

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 гидрагиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$ — 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	$Al(OH)_3$		ГАК		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 (ГАК), 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).

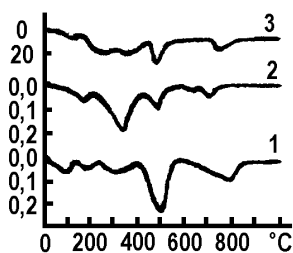


Рис. 4.1. Термограммы окатышей

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.

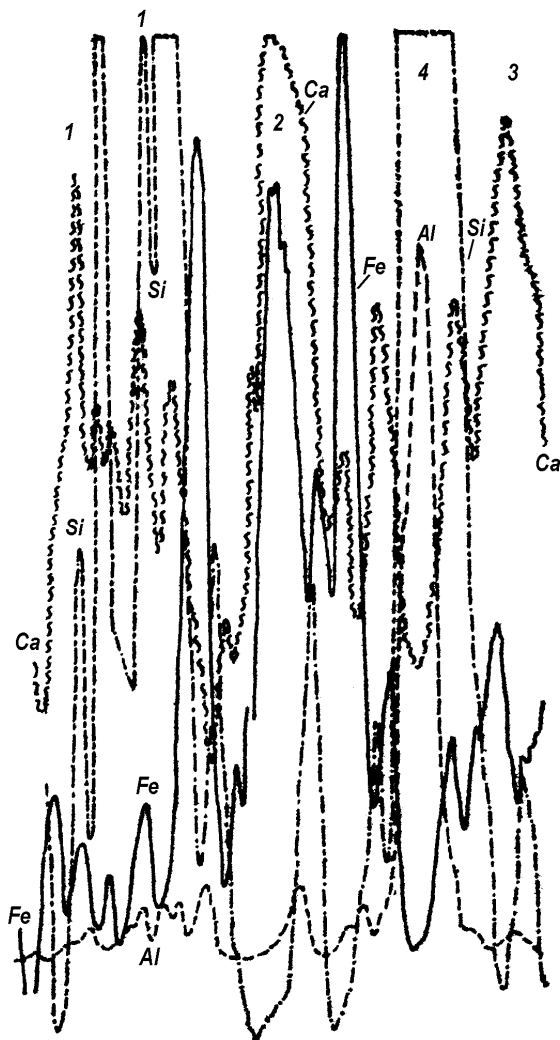


Рис. 4.2. Распределение концентраций элементов в пробе автоклавированных окатышей
Длина участка 100 мкм

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

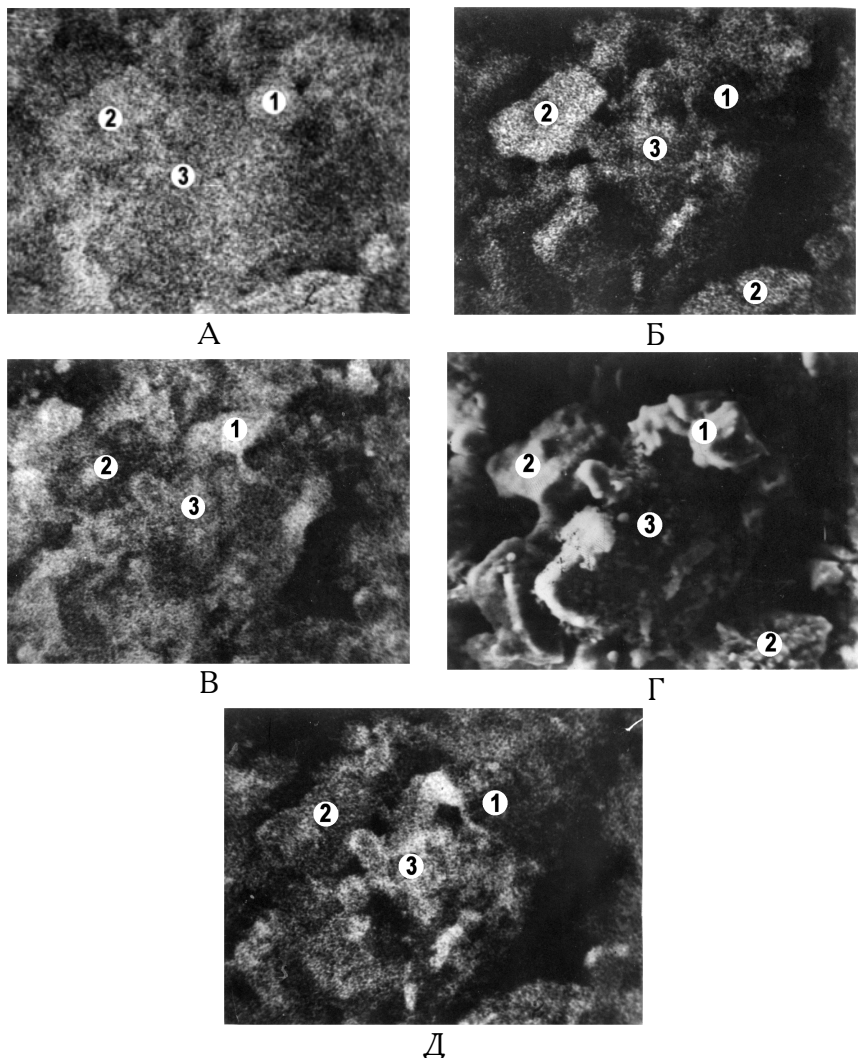


Рис. 4.3. РЭМ пробы ОП

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 ГАК. Лишь незначительная часть кальция входит в состав рудной части и ГАФК.

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 HAlO_2 — 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).

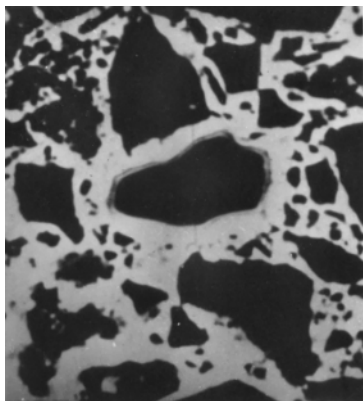


Рис. 4.4. Микрорентгено-спектральный анализ поверхности окатышей
(ув. 100х100 мкм)

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

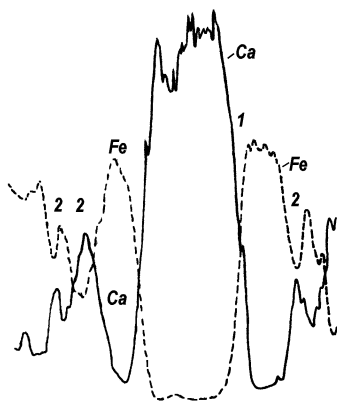


Рис. 4.5. Распределение концентраций элементов в автоклавированных окатышах по технологии Урал-механобра

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 , 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 °С), дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ (450–480 °С), декарбонизации CaCO_3 (860–880 °С), ГСК типа ксонотлита и высокоосновных C_3SH_2 и $\text{C}_3\text{SH}_{2,0-1,5}$.

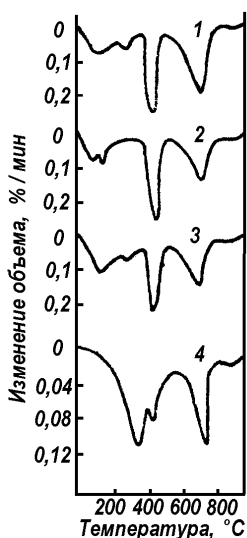


Рис. 4.6. ДТГ-кривые шихты после смешения (1) и механической активации (2), окатышей-сырцов (3) и автоклавированных окатышей (4)

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 °С.

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.

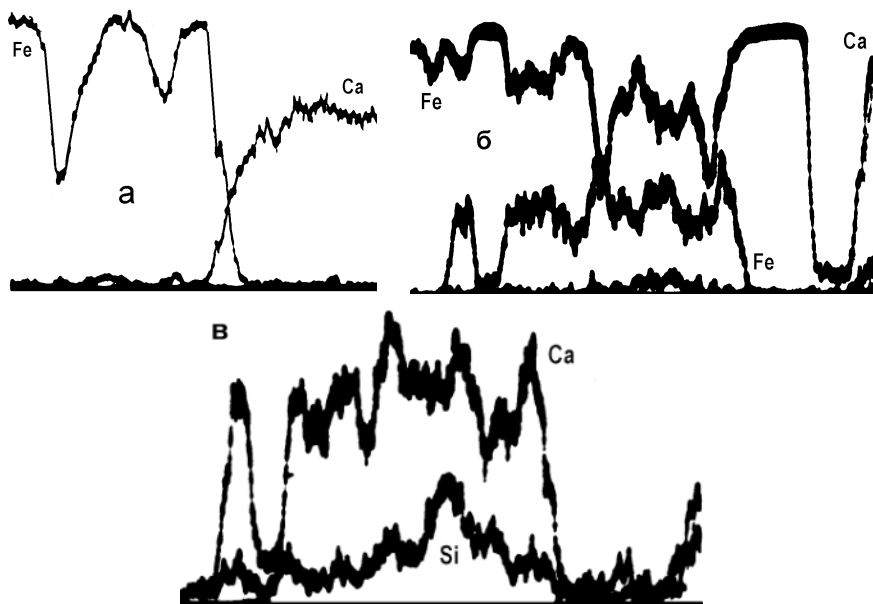


Рис. 4.7. Типичные случаи распределения Ca в автоклавированных окатышах с циклонной пылью

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 ферригаллаузита). 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 вяжущим 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 — фаратсихита $(Al, Fe)_2[OH]_2(Si_4O_{10}) \cdot mH_2O$, 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 (фаратсихит, 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
фаратсихит	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.

