

УДК 622.785

Д.А.Ковалев, А.В.Бабенко, Н.Д.Ванюкова, М.В.Ягольник

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УПРОЧНЕНИЯ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКАТЫШЕЙ ИЗ
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ШИХТЫ ПРИ ДОБАВКАХ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Введение

В металлургической промышленности на тонну стали образуется более 400 кг твердых отходов. Большую часть этих отходов (70 – 80%) составляют шлаки, которые в настоящее время используются при производстве цемента, для дорожного покрытия и в строительстве. Остающаяся часть твердых отходов может быть классифицирована, как пыли, шламы и окалина. Традиционно, большая часть образующихся пылей, шламов и окалин возвращаются в доменный процесс путем их агломерации. Однако их использование в агломерационном производстве ограничено из-за снижения производительности и качества агломерата.

В настоящее время, становится регулярной практика высокотемпературной переработки одних отходов во вращающихся и других печах для получения металлизированных окатышей с одновременным удалением вредных примесей [1]. Для сохранения прочности окатышей, полученных из отходов, в процессе пирометаллургической обработки необходима их исходная прочность (сопротивление сжатию) 40-60 кг/окатыш. [2].

На прочностные характеристики окатышей, полученных из отходов металлургического производства низкотемпературным упрочнением, является существенным влияние содержания цемента, извести и твердого топлива. Содержание углерода в этих окатышах превращает их переводит их в ряд самовосстанавливающихся.

В представленной работе приведены экспериментальные данные, которые использованы для установления механизма упрочнения безобжиговых окатышей, когда в качестве вяжущих применяются портландцемент и известь.

1. Материалы и методика исследования

Способ получения окатышей на холодной связке предусматривает применение в качестве связующего портландцемента, позволяющего получать из железосодержащих отходов металлургического производства окатыши с требуемой механической прочностью. Окатыши изготавливают из смеси доменных и сталеплавильных шламов, состоящих из частиц различной крупности, комбинация которых позволяет достичь максимального уплотнения окатышей в процессе их производства на чашевых грануляторах. Добавка тонкоизмельченного портландцемента с большой удельной поверхностью способствует повышению плотности, поскольку многочисленные мелкие частицы заполняют пространство между более крупными частицами доменных шламов. Число точек взаимного контакта зерен увеличивается, а пористость уменьшается, благодаря чему механическая прочность окатышей возрастает.

Окатыши были произведены в лабораторных условиях на тарельчатом грануляторе диаметром 1м. Проба массой 10 кг, включающая шламы доменного и конвертерного производств, окалину, цемент, известь и твердое топливо, смешивалась в барабане-смесителе в течение 4х минут, увлажнялась водой до 12,5-13,5% и снова смешивалась в течение 2х минут. После смешивания проба выдерживалась в течение 20 минут и затем загружалась в чашу окомкователя. Скорость вращения тарели составляла 18 об./мин, а ее наклон - 45°. Тарель с загруженной пробой вращалась в течение 20 минут. Сырые окатыши разгружались на поддон и выдерживались в течение одного часа. Затем окатыши загружались в контейнер и выдерживались 24 часа, после чего рассеивались на фракции: 8-10мм, 10-12мм, 12-15мм, 15-20мм. Химический состав исходных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав компонентов шихты

	Fe _{общ}	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃	C	П.П. П.
Конвертерный шлам	53,7	16,9	1,80	0,97	0,10	3,35	0,08	48,3 3	23,00	1,64	3,83
Доменный шлам	42,3	10,8 8	8,06	0,50	0,30	0,88	0,09	9,50	49,80	17,3 0	3,39
Окалина	70,2	1,72	1,36	0,03	0,76	0,43	—	58,5 7	35,28	1,85	—

Коксовая мелочь	0,84	0,60	4,80	0,16	5,52	0,18	0,11	—	1,20	87,4 3	—
Портланд-цемент	2,40	65,7 3	22,0	—	4,40	3,05	1,40	—	3,42	—	—
Известь	1,50	82,0 0	2,06	—	0,80	3,00	—	—	2,14	—	10,00
Окатыш (кокс 4% известь 5% цемент 6% сверх 100%)	52,1 4	10,1 8	4,72	0,60	0,77	1,65	0,08	32,9 0	37,80	9,90	1,30

Таблица 2

Состав окатышей и крупность материалов

Материал	Доля компонента, %	Содержание фракции - 100мкм, %
Доменный шлам	45,0	61,2
Конвертерный шлам	35,0	36,4
Окалина	20,0	12,8
Коксовая мелочь*	1, 4, 7	65,0
Известь*	2, 5, 8	55,0
Портландцемент *	2, 4, 6	100

*сверх 100%

В связи с тем, что исследовали влияние добавок портландцемента, извести и коксика на изменение прочности гранул, эти компоненты в разных количествах добавлялись к шихте.

Для полиномиального описания закономерностей изменения прочности от заданных факторов выбрали трехфакторный план Бокса-Бенкина (центральное композиционное ортогональное планирование второго порядка для трехфакторного эксперимента).

2. Результаты исследования

План Бокса-Бенкина (k=3) приведен в таблице 3. Интервал варьирования составляет 10-25% максимального значения фактора. Исходя из условий приведения для стандартной матрицы, выбран интервал варьирования и величины уровней факторов. Определены натуральные значения факторов и рассчитаны составы шихт для тринадцати опытов. Все опыты проведены с предварительной их рандомизацией. В случае, если параметры оптимизации (сопротивление сжатию) имеют минимальное и максимальное

значение, опыт проводили дважды. Также был проведен дополнительный опыт для нулевой точки.

3. Полиномиальное описание процесса

Матрица, натуральные значения факторов и значения параметров оптимизации приведены в таблице 3.

Коэффициенты регрессии и их ошибка вычисляется после реализации плана по упрощенным формулам:

$$b_0 = T_1 \sum_1^n y_i - T_2 \sum_1^k \sum_1^n x_i^2 \cdot y_i ; b_i = T_3 \sum_1^n x_i \cdot y_i ;$$

$$b_{ii} = T_4 \sum_1^n x_i^2 y_i + T_5 \sum_1^k \sum_1^n x_i^2 \cdot y_i T_2 \sum_1^n y_i ;$$

$$b_{ij} = T_6 \sum_1^n x_i \cdot x_j \cdot y_i ; S_{b0} = T_7 S_{on} ; S_{bi} = T_8 S_{on} ; S_{bii} = T_9 S_{on} ; S_{b0} = T_{10} S_{on}.$$

Используя расчетный коэффициент T_i , рассчитывали коэффициенты регрессии полинома. Зависимость прочности окатышей от содержания в шихте цемента, извести и коксика, приведена в виде:

$$Y = 26 + 0.9375 \cdot (X_1 - 5/3) + 4.9 \cdot (X_2 - 4/2) - 1.975 \cdot (X_3 - 4/3) - 3.75 \cdot (X_1 - 5/3) \cdot (X_2 - 4/2) + 0.625 \cdot (X_1 - 5/3) \cdot (X_3 - 4/3) + 6.9 \cdot (X_2 - 4/2) \cdot (X_3 - 4/3) - 5.125 \cdot (X_1 - 5/3)^2 - 5.6 \cdot (X_2 - 4/2)^2 - 2.55 \cdot (X_3 - 4/3)^2$$

После определения всех параметров оптимизации (y_i) и сравнения дисперсии опытных данных и дисперсии адекватности рассчитали критерий Фишера, который меньше табличного, что свидетельствует об адекватности модели. Расчетные данные приведены на рисунках 1-3.

Из приведенных данных следует, что наибольшая прочность окатышей наблюдается при содержании извести – 5,0% и содержании в шихте цемента – 5,0%, коксика – 3,5%. Прочность окатышей значительно снижается при повышении содержания коксика в шихте, что подтверждается данными, приведенными на рисунке 3. При одновременном вводе в шихту цемента и извести увеличение концентрации извести в шихте до 6% приводит к увеличению прочности, а при дальнейшем увеличении концентрации извести прочность окатышей снижается.

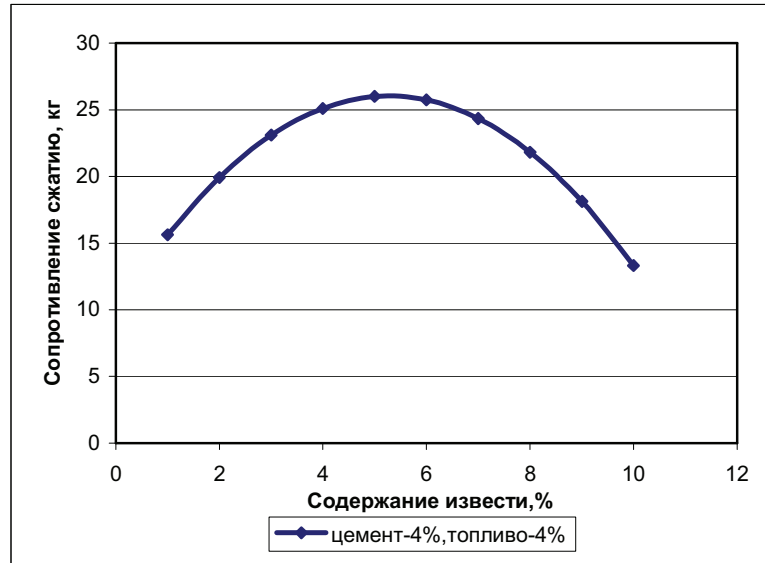


Рисунок 1 - Зависимость прочности окатышей от содержания извести

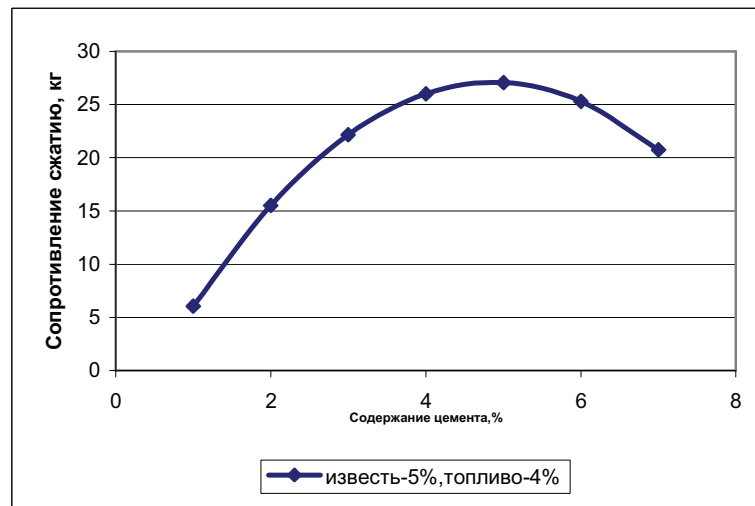


Рисунок 2 - Зависимость прочности окатышей от содержания портландцемента

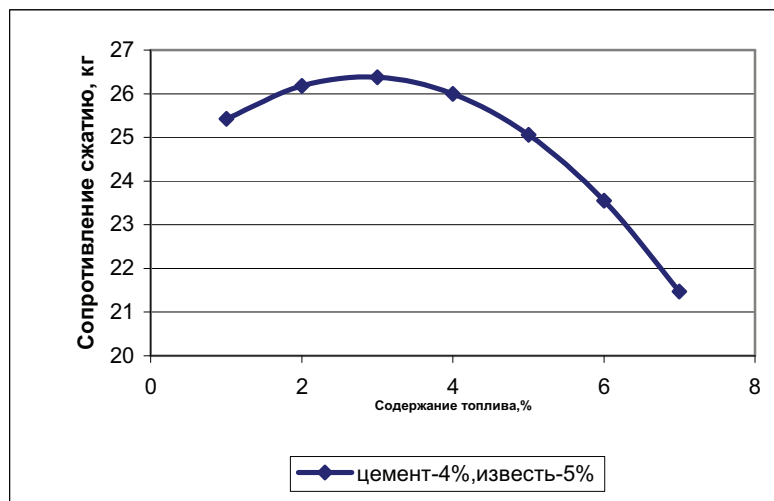


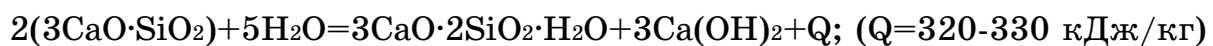
Рисунок 3 - Зависимость прочности окатышей от содержания коксика

Упрочнение окатышей, содержащих в составе портландцемент, происходит за счет твердения цемента.

Порошок портландцемента, состоящий из мономинеральных и полиминеральных частиц силикатов кальция, активно реагирует с водой, которая содержится в окатышах.

Основными стадиями процесса гидратационного твердения портландцемента являются [3]: растворение кристаллов минералов в воде с образованием пересыщенных водных растворов, кристаллизация из растворов новых соединений - кристаллогидратов, перекристаллизация кристаллогидратов с образованием стабильных соединений для данных условий. При этом важную роль играют: температура, давление, химический состав системы, соотношение твердой и жидкой фаз [4].

Гидросиликаты кальция образуются в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ как продукты гидратации безводных трех или двухкальциевых силикатов. При гидратации $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в системе образуются гидросиликаты кальция и гидрат окиси кальция, т.е. эту реакцию гидратации можно назвать инконгруэнтной:



Принимая во внимание, что реакция гидратации протекает с выделением теплоты, исследовали изменение температуры при взаимодействии цемента с водой.

Для контроля изменения температуры использовали лабораторный ртутный термометр, который помещали в слой исследуемого материала. Все материалы предварительно выдерживали при температуре окружающей среды. Отсчет температур начинали с момента попадания воды в цемент. Результаты исследования представлены на рисунке 4.

Механизм гидратации цемента включает несколько стадий: частицы силикатов кальция сразу вступают во взаимодействие с водой и реагируют весьма энергично, о чем можно судить по пику на кривой изменения температуры (рис.4). На этой стадии, в результате быстрой гидратации поверхностных частиц минерала, последние покрываются тонкой пленкой из гелей гидратированных соединений, которая затрудняет доступ молекул H_2O к негидратированной поверхности. Реакция гидратации тормозится и переходит во вторую стадию – индукционный период. Мгновенная поверхностная реакция

сменяется гетерогенно-диффузионным процессом массообмена через образовавшуюся на частице оболочку из гидратов.

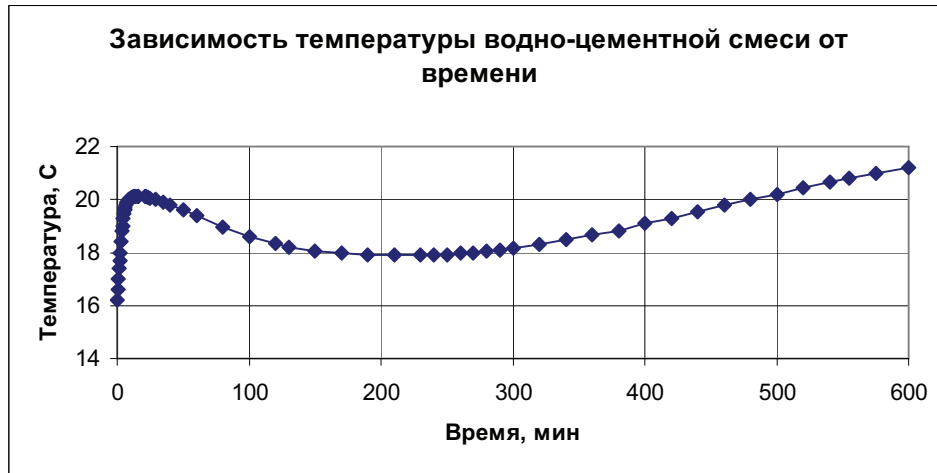


Рисунок 4 - Зависимость температуры водно-цементной смеси от времени

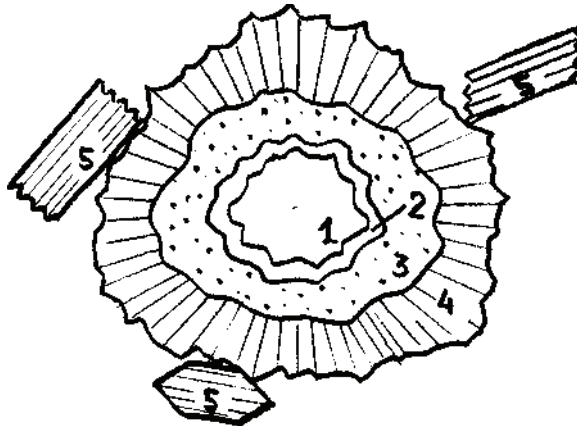


Рисунок 5 - Схематическое изображение реагирующего с водой зерна $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [4]: 1 — негидратированное ядро, 2 — первичный гидрат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 — вторичные гидросиликаты кальция, 4 — третичные гидросиликаты кальция, 5 — отдельные крупные кристаллы.

Механизм гидратации цемента включает несколько стадий: частицы силикатов кальция сразу вступают во взаимодействие с водой и реагируют весьма энергично, о чем можно судить по пику на кривой изменения температуры (рис.4). На этой стадии, в результате быстрой гидратации поверхностных частиц минерала, последние покрываются тонкой пленкой из гелей гидратированных соединений, которая затрудняет доступ молекул H_2O к негидратированной поверхности. Реакция гидратации тормозится и переходит во вторую стадию — индукционный период. Мгновенная поверхностная реакция сменяется гетерогенно-диффузионным процессом массообмена через образовавшуюся на частице оболочку из гидратов.

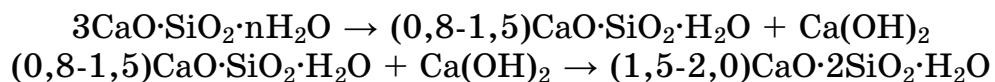
Таблица 3

Номер Опыт	Значение фактора				Эффект взаимодействия				Квадрат фактора			Сопрогивление сжатию, кг/ок. (фракция 12-15мм)				
	X1(известь)		X2(цемент)		X3(топливо)		X1X2	X1X3	X2X3	X12	X22	X32	Серия опытов		Среднее	Расчётное
	код	нат., %	код.	нат., %	код	нат., %						I	II			
1	+	0,24	+	0,18	0	0,12	+	0	0	0	0	+	18,4	---	18,4	17,3375
2	+	0,24	-	0,06	0	0,12	-	0	0	0	0	+	12,7	17,7	15,2	15,0375
3	-	0,06	+	0,18	0	0,12	-	0	0	0	0	+	25,1	---	25,1	22,9625
4	-	0,06	-	0,06	0	0,12	+	0	0	0	0	+	10,9	12,7	11,8	10,3
5	+	0,24	0	0,12	+	0,21	0	+	0	0	0	+	15,4	---	15,4	17,9125
6	+	0,24	0	0,12	-	0,03	0	-	0	0	0	+	23,9	---	23,9	20,6125
7	-	0,06	0	0,12	+	0,21	0	-	0	0	0	+	16,1	---	16,1	14,7875
8	-	0,06	0	0,12	-	0,03	0	+	0	0	0	+	21,9	---	21,9	19,952
9	0	0,15	+	0,18	+	0,21	0	0	+	0	+	0	29,8	31,2	30,5	27,65
10	0	0,15	+	0,18	-	0,03	0	0	-	0	0	+	21,2	---	21,2	17,8
11	0	0,15	-	0,06	+	0,21	0	0	-	0	+	0	12,075	---	12,075	12,6
12	0	0,15	-	0,06	-	0,03	0	0	+	0	+	0	14,7	---	14,7	16,2
13	0	0,15	0	0,12	0	0,12	0	0	0	0	0	0	24,5	27,5	26	26

На протяжении индукционного периода происходят процессы зарождения и медленного роста кристаллов гидросиликатов кальция и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При достижении этими кристаллами определенных размеров пленка разрушается и открывается доступ воды к негидратированной поверхности частиц. С этого момента наступает третий период – ускоренной гидратации. В результате образования большого количества кристаллогидратов, на поверхности негидратированной части образуется оболочка, следствием чего является снижение скорости реакции – четвертая стадия.

Первичным продуктом гидратации $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ является фаза, молекулярное отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в которой приближается к 3, т.е. фаза $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4]. Возможно, что образование этой фазы является одной из причин возникновения первичной пленки на частицах $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и появление индукционного периода.

Через 2-6 часов $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ распадается с выделением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вторичного гидросиликата кальция меньшей основности по схеме:



Механизм реакций гидратации отдельных минералов в составе цемента в начальный период остается таким же, как и в индивидуальных системах. В настоящее время, большинство исследователей рассматривают стадию взаимодействия кристаллов с водой как топохимическую, сопровождающуюся присоединением поверхностью кристаллов молекул воды или ионов H^+ и OH^- с образованием гидратированного слоя небольшой толщины и последующим переходом частично или полностью гидратированных ионов в раствор [5,6].

Кинетика реакции гидратации цемента лимитируется скоростью диффузии молекул воды и растворенных ионов через слой гидратированных продуктов. На частицах цемента образуются оболочки, придающие им хлопьевидную форму. Разрыв оболочек сопровождается образованием большого количества гидросиликатного геля, заполняющего межзеренное пространство. Из крупнокристаллических продуктов гидратации наблюдается $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Таким образом, основу прочности структуры тела из железосодержащих материалов и минеральных вяжущих составляет каркас из локальных (10^{-2} см) сростков кристаллов и гидратных фаз и

их агрегатов, заполняющих межзеренное пространство, склеенных в точках фазовых контактов гелем гидратных новообразований. Закономерности образования таких структур позволяют использовать их для регулирования процессов твердения минеральных вяжущих. Одним из приемов такого регулирования является увеличение количества кристаллической фазы в объеме твердеющей системы. Это может быть достигнуто введением в систему кристаллических интенсификаторов, которые должны быть стабильны в данных условиях твердения и при этом быть структурными и химическими аналогами основной массы кристаллов гидратных новообразований.

В качестве добавок интенсификаторов твердения можно использовать портландит – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который является одной из основных фаз цементного камня и увеличение его количества в твердеющей системе, особенно в ранние сроки твердения, несомненно должно способствовать интенсификации процессов твердения структур.

На рисунке 1 приведена зависимость прочности окатышей от содержания извести в шихте в присутствии твердого топлива, добавка которого необходима для получения самовосстанавливающихся окатышей. Необходимо отметить, что твердое топливо является компонентом шихты, который не участвует в реакции гидратации, а при твердении системы снижает ее прочность (рисунок 4). В то же время известь (CaO) при взаимодействии с водой образует дополнительное количество кристаллогидратов, что способствует увеличению прочности системы. Таким образом, прочность цементного камня, как связующего, зависит решающим образом от количества гидратов и существенно изменяется в присутствии добавок, состав которых не соответствует составу цемента.

Выводы

Из железосодержащих отходов металлургических производств были получены окатыши на холодной связке с использованием в качестве связующих веществ портландцемента и извести.

Определены компоненты шихты, оказывающие максимальное влияние на процесс упрочнения (цемент, известь, топлива). Для описания зависимости прочности безобжиговых окатышей от содержания этих веществ составлена математическая модель. Наибольшая прочность окатышей наблюдается при содержании

известии ~ 5%, цемента ~ 5%, коксика ~ 3,5% и составляет 26-27 кг/окатыш (фракция 10-12 мм).

Рассмотрен механизм твердения цементного камня и влияние на процесс твердения цементного камня добавок, состав которых соответствует и не соответствует составу цемента (твердое топливо). Доказано, что добавки твердого топлива снижают прочностные характеристики безобжиговых окатышей на холодной связке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов В.М., Казьмин А.А. Удаление вредных примесей из железосодержащих отходов за рубежом // Бюллетень научно-технической информации. – Черная металлургия – 1981 – №17 – с.15-22.
2. Ковалев Д.А., Ванюкова Н.Д., Бабенко А.В. Разработка технологии производства металлизированных аглоокатышей из отходов металлургического производства // Стратегия качества в промышленности и образовании. – Труды II Международной конференции – 2 – 9 июня 2006 г., Варна, Болгария – V.1 – 2006г. – с. №№
3. Бутт М.Ю., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих веществ – М.: Стройиздат – 1980г. – 472 с.
4. Бутт М.Ю., Сычев М.М., Тимашев В.В. Гидратация и твердение портландцемента. М.: Стройиздат. – 1980. – 472 с.
5. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. М.: Стройиздат. – 1974.– 325 с.
6. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. М.: Стройиздат. - -1966. – 145 с.

Получено 27.03.2007 г.