

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРОМОВЫХ РУД ЮЖНО-УРАЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**В.П. Чернобровин, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, А.И. Пашкеев, М.В. Судариков, Н.В. Герасимова**

Разведанные промышленные запасы хромовых руд на Южном Урале находятся в Карталинском районе Челябинской области (Варшавское месторождение) и в районе г. Верхний Уфалей (Верхне-Уфалейское месторождение). Исследование технологических свойств руд местной сырьевой базы представляет большой практический интерес, так как в сочетании с импортируемыми рудами из Казахстана и Турции южно-уральские руды представляют в настоящее время основную сырьевую базу производства углеродистого феррохрома на ОАО ЧЭМК. Руды характеризуются низким содержанием  $Cr_2O_3$ , высоким содержанием  $FeO$  и нестабильным отношением  $MgO/Al_2O_3$  меняющимся в широких пределах от 1,1 до 3,3. В импортируемых рудах Казахстана и Турции отношение  $MgO/Al_2O_3$  также высоко и достигает 3,0...3,1. Пределы изменения состава южно-уральских руд для каждого из месторождений по результатам анализов 12 поступлений в производство приведены в таблице 1.

С целью исследования технологических свойств руд был применен термовесовой метод анализа при нагреве образца с постоянной скоростью в сочетании с рентгенофазовым и микрорент-

геноспектральным анализом исходной руды, продуктов нагрева и восстановления. Исследовались также вязкость образующихся шлаков и их температура затвердевания. Такая постановка исследований свойств руды в наибольшей степени соответствует превращениям руды в технологическом процессе производства феррохрома. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в хромовых рудах южно-уральских месторождений сопутствующими являются оксиды  $Mn$ ,  $Ti$ ,  $Ni$ ,  $Cu$  и другие в сумме около 2%.

Таблица 1

**Химический состав руд Уральских месторождений, мас. %**

Руда	$Cr_2O_3$	$FeO$	$Al_2O_3$	$MgO$	$SiO_2$	$CaO$	$C$	$\frac{MgO}{Al_2O_3}$
В. Уфалей	23,9–	20,6–	17,0–	25,5–	30,5–	0,4–	0,16–	1,3–
	16,7	16,0	9,5	21,8	19,7	0,2	0,05	2,5
Варшавское	25,1–	23,7–	12,5–	28,9–	37,3–	2,3–	1,53–	1,1–
	9,87	16,8	7,8	31,3	20,8	0,4	0,2	3,7

Термовесовой анализ руд при нагреве и углеродическом восстановлении проводился на дериватографе Q-1500D. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Методика эксперимента заключалась в сле-

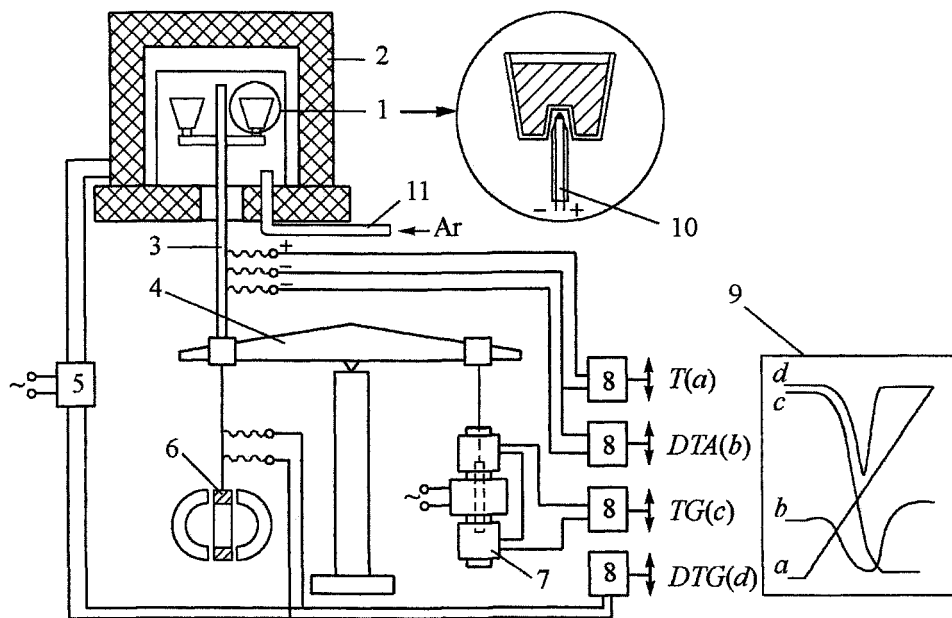


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – тигель с исследуемым образцом; 2 – печь; 3 – керамическая трубка с термопарами; 4 – весы; 5 – программатор нагрева; 6 – датчик скорости изменения массы; 7 – датчик изменения массы; 8 – усилитель выходного сигнала; 9 – дериватограмма; 10 – термопара; 11 – подвод защитного газа

дующем. Навеску измельченной руды фракции - 100 мк массой 1 г нагревали со скоростью 7,5 или 15 град/мин, что соответствует условиям нагрева шихты в технологическом процессе производства передельного феррохрома. Исследовалось изменение руды при нагреве до 1500 °С на воздухе и в защитной атмосфере, а также при карботермическом восстановлении руды, предварительно прокаленной при нагреве до 1000 °С. В соответствии с химическим анализом руды добавляли графит для восстановления оксидов хрома, железа и образования карбидов. Навеску перетертой шихты нагревали в тигле с крышкой, под кварцевым стаканом, в котором вокруг реакционного тигля создавалась защитная атмосфера аргона, постоянно подаваемого со скоростью 5-10 л/час. Результаты исследований приведены на рис. 2-4 и в таблицах 2-5.

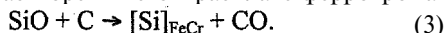
При нагреве руды последовательно проходят высокотемпературные превращения в пустой породе: разложение карбоната магния при температурах порядка 600°С, серпентина, представляющего основу пустой породы, при 710-730 °С и карбоната кальция при 830-880 °С. Эти эффекты сопровождаются потерей массы образцов от 5,5 до 15,0 %. Разложение карбонатов хорошо изучено, в то время как высокотемпературные превращения серпентина и значения их в производстве хрома изучены недостаточно. Разложение серпентина  $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$  приводит к образованию двух новых фаз  $2MgO \cdot SiO_2$  и  $SiO_2$  и удалению гидроксила (табл. 4).



Температурный пик разложения серпентина несколько меняется и для верхнеуфалейских руд лежит в пределах 690-710°С, а для руд Варшавского месторождения - 680-765°С. Разложение серпентина при нагреве хромовой руды характерно для всех месторождений без исключения и, по результатам наших исследований составляют: казахские руды - 680-690 °С, турецкие - 655-680 °С, саранские (Средний Урал) - 685°С, руды Камбулатовского проявления (Челябинская обл.) - 685 °С. Различие в тепловом и материальном эффекте определяется лишь количеством пустой породы, что и определяет более низкую потерю массы при нагреве до 1000°С импортруемых руд (3,3% - турецкая руда, 3,4-9,7% - казахская руда). Выделившаяся фаза  $SiO_2$  при разложении серпентина легко восстанавливается углеродом



Дальнейшее восстановление монооксида кремния углеродом приводит к образованию кремния и растворения его в расплаве феррохрома



Исследование дериватографическим методом восстановления чистого серпентина, бакальского и первоуральского кварцитов показало, что серпентин в сравнении с кварцитами восстанавливается значительно легче, несмотря на то, что является более сложным соединением, чем кварцит. Полученные

экспериментальные результаты подтверждаются практикой работы на южно-уральских рудах. Выплавленный феррохром содержит 5,0-6,0% Si, тогда как при работе на казахских рудах с добавкой шлакообразующего кварцита содержание кремния в сплаве обычно 0,6-0,9%.

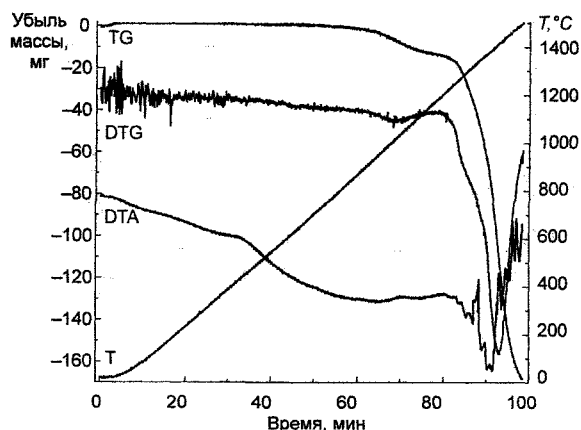


Рис. 2. Дериватограмма карботермического восстановления турецкой руды

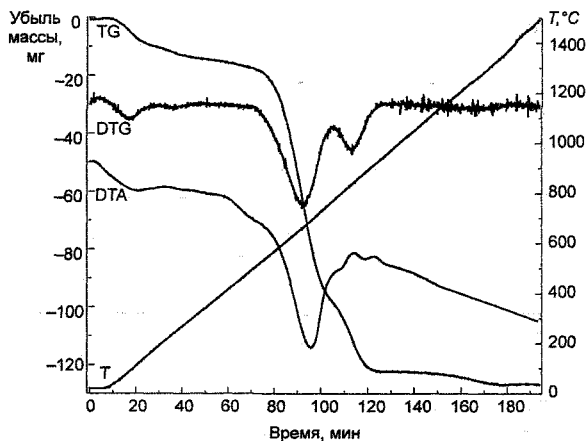


Рис. 3. Дериватограмма нагрева верхнеуфалейской руды

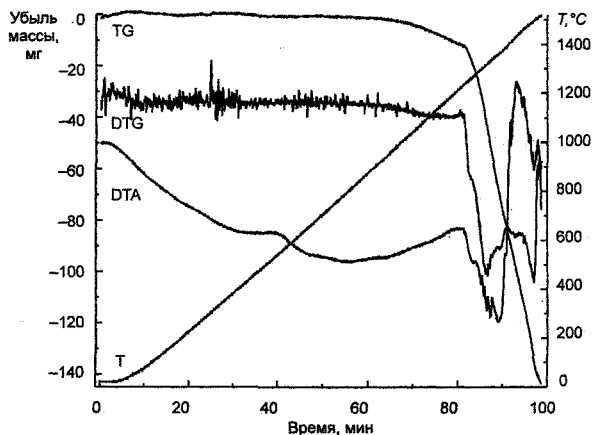


Рис. 4. Дериватограмма карботермического восстановления верхнеуфалейской руды

Таблица 2

## Результаты дериватографического исследования хромовых руд при нагреве до 1500 °С

№ пробы	Состав пробы, мас. %								Потеря массы, мас. %		$T_{\text{пика}}^*$ °С	$T_{\text{пика}}^*$ °С	$T_{\text{пика}}^*$ °С	$T_{\text{пика}}^*$ °С	$T_{\text{пика}}^*$ °С
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	C	S	0-350°C	общая					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Турция															
63868533	44,54	13,6	10,7	20,9	1,1	8,4	-	-	0,97	3,4	-	670	840	-	-
65930752	50,3	12,2	7,5	20,3	0,2	9,0	0,1	-	0,1	1,8	-	680	830	-	-
Донской ГОК															
65425381	50,2	12,36	7,05	21,6	-	8,35	0,06	-	0,9	4,5	-	680	830	-	-
В.-Уфалейское месторождение															
63120273	22,3	16,4	16,3	25,2	0,2	23,4	-	-	1,12	7,8	-	695	840	925	-
Варшавское месторождение															
63367567	15,7	18,8	9,0	28,9	2,3	24,9	1,53	-	0,4	11,07	590	-	810	850	-
г.проба	28,1	15,55	9,24	23,36	0,3	17,8	0,38	-	0,7	8,6	620	780	-	850	-
Саранское месторождение															
65127765	37,3	17,2	15,6	17,7	0,14	8,9	-	-	0,9	3,1	640	-	800	-	-
Камбулатовское проявление															
г.проба	48,05	18,9	9,52	13,05	0,14	-	-	-	0	2,13	-	690	-	-	-

Таблица 3

## Результаты дериватографического исследования восстановления хромовых руд углеродом в атмосфере аргона при нагреве до 1500 °С

№ пробы	Состав пробы, мас. %								Потеря массы, мас. %		$T_{\text{пика}}^*$ °С	$T_{\text{пика}}^*$ °С	$T_{\text{пика}}^*$ °С	$T_{\text{пика}}^*$ °С	$T_{\text{пика}}^*$ °С
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	C	S	0-350°C	общая					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Турция															
63868533	44,54	13,6	10,7	20,9	1,1	8,4	-	-	0,0	17,0	-	-	-	1380	-
63868533	44,54	13,6	10,7	20,9	1,1	8,4	-	-	0,0	17,8	-	-	-	1370	-
Донской ГОК															
65425381	50,2	12,36	7,05	21,6	-	8,35	0,06	-	0,0	16,25	-	-	-	1355	-
65425381	50,2	12,36	7,05	21,6	-	8,35	0,06	-	0,0	25,6	-	-	-	-	1400
В.-Уфалейское месторождение															
63120273	22,3	16,4	16,3	25,2	0,2	23,4	-	-	0,0	14,2	-	-	-	1350	1425
Варшавское месторождение															
63637567	15,7	18,8	9,0	28,9	2,3	24,9	1,53	-	0,2	13,2	430	-	850	1370	-
63637567	15,7	18,8	9,0	28,9	2,3	24,9	1,53	-	0,4	14,71	-	-	-	1365	-
г.проба	28,1	15,55	9,24	23,36	0,3	17,8	0,38	-	0,0	15,6	-	-	-	-	1420
Камбулатовское проявление															
г.проба	48,05	18,9	9,52	13,05	0,14	-	-	-	0,0	15,4	480	-	870	1380	1425
г.проба	48,05	18,9	9,52	13,05	0,14	-	-	-	0,0	22,85	-	-	-	1330	-
Саранское месторождение															
65127755	37,3	17,2	15,6	17,7	0,14	8,9	-	-	0,0	17,6	-	-	-	1390	-
Восстановление серпентина															
									0,0	20	-	720	850	1390	1440

Восстановление южно-уральских руд также имеет свою особенность. При существующих скоростях схода шихты в печи, а следовательно, и наблюдаемым скоростям нагрева плавление опережает восстановление руды, хотя температура начала восстановления может быть принята по результатам анализа 800 °С. Однако существенный материальный эффект восстановления наблюдается при температурах выше 1210 °С. Восстановление идет непосредственно до металла из расплава и начинается при температурах на 70 °С ниже, чем восстановление

казахских и турецких руд, а науглероживание жидкого металла с появлением карбидов происходит на второй стадии (табл. 5). В казахских и турецких рудах восстановление идет через образование сложных карбидов хрома и железа и при 1500 °С продукты восстановления находятся в твердом состоянии (образец мало изменился по сравнению с исходным), тогда как южно-уральские руды полностью расплавляются, чему способствует значительное содержание оксидов, понижающих температуру плавления.

Таблица 4

Результаты рентгенофазового анализа нагрева и восстановления хромовой руды  
Верхне-Уфалейского месторождения

Руда, 1000°C		Руда, 1500 °С		Руда+С, 1500 °С		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·FeO		С		(Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		Fe,Cr	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
4,77	39	4,77	55	4,77	19	4,76	20	-	-	-	-	-	-
4,26	15	-	-	4,26	15	-	-	3,38	100	-	-	-	-
3,35	71	-	-	3,34	42	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	3,16	56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2,91	28	2,95	74	2,93	40	-	-	-	-	-	-
2,77	46	2,78	14	2,78	39	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2,56	100	-	-	-	-	-	-	-	-
2,49	100	2,49	100	2,51	40	2,49	100	-	-	-	-	-	-
2,45	38	-	-	2,46	54	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,30	40	-	-
2,27	20	2,27	10	2,27	27	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,12	60	-	-
-	-	2,05	45	-	-	2,07	50	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2,03	62	-	-	-	-	-	-	2,03	100
2,01	28	-	-	-	-	-	-	2,02	10	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,81	60	-	-
1,75	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,68	19	-	-	-	-	1,69	10	1,69	10	1,71	60	-	-
1,60	15	1,59	30	1,56	24	1,58	40	-	-	-	-	-	-
-	-	1,49	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,46	20	-	-
1,47	42	1,46	27	1,47	20	1,45	60	-	-	-	-	-	-

Таблица 5

Результаты рентгенофазового анализа нагрева и восстановления хромовой руды Донского ГОКа

Руда, 1500 °С		Руда + С, 1500 °С		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO		С		(Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		Fe, Cr	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	A	I	d	I
4,77	51	4,77	46	4,76	20	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	3,38	100	-	-	-	-	-	-
2,91	17	2,92	20	2,93	40	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2,77	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,49	100	2,49	100	2,49	100	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	2,30	40	-	-	-	-
-	-	2,29	10	-	-	-	-	-	-	2,27	50	-	-
-	-	2,11	8	-	-	-	-	2,12	60	-	-	-	-
2,06	53	2,06	84	2,07	50	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	2,04	100	-	-	-	-
-	-	2,03	44	-	-	-	-	-	-	-	-	2,03	100
-	-	-	-	-	-	2,02	10	-	-	2,02	100	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,99	20	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1,81	60	1,82	30	-	-
-	-	1,74	10	-	-	-	-	1,74	60	1,79	50	-	-
-	-	-	-	1,69	10	1,69	10	-	-	1,73	30	-	-
1,59	45	1,59	36	1,58	40	-	-	-	-	1,59	10	-	-
-	-	1,49	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,46	40	1,46	42	1,45	60	-	-	1,46	20	-	-	-	-
-	-	1,43	10	-	-	-	-	-	-	1,42	30	1,44	8

По результатам анализов можно определить и сравнить скорости восстановления различных руд, для чего необходимо продифференцировать по времени кривую изменения массы образца при восстановлении

$$v_{\text{восст}} = dm/dt. \quad (4)$$

В данном случае скорость восстановления отражает также изменение температуры, так как изменение массы образца в свою очередь определяется при постоянной скорости нагрева. Такое сравнение скоростей восстановления приведено на рис. 5.

Температура фазовых переходов в шлаках производства углеродистого феррохрома при работе на верхнеуфалейской руде (печь №57)

№ шлака	Нагрев, °С			Охлаждение, °С	Состав шлака, мас. %						Вискозиметрия		
	нач. плавл.	пик	конец плавл.		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>затв.</sub> , °С	η <sup>1600</sup> , Па·с
57208	1322	1606	1646	1491	33,94	19,49	38,82	1,9	0,78	2,48	1,74	1568	0,10
57219	1306	1595	1634	1496	33,7	20,0	38,89	1,3	0,56	4,13	1,68	1553	0,10
57239	1376	1608	1658	1548	33,96	14,9	40,74	3,37	1,48	1,75	2,28	1545	0,05
57249	1471	1625	1667	1487	32,7	15,9	37,7	4,3	2,3	2,0	2,05	1560	0,15
57250	1314	1621	1671	1565	35,1	17,3	38,9	2,5	1,2	2,6	2,03	1532	0,05

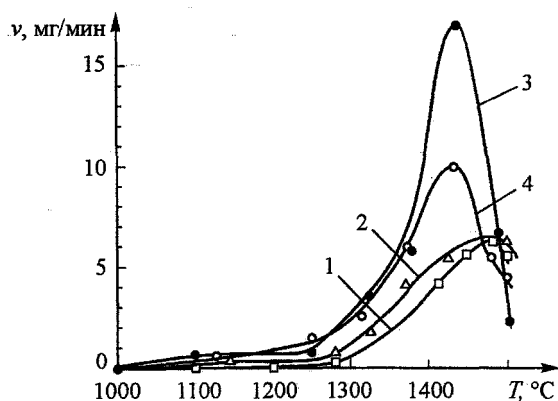


Рис. 5. Изменение скоростей углетермического восстановления хромовых руд в зависимости от температуры: 1 — казахстанская; 2 — верхнеуфалейская; 3 — саранская; 4 — Варшавского месторождения

Исследование вязкости и температуры затвердевания шлаков методом дифференциального термического анализа показывает, что при работе на верхнеуфалейских рудах (печь №57) вязкость шлаков низкая и практически постоянна, однако, в то же время сильно изменяется температура затвердевания (табл. 6).

#### Выводы

1. В результате дериватографических исследований южно-уральских руд определены температуры разложения, фазовых переходов и начала восстановления образующихся при этом фаз.
2. Определена роль высокотемпературных превращений серпентина и восстановления кремния из продуктов разложения в производстве углеродистого феррохрома.
3. Исследована вязкость шлаков, образующихся при работе на верхнеуфалейской руде, и температура их затвердевания.