

УДК 669.168:622.788

## О МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ БРИКЕТОВ ЭКСТРУЗИИ (БРЭКСОВ) ДЛЯ ДОМЕННОГО И ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВ. I. ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ БРИКЕТОВ ЭКСТРУЗИИ ОТ СВЯЗУЮЩЕГО

©2015 г. А.М. Бижанов<sup>1\*</sup>, И.Ф. Курунов<sup>2\*</sup>, В.Я. Дашевский<sup>3\*</sup>

<sup>1\*</sup>Представительство фирмы J.C. Steele&Sons, Inc. USA, Statesville, NC в России  
E-mail: abizhanov@jsteel.com

<sup>2\*</sup>ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», Липецк

<sup>3\*</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
E-mail: vdashev@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 15 июля 2014 г.

Показана эффективность предварительной гомогенизации брикетированной шихты с использованием бентонита. Изучена динамика набора прочности промышленных брикетов экструзии (брэкс) при вылеживании в естественных условиях. При использовании комбинированного цементно-бентонитового связующего выявлен новый эффект локального максимума холодной прочности брэкса на третьи сутки упрочнения, сопровождающийся изменением характера его разрушения.

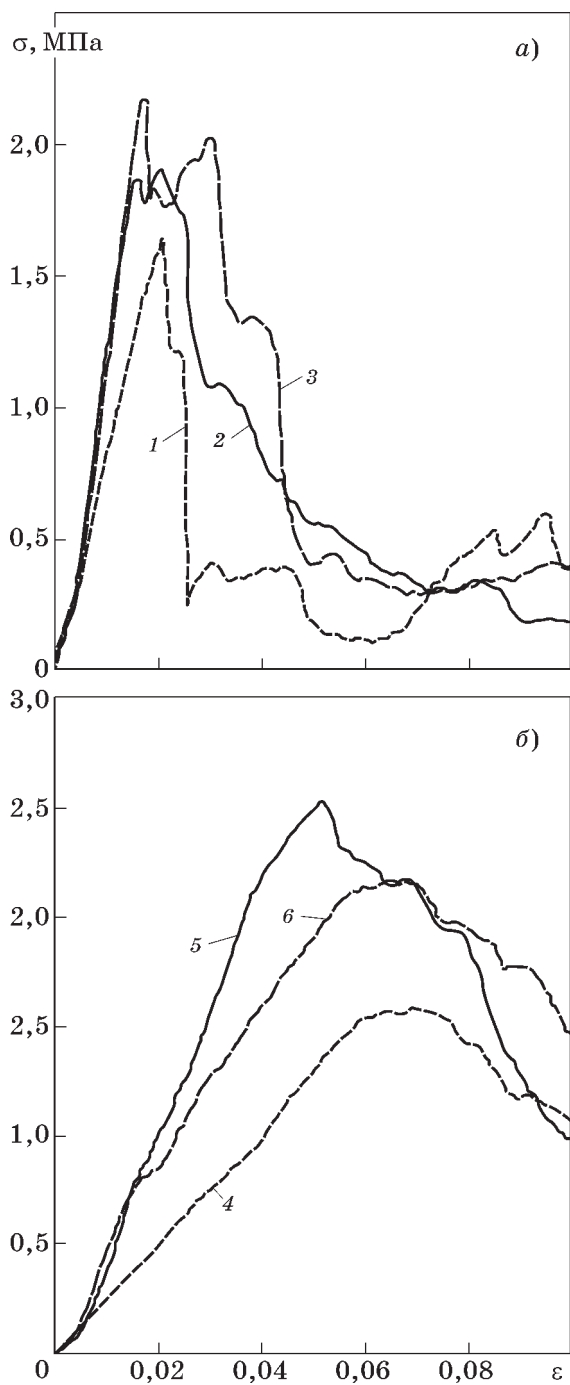
*Ключевые слова:* брикет экструзии (брэкс); жесткая вакуумная экструзия; механическая прочность; бентонит; вязкопластичное разрушение.

Окускование дисперсных природных и техногенных материалов в металлургии способом брикетирования уверенно входит в широкую практику. Один из перспективнейших способов брикетирования — жесткая вакуумная экструзия обеспечивает высокую производительность линий брикетирования и соответствие металлургических свойств брикетов экструзии (брэкс) требованиям доменного, сталеплавильного и ферросплавного производств [1—3].

Свойства брикетированной смеси, делающие ее пригодной для экструзии, чаще всего достигаются добавлением в шихту пластификатора, главным образом бентонита. Необходимая для обеспечения экструдированности смеси доля бентонита колеблется в диапазоне<sup>1</sup> 0,25—1,0% массы брикетированного материала. Важным следствием получаемой при пластичности смеси являются увеличение механической прочности брэкса и изменение характера его разрушения от хрупкого к вязкопластичному.

В качестве примера приведем результаты испытания на осевое сжатие изготовленных в лабораторном экструдере брэкс первой серии из шихты базового состава (содержание, %: пыль аспирации производства феррохрома 67, хромоворудный концентрат 15, уголь 15, портландцемент 3) и брэкс второй серии из той же шихты с добавлением 0,5% бентонита. Испытания на осевое сжатие брэкс обеих серий проведены на настольной одноколонной электромеханической испытательной машине Instron 3345 с нагружающей способностью 5 кН. На фиг. 1 приведены полученные кривые напряжение—деформация, которые демонстрируют изменение характера разрушения брэкс с добавлением бентонита с явно выраженного хрупкого на более вязкопластичный. Это иллюстрирует и снимок на фиг. 2: видно, что для разрушения брэкса, содержащего бентонит, потребовалось существенно большее сближение сжимающих поверхностей испытательной машины, чем для брэкса без бентонита. Сравнение прочности брэкс двух серий показало, что предел прочности при сжатии брэкса, изготовленного из смеси без

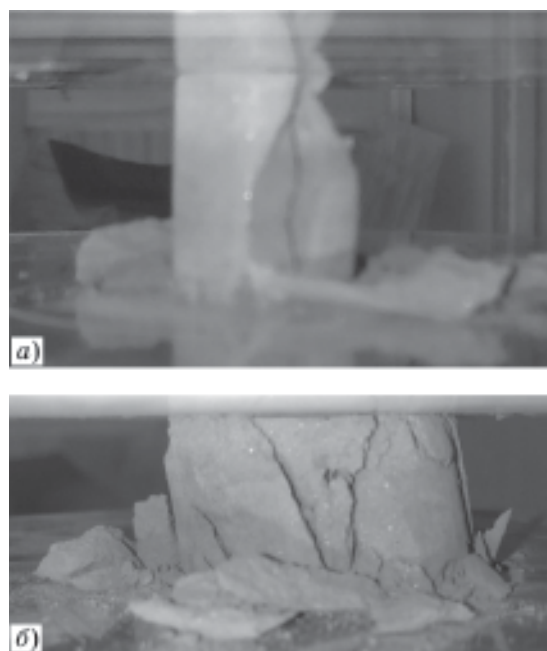
<sup>1</sup>Здесь и далее в статье содержание компонентов в мас. %.



Фиг. 1. Кривые напряжение  $\sigma$ —деформация  $\epsilon$  для образцов (1—6) брэксов на основе пыли аспирации без бентонита (а) и с добавлением 0,5% бентонита (б)

добавления бентонита, составил в среднем 1,88, а для брэкса с бентонитом — 2,08 МПа (на 10% больше).

Изменение свойств брэксов при добавлении в состав брикетируемой смеси бентонита проявляется также и после предварительной гомогенизации брикетируемой смеси в ходе ее «заквашивания» (выдерживание сме-



Фиг. 2. Разрушение брэксов на основе пыли аспирации: а, б — составы соответственно без бентонита и с добавлением 0,5% бентонита. Исходные размеры брэксов: высота 50, диаметр 25 мм

си в течение 1 сут). Изучено влияние заквашивания на прочностные свойства брэксов разных составов (табл. 1). Результаты испытания прочности брэксов на раскалывание (tensile splitting) при растяжении через 1 нед после их изготовления приведены в табл. 2. Результаты этих испытаний показали, что использование бентонита в сочетании с портландцементом приводит к улучшению прочностных свойств брэксов. В некоторых вариантах состава прочность брэксов возрастает существенно. При этом изменяется и характер их разрушения, появляются признаки разрушения вязкопластичного типа. В этом случае брэксы способны лучше выдерживать ударные нагрузки, возникающие в процессе их транспортировки к местам использования.

В отношении традиционных способов брикетирования такое благоприятное влияние бентонита и бентонита в сочетании с портландцементом на прочностные свойства брикетов известно и ранее [4, 5]. Попытка определить оптимальное соотношение долей портландцемента и бентонита в брикетируемой шихте отражена в патенте [6]. Утверждалось, что добавление в шихту связующего, состоящего из бентонита (15—25%) и портландцемента (85—75%), приводит к нарастанию

Таблица 1

Составы шихт брэксов 1—6 для испытания эффективности заквашивания, %

Компонент шихты	1	2	3	4	5	6
Доменный шлак	42,8	41,8	41,8	41,2	47,8	28,3
Конвертерный шлак	39,8	38,8	38,8	38,2	43,7	25,4
Железорудный концентрат	—	—	—	—	—	29,3
Окалина	13,0	13,0	13,0	12,1		10,7
Портландцемент	4,0	4,0	6,0	8,0	8,0	5,8
Бентонит	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5
Микрогранулы кремнезема	—	2,0	—	—	—	—

Таблица 2

**Прочность\* брэксов 1—6 (см. табл. 1) в испытаниях на раскалывание при растяжении, МПа, а также эффективность заквашивания\*\* брикетируемой смеси**

1	2	3	4	5	6
0,86	1,93	2,08	1,00	1,01	0,77
2,45	3,83	5,76	1,88	1,29	1,26
2,85	1,98	2,76	1,88	1,28	1,64

\*В числителе — прочность брэкса без заквашивания брикетируемой смеси, в знаменателе — то же, после заквашивания.

\*\*Оценивается как величина отношения прочностей брэксов из смесей после заквашивания и без него.

механической прочности брикета. Для брикетов из конвертерного шлака (24,3%), окислы (23,4%), колошниковой пыли (23,4%), железорудной мелочи (18,9%) и связующего (10%), состоящего на 75% из портландцемента и на 25% из бентонита, результат барабанной пробы (доля фракции размером >6,3 мм) возрос до 76% (для брикетов такого же состава, но без бентонита он составлял 67%).

Изучено влияние данного комбинированного связующего не только на прочность брэкса при сжатии, но и на характер нарастания прочности при упрочняющем вылеживании в естественных условиях. Для испытаний выбраны брэксы, изготовленные на промышленной линии вакуумной жесткой экструзии предприятия Suraj Products Ltd (Индия), состава, %: конвертерный шлак 47,2; колошниковая пыль 28,3; железорудная мелочь 18,9; портландцемент 4,7; бентонит 0,9. Портландцемент и бентонит сме-

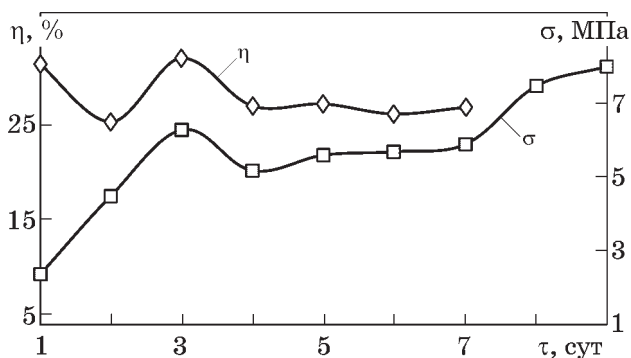
шивали в сухом состоянии вручную и добавляли в шихтовую смесь перед глиномялкой с вакуумным затвором. Для отобранных образцов брэксов ежедневно измеряли: прочность  $\sigma$  на сжатие (установка Topirast 3000, Германия, в соответствии со стандартом DIN 51067); открытую (кажущуюся) пористость  $\eta$  (вакуумный способ жидкостенасыщения в соответствии со стандартом DIN 51056) и плотность  $\rho$  (измерение с помощью весов Metler, США). Результаты ежедневных измерений в течение 9 сут упрочняющего вылеживания приведены в табл. 3.

Кривые изменения пористости и прочности брэксов в процессе упрочняющего вылеживания представлены на фиг. 3. На графике изменения прочности брэксов в третьи сутки виден явно выраженный локальный

Таблица 3

**Результаты изменений физических свойств брэксов Suraj Products Ltd в ходе упрочняющего вылеживания в течение 9 сут**

$\tau$ , сут	$\eta$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , МПа
1	31,5	2,42	2,35
2	25,4	2,66	4,4
3	32,0	2,43	6,2
4	27,0	2,44	5,1
5	27,2	2,45	5,5
6	26,2	2,45	5,6
7	26,8	2,46	5,8
8	—	—	7,4
9	—	—	7,8

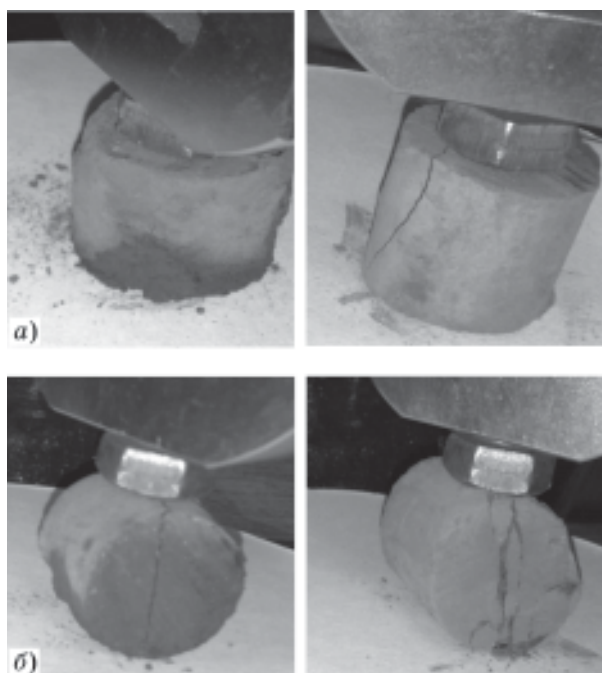


Фиг. 3. Изменение прочности  $\sigma$  при сжатии и пористости  $\eta$  брэксов в ходе его упрочняющего вылеживания в течение 9 сут

максимум, в течение последующих суток он сменяется разупрочнением, в ходе дальнейшего вылеживания прочность возрастает, при этом отметим, что непосредственно перед разупрочнением прочность брэксов составляет ~84% прочности брэксов после упрочняющего вылеживания в течение 1 нед. Характер изменения открытой пористости практически повторяет характер изменения прочности, за исключением первых суток упрочнения. Снижение пористости в это время, очевидно, связано с разбуханием бентонита, заполняющего поровое пространство [7].

Аналогичные результаты по прочности брэксов получены нами и в испытаниях на прочность при сжатии и прочность на раскалывание при растяжении на установке для определения прочности брэксов, состоящей из ручного пресса, тензодатчика и регистрирующего вторичного прибора (фиг. 4). Образцы брэксов при испытаниях на сжатие и раскалывание на третьи сутки нарастания прочности сохраняли свою целостность вплоть до прекращения теста, проявляя вязкопластичный характер разрушения. Несмотря на почти полное развитие трещины в испытании на раскалывание на третьи сутки упрочнения, обе половины брэксов оставались сцепленными. Видно, что сжатие и раскалывание брэксов приводило к выделению влаги в нижней его части. Подобные выделения отсутствовали при сжатии брэксов на седьмые сутки упрочнения. В испытаниях на сжатие и раскалывание образцов седьмых суток упрочнения вязкопластичный характер разрушения брэксов уже в значительной степени утрачивался.

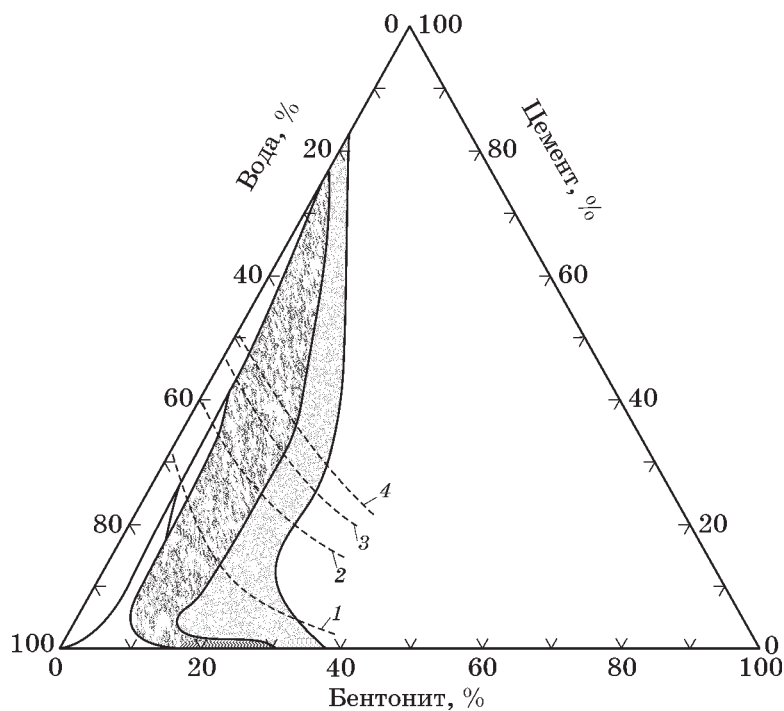
Подобный эффект немоного упрочнения брикетов на цементном связующем с наличием локального максимума прочнос-



Фиг. 4. Тест на осевое сжатие (а) и на раскалывание при растяжении (б) брэксов Suraj Products Ltd на третьи (на а и б фото слева) и седьмые (фото справа) сутки набора прочности. Исходные размеры брэксов: высота 25, диаметр 25 мм

ти, сопровождающийся вязкопластичным поведением при разрушающей нагрузке, ранее не наблюдался и в литературе не описан. Упрочнение мономинерального цементного камня и бетона, как известно, носит монотонный характер [8]. Немонотонный характер нарастания прочности брикетов на альтернативном (не цементном) связующем или вообще без него известен специалистам по брикетированию. В монографии [9] приведены сведения о колебаниях величин работы ударного разрушения (аналог прочности при сбрасывании) брикетов без связующего, различающихся по составу, в процессе сушки в естественных условиях (при температуре 20 °С). Высказано мнение, что наблюдавшееся разупрочнение является следствием перекристаллизации, и рекомендовано ограничить транспортировку и перегрузку брикетов в этот период, а сами брикеты хранить в закрытых емкостях.

В явлении, описанном нами, существенно то, что применение цементно-бентонитового связующего приводит к изменению характера поведения брэксов при разрушающем воздействии, повышает его ударную прочность, снижая вероятность хрупкого разрушения.



Фиг. 5. Диаграмма вода—цемент—бентонит [11]. Светло-серым выделена область образования устойчивой мастикообразной суспензии; темно-серым — область устойчивой и подвижной суспензии; 1—4 — кривые прочности суспензий на сжатие (кПа: 1 — 69; 2 — 345; 3 — 689; 4 — 1378)

Такое поведение брэксов можно объяснить свойствами цементно-бентонитового связующего и связать с образованием коагуляционных структур в системе цемент—бентонит—вода, приводящим к модификации свойств связующего. Такие же структуры, как известно, образуются в гельцементных растворах, применяемых для цементации стволов нефтяных скважин. Свойства гельцементных растворов, теоретические и практические вопросы образования и разрушения цементно-бентонитовых систем хорошо изучены и систематизированы, например, в работе [10]. Движущей силой образования таких структур является притяжение отрицательно заряженных частиц бентонита к положительно заряженным частицам портландцемента, приводящее к весьма быстрой взаимной их коагуляции и образованию самостоятельной структуры с взвешенными частицами цемента. Гидратируемые частицы цемента постепенно покрываются непроницаемой оболочкой из чешуйчатых частиц бентонита. Количество адсорбируемых частиц последнего пропорционально активности цемента. В процессе гидратации частицы портландцемента увеличиваются в объеме, что приводит к растяжению и нарушению целостности бентонитовых оболочек и про-

никновению воды внутрь, к частицам цемента, т.е. к дальнейшей его гидратации и, возможно, адсорбции еще большего количества бентонита.

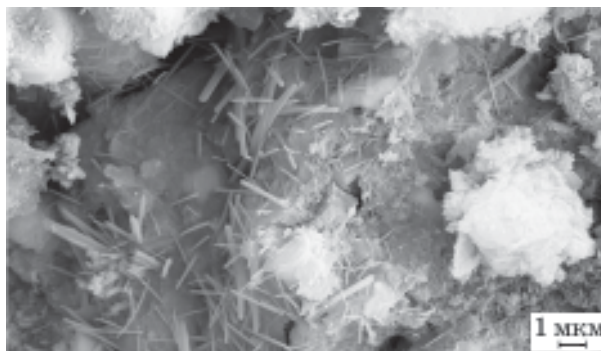
Интенсивность разрушения такой коагуляционной структуры зависит от активности цемента. Применение шлакопортландцемента, вероятно, будет замедлять этот процесс. Постепенно коагуляционная структура начнет разрушаться в результате коагулирующего действия ионов кальция и заменится структурой твердеющего цементного камня. Снижение прочности, наблюдающееся после пика на третьи сутки (см. фиг. 3), объясняется разрушением коагуляционной структуры. Дальнейший рост прочности всецело контролируется гидратацией цементного камня.

Возможность образования такой устойчивой структуры подтверждается выводами работы [11]. Диапазон относительных содержаний бентонита и портландцемента в применявшемся при промышленном производстве брэксов связующем (80% портландцемента и 20% бентонита) соответствует области, выделенной темно-серым цветом на диаграмме вода—цемент—бентонит (фиг. 5 [11]). Заметим при этом, что локальная влажность вблизи коагулированных частиц вследствие

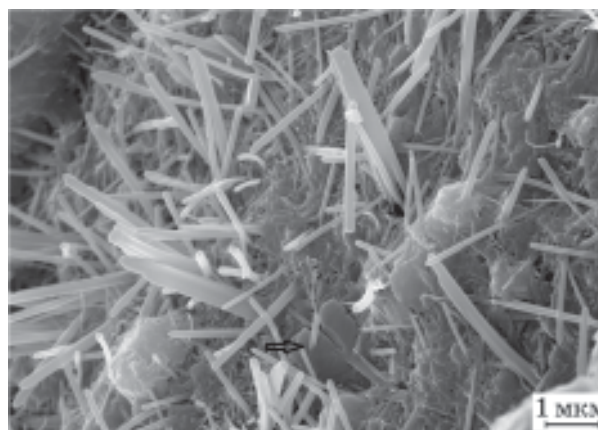
различий в степени проницаемости минералов существенно превышает влажность свежизготовленного брэкса (11—12%). Увеличение доли бентонита в связующем до 30—40% способствует образованию устойчивой мастикообразной суспензии. На диаграмме показаны также кривые изменения прочности образующихся цементно-бентонитовых композиций. Видно, что с увеличением содержания воды и уменьшением содержания цемента в системе прочность композиций снижается.

Выявленный нами эффект может иметь практическую ценность, заключающуюся в возможности использования брэксов на цементно-бентонитовом связующем в качестве компонента шихты металлургической печи не позднее 3 сут сушки в естественных условиях, обеспечивая, таким образом, возможность сокращения требуемых размеров хранилищ готовых брэксов. Пороговый уровень прочности на сжатие может быть легко достигнут простым увеличением доли такого составного связующего. Заметим, что суммарная доля связующего в промышленно производимых на предприятии Suraj Products Ltd брэксах не превышает 5,6% массы брэкса, что значительно меньше требуемого содержания портландцемента, используемого при вибропрессовании (10—12%). Использование в составе связующего бентонита приводит к изменению характера разрушения брикетов, делая его более вязкопластичным, тем самым упрощается логистика транспортировки брэксов к месту использования. Количественное описание эффекта является предметом дальнейшего изучения.

Выделение влаги при испытаниях брэксов на прочность на третьи сутки может быть связано со структурными перестройками в новообразованиях в цементе в процессе его гидратации, сопровождающимися высвобождением части химически связанной воды. Известно, что при достаточно высоком содержании объемно-капиллярной влаги в цементе уже на третьи сутки твердения происходят массовое зарождение и рост новообразований игольчатой формы [12]. Именно такие новообразования ответственны за «сшивку» зерен цемента и предотвращают развитие трещин в первичных новообразованиях и именно такие новообразования наблюдались в наших исследованиях скола промышленного брэкса. Исследование выполнено с при-



Фиг. 6. Микрофотография игольчатых новообразований в цементе (частицы этtringита) в структуре брэкса Suraj Products Ltd (метод SEM)



Фиг. 7. Микрофотография игольчатых новообразований в цементе (частицы этtringита) в окружении пластинок бентонита в структуре брэкса Suraj Products Ltd (метод SEM)

менением высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии (метод SEM) на аналитической рабочей станции Auriga CrossBeam (Carl Zeiss), совмещенной с энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max. Исследование проводилось при ускоряющем напряжении (энергия 20 кэВ). Микроснимки цементных новообразований игольчатого типа (этtringит) показаны на фиг. 6. Этtringит образуется в процессе гидратации цемента как результат реакции между алюминатом и сульфатом кальция:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Этtringит}$ .

Средствами сканирующей электронной микроскопии удалось выявить и сами элементы распавшейся коагуляционной структуры. На фиг. 7 видны частицы этtringита в окружении пластинок бентонита.

**Выводы.** 1. Использование бентонита в шихте для брикетирования способом жесткой вакуумной экструзии может существенно улучшать эксплуатационные свойства окускованных продуктов, приводя к увели-

чению прочности на сжатие и повышению их ударной прочности.

2. Гомогенизация шихты с использованием бентонита в течение 1 сут способствует повышению ее экструзируемости и росту прочности брэксов, что позволяет обеспечить достижение требуемых величин прочности брикетов меньшим содержанием связующего в его шихте. Выявленный эффект может иметь практическое значение, заключающееся в возможности использования брэксов на цементно-бентонитовом связующем в качестве компонента шихты металлургической печи не позднее третьих суток сушки в естественных условиях и, как следствие, сокращения требуемых размеров хранилищ готовых брэксов.

3. Пороговый уровень прочности при сжатии может быть легко достигнут простым увеличением доли такого составного связующего. При этом отмечено, что суммарная доля связующего в брэксах, промышленно производимых на предприятии Suraj Products Ltd, не превышает 5,6% массы брэкса, что значительно меньше требуемого содержания портландцемента, используемого при вибропрессовании (10—12%).

4. Присутствие в составе шихты в качестве связующего бентонита приводит к изменению характера разрушения брикетов, делая его более вязкопластичным, тем самым упрощается логистика его транспортировки до места использования.

5. Количественное описание эффекта является предметом дальнейшего изучения. В

частности, предполагается изучить возможность использования шлакопортландцемента в сочетании с бентонитом в качестве связующего.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курунов, И.Ф. Жесткая вакуумная экструзия Steele — перспективный способ окускования металлургического сырья и отходов / И.Ф. Курунов, А.М. Бижанов // Бюл. НТИЭИ : Чер. металлургия. 2012. №4. С.46—49.
2. Бижанов, А.М. Исследование механической прочности брэкса. Ч.1 / А.М. Бижанов, И.Ф. Курунов, Н.М. Дуров [и др.] // Металлург. 2012. №7. С.32—35.
3. Бижанов, А.М. Исследование механической прочности брэкса. Ч.2 / А.М. Бижанов, И.Ф. Курунов, Н.М. Дуров [и др.] // Металлург. 2012. №10. С.36—40.
4. Koizumi Hideo. Fundamental development of iron ore briquetting technology / Koizumi Hideo, Yamaguchi Arata, Doi Terunobu, Noma Fumio // ISIJ. 1988. V.74. №6. P.22—29.
5. Jap. Pat. №S63196689 (A), 15.08.1988.
6. US Pat. №5 395 441. Bogdan E.A., Cole R.L. 1995. Mar. 7.
7. Komine Hideo. [S.t.] / Komine Hideo, Ogata Nobuhide // Can. Geotech. J. 2003. V.40. P.460—475.
8. Дворкин, Л.И. Строительные минеральные вяжущие материалы / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. — М. : Инфра-Инженерия, 2011. 544 с.
9. Ожогин, В.В. Основы теории и технологии брикетирования измельченного металлургического сырья / В.В. Ожогин. — Мариуполь : ПГТУ, 2010. 422 с.
10. Булатов, А.И. Тампонажные растворы / А.И. Булатов, В.С. Данишевский. — М. : Недра, 1987. 280 с.
11. Jones, G.K. Chemistry and flow properties of bentonite grouts / G.K. Jones // Symposium on Grouts and Drilling Muds in Engineering Practice. — Butterworths, L. : Inst. Civil Engineers, 1963. P.22—28.
12. Шмитько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шмитько, А.В. Крылов, В.В. Шаталова. — СПб. : Проспект Науки, 2006. 206 с.