

## ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХРОМОВЫХ РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЦЕНТРАЛЬНОЕ» МАССИВА РАЙ-ИЗ ПРИ НАГРЕВЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

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

Для процесса выплавки углеродистого феррохрома в открытых рудовые станова отельных печах характерна значительная разница температурных и окислительно-восстановительных условий по высоте ванны. По мере опускания шихты температура растет, окислительные условия меняются на восстановительные. Несмотря на наличие в шихте твердого восстановителя, нельзя полностью исключать частичное развитие окислительных процессов в рудных материалах в верхних горизонтах печи. Это связано с влиянием атмосферы открытых печей и выделением влаги из кристаллогидратов при нагреве. Поскольку окислительные процессы изменяют химический и фазовый состав рудных материалов, нами были исследованы превращения, протекающие в хромовых рудах при нагреве в окислительных условиях. Исследование проводили дериватографическим методом в двух температурновременных режимах: нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин; нагрев до 1500 °С со скоростью 15 °С/мин.

В соответствии с результатами выполненного нами химического анализа (табл. 1), хромовые руды месторождения «Центральное» массива Рай-Из, поступающие на ОАО «ЧЭМК» (Челябинский электрометаллургический комбинат) были условно разделены по содержанию в них оксида хрома

на три представительные группы: низкохромистые (РИ-1), среднехромистые (РИ-2), и высокохромистые (РИ-3).

Минералогический состав руды массива Рай-Из по данным рентгенофазового анализа включает: хромпикотит  $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ ; магнохромит  $MgCr_2O_4$ ; серпентин  $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ ; оливин  $(Fe, Mg)_2[SiO_4]$ ; брусит  $Mg(OH)_2$ .

Экспериментально установлено, что во время нагрева до температур 700–1000 °С, вследствие потери конституционной воды вмещающей породой (серпентины, хлориты), изменяется структура руды с образованием трещин и пор (рис. 1).

Открытая пористость хромовых руд массива Рай-Из в состоянии поставки и после нагрева в окислительных условиях определялась в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95. Теоретическую общую пористость оценивали по массе удаленной конституционной воды. Для расчета распределения открытой пористости по размерам пор применялся модифицированный метод взаимного вытеснения жидкостей [1–3]. Сопоставление результатов дериватографического анализа хромовой руды РИ-1 при нагреве до 1500 °С (скорость нагрева 15 °С/мин) с изменением ее пористости представлено на рис. 2. Характерные температуры нагревания образца перед определением пористо-

Таблица 1

Образец	Химический состав хромовых руд, мас.%					
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
РИ-1	36,42	8,73	2,68	6,62	26,57	12,25
РИ-2	41,94	9,55	3,30	7,58	23,55	10,26
РИ-3	49,68	10,95	2,99	7,00	20,38	7,06

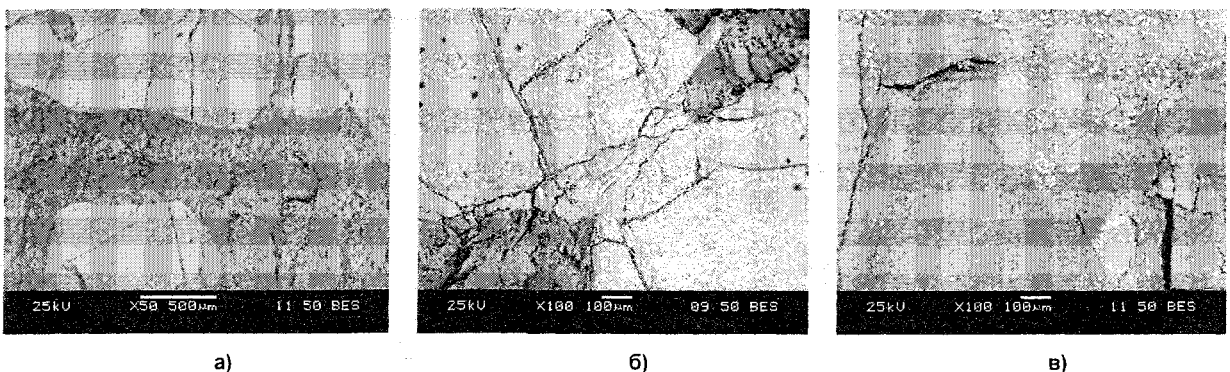


Рис. 1. Микроструктура кусковых образцов хромовой руды РИ-2: а – в состоянии поставки; б, в – после нагрева в окислительных условиях до 1000 °С (скорость 10 °С/мин) без изотермической выдержки и с изотермической выдержкой в течение 240 минут соответственно. Светлая область – зерно хромшпинелида, темная область – вмещающая порода

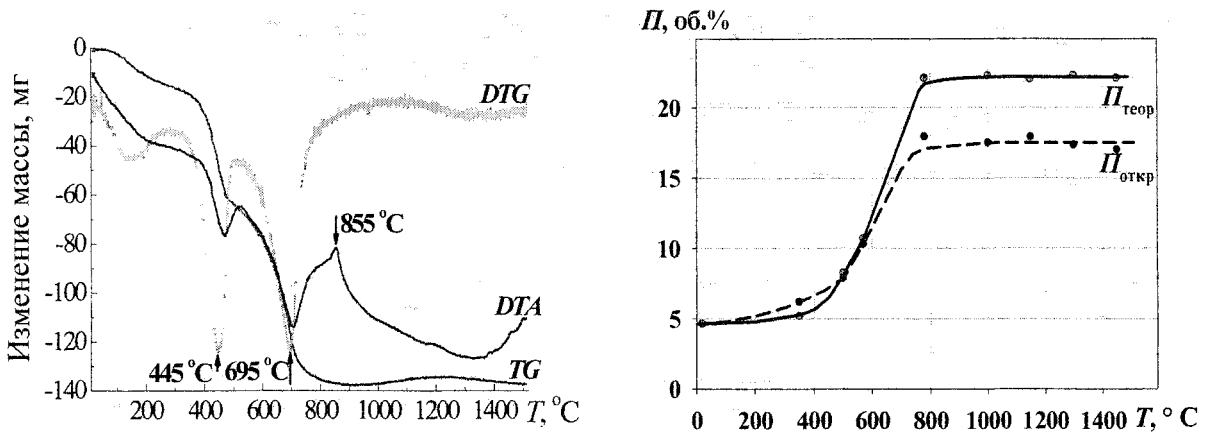


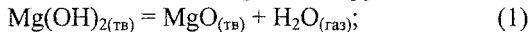
Рис. 2. Сопоставление превращений в руде при окислительном нагреве с изменением ее пористости: DTG – скорость изменения массы образца; DTA – дифференциальный термический анализ; TG – изменение массы образца,  $P_{\text{теор}}$  – теоретическая пористость,  $P_{\text{откр}}$  – открытая пористость

сти согласованы с фазовыми превращениями руды при нагреве.

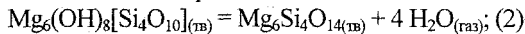
Результаты исследований показали, что по достижении температур 780–800 °С пористость хромовых руд возрастает в 4–5 раз и остается практически неизменной при дальнейшем нагреве до 1500 °С. Значения пористости руд связаны с количеством нерудной составляющей – наибольшие значения достигаются в более бедных рудах. Установлено, что основная доля пористости при нагреве руды до 1000 °С определяется порами 0,5–10 мкм.

По результатам дериватографических исследований, рентгенофазового и химического анализов нами были определены превращения, протекающие в хромовой руде месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве в окислительных условиях:

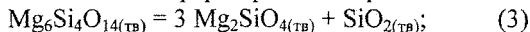
- 425–475 °С – дегидратация брусита:



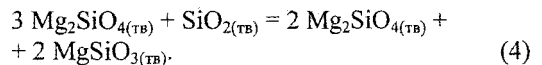
- 500–800 °С – удаление конституционной воды из вмещающей породы:



- 840–900 °С – распад обезвоженного серпентина с выделением форстерита и кварца:



- 1000–1500 °С – химическое взаимодействие  $\text{SiO}_2$  и форстерита с образованием метасиликата магния:



Изменение химического состава зерна хромшпинелида в результате нагрева в окислительных условиях до 1000 °С в зависимости от продолжительности изотермической выдержки (60, 120, 180 и 240 минут) представлено в табл. 2.

При изотермической выдержке в течение 240 минут (рис. 1) руда утратила зональное строение. Рудные зерна в целом сохранили исходные очертания, однако границы зерен приобрели нечеткий характер в результате взаимодействия с нерудной фазой, также изменяется состав хромшпинелида. Содержание железа в зерне хромшпинелида при изотермической выдержке в течение 240 минут уменьшилось примерно в 2 раза, одновременно отношение Cr/Fe увеличилось с 2,84 до 6,00, что обусловлено диффузией катионов железа из решетки хромшпинелида.

В руде после нагрева в окислительных условиях без изотермической выдержки по сравнению с рудой в состоянии поставки, центральная часть зерна хромшпинелида остается без изменений, а по границе с нерудным минералом наблюдается увеличение содержания железа. Увеличение продолжительности выдержки образцов руды до 180–240 минут усиливает изменения в краевой части зерна хромшпинелида (рис. 3):

Таблица 2  
Химический состав зерна хромшпинелида хромовой руды РИ-2 по данным МРСА (мас.%) в состоянии поставки и после нагрева в окислительных условиях до 1000 °С (скорость 10 °С/мин) с последующей изотермической выдержкой

Продолжительность изотермической выдержки	O	Mg	Al	Cr	Fe
состояние поставки	25,41	8,43	6,22	44,34	15,59
без выдержки	27,59	7,62	4,67	47,05	13,07
60 минут	26,26	7,93	4,99	47,11	13,71
120 минут	32,06	9,01	5,47	41,80	11,66
180 минут	27,60	8,61	5,03	45,92	12,85
240 минут	29,96	10,91	5,24	46,20	7,69

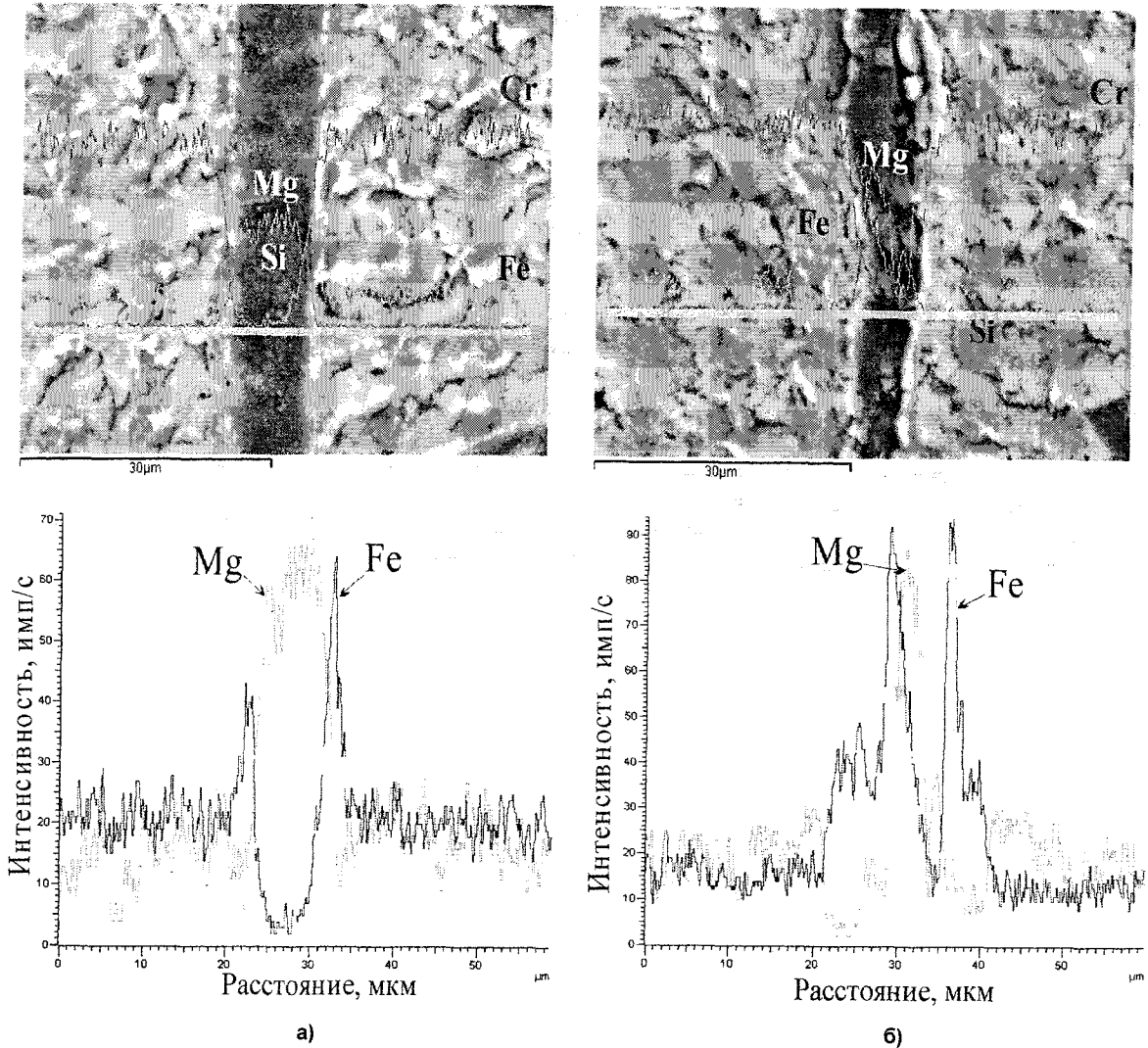
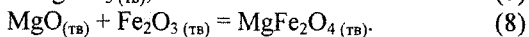
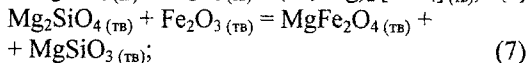
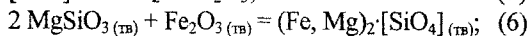
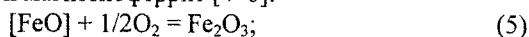


Рис. 3. Результат линейного сканирования образцов хромовой руды РИ-2 после нагрева в окислительных условиях до 1000° С (скорость 10 °С/мин): а – без изотермической выдержки; б – изотермическая выдержка в течение 240 минут. Светлая область – зерно хромшпинелида, темная область – вмещающая порода

- зона, обогащенная железом, становится шире;
- примыкающий к хромшпинелиду магниевый силикат обогащается железом, и по содержанию железа сравнивается с зерном хромшпинелида.

По данным дериватографического и рентгенофазового анализа было установлено, что при температурах 900–1000 °С оксиды железа из зерна хромшпинелида мигрируют в магниевые силикаты, образуя при этом оливины, метасиликат магния и магнезиоферрит [4–6]:



Для расчета коэффициента диффузии катионов железа в магниевые силикаты использовали второй закон диффузии Фика [7]. Коэффициент диффузии железа к границе «зерно хромшпинелида – вмещающая порода» составил  $(0,5-2) \cdot 10^{-9}$ , м<sup>2</sup>/с.

### Выводы

1. Установлено, что по достижении температуры нагрева хромовых руд 780–800 °С их пористость возрастает в 4-5 раз и остается практически неизменной при последующем нагреве вплоть до 1500 °С. Основная доля пористости при нагреве руды до 1000 °С определяется порами с размерами 0,5–10 мкм.

2. Установлено, что при нагреве в окислительных условиях до 900–1000 °С катионы железа из зерна хромшпинелида диффундируют к границе раздела «зерно хромшпинелида – вмещающая порода» и концентрируются на этой границе, образуя магнезиоферрит  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и оливин  $(\text{Fe, Mg})_2[\text{SiO}_4]$ .

3. По результатам анализа динамики процессов распределения катионов железа на границе «зерно хромшпинелида – вмещающая порода», определен коэффициент диффузии катионов железа в хромшпинелиде в условиях окислительного обжига при 1000 °С –  $(0,5-2) \cdot 10^{-9}$ , м<sup>2</sup>/с.

### Литература

1. Невраева, К.И. Пористость хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве до 1500 °С / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Сб. тр. Международной заочной науч.-практической конф. «Наука и устойчивое развитие общества. Наследие В.И. Вернадского». - Тамбов: ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2006. - С. 49-50.
2. Невраева, К.И. Исследование пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ Серия «Металлургия». - 2006. - Вып. 7 - № 10(65). - С. 43-48.
3. Невраева, К.И. Изменение пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве до 1500 °С / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Межрегион, сб. науч. тр. «Процессы и оборудование металлургического производства» / под ред. О. С. Железкова. - Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2006. - Вып. 7 - С. 290-294.
4. Корякин, Л.И. О взаимодействии хромшпинелидов хромитовых руд с магнезиальными силикатами при нагревании / Л.И. Корякин, П.Д. Пяткоп // Физико-химические основы керамики: сб. статей. - М.: Промстройиздат, 1956.
5. Лисняк, С. С. Поведение хромитов при нагревании в восстановительной и окислительных газовых средах / С.С. Лисняк, А.М. Беликов, А.Н. Морозов // Огнеупоры. - 1962. - №9 - С. 417-420.
6. Морозов, А.Н. Изменение состава и структуры хромистых руд в процессе их нагревания и восстановления / А.Н. Морозов, С.С. Лисняк, А.М. Беликов // Сталь. - 1963. - №2. - С. 137-139.
7. Физические основы металловедения / Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер и др. - М.: Металлургиздат, 1955. - 724 с.