

На правах рукописи

A handwritten signature in black ink, appearing to be the author's name, Ksenia Ivanovna Nevrava.

Невраева Ксения Ивановна

**МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ХРОМОВЫХ РУД УЛЬТРАБАЗИТОВОГО МАССИВА РАЙ-ИЗ**

Специальность 05.16.02 –
«Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2007

Работа выполнена на кафедре физической химии ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Научный руководитель – профессор, доктор технических наук
Г.Г. Михайлов.

Официальные оппоненты: профессор, доктор технических наук
В.Е. Рощин,

кандидат технических наук
Ю.И. Воронов.

Ведущее предприятие – ОАО «НИИМ».

Защита состоится 23 мая 2007 г., в 14-00 часов, на заседании специализированного диссертационного совета Д 212.298.01 при ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

Ученый совет университета: тел. (351) 267-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

Д.А. Мирзаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Основным сырьем для ферросплавной промышленности СССР являлись хромовые руды Казахстана, которые теперь оказались вне территории России. В связи с введением в практику производства высокоуглеродистого и пердедельного феррохрома новых рудных месторождений Полярного Урала, в частности ультрабазитового массива Рай-Из, возникает необходимость в полной информации о металлургических свойствах этих руд. Наименее изучены среди металлургических характеристик хромовых руд являются:

– пористость сырых рудных минералов, а также ее изменение в процессах передела;

– изменение фазового состава и структуры руды при нагреве в окислительных условиях и твердофазном восстановлении.

Необходимо провести также поиск альтернативных вариантов обогащения хромовых руд для условий Полярного Урала.

Заслуживает внимания исследование восстановления хромовой руды в хромоугольных брикетах и сравнение этих показателей с результатами восстановления кусковых руд. Особое место в детализации процессов должно занять исследование на микроуровне исходной руды, хромшпинелидов и продуктов окислительного и восстановительного нагрева.

Результаты работы могут лечь в основу рекомендаций по совершенствованию существующих и созданию новых технологических способов подготовки шихтовых материалов и выплавки феррохрома с использованием хромовых руд массива Рай-Из Полярного Урала.

Цель работы. Изучение комплекса металлургических свойств хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из с целью выработки рекомендаций для подготовки руд к плавке и анализу процессов взаимодействия восстановителя и руды непосредственно в процессе твердофазного восстановления.

Задачи исследования:

1) изучить химический и минеральный состав хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из Полярного Урала;

2) изучить фазовые, химические и структурные превращения, реализующиеся в хромовых рудах и их минеральных составляющих при окислительном нагреве на воздухе;

3) установить влияние предварительного окислительного нагрева на показатели карботермического восстановления хромовых руд;

4) определить скорости и степени твердофазного карботермического восстановления хромовых руд при нагреве до температуры 1500 °С со скоростями нагрева, соответствующими скоростям нагрева при сходе шихты в рудовосстановительной печи;

5) исследовать состав продуктов восстановления;

б) установить связь между особенностями структуры, вещественного и фазового состава хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из и показателями их карботермического восстановления;

7) сравнить степени карботермического восстановления рудоугольных брикетов из порошковых хромовых руд массива Рай-Из и кусковых образцов этих руд, в сходных термокинетических условиях;

8) установить влияние окислительного нагрева на формирование магнитных фракций в хромовой руде и рассмотреть возможность использования полученных результатов для твердофазного магнитного обогащения.

Научная новизна работы

1. Впервые определены изменение пористости и особенности изменения химического состава хромшпинелида при окислительном нагреве на воздухе до 1500 °С. Установлено, что предварительный окислительный нагрев хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из способствует увеличению степени их последующего восстановления твердым углеродом.

2. Впервые установлена миграция катионов железа из зерна хромшпинелида на границу «зерно хромшпинелида – вмещающая порода» и взаимодействие с вмещающей фазой вплоть до выравнивания концентраций катионов железа во вмещающей фазе и хромшпинелиде. Определен коэффициент диффузии катионов железа из зерна хромшпинелида на границу «зерно хромшпинелида – вмещающая порода».

3. Впервые экспериментально доказано участие газовой фазы в переносе углерода вглубь кусков руды. Показано изменение состава восстанавливаемого хромшпинелида и получаемой при этом металлической фазы по глубине кусков руды.

4. С целью разработки требований к подготовке руд к плавке получены данные о скорости и степени восстановления кусковых и порошковых образцов хромовых руд массива Рай-Из в зависимости от температуры.

5. Впервые показана возможность обогащения хромовых руд методом магнитной сепарации после обжига при температурах более 800 °С. Определена зависимость выхода магнитной фракции из хромовых руд массива Рай-Из от температуры нагрева в окислительных условиях и содержания хромшпинелида в рудах.

Практическая значимость работы. Основные научные положения диссертации могут являться теоретической основой для разработки рекомендаций по совершенствованию существующих и созданию новых технологических способов подготовки шихтовых материалов и выплавки углеродистого феррохрома с использованием хромовых руд ультрабазитового массива Рай-Из, а также расширяют и развивают представления о механизме карботермического восстановления хромитов при выплавке феррохрома.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях и семинарах:

– II Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006;

– 65 научно-техническая конференция, посвященная 75-летию ОАО «ММК», Магнитогорск, 2007;

– Международный промышленный форум–выставка «Реконструкция промышленных предприятий – прорывные технологии в металлургии и машиностроении», Челябинск, 2007.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 5 работ в виде статей и тезисов докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа включает введение, анализ научной литературы, описание исследуемых материалов и методов исследования, материалы по результатам собственных исследований, заключение, список используемой литературы из 127 источников и 6 приложений. Работа содержит 157 страниц, в том числе 35 рисунков и 28 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Анализ научной литературы и изучение состояния вопроса об обеспеченности России хроморудным сырьем позволили прийти к следующим заключениям. С середины 1940-х годов основным сырьем для ферросплавной промышленности СССР стали руды Кемпирсайского массива (Казахстан). Несмотря на большое разнообразие химического состава казахстанских руд, их минералогический состав отличался относительным постоянством, что указывало на примерно одинаковые условия образования хромсодержащих минералов. Компактность месторождения, большие объемы запасов, возможность добычи открытым способом, качество руд легли в основу разработки одного месторождения для всей ферросплавной промышленности страны, поэтому в основном исследовались металлургические свойства хромовых руд данного месторождения.

После распада СССР ферросплавная промышленность России была лишена прежней рудной базы в Казахстане, и осталась без подготовленных к эксплуатации месторождений хромовых руд. В то же время, Уральская хромитоносная провинция является одной из крупнейших хромитоносных провинций мира и наиболее перспективной для восстановления сырьевой базы хромитодобывающей и ферросплавной отраслей промышленности страны. В последние годы определен новый хромитовый район на Полярном и Приполярном Урале, административно расположенном на территории республики Коми и Ненецкого национального округа. В этом регионе в направлении с севера на юг выявлены крупные хромитоносные массивы: Сыум-Кеу, Рай-Из, Войкаро-Сыньинский и др. Из общего количества разведанных запасов 37 634 тыс.т (более 85 %) сосредоточено в массиве Рай-Из (Полярного Урала). Преобладающей частью прогнозных ресурсов хрома также обладают гипербазиты массива Рай-Из – 96 915 тыс.т (28,3 %) и Войкаро-Сыньинского массива – 191 901 тыс.т (56,1 %).

К настоящему времени имеется только геолого-минералогическая характеристика этих руд, химический и минеральный состав. В работе к этим сведениям добавлены сведения о пористости сырых рудных минералов, а также ее изменение в процессах передела; сведения об изменении фазового состава и структуры при нагреве в окислительных условиях и при твердофазном восстановлении.

Методы исследования. Для изучения комплекса металлургических свойств хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из применялись химический анализ, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, микро-рентгеноспектральный анализ, дериватографический анализ, методы исследования пористости.

Изучение вещественного состава хромовых руд включало: определение химического состава хромовых руд и выделенных из них хромшпинелидов, определение фаз исходных хромовых руд и продуктов, образующихся в процессе окислительного нагрева, определение химического состава минералов составляющих руды и образующихся в процессе окислительного нагрева и карботермического восстановления минеральных фаз.

Изучение пористости хромовых руд включало: определение теоретической пористости, открытой пористости хромовых руд массива Рай-Из в состоянии поставки и после окислительного нагрева (характерные температуры для определения пористости устанавливались по фазовым превращениям руды при нагреве), распределение открытой пористости по размерам пор. Для расчета распределения открытой пористости по размерам пор применялся модифицированный метод взаимного вытеснения жидкостей (этиловый спирт – дистиллированная вода). В этом методе используется зависимость размеров пор от скорости изменения массы образца, предварительно пропитанного какой-либо жидкостью (этиловый спирт), после погружения его в жидкость с другой, большей плотностью (дистиллированная вода). Данный метод дает надежные результаты и выгодно отличается простотой оборудования и возможностью исследовать образцы больших размеров.

Превращения в хромовых рудах при окислительном и восстановительном нагреве изучали дериватографическим методом в двух динамических режимах, соответствующих нагреву шихтовых материалов в печи. Нагрев образцов осуществляли до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин; нагрев до 1500 °С – со скоростью 15 °С/мин. Исследовали порошковые образцы хромовых руд и выделенных из них химическим методом хромшпинелиды размерами менее 80 мкм; масса порошковых образцов 2,000 г. Исследование образцов в виде порошка позволяло облегчить диффузионный подвод кислорода к частицам руды, увеличить площадь поверхности реакции и, тем самым, получить более выраженные эффекты на дериватограмме. При нагреве руд определялись потери массы образцов, характерные фазовые превращения и температуры этих превращений. Продукты окислительного нагрева изучались методом рентгенофазового анализа и методом микро-рентгеноспектрального анализа.

Характеристики восстановления хромовых руд в работе оценивались дериватографическим методом. Изучалось карботермическое восстановление порошковых хромовых руд и выделенных из них, кусковых образцов размером $5 \times 5 \times 10$ мм и рудоугольных брикетов диаметром 6 мм и высотой 10 мм, спрессованных из порошков руды и графита. Исследуемый образец вместе с порошком графита марки ГЛ-1 помещали в корундовый тигель, тигель закрывали крышкой и помещали в печь дериватографа. В ходе экспериментов в печное пространство подавали аргон со скоростью 5...10 л/час, для исключения подсоса воздуха в печное пространство. Степень восстановления α рассчитывали как отношение количества кислорода, удаленного из образца (m_O), к общему количеству кислорода в восстанавливаемых оксидах Cr_2O_3 , FeO и Fe_2O_3 :

$$\alpha = \frac{m_O}{m_O \text{ Cr}_2\text{O}_3 + m_O \text{ Fe}_2\text{O}_3 + m_O \text{ FeO}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

масса кислорода, удаленного из образца:

$$m_O = m_{\text{CO}} \cdot \frac{M_O}{M_{\text{CO}}} = \Delta m^{\text{ших}} - m_C^{\text{угар}} \cdot \frac{16}{28}, \quad (2)$$

где m_{CO} – масса газообразного оксида углерода (II), образующегося в результате химического взаимодействия графита с кислородом оксидов руды или хромита, г; M_O – молярная масса кислорода, г/моль; M_{CO} – молярная масса оксида углерода, г/моль; $\Delta m^{\text{ших}}$ – убыль массы шихты, г; $m_C^{\text{угар}}$ – поправка на взаимодействие графита с кислородом в порах исходного образца и атмосфере печи, г.

Скорость восстановления рассчитывается путем графического дифференцирования кривой зависимости потери массы образца при восстановлении от времени. Для расчета скорости была составлена специальная вычислительная программа. Скорость выражалась в процентах кислорода, удаляемого из восстанавливаемых оксидов за единицу времени при заданной скорости нагрева.

Вещественный состав хромовых руд массива Рай-Из. Месторождение представлено сплошной и вкрапленной хромовой рудой. Сплошная хромовая руда практически нацело (более 95 %) сложена зернами хромшпинелида размером до 10 мм. Зерна хромшпинелида трещиноваты. Нерудные минералы располагаются в промежутках между зернами хромшпинелида в виде вкрапленных сложной формы, размером до 4 мм, представленных оливином, серпентином и хлоритом.

Во вкрапленной хромовой руде наблюдается большая дифференциация агрегатов зерен хромшпинелида и нерудных минералов. Между зернами хромшпинелида и нерудными минералами (серпентинизированный и хлоритизированный оливин), имеются индукционные границы. Структуру таких хромовых руд можно охарактеризовать как катакластическую. Трещиноватость зерен хромшпинелида средняя.

В целом хромшпинелид месторождения Центральное мало изменен. В зонах мелкого дробления обломки хромшпинелида иногда имеют неравномерную отражающую способность, что говорит о метаморфизме хромшпинелида. Нерудные минералы слагаются в агрегаты с характерной «петельчатой структурой», обусловленной наличием реликтов – зерен исходного минерала (оливина) с серпентинизацией и хлоритизацией в промежутках между реликтами.

Особенности химического состава хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из. Хромовые руды месторождения Рай-Из схожи с рудами Кемпирсайского месторождения по отношениям $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}_{(\text{общ})}$ (в пределах 3,3...4,6), $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в пределах 2,1...4,0) и по содержанию Cr_2O_3 (40...50 %). Параметры химического состава хромовых руд массива Рай-Из по данным химического анализа приведены в табл. 1.

В соответствии с результатами выполненного нами химического анализа хромовые руды месторождения «Центральное» массива Рай-Из, поступающие на ОАО «ЧЭМК» (Челябинский электрометаллургический комбинат) были условно разделены по содержанию оксида хрома на три представительные группы: низкохромистые (РИ-1), среднехромистые (РИ-2), и высокохромистые (РИ-3) (см. табл. 1).

Минеральный состав рудных минеральных агрегатов месторождения «Центральное» массива Рай-Из по данным рентгенфазового анализа включает: хромпикотит $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$; пикохромит MgCr_2O_4 ; серпентины $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_{1,5}(\text{Si}_{2,5}\text{Al}_{1,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$; оливины $2(\text{Fe}_{0,44}\text{Mg}_{0,56})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Mg}_{1,38}\text{Fe}_{0,61}\text{Ca}_{0,01}\text{SiO}_4$; брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Таблица 1

Химический состав хромовых руд массива Рай-Из

Содержание, мас. %	Шифр образца		
	РИ-1	РИ-2	РИ-3
Cr_2O_3	36,42	41,94	49,68
$\text{FeO}_{\text{общ}}$	11,10	12,52	13,64
FeO	8,73	9,55	10,95
Fe_2O_3	2,68	3,30	2,99
Al_2O_3	6,62	7,58	7,00
MgO	26,57	23,55	20,38
SiO_2	12,25	10,26	7,06
CaO	Не обн.	Не обн.	Не обн.
S	Не опр.	Не опр.	Не опр.
П.п.п.	6,58	3,44	2,36
Сумма	99,85	99,62	100,42
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}_{(\text{общ})}$	3,28	3,35	3,64
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,01	3,11	2,91

Пористость хромовых руд массива Рай-Из. Одной из важнейших характеристик руд, оказывающей значительное влияние на скорость их восстановле-

ния, является пористость, которая обеспечивает доступ газообразных восстановителей внутрь куска руды. 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).

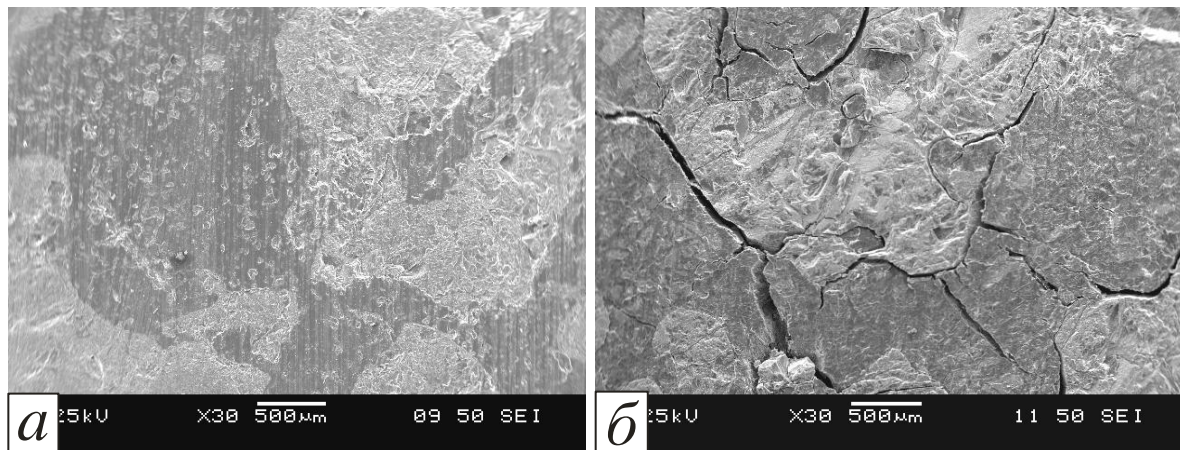


Рис. 1. Изменение структуры руды после окислительного нагрева, образец РИ-1: *a* – руда в состоянии поставки; *б* – руда после окислительного нагрева до 1000 °С; светлая область – хромшпинелид; темная область – вмещающая порода

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, изменение пористости хромовой руды при нагреве в табл. 2.

Характерные температуры нагревания образца перед определением пористости согласованы с фазовыми превращениями руды при нагреве.

Таблица 2
Изменение пористости хромовой руды при нагреве до 1450 °С

$T, ^\circ\text{C}$	Пористость образцов хромовых руд $P_{\text{теор}}$, об.%								
	20	350	500	570	780	1000	1150	1300	1450
РИ-1	4,6	5,2	8,3	10,7	22,1	22,3	22,0	22,3	23,0
РИ-2	3,2	3,7	3,9	6,7	14,3	Не опр.	13,6	13,1	14,3
РИ-3	3,7	4,6	5,3	7,7	15,7	14,1	14,1	15,7	15,6
Открытая пористость образцов хромовых руд $P_{\text{откр}}$, об.%									
$T, ^\circ\text{C}$	20	350	500	570	780	1000	1150	1300	1450
РИ-1	4,6	6,2	7,9	10,3	17,9	17,5	17,9	17,3	17,0
РИ-2	3,2	3,0	3,1	6,0	14,1	Не опр.	13,2	11,8	Не опр.
РИ-3	3,7	4,3	5,0	7,4	13,6	Не опр.	12,7	13,4	13,2

Результаты исследований показали, что по достижении температур 780–800 °С пористость хромовых руд возрастает в 4–5 раз и остается практически неизменной при нагревании до более высоких температур вплоть 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 опреде-

ляется порами 0,5–10 мкм. Сопоставляя размеры пор, которые в тысячи раз больше диаметра молекул газообразного восстановителя (несколько нанометров), можно сделать вывод о том, что пористость руды обеспечивает проникновение восстановителя вглубь кусков руды.

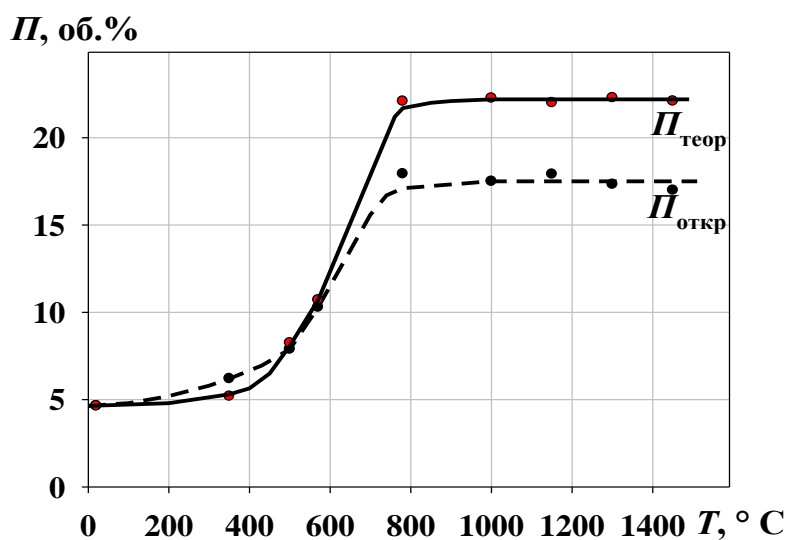
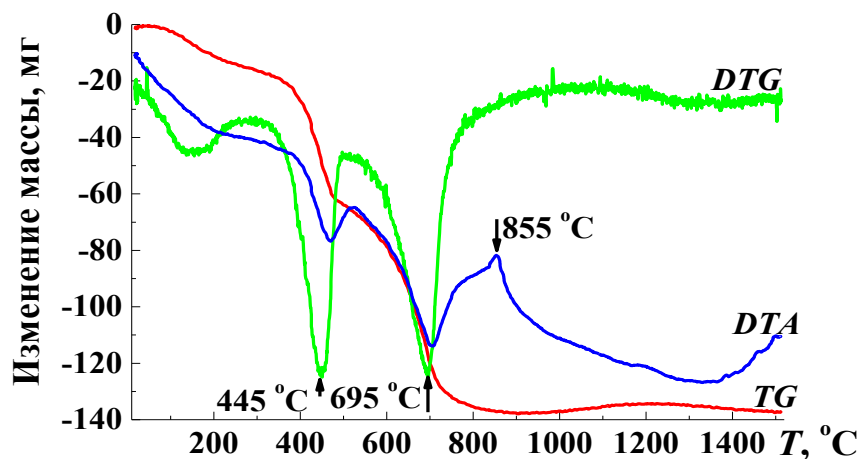


Рис. 2. Сопоставление превращений в руде при окислительном нагреве с изменением ее пористости:

DTG – скорость изменения массы образца; *DTA* – дифференциальный термический анализ; *TG* – изменение массы образца

Особенности фазовых переходов при окислительном нагреве хромовых руд массива Рай-Из. Для процесса выплавки углеродистого феррохрома в открытых рудовосстановительных печах характерна значительная разница температурных и окислительно-восстановительных условий по высоте шихты. По мере опускания шихты температура растет, окислительные условия, характерные для верхних слоев шихты, 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 выде-

лением влаги из кристаллогидратов. Окислительные процессы изменяют химический и фазовый состав рудных материалов, что влияет на параметры последующего восстановления.

Химический состав хромовых руд в состоянии поставки и окисленных при температуре 1000 °С приведен в табл. 3.

Таблица 3

Изменение химического состава хромовой руды
при нагреве до 1000 °С

Образец	Химический состав хромовых руд в состоянии поставки, мас.%						
	Cr ₂ O ₃	FeO _{общ}	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
РИ-1	36,42	11,10	8,73	2,68	6,62	26,57	12,25
РИ-2	41,94	12,52	9,55	3,30	7,58	23,55	10,26
РИ-3	49,68	13,64	10,95	2,99	7,00	20,38	7,06
Химический состав хромовых руд после нагрева до 1000 °С, мас.%							
РИ-1	37,01	11,18	2,83	9,28	6,62	29,31	14,09
РИ-2	41,81	13,27	2,36	12,12	7,75	24,10	11,18
РИ-3	50,53	13,88	3,59	11,43	7,14	20,00	6,95

Как видно из табл. 3, содержание оксида хрома и железа в окисленной руде несколько выше, чем в исходной. Содержание оксида железа (III) после окислительного обжига возрастает в результате окисления оксида железа (II).

Результаты дериватографических исследований сведены в табл. 4, в которой приведены температуры превращений и потеря массы. По полученным данным было установлено, что при нагреве до 350 °С в хромовой руде происходит удаление адсорбционной влаги. При дальнейшем нагреве хромовой руды протекают высокотемпературные превращения: разложение брусита при температурах 425–475 °С, распад в интервале 680–730 °С серпентина, представляющего основную часть пустой породы, и при температурах 840–900 °С происходит распад обезвоженного силиката магния с образованием форстерита и оксида кремния.

Таблица 4

Результаты дериватографического исследования хромовых руд
при нагреве на воздухе до 1000 °С и 1500 °С со скоростями 10 °С/мин и
15 °С/мин соответственно, масса образцов 2000 мг

Образец	Потеря массы, %		T _{пика} , °С	T _{пика} , °С	T _{пика} , °С
	0–350 °С	общая			
Нагрев до 1000 °С					
РИ-1	0,88	6,60	445	690	850
РИ-2	0,55	3,55	430	685	845
РИ-3	0,38	2,59	425	670	840
Нагрев до 1500 °С					
РИ-1	0,92	6,85	445	695	855
РИ-2	0,54	3,58	435	695	855
РИ-3	0,32	2,66	475	730	900

Фазовые переходы при окислительном нагреве хромшпинелидов хромовых руд массива Рай-Из. Установлено, что увеличение массы образцов в результате окисления хромшпинелидов протекает в два характерных этапа. Природные хромшпинелиды окисляются обратимо: максимальные значения увеличения массы образцов приходятся на 1200–1260 °С. Увеличение массы образцов хромшпинелидов приведено в табл. 5. Нагрев свыше 1260–1280 °С приводит к уменьшению массы, что можно объяснить процессом диссоциации Fe_2O_3 на Fe_3O_4 и O_2 с образованием твердых растворов $[\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeCr}_2\text{O}_4]_{\text{т.р.}}$.

Таблица 5

Изменение массы образцов хромшпинелидов, выделенных из руд при нагреве на воздухе. Масса образцов 2000 мг

№	Шифр образца	Концентрация FeO, мас. %	Содержание FeO в образце, мг	Фактический привес образца $\Delta m_{\text{факт}}$, мг	FeO/Fe ₂ O ₃	Теоретический привес образца $\Delta m_{\text{теор}}$, мг, окисление до	
						Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
1	РИ-1	11,72	234	16,61	2,13	17,36	26,04
2	РИ-2	10,80	216	16,54	1,77	16,00	24,00
3	РИ-3	11,47	229	18,04	2,20	16,99	25,48

Из таблицы видно, что распад природных хромшпинелидов связан со степенью их окисленности – чем меньше окислено железо в хромшпинелиде (чем больше отношение FeO/Fe₂O₃), тем больше привес массы при окислительном нагреве, тем более вероятно разрушение решетки хромшпинелида в результате реализации окислительных процессов. Можно допустить, что железо (II) данных хромшпинелидов удалось окислить до Fe₃O₄ (исключение РИ-1). Однако полного окисления железа до трехвалентного состояния (Fe₂O₃) в данных хромшпинелидах не обнаружено.

Исследовано изменение распределения элементов по зерну хромшпинелида при окислительном нагреве (рис. 3). В образцах руды после окислительного нагрева до 1000 °С без изотермической выдержки, центральная часть зерна хромшпинелида остается без изменений, а по границе с нерудным минералом наблюдается увеличение содержания железа. Увеличение продолжительности выдержки образцов до 180–240 минут усиливает изменения в краевой части зерна хромшпинелида:

- зона, обогащенная железом, становится шире (рис. 3);
- примыкающий к хромшпинелиду магниевый силикат обогащается железом, и по содержанию железа сравнивается с содержанием железа в хромшпинелиде.

Кроме того, изменяется состав хромшпинелида. Содержание железа в зерне уменьшилось примерно в 2 раза, одновременно отношение Cr/Fe увеличилось с 2,84 до 6,00.

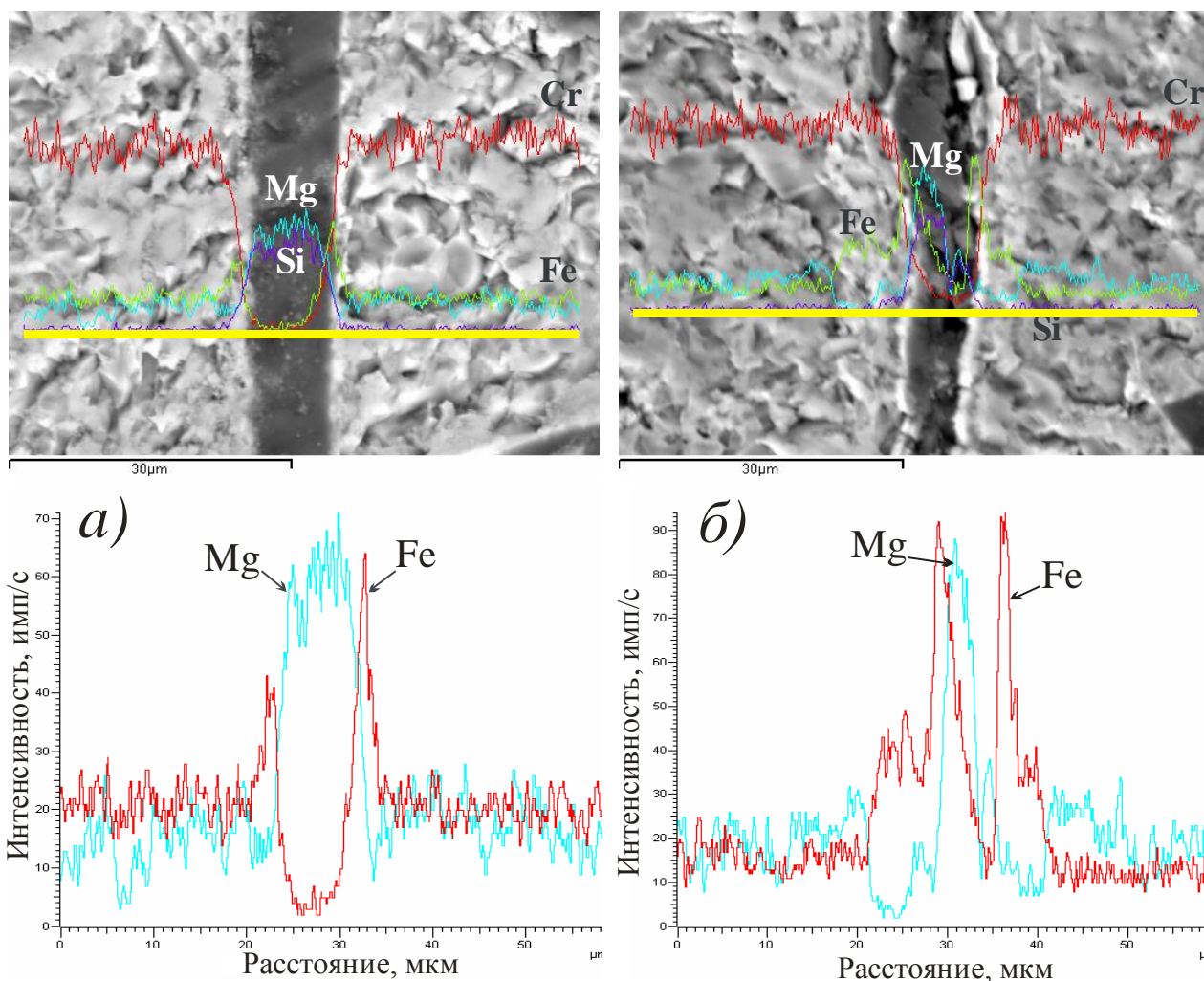
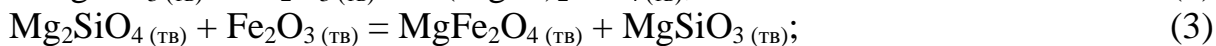


Рис. 3. Результаты линейного сканирования окисленных при 1000 °С образцов: *а* – выдержка 0 минут; *б* – выдержка 240 минут; светлая область – хромшпинелид; темная область – вмещающая порода

Установлено, что при окислительном нагреве оксиды железа из зерна хромшпинелида мигрируют в силикаты, образуя при этом оливины, метасиликат магния и магнезиоферрит по уравнениям реакций:



Для уточнения поведения железа в зерне хромшпинелида в окислительных условиях были проведены эксперименты, с целью изучения взаимодействия выделенного из хромовой руды хромшпинелида РИ-1 и серпентина. Результаты исследований методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6064LV представлены на рис. 4 и в табл. 6. Номер спектра на рис. 4 соответствует номеру в табл. 6.

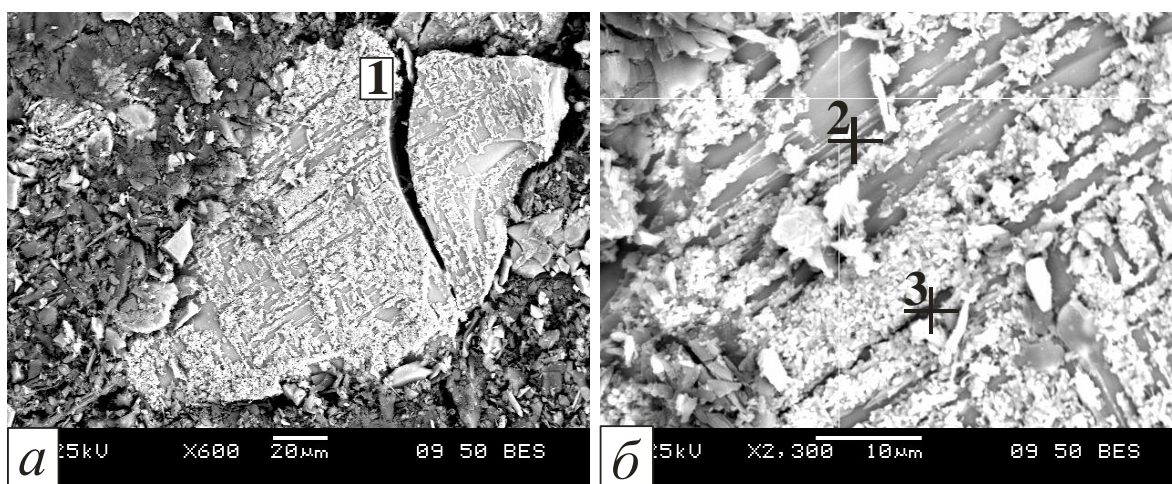


Рис. 4. Микроструктура (обратно отраженные электроны) таблетки хромшпинелида РИ-1 с серпентином:

a – общий вид; *б* – зерно хромшпинелида; 1 – серпентин; 2 – зерно хромшпинелида; 3 – выделившаяся фаза

Таблица 6

Результаты определения химического состава зерна хромшпинелида хромовой руды РИ-1 и серпентина по данным МРСА (мас. %)

Номер спектра	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
1	42,51	28,09	–	27,48	0,49	1,42
2	30,82	1,64	5,30	0,51	38,84	22,90
3	32,02	2,46	2,25	0,64	12,02	50,62

Из приведенных данных следует, что при окислительном нагреве на воздухе до 1000 °С из зерна хромшпинелида выделяется фаза, обогащенная железом (спектр 3 на рис. 4). Таким образом, экспериментально еще раз подтверждена миграция катионов железа из решетки хромшпинелида.

Был определен коэффициент диффузии железа на границу «зерно хромшпинелида – магнезиевый силикат», который составил $(0,5 \div 2) \cdot 10^{-9}$, м²/с.

Дериватографический анализ карботермического восстановления порошковых хромшпинелидов графитом. По показателям восстановимости в твердой фазе хромшпинелиды массива Рай-Из сходны с хромшпинелидами Кемпирсайского массива. Их степень восстановления находится в пределах 50 – 65% (температура нагрева 1500 °С, скорость нагрева 15 °С/мин). В табл. 7 сопоставлены данные по изменению степени восстановления хромшпинелидов хромовых руд при нагреве.

Следует отметить, что изменение степеней восстановления хромшпинелидов коррелирует с количеством метаморфизованного хромшпинелида в образцах. Это четко проявляется при сравнении показателей восстановления метаморфизованных хромшпинелидов руд Среднего и Южного Урала и неметаморфизованных, первичных хромшпинелидов руд Казахстана и Полярного Урала.

Метаморфизм хромита является не единственным фактором, увеличивающим степень карботермического восстановления хромита. Например, пробы хромитов РИ-2 и РИ-3 отличаются друг от друга степенью окисленности железа. При температуре выше 1300 °С степень восстановления хромита РИ-2 (более окисленного) превышает степень восстановления хромита РИ-3 (см. табл. 7). Рост степени восстановления природных хромитов с повышением степени окисленности железа и доли метаморфизованного хромита связаны с дефектностью хромита в результате окислительных и метаморфических изменений.

Таблица 7

Степени восстановления порошковых образцов хромшпинелидов

Месторождение и шифр образца	Степень восстановления хромшпинелидов, %, по данным термовесового анализа при температуре, °С					
	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Рай-Из						
РИ-1	2,7	3,1	3,6	6,3	29,9	60,8
РИ-2	1,3	1,4	2,5	8,1	28,5	61,4
РИ-3	1,7	1,7	2,2	5,5	19,2	50,1
Кемпирсайское						
Д-1	1,0	1,1	1,6	5,8	34,4	61,8
Д-28/6	0,2	0,2	0,6	5,9	24,9	54,3
Уфалейское						
ВЧ-3	1,0	1,0	3,5	18,4	57,1	74,0
Варшавское						
ВШК-4	2,9	3,2	3,3	11,6	68,4	86,1

Восстановление порошковых хромовых руд. Установлено, что руды Челябинской области восстанавливаются с большими скоростями и полнее, чем казахские и руды Полярного Урала. Эти данные подтверждают определяющую роль состава и свойств хромшпинелидов в показателях восстановимости порошковых образцов руд.

Карботермическое восстановление кусковых хромовых руд. Восстановление кусков руды с образованием металлической фазы происходит в первую очередь вдоль дефектов и трещин в хромшпинелиде, по границам зерен хромшпинелидов и вмещающей породы, то есть находится в прямой зависимости от структуры руды. Для хромовых руд массива Рай-Из, имеющих катакластическую структуру без проявления метаморфизма хромшпинелида, восстановление развивается по строчечной схеме, при этом отдельные выделения металла сливаются в металлическую сетку-каркас вдоль трещин в хромшпинелиде (рис. 5).

Установлено, что кусковая густовкрапленная руда РИ-3, имеющая меньшую пористость по сравнению с рудой РИ-1, восстанавливается с меньшей скоростью, чем средневкрапленная руда РИ-1. Зона восстановления в образцах РИ-3 распространяется на небольшую глубину – до 150–200 мкм, степень восстановления при 1500 °С $\alpha_{1500} = 2,2\%$ для скорости нагрева 15 °С/мин. В кусках руды РИ-1 средневкрапленной структуры при тех же условиях нагрева зона металлических выделений

распространяется вглубь более чем на 500 мкм от поверхности. При этом размер и количество выделений закономерно уменьшаются от поверхности вглубь куска. В кусковом образце РИ-1 степень восстановления достигает большего значения: $\alpha_{1500} = 6,5 \%$.

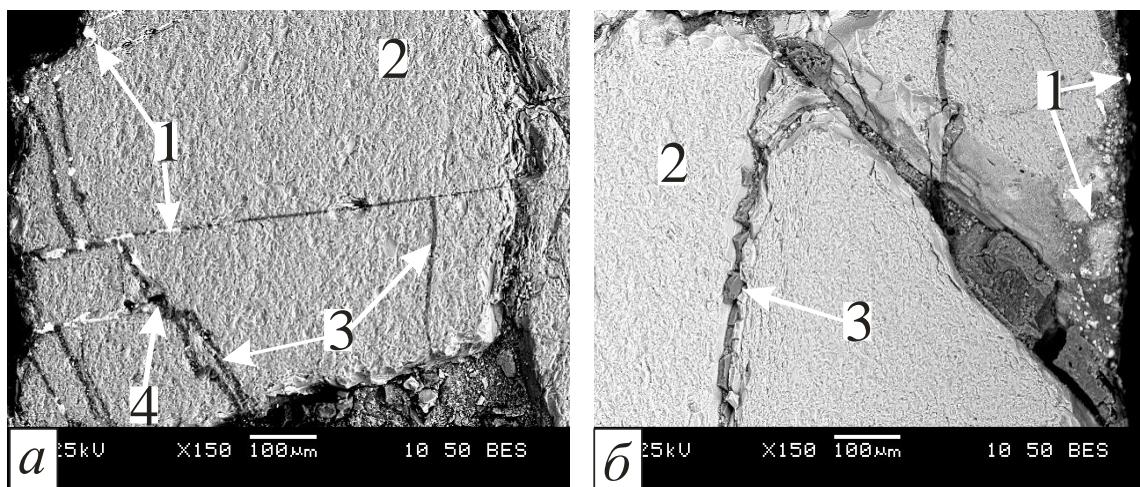


Рис. 5. Макроструктура (обратно отраженные электроны) восстановленных графитом кусковых образцов хромовых руд (нагрев до 1500°C, скорость нагрева 15°C/мин): а – руда РИ-1; б – руда РИ-3; 1 – металл; 2 – хромит; 3 – серпентин; 4 – макропоры

Обнаруженный углерод в восстановленном металле в глубинных слоях куска руды, не имеющих непосредственного контакта с графитом, является экспериментальным подтверждением газовой доставки углерода внутрь куска хромовой руды по порам и трещинам. По результатам исследований установлено, что металл при карботермическом восстановлении концентрируется вдоль трещин в зернах хромита и в прожилках или слоях вмещающей породы, то есть на путях проникновения газовой фазы вглубь куска руды. Этот факт также является подтверждением ведущей роли газовой фазы при восстановлении кусковых руд. Если зерно хромита не имеет макродефектов, внутренние трещины и поры не сообщаются с поверхностью зерна, контактирующей с газопроницаемой средой, металлических выделений внутри таких зерен хромита не обнаруживается.

Результаты исследования состава продуктов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6064LV приведены в табл. 8 и на рис. 6 в виде графика изменения состава металла в кусковом образце руды РИ-2 на различном расстоянии от поверхности, контактировавшей с графитом.

Из результатов анализа можно сделать вывод: в центральных зонах преимущественно формируются металлические выделения, обогащенные железом. По мере приближения к поверхности куска руды и увеличения количества восстановителя металл обогащается хромом. Это подтверждает установленный факт в дериватографических исследованиях восстановления хромовых руд – сначала восстанавливается железо, а затем хром.

Содержание углерода в металлических выделениях в поверхностных слоях кусков руды наибольшее (10–12% С); по мере удаления от поверхности снижается доля углерода, доставляемая внутрь куска, соответственно до 3–4 % уменьшается и его концентрация в металлических выделениях.

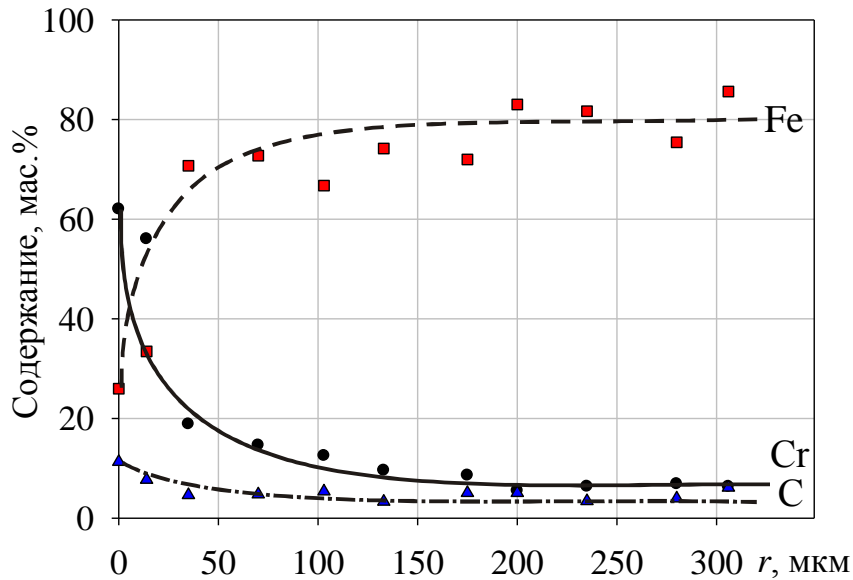


Рис. 6. Изменение состава металла по глубине, в восстановленном графитом кусковом образце руды РИ-2

Таблица 8

Химический состав восстановленного графитом металла по глубине в кусковом образце руды РИ-2

Расстояние от поверхности, мкм	Состав металлических выделений, мас. %					
	Fe	Cr	Ni	C	Si	Сумма
0	25,97	62,01	—	11,30	0,19	99,47
14	33,47	56,03	—	7,73	0,25	97,48
35	70,73	18,88	2,97	4,64	0,43	97,65
70	72,75	14,63	1,52	4,77	0,41	94,08
103	66,74	12,52	4,39	5,39	1,19	90,23
133	74,18	9,59	3,94	3,31	0,84	91,86
175	72,00	8,59	3,94	5,06	4,91	94,50
200	83,01	5,50	2,75	5,07	0,39	96,72
235	81,66	6,36	2,63	3,44	0,60	94,69
280	75,44	6,88	2,09	3,97	1,41	89,79
306	85,63	6,34	1,92	3,84	—	97,53

Степень восстановления рудоугольных брикетов, приготовленных из этих же образцов руд, при прочих равных условиях значительно выше степени восстановления кусковых руд и достигает при 1500 °С (скорость нагрева 15 °С/мин) 43,7 % (рис. 7).

Изменение химического состава зерна хромшпинелида в процессе карбо-термического восстановления кусковых хромовых руд исследовано рентгено-

пектральным микроанализом в краевой и центральной зонах зерна. Характер изменения химического состава хромшпинелида при карботермическом восстановлении и при нагреве на воздухе различен для образцов руд одной структурно-минералогической разновидности. Центр зерна хромшпинелида остался неизменным, в то время как краевые зоны зерна обеднены железом и несколько обогащены хромом. Содержание магния, алюминия и кремния в краевых (частично восстановленных) зонах зерна хромшпинелида также несколько возрастает. Металлические включения, ограничивающие зерно хромшпинелида, по химическому составу состоят преимущественно из железа, это подтверждает факт опережающего восстановления железа из хромшпинелидов по сравнению с восстановлением хрома. Таким образом, карботермическое восстановление зерна хромшпинелида начинается с приповерхностной зоны и заключается в интенсивном восстановлении железа в приповерхностной зоне.

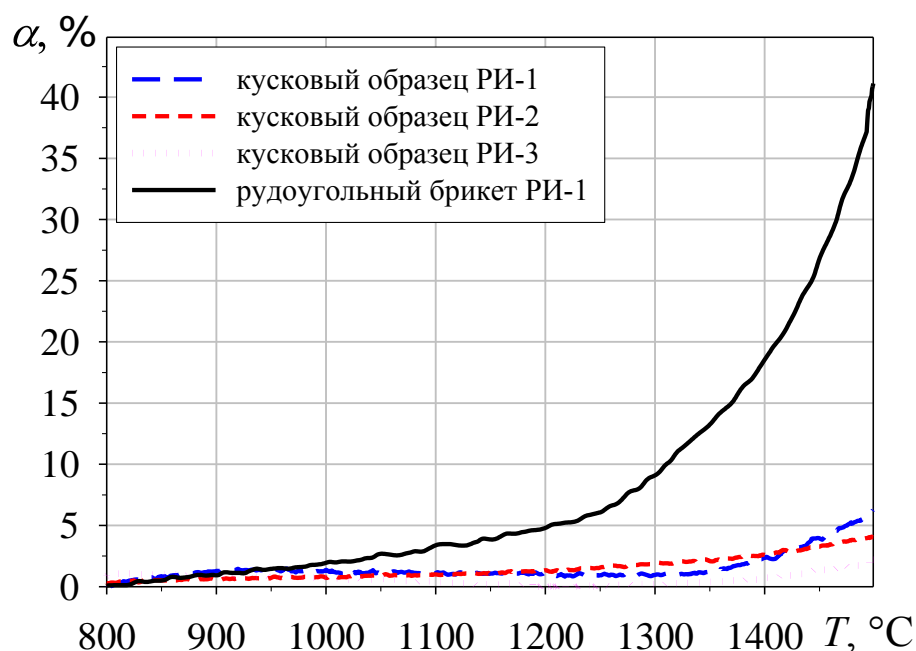


Рис. 7. Степени восстановления кусковых образцов хромовых руд и рудоугольных брикетов в зависимости от температуры нагрева (скорость нагрева 15 °С/мин)

Магнитная сепарация хромовых руд показала, что руды массива Рай-Из обладают магнитными свойствами. В результате рентгенофазового анализа магнитной и немагнитной фракции руды РИ-1 в состоянии поставки было установлено, что магнитная фракция обогащена хромшпинелидной составляющей (пикохромитом), а в немагнитной фракции больше сопутствующей породы – серпентина. После окислительного нагрева до температуры 1000 °С и изотермической выдержки 90 минут состав магнитной и немагнитной фракции меняется. Магнитная фракция представлена вмещающей породой, обогащенной оксидами железа, а также ортосиликатами железа и магния. Это подтверждает миграцию катионов железа при окислительном нагреве во вмещающую

породу. Немагнитная фракция обогащена высокохромистыми шпинелидами. Результаты химического анализа магнитной и немагнитной фракции исходных и предварительно окисленных хромовых руд массива Рай-Из представлены в табл. 9.

Соотношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}_{(\text{общ})}$ в немагнитной фракции предварительно окисленной руды выше, чем в исходной неразделенной руде, кроме того содержание Cr_2O_3 и $\text{FeO}_{(\text{общ})}$ в немагнитной фракции повысилось. Отношение $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ значительно снизилось, также снизилось содержание MgO и SiO_2 . Следует отметить, что содержание никеля в магнитной фракции выше, чем в немагнитной фракции.

Таблица 9

Результаты химического анализа исходных и магнитной и немагнитной фракции предварительно окисленных хромовых руд (кусовая хромовая руда)

Месторождение «Центральное» массив Рай-Из									
Химический состав, мас. %	РИ-1			РИ-2			РИ-3		
	исходная руда	м/ф*	н/ф*	исходная руда	м/ф	н/ф	исходная руда	м/ф	н/ф
Cr_2O_3	36,42	21,83	45,50	41,94	39,07	47,23	49,68	28,84	50,10
$\text{FeO}_{\text{общ}}$	11,10	7,70	12,65	12,52	11,25	13,17	13,64	9,10	13,39
Al_2O_3	6,62	4,08	7,69	7,58	6,86	8,06	7,00	4,54	7,50
MgO	26,57	41,31	22,63	23,55	27,10	21,92	20,38	35,73	21,21
SiO_2	12,25	24,46	10,19	10,26	15,05	9,50	7,06	21,10	8,08
Ni		0,30	<0,10		0,17	0,05		0,25	<0,10
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}_{(\text{общ})}$	3,28	2,84	3,60	3,35	3,47	3,59	3,64	3,18	3,74
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,01	10,13	2,94	3,11	3,95	2,72	2,91	7,87	2,82
Выход м/ф, %	–	37,4	–	–	46,8	–	–	39,7	–
Обогащение Cr: абсолютное, мас. %	–	–	9,08	–	–	5,29	–	–	0,42
коэффициент обогащения	–	–	1,25	–	–	1,13	–	–	1,01
Потери Cr, г (на 100 г) (н/ф)	–	8,16	–	–	18,28	–	–	11,45	–
м/ф* – магнитная фракция; н/ф* – немагнитная фракция									

По результатам исследований определена зависимость выхода магнитной фракции от температуры нагрева хромовой руды РИ-1. Результаты представлены на рис. 8.

Полученные результаты могут служить теоретической основой разработки методов обогащения хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из в условиях Полярного Урала, где флотационный способ обогащения затруднен вследствие климатических условий региона. Следует отметить, что с увеличением времени выдержки при обжиге бедных руд коэффициент обогащения достигал значений 1,4, а отношение Cr/Fe в зерне хромшпинелида изменялось от 3 до 6.

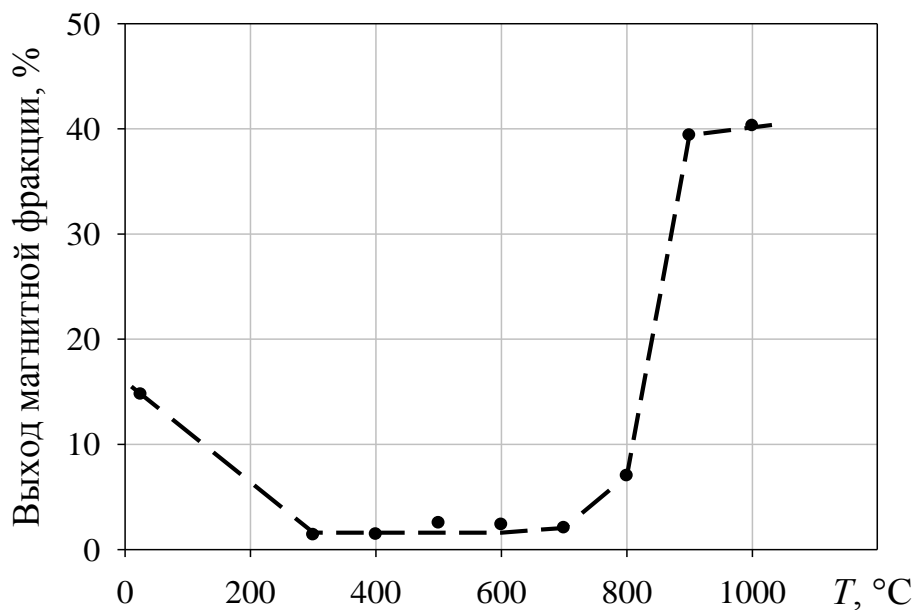


Рис. 8. Зависимость выхода магнитной фракции от температуры нагрева хромовой руды РИ-1

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально 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, что обеспечивает проникновение газообразного восстановителя вглубь кусков руды.

2. Анализ порообразования показал, что поры образуются во вмещающей породе в результате потери конституционной воды, а в зерне хромшпинелида в результате термических напряжений.

3. 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 $MgFe_2O_4$ и оливин $(FeMg)SiO_4$.

4. 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.

5. Установлено, что предварительный окислительный нагрев хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из способствует увеличению степени их последующего восстановления твердым углеродом.

6. Изучены скорость и степень карботермического восстановления порошковых хромовых руд и хромшпинелидов в динамическом режиме нагрева

до 1500 °С, приближенном к реальным условиям зоны существования твердой шихты рудовосстановительной печи.

7. Выполнено исследование зависимости химического состава образующейся при восстановлении металлической фазы по глубине восстанавливаемых зерен хромшпинелида. Определена концентрация хрома, углерода и железа в образующейся твердой металлической фазе. Присутствие углерода в зонах, отдаленных от твердого восстановителя приводит к заключению о развитии в основном газофазно-твердофазного механизма восстановления хромовой руды.

8. Установлено, что брикетирование смеси порошков руды и графита позволяет улучшить показатели твердофазного восстановления. Степень восстановления рудугольных брикетов в динамическом режиме при прочих равных условиях значительно превышает степень восстановления кусковых руд.

9. Исследована обогащаемость хромовых руд методом магнитной сепарации. Определена зависимость выхода магнитной фракции от температуры нагрева хромовой руды в окислительных условиях. Установлена возможность обогащения бедных хромовых руд методом магнитной сепарации после нагрева в окислительных условиях в интервале температур 900–1000 °С.

Основные публикации

1. Михайлов Г.Г., Пашкеев И.Ю., Невраева К.И. Металлургические свойства хромовых руд Полярного Урала // Сборник трудов II Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применении высоких технологий в промышленности» / Под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко, В.Ф. Самохина. – СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2006. – С. 304–305.

2. Невраева К.И., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. Пористость хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве до 1500°С // Сборник трудов Международной заочной научно-практической конференции «Наука и устойчивое развитие общества. Наследие В.И. Вернадского». – Тамбов: ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2006. – С. 49–50.

3. Невраева К.И., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. Исследование пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – Вып. 7. – 2006. – № 10 (65). – С. 43–48.

4. Невраева К.И., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. Изменение пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из при нагреве до 1500 °С // Межрегион. сб. науч. тр. «Процессы и оборудование металлургического производства» / Под ред. О.С. Железкова. Вып. 7. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2006. – С. 290–294.

5. Невраева К.И., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. Металлургические свойства хромовых руд массива Рай-Из // Сб. докладов Международного промышленного форума «Реконструкция промышленных предприятий – прорывные технологии в металлургии и машиностроении». – Челябинск, 2007. – С. 122.