

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ХРОМОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНОЕ» МАССИВА РАЙ-ИЗ ПРИ НАГРЕВЕ ДО 1000 °С

К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов

Одной из важнейших характеристик руд, оказывающей значительное влияние на скорость их восстановления, является пористость, которая способствует облегченному доступу газообразных восстановителей внутрь куска руды. Пористые среды характеризуются рядом параметров, совокупность их определяет свойства пористого материала. К параметрам, определяющим поровую структуру, относятся: пористость, ее распределение по объему материала; вид пористости (открытая, закрытая, полуоткрытая или тупиковая); форма и коэффициент извилистости пор; распределение пор по размерам (средние и максимальные размеры пор); удельная поверхность пор; состояние поверхности пор [1].

Экспериментально установлено, что во время нагрева до температур 700-1000 °С изменяется структура руды с образованием пор, что может способствовать прониканию газообразного восстановителя вглубь куска руды по порам вмещающей породы (рис. 1-3). Высокая пористость вмещающей породы образуется во время нагрева, вследст-

вие того, что в интервале температур 750-950 °С хлориты и серпентины теряют конституционную воду в количестве 13,0-13,6 % от исходной массы [2].

Сопоставление дериватографического анализа образца хромовой руды Рай-Из 1 при нагреве до 1500 °С с изменением его пористости представлено на рис. 4 и в табл. 1. Пористость руды определяли при нагреве до 1450 °С на серии образцов, нарезанных из одного и того же куска. Характерные температурные точки для определения пористости согласованы с фазовыми превращениями руды при нагреве.

Для оценки пористости кусковых образцов хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из были исследованы следующие характеристики:

1. Теоретическое значение пористости руды в состоянии поставки - $P_{теор}^0$.

2. Теоретическое значение пористости после окислительного нагрева до 1000 °С - $P_{теор}$.

3. Распределение открытой пористости по размерам пор.

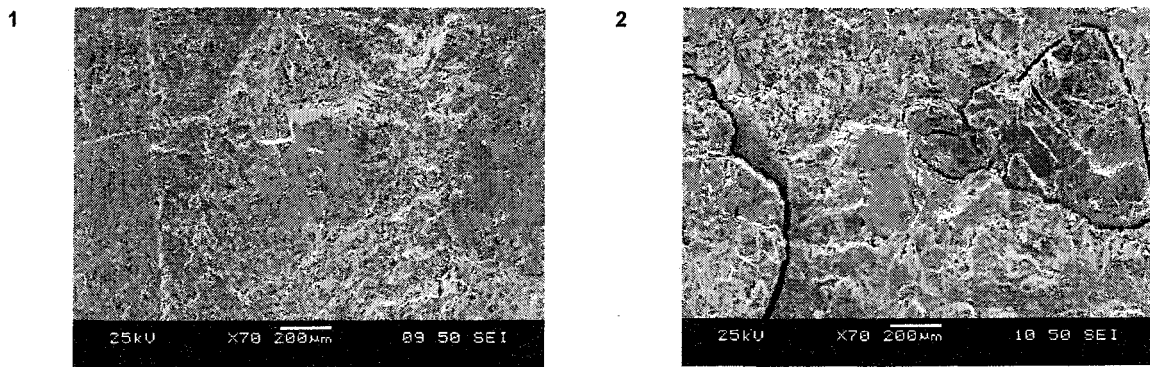


Рис. 1. Изменение структуры руды месторождения «Центральное», образец Рай-Из 1: 1 – руда в состоянии поставки; 2 – Руда после нагрева до 1000 °С

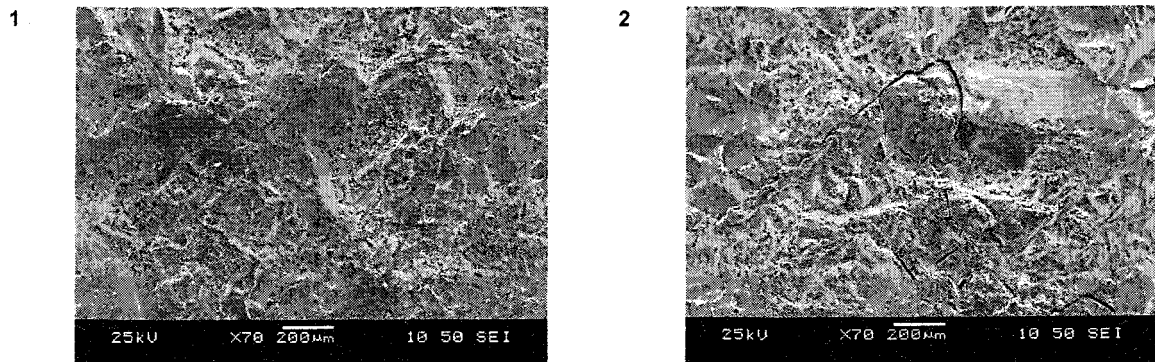


Рис. 2. Изменение структуры руды месторождения «Центральное», образец Рай-Из 2: 1 - руда в состоянии поставки; 2 - Руда после нагрева до 1000 °С

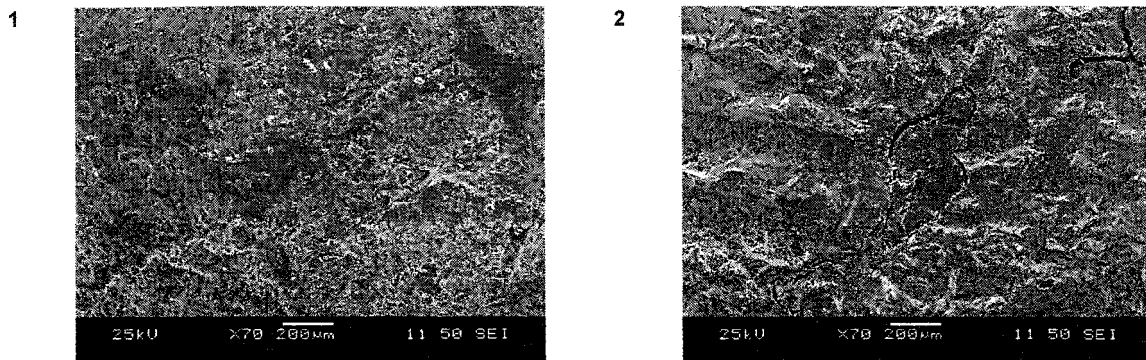


Рис. 3. Изменение структуры руды месторождения «Центральное», образец Рай-Из 3:
1 - руда в состоянии поставки; 2 - Руда после нагрева до 1000 °С

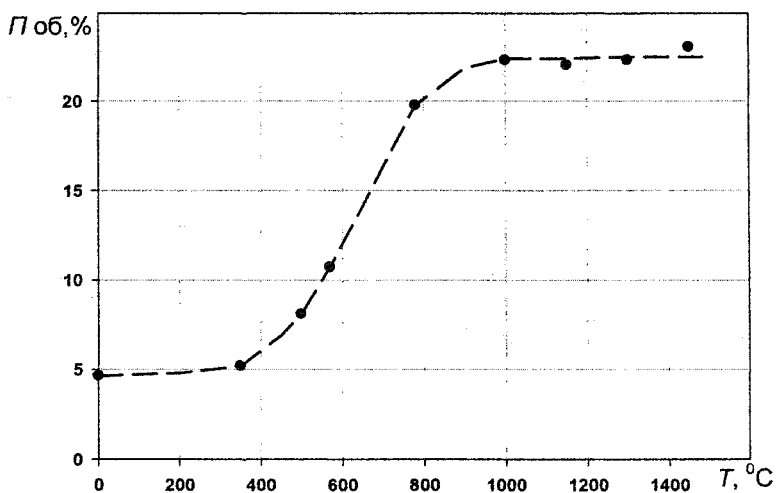
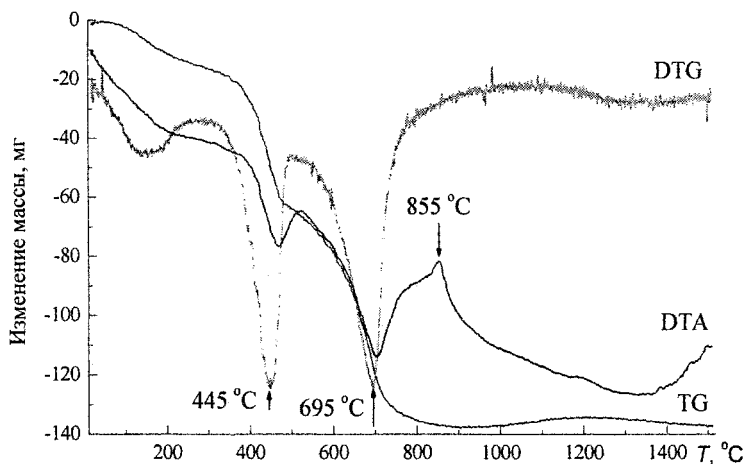


Рис. 4. Сопоставление превращений в руде при окислительном нагреве с изменением ее пористости

Пористость хромовой руды Рай-Из 1

Таблица 1

$T, ^\circ\text{C}$	0	350	500	570	780	1000	1150	1300	1450
$P, \text{об. \%}$	4,64	5,19	8,09	10,71	19,75	22,27	22,01	22,29	23,02

Для расчета распределения открытой пористости по размерам пор применялся модифицированный метод взаимного вытеснения жидкостей Н.А. Фигуровского [3], в котором размеры пор зависят от скорости изменения массы образца,

предварительно пропитанного какой-либо жидкостью, после погружения его в жидкость другой плотности. Данный метод дает результаты, одинаковые с методом ртутной порометрии и выгодно отличается простотой оборудования и увеличен-

ным размером образца. Обработка экспериментальных данных проводилась путем дифференцирования кривой изменения массы образца во времени. Испытывались образцы хромовых руд кубической формы со стороной ≈ 20 мм, высушенные при температуре 110-135 °С до постоянной массы (в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95). В качестве пары жидкостей были выбраны этиловый спирт и дистиллированная вода ввиду довольно большой разности их плотностей (0,397 г/см³).

Спирт использовали в качестве вытесняемой, а воду вытесняющей жидкостей. Перед пропиткой образцов спиртом их вакуумировали при остаточном давлении не более 10 кПа. Пропитанные спиртом образцы помещали на подвес весов АДВ-200 и опускали в емкость с водой. Момент погружения образца в воду отмечали секундомером. Спирт из пор образца вытеснялся водой в стеклянном стакане при постоянном взвешивании, как показано на рис. 5. Чтобы плотность воды не изменилась из-за растворенного в ней спирта, воду в течение опыта непрерывно меняли.

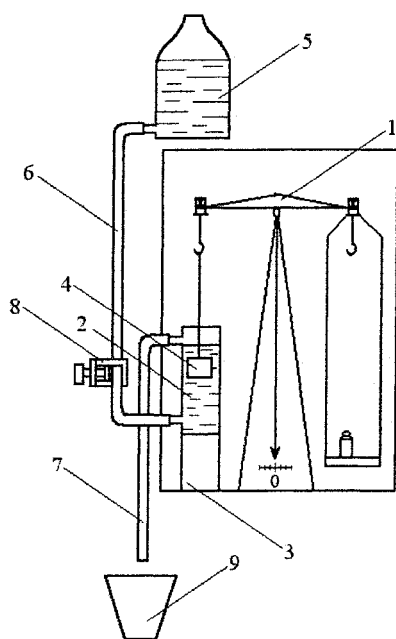


Рис. 5. Схема прибора для определения размеров пор: 1 - весы АДВ-200; 2 - стакан; 3 - подставка для стакана; 4 - образец; 5 - бутылка с водой; 6 - шланг для подачи воды; 7 - шланг для слива воды; 8 - винтовой зажим; 9 - емкость для сбора отработанной воды

Фиксировали изменение массы образца по мере замены спирта водой в порах. Первое взвешивание образца производили через 30 с. после погружения, а затем, в течение 10 мин образец взвешивали через каждые 30 с. В период от 10 до 30 мин взвешивание производилось через 1 мин, от 30 до 60 - через 5 мин, от 60 до 120 - через 10 мин, от 120 до 300 - через 30 мин и далее - через возрастающие промежутки времени. По результатам

взвешивания строили график изменения массы от времени, причем ее удобно строить в разных масштабах по оси абсцисс в интервалах времени 0-30 мин, 0-300 мин, 0-3000 мин и т.д.

Ошибка взвешивания, возникающая вследствие движения воды в стакане, не учитывалась, так как в расчетную формулу входит только разность весов образца, и при постоянной скорости воды в стакане эта ошибка исключается. На практике скорость замены воды составляла 1-1,5 л/ч.

В методе взаимного вытеснения жидкостей скорость вытеснения определяется только гидростатическим напором, умноженным на высоту образца, и внутренним трением при движении жидкости в капилляре; причем перемешиванием жидкостей на границе раздела вода-спирт ввиду малого размера капилляров можно пренебречь. Это позволяет из уравнения Пуазейля для течения жидкости в капилляре вывести следующую расчетную формулу:

$$R^2 = \frac{H \cdot 8\eta \cdot \alpha}{(\rho_2 - \rho_1) \cdot g} \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (1)$$

где R — гидравлический радиус капилляров; H — высота образца; η — вязкость вытесняемой жидкости; ρ_1 — плотность вытесняемой жидкости; ρ_2 — плотность вытесняющей жидкости; g — ускорение силы тяжести; α — коэффициент извилистости капилляров; τ — длительность полного вытеснения жидкости из капилляров радиусом R . По результатам многочисленных экспериментов на модельных и естественных пористых системах, а также теоретических расчетов [4, 5] определено, что для многих естественных микропористых материалов коэффициент извилистости изменяется в пределах от 1,4 до 1,7. Следует отметить, что вариация численного значения α приводит только к изменению значения радиуса капилляров, но при этом характер распределения пористости по размерам пор останется неизменным.

В основе методики графоаналитической обработки экспериментальных результатов лежит предположение, что полидисперсная пористость представляет собой сумму монодисперсных пористостей с определенной шкалой классификации [3]. В этом случае изменение массы образца во времени представляется кривой, составленной из линейных участков. Если при этом шкала радиусов будет являться геометрической прогрессией со знаменателем, равным $\sqrt{2}$, а порядковый номер радиуса обозначить i , получим кривую, изображенную на рис. 6. По расчету Н.А. Фигуровского, отношение объемов пор в интервале радиусов (R_{i-1} , R_i) равно отношению отрезков, отсекаемых на оси ординат секущими, проведенными через соответствующие точки кривой изменения массы образца. Величины этих отрезков легко определить, если $R_{i-1}/R_i = \sqrt{2}$, что соответствует $\tau_i/\tau_{i-1} = 2$.

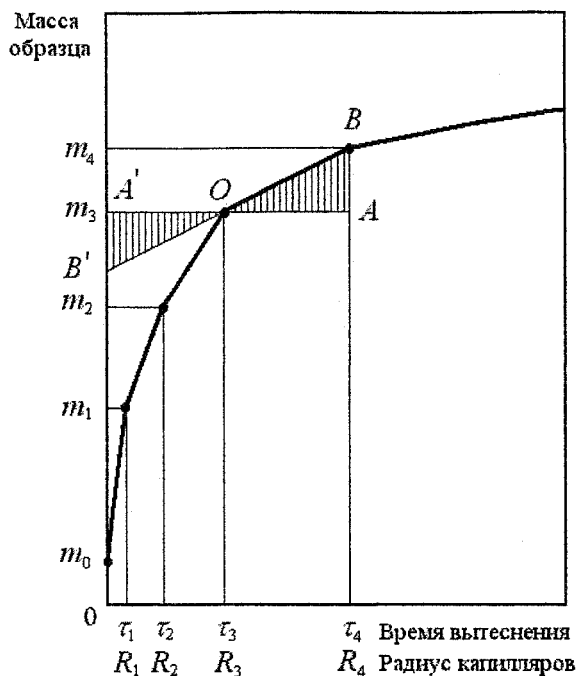


Рис. 6. Пояснение вывода формулы для расчета пористости по опытным данным

На самом деле треугольники OAB и $OA'B'$ (рис. 6) равны для любого значения τ и R , а для каждого значения веса m_{i+1} ордината B' равна:

$$m_i - (m_{i+1} - m_i) = 2m_i - m_{i+1}. \quad (2)$$

Отсюда определим длину отрезка на оси ординат, пропорционального объему пор в интервале радиусов $R_i - R_{i-1}$:

$$(2m_i - m_{i+1}) - (2m_{i-1} - m_i) = 2(m_i - m_{i-1}) - (m_{i+1} - m_i). \quad (3)$$

Это выражение верно для любых интервалов радиусов, кроме первого интервала ($R_1 - R_0$). Отрезок на оси ординат, пропорциональный объему пор в этом интервале, находим аналогичным путем:

$$2m_1 - m_2 - m_0 = (m_1 - m_0) - (m_2 - m_1). \quad (4)$$

По координатам ломаной линии вычисляется величина b_i - увеличение массы образца при замене вытесняемой из капилляров жидкости (спирт) вытесняющей жидкостью (вода) в капиллярах радиусами от R_{i-1} до R_i :

$$b_i = 2 \cdot \Delta_i - \Delta_{i+1}, \quad (5)$$

где Δ_i - разность соседних значений масс:

$$m_i - m_{i-1} = \Delta_i.$$

Тогда объем пор W_i в этом же интервале радиусов составит:

$$W_i = \frac{b_i}{\rho_2 - \rho_1}, \quad (6)$$

где ρ_1 и ρ_2 - плотности спирта и воды соответственно. Открытая пористость в некотором интервале радиусов вычисляется следующим образом:

$$P_i^{\text{откр}} = \frac{W_i}{V} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где V - объем образца, который определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95 (ИСО 5017-88) «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

На рис. 7 приведены данные по кинетике пропитки образцов, которые использовались для расчета распределения пористости по размерам пор. Значения реализованной пористости коррелируют с количеством нерудной составляющей - наибольшие значения достигаются в редковкрапленных образцах, причем реализованная пористость оказалась больше теоретической.

Результаты исследования распределение пористости по размерам пор приведены на рис. 8-10. Основная доля пористости приходится на интервал радиусов пор от 0,5 до 10 мкм. Сопоставляя

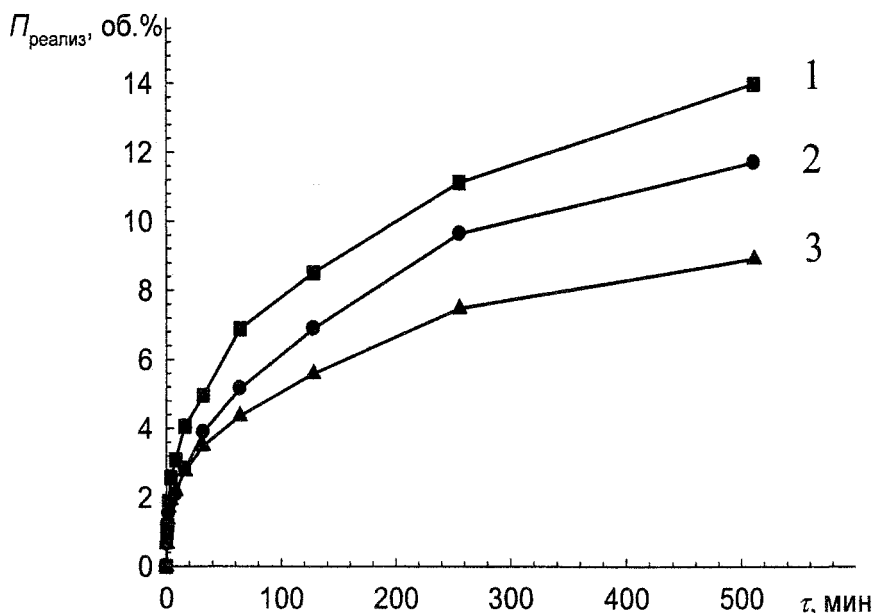


Рис. 7. Кинетика пропитки при вытеснении этилового спирта водой образцов хромовых руд, прокаленных при 1000°C: 1 - Рай-Из 1; 2 - Рай-Из 2; 3 - Рай-Из 3

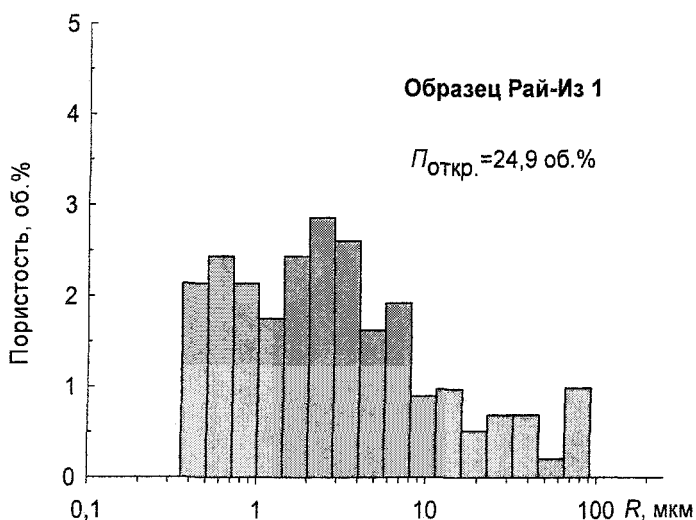


Рис. 8. Распределение открытой пористости образца Рай-Из 1 по размерам пор (R- «гидравлический» радиус пор)

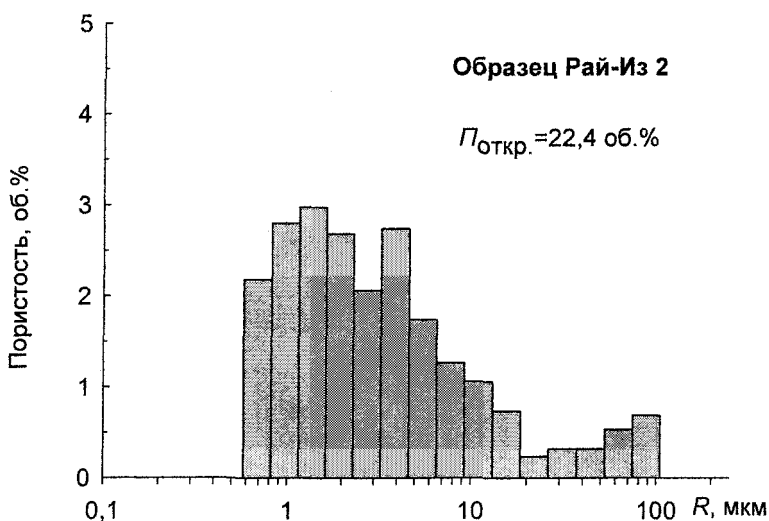


Рис. 9. Распределение открытой пористости образца Рай-Из 2 по размерам пор (R- «гидравлический» радиус пор)

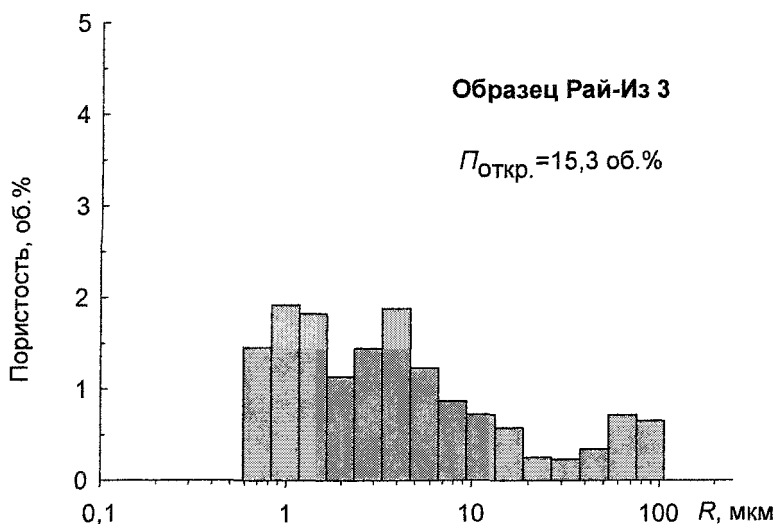


Рис. 10. Распределение открытой пористости образца Рай-Из 3 по размерам пор (R- «гидравлический» радиус пор)

размер газообразных молекул восстановителя с размером пор и, учитывая, что размер газообразного восстановителя составляет порядка нанометров, а размер пор в 1000 раз больше, можно сделать вывод о том, что поры не являются препятствием для проникновения восстановителя вглубь кусков руды.

Открытую пористость - $P_{откр}$ определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95 (ИСО 5017-88) «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения», а теоретическое значение пористости после окислительного нагрева до 1000 °С - $P_{теор}$, рассчитывали по количеству удаляемой при нагреве конституционной воды (табл. 2).

Литература

1. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. - 2 изд. перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1981. - 247 с.

2. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: Монография I В.П. Чернобровин, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. - 346 с.

3. Соляков В.К., Черных В.А. Определение размеров пор в искусственном графите методом взаимного вытеснения жидкостей// Конструкционные материалы на основе графита: Сб. трудов №2.-М.: Металлургия, 1966. - С. 67-74.

4. Пористые проницаемые материалы: Спра-

Характеристики пористости образцов хромовых руд

Таблица 2

Параметр	Образец		
	Рай-Из 1	Рай-Из 2	Рай-Из 3
Масса исходного образца $m^{иск}$, г	20,2092	29,3077	26,0265
Масса образца, прокаленного при 1000 °С, m^{1000} , г	18,8059	27,2478	25,0469
Объем образца $V_{обр}$, см ³	5,934	8,609	7,013
Кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, г/см ³	3,17	3,16	3,59
Теоретическая пористость руды в состоянии поставки, $P_{теор}^0$, об. %	4,6	3,2	3,7
Теоретическая пористость руды после нагрева до 1000 °С, $P_{теор}$, об. %	23,7	24,0	14,0
Открытая пористость руды после нагрева до 1000 °С, $P_{откр}$, об. %	24,9	22,4	15,3
Пористость руды после нагрева до 1000 °С, реализованная за 8000 минут вытеснения спирта водой, $P_{реализ}$, об. %	21,8	21,4	14,4

По результатам выполненной работы можно сделать вывод о том, что после нагрева руд до 1000 °С пористость возрастает в 4-5 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

вочное издание/ Под ред. С.В. Белова. - М.: Металлургия, 1897. - 335 с.

5. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. - М.: Металлургия, 1972. - 216 с.

6. Черемской П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. - М.: Энергоатомиздат, 1985. - 112 с.

7. Плаченое Т.Т., Колосенцев С.Д. Порометрия. - Л.: Химия, 1988. - 176 с.