

Особенности гидратации углеродсодержащих систем

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

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

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

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

5.1. Портландцементный клинкер — уголь

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

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

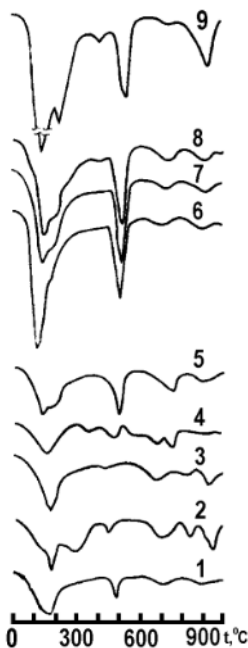


Рис. 5.1. ДТГ-кривые углецементных образцов нормального твердения

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

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

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

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

Продолжительность твердения	7 мин	0,5 ч	2 ч	6 ч	14 ч	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
$H_2O_{\text{связ.}}$, %	4,43	8,63	7,43	4,11	6,41	9,49	10,87	11,06	17,75
CO_2 , %	0,51	0,51	0,77	0,73	1,03	1,25	1,17	1,08	1,19

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

Последовательность появления новообразований в угле-цементном тесте представляется следующей. Как и в безугольных образцах, основные типы новообразований и CO_2 обнаруживаются уже в самом начале гидратации. Устойчивой формой ГАК является C_4AH_{13} , а C_2AH_8 зафиксирован в течение первых 2-х ч. В единичных образцах возможно присутствие C_3AH_6 . Количество ГАК обычно превышает их содержание в безугольных образцах в 1,5–2,0 раза.

Силикатная составляющая цементного камня вначале гидратирует с образованием высокоосновных ГСК состава C_2SH_2 , $C_3SH_{2-1,5}$ или, возможно, C_2SH (А). Первичные ГСК образуются, по-видимому, путем хемосорбции молекул воды на зернах цементного клинкера. Низкоосновные тоберморитоподобные ГСК в начальный период гидратации почти не представлены, однако в первые 6–14 ч найден аналог тоберморита по основности (ксонотлит), содержащий меньшее количество воды. Состав ГСК постепенно изменяется: через 3 сут исчезает C_2SH_2 , к 6 ч резко снижается, а затем вновь возрастает количество $C_3SH_{2-1,5}$ или, возможно, C_2SH (А), через 3 сут после и до конца гидратации обнаруживается афвиллит. Этот процесс и по продолжительности (1–3 сут), и по участвующим в нем новообразованиям схож с ранее обнаруженным в безугольных образцах процессом перехода первичных ГСК во вторичные. Однако состав ГСК в исследованных здесь образцах отличается присутствием ксонотлита и, возможно, C_2SH (А) в начальный период, неполнотой и более медленным переходом первичных ГСК во вторичные, наличием в течение всего периода гидратации более высокоосновных ГСК, в частности $C_3SH_{2-1,5}$. Постепенный переход первичных ГСК во вторичные обуславливает экстремальную зависимость количества связанной с ними воды, обнаруженную и в безугольных образцах. Это количество в период 6 ч ниже, чем в безугольных образцах, что может быть объяснено частичной заменой тоберморитоподобных соединений менее водным ксонотлитом. В последующий (1–28 сут) период гидратации количество ГСК в угле-цементных образцах в 1,5–2,0 раза выше, чем в обычных.

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

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

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

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

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

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

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

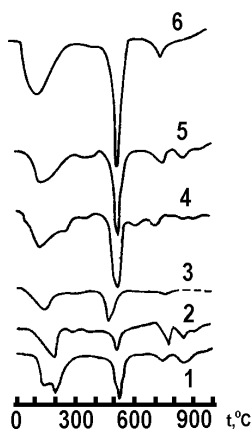


Рис. 5.2. ДТГ-кривые углецементных образцов при тепловлажностной обработке 1–6: продолжительность гидратации соответственно 15, 30 мин, 1, 2, 4, 6 ч.

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

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

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

ции). Кроме того, образуется ксонотлит ($760-780^{\circ}\text{C}$, 15–60 мин), можно идентифицировать также кальцит (760°C , 4–6 ч).

Рентгеноструктурным анализом обнаружены тоберморит (линии 3,05; 2,97; 2,77 и $1,825 \cdot 10^{-10}$ м на всех образцах), $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$ или C_2AH_8 ($a = 2,88 \cdot 10^{-10}$ м в тех же образцах) и гидроксида кальция ($a = 4,90$; 2,61 и $1,94 \cdot 10^{-10}$ м во всех образцах). Недостаточно резкие, размытые пики рентгенограмм свидетельствуют о слабой степени закристаллизованности новообразований. Более закристаллизован гидроксид кальция (острый пик при $a = 4,90 \cdot 10^{-10}$ м).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

По данным дериватографии в образцах 3-х-суточной сушки обнаружены тоберморитовый гель (120°C), гексагональный ГАК (эффект, сливающийся с эффектом геля), $\text{C}_3\text{АН}_6$ и, возможно, афвиллит (слившийся эффект при $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (490°C), C_2SH (В) (580°C), C_2SH_2 (700°C), CaCO_3 или ксонотлит (770°C). Через 7 сут (рис. 5.3, кр. 2) обнаружены только тоберморитовый гель, гексагональный ГАК, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 и C_2SH (А) или $\text{C}_3\text{SH}_{2-1,5}$ (900°C).

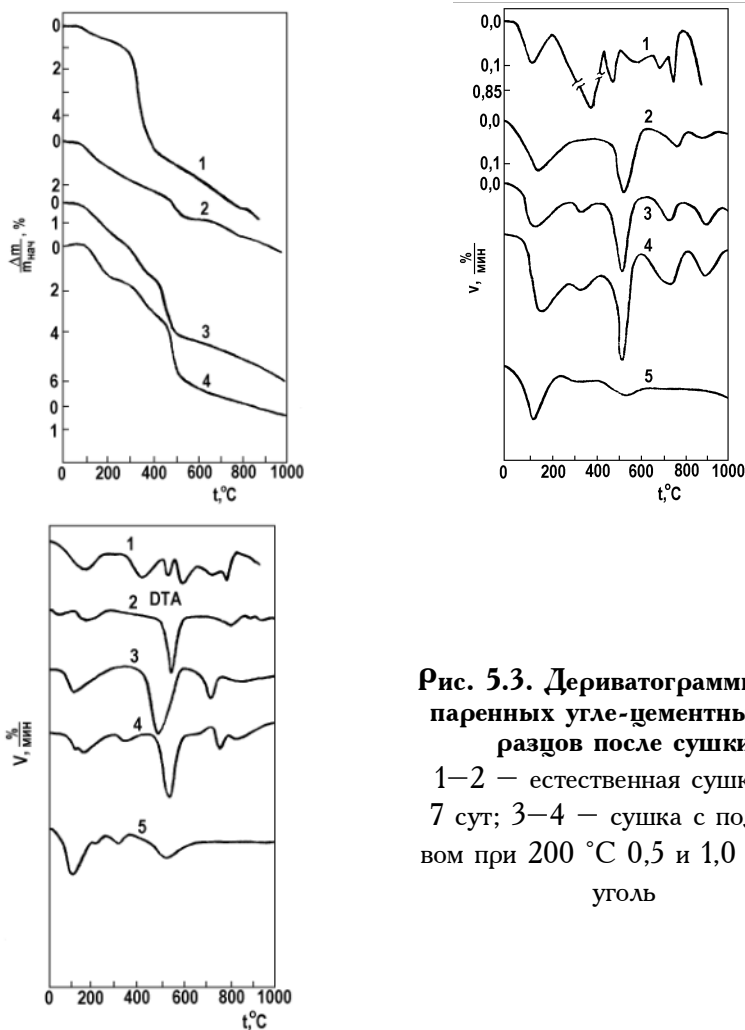


Рис. 5.3. Дериватограммы пропаренных угле-цементных образцов после сушки

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

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

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

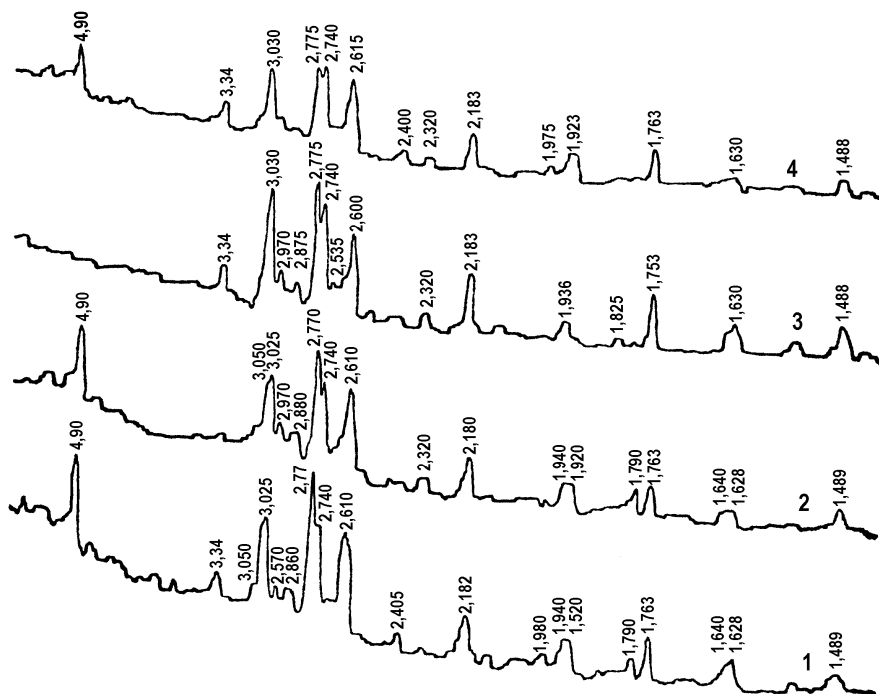


Рис. 5.4. Рентгенограммы пропаренных угле-цементных образцов после сушки

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

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

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

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

5.2. ПЦК — железорудный концентрат — уголь

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

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

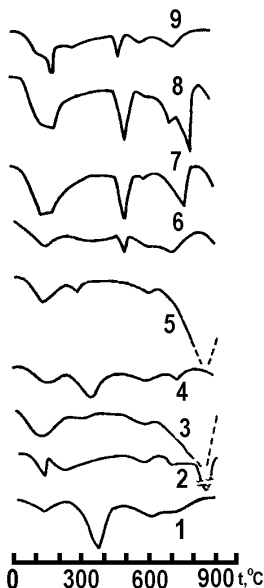


Рис. 5.5. ДТГ-кривые рудо-угольных образцов нормального твердения
1—2: продолжительность гидратации 7 и 30 мин;
3—5: то же, 2, 6, 14 ч; 6—9: то же, 1, 3, 7, 28 сут

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

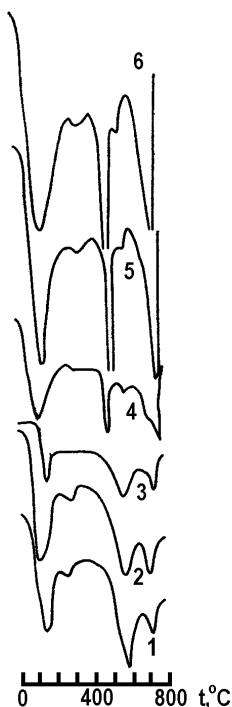


Рис. 5.6. Дифференциально-термогравиметрические кривые гидратированных образцов шихты при тепловлажностной обработке 1–6: продолжительность гидратации соответственно 15, 30 мин, 1, 2, 4, 6 ч

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

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

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

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

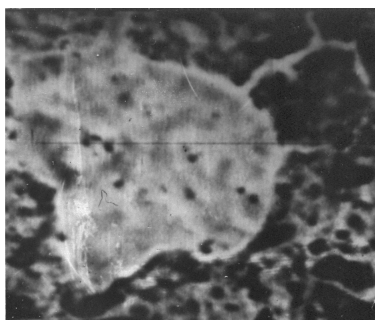
Из изученных факторов (рудная часть, уголь, температура) наиболее существенное влияние на состав новообразований оказывает рудная часть. Уголь способствует их коллоидации и адсорбции. Повышение температуры в основном не меняет состава новообразований, но способствует резкому ускорению процесса гидратации.

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

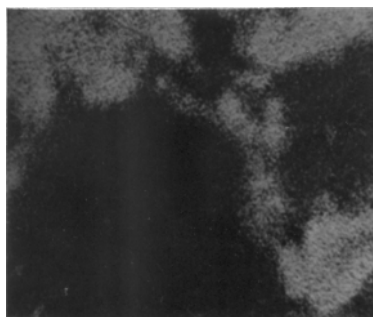
Кривые ДТА образцов после *сушки с подогревом* тоже близки к кривой ДТА пропаренного окатыша, но эффекты новообразований менее выражены. Отличие обнаружено только на дериватограмме образца 0,5-часовой сушки, на которой дополнительно выявлен эффект при 270 °С, обычно характеризующий C_2AH_8 .

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

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



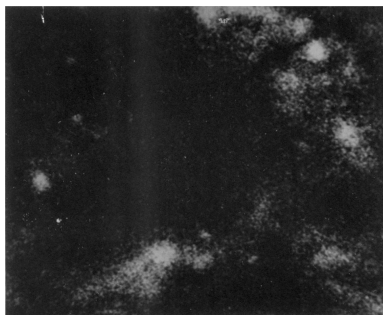
А



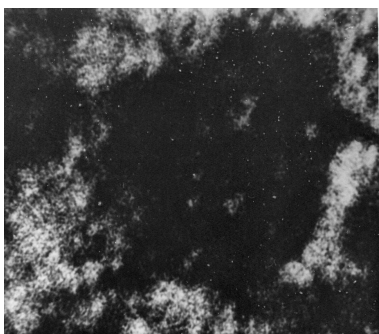
Б



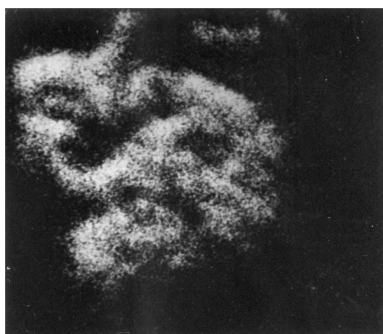
В



Г



Д



Е

Рис. 5.7. Микрорентгеноспектральный микроанализ рудового обогащения

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

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

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

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

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

Отрицательное влияние угля можно уменьшить, понижая его адсорбционную емкость.

5.3. Известь — железорудный концентрат — уголь

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

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

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

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

– окатыши после тепловлажностной обработки:

Проба	1	3	5
прочность, Н	1200	960	760

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

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

Таблица 5.1

Химический состав шихты и рудугольных окатышей

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

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

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

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

При дериватографических исследованиях в шихте, окатышах-сырцах и после ТВО выявлены эндоэффекты, обусловленные наличием гидратированных соединений алюминия ($290^\circ C$), C_3AH_6 ($300–320^\circ C$ и $520–540^\circ C$), афвиллита $C_3S_2H_3$ ($390^\circ C$), гидроксида кальция ($410–420^\circ C$ и $480^\circ C$), C_2SH (С) ($640–650^\circ C$), карбоната кальция ($680–700^\circ C$), а также восстановлением рудной части углеродом ($900–940^\circ C$). Обращают на себя внимание более низкие, чем обычно, температуры разложения некоторых соединений (гидроксида и карбоната кальция), что свидетельствует о присутствии их в высокодисперсном состоянии, обусловленном влиянием графита, который выполняет роль подложки при их кристаллизации.

При исследовании структуры автоклавированных образцов методом МРСА найдено значительное количество соединений кальция, адсорбирующихся на зернах железосодержащей части шихты, образуя тонкие каемки вокруг них в участках, представленных железом. При этом адсорбирующаяся известь выявляет блочную структуру железорудных зерен, выделяя в них несколько железосодержащих массивов. Вместе с тем часть кальция тесно связана с кремнием и алюминием, сопутствующими друг другу не только в пределах железорудных зерен, но и в окаймляющей их гелеобразной массе. Углерод в изученных образцах образует рыхлые и плотные скопления. Первые обычно ассоциируют с алюмосиликатной гелеобразной массой. Плотные скопления углерода других элементов не содержат.

По совокупности полученных данных можно представить основные процессы гидратации и структурообразования следующим образом.

Физико-химические превращения в шихте получают развитие уже при смешении ее компонентов, когда CaO извести гидратируется вла-

гой шихты, образуя $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Свежеобразованная высокодисперсная $\text{Ca}(\text{OH})_2$ частично карбонизируется, а также вступает в хемосорбционное взаимодействие с поверхностью ОМК и, преимущественно, циклонной пыли, имеющей высокоразвитую поверхность. Часть гидроксида кальция переходит в поровое пространство. Хемосорбционному взаимодействию способствует ориентационно-размерное соответствие тригонального гематита и гексагональных портландита и кварца ($a = 5,029; 4,92$ и $4,903 \cdot 10^{-10}$ м соответственно). Одновременно гидратирует нерудная часть ОМК и пыли, выделяя гелеобразные гидроксиды кремния и алюминия, переходящие в поровое пространство или адсорбирующиеся на поверхности рудных зерен. Часть $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кремнегеля образует высокоосновной ГСК типа C_2SH (В), который частично адсорбируется поверхностью концентрата и пыли. Наиболее мелкие частицы угля, попадая в поровое пространство, адсорбируются на кремнийсодержащих активных центрах. Наличие в шихте значительного количества углерода, обладающего высокой адсорбционной способностью по отношению к CO_2 , стимулирует карбонизацию извести.

На стадии механической активации шихты физико-химическое взаимодействие усиливается, что обуславливает исчезновение первичных и появление более устойчивых новообразований типа C_2SH (А) и кальцита, увеличение количества ГСК. В окатышах-сырцах содержание ГСК и кальцита еще более возрастает. Наряду с ними образуются первичные ГАС (пирофиллит) и ГАК (C_4AH_{13} , C_3AH_6), как результат взаимодействия алюмогеля с кремнегелем и гидроксидом кальция.

Наиболее существенные физико-химические превращения связаны со стадией ТВО. Здесь происходит практически полное усвоение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, заметно снижается количество свободного кремнезема. Первичные высокоосновные ГСК переходят преимущественно во вторичные низкоосновные (рентгеноаморфные), а гексагональные ГАК — в устойчивые кубические. Частично гидратируют некоторые железорудные минералы, особенно гематит, образующие при взаимодействии с первичными алюмосиликатами железистые ГАК (типа бейделита и нонтронита). Заметное развитие получает синтез контактных зон.

Повышение прочности окатышей при ТВО обусловлено, в основном, формированием сотовой структуры новообразований, представленной преимущественно низкоосновными ГСК с большими, чем у высокоосновных, прочностными свойствами, синтезом железистых ГАС, твердость которых (до 6,5) выше, чем ГАС (1–3), и образованием контактных зон, механические характеристики которых в 1,5–2,0 раза более высокие в сравнении с объемом цементного камня (Попов..., 1982).

Сопоставление полученных данных с результатами исследования процесса упрочнения безугольных образцов показывает, что наличие углерода не изменяет основных схем гидратации. В обоих случаях первичными ГСК и ГАК являются C_2SH (В) и C_4AH_{13} , переходящие затем в C_2SH (А) и C_3AH_6 . Дополнительно к последним на стадии тепловлажностной обработки синтезируются $C_9S_4H_3$ и железистые ГАС.

Особенности физико-химических превращений в рудоугольных образцах сводятся к образованию при смешении неустойчивой формы карбоната кальция (фатерита), переходящей затем в кальцит, отсутствию железистых гидросиликатов (гриналита, хлоропала) и алюмосиликата кальция (плазолита), непосредственному переходу C_2SH (В) в C_2SH (А), минуя промежуточные соединения типа C_8S_3H (фазы X). Кроме того, в рудоугольных образцах больше степень усвоения извести и относительное содержание Са в низкоосновных ГСК.

Рассмотренные особенности в значительной степени обусловлены ориентационно-размерным соответствием решеток графита и синтезируемых в его присутствии новообразований.

Так, возникновение в начальный период карбонизации фатерита взамен обычно наблюдаемого кальцита коррелирует с тем, что графит и фатерит имеют гексагональную сингонию, а кальцит — тригональную. В достаточно хорошем кратном соответствии, равном трем, находятся также линейные размеры решеток графита и фатерита (графит: $a = 7,094$; $c = 18,20$; фатерит — $2,46$ и $6,70 \cdot 10^{-10}$ м). В отсутствие углерода предпочтительнее карбонизация с образовавшим кальцитом, имеющего хорошее ориентационно-размерное соответствие с гематитом. Оба они образуют тригональную сингонию, а линейные размеры их кристаллических решеток близки (кальцит: $a = 4,98$; гематит: $a = 5,41$, $b = 5,03 \cdot 10^{-10}$ м).

Непосредственный переход C_2SH (В), первичной формы высокоосновных ГСК, во вторичный устойчивый C_2SH (А), минуя промежуточную плохо закристаллизованную фазу X (параметры ее не определены), также объясняется ориентационно-размерным соответствием C_2SH (А), имеющего гексагональную сингонию, и графита. Параметр решетки C_2SH (А) ($b = 9,22 \cdot 10^{-10}$ м) находится в хорошем кратном отношении с линейным размером графита (по оси С).

Отсутствие в составе углеродсодержащих образцов промежуточных соединений, представленных железистыми гидросиликатами и кальциевыми ГАС, которые являются продуктами взаимодействия кремнегеля и алюмокремнегеля с феррогелем и высокодисперсным гидроксидом кальция, может быть объяснено блокированием гелеобразных масс и рудных зерен частицами углерода, присутствующими в них. В этом случае синтез перечисленных соединений как промежуточных, имею-

щих кубическую и моноклинную сингонии, в системе, новообразования которой представлены в основном гексагональной сингонией, энергетически менее выгоден.

Большая степень усвоения извести при автоклавной обработке и более высокое содержание низкоосновных ГСК в рудоугольных окатышах обусловлены меньшим отношением C/S в них, полученных при снижении расхода извести в шихте.

Изложенный механизм гидратации позволяет высказать некоторые соображения о причинах, определяющих снижение прочности окатышей в присутствии углерода, что выявлено статистической обработкой результатов опытно-промышленных испытаний (разд. 8.11.3). Можно полагать, что углерод: 1) блокирует наиболее активные в химическом отношении центры гелеобразных масс и рудных зерен; 2) ухудшает смачивание контактирующих поверхностей; 3) механически ослабляет твердеющую структуру.

На основании последнего соображения находит удовлетворительное объяснение различная степень влияния углерода на снижение прочности лабораторных (более чем наполовину) и промышленных окатышей (до 20 %) (разд. 8.11.3 и 12.3). Лабораторные образцы отличаются от промышленных более высокой пористостью (соответственно на уровне 35 и 30 %), что в среднем на 5 % больше, чем в безугольных образцах. Поры являются основным структурным элементом, снижающим прочность образцов. По своему влиянию к ним близки участки, сложенные углем с хрупкой структурой, поэтому к объему пор следует отнести и объем угля (эффективная пористость). Принимая прочность образцов пропорциональной количеству связки, нетрудно показать, что при увеличении пористости на определенную абсолютную величину вклад ее в снижение прочности тем значительнее, чем выше абсолютное значение пористости. Это вытекает из достаточно очевидного выражения:

$$\frac{V - E_1}{V - E_2} < \frac{\Pi - E_1}{\Pi - E_2}, \quad (5.1)$$

где V — объем окатыша;

E_1 и E_2 — пористость при $E_1 < E_2$;

$(\Pi - E)$ — величина, пропорциональная количеству связки;

Π — объем связки и пор (меньший, чем V).

Отсюда следует, что введение углерода должно в большей степени снизить прочность более пористых в сравнении с промышленными лабораторных окатышей.

При равной пористости окатышей выявляется также физико-химический аспект существенного влияния углерода на прочность, позволяющий, например, объяснить, почему в рудугольных образцах на портландцементной связке углерод в гораздо большей степени снижает прочность при пропарке, чем при нормальном твердении. Очевидно, в условиях повышенных температур диффузионные процессы, связанные с блокированием активных центров, ускоряются. Кроме того, часть последних при этом релаксирует (гель быстрее стареет), что увеличивает их дефицит и относительное влияние углерода.

На основании изложенного можно полагать, что в общем случае влияние угля на процессы структурообразования менее выражено в более плотных образцах, упрочненных при пониженных температурах.

5.4. Резюме

В широком интервале температур проведены физико-химические исследования процессов гидратации и структурообразования металлургических (железородных) шихт на связках портландцементного клинкера и извести в присутствии углерода.

Сопоставление этих результатов с данными изучения систем железорудный концентрат — ПЦК и железорудный концентрат — известь показало, что наличие углерода не изменяет принципиальных схем гидратации и структурообразования. Основными остаются процессы синтеза ГСК, ГАК, водных оксидов алюминия, ГАС (алюмокремнегеля), взаимодействие новообразований с поверхностью рудной части, возникновение контактных зон. Присутствие ГСК и ГАК обусловлено гидратацией вяжущего или его взаимодействием с оксидами кремния и алюминия. Синтез ГАС отражает специфику безобжигового окускования, заключающуюся во взаимодействии с водой не только вяжущего, но и рудных компонентов шихты. Степень участия последних в физико-химических превращениях определяется химико-минералогическим составом рудного компонента, его дисперсностью и температурой гидратации.

Особенности, вносимые углеродом в процессе гидратации, сводятся к следующему.

В системе железорудный концентрат — ПЦК, как и в чистом вяжущем, углерод поглощает продукты гидратации, главным образом кальцевые (в течение 6–14 ч при нормальном твердении и 1–2 ч при пропарке). Далее структурообразование продолжается в соответствии с механизмами, характерными для безугольных образцов, а изменение состава новообразований в сравнении с ними незначительно. Однако степень гидратации и карбонизации связки в присутствии угля повышается.

В шихте на известковой связке при тепловлажностной обработке наблюдается более быстрый переход от первичных ко вторичным новообразованиям и исчезает ряд промежуточных фаз.

Конкретные особенности гидратации углеродсодержащих шихт на известковой связке сводятся к возникновению при смешении неустойчивой формы карбоната кальция (фатерита), переходящей затем в кальцит, отсутствию железосодержащих гидросиликатов (гриналита, хлоропала) и алюмосиликата кальция (плазолита), непосредственному превращению C_2SH (В) в C_2SH (А), минуя промежуточные соединения типа C_8S_3H . Кроме того, в рудоугольных образцах отмечены большие степень усвоения извести и относительное содержание кальция в низкоосновных гидросиликатах.

Особенности гидратации углеродсодержащих шихт в значительной мере обусловлены ориентационно-размерным соответствием решеток графита и синтезируемых в его присутствии новообразований, высокими сорбционными свойствами угля по отношению к двуокиси углерода и дисперсным частицам твердой фазы.

Снижение прочности окатышей при наличии углерода может быть объяснено формированием каркаса новообразований в его пористой и непрочной структуре, блокированием углем наиболее химически активных центров гелеобразных масс и рудных зерен, ухудшением смачиваемости контактирующих поверхностей, увеличением пористости образцов. Отрицательное влияние углерода возрастает в более пористых образцах. Его можно уменьшить специальными приемами (увеличением крупности частиц угля, предварительным смешением с высокодисперсными добавками и т.п.), ухудшающими контакт углерода с новообразованиями.

Учет физико-химических особенностей процессов структурообразования углеродсодержащих шихт позволяет создать эффективные технологии их безобжигового окускования (разд. 8.11.3).