273 К // ЖФХ. — 1970. — №11. — С. 2941–2942.

Народнохозяйственная эффективность комплексного использования лисаковских руд / **В.И. Довгопол, А.Н. Потанина, А.А. Розенберг** и др. // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1980. — №9. — С. 63–67.

Недугев Ю.Н., Лугинина И.Г. Строительно-технические свойства фосфатированных поргладцементов // Цемент. — 1980. — №10. — С. 12–13.

Некрасов К.Д. Жароупорный бетон. — М.: Госстройиздат. — 1957. — 263 с.

Некрасов К.Д., Жуков В.В., Гуляев В.Ф. Тяжелый бетон в условиях повышенных температур. — М.: Стройиздат, 1972.

Непрерывный безобжиговый способ упрочнения окатышей / **Т. Мияшита, О. Тайима, С. Матцуи** и др. // Тэцу то хаганэ. — 1982. — 22. — №10. — С. 294.

Нестеренко В.В. Обработка строительных материалов парогазовой смесью // В кн.: Строит. м-алы из попутн. прод. пром.-сти. — Л.: Ленингр. инж.-строит. ин-т. — 1976. — №1. — С. 30–36.

Нехорошев А.В., Сорочкин М.А., Макарычев А.С. Изучение образования квазигидрата окиси кальция при гидратации поргладцемента // ДАН СССР. — 1978. — 238. — №2. — С. 411–414.

Никитина Л.В. Влияние повышенных добавок гипса различных модификаций на гидратацию цемента // В кн.: Тр. НИИ бет. и железоб. — М.: Госстройиздат, 1960.

Никитина Л.В., Ларионова Э.М., Лапшина А.И. Условия образования щелочесодержащего гидросульфалоюмината кальция в цементном камне // В кн.: Тр. НИИ бет. и железоб. — М.: Госстройиздат, 1975. — 17. — С. 56–66.

Новый способ получения окатышей концентрата железной руды // Горн. ж. — 1969. — №7. — С. 75.

Носима К. Поведение холодных окатышей в кусковой зоне доменной печи // Тэцу то хаганэ. — 1981. — 67. — №4. — С. 51.

Нурмагамбеков Х.И., Нуркеев С.С., Суляева Н.Г. Исследования взаимодействия в системе $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ методом высокотемпературной рентгенографии // Изв. вуз. Цв. мет.-гия. — 1974. — №5. — С. 39–41.

О взаимосвязи энергетических характеристик и механохимических явлений при сверхтонком измельчении природных фосфатов / **С.П. Кочетков, Г.В. Пермитина, И.П. Кириллов, С.С. Оберюхтина** // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1981. — №7. — С. 911–914.

О гранулометрическом составе и удельной поверхности железорудных концентратов / **В.Е. Лотош, А.А. Чесноков, Е.С. Плеханова, В.И. Коротич** // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1979. — №2. — С. 14–16.

О деструкции бетона при тепловой обработке / **Г.И. Горчаков, Э.Г. Мурадов, В.Я. Гендин** и др. // Изв. вуз. Стр.-во и архит. — 1973. — №5. — С. 65–69.

О механизме влияния тонкомолотых добавок на свойства цементного камня / **Ф.Д. Овчаренко, В.И. Соломатов, В.М. Казанский** и др. // ДАН СССР. — 1985. — 284. — №2. — С. 398–403.

О механической активации вещества / **И.А. Хинт, Л.С. Ванаселья** и др. // В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. — Фрунзе, 1974. — С. 265–266.

О низкотемпературном обескислороживании железорудных материалов / **Т.В. Ефремова, Е.И. Савинкова, В.Е. Лотош, А.Г. Жунев** // В кн.: Окисл. жел. руд и концентраты. — Свердловск, 1976. — №3. — С. 70-74.

О переработке цинксодержащих доменных шламов / **М.А. Абдеев, П.Г. Чаптыков, Г.М. Михайлова, Н.А. Скуратова** // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1985. — №5. — С. 17-20.

О поведении цинка в доменной печи / **В.А. Костров, В.И. Солодков, А.П. Котов** и др. // Сталь. — 1980. — №3. — С. 659-663.

О пределе прочности железорудных окатышей при сжатии / **И.А. Копырин, И.Ф. Граур, Ф.А. Рябоконь** и др. // Металлург. — 1973. — №9. — С. 6-8.

О сорбции маслородуктов отходами металлургического производства / **В.Г. Березюк, Ю.А. Галкин, О.В. Евтюхова, В.И. Аксенов** // Рук. деп. в ВИНТИ 22.09.86. — №6777-B.

Объединенный комитет порошковых дифракционных стандартов (ICPDS), USA.

Озеров В.М., Дмитриевский В.С., Голубева А.А. и др. Опытная промышленная установка для безобжигового окискования рудных материалов на комбинате КМА-руда // Обз. инф. ин-та «Черметинформация», сер. 3. — 1970. — №3. — С. 52-58.

Окороков С.Д. Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента. — М.; — Л: Стройиздат Наркомстроя, 1945.

Окунев А.И., Лотош В.Е. Испытания способа грануляции сульфидных шихт с известняком и серной кислотой // Цв. металлы. — 1966. — №5. — С. 53-57.

Окунев А.И., Лотош В.Е., Гагарин Э.С. // Цв. мет.-гия. Бюл. ин-та «Цветметинформация». — 1966. — №21. — С. 32-33.

Онопrienко В.П., Лебедев А.Е., Фурман Д.М. // Сталь. — 1961. — №2. — С. 97-102.

Оптимальная дисперсность цемента / **Е.И. Ведь, Е.Ф. Жаров, В.К. Бочаров, А.В. Голубничий** // Цемент. — 1975. — №11. — С. 19-20.

Оптимальная крупность концентратов для окомкования / **Г.Б. Гриценко, А.А. Салыкин, Л.И. Нотович, В.И. Селезнева** // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1979. — №2. — С. 14-16.

Оптимальные параметры производства окатышей на цементной связке из обжиг-магнитных концентратов Лисаковского ГОКа / **В.Е. Лотош, А.А. Чесноков, В.М. Попов, В.И. Коротич, В.Ф. Фатихов** // Экспресс-инф. ин-та «Черметинформация». — 1979. — 3. — ДСП. — 11 с.

Опытная доменная плавка окискованных лисаковских обжиг-магнитных концентратов / **Б.Г. Пластинин, А.Р. Рахимов, Г.М. Никитин** и др. // Науч. тр. хим.-металлург. ин-та АН КазССР. — 1975. — 27. — С. 20-26.

Опытная промышленная установка для производства безобжиговых окатышей / **Н.Г. Анохина, А.А. Голубева, Л.С. Грабко** и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. Ин-та «Черметинформация». — 1982. — №7. — С. 55-56.

Опытные доменные плавки безобжиговых автоклавированных окатышей / **В.А. Мирко, В.В. Емущинцев, В.И. Гладышев** и др. // В кн.: Компл. использ. руд Лисаковского месторожд. (тезисы НТК). — Караганда, 1986. — С. 71-72.

Осин Б.В. Негашенная известь. — М.: Промстройиздат. — 1954.

Осин Б.В., Турий С.А., Нечитайло А.А. Развитие современных представлений о процессах твердения портландцемента // Изв. вуз. Строит. и архит. — 1984. — №7. — С. 55—58.

Основы металлургии / Ред. Н.С. Грейвер, Д.Н. Клушин, И.А. Стригин, А.В. Троицкий. — М: Госметаллургиздат, 1961. — Т. 1, ч. 2. — 780 с.

Основы создания безотходных технологий химических процессов, основанных на использовании отходов, для производства шлакощелочных цементов и бетонов / В.Д. Глуховский, Б.Н. Емельянов, И.П. Чернобаев, А.П. Семенюк // ЖПХ. — 1984. — №12. — С. 2649—2652.

Охотин В.В. Грунтоведение. — Л.: Военно-транспортная академия, 1940. — 204 с.

Охотин В.В. Лабораторные опыты по составлению дорожных грунтовых смесей по принципу наименьшей пористости. — М.: Транспечать НКПС, 1929.

Панченков Г.М., Борисенко Н.Н., Ерченков В.В. О связи коэффициента самодиффузии с вязкостью жидкости // ЖФХ. — 1970. — №11. — С. 2868.

Параметры рентгеновского излучения при разрушении адгезионного контакта в вакууме / В.И. Анисимова, В.А. Ключева, Т.Н. Владыкина и др. // Докл. АН СССР. — 1977. — 233. — №1. — С. 140—143.

Парфенов А.М. Основы агломерации железных руд. — М.: Гостехиздат, 1961.

Патрикеев В.И., Максимов Б.Н., Ильяшов А.А. Охрана окружающей среды от вредных выбросов предприятий черной металлургии // Сталь. — 1980. — №12. — С. 1108—1113.

Пашенко А.А., Чистяков В.В., Мясникова Е.А. Безгипсовые цементы для бетонов с короткими режимами пропаривания // Цемент. — 1990. — №3. — С. 13—16.

Переработка пылей и шламов доменного производства с извлечением железа и цинка / М.Д. Галимов, А.И. Окунев, В.Е. Лотош и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1980. — №4. — С. 35—36.

Переработка цинксодержащих пылей доменного производства / М.Д. Галимов, А.И. Окунев, В.Е. Лотош и др. // Сталь. — 1981. — №2. — С. 16.

Пересторонин А.А., Верменичев С.А. Изготовление гранул из металлургических пылей и плавка их в конвертерах // Тр. ин-та «Унипромедь». — 1970. — №13. — С. 234—237.

Петров А.В., Воскеричан Н.В. и др. Исследование и выбор оптимальных параметров окатыwania марганцевых шихт // В кн.: Марганец. Добыча, обогащение, переработка. — Тбилиси: Мецниереба. — 1975. — №3 (44). — С. 28—39.

Печковский В.В., Амирова С.А., Кетов А.Н. Восстановление сульфатов железа, цинка, марганца, магния, кальция водородом и углеродом // Пермский ун-т. — 1960. — 17. — №1. — С. 3—14.

Плаченко Т.Г. // ЖПХ. — 1955. — №3. — С. 245—253.

Поведение агломерата и окатышей в доменной печи / В.И. Логинов, А.И. Парфенов, И.А. Колесник и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1973. — №2. — С. 31—33.

Поведение железорудных окатышей при нагреве и восстановлении / Л.А. Дрожиков, К.Ю. Латков, И.Г. Великородный, А.А. Андрига // В кн.: Сб. тр. ин-та «Механообрчермет». — 1971. — №14. — С. 20—31.

Поведение окатышей из обжиг-магнитных концентратов лисаковских руд в условиях доменной плавки / **А.А. Фофанов, М.Г. Губайдуллин, В.Н. Бальшисв** и др. // В кн.: Сб. тр. Ур. науч.-исслед. ин-та черн. металлов. — 1977. — №31. — С. 31–39.

Полак А.Ф. Правило последовательности возникновения устойчивых фаз при гидратации вяжущих веществ // В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. — М.: Наука, 1966. — С. 265–267.

Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Некоторые новые аспекты кинетики гидратации вяжущих веществ // Изв. вуз. Стро-во и арх. — 1989. — №2. — С. 52–60.

Полторак О.М. Активность гетерогенных катализаторов // ЖФХ. — 1958. — 32. — С. 534–542.

Получение безобжиговых хромитовых окатышей для производства высокоуглеродистого феррохрома / **Н.В. Федоренко, Р.Б. Сафиуллин, В.М. Аксенов** и др. // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Четметинформация». — 1989. — №10. — С. 49–50.

Попко В.Н. К вопросу о влиянии добавки хлористого кальция на прочность цементного камня и состав продуктов гидратации шлакопортландцемента // Тр. Казанск. инж.-строит. ин-та. — 1967. — №8. — С. 118–123.

Попов Г.М., Шаfranовский И.И. Кристаллография. — М.: Высш. шк., 1972. — 352 с.

Попов А.Н., Папиашвили У.И., Ипполитов Е.Н. Исследование зоны контакта цементного камня с зернами кварцита // Цемент. — 1982. — №6. — С. 19–20.

Похвиснев А.Н., Спектор А.Н., Ярхо Е.Н. Металлургические свойства железорудных окатышей, полученных безобжиговыми способами // Изв. вуз. Черн. мет-гия. — 1965. — №3. — С. 29–35.

Приходченко Н.А., Азелицкая Р.Д., Пономарев И.Ф. Влияние малых добавок электролитов на процессы гидратации и строительные свойства цементов // Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1970. — №202. — С. 48–52.

Производственный рециклинг железоцинксодержащих шламов путем их окускования и проплавки в доменной печи (Опыт ОАО НЛМК) / **И.Ф. Курунов, В.М. Кукарцев, И.С. Яриков** и др. // Сталь. — 2003. — №10. — С. 15–19.

Производство автоклавированных окатышей на опытно-промышленной фабрике / **В.Е. Лотош, В.Ф. Фатихов, А.М. Комлев** и др. // Metallurg. — 1983. — №4. — С. 11–13.

Производство автоклавированных хромовых окатышей на известково-кремнеземистом вяжущем / **В.Е. Лотош, В.А. Найденов, А.А. Чесноков, И.А. Копырин** // Metallurg. — 1989. — №11. — С. 29.

Производство автоклавированных хромовых окатышей на известково-кремнеземистом вяжущем для выплавки высокоуглеродистого феррохрома / **В.Е. Лотош, В.А. Найденов, А.А. Чесноков** // Черн. мет-гия. Бюл. Ин-та «Черметинформация». — 1990. — №2. — С. 51.

Производство безобжиговых кусковых железорудных материалов // Japan Metal Bulletin. — 1983. — №344. — Р. 1.

Производство безобжиговых окатышей в Нагойя // Stahl und Eisen. — 1979. — 99. — №12. — Р. 657.

Производство безобжиговых окатышей из отходов металлургического производства // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1976. — №5. — С. 55–56.

Производство марганцевых окатышей на холодной связке // Japan Metal Bulletin. — 1983. — №4458. — Р. 1.

Производство окатышей из хромовых руд безобжиговым способом // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1976. — №17. — С. 61.

Производство офлюсованных окатышей из марганцевого концентрата / **А.В. Петров, Н.В. Воскеричан, М.И. Громова, А.А. Савельева** // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1979. — №18. — С. 30–32.

Промышленное испытание технологии окатыwania сульфидных медных концентратов на Медногорском медно-серном комбинате / **М.Е. Хилько, Г.В. Шнякин, М.В. Кондрашов, М.М. Завьялов, Г.В. Скопов, В.Е. Лотош** // Цв. мет-гия. Бюл. ин-та «Цвметинформация». — 1979. — №24. — С. 25–27.

Пушнякова В.А., Коцупало Н.П., Бергер А.С. О термическом разложении гидроалюминатов кальция // ЖПХ. — 1975. — №7. — С. 1438.

Пыли черной металлургии — ценное сырье для производства цветных и редких металлов / **И.Н. Танутров, А.Н. Плитанов, Г.В. Голов** и др. // Цв. металлы. — 1979. — №8. — С. 41–42.

Равич Б.М. Брикетирование руд и рудно-топливных шихт. — М.: Недра, 1968.

Развитие непрерывного процесса быстрого получения безобжиговых окатышей и оценка физических свойств продукта / **Т. Мияшита, Н. Йошикоси, С. Матсун** и др. // Тэцу то хаганэ. — 1984. — 69. — №16. — С. 1974–1981.

Развитие техники и технологии / **Г.Д. Гольдерман, И.С. Барская, А.Е. Гавриленко** и др. // Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1974. — №18. — С. 18–46.

Размягчение под нагрузкой безобжиговых окатышей на цементной связке / **К. Сато, Г. Савамура, К. Канбара** и др. // Тэцу то хаганэ. — 1979. — 65. — №12. — С. 1973.

Разработка технологии получения офлюсованных безобжиговых хромитовых окатышей / **Н.В. Федоренко, И.А. Копырин, А.А. Голубева, И.И. Заяц** // В кн.: Нов. технол. и техн. перевооруж. ферроспл. пр-ва. — Челябинск. — 1989. — С. 29–32.

Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. — М.: Стройиздат, 1973. — 207 с.

Ратинов В.Б., Розенберг Т.И., Смирнова И.А. Механизм действия добавок-ускорителей твердения бетона // Тр. межд. конф. по пробл. ускор. тверд. бет. — М.: Стройиздат, 1968. — С. 107–111.

Рахимов А.Р., Бактубаева С.С., Пупышев Н.В. Разработка основ технологии получения различных типов окатышей из лисаковских обжиг-магнитных концентратов // В кн.: Мет-гия черн. металлов. — Алма-Ата, 1973. — №1. — С. 21–28.

Ребиндер П.А. Физико-химические представления о механизме схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ // В кн.: Тр. совещ. по хим. цем. — М.: Госстройиздат, 1956. — С. 125–137.

Ребиндер П.А. Физико-химия флотационного процесса. — М. — Л.: Металлургия, 1933. — 229 с.

Ривлин И.И., Свитенко Л.С. О кинетике твердения кислотоупорного цемента в различных средах // ЖПХ. — 1970. — №9. — С. 1938–1941.

Розенберг Т.И., Брейтман Э.Д., Грачева О.И. Исследование продуктов взаимодействия нитрата кальция с трехкальциевым алюминатом // ДАН СССР. — 1971. — 200. — №2. — С. 352–354.

Розенфельд Л.М. Автоклавный пеношлакобетон. — М.: Госстройиздат, 1957.

Розин С.Е., Щелоков Я.М. Энергоемкость технологических процессов в металлургии // В кн.: Эффектив. внедр. новых техн. процессов в мет.-гии. — Свердловск. — 1986. — С. 27–29.

Роль жидкой фазы в развитии напряжений и деформаций при замораживании цементного камня / **Г.Д. Дубров, О.Я. Печикин, В.Н. Мирсоянов, М.С. Остриков** // Коллоид. ж. — 1972. — №1. — С. 43–47.

Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. — М: Металлургия. — 1956. — 515 с.

Рояк С.М., Курбатова И.И., Абрамкина В.Г. Влияние добавки гипса на кинетику гидратации портландцемента в зависимости от химико-минералогического состава // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1973. — №4. — С. 613–616.

Рояк С.М., Нагерова Э.И., Корниенко Г.Г. Исследование фазового состава глиноземистого цемента химическим методом // Цемент. — 1959. — №2. — С. 22–24.

Румшинский Л.З. Элементы теории вероятностей. — М.: Госфизматиздат, 1963. — 155 с.

Рунова Р.Ф., Кочевых М.А. Качественные и количественные характеристики контактно-конденсационного структурообразования в дисперсных системах, представленных гидросиликатами кальция // Изв. вуз. Хим. и хим. технол. — 1987. — №3. — С. 81–84.

Ручкин И.Е., Хохлов Д.Г., Нагирняк Ф.И. Физические основы окомкования // В кн.: Тр. ин-та «Уралмеханобр». — Свердловск, 1965. — №12. — С. 387–401.

Саввина Ю.А., Курбатова И.И. Влияние сульфата натрия на формирование структуры цементного камня // ЖПХ. — 1975. — №11. — С. 2406–2411.

Савинкина М.А., Логвиненко А.Т. Механическая активация силикатных вяжущих материалов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1974. — 6. — №14. — С. 141–144.

Савинкова Е.И., Ефремова Т.В., Лотош В.Е. Удаление примесей восстановлением пиритных огарков природным газом // Рук. деп. в ин-те «Цветметинформация» 16.08.1976, №236.

Санжаасурэн Р., Андреева Е.П. Исследование структурообразования в концентрированных водных суспензиях четырехкальциевого алюмоферрита // Коллоид. ж. — 1971. — №5 — С. 730–736.

Саркисов Ю.С., Круглицкий Н.Н., Чиковани Н.С., Чемоданов Д.И. Кинетический анализ процессов структурообразования дисперсных систем // ДАН СССР. — 1987. — 293. — №5. — С. 1187.

Саталкин А.В., Комохов П.Г. Высокопрочные автоклавные материалы на основе известково-кремнеземистых вяжущих. — Л.; — М.: Госстройиздат, 1966.

Сватовская Л.Б., Сычев М.М. Природа связи в цементирующих фазах и прочность цементного камня // Изв. АН СССР. Неорган. м.-алы. — 1980. — №6. — С. 1107–1110.

Сватовская Л.Б., Сычев М.М., Орлеанская Н.Б. Электронные явления при твердении цементных систем // Цемент. — 1980. — №7. — С. 6–7.

Свойства рафинирующих средств на основе $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$ и условия протекания реакций дефосфорации и десульфурации / **Х. Иноуэ, Й. Сигено, М. Токуда, М. Отани** // Тэдэ то хаганэ. — 1979. — 65. — №4. — С. 13.

Сироткин С.Н., Александров В.Н., Кузнецов В.К. и др. Переработка и утилизация железосодержащих отходов металлургических производств: Пат. 2198940, СССР. Опубликовано 20.02.2003.

Сироткин С.Н., Кузнецов В.К., Александров В.Н. Рациональный способ переработки и утилизации железосодержащих отходов металлургического производства // *Сталь*. — 2004. — №4. — С. 99–101.

Система De-NO_x на аглофабрике компании China Steel в Тайване // *Ин-т «Черметинформация». Инф. Руководителю*. — 2004. — №8. — С. 35.

Скопов Г.В., Кондрашов М.В. Получение высокопрочных необожженных окатышей из сульфидных концентратов // *Цв. металлы*. — 1991. — №6. — С. 17–19.

Смирнов В.И. Металлургия меди, никеля и кобальта. — М.: Металлургия, 1964. — ч. 1. — 462 с.

Смирнов В.И., Тихонов А.И. Обжиг медных руд и концентратов. — М.: Металлургия. — 1966. — 255 с.

Смолянинов Н.А. Практическое руководство по минералогии. — М.: Госгеоллиздат, 1955. — 432 с.

Снурников А.П., Юренко В.М. Гидрометаллургический способ переработки цинковых кеков // В кн.: *Труды ВНИИЦвметмета*. — М.: Госметаллургиздат, 1962. — №7. — С. 193–197.

Совершенствование технологии доменной плавки с целью уменьшения отрицательного влияния щелочей и цинка / **О.Ф. Корякова, В.В. Щепанский, А.Б. Парцевский, Т.С. Федотова** // *Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. — 1980. — №15. — С. 13–33.

Соловьева Е.С., Смирнов Б. И., Сегалова Е.Е. О кинетике развития кристаллизационных структур твердения на примере гидратационного индивидуального вяжущего вещества — магнезильного цемента // В кн.: *Успехи коллоид. хим.* — М.: Наука, 1973. — С. 235–238.

Соломатов В.И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов // *Изв. вуз. Стр.-во иarchit.* — 1985. — №8. — С. 58–64.

Сообщение о разборке содержимого замороженной доменной печи. 1. Выдувка доменной печи №1 завода «Нагоя» фирмы «Синниппон Сэйтэцу» // *Тэцу то хаганэ*. — 1981. — 67. — №4. — С. 80.

Сорочкин М.А., Шуров А.Ф. и др. Изучение эффекта гидратации силикатов кальция в среде углекислого газа физико-химическими методами // *ЖПХ*. — 1975. — №5. — С. 990–993.

Сорочкин М.А., Шуров А.Ф., Урьев Н.Б. Изучение гидратации трехкальциевого алюмината на поверхности и в объеме образца методом рентгеноструктурного анализа // *ДАН СССР*. — 1970. — 193. — №6. — С. 1344–1347.

Состав новообразований в безобжиговых окатышах нормального твердения / **В.Е. Лотош, С.Г. Меламуд, Л.Ф. Копосова, А.А. Чесноков** // *Изв. АН СССР. Неорган. м.-алы*. — 1979. — 15. — №12. — С. 2221–2225.

Состав новообразований в безобжиговых окатышах ускоренного твердения / **В.Е. Лотош, С.Г. Меламуд, А.А. Чесноков, Л.Ф. Копосова** // *Изв. АН СССР. Неорган. м.-алы*. — 1979. — 15. — №12. — С. 2217–2220.

Специальные высокожелезистые цементы / **В.А. Тихонов, З.Г. Клименко, Е.Т. Бережненко, Е.В. Жаворонкова** // В кн.: *Тр. 6-го Межд. конгр. по хим. цем.* — М.: Стройиздат, 1976. — 3. — С. 154–156.

Справочник по производству гипса и гипсовых изделий / Под ред. **К.А. Зубарева**. — М.: Госстройиздат, 1963.

Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / **А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер.** — М.: Госсметаллургиздат, 1963. — 416 с.

Стороженко Г.И., Черепков К.А. Определение основных характеристик пылевидных отходов производства ферросилиция // Изв. вуз. Черн. мет.-гия. — 1989. — №2. — С. 152–155.

Судакас А.Г. Основные признаки вяжущих систем // Цемент. — 1975. — №9. — С. 20–21.

Сцепление твердых частиц жидкими манжетами / **С.И. Попель, В.А. Дерябин, Ю.А. Дерябин, А.А. Дерябин** // В кн.: Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками. — Л.: Всес. гос. ин-т науч.-исслед. и проектн. работ огнеупорной пром-сти и Вост. НИПИ огнеупорной пром-сти, 1973. — 14. — С. 3–18.

Сычев М.М. Некоторые вопросы твердения вяжущих веществ // Изв. АН СССР. Неорг. мат.-алы. — 1971. — №3. — С. 391–401.

Сычев М.М. Систематизация вяжущих веществ // ЖПХ. — 1970. — №3. — С. 528–533.

Сычев М.М., Сазонов А.М., Шибалпо В.Г. Состояние воды в цементных пастах // В кн.: Нестроительные вяжущие вещества. — Л.: Ленингр. Технолог. ин-т им. Ленсовета. — 1975. — С. 84–87.

Тагер А.А. Физико-химия полимеров. — М.: Химия, 1963. — 528 с.

Такахашаи И., Такахашаи Р. Современное состояние и перспективы развития производства безобжиговых окатышей // Тэцу то хаганэ. — 1984. — 70. — №1. — С. 37–42.

Таширо С., Кимихиза М. Влияние окислов тяжелых металлов на гидратацию C_3S и микроструктуру его твердеющего теста // В кн.: Тр. 32-го генер. конгр. японской цем. ассоциации. Техн. секция. — Токио, 1978. — 52.

Таширо С., Оба И. Влияние окислов тяжелых металлов на прочность при сжатии и гидратацию твердеющего теста C_3A // В кн.: Тр. 31-го генер. конгр. японской цем. ассоциации. Техн. секция. — Токио, 1977. — С. 40–41.

Твердение цементных паст в присутствии хлоридов 3 α -элементов / **И.Н. Степанова, Л.Г. Лукина, Л.Б. Сватовская, М.М. Сычев** // ЖПХ. — 1981. — №5. — С. 1083–1088.

Тенинг Г. Лабораторные испытания восстановительных свойств безобжиговых окатышей // В кн.: Докл. на 4-м Межд. конгр. доменщиков. Острава, 1970. — С. 145–158 (пер. Всесоюз. торговой палаты, Свердловское отд., 1971, №639).

Терехович С.В., Гончаров В.Н., Кацнепольский И.С. О механизме карбонизации клинкерных минералов и их смесей с гидравлическими добавками на ранней стадии твердения // В кн.: Влиян. газ. среды на хим. реакции в пр-ве силикатных изд. — Вильнюс: ВНИИ Теплоизоляция, 1974. — С. 124–125.

Термодинамические свойства неорганических веществ / **У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев** и др. — М.: Атомиздат, 1965. — 460 с.

Технический прогресс в черной металлургии стран-членов СЭВ и СФРЮ // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1973. — №13. — С. 8–32.

Технология производства безобжиговых окатышей из шламов прокатной окалины / **А.А. Чесноков, Ю.А. Галкин, В.Е. Лотош, А.Г. Жунев** // Тез. докл.: Молод. ученые и спец.-ты черн. мет.-гии Урала — науч.-техн. прогрессу. — Свердловск, 1984. — С. 4.

Тимашев В.В., Колбасов В.М. Свойства цементов с карбонатными добавками // Цемент. — 1981. — №10. — С. 10–12.

Тихонов В.А., Клименко З.Г. в др. Специальные высокожелезистые цементы // В кн.: Тр. VI Межд. конгр. по хим. цем. — М.: Стройиздат, 1976. — №3. — С. 154–156.

Тихонов В.А., Клименко З.Г., Дмитриевский В.С. и др. Фазовый состав минеральных связей в автоклавируемых рудных брикетах и окатышах // Сталь. — 1973. — №6. — С. 494–495.

Товаровский И.Г., Лялюк В.П. V международный конгресс доменщиков: «Производство чугуна на рубеже столетий» // Сталь. — 1999. — №9. — С. 5–10.

Топильский Г.В., Колбасов В.М., Бутт Ю.М. Исследование механических свойств монокристаллов портландита // ЖПХ. — 1971. — №8. — С. 1745–1749.

Топохимический механизм гидратации минеральных вяжущих веществ / **М.А. Сорочкин, А.Ф. Щуров, В.М. Нежданов** // Цемент. — 1989. — №7. — С. 18–19.

Требования к качеству железорудных окатышей для доменного производства / **Л.А. Дрожилов, Н.А. Гладков, Ф.М. Журавлев** и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1977. — №23. — С. 40–41.

Требования к металлургическим свойствам окатышей / **З.И. Некрасов, Н.А. Гладков, Г.М. Дроздов** и др. // В кн.: Окус. жел. руд и конц.-тов. — Свердловск, 1977. — С. 50–56.

Труды совещания по химии цемента. — М.: Стройиздат, 1956. — 125 с.

Тюренок Н.Г. Брикетирование руд. — М.: Госметаллургиздат, 1948. — 128 с.

Тюренок Н.Г., Потаскуев К.Г. // Уральская мет.-гия. — 1938. — №12. — С. 11–14.

Улучшение качества железорудных окатышей / **А.С. Возжаев, Н.Я. Еремин, В.И. Коротич** и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1976. — №8. — С. 24–25.

Умань Н.И., Соловьева В.Я., Тарасов А.В. Твердение цемента пониженной основности при ТВО // Цемент. — 1992. — №6. — С. 79–83.

Упрочнение безобжиговых окатышей на цементной связке из лисаковских концентратов / **В.Е. Лотош, В.М. Попов, Б.М. Герман** и др. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1976. — №22. — С. 17–18.

Урьев Н.Б., Ребиндер П.А. Основные стадии образования и разрушения коагуляционных структур и их роль в оптимизации технологических процессов в структурированных дисперсных системах // ДАН СССР. — 1972. — 205. — №5. — С. 1164–1167.

Установка для утилизации окалинмаслосодержащих осадков сточных вод трубопрокатных цехов / **Ю.А. Галкин, В.И. Аксенов, А.А. Чесноков, В.Е. Лотош** // Сталь. — 1985. — №10. — С. 91–93.

Ушаков К.И., Блинова Л.А., Воынская М.А. Брикетирование мелких медных руд и концентратов // Цв. металлы. — 1962. — №4. — С. 12–21.

Ушаков К.И., Фельман Р.И. и др. К вопросу о брикетировании шихты для восстановительно-сульфидирующей шахтной плавки окисленных никелевых руд // В кн.: Тр. ин-та «Гинцветмет». — М.: Металлургия, 1974. — №37. — С. 36–49.

Ушаков К.И., Фельман Р.И. и др. Пути усовершенствования технологии брикетирования медных руд и концентратов // Цв. мет.-гия. Бюл. ин-та «Цветметинформация». — 1976. — №2. — С. 29–32.

Фазовые переходы и изменения структуры цементного камня из глиноземистого цемента / **Ф.Н. Рабинович, Л.В. Никитина** и др. // Изв. АН СССР. Неорган. м-алы. — 1971. — №10. — С. 1839–1943.

Фазовые равновесия в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ / **М.К. Гринева, Ю.М. Бутт** и др. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им Д.И. Менделеева. — 1969. — 63. — С. 218–222.

Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки / **М.Н. Федорова, К.С. Криводубская, Г.Н. Осокина, Т.И. Костоусова**. — М.: Недра, 1972. — 160 с.

Федоров Н.Ф. О классификации вяжущих веществ // Цемент. — 1970. — №10. — С. 8–9.

Фекличев В.Г. Диагностические спектры минералов. — М.: Наука, 1977. — 288 с.

Фива Т., Бан-У С. Разбухание железорудных окатышей при восстановлении // Тэцу то хаганэ. — 1969. — 9. — №2. — С. 137.

Физико-химические исследования гидрооксихлоридов магния / **О.А. Маркова** // Редкол. ЖФХ АН СССР. М. — 1973. — 19 с. Рук. деп. в ВИНТИ 3.01.73, №3346-73 деп.

Фирма NKK развивает новый процесс холодного окомкования // Stahl und Eisen. — 1982. — 102. — №18. — S. 72.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1989. — 463 с.

Харуна З. Восстановимость необоженных окатышей, содержащих кокс // Тэцу то хаганэ. — 1981. — 67. — №4. — С. 104.

Хвостенков С.И. К теории твердения вяжущих веществ // В кн.: Хим. и технол. вяжущих веществ. — Л.: Наука, 1968. — С. 20–35.

Хидзюки Е., Хироси Ф. Факторы, влияющие на прочность безобжиговых рудных окатышей // Тэцу то хаганэ. — 1973. — 65. — №11. — С. 577.

Химия цементов / Под ред. **Х.Ф. У.Тейлора**. — М.: Стройиздат, 1969.

Хинт И.А. Основы производства силикальцитных изделий. — Л.; — М.: Госстройиздат, 1962.

Хопунов Э.А., Лотош В.Е. Применение метода экзoeлектронной эмиссии для исследования активации железорудных материалов / В кн.: Первое Всес. науч. совещ. по экзoeлектронной эмиссии. — Свердловск: УПИ, 1979. — С. 183–184.

Хопунов Э.А., Ревнивец В.И. Применение современных электрофизических методов при исследовании процессов обогащения // В кн.: Тр. ин-та «Уралмеханобр». — 1972. — №18. — С. 177–194.

Хохлов Д.Г., Гырдымов Ю.А., Сабинин Ю.А. Разработка технологии окускования хромитовых руд и концентратов // В кн.: Тр. ин-та «Уралмеханобр». — Свердловск: Средне-Уральское кн. изд-во, 1965. — С. 167–184.

Хоэнштайн П., Ваплер Г-К. Производство и применение окатышей «Гренккод» на цементной связке // Stahl und Eisen. — 1970. — №21. — S. 33–35.

Цыб П.П., Батюк А.Р., Гедкин Л.С. О методе переработки свинцовых кеков с извлечением редких металлов // Цв. мет.-гия. Бюл. ин-та «Цветметинформация». — 1957. — №16. — С. 22–24.

Чернышев А.М., Гесс-де-Кальве Б.А. и др. Изготовление карбонизированных окатышей для металлургического передела железа // В кн.: Пробл. больш. мет.-гии и физ. химии новых сплавов. — М.: Наука, 1965. — С. 53–58.

Чернышев А.М., Мальшева Т.Я. и др. Исследование прочности безобжиговых окатышей, упрочненных методом гидратационного твердения, в процессе их нагрева и

восстановления // В кн.: Восстан.-тепл. обр. жел.-рудн. и марганц. сырья. — М.: Наука, 1974. — С. 32–35.

Чернышев А.М., Мореева Г.П., Кудрявцев В.С. и др. Изучение высокотемпературной прочности карбонизированных рудно-топливных окатышей, изготовленных из железных руд Красноярского края // В кн.: Хим.-терм. обр. жел. руд. — М.: Наука, 1969. — С. 78–86.

Чернышев А.М., Ходак Л.З., Кудрявцев В.С. и др. Безобжиговые карбонизированные окатыши для доменной плавки // Металлург. — 1975. — №10. — С. 7–10.

Чернышев А.М., Ходак Л.З., Лихов В.К. и др. Использование карбонизированных безобжиговых окатышей // Металлург. — 1975. — №12. — С. 8–12.

Чесноков А.А., Жунев А.Г., Лотош В.Е. Окомкование мелкодисперсной прокатной окалины // Тез. докл.: Молод. учен. и спец.-ты — научно-техн. прогр. в черн. мет.-гии. — Донецк, 1984. — 1. — С. 89–91. — Рук. деп. в УкрНИИТИ 13.02.1985. — №327 УК–85 Деп.

Чесноков А.А., Лотош В.Е. Об эффективности использования окатышей различного типа при комплексной переработке лисаковских обжиг-магнетитовых концентратов // Изв. АН СССР и Каз. ССР. КИМС. — 1980. — №10. — С. 37–39.

Чесноков А.А., Лотош В.Е., Несторов Г.С. Определение оптимальной продолжительности выдержки известьесодержащих шихт // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1985. — №13. — С. 45–47.

Чижиков Д.М., Френц Г.С. К вопросу об окислении сульфидов металлов кислородом // В кн.: Проблемы металлургии. — М.: 1953. — С. 107–116.

Чумарова И.В. Совершенствование производства ферромарганца за рубежом // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1982. — №17. — С. 3–14.

Чумарова И.В., Перевалов Н.Н. Прогресс в производстве ферросплавов за рубежом // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1981. — №12. — С.3–23.

Шедель А. Брикетирование железной руды с железорудным цементом // Stahl und Eisen. — 1963. — №1–2. — S. 34–36.

Шенин А.В., Рогова А.А. Объемное упрощенное определение двуокиси углерода в известняках // В кн.: Тр. Всес. ин-та минер. Сырья. — 1965. — №9. — С. 63.

Шеметов Ю.В. Отходы гальванического производства: метод обезвреживания // ЭКИП России. — 1999. — Авг. — С. 6–10.

Шепотко М.А., Давыдов А.А. ИК-спектроскопическое изучение свойств поверхности оксида хрома при механоактивации // ЖФХ. — 1977. — №5. — С. 815–879.

Шигеми А., Фюйита К. Использование пыли металлургического производства // Тэцу то хаганэ. — 1980. — №16. — С. 26–27.

Шкодин К.К. Кинетика восстановления агломератов // Тр. ЛПИ. — 1964. — №225. — С. 54–101.

Шкурко Е.Ф. // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1985. — №2. — С. 46.

Щуров А.Ф., Ершова Т.А. Характеристики дисперсно-кристаллической структуры цементного камня // ЖПХ. — 1977. — №7. — С. 1439–1499.

Экспериментальное исследование образования кристаллизационных контактов при срастании отдельных кристаллов / **В.П. Ваганов, Е.А. Амелина** и др. // Коллоид. ж. — 1974. — №4, — С. 436–441.

Экспресс-информация ВИНТИ, сер. «Черная металлургия». — 1971. — №22. — С. 8–46.

Этгин З.Б., Нефедова Л.С. Прогнозирование перехода от марок по ГОСТ 10178-85 к классам прочности по ГОСТ 31108-2003 // Цемент и его прим. — 2004. — №2. — С. 27–29.

Юзбашев Л. Способ получения из мелочи различных руд и ископаемых горючих искусственной кусковой руды и искусственного кускового топлива // Горн. ж. — 1901. — 2. — №6. — С. 257–288.

Юсфин Ю.С., Базилевич Т.Н., Трофимов В.П. Зависимость прочности окатышей при восстановлении от их механической прочности // Черн. мет.-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». — 1975. — №10. — С. 40.

Якубцинер Н.М., Ефаненков М.М., Дмитриевский В.С. Металлургические свойства окатышей, упрочненных высокожелезистым цементом // В кн.: Производство чугуна. — Свердловск, 1977. — С. 51–56.

Якубцинер Н.М., Манчинский В.Г., Дмитриевский В.С. Металлургические свойства автоклавированных окатышей с различным содержанием углерода // В кн.: Научн. тр. Магнитог. горно-металлург. ин-та. — 1974. — №8. — С. 15–24.

Ямагучи К. и др. Получение силикомарганца из безобжиговых углеродсодержащих композиционных окатышей // Тэцу то хаганэ. — 1985. — 71. — №4. — С. 138.

Ярхо Е.Н., Спектор А.Н. Получение и упрочнение окатышей тонкоизмельченных железных руд и концентратов. — М.: ЦНИИПИ, 1965.

Akiyama T., Takahashi R., Yagi Jun-ichiro. Exergy evaluation of the pellets production and direct reduction processes for the fired and nonfired pellets // ISIJ International. — 1989. — 29. — №6. — P. 447–454.

Asano Shunkichi, etc. [Карбонизация алюминатов кальция] // J. Ceram. Soc. Jap. — 1971. — 79. — №914. — P. 357–364.

Asano Shunkichi, etc. [Карбонизация силикатов кальция] // J. Ceram. Soc. Jap. — 1971. — 79. — №913. — P. 303–311.

Auzies J. [Брикетиrowание железных руд (в частности, колчеданных огарков)] // Revue de metallurgie. — 1912. — P. 35–36.

Baird T., Cairns-Smith A.G., Shell D.S. [Морфология геля тоберморита и его поглотительная способность по CO_2] // J. Colloid Interface Sci. — 1975. — 50. — №2. — P. 387–391.

Becker P., Baro R. [Физические характеристики гелей гидроокиси железа] // J. Chim. phys. et phys.-chim. biol. — 1970. — 67. — №1. — P. 195. Ржхим. — 1970. — 17Б 1251.

Ben-Dor L., Rubinstain J. The influence of phosphate on the hydration of cement minerals studied by DTA and TG // Thermochim. Acta. — 1979. — 30. — №1–2. — P. 9–14.

Bleifuss R.L. Volumetric changes in the hematite te-magnetite transition related to the swelling of iron ore and pellets during reduction // Proc. Int. Conf. Sci and Technol. — Iron and Steel. — Tokyo, 1970. — Part I. — Tokyo, 1971. — P. 52–56.

Boldyrev V.V. Reaktionsursachen in der Tribochemie // Z. Chem. — 1979. — №10. — S. 353–362.

Breval E. [Продукты гидратации трехкальциевого алюмината] // Scand. J. Met. — 1977. — 6. — №1. — P. 21.

Brisker F.E. Brickettieren und Agglomerieren von Eisenerze und Giststaub in America // Stahl und Eisen. — 1914. — №10. — S. 11.

- Bus Balera gives dust the treatment // *Metal Bull Mon.* — 1966. — Jan. — P. 65.
- Can D.** [Агломерация металлургической пыли с цементным связующим] // *Cem. Technol.* — 1971. — 2. — №1. — P. 15–17; 2–24.
- Chiocchio G., Collepardi M.** [Влияние CaCl_2 на кристаллизацию силикатов кальция при автоклавной гидратации C_3S] // *Cem. and Concr. Res.* — 1974. — 4. — №6. — P. 861–868.
- Coal, Gold and Base Minerals South Africa. — 1969. — 19. — №10. — P. 37–47.
- Despite slow industry recovery, research in making plans // *Mining Eng.* — 1984. — 36. — №5. — P. 474–475.
- Doškar L.** [Современное состояние развития процесса окомкования «Гренгколд»] // *Rudy.* — 1972. — 20. — №1. — S. 8–13.
- Doughty F.T.C.** Operation of a now palletizing process // *Iron and Steel Inst.* — 1975. — 48. — №6. — P. 443–445.
- Doughty F.T.C., Contab M.A.** Världens rärsta Cobo-Werk i drift vid Trall-Hättan // *Bergsmannen.* — 1975. — №8. — S. 230–232.
- Feldman R.F.** [Истечение геля через повторно увлажненные образцы высушенного портландцементного теста] // *Cem. and Concr. Res.* — 1973. — 3. — №6. — P. 777–790.
- Feldman R.F., Ramachandran V.S.** [Микроструктура цементного камня после удаления свободной и связанной извести. 1. Гелиевая пикнометрия и адсорбция] // *Cem. and Concr. Res.* — 1982. — 12. — №2. — P. 179–189.
- Fierens P., Verhaegen J.P.** Energy storage and tricalcium silicate reactivity // *Cem. and Concr. Res.* — 1975. — 5. — №1. — P. 89.
- Fredriksson H., Svensson J.** Oh the Mechanism of Catastrophic swelling of Cold-Bonded Pellets // *Scandinavian journal of Metallurgy.* — 1974. — 3. — №5. — P. 185–192.
- Garcia C.F., Martin M.R.** [Окомкование испанских магнетитовых концентратов холодным способом] // *Rev. met.* — 1970. — 6. — №3. — P. 273–277. — РЖМЕТ, 1971. — 1 В 139.
- Gebert W., Cara S., Parzemayer F.** PCDD / F emission reduction for sinter plants // *Steel Time.* — 1995. — 223. — №6. — P. 220–222.
- George H.D., Boardman E.B.** / IMS-Grangcold Pelletizing system steel mill waste material // *Iron and steel Eng.* — 1973. — 50. — №11. — P. 60–64.
- Goksel A., Volin E.** [Новый низкотемпературный процесс окускования железорудной мелочи и концентратов] // *Society of Mining Eng. of AJME.* — Preprint. — №68-B-332.
- Gutteridge W.A., Parrot L.J.** [Исследование изменений веса, длины и межплоскостных расстояний, вызываемых сушкой и повторным увлажнением синтетического CSH (1)] // *Cem. and Concr. Res.* — 1976. — 6. — №3. — P. 357–366.
- Györki M.A.** // *Magyar Kemikusok Lajja.* — 1955. — 10. — №3. — P. 70.
- Hara H.** [Зависимость свойств затвердевшего цементного камня от количества и состояния находящейся в нем воды] // *Cem. and Chem. Ind.* — 1980. — 33. — №9. — P. 602–604.
- Harder.** End des Zementbooms in China? // *Zement-Kalk-Gips Ins.* — 2004. — 57. — №10. — S. 27–34.
- Hassler B.** [Контроль качества безобжиговых автоклавированных окатышей] // *Stahl und Eisen.* — 1975. — 95. — №16. — P. 725–733.
- Hassler B., Kihlstedt P.G.** [Основные принципы процесса КОБО как метода окускования минеральных концентратов] // *Aufbereit-Techn.* — 1973. — 4. — №12. — S. 811–817.

- Haufe G., Jahn H.** // *Erzmetall.* — 1953. — №6–7. — С. 249.
- Jambor J.** [Гидратация портландцемента в присутствии ускорителя твердения] // *Stavebn. čas.* — 1973. — 21. — №3–5. — С. 270–287.
- Javelas R., Maco J.G.** е.а. [Электронно-микроскопическое изучение характера связи между цементом и заполнителем в растворах с кальцитом и кварцем] // *Cem. and Concr. Res.* — 1975. — 5. — №4. — Р. 285–293.
- Jon R., Roux J.** *Les boulettes Grangesberg: Procédé de fabrication et propriétés métallurgiques* // *Centre de documentation siderurgie.* — 1974. — 31. — November. — С. 2185–2205.
- Kamiyama H.** [Анализ процесса восстановления безобжиговых железоккоксовых окатышей в доменной печи] // *Тэцу то хаганэ.* — 1986. — 72. — №12. — С. 885.
- Kawamura M.** [Применение статистических методов для исследования волокнистой структуры геля CSH в затвердевшем цементном тесте] // *Cem. and Concr. Res.* — 1972. — 2. — №5. — Р. 507–520.
- Kihlstedt P.G.** // *Tekhist Tidskrift.* — 1968. — №45. — Р. 918–919.
- Kihlstedt P.G.** [Развитие обработки железорудного сырья для шведского рынка] // *Jernkontorets annaler.* — 1969. — 153. — №8. — Р. 373–393.
- Kihlstedt P.G.** *Agglomeration of Iron Ore Concentrates into Cold-Bound Balls* // В кн.: IX Межд. конгр. по обогащению полезных ископаемых. — Прага, 1970. — С. 307–318.
- Kovačic V., Čop M., Jablanovic M.** [Определение разбухания в процессе восстановления железосодержащих материалов] // *Metalurgija.* — 1979. — 18. — №2. — Р. 3–9.
- Kudriawzeva N.L., Chodakow G.S.** [Трибохимия тонкодисперсных вяжущих веществ] // *Silicattechnik.* — 1973. — 24. — №2. — Р. 63–64.
- Le Chatelier H.** // *Compt. rend.* — 1881. — 94. — №13. — *News.* — 1970. — December. — Р. 1–52.
- Linder R., Lindberg T., Tollsten A.** [Опытные доменные плавки экспериментальных окатышей «Гренкгоулд» на холодной связке] // *Grängesberg Ore News.* — Granges, 1970. — December. — С. 1–52.
- Linder R., Thulin D.** [Производство окатышей из железорудного концентрата по способу «Гренкгоулд»] // *Aufbereit. Techn.* — 1973. — 14. — №12. — С. 799–802. — ЭИЧМ. — 1974. — №14.
- Longhua Wei.** *Comprehensive utilization and environmental protection in the iron and steel industry of China* // *Ind. and Environ.* — 1982. — 5. — №4. — Р. 2–4.
- Lotosh V.E., Steblyak V.D.** *Method for obtaining a lump product: Pat 4049435 (USA).* Priority 20.09.1977.
- Lotosh V.E., Steblyak V.D.** *Sött vid framställning av en agglomererad product: Pat 418198 (Shweden).* Priority 01.04.1976. Published 20.08.1981.
- Lu W-K.** *The suppression and revival of swelling of iron ore pellets during reduction* // *Scandinavian journal of Metallurgy.* — 1973. — 2. — №4. — Р. 169–172.
- Ludwig U., Krogbeumker G.** [Зависимость структуры цементного камня от тонкости помола цемента, величины В/Ц и температуры гидратации] // *Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen.* — 1973. — №2330. — 84 s.
- Martin H.** [Процесс твердения портландцемента] // *Radex Rundschau.* — 1969. — №3. — Р. 563–584.
- Mathias W.M., Goksel M.A.** [Утилизация твердых пылей металлургического производства] // *Iron and steel Eng.* — 1975. — 52. — №12. — Р. 49–51.

- Mathien F., Rousset A.** An investigation of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system heated under high pressure // J. Mater. Sci. Lett. — 1989. — 8. — №2. — P. 212–213.
- Mehta P.K.** [Стабильность этtringита при нагревании] // J. Amer. Ceram. Soc. — 1972. — 55. — №1. — P. 55–56.
- Michaelis W.** // Tonindustrie Zeitung. — 1892. — №16.
- Michaelis W.** // Tonindustrie-Zeitung. — 1911. — №59. — S. 727.
- Moon J.T., Walker R.D.** Swelling of iron oxide compacts during reduction // Ironmak and steelmak. — 1975. — 2. — №1. — P. 30–35.
- Nagoya pellet success // Metal. Bull. — 1979. — №6355. — S. 36; Хайкибуцу. — 1984. — 10. — №9. — S. 98–106.
- Paul W.S.A., Hegemann K.R., Weissert H.** Process for treatment of gases from a sintering plant // Pat. 6749822 (USA). Priority 28.02.2002. Published 15.06.2004.
- Petersen W., Wawroschek S.** // Stahl und Eisen. — 1959. — №19. — P. 1334–1344.
- Petrovič P., Stevula L., Pisárčik M.** Interaction between α -, β - or $\gamma\text{-FeOOH}$ and water at 60 °C, 80 °C and 100 °C // Chem. zvesti. — 1985. — 39. — №1. — P. 59–68.
- Production and BOF recycling of waste oxide briquettes at inland Steel / **S.R. Balajes, P.E. Callaway, L.M. Keilman**, etc. // Iron and Steelmaker. — 1995. — 22. — №8. — P. 11–21.
- Reprocessing steel plants fines // Steel Times. — 1997. — 225. — №1. — P. 32.
- Révy M.** [Исследование процессов превращения моноалюминатов кальция и их влияние на поведение бетонов на глиноземистом цементе] // Toning Ztg. — 1973. — 97. — №8. — S. 208–211.
- Révy M., Wagner Z.** [Использование дериватографии для прогнозирования сбросов прочности бетонов на глиноземистом цементе] // Thermochim. Acta. — 1979. — 31. — №3. — S. 365–374.
- Richards T.W.** Das Schumacher-Briketier Verfahren // Bull of the Aime. — 1912. — May. — P. 545.
- Sauman Z., Lach V.** [Длительная карбонизация $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$] // Cem. and Concr. Res. — 1972. — 2. — №4. — P. 435.
- Schrader R., Schumann H.** [К вопросу о механической активации цемента и его хранения] // Cement Warno Gips. — 1975. — №6. — P. 173–177.
- Singh M., Björkman B.** Effect of processing parameters on the swelling behaviors of cement-bonded briquettes // ISI Int. — 2004. — 44. — №1. — P. 59–68.
- Singh V.K., Mandai U.K.** Effect of Time on the properties of portland cement // Trans. Indian Ceram. Soc. — 1980. — 39. — №5. — P. 161–164.
- Sironi G., Palchetti M.**, etc. Fattori mineralogici, chimici et mermici connessi con la degradazione sotto riduzione dei materiali ferrosi // Bol. tecn. Finsider. — 1971. — 296. — P. 623–646.
- Skoblinskaya N.N., Krasilnikov K.G.** [Изменение кристаллической структуры этtringита при дегидратации] // Cem. and Concr. Res. — 1975. — 5. — №4. — P. 381–393.
- Soroka I., Stern N.** Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement // Cem. and Concr. Res. — 1976. — 6. — №3. — P. 367–376.
- Stahl und Eisen. — 1912. — 15. — S. 264–267.
- Steg A.** [Быстротвердеющий цемент] // Baustoffindustrie. — 1969. — 12. — №12. — S. 419–420.
- Structural studies of jennite and 1,4 HM-tobermorite: Disordered layering along the [100] jennite / **D. Viehland, L.J. Juan, Z. Xu**, etc // J. Amer. Ceram. Soc. — 1997. — 80. — №12. — P. 3021–3028.

Structural transformation of tobermorite observed by means an electron microscope with hot stage / **K. Kuvo, K. Shibahara, M. Takenchi, S. Takadi** // *Gyps and Lime*. — 1981. — №170. — P. 3–6.

Steal Times. — 1997. — V. — 225. — №1. — P. 32.

Supercritical CO₂ carbonation of cemented radioactive waste forms influence on leachability and structure / **T. Hartmann, P. Paviet-Hartmann, J.B. Rubin, K.E. Siskafus** // *Cem. and Concr. Res.* — 1999. — 29. — №8. — P. 1359.

Surface area and the mechanism of hydroxylation of ionic oxyde surfaces / **C.F. Jones, R.A. Reeve, R. Rigg**, ets // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1984. — 80. — №10. — P. 2609–2617.

Svensson J. [Процесс производства окатышей на холодной связке] // *Transactions of Aime*. — 1970. — 247. — March. — P. 27–31.

Svensson J. Pelletizing process Grangcold // *Rudy*. — 1971. — №6. — S. 180–184.

Svensson J. The Grangcold pellet process // *Steel Times*. — 1969. — 197. — №5. — P. 362–364.

Takahachi R., Navarro D.M., Yagi Jun-ichiro. [Изучение скорости восстановления безобжиговых железорудных окатышей на цементной связке] // *Токоху дайгаку сэнка сэйрэн кэнкюдзё ихо*. — 1987. — 43. — №1. — P. 32–42.

Tashiro C., Oba J. The effects of Cr₂O₃, Cu(OH)₂, ZnO and PbO on the compressive strength and the hydrates of the hardened C₃A paste // *Cem. and Concr. Res.* — 1979. — 9. — №2. — P. 253–258.

Taylor H.F. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1986. — 69. — №6. — P. 464–467.

Tenoutasse M. [Механизмы гидратации C₃A и C₃S в присутствии сульфата и хлорида кальция] // *Rev. mater., constr. et trav. public.* — 1970. — №665. — P. 98–102.

Teoreanu I., Muntean M. [Изучение процессов твердения в системе трехкальциевый силикат — вода — электролит] // *Rev. roum. chim.* — 1974. — 19. — №3. — P. 371–372.

Thaning G. [Минералогический состав связующих фаз и их поведение при восстановлении безобжиговых железорудных окатышей] // *Jernkontorets ann.* — 1971. — 155. — №2. — S. 47–92.

Thaning G. Studier av hallfasthet i reducerade milja for kallbunndna och sintrade pammalsag-glomerat // *Jernkontorets ann.* — 1967. — 151. — №10–11. — S. 705–748.

The production of cold-bond pellets from steel mill waste // *Ironmaking Proceedings*. — 1974. — №33. — P. 73–79.

The study of the hydration — hydrolysis of the portland cement iron components / **G. Filloti, I. Teoreanu, V. Spanu, etc.** // *Proc. Int. Conf. Mossbauer Spectrosc.* — Bucharest, 1977. — №1. — P. 297–298.

Thermische Zersetzung von Afwillit Ca₃(SiO₃OH)₂·2H₂O / **R. Stodolski, D. Heidemann, W. Wieker, W. Pilz** // *Z. anorg. und allg. Chem.* — 1985. — 527. — №8. — S. 150–160.

Watanabe H., Seto J. The heat of immersion in water and the nature of the surface hydroxyl group of maghemite and hematite // *Bul. chem. Soc. Jap.* — 1988. — 61. — №9. — P. 3067–3072.

