

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.

