

Взаимодействие извести с тонкодисперсными отходами

В последние годы ухудшилась экологическая обстановка в ряде регионов страны, особенно с развитыми горно-сырьевыми, химико-металлургическими и энергетическими комплексами. В них образуется большое количество пылей, шламов, осадков и других техногенных материалов, которые вызывают не только проблемы с их складированием, особенно при возрастающем дефиците свободных площадей, но и могут быть использованы в качестве вторичных сырьевых ресурсов, так как содержат извлекаемые в основном производстве элементы (железо, цветные металлы и т.п.) в количествах, зачастую не уступающих или сравнимых с имеющимися в рудах и концентратах. Поскольку техногенные продукты появляются в разных переделах, это предопределяет существенное различие их физико-химических свойств, химического, минералогического составов и дисперсности. Нами изучен ряд комкуемых шихт на основе техногенных материалов, весьма отличающихся этими характеристиками, оказывающими сильное влияние на процессы взаимодействия с вяжущими. Как и в исследованиях с рудными концентратами, цель их состояла в выявлении общих закономерностей и в определении особенностей физико-химических процессов, присущих данным системам.

7.1. Гидравлическая активность пылей, шламов, осадков сточных вод

Ранее показано, что гидравлическая активность рудных концентратов может быть равной или превышать имеющуюся у минеральных добавок (разд. 4.3). В свою очередь, она заметно влияет на процессы структурообразования и зависит от дисперсности и вещественного состава. Техногенные материалы отличаются большим разнообразием этих свойств, в связи с чем нами изучена гидравлическая активность ряда таких продуктов.

7.1.1. Объекты и результаты исследований

В качестве объектов выбрали материалы, различающиеся по дисперсности на два порядка (от 1,0 до 100 м²/г и более). Среди них (в порядке возрастания удельной поверхности) — измельченная прокатная окалина Новолипецкого металлургического комбината (НЛМК), замасленный шлам Синарского трубного завода (СТЗ), обезмасленный шлам Первоуральского новотрубного завода (ПНТЗ), доменный шлам Кузнецкого металлургического комбината (КМК), пыль ферросплавного производства Кузнецкого ферросплавного завода (КФЗ), два типа осадков сточных вод Уральского компрессорного завода (УКЗ). При этом значительное внимание было уделено исследованиям химико-минералогического состава материалов (Лотош, 1997; Лотош, 1998, №8; Лотош, 1998, №10).

Окалина НЛМК измельчалась до крупности 95 % кл -74 мкм, имела внешнюю удельную поверхность 1200 см²/г и по вещественному составу приближалась к магнетиту.

Проба шлама СТЗ (состав представлен в приложении 1, строка 30) содержала масло в количестве, близком к среднему (10–15 %), характеризовалась полной удельной поверхностью 1,07 м²/г и, по данным рентгено- и дериватографии, была представлена магнетитом, гематитом, вюститом, гидроксидами железа, силлиманитом Al₂O₃·SiO₂.

Обезмасленный шлам ПНТЗ получен его прокалкой при 800 °С (состав близок к представленному в приложении 1, строка 53). Он имел внешнюю и полную поверхности соответственно 0,24 и 2,16 м²/г. Его вещественный состав: оксиды железа (гематит, магнетит, вюстит), ильменит FeTiO₃, оливин (Mg, Fe)₂SiO₄ и гидрагиллит.

Доменный шлам КМК (приложение 1, строка 51) при внешней и полной удельной поверхности 0,31 и 15,9 м²/г состоял из гематита, магнетита, кальцита, цинкита ZnO, литаргита PbO, несквегонита MgCO₃·H₂O, ангидрита CaSO₄ и углерода, рентгенографические характеристики которых приведены далее.

Пыль ферросплавного производства в основном содержала оксиды кремния (более 95 %), имела полную удельную поверхность 22 м²/г (Стороженко...) и не проявила рентгеновских и дериватографических рефлексов.

Осадки УКЗ были представлены пробами резервуара-накопителя (РН) и станции нейтрализации сточных вод гальванического производства (СН). Химический состав их разнообразен. Помимо соединений, приведенных в приложении 1 (строки 37, 42), следует отметить наличие в них, %: 1,53 и 0,69 R₂O; 5,7 и 17,4 P₂O₅; 4,1 и

7,8 Cr₂O₃; 1,8 и 1,4 CuO; 1,2 и 1,5 ZnO; примерно 0,4 CdO. Минералогический состав их также пестр и рассматривается ниже. Они имеют весьма высокие удельную поверхность, максимальную молекулярную (ММВ) и максимальную капиллярную (МКВ) влагоемкости, низкие насыпную и истинную плотности.

Проба	$S_{\text{вн}}, \text{ м}^2/\text{г}$	ММВ, %	МКВ, %	$\rho_{\text{нас}}, \text{ г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{ист}}, \text{ г}/\text{см}^3$
РН	1,08	48	190	0,52	3,27
СН	1,31	59	257	0,42	3,15

Полная удельная поверхность аналогичных порошков оценивается в 95–320 м²/г (Becker...; Mathien...)

Исследования выявили существенное различие величин гидравлической активности техногенных продуктов. Окалина НЛМЗ, замасленный шлам СТЗ поглощают только десятые доли миллиграмма оксида кальция на 1 г массы. Сопоставление этого количества с данными табл. 4.1 показывает, что для окалины НЛМЗ оно близко, а для шлама СТЗ заметно ниже, чем в концентратах с сопоставимой удельной поверхностью (качканарском магнетитовом, хромовом, марганцевом).

Обезмасленный шлам СТЗ поглощает 6–8 мг СаО на 1 г массы, причем равновесное состояние достигается не позднее 6 сут, что совпадает с данными по гидравлической активности ОМК (табл. 4.1), имеющего тот же уровень удельной поверхности. Дериватографический и рентгенографический анализ пробы до и после контакта с насыщенным раствором Са(ОН)₂ установил изменение ее состава. На рентгенограмме конечного образца отсутствуют аналитическая (неперекрывтая) линия 2,245 (7) оливина, линии ильменита (с интенсивностью 1–3), Fe₂O₃ (интенсивность 3 и менее), Fe₃O₄ (4 и менее). Найдены новообразования: С₃АН₆ – 3,36 (с., н.), 2,80 (о. с.), 2,295 (о. с., н.), 2,035 (с.), 1,672 (с.); плазолит – 3,05 (8 н.), 2,707 (10), 2,235 (8 н.); кальцит – 3,05 (10 н.), 2,295 (6 н.), 2,106 (7), 1,92 (8 н.), 1,882 (9), 1,605 (6 н.), 1,516 (6), 1,051·10⁻¹⁰ м (10). Дериватографический анализ показал исчезновение в нем эффектов разложения гидроксидов железа и алюминия, остатков масла (на ДТА-кривой не зафиксированы соответствующие эффекты при 270 и 420 °С), усадки (нет эффекта при 600 °С на ДТА-кривой), а также появление эффекта при 160 °С (ГАК). Потери массы при нагревании снизились с 9,0 до 3,5 %.

Гидравлическая активность других техногенных материалов (доменного шлама, пыли ферросплавного производства, осадков), имеющих существенно более развитые, чем у рудных концентратов поверхности, оказалась многократно выше (рис 7.1, а) и симбатно зависела от величины удельной поверхности. Количество поглощенной извести составляло 4–36 % исходной массы проб. Взаимодействие ком-

понентов систем сопровождалось как монотонным, так и немонотонным изменением их объема (рис 7.1, б), которое могло составлять несколько раз. Физико-химические исследования выявили при этом заметное несовпадение составов образцов до и после контакта с насыщенным раствором извести.

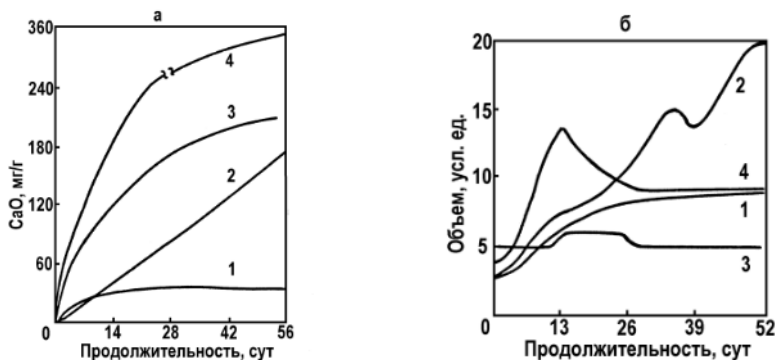


Рис. 7.1. Кинетические кривые поглощения извести (а) и изменения объема (б) в техногенных материалах

1 — доменный шлам КМК; 2 — пыль ферросплавного производства; 3 — осадок сточных вод (РН); 4 — то же, гальванического производства (СН)

Рентгеноструктурным анализом доменного шлама зафиксированы все линии гематита с интенсивностью до 3-х включительно, магнетита (интенсивность 5 и более), кальцита (6 и более), ангидрита — 3,47 (10), 2,82 (8), 2,297 (6), 2,213 (6), 1,847 (7), 1,638 (8); несквегонита — 3,83 (9), 2,615 (7), 2,53 (7), 1,918 (7); цинкита — 2,483 (10), 1,63 (10), 1,488 (10); литаргита — 3,10 (10), 2,80 (8), 1,698 (8) и, вероятно, графита — 3,34 (10). После контакта с раствором в пробе исчезли все аналитические линии магнетита, ангидрита, несквегонита, цинкита и графита, линии гематита 2,73; 1,093; 1,056 (интенсивность всех — 3), определены дополнительные рефлексы кальцита — 2,29 (6), 1,527 (6) и литаргита — 1,875 (7), 1,673 (8), 1,564 (6). Убедительно идентифицирован ряд новообразований: гидроалюминат кальция C_4AH_{13} — 4,13 (ср., н.), 3,88 (ср., н.), 2,893 (ср., н.), 2,463 (ср., н.), 1,673 (ср., н.); ГСК риверсайдит $C_2S_2H_3$ — 5,58 (7 н.), 3,95 (6 н.), 3,70 (6 н.), 3,45 (6 н.), 3,04 (10), 2,98 (7), 2,80 (10), 1,952 (7 н.), 1,823 (7 н.), 1,662 (6 н.); гидросиликат магния пикролит $Mg_3[OH]_4\{Si_2O_5\}$ — 3,58 (10 н.), 2,80 (4), 2,535 (9), 2,165 (4 н.), 1,805 (4 н.), 1,743 (4 н.), 1,578 (9 н.), 1,548 (8 н.), 1,206 (4 н.); арагонит $CaCO_3$ — 3,36 (9 н.), 2,713 (8), 2,463 (7 н.),

1,968 (10 н.), 1,877 (8), 1,805 (8 н.), 1,743 (9 н.); цинк-кальциевый гидроксид $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (альтернативная запись $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — 6,91 (β — 6,25), 6,25 (9 н.), 5,58, 5,03, 4,13, 3,95 (все — 2 н.), 3,58 (1 н.), 3,45 (2 н.), 3,135 (10 н.), 2,893 (1 н.), 2,80 (5), 2,713 (1), 2,463 (1 н.), 2,297 (1), 2,215 (1), 2,165 (1 н.), 1,952 (1 н.), а также селенит $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (волокнистая разновидность гипса) — 3,04 (10), $2,09 \cdot 10^{-10}$ м (9 н.)

Дериватографический анализ доменного шлака показал (рис. 7.2, а), что взамен растянутого низкотемпературного эффекта усадки исходной пробы в конечной появились два низкотемпературных эндоэффекта C_4AH_{13} (при 60 и 180 °С), возникли дополнительные эндоэффекты при 500 °С (гидроксид кальция) и углубились — при 700 °С (восстановление углеродом). Потери массы при нагревании составили 30 % в исходном и 40 % в конечном образцах, имели место во всем температурном интервале нагревания и особенно заметно увеличились после 600 °С.

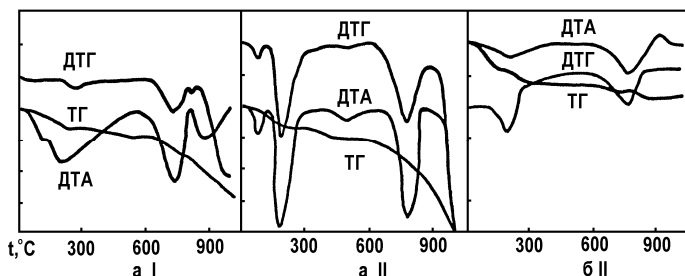


Рис. 7.2. Дериватограммы пылей доменного (а) и ферросплавного (б) производства до (I) и после (II) контакта с насыщенным раствором извести

Пыль ферросплавного производства, будучи рентгеноаморфной и не проявив дериватографических рефлексов, после взаимодействия с насыщенным раствором гидроксида кальция дала эндоэффекты при 190 и 770 °С, существенно (с 4-х до 19 %) увеличила ПМПП (рис. 7.2, б), которые имели место при нагревании до 300 и после 600 °С. Зафиксированы также рентгеночувствительные соединения: тоберморит — 3,05 (10 н.), 1,83 (8 н.); гиролит $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_3$ или арагонит — линия $3,37 \cdot 10^{-10}$ м (10 н.).

Рентгеноструктурный анализ пробы РН осадков сточных вод также выявил весьма существенное изменение ее вещественного состава при контакте с известковым раствором. В исходном образце найдены α -кристобаллит SiO_2 — 4,02 (10), 3,34 (10), 1,82 (9), 1,381 (8), 1,375

(9), 1,083 (8); кальцит — 3,03 (10), 1,052 (10); гидрогетит — 4,26 (10), 2,46 (10); соединения меди CuO — 4,53 (10), 2,295 (9), 1,375 (7); азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ — 3,68 (10), 3,52 (10), 2,53 (10); делафоссит CuFeO_2 — 2,245 (8), 1,525 (10), а также гидросиликат магния (ГСМ) антигорит $\text{Mg}_3[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ — 7,2 (9), 3,95 (6), 3,58 (10), 2,53 (8), 2,385 (3), 2,165 (3), 1,82 (3), 1,543 (7), 1,525 (6), 1,461 (3), 1,201 (3); алюминиево-магниевый ГАС пенин $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{OH}]_8\{\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\}$ — 3,58 (10), 2,53 (10), 2,46 (10), 2,01 (10), 1,525 (10); фосфат железа лаубманит $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_6^{3+}[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_{12}$ — 3,19 (10), 3,12 (10), 2,09 (6). После контакта с известью в пробе зафиксированы оксид железа лепидокрокит — 6,3 (10 н.); брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — 2,365 (10 н.), 1,816 (10), 1,186 (10); C_4AH_{13} — 8,05 (о. с., н.), 3,95 (ср.), 2,44 (ср., н.), 1,665 (ср., н.); гидросиликаты кальция C_3SH_2 — 8,9 (ср., н.), 3,32 (ср., н.), 3,03 (ср.), 2,93 (о. с., н.), 1,875 (с., н.), 1,746 (с. н.); гиллебрандит — 3,32 (ср., н.), 3,03 (ср.), 2,93 (о. с., н.), 2,365 (ср., н.), 1,975 (ср., н.), 1,864 (ср., н.), 1,816 (ср., н.); фошагит — 3,32 (6 н.), 2,93 (10 н.), 2,167 (6), 2,044 (6 н.), 1,816 (8), 1,117 (6 н.); $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}$ (фаза X) — 1,703 (10 н.); гидросиликаты магния серпентин чешуйчатый $\text{Mg}_6\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}[\text{OH}]_6\text{H}_2\text{O}$ — 3,66 (10 н.), 2,49 (10 н.); сепиолит $\text{Mg}_3[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{11}\}\text{H}_2\text{O}$ — 4,23 (6), 2,59 (8 н.), 2,275 (6 н.); гидросиликаты алюминия диксит — 2,343 (10 н.), 1,665 (10 н.); пирофиллит — 3,03 (10), 1,504 (9 н.), 1,383 (9), 1,374 (9); галлуазит — 10,3 (8 н.), 4,35 (8 н.), 2,59 (7 н.), 1,475 (10 н.), 1,228 (7 н.); Fe-Mg-кальциевый гидросиликат нефрит $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{OH}]_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ — 3,85 (6 н.), 3,17 (6), 2,7 (10 н.), 2,61 (6 н.), 2,53 (7); гидросиликат цинка каламин $\text{Zn}[\text{OH}]_2\{\text{Si}_2\text{O}_7\}\text{H}_2\text{O}$ — 1,449 (10 н.), 1,383 (10 н.); гидроалюмосиликат пенин — 2,53 (10), 2,44 (10), 2,00 (10); магний-алюминий-железистый силикат палыгорскит $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{OH}]_2[\text{H}_2\text{O}_4]\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}\text{H}_2\text{O}$ — 10,3 (10 н.), 4,35 (10 н.), 3,23 (10 н.), 2,53 (10); фосфаты дернит $(\text{Ca}, \text{Na})_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$ — 2,756 (10 н.), 2,7 (8 н.), 1,905 (7 н.), 1,835 (7) и таранакит $\text{K}(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{PO}_4)_3[\text{OH}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — 7,57 (9 н.), 3,85 (9 н.), $3,17 \cdot 10^{-10}$ м (9).

Дериватографические исследования пробы РН показали, что имеется весьма растянутый ДТГ-эффект в низкотемпературной области с минимумом при 315 °С (гидроксиды железа) и два эндозффекта при более высоких температурах (690 и 900 °С), характеризующих, вероятно, гидросиликатные соединения. После обработки известковым раствором выявлены глубокие эндозффекты при 150 °С (ГСК) и 720 °С (ГСК). В обеих пробах ПМПП достигали 40 % и имели место во всем интервале температур.

Как видно из представленных данных, минералогический состав пробы РН после ее обработки раствором извести изменился практиче-

ски полностью, так как из исходных соединений в ней идентифицирован только пенин.

Не менее значительны изменения вещественного состава пробы СН, в исходном состоянии в основном рентгеноаморфной. В ней найдены лишь отдельные линии маггемита — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — 2,52 (10), 1,588 (9), 1,072 (9); кварца — 3,33 (10), 1,807 (9), 1,525 (9); хромита FeCrO_2 — 1,433 (10) и псевдомалахита $\text{Cu}_5[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_4$ — 4,48 (10). Дериватографически зафиксирован весьма растянутый ДТА-эффект при 100-570 °С (усадка) и меньший — при 850 °С (спекание). На термогравиметрической кривой наблюдали непрерывную убыль массы при нагревании до 570 °С, сопровождаемую ДТГ-эффектами при 50, 120, 470 и 570 °С, свидетельствующими об удалении влаги при различных формах ее связи с осадком. После обработки насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в пробе исчезли линии исходных минералов, кроме рефлексов кварца и маггемита с интенсивностью (10), но обнаружены дифракционные максимумы ряда новообразований, среди которых основные — кальций и железосодержащие. К первым относятся гидросиликат C_3SH_2 — 8,6 (10 н.), 3,28 (8 н.), 3,02 (8 н.), 2,06 (8 н.), 1,875 (8 н.); карбонизированный гидроалюминат $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_6$ — 7,88 (о. с., н.); карбонизированный ГАС лейтонит $3\text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\}\text{Ca}(\text{SO}_4, \text{CO}_2)$ — 3,44 (10 н.), 2,06 (10 н.); фосфат хюнеркобелит $(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Mn})_2[\text{PO}_4]_2$ — 8,6 (6 н.), 2,729 (10 н.); гидроксид — 2,62 (10 н.). Группу железосодержащих новообразований составили: гематит — 2,69 (10 н.), 2,52 (10), 1,845 (7 н.), 1,704 (8 н.), 1,478 (7 н.); гидрогематит — 3,28 (10 н.), 2,52 (10), 1,627 (10 н.); лепидокрокит — 6,13 (10 н.), 3,28 (9 н.); сидерит FeCO_3 — 3,56 (6 н.), 2,785 (10 н.), 1,715 (8 н.); бескальциевый фосфат железа крыжановскит $\text{MnFe}_2^{3+}[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_2\text{H}_2\text{O}$ — 1,845 (10 н.), 1,825 (10 н.), 1,742 (10 н.), 1,316 (10 н.). Из других соединений идентифицирован оксид кадмия — 2,69 (8 н.), 2,37 (10 н.), 1,627 (9 н.), $1,41\cdot 10^{-10}$ м (7 н.). По данным дериватографии этой пробы в ней сокращается температурный интервал усадки, проявляется эндоэффект при 770 °С (разложение карбонизированной части новообразований), 280 °С (гидроксиды железа) и 100 °С (удаление свободной влаги).

7.1.2. Обсуждение результатов

Анализ кинетических кривых поглощения извести техногенными материалами, изменения объема и вещественного состава при контакте с насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводят к выводу о весьма су-

щественных (в несколько порядков) различиях гидравлической активности изученных проб, причем она находится в симбатной связи с удельной поверхностью. Часть продуктов (измельченная окалина НЛМЗ, замасленный шлак СТЗ), имеющих полную удельную поверхность на уровне $1 \text{ м}^2/\text{г}$, сравнимую с поверхностью железорудных концентратов типа качканарского, поглощает только десятые доли миллиграмма CaO на 1 г массы. Расчеты по выражению (4.1) показывают, что это количество, как и в концентратах, не превышает поглощенного в предположении мономолекулярной адсорбции. Аналогичные расчеты для других материалов дают следующие величины адсорбции CaO , мг/г : обожженный шлак ПНТЗ — 3,2; шлак КМК — 24,0; пыль ферросплавного производства — 33,0; осадки РН и СН 150, 450 мг/г (в последних двух случаях полная удельная поверхность принята равной 95, 300 $\text{м}^2/\text{г}$) (Mathien...; Мелихов...) Сопоставление этих величин с конечными данными рис 7.1, а показывает (в пределах возможной суммарной ошибки определения дисперсности и гидравлической активности) их удовлетворительное совпадение. Исключение составляет пыль ферросплавного производства, фактические значения гидравлической активности которой превышают расчетные в 5,5 раза. Поскольку она существенно отличается от остальных техногенных продуктов, будучи представленной в основном дериватографически и рентгенографически нечувствительным оксидом кремния, это может означать отличный от других материалов механизм взаимодействия пыли с гидроксидом кальция, излагаемый ниже.

Механизм реакции извести с кремнеземом является предметом давних и многочисленных исследований, обобщенных в известной работе (Бутт..., 1961). Анализируя различные точки зрения, авторы ее приходят к выводу, что реакция протекает в растворе, в который до концентраций насыщения переходят кремнезем и Ca(OH)_2 . Выпадающие из раствора новообразования (ГСК) высокодисперсны и потому склонны к созданию коллоидной структуры, которая может препятствовать растворению исходных компонентов и дальнейшему синтезу конечных продуктов. Существенное значение имеет еще один процесс: перекристаллизация мелких частиц новообразований в крупные. Он протекает после полного связывания исходных компонентов, когда степень пересыщения раствора по отношению к отдельным новообразованиям начнет снижаться.

Механизм реакции извести с кремнеземом через раствор, предложенный Ю.М. Буттом и Д.Н. Рашковичем, удовлетворительно объясняет полученные нами результаты и позволяет указать лимитирующую стадию процесса взаимодействия Ca(OH)_2 с пылью. Прямолинейная зависимость количества поглощенной извести от времени (рис. 7.1, а,

кр. 2) свидетельствует о постоянной скорости ее реакций с пылью, что, в свою очередь, возможно только при наличии постоянной концентрации гидроксида кальция и кремнезема в растворе. Если для первого компонента это очевидно вытекает из условий проведения опыта, то применительно ко второму означает, что стадия его растворения не лимитирующая. Поскольку собственно химический акт не ограничивает скорости превращений, то лимитирующим звеном является акт зарождения новой фазы. Так как новообразования коллоидны, а это увеличивает объем конечных продуктов по сравнению с исходным, то почти монотонное прямолинейное увеличение его со временем (рис. 7.1, б, кр. 2) также свидетельствует о постоянной скорости взаимодействия.

Относительно процесса взаимодействия извести с железорудными техногенными материалами следует отметить, что максимальное поглощение ими извести, не превышающее расчетных количеств в предположении мономолекулярной адсорбции, свидетельствует о реальности последней для всего исследованного диапазона дисперсности, составляющего не менее двух порядков (от 1 до 100 м²/г и более). Процесс мономолекулярной адсорбции извести на техногенных продуктах аналогичен рассмотренному в разд. 4 для железорудных концентратов. В частности, в этих системах выполняется принцип ориентационно-размерного соответствия, причем допустимой является адсорбция как оксида, так и гидроксида кальция с предпочтительностью для первого. Реальность адсорбции оксида кальция подтверждается данными калориметрических исследований, показавшими, что, если удельная интегральная теплота гидратации чистой извести составляла 1195 кДж/г, то в смеси со шламом КМК при массовой доле ее 10 % эта величина снизилась до 704,8 кДж/г, т.е. часть извести не гидратировала. В пересчете на 1 г шихты разница в теплоте гидратации достигает 49,1 кДж/г. Поскольку полная удельная поверхность рудной части в 1 г шихты из шлама КМК равна 14,3 м² (15,9·0,9), а количество адсорбированного ею СаО составляет 21,4 мг (14,3·1,5), то снижение теплового эффекта на 1 г адсорбированного оксида кальция выражается величиной 2296 кДж, превышающей теплоту гидратации чистой извести. Отсюда следует возможность не только существования адсорбированного СаО, но и образования прочных химических связей его с поверхностью техногенных материалов. Следует отметить, что по сравнению с концентратами в них возрастает доля извести, адсорбированной на нерудных минералах, прежде всего оксидах алюминия и кремния, поскольку их содержание повышено. Эти минералы (табл. П.3.1 приложения 3) также имеют хорошее размерное соответствие с портландитом, кальцитом и оксидом кальция.

Как и для концентратов, наряду с адсорбцией одними из основных являются химические взаимодействия железосодержащих техногенных продуктов с известью. Так как установлено, что количество поглощенной извести прямо пропорционально удельной поверхности адсорбента и не зависит от состава новообразований, который в разных техногенных материалах отличается существенно, то отсюда следует, что из двух стадий (адсорбции и химического взаимодействия) лимитирующей является первая, а равновесное количество продуктов реакции, отвечающее 100 %-й степени заполнения поверхности, прямо пропорционально ей. Индивидуальный же набор новообразований определяется вещественным составом отходов. Необходимо лишь учесть, что объемные методы физико-химического анализа (дериватография, рентгенография и др.) при одинаковом вещественном составе продуктов реакции и при их малых содержаниях выявляют в первую очередь наиболее структурно-чувствительные соединения, что может создать впечатление о зависимости состава новообразований от величины удельной поверхности исходных материалов.

К наиболее общим взаимодействиям относятся реакции извести с оксидами кремния и алюминия, типичными продуктами которых являются ГАК и ГСК, обнаруженные во всех пробах, и гидроалюмосиликаты кальция (ГАСК). В состав некоторых ГСК входят также оксиды железа, магния и алюминия. В зависимости от конкретного вещественного состава исходных фаз могут синтезироваться и другие новообразования: магнезиевые силикаты и алюмосиликаты (ГСМ, ГАСМ), фосфаты железа и кальция, цинксодержащие и другие. Некоторые из них карбонизированы. Имеет место и процесс гидрофилизации поверхности, отмеченный для железорудных концентратов (разд. 4) и экспериментально установленный для высокодисперсных железооксидных систем (Mathien...) В случаях, когда такие системы составляют значительную часть техногенного материала (пробы РН, СН), их взаимодействие с известью приводит вначале к увеличению объема, а затем к уплотнению (рис 7.1, б, кр. 3, 4). Это можно объяснить тем, что по мере развития реакций извести с нерудной частью в остатке повышается концентрация ультратонких частиц гелей гидроксидов железа, которые через некоторое время начинают коалесцировать и уплотняться. Для чистых аморфных структур гидроксидов железа такая зависимость известна (Мелихов...) В пользу выдвинутого объяснения свидетельствует и то, что в конечной пробе СН рентгенографически идентифицированы железосодержащие соединения (гематит, гидрогематит, лепидокрокит, сидерит, крыжановскит), не фиксировавшиеся в исходной пробе.

Заканчивая обсуждение возможных причин проявления гидравлической активности техногенных материалов, можно резюмировать, что

имеются по крайней мере две не противоречащие экспериментальным данным схемы, определяемые вещественным составом исходных продуктов. Для материалов на базе оксида кремния основными звеньями реакции являются растворение кремнезема, взаимодействие его в растворе с гидроксидом кальция и возникновение фазы новообразований; лимитирует последняя стадия. Для железосодержащих материалов элементарные акты включают мономолекулярную адсорбцию извести их поверхностью, последующий химический акт и зарождение новой фазы; лимитирует адсорбция.

В заключение рассмотрим еще одно важное, помимо различий в вещественном составе, свойство техногенных продуктов, которое может оказать влияние на возможность и полноту протекания тех или иных физико-химических превращений. Имеется ввиду весьма высокая дисперсность некоторых из продуктов.

Как известно, приращение энергии Гиббса ΔG_d при изменении дисперсности равно (Фролов):

$$\Delta G_d = \pm 2\sigma V_m/r, \quad (7.1)$$

где σ — поверхностное натяжение;

V_m — мольный объем;

r — размер частиц;

знаки (+) и (-) отвечают положительной или отрицательной кривизне частиц.

Поскольку в нашем случае форма частиц близка к шаровой, формула (7.1) будет иметь положительные значения. Принимаем, что поверхностное натяжение постоянно, так как оно заметно изменяется, только если радиус кривизны становится соизмеримым с толщиной поверхностного слоя. Сведения о поверхностном натяжении твердых веществ недостаточно точны и немногочисленны. По данным Ю.Г. Фролова, оно составляет для оксидов алюминия 905, кварцевого стекла 740 и оксида магния 1000 мДж/м². Примем его для твердых оксидов равным последней величине и выразим радиус частиц через легко определяемые в технологических исследованиях плотность ρ и удельную поверхность S материала, для чего используем следующие соотношения:

$$S = 4\pi r^2 n, \quad (7.2)$$

$$V = 4/3\pi r^3 n, \quad (7.3)$$

где n — число частиц радиуса r суммарной массой 1 г в объеме V .

Учитывая, что $V = 1/\rho$, из совместного решения равенств (7.2) и (7.3) находим:

$$r = \frac{3}{\rho S}. \quad (7.4)$$

Подставив (7.4) в (7.1) и заменив V_m на M/ρ , где M – молекулярная масса, получим:

$$\Delta G_d = 2/3 \sigma S M. \quad (7.5)$$

Оценка по формуле (7.5) показывает, что при полной удельной поверхности, равной $100 \text{ м}^2/\text{г}$, величина ΔG_d , например для магнетита, составит $15,5 \text{ кДж/моль}$. Этого достаточно, чтобы сделать термодинамически возможной его реакцию П.4.1.4 с гидроксидом кальция (табл. П.4.1, приложения 4). Фактическая дисперсность гелей гидроксида железа может быть еще более высокой – $320 \text{ м}^2/\text{г}$ (Becker...) Дисперсность кремнезема достигает $750 \text{ м}^2/\text{г}$ (Бутт..., 1961), что при его плотности $2,65 \text{ г/см}^3$ дает ΔG_d образования ГСК 30 кДж/моль . Так как в некоторых реакциях, помимо извести, участвует несколько высокодисперсных техногенных продуктов, в частности при образовании ГАС, то указанные значения ΔG_d могут быть существенно превышены и оказать заметное влияние на равновесный состав новообразований.

В заключение оценим корректность предположения, лежащего в основе формул (7.4) и (7.5), о шаровой форме частиц. Сопоставим данные прямого определения их размеров (Бутт..., 1961; Mathien...; Мелихов...) с расчетом по (7.4).

Материал	$\rho, \text{ г/см}^3$	$S_{\text{факт.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$r_{\text{факт.}}, \text{ нм}$	$r_{\text{расч.}}, \text{ нм}$
α -кварц	2,65	8 (Бутт..., 1961)	$0,15 \cdot 10^3$ (Бутт..., 1961)	$0,14 \cdot 10^3$
γ - Fe_2O_3	4,85	95 (Mathien...)	6,0 (Mathien...)	6,5
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3,95	935 (Мелихов...)	0,5-1,5 (Мелихов...)	0,8

Как видно, совпадение опытных и расчетных значений хорошее, что подтверждает корректность сделанного допущения и позволяет рекомендовать формулу (7.4) для расчетов как экспериментально обоснованную (в интервале значений дисперсности от нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ до большей на два порядка и выше).

7.2 Особенности взаимодействия со шламо-шлаковой композицией

Исследование гидравлической активности техногенных продуктов выявило основные процессы их взаимодействия с известью и участие в них как рудного, так и нерудного компонента. Однако технологические

опыты показывают, что лишь в некоторых случаях чисто известковое вяжущее обеспечивает необходимую прочность окускованного материала. Они же свидетельствуют, что вяжущие свойства извести заметно возрастают при добавлении ряда других техногенных продуктов, в частности доизмельченных шлаков на основе оксидов кальция и кремния (доменных, электротермофосфорных и других (Лотош, 1975)).

Следует отметить, что композиция известь — шлак с добавлением 5 % гипса хорошо известна в ТБВ как известково-шлаковое вяжущее, процессы твердения которого, однако, мало исследованы. Для черной металлургии оно не представляет практического интереса из-за высокого содержания серы. Еще менее изучены физико-химические процессы при твердении двойных систем известь—шлак, за исключением единичной работы (Идентификация...) Вместе с тем эти системы представляют большой практический интерес, особенно для проблемы утилизации пылей и шламов, поскольку состоят из компонентов, рядовых для черной металлургии и имеющихся на многих предприятиях отрасли. В силу изложенного нами исследовано взаимодействие известково-шлакового вяжущего с железосодержащим отходом.

Объектами исследования выбрали обезмасленный (путем термообработки) шлам трубопрокатного производства и ваграночный шлак Синарского трубного завода (СТЗ). Выбор шлама был предопределен практическими соображениями в связи с разработкой технологии утилизации и учитывая его ординарность в ряду других техногенных материалов, установленную в разд. 7.1 (характеристика его приведена там же). По таким же соображениям остановились на ваграночном шлаке, близком, кроме того, по составу к классическому компоненту шлаковых вяжущих — доменному шлаку (составы см. в приложении 1, строки 16, 31). Соотношение компонентов шихты и режимы упрочнения приняты с учетом данных прикладных исследований и соответствуют технологическому оптимуму.

Были выполнены физико-химические исследования процессов подготовки шихты и упрочнения окатышей из обожженных шламов, ваграночного шлака и извести, взятых в отношении 10 : 1 : 0,3 (по массе). Изучены исходные материалы, шихта на стадии механической активации, окатыши-сырцы, окатыши, пропаренные при 90 °С в течение 2, 6, 12, 14 ч (P_2 , 6, 12, 14), а также после их естественной сушки в течение 1 и 7 сут (C_1 , 7) и с подогревом до 100 °С за 1 и 3 ч ($C_{1,3}$). Прочность окатышей была следующей, Н: сырцы — 22,9; P_2 — 50; P_6 — 110; P_{12} — 400; P_{14} — 600; $P_{14} + C_1$ — 630; $P_{14} + C_3$ — 820; $P_{14} + EC_1$ — 685; $P_{14} + EC_7$ — 924. Критическая прочность этих окатышей (насыпная масса 1,65 т/м³), обеспечивающих их высокую механическую

прочность, составляла 800 Н. Истинная масса окатышей составила 4,21 кг/дм³, пористость 29,6 %, истирание — 13,0 %.

Термическими и рентгеноструктурными исследованиями выявлены основные компоненты шлама: разнообразные оксиды железа, в том числе две модификации вюститита, и некоторое количество шлакующих (кварц, α -тридимит, муллит). Определены межплоскостные расстояния, обусловленные дефектностью структуры шлама. При нагревании шлама наблюдается почти непрерывная потеря массы вплоть до 870 °С, сопровождаемая обширным общим эндоэффектом, включающим эффекты разложения индивидуальных соединений, а также усадки и спекания.

Ваграночный шлак является рентгеноаморфной массой, интенсивно спекающейся при нагревании. Большая часть СаО в нем представлена одноосновным силикатом кальция. Алюминий шлака входит в состав алюмоферрита кальция и гидроксида. Исходная известь содержит в основном оксид, гидроксид и карбонат кальция.

Физико-химические процессы и новообразования, наблюдаемые после смешения компонентов шихты и в окатышах, сводятся к следующему. По результатам фазового анализа видно, что при гидратации несколько снижается количество одноосновных силикатов кальция. Уменьшается также содержание СаО и Са(ОН)₂, стабилизирующихся на одном уровне к концу гидратации. Увеличивается количество соединений типа высокоосновных ГСК, особенно через 6 ч пропарки и далее.

По данным дериватографии, во всех пробах зафиксирован экзоэффект при 920–960 °С. Индивидуальные эндоэффекты в пробах свидетельствуют о наличии воды (90–110 °С), разложении гидроксидов алюминия и/или железа (260–280 °С), Са(ОН)₂ (450–480 °С), кальцита (830–890 °С) и о восстановлении рудной части остаточным углеродом (740–760 °С).

Рентгеноструктурный анализ показал, что после активации шихты в пропаренных окатышах-сырцах и в процессе сушки пропаренных образцов исчезает ряд нерасшифрованных линий шлама, связанных с дефектностью его структуры, некоторые линии вюститита, гематита и магнетита. Известь на стадии механической активации гасится с образованием Са(ОН)₂, которая далее исчезает. Одновременно появляются гидратные новообразования. Они представлены водными оксидами железа и алюминия, гидроалюмосиликатами с различной степенью полимеризации, в том числе железистым (дафнит) и высокоосновными ГСК. Образуются и более сложные ГСК типа актинолита, в которых часть кальция заменяется железом и магнием.

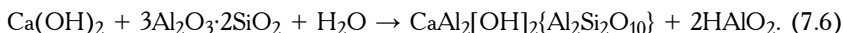
Рентгеноструктурная идентификация основных новообразований выявила во всех пробах, начиная с механической активации, присутст-

вие диаспора HAlO_2 — 2,085 (8 н.), 1,639 (10) и $1,486 \cdot 10^{-10}$ м (8). Другие данные представлены в табл. 7.1.

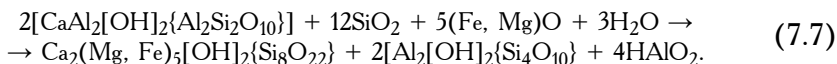
С помощью рентгеноспектрального микроанализа окатышей ускоренного твердения выявлено, что алюминий и кремний во всех случаях сопутствуют друг другу. Иногда с ними ассоциирован кальций. Эти участки идентифицированы как принадлежащие исходным шлаковым зернам. Часть кальция связана только с железом, что можно интерпретировать как адсорбцию извести на поверхности шлама. Отдельные рыхлые и довольно существенные по площади участки представлены только алюминий-кремниевыми частицами, рассматриваемыми в качестве гидроалюмосиликатов.

Исходя из полученных результатов, механизм физико-химических превращений в шихте и окатышах можно представить следующим образом.

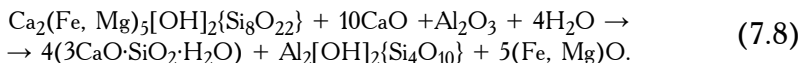
При смешении влажного шлама с известью и шлаком и последующей механической активации шихты во взаимодействие с водой вступают наиболее легко гидратируемые соединения рудной части и шлака (известь и муллит). Продукты гидратации взаимодействуют между собой, образуя соединения типа маргарита и диаспора:



Труднее гидратируют силикатные и железорудная составляющие шихты (кремнезем, вюстит и др.) Однако, постепенно взаимодействуя с маргаритом, гидратированные оксиды кремния и железа разрушают его, образуя соединения типа гидроалюмосиликатов (пирофиллит), актинолита и диаспора. Этот процесс заметно развивается уже в окатышах-сырцах:



Актинолит также является неустойчивым соединением и по мере перехода в раствор из шлака трудновыщелачиваемого оксида кальция при участии других компонентов шихты исчезает, образуя ГСК и гидроалюмосиликаты, например, по реакции типа:



Этот процесс имеет место в течение всего периода тепловлажностной обработки. Реальность его подтверждается, в частности, данными рентгеноспектрального микроанализа. Вследствие реакции (7.8) происходит исчезновение актинолита и постепенное накопление ГСК, вначале рентгеноаморфных, а в конце ТВО и на стадии сушки — фиксируемых рентгенографически. По ходу пропарки основность ГСК понижается.

Таблица 7.1

Рентгеноструктурная идентификация основных новообразований
в системе известь — ваграночный шлак — шлам СТЗ

Проба	Межплоскостное расстояние, $\cdot 10^{-10}$ м, минералов
Шихта после механической активации	Маргарит $\text{CaAl}_2[\text{OH}]_2\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\} - 3,19$ (10 н.); $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 5,0$ (9 н.), 2,636 (10), 1,93 (7 н.), 1,798 (7 н.); $\text{CaCO}_3 - 3,04$ (10), 1,872 (9), 1,045 (10); муллит — 3,36 (10), 2,21 (9).
Окатыши-сырцы	Пирофиллит $\text{Al}_2[\text{OH}]\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} - 3,045$ (10), 2,53 (7), 2,39 (8), 1,639 (6), 1,488 (9), 1,389 (9 н.), 1,351 (9), 1,28 (6 н.), 1,228 (7); актинолит — $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{OH}]\{\text{Si}_8\text{O}_{22}\} - 1,414$ (10 н.); $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 2,63$ (10).
П_2	Пирофиллит — 3,04 (10), 1,489 (9), 1,39 (9 н.), 1,379 (9 н.); пирофиллит — 3,04 (10), 1,843 (6), 1,487 (7), 1,385 (6 н.), 1,379 (6 н.); диккит — 1,332 (10 н.); бемит — 1,843 (10), 1,302 (10 н.).
П_6	Лепидокрокит $\text{FeO}[\text{OH}] - 3,28$ (9), 1,925 (7 н.); пирофиллит — 3,03 (10), 1,359 (9 н.); кварц — 3,35 (10), 1,53 (9).
П_{12}	Дафнит $\text{Fe}_4\text{Al}_2[\text{OH}]_8\{\text{Si}_3\text{Al}_1\text{O}_{10}\} - 2,006$ (5 н.), 1,532 (6); фаза X $\text{C}_8\text{S}_3\text{H} - 5,45$ (7 н.), 3,35 (6), 3,04 (6), 2,700 (6), 1,696 (10); гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3 - 5,01$ (10 н.).
П_{14}	Фаза X — 5,40 (7 н.), 3,36 (6), 3,05 (6), 2,709 (6), 1,928 (6 н.), 1,698 (10); $\text{C}_2\text{SH} (\text{C}) - 3,05$ (10), 1,903 (10 н.), 1,785 (8), 1,176 (8 н.); диккит — 1,650 (10 н.), 1,33 (10); актинолит — 1,417 (10 н.).
$\text{П}_{14} + \text{EC}_1$	Фаза X — 5,35 (7 н.), 3,36 (6), 3,04 (6), 2,706 (6), 1,928 (6 н.), 1,823 (6 н.), 1,697 (10); фаза Z $\text{C}_9\text{S}_4\text{H}_3 - 3,21$ (ср., н.), 3,09 (о. с., н.), 2,253 (с., н.), 2,085 (с., н.), 1,928 (ср., н.), 1,697 (с.); дафнит — 2,01 (5 н.), 1,532 (6); актинолит — 2,706 (10), 1,419 (10 н.), 1,0379 (10 н.)
$\text{П}_{14} + \text{EC}_7$	Фаза Z — 3,100 (о. с., н.), 2,085 (с., н.); афвиллит $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 - 3,21$ (10 н.); актинолит — 2,706 (10), 1,420 (10 н.); бемит — 1,844 (10), 1,306 (10 н.).
$\text{П}_{14} + \text{C}_1$	Фаза Z, афвиллит — аналогично предыдущей пробе
$\text{П}_{14} + \text{C}_3$	Фаза Y $\text{C}_6\text{S}_3\text{H} - 2,26$ (10 н.); актинолит — 2,705 (10), 1,412 (10 н.).

По мере израсходования оксида кальция шлака разложение актинолита прекращается, а в конце пропарки он вновь начинает накапливаться в системе.

Помимо перечисленных, при ТВО происходят процессы гидратации рудной части с образованием соединений типа лепидокрокита и их взаимодействие с гидроалюмосиликатами, что может заканчиваться синтезом железистых гидроалюмосиликатов (дафнита).

Таким образом, в физико-химических превращениях можно выделить три основных этапа, обусловленных различной реакционной способностью оксидной части шихты.

1. Появление первичных новообразований типа маргарита при взаимодействии наиболее активных в химическом отношении свежезагашенной извести и алюмосиликатной составляющей (муллита).

2. Взаимодействие первичных новообразований с кремнеземом (тридимитом) и оксидами железа с синтезом соединений типа гидроалюмосиликатов и актинолита.

3. Реакции актинолита с оксидом кальция в шлаковой связке с образованием конечных продуктов гидратации — ГСК и гидроалюмосиликатов, включая железистые.

При сопоставлении физико-химических превращений с изменением прочности окатышей можно заключить, что взаимодействия на первых двух этапах способствуют увеличению прочности окатышей при тепло-влажностной обработке, но не определяют ее. Основной прирост прочности при пропарке (через 12–14 ч) и последующей сушке связан с накоплением в шихте ГСК и с процессами карбонизации.

7.3. Влияние замасленности шламов

Исследования с целью разработки технологий утилизации шламов прокатной окалины методами безобжигового окускования приводят к однозначному результату — резкому снижению прочности окатышей при наличии в них определенного количества ($\geq 5\%$) технических масел. Немалый практический и научный интерес представляет возможность выявить, какие особенности физико-химических процессов в замасленных шламах отрицательно влияют на структурообразование. Объектом исследования выбрали шихту, состоящую из шлама Синарского трубного завода с 6 % масел, ваграночного шлака этого же завода и негашеной извести. Характеристики исходных материалов даны в разд. 7.1 и 7.2.

Соотношение компонентов, режимы подготовки и упрочнения приняты по данным технологического опыта, давшего наиболее высокую

прочность окатышей. Он был осуществлен следующим образом. В шлам (100 %) ввели 4 % (сверх 100) негашеной извести крупностью < 0,8 мм и 6 % воды. Шламо-известковую смесь выдержали 14 сут, затем добавили в нее 4 % ваграночного шлака с внешней удельной поверхностью 300 м²/кг и 8 % негашеной извести. Шихту механически активировали (5 мин), затем окомковали. Через 24 ч выдержки полученных гранул в воздушно-влажной среде их подвергли тепловлажностной обработке (пропарке в течение 24 ч при 90 °С). Затем их сушили 1 ч при 200 °С. Прочность на сжатие образцов диаметром 14–16 мм составила: сыров — 22 Н (после сбрасывания с высоты 300 мм 36 раз), после пропарки в течение 6, 9, 11 и 24 ч — соответственно 52, 70, 90 и 120 Н, после сушки — 250 Н. Прочность была значительно ниже, чем у образцов из обезмасленных шламов (до 1000 Н).

Выявлено, что физико-химические превращения в замасленной шихте существенно отличаются от таковых для незамасленной шихты.

Рентгенографическим анализом установлено, что во всех пробах основными новообразованиями являются кальцит и известь (табл. 7.2). Первый зафиксирован уже с началом вылеживания шихты, но его количество незначительно, так при добавлении в шихту через 14 сут относительно небольшого количества извести и шлака он не регистрируется. Однако начиная со стадии активации и до конца исследованного периода, кальцит вновь определен во всех пробах, причем наибольшее его содержание, если судить по числу выявленных малоинтенсивных линий, приходится на 9–11 ч пропарки. Портландит идентифицируется лишь через 14 сут выдержки смеси, далее он диагностируется во всех пробах, но в наибольшем количестве — в конце пропарки и при сушке. В ряде образцов определен гексагональный ГАК (C₂АН₈). Его присутствие через 7 и исчезновение через 14 сут вылеживания шихты можно объяснить переходом в шестиводовый кубический ГАК (C₃АН₆), хотя следует отметить перекрытость всех дифракционных максимумов последнего. После введения в шламо-известковую смесь шлака и второй порции извести C₂АН₈ вновь фиксируется, но только до 6 ч пропарки (объяснение исчезновения аналогично). В отдельных пробах (14 сут вылеживания смеси, шихта после активации, окатыши после 24 ч пропарки) обнаружен гидроалюмосиликат (пирофиллит), и лишь в высушенном образце определен высокоосновный ГСК с малым содержанием воды (C₅S₂H).

Фазовым анализом выявлено, что общее содержание СаО и Са(ОН)₂ при вылеживании шихты монотонно снижается с 1,64 до 1,28 %, а после введения в смесь шлака и извести — с 4,32 до 2,31 % в конечной пробе. Это свидетельствует о наличии в ней значительного количества неусвоенного гидроксида кальция или негидратированного СаО.

Таблица 7.2

**Идентификация соединений в системе
известь — ваграночный шлак — замасленный шлак СТЗ**

Стадия отбора пробы	Минерал, интенсивность (баллы), $\cdot 10^{-10}$ м
Вылеживание с известью 3 сут	Кальцит — 3,04 (10), 1,872 (9 н.), 1,051 (10);
То же, 7 сут	C_2AH_8 — 5,33 (с., н.), 2,9 (с., н.);
То же, 14 сут	Кальцит — 3, 04 (10), 1,875 (9 н.), 1,051 (10); $Ca(OH)_2$ — 4,88(9), 2,64(10), 1,80 (7 н.); пирофиллит — 3,04(10), 1,487(9), 1,37(9 н.).
Введение шлака и второй части извести	C_2AH_8 — 2,9 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — 4,87 (9), 2,64 (10), 1,93 (7 н.).
Шихта после активации	C_2AH_8 — 2,9 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — 2,64(о. с.), 1,93 (с., н.), 1,80 (о. с., н.), 1,698 (ср.), 1,487 (ср.), 1,455 (ср.), 1,314 (ср.), 1,142 (ср.), 1,061 (ср., н.); $CaCO_3$ — 3,033 (10), 1,875(9 н.), 1,051(10); пирофиллит — 3,033(10), 1,487 (9), 1,367 (9 н.).
Окатыши-сырцы	C_2AH_8 — 2,9 (с., н.); $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ — аналогично предыдущему.
То же, через 1 сут.	C_2AH_8 — 5,33 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — 4,90 (9), 2,64 (10), 1,93 (7 н.), 1,797 (7 н.); $CaCO_3$ — аналогично предыдущему.
П ₆	C_2AH_8 — 2,91 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — аналогично стадии активации + 3,13 (ср., н.); $CaCO_3$ — аналогично предыдущему.
П ₉	$Ca(OH)_2$ — 4,9 (9), 2,637 (10), 1,933 (7 н.), 1,80 (7 н.), 1,676 (6); $CaCO_3$ — 3,035 (10), 2,106 (7), 1,917 (8 н.), 1,878 (9 н.), 1,605 (6), 1,52 (6), 1,05(10).
П ₁₁	$Ca(OH)_2$ — аналогично предыдущему; $CaCO_3$ — 3,04 (10), 2,295 (6 н.), 2,105 (7), 1,916 (8 н.), 1,88 (9 н.), 1,502 (6), 1,051 (10).
П ₂₄	C_2AH_8 — 2,9 (с., н.); $Ca(OH)_2$ — 4,9 (9), 3,11 (6 н.), 2,64 (10), 1,925 (7 н.), 1,80 (7 н.), 1,698 (6), 1,487 (4), 1,456 (4), 1,315 (3), 1,143 (4), 1,057 (4); $CaCO_3$ — 3,04 (10), 1,878 (9 н.), 1,05 (10); пирофиллит — 3,04 (10), 1,487 (9), 1,368 (9 н.).
П ₂₄ + сушка при 200 °С	$Ca(OH)_2$ — аналогично, минус 1,057 (4) и 1,315 (3); $CaCO_3$ — 3,035 (10), 2,10 (7), 1,915 (8 н.), 1,872 (9 н.), 1,519 (6), 1,05 (10); C_5S_5H — 3,035 (10), 2,9 (8 н.), 1,892 (10 н.).

Суммарная доля C_2SH и C_xA_y после смешения всех компонентов шихты составила 1,12 %, увеличившись до 1,67 % в окатышах-сырцах и до 2,20–2,89 % в пропаренных образцах, что указывает на увеличение массы высокоосновных ГСК (количество C_xA_y не изменялось). Содержание соединений типа CSH (низкоосновных ГСК) при вылеживании шихты и упрочнении окатышей определено постоянным.

Дериватографическим анализом в исходной смеси шлака и извести зафиксированы ДТГ-эффекты при 300 и 800 °С (имелись и в исходном шламе), 420 °С (гидроксид кальция) и 760 °С (кальцит). В последующих пробах эффекты при 760 и 800 °С сливались. Потери массы при нагревании образцов первых 7 сут выдержки оставались на уровне 6,0–6,5 %, увеличиваясь до 8 % через 14 сут и до 9 % при окомковании и тепловлажностной обработке.

Рентгеноспектральный микроанализ конечного образца показал несовпадение распределения железа и других элементов (кальция, алюминия, кремния). Зоны распределения кальция представляют четко ограниченные участки двух типов: чисто кальциевые, а также содержащие алюминий и кремний. Таким образом, рентгеноспектральный микроанализ идентифицирует зерна окарины, шлака и извести.

Обобщая результаты исследований, можно заключить, что в шихте на основе замасленного шлама физико-химические процессы получают ограниченное развитие. Существенны лишь процессы гидратации и карбонизации извести. Но и гидратация ее протекает весьма медленно и наблюдается даже в образцах через 24 ч пропарки. Из взаимодействий извести со шламом выявлена ее реакция с оксидом алюминия (синтез ГСК) и лишь после вылеживания в течение 2 недель и тепловлажностной обработки в течение 1 сут — с оксидом кремния (высокоосновный ГСК C_5S_2H). Из других новообразований найден пиррофиллит — очевидно, продукт взаимодействия алюмо- и кремнегеля.

Таким образом, зафиксированы только процессы, которые в других известьсодержащих шихтах на основе железных руд и техногенных продуктов относятся к числу первоначальных, легко реализуемых.

Основная причина отрицательного влияния масла сводится к тому, что оно обеспечивает практически нулевую гидравлическую активность и столь же низкую смачиваемость поверхности шлама. Невозможность контакта с ним извести исключает реализацию ее взаимодействия с техногенным материалом через стадию сорбции.

Отрицательное влияние масла усиливается также тем, что шламы прокатного производства хорошо его сорбируют (О сорбции...)

7.4. Резюме

Механизм взаимодействия композиций на основе техногенных продуктов, извести и воды определяется вещественным составом рудной части. Для материалов на железоксидной основе он включает мономолекулярную адсорбцию извести их поверхностью (лимитирующее звено), последующий химический акт и зарождение новой фазы. Изменение дисперсности железосодержащих веществ в пределах от нескольких единиц до сотен м^2 не изменяет механизма реакции. Для материалов на основе оксидов кремния (пыль ферросплавного производства) основной стадией взаимодействия с известью является растворение кремнезема, его реакция в растворе с гидроксидом кальция и возникновение фазы коллоидных новообразований (лимитирующее звено).

Гидравлическая активность железосодержащих продуктов не зависит от вещественного состава, пропорциональна их дисперсности и равна $1,5 \text{ мг CaO на } 1 \text{ м}^2$ полной поверхности техногенного материала.

Сопоставление особенностей гидратации и взаимодействия извести с железосодержащими техногенными продуктами и концентратами показывает, что в основном они совпадают и включают лимитирующую стадию адсорбции извести поверхностью, возникновение контактных зон и сотовой структуры при сильном влиянии принципа ориентационно-размерного соответствия. Основные продукты реакций представлены гидросиликатами, гидроалюминатами и гидроалюмосиликатами кальция, а также гидроалюминатами кремния. В состав этих и других новообразований входит ряд примесей (железа, магния, цинка и др.), определяемых конкретным химико-минералогическим составом рудной части.

Скорость и полноту протекания физико-химических реакций извести с техногенными продуктами можно усилить, как и увеличить прочность твердеющих структур, введением шлаков на основе оксидов кальция и кремния. Присутствие масел приводит к их адсорбции поверхностью железосодержащих материалов при одновременном снижении адсорбции извести, к прекращению ее взаимодействия с рудной частью и резкому снижению прочности.

При наличии железосодержащих материалов с высокой полной поверхностью (на уровне $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и более) следует учитывать влияние дисперсности на термодинамическую возможность протекания химических реакций.