

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
Институт металлургии

В.Е. ЛОТОШ, А.И. ОКУНЕВ

БЕЗОБЖИГОВОЕ ОКУСКОВАНИЕ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

5251



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1980

Гос. публичная
научно-техническая
библиотека СССР
ЭКЗЕМПЛЯР
ЧИТАЛЬНОГО ЗАЛА

15
59031 Э-80-69405

Безобжиговое окускование руд и концентратов. Лотош В.Е., Окунев А.И.
М.: Наука, 1980.

В монографии рассмотрены общие вопросы безобжигового окускования; приведены сведения о химически активных связках, твердеющих при относительно низких температурах; на примере цементов гидратационного твердения изложены основные вопросы теории (термодинамики и кинетики) их упрочнения; описаны структуры и механические свойства образующегося цементного камня. Рассмотрены также физико-химические закономерности окомкования металлургических шихт в присутствии химически активных связок. На основе изложенных представлений рассмотрены и проанализированы конкретные методы безобжигового окускования руд, концентратов и других материалов в цветной и черной металлургии. Значительное внимание уделено уже внедренным в промышленную практику способам – окускованию при обычных температурах на портландцементной основе и ее разновидностях, автоклавным методам упрочнения на известково-кремнеземистых связках.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников цветной и черной металлургии, промышленности строительных материалов и других отраслей народного хозяйства, занимающихся вопросами окускования, а также может быть использована студентами металлургических специальностей высших учебных заведений и техникумов.

Табл. 27. Ил. 71. Библиогр. 440 назв.

Ответственный редактор

доктор технических наук С.В. Шаверин

Л 31004-386
055 (02)-80 722-80, кн. 2 2601000000

© Издательство "Наука",
1980 г.

ВВЕДЕНИЕ

Основным способом окускования мелких руд и концентратов, особенно в черной металлургии, является метод агломерации. Так, в 1937 г. этим способом окусковали около 1% мировой добычи железной руды, а в 1965 г. – 50%; производство агломерата за эти годы возросло с 5 млн. до 315 млн. т [1]. Однако агломерация испытывает возрастающую конкуренцию со стороны методов окомкования с последующим упрочняющим обжигом окатышей. Эти методы наиболее перспективны для тонких материалов (концентратов глубокого обогащения). В этом случае производство окатышей и их плавления в печах более эффективны, чем агломерата.

Темпы роста производства окатышей относительно высоки. В 1957 г. их мировой выпуск составил примерно 6 млн. т, в 1965 г. – 44,5 млн., в 1968 г. – 90 млн. [1, 2], а в 1975 г. – 175 млн. т [3].

В настоящее время мощности по производству агломерата в США составляют 30 млн. т, а по окатышам – около 60 млн. т (на начало 1974 г.).

В Канаде в 1975 г. произведено окатышей 27 млн. т, в Швеции и Норвегии – 12 млн., в Японии – 8 млн. т [3]. Выпуск окатышей в 1980 г. может достичь 30% мирового выпуска товарной руды против 6% в 1964 г. [1].

В последние годы в технологии получения окатышей наметилась новая существенная тенденция, заключающаяся в определенном отходе от высокотемпературных методов упрочнения. Принципиально отличные от них так называемые безобжиговые, или холодные, методы упрочнения обладают рядом крупных преимуществ. Их применение позволяет создать простое и дешевое оборудование, улучшить условия его службы и санитарно-гигиенические условия труда, существенно снизить капитальные затраты и стоимость передела при производстве окатышей.

Металлургические свойства безобжиговых окатышей и брикетов во многих случаях оказываются выше, чем обжиговых. Их производство экономически целесообразно как на крупных, так и на небольших установках, что открывает пути экономической переработки

руд мелких месторождений, пылей, шламов и других продуктов металлургического производства. Ряд методов безобжигового окускования уже освоен промышленностью или прошел стадию опытно-промышленной проверки.

Однако и до сего времени вопросы теории и существующие методы безобжигового упрочнения металлургических шихт детально не освещены, что является одной из причин неоправданно медленного их внедрения в промышленную практику. Настоящей работой авторы надеются способствовать научной разработке основ и промышленному освоению методов безобжигового упрочнения металлургических шихт.

Глава 1

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Все методы безобжигового окускования предусматривают применение вяжущих веществ. Введение вяжущих в шихту и создание оптимальных условий для их твердения позволяют реализовать процесс упрочнения при относительно низких температурах. Достоинства и недостатки безобжиговых методов, их технико-экономические возможности зачастую определяются именно характеристикой применяемых вяжущих веществ и тем, насколько полно были использованы их потенциальные возможности.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЯЖУЩИХ

Определение и классификация

Обычное определение вяжущих как порошкообразных минеральных веществ, образующих при смешении с водой (затворении) пластичную, удобную для формования массу, которая со временем затвердевает в прочное камневидное тело [4], не учитывает многообразия и значительной роли жидких фаз, участвующих в создании отвердевающих композиций.

Более точны предложенные М.М. Сычевым определение и классификация вяжущих в зависимости от причин их отвердевания [5]. В соответствии с работой [5] вяжущие делятся на упрочняющиеся в результате химических, физико-химических или физических превращений. Однако на практике часто трудно выделить основной вид превращений, обеспечивающий отвердевание затворенных композиций, т.к. параллельное развитие получают несколько процессов. По мнению некоторых исследователей, решающую роль главной "движущей силы" процессов твердения играет химическое взаимодействие между жидкими и твердыми компонентами исходной суспензии [6].

Наиболее полным, на наш взгляд, является определение вяжущих веществ, данное Н.Ф. Федоровым: "вяжущими веществами следует называть композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа твердое-жидкое, компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуя пластичную удобообрабатываемую массу, превращающуюся при определенных условиях в прочное камневидное тело" [7]. Эта формулировка в

равной степени подчеркивает многообразие и существенное значение как твердой, так и жидкой фаз, входящих в состав вяжущих композиций.

По Н.Ф. Федорову, все вяжущие в зависимости от степени дисперсности делятся на две группы: на основе коллоидно-дисперсных систем (суспензий) – цементы; на основе молекулярно-дисперсных систем (растворов) – связки. Вяжущие-связки немногочисленны и не нашли столь широкого распространения, как цементы, поэтому далее нами не рассматриваются.

Цементы в зависимости от химической природы дисперсионной среды делятся на две группы: на основе воды и на основе неводных растворителей. Цементы на основе неводных растворителей, в том числе и органического происхождения (смола, пеков, дегтя, сульфитно-спиртовой барды и др.), имеют подчиненное значение в металлургии, так как обычно дороги, дефицитны и не обеспечивают необходимой термической стойкости образцов.

Наибольшее применение в качестве вяжущих получили цементы, в которых дисперсионная среда представлена водой или водными растворами солей, кислот и гидроокисей, а дисперсная фаза состоит из солей и окислов различных соединений или металлов. При этом возможно практически любое сочетание дисперсионных сред и дисперсных фаз. Эти же сочетания используются и для безобжигового окускования металлургических шихт. При этом наибольшее распространение при безобжиговом окусковании получили вяжущие гидравлического твердения. В последних дисперсионная среда представлена водой, а дисперсная фаза – солью. Эта дисперсная фаза обычно и называется цементом. Наилучшие условия для твердения гидравлических цементных связей создаются при их хранении в воздушно-влажной среде.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ И МАСШТАБЫ ПРОИЗВОДСТВА ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ЦЕМЕНТНЫХ СВЯЗОК

Портландцемент [8–12] представляет продукт тонкого измельчения клинкера, получаемого спеканием сырьевой смеси определенного химического состава. В настоящее время под общим понятием "портландцемент" подразумевается группа вяжущих, свойства которых в зависимости от состава клинкера меняются в широких пределах. Обычное содержание основных окислов, входящих в состав клинкера, %: CaO – 64–67; SiO_2 – 21–25; Al_2O_3 – 4–8; Fe_2O_3 – 2–4; MgO – 0,5–0,6; $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,5–1,0.

Окислы при обжиге образуют ряд минералов, основными из которых являются алит C_3S (42–60%), белит C_2S (15–35%), трехкальциевый алюминат C_3A (5–14) и алюмоферриты кальция, изменяющие состав от $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ до C_4AF (10–16%)¹. Их подразде-

ляют на силикатные ($\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S}$) и на плавни (C_3A и C_4AF), соотношение между которыми колеблется от 75–25 до 82–18. Подчиненное значение имеют другие минералы, например свободные окислы кальция, магния и т.п.

Минералогический состав клинкера и вводимые в него при измельчении добавки являются одним из основных факторов, определяющих скорость химических реакций, время, необходимое для получения высокой механической прочности, и другие технические свойства затвердевших композиций. В табл. 1.1 приводится предложенная С.Д. Окорочковым классификация цементов по минералогическому составу. Действующим в СССР стандартом разрешается без изменения названия "портландцемент" вводить при помоле до 15% гидравлических (активных минеральных, например трепела, опоки) или 10% инертных добавок. Кроме того, портландцемент содержит до 4,5% гипса, выполняющего роль замедлителя сроков схватывания цементного теста. Это необходимо для производства строительных работ, а при безобжиговом окусковании добавка гипса может быть исключена.

Портландцемент, вырабатываемый в СССР, делится на марки (400, 500, 550, 600), характеризующие минимальный предел прочности при сжатии (в кгс/см²) стандартных образцов (1 ч. портландцемента и 3 ч. вольского нормального песка), испытанных после 28 дней хранения во влажной атмосфере [13].

При длительном хранении в неплотной таре портландцемент поглощает на воздухе влагу и углекислый газ, что приводит к понижению его прочности: через 1–2 месяца – на 10%, через 3 месяца – на 17 и через год – на 40% [14]. Механические свойства цемента при хранении его в закрытой таре также ухудшаются [15]. Однако при хранении клинкера (по крайней мере в течение года) его вяжущие свойства при последующем измельчении не ухудшаются [16, 17].

Разновидностью портландцемента является быстротвердеющий портландцемент (БТЦ).

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) характеризуется интенсивным нарастанием прочности на сжатие: через сутки не ниже 200 кгс/см², через трое суток 300 кгс/см² (особобыстротвердеющий (ОБТЦ) портландцемент – 250 и 400 кгс/см²). Повышенная механическая прочность БТЦ в первые сроки твердения достигается подбором минералогического состава клинкера, повышением тонкости его помола, введением необходимых количеств гипса и других добавок. Клинкер оптимального состава содержит 6–7% гипса и более 60% $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$, из которых на долю C_3S приходится 50–53%, а C_3A – 8–10%. Помолом такого клинкера до удельной поверхности порядка 3500 см²/г получают стандартный БТЦ, а до удельной поверхности 4000–4500 см²/г – ОБТЦ. Введение в клинкер БТЦ до 1% CaCl_2 значительно повышает суточную прочность цемента, но одновременно ускоряет падение его активности при хранении. Для ее поддержания в течение длительного

¹ В соответствии с принятыми сокращениями для CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO и т.д. введены обозначения С, S, А, F и т.д.

Таблица 1.1

Классификация портландцементов по их минералогическому составу

Портландцемент	Минералы-силикаты	
	C_3S/C_2S	C_3S
Нормальный	4-1	60-37
Алитовый	> 4	> 60
Белитовый	< 1	< 37
Алюминатный	4-1	60-37
Алюмоферритовый	4-1	60-37
Алито-алюминатный	> 4	> 60
Алито-алюмоферритовый	> 4	> 60
Белито-алюминатный	< 1	< 37
Белито-алюмоферритовый	< 1	< 37

времени (до 3 месяцев) в клинкер при помоле вводят ~ 0,2% мыла-нафта. Гидравлические добавки к БТЦ понижают его прочность.

БТЦ можно получать и из клинкера обычного минералогического состава, содержащего не менее 50% C_3S , помолом его до удельной поверхности 4000-5000 $см^2/г$ при добавках гипса более 6-7%.

Стоимость БТЦ не превышает стоимости обычного (рядового) цемента.

Шлакопортландцемент (ШПЦ) является продуктом совместного или раздельного помола портландцементного клинкера, гранулированного доменного шлака и гипса. Шлак в готовом продукте составляет 30-70%, гипс - до 5%. Допускается также замена части шлака (не более 15%) гидравлическими добавками. При содержании шлака в смеси более 70% получают шлаковый цемент [8-10, 19]. Экономическая эффективность использования доменного шлака в производстве ШПЦ значительна. Его применение увеличивает приблизительно на 15% производительность обжиговых печей, снижает на 10-15% расход топлива при обжиге клинкера. Шлакопортландцемент на 40-50% дешевле портландцемента (табл. 1.2).

При твердении ШПЦ в первую очередь взаимодействует с водой портландцементная составляющая. Выделяющаяся при этом известь образует насыщенный раствор и действует как щелочной возбудитель алюминатной и силикатной частей шлака. В результате они гидратируются с выделением гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. Вводимый в ШПЦ гипс действует как сульфатный возбудитель твердения шлака, поэтому его добавки в ШПЦ несколько больше обычных. Все же это вяжущее медленно твердеет, в связи с чем для него установлены нормативы по пределу прочности при сжатии и изгибе только через 28 сут. Повышение температуры при

ву, % [18]

Минералы-плавни				
	C_2S	C_3A/C_4AF	C_3A	C_4AF
	15-37	1,5-0,4	15-7	10-18
	<15	1,5-0,4	15-7	10-18
	>37	1,5-0,4	15-7	10-18
	15-37	>1,5	>15	<10
	15-37	<0,4	<7	>18
	<15	>1,5	>15	<10
	<15	<0,4	<7	>18
	>37	>1,5	>1,5	<10
	>37	<0,4	<0,7	>18

условии достаточной влажности ускоряет твердение ШПЦ. Активность их при водотепловой обработке при 90-100°C возрастает в 2-3 раза, а при автоклавировании под давлением в 8-15 атм - в 3-4 раза [20].

ШПЦ размалывается примерно до той же степени (~3000 $см^2/г$), что и портландцемент. Однако повышение тонкости помола ШПЦ оказывается более эффективным. Он более приспособлен для длительного хранения, чем обычный, его механические свойства при

Таблица 1.2

Оптовые цены на цемент различных типов и марок, руб/т (цены 1967 г. для первого пояса)*

Тип цемента	Марка			
	300	400	500	600
Портландцемент с добавками				
> 5%	-	13,5	15,6	17,7
< 5%	-	14,8	17,1	19,5
ШПЦ обыкновенный и магнезиальный	9,4	11,0	12,5	-
Глиноземистый портландцемент	-	87,0	99,6	112,7

*Прейскурант № 06-01. М.: Изд-во Госкомитета цен при Госплане СССР, 1966.

6-месячном хранении в открытой таре ухудшаются всего на 3-15%. Выпускаются ШПЦ марок 300 и 400.

Разновидностью ШПЦ является быстротвердеющий шлакопортландцемент.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент отличается от рядового меньшим содержанием доменного шлака. Его обычный состав, %: клинкер - 50-60, гранулированный шлак - 40-50, гипс - 4-5.

Получение быстротвердеющего ШПЦ основано на совместном и более тонком помоле портландцемента и гранулированного доменного шлака (до удельной поверхности 4500-5500 см²/г). Это обеспечивает получение вяжущего высокой активности, не уступающей активности исходного портландцемента. Однако она резко падает при хранении (на 30% через месяц и более чем в 2,5 раза через полгода).

Стоимость быстротвердеющего ШПЦ лишь немногим превышает стоимость рядового ШПЦ.

В последние годы для производства ШПЦ и шлаковых цементов, помимо доменных, рекомендованы и другие типы шлаков. В промышленных условиях получен быстротвердеющий ШПЦ М400, состоящий из 50% портландцемента и 50% гранулированных магнетитно-железистых шлаков медно-никелевых производств [21]. Шлаковый цемент М150 изготовлен из никелевых шлаков при их активизации добавками щелочи натрия, соды и извести [22]. Показана также возможность использования в качестве активной минеральной добавки отвалных шлаков медеплавильного производства.

Пуццолановые портландцементы изготавливаются из клинкера обычного минералогического состава с обязательным введением при помоле не менее 25-30% гидравлических добавок (трепела, диатомита, трасса и др.) и гипса, с тем чтобы содержание SO₃ в цементе не превышало 3% [8]. Пуццолановый портландцемент твердеет медленнее, чем обычный, поэтому изделия на его основе должны находиться во влажной среде в течение более продолжительного времени. Прочность его при длительном хранении понижается быстрее, чем портландцемента, вследствие большей гигроскопичности гидравлических добавок, поглощающих влагу из воздуха, что вызывает частичную гидратацию вяжущего. Ускорение твердения пуццоланового портландцемента путем водотепловой обработки дает больший эффект, чем для портландцемента. Тонкость помола этого типа вяжущего примерно такая же, как и портландцемента.

По механической прочности пуццолановые цементы делятся на четыре марки (200, 300, 400, 500). Стоимость его ниже, чем рядового портландцемента, на 20-30%.

Глиноземистый цемент характеризуется следующим содержанием главных окислов, %: Al₂O₃ - 35-55, CaO - 35-45, SiO₂ - 5-10, Fe₂O₃ - 0-15 [8]. Он является быстротвердеющим гидравлическим вяжущим, дает через 1 сут 70%, а через 3 сут - 100% конечной прочности. Введение в состав глиноземистого цемента 10-20% гранулированного шлака не снижает его качества.

Твердение глиноземистого цемента сопровождается интенсивным выделением тепла (за первые сутки 70-80% всего количества). Портландцементу для этого требуется 7 сут. Тепловыделение вызывает быстрое повышение температуры, которое влечет за собой образование термических напряжений и появление трещин, особенно в массивных изделиях. По указанной причине изделия на глиноземистом цементе не подвергают ускоренным методам твердения, характеризующимся еще более интенсивным тепловыделением. Это обстоятельство наряду с дефицитностью и высокой стоимостью, превышающей стоимость портландцемента в несколько раз, является одной из основных причин, сдерживающих применение глиноземистого цемента.

Темпы роста производства цемента в СССР характеризуются следующими цифрами: 1968 г. - 87,5 млн. т; 1976 г. - 125 млн; 1980 г. - 143-146 млн. т (плав) [23].

Промышленность в основном выпускает портланд- и шлакопортландцемент, которые в общем объеме производства составляют более 90%, в том числе ШПЦ 27% (на 1970 г.). Предполагается, что к 1980 г. удельный вес портландцемента несколько возрастет и составит 68%, а доля ШПЦ снизится до 24,5% [24]. Возрастает также выпуск высокопрочного и особобистротвердеющего портландцемента - 9 млн. т в 1980 г. [25]. Намечается существенно улучшить активность цементов, которая к 1980 г. повысится до 415 кгс/см². Ставится задача аттестовать Знаком качества общестроительные виды цемента - портландцемент марок 400 и 500 [24]. Предполагается, что в ближайшее время можно получить портландцемент М1000 [26].

В производстве цемента прослеживается явная тенденция к усилению концентрации производства [27]:

	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1973 г.
Производительность предприятия, тыс. т/год	580	848	1049	1296

В 1973 г. более 40% цемента выпускалось на предприятиях мощностью более 2 млн. т. Увеличение мощности предприятия приводит к существенному снижению капитальных затрат [27]:

Производительность завода, млн. т	0,4	0,7	1,0	1,5
Удельные капитальные затраты, руб/т	37,17	28,53	25,08	22,39
Производительность завода, млн. т	2,0	3,0	4,5	5,0
Удельные капитальные затраты, руб/т	21,05	19,71	19,03	18,63

Оптимальным по суммарным затратам является завод мощностью 2,5 млн. т цемента в год. При наличии весьма мощного единичного

оборудования эта производительность при мокром способе получения цемента может быть обеспечена двумя печами 7×230 м. Себестоимость клинкера на крупных предприятиях составляет 6,85–8,26 руб., а себестоимость цемента – 8,36–9,66 руб., т.е. гораздо ниже оптовой цены [27].

Строительство лишь одной печи для производства цемента позволит обеспечить потребность в портландцементном вяжущем любого самого крупного предприятия по производству безобжиговых окатышей.

Известь является местным вяжущим веществом и достаточно широко применяется в строительстве. Используется обычно в качестве вяжущего в автоклавных способах производства безобжиговых окатышей и брикетов, причем для этих целей применяют строительную воздушную известь, т.е. продукт, получаемый из известковых и известково-магнезиальных пород обжигом их до возможно полного удаления углекислоты и состоящий преимущественно из окиси кальция. Содержание примесей глины, кварцевого песка и т.п. в карбонатных породах не должно превышать 6–8%. При большем количестве этих примесей в результате обжига получают медленно твердеющую гидравлическую известь [12].

Различают следующие виды воздушной извести: 1) негашеную комовую, 2) негашеную молотую, 3) гидратную (пушонку), 4) известковое тесто. При безобжиговом окусковании используют три первых вида воздушной извести. Известь негашеная комовая представляет смесь кусков различной величины, а известь негашеная молотая – продукт тонкого измельчения комовой извести. Гидратная известь – высокодисперсный сухой порошок, получаемый гашением комовой или молотой негашеной извести минимально возможным количеством воды, обеспечивающим переход окисей кальция и магния в их гидраты. При получении известкового теста количество воды для гидратации берется таким, чтобы тесто содержало 50–55% гидратов окисей кальция и магния и 50–45% механически и адсорбционно связанной воды.

До недавнего времени воздушную известь применяли только в негашеном виде. В 30-х годах В.И. Смирнов предложил применять известь в тонкоизмолотом негашеном виде. Он, а затем Б.В. Осин показали, что при определенных условиях возможно гидратное твердение негашеной извести, т.е. твердение при взаимодействии с водой с образованием сростка гидрата окиси кальция аналогично тому, как это имеет место при гидратации цемента. Условия нормального процесса гидратационного твердения извести сводятся к следующему [28].

1. Применение извести тонкого помола, что исключает перегрев материала, кипение воды и разрыхление структуры схватывающихся новообразований.

2. Соблюдение определенного водоизвесткового отношения, так как недостаток воды приводит к быстрому разогреву смеси, парообразованию и разрыхлению структуры, а избыток ее – к возникновению несхватывающейся рыхлой массы.

3. Отвод тепла или использование других приемов, не допускающих разогрева твердеющей смеси. Для этого понижают температуру гидратации примерно до нуля, применяют охлажденную воду, частично гасят известь перед ее применением, используют добавки – замедлители гидратации (ССБ, СДБ и др.).

4. Прекращение перемешивания растворной смеси на определенном этапе с целью сохранения возникшей кристаллизационной структуры твердения.

Качество извести в основном оценивается по содержанию в ней свободных окисей кальция и магния (активности извести). Известь, предназначенная для производства автоклавных изделий, не должна содержать более 5% окиси магния, так как малоактивная окись магния гидратируется с увеличением объема в уже затвердевшем известковом камне, что может привести к его деформации и разрушению. Условиям автоклавной обработки отвечает негашеная кальциевая известь, которую делят на три сорта, содержащих соответственно не менее 90, 80 и 70% суммарного количества окисей кальция и магния.

Кроме того, известь по скорости гашения разделяют на быстрогасящуюся (не более 8 мин), среднегасящуюся (не более 25 мин) и медленногасящуюся (не менее 25 мин). За скорость гашения принимают время от момента смешивания порошка извести с водой до момента достижения максимальной температуры и начала ее снижения.

Стоимость извести сопоставима со стоимостью связок портландцементного типа, например цена комовой негашеной извести составляет для I сорта 13 руб. 80 коп. [29]. Для получения автоклавных окатышей используют обычно известь I сорта.

В процессах безобжигового окускования известь имеет меньшие перспективы использования, чем вяжущие портландцементного типа. Это цемент, явные вяжущие свойства которого проявляются лишь в условиях автоклавной обработки (гидросиликатное твердение) или при взаимодействии с углекислым газом (карбонатное твердение).

Использование извести ухудшает санитарно-гигиенические условия труда. Кроме того, ее получают на сравнительно небольших установках, максимальная годовая производительность которых не превышает 150 тыс. т. Это обуславливает капитальные затраты, которые выше затрат на производство портландцементов на современных предприятиях примерно в 1,5 раза [12].

Известь – более дефицитный, чем портландцементы, продукт. Так, ее общее производство в США в 1974 г. составило 21–22 млн. т [30] при объеме производства цемента порядка 80 млн. т.

Помимо гидравлических цементных связок имеется группа цементов так называемого воздушного твердения, набирающих наибольшую прочность на воздухе (гипсовые, магнезиальные цементы и др.). Эти вяжущие производятся в ограниченных количествах и используются при безобжиговом окусковании лишь в отдельных случаях. Характеристики таких цементов даются при рассмотрении специальных методов окускования (см. гл. 6).

К настоящему времени наиболее разработана теория твердения портландцементов. Основные положения этой теории, рассматриваемой ниже, применимы также к анализу процессов упрочнения других видов гидравлических вяжущих.

Механизм и кинетика

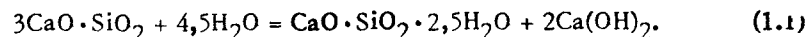
Твердение портландцемента является следствием физико-химических процессов, протекающих в системе соль-вода, компонентами которых являются CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaSO_4 , H_2O и др.

Относительно механизма взаимодействия вяжущих с водой существуют две основные точки зрения.

В согласии с так называемой коллоидной теорией Михаэлиса (1892 г.) в результате проникновения воды в поверхностные слои частиц вяжущего и гидролитической диссоциации безводных силикатов кальция образуется коллоидная масса из мельчайших частиц гидрата. Твердение обусловлено уплотнением набухающих масс геля. Гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации, не обладают точным стехиометрическим составом. По мере адсорбции растворенной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ соотношение C/S в геле увеличивается [31].

По кристаллизационной теории Ле-Шателье (1881 г.) в результате растворения в воде безводных или частично гидратированных веществ и их реакции с водой возникает гидратное соединение. Исходное вяжущее переходит из более растворимого в менее растворимое состояние. Раствор оказывается пересыщенным по отношению к новообразованиям, что приводит к их выпадению из жидкой фазы. В результате одновременно совершающихся процессов растворения и кристаллизации при помощи небольшого количества жидкости масса исходного сыпучего материала превращается в кристаллический сросток менее растворимого продукта. Механическая прочность последнего определяется силами сцепления зерен между собой [32]. Схема Ле-Шателье, в частности, хорошо объясняет явления, происходящие при гидратации гипса. Применительно к процессам твердения портландцемента она разделяется некоторыми современными зарубежными исследователями [33].

А.А. Байков (1923 г.) использовал рациональные стороны обеих концепций, создав коллоидно-химическую теорию твердения гидравлических вяжущих [34]. Его теория разработана применительно к твердению портландцемента. Согласно А.А. Байкову, химические превращения, происходящие при затворении, могут быть выражены следующим уравнением:



Однокальцевый гидросиликат в воде весьма слабо растворим и долгое время остается в коллоидном состоянии, однако постепенно перекристаллизовывается, а затем уплотняется и упрочняется

за счет связывания воды в результате химической реакции. Наличие кристаллов гидросиликатов кальция получило прямое подтверждение.

Так, при исследовании гидратированных образцов под электронным микроскопом отчетливо видны характерные кристаллы гидросиликатов кальция, которые составляют большую часть гелеобразных новообразований [35].

На основании более поздних работ [36, 37] можно считать, что при взаимодействии портландцемента с водой образуются гидросиликаты переменного состава, имеющие тенденцию к переходу в $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гидроокись кальция, по А.А. Байкову, переходит в раствор до его насыщения, а затем она, не растворяясь, образует коллоидный раствор. Как вещество заметно растворимое, она в дальнейшем постепенно перекристаллизовывается. Однако последние исследования, например [38], показывают, что продуктом гидратации является не гидроокись, а так называемый квазигидрат окиси кальция, который представляет, по-видимому, твердый раствор или прорастание фаз $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CSH . Содержание квазигидрата соответствует количеству $\text{Ca}(\text{OH})_2$, следующему из стехиометрии реакции гидратации силикатов кальция. В его состав за счет сорбционных процессов может входить до 30% Fe_2O_3 .

Содержащийся в портландцементе белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, по-видимому, не гидролизует, хотя это термодинамически возможно, а лишь гидратируется с образованием $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^1$.

Явления, в результате которых цементное тесто приобретает связность и прочность и превращается в твердое монолитное тело, носят, по А.А. Байкову, чисто физико-механический характер. Химические процессы завершаются почти нацело уже через несколько часов (не более суток) после затворения вяжущего с образованием непрочной рыхлой массы. Превращение ее в камневидное тело происходит в основном в течение следующих нескольких дней или недель за счет образования кристаллического сростка гидроокиси и гидросиликатов кальция. Период кристаллизации наиболее длителен и характеризуется незначительным выделением тепла.

В согласии с А.А. Байковым, при затворении вяжущего водой имеется так называемый подготовительный период, в котором происходит образование насыщенного раствора. Разогревание смеси в этот момент незначительно, так как процесс растворения эндотермичен. Лишь по достижении насыщения цементное тесто за счет тепла реакции гидратации начинает быстро разогреваться.

В зависимости от условий (минералогического состава, количества воды и добавок, температуры, перемешивания и др.) интенсивность и моменты окончания отдельных периодов (подготовитель-

¹ Термодинамический анализ возможных взаимодействий при гидратации портландцемента рассмотрен ниже.

ного, бурной химической реакции, перекристаллизации) могут значительно меняться.

П.А. Ребиндер [39, 40] развил взгляды А.А. Байкова представлениями о самопроизвольном диспергировании зерен порландцементов и коагуляционном структурообразовании в системе цемент-вода. Согласно его теории вода, адсорбируясь на поверхности гидрофильных цементных частиц, проникает в микротрещины и расклинивает их. Расклинивающие силы особенно велики, если вводятся ПАВ, легко адсорбирующиеся на твердой фазе (сульфитно-спиртовая барда, глюкоза и др.), которые снижают поверхностное натяжение твердого вещества, уменьшают силы сцепления между частицами и облегчают проникновение воды в микротрещины. В результате происходит раскалывание зерен по слабым местам и дефектам кристаллической решетки, т.е. пептизация – самопроизвольное диспергирование и образование коллоидных частиц. Наряду с адсорбционной возможна также и химическая пептизация. Она вызывается процессом гидратации по микротрещинам, сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы, что приводит к появлению внутренних напряжений, диспергирующих вещество.

Возникающая коагуляционная структура является тиксотропией (обратимой), т.е. после механического разрушения самопроизвольно восстанавливается и приобретает первоначальную прочность. Тиксотропность коагуляционной структуры обусловлена тем, что в этот момент сцепление коллоидных частиц обеспечивается лишь силами ван-дер-ваальсового взаимодействия. Со временем при продолжающейся пептизации вяжущего структура упрочняется за счет увеличения числа коллоидных частиц. Коагуляционное структурообразование, по П.А. Ребиндеру, есть физико-химическое выражение процесса схватывания порландцемента.

Ряд положений, высказанных А.А. Байковым и П.А. Ребиндером, подтвержден экспериментально. В частности, установлено, что кристаллизационному срастанию должен предшествовать процесс коагуляции на близком расстоянии [41]. На примере $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ показано, что величина микронапряжений поддается регулированию. Она растет с уменьшением водотвердого отношения (В/Т) и размеров частиц, снижается при введении наполнителей (SiO_2), кристаллических затравок (гидроокиси магния) или электролита ($CaSO_4$).

Подтверждены представления А.А. Байкова и П.А. Ребиндера о гидратации как о процессе, сопровождаемом образованием коллоидной промежуточной фазы с высоким значением поверхностной энергии [42]. Однако точка зрения А.А. Байкова о том, что гидратация цемента происходит в твердой фазе, многими исследователями не разделяется. Ряд возражений против нее, высказанных Ю.М. Буттом и Л.Н. Рашковичем [43], представляются хорошо аргументированными. Эти авторы считают, что после (параллельно) диспергации вяжущее переходит в раствор, а из него выпадают менее растворимые новообразования. Связывание растворенных компонентов в новообразования приводит к дальнейшему растворению клинкерных

минералов. Возникшие в большом количестве мелкие кристаллы новообразований начинают расти. В результате исходная малопрочная коагуляционная структура упрочняется за счет появления кристаллических мостиков между зернами и срастивания их непрерывно кристаллизующимся веществом.

В последнее время в ряде работ развивается точка зрения, при- миряющая топохимический (твердофазный) и кристаллизационный (растворный) механизмы взаимодействия вяжущих с водой. При этом указывается, что один механизм не может описать твердения различных вяжущих, а при твердении порландцемента реализуются оба механизма [44]. Отмечается большое количество общих моментов в теориях Ле-Шателье и Михаэлиса [45].

При изменении температуры рассмотренные закономерности гидратации в основном сохраняются, отличия не носят принципиального характера.

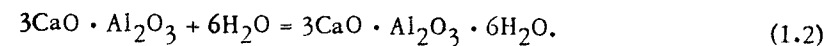
При переходе на более высокие уровни изотермического режима твердения цементов существенно сокращается продолжительность индукционного (подготовительного, по А.А. Байкову) периода [46], а скорость тепловыделения dQ/dr при гидратации возрастает, сокращается и время достижения максимальных значений dQ/dr [47].

Температура среды твердения, °C	20	40	60	80	100–174
Время достижения dQ/dr_{max} , ч	12	4	3	2,5	2,0

Состав новообразований в образцах, твердеющих при повышенных температурах, существенно не отличается от фиксируемого в условиях обычных температур [48].

Известное влияние на рассмотренный механизм и кинетику гидратации порландцемента оказывают алюминаты и гидроферриты кальция.

Трехкальциевый алюминат по механизму гидратации заметно отличается от C_3S [49–51]. При затворении тонкоизмельченного порошка C_3A в дистиллированной воде, взятой с большим избытком, уже через несколько минут при комнатной температуре в значительном количестве появляются гексагональные пластинчатые кристаллы. Они хорошо видны среди гелеобразных новообразований в чистых минералах и в глиноземистом цементе как в световом, так и в электронном микроскопах [35]. Их состав отвечает формулам C_4AH_{19} и C_4AH_{13} [52]. Со временем гексагональные пластинки переходят в кубические кристаллы, отвечающие по составу C_3AH_7 . Переход в зависимости от наличия примесей, количества воды затворения, температуры и других факторов может завершаться в сроки от нескольких дней до нескольких месяцев. Упрощенно процесс гидратации трехкальциевого алюмината можно представить следующим образом:

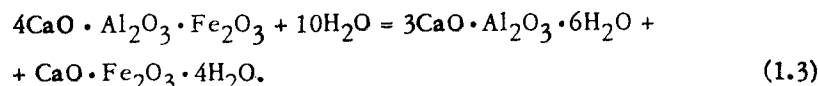


Изменение температуры неоднозначно влияет на скорость гидратации C_3A [52, 53]. На начальном этапе, сразу после затворения,

повышение температуры увеличивает скорость гидратации, но при 20–30°C реакция через некоторое время резко замедляется. Такая закономерность объясняется тем, что гидратация прекращается, после того как в растворе достигается близкое к равновесному молярное отношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$. При более высоких температурах это отношение достигается быстрее. Если при 22°C оно через 30 мин составляет 8,85, а через трое суток – 2,92, то при 40°C через 2 мин гидратации оно равно 7,47, а через 2г – 3,34 [52]. Замедляют гидратацию и экранирующие пленки $\text{Al}(\text{OH})_3$ [53]. Повышение температуры сдвигает состав гидроалюминатов в сторону образования менее водных соединений [54, 55].

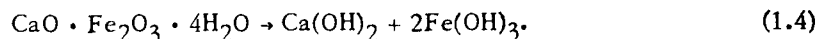
Механизм гидратации C_3A различен также для поверхностного слоя и объема минерала [56], что существенно лишь при гидратации весьма дисперсных вяжущих, не применяемых пока в металлургии.

Механизм гидратации алюмоферритов кальция изучен недостаточно¹. Обычно полагают, что он сводится к гидролизу с образованием гидроферритов кальция и трехкальциевого гидроалюмината



Авторы [58] считают, что первоначально гидратация протекает с гидролитическим отщеплением гидрогемита C_4FH_4 и образованием гексагональных пластинок гидроалюминатов кальция C_4AH_{19} (в избытке воды) или $\text{C}_4\text{AH}_{12-13}$ (в тесте). Как и при гидратации C_3A , гексагональные кристаллы затем медленно перекристаллизуются в кубические, отвечающие по составу C_3AH_6 . Петрографические исследования продуктов гидратации C_4AF указывают на возможность изоморфного внедрения ионов Fe^{3+} в решетку гидроалюминатов кальция. В результате при температурах около 0°C образуются твердые растворы $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})\text{H}_{13}$. При 20–25°C они распадаются с образованием другой серии твердых растворов – $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$ [59].

В благоприятных условиях проходит более полный гидролиз алюмоферритов кальция с образованием гидроокисей кальция и железа, так как разложению подвергается гидрогемит [60]:



В последних исследованиях показано, что процессу гидратационного твердения C_4AF свойственны те же закономерности, что и твердению C_3A . В обоих случаях нарастание пластической прочности происходит неравномерно, в два этапа, обнаруживается оптимум прочности по дисперсности. Однако абсолютные значения конечной прочности твердеющих суспензий C_4AF значительно выше, чем C_3A , и фазовые превращения гидратных новообразований не сопро-

¹ Подробнее о гидроферритах см. в работе [57].

Рис. 1.1. Скорость гидратации различных клинкерных минералов [18]

1 – C_3A ; 2 – C_4AF ; 3 – C_3S ; 4 – C_2S

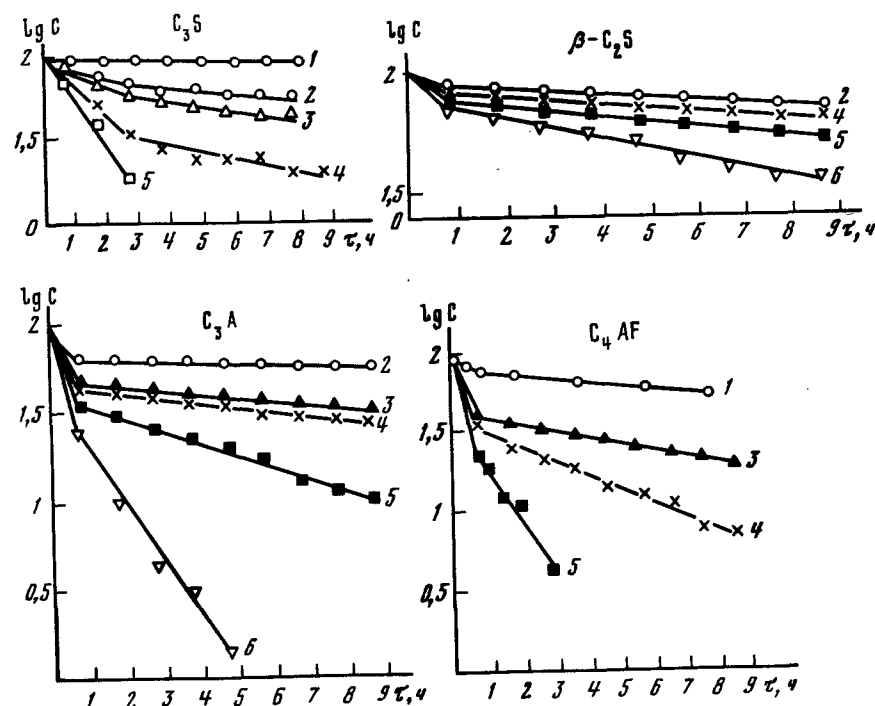
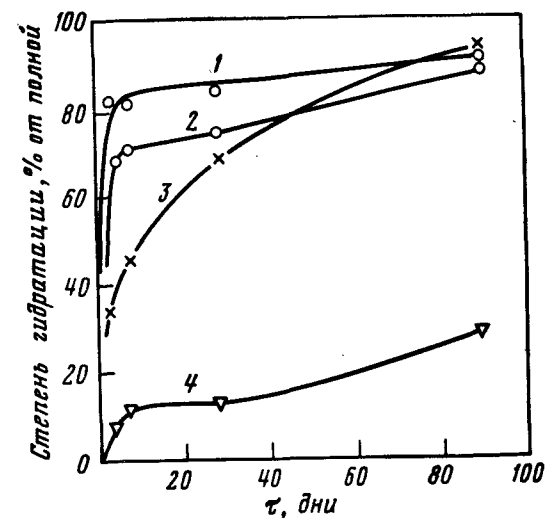
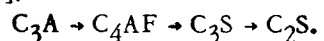


Рис. 1.2. Кинетика гидратации мономинеральных цементов при различных температурах

При $t, ^\circ\text{C}$: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100; 5 – 150; 6 – 200 [62]

воздаются таким резким понижением прочности. Повышение температуры гидратации C_4AF от 5 до $50^\circ C$ приводит к ускорению нарастания прочности в начальный период. При этом итоговая прочность структур твердения максимальна при $20^\circ C$ и минимальна при $50^\circ C$ [61].

Различный механизм гидратации отдельных составляющих портландцемента обуславливает неодинаковую скорость их взаимодействия с водой. Последняя уменьшается в следующем порядке [18, 62]:



Это, в частности, следует из данных рис. 1.1 и 1.2.

Влияние добавок

Влияние добавок на процессы твердения цемента может быть весьма существенным [34, 43, 63], но до сих пор единой точки зрения на механизм их действия нет.

А.А. Байков и Н.Н. Лямин [34] делят добавки на две группы – замедлители и ускорители процесса гидратации. В более поздних работах [43, 63] выделяют третью группу – добавки-ускорители процесса кристаллизации.

К замедлителям гидратации относят хорошо растворимые в воде соли, не вступающие во взаимодействие с цементом и продуктами его гидратации. Они, например $NaCl$, снижают концентрацию воды в растворе и тем самым в соответствии с законом действующих масс замедляют скорость гидратации. Это видно из следующего [34]:

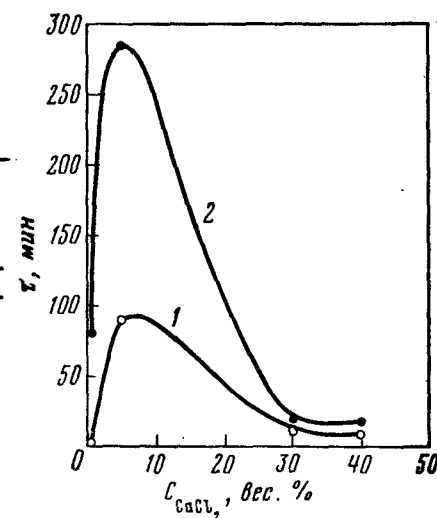
Количество $NaCl$ в растворе, %	Начало схватывания ¹	Конец схватывания
0,0	1 ч 35 мин	6 ч 20 мин
2,5	2 ч	7 ч 15 мин
5,0	2 ч 5 мин	8 ч
10,0	5 ч 35 мин	11 ч 10 мин
25,0	6 ч	14 ч

К добавкам – ускорителям гидратации А.А. Байков и Н.Н. Лямин относят соли, вступающие во взаимодействие с гидратом окиси кальция и образующие с ним новое, менее растворимое, чем

$Ca(OH)_2$, соединение. Вследствие этого ионы Ca^{2+} постоянно выводятся из зоны реакции, способствуя ускорению гидратации цемента (1.1.) К этой группе относятся сода (Na_2CO_3), шавелевокислый калий ($K_2C_2O_4$). При добавлении к воде 20% Na_2CO_3 начало схватывания портландцемента сокращается с 1 ч 40 мин до 5 мин,

¹ Условное время "начала" и "конца" схватывания определяется стандартным прибором Вика [11].

Рис. 1.3. Зависимость начала (1) и конца (2) схватывания от концентрации C_{CaCl_2} в воде затворения [34]



а конец – с 8 ч 45 мин до 15 мин [34]. Обширный класс добавок-ускорителей составляют хорошо растворимые в воде электролиты (в количестве до 0,5%). К ним относят $NaOH$, KOH , хлориды калия и магния, Na_2SO_4 и др.

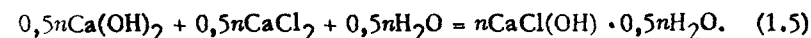
Добавки-ускорители процесса кристаллизации предложены в 1951 г. Ю.М. Буттом [43].

Кристаллическими затравками (0,5–3,0%) служат бой силикатного кирпича и других автоклавных известково-песчаных изделий, искусственные или природные кристаллические гидросиликаты и т. п. [43, 64, 65]. Эти добавки наиболее целесообразно применять при автоклавировании.

Действие некоторых широко применяемых добавок на процессы твердения портландцемента рассмотрено ниже.

Хлориды. Механизм действия большинства этих добавок-электролитов недостаточно выяснен. Их положительное влияние объясняют тем, что они повышают растворимость извести и уменьшают переход в раствор кремнезема, вызывают быструю коагуляцию коллоидных фаз цементного теста, значительно интенсифицируют процесс кристаллизации продуктов гидратации [66]. Наибольшее распространение из хлоридных добавок получил хлористый кальций. Его влияние на процессы твердения изучено достаточно полно и подробнее рассмотрено далее.

Добавки $CaCl_2$ в зависимости от его концентрации в растворе замедляют или ускоряют процессы схватывания цемента (рис. 1.3). Из данных рисунка следует, что процесс схватывания ускоряется в концентрированных растворах $CaCl_2$ и замедляется в слабых. Подобное влияние хлористого кальция на процессы твердения А.А. Байков объясняет следующим образом. В слабых растворах $CaCl_2$ не реагирует с $Ca(OH)_2$, что замедляет скорость схватывания. В концентрированных растворах он образует с $Ca(OH)_2$ малорастворимое соединение – хлорокись кальция, что ускоряет схватывание:



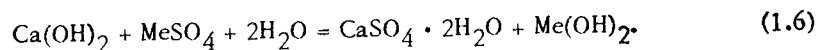
Однако при любой концентрации $CaCl_2$ его добавки повышают прочность гидратированных цементных образцов. Это объясняется

тем, что по мере гидратации содержание воды в растворе понижается и соответственно возрастает концентрация CaCl_2 , достигая величин, при которых начинается образование хлорокиси кальция, что резко ускоряет дальнейший процесс гидратации.

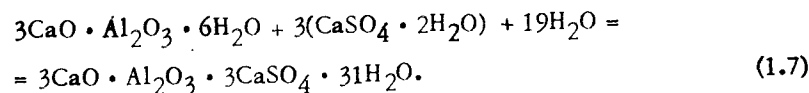
В позднейших исследованиях образование соединений типа хлорокиси кальция не подтверждено [67]. Более точно состав возникающих соединений отвечает $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot (12-16) \text{H}_2\text{O}$ [68, 69]. Выход гидросиликатов кальция при этом увеличивается, их состав сдвигается в сторону образования более основных, чем CSH(B) , соединений типа C_2SH_2 [69].

Хлористый кальций взаимодействует также с гидроалюминатами кальция, образуя в своих концентрированных растворах (4,5-6,0 N) высокохлоридный гидроалюминат ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), а в менее концентрированных появляется низкохлоридный гидрохлоралюминат $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [70, 71]. Лимитирующей стадией взаимодействия C_3A и CaCl_2 является диффузия в пленке [72]. Повышение температуры гидратации стимулирует образование $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Однако введение хлористого кальция при автоклавной обработке торомозит гидратации C_3S и полностью предотвращает образование кристаллических гидратированных силикатов $\alpha = \text{C}_2\text{SH}$ и $\text{C}_3\text{SH}_{1,5}$ [73].

Сульфаты. Эти добавки ускоряют процесс твердения цемента за счет обменных реакций, в которых связывается гидроокись кальция и образуется гипс [74]. Если наряду с гипсом появляются легко-растворимые гидроокиси натрия, калия и других, то они, как показано далее, дополнительно ускоряют твердение:



Наиболее широкое распространение из сульфатных добавок получил гипс. При гидратации цемента он взаимодействует с трехкальциевым гидроалюминатом:



Образующийся гидросульфалюминат (этtringит) в воде и растворе известен малорастворим, поэтому легко выделяется даже при малых концентрациях аниона SO_4^{2-} уже в первые часы после затворения, в момент структурообразования [75].

По данным [76] в арито-алюминатных клинкерах гипс через 10 мин связывает 47% алюминатных ионов. В высокоалюминатных цементах образование гидросульфалюмината происходит мгновенно, но вследствие высокого пересыщения он весьма дисперсен и блокирует поверхность от дальнейшей гидратации, что наблюдается примерно в течение 5 ч [8, 72]. Гидросульфалюминат, первоначально образующийся в виде тонкоигольчатых кристаллов, после связывания сульфата кальция переходит в низкосульфатную форму $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с кристаллами в виде гексагональных пластинок [8].

Помимо трехкальциевого алюмината гипс вступает во взаимодействие с алюмоферритами кальция, образуя твердые растворы гидросульфалюминатов и гидросульфалюминатов кальция, отвечающих составу $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При гидратации в водных суспензиях трехсульфатная форма этих соединений образуется при молярном отношении гипса к C_4AF , равном более четырех, а при отношении менее четырех образуется моносульфатная форма [77]. Гидросульфалюминаты и гидросульфалюминаты отличаются малой стойкостью и разлагаются при воздействии повышенных температур или при резком снижении щелочности жидкой фазы, например при карбонизации [78].

Характер влияния гипса на свойства цементного камня зависит от минералогического состава цемента, температуры твердения, количества и состава добавки и т.д.

В системе $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при пропаривании обнаружено, что прочность образцов с 16% гипса возрастает при увеличении температуры от 20 до 50°C. При ее повышении до 70 и 100°C незначительный рост прочности обнаружен только для образцов поздних сроков твердения (90 сут). При этом содержании гипса прочность обусловлена в основном кубическим гидроалюминатом C_3AH_6 , количество которого возрастает с увеличением температуры и сроков твердения. При 25 и 32% гипса прочность с повышением температуры падает во все сроки твердения, что объясняется изменением состава продуктов гидратации. Основным продуктом гидратации при высоком содержании гипса является этtringит [79]. Известно [80], что система $\text{C}_3\text{A}-\text{сульфоалюминат}$ имеет наибольшие коэффициенты линейного температурного расширения, что и обуславливает спады прочности при высоком содержании гипса.

Учитывая это обстоятельство и то, что образующийся гидросульфалюминат кальция уплотняет цементный камень и ускоряет процесс твердения, а избыток гипса приводит к резкому увеличению объема продуктов реакции, оптимальные добавки гипса для цемента обычного состава принимают равными 6-8%, для высокоалюминатного - 5-7, для низкоалюминатного - не выше 5% [81]. При пропаривании добавка гипса может быть увеличена до 10-12%, поскольку пористость пропаренных образцов в полтора раза выше [82]. При автоклавной обработке оптимальная добавка гипса к цементу не превышает 2-3%, так как гипс дегидратирует при температуре выше 107°C, а сульфалюминаты кальция разлагаются с образованием исходных веществ. При обычных температурах медленное разрушение цементов с добавками гипса начинается только через 1-2 года [35].

Если взамен гипса использованы его α - и β -полугидраты (алебастры), то твердение образцов в первые сроки протекает более интенсивно, чем при добавлении гипса. Однако распад связки с образованием прозрачной изотропной массы и CaCO_3 начинается уже через 20 дней [35], конечная прочность таких образцов ниже.

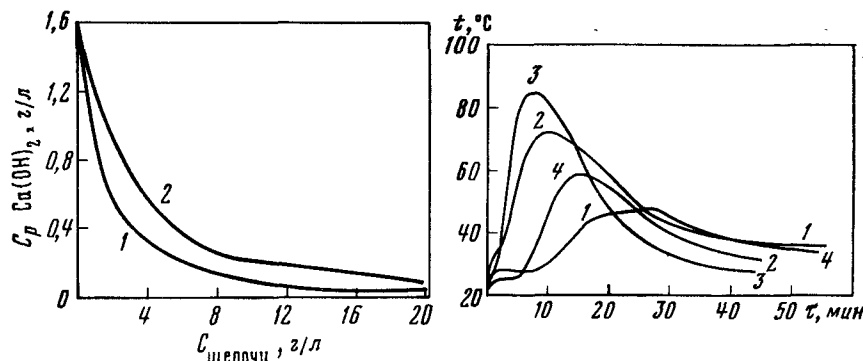


Рис. 1.4. Влияние гидроокисей щелочных металлов на растворимость $C_p \text{Ca(OH)}_2$ при 20°C [78]

Для раствора: 1 – NaOH; 2 – KOH

Рис. 1.5. Влияние добавок-ускорителей на величину и положение температурного максимума при гидратации цементного теста из алитового среднеалюминатного клинкера [62]

1 – без добавок; 2 – с 5% $\text{Ca(NO}_3)_2$; 3 – с 3% CaCl_2 ; 4 – с 5% CaSO_4

Действие других сульфатных добавок изучено значительно слабее. В работе [83] показано, что сульфат натрия в количестве 1–2% от веса портландцемента повышает прочность его гидратированных образцов на 120–216%. Образующееся при этом соединение имеет, по-видимому, формулу $4\text{CaO} \cdot 0,9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{SO}_3 \cdot 0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot aq$ [84].

Щелочи. Сильно щелочная среда приводит к преобладанию среди продуктов твердения гидросиликата кальция C_2SH_n , препятствует более полному гидролизу алита с образованием Ca(OH)_2 и способствует прекращению гидролиза белита, алюмината и алюмоферритов кальция. Присутствие гидроокисей щелочных металлов резко сокращает растворимость Ca(OH)_2 в жидкой фазе (рис. 1.4). Поэтому добавление щелочей обычно повышает относительную степень пересыщения раствора гидроокисью кальция, т.е. приближает начало и ускоряет процесс кристаллизации Ca(OH)_2 [78, 85]. Последнее обуславливает ускоренный набор прочности образцов, конечное качество которых, однако, ниже, так как сокращается общее количество Ca(OH)_2 в связке, а образующиеся более основные гидросиликаты кальция имеют невысокую механическую прочность (см. табл. 1.8).

Карбонаты. Добавки хорошо растворимых карбонатов (натрия, кальция) уменьшают щелочность среды твердения за счет связывания гидроокиси кальция из жидкой фазы в почти нерастворимый его карбонат. Это вызывает усиленный гидролиз силикатов кальция и ускоряет упрочнение образцов в первые сроки твердения. Мало-растворимые карбонаты кальция и магния также улучшают показатели упрочнения, так как реагируют с продуктами гидратации клин-

керных минералов с образованием малорастворимых карбоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и карбосиликатов кальция неуставленного состава [78]. Карбоалюминаты кальция кристаллизуются в виде тонких гексагональных пластинок [57] и при длительном выдерживании на воздухе разлагаются на CaCO_3 (обычно кальцит и реже арагонит) и гель окиси алюминия (гипбсит либо байерит).

Влияние некоторых добавок-ускорителей на кинетику тепловыделения цемента показывают данные рис. 1.5: при введении добавок тепловыделение цементов достигает максимальных значений за меньший промежуток времени, продолжительность которого зависит от механизма действия и природы добавок.

Нитраты. В последние годы появился ряд исследований, показавших эффективность использования в качестве добавок нитрата и нитрита кальция [86–88].

В работе [86] установлено, что состав соединений, образующихся при введении нитрата кальция, зависит от температуры гидратации и концентрации добавки. При температурах -10 – $+20^\circ\text{C}$ и концентрации $\text{Ca(NO}_3)_2$ в растворе 0,61 моль/л при взаимодействии с C_3A образуется мононитрат $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При концентрации в растворе $\text{Ca(NO}_3)_2$ 1,22 моль/л и более при тех же температурах образуется ранее неизвестное соединение ориентировочного состава $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot (11-13)\text{H}_2\text{O}$. Исследования в системе $\text{C}_3\text{A}-\text{Ca(OH)}_2-\text{Ca(NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$, ставшие целью моделирования процесса гидратации цементов, показали, что отмеченные закономерности сохраняются. Обычное количество нитрата кальция, вводимое в цемент, составляет 0,1–1,0% [89–91].

При введении 2% нитрата кальция индукционный период снижается с 7 ч до 20 мин и существенно повышается прочность. Добавка 10% нитрита повышает прочность образцов через 12 ч в 4 раза [88].

Ряд работ посвящен изучению механизма совместного действия добавок.

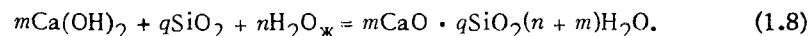
В исследованиях [72, 92–94] рассмотрено совместное влияние добавок гипса и хлористого кальция. Выяснено, что хлористый кальций наряду с обычным действием ускоряет взаимодействие C_3A и C_4AF с гипсом, причем соответственно образуются гидросульфалюминаты и гидросульфоферриты кальция.

Введение хлористого натрия в водную суспензию трехкальциевого алюмината в присутствии гипса снижает прочность, наблюдают-ся также ее спады. В системах с отношением CaSO_4 к C_3A более трех понижение прочности обусловлено, по-видимому, возрастанием внутренних напряжений в структуре твердения из-за повышения величин пересыщения по отношению к гидросульфалюминату кальция, поскольку один из его компонентов (гипс) имеет более высокую растворимость в растворах хлористого кальция, чем в воде. В системах с отношением $\text{CaSO}_4/\text{C}_3\text{A}$ не более 1 спады прочности в присутствии NaCl обусловлены переходом от этtringита к менее прочной структуре монохлорида гидрохлоралюмината [95].

Помимо рассмотренных в качестве добавок – ускорителей твердения используют силикат-глыбу в количестве 2–6% от веса вяжущего [96, 97], небольшие количества (до 0,1%) сульфитно-спиртовой барды [98], 0,1–0,3% сульфаминовой кислоты [99], оксихлорид магния [100, 101], комплексные добавки [97, 102–104] и ряд других.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ

При безобжиговом окусковании существенное значение имеют способы, предусматривающие применение связок, вяжущие свойства которых проявляются в условиях повышенных температур и давлений (методы автоклавной обработки). Наиболее распространенной добавкой в автоклавных способах является известь, которая, реагируя с кремнеземом шихты и другими ее компонентами в присутствии жидкой фазы, дает продукты взаимодействия, сходные с образующимися при гидратации портландцементов. Химизм процессов в общем виде может быть представлен следующим образом:



Автоклавное упрочнение в принципе возможно в атмосфере как насыщенного, так и ненасыщенного пара; механизм взаимодействия при этом существенно различен.

Атмосфера насыщенного водяного пара

Как известно, связь между равновесным давлением водяного пара P и абсолютной температурой T определяется уравнением Клапейрона–Менделеева [105, 106]

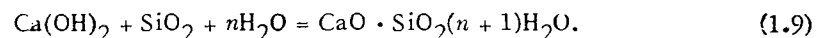
$$d\ln P/dt = \lambda/RT^2,$$

где λ – молекулярная теплота испарения (парообразования) при температуре T .

Отсюда следует, что определенной температуре автоклавирования соответствует строго фиксированное давление насыщенного пара в автоклаве (рис. 1.6).

По поводу механизма процессов автоклавного твердения в атмосфере насыщенного пара существуют две основные теории – химическая и физико-химическая (адсорбционная) [43, 107].

В соответствии с более ранней химической теорией Михаэлиса полагают, что при автоклавной обработке образуется гидросиликат кальция, связывающий исходную рыхлую композицию в монолит [108]:



В.Ф. Журавлев считает, что в результате реакции образуется аморфный гидросиликат кальция $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, переходящий со

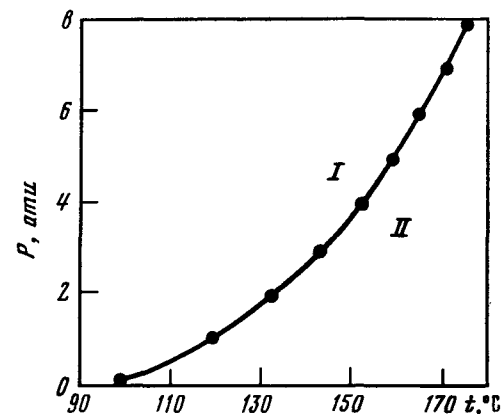


Рис. 1.6. Зависимость избыточного давления P насыщенного водяного пара от температуры

Водяной пар: I – ненасыщенный, II – пересыщенный

временем в кристаллический. В.С. Завадский, учитывая состав материала, допускает также возникновение водных трехкальциевых феррита железа $\text{C}_3\text{F}_{n+1}\text{H}$ и алюмината C_3AH_6 .

Эффект гидротермальной (автоклавной) обработки с позиций химической теории объясняется резким возрастанием скорости взаимодействия извести с кремнеземом при повышении температуры. Эта скорость становится практически приемлемой уже при 150–160°C. По данным В.Н. Юнга, при 174,5°C ($P = 8$ атм) она возрастает по сравнению с обычными температурами в 215–415 раза. Эти результаты согласуются с правилом Вант-Гоффа, по которому скорость элементарного химического акта повышается в 2–4 раза при увеличении температуры на 10°C. Однако с ростом температуры лимитирующим этапом становится не элементарный химический акт, а диффузия исходных веществ к фронту и конечных – от фронта реакции, вследствие чего влияние температурного фактора постепенно падает. Так, подъем температуры на 10°C в интервале 125–200°C увеличивает скорость взаимодействия всего в 1,3 раза, причем особенно резко температурный коэффициент снижается при 175°C и выше. Аналогичным образом изменяется прирост прочности. Повышение температуры обработки со 174,5 до 183°C при ее длительности 8 ч увеличивает прочность образцов на 100%, а от 183 до 191°C – всего на 18% [43].

Физико-химические представления о процессе автоклавного твердения известково-песчаных смесей разделяют В.Н. Юнг, А.В. Знаменский, К.Г. Дементьев, Г.Н. Сиверцев и др. [107].

В.Н. Юнг считает, что при воздействии на кремнезем водных растворов извести, близких к насыщению, образуются вначале адсорбционные системы, которые со временем приближаются к стехиометрическим гидросиликатам $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если жидкая фаза близка к насыщенному раствору гидрата извести.

А.В. Знаменский и К.Г. Дементьев полагают, что между гидратом окиси кальция и кремнеземом протекают только адсорбционные процессы. Г.Н. Сиверцев склоняется к тому, что начальная стадия отвердевания обуславливается адсорбцией извести на поверхности кварцевых частиц в согласии с уравнением Фрейндлиха [105]

$$X = akC_k^m,$$

где X – количество адсорбированной извести; a, k, m – коэффициенты, учитывающие природу участвующих в процессе веществ; C_k – концентрация адсорбированного вещества (в данном случае в растворе).

По нашему мнению, химическая теория более правомерна. Действительно, количества веществ, участвующих в чисто адсорбционных актах, как правило, не подчиняются стехиометрическим соотношениям. Сомнительно, чтобы образование фаз определенного состава и их переход в другие могли осуществляться на поверхности частиц, минуя перекристаллизацию через раствор. С позиций адсорбционной теории трудно объяснить возникновение хорошо закристаллизованных промежуточных фаз, переходящих при дальнейшей обработке в другие, также хорошо закристаллизованные гидросиликаты. На значительную роль чисто химических актов при твердении известково-песчаных композиций указывает отмеченная зависимость скорости процессов от температуры. Тем не менее нельзя полностью отрицать наличие и адсорбционных стадий взаимодействия в системе окись кальция–кремнезем–вода, особенно в начальный момент. Однако их роль, по-видимому, незначительна [43].

Вопрос о месте взаимодействия является одним из основных в теории гидротермальной обработки.

А.В. Волженский [20], Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович и др. [43] полагают, что образование гидросиликата кальция протекает в водном растворе с участием ионов OH^- . Последние гидратируют инертные молекулы SiO_2 , делая их реакционноспособными по отношению к ионам Ca^{2+} .

И.А. Хинт [109] предполагает наличие твердофазовой реакции между известью и кремнеземом, ссылаясь на то, что с повышением плотности известково-песчаных изделий увеличивается их прочность в результате автоклавной обработки.

С учетом изложенного можно предположить следующий механизм твердения известково-песчаных смесей в атмосфере насыщенного пара.

Взаимодействие между известью и кремнеземом начинается после их растворения в воде. Разный характер (рис. 1.7) изменения растворимости этих веществ при повышении температуры приводит к тому, что вначале реакция протекает в насыщенном по извести растворе, в котором устойчивы высокоосновные гидросиликаты. Они выпадают до тех пор, пока раствор насыщен известью. После ее связывания в растворе повышается относительная концентрация

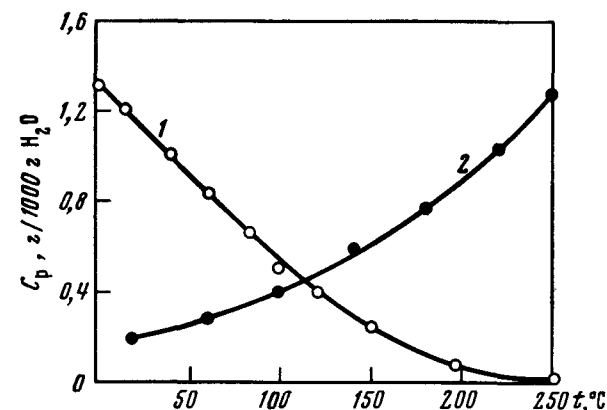


Рис. 1.7. Растворимость C_p гидроокиси кальция и аморфной кремнекислоты в чистой воде при различных температурах [43]
1 – Ca(OH)_2 ; 2 – SiO_2

кремнезема, вследствие чего начинают образовываться менее основные гидросиликаты.

Выпадающие новообразования высокодисперсны. Гидросиликаты кальция часто представлены желатинообразным веществом с размерами частиц не более 100–300 Å. Такие частицы удерживают за счет адсорбционных сил большое количество воды, что приводит к образованию коллоидной структуры, препятствует растворению исходных компонентов и метастабильных промежуточных фаз. Однако высокодисперсная масса новообразований, по мере того как раствор по отношению к ним становится насыщенным, постепенно перекристаллизовывается.

Атмосфера ненасыщенного водяного пара

В отдельных случаях при автоклавном упрочнении используют ненасыщенный (перегретый) водяной пар, что приводит к испарению воды из изделий вплоть до полного удаления влаги. В последнем случае остаются две возможности взаимодействия извести с кремнеземом: между двумя твердыми или между твердой и парообразной фазой. Рассмотрим возможный при этом механизм реакций.

Согласно одной из гипотез пары воды, адсорбируясь мономолекулярным слоем на поверхности компонентов, снижают их поверхностную энергию и облегчают отрыв молекул исходного вещества, что ускоряет взаимодействие между двумя твердыми фазами.

Второй вероятный механизм гидратации допускает взаимодействие только между твердой известью и паром, содержащим кремнезем, и основан на явлении пневматолита. Последнее состоит в том, что при определенных давлениях и температурах пар способен растворять кремнезем в количествах, в ряде случаев превышающих его содержание в воде. Известь при этом растворяется в значительно меньшей степени.

Хотя существуют определенные теоретические предпосылки автоклавного синтеза гидросиликатов кальция в ненасыщенной атмосфере, его практическое осуществление обычно приводит к неудовлетворительным результатам. Значительно возрастает время упрочнения изделий, о чем свидетельствуют исследования Нагаи, Корвина, Флинта, Ю.М. Бутта, Л.Н. Рашковича и др. [43]. Поэтому А.В. Волженский отмечает, что если перегретый пар и допустим при запаривании материалов по способу Михаэлиса, то только в пределах, гарантирующих обязательное сохранение жидкой воды в изделии [110]. Последнего можно достичь введением в обрабатываемый материал хорошо растворимых веществ.

А.В. Волженский, вводя в запариваемые изделия гидроокиси натрия и калия, за короткое время получал при давлениях 15–18 атм и температурах 270–300°C образцы с прочностью на сжатие 600–800 кгс/см² [43].

Положительное влияние хорошо растворимых соединений основано на повышении температуры кипения растворов с увеличением концентрации добавок, что предотвращает испарение воды. Однако интересные идеи А.В. Волженского о возможности повышения температуры гидротермальной обработки введением хорошо растворимых соединений пока не нашли практического применения из-за высокой стоимости пригодных для этой цели веществ.

ПРОДУКТЫ ГИДРАТАЦИИ

Анализ процессов твердения портландцементов и известково-песчаных смесей показывает, что механизм их гидратационного упрочнения имеет много общего, при этом в принципе возникают одни и те же новообразования. Увеличение температуры приводит к повышению скорости взаимодействия и сокращению времени обработки изделий.

Однако и до настоящего времени состав и последовательность образования продуктов гидратации, их физико-химические свойства изучены недостаточно. Имеющиеся сведения нередко весьма противоречивы, в частности данные о содержании воды в кристаллогидратах. Это объясняется тем, что одна часть воды в продуктах гидратации входит в решетку соединения, например в виде гидроксильных групп, а другая ее часть содержится в цеолитной форме и может обратимо удаляться.

В мелкокристаллических фазах возможна простая адсорбция значительных количеств воды. В прежних исследованиях не уделялось должного внимания унификации дисперсности исходных материалов, водотвердому отношению В/Т, количеству и составу примесей и другим факторам, оказывающим существенное влияние на состав и количество новообразований. Трудность изучения новообразований усугубляется тем, что несколько различных фаз могут иметь одинаковый химический состав.

В отсутствие достаточно надежных экспериментальных данных по составу и последовательности появления новообразований существенное значение приобретает термодинамический анализ.

Термодинамический анализ

Этот метод при изучении вяжущих достаточно эффективен, так как в принципе позволяет предсказать не только равновесный состав продуктов гидратации, но, используя ряд особенностей системы вяжущее–вода, и оценить последовательность их появления.

Особенность такой системы заключается в том, что ее можно рассматривать как состоящую из чистых конденсированных веществ. Это следует из того, что не только компоненты, входящие в состав портландцемента (известь, кремнезем), но и продукты гидратации имеют относительно невысокую растворимость в воде. Последовательность появления новообразований в таких системах для однотипных реакций определяется по правилу В.И. Бабушкина и О.П. Мчедлова–Петросяна [37]

$$\Delta E = \Delta Z^\circ.$$

Здесь ΔE — разность между энергией активации прямой и обратной реакций, определяющая скорость суммарного процесса, ΔZ° — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала.

При этом полагают, что рассматриваемые реакции гидратации имеют однотипные механизмы. В таких процессах переход от менее устойчивого к более устойчивому соединению осуществляется последовательно с уменьшением изобарно-изотермического потенциала, т.е. выполняется известное правило Оствальда. Следует, однако, учитывать, что это правило может нарушаться под влиянием других факторов, например подложки [111], но обычно достаточно разницы в 0,5 ккал, чтобы отдать предпочтение какой-либо реакции [37].

Сравнительно недавно термодинамический анализ последовательности появления гидратных новообразований в системе вяжущее–вода выполнен с использованием приближенных методов [37, 112–114].

Ниже приводятся основные результаты термодинамических расчетов, относящиеся только к системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Это ограничение, сокращая объем излагаемого материала, существенно не искажает общей картины гидратации цементов и известково-песчаных смесей, так как основными цементирующими соединениями в них являются гидросиликаты кальция.

Гидратация β -двухкальциевого силиката. Тепловой эффект (ΔH_{298}°) и изобарно-изотермический потенциал рассмотрены для следующих реакций:

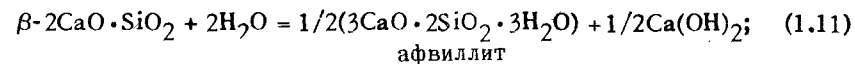
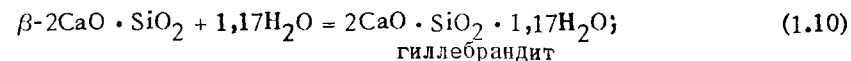


Таблица 1.3

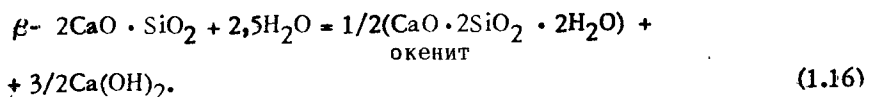
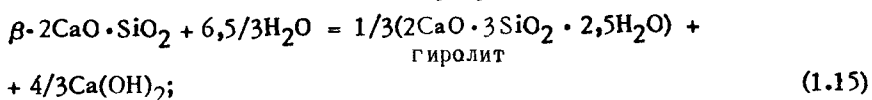
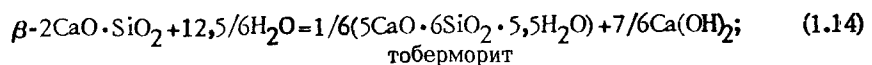
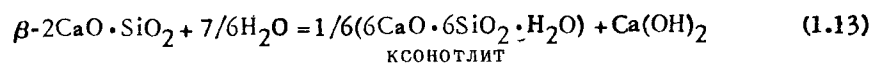
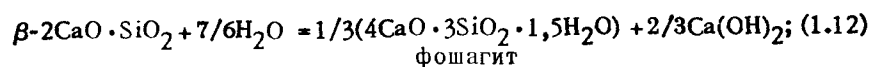
Значения изобарно-изотермических потенциалов ΔZ и энергий активации

Номер реакции	$\Delta Z = f(T)$
1.10	$-7450 - 3,13T \ln T + 3,59 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,13 \cdot 10^5 T^{-1} + 31,3T$
1.11	$8986 - 0,07T \ln T + 7,94 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,9 \cdot 10^5 T^{-1} + 37,1T$
1.12	$-6017 + 1,66T \ln T + 3,81 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,68 \cdot 10^5 T^{-1} + 1,95T$
1.13	$-3740 + 2,29T \ln T + 4,1 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,42 \cdot 10^5 T^{-1} - 4,75T$
1.14	$-4710 + 9,94T \ln T + 0,67 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,37 \cdot 10^5 T^{-1} - 47,2T$
1.15	$-9545 - 9,78T \ln T + 10,25 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,65 \cdot 10^5 T^{-1} + 22,5T$
1.16	$-7705 + 2,57T \ln T + 13,55 \cdot 10^{-3}T^2 + 5 \cdot 10^5 T^{-1} + 6,14T$

Таблица 1.4

Значения изобарно-изотермических потенциалов ΔZ и энергий активации

Номер реакции	$\Delta Z = f(T)$
1.17	$-32395 - 10,47T \ln T + 7,48 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,07 \cdot 10^5 T^{-1} + 94,9T$
1.18	$-29720 - 14,46T \ln T + 11,84 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,87 \cdot 10^5 T^{-1} + 126,5T$
1.19	$-32210 - 12,96T \ln T + 8,65 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,6 \cdot 10^5 T^{-1} + 111T$
1.20	$-30936 - 12,32T \ln T + 3,5 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,36 \cdot 10^5 T^{-1} + 109,6T$
1.21	$-32051 - 5,71T \ln T + 4,61 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,31 \cdot 10^5 T^{-1} + 72,4T$
1.22	$-36870 - 15,44T \ln T + 14,12 \cdot 10^{-3}T^2 + 10,12 \cdot 10^5 T^{-1} + 136,3T$
1.23	$-34460 - 11,94T \ln T + 17,47 \cdot 10^{-3}T^2 + 10,93 \cdot 10^5 T^{-1} + 116,3T$

 ΔE (в ккал/моль) реакций гидратации в системе $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [37]

ΔE_{298}^0	ΔZ_{298}^0	ΔZ_{373}^0	ΔZ_{473}^0	Новообразование
-5,4	-2,41	-1,6	-0,54	Гиллебрандит
-7,12	+3,94	+6,82	+11,3	Афвиллит
-5,72	-1,71	-0,646	+0,96	Фошагит
-3,83	-0,42	+0,49	+1,92	Ксонотлит
-6,81	-1,38	+0,18	+2,19	Тоберморит
-7,1	-0,49	+1,27	+2,07	Гиролит
-6,32	+1,38	+3,5	+6,78	Окенит

 ΔE (в ккал/моль) реакций гидратации в системе $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [37, 113]

ΔE_{298}^0	ΔZ_{298}^0	ΔZ_{373}^0	ΔZ_{473}^0	Новообразование
-24,2	-18,76	-16,87	-14,52	Гиллебрандит
-19,86	-12,15	-10,02	-7,2	Афвиллит
-24,02	-17,86	-16,16	-14,08	Фошагит
-22,63	-16,58	-15,07	-13,0	Ксонотлит
-25,85	-17,68	-15,4	-12	Тоберморит
-25,4	-17,74	-15,35	-12,09	Гиролит
-25,1	-14,85	-11,8	-7,95	Окенит

Уравнение $\Delta Z^0 = f(T)$ реакций (1.10–1.16) и результаты расчетов приведены в табл. 1.3. Исходя из значений ΔZ , можно полагать, что при нормальных температурах вначале образуются ксонотлит и гиролит, превращающиеся далее в фошагит или тоберморит, а затем – в гиллебрандит. При повышении температуры до 100°C возможно образование фошагита, переходящего в гиллебрандит, а при температурах более 100°C образование гиллебрандита происходит сразу, без побочных реакций.

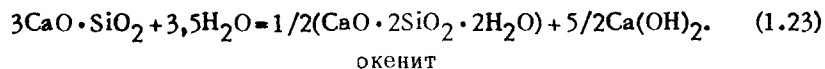
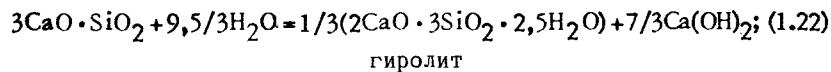
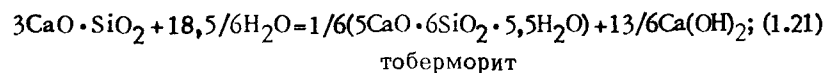
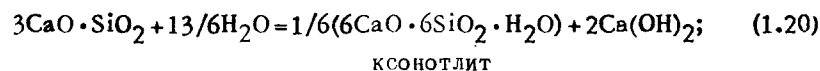
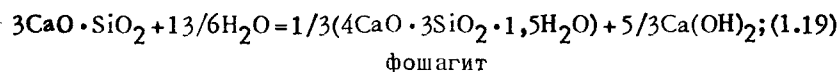
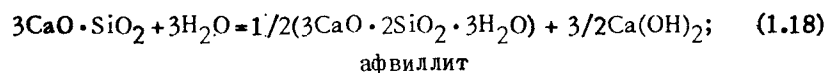
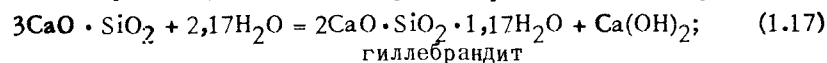
Порядок появления новообразований при нормальных температурах исходя из значений ΔE отличается от определенного по величинам ΔZ . Вначале образуется ксонотлит, превращающийся затем в фошагит или гиллебрандит и далее – в гиролит и тоберморит.

При повышенных температурах может образовываться только гиллебрандит.

Определение последовательности выпадения новообразований по значениям ΔZ показывает, что гидратация β - C_2S происходит с постоянным изменением состава гидросиликатов в сторону увеличения отношения CaO/SiO_2 и находится в хорошем согласии с данными экспериментальных исследований. Оно также согласуется с известными данными о том, что основная часть цементного геля представлена тоберморитоподобными гидросиликатами. Если учесть, что тобермориты имеют довольно неопределенное отношение C/S , составляющее 0,8–1,7, то расхождения, выявляющиеся при сопоставлении результатов анализа и экспериментальных исследований, представляются допустимыми.

Возможно, порядок появления новообразований окажется несколько иным при использовании метода расчета по составам [37].

Гидратация трехкальциевого силиката. Отсутствие некоторых данных затрудняет проведение термодинамических расчетов для всех возможных реакций, в связи с чем рассмотрены только следующие:



Данные расчетов представлены в табл. 1.4. Из них следует, что гидратации C_3S соответствуют более значительные отрицательные значения ΔZ и ΔE , чем гидратации β - C_2S , что и обуславливает большую реакционную способность. Судя по величинам ΔZ , при нормальных температурах вначале образуются афвиллит и окенит, затем более устойчивый ксонотлит, далее гиролит (C/S колеблется от 0,5 до 1,0 и более), фошагит, тоберморит и, наконец, гиллебрандит. С повышением температуры порядок появления новообразований почти не изменяется, несколько возрастает относительная устойчивость ксонотлита.

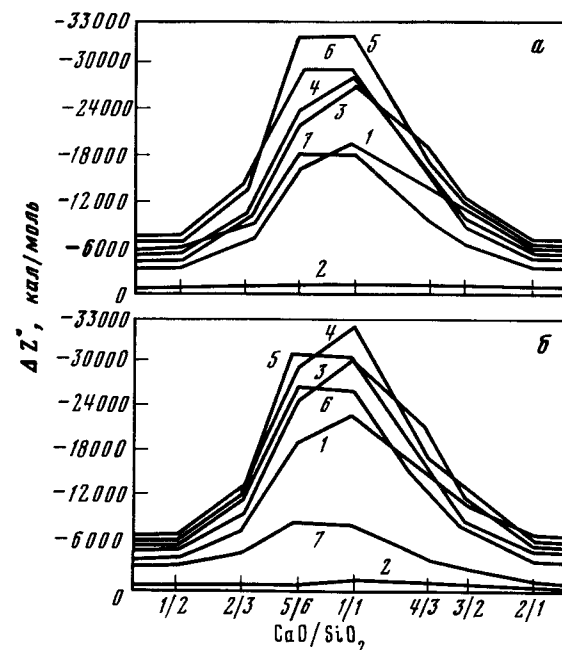


Рис. 1.8. Зависимость ΔZ реакций в системе $Ca(OH)_2 - SiO_2 - H_2O$ от соотношения CaO и SiO_2 в растворе

При $t, ^\circ C$: а – 25; б – 175 [37]; 1 – гиллебрандит, 2 – афвиллит, 3 – фошагит, 4 – ксонотлит, 5 – риверсайдит, тоберморит, пломбиерит (кривые совпадают), 6 – гиролит, 7 – окенит

Порядок появления новообразований исходя из значений ΔE отличается от определенного по величинам ΔZ . Вначале образуются афвиллит и ксонотлит, затем фошагит и гиллебрандит и далее – тоберморит, гиролит и окенит. Этот порядок выпадения новообразований представляется более правильным, так как в соответствии с ним одним из наиболее устойчивых соединений оказывается тоберморит.

Поскольку продукты гидратации C_3S представляют основную часть гидросиликатов, образующихся при взаимодействии портландцементов с водой, то отсюда следует, что тоберморитоподобные соединения должны составлять основную часть цементного геля. Этот вывод согласуется с современными представлениями о структуре цементного камня (1.5).

Возможно, более строгий метод расчета по составам несколько уточнит порядок появления новообразований.

Общее для гидратации C_3S и C_2S состоит в том, что устойчивость гидросиликатов возрастает при увеличении водотвердого отношения (B/T) и понижении температуры. Для суспензий C_3S и C_2S оптимум B/T составляет соответственно более 5:1 и 3:1, при этом в первой системе тепловой эффект реакций увеличивается в 2–2,5 раза, а во второй – в 1,5–2 раза [114].

Таблица 1.5

Значения ΔH и ΔZ процессов кристаллизации гидросиликатов кальция

Минерал	ΔH_{298} , ккал/моль	ΔZ_{298} , ккал/моль
Гиллебрандит	135,5	-139,7
Фошагит	54,86	-40,57
Ксонотлит	59,7	-20,35
Риверсайдит	40,48	-102,84
Тоберморит	19,58	-112,29
Пломбиерит	-7,22	-123,09
Гиrolит	-17,69	-83,25
Оженил	-46,85	103,29

Реакции в системе известь-кремнезем-вода. Для этой системы методом расчета по составам оценены величины ΔZ реакций образования гиллебрандита, афвиллита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита, тоберморита, пломбиерита, гиrolита и оженила [37, 45]. Основные результаты расчетов, представленные на рис. 1.8, позволяют сделать следующие выводы.

Изобарно-изотермические потенциалы появления всех новообразований независимо от соотношения кремнезема и извести имеют отрицательные значения, т.е. появление любого из обсуждаемых кристаллогидратов термодинамически возможно.

Для состава C/S = 2:1 и более основных в интервале температур 25–200°C вероятнее всего образование гиллебрандита. Для составов, имеющих C/S = 3:2; 4:3, и промежуточных между ними наиболее предпочтительно появление фошагита. При отношении C/S = 1:1 и температурах до 90°C более устойчивы тобермориты, а выше 100°C – ксонотлит. При отношении C/S = 5:6 и температурах до 220°C также наиболее стабильны тобермориты, а выше 220°C – ксонотлит. Для состава C/S = 2:3, 1:2 и более кислых при температурах до 200°C предпочтительнее образование гиrolита.

В отсутствие избытка SiO_2 и Ca(OH)_2 наиболее устойчивы гиллебрандит, фошагит и ксонотлит (последний только при температурах выше 100°C). Тоберморит и гиrolит стабильны при низких температурах, однако имеют тенденцию к переходу в ксонотлит при 170–220°C и более. Во всем интервале температур наименее устойчивы афвиллит и оженил. Первый имеет тенденцию к переходу в фошагит, а второй – в гиrolит и тоберморит.

При избытке Ca(OH)_2 все гидросиликаты стремятся к переходу в гиллебрандит, а при избытке SiO_2 – в гиrolит. Исключение составляет афвиллит, который при избытке кремнезема имеет тенденцию к превращению в гиrolит только при температурах до

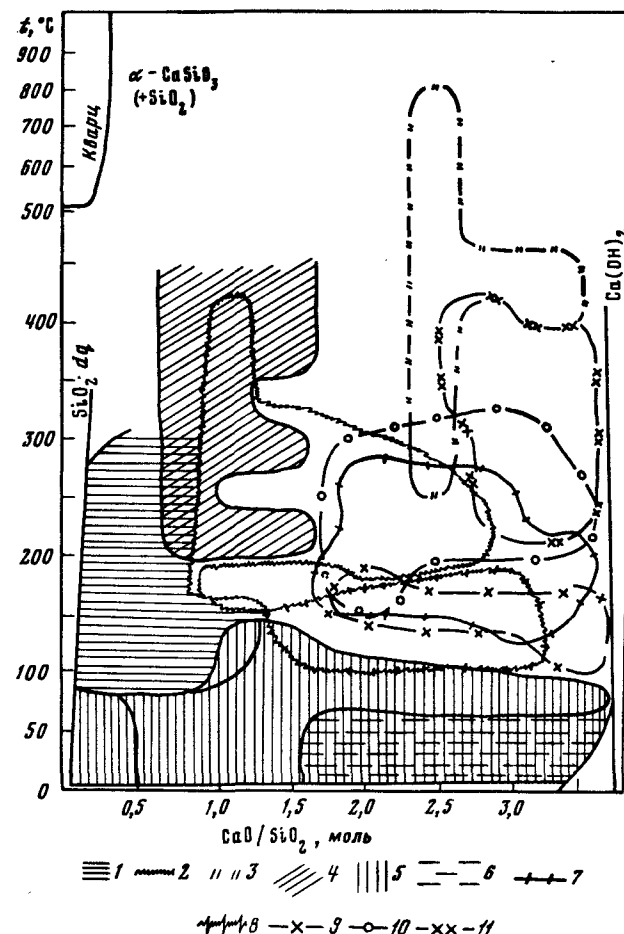


Рис. 1.9. Зависимость фазового состава гидратных новообразований в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ от температуры гидратации и отношения CaO/SiO_2 (по усредненным данным) [115]

1 – $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$; 2 – $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$; 3 – C_2SH_2 ; 4 – CSH(B) ; 5 – CSH(I) ; 6 – $\text{C}_2\text{SH(II)}$; 7 – $\text{C}_2\text{SH(B)}$; 8 – $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$; 9 – $\text{C}_2\text{SH(A)}$; 10 – $\text{C}_2\text{SH(C)}$; 11 – C_3SH_2

175°C. При более высоких ее значениях предпочтительным является процесс перехода афвиллита в фошагит.

На порядок выпадения новообразований из раствора помимо величин ΔZ и ΔE значительное влияние оказывает стадия кристаллизации. Будучи фазовым превращением, она подчиняется уравнению изобары

$$d \ln K_p / dT = \Delta H_p / RT^2,$$

где ΔH_p – теплота фазового перехода.

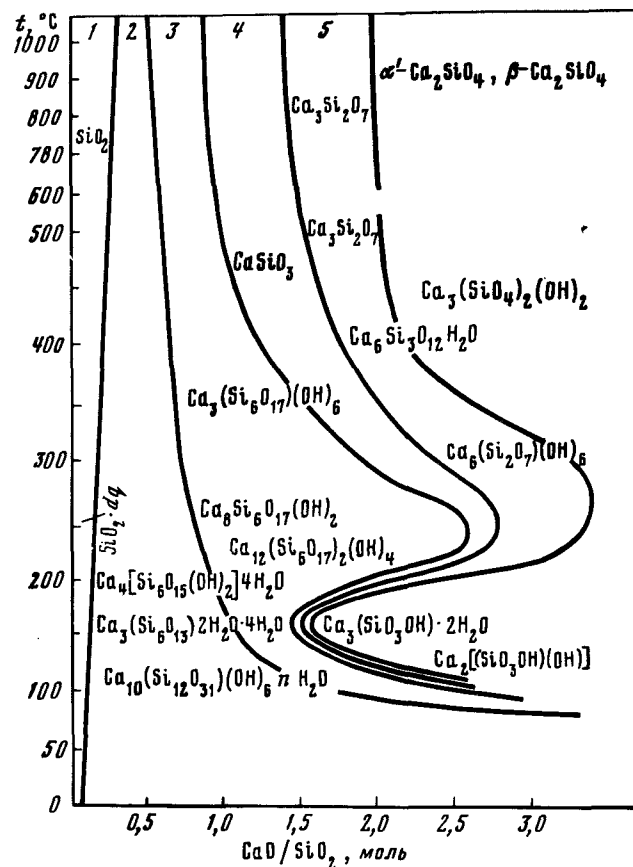


Рис. 1.10. Связь между фазовым составом гидросиликатов кальция и их структурой (зависимость степени полимеризации кремнекислородного радикала от температуры гидратации и отношения CaO/SiO_2 — по усредненным данным)

1 — каркасные; 2 — сетки; 3 — ленточные; 4 — цепочечные; 5 — диортогруппы [115]

Изменение ΔZ процесса кристаллизации всех гидросиликатов отрицательно (табл. 1.5), т.е. этот процесс для них термодинамически возможен. Однако изменение температуры в зависимости от величины и знака теплоты фазового перехода различным образом влияет на кристаллизацию отдельных гидросиликатов. При обычной температуре наиболее предпочтительно выпадение из растворов гиллебрандита и тоберморита. При ее повышении создаются более благоприятные термодинамические условия для кристаллизации гиллебрандита, фошагита, ксонотлита, риверсайдыта и тоберморита, имеющих положительные значения ΔH_{298} , однако затрудняется выпадение пломбиерита, гиролита, окенита ($\Delta H_{298} < 0$).

Результаты термодинамического анализа последовательности выпадения новообразований находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными исследованиями, а совокупность расчетных и опытных данных позволяет наметить области устойчивого существования гидросиликатов. Одна из самых обстоятельных работ в этом направлении выполнена Ю.М. Буттом с соавторами [115]. Построенная ими диаграмма достаточно наглядно показывает области устойчивости гидросиликатов в зависимости от температуры и соотношения CaO/SiO_2 (рис. 1.9). В этой же работе установлена связь между фазовым составом новообразований и их структурой (рис. 1.10). Из более ранних работ можно указать на работу Дж. Бернала [116], в которой области устойчивого существования гидросиликатов построены на основе данных рентгеноструктурных исследований.

Характеристика индивидуальных новообразований

В природных условиях обнаружено значительное количество продуктов гидратации цементных композиций, основные характеристики которых даны в работах [37, 43, 57, 59]. Часть из них синтези-

Таблица 1.6

Кристаллохимические (1) и стехиометрические (2) формулы гидросиликатов кальция

Минерал	1	2
Гиллебрандит	$\text{Ca}_2[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$
Афвиллит	$\text{Ca}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Фошагит	$\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_6$	$4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Ксонотлит	$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$	$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Риверсайдыт	$2[\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Тоберморит	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$
Пломбиерит	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$
Гиролит	$\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Окенит	$3[\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Трускоттит	$4[\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$
Некойт	$\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Трехкальциевый двуводный гидросиликат	$[\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2] \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Двухкальциевый двуводный гидросиликат	—	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1.7

Технические свойства гидросиликатов кальция [63]

Состав гидро- силикатов	C/S в исход- ной смеси	Автоклавная обработка	Форма кристаллов	ρ , г/см ³
Тоберморит CSH(B)	0,66	При 150–235°C в течение 1 сут	Волокна	2,7
Тоберморит собственно C ₄ S ₅ H ₅	0,8	При 175–200°C до 5 сут	Тонкие пластинки	2,44
Ксонолит C ₅ S ₅ H	0,8–1,5	При 180–386°C до 7 сут	Волокна	2,7
Гиллебрандит C ₂ SH(A)	1,8–2,4	До 200°C в тече- ние 4 сут	Призматиче- ские пластинки	2,8
Гиллебрандит C ₂ SH(C)	1,8–2,4	До 250°C до 10 сут	Неправиль- ные зерна	2,67

* В знаменателе – данные синтезированных гидросиликатов, карбонизированных в течение 45 сут.

рована. Кроме того, искусственно получен ряд не найденных в природе индивидуальных фаз. Состав, кристаллохимическое строение и физико-химические свойства индивидуальных новообразований еще недостаточно изучены, хотя существенно влияют на строение и технические свойства цементного камня. Ниже рассмотрены характеристики индивидуальных новообразований, присутствие которых вероятно в продуктах безобжигового окускования [55, 117].

Гидросиликаты кальция. Это наиболее обширный класс новообразований. Известные к настоящему времени кристаллохимические и технологические свойства их представлены в табл. 1.6 и 1.7. Дополнительные характеристики гидросиликатов кальция приводятся ниже.

Группа тоберморитов. Тобермориты образуются при гидратации цемента в обычных производственных условиях. Группа охватывает ряд фаз, состав и степень закристаллизованности которых меняются в широких пределах, но их общая структура напоминает структуру тоберморита, первоначально обнаруженного в Ирландии в виде природного минерала.

В связи с широкой и часто непрерывной изменчивостью характеристик соединений тоберморитовой группы любая система их классификации в известной степени произвольна. Обычно в нее включают риверсайдит, собственно тоберморит и пломбиерит, отличающиеся друг от друга различным количеством кристаллизационной воды. Эти минералы в природе встречаются очень редко. Тобермориты, полученные искусственно в гидротермальных условиях, обозначаются как CSH(B). Отношение C/S в них меняется от 0,83 до 1,75 и

ρ_0 , г/см ³	G, %	M, раз	$P_{сж}$, кгс/см ²	$P_{из}$, кгс/см ²
1,32/1,48*	48,4/40,1*	10/15	325/245*	32/8,5*
1,33/1,71	47,4/33,2	13/6	165/230	30/20
1,15/1,5	56,9/40,4	15/11	125/165	75/60
1,13/1,36	57,0/49,0	75/>100	19/70	15/15
1,01/1,38	64,0/46,7	15/93	18/155	25/40

более. Волокнистая структура последних весьма близка к структуре природного пластинчатого тоберморита.

При нагревании CSH(B) до 100°C содержание воды снижается до 1 моля на 1 моль SiO₂. Эти потери воды обратимы, поскольку она находится между структурными слоями, и сопровождаются уменьшением расстояния между ними с 14 до 11,3 Å. Однако при повторном увлажнении межплоскостное расстояние CSH(B) увеличивается только до 12,8 Å [118]. Нагрев до 220°C уменьшает содержание воды до 0,5 моля на 1 моль SiO₂. Полное обезвоживание наступает при 450–550°C. Выше 800°C обезвоженная решетка CSH(B) перестраивается в решетку β -волластонита, что сопровождается выделением значительного количества тепла и резкой усадкой образца. Таким же образом ведет себя и природный тоберморит, который около 900°C превращается в β -волластонит (псевдоволластонит).

Тоберморит и CSH(B) неустойчивы к воздействию влажного углекислого газа. Углекислый газ поглощается в количествах, эквивалентных содержанию CaO. Однако на термограммах не обнаруживается эндотермического эффекта разложения кристаллического карбоната кальция. Последнее объясняют или образованием промежуточного соединения, из которого постепенно выделяется CO₂, или тем, что появившийся карбонат весьма дисперсен [119, 120]. Скорость карбонизации тоберморита составляет 0,65 мкм/ч [121]. По другим данным, при относительной влажности среды 100% и концентрации CO₂, равной 30%, через два года наблюдается незначительное разложение этого гидросиликата [121, 122].

Афвиллит. Встречается в природе редко в виде бесцветных или белых призматических кристаллов, которые вырастают до размеров в несколько сантиметров, превышающих размеры кристаллов других гидросиликатов кальция. Химические свойства минерала не изучены. Предполагается, что дегидратация афвиллита протекает в три стадии при температурах порядка 240, 320–370 и 450–470°C. При дальнейшем нагреве афвиллит разлагается (предположительно с образованием C_3S_2 или $\beta-C_2S$, возможно, смеси $\gamma-C_2S$, кварца и окиси кальция). При нагревании выше 870°C (1000°C) обнаружен только ранкинит ($\alpha-C_3S_2$).

Афвиллит получают размолом C_3S с водой в шаровой мельнице при комнатной температуре, а также гидротермальной обработкой β - или $\gamma-C_2S$, известково-кремнеземистых смесей при отношении $C/S \approx 3/2$ и температурах 110–160°C.

Ксонотлит. Встречается в виде сплошных масс минералов волокнистого или игольчатого строения, белого, серого или бледно-розового цвета. В кавказских месторождениях находится в виде так называемой горной шерсти. По составу это основной гидросиликат с низким содержанием воды, который при нагревании вплоть до 710°C не изменяется. Выше этой температуры обнаруживается некоторое изменение структуры, приводящее при 750–800°C к образованию волластонита ($\beta-CaO \cdot SiO_2$). Дегидратация протекает при 775–800°C.

Ксонотлит трудно поддается карбонизации, хотя имеется природный карбонизированный ксонотлит (скоутит). Известен также ксонотлит, в котором часть ионов кальция изоморфно замещена ионами магния (юрупаит).

Гиллебрандит. Известен в природе и может быть получен искусственно. Природный гиллебрандит (C_2SH) встречается в виде радиально-волокнистых масс белого цвета. Искусственные модификации гиллебрандита получили название $C_2SH(A)$, $C_2SH(B)$, $C_2SH(C)$.

$C_2SH(A)$ кристаллизуется в форме призматических пластинок, плотно срастающихся между собой. Прочность минерала на сжатие невысока и составляет для образцов с объемным весом 1 г/см³ всего 5–20 кгс/см². Карбонизируется он довольно медленно, но прочность образцов при этом возрастает в десятки раз. При нагревании до 600°C кристаллы $C_2SH(A)$ не изменяются, выше этой температуры образуется порошок $\beta-C_2S$, который при 900°C превращается в $\gamma-C_2S$. Последнее трудно объяснить, так как $\gamma-C_2S$ является низкотемпературной модификацией двухкальцевого силиката.

Искусственный продукт волокнистого типа получил название $C_2SH(B)$. Он разрушается влажным углекислым газом с образованием кальцита и аморфного кремнезема. Как и природный минерал, при нагревании начиная с 550°C теряет воду. Некоторые исследователи обнаруживали потерю веса в $C_2SH(B)$ и при температуре около 800°C. Причиной этого может быть выделение воды из образующегося ксонотлита.

$C_2SH(C)$ образуется при гидратации β - и $\gamma-C_2S$, кристаллизуясь в форме гранул. Механические свойства его невысоки, а структура не изучена. Дегидратация $C_2SH(C)$ начинается при 740°C с образованием $\gamma-C_2S$. Влажный углекислый газ разлагает $C_2SH(C)$ с образованием кальцита и аморфного кремнезема.

Синтетический двухкальцевый гидросиликат C_2SH_2 тесно связан с силикатами серии $CSH(B)$. Характеризуется волокнистой структурой и рентгенографически неотличим от $CSH(B)$. Химический состав его выражается формулой $C_{1,7-2,0}SH_{2-4}$. На термодиаграмме этого соединения отсутствуют заметные тепловые эффекты. В чистом виде он может быть синтезирован при обычных температурах при взаимодействии кремнегеля с пересыщенным раствором извести. Получают C_2SH_2 и при гидратации $\beta-C_2S$ в насыщенном растворе извести при температурах ниже 70–100°C и $B/T = 20-30$.

По современным представлениям C_2SH_2 составляет основную часть геля гидросиликатов, образующегося при гидратации цементов [12, 123, 124].

Трехкальцевый двухводный гидросиликат C_3SH_2 в природных условиях не встречается. Синтез C_3SH_2 легко осуществляется путем гидротермальной обработки C_3S или других исходных материалов при надлежащем соотношении C/S и температуре 250–300°C в течение 5–10 сут.

Гидрат трехкальцевого силиката имеет игольчатые кристаллы, характеризуется большой устойчивостью к воде, не гидролизуются при 20°C в течение 68 сут, однако энергично взаимодействует с влажным углекислым газом, образуя кальцит и аморфный кремнезем.

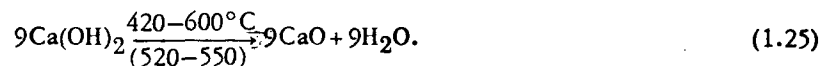
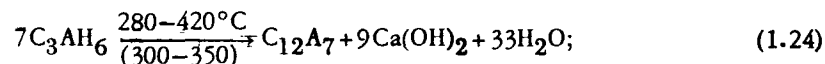
Дегидратация C_3SH_2 протекает в две стадии при 630 и 740°C. На первой стадии выделяется 2/3 всей воды. При нагревании до 900°C обезвоженный C_3SH_2 разлагается на $\gamma-C_2S$ и CaO .

Гидроалюминаты кальция являются продуктами гидратации C_3A . В специальных случаях они могут составлять основу новообразования в некоторых типах вяжущих (глиноземистом цементе, ферроцементе и др.).

Состав и кристаллическая структура гидроалюминатов кальция так же разнообразны, как и гидросиликатов кальция. Они склонны к образованию комплексных солей и как следствие дают кристаллы сложной формы и строения.

Шестиводный трехкальцевый алюминат C_3AH_6 кристаллизуется в кубической сингонии и образует ряд разновидностей, которые имеют одинаковые показатели преломления и плотности независимо от различий во внешнем виде. Этот алюминат образуется при температуре ниже 100°C, когда метастабильные гексагональные гидроалюминаты кальция, отмеченные ниже, соприкасаются с водными растворами. Его можно приготовить гидротермальным способом при температуре около 150°C из кристаллических C_3A стекол или смесей гидроокислов надлежащего состава.

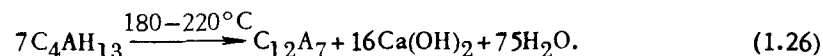
При нагревании C_3AH_6 разлагается следующим образом [125-127]:



Кубический C_3AH_6 является устойчивым соединением, на воздухе и в атмосфере CO_2 карбонизируется медленно.

Гидраты четырехкальциевого алюмината C_4AH_x кристаллизуются в виде малых, тонких гексагональных пластинок с совершенной спайностью. Существуют несколько соединений или кристаллических модификаций, состав которых выражается общей формулой C_4AH_x . Гидрат, находящийся в метастабильном равновесии с маточным раствором при $25^{\circ}C$, характеризуется формулой C_4AH_{19} . При хранении в вакууме при комнатной температуре (около $18^{\circ}C$) и относительной влажности воздуха от 12 до 81% C_4AH_{19} превращается в C_4AH_{13} . При температуре выше $25^{\circ}C$ C_4AH_{13} может также существовать в контакте с водными растворами.

C_4AH_{13} неустойчив по отношению к двуокиси углерода [128] и при нагревании разлагается по схеме [127]



Близок по структуре к четырехкальциевому C_4AH_{13} двухкальциевый C_2AH_8 . Указанные гидраты отличаются лишь величиной базального расстояния, равного $7,92 \text{ \AA}$ у C_4AH_{13} и $10,7 \text{ \AA}$ у C_2AH_8 [129].

Гидросульфалюминаты кальция. Появляются при взаимодействии гипса с безводными алюминатами в растворе, причем образуются два гидросульфалюмината — $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$ и $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$. $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$ встречается в виде природного минерала этtringита. Искусственным путем трисульфат получают при взаимодействии раствора сульфата алюминия с известковой водой или смешиванием раствора алюмината кальция с раствором гипса и извести. Это соединение растворяется в воде с отщеплением алюминатного геля, гипса и $Ca(OH)_2$. В растворах, содержащих повышенное количество извести или гипса, растворимость $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$ заметно меньше, в связи с чем разложение этого соединения в значительной мере задерживается.

Этtringит имеет сложную пористую кристаллическую структуру, причем система пор образует каналы. Молекулы воды в нем сверх 30 располагаются не только в каналах внутри кристаллов, но также в дефектных местах кристаллов и адсорбируются на их поверхности [130].

При нагревании высокоосновного гидросульфалюмината кальция из него удаляется слабо химически связанная вода, и уже сушка

при $105^{\circ}C$, как показывают рентгенограммы исходных и конечных образцов, приводит к полному разрушению первоначальной кристаллической структуры, поскольку молекулы воды (с 10 по 27) имеют одинаковую, относительно невысокую внутреннюю энергию связи порядка $0,8-1,0 \text{ кДж/моль}$ [131]. Кривые ДТА этого соединения характеризуются одним эндотермическим пиком, температура которого, по сообщениям разных авторов, колеблется в пределах $110-150^{\circ}C$. При термической обработке во влажных условиях (в дистиллированной воде) этtringит остается неизменным до $93^{\circ}C$. Автоклавная обработка в среде насыщенного водяного пара при $149^{\circ}C$ вызывает переход этtringита в моносульфалюминат кальция, при $232^{\circ}C$ здесь появляется фаза C_3AH_6 и вместе с тем имеется еще значительное количество непрореагировавшего этtringита [132].

Этtringит достаточно легко карбонизируется [128].

$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$ можно получить, добавляя к метастабильному раствору алюмината кальция насыщенный раствор извести, содержащий гипс в такой концентрации, чтобы отношение $CaSO_4/Al_2O_3$ в исходной смеси составило около единицы. При избытке гипса образуется этtringит, при недостатке — предположительно твердый раствор с C_4AH_{13} .

В зависимости от температуры и относительной влажности различают несколько разновидностей твердой фазы. При $20^{\circ}C$ гидрат, находящийся в равновесии с раствором, содержит около 16 молекул H_2O . Эта фаза начинает дегидратировать при относительной влажности ниже 90%, при относительной влажности 35% превращается в гидрат с 12 молекулами H_2O ; при давлении пара, равном $0,2 \text{ мм рт.ст.}$, сохраняется 10 молекул воды. При $110^{\circ}C$ содержание воды снижается до 7 молекул.

СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Структуру и прочность затвердевшего цементного камня в значительной мере определяют количество и свойства основных продуктов гидратации цемента (гидросиликатов, гидроокиси и гидроалюминатов кальция).

Структура [13, 57]. Исследования с помощью электронной микроскопии и других современных физико-химических методов подтверждают, что основная часть новообразований при взаимодействии цемента с водой возникает в виде гелевидных масс, состоящих преимущественно из субмикроструктурных частиц гидросиликатов кальция. Эти частички характеризуются кристаллической структурой, но высокая дисперсность обуславливает их коллоидные свойства. В настоящее время установлено, что около 75% коллоидной фракции затвердевшего портландцементного теста (так называемый цементный гель) составляют тоберморитовые новообразования (тоберморитовый гель). Тоберморитовый гель является одним

из основных связующих компонентов в затвердевшем портландцементном тесте, определяет процессы его схватывания и твердения, конечную прочность и другие свойства.

Структура тоберморитоподобных гидросиликатов меняется с течением времени. В частности, прямыми визуальными наблюдениями методом растровой электронной микроскопии установлено [133], что в первые сутки твердения образуются волокнистые кристаллы, имеющие средний диаметр 0,2 мкм и длину порядка 2–20 мкм. Такие волокнистые кристаллы часто пересекаются друг с другом под разными углами; в местах пересечения на этой стадии твердения наблюдаются контактные наложения и переплетения (коагуляционные), а также срастания (кристаллизационные). В дальнейшем размер и число кристаллов увеличиваются, происходит их срастание. Через 28 сут отдельные волокнистые кристаллы уже не встречаются, а структура материала становится еще более плотной и компактной.

В общей гелевидной массе размещаются непрореагировавшие остатки цементных зерен и относительно крупные (неколлоидные) кристаллы гидрата окиси кальция и некоторых других новообразований, видимые в оптический микроскоп. Микротвердость кристаллической гидрокиси кальция (портландита) достаточно велика и составляет 10–20 кгс/мм² [134]. Портландит достигает обычно 20–30% веса сухого цементного геля или 1/6–1/5 его общего объема. Кроме того, наблюдают капиллярные поры размером в поперечнике от 0,1 до 10 мкм и сферические воздушные поры размером от 50–100 мкм до 2 мм, которые образуются в небольшом (2–5%) количестве вследствие вовлечения воздуха при изготовлении теста.

Таким образом, цемент при твердении превращается в прочное камневидное тело, являющееся трехфазной системой (твердая фаза – вода – воздух) и характеризующееся капиллярно-пористым строением.

Средняя удельная поверхность полностью гидратированных цементов, несмотря на широкий интервал колебания химических составов исходных образцов, отличается незначительно. Этот факт иногда используют для доказательства того, что различия в химическом составе цементов лишь в очень малой степени влияют на физические и механические характеристики гидратированных продуктов [57]. С увеличением продолжительности гидратации удельная поверхность гидратированного цемента возрастает и составляет 240–275 м²/г, после чего происходит ее стабилизация и последующее уменьшение [135].

На величину удельной поверхности цемента оказывают влияние несколько факторов. Она уменьшается с увеличением продолжительности гидратации свыше 7–10 дней, повышением водоцементного отношения и ростом температуры тепловлажностной обработки [135].

Цементный гель с сильно развитой удельной поверхностью обладает высокой пористостью, которая оценивается величиной, близкой к 28% [136]. По размерам поры классифицируются на микропоры (гелевые поры), диаметр которых составляет 20–100 Å, переход-

ные (промежуточные) поры (100–2000 Å), макропоры (капиллярные поры) с размерами 700–15000 Å. Основной объем пор (70–80%) в цементном камне месячного возраста обычно занимают капилляры диаметром менее 1 мкм [136, 137]. Система пор в зависимости от возраста геля, исходного В/Ц и других факторов характеризуется сплошностью или прерывностью. В свежеприготовленном тесте пространство, занятое порами, состоит из непрерывных промежуточных капилляров, однако в созревшем тесте капилляры могут стать прерывными, в частности при исходном В/Ц более 0,7.

Недавние исследования показали, что часть пустот в цементном камне представляет собой не жесткие поры с узкими шейками, а межслоевое пространство, которое частично смыкается при удалении из них воды. Найдено, что после выдержки сухих образцов во влажной среде вода вновь поглощается с регенерацией структуры и повторная сушка происходит так же, как первая [138].

Твердение при повышенных температурах изменяет структуру и пористость цементных композиций. Удельная поверхность цемента, твердевшего при 60–90°C, на 20–40% меньше удельной поверхности образцов, твердевших в нормальных условиях [135, 139]. В соответствии с [82] образцы цемента, твердевшие при 100°C, имеют общий объем пор, примерно в 1,5 раза больший, чем образцы, гидратация которых осуществлена при нормальной температуре. При этом происходит заметное снижение пор радиусом менее 5·10⁻⁵ см и увеличивается количество макропор размером 10⁻⁴–10⁻⁵ см. Последние составляют 85–90%.

Увеличение среднего размера пор при повышении температуры объясняется более быстрым ростом кристаллов новообразований в местах появления первых зародышей. Усиленное конвективное движение жидкой фазы в межзеренном пространстве ускоряет перенос растворенного вещества к местам появления первоначальных зародышей. Поэтому существенного отложения новообразований в достаточно широком промежутке между зернами не происходит; оно сосредоточивается у поверхности зерен и заполнителя. Возможно и испарение воды из структуры; при этом промежутки, заполненные в период гидратации паром или воздухом, остаются свободными.

Фазовый состав цементного камня существенно влияет на размер пор [140]:

Новообразование	CSH(II)	CSH(I)	CSH(B)
Характерный размер пор, см·10 ⁻⁵	0,02	0,08	0,28
Новообразование	Ксонотлит	C ₂ SH(C)	C ₂ SH(D)
Характерный размер пор, см·10 ⁻⁵	0,9	17	35

Как видно, тоберморитовые структуры имеют поры наименьшего размера, а высокоосновные гидросиликаты – наибольшего. Это объ-

ясняется тем, что размер пор определяется главным образом величиной кристаллов продуктов гидратации, размеры которых возрастают от C_3SH (сотые доли микрона) к C_2SH (2–3 мкм). В принципе по данным фазового анализа можно определить, какого размера поры преобладают в структуре цементного камня [140, 141].

Удельный вес цемента при гидратации уменьшается вначале скачкообразно, а потом более медленно. В целом он снижается с $3,21 \text{ г/см}^3$ у исходного цемента до $2,11 \text{ г/см}^3$ у цементного камня, твердевшего с большим количеством воды [142]. Это объясняется тем, что удельный объем цементного геля всего $0,567 \text{ см}^3/\text{г}$ и после окончания схватывания он почти не меняется. Объем твердой фазы в границах образца возрастает примерно на 60%. С учетом гелевых пор действительное увеличение объема близко к 100%. Это значит, что при переходе безводного цемента в гель последний образуется и в пустотах исходного образца, т.е. происходит одновременное во всех направлениях распространение геля в заполненное водой внутреннее пространство образца. Подробные сведения о кинетике кристаллизации различных минеральных составляющих цемента изложены в работе [143].

Прочность цементного камня обуславливается рядом физико-химических явлений, сопровождающих процесс гидратации вяжущего. На первой стадии твердения преобладают структуры коагуляционного типа. После завершения фазовых переходов (кристаллизации, процессов полимеризации гидросиликатов кальция и т.п.) возникает конечная структура, где основную роль в создании прочности играют кристаллизационные контакты [144]. Переход от коагуляционной к кристаллизационной структуре резко повышает прочность цементного камня, так как прочность кристаллизационных контактов примерно на 2–3 порядка выше, чем коагуляционных. Этот переход носит четко выраженный характер, значения сил сцепления, промежуточные между коагуляционными и кристаллизационными, наблюдаются редко [145, 146].

Механические свойства гидратированного цемента определяются его структурой (удельной поверхностью, пористостью и т.д.), которая существенно зависит от соотношения основных новообразований (тоберморитов, гидроксидов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция). Это соотношение в свою очередь зависит от тонкости измельчения вяжущего и прежде всего его минералогического состава. При этом вклад того или иного минерала цемента в создание прочности меняется в различные периоды гидратации (табл. 1.8).

Так, на ранней стадии твердения портландцемента основной вклад в создание прочности вносят быстро кристаллизующиеся гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция, а также гидросульфат алюмината и гидроксид кальция [147]. Процесс кристаллообразования при гидратации C_3A , C_4AF и сульфаталюминатов кальция заканчивается в основном в первые 6 ч [143]. В более поздние сроки прочность цементного камня определяют гидросиликаты кальция. Основным носителем прочности в этот период является али-

Таблица 1.8

Прочность на сжатие (в кгс/см^2) продуктов твердения минералов портландцементного клинкера в зависимости от продолжительности твердения [78]

Минерал	t, сут				
	3	7	28	90	180
Алит (C_3S)	247	316	430	538	590
Белит ($\beta\text{-}C_2S$)	5	14	35	43	115
C_3A	77	83	72	96	66
C_4AF_4	117	124	147	185	279

товая составляющая, а остальные минералы имеют подчиненное значение.

Однако необходимо отметить, что свойства цементного камня не находятся в четкой аддитивной зависимости от его минералогического состава и количества тех или иных новообразований. С.Д.Око-роков [148] показал, что добавки $\beta\text{-}C_2S$ в первые сроки твердения снижают прочность C_3S значительно сильнее, чем это соответствует его содержанию в смеси. При длительном твердении (3–6 мес.) наблюдается обратное явление. Смесь C_3A и C_3S всегда показывает намного большую прочность, чем следует из правила аддитивности. Прочность этой смеси может превышать прочность чистого C_3S более чем на 30%, хотя прочность чистого C_3A намного меньше, чем C_3S . Подобное положение наблюдается и в смеси $C_3S\text{--}C_4AF$ и $\beta\text{-}C_2S\text{--}C_3A$.

Нарушение правила аддитивности как при обычных, так и при повышенных температурах объясняется химическим взаимодействием минералов и различиями в условиях образования кристаллического сростка продуктов реакции.

Прочность цементного камня не остается постоянной и после завершения процессов гидратационного упрочнения. Она изменяется в результате фазовых переходов и влияния атмосферы.

Фазовые переходы, как правило, сопровождаются разупрочнением структуры и вызываются обычно превращением неустойчивых гексагональных гидроалюминатов в устойчивый кубический C_3AH_6 [149], переходом этtringита в моносulfатную форму [150] и т.п.

Влияние атмосферы выражается в воздействии на цементный камень химически активных ее составляющих, прежде всего углекислого газа. Установлено, что при поверхностной карбонизации повышается прочность гидросиликатов и снижается прочность алюминатов и алюмоферритов кальция. При карбонизации во влажной среде прочность всех клинкерных минералов увеличивается. Повышение

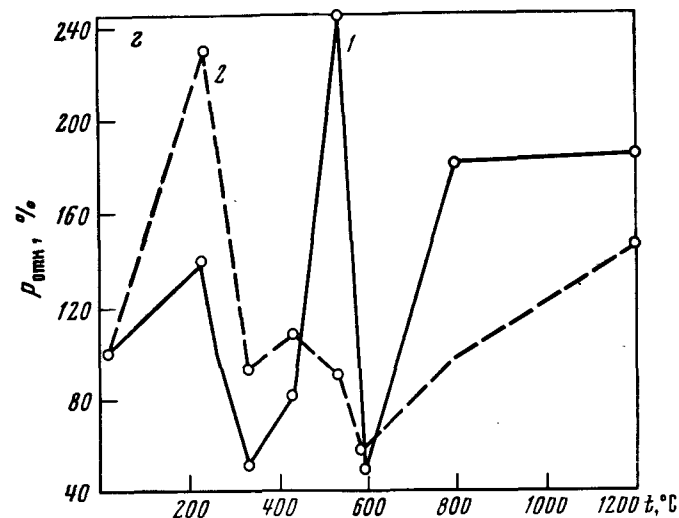
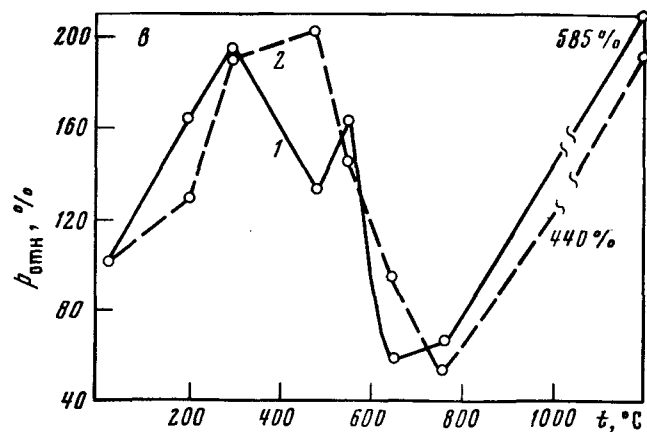
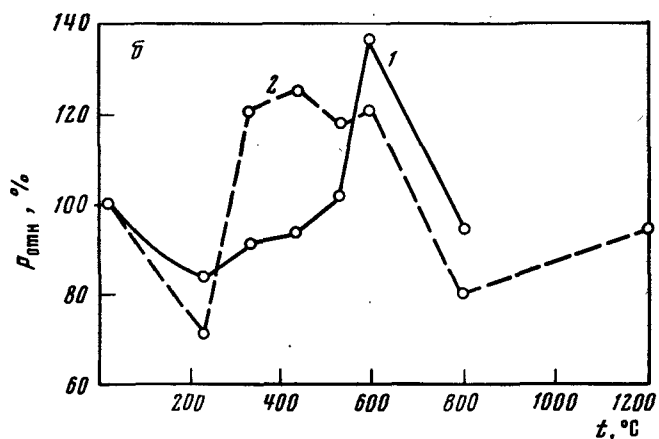
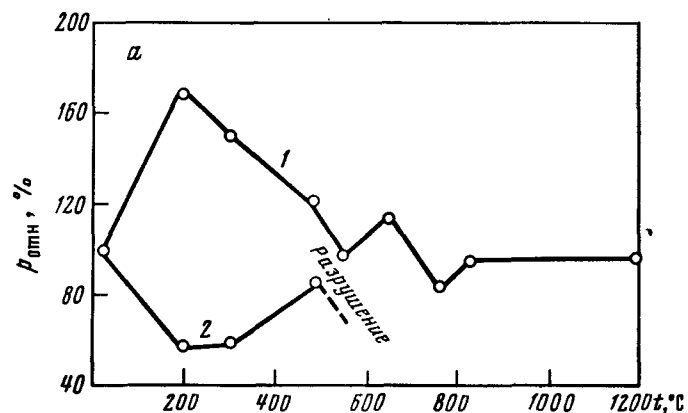


Рис. 1.11. Изменение прочности гидратированного трехкальцевого силиката при нагревании [18]

$a - 100\% = 566 \text{ кгс/см}^2$, $b - 136$, $g - 83$, $z - 57 \text{ кгс/см}^2$;
1 - через 1 сут после нагрева, 2 - через 28 сут после нагрева

прочности во влажной среде объясняется выведением гидроокиси кальция из жидкой фазы в результате ее перевода в кальцит, разрушением гелеобразных гидросиликатных и гидроалюминатных оболочек вокруг негидратированных зерен цемента с превращением их в кальцит и аморфные кремнезем и глинозем, что способствует дополнительной гидратации цемента. Снижение прочности алуминатной и алюмоферритной фаз в сухой среде обусловливается, по-видимому, образованием плотных пленок гидрокарбоалюмината кальция на зернах исходных минералов [151, 152].

Однако следует подчеркнуть, что процесс карбонизации, повышая механическую прочность цементного камня, снижает его термостойкость, так как уже при относительно низких ($750-760^\circ\text{C}$) температурах кальцитная связка разлагается с выделением большого количества газообразной фазы.

Существенный интерес представляет изменение прочности гидратированных образцов при нагревании. Такие данные применительно к алиту, белиту, трехкальцевому алюминату и алюмоферриту кальция представлены на рис. 1.11, $a-z$.

При нагревании гидратированного алита (см. рис. 1.11, $a, 1$) до 200°C прочность образцов повышается, что объясняется усиленной кристаллизацией и уплотнением гидрата окиси кальция, а также обезвоживанием, сопровождаемым уплотнением гидросиликатов кальция. При $200-480^\circ\text{C}$ прочность постепенно снижается, что связано с удалением цеолитной воды из тоберморитового геля, но в этом температурном интервале прочность превышает первоначальную.

Резкое снижение прочности алитовых образцов наблюдается при прогреве до 550°C вследствие дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, нарушающей структуру цементного камня. После этого прочность при нагревании до 650°C повышается за счет развития процессов спекания, но затем вновь снижается. Минимум прочности при температуре около 750°C объясняется удалением из гидросиликатов химически связанной воды. В температурном интервале 550–750°C прочность прогретых образцов снижается до первоначальной. Дальнейшее нагревание не приводит к существенному изменению прочности, которая сохраняется довольно высокой из-за развития процессов частичного спекания, хотя цементный камень имеет трещиновато-пористую структуру, связанную с удалением воды на предыдущих стадиях.

После хранения алитовых образцов, прогретых до 200–300°C, их прочность резко падает (см. рис. 1.11, а, 2). Это можно объяснить дополнительной гидратацией алита, так как пористость его при сушке увеличивается, что облегчает доступ влаги к его зернам. Гидратация и связанное с этим увеличение объема, изменение состава продуктов гидратации приводят к внутренним напряжениям, сопровождаемым понижением прочности. Разрушение при хранении образцов, нагретых до 500°C и более, объясняется гидратацией окиси кальция, что приводит к увеличению ее объема примерно в 2,5 раза.

При нагревании белита (см. рис. 1.11, б, 1) до 300°C прочность его повышается, что объясняется обезвоживанием основного продукта его гидратации – двухкальцевого гидросиликата, сопровождаемым уплотнением геля. При нагреве до 300–500°C прочность гидратированного белита начинает постепенно снижаться, по-видимому, за счет удаления цеолитной воды, но остается выше исходной и даже несколько повышается за счет процессов усадки и спекания в интервале температур 480–580°C. Спад прочности, наблюдаемый при нагревании алитовых образцов и обусловленный разложением гидроокиси кальция, здесь отсутствует, так как белит гидратируется с выделением весьма малых ее количеств. Дальнейшее изменение прочности белитовых образцов аналогично изменению прочности алитовых и объясняется теми же причинами, а также превращением при 700–750°C $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Большой рост прочности при температурах свыше 800°C по сравнению с алитовыми образцами объясняется тем, что структура белита на предыдущих стадиях была подвергнута меньшим разрушениям.

Характер изменения прочности образцов в основном сохраняется и после их выдержки в воздушно-сухих условиях в течение 28 сут (см. рис. 1.11, б, 1, 2), что объясняется меньшей гидратационной активностью белита.

Прочность образцов гидратированного трехкальцевого алюмината при нагревании до 230°C заметно повышается, что связано с удалением адсорбированной воды (см. рис. 1.11, в, 1). Повышение температуры до 330°C приводит к весьма заметному разуп-

Таблица 1.9

Прочность на сжатие (в кгс/см²) искусственного камня из гидросульфалюмината кальция в зависимости от продолжительности τ и температуры t твердения [150]

$t, ^\circ\text{C}$	τ , сут				
	1	7	28	90	180
20	120	125	150	150	170
60	230	260	280	200	80
90	220	260	250	100	Разрушение
120	55	32	Разрушение	Разрушение	"
160	27	Разрушение	"	"	"

рочнению, которое можно объяснить разложением гексагональных и кубических гидроалюминатов на C_{12}A_7 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакциям (1.24), (1.26). Нагревание от 330 до 590°C приводит к резкому повышению прочности образцов, по-видимому, вследствие уплотнения гидрата окиси кальция. Снижение прочности при 550–600°C и ее последующий рост при более высоких температурах можно объяснить разложением гидроокиси кальция и спеканием образцов.

При хранении алюминатных образцов, нагретых до 430°C, их прочность возрастает (см. рис. 1.11, в, 2), что можно объяснить дополнительным упрочнением быстро гидратирующихся алюминатов кальция. Снижение прочности при хранении образцов, прогретых до более высоких температур, обусловлено внутренними напряжениями в цементном камне, вызванными гашением свободной окиси кальция.

Изменение прочности алюмоферритов кальция при нагревании (см. рис. 1.11, в) определяется свойствами как гидроферритов, так и в еще большей степени гидроалюминатов, о чем свидетельствует симбатность кривых (рис. 1.11, в, 1). Затруднение вызывает объяснение причин снижения прочности образцов при нагревании до 220°C.

В работе [150] выполнены исследования по определению прочности искусственного камня, состоящего в основном из трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS}_3 \cdot \text{H}_3$). Они показали, что прочность этого камня даже при незначительном повышении температуры резко падает (табл. 1.9). Объясняется это тем, что трехсульфатная форма полностью переходит в моносulfатную уже при 105°C, что приводит к большому внутренним напряжениям. Известно, что в системе C_3A –сульфоалюминат они наибольшее [80]. Добавление к сульфалюминатному камню 20% SiO_2 позволило стабилизировать его прочность при температурах до 90°C во все сроки твердения [150]. Методами ДТА и рентгенограмм в камне были обнаружены только этtringит и кремнезем.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ БЕЗОБЖИГОВОГО ОКУСКОВАНИЯ

В настоящее время разработаны как общие теоретические основы [1], так и более частные вопросы [2-7] обычных методов окомкования. Особенности же безобжигового окускования металлургических шихт в известных нам работах не рассматривались. Поэтому в данной главе наряду с основными вопросами обычной грануляции изложены особенности, характеризующие процесс окомкования с использованием цементных связей.

СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ШИХТЫ В ОТСУТСТВИЕ ЦЕМЕНТНЫХ СВЯЗОК

Молекулярные

Подвергаемая окомкованию шихта неоднородна и состоит из дисперсных твердых частиц концентрата или руды, воды и воздуха в порах между ними. Дисперсные системы, обладающие высокоразвитой поверхностью, имеют определенный избыток поверхностной энергии и потому стремятся перейти в термодинамически более устойчивое состояние, характеризующееся меньшим энергетическим уровнем. Это может произойти за счет сокращения поверхности в результате сцепления (слипания) частичек.

Взаимодействие между фазами (твердой, жидкой, газообразной) в таком случае в значительной степени определяется нехимическими связями. Химические связи, хотя и обладают высокой энергией (40-400 кДж/моль), проявляют себя только на расстояниях порядка 10^{-8} см, не превышающих размеров элементарной кристаллической ячейки. Основную роль во взаимодействии между фазами, не вступающими друг с другом в химическую реакцию, играют молекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы. Они характеризуются значительно меньшей энергией связи (0,04-4 кДж/моль), но действуют на больших расстояниях (10^{-6} - 10^{-7} см).

Как известно [8], ван-дер-ваальсовы силы складываются из трех эффектов: ориентационного, индукционного и дисперсионного. Относительное значение каждого из эффектов определяется свойствами адсорбируемой молекулы и адсорбирующей поверхности. Для весьма распространенного случая адсорбции полярных молекул, например

воды твердым телом с ионной решеткой (значительная часть рудных минералов), наиболее значителен ориентационный эффект, дающий суммарный вклад в молекулярное взаимодействие порядка 82,5%. Вклад дисперсионного и индукционного эффектов составляет соответственно 15 и 2,5% [9].

Однако прямое молекулярное взаимодействие между твердыми частичками реальных металлургических шихт не обеспечивает, за исключением отдельных случаев брикетирования, необходимую силу сцепления, поскольку точечные контакты не позволяют сблизить основную поверхность частиц на расстояние эффективного действия молекулярных сил. Повышение эффективности сцепления зерен шихты достигается увлажнением материала.

Капиллярные

Поверхность любой жидкости обладает силовым молекулярным полем и может взаимодействовать с другими веществами, в том числе с поверхностью твердых тел. Поскольку жидкость способна принимать любую форму, повторяя рельеф твердой частицы, то между ними возникают силы сцепления тем большие, чем выше смачиваемость твердой частицы жидкостью. Количественно величина смачивания определяется через краевой угол, понятие о котором дает рис. 2.1.

Краевой угол θ , образуемый каплей на поверхности твердого тела, измеряется со стороны жидкости (см. рис. 2.1). Принято считать, что при $\theta < 90^\circ$ жидкость смачивает, а при $\theta > 90^\circ$ не смачивает подложку. Полного несмачивания, т.е. краевого угла, равного 180° , практически не наблюдается, поскольку между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения. В равновесных условиях угол смачивания может быть определен из следующего соотношения:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta, \quad (2.1)$$

где 1, 2, 3 - соответственно жидкая, газообразная и твердая фазы; $\sigma_{1,2}$; $\sigma_{1,3}$; $\sigma_{2,3}$ - поверхностное натяжение на границах раздела жидкость-воздух, жидкость-твердое тело, твердое тело-газ.

Уравнение (2.1) можно преобразовать в вид, более удобный для расчета угла смачивания:

$$\cos \theta = (\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}) / \sigma_{1,2}. \quad (2.2)$$

Ниже приведены значения краевого угла, образуемого водой на поверхности различных твердых тел в атмосфере воздуха [1, 7].

Поверхность θ°	Кварц 0	Кальцит 0	Малахит 17	Пирит 26-33	
Поверхность θ°	Галенит 47	Графит 55-60	Тальк 69	Сера 78	Парафин 106

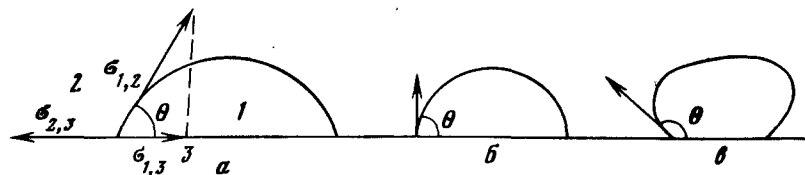


Рис. 2.1. Различные случаи неполного смачивания
а - $\theta < 90^\circ$, б - $\theta = 90^\circ$, в - $\theta > 90^\circ$; 1 - жидкость; 2 - воздух; 3 - твердое тело

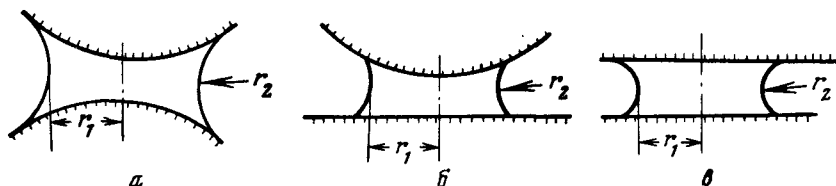


Рис. 2.2. Формы контактов твердых частиц в слое
а - две шарообразные частицы; б - шар и плоскость; в - две параллельные плоскости. Твердые частицы гидрофильны [1]

При соприкосновении со смачиваемой поверхностью шхты капля воды начинает распространяться в ней во все стороны. При этом слой сыпучего материала с известным приближением можно сравнить со стопой капилляров переменного сечения, наличие в которых мениска жидкости обуславливает появление сил капиллярного давления P_K , определяемого формулой Лапласа [10]

$$P_K = 2\sigma/r, \quad (2.3)$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости, эрг/см²; r - радиус капилляра, см².

В свою очередь общее давление над искривленной поверхностью изменяется на величину капиллярного.

Во влажном сыпучем материале возникновение капиллярного давления связано с образованием в точках контактов частиц прослоек воды кольцевой формы с поверхностью двойной кривизны: r_1 - радиус кривизны кольца и r_2 - радиус кривизны мениска кольца (рис. 2.2). Для такого общего случая формула Лапласа имеет вид

$$P_K = \sigma \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right), \quad (2.4)$$

причем радиусы кривизны сечений r_1 и r_2 могут отличаться по величине и знаку. Поскольку над вогнутой поверхностью давление ниже, а над выпуклой выше, чем над плоской, то в первом случае радиусу приписывают знак минус, а во втором - плюс.

Капиллярная сила, определяемая величиной радиуса r_2 , стремится растянуть влагу по поверхности частицы, т.е. уменьшить тол-

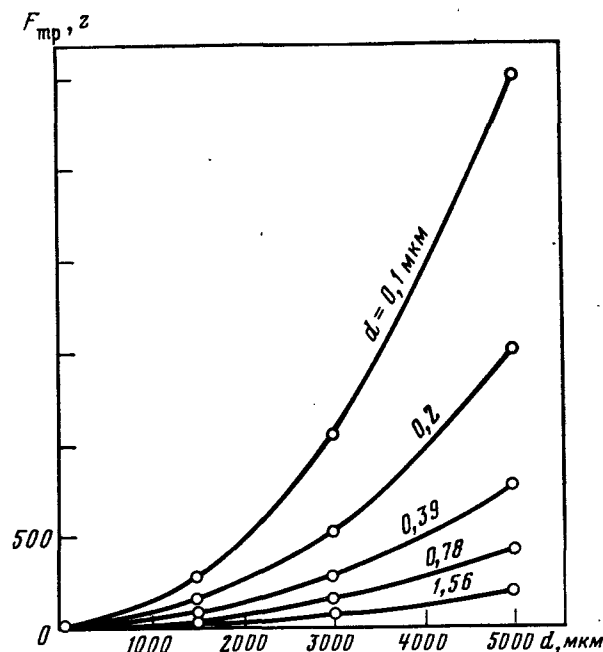


Рис. 2.3. Зависимость сил капиллярного сцепления круглых плоских частиц $F_{тр}$ от их диаметра и расстояния d между ними [11]

щину пленки жидкости и сблизить частички материала. Действие капиллярной силы, обусловленной кривизной жидкости радиуса r_1 , имеющего другой знак, противоположно. При $r_2 < r_1$ капиллярное давление будет стягивать частицы. Последний случай реализуется при достаточно тонких капиллярах и необходимом количестве влаги, обеспечивает появление капиллярных сил сцепления между частицами шхты.

Теоретические расчеты показывают, что силы капиллярного сцепления во влажном сыпучем материале могут достигать значительных величин. Это видно, например, из данных работы [11], в которой с использованием несколько видоизмененной формулы (2.4) выполнены расчеты для плоских круглых частиц. Они также показывают (рис. 2.3), что величина капиллярных сил сцепления существенно возрастает с уменьшением расстояния между частицами и с увеличением их размеров.

Обычно силы капиллярного сцепления во влажном сыпучем материале являются основными и превосходят молекулярные в 10-100 раз.

Коллоидно-механические

Роль сил коллоидного сцепления при гранулировании сухих порошковых тел отмечена давно [7]. Известно также положительное влияние коллоидных добавок (крахмала, бентонита и др.) на

прочность недостаточно увлажненных окатышей. Однако по мере увлажнения материала до оптимальных значений роль добавок падает. Наибольшее действие коллоидных веществ проявляется лишь в процессе формирования зародышей гранул и при сушке.

Силы механического сцепления являются по существу силами трения, возникают при движении одного слоя сыпучего материала по другому и, следовательно, не имеют самостоятельного значения.

Таким образом, при окомковании металлургических шихт агрегацию частиц обеспечивают в основном силы молекулярного и капиллярного взаимодействия.

ОСОБЕННОСТИ ОКУСКОВАНИЯ С ЦЕМЕНТНЫМИ СВЯЗКАМИ

Окомкование шихт с цементными связками имеет в сравнении с обычными методами окомкования ряд особенностей, наиболее существенные из которых изложены в работе [12].

Основное отличие обычных способов окомкования от окомкования с цементными связками заключено в разном характере сил, обуславливающих сцепление частиц. С целью подчеркнуть это принципиальное отличие нами ранее были предложены понятия физической и химической грануляции [13].

Силы капиллярного и молекулярного взаимодействия, обеспечивающие сцепление частиц в физических методах окомкования, действуют и при использовании цементных связок, однако вклад этих сил значительно уменьшается. Существенно возрастает доля коллоидно-механических сил вследствие заметного развития коллоидно-химических процессов, сопровождающих гидратацию. Заметно повышается также роль химических связей в результате возникновения плотного сростка новообразований. Поэтому при окомковании с цементными связками сцепление частиц в основном обеспечивается существенно превосходящими физическими силами физико-химического взаимодействия. Это, в частности, подтверждают результаты наших исследований, выполненных совместно с Уральским политехническим институтом [14]. Силы определяли на установке с механоэлектрическим преобразователем [15]. Методика измерений сводилась к следующему.

Рудный компонент, портландцементный клинкер и воду, взятые в соотношении 10:1:2, перемешивали в течение 30 с до получения однородной влажной массы, которую помещали в цилиндрические углубления диаметром 5,0 см и высотой 0,5 см. На выровненную поверхность в каждом цилиндре ставили по шесть кубиков магнетита со стороной 0,5 см. Диски с кубиками магнетита помещали в эксикатор, где создавали необходимую по условиям эксперимента атмосферу (сухую или влажную). В определенное время диск извлекали из эксикатора и за 1-2 мин проводили три-пять определений, находя усредненное значение силы отрыва магнетитового кубика от шихты. В опытах использовали качканарский магне-

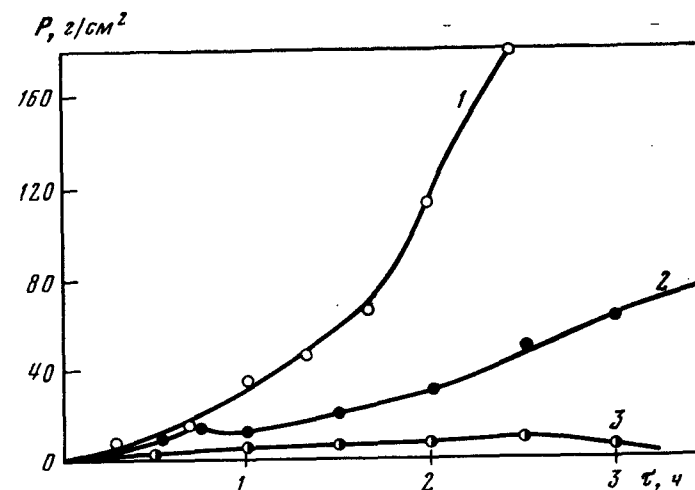


Рис. 2.4. Силы сцепления частиц концентрата и шихты с магнетитом при 20°C

1, 2 - концентрат + цемент; 3 - концентрат; 1, 3 - сухая среда; 2 - влажная среда

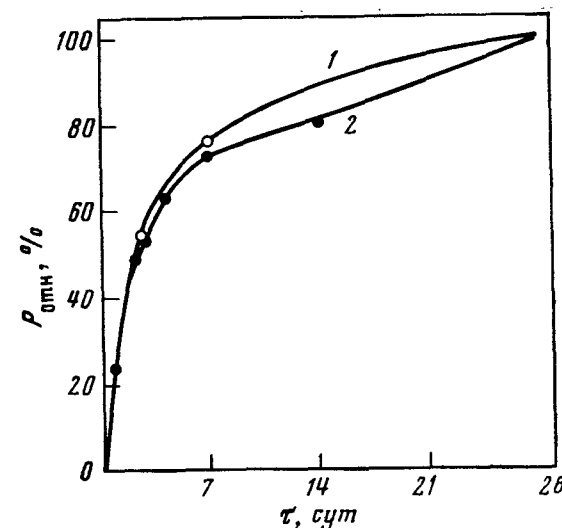


Рис. 2.5. Зависимость относительной прочности портландцемента и брикетов на портландцементной связке от продолжительности твердения. Прочность через 28 сут принята за 100%

1 - портландцемент М500, испытания по ГОСТу 310-41; 2 - брикеты из качканарского железорудного концентрата; расход цемента М500-9,1%, влажность брикетов 8,0%, твердение во влажной атмосфере при 13-18°C.

титовый концентрат (состав, вес, %: Fe - 62,5; Fe₃O₄ - 86,5; SiO₂ - 3,5) с удельной поверхностью 1200 см²/г; кристаллы магнетита (98,1 Fe₃O₄) и портландцементный клинкер (CaO - 62,4; SiO₂ - 22,1; Fe₂O₃ - 5,6; Al₂O₃ - 5,0) с удельной поверхностью 4000 см²/г. Определение сил сцепления дополнили комплексным изучением кинетики и состава новообразований, появляющихся при гидратации цементной связки в шихте (см. гл. 3). Результаты опытов приведены на рис. 2.4.

Как видно, в магнетитовом концентрате при комнатной температуре силы сцепления не превышали 5-10 г/см² (3). Введение вяжущего 1, 2 вызывало существенное увеличение силы сцепления шихты с поверхностью магнетита уже в первые 15-30 мин после добавления воды, затем прочность шихты еще более возрастала вследствие образования вместе с цементной связкой коллоидных гидроалюминатов и гидросиликатов кальция.

Понижение относительной влажности сопровождалось существенным увеличением сил сцепления. При нулевой влажности через 2 ч они оказывались в 3-5 раз большими, чем при стопроцентной (см. рис. 2.4, 1 и 2). Обычная влажность (60-70%) вела к промежуточным значениям сил сцепления.

Отмеченные зависимости обусловлены, по-видимому, тем, что при пониженной влажности окатыши подсыхают сильнее. Вследствие этого ускоряется пересыщение раствора продуктами гидратации и их последующая кристаллизация.

Таким образом, для улучшения механических свойств окатышей-сырцов более предпочтительна среда с пониженной влажностью. Однако для обеспечения более высокой конечной прочности окатышей, как показано в следующей главе, дальнейшее твердение следует вести во влажной среде.

Поскольку при окомковании с цементными связками взаимодействие между частицами значительнее, чем в обычных окатышах, то механическая прочность сырых безобжиговых окатышей выше, чем обжиговых. В лабораторных условиях выявлено, что в одинаковых условиях подготовки шихты и процесса окомкования прочность на сжатие сырых окатышей из качканарского железорудного концентрата без цементной связки и с 9,0% портландцемента составила соответственно 1,2-1,9 и 3,0 кгс. Прочность окатышей из концентратов обжиг-магнитного обогащения, содержащих 5-10% портландцемента или извести, составляла в опытно-промышленных испытаниях 4-6 кгс и более.

Требования к тонкости измельчения материалов при использовании цементных связок также могут существенно отличаться от обычных. Комки на цементной связке можно уподобить бетонам с мелкозернистым наполнителем - металлургической шихтой, при этом общие закономерности твердения сохраняются. Из данных рис. 2.5 следует, в частности, что кинетические кривые роста прочности портландцемента и безобжиговых окатышей на этой же марке цемента весьма близки между собой. В то же время известно,

что при изготовлении бетона допускается не более 5% зерен мелкого заполнителя (размер частиц порядка 0,15 мм). Вредное влияние илистых и подобных им частиц заключается в обволакивании зерна наполнителя, что препятствует его сцеплению с цементом и увеличивает расход последнего для покрытия возросшей поверхности зерен и склеивания их друг с другом. Сказанное позволяет заключить, что в безобжиговых методах необходимо стремиться к окомкованию грубых материалов. Более высокие силы сцепления частиц шихты, содержащей цементную связку, в принципе позволяют это условие выполнить.

Так, при разработке метода Гренгколд низкотемпературного упрочнения железорудных окатышей на цементной связке установлено [16], что последние можно получать из грубых концентратов или их смеси с мелкими. В так называемом процессе КОБО автоклавного упрочнения железорудных окатышей, разработанном в Швеции, используется шихта, состоящая из 2 частей грубого и 1 части мелкого концентрата. Найдено, что снижение тонкости измельчения концентрата с 2630 до 1160 г/см² уменьшает расход связующего и повышает качество окатышей [17, 18]. Однако этот эффект в соответствии с [19] может быть объяснен также улучшением гранулометрического состава шихты и как следствие понижением ее пористости и увеличением объемного веса.

Возможность снижения требований к тонкости измельчения материала применительно к грануляции медных сульфидных шихт, содержащих сульфатные цементы, показана авторами еще раньше [13]. Было установлено, что в этом случае процесс окомкования не нарушался при средневзвешенной крупности частиц исходного материала до 2,4 мм. Без цементной добавки процесс окомкования такой крупной шихты полностью нарушался.

Во многих случаях безобжигового окускования весьма эффективным приемом повышения качества комков является механическая активация шихты или ее компонентов, которая ведет к накоплению дефектов в поверхностном слое частиц [20, 21] и удалению с них экранирующих пленок, что резко увеличивает реакционную способность шихты, конечную прочность образцов или снижает продолжительность упрочнения.

По нашим данным, механическая активация магнетитовой шихты может повысить прочность пропаренных окатышей в 15 раз. Механическая активация шихты, состоящей из медного сульфидного концентрата и извести, позволила сократить продолжительность автоклавной обработки брикетов с 8 до 2 ч [22]. Активация может быть выполнена в стержневых мельницах [16], вибромельницах [22] и ряде других агрегатов.

Важная особенность безобжиговых способов окомкования заключается в том, что они достаточно универсальны по отношению к шихтам различных химического и минералогического составов. Если нет сильно выраженного химического взаимодействия между продуктами гидратации и рудной частью шихты, то прочность твердеющих образцов определяется обычно типом и качеством связующего и в

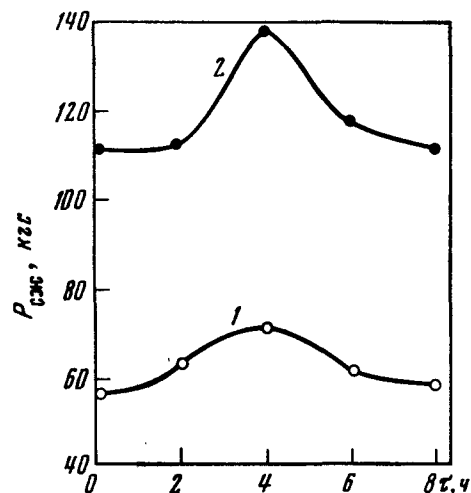


Рис. 2.6. Зависимость прочности безобжиговых окатышей нормального твердения от времени выдержки влажной шихты перед окомкованием
1 — прочность через 7 сут;
2 — то же, через 28 сут;
шихта: 91% качканарского железорудного концентрата + 9,0% портландцемента + 9,0% влаги

меньшей степени природой окусковываемого сырья. К такому выводу приводят результаты окускования различных железорудных [16, 23] и медных сульфидных шихт [13, 24, 25]. Эта особенность безобжигового окускования позволяет разрабатывать технологии, приспособленные для стабильной переработки сырья с широко изменяющимся химическим, минералогическим составом.

Однако роль рудной части в процессах безобжигового окускования в отдельных случаях может быть заметной, так как известно, какое существенное влияние на прочность цементного камня оказывает так называемая контактная зона, образующаяся в результате взаимодействия продуктов гидратации с наполнителями. Из компонентов металлургических шихт с продуктами гидратации портландцементного теста активно могут взаимодействовать известняк и кварц [26–31]. Плотные наполнители выполняют роль активной подложки, облегчающей процесс кристаллизации новообразований, при этом в результате эпитаксии (сращивания) продуктов гидратации и подложки образуется прочный межфазный контакт. В случае пористых заполнителей интенсивное развитие в зоне их контакта с вяжущим получают процессы диффузии новообразований в поры, что оказывает еще более сильное влияние на рост прочности, чем эпитаксия. В обоих случаях наполнители ослабляют или устраняют периодические спады прочности, наблюдаемые при твердении цементов в их отсутствие [28].

Прочность контактных зон меняется со временем [32]. В первом периоде (15–40 сут) она выше, чем в объеме. Во втором периоде (15–30 сут) микротвердость контактных зон снижается, хотя и превышает ее значения в объеме примерно в 2–3 раза, а в третьем — снова повышается до первоначального уровня. Общая продолжительность трех периодов составляет 4–4,5 мес.

Предполагается, что при расположении зерен наполнителя друг от друга на расстоянии порядка 40–50 мкм прочность цементного

камня в основном определяется прочностью контактных зон [33]. Такие расстояния характерны для металлургических шихт, поэтому вклад контактных зон в общую прочность безобжиговых комков может оказаться значительным.

Существенная особенность безобжиговых методов окускования состоит также в том, что необходима определенная соответственность во времени между процессами окомкования и гидратации вяжущего. Грануляция должна быть завершена до того, как вяжущее потеряет тиксотропность, т.е. способность к обратимому восстановлению механически разрушаемой структуры. Если при окомковании или до него успевает возникнуть кристаллическая структура гидратных новообразований, то результаты грануляции и последующего упрочнения окатышей ухудшаются. По нашим представлениям исчезновение тиксотропности совпадает с концом "схватывания" вяжущего, в связи с чем и предложено производить гидратацию в момент, соответствующий концу схватывания цементной связки [34].

На рис. 2.6 представлены наши данные, показывающие зависимость прочности железорудных окатышей на портландцементной связке от времени выдержки влажной шихты перед окомкованием. Эти результаты показывают, что действительно имеется оптимальное время выдержки влажной шихты перед окомкованием, равное в данном случае 4 ч и совпадающее с концом схватывания, которое для использованного в опытах портландцемента также составляло 4 ч. Конец схватывания можно регулировать изменением дисперсности и минералогического состава вяжущего, введением добавок, влажностью шихты и т.п.

И, наконец, необходимо отметить, что безобжиговое окускование позволяет сохранять неизменным состав шихты. Именно эта особенность в некоторых случаях ставит методы безобжигового окускования вне конкуренции, в частности при подготовке медных сульфидных шихт к медно-серной плавке [35].

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ КОМКОВ С ЦЕМЕНТНОЙ СВЯЗКОЙ

Влияние отдельных технологических факторов на прочность комков с цементной связкой имеет свою специфику и не всегда аналогично тому, что известно в технологии вяжущих веществ или при обычных методах окомкования. Однако достаточно полное изложение затрагиваемых здесь вопросов затруднено их слабой изученностью.

Влажность шихты

Экстремальная (с максимумом) зависимость прочности комков от влажности в обычных шихтах хорошо известна. В некоторых случаях отмечено появление двух максимумов, первый из которых наблюдается при влажности, соответствующей примерно максималь-

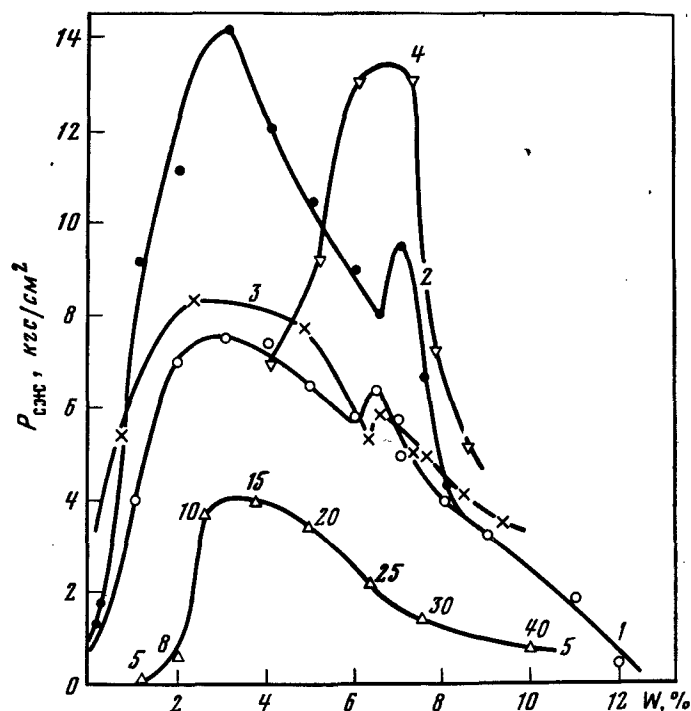


Рис. 2.7. Зависимость прочности брикетов от их влажности W
 1 - магнитогорский концентрат, $P_{\text{брик}} = 318 \text{ кгс/см}^2$ [11];
 2 - то же, $P_{\text{брик}} = 637 \text{ кгс/см}^2$ [11]; 3 - качканарский концентрат, $P_{\text{брик}} = 500 \text{ кгс/см}^2$; 4 - то же + 10% портландцемента;
 5 - сульфидный медный концентрат + 10% сульфатного цемента (цифры у кривой - влажность шихты, %); 3-5 - данные авторов

ной молекулярной, а второй - максимальной капиллярной влагоемкости (рис. 2.7, 1-3).

Экстремальная зависимость согласуется с данными теоретических расчетов, показывающих, что для случаев двух сферических частиц, стягиваемых жидкой прослойкой, капиллярные силы проходят через максимум [36, 37].

Такая зависимость объясняется следующим образом. При увлажнении сухого материала вода вначале неравномерно распределяется в объеме и по поверхности каждой частички, поскольку стягивается к точкам контакта зерен и находится еще в так называемом стыковом состоянии. Последующее постепенное увлажнение приводит к росту числа манжет и увеличению количества воды в каждой из них, что способствует росту сил капиллярного сцепления и повышению прочности комков. Первый максимум прочности характеризуется прочностью манжет во всех точках контакта и максимально возможным количеством воды в них. При дальнейшем увеличении влажно-

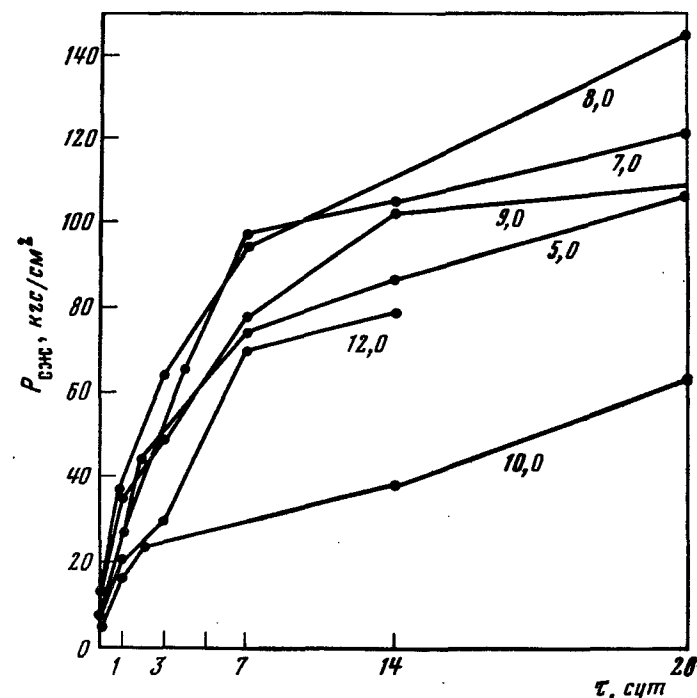


Рис. 2.8. Зависимость прочности брикетов во времени от их исходной влажности [38]

Цифры у кривых - исходная влажность брикетов, %

сти вода полностью заполняет поры. При этом уменьшаются, а затем и полностью исчезают стягивающие капиллярные мениски, что вызывает постепенное снижение и, наконец, полное исчезновение сил капиллярного сцепления и как следствие понижение прочности комков. Однако остаются силы межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, частички получают большую свободу взаимного перемещения. Поэтому под действием динамических нагрузок зерна относительно легче сближаются, что способствует росту сил молекулярного взаимодействия и некоторому относительному повышению прочности сцепления частиц при увеличении влажности сверх оптимальной.

Характер изменения исходной прочности в зависимости от влажности в основном сохраняется и при введении в шихту цементных добавок. Эта зависимость справедлива для разных типов цемента и шихты (см. рис. 2.7, 4, 5).

Конечная прочность комков также экстремально зависит от их исходной влажности (рис. 2.8). Опыты были проведены на шихте, состоящей из качканарского железорудного концентрата и портландцемента. Упрочнение производили при обычной температуре в воздушной среде со 100%-ной относительной влажностью (нормаль-

ное твердение). Оказалось, что в этих условиях оптимальная влажность брикетов составляет 7–9%. Ее большие или меньшие значения понижали механическую прочность образцов, причем переувлажнение оказывало самое вредное влияние. Однако с повышением переувлажнения прочность брикетов вновь увеличилась. Аналогичная зависимость получена при пропарке брикетов при 95°C, однако в этом случае оптимум влажности оказался сдвинутым в сторону ее больших значений и менее ярко выражен [23].

Такой характер влияния влажности на конечную прочность образцов согласуется с теоретическими предположениями. При недостатке влаги быстрее достигается пересыщение раствора продуктами гидратации вяжущего, в связи с чем относительная скорость твердения комков повышается. Однако величина прочности по абсолютному значению оказывается ниже, чем при оптимуме влажности, из-за общего недостатка воды, необходимой для гидратации. Избыток влаги увеличивает время, необходимое для достижения раствором состояния пересыщения, а величина последнего оказывается относительно невысокой, что уменьшает как скорость всех стадий гидратации, так и прочность затвердевших образцов, поскольку кристаллы новообразований получаются крупными, с хорошо выраженными плоскостями спайности и как следствие с пониженными механическими свойствами. Еще большее переувлажнение материала, приводя к исчезновению капиллярных сил сцепления между частицами шихты и понижению прочности комков, одновременно, как выше отмечено, улучшает пластичность материала, способствует сближению зерен под действием механических нагрузок. Более развитая поверхность соприкосновения между частицами в этом случае увеличивает относительное значение структурированных (контактных) зон, прочность которых выше, чем объемная прочность цементной связки [33, 39]. Поэтому, хотя общая величина прочности при сильном переувлажнении материала ниже оптимальной, она может относительно увеличиваться с повышением переувлажнения.

Следует также отметить, что для переувлажненных материалов более подходящими могут оказаться условия твердения не в воздушно-влажной, а в обычной (ненасыщенной) среде. В этом случае испарение избыточной влаги способствует некоторому улучшению показателей твердения. Однако конечная прочность переувлажненных образцов ниже, чем образцов нормального твердения с оптимальной влажностью [38].

Дисперсность шихты

Существенное влияние этого фактора на процесс окомкования без связующего очевидно. Чем более дисперсна шихта, тем более она неустойчива как термодинамическая система из-за возрастания избыточной поверхностной энергии и тем более склонна к агрегации. Этому способствует увеличение сил капиллярного и молекулярного взаимодействия с уменьшением размеров частиц. Однако

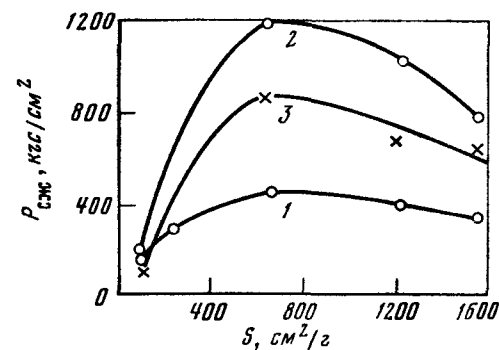


Рис. 2.9. Зависимость прочности образцов на сжатие от дисперсности S песка [41]

Формовочное давление 200 кгс/см²; автоклавная обработка;
1 – 6% CaO; 2 – 15% CaO; 3 – 23% CaO

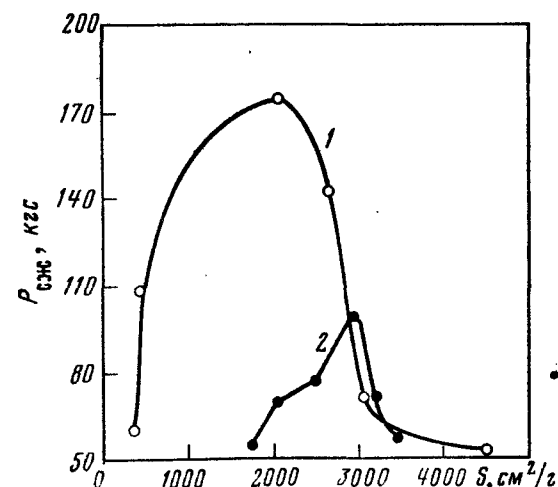


Рис. 2.10. Зависимость прочности пропаренных окатышей от дисперсности S шихты и концентрата [23]

1 – концентрат; 2 – шихта

повышение удельной поверхности шихты оказывает положительное влияние лишь до определенного предела.

В частности, из-за образования типичной коагуляционной структуры невозможно получить достаточно прочные образцы из очень тонкого и влажного гидрофильного материала. В этом случае даже под воздействием динамических нагрузок не удается прорвать сольватные оболочки, окружающие частички, и сблизить их. Пористость таких образцов получается относительно высокой, зерна оказываются на значительном расстоянии друг от друга, что ослабляет силу их молекулярного притяжения. Таким образом, зависимость

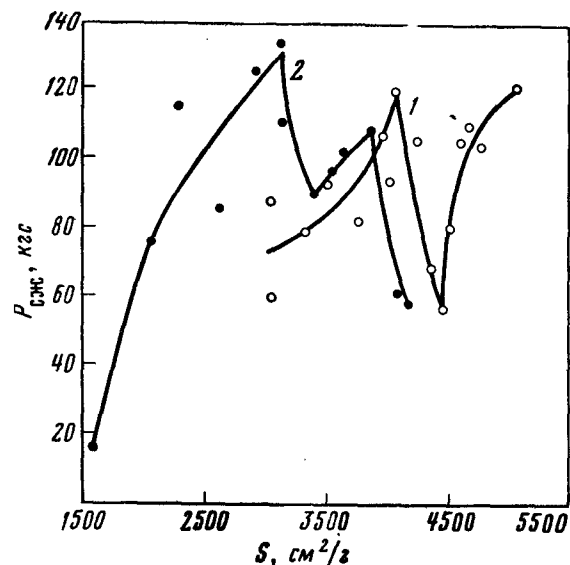


Рис. 2.11. Зависимость прочности окатышей от дисперсности цемента (1) и обжиг-магнитного концентрата (2)

прочности окомковываемого материала от его удельной поверхности должна иметь экстремальный (с максимумом) характер. Этот вывод согласуется с данными работы [40], в которой указывается, что графит или сажа, состоящие из мельчайших частиц, не поддаются брикетированию. Оптимальная величина измельчения найдена также И.А. Хинтом, изучавшим прочность автоклавных образцов из песчаной смеси. Полученные данные представлены на рис. 2.9.

Экстремальные зависимости прочности от удельной поверхности концентрата и шихты найдены в опытах по упрочнению железорудных окатышей на цементной связке методами пропарки и нормального твердения. Характерны в этом отношении данные по окускованию качканарских концентратов (рис. 2.10). Различия в абсолютных значениях прочности окатышей, представленных на рис. 2.10, объясняются различиями в методах подготовки шихты к окускованию. С двойным максимумом зависимость получена при окусковании железорудного концентрата обжиг-магнитного обогащения (рис. 2.11, 2).

В практике безобжигового окомкования обычно используют шихты, лежащие в таком диапазоне крупности, при котором увеличение их дисперсности приводит к росту прочности комков. В частности, по данным шведских исследователей [16], прочность окатышей на цементной связке, твердевших при нормальных температурах, при увеличении тонкости измельчения концентрата только возрастала.

Существенное влияние на результаты безобжигового окускования должна оказывать дисперсность вяжущего. Увеличение тонкости помола цемента в общем случае приводит к повышению скорости его растворения, величина которой пропорциональна удельной поверхности.

Повышение скорости растворения при постоянной скорости роста кристаллов новообразований увеличивает пересыщение раствора. При высоком пересыщении возникают мелкие кристаллы с неупорядоченной структурой [42], при их росте создаются необходимые условия для образования сростка, но сами они рыхлы и недостаточно прочны. При малом пересыщении возникает меньшее число центров кристаллизации, но образующиеся кристаллы хорошо оформлены и прочны. Однако рост кристаллов в этом случае, как правило, не сопровождается их тесным срашиванием, т.е. образуется недостаточное число контактов. В связи с этим Е.Е. Сегаловой высказана мысль об оптимальной величине пересыщения, при которой сросток обладает кристалликами, заполняющими пустоты, уплотняющими и упрочняющими его.

Таким образом, в соответствии с теоретическими предпосылками зависимость между прочностью образцов и дисперсностью цементной связки должна иметь экстремальный (с максимумом) характер. Предсказанная теорией зависимость подтверждена исследованиями, в которых изучали влияние степени измельчения цемента на его активность [43, 44]. При этом установлено, что положение экстремальной точки зависит от минералогического состава цемента и температуры упрочнения [43]. Обнаружено также, что после спада возможно новое повышение прочности при возрастании степени дисперсности клинкерных минералов. Природа второго максимума требует специального рассмотрения [44].

При безобжиговом окусковании рудных материалов достоверно установить факт снижения прочности при повышении дисперсности вяжущего до недавнего времени не удавалось. Напротив, в ряде работ указывалось, что прочность окатышей при увеличении степени измельчения цемента монотонно возрастает [16, 23, 45]. Однако при окусковании лисаковского железорудного концентрата обжиг-магнитного обогащения была получена зависимость прочности окатышей от дисперсности цемента, близкая к предсказанной теорией (см. рис. 2.11, 1).

Гранулометрический состав

Фракционный (гранулометрический) состав шихты является одним из основных факторов, оказывающих влияние на прочность комков. В частности, автор [40] считает, что в некоторых случаях этот фактор более значителен, чем величина удельной поверхности.

Действительно, при добавлении к крупным более мелких частиц и оптимальном их соотношении и расположении среднее расстояние между ними и пористость шихты окажутся минимальными, а силы сцепления частиц — максимальными.

Несмотря на практическую важность, вопрос об оптимальном весовом соотношении зерен различных размеров в окомковываемой шихте изучен недостаточно. Он почти не подвергался систематическим экспериментальным исследованиям вследствие их трудоемкости. В то же время отсутствуют и свободные от многочисленных эмпирических констант формулы, позволяющие рассчитывать оптимальный гранулометрический состав. Лишь недавно одним из авторов предпринята попытка решить эту задачу исходя из принципа наиболее плотной упаковки частиц [19].

В основу вывода теоретических расчетных формул были положены следующие граничные условия:

- а) число частиц каждой фракции в элементарной ячейке одинаково, т.е. их отношение равно 1:1;
- б) отношение размеров зерен предыдущей фракции к зернам последующей есть величина постоянная;
- в) частицы разных фракций имеют произвольную форму, но геометрически подобны.

Заданные ограничения привели к следующим формулам:

$$P_i = \frac{q_1^{i-1}(1-q_1)}{1-q_1^n} 100\%; \quad (2.5)$$

$$P_{i\infty} = q_1^{i-1}(1-q_1)100\%; \quad (2.6)$$

$$A_i = \frac{1-q_1^i}{1-q_1^n} 100\%; \quad (2.7)$$

$$A_{i\infty} = (1-q_1^i)100\%; \quad (2.8)$$

$$A_{1\infty} = (1-q_1)100\%. \quad (2.9)$$

Здесь P_i и A_i — соответственно содержание любой i -й фракции и содержание суммы первых i фракций при их конечном числе n ; $P_{i\infty}$ и $A_{i\infty}$ — то же при бесконечном числе фракций; q_1 — коэффициент геометрической прогрессии, равный 0,39; $A_{1\infty}$ — содержание первой фракции при бесконечном их числе.

Полученные аналитические зависимости и следующие из них выводы позволяют количественно рассчитывать оптимальный фракционный состав новых и оценивать имеющиеся смеси с точки зрения их идеальности (максимально возможной плотности или минимальной порозности). Пример такого расчета представлен в табл. 2.1. Из данных этой таблицы следует, что при увеличении числа фракций весовое количество каждой из них быстро приближается к пределу, характеризующему вариант при $n \rightarrow \infty$. Так, при $n = 5$ $A_{i=1} = 61,6\%$, а при $n \rightarrow \infty$ содержание первой, наиболее крупной фракции в соответствии с формулой (2.8) составляет 61,0%.

Выведенные выражения находятся в хорошем согласии с данными В.В. Охотина, который экспериментально установил гранулометрический состав многофракционных смесей, обладающих минимальной порозностью [46, 47]:

Число фракций	Содержание фракции в смеси, %			
2	70	30	—	—
3	62	26,6	11,4	—
4	59,3	25,3	10,8	4,6

Величина минимума порозности двухфракционной смеси в опытах В.В. Охотина понижалась с увеличением отношения размеров частиц, составляющих отдельные фракции, достигая наименьших значений при отношении, равном 16 и более (рис. 2.12). Аналогичные результаты были получены при составлении смеси из 2-4 фракций.

В работе [49], как и в опытах В.В. Охотина, также показано, что минимальная порозность 2-фракционной смеси достигается при весовом соотношении крупных и мелких частиц, близком к 70:30.

Приведенное обсуждение теоретических и экспериментальных данных по оптимальному гранулометрическому составу шихт позволяет объяснить результаты исследований, полученных при разработке процесса КОБО автоклавного упрочнения безобжиговых окатышей. Особенность этого процесса состоит в том, что для окомкования используют шихту, состоящую из зерен, различающихся по раз-

Таблица 2.1

Идеальный гранулометрический состав смеси

n	Сумма i-х фракций, %				
	1	2	3	4	5
∞	$\frac{61,0^*}{61,0}$	$\frac{84,8}{23,8}$	$\frac{94,1}{9,3}$	$\frac{97,7}{3,6}$	$\frac{99,1}{1,4}$
5	$\frac{64,4}{64,4}$	$\frac{87,5}{23,1}$	$\frac{96,0}{8,5}$	$\frac{99,0}{3,0}$	$\frac{100,0}{1,0}$
4	$\frac{65,0}{65,0}$	$\frac{88,5}{23,5}$	$\frac{97,0}{8,5}$	$\frac{100,0}{3,0}$	—
3	$\frac{67,1}{67,1}$	$\frac{91,3}{24,1}$	$\frac{100,0}{8,7}$	—	—
2	$\frac{73,5}{73,5}$	$\frac{100,0}{26,5}$	—	—	—

* В числителе — величина A_i , %; в знаменателе — P_i , %.

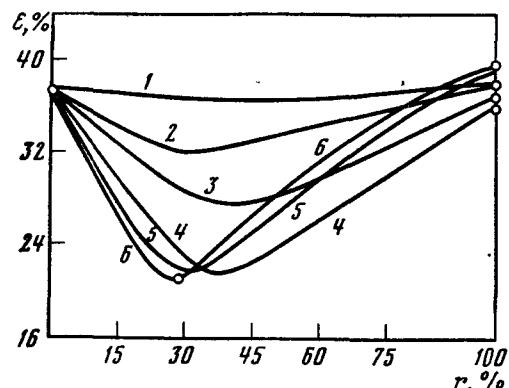


Рис. 2.12. Изменение пористости ϵ сыпучей смеси в зависимости от содержания мелкой фракции [48]

Отношение размеров фракций: 1 - 2; 2 - 4; 3 - 8; 4 - 16; 5 - 40; 6 - 80

мерам. Оптимальным оказалось измельчение 2/3 руды до крупности 80% - 0,04 мм и 1/3 - до крупности < 0,08 мм [50].

При этом указывается [51], что наилучшие условия для проявления ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия в случае использования минимального количества связующего были достигнуты при максимально плотной укладке частиц, которая оказалась возможной при соотношении грубого и тонкого концентратов, а также связующего, равно 60:30:10. Это весовое соотношение трех фракций, определенное опытным путем, близко к расчетному (см. таблицу) и данным В.В. Охотина.

При переходе от одного тонкого концентрата ($S = 2700 \text{ см}^2/\text{г}$) к такой смеси коэффициент пористости окатышей, характеризующийся отношением объема пор к объему твердого, уменьшался на 20%. Это уменьшение пористости привело к повышению прочности окатышей со 100 до 200 кгс, хотя дисперсность рудной части шихты понизилась до $970 \text{ см}^2/\text{г}$ (удельная поверхность грубого материала составляла $109-420 \text{ см}^2/\text{г}$).

Последними исследованиями показано, что цемент также должен состоять из оптимальной совокупности мелких (менее 40 мкм) и крупных (до 80 мкм и выше) частиц [52]. Первые обеспечивают интенсивное твердение в начальный период, а вторые способствуют длительному сохранению свойств цемента:

$S_{\text{цем}}, \text{см}^2/\text{г}$	$P, \text{кгс}/\text{см}^2$		
	7 сут	28 сут	90 сут
1500	256	450	640
5500	615	830	387

Оптимальное соотношение мелких и крупных частиц равно 38:62.

Таким образом, данные теоретических расчетов, экспериментальных исследований и их сопоставление с результатами безобжигового окускования показывают, что подбор оптимального гранулометрического состава шихты, обеспечивающего ее наименьшую порозность, позволяет существенно повысить прочность безобжиговых комков. Однако следует подчеркнуть, что оптимальный гранулометрический состав является лишь необходимым, но не единственным условием, обеспечивающим плотное и равномерное заполнение частями шихты всего пространства. Нужно еще добиться правильного размещения частиц, применяя современные интенсивные способы смешивания, например, в дезинтеграторах [41] или посредством вибрации [40, 53, 54].

Объемный вес

Изменение объемного веса комков оказывает значительное влияние на их прочность. В принципе, чем больше объемный вес, тем, как правило, выше прочность изделия, так как увеличивается его плотность и уменьшается порозность, т.е. снижается число мест с нулевым сопротивлением внешним нагрузкам.

Однако влияние объемного веса не ограничивается только структурными факторами. Изменение его величины существенно сказывается на скорости взаимодействия связки с водой и количестве новообразований. Ю.М. Бутт и Л.Н. Рашкович [55] приводят данные (рис. 2.13) по запариванию тонкомолотой смеси песка и извести, из которых следует, что в начальные (до 12 ч) сроки обработки

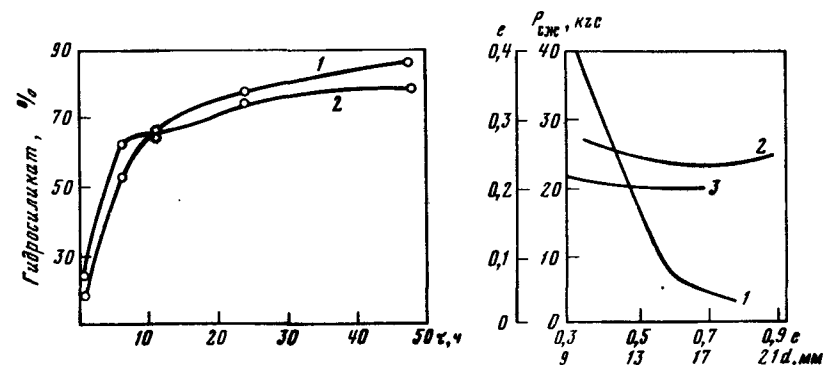


Рис. 2.13. Изменение количества гидросиликатов в зависимости от объемного веса изделий [55]

$S = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$; $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8$; $t = 175^\circ\text{C}$; объемный вес: 1 - $1,19 \text{ г}/\text{см}^3$; 2 - $1,44 \text{ г}/\text{см}^3$

Рис. 2.14. Зависимость прочности на сжатие от коэффициента пористости ϵ (1) и коэффициента пористости от диаметра окатышей d (2, 3) [51]

Связка: 2 - известковая; 3 - цементная

реакция идет быстрее в плотных образцах. Затем содержание новообразований в образцах выравнивается, а далее относительно повышается в менее плотных образцах. Такой характер процесса авторы [55] объясняют тем, что в единице объема плотных изделий выше концентрация взаимодействующих компонентов, поэтому в начальный период, когда количество жидкой фазы в изделии достаточно, реакция протекает быстрее. При дальнейшей обработке возникающая коллоидная (и кристаллическая) структура новообразований препятствует проникновению в образец новых порций воды, затрудняет диффузию растворенных компонентов через слой новообразований, что замедляет процесс взаимодействия. В неплотном образце отрицательное влияние продуктов реакции менее выражено.

Таким образом, прочность изделий зависит от их плотности и количества возникающих в них новообразований. Рост прочности за счет повышения плотности изделия во многих случаях более существен, чем снижение прочности, вызванное уменьшением количества новообразований. Поэтому, по данным различных исследователей, рассмотренным в работе [55], между объемным весом и прочностью запаренных образцов существует линейная или близкая к ней зависимость.

Этот вывод подтверждается исследованиями по производству автоклавных окатышей [51]. В согласии с ними прочность окатышей на сжатие сильно зависит от коэффициента их пористости (плотности) (рис. 2.14). Этими же исследованиями выявлено, что величина пористости определяется гранулометрическим составом шихты, динамическими нагрузками при окомковании и мало изменяется для окатышей разного диаметра.

Гомогенность смесей

Гомогенность смесей, т.е. равномерность их перемешивания, — достаточно существенный фактор, который необходимо учитывать при безобжиговом окусковании. Плохо перемешанная, неоднородная по составу и крупности шихта не позволяет получать окатыши и брикеты высокой прочности.

Степень гомогенности, как и гранулометрический состав, зависит в значительной мере от типа применяемого смесительного агрегата [56], природы смешиваемых материалов, величины частиц и свойств их поверхности. В частности, лопастные смесители, бегуны и смесительные барабаны обычно не обеспечивают удовлетворительных результатов окускования известково-песчаных композиций и шихт для безобжигового окускования. Наиболее подходящими для этого являются стержневые мельницы. По нашим данным, использование стержневых мельниц для гомогенизации железорудных шихт, содержащих портландцементную или известковую связку, позволяет увеличить прочность окатышей в несколько раз по сравнению с вариантом перемешивания шихты в смесительном барабане, двухваль-

ном смесителе или вручную. В последнее время хорошие результаты по гомогенизации получены наложением вибраций [22, 40, 53].

Преимущество смесителей с дополнительно прилагаемой механической нагрузкой заключается в том, что они не только лучше гомогенизируют шихту, но и активируют ее, повышая химическую активность. Однако необходимо отметить, что в случае сильного физико-химического взаимодействия вяжущего или продуктов его гидратации с рудной частью значение активации как фактора, улучшающего результаты безобжигового окускования, падает. По нашим данным, прочность пропаренных окатышей из шихты, состоящей из медного сульфидного концентрата и извести, за счет активации увеличивалась только на 30–40%.

Сильно затруднена гомогенизация шихт, компоненты которых резко отличаются друг от друга по удельному весу и смачиваемости. В частности, при окомковании рудугольных шихт наблюдается сегрегация частиц угля, резко отличающегося от рудной части малым удельным весом и низкой скоростью смачивания. Результаты окускования таких шихт, по нашим данным, обычно в 2–3 раза хуже по сравнению с шихтами, не содержащими углеродистой добавки, хотя столь сильное снижение прочности рудугольных окатышей частично объясняется и другими факторами.

МЕТОДЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО УПРОЧНЕНИЯ

Упрочнение в воздушно-влажной среде при обычных температурах известно в технологии вяжущих веществ как нормальное твердение. В методах нормального твердения наибольшее распространение получили относительно дешевые гидравлические связки портландцементного типа (см. табл. 1.2).

Большинство известных способов безобжигового окускования металлургических шихт при обычных температурах с применением связок гидратационного типа не являются в полном смысле методами нормального твердения, так как в этих способах обычно не предусматривалось мер по поддержанию высокой влажности среды, что вызвано, по-видимому, недостаточным знанием основ теории вяжущих веществ. Поэтому способы безобжигового окускования шихт при обычных температурах точнее называть методами низкотемпературного упрочнения.

Интерес к методам низкотемпературного упрочнения окатышей и брикетов существенно возрос после пуска в Швеции первой промышленной фабрики безобжиговых железорудных окатышей, работающей по так называемому способу Гренгколд.

Однако появлению технологии Гренгколд предшествовал ряд более ранних работ по окускованию при нормальных температурах. Поскольку процесс окомкования был тогда еще недостаточно развит, формирование комков производили методом брикетирования.

БРИКЕТИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОЙ СВЯЗКЕ

Идея упрочнения брикетов из металлургических шихт при обычных температурах принадлежит русскому горному инженеру Л. Юзбашеву. В 1899 г. он впервые опробовал брикетирование железорудной мелочи с портландцементной связкой. Количество связующего составляло 3,5–6,0% от веса руды [1]. Хорошие результаты были получены и при использовании портландцемента в смеси с гидравлическими добавками.

Л. Юзбашев первым отметил, что значительное влияние на качество брикетов оказывает операция смешивания рудной мелочи с

вяжущим. Л. Юзбашевым она производилась так называемым "дробным процессом". Портландцемент вначале смешивался с незначительным количеством руды. После тщательной гомогенизации полученная смесь снова перемешивалась с рудной мелочью и т.д., пока не получалась шихта необходимого состава. Дробный процесс позволял достигать хорошего выравнивания состава шихты по всем компонентам. После гомогенизации шихту смачивали необходимым количеством воды, слегка растирали и прессовали с получением брикетов удовлетворительного качества. Этот метод подготовки шихты применяется и в некоторых современных методах безобжигового окускования (см., например, гл. 5).

Способ Л. Юзбашева давал удовлетворительные результаты только на зернистых кристаллических рудах. Глинистые и окристые их типы перед брикетированием необходимо было обжигать. Причины неудовлетворительного окускования этого класса материалов рассмотрены в главе 5.

По сообщению [2], брикеты на портландцементной связке в больших количествах использовали на металлургических заводах ФРГ. Они обладали высокой термостойкостью в доменной печи. Однако способ безобжигового упрочнения брикетов не получил широкого распространения, поскольку имел серьезные недостатки. Брикеты при хранении слипались, продолжительность упрочнения составляла несколько дней и даже недель. Быстрое удаление влаги из окускованных продуктов при их упрочнении на воздухе не позволяло в полной мере использовать вяжущие свойства цемента.

Помимо упрочнения на воздухе, известен вариант низкотемпературного упрочнения брикетов в воде. Смесь чугушной стружки с портландцементом, количество которого составляет 2–3% по объему, прессуется, брикеты погружаются в воду на двое суток. После проникновения воды на заданную толщину и образования прочной поверхностной корки брикеты подсушивают при обычных температурах на воздухе для удаления избыточной влаги и отправляют на плавку [3].

В японском [4] и французском [5] патентах изложены также способы "холодной агломерации" отходов металлургического производства, например пылей конвертерного передела, заключающиеся в том, что к пыли добавляют обезвоживающую присадку (цемент), компоненты шихты при необходимости смешивают, полученную смесь выдерживают, а затем дробят и используют в качестве кусковой руды. Расход цемента по предлагаемым способам составляет около 5%.

СПОСОБ ГРЕНГКОЛД ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

Работы по получению окатышей на цементной связке начаты сравнительно недавно [6]. Один из наиболее известных процессов (Гренгколд) разработан доктором Джонасом Свенссоном. Этот способ запатентован в ряде стран [7–11], получил достаточное освеще-

шение в периодической печати [12-19] и внедрен в промышленную практику [20-22]. Он предусматривает использование портланд- или шлакового цемента. В методе Гренгколд устранен один из основных недостатков ранних технологий брикетирования рудной мелочи с применением цемента - слипание комков. Для этого окатыши, поступающие на хранение, пересыпают концентратом (30-40% по весу), исключая их непосредственный контакт друг с другом. После достижения определенной прочности (около 30 кгс) и исчезновения способности к слипанию, на что требуется 30-40 ч, окатыши отделяют на грохоте от концентрата, который возвращают на окомкование. Комки далее выдерживают на складе до окончательного упрочнения в течение 2-3 недель, после чего отгружают потребителям. Пересыпка уменьшает также деформацию окатышей. Обычный расход вяжущего составляет 10%. С учетом его химического состава (содержание окиси кальция в цементе равно 60-65%) и при наличии в концентрате 4-6% SiO_2 получают офлюсованные окатыши с основностью около 1,0.

Влияние отдельных факторов

В настоящее время влияние отдельных факторов на упрочнение окатышей по способу Гренгколд изучено достаточно подробно.

Процесс упрочнения можно разбить на три периода (рис. 3.1). В течение первого (индукционного) периода, составляющего ~10 ч, прочность окатышей на сжатие незначительна. Во второй период (быстрого упрочнения), продолжающийся 3-6 дней, комки набирают до 70% конечной прочности. Третий период (окончательного упрочнения) наиболее продолжителен и может составлять несколько недель.

В соответствии с теорией гидратационного твердения цемента индукционный период обусловлен тем, что новообразования гидроокиси и гидросиликатов кальция еще не прошли стадии кристаллизации и некоторый рост прочности вызван образованием коагуляционной структуры твердения. По мере развития процессов кристаллизации прочность цементной связки и окатышей быстро возрастает, с завершением стадии кристаллизации рост прочности образцов в воздушно-влажной среде существенно замедляется.

На конечную прочность основное влияние оказывают влажность и температура среды, удельная поверхность и расход цемента, количество и состав добавок, исходная прочность и диаметр окатышей. Изменения в окатышах начинаются тотчас после их изготовления.

По данным одного из авторов, при абсолютной влажности прочность в первые четыре часа несколько понижается, а затем начинает быстро возрастать (рис. 3.2, 1). Поверхность образцов при этом вначале покрывается тонкой пленкой и мелкими капельками воды, исчезающими спустя некоторое время, так как избыточная влага с поверхности частично впитывается внутрь образца. Интен-

Рис. 3.1. Изменение прочности окатышей F/F_{\max} на сжатие
Период: 1 - индукционный; 2 - быстрого упрочнения; 3 - окончательного упрочнения

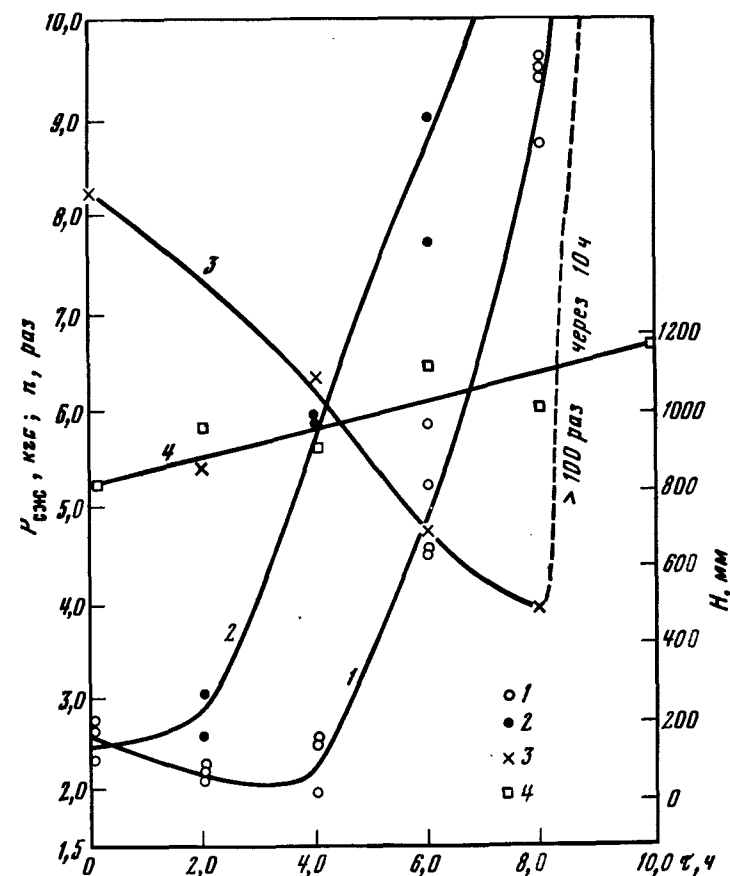
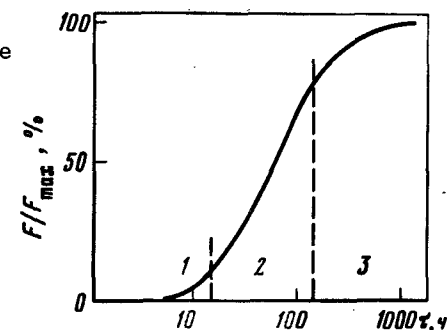


Рис. 3.2. Изменение механических свойств окатышей в индукционный период [23]

1, 2 - прочность на сжатие $P_{сж}$, кгс; 3 - количество сбросов n с высоты 300 мм, раз; 4 - максимальная высота H сбрасывания, мм; 1 - влажность среды 100%, в остальных случаях - 60-70%

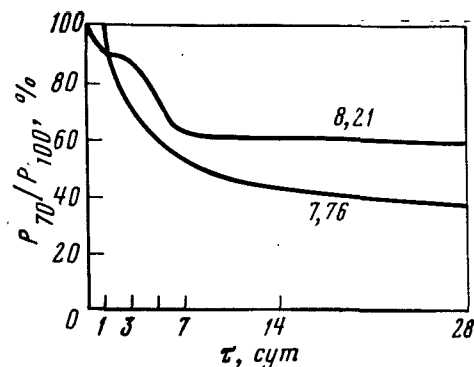


Рис. 3.3. Изменение относительной прочности окатышей при различной влажности воздуха

P_{100} и P_{70} – прочность на сжатие окатышей, твердевших при 100%-ной и 60–70%-ной относительной влажности воздуха. Цифры у кривых – исходная влажность окатышей, %

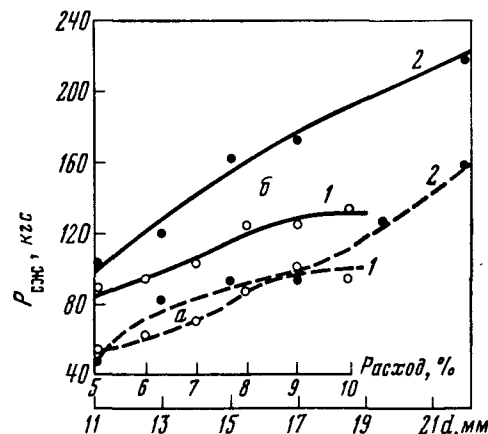


Рис. 3.4. Зависимость прочности окатышей из качканарского магнетитового концентрата от расхода портландцемента (1) и диаметра (2)

$S_{\text{цем}} = 7700 \text{ см}^2/\text{г}$; а – через 6 дней, б – через 27 дней

Сивный рост прочности во влажной среде совпадает с началом кристаллизационного структурообразования.

При меньшей (60–70%) относительной влажности среды прочность окатышей медленно повышается в первые два часа, затем ее рост становится гораздо интенсивнее (см. рис. 3.2,2). Сокращение продолжительности индукционного периода в условиях пониженной влажности объясняется испарением части воды из образцов, что ускоряет пересыщение раствора продуктами гидратации и последующую кристаллизацию.

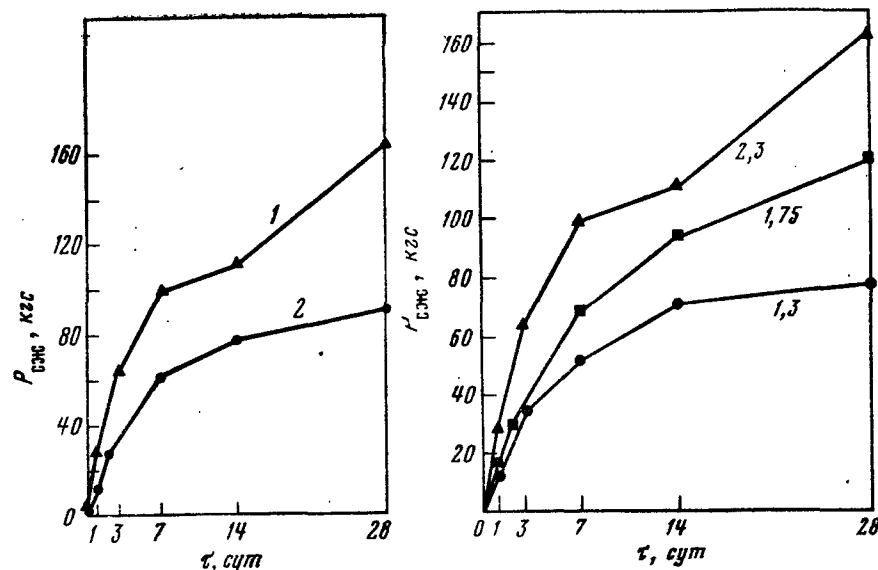


Рис. 3.5. Влияние качества перемешивания шихты на прочность окатышей

1 – дополнительное перемешивание в стержневой мельнице в течение 60 мин; 2 – без перемешивания в мельнице

Рис. 3.6. Влияние исходной прочности окатышей на результаты их упрочнения

Цифры у кривых – исходная прочность окатышей, кгс

Весьма характерна зависимость количества сбрасываний окатышей с высоты 300 мм, имеющая четкий минимум через восемь часов твердения (см. рис. 3.2,3). Спадающую ветвь можно объяснить потерей пластичности по мере перехода коагуляционной структуры в кристаллизационную, восходящая ветвь относится к моменту образования кристаллической структуры твердения, прочность контактов которой превышает энергию их разрушения при сбрасывании.

Максимальная высота сбрасывания окатышей монотонно возрастает с увеличением времени выдержки (см. рис. 3.2,4).

В дальнейшем в соответствии с работами [24, 25] прочность окатышей, твердеющих во влажной среде, обгоняет прочность образцов, хранившихся на воздухе, из-за более полного протекания гидратации (рис. 3.3).

Температура упрочнения должна быть не менее 20°C , так как уже при $10\text{--}15^\circ\text{C}$ скорость реакций гидратации и процессы твердения резко замедляются. Свенссон считает, что лучше всего вести упрочнение при температуре выше комнатной, но она, по его мнению, не должна превышать $30\text{--}35^\circ\text{C}$ [15]. Очевидно, что без специальных мер по поддержанию высокой влажности среды при более

высоких температурах происходит преждевременное испарение воды из окатышей, приводящее к прекращению реакций гидратации и приостановке набора прочности образцов.

Повышение расхода цемента и увеличение его удельной поверхности, как отмечено ранее, также способствуют росту прочности окатышей (см. гл. 2). Шведские исследователи нашли прямолинейную зависимость прочности окатышей от расхода цемента (в пределах 8–12%) и показали, что она растет с увеличением их диаметра [18]. Аналогичные результаты получены нами (рис. 3.4). При повышении расхода цемента на 1% или увеличении размера на 1 мм прочность окатышей возрастала на 10 кгс.

Весьма большое влияние оказывает тщательность подготовки шихты к окомкованию. На рис. 3.5 представлены наши данные, показывающие, что прочность окатышей, полученных из шихты, подвергнутой активации в стержневой мельнице, существенно повышается. Исследования показывают, что оптимальная схема подготовки шихты заключается в предварительной активации вяжущего с последующей непродолжительной активацией шихты.

На хорошо подготовленной к окомкованию шихте обычно получают окатыши-сырцы с высокой исходной прочностью, что резко увеличивает прочность затвердевших окатышей (рис. 3.6). Существенное влияние исходной прочности или обуславливающей ее плотности окатышей вполне объяснимо с позиций теории гидратационного твердения цементов (см. гл. 2).

Существенное влияние на прочность окатышей могут оказать химически активные добавки. До недавнего времени было лишь известно использование в качестве добавки, повышающей прочность, хлористого кальция в количестве 0,2% от веса шихты [15]. Действие, аналогичное хлористому кальцию, оказывал гипс.

Лишь недавно предприняты систематические исследования действия различных добавок. Некоторые результаты представлены в табл. 3.1. Окатыши состояли из шихты, содержащей 91% качканарского магнетитового концентрата и 9% портландцемента Сухоложского цементного завода, и упрочнялись в нормальных условиях. Более полно результаты исследования изложены в работе [26].

Как видно из табл. 3.1, добавки CaCl_2 в количестве 0,2% в соответствии с литературными данными повысили прочность окатышей примерно на 20%. Такое же действие оказало введение хлористых калия, натрия и железа. Хлористый алюминий оказался инактивной добавкой, но резко увеличивал исходную прочность образцов. Весьма эффективной оказалась комплексная добавка, состоящая из хлористого железа и соляной кислоты [27]. Дополнительные опыты показали, что повышение расхода хлоридов до 0,4–0,7% снижает качество окатышей.

Добавки карбонатов и гидроокисей щелочных металлов в условиях нормального твердения оказались неэффективными. Ранее отмечалось, что эти типы соединений ускоряют набор прочности в начальные сроки твердения, но могут снизить ее конечные значения.

Таблица 3.1

Влияние добавок на прочность окатышей нормального твердения

Вид добавки	Концентрация добавки, % от веса шихты	$R_{сж}$, кгс/см ²		
		исходная	через 7 сут	через 28 сут
Хлористый кальций	0,0	3,47	124	158
	0,09	2,84	111	147
	0,19	2,23	147	184
	0,0	2,81	116	135
Комплексная добавка ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$)	0,11+0,07	3,05	128	178
Углекислый натрий (сода)	0,0	2,25	98	138
	0,12	2,13	100	135
	0,32	3,67	110	125
	0,55	3,91	88	108
Гидроокись натрия	0,0	2,58	116	142
	0,08	1,77	117	142
	0,16	1,83	109	144
	0,26	1,34	96	139
	0,44	2,06	82	105
	0,89	3,73	62	72
Серноокислый натрий	0,0	2,25	98	138
	0,12	1,64	111	162
	0,23	2,17	112	155
	0,30	1,83	118	145
Гипс	0,0	2,24	108	132
	1,5	2,14	110	147
	3,0	2,21	121	189
	4,5	2,50	109	184

Сульфат натрия в количестве до 0,2% в соответствии с общими представлениями повышал прочность окатышей. При увеличении расхода сверх 0,2% действие добавки снижалось. Аналогичное влияние оказали сульфаты калия и железа. Введение до 4,5% гипса повысило прочность окатышей в 28-дневном возрасте на 40%, т.е. гипс оказался одной из наиболее эффективных добавок.

Таким образом, помимо традиционного хлористого кальция в качестве ускорителя процесса твердения окатышей могут быть использованы хлориды и сульфаты калия, натрия и железа, взятые в количестве до 0,2% от веса шихты, комплексные добавки и гипс. Повышение прочности окатышей при введении этих соединений может составить 15–40%.

Результаты работы промышленной фабрики

Промышленная фабрика с проектной производительностью 1,6 млн. т введена в действие в Швеции в 1970 г. [28, 29]. Схема цепи аппаратов фабрики представлена на рис. 3.7 [20, 21].

Пульпа с 40% твердого подается сначала в сгуститель, из которого она с 75% твердого поступает в шаровую мельницу, где осуществляется окончательный помол связующих добавок. Кек с фильтров, содержащий 8–9% влаги, поступает в восемь бункеров концентрата. В каждой из четырех линий смешивания и окомкования установлено по два бункера концентрата и один пневматически заполняемый бункер для тонкоизмельченной связующей добавки. Связующее, содержащее около 50% цементного клинкера, 50% гранулированного доменного шлака и специальные добавки, измельчается сначала в стержневой мельнице, а затем в двухкамерной шаровой мельнице с галечной нагрузкой. Смешивание концентрата и связующего перед окомкованием осуществляют в полувлажном состоянии в стержневой мельнице-смесителе с двухсторонней загрузкой и центральной выгрузкой. Для получения равномерных по крупности сырых окатышей с надлежащей прочностью в тарельчатый гранулятор ($d = 6$ м) подают 8–9% воды. Сырые окатыши со всех четырех грануляторов поступают на сборный транспортер, на который предварительно из отдельного бункера загружают концентрат. Затем окатыши-сырцы еще раз пересыпают концентратом. Смесь, состоящая на 2/3 из окатышей и на 1/3 из концентрата, поступает в бункер высотой 60 м, где окатыши проходят первую стадию упрочнения. Концентрат предохраняет их от слипания во время 30–40-часового прохождения через бункер. Окатыши, упрочненные в бункере до 30 кгс, подаются транспортером на грохот, здесь от них отсеивают концентрат и мелочь крупностью 4 мм, осколки и окатыши крупностью 4–8 мм и окатыши диаметром более 25 мм. Фракцию 4 мм возвращают в бункер для последующей пересыпки окатышей, крупные окатыши дробят, а фракцию 4–8 мм используют при агломерация на металлургическом заводе в Окселезунде (Швеция) [21].

Отделенные от концентрата окатыши крупностью 8–25 мм направляют во второй бункер, где при последующем хранении в течение 5 сут они приобретают примерно 70–80% окончательной прочности.

Бункеры первичного и вторичного упрочнений установлены в отопляемом помещении фабрики, и в них поддерживается температура около 20°C. После бункеров окатыши подают на открытый склад для окончательного упрочнения в течение по крайней мере 2–3 недель. Однако остается непонятным, за счет чего обеспечивается эффективность упрочнения окатышей на открытом складе в холодное время года (при температуре ниже 15°C), когда процессы гидратационного твердения резко замедляются.

Фирма Гренгесберг имеет также открытый склад в порту Окселезунда для создания резерва в случае неожиданных отклонений в заказах или перебоев в доставке сырья. Конечная подготовка окатышей перед транспортировкой по железной дороге до Окселезунда

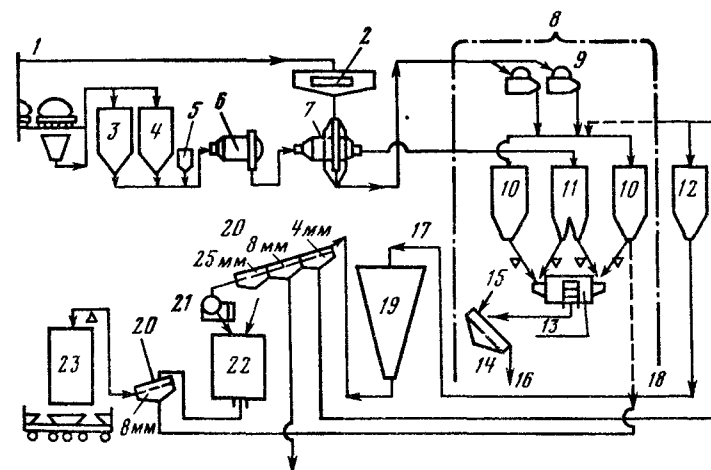


Рис. 3.7. Технологическая схема производства безобжиговых окатышей на фабрике фирмы Гренгесберг [21]

1 - трубопровод для подачи концентрата с обогатительной фабрики; 2 - сгуститель; 3 - клинкер; 4 - шлак; 5 - добавки; 6 - стержневая мельница; 7 - шаровая мельница; 8 - четыре линии для получения окатышей; 9 - фильтр; 10 - бункер концентрата; 11 - бункер цемента; 12 - подстиляющий материал крупностью 4 мм; 13 - стержневая мельница-смеситель; 14 - тарельчатый гранулятор; 15 - вода; 16 - сырые окатыши; 17 - сырые окатыши + подстиляющий концентрат; 18 - подстиляющий концентрат; 19 - бункер для упрочнения; 20 - грохот; 21 - дробилка; 22 - второй бункер для упрочнения; 23 - бункер для загрузки окатышей в железнодорожные вагоны

заканчивается в сухом грохочении в один прием и промывке на грохоте также в один прием. Окатыши освобождаются при этом от прилипших частиц концентрата (2–3%). Установлено, что при погрузочно-разгрузочных операциях в Окселезунде образуется не более 1,5% класса –6,35 мм. Каждая последующая операция при погрузке или разгрузке в порте или у доменных печей приводит к образованию еще 0,5% мелочи.

Безобжиговые окатыши, полученные при использовании связки, состоящей из 50% портландцементного клинкера и 50% доменного шлака, имеют среднюю крупность 15 мм, прочность после сушки 200 кгс, барабанную пробу по выходу класса +6,3 мм 92%, насыпной вес 2 т/м³, плотность 3,2 г/см³, влажность 6,5% и содержит (%): 59,7 Fe; 74,4 Fe₂O₄; 8,4 Fe₂O₃; 5,8 SiO₂; 5,9 CaO; 1,0 MgO; 1,1 Al₂O₃; 0,08 S; 0,2 Na₂O; 0,1 K₂O; 2,7 п.п. Основность окатышей близка к единице.

Процесс Гринголд имеет неоспоримые экономические преимущества перед высокотемпературными способами окускования. Капитальные затраты на строительство фабрики безобжиговых окатышей составляют 1/3 от капитальных затрат на строительство фаб-

рики обожженных окатышей [15]. При этом почти половину из них занимают затраты, связанные с обработкой клинкера [20].

Расходы на производство агломерата, обожженных и безобжиговых окатышей составляют соответственно 1,57; 1,81 и 1,3 долл./т [21]. Расходы при производстве окатышей Гренгхолд ниже даже в том случае, если в качестве связующего применяется цементный клинкер. При замене половины цементного клинкера доменным шлаком, т.е. при использовании в качестве связки шлакопортландцемента, производственные расходы снижаются еще более (0,95 долл./т) [21].

ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ И СПОСОБЫ ОКОМКОВАНИЯ

Первоначально упрочнение при нормальных температурах применялось исключительно для окускования железных руд и концентратов с использованием связей портландцементного типа. В последнее время появился ряд работ, показывающих, что методы низкотемпературного упрочнения могут быть использованы для подготовки к плавке металлургических шихт разнообразного химического состава и назначения. Расширен также ассортимент применяемых связей.

Большой интерес представляют исследования по окомкованию отходов металлургического производства. В этом направлении известны результаты полупромышленных испытаний по окускованию материалов следующего химического состава [30]:

Компонент	C	Zn	FeO
Пыль кислородных конвертеров	0,8-6,14	0,28-7,1	58,1-59,1
Шлам доменной газоочистки	1,1-16,0	0,22-0,30	51,7-78,5
Колошниковая пыль доменных печей	1-26,0	0,13-0,52	39,2-54,3
Прокатная окалина	0,80	-	94,8

Компонент	CaO	SiO ₂	S
Пыль кислородных конвертеров	12,2-15,9	1,9-2,5	0,14-0,21
Шлам доменной газоочистки	3,14-4,6	4,1-8,5	0,28-0,78
Колошниковая пыль доменных печей	4,0-6,3	7,6-9,5	0,23-0,30
Прокатная окалина	0,08	0,58	0,03

Шихта состояла из 40% конвертерной пыли, 24% окислы крупностью -3,2 мм, 18% колошниковой пыли и 18% шлама и коксовой мелочи (сверх 100%). Окислу, коксовую мелочь, шламы доменной газоочистки и очистки конвертерных газов, сухую грубую пыль кислородных конвертеров подвергали мокрому измельчению в шаровой мельнице, фильтровали смесь на дисковом вакуум-фильтре, кек смешивали с колошниковой пылью и цементом и окомковывали на тарельчатом грануляторе. Опыты были расценены как успешные, хотя отмечалось, что прочность гранул снижалась при введении углерода и при содержании цинка в шихте более 0,50%.

В 1978 г. на заводе Нагоя (Япония) пущена фабрика производительностью 550 тыс. т/год безобжиговых окатышей из смеси железных руд и металлургических пылей этого завода. Окатыши упрочняют на складе и используют в шихте доменных печей с хорошими результатами, поскольку они обладают высокими металлургическими свойствами [31].

Нами в процессе разработки технологии ускоренного твердения окатышей из шламов и пылей Челябинского металлургического завода параллельно были выполнены исследования по упрочнению этих окатышей в нормальных условиях. Состав материалов и условия получения окатышей приведены в гл. 4. При расходе 5% портландцементного клинкера прочность окатышей диаметром 15 мм из колошниковой пыли составила через 7 и 28 сут соответственно 56 и 78 кгс. Прочность окатышей из шламов доменного производства при расходе клинкера 10% достигала 80 кгс. Металлургическая оценка показала, что эта прочность обеспечивает низкую степень разрушения окатышей в холодном состоянии и при восстановлении.

В качестве нового связующего предложен портландцемент тончайшего помола (30 мкм), что позволяет на 25% сократить время отвердевания и получить окатыши прочностью 150-200 кгс/см² вместо 50-100 кгс/см² при окомковании ранее известными способами [32].

Заявлены также способы, в которых в качестве связки предусматривается использование смеси портландцемента с жидким стеклом [33, 34].

Одним из авторов для окускования железорудных окатышей предложены новые связки на основе доменных шлаков с добавками - ускорителями твердения [35] и комплексная добавка к портландцементу, состоящая из хлоридного железа и соляной кислоты, взятых в соотношении 1,5/1 в количестве 0,1-0,2% от веса шихты [27].

В Японии для окускования руд предложена связка, состоящая из извести и гидравлического твердеющего вяжущего [36]. Появилось сообщение о том, что получены окатыши из железорудного материала на известковой связке с использованием принципа гидратационного твердения извести [37]. Шихта состояла из 68,5% крижовского железорудного концентрата, 16,5% молотой негашеной извести и 15% молотого кокса. Окатыши содержали 40,3% Fe; 13,8% CaO; 9,5% SiO₂ и достигали прочности на сжатие 200 кгс.

Интересный способ низкотемпературного упрочнения окатышей предложен в ФРГ [38]. В нем излагается прием, ликвидирующий слипание окатышей при хранении без пересышки их концентратом. Для этого окатыши-сырцы подвергают относительному перемещению до тех пор, пока они не потеряют способности к слипанию.

Разработан и запатентован в нескольких странах способ производства окатышей из шихты, полученной путем смешивания 98-60% железной руды с 2-40% смеси, содержащей 95-15% цемента и 5-85% железорудного концентрата крупностью <0,15 мм, причем влажность окомковываемой смеси составляет 9-20%. В качестве цемента используют портландцемент, глиноземистый цемент, шлакопортландцемент и пуццолановый цемент [39].

Предлагаются и новые варианты компоновки фабрики окатышей по технологии Гренгколд [40]. Для повышения компактности фабрики грануляторы предполагается устанавливать на крыше бункера для упрочнения окатышей. При наличии большой площади для сооружения фабрики первичное упрочнение окатышей считается целесообразным осуществлять при укладке в стационарные штабели с использованием крытых складов в районах, где температура опускается ниже 10°C.

Ряд исследований выполнен в последнее время по окускованию нежелезородных материалов.

Институтом Механообрчермет проведены исследования по окомкованию марганцевых шихт [41]. При окомковании на чешевом грануляторе диаметром 1 м были получены следующие результаты: влажность окатышей 16-22%, выход фракции 8-16 мм 82-85%, прочность сырых окатышей 0,6-1,1 кгс, число сбрасываний с высоты 300 мм 10-20. При расходе 10-12% портландцементного клинкера с удельной поверхностью 3500-4000 см²/г окатыши через 14-15 сут имели прочность на сжатие 30-50 кгс. К недостаткам выполненного исследования относится отсутствие активации шихты и упрочнение на воздухе без поддержания высокой влажности среды, что обусловило низкую исходную и конечную прочность комков.

В процессе разработки метода ускоренного твердения нами для сравнения были выполнены исследования окускования хромитовых руд и сульфидных медных концентратов.

При измельчении хромитовой руды до 0,1 мм прочность окатышей, содержащих 7,4% портландцементного клинкера, через 28 сут нормального твердения составила 169 кгс.

При окомковании сульфидных медных руд и концентратов было опробовано два типа цементных связок: портландцемент и технически чистая окись кальция (96% CaO).

Окомкование медного сульфидного концентрата (состав, вес.%: 32,45 Fe; 14,7 Cu, 36,7 S) в смеси с 9,0% портландцемента сопровождалось сильным разогревом, при этом наблюдали очень быстрое возрастание прочности окатышей диаметром 16-18 мм до 10 кгс, они выдерживали более 25 сбрасываний с высоты 300 мм. В дальнейшем прочность окатышей возрастала незначительно и

составила в 7- и 28-суточном возрасте соответственно 12 и 28 кгс. Последняя, судя по металлургической оценке, может оказаться достаточной для шахтной плавки (см. гл. 4).

Более успешными оказались опыты с получением окатышей на известковой связке. Прочность окатышей при содержании извести 9-20% в недельном возрасте была обычно 15-30 кгс, а через 4 недели составляла 44-62 кгс. Введение в шихту 17 и 35% конвертерной пыли из циклонов снизило прочность в 28-суточном возрасте соответственно до 29 и 14 кгс.

Таким образом, в настоящее время разработаны способы окускования при обычных температурах, которые при подборе соответствующих вяжущих композиций могут быть применены практически для любых видов металлургических шихт. Особенно эффективно они могут быть использованы на относительно небольших по размерам фабриках в условиях теплого климата. Последнее позволяет отказаться от строительства закрытых отапливаемых складов и существенно снизить затраты на производство окатышей.

СОСТАВ НОВООБРАЗОВАНИЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКАТЫШЕЙ

Металлургические свойства окатышей определяются составом рудной части и новообразований, возникающих при гидратации цементной связки. Состав их почти не изучен. Лишь недавно методами дериватографического, рентгенографического и фазового анализов исследованы новообразования в железорудных окатышах на портландцементной связке [42].

Для изучения выбрали шихту, состоящую из качканарского концентрата с удельной поверхностью S^1 , равной 1200 см²/г, измельченного портландцементного клинкера (ПЦК) ($S = 4000$ см²/г) и воды, взятых в отношении 10:1:1 (по весу), что близко к соотношению этих компонентов в окатышах на цементной связке. Химический состав концентрата и ПЦК был следующим, вес. %:

	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO
Концентрат	62,54	60,41	26,11	1,33	2,69
ПЦК	4,10	5,56	0,27	62,39	2,08
	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	П.п.п.
Концентрат	2,54	3,53	2,65	0,01	0,96
ПЦК	0,26	22,06	4,90	0,10	0,76
В клинкере содержалось 45,0% C ₃ S; 29,5% C ₂ S; 4,0% C ₃ A и 17,0% C ₄ AF.					

¹ Определена на приборе ПСХ-4.

Дериватограммы проб весом 1,7 г снимали при скорости нагрева 10 град/мин на приборе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л.Эрдей в атмосфере гелия марки ВЧ (расход 3 л/мин), что позволило избежать окисления железорудной части шихты. Для достоверной расшивки дериватограмм шихты параллельно снимали дериватограммы ПЦК, гидратированного при водоцементном отношении, равном 0,25.

Рентгенографический анализ выполнили на установке УРС-50И с железным анодом и только для цементных образцов. Рентгенографическое исследование образцов шихты оказалось невозможным, так как линии новообразований перекрывались гораздо более интенсивными линиями концентрата (магнетита). Фазовый анализ образцов на двуокись углерода провели по методике, изложенной в работе [43]. Приведенные ниже данные относятся к брикетам из шихты, полученным при усилии прессования 570 кгс/см². Для прекращения гидратации в заданный момент образцы обрабатывали абсолютным спиртом и серным эфиром.

При гидратации образцов шихты были зафиксированы многие из соединений, найденных при гидратации цементного теста: C_4AH_{13} , C_2AH_8 , гидроокись и карбонат кальция, а также гидросиликаты кальция $C_3S_2H_3$ (афвиллит), $C_3S_2H_2$. Однако отсутствовал собственно тоберморит. Новыми по сравнению с цементом явились новообразования $C_2SH(B)$ и, вероятно, ксонотлит.

В табл. 3.2 представлены расчеты потерь веса от новообразований в шихте, выполненные на основании данных дериватографического и фазового анализов. Разграничить количественно отдельные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция вследствие переменного их состава и цеолитного характера связи воды в них оказалось невозможным, хотя эффекты на дериватограммах были четко выражены.

На основании исследований и расчетов был предложен следующий механизм гидратации шихты, содержащей цементную связку. Сразу после затворения шихты водой образуются гидроалюминаты кальция (ГАК). Из ГАК первым в шихте через 7 мин обнаружен C_4AH_{13} . Однако вследствие того, что водоцементное отношение в шихте выше, чем в цементном тесте, насыщение раствора гидроокисью кальция достигается медленнее. В растворе, не насыщенном гидроокисью кальция, C_4AH_{13} метастабилен; более устойчив C_2AH_8 [44], который наблюдается в течение первых 3 сут гидратации. После насыщения раствора гидроокисью кальция (через 7 и 28 сут) вновь появляется C_4AH_{13} . Таким образом, в начальный период твердения образуется смесь гексагональных ГАК с преобладанием C_2AH_8 , а в более поздние сроки стабилен C_4AH_{13} .

Одновременно с ГАК образуются первичные гидросиликаты (ГСК) — C_2SH_2 и равный ему по основности, но с меньшим содержанием воды $C_2SH(B)$. Эффекты этих новообразований прослеживаются в течение всего периода гидратации. Низкоосновные тоберморитоподобные ГСК в шихте не обнаружены. Однако в начальный период гидра-

Таблица 3.2

Весовые потери, связанные с новообразованиями цементной связки в шихте, вес. %

Продолжительность гидратации	Гидросиликаты	Гидроалюминаты	$Ca(OH)_2$	Химически связанная вода	CO_2	Всего потеря
2 мин	0,4	—	—	0,4	Не опр.	~0,4
7 мин	1,1	—	—	1,1	Не опр.	~1,1
30 мин	0,9	—	—	0,9	0,22	1,12
2 ч	0,55	—	—	0,55	0,13	0,68
6 ч	0,34	0,18	—	0,52	0,13	0,65
12 ч	0,34	0,18	—	0,52	0,26	0,78
1 сут	0,30	0,18	—	0,52	0,22	0,74
3 сут	0,98	0,22	0,05	1,25	0,26	1,51
7 сут	0,50	0,44	0,13	1,07	0,35	1,42
28 сут	1,92	0,66	0,20	2,78	0,09	2,87

тации найден аналог тоберморита по основности (ксонотлит), содержащий меньшее количество воды. Необходимо отметить, что $C_2SH(B)$ и ксонотлит в цементном тесте при нормальных температурах не найдены, они отмечены лишь при температурах гидратации более 80°C.

Через 12–24 ч после начала гидратации содержание C_2SH_2 и $C_2SH(B)$ в шихте заметно уменьшается, а ксонотлит исчезает совсем. Взамен них появляется $C_3S_2H_3$, который, как и в цементном тесте, можно рассматривать в качестве равновесного продукта первичных ГСК.

Гидроокись кальция в шихте обнаружена через 1 сут гидратации, а карбонат кальция — через 7 сут, т.е. заметно позднее, чем в цементном тесте.

Таким образом, основное отличие гидратации шихты состоит в том, что в ней образуются ГАК и первичные ГСК с меньшим содержанием связанной воды. Это обусловлено меньшим количеством воды в шихте, приходящейся на единицу поверхности цемента. Однако водоцементное отношение в шихте выше, чем в цементном тесте, следовательно, пересыщение, необходимое для кристаллизации новообразований, достигается позднее. Этим объясняется меньшая скорость связанного с этапом кристаллизации появления вторичных ГСК и гидроокиси кальция в шихте. Постепенный переход первичных ГСК во вторичные обуславливает в соответствии с [45] экстремальную в начальный период гидратации цемента зависимость общего количества воды и воды, связанной с ГСК. Повторный рост количества весовых потерь в поздние сроки твердения вызван повышением степени гидратации вяжущего.

Таблица 3.3

Химический состав, механические и физические свойства окатышей опытно-промышленной установки фирмы Гренгесберг (партии Д₂, Д₄, Д₆, Д₈ имели диаметр 15 мм, а Д₉ - 25 мм) [15, 18]

	Партия				
	Д ₂	Д ₄	Д ₆	Д ₈	Д ₉
Состав сухих окатышей, %					
Fe _{общ}	61,1	55,9	60,1	60,2	60,7
Fe ₂ O ₃	58,7	51,7	57,5	57,7	58,3
FeO	25,8	25,3	25,5	25,5	25,5
SiO ₂	4,1	7,8	4,6	3,8	3,7
Al ₂ O ₃	0,26	1,28	0,8	0,8	0,7
CaO	6,5	8,35	7,4	7,8	7,8
MgO	0,4	0,55	1,0	0,9	0,8
CO ₂	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
H ₂ O _{св}	1,5	2,5	1,9	2,6	2,0
S	0,21	0,08	0,025	0,05	0,05
CaO/SiO ₂	1,60	1,07	1,60	2,05	2,10
Пористость, %	24,8	-	27,0	28,6	28,1
Объемный вес, т/м ³	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1
Сопротивление сжатию, d = 12,5 мм	75	115	104	105	250
Истираемость в барабане ASTM, % (класс +6 мм)*	93,6	94,7	94,6	93,3	83,9

Определяется в барабане диаметром 91,4 см и длиной 45,7 см, имеющем 2 шайбы высотой 50 мм. Общее число оборотов барабана при испытаниях равно 200 при частоте вращения 24 об/мин, вес навески составляет 11,5 кг. Фиксируется выход класса +6 и -0,6 мм.

Изучение состава новообразований объясняет ряд особенностей окатышей на цементной связке, отмеченных в предыдущей главе, в частности их высокую исходную прочность и возможность получения из грубодисперсных концентратов [23]. Эти особенности обусловлены наличием в окатышах-сырцах большого количества гелеобразных новообразований, увеличивающих прочность сцепления частиц за счет сил физико-химического взаимодействия.

Как показывают дериватографические исследования, при нагревании вода из шихты удаляется в двух температурных интервалах (120-400 и 550-700°C), причем большая ее часть теряется при низких температурах непрерывно. Это объясняется тем, что основ-

ная часть новообразований представлена ГСК, среди которых преобладает группа тоберморитоподобных соединений, содержащих адсорбированную воду и воду в цеолитной, т.е. заземленной между структурными слоями, форме. Удаление этой воды не приводит к разрушению кристаллической решетки новообразований, но способствует уменьшению межплоскостных расстояний, поэтому окатыши при нагревании до 500°C даже увеличивают прочность. Удаление воды при более высоких температурах сопровождается перестройкой кристаллической решетки новообразований, например Ca(OH)₂, что снижает прочность в несколько раз. Однако она остается достаточно высокой. Столь высокая конечная прочность окатышей при нагревании свыше 550°C объясняется развитием в этом температурном интервале процессов усадки в необожженной и высокодисперсной шихте.

Таким образом, наличие значительной части воды в новообразованиях в цеолитной и адсорбированной формах, раннее развитие процессов усадки и спекания должны обеспечить высокую термостойкость безобжиговых окатышей. Кроме того, основная масса связанной воды в окатышах при плавке, например доменной, удалится в верхней части шихты, где имеется обычно избыток тепла, что не вызовет увеличения расхода тепла на ее испарение. Высказанные положения подтверждаются исследованиями по металлургической оценке окатышей и результатами доменных плавов, рассмотренными ниже.

Металлургические свойства железорудных окатышей, полученных по способу Гренгколд, подробно рассмотрены в работах [18, 19].

Одной из наиболее важных металлургических характеристик окатышей является механическая прочность, определяемая величиной истираемости и прочности на сжатие. Данные соответствующих испытаний отдельных партий железорудных окатышей представлены в табл. 3.3. Механическая прочность окатышей диаметром 12,5 мм, имевших прочность на сжатие 75-115 кгс, оказалась высокой, так как выход класса +6 мм составил в испытаниях более 93,5%. Увеличение диаметра от 15 до 25 мм более чем вдвое повысило прочность на сжатие, однако сопротивление истиранию при этом сильно снизилось. Это стало причиной рекомендации к ограничению среднего диаметра окатышей верхним пределом в 20 мм. Повышение степени истирания окатышей при увеличении их диаметра иллюстрируется следующими данными:

Диаметр окатышей, мм	10,0	12,5	15,0
Барабанная проба (класс +6 мм), вес, %	97	95	92
Диаметр окатышей, мм	17,5	20,0	23,0
Барабанная проба (класс +6 мм), вес, %	89	83	70

Их анализ показывает, что в определенном интервале крупности (10-15 мм) истираемость окатышей возрастает незначительно. Однако по достижении "критического" размера она резко возрастает.

Таблица 3.4

Результаты испытаний окатышей методами Бургхарда (I), Дин (II), Линдера (III) [18, 19]

Метод испытаний	Безобжиговые окатыши					Обжиго- вые ока- тыши Нимба
	D ₂	D ₄	D ₆	D ₈	D ₉	
I						
При 1000°C, 3 ч						
увеличение дав- ления, мм	-	3	9	10	2,1	5
сжатие, %	-	16	15	10,6	9,9	11
восстановимость за 40 мин, %/мин	-	1,68	1,0	0,95	0,52	0,70
При 700°C, 3 ч						
увеличение дав- ления, мм	-	86	131	500	34	1
сжатие, %	-	3,2	1,2	1,7	2,0	2,1
восстановимость за 40 мин, %/мин	-	0,63	0,42	0,38	0,23	0,34
При 700°C, 1 ч						
увеличение дав- ния, мм	-	12	8,5	9,0	1,6	0,5
сжатие, %	-	-	-	2,4	2,3	-
II						
Изменение объема (%) при 1000°C	-	-10,8	-8,1	5,8	16,2	22,0
при 700°C	-	5,5	30,4	30,7	31,0	9,0
III						
Степень окисле- ния после опыта, %	29	29	32	32	41	42
Выход пыли, (%) от веса пробы						
-6 мм	11	10	6	10	10	29
-3 мм	11	10	6	9	9	22
-1 мм	11	10	6	8	8	20

ет. Аналогичный характер изменения механической прочности в зависимости от размера установлен и для окатышей ускоренного твердения (см. гл. 4). Математическая обработка приведенных данных, выполненная нами, показала, что истираемость окатышей $P_{ист}$ (выход мелочи, в %) пропорциональна кубу их диаметра, выреженного в сантиметрах:

$$P_{ист} = 2,3d^3.$$

Такая связь объясняется тем, что масса и, следовательно, энергия соударения, необходимая для разрушения связей между частицами окатышей, пропорциональны кубу диаметра окатышей.

Высокая механическая прочность окатышей была подтверждена в исследованиях по окускованию испанских магнетитовых концентратов с содержанием 70,4 и 63,8% Fe и крупностью соответственно 71 и 83,4% класса -0,043 мм. При прочности окатышей диаметром 26 мм, равной 207-291 кгс, их истираемость при испытаниях в барабане "микум" составила 8% класса -5 мм. Транспортировка замороженных окатышей не давала увеличения количества мелочи. Напротив, показатель барабанной пробы и прочность на раздавливание улучшались.

Окатыши на цементной связке при равных размерах с обжиговыми имеют лучшую восстанавливаемость (табл. 3.4). Это объясняется их развитой внутренней поверхностью, которая сохраняется при низкотемпературном окусковании.

При испытаниях по методу Бургхарда после 3 ч восстановления при 700°C наблюдалась значительная деформация и большое увеличение разности давлений в слое окатышей. Однако эта продолжительность восстановления значительно превышает реальную продолжительность, равную примерно 1 ч, пребывания окатышей в доменной печи при указанной температуре. Опыты продолжительностью 1 ч показали, что деформации при восстановлении и увеличении перепада давлений незначительны. При соотношениях продолжительность восстановления-температура, отвечающих обычному процессу доменной плавки, величина разбухания окатышей также находилась в допустимых пределах. Она не превышает 20-30 об.% и, следовательно, не представляет какой-либо проблемы для доменного процесса.

Испытания по методу Линдера обнаружили незначительное разрушение гранул, заметно меньшее, чем у обычных окатышей, руды или агломерата, хотя образующаяся пыль более дисперсна (см. табл. 3.4).

Данные по изменению прочности окатышей в восстановительной атмосфере в зависимости от температуры представлены на рис. 3.8. Как видно, первоначальная прочность окатышей в ходе восстановления при 650-1000°C уменьшается с 60-100 до 25-40 кгс. Подъем температуры до 1050-1150°C повышает прочность окатышей до исходной и более. Минимум прочности при 650-1000°C объясняется удалением остатков кристаллизационной воды из геля гидросиликатной связки, ее последующий рост обусловлен развитием процессов усадки и спекания. Минимальная "горячая" прочность безобжиговых окатышей существенно выше, чем обжиговых, даже при гораздо более низкой исходной прочности, т.е. высокая механическая прочность обжиговых окатышей в холодном состоянии не гарантирует их удовлетворительной прочности при восстановлении.

Выполнены также исследования по размягчаемости окатышей. Три слоя окатышей, предварительно восстановленных до 70% при

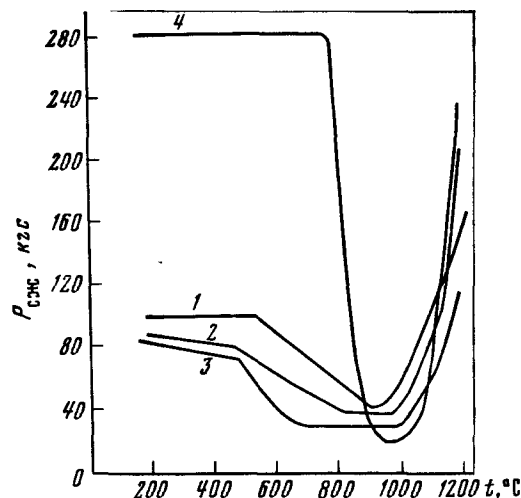


Рис. 3.8. Прочность на сжатие в зависимости от температуры восстановления (в тигле с коксом в течение 40 мин)

Окатыши: 1 - Д4; 2 - Д8; 3 - лабораторные безобжиговые; 4 - Нимба лабораторные обжиговые

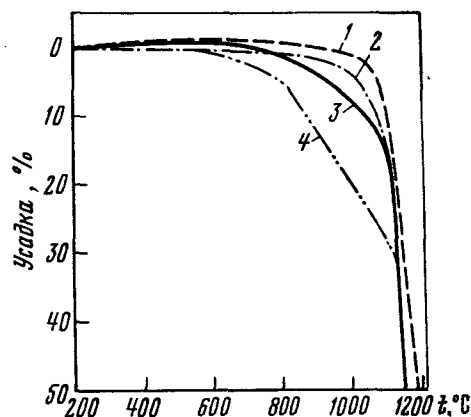


Рис. 3.9. Кривые размягчения

Окатыши: 1 - А; 2 - Нимба; 3 - Д4; 4 - Д8

1000°C, помещали в графитовый тигель, закрываемый подвижным графитовым плунжером, находящимся под давлением 0,5 кгс/см². Тигель помещали в электрическую печь и, продувая его азотом, нагревали до 1000°C со скоростью 400 град/ч, а затем 150 град/ч. За начало размягчения принимали температуру, при которой сжатие достигало 3%, за конец - 50%. Полученные данные представлены на рис. 3.9. Наибольшая температура начала и минимальный интервал размягчения найдены у обжиговых окатышей А и Нимба. Пони-

жение основности безобжиговых окатышей (тип Д8 и др.) еще более понижало температуру начала размягчения.

Результаты, аналогичные изложенным в работах [18, 19], получены в работе [46]. В ней установлено, что прочность окатышей на портландцементной связке при прогреве до 200-300°C увеличивается на 30-40%, при нагревании до 500-800°C снижается и составляет 70-80% первоначальной, при 800-1200°C она увеличивается незначительно.

В работе [47] приведены результаты исследования поведения агломерата и окатышей в атмосфере доменной печи. Пробы агломерата и окатышей, в том числе на цементной связке, опускали на глубину 5-6, 10 и 15 м. Наибольшая степень разрушения выявлена у агломерата. Безобжиговые окатыши на глубине до 10 м (температура порядка 800-950°C) не уступали качественным обожженным или даже превосходили их.

Следует обратить внимание на результаты исследования [48], рассматривающего механизм так называемого катастрофического разбухания окатышей на цементной связке, при котором увеличение объема окатышей существенно выше 20%. Показано, что повышенная степень разбухания окатышей наблюдается лишь в высоковосстановительной атмосфере с отношением P_{CO}/P_{CO_2} , равным 4,8.

С понижением восстановительного потенциала степень разбухания уменьшается и при P_{CO}/P_{CO_2} , равном 3, не превышает 10%. Поскольку обычное отношение P_{CO}/P_{CO_2} в верхней части шахты доменной печи составляет не более 2,0, то явление катастрофического разбухания в реальных условиях исключено.

Высокие металлургические свойства характерны для окатышей из шламов доменного производства. По нашим данным, окатыши с прочностью 62 кгс, содержащие 13,7% портландцементного клинкера, после испытаний на установке Линдера имели прочность на сжатие 16 кгс, выход класса +5 мм 95,1%, а класса 3-0 мм - всего 4,9%. Восстановимость их была значительной (82,4%), что объясняется высокой дисперсностью шлама и наличием в нем значительного (более 6%) количества углерода.

В работе [37] исследована прочность железорудных окатышей на извести, упрочненных методом гидратационного твердения (состав см. в предыдущем параграфе). Окатыш в течение 5 ч нагревали от 500 до 1000°C по S-образной кривой в восстановительной атмосфере (35% CO + 65% N₂). Результаты испытаний представлены в табл. 3.5. Авторы работы считают, что разрушение окатышей, наиболее интенсивное при 650°C, происходит в результате фазовых превращений рудной части, на стадии восстановления магнетита до вюститита. Разложение гидроокиси кальция, по их мнению, не приводит к снижению прочности, так как в интервале температур ее разложения (500-600°C) прочность окатышей не уменьшается.

Однако наши исследования по определению термической прочности окатышей из отходов металлургического производства на связках

Таблица 3.5

Результаты испытаний прочности железорудных окатышей на извести гидратационного твердения при восстановлении [37]

t, °C	P _{сж} , кгс	Рудная часть, вес. %		
		магнетит	вюстит	металл
500	180-200*	77	-	-
600	190	80	20	-
750	6	16	84	-
825	25	5,4	90	4,6
850	40	-	53	47
900	45	-	52,5	47,5
1000	30	-	50,0	50,0

*Гематита - 23 вес. %.

известкового типа показывают, что при нагревании на воздухе, включающем переход магнетит-вюстит, прочность образцов катастрофически снижается при температурах порядка 500°C, соответствующих разложению гидроокиси кальция [49]. По нашему мнению, преимущественно такая же причина обуславливает разрушение окатышей на извести гидратационного твердения, однако ее разложение происходит при более высоких, чем обычно, температурах, так как эта известь вследствие медленной гидратации имеет более крупные и плотные кристаллы.

Результаты лабораторных исследований по оценке металлургических свойств окатышей низкотемпературного упрочнения показывают, что новое сырье по основным показателям удовлетворяет современным требованиям, которые в соответствии с зарубежными стандартами составляют: барабанная проба по ASTM - класс +6,3 мм > 94%, класс -0,5 мм < 5%; восстановимость (по методу БИСПА - VDE) -0,65%/мин; степень разрушения при низкотемпературном (500-600°C) восстановлении, %: выход класса +6,3 мм > 80%, -0,5 мм < 20%; разбухание (по методу CNPM) не более 20% [50].

РЕЗУЛЬТАТЫ ДОМЕННЫХ ПЛАВОК

Первоначально доменные плавки были проведены на окатышах, полученных фирмой Гренгесберг на опытных установках [18, 19, 28].

Первая плавка окатышей диаметром 10-20 мм осуществлена в 1966 г. в доменной печи объемом 800 м³ сталелитейного завода в Окселесунде. В течение трех дней было проплавлено 1500 т окатышей, полученных на полупромышленной установке. Их доля в ших-

те достигала 30%. Результаты сравнивали с данными плавки на этой же печи офлюсованного агломерата. Кратковременность испытаний не позволила сделать выводы об изменении расхода кокса, однако производительность увеличилась на 7-8%. Перепад давления в шахте доменной печи был заметно меньшим, чем в контрольной период, что свидетельствовало о повышении газопроницаемости шихты и об отсутствии разрушения окатышей в процессе восстановления. Количество колошниковой пыли осталось прежним.

Более представительны доменные плавки окатышей, полученных на опытно-промышленной установке. Состав и физико-механические свойства их представлены в табл. 3.3.

Первые плавки окатышей опытно-промышленной установки произведены в доменной печи в Окселесунде (партия Д₂ весом 23 000 т). Количество безобжиговых окатышей в шихте изменялось следующим образом:

Продолжительность периода, дни	5	7	11	7
Количество окатышей, %	30	44	58	70

Остальная часть шихты представляла офлюсованный агломерат. По сравнению с контрольным периодом производительность печей увеличилась примерно на 4% при 30% окатышей в шихте, объем дутья возрос на 4% без увеличения его давления; наблюдалось увеличение расхода кокса на 3%. При возрастании доли окатышей выводы оказались менее определенными. В целом показатели были такими же, как при плавке агломерата. Во весь период испытаний печь работала нормально.

Испытания в Гульдсмедсхиттане осуществлены в 1968 г. в доменной печи объемом 100 м³ на окатышах партии Д₄ весом 18 000 т. Обычная шихта состояла из обожженных окатышей с небольшой добавкой кусковой руды. При 40% безобжиговых окатышей в шихте производительность увеличилась на 3%, а расход кокса не изменился. При их содержании 95% расход кокса также не изменился, но наблюдали нарушения хода печи и снижение производительности [19].

Одновременно с испытаниями в Гульдсмедсхиттане окатыши партии Д₄ плавил в доменных печах в Фагерсте (объем 136 м³) и Хофорсе (объем 215 м³). В обоих случаях использовали около 4000 т окатышей. В первом случае безобжиговые окатыши заменили 50% агломерата и 8% обожженных окатышей. Во втором случае их доля достигала 25%, остальное составлял обычный офлюсованный агломерат [19].

В Хофорсе расход топлива в испытательном периоде был примерно на 3% ниже, чем в контрольном, производительность также уменьшилась. В Фагерсте зафиксировали снижение расхода топлива и производительности примерно на 2%. Изменения расхода кокса и производительности не выходили за пределы точности измерений. Работа печей была ровной, без помех [19].

Плавки в Окселесунде, Гульдсмедсхиттане, Фагерсте и Хофорсе показали, что производительность печей при использовании нового сырья по крайней мере не ухудшилась, а расход кокса не возрос, хотя опыт переработки этого сырья отсутствовал.

После достаточно успешных испытаний в Швеции на малых печах со сравнительно ограниченным количеством окатышей провели испытания за пределами Швеции в более мощных печах. Впервые их осуществили в феврале 1969 г. в Оснабрюке (ФРГ) на партии окатышей сорта Д₆ весом примерно 3500 т. Хотя вес партии в данном случае был незначительным, по результатам 3-дневных испытаний с шихтой, состоящей на 50% из безобжиговых окатышей, установили, что суточная производительность печи увеличилась примерно на 3%. Расход топлива не изменился, хотя температура печи снизилась на 80°C. Была подтверждена хорошая восстановимость окатышей, но несколько увеличилось давление в доменной печи. Количество пыли возросло с 30 до 74 кг/т чугуна, что превышает количество прилипшей мелочи, вносимой с окатышами и достигающей примерно 20 кг/т чугуна [19].

Испытаниями в Оснабрюке установили также хорошую транспортабельность окатышей. При погрузке в Окселесунде, при перегрузке в порту назначения и на установке грохочения количество мелочи крупностью 5 мм составило соответственно 1,5; 2,5; 3,0%. Эти данные подтвердили, что безобжиговые окатыши, несмотря на более низкую, чем у обожженных, прочность на сжатие, могут успешно перевозиться на значительные расстояния.

Испытания в Консетте (Англия) завершили серию плавов окатышей опытно-промышленной установки. Были использованы окатыши партии Д₉ диаметром 25 мм, для того чтобы несколько снизить их восстановимость и приблизить по свойствам к обожженным окатышам. Испытания провели в декабре 1969 г. в течение 5 сут, доведя загрузку окатышей в шихте до 53%. Эти испытания оказались наиболее успешными в последние 2 сут работы. В этот период расход кокса снизился с 526 до 470–485 кг (на 8–10%) при расходе мазута около 50 кг на 1 т чугуна, а удельная производительность не изменилась. Количество колошниковой пыли уменьшилось с 27,2 до 20,7–24,3 кг/т чугуна. Работа печи протекала ровно, без помех [19].

Однако крупный размер окатышей и, следовательно, более низкие значения барабанной пробы привели к большей их истираемости при транспортировке на завод, чем в предыдущих испытаниях. Это подтверждает результаты лабораторных испытаний, на основе которых верхний предел крупности окатышей рекомендовано ограничить величиной порядка 20 мм.

Особо следует отметить результаты неудачных доменных плавов. К числу их относят большой опыт с 25 000 т окатышей типа Д₆, проведенный в июне 1969 г. в Дуйсбурге (ФРГ) в доменной печи объемом 688 м³. Плавки проходили в течение 24 дней, загрузка безобжиговых окатышей была постепенно увеличена с 28 до 49%.

Остальную часть составляли обжиговые окатыши Нимба и сверхобжигованный агломерат. Было установлено, что производительность доменной печи не всегда достигала производительности контрольного периода, в отдельных случаях снижаясь на 10%. Плавки в Дуйсбурге и параллельные испытания этой же партии окатышей на опытной доменной печи в Угрэ (Бельгия) характеризовались неустойчивым ходом печи. Если при испытаниях в Дуйсбурге нарушение хода наблюдали в верхней части шахты, то на заводе в Угрэ нарушения относились к зоне с температурой 1000°C. Однако расход кокса иногда сокращался на 6% [19].

Анализ возможных причин существенных отклонений этих результатов от других плавов показал, что основная из них кроется в продолжительных сроках хранения окатышей. Окатыши, проплавленные в Угрэ и Дуйсбурге, были изготовлены за год до плавки. При хранении в летний период в результате взаимодействия CO₂ атмосферы с Ca(OH)₂ и гидросиликатами связи на окатышах образовалась плотная пленка карбоната кальция. При быстром нагреве в доменной печи пары воды, находящиеся внутри окатышей, вызывали полное разрушение или отслоение их верхней части.

В работе [22] приведены результаты доменных плавов в 1971 и 1972 гг. окатышей промышленной фабрики. Плавки вели в доменной печи завода в Окселесунде (полезный объем 790 м³). Ниже даны результаты, относящиеся к партии CP₁. Окатыши имели следующий химический состав, вес. %:

Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
58,7	4,80	7,35	1,30	1,2
S	CO ₂	H ₂ O	CaO/SiO ₂	
0,08	1,1	3,7	1,53	

Гранулометрический состав их и прочность были следующими:

Диаметр, мм	>25	20–25	16–20
Содержание, вес. %	16,5	49	22,3
Прочность на сжатие, кгс	255	199	147
Диаметр, мм	12,5–16	10–12,5	<10
Содержание, вес. %	6,5	2,3	3,4
Прочность на сжатие, кгс	104	–	–

Основные результаты плавов, представленные в табл. 3.6, свидетельствуют о том, что возможно введение по крайней мере 30% окатышей в агломерат без ухудшения показателей плавки. Вдувание жидкого топлива в количестве 31 кг на 1 т чугуна позволило снизить расход кокса на 50–57 кг, или 10–12%. Это мероприятие постоянно осуществляется на заводе с 1972 г.

Сравнение результатов доменных плавов окатышей полупромышленной, опытно-промышленной и промышленной фабрик, проведенных

Таблица 3.6

Результаты применения в доменной печи окатышей СР₁ [19]

Характеристика	Контрольный период 20-25. X	Испытания		
		25.IX -1. X	27.II-25.III	26.III-22.IV
Продолжительность испытаний, сут	6	7	27	28
Загрузка на 1 т чугуна агломерата, кг (%)	1719 (100)	1184 (70)	1304 (81)	1267 (78)
Окатышей, %	0,0	30	19	22
Расход кокса, кг	508	517	451	458
Расход коксового газа, м ³	28	0	1	0
Расход жидкого топлива, кг	0	0	31	31
Расход дутья, 10 ³ , м ³ /ч	86,4	88,0	81,5	82,1
Давление дутья, кгс/см ²	0,88	0,92	0,89	0,91
Температура дутья, °C	1030	1036	1015	1030
Обогащение дутья по кислороду, %	1,4	1,0	1,9	2,0
Температура отходящего газа, °C	140	115	114	110
Вес шлака на 1 т чугуна, кг	360	335	340	350
Производительность, т/м ² .сут	44,5	43,2	43,5	44,0
Содержание серы в чугуне, %	0,043	0,065	0,054	0,058

в различное время на заводе в Окселесунде, показывает, что они по мере освоения нового вида сырья и увеличения продолжительности испытаний улучшались.

* * *

Полупромышленные, опытно-промышленные испытания и работа фабрики безобжиговых железорудных окатышей в Гренгесберге выявили ряд преимуществ методов низкотемпературного упрочнения. В соответствии с расчетами капитальные затраты на строительство фабрики безобжиговых окатышей мощностью 1,5 млн. т составляют примерно 1/3 от требуемых при сооружении такой же фабрики по схеме высокотемпературного обжига. Себестоимость продукта одинакова или несколько ниже при холодном окучивании, причем значительная часть ее падает на стоимость клинкера. Расходы на уход за оборудованием очень низки. Методы низкотемпературного упрочнения резко улучшают санитарно-гигиенические условия труда.

Окатыши на холодной связке обладают более однородными свойствами, могут содержать значительную долю руды крупной фракции, имеют высокую механическую прочность. Как правило, после испытаний в барабане по методу ASTM выход фракции -6 мм составляет 5-10%, а истираемость при транспортировке не превышает 3-5%. Для обеспечения такой механической прочности достаточна прочность окатышей на сжатие 110-140 кгс ($d = 12,7$ мм).

Перечисленные достоинства в сочетании с простотой и непрерывностью технологического процесса, а также хорошими металлургическими свойствами при восстановительно-тепловой обработке окучиванного сырья делают методы низкотемпературного упрочнения весьма привлекательными, особенно при небольших масштабах производства.

Серьезным недостатком этих методов является длительность цикла упрочнения, достигающая нескольких недель. В суровых и умеренных климатических условиях для осуществления технологии низкотемпературного упрочнения необходимо строительство крытых отапливаемых помещений, затраты на сооружение которых существенно повышают капитальные затраты на производство окатышей.

МЕТОД УСКОРЕННОГО ТВЕРДЕНИЯ

Как и способы низкотемпературного упрочнения, метод ускоренного твердения предусматривает использование в качестве связки гидратационно-твердеющих цементов. При этом с целью создания оптимальных условий гидратации поддерживается высокая влажность окружающей среды, а для ускорения процессов твердения повышается ее температура. После завершения процессов гидратационного твердения влажность среды понижают, с тем чтобы обеспечить благоприятные условия для высыхания гелевидной составляющей продуктов гидратации, что приводит к дальнейшему повышению прочности образцов.

Идея метода ускоренного твердения как способа упрочнения изделий на цементной связке была высказана одним из авторов в 1970 г. [1]. Способ запатентован за рубежом [2].

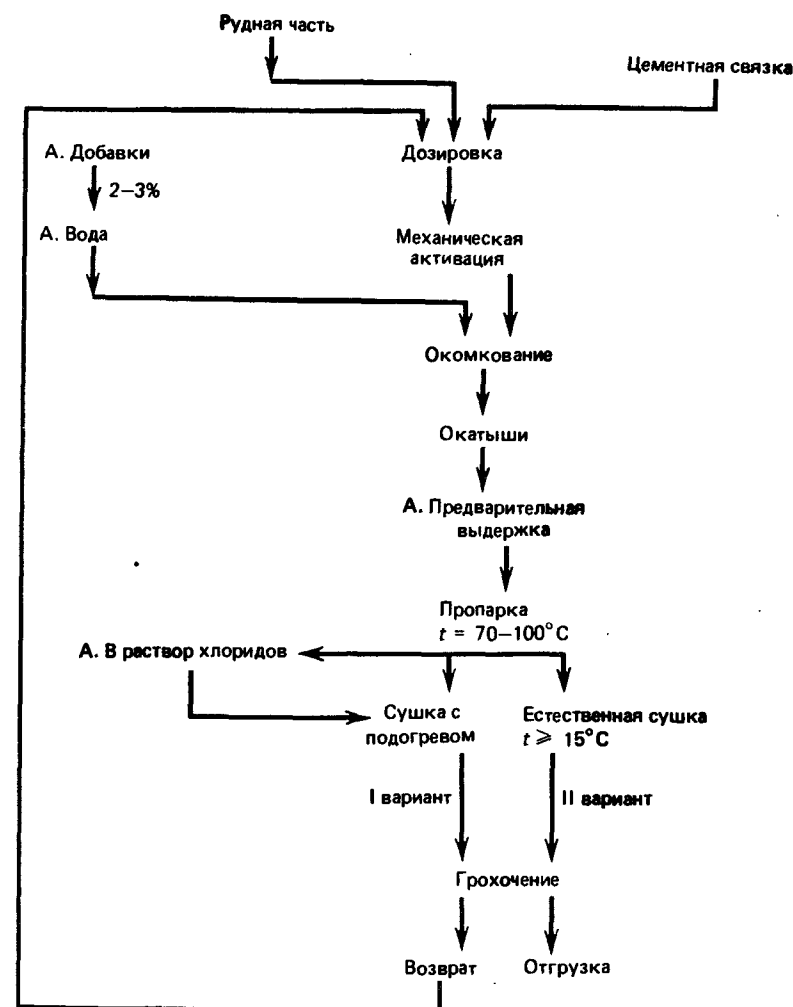
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА

Принципиальная схема метода ускоренного твердения представлена ниже.

Отдозированные рудная часть и цемент, как правило, поступают на механическую активацию, которую можно осуществлять в шаровых и стержневых мельницах и других аппаратах. Активация обеспечивает хорошую степень смешивания шихты и резкое повышение ее химической активности. При активации шихта практически не доизмельчается, поэтому рудная часть по крупности должна быть пригодна для окомкования. Последующее окомкование активированной шихты позволяет получить окатыши-сырцы высокого качества, существенно увеличить конечную прочность. Активации может быть подвергнута как сухая, так и влажная шихта.

Возможен и такой вариант подготовки шихты, когда перед смешиванием ее компонентов дополнительной активации подвергают цементную связку с увеличением ее удельной поверхности на 10–15% [3]. Этот вариант целесообразен при использовании малоактивных цементных связок или цементов, активность которых понизилась в результате хранения.

Вода, добавляемая на грануляцию, при необходимости используется для растворения добавок – регуляторов твердения.



Принципиальная схема метода ускоренного твердения: А – возможный вариант, все остальное – обязательная стадия

Основной стадией упрочнения в методе ускоренного твердения является тепловлажностная обработка. Суть ее состоит в упрочнении окатышей при 70–100°C в воздушно-влажной среде (атмосфере со 100%-ной или близкой к ней относительной влажностью).

Можно выделить несколько вариантов тепловлажностной обработки: водотепловую, пропарку, самозапаривание. При пропарке в качестве теплоносителя, поддерживающего, кроме того, высокую влажность среды твердения, используется водяной пар. Самозапаривание предусматривает прогрев изделия любым другим способом (излучением, с помощью электрического тока, от стенок формы и т.п.). Высокая

влажность среды в этом случае создается за счет испарения части влаги изделия в достаточно замкнутое пространство агрегата для упрочнения. При водотепловой обработке изделие твердеет в горячей воде [4].

В настоящее время пропарка представляется наиболее подготовленным для внедрения вариантом тепловлажностной обработки.

Пропарка существенно отличается от других методов безобжигового окускования. В отличие от технологии Гренгколд при пропарке температура повышается до 100°C , т.е. примерно на 70° по сравнению с комнатной. В соответствии с ранее рассмотренным правилом Вант-Гоффа повышение температуры на 10° приводит к увеличению скорости химического взаимодействия, протекающего в кинетическом режиме, в 2–4 раза. Именно этот режим в основном характерен для гидратации при температурах до 100°C , поэтому даже небольшое ее увеличение может дать резкое сокращение продолжительности обработки.

По Вант-Гоффу, например, повышение температуры на 70° должно увеличить скорость химического взаимодействия в 2^7 , или ~ 125 раз. Действительно, исследования показывают, что обычно при пропарке, продолжающейся 2–8 ч, достигается 1–2-недельная прочность образцов, твердевших при нормальной температуре, т.е. в сравнении с низкотемпературным упрочнением процессы твердения ускоряются в несколько десятков раз. Высокая относительная влажность, поддерживаемая при пропарке, позволяет сохранить влагу в самих окатышах (изделиях), предохранить их от преждевременного высыхания и тем обеспечить благоприятные условия для более полного протекания процесса гидратации цементной связки и ее упрочнения.

Пропарка уменьшает также слипание окатышей. Основной причиной слипания является деформация окатышей и возникновение между ними кристаллизационных контактов. При интенсивном наборе прочности в условиях пропаривания деформация окатышей затруднена, как и образование кристаллизационных контактов между ними, что обусловлено быстрым переводом влаги в химически связанное состояние и ее частичным испарением с поверхности. Незначительное слипание устраняет необходимость в пересыпке окатышей концентратом или других мер по его предотвращению, а также стадии грохочения и промывки, предусмотренные технологией Гренгколд.

Вместе с тем пропарка принципиально отличается от автоклавных методов упрочнения¹. Температура ее не превышает 100°C , следовательно, и давление паров воды составляет не более 1 атм. Поэтому для поддержания высокой относительной влажности достаточен пар с нормальным давлением, что позволяет в отличие от автоклавных методов создать непрерывный процесс упрочнения окатышей, например в камерах туннельного типа с установленным в них конвейерным устройством для перемещения окатышей. Расход пара составляет 8–10% от веса шихты.

¹ В соответствии с терминологией, принятой в технологии вяжущих веществ, необходимо различать пропарку и запарку (авоклавную обработку).

Продолжительность пропарки не превышает продолжительности автоклавной обработки, так как относительно низкая температура пропарки компенсируется исключением стадии спуска пара, операций погрузки и выгрузки сырья из автоклава. Кроме того, влияние температуры как фактора интенсификации процессов гидратации при ее значениях более 100° сильно уменьшается из-за возрастания доли диффузионных затруднений (см. гл. 1).

Сырые окатыши могут поступать в пропарочную камеру сразу или спустя некоторое время после изготовления (после предварительной выдержки). Предварительная выдержка при обычных температурах на воздухе или в воздушно-влажной среде повышает прочность окатышей на сжатие, что позволяет избежать их разрушения при нагревании. Особенно целесообразна предварительная выдержка для окатышей с низкой исходной прочностью [2].

Продолжительность предварительной выдержки зависит от типа применяемого цемента, минералогического состава рудной части и других факторов и находится во временном интервале между началом и концом схватывания вяжущего. Меньшие ее значения относятся к выдержке на воздухе, а большие – к выдержке в воздушно-влажной среде [2].

Прочность окатышей при пропарке по истечении определенного времени достигает постоянных значений, что свидетельствует о завершении процесса гидратационного упрочнения связки. Однако анализ основных положений теории твердения вяжущих (см. гл. 1) показывает, что можно дополнительно повысить прочность пропаренных или (в более широком смысле) гидратированных образцов, подвергнув их сушке.

Действительно, основная масса новообразований в цементном тесте представлена гелевидной субмикроструктурной массой тоберморитоподобных соединений с цеолитным характером связи воды. Удаление при сушке цеолитной воды из межслоевого пространства гелевых частиц приводит к их сближению и повышению прочности геля (см. гл. 1). Кроме того, при сушке ускоряются процессы кристаллизации, вследствие чего возникают дополнительные кристаллизационные контакты срастания [5], что также повышает прочность гелевой составляющей цементного камня [6].

Исследования показали высокую эффективность сушки пропаренных окатышей. Для железорудных материалов прирост прочности при сушке обычно составляет 40–100%, на других типах рудного сырья, например медных сульфидных концентратах, он увеличивается в несколько раз.

Сушка окатышей может быть осуществлена в двух вариантах. В теплое время года ($t > 15^{\circ}\text{C}$) эффективна естественная сушка на воздухе в течение нескольких суток. Она не требует специальных затрат, так как происходит в процессе транспортировки и хранения окатышей.

Более стабильное качество окатышей дает сушка с подогревом. Ее продолжительность зависит от температуры (обычно $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$)

и способа сушки, минералогического состава рудной части и связки и может изменяться от нескольких минут до нескольких часов. В результате прочность окатышей достигает месячной прочности образцов, твердевших при нормальных температурах, а часто и превышает ее. Это означает, что ускоренное твердение позволяет сократить продолжительность упрочнения в сравнении с низкотемпературными методами в отдельных случаях в несколько сот раз.

Для реализации процесса упрочнения по методу ускоренного твердения предлагается агрегат непрерывного действия — так называемая пропарочно-сушильная камера (ПСК). За основу ПСК принято устройство, описанное в работе [7].

Для достижения наивысших показателей упрочнения по методу ускоренного твердения необходимы оптимальные условия перехода от стадии тепловлажностной обработки (ТВО) к сушке. В соответствии с работой [2] сушку необходимо осуществлять в две стадии. Первая осуществляется при 70–100°C до содержания свободной влаги в окатышах, равного 2–5%, а вторую стадию проводят при 100–900°C до содержания свободной влаги 0,01–1,0%.

Следует отметить, что сушка окатышей и брикетов как прием, повышающий их прочность, предусмотрена и для автоклавированных образцов [2].

Метод ускоренного твердения при необходимости позволяет произвести десульфурацию окатышей, что ранее считалось недостижимым при безобжиговом окусковании. Для этого в соответствии с работой [2] окатыши или брикеты после ТВО погружают в водный раствор хлоридов или соляной кислоты, в котором выдерживают до насыщения раствором, а затем нагревают до 400–900°C и выдерживают при ней, пока содержание свободной влаги не снизится до 0,01–1,0%. Предложен и другой способ десульфурации, отличающийся тем, что сушку вначале проводят в окислительной атмосфере при 400–900°C, а затем окатыши подвергают термообработке при этих же температурах в восстановительной углеводородной атмосфере в течение 15–45 мин [8]. Предложенные способы являются достаточно эффективными и позволяют при 500–600°C достичь степени десульфурации до 90–95%.

Принципиальные решения метода ускоренного твердения (сочетание тепловлажностной обработки при нормальном давлении с последующей сушкой, низкотемпературная десульфурация и др.) не имели аналогов не только в металлургии, но и в промышленности строительных материалов. Его появление послужило толчком для разработки аналогичных способов. В частности, исследователи Воронежского университета и Львовского политехнического института стали применять ТВО для упрочнения окатышей на связке из высокожелезистых цементов [9–11].

Во Франции подана заявка, которой в качестве одного из вариантов предусматривается упрочнение окатышей во влажной атмосфере и их последующая сушка [12].

Предложен также способ производства базобжиговых железорудных окатышей, включающий их упрочнение путем термовлажностной обработки, отличающийся тем, что ее осуществляют в электромагнитном поле тока промышленной частоты напряженностью 30–3000 Э [13]. Авторы [13] полагали, что железорудные окатыши, содержащие до 60% железа, могут разогреваться за счет перемещения и вихревых токов. Однако в данном случае эта точка зрения в принципе неверна. Разогревание за счет перемещения и вихревых токов эффективно для изделий с металлическим типом проводимости, а основу железорудных окатышей составляют окислы с преимущественно ионной связью, обладающие высоким электросопротивлением. Выполненный нами анализ лабораторных и стендовых испытаний [14], направленных на развитие способа [13], показал, что, действительно, более 99% тепла окатыши получают от стенок металлической формы, помещенной в электромагнитное поле. Такой способ ТВО, естественно, малоэффективен.

ОКУСКОВАНИЕ МАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Магнетитовые концентраты были первым объектом, на котором выяснялись основные особенности нового метода базобжигового окускования руд. Исследования были выполнены в 1970–1974 гг. [4, 15–17]. Шихта состояла из 91% концентрата класса 0,074–0 мм и 9% портландцемента марки 400–500, удельная поверхность которых была соответственно 1230 и 4000 см²/г. Состав исходных материалов следующий (вес. %) [4]:

	Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	
Концентрат	62,54	60,41	26,11	1,33	
Цемент	2,85	3,93	0,12	59,6	
Окатыши	57,19	55,34	23,77	6,57	
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	S	П.п.п.
Концентрат	3,53	2,69	2,65	0,01	0,96
Цемент	25,92	1,54	5,0	0,80	1,64
Окатыши	5,54	2,59	2,86	0,08	1,02

Пропаривание образцов обычно вели с их параллельным упрочнением в воздушно-влажной среде при комнатных температурах (нормальное твердение). Были изучены основные показатели, влияющие на прочность пропаренных и сухих окатышей.

Температура пропарки оказала существенное влияние на скорость твердения (рис. 4.1, 1–4). При нормальной температуре окатыши набирали прочность порядка 90–100 кгс за несколько дней [4], при 70–100°C такой прочности они достигали за несколько часов.

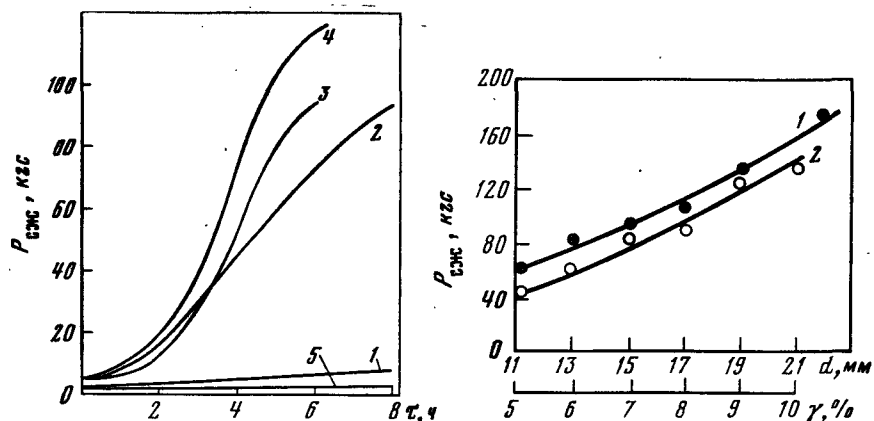


Рис. 4.1. Изменение прочности окатышей при различных температурах пропарки

При $t, ^\circ\text{C}$: 1 - 40; 2 - 70; 3 - 80; 4 - 95; 5 - 95 и сухая среда; предварительная выдержка 2 ч

Рис. 4.2. Зависимость прочности окатышей от их размера d (1) и расхода цемента γ (2)

1 - расход цемента 9%; 2 - диаметр окатышей 17 мм; $S_{\text{цем}} = 7700 \text{ см}^2/\text{г}$

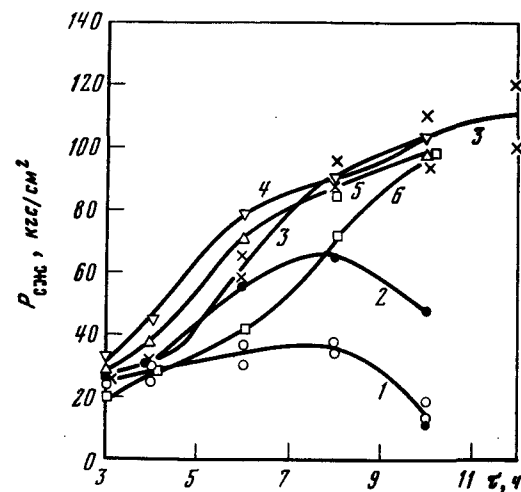


Рис. 4.3. Зависимость прочности брикетов от исходной влажности [14]; температура среды 95°C

Влажность, %: 1 - 5; 2 - 7; 3 - 8; 4 - 9; 5 - 10; 6 - 12

Особенно интенсивно окатыши твердели при $80-100^\circ\text{C}$. Последующие результаты опытов относятся к пропарке при $90-100^\circ\text{C}$.

При пропарке, как и при нормальном твердении (см. гл. 3), обнаружен индукционный период, однако его продолжительность составляла на более 1 ч. В этот период прочность окатышей возрастала относительно медленно, а затем увеличивалась тем быстрее, чем

Таблица 4.1

Зависимость прочности исходных ($P_{\text{исх}}$) и пропаренных ($P_{\text{проп}}$) окатышей на сжатие (в кгс) от условий шихтоподготовки

Активация цемента, мин	Активация шихты, мин	$P_{\text{исх}}$	$P_{\text{проп}}$ через t , ч		
			4	6	8
-	-	1,23	1,6	5,5	11,5
15	30	1,61	10,0	37,0	59,0
30	30	1,83	37,0	51,5	-
45	30	2,31	29,0	69,0	75,5
45	30	2,58	52,5	84,0	-

выше была температура среды. Период быстрого нарастания прочности обычно не превышал 4 ч.

Активация шихты и цемента оказала весьма благоприятное влияние на исходную прочность и результаты последующего упрочнения окатышей (табл. 4.1). Достаточной была такая степень активации, при которой удельная поверхность цемента и шихты увеличивалась на $300-500 \text{ см}^2/\text{г}$.

Была установлена экстремальная (с максимумом) зависимость прочности окатышей от дисперсности рудной части и шихты, подробно обсужденная в гл. 2 (см. рис. 2.9). Хотя оптимальная удельная поверхность концентрата составила $1400-2500 \text{ см}^2/\text{г}$, удовлетворительные результаты пропарки получены и при использовании грубого концентрата ($500-1400 \text{ см}^2/\text{г}$). При окомковании сильно измельченной шихты (удельная поверхность около $4500 \text{ см}^2/\text{г}$) получали окатыши неправильной формы с весьма высокой начальной прочностью, свидетельствующей о сильном развитии процессов схватывания.

Таблица 4.2

Влияние исходной влажности концентрата на прочность исходных ($P_{\text{исх}}$) и пропаренных ($P_{\text{проп}}$) окатышей на сжатие (в кгс) (предварительная выдержка 2 ч)

Влажность концентрата, %	$P_{\text{исх}}$	$P_{\text{проп}}$ через t , ч		
		2	4	6
8,0	3,00	17	33	64
9,0	3,07	26	57	72
9,5	3,59	32	75	92
10,0	2,07	23	64	80
10,5	1,98	20	63	70
11,0	2,05	16	60	82
11,5	2,05	12	54	78

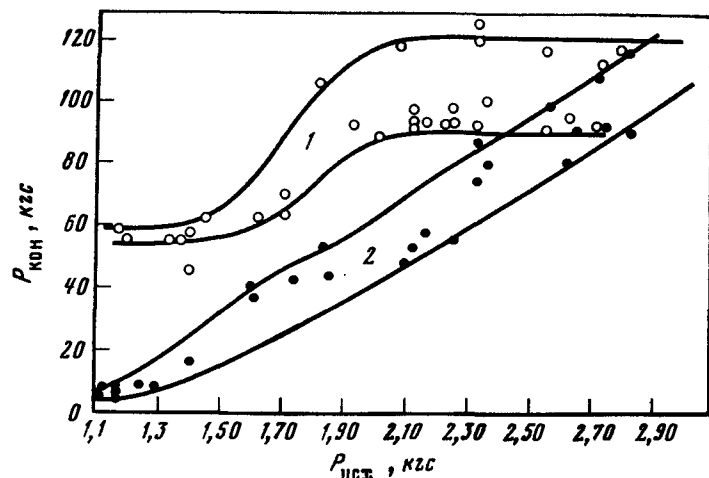


Рис. 4.4. Зависимость прочности окатышей от их исходной прочности

1 - нормальное твердение 7 сут; 2 - пропарка 6 ч

Увеличение удельной поверхности портландцемента и портландцементного клинкера монотонно увеличивало прочность окатышей.

Увеличение содержания цемента на 1% и размера окатышей на 1 мм повышало их прочность соответственно на 15-20 и 8-10 кгс, причем эта зависимость близка к линейной (рис. 4.2).

Существенно влияла на прочность пропаренных образцов исходная влажность. При исследованиях на брикетах ($P = 570$ кгс/см²) она составила 8-10% (рис. 4.3), т.е. оказалась близкой к оптимальной влажности образцов нормального твердения (см. рис. 2.7). В исследованиях на окатышах максимум прочности получен при влажности концентрата 9,5%. Иногда можно было наблюдать второй максимум при влажности 11% (табл. 4.2). Не замечено разницы в результатах упрочнения при изменении влажности поступающей на окомкование шихты с 2-3 до 8,5%.

Повышение исходной прочности на сжатие благоприятно сказывалось на качестве пропаренных окатышей, причем в большей степени, чем образцов нормального твердения. При ее значениях 2,5 кгс и более прочность пропаренных образцов достигала прочности образцов нормального твердения в 7-дневном возрасте (рис. 4.4).

Предварительная выдержка также оказала существенное влияние на последующее упрочнение окатышей (табл. 4.3). При выдержке на воздухе ее оптимальная продолжительность не превышала 2 ч. В воздушно-влажной среде благоприятными оказались именно первые 2 ч предварительной выдержки, что связано с понижением исходной прочности образцов в этот период (см. рис. 3.2). Дальнейшее увеличение продолжительности предварительной выдержки в воздушно-влажной среде существенно повысило прочность окатышей.

Таблица 4.3

Зависимость прочности пропаренных ($P_{\text{проп}}$) и сухих ($P_{\text{сух}}$) окатышей на сжатие (в кгс) от продолжительности их предварительной выдержки [15]

τ , ч	$P_{\text{проп}}$ через τ , ч				Сушка 1 ч при 200°C
	0	2	4	6	
0	2,55	9,5	55,0	86,0	108,0
2	2,82*	2,20	89,0	115,0	156,0
	2,24	11,5	49,0	67,0	92,0
4	5,8	42,5	101,0	114,0	162,0
	2,28	32,0	89,0	101,0	128,0
6	8,4	43,0	74,5	118,0	135,0
	4,85	36,0	60,0	106,0	128,0
8	14,6	78,0	78,0	132,0	166,0
	9,1	61,0	79,0	144,0	151,0

* В числителе - предварительная выдержка на воздухе, в знаменателе - выдержка в воздушно-влажной среде.

Один из наиболее эффективных путей интенсификации процессов упрочнения состоит в использовании добавок - ускорителей твердения. Часть из полученных данных представлена в табл. 4.4. Более полно результаты изложены в работе [16].

Как видно, хлористый кальций в целом ухудшил результаты пропарки. Примерно такое же действие оказали хлористые натрий и кальций, а хлорное железо и хлористый алюминий оказались еще более неблагоприятными.

Введение углекислого натрия (сода) до 0,32% сократило сроки пропаривания с 6 до 4 ч без снижения прочности окатышей. Дальнейшее увеличение расхода соды понизило прочность образцов. Аналогичным оказалось действие углекислого калия, однако ухудшение результатов наступило при более низком расходе (0,26%).

Следовательно, карбонаты щелочных металлов при расходе 0,1-0,3% могут быть использованы для сокращения продолжительности пропарки окатышей (с 6 до 4 ч).

В соответствии с теоретическими предпосылками (см. гл. 1) добавки щелочей обеспечивали ускорение твердения образцов, но их конечная прочность оказалась несколько ниже. Действие исследованных добавок возрастало в ряду гидроокиси натрия-калия-лития.

Небольшие (0,05-0,15%) добавки гидроокиси натрия несколько снизили исходную прочность, но существенно ускорили процесс про-

Таблица 4.4

Влияние добавок на прочность исходных ($P_{исх}$) и пропаренных ($P_{проп}$) окатышей на сжатие (в кгс) [16]

Вид добавки	С, % от веса шихты	$P_{исх}$	$P_{проп}$ через τ , ч		
			2	4	6
Хлористый кальций	0,0	3,47	28,5	82,0	131
	0,09	2,84	17,0	68,0	115
	0,19	2,23	50,0	98,0	114
Хлористый алюминий	0,0	2,81	20,0	109	117
	0,05	2,48	22,0	52	80
	0,18	5,35	27,0	47	60
Углекислый натрий (сода)	0,0	2,25	11	54	98
	0,12	2,13	38	82	98
	0,32	3,67	68	93	103
	0,55	3,91	58	58	68
Гидроокись натрия	0,0	2,58	11	54	98
	0,08	1,77	33	92	-
	0,16	1,83	32	106	-
	0,26	1,34	38	92	84
	0,44	2,06	68	68	69
Гидроокись лития	0,0	2,08	41	108	122
	0,08	1,73	74	111	-
	0,17	2,10	86	103	-
	0,36	5,90	101	101	-
Сернокислый натрий	0,0	2,25	11	54	98
	0,12	1,64	34	112	120
	0,23	2,17	46	104	109
	0,30	1,83	61	104	104
Сернокислое железо	0,0	2,33	46	114	145
	0,22	3,06	22	104	116
	0,44	2,97	37	70	97
Гипс	0,0	2,24	15	51	79
	1,5	2,14	20	52	83
	3,0	2,21	29	71	87
	4,5	2,50	18	65	75

парки. Интенсификация твердения была пропорциональна количеству щелочи. Время достижения постоянной прочности сократилось с 6 до 4 ч. Повышение расхода этой добавки сверх 0,25% снизило конечную прочность окатышей, но их исходная прочность увеличилась. Действие гидроокиси калия было аналогичным.

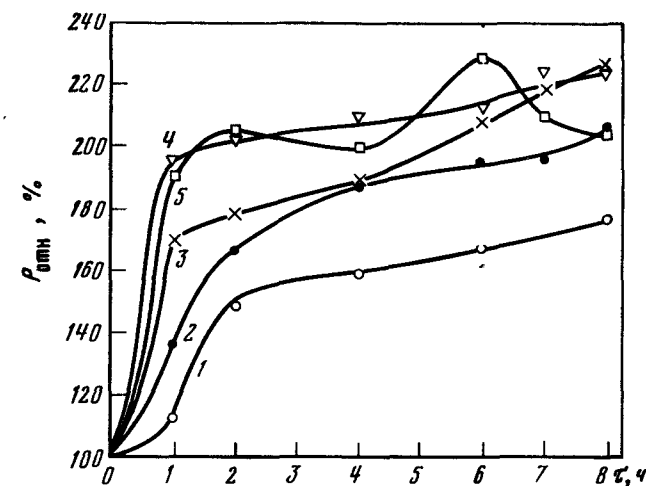


Рис. 4.5. Повышение прочности пропаренных окатышей при сушке. При t , °C: 1 - 70; 2 - 95; 3 - 150; 4 - 200; 5 - 250

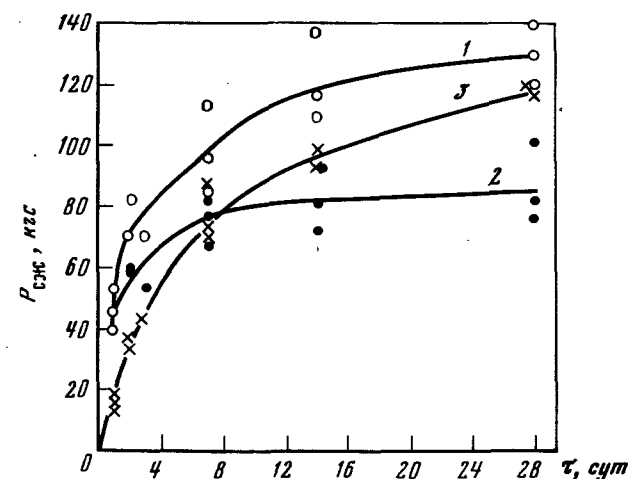


Рис. 4.6. Изменение прочности окатышей при обычных температурах

1, 2 - пропаренные, 3 - нормальное твердение; 1 - хранение на воздухе, 2 - воздушно-влажная среда

Гидроокись лития оказала еще более эффективное влияние. При расходе ее 0,36% прочность окатышей, превышающая 100 кгс, была достигнута через 2 ч пропарки.

Таким образом, при введении 0,20% щелочей продолжительность пропарки может быть сокращена до 2-4 ч.

Действие сульфатов щелочных металлов также оказалось весьма благоприятным. В малых количествах (до 0,15%) добавка сернокис-

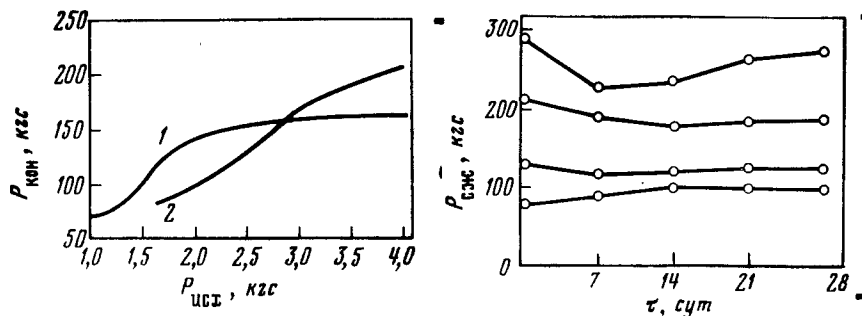


Рис. 4.7. Зависимость прочности окатышей нормального (1) и ускоренного (2) твердения от исходной прочности

1 – твердение 28 сут; 2 – пропарка 6 ч при 95°C + сушка 1 ч при 200°C ; связка – портландцемент

Рис. 4.8. Изменение прочности окатышей при хранении после твердения с подогревом до 200°C

Связка – портландцемент (9,0%); кривые – различная исходная прочность

лого натрия ускорила твердение и повысила конечную прочность окатышей на 20% через 6 ч и в несколько раз через 2–4 ч. Аналогичным оказалось действие сернокислого калия. Увеличение расхода сульфатов щелочных металлов сверх 0,20% еще более ускорило твердение пропариваемых образцов, но их конечная прочность снизилась. Поэтому рекомендуемый расход сульфатов этих металлов не превышает 0,20%. Вместе с тем вносимое с ними количество серы (до 0,03%) незначительно и не требует специальных мер по ее удалению.

Добавки сернокислого железа не только не интенсифицировали твердение образцов, но и ухудшали этот процесс. Введение в шихту до 4,5% гипса не изменило прочности окатышей.

Таким образом, каждый тип добавок оказывает специфическое влияние на процесс твердения, зависящее от их концентрации и химической природы. Наиболее эффективны карбонаты, гидроокиси и сульфаты щелочных металлов, снижающие время упрочнения до 2 и 4 ч.

Оптимальная температура сушки с подогревом составила $200 - 250^{\circ}\text{C}$. Для достижения 75% прироста прочности при 70, 95, 150 и 200°C требовалось соответственно 420, 150, 90 и 30 мин (прочность пропаренных образцов 40–50 кгс) (рис. 4.5). При температурах более 600°C прочность окатышей понижалась. Экстремальный характер зависимости прочности окатышей от температуры термообработки объясняется переходом от процесса преимущественного удаления адсорбированной и цеолитной воды из гелеобразной части новообразований при сравнительно низких температурах к удалению химически связанной воды при более высоких.

При естественной сушке на воздухе особенно интенсивный рост прочности окатышей происходил в первую неделю после пропарки. Во влажной среде прирост прочности пропаренных окатышей был значительно ниже, чем на воздухе (рис. 4.6).

Прочность высушенных окатышей находилась в прямолинейной, почти функциональной зависимости от прочности пропаренных (коэффициент корреляции 0,95). Ее прирост составлял обычно 40–100%. При надлежащей исходной прочности сухие окатыши были прочнее окатышей нормального твердения в 28-суточном возрасте (рис. 4.7).

После сушки с подогревом прочность окатышей при хранении в течение 1–2 недель иногда снижалась, однако в последующие 2–3 недели вновь увеличивалась (рис. 4.8). Спады были более выражены у образцов с высокой начальной прочностью. Увеличение прочности, вероятно, обусловлено дополнительной гидратацией минералов клинкера и повышением капиллярного давления [6], а ее снижение вызвано разложением и последующей гидратацией сульфалоуминатов и алюминатов кальция. Компенсационные возможности плотных окатышей для поглощения возникающих при этом внутренних напряжений более ограничены, что и приводит к относительно большему снижению их прочности.

В целом, по данным лабораторных исследований, оптимальными параметрами получения магнетитовых окатышей являются следующие: расход цемента 7–9%, температура и продолжительность пропарки соответственно $90-100^{\circ}\text{C}$ и 6 ч, сушка (в неподвижном слое) 1 ч при 200°C . Этот режим позволяет получить окатыши прочностью 150–200 кгс ($d = 15 \text{ мм}$), что является вполне достаточным для обеспечения их высоких металлургических свойств.

Обсужденные зависимости носят достаточно общий характер и во многих случаях были подтверждены при окусковании других материалов.

УПРОЧНЕНИЕ ОКАТЫШЕЙ ИЗ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ОБЖИГ-МАГНИТНОГО БОГАЩЕНИЯ

При промышленной переработке гидрогетитовых руд Казахстана получают два типа концентратов: гравитационно-магнитный (ГМК) и обжиг-магнитный (ОМК). Гравитационно-магнитный концентрат в смеси с другими железорудными материалами агломерируют. Для окускования ОМК, по данным технико-экономических расчетов, наиболее перспективными являются методы безобжигового упрочнения.

На временной опытной фабрике безобжиговых окатышей Лисаковского ГОКа в 1975 г. отрабатывали технологию получения пропаренных окатышей.

Схема цепи аппаратов опытной фабрики представлена на рис. 4.9. В ее состав входили двухкамерная шаровая мельница $2(L \times d = 6,0 \times 1,7 \text{ м})$ для доизмельчения концентрата или портландцементного

клинкера, бункера вместимостью 70–90 т каждый для хранения компонентов шихты, дезинтегратор для механической активации шихты, окомкователь 7 диаметром 4 м с регулируемой частотой вращения и углом наклона чаши, контейнеры емкостью 2 т сырых окатышей, пропарочная камера 9, система ленточных конвейеров.

Железорудная часть шихты при испытаниях обычно была представлена обжиг-магнитным концентратом, иногда с примесью до 10–20% гравитационно-магнитного концентрата. В качестве связки опробовали портландцементный клинкер Магнитогорского, портландцемент Топкинского и ряда других цементных заводов.

Химический состав компонентов шихты представлен ниже, вес.% [4]:

Компонент	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Концентрат	57,4–58,2	14–17	58,9–59,9	0,73–0,78	0,54–0,58
Портландцемент	3,33–5,70	Не опр.	Не опр.	61,0–67,0	Не опр.

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	C	П.п.п.
Концентрат	9,85–10,27	5,63–5,68	0,73	Следы	0,25	0,88–1,01
Портландцемент	19,7–21,5	3,0–5,0	Следы	0,59–0,87	Следы	1,24–2,64

Содержание мелких фракций в концентрате было низким (5% класса – 74 мкм), и его перед окомкованием доизмельчали. Низким оказалось и качество связующего. Марочность портландцементного клинкера и портландцемента, которую определяли по ускоренной методике ЦНИИПС-2, в момент использования составляла обычно 200–300.

Первые партии окатышей получили с использованием в качестве связки портландцементного клинкера. Клинкер и концентрат раздельно измельчали в шаровой мельнице соответственно до удельной поверхности 3600 см²/г (по прибору ПСХ-4) и содержания класса – 74 мкм 47,5–90%. Механическую активацию шихты и окомкование проводили с добавлением воды. Температура активированной шихты достигала 60°C. Производительность гранулятора при частоте вращения 8 мин⁻¹ не превышала 12–15 т/ч из-за недостаточной мощности дезинтегратора. Продолжительность пропарки обычно составляла 6 ч, а температура – 100°C. После пропарки окатыши выгружали из контейнеров и подавали на открытый склад.

Аналогичным образом получали окатыши на портландцементной связке, однако цемент загружали в бункер, минуя шаровую мельницу.

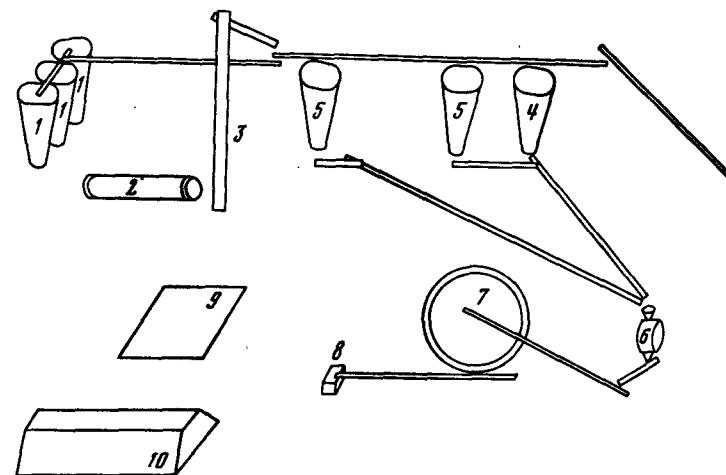


Рис. 4.9. Схема цепи аппаратов опытной фабрики безобжиговых окатышей

1 – бункера исходных материалов; 2 – двухкамерная шаровая мельница; 3 – элеваторный подъемник; 4 – бункер для цемента; 5 – бункера измельченного концентрата; 6 – аппарат для механической активации; 7 – окомкователь; 8 – контейнер; 9 – устройство для пропарки; 10 – штабель пропаренных окатышей

Некоторые результаты окомкования концентратов на связке из портландцементного клинкера (партии 1 и 2) и портландцемента (партия 3) представлены ниже:

	1	2	3
Крупность концентрата при окомковании (<74 мкм), %	47,5–69,0	90–94	75–91
Активность вяжущего, кгс/см ²	220	260	260
Расход вяжущего, % в шихте	7,4	7,0	6–7
Влажность окатышей-сырцов, %	8,6–9,0	7,6–9,4	7,6–9,6
Влажность пропаренных окатышей, %	5–7	5–7	5–7
Прочность окатышей-сырцов на сбрасывание с высоты 300 мм, раз	5–8	5–8	11–20
Прочность окатышей-сырцов на сжатие (d = 15 мм), кгс	3,5–3,9	2,3–3,9	2,5–5,0
Прочность пропаренных окатышей, кгс	133	126	100

Партия 2 изготовлена из концентрата, в котором содержание частиц класса -74 мкм составляло 90-94%, т.е. крупность его соответствовала крупности концентрата, принятой при производстве обжиговых окатышей. Партия 1 получена из гораздо более грубого концентрата, содержание в котором класса -74 мкм превышало 69%. Расстройство процесса окомкования на грубом концентрате было отмечено лишь при содержании фракции -74 мкм порядка 50%. В этом случае значительная часть шихты оставалась неокомкованной, а сама шихта "ползла" по окомкователю. Партия 3 окатышей на портландцементе также получена на относительно грубом концентрате.

Испытания подтвердили данные лабораторных исследований о том, что возможно окомкование более грубодисперсных материалов при использовании цементной связки. Подтверждено также, что окатыши на цементной связке имеют повышенную исходную прочность, составляющую обычно 3-4 кгс. Прочность их на сбрасывание тоже была достаточно высокой. В частности, они не разрушались при загрузке в контейнеры с высоты 1,5 м.

ОКУСКОВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Метод ускоренного твердения применительно к окускованию сульфидных материалов первоначально был опробован на шихтах для медносерной плавки.

При упрочнении проверяли три типа связок: портландцемент, портландцементный клинкер и технически чистую окись кальция (96% CaO). В рудной части использовали медный концентрат и руду, циклонную пыль конвертеров. Состав материалов представлен ниже, вес. %:

	Fe _{общ}	CaO	MgO
Портландцемент	2,85	59,6	1,54
Портландцементный клинкер	4,10	62,4	2,08
Медный сульфидный концентрат*	32,45	0,86	0,24
Пыль конвертерная из циклонов	15,44	1,32	0,67
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S
Портландцемент	25,9	5,0	0,80
Портландцементный клинкер	22,0	5,0	0,10
Медный сульфидный концентрат*	-	-	36,7
Пыль конвертерная из циклонов	24,8	8,5	9,45

* Cu - 14,7; Zn - 3,8 вес. %.

В лабораторных опытах по окомкованию сульфидных концентратов с известью заданное количество окиси кальция гасили, добавляя 75% воды, гашеную известь перемешивали с рудной частью, вводя еще 12% воды от веса последней. Влажную шихту активировали в стержневой мельнице, а затем пропускали через сито с размером отверстий 1,0 мм. При такой влажности часть шихты иногда схватывалась в отдельные комки, которые только частично удавалось растереть. При снижении влажности шихты схватывания ее не наблюдали. Окомкование сопровождалось иногда слипанием окатышей. Исходная их прочность на сжатие составляла более 2,0 кгс, а на сбрасывание - более 25 раз. Окатыши упрочняли пропаркой при 95°C с последующей сушкой при 200°C в течение 1 ч. Основные результаты опытов представлены в табл. 4,5.

Оптимальная продолжительность пропарки составила 2 ч, ее увеличение до 6 ч не повысило прочности комков, составлявшей, как правило, 16-25 кгс. После последующей сушки с подогревом прочность пропаренных окатышей достигала 45-65 кгс. Она несколько снижалась при уменьшении количества извести в шихте. Присутствие в шихте 9-35% мелкой конвертерной пыли снизило прочность комков с 53 до 40 кгс. Окатыши из пыли и извести имели прочность 20 кгс.

Прочность окатышей из неактивированной шихты была в 3 раза меньше.

Часть опытов выполнена с промышленной известью. В целом результаты оказались аналогичными изложенным. Особенность использования заводской извести заключалась в более медленном ее гашении, что приводило к разрыву гранул при пропарке. Гашение извести при температуре 60-100°C в течение 0,5-1,0 ч ликвидировало разрыв пропариваемых гранул.

Окомкование медного концентрата в смеси с 9,0% портландцемента (удельная поверхность 4000 см²/г по прибору ПСХ-4) сопровождалось разогревом шихты. Прочность исходных окатышей диаметром 16-18 мм составила 10 кгс, они выдерживали более 25 сбрасываний с высоты 300 мм. Однако после 2-6 ч пропарки прочность комков достигала только 13,5-14,5 кгс, а после 1 ч сушки при 200°C - 24 кгс.

Окомкование тонкой фракции конвертерной пыли с 10-16% портландцементного клинкера дало неудовлетворительные результаты. Окатыши после 6 ч пропарки имели прочность 5-7 кгс.

Выполнен ряд опытов по окомкованию шихты, состоящей из смеси концентрата и медной руды, взятых в отношении 4:1 и 2:1. Руду вводили в шихту как до, так и после активации. Прочность окатышей с 10-15% извести после 3 ч пропарки с последующей сушкой в течение 1 ч при 200°C во всех случаях составила 19-25 кгс.

В процессе исследований был разработан новый вариант ускоренного твердения, учитывающий особенности медных сульфидных материалов. Его отличие состоит в том, что на стадии тепловластной обработки поддерживают меньшую влажность среды, чем при

Таблица 4.5

Результаты упрочнения окатышей на гашеной извести $d_{\text{окат}} =$

Состав шихты, вес. %			Исходные окатыши, кгс
сульфидный концентрат	циклонная пыль (мелкая)	известь в пере- счете на CaO	
80	-	20	2,6
83,5	-	16,5	2,34
87,0	-	13,0	2,32
87,0	-	13,0	1,87
89,0	-	11,0	2,12
91,0	-	9,0	2,10
91,0	-	9,0	2,06
78,3	8,7	13,0	2,35
69,6	17,4	13,0	2,58
60,9	26,1	13,0	2,46
52,2	34,8	13,0	2,63
43,5	43,5	13,0	1,8
34,8	52,2	13,0	1,69
-	90	20,0	3,25

*Пропарка 3 ч.

упрочнении железорудных концентратов, сочетая тепловлажностную обработку с медленной сушкой. Вначале термообработку проводят фильтрацией горячего газа через слой окатышей, нагревая их до 70–100°C и удаляя 10–30% влаги, затем термообработку ведут без фильтрации при 70–150°C до содержания влаги 2–4% (абс.), а потом вновь продолжают ее с фильтрацией газа при 150–500°C до влажности 0,01–1,0% [19].

Новый вариант ускоренного твердения проверен в укрупненно-лабораторных условиях при окомковании рядовых сульфидных медных концентратов и концентратов для медно-серной плавки. Окатыши-сырцы диаметром 16–18 мм и влажностью 10% вначале нагревали воздухом с температурой 150–300°C, фильтруя его через слой высотой 150 мм со скоростью 0,8–2,0 м³/м² в течение 3–5 мин. За это время окатыши нагревались до 80°C при потере 2–3% воды. Затем фильтрацию газа прекращали, окатыши нагревали за 20–25 мин до 120–150°C, при этом их влажность снижалась до 2–4%. Далее начинали сушку окатышей, просасывая через их слой воздух температурой 200°C еще в течение 5–10 мин. В результате влажность окатышей составила менее 1%, а их прочность достигала 55–60 кгс, что для этого вида сырья, как показывает металлургическая оценка, является весьма хорошим результатом. Общая продолжительность упрочнения по разработанному способу составила всего 30–35 мин.

14–16 мм

Пропарка при 95°C, ч			Прочность сухих окатышей
2	4	6	
22,0	24,5	22,0	65,0
17,5	20,5	-	61,5
15,5	18,0	-	60,0
-	18,0*	-	53,5
-	16,5*	-	51,0
-	17,5*	-	46,0
-	10,0*	-	33,5
-	16,0*	-	37,5
-	18,0*	-	43,5
-	17,5*	-	37,0
-	16,0	-	41,0
-	11,0	-	30,0
-	13,5	-	29,0
< 4,0	7,5	13,5	19,5

В 1977 г. новый способ безобжигового упрочнения [19] внедрен на медно-серном комбинате для окомкования сульфидных концентратов, загружаемых в качестве холодных присадок в конвертер. В помещении брикетной фабрики комбината смонтирована установка, в состав которой входит барабанный окомкователь ($d \times L = 1,5 \times 4,5$ м, частота вращения 11 мин⁻¹) и конвейерная машина длиной 47 м. Производительность установки до 10 т окатыш/ч. В качестве цементной связки используется 5% гашеной извести, которая перемешивается с концентратом одновальным смесителем. На установке имеются значительные резервы повышения качества окатышей (внедрение механической активации шихты и соблюдение оптимального температурного режима упрочнения).

ОКОМКОВАНИЕ ПЫЛЕЙ И ШЛАМОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ

Утилизация пылей и шламов металлургического производства является важной проблемой черной металлургии, так как ее решение позволяет существенно снизить потери металлов. Однако в настоящее время лишь частично пыли и шламы используют в качестве добавок при агломерации.

Так, на аглофабриках в год образуется до 7,5 млн. т шламов, из которых не используется 5 млн. т. В доменном и сталеплавиль-

ном **цехах** при очистке газов улавливается около 3 млн. т железосодержащих шламов, из которых в аглошиту подают не более 20% [20]. Причина неудовлетворительного использования шламов заключается в том, что даже относительно небольшие количества столь дисперсных материалов в шихте заметно снижают производительность агломашин [21]. Введение шламов в шихту для производства обожженных окатышей существенно ухудшает качество последних.

Получение из отходов металлургического производства безобжиговых окатышей, как отмечалось в предыдущей главе, является перспективным направлением.

В 1974–1975 гг. нами выполнены исследования по окускованию шламов и пылей доменного производства, состав которых был следующим, вес.%;

	Fe _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO
Шлам	42,2	5,66	56,6	7,14
Колошниковая пыль	46,7	9,16	54,0	7,72
	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C
Шлам	3,50	10,2	3,96	6,70
Колошниковая пыль	4,90	7,3	3,00	4,61

Удельная поверхность шлама и пыли составляла соответственно более 3000 и 1300 см²/г.

Порядок проведения опытов сводился к следующему. Шлам перемешивали со связующим вручную, увлажняли, шихту активировали в стержневой мельнице, окомковывали, окатыши пропаривали при 90–100°C и далее сушили 1 ч при 200°C. Испытывали окатыши диаметром 15 мм.

Оказалось, что обычные типы связей, применяемые при ускоренном твердении для окускования железорудных материалов, не дают удовлетворительных результатов. При расходе 5–12% портландцементного клинкера прочность окатышей составляла обычно 10–20 кгс, а на связках, состоящих из 12–13% доменного шлака и 1,5–3,5% добавок – ускорителей твердения, она повышалась только до 15–25 кгс.

Причина неудовлетворительных результатов заключается, по-видимому, в высокой дисперсности шлама. Это приводит к его активному взаимодействию с продуктами гидратации и образованию плотного слоя на поверхности частиц связки, затрудняющего последующий процесс ее гидратации. В то же время образование кристаллизационных контактов между частицами затруднено низкой плотностью окатышей (высокой пористостью), также обусловленной дисперсностью шлама, так как высокодисперсный шлак обладает повышенной адсорбционной способностью. Поскольку количество адсорбированного ших-

той воздуха резко возрастает, газовая оболочка, образующаяся вокруг частиц, мешает их сближению. В работе [22] действительно показано, что количество воздуха, "защемленного" в сырых окатышах, и их пористость существенно возрастают при введении в шихту относительно небольших количеств шлама:

Состав шихты, %		
Концентрация	Пористость, %	Воздух, % к объему пор
100	24	3,3
92*	26	5,4
95**	29,5	6,9
90***	37	6,6

*Известняк – 8%. **Бентонит – 5%.
*** Шлам – 10%.

Высокую адсорбционную способность шлама дополнительно повышает содержащийся в нем углерод. По данным выполненных нами физико-химических исследований, углерод адсорбирует не только газ, но и часть новообразований, например гидроокиси кальция и алюминия, дополнительно снижая прочность образцов. И, наконец, необходимо учитывать, что в концентрированных пастах при достаточно больших Т/Ж, превышающих единицу, и удельной поверхности более 0,3–0,5 м²/г вся жидкость находится под воздействием поверхности твердой фазы. В этих условиях вода оказывается практически целиком адсорбированной и приобретает особые свойства, в частности повышенные плотность и вязкость, что затрудняет диффузионные процессы в ней и скорость гидратации [23].

Для окускования шламов более подходящей оказалась новая связка, состоящая из 90–60% каустического магнезита и 10–40% портландцемента (клинкера). При ее расходе 10% и режиме 4 + 1¹ прочность составила 60–90 кгс, а на режиме 6 + 1 – 80–102 кгс. Как показала металлургическая оценка, эта прочность на сжатие обеспечивает необходимую механическую и термическую прочность окатышей. Прочность окатышей из колошниковой пыли, твердевших по режиму 6 + 1, достигала 70–103 кгс.

Изменение влажности шлама от нуля до 8,0% практически не повлияло на прочность окатышей, которая при использовании режима 6 + 1 колебалась от 72 до 102 кгс. Оптимальная влажность шлама с учетом возрастания затрат на глубокую сушку равна 4–7%.

¹ Первая цифра – продолжительность пропарки, вторая цифра – продолжительность сушки при 200°C, ч.

Таблица 4.6

Прочность шламовых окатышей на известково-магнезиальной основе при оптимальных составе связки и продолжительности упрочнения

Состав связки (сверх 100), %	t , ч	$P_{сж}$, кгс
Гашеная известь 25 + хлористый аммоний 5	4 + 1*	64
То же + хлористый кальций 5	2 + 1	58
То же + углекислый натрий 5	6 + 1	58
То же + хлористый аммоний 2,5	4 + 1	62
Каустический магнезит 6 + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 4	4 + 1	67
То же + портландцементный клинкер 6	4 + 1	80

* Первая цифра — продолжительность пропарки, вторая цифра — продолжительность сушки при $200^\circ C$.

При изучении зависимости прочности окатышей от продолжительности активации нашли, что прочность комков из неактивированной шихты составила 64–72 кгс, а при оптимальном времени активации достигла 69–84 кгс, т.е. незначительно превышала ошибку воспроизведения параллельных опытов. Полученный результат объясняется тем, что достаточно тесный контакт между вяжущим и шламом в высокодисперсной шихте достигается и без активации.

Механически прочные окатыши были получены на известковой основе (табл. 4.6). Добавление к извести 2,5–5,0% хлористых аммония или кальция позволило за 3–5 ч получить окатыши прочностью на сжатие порядка 60 кгс. Менее эффективной оказалась добавка углекислого натрия, так как продолжительность упрочнения возросла до 7 ч. Упрочнение окатышей при использовании хлористого кальция и гашеной извести происходит за счет образования гидрооксихлоридов кальция, состав которых обычно выражают в виде $3CaO(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, но возможно существование безводных соединений с формулой $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2$ [24]. Аналогичные соединения, по-видимому, образуются при взаимодействии извести с другими хлоридами.

При использовании в качестве связки 6% каустического магнезита в смеси с 4% шестиводного хлористого магния прочность окатышей составила 67 кгс. Новая связка, содержащая гидроокись щелочноземельного металла, его хлорид и портландцемент, позволила повысить прочность окатышей до 80 кгс.

Предварительные исследования по ускоренному твердению выполнены применительно к окускованию хромитовых и фосфоритовых руд. Исходную руду с крупностью кусков до 15–20 мм загружали совместно с вяжущим в стержневую мельницу, где измельчали до крупности –0,1 мм, а затем окомковывали.

Хромитовые окатыши, содержавшие 7,4% портландцементного клинкера, после 6 ч пропарки имели прочность 116 кгс, а после сушки в течение 1 ч при $200^\circ C$ она составила 221 кгс. Фосфоритовые окатыши с 8,3% клинкера после упрочнения по режиму 6 + 1 достигли прочности 154 кгс, а на связке из 10% доменного шлака и 1,5% поташа – 118 кгс [25]. Особенность окускования этих материалов состоит в том, что прочность окатышей при повышении дисперсности и расхода клинкера существенно снижалась. Это можно объяснить тем, что окиси хрома и фосфора взаимодействуют с продуктами гидратации цемента (гидроокисью кальция), образуя плотный слой хроматов (фосфатов) кальция и алюминия, который при избытке цемента тормозит процесс гидратации.

СОСТАВ НОВООБРАЗОВАНИЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКАТЫШЕЙ¹

Как и при нормальном твердении, металлургические свойства окатышей ускоренного твердения определяются составом рудной части и новообразований, возникающих при гидратации цементной связки. Нами выполнено исследование процесса гидратации железорудных окатышей на портландцементной связке (клинкере) с привлечением методов дериватографического и фазового анализов [26]. Химический состав концентрата и портландцементного клинкера, а также методики проведения исследований изложены в гл. 3.

Найдено, что состав новообразований при гидратации шихты в условиях тепловлажностной обработки близок к их составу при нормальном твердении. Однако скорость возникновения новообразований существенно возрастает. Расчеты потерь веса от новообразований в шихте, выполненные на основании данных дериватографического и фазового анализов, представлены в табл. 4.7.

На основании исследований и расчетов механизм гидратации шихты в условиях тепловлажностной обработки представляется следующим. Уже в начальный период (до 0,5 ч) образуются все основные типы новообразований: гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроокись кальция.

Гидроалюминаты кальция представлены гексагональной и кубической формами. Среди гексагональных преобладает C_2AH_8 , а C_4AH_{13} проявляется лишь как незначительная примесь в некоторых образцах. Кубический C_3AH_6 обнаружен через 2 ч после начала пропарки.

Из гидросиликатов сразу после затворения образуются первичные высокоосновные C_2SH_2 и $C_2SH(B)$. Низкоосновные тоберморитоподобные ГСК в шихте в отличие от цемента не обнаружены. Через 4 ч гидратации появляется вторичный ГСК (афвиллит), который может рассматриваться как равновесный продукт. Однако

¹ Написано совместно с А.А. Чесноковым.

Таблица 4.7

Весовые потери, связанные с новообразованиями цементной связки в шихте при пропарке (90–100°C), %

Продолжительность гидратации, ч	Гидро-силикаты	Гидроалюминаты	Ca(OH) ₂	Химически связанная вода	CO ₂	Всего потерь
0,5	0,68	0,46	0,01	1,15	0,18	1,33
1,0	0,94	0,60	0,03	1,57	0,04	1,61
2,0	1,04	0,65	0,09	1,78	0,22	2,00
4,0	1,32	0,55	0,17	2,04	0,13	2,17
6,0	0,67	0,45	0,46	1,58	0,22	1,80

окончательное равновесие при пропарке, очевидно, не было достигнуто, так как эффекты первичных ГСК прослежены во всех образцах.

Переход ко вторичным ГАК и ГСК обуславливает экстремальную зависимость количества связанной воды от продолжительности гидратации.

Гидроокись кальция появляется уже в первый период гидратации, однако кальцит в шихте не обнаружен.

Повышение температуры не только ускоряет гидратацию, но и приводит к образованию соединений с меньшим количеством воды, что иллюстрируют данные по ГАК. Устойчивость их при повышении температуры увеличивается в следующем порядке: C₄АН₁₃, C₂АН₈, C₃АН₆.

Увеличение продолжительности гидратации также приводит к образованию ГАК и ГСК с меньшим содержанием воды.

Исследования процесса естественной сушки выполнены на образцах, предварительно пропаренных при 95°C в течение 6 ч. Установлено, что дериватограммы образцов после 1–7-дневной сушки в значительной мере повторяют кривые 6-часовой пропарки. Отличие состоит в том, что наряду с эндоэффектами, характерными для пропаренных образцов, появляются эндоэффекты при 200–220 и 900°C. На кривой ДТГ 1-суточного возраста обнаруживается также эффект при 780°C. Первые два эффекта принадлежат C₄АН₁₃ и одному из ГСК, а последний, возможно, ксонотлиту.

Фазовый анализ образцов шихты показал, что содержание двуокиси углерода в них постепенно снижается с 0,26% (через 1 сут естественной сушки) до следов (через 7 сут).

Расчеты количества новообразований в шихте показали, что в первые сутки естественной сушки заметно возрастает содержание ГСК и ГАК (соответственно до 1,23 и 0,61%), которое далее почти не изменяется.

Суммируя изложенное, можно заключить, что в начальный период естественной сушки в дополнение к имеющимся ГАК и ГСК образуются C₄АН₁₃ и, возможно, ксонотлит. Затем процесс гидратации

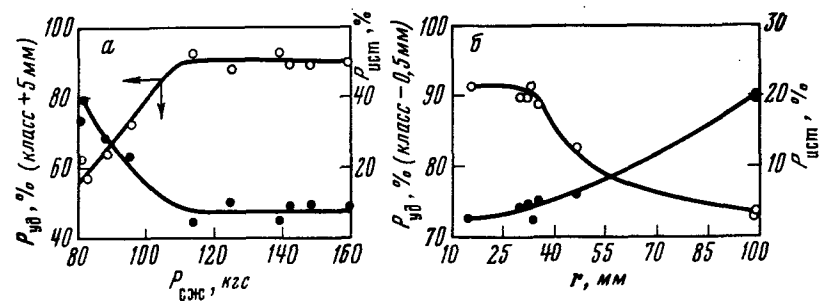


Рис. 4.10. Зависимость прочности на удар $P_{уд}$ и на истираемость $P_{ист}$ от прочности окатышей на сжатие $P_{сж}$ (а) и содержания τ в них фракции + 15 мм (б)

а – содержание фракции + 15 мм 14,2–35,2%; б – прочность окатышей 113–148 кгс; связка – ПЦК

прекращается, очевидно, из-за недостатка воды. Двуокись углерода содержится в шихте в адсорбированном состоянии и постепенно удаляется.

Изучено также поведение образцов при сушке с подогревом (температура 200°C, продолжительность 1,5 ч). Выявлено, что дериватограммы сухих образцов в низкотемпературной области имеют заметное отличие от дериватограмм пропаренных образцов. Оно состоит в значительном углублении эффектов при 270–350°C, обусловленных C₂АН₈ и C₃АН₆. Расчет количества новообразований в шихте показал, что изменений в сравнении с пропаркой практически нет.

Можно заключить, что при сушке с подогревом происходит лишь удаление свободной влаги, а строение новообразований становится более правильным. При последующем месячном хранении образцов, подвергнутых сушке с подогревом, каких-либо изменений в составе новообразований не было обнаружено. Однако образцы несколько карбонизируются, так как содержание двуокиси углерода в шихте возрастает с менее чем 0,01 до 0,13% (через 4 недели).

Металлургические свойства наиболее полно изучены у железорудных окатышей. Ниже рассматриваются результаты исследований окатышей из магнетитовых концентратов. Окатыши с 9,0% портландцементного клинкера имели следующий химический состав, вес.%: 57,2 Fe_{обм}; 55,3 Fe₂O₃; 23,8 FeO; 6,6 CaO; 2,6 MgO; 5,5 SiO₂; 2,9 Al₂O₃; 0,01–0,083 S; 1,0 п.п. [27]. Их упрочняли пропаркой при 95°C в течение 6 ч с последующей сушкой в течение 1 ч при 200°C.

Механическую прочность окатышей крупностью 10–20 мм определяли в барабане по ГОСТу 15137–69. Была найдена связь между прочностью на удар, истираемостью и прочностью на сжатие. У окатышей диаметром 15 мм при прочности на сжатие 110–160 кгс прочность на удар составила 90%, а истираемость 7–8%. При прочности на сжатие менее 110 кгс эти показатели заметно ухудшились (рис. 4.10, а).

Механические свойства снизились при увеличении размеров окатышей (рис. 4.10, б). Повышение содержания фракции +15 мм с

35 до 100% уменьшило прочность на удар с 92 до 76% и увеличило истирание с 7-8 до 20%.

Исследование механических свойств окатышей из лисаковских обжиг-магнитных концентратов показало, что, помимо их прочности на сжатие X_1 и крупности X_2 , существенное влияние имеет тонина помола концентрата X_3 . Уравнение множественной регрессии для истираемости Y_2 имело вид:

$$Y_2 = 53,3 - 0,037X_1 + 0,18X_2 - 0,44X_3. \quad (4.1)$$

Коэффициент корреляции составил 0,85. Наибольшее влияние на истираемость оказывали крупность окатышей, дисперсность концентрата, и менее значительным было влияние их прочности, что видно из следующего:

$$t = -0,18t_1 + 0,76t_2 - 0,346t_3, \quad (4.2)$$

где t_i — вклад i -го фактора в изменение функции.

Расчет по выражению (4.1) при значениях X_1 , X_2 , X_3 , соответственно равных 120-150, 5 и 95, что отвечает требованиям, предъявляемым к окатышам [28], дал величину истираемости порядка 7-8%. Такой показатель истирания отвечает требованиям, предъявляемым к окатышам для доменной плавки [28].

Таким образом, механическая прочность безобжиговых окатышей по крайней мере не хуже, чем обжиговых. В работе [29] приведены, в частности, данные о механической прочности обожженных промышленных окатышей Качканарского ГОКа.

Проба	Прочность, %			
	$d_{\text{окат}}, \text{мм}$	$P_{\text{сж}}, \text{кгс}$	класс +5 мм.	класс -0,5 мм
1	12-15	151	84,2	11,9
2	12-15	191	88,2	8,5

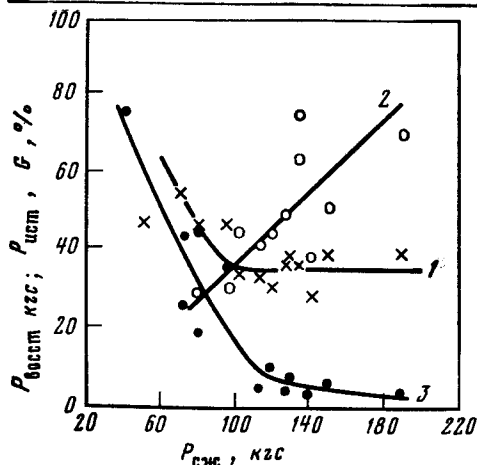


Рис. 4.11. Зависимость металлургических свойств окатышей от исходной прочности (метод Линдера), $d_{\text{окат}} = 16-18 \text{ мм}$
1 — восстановимость G ; 2 — прочность после восстановления $P_{\text{восст}}$; 3 — выход класса 3-0 (1-0) мм при истирании $P_{\text{ист}}$

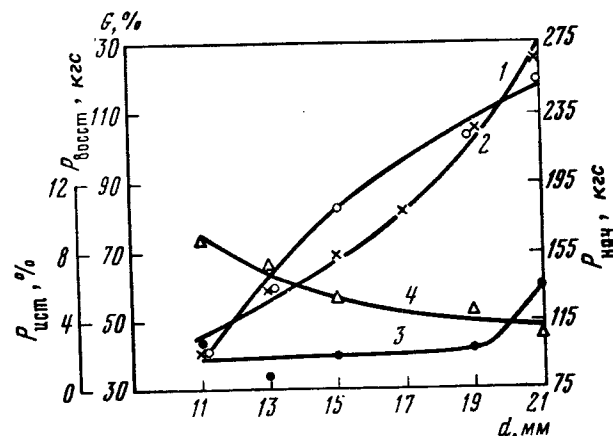


Рис. 4.12. Зависимость металлургических свойств окатышей от их размера (метод Линдера)
1 — прочность до восстановления $P_{\text{нач}}$; 2 — прочность после восстановления $P_{\text{восст}}$; 3 — выход класса 3-0 (1-0) мм при истирании $P_{\text{ист}}$; 4 — восстановимость G

Видно, что у обожженных окатышей прочность на удар даже ниже, а истираемость выше, чем у окатышей ускоренного твердения такой же крупности и меньшей прочности на сжатие.

Хорошие результаты испытаний получены при восстановительно-тепловой обработке окатышей ускоренного твердения. Данные исследований магнетитовых окатышей в установке Линдера представлены на рис. 4.11 и 4.12 [27].

Истирание образцов в установке Линдера, как и в предыдущих испытаниях, зависело от прочности на сжатие и крупности. Обычно она составляла 2-6%, но превышала 10%, когда прочность снижалась ниже определенной (критической) величины. Для окатышей $d = 16-18 \text{ мм}$ критическая прочность составила 115 кгс (см. рис. 4.11, 3). Для окатышей $d = 15 \text{ мм}$ она была менее 100 кгс. Истираемость окатышей несколько повышалась с увеличением их размера более 20 мм (см. рис. 4.12, 3).

Восстановимость окатышей при увеличении их крупности понижалась (см. рис. 4.12, 1), однако была выше, чем у обожженных такой же крупности.

Между прочностью магнетитовых окатышей до и после восстановления обнаружена зависимость, близкая к линейной (см. рис. 4.11, и 4.12, 2). Восстановленные образцы сохраняли около 40% исходной прочности, не имели трещин или других признаков разрушения.

Результаты, аналогичные рассмотренным, получены при испытаниях по методу Линдера железорудных окатышей из обжиг-магнитного концентрата. Образцы $d = 15 \text{ мм}$ с прочностью на сжатие

в пределах 100 кгс истирались на 0,1–3% при степени восстановления 35–40%. Их истираемость несколько возрастала при увеличении крупности концентрата и заметно увеличивалась с ростом диаметра окатышей.

$d_{\text{окат}}$, мм	10–12	12–14	14–16	16–18	18–20
Класс	4,2	9,3	6,8	17,1	26,3
–0,5 мм, %					

Степень разрушения обожженных окатышей в установке Линдера существенно выше, что иллюстрируют данные работы [29], полученные при испытаниях промышленных магнетитовых окатышей Качканарского ГОКа.

Проба	$d_{\text{окат}}$, мм	$P_{\text{сж}}$, кгс	Выход фракции после испытаний, %			Восстановимость, %
			10,0	5–0,5	0,5–0	
1	20–15	148	1,7	27,6	66,6	46,2
2	15–12	184	1,5	25,0	68,8	49,0

Таблица 4.8

Результаты сравнительного исследования металлургических (СевГОК) и Соколовско-Сарбайского (ССГОК) [27]

Окатыши	Свойства исходных окатышей			
	$P_{\text{сж}}$, кгс	ρ , г/см ³	C , %	ρ_0 , г/см ³
Безобжиговые ($d = 16–20$ мм)				
I	94	3,3*	23,1**	1,85
		4,2	20,2	
II	87	3,3	21,1	1,88
		4,2	19,7	
ССГОК ($d = 15$ мм)	155	3,5	26,8	1,91
		4,7	22,9	
СевГОК ($d = 15$ мм)	236	3,2	30,5	1,86
		4,6	26,4	

* В числителе – кажущаяся плотность, в знаменателе – истинная.
 ** В числителе – общая пористость, в знаменателе – открытая.

Эти данные свидетельствуют о том, что степень разрушения обожженных окатышей во много раз превышает степень разрушения безобжиговых даже при значительно большей прочности на сжатие до восстановительно-тепловой обработки.

В Институте черной металлургии (г. Днепропетровск) исследованы две партии окатышей ускоренного твердения из качканарских магнетитовых концентратов и для сравнения – обжиговые окатыши Северного и Соколовско-Сарбайского ГОКов [27]. Результаты исследований представлены в табл. 4.8.

Восстановление окатышей в стационарном слое под нагрузкой (1 кгс/см² поверхности) выполнено в трубчатом реакторе $d = 100$ мм, в который загружали пробу материала высотой 100 мм и нагревали ее в течение 5 ч до 1000°C при расходе газа 30 л/мин. Состав газа был следующим: 33–34% CO, 10–12 CO₂, 12–14 H₂ и 3–4% H₂O. Установлено, что безобжиговые окатыши имеют относительно низкую температуру начала усадки (усадка на 10%), которую можно объяснить ранним спеканием образцов. Существенного перепада давления газа в слое безобжиговых окатышей не обнаружили, тогда как в слое обожженных окатышей он достигал заметных величин. Восстановимость окатышей всех типов оказалась примерно одинаковой, хотя безобжиговые были более

свойств окатышей ускоренного твердения и обожженных Северного

$G_{\text{слоя}}$, %	Параметры восстановления под нагрузкой при температуре 1000°C			Температура начала усадки (на 10%)
	усадка слоя, %	потери наполнителя, мм вод. ст.	степень восстановления, %	
44	29	1,6	94,5	810
43	27	1,9	90,0	830
46	26	14	81,2	870
40	36	26	92,9	905

крупными, менее пористыми и неокисленными. Это объясняется развитой внутренней поверхностью рудной части безобжиговых окатышей, которая в значительной степени сохраняется в процессе упрочнения.

В Химико-металлургическом институте АН Казахской ССР несколько типов окатышей ускоренного твердения (железородных, хромитовых) прочностью 100–150 кгс испытано по методу Коротича [27]. Во всех случаях выход фракции +5 мм превышал 95%, а фракция –0,5 мм составляла менее 4,5%.

Институтом металлургии Уральского научного центра исследовано поведение безобжиговых и обожженных окатышей из качканарского концентрата в верхней части доменной печи [30]. Исследование выполнено с помощью специального патрона, который на термозонде опускали до горизонтов с температурой 600–800°C, находящихся на 6–7 м ниже уровня засыпи. Состав газов в зоне патрона был примерно следующим: 15–20% CO₂, 18–27% CO, 4–7% H₂. Окатыши ускоренного твердения восстанавливались в доменной печи без разрушения и сохраняли прочность ~20 кгс. Никаких отличий в поведении окатышей с добавкой хлористого кальция не выявлено.

Тип окатышей	d, мм	P _{сж} исходная, кгс	P _{сж} после испытаний, кгс	Степень разрушения, %
Безобжиговые				
I*	16–18	122	21	0,0
II	16–18	91	23	0,0
Промышленные	12–15	141	12	41,7
КачГОК				
То же	15–20	162	14	51,3

* С добавлением 0,2% CaCl₂.

Промышленные окатыши Качканарского ГОКа разрушились на 40–60%, прочность уцелевших образцов составила менее 15 кгс. Необходимо отметить совпадение результатов по разрушению промышленных качканарских окатышей на установке Линдера [29] и при зондировании [30]. По-видимому, испытания по методу Линдера достаточно удовлетворительно воспроизводят условия, имеющиеся в верхних горизонтах доменной печи.

Аналогичные результаты получены при сравнительном изучении поведения безобжиговых и обжиговых окатышей из лисаковских обжиг-магнитных концентратов в верхней части доменной печи [31].

Металлургические свойства окатышей из отходов производства на связке портландцементного типа также оказались достаточно высокими.

Окатыши из колошниковой пыли с добавлением 5% портландцементного клинкера и 6% окиси магния (прочность 126 кгс) после

испытаний на установке Линдера имели количество пыли класса 1–0 мм только 0,9%, восстановимость 62,2% и прочность на сжатие 22 кгс.

Механическая прочность окатышей из шламов, так же как и окатышей из железородных материалов, оказалась зависящей от прочности на сжатие:

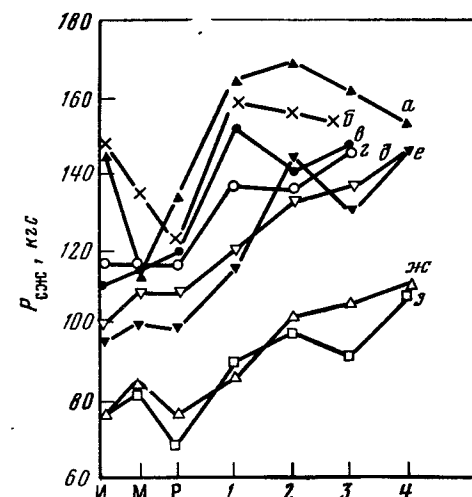
P _{сж} , кгс	P _{уд} , %	P _{ист} , %
54	70,5	26,7
61	93	4,6
89	98,6	1,4

Как видно, низкая истираемость этих окатышей достигнута при их прочности на сжатие всего 60 кгс, что существенно ниже, чем у железородных окатышей на портландцементной связке (100 кгс и более). Столь существенное отличие связано с разницей в плотности окатышей из магнетитовых концентратов и шламов (соответственно 1,85 и 1,25 т/м³) и с высокой дисперсностью шламов, способствующей снижению истираемости. Пористость окатышей составляла 24,1–26,1%.

Металлургические свойства окатышей из пылей и шламов на известково-магнезиальной основе оказались заметно хуже. Окатыши из шлама на известковой связке с добавлением хлоридов или соды при испытаниях на установке Линдера полностью разрушались. При использовании связки, состоящей из каустического магнезита, хлористого магния и портландцементного клинкера, образцы разрушились на 49% (см. табл. 4.6). При нагревании на воздухе эти окатыши при 400–500°C за 30 мин снижали прочность до нескольких килограммов и растрескивались. Причина катастрофического

Рис. 4.13. Зависимость прочности окатышей от условий хранения

И – окатыши после пропарки; М – то же, после суточного хранения при –21 + –25°C; Р – то же, через сутки после размораживания; 1–4 – естественная сушка при 20–25°C, недели; а–з – номера проб



снижения прочности окатышей на связке из гидроокиси кальция, магния и хлоридов заключается в разложении одноименных оксихлоридов.

Практический интерес представляет вопрос о влиянии отрицательных температур на качество окатышей, например, в условиях зимних перевозок. Соответствующие данные для пропаренных окатышей на портландцементной связке из лисаковского обжиг-магнитного концентрата представлены на рис. 4.13. Из них следует, что при замораживании несколько повышается прочность окатышей низкого качества. У высокопрочных она заметно уменьшается. Эту зависимость можно объяснить увеличением объема воды при замерзании, что в случае менее плотных (слабых) окатышей повышает их прочность, а в плотных образцах приводит к разупрочнению. Размораживание почти не сказывается на низкокачественных окатышах и приводит к дальнейшему разрушению структуры высокопрочных образцов. В последующие 1-2 недели естественной сушки прочность во всех случаях существенно возрастает и у слабых на 25-50%, а у прочных на 10-15% превышает первоначальную. В дальнейшем прочность медленно возрастает у слабых и имеет тенденцию к снижению у качественных окатышей, что, вероятно, можно объяснить постепенным разложением сульфалюминатов кальция.

Таким образом, нет оснований опасаться ухудшения свойств пропаренных окатышей в зимний период и после размораживания.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДОМЕННОЙ ПЛАВКИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОКАТЫШЕЙ УСКОРЕННОГО ТВЕРДЕНИЯ

Как уже отмечалось, на временной опытной фабрике безобжиговых окатышей Лисаковского ГОКа была изготовлена промышленная партия окатышей ускоренного твердения. Ее характеристика: содержание в концентрате класса -74 мкм 85,6%, расход цемента М200-300 7,6%, прочность пропаренных окатышей ($d = 14-16$ мм) 101 кгс, после сушки - 145 кгс, насыпной вес 1,81 т/м³, общая пористость 24,5%, плотность 4,2 г/см³. При наиболее характерном для испытаний расходе цемента 6,0% и содержании железа в концентрате 59% окатыши содержали 55,0% Fe; 21,4 FeO; 4,1 CaO; 8,7% SiO₂ и на 94,3% были представлены классом 10-20 мм.

Полученная партия окатышей весом 2400 т в 1976 г. была проплавлена в доменной печи объемом 706 м³ Косогорского металлургического завода [31].

Перед началом опытной плавки доменная печь имела удовлетворительное техническое состояние, выплавляла литейный чугун. Рудная часть шихты состояла из 30% камыш-бурунского агломерата (основность CaO:SiO₂ = 2,0-2,2), 50% криворожской и 20% лебединской руд. Содержание железа в шихте составляло 44,52%.

В первые сутки опытного периода в рудную часть взамен агломерата было введено 15% окатышей, затем их долю увеличили до

Таблица 4.9

Основные показатели доменной плавки

Показатель	Период	
	базовый	опытный
Продолжительность периода, сут	10	7
Производительность печи, т/сут, номинальная	678	674
Расход на 1 т чугуна, кг		
сухой кокс	935	938
агломерат	565	70
криворожская руда	877	793
лебединская руда	441	334
окатыши	-	470
известняк	253	357
доломит	313	357
металлодобавки	248	290
Содержание железа в шихте, %	44,52	44,96
Дутье		
расход, м ³ /мин	1463	1462
температура, °C	1003	1008
давление, ати	1,10	1,04
Колошниковый газ		
температура, °C	303	297
давление, ати	0,17	0,17
Содержание, %		
CO ₂	7,9	8,0
CO	30,6	31,3
H ₂	4,1	4,6
Содержание в чугуне, %		
кремний	2,72	2,87
сера	0,024	0,020
фосфор	0,55	0,41
Основность шлака	1,15	1,17
Вынос колошниковой пыли, кг/т чугуна	90	101

30%, а агломерат вывели полностью. В последние двое суток опытного периода долю окатышей в рудной части увеличили до 40%, остальная ее часть состояла из 40% криворожской и 20% лебединской руд. Среднее содержание окатышей в железорудной части шихты за опытный период составило 28,7% при содержании железа 44,96%. В опытный период ход печи был ровным и устойчивым.

Некоторые технико-экономические показатели работы доменной печи в базовый и опытный периоды представлены в табл. 4.9. Их сравнение показывает, что на протяжении опытной плавки основные

технологические параметры (дутьевой и температурный режимы) и, кроме того, система загрузки, уровень засыпи, величина коксовой подачи, расход природного газа незначительно отличались от показателей базового периода. Практически неизменным остался состав шлака; содержание кремния в чугуна повысилось, а серы — снизилось.

Вследствие замены высокоосновного агломерата низкоосновными окатышами резко увеличился расход известняка и доломита. Повышение расхода легкоистираемых известняка и доломита явилось, по-видимому, основной причиной увеличения выноса колошниковой пыли, количество которой возросло с 90 до 101 кг/т чугуна.

Общий перепад давления газа в печи снизился в опытный период с 0,93 до 0,87 атм. При этом произошло перераспределение частных перепадов давления газа по высоте печи. Верхний перепад возрос с 0,297 до 0,302 атм (на 1,7%), а нижний снизился с 0,633 до 0,568 атм (на 10,3%), что можно объяснить повышенной истираемостью сырых флюсов в верхней части печи, усадкой и меньшей истираемостью безобжиговых окатышей в ее нижней части. Эти данные свидетельствуют о возможности увеличения количества дутья при сохранении напора в доменной печи.

Номинальные показатели по производительности печи и расходу кокса в опытный период остались практически без изменений. Однако приведенная к одинаковым условиям плавки по содержанию железа в шихте, расходу сырого известняка и доломита, температуре дутья, давлению газа на колошнике, содержанию кремния и серы в чугуна производительность печи в опытный период возросла на 9%, а расход кокса соответственно сократился на 8,7%.

Первая достаточно полная технико-экономическая оценка метода ускоренного твердения была выполнена институтом "Уралмеханобр" в 1973 г. для условий фабрики окомкования Качканарского ГОКа № 2 [4]. Производительность фабрики принята 8 млн. т окатышей в год, что позволило сравнить показатели нового метода с показателями автоклавного, поскольку ранее институт выполнил ТЭО соответствующей фабрики такой же мощности применительно к условиям Лисаковского ГОКа [4].

Рассмотрены три варианта упрочнения окатышей при ускоренном твердении. Первый из них предусматривает пропарку окатышей, содержащих 8% портландцементного клинкера, в течение 5 ч по режиму 1+4 (1 ч нагрева и 4 ч изотермической выдержки) и последующую естественную сушку окатышей в течение 1 сут. По второму варианту предполагается пропарка окатышей по режиму 1+3 и их сушка с подогревом до 300°C в течение 30 мин. Третий вариант предусматривает пропарку окатышей с повышенным (10%) содержанием клинкера по режиму 1+4 без дополнительных технологических операций по их доупрочнению. Применение этих вариантов обеспечивает необходимую прочность окатышей $d = 14-16$ мм (90-120 кгс). Проектная проработка показала, что все три варианта примерно равноценны. Далее рассматриваются показатели первого варианта.

Основные показатели метода ускоренного твердения и автоклавирования (оптимальный третий вариант ТЭО фабрики окомкования для условий Лисаковского ГОКа) приведены ниже [4]:

	Ускоренное твердение	Автоклави- рование
Производительность труда, т/чел	13176	7669
Капитальные затраты, руб/т окатышей.	6,2	8,0
Эксплуатационные расходы по переделу окомкования, руб/т окатышей	1,89	2,39

В расчетах приняты нормы и цены 1969 г., эффект подсчитан без учета различий в металлургических свойствах окатышей. Из приведенных данных видно, что при ускоренном твердении производительность труда более чем в 1,5 раза выше, стоимость передела и капитальные затраты ниже на 20-32%.

В 1977 г. выполнено ТЭО использования железосодержащих шламов на Челябинском металлургическом заводе с их упрочнением методом ускоренного твердения. Ожидаемый экономический эффект составит более 6 млн. руб. на 1 млн. т/год окатышей из этих материалов (ЭИ Черметинформации, Сер. 3, 1979, вып. 6, с. 1-5).

* * *

Метод ускоренного твердения позволяет сократить продолжительность обработки окатышей при нормальном давлении в десятки раз по сравнению с ранее известными технологиями.

В сравнении с автоклавным способом новый метод позволяет осуществить непрерывный процесс упрочнения, снизить стоимость передела и капитальные затраты, заметно упростить технологическую схему и повысить производительность.

Одной из наиболее эффективных связей при ускоренном твердении может оказаться портландцементная. При использовании 5-8% портландцемента количество вносимого им кремнезема и глинозема, являющихся нежелательными примесями в железорудных окатышах, не превышает их количества, вносимого 1,5% бентонита при производстве обжиговых окатышей.

Это, а также окисление обжиговых окатышей, отсутствующее в безобжиговых, привядут к тому, что при равной основности содержание железа в безобжиговых окатышах на портландцементной связке не ниже, чем в обжиговых.

Стоимость портландцемента сопоставима со стоимостью извести, а его производство может быть налажено в условиях металлургического предприятия.

Метод ускоренного твердения эффективно может быть использован при окусковании различных железорудных материалов, отходов металлургического производства, руд цветных металлов, хромитовых, фосфоритовых руд и т.п.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНЫХ ПРОЦЕССОВ

Идея метода автоклавной обработки и ее осуществление принадлежат Шумахеру (1882 г.). Сейчас известно множество вариантов этого метода, во всех случаях способы автоклавирования предусматривают обработку изделий при температурах более 100°C [1-4]. Чтобы предотвратить высыхание изделий и обеспечить оптимальные условия гидратации, в этом случае в соответствии с рис. 1.6 необходимо создавать внешнее давление паров воды, превышающее атмосферное. Относительно высокая температура автоклавной обработки (запаривания) позволяет ускорить химические превращения и сократить время твердения. При этом оказывается возможным получать монолитные материалы из смесей, вяжущие свойства которых проявляются лишь в условиях повышенных температур. Наиболее часто запариванию подвергают известково-песчаные смеси или смеси на их основе.

Механизм и кинетика химических превращений при автоклавировании чистых известково-песчаных смесей изложены в гл. 1. С известной степенью приближения они пригодны и для анализа процессов автоклавирования известково-рудных шихт. В данном разделе более подробно рассмотрены вопросы технологии автоклавных процессов.

В технологии автоклавной обработки можно выделить три периода, впервые подробно проанализированные А.В.Волженским [4].

Первый период начинается с момента впуска пара в автоклав и заканчивается при достижении равенства температур теплоносителя и обрабатываемых изделий. Второй период характеризуется постоянством температуры (и давления) в автоклаве (изотермическая выдержка), причем в этот период получают максимальное развитие химические и физико-химические превращения, обуславливающие твердение известково-песчаных композиций. Третий период начинается с момента прекращения подачи пара в автоклав и заканчивается понижением избыточного давления до нуля и извлечением изделия. Основные особенности периодов автоклавирования сводятся к следующему.

На первой стадии пар, поступающий в автоклав, интенсивно конденсируется при соприкосновении с относительно холодными отформованными изделиями и стенками до тех пор, пока их температура

не достигнет примерно 100°C . Увлажнение изделия снижает его механическую прочность и может привести к полному разрушению. Степень повреждения в результате конденсации пара уменьшается с понижением влажности изделий перед запариванием. Ее можно снизить за счет уменьшения формовочной влажности увеличением продолжительности выдержки перед запариванием или подсушкой поверхности образцов.

Для первой стадии автоклавной обработки характерны также термические напряжения, обусловленные разницей в температурах пара и запариваемого изделия. Они особенно велики при очень быстром подъеме температуры, когда поверхностные слои частично затвердевают, а расширение холодных внутренних зон еще не закончено. Термические напряжения могут нарушить структуру материала и вызвать не только понижение прочности образцов, но и его полное разрушение. Поэтому при автоклавной обработке скорость нагревания изделий допускается не более чем 1 град/мин.

Еще одно отрицательное явление на первой стадии связано с присутствием в автоклаве воздуха. Общее давление, фиксируемое манометром, складывается из парциальных давлений воздуха и пара. В результате температура в автоклаве может быть ниже (на $5-8^{\circ}\text{C}$), чем отвечающая условию $P_{\text{общ}} = P_{\text{нас}}$ пара, что приводит к получению изделий с пониженной прочностью. По данным [5], при обработке образцов в паровоздушной среде с содержанием воздуха 15% ($t = 175^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6$ ч) прочность образцов падает в 2-7 раз. Воздух из автоклава необходимо удалять в самом начале впуска пара, для чего можно применять вакуумирование.

Много неприятных моментов может возникнуть даже при кратковременном (1-2 мин) и небольшом (0,1 атм) перепаде давления пара на первой и второй стадиях автоклавной обработки. Перепады давления часто приводят к образованию в поверхностном слое изделия необратимых дефектов, связанных с бурным выделением пара из глубинных частей образцов. Если колебания давления произошли в начале первого периода, когда прочность изделий еще незначительна, то на их поверхности образуется рыхлый непрочный слой. В более поздние сроки, когда поверхностный слой успевает затвердеть, в изделиях возникает слоистая структура, отдельные пласты которой, однако, могут иметь достаточно высокую прочность.

Разрушающее действие на структуру известково-песчаных образцов на первой и второй стадиях оказывает также "догашивание" извести в автоклаве. В процессе взаимодействия ее крупных кусков с водой объем образующейся гидроксидной (известки-"пушонки") резко возрастает, что повышает внутреннее напряжение в изделии. Поэтому известь в смеси следует полностью погасить до формования. Однако если сырец достаточно порист, то при небольшом недогаше извести происходит лишь допустимое уплотнение структуры изделия без его разрушения.

На второй стадии, как отмечалось, температура изделий повышается до максимальной. Процессы монолитизации, начавшиеся в пер-

вой стадии на поверхности образцов, распространяются вглубь. В изделиях, содержащих цемент или полностью погашенную известь, они проходят спойно, не сопровождаясь внутренними напряжениями.

На третьей стадии снижение температуры и давления обычно производят за счет перепуска пара. Скорость снижения давления пара не оказывает значительного влияния на прочность образцов и, как правило, лимитируется только пористостью изделий. Материалы с развитой открытой пористостью позволяют быстро выпускать пар (за 30 мин и менее). Лишь в некоторых случаях приходится регулировать скорость выпуска пара. Это касается изделий с плотной структурой или крупногабаритных, внутри которых сохраняется высокое остаточное давление пара, что вызывает большие внутренние напряжения. Слишком высокие скорости выпуска пара обуславливают в этих случаях и чрезмерные температурные напряжения, поскольку внутри плотных и крупногабаритных изделий сохраняется повышенная температура.

Таким образом, для каждого изделия, подвергаемого обработке, существует определенная критическая скорость его нагрева и охлаждения (впуска и выпуска пара), которая зависит прежде всего от плотности изделия, его формочной влажности и габаритов.

Существенное влияние на прочность изделий оказывают такие факторы, как продолжительность и температура (давление) автоклавной обработки.

Увеличение длительности запаривания вначале повышает прочность образцов. Однако дальнейшая обработка либо не приводит к повышению прочности, либо снижает ее, причем с ростом температуры время достижения максимальной прочности уменьшается (рис. 5.1).

Причиной не только прекращения роста, но и падения прочности с увеличением времени запаривания признаются в основном структурные изменения, происходящие в новообразованиях. Переход субмикросталлических новообразований в мелко- и даже крупнокристаллические структуры обуславливает уменьшение площади контактов между частицами, вызывая снижение механических показателей. В соответствии с гипотезой А.В.Волженского максимум прочности цементного камня (и изделия) соответствует максимуму удельной поверхности новообразований [4].

С повышением температуры ускоряется процесс создания кристаллического сростка новообразований. При этом новообразования более крупные и лучше закристаллизованы, они имеют повышенную плотность и пониженные вяжущие свойства. Может оказаться, что это снижение не компенсируется даже большим количеством новообразований. Однако при слишком низких температурах процессы кристаллизации и перекристаллизации новообразований протекают медленно, вследствие чего они обладают большими дефектами строения и также имеют пониженную механическую прочность. Поэтому кривая зависимости прочности от температуры может иметь максимум (см. рис. 5.1), обусловленный в основном структурными изменениями. Изменение фазового состава гидросиликатов при измене-

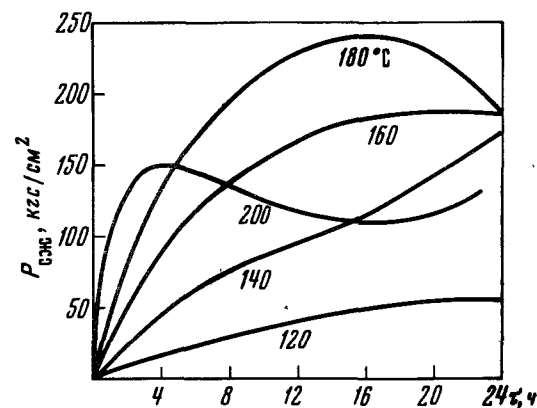


Рис. 5.1. Зависимость прочности образцов на сжатие от продолжительности и температуры запаривания [2]

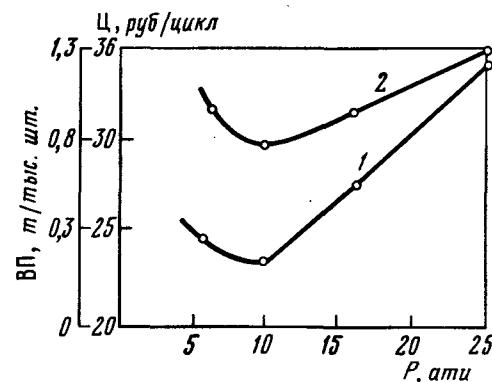


Рис. 5.2. Стоимость запаривания Ц (1) известково-песчаных изделий и отношение веса металла автоклава к его суточной производительности ВП (2) при различном давлении пара [2]

нии температуры, по-видимому, не является причиной рассматриваемых явлений, поскольку CSH(B) и тоберморит (относительно низкотемпературные фазы) или ксонотлит и гиролит (высокотемпературные фазы) придают образцам примерно одинаковую прочность.

Выбор оптимального давления (температуры) пара определяется технико-экономическими расчетами. По данным И.А.Хинта (рис. 5.2), для запаривания силикатного кирпича наиболее экономично давление 10–12 атм. Ускорение твердения при запаривании под более высоким давлением не имеет экономических преимуществ из-за резкого увеличения металлоемкости автоклавов.

В практике автоклавных процессов, кроме насыщенного, иногда допускают применение перегретого пара, если он не оказывает на материал чрезмерного высушивающего действия, приводящего к преждевременному прекращению гидратации. В частности, на стадии на-

грева изделий и конденсации на них воды применение перегретого пара даже целесообразно, так как уменьшает переувлажнение. На второй стадии при переработке изделий с небольшой начальной влажностью (4–7%) применение перегретого пара недопустимо, но для образцов, отформованных с большим количеством воды, может оказаться эффективным, так как одновременно с твердением будет испаряться избыточная влага.

В некоторых случаях для упрочнения переувлажненных изделий целесообразно применять не только перегретый пар, но и дымовые газы, горячий воздух и т.п. Однако во всех случаях газовая фаза должна быть достаточно влажной, чтобы предупредить преждевременное прекращение процессов гидратации в изделиях.

РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УПРОЧНЕНИЮ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ БРИКЕТОВ

Автоклавное упрочнение металлургических шихт впервые было опробовано в конце XIX в. Оно широко применялось с 1897 г. в США и Германии для окускования железорудных материалов, в частности колошниковой пыли, колчеданных огарков, шлиха магнитных железняков, мелких бурых железняков и др. [6–8].

Шихта, состоящая из колошниковой пыли, 3–10% негашеной извести и 1–5% тонкоизмельченного кварца, прессовалась при усилии 300–400 кгс/см² и обрабатывалась 12 ч при давлении пара 8–10 атм. Прочность готовых брикетов на сжатие составляла 100–130 кгс/см², а их пористость – 20%. Аналогичной была технология упрочнения и других материалов, брикеты из которых отличались пониженной пористостью, составлявшей 10% для магнитных железняков и 15% для бурых железняков и колчеданных огарков. Для брикетирования мелочи шпатовых руд и сидеритов использовали гашеную известь.

Известно также автоклавное упрочнение колошниковой пыли с применением в качестве связки хлористого магния [9]. Один из первых патентов предусматривал обработку брикетов перегретым паром [10]. Шихта состояла из мелочи железной руды, обожженной (негашеной) извести, доменных шлаков и песка, а для возбуждения вяжущих свойств ее обрабатывали растворами солей, в частности хлористого кальция и натрия. В шихту мог вводиться уголь и кокс.

Качество комков при использовании негашеной извести зависело в основном от того, насколько хорошо она была погашена перед брикетированием. Не полностью погашенная известь дополнительно гидратировала в процессе пропарки и разрушала брикет.

В СССР автоклавный метод применительно к железорудным материалам был опробован в 1932 г. Институт "Уралмеханобр" предложил его для брикетирования бакальских рыхлых туристов (черноталов) и охристых руд [9]. В исследованиях известь затворяли (гасили) водой и перемешивали с тонкоизмельченным трепелом. Полу-

ченную смесь в сухом виде или в растворе добавляли к руде, тщательно перемешивали и подавали на прессование. Брикет с добавлением 5% извести и 5% трепела, спрессованные под давлением 250–750 кгс/см² и запаренные затем при 8 атм в течение 5 ч, имели прочность на сжатие 30–63 кгс/см². Ее колебания зависели в основном от соотношения в смеси черноталов и охристых руд. Содержание их соответственно составляло 45–80 и 0–15%. При повышении давления прессования с 250 до 750 кгс/см² прочность брикетов возросла на 20%. Образцы хорошо выдерживали нагрев до 800°C и не разрушались в воде. После хранения в воде в течение 1 ч они лишь поглощали 15–20% влаги, а после сушки снижали прочность всего на 20–30%.

Несколько позднее было выполнено исследование по автоклавной обработке брикетов из пылеватых железных руд с целью применения окускованного продукта в мартеновской плавке. В качестве связки использовали 4–5% портландцемента, который перемешивали с шихтой дробным способом, предложенным Л.Юзбашевым. Прочность брикетов после 6 ч автоклавной обработки при 12 атм составляла 29–73 кгс/см² [11].

Автоклавное упрочнение шихт, как и другие методы безобжигового окускования, из-за отсутствия насущной потребности не получило развития в довоенные годы. К нему вернулись значительно позднее в связи с необходимостью окускования тонкоизмельченных, не подлежащих окислению высокосернистых шихт цветной металлургии.

ПОДГОТОВКА ШИХТ К МЕДНО-СЕРНОЙ ПЛАВКЕ

Как показывает опыт, применение агломерации для окускования мелких сульфидных руд и концентратов нецелесообразно, поскольку получается относительно низкий выход товарного продукта (50–70%) теряется сера и тепло от окисления сульфидов, требуется повышенный расход углеродистого топлива при последующей шахтной плавке агломерата [12].

Значительно более перспективным оказалось брикетирование этих материалов с добавлением гашеной извести и активных кремнеземистых материалов и последующей обработкой изделий в автоклаве.

С 1950 г. по технологии, разработанной институтом "Гинцветмет", в нашей стране на Медногорском медно-серном комбинате действует промышленная фабрика по производству автоклавных брикетов [13]. В качестве связующего используют гашеную известь и измельченный трепел (аморфный природный кремнезем с содержанием SiO₂ 70–95%). Основные операции этой так называемой силикатной схемы в первоначальном варианте представлены на рис. 53.

Рудное сырье подвергают грохочению и дроблению до –8 мм. Известь измельчают в шаровой мельнице до –0,3 мм. Трепел дробят до –70 мм и измельчают до –0,5 мм в шахтной молотковой мельнице, где одновременно его подсушивают горячими дымовыми газа-

симальную прочность в 40 сбрасываний за 2 ч автоклавной обработки достигали на брикетах с трепелом при давлении пара 12 ати, с флотохвостами – при 14 ати, с кварцем – при 16 ати. Абсолютные значения максимальной прочности на сжатие при повышении давления с 8 до 16 ати понизились с 300–400 до 250–350 кгс/см². В ряде случаев при увеличении продолжительности автоклавной обработки наблюдали спады прочности образцов.

Одним из важнейших факторов ускорения роста прочности брикетов оказалась степень измельчения кремнеземистых добавок. В опытах с трепелом при его крупности – 0,9 + 0,5 мм максимальная прочность через 4 ч запаривания при 8 ати составила 150 кгс/см², а при крупности – 0,048 мм – 400 кгс/см².

Замена руды концентратами показала, что при наличии в них значительного количества кремнезема (17–19%) возможно запаривание брикетов с добавлением только 4–5% извести-пушонки, поскольку кремнезем концентрата активно участвует в создании гидросиликатной связи.

Повышение удельного давления прессования с 300 до 500 кгс/см² несколько увеличило прочность брикетов на сжатие, но не сказалось на прочности при сбрасывании. Увеличение влажности шихты с 4 до 11% не ухудшило качества запаренных брикетов.

В последнее время в технологическую схему упрочнения брикетов предлагается ввести стадию механической активации в вибромельницах [14]. В лабораторных условиях установлено, что совместное измельчение извести и трепела до удельной поверхности 13 000–15 000 см²/г против 2500–4000 см²/г по существующей технологии позволяет сократить расход добавок на 20–30%, снизить продолжительность запарки с 8 до 2 ч при давлении 8 ати, а при давлении пара 12 ати – до 1 ч.

Результаты промышленных испытаний подтвердили закономерности, установленные в лабораторных условиях. На активированной шихте, содержащей 20–30% концентрата и 11–12% связующего (остальное – рудная мелочь), прочность брикетов на сжатие повысилась примерно на 60% и составила 230–330 кгс/см². Достаточно прочные брикеты (до 230 кгс/см²) получены и при увеличении доли концентрата в шихте до 40–50 и даже до 70–80%. На обычной шихте этого добиться не удавалось. При приблизительно одинаковой прочности применение активированной шихты позволяло снизить расход связующего минимум на 30% и сократить продолжительность автоклавной обработки с 8 до 2 ч.

Технология брикетирования с последующим автоклавным упрочнением опробована также на никелевых рудах Уфалейского района. При гидротермальной обработке в течение 2 ч (давление пара 12 ати) прочность брикетов составила 130–200 кгс/см² [15]. После прокалики при 600°C прочность брикетов возросла. Однако обращает на себя внимание тот факт, что для получения удовлетворительных результатов необходимо было высокое давление прессования (1000 кгс/см²).

ПРОИЗВОДСТВО ОКАТЫШЕЙ ИЗ РУД ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗВЕСТИ И ДОБАВОК

Если в первых исследованиях разрабатывались способы автоклавного упрочнения брикетов, то с появлением процесса окомкования работы по запарке брикетов в черной металлургии повсеместно почти были прекращены. Основное внимание было обращено на изыскание способов гидротермальной обработки окатышей. При этом, как правило, в качестве цементной связки используется известь или шлаковые цементы. Наметились два основных направления исследований: введение в шихту извести с добавками и использование извести без добавок. За рубежом предпочтение отдается извести с добавками, у нас в стране разрабатывается технология автоклавной обработки, предусматривающая применение только извести.

В получении окатышей с использованием извести и добавок можно выделить два основных способа – процесс КОБО и технологию Мичиганского университета (США).

Процесс КОБО

Этот способ начиная с 1962 г. разрабатывается в Швеции. Процесс КОБО (Cold Bound) предназначен для получения окатышей из железных и хромитовых руд, пиритных огарков, отходов металлургического производства. Он запатентован в ряде стран [16–18] и достаточно освещен в технической литературе [19–22]. В настоящее время способ освоен в промышленном масштабе при окомковании мелкой хромитовой руды [23–25] и прошел стадию полупромышленной проверки при окусковании железорудных окатышей. Основная его особенность заключается в специально подобранном гранулометрическом составе шихты, поступающей на окомкование.

Принципиальная схема процесса КОБО для железорудных материалов представлена на рис. 5.4. Окатыши-сырцы получают на тартельчатом грануляторе из предварительно гомогенизированной в стержневой мельнице шихты. Обычно она состоит из 2/3 грубого (80% частиц менее 0,4 мм) концентрата, 1/3 тонкого (80% частиц менее 0,08 мм) и связующего, в качестве которого используют до 10% гашеной или негашеной извести, до 10% цемента, обожженный доломит или 2–20% тонкоизмельченного сталеплавильного шлака. Гранулометрический состав шихты отвечает оптимальному по порозности при числе фракций, равном 3 (см. табл. 2.1).

Окатыши-сырцы при необходимости подсушивают горячим воздухом для снижения влажности, загружают в вагонетки цилиндрической формы и после некоторой предварительной выдержки подают в автоклав, где выдерживают при 160–230°C в течение 6–24 ч [26–28]. Готовые окатыши диаметром 12 мм, содержащие 7–10% связующего, имеют прочность на сжатие 100–200 кгс. Судя по расчетам, процесс КОБО обладает значительными экономическими

1973

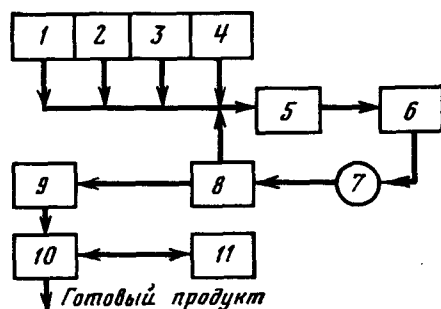


Рис. 5.4. Схема цепи аппаратов установки для производства окатышей методом КОБО [29]

1 – бункер металлосодержащего материала крупностью 80% класса – 250 мкм; 2 – то же, класса – 50 мкм; 3 – бункер связующего крупностью 80% класса – 25 мкм; 4 – бункер добавок крупностью 80% класса – 5 мкм; 5 – весы; 6 – валковый смеситель; 7 – чашевый окомкователь; 8 – валковый грохот; 9 – сушилка; 10 – вагонетка; 11 – автоклав прерывного действия

преимуществами перед агломерацией и обжигом железорудных окатышей (табл. 5.1).

С мая 1975 г. процесс КОБО применяется для окомкования мелкой хромитовой руды на ферросплавном заводе в Трольхеттане (Швеция). Схема фабрики состоит в следующем [23, 29]. Руду измельчают в стержневой мельнице до 100% фракции – 0,05 мм, после чего 1/3 этой руды направляют в шаровую мельницу для получения 80% фракции – 0,05 мм. Измельченную руду загружают в бункер, откуда подают на смешивание с гашеной известью и кремнистым материалом и увлажняют. В качестве кремнистого материала используют пыль фильтров, установленных за печами для выплавки силикохрома. Расход извести и пыли составляет по 3%. Из смесителя шихта поступает в тарельчатый гранулятор диаметром 3,6 м с высотой борта 1,2 м, что значительно больше, чем у стандартных грануляторов. Частота вращения гранулятора составляет 7 об/мин, время пребывания в нем окатышей равно 20 мин. Окатыши размерами не более 20 мм роликовым укладчиком со щелями шириной 8 мм подают на сушку, а мелочь (2%) составляет рециркуляционную нагрузку. После сушки окатыши влажностью примерно 5% идут на автоклавную обработку при 17 атм в течение 8 ч. Окатыши используют при выплавке феррохрома. Оборудование фабрики рассчитано на производство 150 тыс. т окатышей в год.

Затраты на производство 1 т окатышей составляют 5,08 американских долл., в том числе 0,47 долл. за электроэнергию, 1,65 долл. на мазут, 1,86 долл. на известь (кремнистая добавка бесплатна). Фабрика отличается высокой степенью автоматизации, что позволяет управлять ею двум операторам в смену. Кроме них, в дневную смену выходят один инженер, один мастер и один ремонтник [29].

Таблица 5.1

Расчетные стоимости окускования 500 тыс. т железорудного концентрата в год по различным способам, крои/т [19]

Статья издержек	Спекание на агло-машинах	Обжиг окатышей	Обработка паром в автоклаве
Энергия, топливо, пар	6,0	3,50	3,00
Материалы (без шлакообразующих)	1,00	2,00	1,50
Ремонты	4,00	2,50	0,50
Заработная плата	1,50	1,00	0,50
Контроль производства, администрация	2,00	1,50	1,00
Амортизация	5,50	7,50	2,00
Всего	20,00	18,00	8,50

По предварительным данным, окатыши намного легче перерабатываются, чем другие шихтовые материалы завода, что снижает расход электроэнергии при плавке.

При разработке процесса КОБО большое внимание было уделено выявлению наиболее существенных факторов, влияющих на результаты автоклавирования.

Известно, что прочность на сжатие автоклавированных окатышей сильно зависит от коэффициента их пористости, характеризующегося отношением объема пор к объему твердого (см. рис. 2.12). Наименьшая пористость и наибольшая прочность окатышей достигались при соотношении грубого и тонкого концентрата, равном 2:1. При переходе от одного тонкого концентрата к такой смеси коэффициент пористости уменьшился на 20%.

Выявлено решающее влияние на качество автоклавных окатышей стадии активации шихты, предшествующей процессу окомкования. В результате улучшается окомкование даже относительно грубых концентратов, а прочность автоклавированных окатышей повышается на 20%. Окатыши, полученные таким путем, имеют хорошую начальную прочность и небольшое слипание и поэтому могут выдерживать складирование в слое высотой 1 м.

Установлено, что окатыши, полученные в лабораторных опытах, заметно уступают по прочности образцам, изготовленным в крупномасштабных опытах. Тем самым подтверждено ранее высказанное нами положение, согласно которому переход на грануляторы большего диаметра сопровождается улучшением качества безобжиговых окатышей [30].

На прочность окатышей весьма положительное влияние оказывали высокодисперсные добавки кремнезема (удельная поверхность порядка 150 тыс. см²/г). В частности, окатыши диаметром 12 мм,

состоящие из 90% магнетитового концентрата и 10% гашеной извести, имели прочность на сжатие 103 кгс, при испытании в барабане их прочность на удар (выход класса +6,1 мм) составила 92,2%, а истираемость (класс -0,8 мм) - 7,6%. Введение в шихту 3% пылевидного кремнезема повысило прочность на сжатие до 183 кгс, увеличило прочность на удар до 98%, снизило истираемость до 1,6% [31].

Прочность окатышей сильно возрастала с увеличением удельной поверхности шихты [31]:

Удельная поверхность, см ² /см ³	5 000	8 000	10 000
Прочность на сжатие, кгс	270	310	340
Удельная поверхность, см ² /см ³	12 000	14 000	16 000
Прочность на сжатие, кгс	400	480	600

Технология Мичиганского университета

Помимо процесса КОБО, способ автоклавного упрочнения железорудных материалов с использованием в качестве связки гашеной извести, доломита или их смеси, а также других добавок разработан научно-исследовательским институтом по обогащению полезных ископаемых Мичиганского технологического университета [32]. Отличие этой технологии заключается в том, что предусматривается использование в качестве добавок к извести 0,25-1,0% гидроокисей или карбонатов щелочных металлов. Автоклавную обработку проводят при температурах до 371°C.

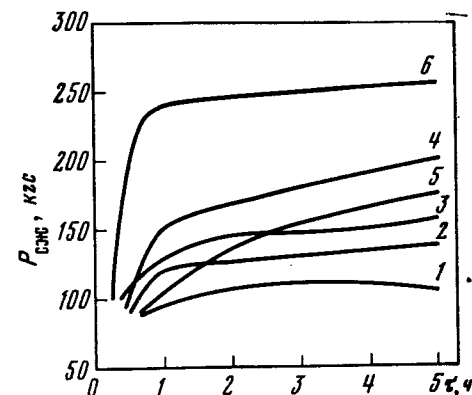
Одна из первых работ выполнена с магнетитовыми и гематитовыми концентратами, а также с лимонито-магнетитовой рудой, содержащей 65,3% железа и 3,7% кремнезема. В качестве добавок к извести использовали гидроокись натрия и соду [33]. Упрочнение проводили при 198°C (14 ат) в течение 0,5-5 ч. Испытывали предварительно высушенные при 110°C до постоянного веса окатыши диаметром 15 мм.

Кинетические кривые роста прочности окатышей (на примере лимонито-гематитовой руды Нимба) представлены на рис. 5.5. Зависимости на других типах руд и концентратов были аналогичны. Как видно, прочность быстро увеличивалась в течение первого часа запарки, а затем оставалась относительно постоянной. Она обычно возрастала с увеличением количества извести, однако при повышении ее содержания от 10 до 15% прочность окатышей в отдельных случаях понижалась, что согласуется с теоретическими предположениями (см. гл. 2).

Щелочь ускоряла набор и повышала конечную прочность запаренных образцов, что соответствует механизму их действия, рассмот-

Рис. 5.5. Прочность на сжатие окатышей из лимонито-гематитовой руды Нимба [33]

1, 3, 5 - соответственно 5, 10, 15% Ca(OH)₂; 2, 4, 6 - соответственно 5, 10, 15% Ca(OH)₂ + 1% NaOH



раннему в гл. 1. Авторы [33] полагают также, что щелочь активирует поверхность частиц и способствует большему их растворению, в результате чего ускоряются химические реакции образования новых соединений, выполняющих в окатыше роль связки.

Влажность сырых окатышей составляла 5-8%, а после автоклавной обработки - 0,5-1,5%. В результате гидротермических реакций их вес увеличивался на 0,25-0,70% (в пересчете на сухой).

Способ автоклавного упрочнения, аналогичный изложенному, заявлен в работе [34]. Однако в последнем предусмотрена сушка окатышей на воздухе в течение 1-4 сут перед запаркой, которую производят при 120°C в течение 6-8 ч.

В дальнейшем развитие технологии Мичиганского университета шло в направлении замены гашеной извести негашеной и добавок щелочных металлов кремнеземистыми добавками. Последние патенты одного из авторов технологии Мичиганского университета - Гоксела М.А. излагают способы получения окатышей из пылей металлургического производства, по основным технологическим операциям малоотличимые от процесса КОБО [35, 36].

В соответствии с патентом [35] пыли сталеплавильного производства смешивают с 2-20% негашеной или гашеной извести или магнезии и с 0,5-5% кремнеземистого материала, выдерживают увлажненную смесь до полного гашения извести, а затем окомковывают, окатыши подсушивают до содержания свободной влаги примерно 5% или менее, после чего запаривают при давлении 10,5-28 ат (температура 186-232°C) в течение 15 мин-3 ч. Отличие этого варианта автоклавной обработки от процесса КОБО заключается в отсутствии стадии активации шихты и гашения извести в мельнице, в связи с чем возникла необходимость выдержки смеси в бункерах. Следует отметить, что при окомковании высокодисперсных пылей исключение стадии активации, по нашим данным, в некоторых случаях несущественно снижает прочность безобжиговых комков.

Патент [36] предусматривает получение окатышей из металлургических пылей, смешанных с обожженной известью, 5-25% твердого топлива и добавками, в качестве которых можно использовать бентонит, тонкоизмельченный кварц и т.д. Для гашения всей извести шихту влажностью 3-15% выдерживают во влажной атмосфере

ре в течение 12–24 ч при температуре, повышающейся от 27 до 90°C, а затем окомковывают. Перед автоклавной обработкой окатыши высушивают до влажности, не превышающей 3%. Новизна этого способа заключается в оригинальном решении стадии гашения извести.

Технология Мичиганского университета прошла опытную проверку на укрупненной установке [37]. В опытах использовали колошниковую пыль, пыль сталеплавильных агрегатов, прокатную окалину, металлическую стружку, отсеивы грохотов, коксовую мелочь. Материалы смешивали в определенной пропорции с добавлением 4–6% извести и 1–2% кварцевого порошка и отправляли в бункера для гашения. Окомкование проводили в барабанном грануляторе, крупность окатышей составляла 19 мм. После 2-часовой запарки прочность окатышей достигала 260–350 кгс. Углерод снижал качество, но достаточную прочность можно было получить при его содержании до 20%.

Расчеты показали, что при замене безобжиговыми окатышами скрапа с 95% железа экономия составит около 56 долл/т железа. Эти окатыши из отходов дешевле обожженных с 65% железа на 4,6 долл/т [37].

ТЕХНОЛОГИЯ ВГУ

В нашей стране продолжительное время исследования по автоклавному упрочнению железорудных окатышей проводит лаборатория технической петрографии по безобжиговому окускованию руд Воронежского государственного университета (ВГУ).

По способу, разработанному ВГУ [38], железный или марганцевый концентрат или соответствующие руды во влажном состоянии смешивают совместно с вяжущим, в качестве которого используют молотую негашеную известь, обожженный при температуре не выше 900°C доломит или доломитизированный известняк. В качестве одного из вариантов предусмотрено использование дробного принципа смешивания, предложенного Л. Юзбашевым (см. гл. 3) и состоящего также основу шведского способа, запатентованного и во Франции [39, 40]. Полученную смесь, как и в технологии Мичиганского университета, выдерживают в силосах до полного гашения извести и далее окомковывают. Окатыши-сырцы сушат до содержания в них влаги 2–5% в сушильных устройствах или непосредственно в автоклавах горячим воздухом, продуктами горения топлива или перегретым паром, после чего подвергают гидротермальной обработке.

Особенностью метода является исключение из состава шихты кремнеземсодержащих добавок, как предусмотрено процессом КОБО и технологией Мичиганского университета.

Первые исследования ВГУ по окускованию железорудных материалов были посвящены упрочнению брикетов из магнетитовых концентратов КМА. Для продолжения этих работ в 1961 г. на комбинате КМА-руда была построена опытная установка производительностью 1000–1500 т брикетов в месяц [41, 42]. Установка включала

следующее основное оборудование: штемпельный пресс, бегуны для перемешивания шихты, силос для ее гашения, промышленный автоклав длиной и диаметром соответственно 20 и 2 м.

В соответствии со схемой комовую известь или известняк дробили в щековой дробилке, затем измельчали в стержневой мельнице до крупности не менее 95% – 0,16 мм. Перемешивание извести с влажным концентратом осуществляли в две стадии: сначала в двухвальном лопастном смесителе, затем в бегунах. Гомогенизированная шихта в течение 10–12 ч выдерживалась в силосе, затем вновь перемешивалась и поступала на брикетирование. Брикетки размерами 250×125×70 мм и влажностью 4–5% укладывали на вагонетки и направляли в автоклав, где запаривали при 8–12 атм в течение 5–8 ч.

В 1961–1968 гг. на установке комбината КМА-руда изготовлено около 10 тыс. т брикетов различного состава.

Опытные плавки показали возможность применения полученных брикетов при выплавке сталей в мартеновских печах. Плавки скрапа процессом, проведенные на металлургических заводах, показали, что скорость выгорания углерода при доводке ванны увеличилась на 3–4%, расход извести сократился на 5–9%, длительность плавки уменьшилась

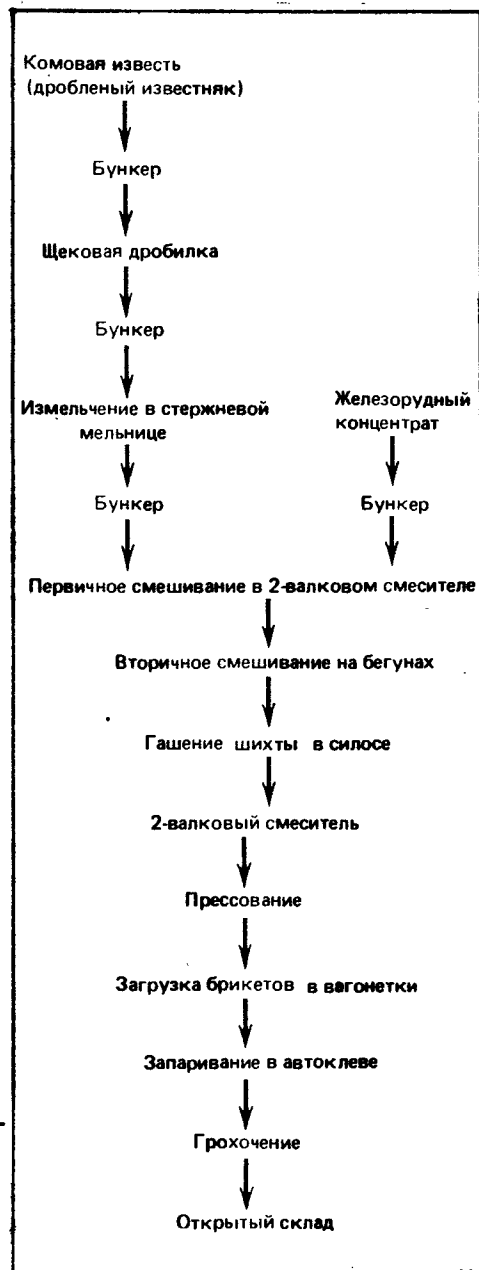


Схема установки комбината КМА-руда для производства автоклавированных брикетов [42]

на 6–9%, а выход стали повысился на 1,5–2,5% при одновременном снижении в ней содержания серы и фосфора. Плавки скрап-рудным процессом в мартеновских печах емкостью 400–600 т показали, что применение брикетов при завалке и доводке сокращает длительность плавки на 5–6%, снижает расход известняка на 10–11%, увеличивает выход жидкой стали на 1,5–2,0% [42].

Помимо брикетов на установке комбината КМА-руда в 1966–1969 гг. произведено около 6 тыс. т окатышей различной основности для мартеновского производства, для чего установка была дооборудована чашевым гранулятором $d = 3,0$ м.

Окатыши-сырцы крупностью 27–30 мм при оптимальных режимах окомкования имели влажность 7,5–9%, прочность на сжатие 5–6 кгс, выдерживали 2–4 сбрасывания на металлическую плиту с высоты 1 м. Перед запаркой окатыши подсушивали до содержания влаги 2–5%. После сушки они имели повышенную прочность на сжатие (10–12 кгс), но вдвое меньшую в сравнении с исходной прочностью на сбрасывание. Оптимальная продолжительность гидротермальной обработки окатышей при 8 ати составила 0,5+4+1,5, т.е. цикл их запарки оказался несколько короче, чем брикетов. Наиболее существенно сократилась первая стадия, что объясняется меньшими размерами окатышей, позволяющими осуществить их быстрый прогрев¹. Готовые окатыши имели прочность на сжатие 105–120 кгс, выдерживали 1–2 сбрасывания с высоты 2 м на металлическую плиту и до 4 сбрасывания на бетонную. Надо полагать, что полученная прочность на сжатие, учитывая крупный размер окатышей (до 30 мм), не обеспечивает их удовлетворительных механических свойств, в частности нужных показателей истираемости (см. гл. 4). Окатыши по прочности на сжатие значительно уступают более мелким комкам, полученным процессом КОБО и по технологии Мичиганского университета.

Начиная с 1968 г. ВГУ выполняет исследования по окомкованию концентратов, полученных из гидрогетитовых железных руд Лисаковского месторождения (Казахстан) [43].

Результаты лабораторных исследований по окускованию гравитационно-магнитного дегидратированного концентрата Лисаковского месторождения изложены в работе [43]. Концентрат, измельченный до 66% класса –50 мкм, содержал 53,2% Fe, 14,0% SiO₂ и 0,38% п.п.п., в окатышах содержание этих компонентов составило соответственно 46,8; 12,0 и 3,84%. В опытах использовали высокоактивную (90–91%) известь, расход которой составлял 8–17%.

Перемешанная и увлажненная шихта силосовалась для гашения извести, при этом ее температура повышалась до 80–100°C. После гашения шихту перемешивали вторично, используя дезинтегратор. Прочность сырых окатышей на сжатие при среднем $d = 17–20$ мм

¹ В настоящее время разогрев автоклавов производится со скоростью, не превышающей 1° град/мин, поэтому продолжительность первой стадии обработки составляет не менее 2 ч.

составляла 7–8 кгс, а при $d = 14–16$ мм она снижалась до 4 кгс. После автоклавной обработки при 10–12 ати прочность образцов $d = 15$ мм достигала 100 кгс, а при размерах 18–20 мм она увеличивалась до 180 кгс, что существенно выше прочности окатышей из концентратов КМА. Столь заметный прирост прочности можно объяснить гораздо более высоким содержанием кремнезема в дегидратированном концентрате (14%) по сравнению с концентратом КМА (9%). При этом при изменении расхода извести в пределах от 8 до 14% прочность комков увеличивалась прямо пропорционально ее количеству.

Технология ВГУ в 1975 г. была проверена на временной опытной фабрике безобжиговых окатышей Лисаковского ГОКа при окомковании концентрата обжиг-магнитного обогащения. На фабрике опробовано основное технологическое оборудование (дезинтеграторы, реактор непрерывного действия для гашения шихты, окомкователь и автоклав), заложенное в проект опытно-промышленной установки автоклавированных окатышей. Схема фабрики и состав концентрата приведены в гл. 4.

Семимесячные испытания в благоприятный для работы весенне-летний период не дали положительных результатов. Обычная прочность окатышей при $d = 15$ мм составляла не более 30–50 кгс. Двухстадийная схема подготовки шихты существенно не улучшила показателей упрочнения. После хранения в течение зимнего периода 1975–1976 гг. окатыши полностью разрушились. Причина неудачных результатов, вероятно, заключается в недостаточном содержании кремнезема в концентрате, составлявшем всего 8–9%.

Помимо исследований по окускованию железорудных концентратов, ВГУ провел работу по окомкованию отходов металлургического производства, в частности шламов сталеплавильных цехов [44]. Состав шламов представлен ниже, вес. % [44]:

Завод	Fe	SiO ₂	CaO
Западно-Сибирский	61,96	0,50	6,02
Новолипецкий	30,37	3,80	34,10

Завод	MgO	Al ₂ O ₃	S
Западно-Сибирский	0,48	0,68	0,19
Новолипецкий	2,97	Не опр.	0,20

Исследования были завершены изготовлением на установке комбината КМА-руда партий окатышей весом 400 т из шламов Новолипецкого металлургического завода. Испытали два состава шихты со следующим соотношением компонентов, % [44]:

Шихта	Шлам	Доломит	Железный концентрат КМА
I	86	14	0
II	84	5	11

В качестве добавки-ускорителя твердения использовали хлористый кальций (до 1% по сухому весу). Влажность шихты колебалась от 8,5 до 11,4%, влажность сырых окатышей составляла 10-14%, а их прочность при $d = 25$ мм была равна 8-24 кгс. Автоклавируемые окатыши имели прочность на сжатие 95-230 кгс и выдерживали более 10 сбрасываний с высоты 2 м.

Результаты по упрочнению окатышей без добавления кремнеземсодержащих добавок показывают, что их качество уступает качеству окатышей, производимых процессом КОБО или по технологии Мичиганского университета. Исключение кремнеземсодержащих добавок несколько повышает содержание железа в окатышах, однако снижение прочности может быть настолько значительным, что окатыши в отдельных случаях становятся практически непригодными для использования.

Положительное влияние добавок кремнезема на прочность комков отмечается и в работах ВГУ, в частности при исследовании технологии окискования хромитовых руд, предназначенных для использования в шихте при выплавке углеродистого феррохрома. В работе [45] отмечается, что введение в шихту 8% кремнеземсодержащих добавок способствовало увеличению прочности брикетов, которая последовательно повышалась от молотого кварцита, кварцевого песка, диатомита, маршаллита к трепелу.

В различных способах автоклавного упрочнения обычно используются горизонтальные автоклавы, предназначенные для производства силикатного кирпича и бетона. Такие автоклавы, серийно выпускаемые в различных странах, имеют диаметр 2,0-3,6 м, длину 17-28 м и работают при избыточном давлении 8-16 кгс/см² с автоматическим поддержанием режима запарки. В последнее время предложен ряд конструкций автоклавов, предназначенных для упрочнения окатышей.

В нашей стране и в Швеции для упрочнения окатышей предложен автоклав, состоящий из нескольких симметрично расположенных камер. Материал, обработанный в одной из них, перемещается в нижерасположенные камеры под действием силы тяжести, а давление и температура в остальных камерах при этом поддерживаются постоянными [39, 46]. Скорость продвижения окатышей по шахте автоклава согласуется со скоростью повышения их прочности.

Автоклав, предложенный в США [47] для упрочнения окатышей по принципу самозапаривания (без подачи пара), выполняется в виде агрегата, наклоненного к горизонту под углом 15-30° и состоящего из связанных между собой сосудов с загрузочным отверстием сверху и нижней разгрузкой. Давление и температуру внутри сосудов, соответствующие различным стадиям упрочнения окатышей, создают наружным обогревом горячими газами, проходящими через рубашки сосудов.

СОСТАВ НОВООБРАЗОВАНИЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКАТЫШЕЙ

Металлургические свойства автоклавируемых окатышей в принципе аналогичны свойствам окатышей нормального и ускоренного твердения, что объясняется близостью состава новообразований, возникающих при гидратации портландцементной связки и гидротермальной обработке известково-песчаных смесей. Однако состав новообразований при автоклавной обработке окатышей изучен пока недостаточно подробно. Наибольшее внимание этому вопросу было уделено при разработке процесса КОБО [20].

Рентгеновский анализ окатышей, полученных из извести и железорудных концентратов с низким содержанием пустой породы, показал, что в этом случае после автоклавирувания в образцах содержится свободная Ca(OH)_2 . По данным минералогических исследований в связке присутствует также некоторое количество железа, что указывает на взаимодействие минералов железа с известью или на их частичное растворение в ней. Содержание кремнезема в связке было намного больше, чем в исходной гидроокиси кальция или доломите. Этот факт наряду с присутствием гидросиликатов кальция в составе окатышей [20] свидетельствует о преимущественном их упрочнении за счет реакций взаимодействия в системе $\text{Ca(OH)}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Новообразования были представлены в основном гелеобразной массой с кристаллами размером 1-2 мкм и относительно неупорядоченной решеткой. Очень частогель выглядел явно стекловидным, в частности по соседству с большими частицами породы или в ассоциации с ее мелкими частицами. Количество кристаллических новообразований в геле возрастало с удалением от частиц породы.

В окатышах из магнетитового концентрата связка выглядела белой или бесцветной, а в окатышах из гематитового концентрата она имела красный оттенок из-за окиси железа, которая, возможно, частично растворяется в связке.

Следует отметить работу [48], в которой изучен фазовый состав брикетов из концентратов КМА, прокатной окалины и 10% негашеной извести. Авторы исследования пришли к выводу, что упрочнение железорудных окатышей и брикетов происходит вследствие образования ферритных гидрогранатов C_3FSH_x , а также гидросиликатов кальция, преимущественно тоберморитового типа; образуется также некоторое количество и высокоосновных гидросиликатов кальция. Вывод о преимущественной роли гидрогранатов основан на том, что из прокатной окалины, содержащей менее 0,5% SiO_2 , т.е. в отсутствии кремнезема, получены брикеты прочностью 243 кгс/см². Кроме того, по мнению авторов [48], гидрогранаты найдены при физико-химических исследованиях автоклавируемых образцов методами рентгенографии, электронной микроскопии и термического анализа.

Однако анализ работы [48] показывает, что столь принципиальный вывод о решающем влиянии гидрогранатов в создании проч-

ности автоклавных образцов недостаточно строг, так как исследование содержит серьезные методические упущения. Дифференциально-термический анализ образцов выполнен в окислительной (воздух) среде, что привело при нагревании к появлению экзоэффекта при 380–390°C, отвечающего окислению вюстита и магнетита. И хотя эндоэффект дегидратации гидрогранатов не обнаружен, был сделан вывод об их присутствии, так как он (эндоэффект) "полностью компенсируется экзоэффектом" [48. с. 494].

Что касается результатов рентгеноструктурного анализа, то известны трудности идентификации состава новообразований в железорудных окатышах по данным этого метода, поскольку их линии перекрываются гораздо более интенсивными линиями рудной части [49].

Это же замечание относится и к результатам электронно-микроскопического исследования.

Сам факт создания прочности в системе, не содержащей кремнезема, не требует привлечения гипотезы об определяющей роли гидрогранатов. В этом случае ответственным за прочность может быть кальцит, эндоэффект которого четко выражен в исследованных образцах, или гидроферриты кальция. Все же в отсутствие кремнезема прочность брикетов была заметно ниже (243 кгс/см²), чем при его наличии (274–355 кгс/см²).

Металлургические свойства автоклавированных окатышей изучены более подробно, чем состав новообразований. Подавляющая часть исследований выполнена на железорудных окатышах с целью определения их пригодности для доменной плавки. Непосредственные доменные плавки автоклавированного сырья еще не проведены.

Рассмотрим физико-механические свойства окатышей.

Автоклавированные окатыши при надлежащей прочности на сжатие обладают высокими механическими свойствами. Истираемость их, определенная по выходу фракции –0,6 мм в стандартном барабане, составила 4–6% [20]. Испытания в этом барабане близки к методу определения механической прочности окатышей по ГОСТу 15137–69, т.е. по истираемости запаренные образцы не уступают обожженным окатышам.

Из физических характеристик окатышей изучена их пористость [50, 51]. В исследованиях использовали метод ртутной порометрии [52]. Параллельно была изучена пористая структура обожженных промышленных окатышей ССГОКа.

Автоклавированные окатыши из дегидратированного гравитационно-магнитного концентрата Лисаковского месторождения имели наибольший в сравнении с другими образцами объем пор, распределенный в основном в диапазоне от 10 000 до 48 Å. Значительная доля общего объема приходилась на мелкие поры радиусом менее 5000 Å. У окатышей, упрочненных обжигом, практически не было пор менее 5000 Å, вследствие чего общая поверхность пор у них во много раз меньше, чем у автоклавированных.

С пористостью окатышей связана такая важная характеристика, как восстановимость. Следует учитывать, что в восстановлении принимает участие только часть внутренней поверхности, приходящаяся на сравнительно крупные поры радиусом более 200–300 Å. С уменьшением размеров пор резко возрастает диффузионное сопротивление движению газов [53, 54]. Тем не менее развитая внутренняя поверхность автоклавированных образцов обуславливает их более высокую в сравнении с обжиговыми окатышами восстановимость, что подтверждают приведенные ниже данные [50]. Перед опытом окатыши прокаливали в токе гелия при 800°C до полного удаления летучих, восстановление вели в токе водорода при 750°C.

Окатыши	Степень восстановления за 60 мин, %
Из гравитационно-магнитного концентрата ($d = 16$ –17 мм)	79,0
Из дегидратированного Обжиговые ССГОКа (8–10 мм)	75,5 65,2

Из этих данных следует, что степень восстановления автоклавированных окатышей выше даже при больших размерах.

Аналогичные результаты получены и при восстановлении в газовой смеси, состоящей из 30% CO, 10% CO₂, 60% N₂ при 800°C. Восстановимость автоклавированных окатышей из дегидратированного и негидратированного гравитационно-магнитных лисаковских концентратов, а также обожженных окатышей ЦГОКа и ССГОКа за 50 мин составила 14,3; 18,1; 13,1 и 7–12% [50, 51]. Эти результаты коррелируют с данными работы [20], в которой установлено, что восстановление окатышей из магнетитового и гематитового концентратов до вюстита в токе водорода происходит заметно быстрее, чем в окиси углерода. При восстановлении окисью углерода при 800–950°C иногда наблюдали образование длинных, тонких, нитеобразных волокон или "усов" металлического железа.

Лучшая восстановимость безобжиговых окатышей по сравнению с обжиговыми найдена и в более ранней работе [55]. Окатыши диаметром 17–18 мм, состоящие из 88% гаринского магнетитового концентрата и 12% извести-пушонки, исследовали на восстановимость при 800°C в атмосфере водорода. Образцы предварительно прокаливали до постоянного веса в токе азота. Восстановимость через 25–30 мин составила соответственно 88 и 96% и оказалась сопоставимой с восстановимостью окисленных обожженных окатышей, состоящих преимущественно из гематита.

На рис. 5.6 представлены результаты оценки восстановимости окатышей, определенной в ходе опытов по оценке разбухания [20]. Магнетитовые окатыши на известковой связке быстрее восстанавливались при 1000°C, когда они имели минимальное разбухание.

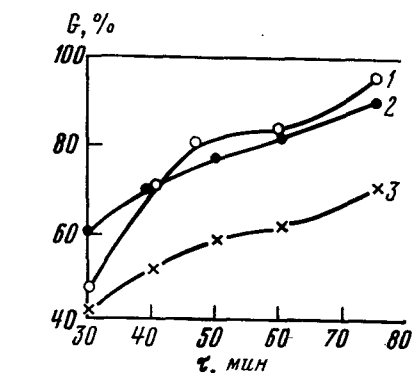


Рис. 5.6. Восстановимость G различных типов окатышей
1 - безобжиговые магнетитовые на известковой связке при 1000°C ; 2 - то же, на цементной связке при 950°C ; 3 - обоженные с высоким содержанием кремнезема

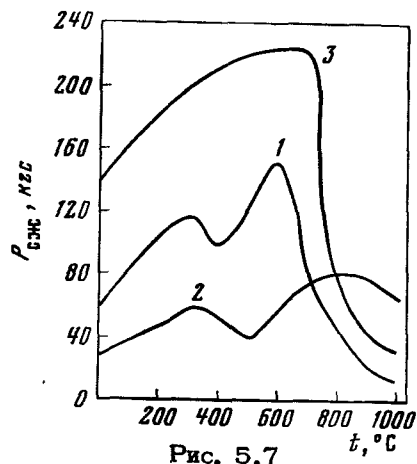


Рис. 5.7. Прочность магнетитовых безобжиговых окатышей на известковой связке [20]

1, 3 - в точке CO ; 2 - в азоте; 1, 2 - лабораторные окатыши; 3 - полупромышленные

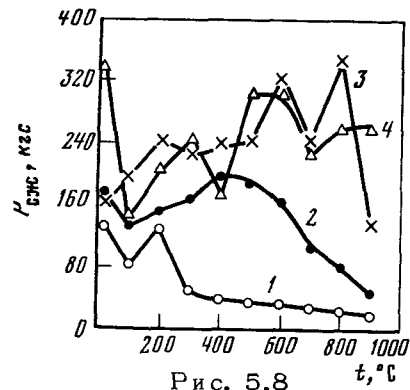


Рис. 5.8. Прочность окатышей в окислительной атмосфере при различных температурах [50]

1 - 88% лисаковского гравитационно-магнитного концентрата +12% извести ($d_{\text{окат}} = 18-20$ мм); 2 - то же, дегидратированный концентрат ($d_{\text{окат}} = 17-20$ мм); 3 - окатыши ССГОКа ($d = 10-13$ мм); 4 - окатыши ЦГОКа ($d = 10-13$ мм)

Максимальная скорость восстановления магнетитовых окатышей на портландцементной связке зафиксирована при 950°C . Из обоженных окатышей наибольшую восстановимость имели образцы с высоким содержанием кремнезема, но и они по этому показателю уступали безобжиговым.

Изменение физико-механических характеристик и состава новообразований в окатышах при нагревании изучены наиболее полно. Эти изменения обусловлены превращениями в новообразованиях, связанными с температурой нагревания и составом газовой смеси.

При нагревании окатышей на известковой связке в нейтральной атмосфере наблюдали три стадии их дегидратации [20-22]. Первая стадия при температуре около 200°C соответствовала испарению свободной и капиллярной влаги, вторая (400°C) обусловлена, по-видимому, удалением цеолитной воды из тоберморитового геля. Вода, удаленная при $500-750^{\circ}\text{C}$, обычно представлена кристаллизационной влагой и водой, содержащейся в гидроокиси кальция. До 600°C масса окатышей оставалась почти постоянной и понижалась на 2-3% лишь при подъеме температуры до 1000°C [33]. Большая часть влаги удалялась при температуре до 500°C . Это значит, что в доменной печи вся гидратная влага окатышей будет выделяться в верхней части шахты с использованием тепла отходящих газов без повышения удельного расхода кокса [51].

Рентгеновский анализ окатышей на известковой связке, прокаленных в азоте при 1000°C , показал, что гидратные новообразования исчезли и появились другие. Частичное возникновение шлаковой фазы обнаружено при температуре около 900°C в нейтральной и восстановительной атмосфере у окатышей как с портландцементной, так и с известковой связкой. При 1100°C уже примерно 20-30% связки ошлаковано. Шлаковая фаза первоначально возникала вокруг больших частиц породы, а затем, по мере растворения их, проникала в окружающую область.

Изменение прочности при нагревании изучено на окатышах различного минералогического состава.

На рис. 5.7 представлено изменение прочности магнетитовых окатышей [20]. До 300°C прочность лабораторных окатышей повышалась, очевидно, за счет кристаллизации и высыхания гелевидной связки. При температуре около $400-500^{\circ}\text{C}$ их прочность снижалась, что вызывалось удалением воды из гидроокиси и гидросиликатов кальция. Затем следовали повторное повышение прочности окатышей, обусловленное развитием процессов усадки, и повторный спад, связанный с процессом восстановления окатышей и их размягчением. При нагревании окатышей полупромышленной установки сброс прочности при $400-500^{\circ}\text{C}$ не зафиксирован.

Ленинградским политехническим институтом изучена прочность окатышей из лисаковских железорудных концентратов при температурах опыта [50, 51]. Разрушение гракул проводили после их предварительной 15-минутной выдержки. Для сравнительной оценки параллельно обследовали обжиговые окатыши ССГОКа (рис. 5.8). Изменение прочности окатышей оказалось непосредственно зависящим от физико-химических превращений в новообразованиях и рудной части окатышей. Некоторое представление об этих превращениях дает табл. 5.2.

Таблица 5.2

Количество паров воды и углекислого газа, выделяющихся из автоклавированных окатышей в нейтральной атмосфере, (абс.) % [51]

t, °C	Гравитационно-магнитный лисаковский концентрат + 12 % извести		То же, дегидратированный концентрат	
	H ₂ O	CO ₂	H ₂ O	CO ₂
130	2,2	0	0,6	0
280	7,8	0	1,9	0
450	11,3	0,5	2,2	0
600	11,8	1,0	3,3	0,2
750	12,2	2,8	3,4	1,8
900	12,2	3,9	3,4	2,3

Понижение прочности гранул из лисаковских гравитационно-магнитных концентратов (рис. 5.8,1) при нагревании до 100°C связано с потерей свободной влаги (см. табл. 5.2), интенсивное испарение которой происходит при 100–130°C. Повышение прочности при подъеме температуры от 100 до 200°C обусловлено уплотнением гидросиликатной связки в результате интенсивного высыхания геля. Резкое снижение прочности при нагревании выше 200°C вызвано удалением химически связанной воды из гидратированных окислов железа и возникновением новой твердой фазы, что приводит к нарушению сплошности структуры цементной связки.

Изменение прочности окатышей из дегидратированного материала (см. рис. 5.8,2) соответствует обычным представлениям о характере изменения прочности безобжиговых железорудных окатышей при нагревании.

Результаты испытаний окатышей в восстановительной среде (атмосфере водорода) представлены ниже (в числителе – прочность, кгс/окатыш; в знаменателе – степень восстановления, достигнутая в течение 1 ч [50, 51]):

Окатыши	t, °C	
	600	800
Автоклавированные из гравитационно-магнитного концентрата	18/53,9	11,5/71,5
То же, из дегидратированного концентрата	130/26,1	130/55,6
ССГОКа	181/45,0	225/70,0
ЦГОКа	139/39,6	90/52,5

Таблица 5.3

Изменение прочности рудно-угольных окатышей при нагревании в различных средах

Содержание топлива, %	Нейтральная среда при t, °C			Восстановительная среда (водород) при t, °C	
	20	600	800	600	800
5	$\frac{153^*}{183}$	$\frac{57}{133}$	$\frac{50}{61}$	$\frac{47}{95}$	$\frac{27}{57}$
10	$\frac{96}{188}$	$\frac{64}{184}$	$\frac{42}{125}$	$\frac{32}{70}$	$\frac{20}{56}$

*В числителе – прочность с углем, в знаменателе – с коксиком.

Видно, что прочность всех окатышей при одинаковой температуре в восстановительной среде ниже, чем в нейтральной.

В работе [56] при температуре опыта исследована прочность углеродсодержащих окатышей. Шихта состояла из 90% дегидратированного ГМК, 10% извести и 5–10 угля (20% летучих) или коксика (1,6% летучих). Были получены следующие результаты (кгс/окатыш) (табл. 5.3).

Как видно, введение угля снижает прочность окатышей, но характер ее изменения в окислительной и восстановительной среде сохраняется.

Таким образом, определение прочности окатышей при температуре опыта показало, что гранулы, содержащие значительное количество летучих, воды и углекислого газа, в большей степени подвергаются разрушению при нагревании.

Разбухание окатышей существенно зависело от их минералогического состава, типа связки, состава газовой фазы и температуры. Окатыши из магнетитового концентрата на известковой связке при нагревании в окиси углерода максимально (на 20–25%) разбухали при 900–1100°C на стадии восстановления от вюстита до железа. В токе водорода разбухания не наблюдали на всех стадиях восстановления. В отдельных случаях восстановления окисью углерода при температурах ниже 800°C найдены волокнистые выделения металлического железа, имеющего очень пористую структуру, что обуславливало высокое разбухание окатышей, достигавшее иногда 100%. Это аномальное разбухание происходило только в узком интервале температур порядка 25–50°C [20].

В окатышах из гематитового концентрата разбухание зафиксировано уже на начальной стадии восстановления. Восстановление при 1000°C до вюстита в токе окиси углерода приводило к разбуханию на 5–15%. При дальнейшем восстановлении увеличение объема до-

стигало 50%. Разбухание в водороде наблюдали лишь при восстановлении от вюстита, а при восстановлении от вюстита до железа заметных изменений объема частиц не было. Общая величина разбухания не превышала 15–17% [20].

Изменение объема окатышей (в %) на известковой связке из лисаковских концентратов в газовой смеси, содержащей 20–40% CO, 0–20% CO₂ и 60% N₂, представлено ниже [50]:

Окатыши	t, °C				
	600	800	1000	1100	1200
Из дегидратированного концентрата	+0,2	+3,4	+8,4	-5,6	-10,0
Из негидратированного концентрата	0,0	+0,4	+2,5	-10,0	-18,0

Как видно, разбухание гидрогетитовых окатышей даже в газовой смеси, содержащей окись углерода, оказалось незначительным. Напротив, при 1100 и 1200°C объем окатышей уменьшался из-за спекания и частичного расплавления.

Окатыши на портландцементной связке при всех температурах восстановления разбухали не более чем на 18%. Для сравнения отметим, что обожженные окатыши с добавкой 1% Ca(OH)₂ в процессе восстановления при 900 и 1000°C имели максимальное разбухание соответственно 40 и более 80%. При низком содержании кремнезема они при восстановлении разбухали наиболее сильно, что сопровождалось их растрескиванием [20].

Степень механического разрушения окатышей при восстановлении незначительна. Испытания по методу Линдера показали, что автоклавированные окатыши из дегидратированного гравитационно-магнитного концентрата Лисаковского месторождения имеют степень истирания (класс -1,0 мм) 0,5%, а прочность на удар (класс +5 мм) составляет 99,5%. У обожженных окатышей ССГОКа эти показатели были соответственно равны 29,5 и 48,6% [43].

При испытаниях методом Бургхардта после восстановления на 80% перепад давления в слое окатышей составлял всего 4,0–4,5 мм вод. ст. Обжиговые окатыши, имеющие этот показатель на уровне ниже 15 мм вод. ст., считаются вполне пригодными для доменной плавки [20].

Испытания окатышей из концентратов КМА и лисаковских, выполненные методом вертикального зондирования, показали, что степень их разрушения в верхней части доменной печи близка к нулю [57].

Автоклавированные окатыши хорошо противостоят атмосферным воздействиям, однако их прочность на сжатие после цикла замора-

живание-размораживание снизилась с 260–535 до 210–400 кгс [37]. Не привели к разрушению кипячение окатышей в воде в течение 5 ч и их последующая выдержка в естественных условиях в течение 4,5 мес в зимний и весенний периоды [33]. После 1,5–2 лет хранения прочность окатышей возросла на 50–100 кгс [43, 51], очевидно, вследствие их карбонизации.

Таким образом, металлургические свойства автоклавированных окатышей по лабораторной оценке не хуже, чем окатышей нормального или ускоренного твердения. Однако окончательная оценка этому виду сырья может быть дана только после проведения доменных плавов.

* * *

Резюмируя изложенное, можно заключить, что возможности использования автоклавного метода более ограничены, чем методов твердения при обычных давлениях, хотя запаривание позволяет расширить возможности выбора цементной композиции за счет смесей со скрытно-вяжущими свойствами. Основной недостаток метода состоит в периодичности процесса, что существенно усложняет организацию производства при больших мощностях современных фабрик окомкования черной металлургии. Так, при производительности фабрики железорудных автоклавированных окатышей порядка 8 млн.т/год, по данным ТЭО, выполненного институтом "Уралмеханобр", требуется 40 автоклавов максимальных габаритов, освоенных отечественной промышленностью ($d = 3,6$ м, $l = 27$ м). При упрочнении методом ускоренного твердения для этого потребуются 4 камеры. Автоклавный способ более капиталоемок, стоимость передела окатышей и их себестоимость при этом значительно выше, чем, например, в методе ускоренного твердения [58].

Применение при автоклавировании в качестве связки извести существенно ухудшает санитарно-гигиенические условия труда, усложняет и удорожает схемы подготовки шихты (дробный процесс смешивания, силосование или подсушка окатышей). Качество получаемых окатышей сильно зависит от колебаний химического и минералогического состава рудной части и извести.

МЕТОДЫ БЕЗОБЖИГОВОГО ОКУСКОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СВЯЗОК

В данной главе рассмотрены методы безобжигового окучкования с более ограниченными, чем рассмотренные ранее, возможностями применения. Особенности их определяются в основном характером используемых связок, чаще всего цементов специального назначения, которые по той или иной причине не являются столь универсальными, как связки портландцементного и известкового типов. Специальные связки могут использоваться как в рамках рассмотренных наиболее общих методов гидратационного упрочнения (нормальное и ускоренное твердение, автоклавирование), так и в специально для них разработанных способах. Особо в этом ряду стоят способы карбонизации, в которых процесс твердения обуславливается взаимодействием твердой и газообразной фаз. Часть рассмотренных технологий использовалась в промышленных масштабах ранее или подготовлена к внедрению в настоящее время, другие способы имеют ретроспективное значение и полезны при определении возможных путей дальнейшего развития безобжигового окучкования.

СУШКА КОМКОВ НА ГИДРООКИСНЫХ СВЯЗКАХ

Наиболее многочисленными в этой группе являются способы, основанные на применении гидроокисей щелочноземельных металлов (кальция и магния). Вяжущие свойства извести использованы в ряде методов.

Один из таких способов применяется для брикетирования мелкой медной сульфидной руды. Впоследствии наряду с ним был внедрен автоклавный метод [1]. Технологическая схема брикетирования представлена на схеме.

Рудное сырье крупностью до 25 мм из приемных бункеров шихтарника транспортерами подается в барабанный грохот, после которого фракция < 6 мм направляется в рудный бункер смесительного отделения для перемешивания с известью-пушонкой. Последняя получается гашением в реакторах периодического действия, отделяется от пустой породы и направляется в аппарат Шульцеса и далее на сито Бурат. Готовая пушонка мельче 2 мм идет в отдельный бункер смесительного отделения.

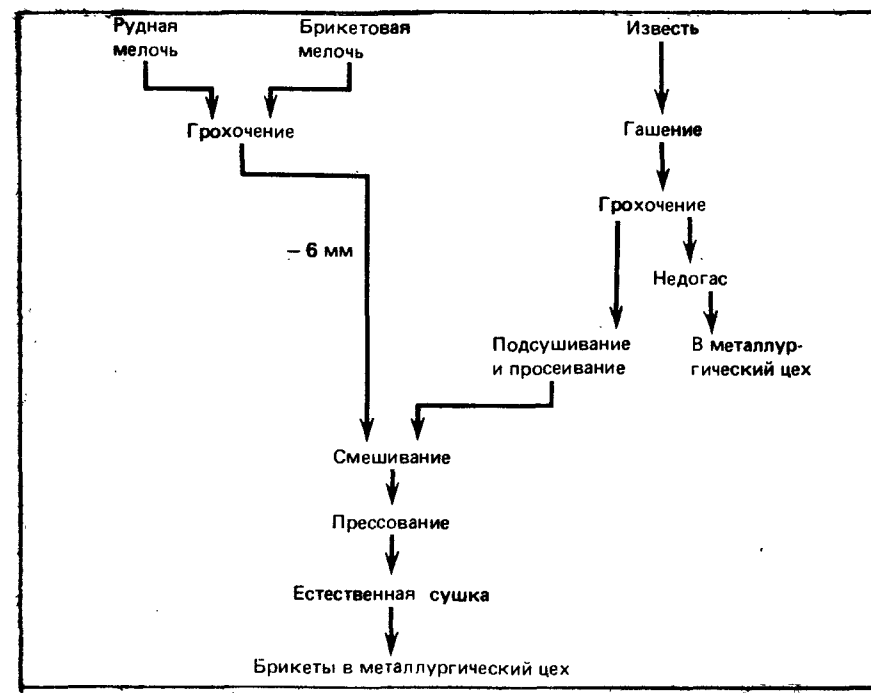


Схема брикетирования сульфидной медной руды с известью [1]

Из бункеров рудное сырье и пушонка, увлажненные до 6–7%, подаются в бункера под прессами для брикетирования. Брикеты поступают на склад, укладываются в штабеля, сушатся в течение 6–10 сут, а затем направляются через грохот в бункер шихтарного передела металлургического цеха. Прочность брикетов достигает 130–160 кгс/см².

Сушка окатышей из медных сульфидных концентратов на связке из гашеной извести опробована нами. Состав концентратов представлен в гл. 4, там же изложен порядок подготовки шихты к окомкованию. Окатыши-сырцы сушили при 200°C в течение 1–2 ч. Прочность окатышей крупностью 15 мм составила 40–45 кгс и, судя по данным металлургической оценки, оказалась достаточной для условий шахтной плавки. При испытании методами Линдера и Коротича степень разрушения окатышей не превышала 5,0%.

Применение извести для упрочнения окатышей или брикетов из железорудных материалов сушкой малоэффективно. Несколько улучшают результаты добавки к извести, из которых наиболее известны хлориды кальция [2] и магния [3]. Упрочнение окатышей при использовании хлористого кальция и гашеной извести происходит за счет образования гидрооксихлоридов кальция, состав которых обычно выражают в виде $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [4]. Наши исследования по окомкованию шламов доменного производства показали,

что введение в шихту 20% гашеной извести с добавлением 4% хлористого кальция или соды позволяет после сушки при 200°C в течение 2 ч получить окатыши диаметром 15 мм прочностью 30–35 кгс. Более эффективной оказалась добавка такого же количества хлористого аммония, позволившая поднять прочность окатышей до 50 кгс.

Способ окускования и сушки материалов на известковой связке с добавлением известняка проверен в полупромышленных масштабах. Смесь из дробленной до определенной крупности руды или окалин (30%), а также 50% флюса (известняка) и 20% молотой негашеной извести после увлажнения с одновременным перемешиванием подавалась на прессование ($P = 250 \text{ кгс/см}^2$), а затем подвергалась интенсивной искусственной сушке, в процессе которой брикеты увлажнялись [5]. Продолжительность сушки при 500°C составляла 15–30 мин. Готовые брикеты имели прочность около 200 кгс/см² и выдерживали нагрев до 500–550°C. При более высокой температуре их прочность снижалась в связи с разложением гидрата окиси кальция.

Хорошие результаты получены при упрочнении окатышей известково-нитратными вяжущими [6]. Термообработка при 400°C позволяла обеспечить значения предела прочности при сжатии порядка 160–180 кгс при 5% CaO в шихте. Особенность вяжущих композиций $\text{Ca(OH)}_2\text{--Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ состоит в том, что они позволяют окатывать концентрат с исходной влажностью до 15% при одновременном понижении расхода $\text{Ca(NO}_3)_2$. Известково-нитратные суспензии с отношением $\text{Ca(OH)}_2/\text{Ca(NO}_3)_2$, равным 2, обеспечивали упрочнение окатышей в течение 1 ч.

Наряду со связками на известковой основе определенное распространение при окусковании главным образом отходов металлургического производства получили связки на основе окиси магния, относящиеся к цементам воздушного твердения.

Как известно, основным компонентом магнезиальных цементов является каустический магнезит, т.е. окись магния, полученная помолом магнезита, обожженного при 700–800°C [7]. При затворении водой каустический магнезит твердеет медленно, достигая сравнительно невысокой прочности. При затворении же растворами 6-водного хлористого магния или 7-водного сернокислого магния скорость твердения резко возрастает. Для черной металлургии в качестве затворителя более перспективен хлористый магний, не содержащий серы. Прочность магнезиального цемента, затворенного водным раствором хлористого магния плотностью 1,2 г/см³, через 28 сут твердения на воздухе составляет 300–500 кгс/см² и более. В некоторых системах, например с кварцевым песком, окись и хлорид магния за 2–6 ч создают прочность 150–800 кгс/см² [8]. Новообразованием в системе, ответственным за прочность, является в основном оксихлорид магния $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и отчасти гидрат окиси магния [7].

Из способов безобжигового окускования, предусматривающих использование магнезиальных цементов, практический интерес представляет один из наиболее ранних, известный как способ Аузиса.

В соответствии с ним к смеси руды, опилок (или коксовой пыли) и извести (или магнезии) прибавляется 10%-ный раствор хлористого магния; масса прессуется, делится на брикеты и сушится [3, 9]. Способ опробован при окусковании колошниковой пыли.

В исследовании в качестве добавки к пыли использовали только 0,5–2,0% хлористого магния, полагая, что имеющаяся в исходном материале окись кальция обеспечит в сочетании с затворителем необходимый процесс твердения. Брикеты после прессования разогревались. По истечении 10 ч твердение обычно заканчивалось, прочность брикетов на сжатие достигала 150 кгс/см² [10]. В работе [11] отмечено, что упрочнение колошниковой пыли идет успешно лишь при наличии достаточного количества кислорода в массе твердеющего материала. В замкнутом сосуде твердение быстро прекращается. Впоследствии способ Аузиса был предложен для получения окатышей [12].

Нами способ Аузиса был опробован для упрочнения окатышей из железорудных материалов. В качестве связки использовали 6,0% окиси магния марки х.ч. и 4% 6-водного хлористого магния. Шихту перед окомкованием активировали в стержневой мельнице. После 2-часовой сушки при 200°C окатыши $d = 15 \text{ мм}$ из магнетитовых и обжиг-магнитных концентратов имели прочность порядка 100 кгс, а окатыши из доменных шламов достигали прочности 60 кгс. Прочность окатышей из качканарского концентрата через 1 сут на воздухе достигала 130 кгс.

Недостаток способа Аузиса заключается в низкой термостойкости окатышей (см. гл. 4). С целью ее повышения нами разработан новый состав связки, состоящей из магнезиального цемента и портландцементного клинкера. Эта связка позволила в результате 2-часовой сушки при 200°C получить окатыши из качканарских магнетитовых концентратов и доменного шлама с прочностью на сжатие соответственно 115 и 75 кгс. Термостойкость их была на том же уровне, что и у обычных обжиговых окатышей.

Известны исследования по использованию для окомкования руд аналогов магнезиальных цементов, из которых наиболее перспективными для упрочнения при обычных температурах представляются хлориднитратные вяжущие [6, 13]. В магнетитовый концентрат вводили 5,0% окиси магния, совместно измельченной с концентратом до удельной поверхности 4500 см²/г при отношении окись магния/концентрат, равном 1:2. Шихту скомковывали с добавлением 25–30% раствора нитрата магния или нитрата магния и хлористого магния. Окатыши диаметром 8–12 мм после твердения в течение 1 сут достигали прочности 50–90 кгс, а через 7 сут – 75–120 кгс и по некоторым металлургическим свойствам (истираемости, восстановимости и набухаемости) оказались лучше обжиговых окатышей.

В качестве связки используются также гидраты щелочных металлов. По способу, описанному в работе [14], окатыши, полученные с введением в качестве связующего 5,0% гидроокисей щелочных металлов, сушат в две стадии: при 150–250°C в течение

10–60 мин и при 250–400°C с выдержкой 15–120 мин. По другому способу [15] с этой связкой брикетируют пыль конвертерных и мартеновских печей, а сушку ведут при 100–200°C.

Из других гидроокисей известно применение гидрата закиси марганца [16], используемой для брикетирования марганцевых руд и концентратов. Температура сушки брикетов составляет 80–250°C.

МЕТОД КАРБОНИЗАЦИИ

Этот метод безобжигового упрочнения окатышей основан на том, что связка (кальцит) образуется при взаимодействии гидрата окиси кальция и углекислого газа.

Процесс естественного твердения извести протекает в обычных условиях на воздухе. Однако из-за малой концентрации CO_2 в воздухе (0,03%) и образования в твердеющем материале корки CaCO_3 диффузия двуокиси углерода внутрь куска затрудняется и процесс карбонизации протекает весьма медленно. Даже при использовании газов с повышенным содержанием двуокиси углерода скорость этого процесса мала. Г.И. Дамская, Н.Ш. Беркман и Б.И. Скачков исследовали искусственную карбонизацию брикетов из мелочи медных пиритных руд, изготовленных с 6,0% извести-пушонки [17]. Были использованы газы известково-обжигательных печей со средним содержанием 17% CO_2 (на выходе из карбонизационной камеры содержалось 14,3% CO_2). Длительность карбонизации при комнатной температуре составляла 25–30 ч, что позволяло поднять прочность брикетов примерно вдвое (с 91 до 173 кгс/см² при усилии прессования 200 кгс/см² и со 145 до 326 кгс/см² при усилии прессования 400 кгс/см²).

Для повышения скорости взаимодействия карбонизацию иногда проводят газом, обогащенным двуокисью углерода, при давлениях его, превышающих атмосферное.

В известном способе Вейса руда увлажняется известковым молоком, формируется в брикеты, которые подвергают двухстадийной обработке углекислым газом: на первой стадии – холодным под давлением, а на второй – нагретым до 90–100°C и при нормальном давлении [10, 18]. Этот способ был проверен на рудах крупностью 5 мм. Использовали гашеную известь в виде теста (5,5% в пересчете на сухую), давление брикетирования составляло 400–700 кгс/см². Брикеты вначале обрабатывали холодной углекислотой под давлением 10 атм в течение 3 ч, а затем подогретой углекислотой при 80–108°C в течение 2–3 ч, после чего они приобретали удовлетворительную прочность [19].

В одном из способов упрочнения окатышей обработка газами осуществляется при парциальном давлении CO_2 , равном 3,5 ати [20]. Однако повышение давления газов не интенсифицирует процесс взаимодействия до приемлемой степени и, кроме того, усложняет аппаратное оформление, приближая его к автоклавному.

Известен способ карбонизации, отличающийся тем, что с целью повышения механической прочности гранул 10–20% исходного железорудного материала смешивают с флюсом в соотношении 1:(0,3–0,5), увлажняют до содержания влаги 40–70% и подвергают карбонизации газом с содержанием двуокиси углерода 8–24 об. %, а затем окомковывают с остальной частью исходного материала [21].

Предложена также "высокотемпературная" карбонизация. В этом случае карбонизационная камера состоит из двух отделений: первого – для предварительной просушки брикетов нагретым воздухом (100–105°C) до влажности не более 4–6% и второго – для карбонизации брикетов в течение 1 ч дымовыми газами (содержание углекислоты 20–25%) с нагреванием брикетов до 350°C. Дымовые газы увлажняются в скруббере [22].

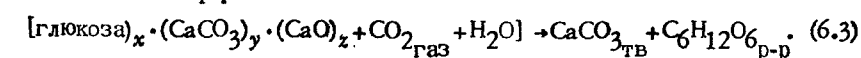
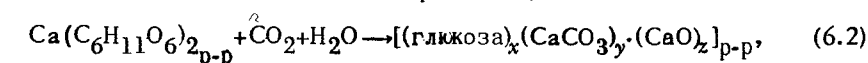
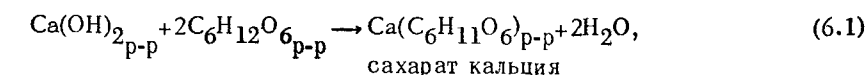
Имеется ряд вариантов совмещения процесса карбонизации с другими способами окускования, обжигом и даже плавкой. Ее предложено применять для предварительного упрочнения продукта при производстве обожженных окатышей [23–25], агломерата [26], а также металлизированных окатышей [27].

Для упрочнения сырых окатышей, восстанавливаемых во вращающейся печи, на их поверхность предлагается накатывать влажную смесь, состоящую из рудной пыли, частиц топлива, известкового молока. Упрочнение поверхностного слоя осуществляется непосредственно во вращающихся печах за счет карбонизации извести углекислотой печных газов [28].

Один из способов карбонизации предусматривает получение сырых окатышей с добавкой извести и их загрузку в доменную печь, где они могут подвергаться прямому воздействию печных газов, содержащих CO_2 . Предполагается, что таким образом устраняется необходимость карбонизации вне доменной печи [28].

Однако значительный прогресс в совершенствовании способов карбонизации был достигнут только с созданием химико-каталитического метода изготовления рудно-топливных офлюсованных гранул, состоящих из железорудных концентратов и недефицитных топлив [20, 29–33]. Этот способ, авторами которого являются П.И. Канавец и В.П. Канавец, в 1954–1959 гг. разработан в Институте горючих ископаемых АН СССР и в Институте металлургии им. А.А. Байкова.

Сущность химико-каталитического метода упрочнения окатышей состоит в том, что взаимодействие гидроокиси кальция и углекислого газа осуществляют в присутствии катализатора, которым служит меласса (отход свеклосахарного производства). Протекающие реакции могут быть выражены следующим образом [20, 33]:



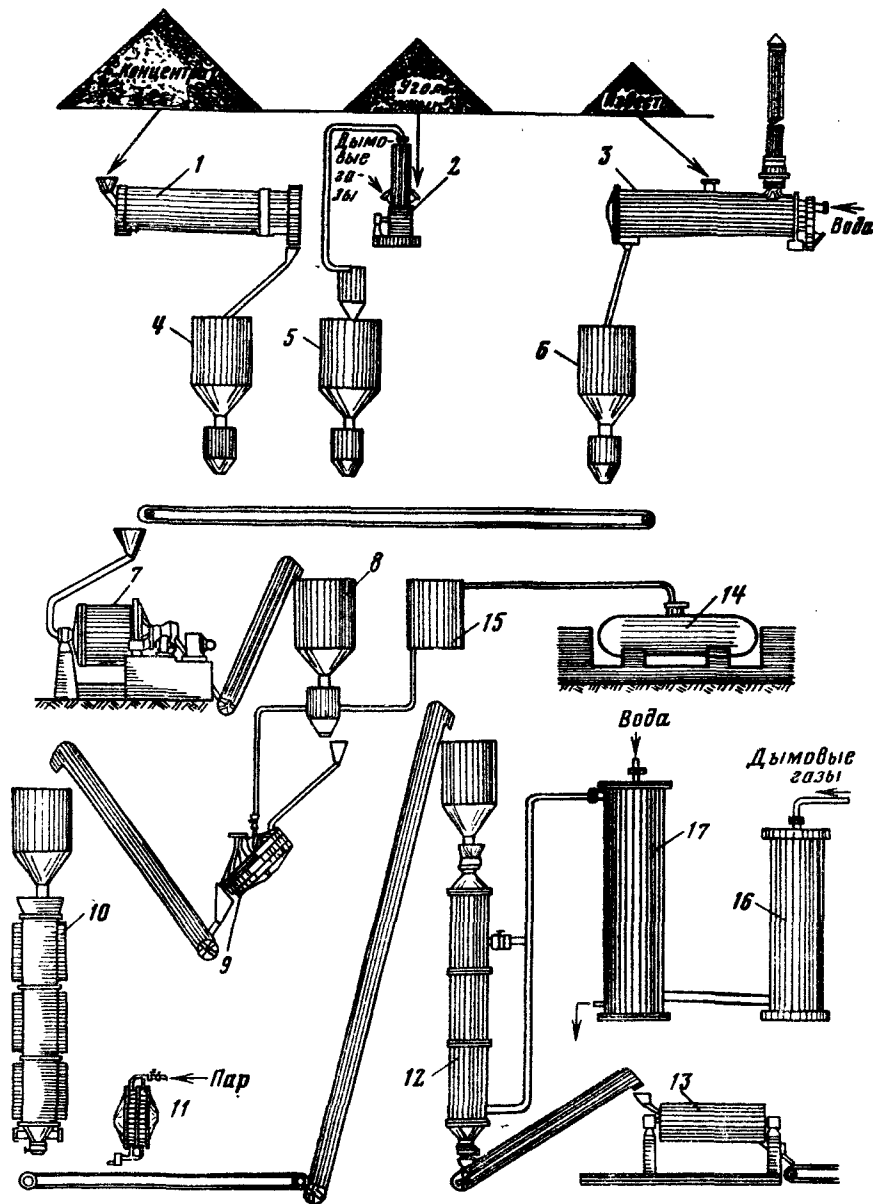


Рис. 6.1. Принципиальная технологическая схема химико-каталитического метода изготовления рудно-топливных офлюсованных окатышей

1 - барабанная сушилка; 2 - шахтная мельница; 3 - известогаситель; 4-6 - расходные бункера сухих материалов; 7 - смеситель - шаровая мельница; 8 - расходный бункер смешанной шихты;

Механизм реакции состоит в образовании промежуточных сахара кальция и коллоидного комплекса с последовательным их разрушением и выделением конечных продуктов. При этом добавка ПАВ (мелассы) приводит к снижению межфазного натяжения на границе твердая фаза-раствор и, следовательно, к уменьшению размеров зародышей новообразований [34]. Последнее обуславливает мелкокристаллическую, а потому более прочную структуру цементной связки (карбоната кальция).

Для интенсификации реакции карбонизации проводят также активацию окатышей путем раскрытия макропор при подсушке теплым воздухом ($100-130^{\circ}\text{C}$) и сохраняют определенную минимальную влажность окатышей, так как карбонизация ускоряется в водной среде. Карбонизация подсушенных окатышей-сырцов проводится при $40-60^{\circ}\text{C}$ дымовыми газами, содержащими до 25% CO_2 и имеющими относительную влажность 80-90%. Последнее необходимо для предотвращения высыхания материала, что приводит к прекращению карбонизации.

Химико-каталитический метод производства карбонизированных окатышей проверен на Ново-Тулском металлургическом заводе в опытно-промышленных условиях [20, 29]. Принципиальная технологическая схема установки, на которой было произведено около 7000 т окатышей, представлена на рис. 6.1.

Концентрат влажностью 4-10% и гашеную известь-пушонку (5-7%) перемешивали в шаровой мельнице, шихту окомковывали на тарельчатом грануляторе ($d = 3$ м) с добавлением до 10% водного 0,01%-ного раствора мелассы. Окатыши (диаметр 8-16 мм, влажность 6-8%) подсушивали теплым ($110-120^{\circ}\text{C}$) воздухом до влажности 1-3%, а затем обрабатывали в карбокамере при $50-75^{\circ}\text{C}$ в течение 90 мин увлажненным дымовым газом, содержащим 11-14% CO_2 . Готовые окатыши после грохочения на барабанном грохоте направляли на склад готовой продукции. Производительность установки составляла 2,0 т окатышей в 1 ч. Ситовой состав шихты после шаровой мельницы в среднем был следующим:

Фракция, мм	+3,2	-0,25+0,15	-0,15+0,074	-0,074
Содержание, вес. %	3-5	38-43	45-51	8-12

Окатыши содержали, вес. %: 51,7 $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 17,2 FeO ; 56,0 Fe_2O_3 ; 0,60 $\text{Fe}_{\text{мет}}$; 12,0 SiO_2 ; 5,9 CaO ; 0,09 S.

Продолжение подписи к рис. 6.1

9 - тарельчатый гранулятор; 10 - шахтная сушилка для подсушки сырых окатышей; 11 - теплообменник для нагрева воздуха; 12 - карбонизационная камера; 13 - барабанный грохот для контрольного грохочения готовых окатышей; 14 - емкость для катализатора; 15 - бак для приготовления водного раствора катализатора; 16 - теплообменник для охлаждения дымовых газов; 17 - скруббер для увлажнения дымовых газов

Качество выпускаемых с установки гранул оказалось в целом не слишком высоким, следствием чего явилось большое количество (23–40%) возврата после карбокамеры. Низкое качество карбонизированных окатышей объяснено существенными нарушениями требований технологии [29]. На окомкование поступал концентрат повышенной влажности, что затрудняло его тщательное смешивание с известью, содержание CO_2 в дымовых газах было пониженным (11–14% вместо требуемых 18–20%).

Результаты исследований на Ново-Тулском металлургическом заводе были в 1974 г. положены в основу полупромышленных испытаний на опытной установке производительностью до 4 т/ч окатышей [35]. Карбонизированные окатыши изготавливали из бурожелезняковых мелких руд, содержащих около 43% железа и 20% кремнезема, с добавлением 20% извести-пушонки. Основным минералом руды являлся гидрогетит. Готовая известь-пушонка имела влажность 1–3% и содержала 75–85% фракции -74 мкм. Схема производства окатышей лишь в деталях отличалась от представленной на рис. 6.1.

Окатыши-сырцы подсушивали на конвейерном сушале газами с температурой 50–80°C в течение 1–1,5 ч до влажности 4–6%. Для карбонизации использовали отходящие газы известково-обжиговой печи (20–30% CO_2), имевшие при входе в карбокамеру температуру 25–40°C и относительную влажность 70–80%. Удельный расход газов составлял около 750 м³/т-окатыш. Готовые окатыши содержали более 90% фракции $+8$ мм и имели среднюю прочность на сжатие 142 кгс. Механическая прочность окатышей, определенная в барабане по ГОСТу 15137–69, была следующей: прочность на удар 80–95%, истираемость 5–15%. Всего было получено около 2100 т окатышей со средним содержанием железа 34,4% и основностью, равной 0,85.

В дальнейшем в качестве катализатора процесса карбонизации в нашей стране было предложено использовать сульфитно-спиртовую барду в количестве 0,1% от веса шихты [36].

За рубежом работы по химико-каталитическому упрочнению железорудных окатышей начаты позднее. Предложены новые каталитические добавки, в качестве которых используют растворимые хлориды, сульфиды и карбонаты различных металлов [37–39], смесь мелассы, глюкозы и отходов сахарной промышленности с хлоридами щелочных металлов [40–42], элементарную серу [43, 44], тетраборат натрия или аммония [45] и т.п. Применение тетрабората позволяет использовать для карбонизации сырые окатыши с содержанием влаги до 15% вместо обычных 3% без ухудшения прочности карбонизированных окатышей. Опыты по карбонизации рудной мелочи крупностью $-2,3$ мм, содержащей 5% окиси кальция, показали, что наиболее прочные окатыши получают при содержании тетрабората натрия в смеси 0,12–0,60% и содержании влаги в сырых образцах 6–15%. Способы производства на карбонатной связке рудо-флюсо-топливных окатышей предусматривают введение в шихту от

1 до 35% углеродсодержащего материала в виде угля, кокса, графита, угольной пыли и древесного угля [38, 42, 46, 47].

В США разработан способ карбонизации окатышей, в котором взаимодействие гидроокиси кальция с углекислым газом происходит при более высокой температуре (128°C) [48]. Кроме того, в 1966 г. проведены исследования по производству окатышей из тонкоизмельченных (47% класса $-0,037$ мм) и грубоизмельченных (27% класса $-0,037$ мм) спекуляритовых и магнетитовых концентратов, маргитовых и итабиритовых руд без применения бентонита на опытной установке в Монтрозе производительностью 3–4 т/ч [49]. Технологическая схема установки включала весовое дозирование сырых материалов, их смешивание и окомкование, сушку окатышей подогретым до 120–150°C воздухом (температура гранул после сушки 24–32°C), карбонизацию охлажденной двуокисью углерода, сортировку на двухситном вибрационном грохоте. Вес полученной партии составил 1500 т. Окатыши содержали, %: 55,2 Fe; 4,35 C; 0,065 S; 7,53 основных окислов и 4,7 кислотных. Физические свойства окатышей: прочность на сжатие ($d = 11,0$ – $12,7$ мм) 123–170 кгс. Прочность на удар после испытаний в барабане ASTM (выход класса $+6$ мм) 95–99%.

Химико-каталитический метод опробован также при окусковании руд и концентратов цветных металлов [20].

При окомковании никелевой руды использовали шихту, состоящую из 40–80% рудной части, 4% пирита, 15% гашеной извести, 30% угля или 40% кокса. Смешивание производили в шаровой мельнице в течение 30–40 мин. Далее следовали: окомкование на чашевом грануляторе с диаметром тарели 1 м, сушка окатышей влажностью 17,5–26,0% (60–75 мин) до остаточной влажности 7–10%, карбонизация (2,0–2,5 ч). Готовые окатыши имели прочность на сжатие порядка 15–20 кгс, выдерживали 4–10 сбрасываний с высоты 1,8 м на металлическую плиту.

Окускование медных концентратов (балхашского и алмалыкского) проведено при расходе извести 3,5–5,0%. Перемешивание извести с концентратом в шаровой мельнице производили в течение 1 ч. Окатыши после 2 ч карбонизации имели прочность до 100 кгс, при сбрасывании в них образовывалось 3–5% мелочи 0–5 мм.

Металлургические свойства карбонизированных железорудных окатышей изучены недостаточно. До сих пор не проведены их длительные плавки в больших доменных печах. Однако ряд особенностей карбонизированных окатышей уже выявлен.

В сравнении с обжиговыми они имеют лучшую восстановимость, обусловленную большей удельной поверхностью, а также отсутствием трудно восстанавливаемых соединений типа силикатов или ферритов кальция, образующихся при высокотемпературном упрочнении. Карбонизированные окатыши влагостойки, так как сохраняют прочность после годичного пребывания в воде [20, 33, 50–52].

В работе [53] проведено сравнительное изучение восстановимости и температур размягчения автоклавированных и карбонизиро-

ванных окатышей, а также окатышей, полученных по способу Н.А. Ярхо. Все типы безобжиговых комков характеризовались высокой восстановимостью в атмосфере водорода при 800°C, составившей за 25 и 50 мин соответственно 67–88 и 89–96%. Однако в начальный период (до 25 мин) скорость восстановления карбоокатышей была существенно ниже, чем других безобжиговых окатышей, так как выделяющийся углекислый газ снижал концентрацию газа-восстановителя и затруднял его доступ к окислам железа. К концу опыта достигалась степень восстановления, близкая к восстановимости других типов окатышей.

Не выяснен вопрос о природе термической стойкости карбонизированных окатышей. Кальцитная связка может обеспечивать прочность при нагреве только до температуры ее заметной диссоциации, которая (в зависимости от многих факторов) составляет 700–900°C. В работе [51] показано, что действительно максимальное разупрочнение соответствует 800–900°C, когда прочность гранул обычно не превышает 10 кгс и нередко составляет 2–7 кгс.

Авторы химико-каталитического метода полагают [20, 33], что взамен кальцита возникает другая (высокотемпературная) связка, роль которой выполняет образующееся при восстановлении металлическое железо. Однако А.Н. Похвиснев с соавторами, ссылаясь на результаты минералогического анализа, указывают, что образование металлического железа (при 970–1060°C) не может сопровождаться при этих температурах возникновением структуры металлической губки, упрочняющей гранулы [53].

Сам факт достаточной термостойкости карбонизированных окатышей особых сомнений не вызывает. При испытаниях в установке Линдера истираемость окатышей составляла не более 9% [35, 48]. Положительными оказались и результаты доменных плавов.

Одна из первых опытных плавов проведена на экспериментальной доменной печи высотой 6,1 м с выдвижным горном диаметром 1,22 м. В течение 16 сут работы на шихте со 100% окатышей и с применением предварительного подогрева дутья поддерживался нормальный ход доменной печи; трудностей при ее эксплуатации не наблюдалось. По итогам плавов был сделан вывод, что окатыши на карбонатной связке относятся к той же категории шихтовых материалов, что и обожженные или офлюсованный агломерат [48].

Окатыши, полученные по химико-каталитическому методу, испытаны в смеси с офлюсованным агломератом в доменной печи объемом 930 м³ [20]. За 5 дней проплавил 635 т окатышей, содержание которых в шихте в опытный период составляло 10–20%. При содержании в шихте 20% окатышей отклонений от нормального хода печи не наблюдалось, большинство показателей плавки улучшилось. Так, средняя производительность печи в опытный период была на 5,3% выше, а расход кокса и вынос пыли соответственно на 3,7 и 3,8% ниже, чем в предшествовавший пятидневный период работы на офлюсованном агломерате. Улучшилось также распределение газов по сечению печи.

Эти данные качественно подтверждены в последующих плавках в 1974 г. в доменной печи объемом 125 м³. В опытный период в шихте использовали 50% карбонизированных окатышей, при этом производительность печи возросла на 8,7%, а расход кокса сократился на 8,3% [54].

Накопленные к настоящему времени данные позволяют указать следующие основные преимущества химико-каталитического метода упрочнения железорудных окатышей перед их обжигом: получение гранул, обладающих высокой восстановимостью и влагостойкостью; возможность использования низкосортных углей; снижение требований к тонкости измельчения материалов, предназначенных для грануляции.

ОКУСКОВАНИЕ С ЖЕЛЕЗНЫМИ ОПИЛКАМИ

Сущность метода заключается в том, что смешанные с железорудной частью железные опилки под влиянием влаги шихты окисляются и гидроокиси железа цементируют рудные частицы. В качестве добавок, ускоряющих процесс окисления (коррозии) стружки, используют кислоты или соли.

Этот метод применяли для брикетирования колошниковой пыли доменных печей в Дуйсбурге начиная с 1908 г. [9]. В качестве добавки-ускорителя коррозии использовали хлористый магний. Его присутствие не оказывало заметного влияния на железные части колошника и газопровода, но при продувке летки наблюдали обильное выделение хлористого аммония (по-видимому, продукта взаимодействия азота воздуха с добавкой). Содержание хлора в колошниковой пыли постоянно возрастало, и ее периодически необходимо было выводить из процесса.

В несколько измененном виде этот метод разрабатывался в довоенные годы в нашей стране, получив известность как способ Н.А. Ярхо [10].

Способ Ярхо-Толчинского заключается в том, что рудную мелочь смешивают с 5–10% чугушной мелкой стружки и 0,5–1,0% поваренной соли. Полученную смесь прессуют в брикеты, которые затем выдерживают 2–5 сут на складе для упрочнения [55]. В рассматриваемом способе скорость коррозионного процесса существенно увеличивается углеродом чугуна (электрохимически положительная примесь) и добавками поваренной соли, повышающей концентрацию кислорода (окислителя) в растворе [10].

В довоенное время по способу Ярхо-Толчинского были построены и некоторое время работали две фабрики для брикетирования железорудных материалов.

Систематическое изучение влияния отдельных факторов на процесс упрочнения брикетов выполнено Н.Г. Тюренковым. В его опытах обычно использовали руда и стружка крупностью –0,21 мм. Количество стружки составляло 10%, соли – 0,5% [56].

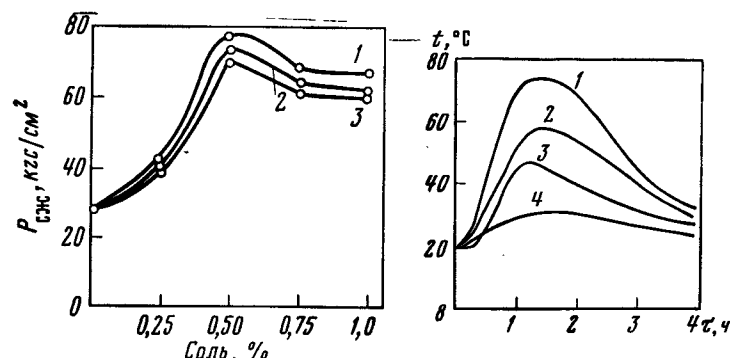


Рис. 6.2. Влияние количества соли на прочность брикетов из черноталов [10]

1 — через 3 сут; 2 — через 2 сут; 3 — через 1 сут

Рис. 6.3. Измерение температуры шихты для различных руд [10]

1 — магнетит; 2 — мартит; 3 — чернотал; 4 — охристая руда

На прочности брикетов существенно сказывалось содержание поваренной соли (рис. 6.2). Максимальная прочность брикетов из черноталов получена при содержании соли 0,5%.

Прочность брикетов возрастала с увеличением расхода и дисперсности стружки, а также продолжительности выдержки. Упрочнение особенно быстро протекало в первые двое суток, выдержка брикетов сверх этого незначительно повышала прочность. Для еще большей интенсификации твердения Н.А. Ярхо и Д.А. Брауном рекомендовано увлажнять руду горячей водой, с тем чтобы температура брикетов после прессования была не ниже 30°C . С этой же целью Ю.И. Щербаков предлагал пропускать через брикеты постоянный электрический ток [10].

Результаты окускования существенно зависели от состава руд. При усилии прессования 250 кгс/см^2 и оптимальной влажности 8–10% наибольшая прочность брикетов из руд безводных окислов железа (мартитов и магнезитов горы Высокой) составила 135–160 кгс/см^2 . Брикеты из руд водных окислов железа (охристых и черноталов) при оптимальной влажности 15–20% имели значительно меньшую прочность (55–90 кгс/см^2), а прочность брикетов из кварца и хромитовой руды была еще ниже (50–80 кгс/см^2).

Различные результаты окускования отдельных типов руд Н.Г. Тюренков объяснял на основе электрохимических представлений о механизме коррозии. Как показало микроскопическое исследование, наибольшее количество коррозионных центров и продуктов коррозии, пронизывающих всю массу шихты, находится в брикетах с высокой электропроводностью (магнетит и мартит). В брикетах, полученных из гидратных руд, очаги коррозии наблюдали только около стружки.

Окисление стружки протекало со значительным тепловыделением, которое зависело от типа руды, ее влажности и других факторов.

Наибольший подъем температуры наблюдали при упрочнении руд, не содержащих связанной влаги, наименьший — у гидратированных руд. При оптимальной влажности максимальная температура разогрева магнетитовой руды составила 64°C , мартитовой — 58°C , черноталов — 47°C и охристых руд — 30°C . Максимальный разогрев шихты наступал через 1,0–1,5 ч после увлажнения шихты (рис. 6.3). Недостаток, равно как и избыток влаги, уменьшал тепловыделение.

Процессы тепловыделения оказалось необходимым учитывать при назначении продолжительности выдержки шихты перед брикетированием. Максимальная прочность достигалась при изготовлении брикетов в момент наибольшего тепловыделения. Брикеты, изготовленные ранее этого момента, отличались меньшей прочностью, что, по-видимому, объясняется их деструкцией под действием термических напряжений и паровыделения в период интенсивного разогрева. Еще большее снижение прочности наблюдали при прессовании шихты по окончании процесса тепловыделения, вероятно, вследствие потери продуктами гидратации тиксотропных свойств.

В последние годы способ Ярхо–Толчинского был применен для упрочнения железорудных окатышей. В работе [57] изучено окомкование соколовско–сарбайских концентратов глубокого обогащения (66,8% Fe). Шихту окомковывали на тарельчатом грануляторе диаметром 1 м, испытания проводили на окатышах размером около 35 мм, хранившихся при 60% относительной влажности воздуха. Были подтверждены все ранее известные зависимости прочности комков [10] и дополнительно установлено, что оптимальная величина верхнего предела крупности чугуных опилок определяется крупностью зерен рудной части. Достаточно высокую прочность окатышей получили при одинаковом гранулометрическом составе опилок и концентрата. На основании исследований рекомендован следующий режим упрочнения: начальная влажность железорудного концентрата 10–11%; количество чугуных опилок крупностью 0,25–0 мм 10%; соль крупностью 0,5–0 мм 0,5%, время выдержки шихты перед окомкованием 1,0–1,5 ч; продолжительность твердения 3–5 сут. Прочность составила 60–85 кгс , т.е. была недостаточно высокой для окатышей такой крупности.

Возможность получения окатышей на связке из железного порошка и хлористого натрия показана Л.Е. Куниным [58]. Окатыши диаметром 8–12 мм готовили из концентрата крупностью 90% — 0,074 мм; содержащего 69,2% Fe. В качестве добавок использовали 10% железного порошка крупностью 80% — 0,074 мм (97% $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 78,5% $\text{Fe}_{\text{мет}}$) и 4%-ный раствор поваренной соли в количестве 8% от веса шихты. Прочность окатышей на сжатие после суточной выдержки составила 86 кгс , после 3-суточной — 103 кгс , а затем несколько снизилась, что, по мнению Л.Е. Кунина, объяснялось действием растягивающих усилий, возникающих под влиянием избытка гидрооксида железа. Восстановимость окатышей достигала 60% и несколько возрастала при увеличении количества поваренной соли.

Л.Е. Кунин в качестве железного порошка использовал также продукт восстановления офлюсованных окатышей крупностью 91,8% -0074 мм (77,6% Fe_{общ}; 56,2% Fe_{мет}). Худшее качество порошка обусловило меньшую прочность окатышей, которая при его расходе 14% составила через 1 сут 50 кгс. Однако восстановимость образцов достигала 79%.

Помимо чугушной стружки и железного порошка известно использование в качестве "железного цемента" специальным образом подготовленной колошниковой пыли [59], порошков восстановленной прокатной окалины или выбросов конвертеров [60, 61], а в качестве катализаторов - гипохлорита [62], хлористого кальция [63], соляной кислоты, KMO₄ и других солей и кислот [64].

Металлургические свойства комков на железном цементе исследованы недостаточно. В работе [53] изучены восстановимость и размягчаемость окатышей, полученных из гаринского концентрата следующего состава, %: 63,30 Fe; 14,20 FeO; 74,50 Fe₂O₃; 3,74 SiO₂; 3,25 CaO; 1,60 MgO.

Добавка стружки составляла 7%, а поваренной соли - 0,5%. Минералогическим анализом в упрочненных окатышах обнаружены лимонит и гидрогетит в количестве до 10%, являющиеся продуктами взаимодействия металлического порошка с водой в присутствии соли.

Восстановимость определяли в токе водорода при 800°C и нашли ее равной 85% через 25 мин и 92% - через 50 мин. Она была более низкой, чем у автоклавированных окатышей из того же концентрата, содержащих 12% извести-пушонки, но существенно превышала восстановимость карбонизированных окатышей из оленегорского концентрата.

Опыты по определению размягчаемости окатышей (в виде зерен 2-3 мм) показали, что температура начала размягчения по сравнению с автоклавированными и карбонизированными образцами выше и составляет более 1000°C.

Резюмируя исследования с железным цементом, необходимо отметить, что низкое качество окатышей, высокая стоимость чугушной (железной) стружки, ее повышенный расход и наличие хлористых добавок существенно сужают области возможного применения этого способа.

ОКУСОВАНИЕ С РАСТВОРИМЫМ СТЕКЛОМ

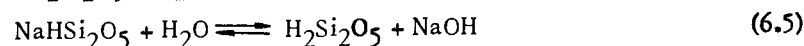
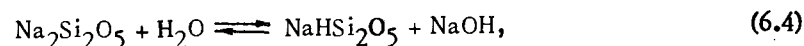
Растворимым стеклом (кислотоупорным цементом) называют технический продукт, состоящий из щелочных силикатов с общей формулой R₂O · nSiO₂, где R₂O - окислы Na₂O и K₂O. Величина n (модуль) колеблется от 1,5 до 4 [65, 66]. В промышленности используют преимущественно растворимые силикаты натрия (натриевое жидкое стекло) с модулем от 2,5 до 3.

Растворимое стекло выпускают в виде силикат-глыбы и жидкого стекла. Силикат-глыба состоит из твердого стеклообразного продук-

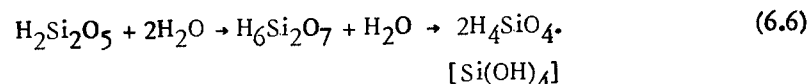
та, получаемого в виде крупных кусков при охлаждении расплава на воздухе или в виде мелких гранул при сливании расплава в воду. Жидкое стекло представляет полупрозрачную вязкую жидкость, получаемую растворением силикат-глыбы в воде и содержащую 30-35% щелочных силикатов.

Процесс твердения жидкого стекла сопровождается следующими реакциями [65, 66].

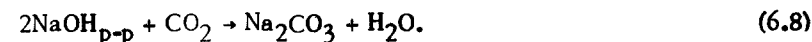
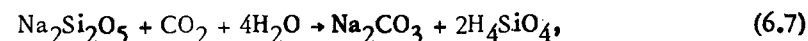
1. Гидролиз дисиликата натрия в водном растворе:



с последующей гидратацией и деполимеризацией



2. Разложение дисиликата и гидроокиси натрия углекислотой воздуха:

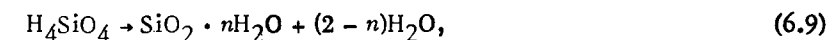


Реакции (6.4)-(6.6) и (6.8) проходят достаточно полно лишь в разбавленных растворах силиката натрия.

3. Коагуляция коллоидного раствора ортокремниевой кислоты.

4. Высыхание раствора жидкого стекла с выделением стеклообразных (аморфных) гидросиликатов натрия, включающих одноименные гидрокарбонаты. В последних количество молей воды меняется в зависимости от температуры: при 18°C - 10; 18-32 - 2,5; 32-112 - 1; 112°C - 0.

Одновременно происходит и частичное обезвоживание свободной ортокремниевой кислоты:



где n уменьшается со временем от 1 до 0,15-0,2.

Применение жидкого стекла при окусовании известно давно. Английский патент [67] предусматривает использование в качестве связующего для угольной пыли кремнекислого натрия или другого растворимого силиката в виде раствора.

Способ брикетирования железосодержащих и других материалов с использованием в качестве связующего жидкого стекла (метод Аверкиева-Удовенко) разработан и предложен у нас в стране в 1931 г. [68].

Этим методом окусовывали колошниковую пыль. Пыль смешивали с водой и 15-18% жидкого стекла, тщательно перемешивали полученную массу и прессовали. Далее брикеты подвергали сушке

различными способами: а) в течение 7 дней на воздухе; б) при 100°C в течение 24 ч; в) при 300–400°C в течение 2–3 ч. Брикеты имели среднее сопротивление сжатию 100 кгс/см², выдерживали 3-кратное сбрасывание с высоты 1,7 м, не разрушались при выдержке в течение 1 ч при 900°C. Они отличались высокой водостойкостью, не размягчаясь после суточного хранения в воде обычной температуры или при кипячении в ней в течение 1 ч.

Были выполнены также опыты по брикетированию мелкой руды с добавлением 8% коксовой мелочи, 16% известняка крупностью – 7 мм и 8,5% жидкого стекла. Брикеты имели прочность на сжатие 80–90 кгс/см². Безугольные брикеты при расходе жидкого стекла 6% достигали прочности 100–120 кгс/см².

Исследования по окомкованию и брикетированию хромитовых концентратов с добавлением 2% силиката натрия в виде водного раствора выполнены в институте "Уралмеханобр" [69]. Окатыши-сырцы и брикеты высушивали в слое на колосниковой решетке при просасывании дымовых газов с температурой 300–600°C. После испытаний сухих окатышей крупностью +12 мм в барабане Рубина выход класса – 5 мм составил 21%. В агломерате и обожженных окатышах этот показатель достигал соответственно 26,2–35,4 и 45%. После 10-кратного сбрасывания с высоты 2 м окатыши с добавлением силиката натрия образовывали 29% класса – 5 мм, а обжиговые – 47%.

Технология окомкования хромитовых концентратов проверена в полупромышленных условиях на установке, оборудованной чашевым окомкователем диаметром 3 м и обжиговой конвейерной машиной площадью 18 м² [70]. Измельченный концентрат, содержащий 45–50% класса – 0,053 мм и не более 3,5% влаги, окомковывали при расходе жидкого стекла 4–5%, сырые окатыши сушили на конвейерной машине при 300–600°C. Полученная партия окатышей (около 500 т) характеризовалась прочностью на сжатие 80–95 кгс и барабанной пробой 26,0–28,5%.

Результаты плавки опытной партии на заводе ферросплавов показали существенные преимущества применения хромитовых окатышей взамен мелкой хромитовой руды. Расход электроэнергии сократился на 5%, улучшился ход печи, выплавленный феррохром марки ХР000 полностью отвечал требованиям стандарта.

Были получены также хромито-угольные окатыши, которые при определенных условиях могут иметь прочность на сжатие более 100 кгс. Это позволило рекомендовать их для выплавки феррохрома в закрытых печах с частичной заменой кокса дешевым и чистым по фосфору восстановителем.

Построена опытно-промышленная установка производительностью 2,5 т/ч для получения окатышей из флюоритового флюоконцентрата [71]. Установка включает 2-вальный смеситель, чашевый окомкователь диаметром 2,8 м с частотой вращения 13 мин^{–1}, конвейерную сушилку длиной 15,3 м, шириной 0,85 м с бортами высотой 120 мм. Сушка окатышей осуществляется в противотоке, ее продолжительность при температуре около 300°C составляет не

менее 20 мин. Температура газов, поступающих из топки, достигает 500–550°C. Расход жидкого стекла плотностью 1,24–1,26 г/см³ равен 10%. Содержание СаF₂ в готовых окатышах снижается на 2,0–2,5% по сравнению с содержанием его в концентрате [71]. Прочность сухих окатышей диаметром 15–20 мм составляет 25–30 кгс, число сбрасываний с высоты 2 м – 6–10. После суточной выдержки в воде прочность окатышей на сжатие достигает 15–20 кгс, число сбрасываний – 5–7. За последующие 10 сут заметных изменений прочностных свойств не наблюдается.

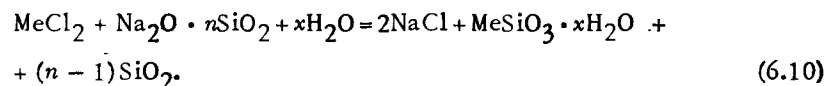
В 1972 г. на установке было приготовлено свыше 1000 т окатышей, которые использовали при выплавке ферромарганца. Результаты показали, что окатыши могут с успехом применяться вместо кускового плавленого шпата [71].

В последние годы разработано несколько новых способов окомкования на жидком стекле в рамках метода Аверкиева–Удовенко. Ю.А. Сабинин предложил способ получения окатышей, включающий чередующиеся операции окомкования рудного сырья с силикатом натрия в качестве связующего, отличающийся тем, что на первой стадии окомкования в качестве связующего используют воду [72]. В соответствии с японским патентом [73] на сырье окатыши из смеси железных руд со связующим и восстановителем накатывают оболочки из смеси порошкообразной железной руды и жидкого стекла.

Недостаток всех рассмотренных вариантов метода Аверкиева–Удовенко состоит в том, что твердение жидкого стекла без добавок-ускорителей протекает относительно медленно [65] и обеспечивает удовлетворительные прочностные свойства лишь в тонких поверхностных слоях. Кроме того, термодинамический анализ показывает, что с повышением температуры сушки вероятность взаимодействия жидкого стекла с водой уменьшается [74]. Этим и обусловливается его высокий расход и относительно низкая прочность окатышей и брикетов, полученная в рассмотренных исследованиях.

Введение добавок-интенсификаторов предусматривается способом Фонякова, предложенным в 1937 г. [10]. В нем наряду с жидким стеклом используются хлориды щелочных и щелочноземельных металлов.

Суммарную реакцию между жидким стеклом и солями щелочноземельных металлов в водных растворах можно представить следующим образом [65]:



Помимо коллоидного, сильно гидратированного геля SiO₂, выпадающий осадок содержит гидросиликаты в субмикрористаллическом состоянии. Свежеосажденный гидросиликат подвергается гидролизу, особенно при действии горячей воды:

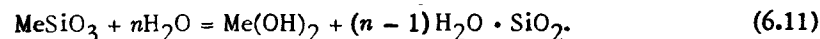


Таблица 6.1

Результаты упрочнения брикетов по методу Фонякова

Показатель	$P_{\text{прес}}, \text{ кгс/см}^2$			
	300	400	500	600
Сопротивление сжатию, кгс/см^2	183	197	294	220
Прочность при нагреве до $900-1000^\circ\text{C}$, кгс/см^2	172	231	320	401
Устойчивость после суточной выдержки в воде, кгс/см^2	137	171	231	220
Восстановимость в токе СО при $600-900^\circ\text{C}$, %	33,0	34,4	35,6	30,0
Пористость, %	21,0	16,0	13,5	8,4

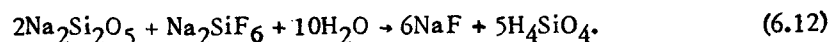
Упрочнение образцов происходит при $500-600^\circ\text{C}$ в результате дегидратации и обезвоживания геля.

Процесс брикетирования по способу Фонякова состоит в следующем. Руда обрабатывается вначале раствором жидкого стекла, а затем раствором хлорида, причем обработка может вестись в одном смесителе. При добавлении хлорида рудная масса быстро загустевает, превращается из вязкой в рассыпчатую, после чего легко прессуется. Недостаток или избыток влаги в шихте ухудшает прочность комков.

Результаты, полученные автором способа при окусковании крижоворужской руды, представлены в табл. 6.1. Сушку брикетов проводили при 600°C . Расход силиката в опытах в пересчете на SiO_2 составлял 2,5%, а хлорида кальция — 0,55%, т.е. при более высоком качестве брикетов был ниже, чем в способе Аверкиева-Удовенко. Комки обладали высокой влажостойкостью и устойчивостью при хранении.

Французский патент предусматривает добавление к силикату натрия карбонатов, бикарбонатов и сесквикарбонатов щелочных металлов [75].

По-видимому, перечисленными добавками хлоридов и карбонатов их ассортимент, использованный при безобжиговом окусковании шихт, пока исчерпывается. Ни в одной из работ не опробована добавка кремнефторида натрия. Однако известно [65], что он (примерно 15% от веса жидкого стекла) значительно усиливает гидролиз силиката натрия, связывая ионы натрия в труднорастворимый фторид по реакции:



В работе [76] показано, что оптимальной для твердения жидкого стекла с добавлением кремнефторида натрия является воздушно-влажная среда. При воздушном твердении наблюдали "замораживание" взаимодействия жидкого стекла с кремнефторидом натрия, объясняемое непрерывным уменьшением влажности цемента. В этих условиях реакция (6.12) практически прекращалась уже через 3 сут. Изделия имели низкую химическую стойкость, хотя механическая прочность была достаточно высокой. При водном твердении невысокими были значения адгезии вяжущего.

К недостаткам способов окускования с жидким стеклом следует отнести высокую стоимость связки при относительно большом расходе, трудности с ее введением в шихту, вредное влияние больших количеств соединений щелочных металлов на процесс доменной плавки, разубоживание рудной части добавкой, не представляющей особой металлургической ценности. Поэтому возможности эффективного применения этой связки для окомкования железорудных материалов ограничены.

ГРАНУЛЯЦИЯ С РАСТВОРАМИ КИСЛОТ

Способы окомкования с применением кислот основаны на том, что при их взаимодействии с компонентами рудной части, флюсами или специально вводимыми добавками образуются связки цементного типа.

Наличие в кислотах неподходящих примесей, например серы и хлора, недостаточная прочность и термостойкость гранул ограничивают использование этой группы способов в черной металлургии, для которой нам известен лишь один способ [124]. Однако они нашли некоторое распространение в цветной металлургии. Наиболее многочисленны способы окомкования с растворами серной кислоты.

Факт положительного влияния сульфатов на прочность сырых и высушенных окатышей замечен относительно давно. Известно, что при окомковании обожженных цинковых концентратов, содержащих 2,25% сульфатной серы, окатыши после сушки практически не истирались; при 1,9% сульфатной серы истиралось 7% окатышей, а при 0,65% — более 40%. Поэтому при окомковании цинкового огарка, содержащего менее 2% серы, в него предварительно вводили серную кислоту [77].

Известен способ переработки пылей и кеков свинцовых, медно-плавильных и других заводов, включающий их предварительное окомкование с применением концентрированной серной кислоты. Процесс окомкования сопровождается выделением значительного количества тепла за счет реакций сульфатизации окислов свинца и цинка. Интенсивность тепловыделения и температура саморазогрева гранул зависят от состава исходной пыли. При грануляции пыли, содержащей 45% цинка, температура гранул повышалась до 200°C (обычно она составляет $140-160^\circ\text{C}$). Метод внедрен на Усть-Ка-

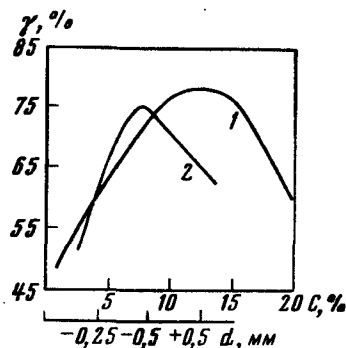


Рис. 6.4. Зависимость выхода годных гранул γ после обжига от количества C (1%) и крупности d (2 мм) кварца

Расход: 1 - H_2SO_4 - 3,4%; 2 - известняка - 9,0%

менногорском свинцово-цинковом комбинате. Расход кислоты равен ~110% от теоретически необходимого для сульфатизации цветных металлов, т.е. в зависимости от химического состава пылей составляет 25% и более их веса [79, 80].

Ряд исследований, выполненных в СССР и за рубежом, направлен на разработку методов окомкования сульфидных и окисленных материалов с применением слабых растворов серной кислоты.

Первой работой в этом направлении было исследование авторов по окомкованию сульфидной медной руды. Для повышения качества гранул было предложено вводить в шихту добавки, содержащие окислы или карбонаты металлов (оборотные пыли, негашеную известь, известняк и др.) [81]. Способ проверен в лабораторных и полупромышленных условиях [82]. Количество мелочи (класс -0,5 мм) при расходе серной кислоты 2,4-4,2% и ее концентрации 280-460 г/л обычно не превышало 11%. Однако часть гранул разрушалась (на 10-30%) после пятиминутного обжига при 800°C. Оптимальное содержание известняка в шихте было близко к стехиометрически необходимому для полной нейтрализации кислоты. Избыток известняка понижал термическую стойкость гранул. Найдена экстремальная зависимость термической стойкости гранул от количества и крупности кварца, вводимого в шихту (рис. 6.4).

К рассмотренному методу близок способ грануляции борнитовых концентратов, содержащих кальцит, с добавлением раствора серной кислоты (примерно на 20% больше стехиометрически необходимого для взаимодействия с кальцитом) и сернокислого железа [83].

Позднее было показано, что слабые растворы серной кислоты могут быть применены для окомкования сульфидных концентратов [84, 85] и без введения упрочняющих добавок. В этом случае раствор берут в таком количестве, чтобы получить не менее 1% сульфатов в шихте за счет окисления сульфидной серы. Окашки затем подвергают сушке при 90-450°C. При окомковании медного концентрата крупностью 95% -0,15 мм (Cu - 45%, Fe - 13,5, S - 23, CaO - 0,8%) прочность гранул после сушки (200°C) составила 6 кгс (расход: кислоты 1,7%).

Проведены также исследования в полупромышленном масштабе по окомкованию окисленных материалов - смеси обжиговых и конвертерных пылей медеплавильного производства. Расход раствора, содержащего 62-250 г/л H_2SO_4 , составлял до 16% от веса твердого. Окашки диаметром 10 мм через 3-4 ч после изготовления имели прочность на сжатие 6-7 кгс. Их переработка в конвертерах партиями по 3-4 т позволила снизить на 25% безвозвратные потери меди с тонкими фракциями пыли [86].

Для окомкования марганцевых руд рекомендуется добавлять 6% сернокислого марганца и 3% серной кислоты. Исходные окашки имеют прочность на сжатие 2,9 кгс/см² [87].

Взаимодействие кальцийсодержащих добавок или отдельных компонентов шихты со слабыми растворами серной кислоты в соответствии с кристаллизационной теорией Ле-Шателье сводится к образованию насыщенного раствора полуводного гипса, его гидратации до двуводного гипса, выпадению последнего в раствор в коллоидно-дисперсном состоянии с последующим переходом дигидрата кальция в кристаллическую форму и частичным сращиванием между собой множества игольчатых кристаллов. "Химическая" форма связи склеивающих веществ с материалом позволяет окомковывать грубые шихты и в широких пределах менять их химический и минералогический состав вследствие некоторого "принудительного" характера процесса грануляции [82].

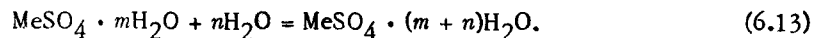
Серная кислота является наиболее распространенным, но не единственным типом кислот, применяемых при окомковании. Можно указать на способ грануляции зол, мартеновских шлаков, паритных огарков, стальной стружки и чугунного крошева с использованием растворов соляной, серной, азотной или уксусной кислот [88, 89]. Для улучшения комкуемости при подготовке железных руд к прямому восстановлению предложено применять азотную кислоту [90].

Известно применение кислотных добавок в комбинации с высокотемпературными методами упрочнения железорудных материалов.

По одному из таких способов концентрат крупностью менее 40 мкм смачивают раствором кислоты, после чего проводят упрочняющий обжиг при температуре более 150°C, но не выше 1200°C [91]. Предложен также способ упрочнения руды или концентрата, заключающийся в накатывании на поверхность гранул связующего и флюсующего материала (доломитизированного известняка), их доувлажнении водой, растворами солей или кислот и последующем обжиге [92]. Один из американских патентов предусматривает окомкование пыли кислородных конвертеров, прокатной окалины, железной руды, стальной мелочи с использованием комплексных добавок. На 100 частей рудной мелочи вводят 1,0-2,43 части связующего, преимущественно мелассы, 0,26-0,95 частей гидроксида аммония в расчете на аммиак, 0,74-2,5 части кислоты (соляной, серной, азотной, фосфорной или их смесей). Шихту перемешивают и формуют, после чего подвергают сушке и обжигу. Полученный продукт используют в доменном или сталеплавильном производстве [93].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Эта группа методов близка к способам грануляции с применением растворов кислот. Цементирующие новообразования возникают при взаимодействии воды с сульфатами, сопровождаемом выпадением кристаллогидратов:



$$m \geq 0 \quad n > 0$$

Гидратация и твердение сульфатов протекают по схеме кристаллизационной теории Ле-Шателье (см. гл. 1).

Некоторые типы материалов содержат значительные количества сульфатов, поэтому их окомкование не требует введения специальных добавок. Примером может служить грануляция пылей заводов цветной металлургии, содержащих повышенное количество сульфатов меди, цинка, свинца. Так, при окомковании пылей электрофильтров одного из медеплавильных заводов (41,3% Pb, 13,4 Zn, 8,2% $S_{\text{сульфат}}$) сырые гранулы размером 5–10 мм имели прочность 2,4–3,1 кгс, а после сушки – 4,9–7,7 кгс [94]. Окатыши диаметром 5–10 мм из пылей сухих электрофильтров другого медеплавильного комбината (26,0–28,5% Pb, 4,2–8,0 Zn, 2,35–11,45 Cu и 11,5–11,6% $S_{\text{сульфат}}$) имели прочность на сжатие 15–30 кгс и выдерживали до 100 сбрасываний с высоты 2 м [95].

Из сульфатных добавок наибольшее распространение получили гипс и его разновидности (алебастр, ангидрит).

А.Ю. Баймаков и Н.Т. Блинова применили добавки алебаstra (полуводного гипса) для окомкования окисленных никелевых руд. Введение в шихту до 10% коксика и до 4% пирита не снижало прочности окатышей, а их сушка при 100°C значительно ее увеличивала [96]. Положительное влияние алебаstra при окомковании окисленных никелевых руд, измельченных до крупности –0,1 мм, подтверждено и другими исследованиями [97].

Вязущее на основе сульфата кальция может быть получено из отходов суперфосфатного производства (фосфогипса и фосфоангидрита), что позволяет получить дешевую связку и увеличить степень комплексного использования сырья. Наши исследования показали [98], что фосфогипс без предварительной обработки не увеличивает прочности гранул, так как содержит до 70% гипса, который не способен к гидратационному твердению. Для придания фосфогипсу вязущих свойств его необходимо дигидратировать. При этом вязущие свойства в значительной степени зависят от температуры дегидратации. Так, сульфат кальция, прокаленный при 500°C, теряет способность к гидратации и схватыванию (эстрих-гипс) [99].

Для дегидратации фосфогипса достаточна температура 100–150°C и скорость нагрева не более 2 град/мин. Процесс заканчивается в относительно короткие сроки (15–20 мин). После сушки фосфогипса в слое при 100–150°C в течение 1 ч нами был полу-

чен продукт, отвечающий по составу ангидриту ($\text{CaO} = 39,6\%$; $\text{SO}_3 = 51,1$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,55\%$), который использовали при окомковании медных концентратов следующего состава, вес. %: 12,5–16,0 Cu; 21,7–24,5 Fe; 4,5–6,6 Zn; 28–34,2 S; 5,6–14,0 SiO_2 .

Лабораторные и полупромышленные испытания выявили некоторые особенности грануляции с ангидритом. В сравнении с окомкованием с известняком и серной кислотой для получения гранул одинакового размера (3–5 мм) потребовался больший угол наклона чаши. Гранулометрический состав окатышей оказался исключительно ровным: 90% их отличалось по размерам не более чем на 1 мм. Признаком нормального окатывания служила влажная, на вид "грязеобразная" шихта, а образование гранул шло путем слипания отдельных мелких частиц.

Термическая прочность гранул, определенная по методике [100], составила 81,5–99,7% при расходе фосфогипса 10%, т.е. оказалась выше, чем при окомковании с использованием слабых растворов серной кислоты и известняка.

Алебастр и ангидрит являются быстросхватывающимися (6–15 мин) вяжущими, что позволяет совместить окомкование с одно-временной сушкой гранул. Установлено, что наиболее рационально осуществление противоточного движения газов и шихты. Температура шихты в зоне загрузки должна быть ниже температуры разложения гидратных новообразований, а на выгрузке не должна превышать температуру заметного окисления ее компонентов. В наших опытах эти температуры поддерживались соответственно равными 40–60°C и около 400°C. Расход полугидрата кальция составил 5,5–9,0% [100].

Ситовая характеристика полученных гранул была вполне удовлетворительной. Выход класса +1 –10 мм достигал 85%, а их средневзвешенный диаметр составил 4,9 мм. Одновременно была осуществлена сушка окатышей (до влажности 2,3%). Термическая стойкость гранул оказалась выше (более 90%), чем при раздельном окатывании и сушке.

Совмещение грануляции с сушкой может найти широкое применение, особенно в тех случаях, когда требования к однородности гранул невысоки, а основная задача сводится к уменьшению пылевыхыноса при загрузке и плавке (переработка концентратов и пылей в конвертерах, электропечах, отражательных и вельц-печах и т.д.).

Помимо гипса, используются и другие сульфатные связки.

Известно применение железного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), который в количестве 1% добавляют к шихте, состоящей на 77–99% из халькопиритовых концентратов [101]. Окатыши дополнительно упрочняют сушкой при 90–450°C, после чего их прочность (при $d = 10,5$ мм) достигает 6,8–16,5 кгс. Недостаток метода состоит в использовании необезвоженного сульфата, в значительной мере утратившего вязущие свойства.

В Ленинградском технологическом институте выполнены исследования по упрочнению железистоокисных материалов (кека и магнетитового концентрата) с использованием порошков и растворов сульфатов окисного и закисного железа. Оптимальные условия окатыва-

ния железистого кека предусматривают его смешивание с вяжущим при увлажнении шихты насыщенным раствором (30–37,5%) сульфата железа и термообработку окатышей при 150°C. Прочность термообработанных окатышей составляет 40–90 кгс. Наибольший упрочняющий эффект при окатывании магнетита получен при использовании растворов сульфата окисного железа (65–75 кгс) и серной кислоты (70–75 кгс). Анализ продуктов твердения показал, что ответственными за прочностные свойства окатышей являются 9-водный сульфат окиси железа и основной продукт его гидролиза [102].

Патент США [103] предусматривает использование сульфата цинка для окомкования сульфидных руд. По этому способу влажная шихта прессуется при 70–100°C.

В другом патенте [104] для упрочнения концентратов сульфидных руд используют сульфаты марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, алюминия и олова. Температуру смешивания компонентов шихты (влажность 3–9,5%) поддерживают при этом не ниже 60°C, но не выше точки плавления эвтектик, состоящих из связующего и рудной части.

А.А. Орионов применил добавку сульфата натрия (6%) и извести (3%). Окатыши из медных концентратов диаметром 10–25 мм подсушивали при 120–140°C до содержания влаги 1–3%, после чего достигаемая ими прочность оказывалась достаточной для загрузки в печь [17].

Один из последних патентов [106] предусматривает получение таконитовых окатышей с использованием в качестве связки двойной калий-магниево-сульфатной соли ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot nH_2O$). Окатыши перед сушкой до влажности 1–2% предварительно выдерживают на воздухе при обычной температуре в течение 20–120 мин.

В целом наличие в сульфатных добавках большого количества серы, недостаточная прочность и термостойкость гранул ограничивают их применение областью цветной металлургии.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

Одним из перспективных направлений в безобжиговом окусковании может стать применение цементов, изготовленных на основе флюсующей и рудной составляющих шихты ("рудных" цементов). Эти цементы имели бы минимальное для данного вида сырья количество пустой породы и вредных примесей.

Для окускования железорудных материалов большой практический интерес могут представить цементы с повышенным содержанием железа и пониженным — кремнезема.

А. Шапель получил цемент из смеси каустифицированного красного шлама и известняка. Цемент достаточно быстро твердел, содержал 25% Fe_2O_3 ; 43,9 % CaO ; 10,4% Al_2O_3 и 9,15% SiO_2 , но вследствие колебания химического состава красных шламов получение этого связующего с постоянными свойствами оказалось затруднительным [107].

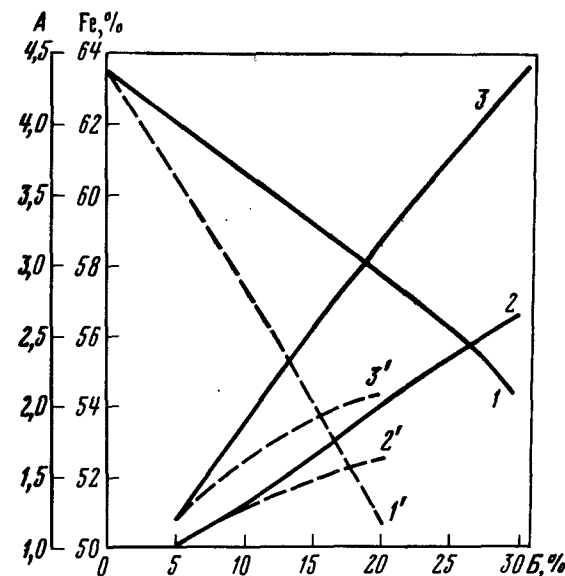


Рис. 6.5. Зависимость содержания Fe в окатышах и их основности A от количества цемента в шихте B

1, 1' — содержание Fe, %; 2, 2' — основность $CaO + MgO/SiO_2 + Al_2O_3$; 3, 3' — основность CaO/SiO_2 ; 1, 2, 3 — ЖЦ; 1', 2', 3' — ПЦК

Более успешными были опыты по получению цементов из смеси железной руды, низкосортного боксита и известняка. Согласно патенту [108] цементный клинкер состоял преимущественно из четырехкальциевого алюмоферрита и содержал 40–50% CaO , 4–12% SiO_2 , 8–21% Al_2O_3 и 13–35% Fe_2O_3 . Результаты промышленных опытов показали, что брикеты из железной руды с добавкой 12% цемента, полученные при давлении прессования 240 кгс/см², через 1 сут выдержки в естественных условиях имели прочность на сжатие 147 кгс/см².

Недавно показано, что железистый цемент на основе четырехкальциевого алюмоферрита с сульфатной добавкой может иметь очень высокую прочность. Клинкер, содержащий 25% двухкальциевого алюмоферрита, 40% четырехкальциевого алюмоферрита, 20% четырехкальциевого триалюмосульфата и 15% сульфата кальция, при водоцементном отношении, равном 0,28–0,30, через 5 сут набрал прочность при сжатии 1137 кгс/см² (в образцах-кубиках 1 × 1 × 1 см) [109].

Львовский и Новочеркасский политехнические институты, а также Воронежский государственный университет проводят исследования по получению и применению для окускования железорудных материалов высокожелезистых быстротвердеющих цементов [110–115]. Клинкер содержит 50–95% двухкальциевого феррита и имеет следующий химический состав, %: 41–56 CaO , 0,1–1,4 SiO_2 , 0,1–6

Al_2O_3 и 31-58 Fe_2O_3 [110, 111]. Для улучшения условий окомкования к высокожелезистому цементу (ВЖЦ) добавляется 0,1-1,0% извести [112, 113]. Предложен также цемент, содержащий восстановленное активное металлическое железо и окислы FeO , Fe_2O_3 , оказывающие каталитическое влияние на процесс гидратации и способствующие быстрому схватыванию и твердению [114]. Предложен и цемент на основе алюмоферритов кальция [115]. Состав ВЖЦ запатентован за рубежом [116].

В 1971 г. институт "Уралмеханобр" выполнил работу по окускованию качканарского титано-магнетитового концентрата с использованием ВЖЦ, полученного из этого же концентрата и известняка. Цемент имел следующий состав, %: 34,5 Fe; 49,5 Fe_2O_3 ; 40,0 CaO; 1,0 MgO; 4,0 SiO_2 и 2,5 Al_2O_3 . Брикеты, содержащие 23,0% ВЖЦ, при упрочнении в нормальных условиях через 7 и 28 сут имели соответственно прочность 43 и 74 кгс/см², а после 6 ч пропарки при 95°C - 50 кгс. Окатыши диаметром 16-18 мм при содержании ВЖЦ 30% через 6 ч пропарки имели прочность только 74 кгс [105].

В целом исследования показали, что вяжущие свойства ВЖЦ выражены слабее, чем у связок портландцементного типа. Это вызвано низкой активностью ВЖЦ, которая составляет всего 150-210 кгс/см² во влажной среде [118] и 320 кгс/см² - на воздухе [119]. Низкое качество ВЖЦ обусловлено невысокой активностью основного его компонента (двухкальциевого феррита). По оценке различных авторов она равна нулю [120], непостоянна [121] или составляет 117-210 кгс/см² [122, 123]. Короткие сроки схватывания (начало 20 мин, конец 60 мин) [111, 112] дополнительно затрудняют использование ВЖЦ при окомковании.

Имеющиеся в настоящее время данные показывают, что применение ВЖЦ не дает ожидаемого эффекта по сравнению с портландцементом. Для получения железорудных окатышей удовлетворительного качества требуется не более 10% портландцементного клинкера и не менее 20% ВЖЦ. Состав компонентов смеси, вес. %:

	Fe	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3
Концентрат	63,5	1,0	2,0	2,5	2,5
ПЦК	4,0	62,5	2,0	22,0	5,0
ЖЦ	34,5	40,0	1,5	4,0	2,5

Однако в этом случае содержание железа в окатышах одинаково или даже ниже при применении ВЖЦ (рис. 6.5), а расходы на высокожелезистую связку существенно превышают стоимость портландцемента.

При равной себестоимости портландцемента и высокожелезистого цемента использование последнего экономически целесообразно при снижении его расхода до уровня, близкого к расходу портландцемента. Однако это, учитывая минералогический состав (вяжущие свойства ВЖЦ), может оказаться принципиально недостижимым.

ЛИТЕРАТУРА

К введению и главе 1

1. Мировой рынок железной руды. - ЭИ Черметинформация, 1970, № 4, с. 1-99.
2. Abrey W.M. - Mining Engineering, 1969, vol. 21, N 2, p. 98-100.
3. Bouscraut M. - Circ. informs. techn. cent. doc. Sider., 1977, vol. 34, p. 831-836.
4. Мухленов И.П. Общая химическая технология. М.: Высшая школа, 1970.
5. Сычев М.М. - ЖПХ, 1970, № 3, с. 528-533.
6. Судакас А.Г. - Цемент, 1975, № 9, с. 20-21.
7. Федоров Н.Ф. - Цемент, 1970, № 10, с. 8-9.
8. Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих. М.: Промстройиздат 1956.
9. Лурье Ю.С. Портландцемент. М.: Госстройиздат, 1959.
10. Довгопол В.И. Использование шлаков черной металлургии. М.: Металлургия, 1969.
11. Александрян И.П. Строительный контроль качества бетона. Л.; М.: Госстройиздат, 1955.
12. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1966; 1973.
13. Гост 10178-76. М.: Изд-во стандартов, 1978.
14. Алексеев Н.С. Изменение качества портландцемента при хранении во влажных условиях. - Труды/Моск. ин-та народн. хоз-ва им. Г.В. Плеханова, 1970, вып. 70, с. 133-137.
15. Schrader R., Schumann H. - Cement Wapno Gips, 1975, N 6, p. 173-177.
16. Ефимова Л., Отсманн Э. Влияние длительного хранения клинкера на на его свойства. - В кн.: Производство и применение силикатных бетонов. Таллин: Кн. изд-во, 1977, с. 30-33.
17. Литвинцева В., Лэетмаа Р., Силлат Л. Влияние продолжительности выдержки клинкера на свойства сырья и газобетона. - В кн.: Производство и применение силикатных бетонов. Таллин: Кн. изд-во, 1977, с. 34-37.
18. Некрасов К.Д. Жароупорный бетон. М.: Госстройиздат, 1957.
19. Сатарин В.И. Быстротвердеющий шлакопортландцемент. М.: Стройиздат, 1970.
20. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н., Гладких К.В. Бетоны и изделия на шлаковых и зольных пементах. М.: Госстройиздат, 1963.
21. Гуревич Б.И., Гудович Л.А. Шлакопортландцемент из гранулированных магнетитово-железистых шлаков медно-никелевого производства. - В кн.: Природное и техногенное сырье Кольского полуострова. Л.: Наука, 1972, с. 80-102.

22. Якубов В.И., Иванов Н.В. О щелочной активизации никелевых шлаков. — Труды/Магнитогорский горно-металлургический ин-т, 1973, № 119, с. 68–78.
23. Косыгин А.Н. Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976–1980 гг.: (Докл. XXV съезду КПСС). М.: Политиздат, 1976
24. Цемент, 1976, № 2, с. 1–3.
25. Олесов Н.А., Кузнецов Б.Б., Егоров Г.Б. — Цемент, 1972, № 3, с. 12–14.
26. Власова М.Т., Юдович Б.Э. — Цемент, 1975, № 4, с. 13–14.
27. Каминский А.Д., Котельников П.М. — Цемент, 1975, № 3, с. 7–8.
28. Осин Б.В. Негашеная известь. М.: Промстройиздат, 1954.
29. Прейскурант № 06–13–01. М.: Изд-во Госкомитета цен при Госплане РСФСР, 1972.
30. Cem. and Eng. News, 1977, vol. 55, N 20, p. 12.
31. Michaelis W. — Tonindustrie Zeitung, 1892, N 16.
32. Lechatelier H. — Compt rend., 1881, vol. 94, N 13.
33. Martin H. — Radex Rundschau, 1969, N 3, p. 563–584.
34. Байков А.А. Собрание трудов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948, т. 5.
35. Ларионова З.М., Гранберг Г.Л. Некоторые исследования гелей при гидратации цементов. — В кн.: Труды Науч.-исслед. ин-та бетона и железобетона. М.: Госстройиздат, 1960, вып. 18, с. 178–183.
36. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
37. Бабушкин В.И., Мчедлов-Петросян О.П. Силикатные водостойкие изделия. Киев: Госстройиздат, 1962.
38. Нехорошев А.В., Сорочкин М.А., Макарычев А.С. Изучение образования квазигидрата окиси кальция при гидратации портландцемента. — ДАН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 411–414.
39. Ребиндер П.А. Предисловие. — В кн.: Бутт Ю.М., Беркович Т.М. Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками. М.: Промстройиздат, 1953.
40. Ребиндер П.А. Физико-химические представления о механизме схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ. — В кн.: Труды совещ. по химии цемента. М.: Госстройиздат, 1956, с. 125–137.
41. Гранковский И.Г., Круглицкий Н.Н. О кинетике твердения минеральных вяжущих веществ. — ДАН СССР, 1970, т. 194, № 1, с. 147–150.
42. Хвостенков С.И. К теории твердения вяжущих веществ. — В кн.: Химия и технология вяжущих веществ. Л.: Наука, 1968, с. 20–35.
43. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Госстройиздат, 1961.
44. Сычев М.М. Некоторые вопросы твердения вяжущих веществ. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1971, № 3, с. 391–401.
45. Капранов В.В. Механизм твердения вяжущих веществ в ранних теориях. — Изв. вузов. Строительство и архитектура, 1975, № 6, с. 60–62.
46. Бобров В.С. — ЖПХ, 1973, № 4, с. 753–757.
47. Заседателев Н.Б., Мамедов Ю.Ф. — Бетон и железобетон, 1970, № 8, с. 34–36.
48. Миронов С.А., Хворостянский В.Ф., Ларионова З.М., Кокеткин А.И. Влияние пропаривания бетона на образование структуры, степень гидратации и фазовый состав цементного камня. — В кн.: Вопросы общей технологии и ускорения твердения бетона. М.: Стройиздат, 1970, с. 56–65 (Труды Науч.-исслед. ин-та бетона и железобетона).
49. Mtschedlov-Petrosian O.P. e.s. — Silicatechik, 1969, vol. 20, N 8, p. 269–270.
50. Мчедлов-Петросян О.П., Брехунец А.Г. и др. — ЖФХ, 1970, № 11, с. 2926–2927.
51. Ямагуши Г., Такемото К., Юшикава Х., Тагаки С. Оценка скорости гидратации цементных соединений и портландцемента при помощи рентгенографического анализа. — В кн.: Труды IV междунар. конгр. по химии цемента. М.: Стройиздат, 1964, с. 368–372.
52. Бобров В.С., Шлепенков А.С. Зависимость скорости гидратации трехкальциевого алюмината от температуры. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1970, № 6, с. 1123–1125.
53. Рабинович Ф.Н., Никитина Л.В. и др. Фазовые переходы и изменения структуры цементного камня из глиноземистого цемента. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1971, № 10, с. 1839–1943.
54. Бобров В.С., Залдат Г.И., Зализовский Е.В. Влияние температуры на гидратацию однокальциевого двуалюмината. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1974, № 12, с. 2187–2190.
55. Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Состав и кинетика новообразований в безобжиговых железорудных окатышах ускоренного твердения. — В кн.: Окучкование железных руд и концентратов. Свердловск: Уралмеханобр, 1976, № 3, с. 136–144.
56. Сорочкин М.А., Шуров А.Ф., Урьев Н.Б. Изучение гидратации трехкальциевого алюмината на поверхности и в объеме образца методом рентгеноструктурного анализа. — ДАН СССР, 1970, т. 193, № 6, с. 1344–1347.
57. Химия цементов/Под ред. Х.Ф.У.Тейлора. М.: Стройиздат, 1969.
58. Бутт Ю.М., Колбасов В.М., Топильский Г.В. Гидратация и твердение четырехкальциевого алумоферрита при пониженных температурах. — Изв. вузов. Строительство и архитектура, 1969, № 11, с. 102–107.
59. Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1963.
60. Журавлев В.Ф., Камушер Е.Д. — ЖПХ, 1947, № 10, с. 919–926.
61. Санжаасурэн Р., Андреева Е.П. — Коллоид. журн., 1971, № 5, с. 730–736.
62. Лукацкая Л.А., Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Скорость реакции гидратации минералов. — Труды/Моск. хим.-технолог. ин-та им. Д.И. Менделеева, 1969, вып. 63, с. 188–190.
63. Саталкин А.В., Комохов П.Г. Высокопрочные автоклавные материалы на основе известково-кремнеземистых вяжущих. Л.; М.: Госстройиздат, 1966.
64. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Лукацкая Л.А. Ускорение твердения цементов при температурах 20–100°C. — В кн.: Труды Междунар. конф. по проблемам ускорения твердения бетона. М.: Стройиздат, 1968, с. 40–50.
65. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И., Смирнова И.А. Механизм действия добавок-ускорителей твердения бетона. — В кн.: Труды Междунар. конф. по проблемам ускорения твердения бетона. М.: Стройиздат, 1968, с. 107–111.
66. Приходченко Н.А., Азелицкая Р.Д., Пономарев И.Ф. Влияние малых добавок электролитов на процессы гидратации и строительные свойства цементов. — Труды/Новочеркасский политехн. ин-т, 1970, № 202, с. 48–52.
67. Jambor J. — Stavebn. Čas., 1973, vol. 21, N 3–5, p. 270–287.

68. Teoreanu I., Mîntean M. – Rev. roum. chim., 1974, vol. 19, N 3, p. 371–372.
69. Ключев А.А., Лепнев Э.Н., Пестов А.А. – ЖПХ, 1974, № 11, с. 2436–2440.
70. Берестнева Т.И., Либерман Г.В., Нейман О.В. Влияние природы катиона на кинетику образования гидрохлоралюмината кальция при различных температурах. – Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1972, № 7, с. 1052–1055.
71. Андреева Е.П., Стукалова Н.П. – Коллоид. журн., 1973, № 3, с. 419–424.
72. Либерман Г.В., Левина Е.А. и др. – ЖПХ, 1977, № 9, с. 1923–1926.
73. Chiocchio G., Collepardi M. – Cem. and Concr. Res., 1974, vol. 4, N 6, p. 861–868.
74. Курбатова И.И., Абрамкина В.Г. Влияние сульфата калия на кинетику пересыщения жидкой фазы и структуру цементных паст в процессе гидратации. – ДАН СССР, 1971, т. 200, № 1, с. 164–167.
75. Миронов С.А. Влияние температуры и добавок на ускорение процессов твердения бетонов. – В кн.: Труды совещания по химии цемента. М.: Госстройиздат, 1956, с. 304–319.
76. Рояк С.М., Курбатова И.И., Абрамкина В.Г. Влияние добавки гипса на кинетику гидратации портландцемента в зависимости от химико-минералогического состава. – Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1973, № 4, с. 613–616.
77. Андреева Е.П., Санжаасурэн Р. – Коллоид. журн., 1977, № 2, с. 227–233.
78. Виноградов В.Н. Сырьевая база промышленности вяжущих веществ СССР. М.: Недра, 1971.
79. Bogos M., Balazs G. – Zem-Kalk Gips, 1971, bd. 60, N 10, S. 473–476.
80. Горчаков Г.И., Мурадов З.Г., Гендин В.Я. и др. О деградации бетона при тепловой обработке. – Изв. вузов. Строительство и архитектура, 1973, № 5, с. 65–69.
81. Никитина Л.В. Влияние повышенных добавок гипса различных модификаций на гидратацию цемента. – В кн.: Труды Науч.-исслед. ин-та бетона и железобетона. М.: Госстройиздат, 1960, вып. 18.
82. Иванов Ф.М., Красовская Т.Г., Солнцева В.Л. Влияние тепло-влажностной обработки на структуру и свойства цементных растворов. – В кн.: Труды Междунар. конф. по проблемам ускорения твердения бетона. М.: Стройиздат, 1968, с. 64–67.
83. Саввина Ю.А., Курбатова И.И. – ЖПХ, 1975, № 11, с. 2406–2411.
84. Никитина Л.В., Ларионова З.М., Лапшина А.И. Условия образования щелочесодержащего гидросульфалюмината кальция в цементном камне. – В кн.: Труды Науч.-исслед. ин-та бетона и железобетона. М.: Госстройиздат, 1975, вып. 17, с. 56–66.
85. Ершов Л.Д., Тимофеева А.С. – Цемент, 1972, № 10, с. 17–18.
86. Розенберг Т.И., Брейтман Э.Д., Грачева О.И. Исследование продуктов взаимодействия нитрата кальция с трехкальциевым алюминатом. – ДАН СССР, 1971, т. 200, № 2, с. 352–354.
87. Веде Е.И., Жаров Е.Ф., Голодникова А.Н. Физико-химические исследования влияния нитрата кальция на процесс взаимодействия шлакопортландцемента с водой. – Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1973, № 8, с. 1234–1237.
88. Комарова Н.И., Бутт Ю.М., Колбасов В.М. Влияние температуры среды и нитрата натрия на гидратацию и твердение трехкальциевого силиката. – Труды/Моск. хим.-технолог. ин-т им. Д.И. Менделеева, 1971, вып. 68, с. 221–224.
89. Pat. № 3427175 (USA).
90. Веде Е.И., Жаров Е.Ф., Нитченко В.С. и др. Изучение влияния $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на свойства шлакопортландцемента при твердении. – Изв. вузов. Строительство и архитектура, 1969, № 8, с. 93–96.
91. Иноземцев Г.П., Ратинов В.Б. – Бетон и железобетон, 1971, № 4, с. 23–24.
92. Tenoutasse N. – Rev. mater. constr. et trav. public, 1970, N 665, p. 98–102.
93. Попко В.Н. К вопросу о влиянии добавки хлористого кальция на прочность цементного камня и состав продуктов гидратации шлакопортландцемента. – Труды/Казанск. инж.-строит. ин-т, 1967, № 8, с. 118–123.
94. Покровская В.Н., Бутт Ю.М., Колбасов В.М., Добронравова Л.А. Изменение состава жидкой фазы при гидратации цемента в различных температурных условиях и в присутствии добавки CaCl_2 . – Труды/Моск. хим.-технолог. ин-т им. Д.И. Менделеева, 1969, вып. 63, с. 172–175.
95. Андреева Е.П., Стукалова Н.П., Бондаренко В.А. – Коллоид. журн., 1973, № 4, с. 615–619.
96. А.с. 232086 (СССР). Способ получения шлакового цемента/В.П. Володько, В.В. Пилипенко. Оpubл. в БИ, 1968, № 36.
97. Пухальский Г.В., Носенко Т.Ф. – Строительные материалы, 1970, № 3, с. 29–30.
98. Дворкин Л.И., Заболотский Е.З., Дымчук А.П. – Цемент, 1970, № 10, с. 17–18.
99. А.с. 290001 (СССР). Способ приготовления цементного раствора/Ш.М. Рахимбаев, С.М. Баш. Оpubл. в БИ, 1971, № 2.
100. Kacher K.P., Srivastava R.S. – Chem. Ind. India, 1970, vol. 21, N 8, p. 725.
101. Pat. 3495997 (USA).
102. Pat. 50112 (Poland).
103. А.с. 12685 (Bulgar).
104. Steg. A. – Baustoffindustrie, 1969, bd. 12, N 12, S. 419–420.
105. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1968.
106. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1968.
107. Розенфельд Л.М. Автоклавный пеношлакобетон. М.: Госстройиздат, 1957.
108. Michaelis. – Tonindustrie-Zeitung, 1911, N 59, S. 727.
109. Хинт И.А. Основы производства силикалитных изделий. Л.; М.: Госстройиздат, 1962.
110. Волженский А.В. Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах. – В кн.: Сообщ. Ин-та строительной техники Академии архитектуры СССР, 1944, вып. 15.
111. Полак А.Ф. Правило последовательности возникновения устойчивых фаз при гидратации вяжущих веществ. – В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966, с. 265–267.
112. Мчедлов-Петросян О.П., Дубницкий В.Ю., Чернявский В.Л. Термодинамическое исследование систем $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 253–373°K. – ДАН СССР, 1972, т. 206, № 2, с. 418–420.

113. Мчедлов-Петросян О.П., Савенков В.В., Чернявский В.Л. Влияние концентрации водородных ионов на растворимость гидросиликатов кальция. — ДАН СССР, 1973, т. 210, № 3, с. 653-654.
114. Мчедлов-Петросян О.П., Чернявский В.Л. — ЖФХ, 1970, № 11, с. 2941-2942.
115. Гринева М.К., Бутт Ю.М. и др. Фазовые равновесия в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. — Труды/Моск. хим.-технолог. ин-т им. Д.И. Менделеева, 1969, вып. 63, с. 218-222.
116. Бернал Дж. Структуры продуктов гидратации цементов. — В кн.: Физическая химия силикатов. М.: ИЛ, 1956, с. 78-101.
117. Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Исследование новообразований в безобжиговых железорудных окатышах нормального твердения. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1976, № 5, с. 931-935.
118. Gutteridge W.A., Parrot L.I. — Cem. and Concr. Res., 1976, vol. 6, N 3, p. 357-366.
119. Asano Shunkichi. — J. Ceram. Soc. Jap., 1971, vol. 79, N 913, p. 303-311.
120. Baird T., Cairns-Smith A.G., Shell D.S. — J. Colloid Interface Sci., 1975, vol. 50, N 2, p. 387-391.
121. Сорочкин М.А., Шуров А.Ф. и др. — ЖПХ, 1975, № 5, с. 990-993.
122. Sauman Z., Lach V. — Cem. and Concr. Res., 1972, vol. 2, N 4, p. 435.
123. Ларионова З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона. М.: Стройиздат, 1970.
124. Рояк С.М., Кудрявцев А.Б. и др. — ЖПХ, 1974, № 2, с. 257-261.
125. Кондрашенков А.А., Жигун И.Г. Фазовые превращения при нагревании некоторых гидроалюминатов кальция. — Труды/Уральский науч.-исслед. и проект. ин-т строит. матер., 1974, вып. 2, с. 87-100.
126. Кондрашенков А.А., Жигун И.Г. Исследование фазовых превращений при гидратации шестиводного трехкальциевого алюмината. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1974, № 9, с. 1704-1708.
127. Пушнякова В.А., Коцупало Н.П., Бергер А.С. — ЖПХ, 1975, № 7, с. 1438-1432.
128. Asano Shunkichi. — J. Ceram. Soc. Jap., 1971, vol. 79, N 914, p. 357-364.
129. Breval Else. — Scand. J. Met., 1977, vol. 6, N 1, p. 21.
130. Skoblinskaya N.N., Krasilnikov K.G. — Cem. and Concr. Res., 1975, vol. 5, N 4, p. 381-393.
131. Казанский В.М. О связи воды с некоторыми компонентами цементного камня. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1971, № 2, с. 275-278.
132. Mehta P.K. — J. Amer. Ceram. Soc., 1972, vol. 55, N 1, p. 55-56.
133. Горелова И.Л., Любимова Т.Ю. Исследование структурообразования в концентрированных водных суспензиях четырехкальциевого алумоферрита. — ДАН СССР, 1971, т. 199, № 4, с. 883-885.
134. Топильский Г.В., Колбасов В.М., Бутт Ю.М. — ЖПХ, 1971, № 8, с. 1745-1749.
135. Мчедлов-Петросян О.П., Угинчус Д.А. Изменение удельной поверхности цементного камня в различных условиях. — В кн.: Труды V Междунар. конгр. по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973, с. 275-276.
136. Kawamura Mitsunori. — Cem. and Concr. Res., 1972, vol. 2, N 5, p. 507-520.
137. Данюшевский В.С., Джабаров К.А. Три вида пор в цементном камне. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1974, № 2, с. 354-357.
138. Feldman R.F. — Cem. and Concr. Res., 1973, vol. 3, N 6, p. 777-790.
139. Шуров А.Ф., Ершова Т.А. — ЖПХ, 1977, № 7, с. 1493-1499.
140. Джабаров К.А. Комплексное исследование поровой структуры цементного камня. — Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1974, № 7, с. 1106-1107.
141. Данюшевский В.С., Джабаров К.А. Микроструктура вяжущих веществ гидротермального твердения. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1977, № 7, с. 1289-1292.
142. Ludwig U., Krogbeumker G. — Forschungsber. Landes nordrhein Westfalen, 1973, N 2330. 84 S.
143. Козырева Н.А., Бутт Ю.М., Колбасов В.М. Электронно-микроскопические исследования кинетики кристаллообразования при гидратации C_3A в системе $\text{C}_3\text{S-C}_2\text{S-C}_3\text{A-C}_4\text{AF-C}_8\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$. — Труды/Моск. хим.-технолог. ин-т им. Д.И. Менделеева, 1971, № 68, с. 197-200.
144. Урьев Н.Б., Ребиндер П.А. Основные стадии образования и разрушения коагуляционных структур и их роль в оптимизации технологических процессов в структурированных дисперсных системах. — ДАН СССР, 1972, т. 205, № 5, с. 1164-1167.
145. Ваганов В.П., Амелина Е.А. и др. — Коллоид. журн., 1974, № 4, с. 436-441.
146. Амелина Е.А., Парфенова А.М. и др. Изучение формирования кристаллизационных контактов, возникающих при смешивании кристаллических порошков. — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 2, с. 381-384.
147. Миронов С.А., Ларионова З.М., Гарашин В.Р. — Цемент, 1974, № 4, с. 18-21.
148. Окороков С.Д. Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента. М.; Л.: Стройиздат Наркомстроя, 1945.
149. Révay Miklós. — Tonind Ztg., 1973, vol. 97, N 8, p. 208-211 (цит. по РЖ. Химия, 1974, № 3, M276).
150. Бутт Ю.М., Данюшевский В.С., Рогозкина Т.И. Характеристика искусственного камня из гидросульфалюмината кальция. — Труды/Моск. хим.-технолог. ин-т им. Д.И. Менделеева, 1971, № 68, с. 230-233.
151. Терехович С.В., Гончаров В.Н., Кацнепольский И.С. О механизме карбонизации клинкерных минералов и их смесей с гидравлическими добавками на ранней стадии твердения. — В кн.: Влияние газовой среды на химические реакции в производстве силикатных изделий Вильнюс: ВНИИтеплоизоляция, 1974, с. 124-125.
152. Сорочкин М.А., Шуров А.Ф. и др. — ЖПХ, 1975, № 5, с. 990-993.

К главе 2

1. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. М.: Metallurgia, 1966.
2. Ким Ри Тхэк и др. Исследование процесса образования окатышей. — Кисулъ Квахвак, 1961, т. 5, № 4, с. 39-53: Пер. с корейск. М.: ВИНТИ, пер. № 42453/4, 1964.
3. Семик И.П. — Советская металлургия, 1936, № 10, с. 7-11.
4. Barczuk B. — Rudy Zelaza, 1968, vol. 12, N 3-4, p. 3-14.
5. Витюгин В.М. Исследование процесса гранулирования окатышами с учетом свойств комкуемых дисперсий. Томск: Политехнический ин-т, 1975.

6. Rumpf H. - Staub., 1959, bd. 19, N 5, p. 150-160.
7. Воюцкий С.С., Зайончковский А.Д., Рубина С.И. К вопросу о причинах гранулирования порошковых тел. - ДАН СССР. 1951, т. 78, № 2, с. 307-310.
8. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1968.
9. Ильин Б.В. Природа адсорбционных сил. М.: Гостехтеоретиздат, 1952.
10. Зисман Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики. М.: Физматгиз, 1969.
11. Ручкин И.Е., Хохлов Д.Г., Нагирняк Ф.И. Физические основы спекания. Труды/Уралмеханобр, 1965, № 12, с. 387-401.
12. Лотош В.Е. Технологические особенности ускоренного твердения безобжиговых окатышей в воздушно-влажностной среде. - В кн.: Окисление железных руд и концентратов. Свердловск: Уралмеханобр, 1973, № 1, с. 98-106.
13. Окунев А.И., Лотош В.Е. - Цветные металлы, 1966, № 5, с. 53-57.
14. Лотош В.Е., Дерябин Ю.А., Попель С.И., Петров В.В. Сцепление частиц рудно-цементной шихты в начальный период твердения. - Изв. вузов. Черн. металлургия, 1978, № 3, с. 9-11.
15. Попель С.И., Дерябин Ю.А., Дерябин В.А., Дерябин А.А. Сцепление твердых частиц жидкими манжетами. - В кн.: Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками. Л.: Всес. гос. ин-т науч.-исслед. и проектных работ огнеупорной промышленности и Восточный НИПИ огнеупорной промышленности, 1973, вып. 14, с. 3-18.
16. Svensson J. - Steel Times, 1969, vol. 197, N 5, p. 362-364.
17. Kihlstedt P.G. - Tekhist Tidskrift, 1968, N 45, p. 918-919.
18. Kihlstedt P.G. Agglomeration of Iron Ore Concentrates into Cold-Bound Balls. - В кн.: IX Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых. Прага, 1970, с. 307-318.
19. Лотош В.Е. Гранулометрический состав шихты с наименьшей порозностью. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1974, № 10, с. 26-29.
20. Kudriawzeva N.L., Chodakow G.S. - Silicatechnik, 1973, vol. 24, N 2, p. 63-64.
21. Савинкина М.А., Логвиненко А.Т. Механическая активация силикатных вяжущих материалов. - Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, вып. 6, № 14, с. 141-144.
22. Ушаков К.И., Фельман Р.И. и др. - Бюл. Цветметинформации. Цветная металлургия, 1976, № 2, с. 29-32.
23. Лотош В.Е. - Сталь, 1973, № 6, с. 485-487.
24. Окунев А.И., Лотош В.Е., Гагарин Э.С. - Бюл. Цветметинформации. Цветная металлургия, 1966, № 21, с. 32-33.
25. Использование фосфорита в процессе грануляции/А.И. Окунев, В.Е. Лотош; Ин-т металлургии УНЦ. Свердловск, 1974. 13 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 18.07.74, № 1997-74 деп.
26. Любимова Т.Ю., Ребиндер П.А. Исследование кристаллизационной структуры твердеющих минеральных вяжущих веществ в зоне контакта с заполнителями методами сканирующей электронной и оптической микроскопии. - ДАН СССР, 1971, т. 201, № 5, с. 1167-1169.
27. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. - Цемент, 1972, № 5, с. 13-14.
28. Любимова Т.Ю., Нисневич М.Л., Левкова Н.С., Михайлов Н.В. - Коллоид. журн., 1972, № 6, с. 868-877.
29. Javelas R., Maso J.G. et al. - Cem. and Concr. Res., 1975, vol. 4, N 5, p. 285-293.
30. Бабаев Ш.Т., Юсуфов И.М., Михайлов Н.В. - Коллоид. журн., 1975, № 6, с. 1035-1039.
31. Soroka I., Stern N. - Cem. and Concr. Res., 1976, vol. 6, N 3, p. 367-376.
32. Любимова Т.Ю. Особенности кристаллизационного твердения минеральных вяжущих веществ в зоне контакта с различными твердыми фазами (заполнителями). - В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966, с. 268-280.
33. Есипова Л.Н., Михайлов Н.В. Исследование взаимодействия структурированных (контактных зон) оболочек, образующихся на поверхности зерен наполнителя при твердении цемента, методом профилограмм. - ДАН СССР, 1970, т. 192, № 4, с. 853-855.
34. А.С. 539973 (СССР). Способ производства окатышей на цементной связке/В.Е. Лотош, В.Д. Стебляк. Опубл. в БИ, 1976, № 47.
35. Ушаков К.И., Блинова Л.А., Волинская И.А. - Цветные металлы, 1962, № 4, с. 12-21.
36. Дерябин В.А., Попель С.И. Термодинамическое определение сил, стягивающих частицы жидкой прослойкой. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1975, № 4, с. 22-26.
37. Исаев Е.А., Гречкин А.Ю. О расчете сил сцепления двух частиц под влиянием жидкостной прослойки между ними. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1977, № 11, с. 51-54.
38. Лотош В.Е., Ефимов А.Л. - Сталь, 1973, № 3, с. 204-206.
39. Лукьянова О.И., Варламов В.П., Ребиндер П.А. Об условиях образования контактных зон в дисперсных структурах некоторых гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. - ДАН СССР, 1970, т. 192, № 6, с. 1303-1306.
40. Györgi M.A. - Magyar Kemikusok Lapja, 1955, vol. 10, N 3, p. 70.
41. Хинт И.А. Основы производства силикатных изделий. Л.; М.: Госстройиздат, 1962.
42. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пиromеталлургических процессов. Ч. 1. Свердловск: Госметаллургиздат, 1962.
43. Пьячев В.А., Кокнаев Н.Ф. и др. Влияние дисперсности цемента на его активность в зависимости от минералогического состава. - Труды/Уральский политехнический ин-т, 1974. № 223, с. 76-80.
44. Кудрявцева Н.Л., Любимова Т.Ю., Ходаков Г.С., Михайлов Н.В. Влияние степени измельчения цемента на его структурообразующие свойства. - В кн.: Труды Всесоюз. конф. по физ.-хим. механике дисперсных материалов. Минск: Научный совет АН СССР по физ.-хим. механике и коллоидной химии; Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1971, т. 3, с. 176-185.
45. Методы упрочнения окатышей на цементных связках гидратационного твердения/В.Е. Лотош, А.Г. Жунев, Е.В. Златин, А.В. Смородинников, А.М. Комлев. - Обзорная информация Черметинформация, 1974. Сер. 3, вып. 6, с. 1-20.
46. Охотин В.В. Лабораторные опыты по составлению дорожных грунто-вых смесей по принципу наименьшей пористости. М.: Транспечать НКПС, 1929.
47. Охотин В.В. Грунтоведение. Л.: Военно-транспортная академия, 1940.
48. Иванов Н.И., Охотин В.В. Дорожное почвоведение и механика грунтов. Л.: Гострансиздат, 1934.
49. Бережной А.С. - Огнеупоры, 1954, № 7, с. 305-314.
50. Hassler B., Kihlstedt P.G. - Aufbereit - Techn., 1973, bd. 47, N 12, S. 811-817.
51. Thanning G. - Jernkontor. ann., 1971, vol. 155, N 2, p. 47-92.
52. Веде Е.И., Жаров Е.Ф. и др. - Цемент, 1975, № 11, с. 19-20.

53. Моргулис М.Л., Петров К.Г. – Строительные материалы, 1970, № 2, с. 8–10.
54. Грибова Л.В., Сахаров А.И. – ЖФХ, 1969, № 4, с. 1059–1061.
55. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Госстройиздат, 1961.
56. Бутт Ю.М., Воробьева А.М., Мамонтов В.Н. О гранулометрии и форме зерен песка при измельчении в лабораторных мельницах. – В кн.: Труды Всесоюз. ин-та строительных материалов и конструкций. М.: Стройиздат, 1969, № 16, с. 28–36.

К главе 3

1. Юзбашев Л. – Горный журн., 1901, т. 2, № 6, с. 257–288.
2. Petersen W., Wawroschek S. – Stahl und Eisen, 1959, N 19, S. 1334–1344.
3. Pat. 1438622 (France).
4. Pat. 43-29863 (Japan).
5. Pat. 2081160 (France).
6. Pat. 928084 (England).
7. Pat. 226608 (Sweden).
8. Pat. 1583199 (GFR).
9. Pat. 119686 (Norway).
10. Pat. 3490895 и 3567428 (USA).
11. Пат. 435616 (СССР). Способ безобжигового упрочнения окатышей/ К.И.В. Свенссон. Оpubл. в БИ, 1974, № 25.
12. Новый способ получения окатышей концентрата железной руды. – Горный журн., 1969, № 7, с. 75.
13. Skilling's S. – Mining Review, 1968, vol. 57, N 1, p. 8–10.
14. Kihlstedt P.G. – Teknisk tidskrift, 1968, N 45, p. 918.
15. Svensson J. – Steel Times, 1969, vol. 197, N 5, p. 362–364.
16. Metall Bull., 1968, N 5304, p. 23.
17. Kihlstedt P.G. Agglomeration of Iron Ore Concentrates into Cold-Bound Balls. – В кн.: IX Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых. Прага, 1970, с. 307–318.
18. Svensson J. – Transactions of SME, March, 1970, vol. 247, p. 27–31.
19. Linder R.K., Lindberg T., Tollsten A. Testing of experimental Grangecold – bonded pellets. Grangesberg Ore News, Granges, 1970, December, S. 1–52.
20. Linder R., Thulin D. – Aufbereit – Techn, 1973, bd. 14, N 12, S. 799–802.
21. Doškar L. – Rudy, 1972, t. 20, N 1, S. 8–13.
22. Jon R., Roux J. Les boulettes Grangesberg: Procédé de fabrication et propriétés métallurgiques. – Centre de documentation siderurgie, 1974, vol. 31, november, p. 2185–2205.
23. Лотош В.Е. Технологические особенности ускоренного твердения безобжиговых окатышей в воздушно-влажностной среде. – В кн.: Окускование железных руд и концентратов. Свердловск: Уралмеханобр, 1973, № 1, с. 98–106.
24. Can D. – Cem. Technol., 1971, vol. 2, N 1, p. 15–17; 20–24.
25. Лотош В.Е., Ефимов А.Л. – Сталь, 1973, № 3, с. 204–206.
26. Лотош В.Е., Жунев А.Г. Влияние добавок и температуры сушки на безобжиговое упрочнение окатышей с цементной связкой. – В кн.: Окускование железных руд и концентратов. Свердловск: Уралмеханобр, 1977, № 2, с. 163–172.
27. А.с. 393304 (СССР). Способ производства самотвердеющих окатышей и брикетов/В.Е. Лотош. Оpubл. в БИ, 1973, № 33.

28. Хоэнштайн П., Ваплер Г.К. – Черные металлы, 1970, № 21, с. 33–35.
29. Еремеева К.Н., Мещерякова Н.И., Гарина И.М., Жак Р.М. – Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1970, № 23, с. 8–16.
30. George H.D., Boardman E.B. – Iron and Steel Eng., 1973, vol. 50, N 11, p. 60–64.
31. Stahle und Eisen, 1979, B. 99, N 12, S. 657.
32. Pat. 51-39164 (Japan).
33. Pat. 52-17483 (Japan).
34. Заявки 2266671 (France), 2514756 (GFR).
35. Лотош В.Е. – Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1975, № 4, с. 29–30.
36. Pat. 43-29688 (Japan).
37. Чернышев А.М., Малышева Т.Я. и др. Исследование прочности безобжиговых окатышей, упрочненных методом гидратационного твердения, в процессе их нагрева и восстановления. – В кн.: Восстановительно-тепловая обработка железорудного и марганцевого сырья. М.: Наука, 1974, с. 32–35.
38. Pat. 2233133 (GFR).
39. Pat. 3925069 (USA), Pat 1445792 (England).
40. Le procede de bouletage Grangecold. – Rev. Metal, 1976, vol. 73, N 9, p. 621–624.
41. Петров А.В., Воскеричан Н.В. и др. Исследование и выбор оптимальных параметров окатыывания марганцевых шихт. – В кн.: Марганец. Добыча, обогащение и переработка. Тбилиси: Мешниереба, 1975, № 3 (44), с. 28–39.
42. Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Исследование новообразований в безобжиговых железорудных окатышах нормального твердения. – Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1976, № 5, с. 931–936.
43. Методы исследования цементного камня/Под ред. З.М. Ларионовой. М.: Стройиздат, 1970.
44. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Госстройиздат, 1961.
45. Волженский Л.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1973.
46. Дражилов Л.А., Латков К.Ю. Поведение железорудных окатышей при нагреве и восстановлении. – В кн.: Сб. трудов ин-та Механобрчермет. М.: Металлургия, 1970, № 14, с. 20–31.
47. Логинов В.И., Парфенов А.И., Колесник И.Л. и др. – Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1973, № 2, с. 31–33.
48. Fredriksson H., Svensson J. – Scand. Journ. of Metallurgy, 1974, vol. 3, N 5, p. 185–192.
49. Лотош В.Е., Жунев А.Г. Безобжиговое окускование шламов Челябинского металлургического завода. – В кн.: Окускование железных руд и концентратов. Свердловск: Уралмеханобр, 1977, № 4, с. 93–100.
50. Гольдерман Г.Д., Барская И.С. и др. – Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1974, № 18, с. 18–46.

К главе 4

1. А.с. 339583 (СССР). Способ производства самотвердеющих окатышей и брикетов/В.Е. Лотош, В.А. Обанин. Оpubл. в БИ, 1972, № 17.
2. Pat. 4049435 (USA).

3. А.с. 605847 (СССР). Способ производства самотвердеющих окатышей и брикетов/Стебляк В.Д., Лотош В.Е. Оpubл. в БИ, 1978, № 17.
4. Методы упрочнения окатышей на цементных связках гидратационного твердения/В.Е. Лотош, А.Г. Жунев, Е.В. Златин, А.В. Смородинников, А.М. Комлев. — Обзорная информация Черметинформации, 1974. Сер. 3, вып. 6, с. 1-20.
5. Амелина Е.А., Парфенова А.М. и др. Изучение формирования кристаллизационных контактов, возникающих при смешивании кристаллических порошков. — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 2, с. 381-384.
6. Некрасов К.Д., Жуков В.В., Гуляев В.Ф. Тяжелый бетон в условиях повышенных температур. М.: Стройиздат, 1972.
7. А.с. 539974 (СССР). Устройство для безобжигового упрочнения окатышей/В.М. Озеров, В.Е. Лотош, А.А. Голубева, В.С. Дмитриевский. Оpubл. в БИ, 1976, № 47.
8. А.с. 539969 (СССР). Способ десульфурации железорудных материалов/В.И. Савинкова, В.Е. Лотош, А.Г. Жунев, Т.В. Ефремова, В.В. Червоткин. Оpubл. в БИ, 1976, № 47.
9. А.с. 414307 (СССР). Безобжиговый способ окускования железорудных материалов/Н.А. Ярхо, В.С. Дмитриевский и др. Оpubл. в БИ, 1974, № 5.
10. Клименко З.Г., Тихонов В.А. и др. Использование высокожелезистого цемента для окускования железорудных концентратов. — Вестн. Львовского политехн. ин-та, 1975, № 95, с. 98-100.
11. Клименко З.Г., Петровсько Н.И., Федунь Б.В. Специальные цементы для окускования металлургического сырья. — Вестн. Львовского политехн. ин-та, 1977, № 111, с. 48-50.
12. Заявка 2308688 (France).
13. А.с. 554303 (СССР). Способ производства безобжиговых железорудных окускованных материалов/В.Г. Каменский, И.М. Ляшкевич, Л.Г. Черная, В.С. Дмитриевский. Оpubл. в БИ, 1977, № 14.
14. Каменский В.Г., Ляшкевич И.М., Черная Л.Г., Дмитриевский В.С. Термообработка и упрочнение железорудных окатышей на цементной связке в электромагнитном поле. — В кн.: Массотеплоперенос в капиллярно-пористых строительных материалах. Минск: ИТМО АН БССР, 1977, с. 3-13.
15. Лотош В.Е. Технологические особенности ускоренного твердения безобжиговых окатышей в воздушно-влажностной среде. — В кн.: Окускование железных руд и концентратов. Свердловск: Уралмеханобр, 1973, № 1, с. 98-106.
16. Лотош В.Е., Жунев А.Г. Влияние добавок и температуры сушки на безобжиговое упрочнение окатышей с цементной связкой. — В кн.: Окускование железных руд и концентратов. Свердловск: Уралмеханобр, 1975, № 2, с. 163-172.
17. Лотош В.Е. — Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1975, № 4, с. 29-30.
18. Лотош В.Е., Ефимов А.Л. — Сталь, 1973, № 3, с. 204-206.
19. А.с. 560920 (СССР). Способ упрочнения безобжиговых окатышей/М.М. Завьялов, Г.П. Харитиди, Э.С. Гагари, А.И. Окунев, В.Е. Лотош и др. Оpubл. в БИ, 1977, № 21.
20. Базилевич С.В. — Металлург, 1973, № 11, с. 10-11.
21. Копырин И.А., Лукин П.Г., Мещерякова Н.И. — Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1975, № 13, с. 24-29.

22. Леонтьева Т.Г., Витюгин В.М. Влияние состава железорудной шихты на количество воздуха, зашлепленного в сырых окатышах. — Изв. Томского политехн. ин-та, 1970, т. 85, с. 139-140.
23. Сычев М.М., Сазонов А.М., Шибалло В.Г. Состояние воды в цементных пастах. — В кн.: Нестроительные вяжущие вещества. Л.: Ленингр. технолог. ин-т им. Ленсовета, 1975, с. 84-87.
24. Физико-химическое исследование гидрооксихлоридов магния/В.Е. Маркова; Редкол. ЖФХ АН СССР. М., 1973. 19 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 3.03.73, № 5346-73 деп.
25. А.с. 551247 (СССР). Способ подготовки фосфорного сырья к возгонке фосфора/А.В. Смородинников, В.Е. Лотош, А.Г. Жунев. Оpubл. в БИ, 1977, № 11.
26. Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Состав и кинетика новообразований в безобжиговых железорудных окатышах ускоренного твердения. — В кн.: Окускование железных руд и концентратов. Свердловск: Уралмеханобр, 1976, № 3, с. 136-144.
27. Лотош В.Е., Жунев А.Г. — Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1975, № 20, с. 36-38.
28. Технический прогресс в черной металлургии стран — членов СЭВ и СФРЮ. — Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1973, № 13, с. 8-32.
29. Возжаев А.С., Еремин Н.Я., Коротич В.И. — Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1976, № 8, с. 24-25.
30. Кудинов Д.З., Козлов А.В., Лазарев Б.Л., Шаврин С.В. — Металлург, 1975, № 1, с. 9-12.
31. Доменная плавка безобжиговых окатышей на цементной связке/В.Е. Лотош, Б.М. Герман, В.М. Попов, В.Ф. Фаттихов, Н.И. Овсянников, А.А. Чесноков, Б.В. Качула, Е.И. Лейсов, М.Г. Губайбуллин. — ЭИ Черметинформации. Сер. 4, 1977, вып. 2, с. 1-11.

К главе 5

1. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Госстройиздат, 1961.
2. Хинт И.А. Основы производства силикатных изделий. Л.; М.: Госстройиздат, 1962.
3. Саталкин А.В., Комохов П.Г. Высокопрочные автоклавные материалы на основе известково-кремнеземистых вяжущих. Л.; М.: Госстройиздат, 1966.
4. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н., Гладких К.В. Бетоны и изделия на шлаковых и зольных цементах. М.: Госстройиздат, 1963.
5. Нестеренко В.В. Обработка строительных материалов парогазовой смесью. — В кн.: Строительные материалы из попутных продуктов промышленности. Л.: Ленингр. инж.-строит. ин-т, 1976, № 1, с. 30-36.
6. Stahl und Eisen, 1908, N 3, S. 10, 34.
7. Richards T.W. — Bul. The Aime, 1912, may, p. 545.
8. Brisker F.E. — Stahl und Eisen, 1914, N 10, S. 11.
9. Тюренков Н.Г. Брикетирование руд. Свердловск; М.: Госметаллургиздат, 1948.
10. Pat. 111043 (Germany).
11. Абрамов В.С., Браун Д.А. — Домез, 1934, № 4, с. 21-32.
12. Ушаков К.И., Блинова Л.А., Волынская М.А. — Цветные металлы, 1962, № 4, с. 12-21.

13. Смирнов В.И. *Металлургия меди, никели и кобальта*. М.: *Металлургия*, 1964, ч. 1.
14. Ушаков К.И., Фельман Р.И. и др. - Бюл. *Цветметинформации*. Цветная металлургия, 1976, № 2, с. 29-32.
15. Ушаков К.И., Фельман Р.И. и др. К вопросу о бракетировании шихты для восстановительно-сульфидирующей шахтной плавки окисленных никелевых руд. - В кн.: Труды ин-та Гинцветмет. М.: *Металлургия*, 1974, № 37, с. 36-49.
16. Пат. 382299 (СССР). Способ получения окатышей из рудных материалов/П.Г. Килстедт. Оpubл. в БИ, 1973, № 22.
17. Pat. 1256275 (England).
18. Pat. 3825638 (USA).
19. Kihlstedt P.G. - *Jernkontorets annaler*, 1969, vol. 53, N 6, p. 373-393.
20. Thanning G. - *Jernkontorets annaler*, 1971, vol. 155, N 2, p. 47-92.
21. Thanning G. - *Jernkontorets annaler*, 1967, vol. 151, N 10-11, p. 705-748.
22. Тенинг Г. Лабораторные испытания восстановительных свойств безобжиговых окатышей. - В кн.: Докл. на 4-м Междунар. конгр. доменщиков. Острава, 1970, с. 145-158 (пер. Всесоюз. торг. палаты, Свердловское отд., 1971, № 639).
23. ЭИ Черметинформации по зарубежной черной металлургии, 1975, № 81-И.
24. Doughty F.I.S., Santab M.A. - *Bergsmannen*, 1975, N 8, p. 230-232.
25. Производство окатышей из хромовых руд безобжиговым способом. - Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1976, № 17, с. 61.
26. Автоклавный метод упрочнения железорудных окатышей. - Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1974, № 17, с. 62-63.
27. Hassler B., Kihlstedt P.G. - *Aufbereit-Techn.*, 1973, t. 4, N 12, S. 811-817.
28. Безобжиговая агрегация железорудных концентратов. - ЭИ ВИНТИ. Черная металлургия, 1971, № 34, с. 7-10.
29. Doughty F.I.S. - *Iron and Steel Inst.*, 1975, vol. 48, N 6, p. 443-445.
30. Окунев А.И., Лотош В.Е. - *Цветные металлы*, 1966, № 5, с. 53-57.
31. Hassler B. - *Stahl und Eisen*, 1975, Bd. 95, N 16, p. 725-733.
32. Pat. 3235371 (USA).
33. Goksel A., Volin E. *Society of Mining Eng. of Aime. Preprint*, number 68-B-332.
34. Pat. 3214263 (USA).
35. Pat. 3895088 (USA).
36. Pat. 3770416 (USA).
37. Производство безобжиговых окатышей из отходов металлургического производства. - Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1976, № 5, с. 55-56.
38. А.с. 212276 (СССР). Способ получения офлюсованных и неофлюсованных окатышей/Н.А. Ярхо, В.С. Дмитриевский и др. Оpubл. в БИ, 1971, № 33.
39. Pat. 348647 (Sweden).
40. Pat. 2111710 (France).
41. Дмитриевский В.С., Озеров В.М. - *Горный журн.*, 1969, № 5, с. 62-63.
42. Озеров В.М., Дмитриевский В.С., Голубева А.А. и др. Опыт-но-промышленная установка для безобжигового окускования рудных материалов на комбинате КМАруда. - Обзор. информ. Черметинформации. Сер. 3, 1970, № 3, с. 52-58.

43. Мовсесян М.М., Дмитриевский В.С. - Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1972, № 15, с. 18-20.
44. Дмитриевский В.С., Анохина Н.Г. и др. - Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1970, № 13, с. 26-27.
45. Кузьменко Л.С., Дмитриевский В.С. - Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1971, № 17, с. 31-33.
46. А.с. 507541 (СССР). Способ гидротермальной обработки минеральных материалов/Я.М. Белкин, А.А. Голубева и др. Оpubл. в БИ, 1976, № 11.
47. Пат. 3730503 (USA).
48. Тихонов В.А., Клименко З.Г., Дмитриевский В.С. и др. - *Сталь*, 1973, № 6, с. 494-495.
49. Лотош В.Е., Меламуд С.Г. Исследование новообразований в безобжиговых железорудных окатышах нормального твердения. - Изв. АН СССР. Неорган. мат., 1976, № 5, с. 931-935.
50. Манчинский В.Г., Ярхо Н.А. и др. - Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1971, № 6, с. 28-32.
51. Манчинский В.Г., Шкодин К.К. и др. - *Сталь*, 1972, № 9, с. 777-780.
52. Плаченев Т.Г. - *ЖПХ*, 1955, № 3, с. 245-253.
53. Манчинский В.Г., Шкодин К.К. Обзор развития и современного состояния кинетики восстановительных процессов. - В кн.: Доменный процесс по новейшим исследованиям. М.: *Металлургиздат*, 1963, с. 152-166.
54. Шкодин К.К. Кинетика восстановления агломератов. - Труды ЛПИ, 1964, № 225, с. 54-101.
55. Похваснев А.Н., Спектор А.Н., Ярхо Е.Н. Металлургические свойства железорудных окатышей, упрочненных безобжиговыми способами. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1965, № 3, с. 29-35.
56. Якубянгер Н.М., Манчинский В.Г., Дмитриевский В.С. Металлургические свойства автоклавированных окатышей с различным содержанием углерода. - Труды/Магнитогорский горно-металлург. ин-т, 1974, вып. 8, с. 15-24.
57. Кудинов Д.З., Козлов А.В., Лазарев Б.Л., Шаврин С.В. - *Металлург*, 1975, № 1, с. 9-12.
58. Лотош В.Е., Жунев А.Г., Златин Е.В. и др. Методы упрочнения окатышей на цементных связках гидратационного твердения. - Обзор. информ. Черметинформации. Сер. 3, 1974, № 6, с. 1-20.

К главе 6

1. Малова Н.М. - Бюл. Цветметинформации. Цветная металлургия, 1957, № 16, с. 24-25.
2. Pat. 3482964 (USA).
3. Auzies J. - *Revue de metallurgie*, 1912, p. 35-36.
4. Физико-химические исследования гидрооксихлоридов магния/С.А. Маркова; Редкол. ЖФХ АН СССР. М., 1973. 19 с. Рукопись деп. в ВИНТИ. 3.01.73, № 3346-73 деп.
5. Воронов Ф.Д., Бигеев А.М. и др. - *Сталь*, 1964, № 3, с. 214-216.
6. Долганин Н.М., Корнеев В.И., Зозули П.В., Сычев М.М. - В кн.: Автомобильные дороги. Хабаровск: Кн. изд-во, 1974, с. 189-191.

7. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1973.
8. Соловьева Е.С., Смирнов Б.И., Сегалова Е.Е. О кинетике развития кристаллизационных структур твердения на примере гидратационного индивидуального вяжущего вещества — магнезального цемента. — В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 235-238.
9. Журн. Русского металлург. об-ва, 1912, № 1, ч. II, с. 23-24.
10. Тюренок Н.Г. Брикетирование руд. Свердловск; М.: Госметаллургиздат, 1948.
11. Stahl und Eisen, 1912, bd. 15, S. 264-267.
12. Pat. 115677 (USSR).
13. Долганов Н.М., Сычев М.М., Корнев В.И., Зозуля П.В. Вяжущие системы для окатывания железистых концентратов. — В кн.: Комплексное использование сырья в технологии вяжущих веществ. Л.: Ленингр. технолог. ин-т им. Ленсовета, 1973, с. 54-58.
14. А.с. 342905 (СССР). Способ производства окатышей из железорудных материалов/М.А. Нечипоренко, В.Н. Ковалев. Оpubл. в БИ, 1972, № 20.
15. Pat. 50-25881 (Japan).
16. А.с. 576346 (СССР). Способ окатывания марганцевых руд и концентратов/Р.И. Агладзе, Т.В. Ахобадзе, Л.К. Хринькова. Оpubл. в БИ 1977, № 38.
17. Основы металлургии. Т.1, ч. 2. М.: Госметаллургиздат, 1961.
18. Парфенов А.М. Основы агломерации железных руд. М.: Гостехиздат, 1961.
19. Абрамов В.С., Браун Д.А. — Домез, 1934, № 4, с. 21-32.
20. Канавец П.И., Гесс Б.А., Мелентьев П.Н. и др. Безобжиговый химико-каталитический метод окомкования тонконмельченных концентратов. — Труды/Ин-т горючих ископаемых АН СССР, 1963, т. 22, с. 5-30.
21. А.с. 534505 (СССР). Способ безобжигового получения окатываемого железорудного сырья/В.М. Дементьев, А.Н. Банжа. Оpubл. в БИ, 1976, № 41.
22. Оноприенко В.П., Лебедев А.Е., Фурман Д.М. — Сталь, 1961, № 2, с. 97-102.
23. Ярхо Е.Н., Спектор А.Н. Получение и упрочнение окатышей тонкоизмельченных железных руд и концентратов. М.: ЦНИИПИ, 1965.
24. А.с. 128474 (СССР). Способ изготовления углеродно-рудно-известковых комплексов/П.И. Канавец, Б.А. Гесс-де-Кальве, А.М. Чернышев. Оpubл. в БИ, 1960, № 10.
25. Pat. 128006 (USSR).
26. Pat. 128007 (USSR).
27. Pat. 3653874 (USA).
28. Pat. 1186089 (GFR).
29. Чернышев А.М., Гесс-де-Кальве Б.А. и др. Изготовление карбонизированных окатышей для металлургического передела железа. — В кн.: Проблемы большой металлургии и физической химии новых сплавов. М.: Наука, 1965, с. 53-58.
30. Гесс-де-Кальве Б.А., Канавец П.И. — Бюл. техн.-эконом. информ., 1957, № 11, с. 9-11.
31. А.с. 103142 (СССР). Способ изготовления углеродно-рудных комплексов/П.И. Канавец, В.П. Канавец. Оpubл. в БИ, 1956, № 5.

32. А.с. 109011 (СССР). Способ изготовления угольно-рудных комплексов типа железо-кокс/П.И. Канавец, А.Э. Споркус. Оpubл. в БИ, 1957, № 10.
33. Бардин И.П. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 1, с. 493.
34. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М.: Стройиздат, 1971.
35. Чернышев А.М., Хомак Л.З. и др. — Металлург, 1975, № 10, с. 7-10.
36. А.с. 135091 (СССР). Способ производства рудно-угольных брикетов/Г.В. Ефашкин, Б.М. Равич. Оpubл. в БИ, 1961, № 2.
37. Pat. 216498 (Sweden).
38. Pat. 3437474 (USA).
39. Pat. 2844457 (USA).
40. Pat. 2996372 (USA).
41. Pat. 3215520 (USA).
42. Pat. 3382063 (USA).
43. Pat. 3125438 (USA).
44. Pat. 3926616 (USA).
45. Pat. 3205063 (USA).
46. Pat. 3617254 (USA).
47. Pat. 3370936 (USA).
48. Еремеева К.Н., Мещерикова Н.И., Гарина И.М., Жак Р.М. — Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1970, № 23, с. 8-16.
49. Бердышева Т.Т. Производство и использование окатышей на карбонатной связке в США. — Обзор. информ. Черметинформации. Сер. 3, 1969, № 3, с. 3-6.
50. Губин Г.В., Цылев Л.М. О восстановлении рудно-угольных гранул. — Труды/Ин-та металлургии им. А.А. Байкова АН СССР, 1958, вып. 3, с. 63-68.
51. Чернышев А.М., Мореева Г.П., Кудрявцев В.С. и др. Изучение высокотемпературной прочности карбонизированных рудно-топливных окатышей, изготовленных из железных руд Красноярского края. — В кн.: Химико-термическая обработка железных руд. М.: Наука, 1969, с. 78-86.
52. Губин Г.В. Металлургические свойства рудно-угольных окатышей. — Изв. АН СССР. ОТН, 1957, № 6, с. 32-36.
53. Похвиснев А.Н., Спектор А.Н., Ярхо Е.Н. Металлургические свойства железорудных окатышей, полученных безобжиговыми способами. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1965, № 3, с. 29-35.
54. Чернышев А.М., Хомак Л.З. и др. — Металлург, 1975, № 12, с. 8-12.
55. А.с. 48390 (СССР). Способ брикетирования железной руды или коллоидной пыли с добавлением чугушной стружки/Н.А. Ярхо. Оpubл. в БИ, 1936, № 9.
56. Тюренок Н.Г., Потаскуев К.Г. — Уральская металлургия, 1938, № 12, с. 11-14.
57. Витюгин В.М., Прохоров В.А., Богма А.С. Окомкование железорудных концентратов с чугуными опилками. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1964, № 6, с. 26-28.
58. Кукин Л.Е. — Горный журн., 1967, № 6, с. 28-29.
59. А.с. 55566 (СССР). Способ использования коллоидной пыли в качестве связующего при брикетировании пылеватых руд/Оpubл. в БИ, 1939, № 8.

60. Pat. 1134402 (GFR).
61. Pat. 76843 (France).
62. Pat. 1226510 (France).
63. Pat. 45779 (Poland).
64. Равич Б.М. Брикетирование руд и рудно-топливных шихт. М.: Недра, 1968.
65. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Промстройиздат, 1956.
66. Виноградов Б.Н. Сырьевая база промышленности вяжущих веществ СССР. М.: Недра, 1971.
67. Pat. 11610 (England).
68. Аверкиев Н.Д., Удовенко Н.В. - ЖПХ, 1932, № 3/4, с. 353-360.
69. Хохлов Д.Г., Гырдымов Ю.А., Сабинин Ю.А. Разработка технологии окускования хромитовых руд и концентратов. - В кн.: Труды ин-та "Уралмеханобр". Свердловск: Средне-Уральское кн. изд-во, 1965, с. 167-184.
70. Кудрявцев В.С., Комлев А.М. Опытное-промышленное оборудование и исследования окомкования металлургического сырья на заводе "Сиб-электросталь". - Обзор. информ. Черметинформации. Черная металлургия. Сер. 3, 1970, № 3, с. 40-52.
71. Киссин Д.А., Добров А.И., Цыбенко Ю.А. и др. - Бюл. Черметинформации. Черная металлургия, 1973, № 17, с. 37-38.
72. А.с. 443905 (СССР). Способ получения окатышей/Ю.А. Сабинин. Оpubл. в БИ, 1975, № 35.
73. Pat. 51-10167 (Japan).
74. Бабушкина М.И., Бабушкин В.И., Ольгинский А.Г. - ЖПХ, 1976, № 2, с. 333-338.
75. Pat. 2066511 (France).
76. Ривили И.И., Свитенко Л.С. - ЖПХ, 1970, № 9, с. 1938-1941.
77. Naufe G., Jahn H. - Erzmetall, 1953, N 6/7, S. 249.
78. Гецкин Л.С., Батюк А.Г., Цыб П.П. - Цветные металлы, 1957, № 7, с. 23-25.
79. Цыб П.П., Батюк А.Р., Гецкин Л.С. - Бюл. Цветметинформации. Цветная металлургия, 1957, № 16, с. 22-24.
80. Снурников А.П., Юренко В.М. Гидрометаллургический способ переработки цинковых кеков. - В кн.: Труды ВНИИЦветмета. М.: Госметаллургияиздат, 1962, № 7, с. 193-197.
81. А.с. 540928 (СССР). Способ получения гранул из медно-цинковых шихт металлургического производства/А.И. Окунев, В.Е. Лотош, Е.А. Ветренко, Э.С. Гагарин. Оpubл. в БИ, 1976, № 48.
82. Окунев А.И., Лотош В.Е. - Цветные металлы, 1966, № 5, с. 53-57.
83. Coal, Gold and Base Minerals South Africa, 1969, vol. 19, N 10, p. 37-47.
84. Pat. 217803 (Sweden).
85. Pat. 1116498 (England).
86. Пересторонин А.А., Верменичев С.А. Изготовление гранул из металлургических пылей и плавка их в конвертерах. - Труды Ин-т "Уни-промет", 1970, № 13, с. 234-237.
87. Pat. 2002 (Japan).
88. Pat. 62387 (GDR).
89. Pat. 61493 (GDR).
90. Pat. 1224758 (GFR).
91. Pat. 12554 (Japan).
92. А.с. 223107 (СССР). Способ упрочнения гранул окомкованной агломерационной шихты/А.А. Готовцев и др. Оpubл. в БИ, 1968, № 24.
93. Pat. 3567811 (USA).
94. Кершанская Л.Н., Кершанский И.И. - Бюл. Цветметинформации. Цветная металлургия, 1968, № 21, с. 29-30.
95. Акимов Б.М., Голивец Г.А., Симкин Э.А. и др. - Бюл. Цветметинформации. Цветная металлургия, 1970, № 16, с. 29-30.
96. Баймаков А.Ю., Блинова Н.Т. Опыты по окатыванию окисленных никелевых руд. - В кн.: Матер. техн. информ. ин-та Гипроникель. Л.: Гипроникель, 1957, № 1, с. 3-6.
97. Бочкарев Л.М., Рагулина А.Т. и др. - Цветные металлы, 1960, № 1, с. 77-78.
98. Использование фосфогипса в процессе грануляции/А.И. Окунев, В.Е. Лотош. Свердловск: Ин-т металлургии УНЦ, 1974. 13 с. Рукопись деп. в ВИНТИ. 18.07.74, № 1997-74 деп.
99. Справочник по производству гипса и гипсовых изделий/Под ред. К.А. Зубарева. М.: Госстройиздат, 1963.
100. Окунев А.И., Лотош В.Е., Гагарин Э.С. - Бюл. Цветметинформации. Цветная металлургия, 1966, № 21, с. 32-33.
101. Pat. 1115905 (England).
102. Долганин Н.М., Корнеев В.И., Сычев М.М., Зозуля П.В. Разработка сульфатных вяжущих для окускования железистых материалов. - В кн.: Автомобильные дороги. Хабаровск: Кн. изд-во, 1974, с. 184-188.
103. Pat. 2779671 (USA).
104. Pat. 1467157 (England).
105. Лотош В.Е., Жунев А.Г., Златии Е.В. и др. Методы упрочнения окатышей на цементных связках гидратационного твердения. - Обзор. информ. Черметинформации. Сер. 3, 1974, № 6, с. 1-20.
106. Pat. 3819360 (USA).
107. Stahl und Eisen, 1963, N 1-2, p. 34-36.
108. Pat. 3194673 (USA).
109. Pat. 4036657 (USA).
110. Голубева А.А., Харитонов А.А., Лотош В.Е., Пешкова Р.М. Безобжиговые способы производства железорудных окатышей. - Обзор. информ. Черметинформации. Сер. 2, 1975, вып. 4, с. 1-15.
111. А.с. 414307 (СССР). Безобжиговый способ окускования железорудных материалов/Н.А. Ярхо, В.С. Дмитриевский. Оpubл. в БИ, 1974, № 5.
112. А.с. 527389 (СССР). Цемент для агломерации железорудных окатышей/В.А. Тихонов, З.Г. Клименко и др. Оpubл. в БИ, 1976, № 33.
113. Клименко З.Г., Петровско Н.Т., Федунь Б.В. Специальные цементы для окускования металлургического сырья. - Вести. Львовск. политехн. ин-та, 1977, № 111, с. 48-50.
114. А.с. 334800 (СССР). Способ получения металлизированного цемента/А.Н. Грачян, П.П. Гайджуров. Оpubл. в БИ, 1973, № 47.
115. А.с. 560850 (СССР). Железистый цемент/В.А. Тихонов, З.Г. Клименко, Е.Т. Береженко и др. Оpubл. в БИ, 1977, № 21.
116. Pat. 3793036 (USA).
117. А.с. 592857 (СССР). Безобжиговый способ окускования железорудных материалов/В.М. Озеров, В.С. Дмитриевский и др. Оpubл. в БИ, 1978, № 6.
118. Тихонов В.А., Клименко З.Г. и др. Специальные высокожелезистые цементы. - В кн.: Труды VI Междунар. конгр. по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976, т. 3, с. 154-156.

119. Клименко З.Г., Тихонов В.А. и др. Использование высокожелезистого цемента для окучивания железорудных концентратов. - Вестн. Львовск. политехн. ин-та, 1975, № 95, с. 98-100.
120. Окороков С.Д. Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения цемента. М.: Стройиздат, 1945.
121. Ли Ф.М. Химия цемента и бегона. М.: Госстройиздат, 1961.
122. Будников П.П., Горшков В.С. - ЖПХ, 1960, № 6, с. 1246-1251.
123. Береженко О.Т., Жаворонкова Е.В. и др. Влияние сульфата кальция на процесс твердения двухкальциевого феррита. - Вестн. Львовск. политехн. ин-та, 1975, № 95, с. 94-97.
124. Pat. 2711051 (USA).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1	
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.	5
Общие сведения о вяжущих	5
Определение и классификация	5
Основные типы и масштабы производства гидравлических цементных связок	6
Основы теории твердения цементов.	14
Механизм и кинетика.	14
Влияние добавок	20
Механизм и кинетика твердения известково-песчаных смесей.	26
Атмосфера насыщенного водяного пара.	26
Атмосфера ненасыщенного водяного пара.	29
Продукты гидратации	30
Термодинамический анализ	31
Характеристика индивидуальных новообразований	39
Структура и прочность цементного камня.	45
Глава 2	
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ БЕЗОБЖИГОВОГО ОКУСКОВАНИЯ	54
Силы сцепления частиц шихты в отсутствие цементных связок	54
Молекулярные	54
Капиллярные	55
Коллоидно-механические	57
Особенности окучивания с цементными связками	58
Влияние основных технологических факторов на прочность комков с цементной связкой	63
Влажность шихты	63
Дисперсность шихты	66
Гранулометрический состав	69
Объемный вес	73
Гомогенность смесей	74
Глава 3	
МЕТОДЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО УПРОЧНЕНИЯ.	76
Брикетиrowание железорудных материалов на портландцементной связке	76
Способ Гренгкода производства железорудных окатышей	77
Влияние отдельных факторов	78
Результаты работы промышленной фабрики	84
Другие материалы и способы окомкования	86
Состав новообразований и металлургические свойства окатышей	89
Результаты доменных плавов	98

Глава 4	
МЕТОД УСКОРЕННОГО ТВЕРДЕНИЯ	104
Общие сведения и принципиальная схема	104
Окускование магнетитовых концентратов	109
Упрочнение окатышей из железорудных концентратов обжиг-маг- нитного обогащения	117
Окускование сульфидных материалов	120
Окомкование пылей и шламов металлургического производства и других материалов	123
Состав новообразований и металлургические свойства окатышей	127
Результаты доменной плавки и технико-экономическая оценка окатышей ускоренного твердения	136
Глава 5	
МЕТОДЫ АВТОКЛАВНОГО УПРОЧНЕНИЯ	140
Общие сведения о технологии автоклавных процессов	140
Ранние исследования по упрочнению железорудных брикетов	144
Подготовка шихт к медно-серной плавке	145
Производство окатышей из руд черных металлов с использова- нием извести и добавок	149
Процесс КОБО	149
Технология Мичиганского университета	152
Технология ВГУ	154
Состав новообразований и металлургические свойства окатышей	159
Глава 6	
МЕТОДЫ БЕЗОБЖИГОВОГО ОКУСКОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СВЯЗОК	168
Сушка комков на гидроокисных связках	168
Метод карбонизации	172
Окускование с железными опилками	179
Окускование с растворимым стеклом	182
Грануляция с растворами кислот	187
Использование сульфатных цементов	190
Применение железистых цементов	192
ЛИТЕРАТУРА	195

Валерий Ефимович Лотош, Аркадий Иванович Окунев
БЕЗОБЖИГОВОЕ ОКУСКОВАНИЕ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

*Утверждено к печати Институтом металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР*

Редактор издательства *Н.Е. Миронова*. Художник *М.Р. Ибрагимов*
Художественный редактор *С.А. Литвак*. Технический редактор *Г.П. Каренина*

ИБ № 17184

Подписано к печати 18.08.80. Формат 30 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печл. 13,5. Уч.-издл. 15,1. Тираж 750 экз. Тип. зак. 5251 Цена 2р. 30к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-483, Профсоюзная ул., д. 90
Производственно-издательский комбинат ВИНТИ, Люберцы, Октябрьский просп., 403

Р-3
гм