

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 свежизмельченного 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. Брикеты 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.

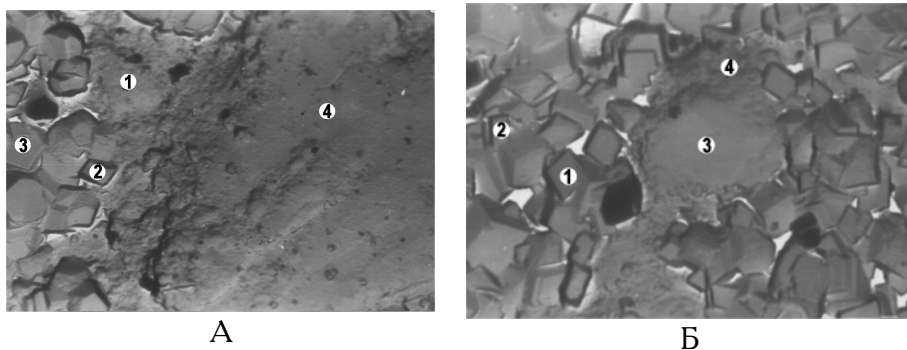


Рис. 3.1. Различные формы новообразований при пропарке (6 ч)
 А: 1 — гелеобразная масса; 2 — кубические кристаллы; 3 — гексагональные кристаллы; 4 — зерно концентрата

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. Количеством 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.

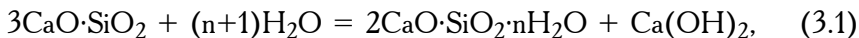
Хотя и в (I), и в (II) первичным ГСК является C_2AH_8 и в обоих случаях лишь после насыщения раствора известью появляется C_4AH_{13} , однако в (I) он обнаруживается на 28 сут, а в (II) через 7 сут, что коррелирует со сроками появления в шихтах $Ca(OH)_2$ (соответственно через 1 и 28 сут). В эти же сроки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

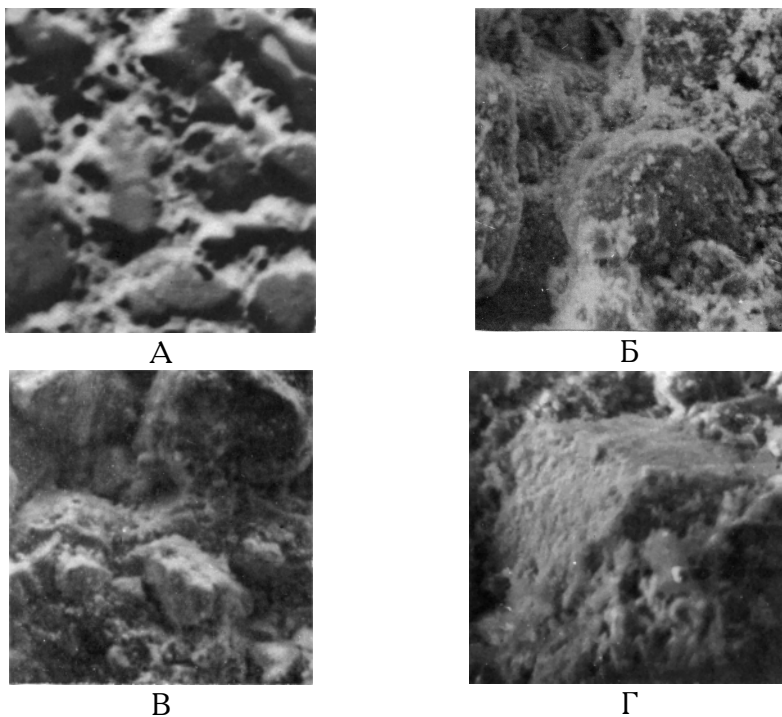


Рис 3.2. Общий вид отдельных участков поверхности пропаленных окатышей на основе обжиг-магнитного концентрата ограниченного обогащения (растровая электронная микроскопия)

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, алюминий). На снимках в характеристических излучениях железа, кальция, кремния участок тем светлее, чем выше концентрация элемента. Пора дает черный фон.

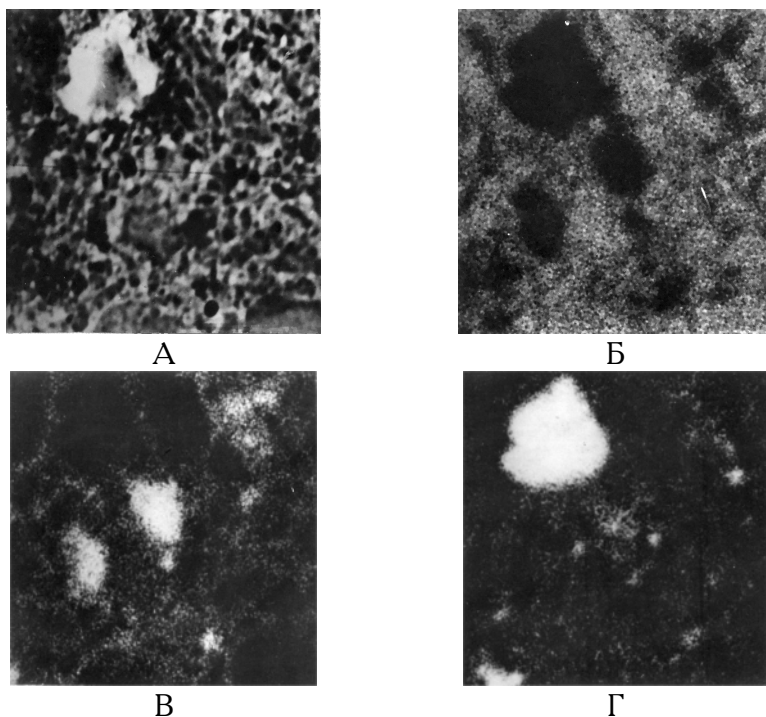


Рис. 3.3. Рентгеноспектральный анализ пропаренного окатыша на основе обжиг-магнитного концентрата ограниченного обогащения

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.

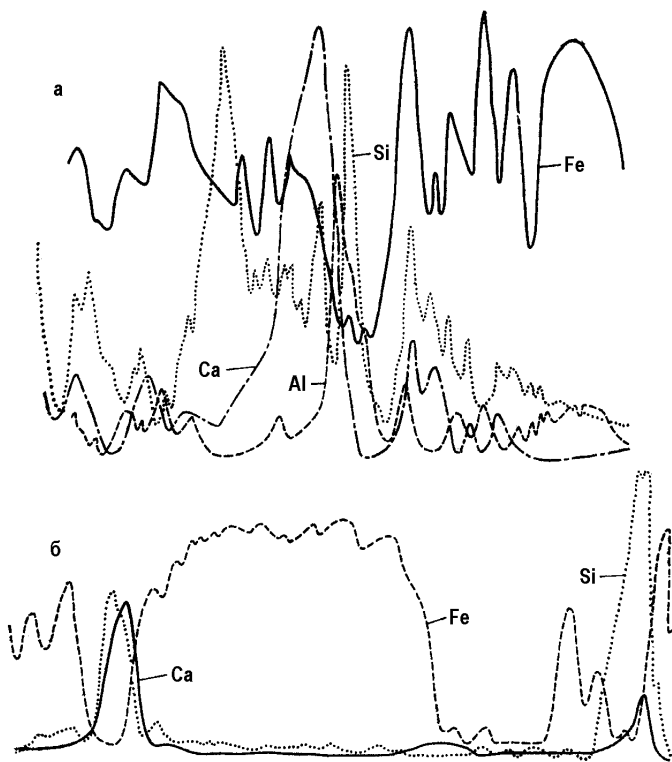


Рис. 3.4. Относительные изменения концентраций элементов по профилю образцов пропаренных окатышей из обжиг-магнитных концентратов ограниченной (а) и глубокой (б) схем обогащения; участок 200×200 мкм

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.

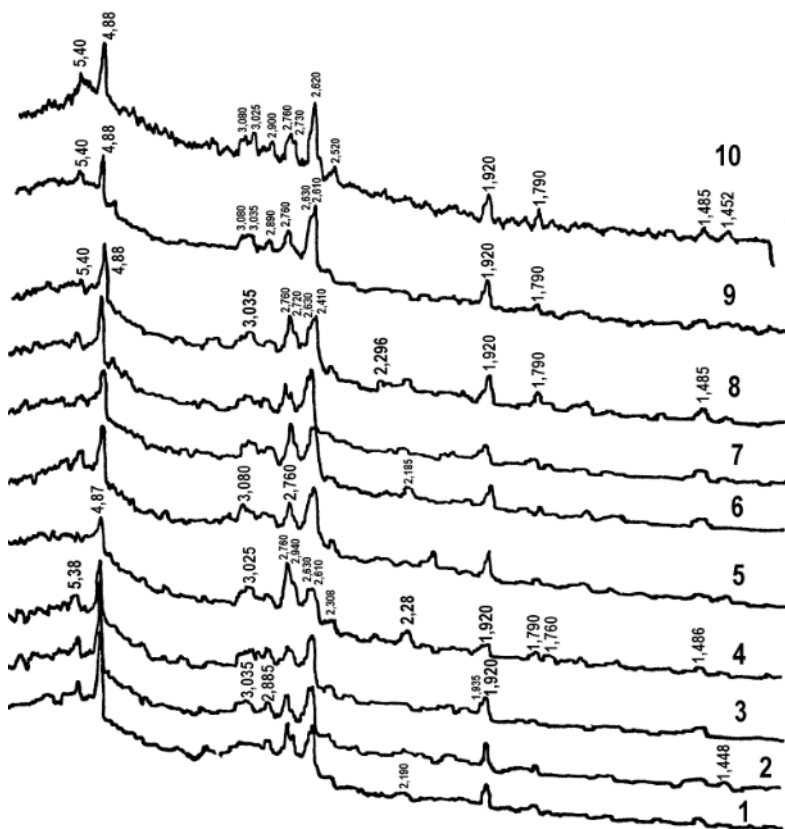


Рис. 3.5. Рентгенограммы сухих образцов на основе качканарского концентрата

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.

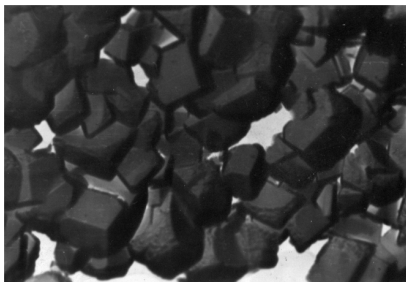


Рис. 3.6. Кристаллы новообразований после сушки (1,5 ч) с подогревом
Увеличение 9000×

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).

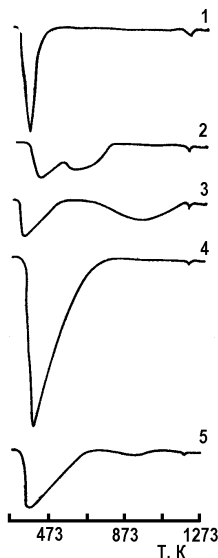


Рис. 3.7. ДТА-кривые образцов окатышей из обжиг-магнитных концентратов ограниченного обогащения при различных сроках хранения

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 немонотонной 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.); С₈S₃H — 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 — С₄S₃H_{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-бальной 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 %.

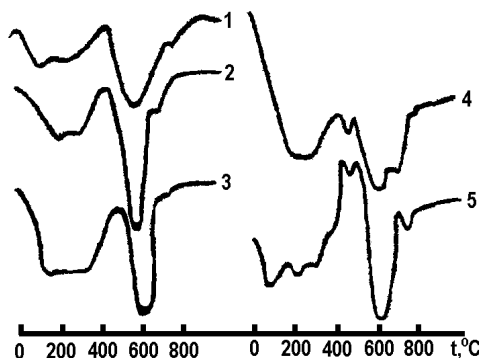


Рис. 3.8. ДТГ-кривые системы хромовый концентрат — ПЦК
1 — после механической активации; 2 — окатыши-сырцы; 3—5 — пропарка 2, 6, 8 ч

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 °С) и $\text{C}_5\text{S}_3\text{H}$ ксонотлит (720 °С), стареющие при последующей восьмичасовой пропарке (эффекты соответственно 480 и 750 °С) (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).

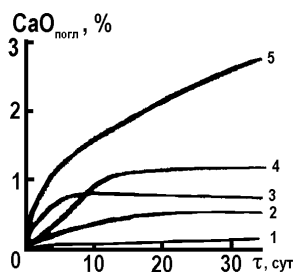


Рис. 3.9. Кинетические кривые поглощения СаО различными материалами из насыщенного раствора гидроксида кальция

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.