

02.00.04

Т522

Контрольный
экземпляр

На правах рукописи

Толканов Олег Анатольевич

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ХРОМОВЫХ РУД
И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС
ИХ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ke

Челябинск

2001

Работа выполнена на кафедре «Физическая химия» Южно-Уральского государственного университета и на ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат».

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

Научный консультант – доктор геолого-минералогических наук
ПОПОВ В. А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор МОИСЕЕВ Г. К.,
кандидат геолого-минералогических наук
МАКАГОНОВ Е. П.

Ведущее предприятие – Научно-исследовательский институт
металлurgии (НИИМ), г. Челябинск.

Защита состоится 19 декабря 2001 г., в 14-00 часов, на заседании специализированного диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

Ученый совет университета: тел. (3512) 39-91-23;
факс (3512) 33-95-56.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «_____» ноября 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук, профессор



Б. Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Производство высокоуглеродистого и передельного феррохрома в странах СНГ до 1995–96 гг. было основано на использовании хромовых руд Кемпирской группы месторождений (Казахстан). Начиная с 1996 г. ОАО «ЧЭМК» для производства феррохрома вынужден использовать руды не только Донского ГОКа, но также руды из Турции и некондиционные руды Уральского региона. В связи с широким использованием руд различных месторождений производство высокоуглеродистого и передельного феррохрома сталкивается с такими проблемами:

- 1) нестабильность состава и свойств поступающего в передел некондиционного хромового сырья;
- 2) недостаточная изученность особенностей вещественного состава хромовых руд уральских месторождений и влияния этих особенностей на процессы восстановления металлов;
- 3) отсутствие данных о составе и свойствах хромовых руд конкретных уральских месторождений.

Изучение влияния особенностей вещественного состава уральских хромовых руд на показатели их карботермического восстановления в производстве углеродистого феррохрома актуально для модернизации существующих технологий выплавки феррохрома; для производства работ по минералого-технологическому картированию; для разработки рациональных технологий рудоподготовки. В настоящее время в литературе уделяется мало внимания связи параметров вещественного состава хромовых руд с их физико-химическими свойствами, что затрудняет их рациональное использование в существующих технологиях и тормозит разработку и внедрение новых технологических решений.

Целью работы является установление связи основных параметров вещественного состава хромовых руд с показателями их карботермического восстановления при температурах до 1500 °C. Под вещественным составом в работе понимается совокупность характеристик хромовых руд: 1) химического состава; 2) минерального состава; 3) структурно-текстурных особенностей.

Задачами исследований являлось:

- 1) изучение вещественного состава хромовых руд уральского региона, выявление особенностей их химического состава, минерального состава и строения в сравнении с импортными рудами Казахстана и Турции–Уральским

2) разработка классификации структур хромовых руд как основы методики оценки строения хромовых руд, позволяющей охарактеризовать структурно-текстурные особенности руд Уральского региона;

3) определение показателей скорости и степени карботермического восстановления хромовых руд и их минеральных составляющих в динамическом режиме при нагревании до температуры 1500 °С со скоростями, соответствующими скоростям схода шихты в рудовосстановительной печи;

4) установление связи между особенностями вещественного состава уральских хромовых руд и показателями их карботермического восстановления;

5) выработка рекомендаций по совершенствованию существующей технологии выплавки углеродистого феррохрома с применением уральских руд.

Научная новизна работы

1. Предложена морфологическая классификация структур хромовых руд со значительным развитием явлений метаморфизма хромшпинелида.

2. Установлены особенности химического состава метаморфогенных разновидностей хромшпинелида уральских месторождений в сравнении с первичным хромшпинелидом. Впервые для хромовых руд России обнаружен и описан хромсодержащий людвигит.

3. Впервые для кусковых и порошковых хромовых руд и хромшпинелидов уральского региона произведены эксперименты по карботермическому восстановлению в динамическом режиме нагрева до температуры 1500 °С. Исследованы скорость и степень восстановления хрома, железа и кремния из хромшпинелидов и компонентов вмещающей породы – серпентина и хлорита, а также кремния из кварцитов. Установлена зависимость степени восстановления кусковых руд от их структурно-текстурных особенностей; описаны схемы восстановления до металла в зависимости от минерального состава и структурно-текстурных особенностей руды; изучено изменение состава восстанавливаемого хромшпинелида и получаемой при этом металлической фазы по глубине кусков руды.

Практическая значимость работы. Результаты работы использованы для объяснения технологических особенностей выплавки углеродистого феррохрома с использованием уральских руд на ОАО «ЧЭМК»: 1) повышенной восстановимости руд на низкотемпературной стадии восстановления; 2) повышенного содержания кремния в передельном феррохроме, выплавленном из уральских руд без использования в шихте кварцита.

Сделаны прогноз обогатимости и прогноз результатов выплавки высокоуглеродистого и передельного феррохрома из уральских руд.

Основные научные положения диссертации могут быть использованы:

1) для рационального проведения геолого-технологических исследований вовлекаемых в отработку хромовых руд; 2) для расширения и развития представлений о механизме карботермического восстановления хромитов при выплавке феррохрома; 3) для модернизации технологических приемов подготовки шихты и выплавки углеродистого и передельного феррохрома.

Внедрение результатов. Результаты работы внедрены в практику оценки металлургических свойств поступающего на ОАО «ЧЭМК» хромоворудного сырья, а также применяются при корректировке технологии выплавки углеродистого и передельного феррохрома из руд уральских месторождений в сочетании с рудами, импортируемыми из Казахстана и Турции.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: «Уральская летняя минералогическая школа» (Екатеринбург, 1999, 2000); «Уральская металлургия на рубеже тысячелетий» (Челябинск, 1999); «Развитие идей И.Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии» (Москва, 2000); годичное собрание Минералогического Общества при РАН «Минералогия – основа использования комплексных руд» (Санкт-Петербург, 2001); XI Международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2001). По материалам диссертации опубликовано 16 работ: 8 статей и 8 тезисов докладов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Хромовые руды уральских месторождений отличаются от хромовых руд Казахстана и Турции меньшей хромистостью и большей железистостью химического состава при значительных вариациях содержаний MgO и Al_2O_3 , развитием вторичных (метаморфогенных) хромшпинелида и хлорита в минеральном составе, распространенностью вторичных – катакластических и метаморфогенных структур.

2. Характеристика строения хромовых руд уральских месторождений должна учитывать в качестве элементов строения и оснований классификации элементы и характеристические признаки катакластического и метаморфогенного этапов формирования хромовых руд.

3. Скорости и степени карбонатического восстановления уральских хромовых руд в целом выше, чем хромовых руд Казахстана и Турции, что непосредственно связано с особенностями химического состава, минерального состава и структурно-текстурных особенностей уральских руд.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, главы обзора литературы, главы описания исследуемых материалов и методов исследования, двух глав результатов собственных исследований, заключения и списка использованной литературы из 97 источников. Диссертация изложена на 190 страницах основного текста, с приложениями, содержит 32 таблицы, 44 рисунка, 6 приложений.

Автор благодарит Г.Г. Михайлова, В.А. Попова, И.Ю. Пашкеева, В.П. Зайко, А.В. Сенина, Т.В. Марачеву за руководство и консультации при выполнении работы и Л.И. Гагарину, Л.А. Москальчук, М.В. Сударикова, В.Н. Ослоповских, П.В. Хворова, А.Б. Миронова, А.В. Речкалову за оказанную большую помощь в аналитических исследованиях.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В результате литературного обзора установлено, что уральские хромовые руды были единственным источником сырья отечественной ферросплавной промышленности в 1930–1940-х годах. В этот период были сформулированы основные требования к хромовым рудам: 1) содержание Cr_2O_3 должно быть не ниже 40 мас.%; 2) отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ должно быть не менее 2,5; 3) состав шихты, определяемый составами пустой породы, хромшпинелидов руды и технологических добавок, должен обеспечивать образование шлаков нужного химического состава с определенными физико-химическими свойствами. Влияние на металлургические свойства руд минерального состава, метаморфогенных (вторичных) изменений и структурно-текстурных особенностей было проанализировано, но не изучено экспериментально.

С середины 1940-х годов основным сырьем для промышленности стали руды Кемпирсайского массива (Казахстан), для которых характерно относительное постоянство вещественного состава. Это определило основные направления исследований только этих руд. К характеристикам вещественного состава руд были добавлены такие показатели, как степень окисленности хромшпинелидов (отношение $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$), стехиометричность хромшпинелида (отношение $\text{R}_2\text{O}_3/\text{RO}$); установлено положительное влияние предварительного окисле-

ния руд на показатели их последующего карботермического восстановления; установлено 5 схем карботермического восстановления сплошных кусковых руд в зависимости от степени трещиноватости и температуры восстановления.

Возвращение в 1990-х годах Российской ферросплавной промышленности к использованию хромовых руд Урало-Сибирского региона, отличающихся большим разнообразием вещественного состава и пониженным содержанием хрома, поставило задачу более глубокого изучения характеристик и свойств этих руд, установления связей между особенностями состава руд и показателями их карботермического восстановления. Некоторые из этих проблем решались в настоящей работе.

Материалы и методы исследования. Объект исследования – штуфная минералого-технологическая проба хромовой руды весом 5...6 кг, для которой возможно однозначное определение химического, минерального составов и структурно-текстурных особенностей. Изучены 92 пробы 14 месторождений.

В изучение вещественного состава хромовых руд входило: определение химического состава хромовых руд и их минеральных составляющих методами химического анализа; выделение мономинеральных фракций хромшпинелида химическим методом; определение химического состава минералов руд и образующихся в процессе карботермического восстановления минеральных фаз методом рентгеноспектрального микроанализа; диагностика нерудных минералов руд инструментальными методами исследований с использованием справочной литературы; определение параметров элементарной ячейки хромшпинелида методом рентгеноструктурного анализа; определение содержания двухвалентного и трехвалентного железа в хромшпинелиде и распределения их по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в кристаллической решетке методом месбауэровской спектроскопии; минералогическое изучение руд в анишлифах и прозрачных шлифах методами оптической микроскопии.

Методика морфологического анализа структур и текстур хромовых руд разработана на материале руд уральских месторождений и предназначена восполнить ограниченность существующих структурно-текстурных классификаций хромовых руд. Для описания строения руд разработана морфологическая классификация, в которой в качестве дополнительных элементов строения и оснований классификации приняты элементы и характеристические признаки катаклистического и метаморфогенного этапов формирования руд.

Характеристики восстановления хромовых руд в работе оценивались дериватографическим методом, при помощи которого изучалось карботермическое восстановление хромовых руд и составляющих их минералов (хромшпинелида, хлорита, серпентина) в виде порошков, кусковых образцов размером 5×5×10 мм и рудоугольных брикетов диаметром 5 мм и высотой 10 мм, отпрессованных из порошков руды и графита. Дериватографический метод моделирует близкие к реальным условия нагрева и карботермического восстановления руды в низкотемпературной зоне рудовосстановительной печи. 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. Нагрев осуществляли до 1500 °C со скоростями 15; 7,5 и 3,75 °C/мин. Степень восстановления рассчитывали как отношение количества кислорода, удаленного из образца, к общему количеству кислорода в восстанавливаемых оксидах Cr₂O₃, FeO и Fe₂O₃. Скорость восстановления рассчитывали как процент кислорода, удаляемого из восстанавливаемых оксидов в единицу времени. В расчетах учитывали, что кислород удаляется в виде оксида углерода CO.

Вещественный состав хромовых руд уральского региона. На строение минеральных агрегатов хромовых руд оказала влияние последовательность процессов их формирования, в результате чего в агрегате наблюдаются морфологические черты трех генетических типов структур: первичной, катакластической и метаморфогенной.

Особенностями минерального состава уральских хромовых руд являются наличие двух типоморфных разновидностей хромшпинелида – первичного и метаморфогенного и широкое развитие хлорита вместо серпентина и оливина.

Метаморфизм хромшпинелида связан с воздействием щелочных гидротермальных растворов на хромовые руды во время серпентинизации хромовых руд. Химизм процесса метаморфизма хромшпинелида заключается в переотложении (перекристаллизации) первичного хромшпинелида во вторичный с уменьшением в его составе содержаний алюминия и магния и увеличением содержаний общего железа, иногда хрома. Процесс метаморфизма хромшпинелида часто связан с окислением двухвалентного железа до трехвалентного и структурными изменениями в кристаллической решетке.

Структурно-текстурные особенности уральских хромовых руд являются производными процесса метаморфизма хромшпинелида. Строение хромовых

руд, сложенных только первичным хромшпинелидом, описывается разновидностями структур дробления, наложенными на первичные структуры. При метаморфизме хромшпинелида образуются метаморфогенные хромшпинелид и хлорит. Метаморфогенный хромшпинелид образует вкрапленники и прожилки в массивном хромшпинелиде, каймы вокруг обломков хромшпинелида, губчатые и решетчатые агрегаты с метаморфогенным хлоритом, замещающие первичный хромшпинелид. В результате образуются метаморфогенные структуры:

1) структуры начальной степени метаморфизма хромшпинелида: *прожилково-вкрапленная* структура массивных (сплошных) руд, *каемчатая* структура дробленых агрегатов хромшпинелида, *губчатая* структура трещиноватых (дробленых) агрегатов и зерен хромшпинелида;

2) структуры сильной (глубокой) степени метаморфизма хромшпинелида: *реликтовая* структура (реликты представлены первичным хромшпинелидом), *решетчатая* структура дробленых агрегатов хромшпинелида, *решетчатая* структура массивных (сплошных) руд.

Для метаморфогенных структур характерна «рыхлость», тонкозернистость хромшпинелида в тесном прорастании с метаморфогенным хлоритом.

Прогноз обогатимости хромовых руд уральских месторождений специальными методами в большинстве случаев неблагоприятный, что обусловлено низким качеством рудообразующего хромшпинелида (низким содержанием Cr_2O_3) и (или) развитием наложенных губчатых и решетчатых метаморфогенных структур (снижающих раскрытие зерен минералов при дроблении). Исключение составляют руды месторождений Рай-Из и Тогул-Сунгайского, прогноз обогатимости которых благоприятен ввиду высокого качества рудообразующего хромшпинелида и неразвитости метаморфогенных структур.

Особенности химического состава хромовых руд:

– для хромовых руд с содержанием Cr_2O_3 около 38...48% отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ редко выходит за пределы интервала 2,5...3,0, снижаясь в рудах с сильно проявленным метаморфизмом хромшпинелида, а отношение $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ находится преимущественно в интервале 0,7...1,5 (исключение составляют хромовые руды Турции, месторождений Кемпирсайского и Рай-Из);

– повышение содержания SiO_2 связано с понижением хромистости, повышением железистости и повышением отношения $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (до 4,0...4,5).

– интенсивная проявленность процессов метаморфизма хромшпинелида повышает железистость хромовой руды и, по видимому, не увеличивает содержания Al_2O_3 в ней в целом, однако иногда приводит к понижению содержания и перераспределению Al_2O_3 из хромшпинелида в нерудные минералы (с возможным частичным выносом Al_2O_3 за пределы рудного тела).

Хромовые руды месторождения Рай-Из похожи на руды Кемпирсайского месторождения по отношениям $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ (в пределах 3...4) и $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в пределах 2,7...4,0) и по интервалу содержания Cr_2O_3 40...50 %.

Турецкая хромовая руда отличается относительно высоким отношением $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ (3,27) при относительно низком отношении $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,68) и общем содержании Cr_2O_3 43 %. Хромовая руда Сарановского месторождения отличается повышенной железистостью при благоприятном отношении $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В хромовых рудах Урала встречаются следующие минералы:

- главные промышленные минералы – хромшпинелиды, среди которых выделяют первичную и метаморфогенную разновидности;
- нерудные минералы – силикаты и аллюмосиликаты магния, представленные оливином, серпентином и хлоритом;
- второстепенные и редкие минералы – гематит, хизлевудит, минералы титана (рутит и перовскит), людвигит.

В хромовых рудах Урала наблюдаются хромшпинелиды типа субферрихромита и субферриалюмохромита, обогащенные Fe_2O_3 . Руды разных месторождений характеризуются резко различными соотношениями первичного и метаморфогенного хромшпинелидов. Сильно метаморфизован хромшпинелид в рудах Варшавской группы месторождений, Волчегорского и Верблюжьегорского месторождений. Слабо метаморфизован хромшпинелид образцов месторождения Рай-Из. При метаморфизме наблюдаются: 1) уменьшение содержания Al_2O_3 ; 2) увеличение общего количества железа; 3) тенденция к увеличению количества Cr_2O_3 ; 4) тенденция к выносу MgO .

Кристаллохимические особенности уральских хромшпинелидов таковы:

- 1) дефектность структуры хромшпинелида (значение параметра « Fe^{+2} тетр. + Mg ») без учета обращенности хромшпинелида всегда меньше 1,0. Пониженные значения дефектности в большинстве случаев соответствуют повышенным количествам метаморфогенного хромшпинелида в валовой пробе;

2) вероятная обращенность структуры хромшпинелида (значение параметра « $R^{+3} + Fe^{+2}$ окт.») всегда превышает значение 2,0, что свидетельствует о возможном вхождении трехвалентных катионов в тетраэдрические структурные позиции хромшпинелида в количестве, не меньше величины превышения. Повышенные значения обращенности соответствуют повышенным количествам метаморфогенного хромшпинелида в валовой пробе хромшпинелида;

3) повышенная нестехиометричность соответствует увеличению степени окисленности железа в хромшпинелидах (Варшавское месторождение: $R_2O_3/RO=2,359$ при $FeO/Fe_2O_3=0,26$), но не всегда соответствует повышенным дефектности и обращенности хромшпинелида и степени его метаморфизма;

4) период элементарной ячейки хромшпинелида увеличивается с увеличением степени его метаморфогенных изменений (например, для хромшпинелида Песчанского месторождения от 8,262 до 8,338 Å).

Хлорит в уральских хромовых рудах широко распространен, является метаморфогенным минералом, развивается в результате метаморфизма хромшпинелида, сопровождающегося выносом из последнего Al_2O_3 .

Оливин в хромовых рудах – первичный минерал, в рудах месторождений Рай-Из, Кемпирсайского и Тогул-Сунгайского, представлен форстеритом.

Серпентин в хромовых рудах является вторичным минералом, замещающим оливин в процессе метаморфизма, встречен в хромовой руде месторождений Рай-Из, Кемпирсайского и Тогул-Сунгайского.

Гематит встречен в хромовой руде Варшавского месторождения в виде включений в метаморфогенном хромшпинелиде.

Дериватографический анализ карботермического восстановления порошковых хромовых руд графитом. Степень восстановления уральских руд в сравнении с импортными на начальных стадиях карботермического восстановления (до 1500 °C при скорости нагрева 15 °C/мин) выше чем у казахских и турецких (табл. 1). На

Таблица 1
Степени карботермического восстановления порошков хромовых руд при нагреве

Месторождение	$\alpha, \%$
Уральские руды	
Камбулатовское	67,4
Варшавское	82,5
Песчанское (Южная залежь)	75,9
Песчанское (Северо-западное)	95,2
Волчегорское	87,1
Рай-Из	97,5
Импортируемые руды	
Кемпирсайское	49,9
Турция	59,0

повышенную восстановимость уральских руд влияют особенности восстановления отдельных минералов.

Восстановление порошковых хромшпинелидов графитом. Установлено, что явления метаморфизма и окисленности хромшпинелида увеличивают его реакционную способность в интервале температур до 1500 °С в сравнении с неметаморфизованными и неокисленными разновидностями (табл. 2). Начиная с 1200 °С степени восстановления хромшпинелида уральских руд начинают опережать таковую для кемпирской руды. Неметаморфизованный и слабометаморфизованный хромшпинелиды (Тогул-Сунгайское месторождение и Рай-Из) характеризуются степенями восстановления немного выше чем у кемпирских хромшпинелидов, но заметно ниже чем у метаморфизованных хромшпинелидов других уральских месторождений.

Таблица 2

Степень карботермического восстановления (%)
порошковых хромшпинелидов графитом, скорость нагрева 15 °С/мин

Месторождение	Temperatura нагрева, °C					
	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Варшавское	3,1	3,7	5,1	13,1	66,3	84,7
Евдокия	4,0	4,2	6,4	24,6	69,5	77,2
Песчанское, Южная залежь	0,9	1,0	6,2	27,1	53,1	73,5
Песчанское, Северо-Западное	0,9	1,0	3,0	15,2	47,9	70,3
Волчегорское	4,5	4,5	5,7	26,1	60,7	75,7
Верхне-Уфалейское, рудоразборка	0,5	0,5	2,4	14,5	49,8	70,5
Камбулатовское	0,5	0,6	3,0	17,3	44,3	68,1
Алапаевское	0,8	0,9	2,6	10,7	48,1	71,2
Рай-Из	0,6	0,7	1,1	5,9	29,7	58,1
Кемпирское	0,5	0,7	1,86	11,2	37,2	65,1

Оценка скорости карботермического восстановления кремния из хлорита и серпентина как основных нерудных минералов уральских хромовых руд важна для объяснения повышенного содержания кремния в передельном феррохроме при выплавке его из уральских руд. Интенсивное восстановление кремния из серпентина и хлорита начинается уже при температуре 1250 °С (рис. 1) и далее постоянно опережает восстановление кремния из кварцитов. Значительное количество хлорита в уральских рудах, более раннее начало и повышенная скорость восстановления кремния из хлорита приводят к увеличению содержания кремния в углеродистом феррохроме до 5...10 мас.% против 0,8...1,0 мас.% при выплавке с кварцитовым флюсом из кемпирских хромовых руд.

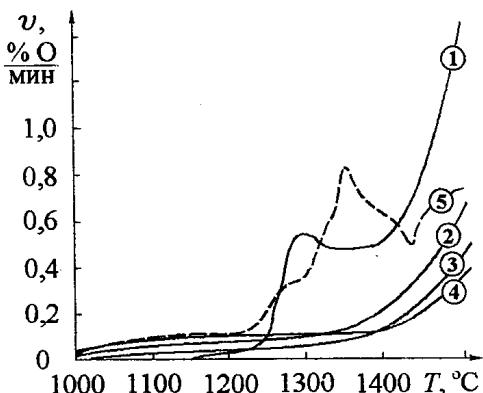


Рис. 1. Скорости карботермического восстановления серпентина (1) и хлорита (5) Песчанского месторождения в сравнении с кварцитами Золотой сопки (2), бакальского (3) и первоуральского (4) в интервале температур 1000...1500 °C

Карботермическое восстановление кусковых хромовых руд исследовано для руд, имеющих различное строение:

- 1) руды сплошной и слабокатастической структуры с неметаморфизованным хромшпинелидом (Кемпирсайское, Алапаевское и Верхне-Уфалейское месторождение);
- 2) руды катастической структуры, с непроявленными или слабопроявленными явлениями метаморфизма хромшпинелида (месторождения Рай-Из, Калкановское, Верхне-Уфалейское);
- 3) руды катастической структуры с развитыми явлениями метаморфизма хромшпинелида по зонам дробления (месторождения Качкинское и Верхне-Уфалейские);
- 4) руды, имеющие полностью метаморфогенную структуру, сложенные метаморфогенными хромшпинелидом и хлоритом (месторождения Верблюжьевское, Варшавское, Верхне-Уфалейское).

Восстановление кусков руды с образованием металлической фазы происходит в первую очередь вдоль дефектов, межзерновых промежутков и трещин в хромшпинелиде, то есть находится в прямой зависимости от структуры руды. Для руд, имеющих сплошную первичную структуру, восстановление идет с поверхности кусков по фронтальной схеме с проникновением точечных и строчечных выделений металла в мелкие трещины в хромшпинелиде. В рудах катастической структуры развиваются строчечная и сетчатая (при слиянии отдельных выделений металла в «металлическую сетку-каркас» вдоль трещин в хромшпинелиде) схемы восстановления (рис. 2а). Для руд с развитыми участками метаморфогенных структур, наряду с участками сплошного, некатализи-

рованного и неметаморфизованного хромшпинелида, наблюдается точечная схема восстановления. Наконец, для руд с развитой метаморфогенной структурой (типа пористой, решетчатой, перекристаллизованной) реализуется объемная схема восстановления (рис. 2б). Все выделенные схемы восстановления развиваются при одинаковых условиях восстановления в динамическом температурном режиме и зависят только от структуры и минерального состава руды.

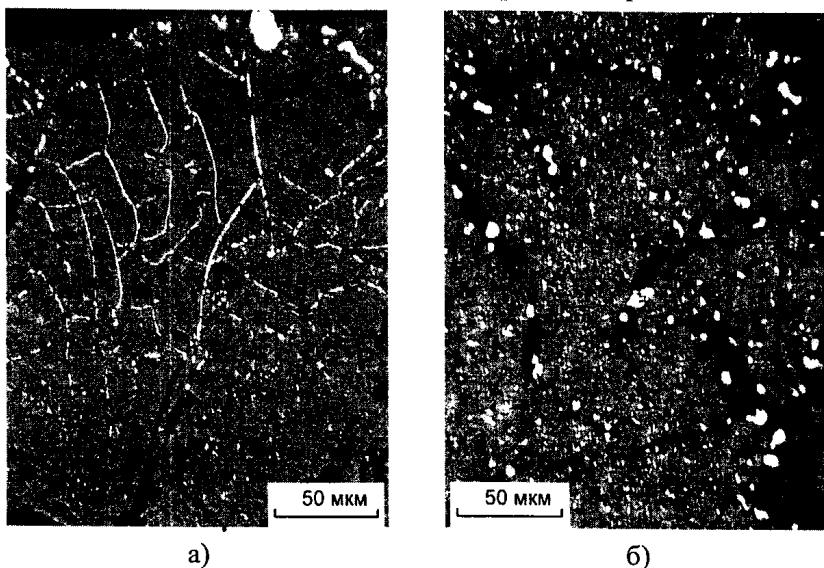


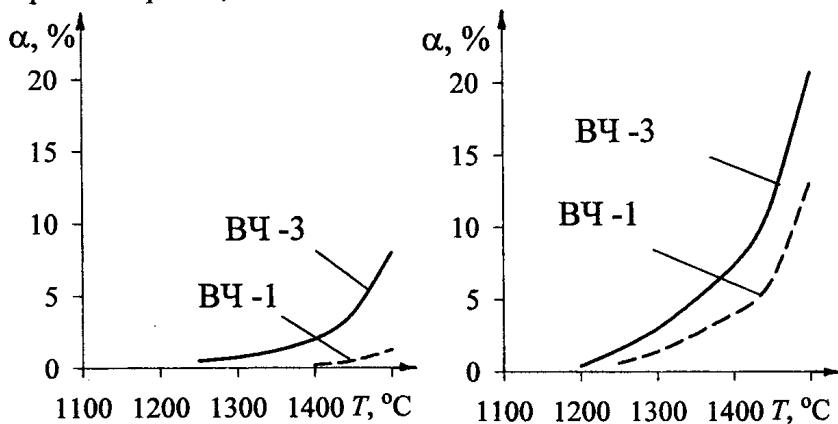
Рис. 2. Схемы восстановления кусковых хромовых руд:

- а) строчечная, переходящая в сетчатую, схема восстановления первичного хромшпинелида (Калкановское месторождение);
 - б) объемная схема восстановления кусковых хромовых руд метаморфогенной структуры (Верхне-Уфалейское месторождение).
- 1 – хромшпинелид первичный; 2 – металл; 3 – шлак;
4 – хромшпинелид метаморфогенный

Более подробно зависимость показателей восстановления кусковых руд от их структуры и состава исследована для хромовых руд двух структурно-минералогических разновидностей Верхне-Уфалейской группы месторождений: ВЧ-1 и ВЧ-3. Хромовая руда ВЧ-1 на 90 % сложена сплошным агрегатом первичного хромшпинелида, разбитого сетью закрытых и слабо открытых трещин (сплошная, закрыто-трещиноватая структура). Нерудный минерал – хлорит, заполняющий трещины в хромшпинелиде. Метаморфогенный хромшпинелид и хлорит составляют каждый около 5 % от массы пробы. Хромовая руда ВЧ-3 представляет собой агрегат полностью метаморфизованного хромшпине-

лида в хлорите, редковкрапленной структуры, со структурой перекристаллизации макроскопически обособленных вкрапленников. Степень восстановления руды метаморфогенной структуры (ВЧ-3) при всех скоростях и температурах нагрева больше степени восстановления слабометаморфизованной руды ВЧ-1 и резко возрастает с уменьшением скорости нагрева до 3,75 °С/мин (рис. 3).

Степень восстановления рудоугольных брикетов, приготовленных из этих же образцов руд, при прочих равных условиях значительно превышает скорость восстановления кусковых руд и достигает 68% для ВЧ-1 и 96% для ВЧ-3 при скорости нагрева 3,75 °С/мин.



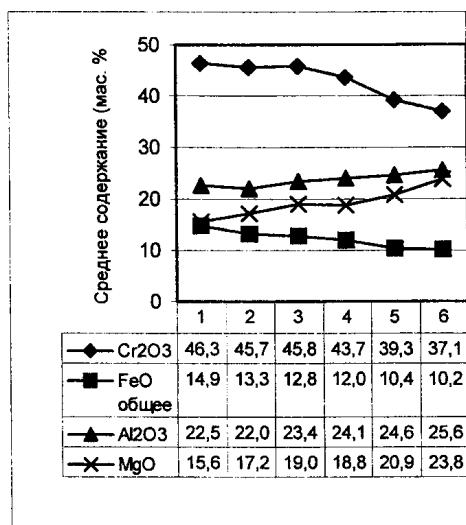
Режим: $v_{\text{нагр}} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$
(от 1000 до 1500 °С за 0,56 часа)

Режим: $v_{\text{нагр}} = 3,75 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$
(от 1000 до 1500 °С за 2,2 часа)

Рис. 3. Степени восстановления α , %, кусковых хромовых руд в зависимости от структуры, минерального состава и скорости нагрева образца

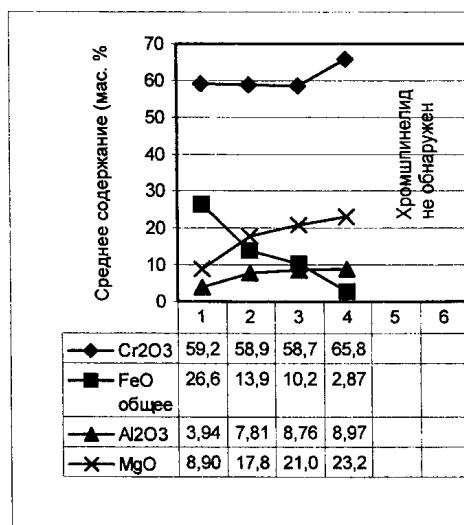
Изменение химического состава хромшпинелида в процессе карботермического восстановления кусковых хромовых руд и рудоугольных брикетов исследовано рентгеноспектральным микроанализом зерен хромшпинелида в краевой и центральной зонах восстановленных образцов. Характер изменения химического состава в краевой и центральной зонах образца сходен. На рис. 4 показано изменение химического состава зерен краевых зон для следующих хромшпинелидов: 1 – исходный хромшпинелид; 2, 3, 4 – хромшпинелид кусковых образцов хромовых руд, восстановленных со скоростями нагрева 15; 7,5 и 3,75 °С/мин соответственно; 5, 6 – хромшпинелид рудоугольных брикетов, восстановленный при скорости нагрева 15 и 3,75 °С/мин соответственно.

Характер изменения химического состава хромшпинелида зависит от его структурно-минералогических особенностей. Для первичного хромшпинелида кусковых образцов руды ВЧ-1 характерно небольшое уменьшение содержания железа и хрома с уменьшением скорости нагрева при одновременном небольшом повышении содержания алюминия и магния.



Хромшпинелид ВЧ-1, край образца

Рис. 4. Изменение составов хромшпинелида в результате восстановления



Хромшпинелид ВЧ-3, край образца

Содержаний изначально большее количество железа метаморфогенный хромшпинелид кусковых образцов руд ВЧ-3 теряет его при восстановлении относительно больше, чем хромшпинелид ВЧ-1. При этом хромшпинелид ВЧ-3 обогащается остаточными алюминием и магнием сильнее, чем хромшпинелид ВЧ-1, кроме того, в нем увеличивается и содержание хрома. В хромшпинелиде ВЧ-1 рудоугольных брикетов похожим образом уменьшается содержание железа и хрома при еще большем повышении содержаний алюминия и магния. Изменение химического состава хромшпинелида ВЧ-3 рудоугольных брикетов значительно выше, чем кусковых образцов руды ВЧ-3. Химический состав хромшпинелида ВЧ-3 рудоугольных брикетов определить не удалось, так как минерографически хромшпинелид в продуктах восстановления не обнаружен в результате практически полного преобразования в металлическую и шлаковую составляющие. Этот вывод подтверждается и степенью восстановления рудоугольного брикета хромовой руды ВЧ-3 при скорости нагрева 3,75 °C/мин близкой к 100 %. Состав металлического продукта восстановления изменяется

по глубине кусковых образцов руд (табл. 3). Карботермическое восстановление хромшпинелида начинается с восстановления железа, в метаморфогенном хромшпинелиде интенсивнее, чем в первичном. Сканирование зерен хромшпинелидов показывает, что восстановление начинается с приповерхностной зоны зерен и заключается в интенсивном обеднении приповерхностной зоны железом.

Таблица 3

Химический состав капель металла
в кусковом образце руды ВЧ-3

Расстояние от поверхности, мкм	Состав металла, мас.%			
	Fe	Cr	Si	C (по разности)
200...50	96,6	1,6	0,0	1,25
	82,4	14,3	0,12	3,10
	79,6	16,8	0,0	3,63
50...10	65,2	30,4	0,04	4,39
	52,0	40,4	0,0	7,02
	41,5	52,4	0,0	5,95
10...0	29,8	63,7	0,10	6,31
	33,1	60,0	0,06	6,65
	37,8	54,6	0,0	7,21

Выплавка высокоуглеродистого и передельного феррохрома в существующей технологии связана с восстановлением значительной доли хрома и железа в шлаковом процессе. Особенности химического состава уральских руд (повышенное количество оксидов кремния, алюминия и пониженное оксидов хрома по сравнению с кемпирсайскими рудами) проявляются в снижении температур плавления металла и шлака примерно на 50 °C. С одной стороны, это облегчает проплавление шихты, с другой – увеличивает кратность шлака и расход электроэнергии на единицу продукции. Оптимизация плавки достигается подшихтовкой уральских руд к кемпирсайским.

Выявленные в настоящей работе особенности минерального состава, структуры и повышенной восстановимости уральских руд при температурах до 1500 °C позволяют рекомендовать следующие пути интенсификации восстановления хрома и железа на низкотемпературной стадии: использование руд метаморфогенной структуры; применение соответствующих технологий рудоподготовки (брикетирование, окускование, обжиг); модернизация плавильных агрегатов в сторону увеличения высоты столба твердой шихты.

ВЫВОДЫ

1. Вещественный состав хромовых руд уральских месторождений отличается от хромовых руд Кемпирсайского месторождения и месторождений Турции следующим:

- меньшей хромистостью и большей железистостью (за исключением месторождения Рай-Из) при значительных вариациях содержаний MgO и Al₂O₃;
- значительным количеством вторичных (метаморфогенных) хромшпинелида и хлорита в минеральном составе руд;
- значительной распространностью катаclaстических и метаморфогенных структур рудных минеральных агрегатов.

2. Разработана морфологическая классификация структур хромовых руд, учитывающая в качестве элементов строения и оснований классификации элементы и характеристические признаки катаclaстического и метаморфогенного этапов их формирования.

3. Уральские хромовые руды отличаются повышенными показателями восстановимости, обусловленными следующими минералогическими и структурно-текстурными характеристиками:

- дефектностью структуры и особенностями химического состава хромшпинелида (в частности, окисленностью железа), связанными с метаморфогенными изменениями хромшпинелида;
- присутствием в составе нерудных минералов легковосстановимых водных магниевых силикатов и алюмосиликатов – хлорита и серпентина;
- широким развитием метаморфогенных структур в рудных минеральных агрегатах, что увеличивает газопроницаемость и реакционную способность руд.

4. Хромшпинелиды уральских руд восстанавливаются полнее по сравнению с хромшпинелидами казахских и турецких руд при температурах до 1500 °C. Это связано с кристаллохимическими особенностями и составом уральских хромшпинелидов.

5. Карбонтермическая восстановимость кусковой хромовой руды определяется, главным образом, структурой рудного минерального агрегата, в зависимости от которой развиваются разные схемы восстановления: фронтальная, строчечная, сетчатая, точечная и объемная. Наибольшие степени восстановления достигаются при точечной и объемной схемах, характерных для метаморфизованных уральских руд.

6. На основании данных о вещественном составе и показателях карбонтермического восстановления уральских хромовых руд при пониженных температурах (до 1500 °C) можно рекомендовать изменить технологию выплавки углеродистого феррохрома таким образом, чтобы максимально перенести процессы

восстановления металлов из нижней шлаковой зоны рудовосстановительной печи в верхнюю зону твердофазного состояния шихты.

Основные публикации

1. Толканов О.А., Чернобровин В.П., Ослоповских В.Н., Речкалова А.В., Пашкеев И.Ю. О явлениях метаморфизма хромшпинелида хромовых руд на примере Урала. Верхне-Уфалейская группа месторождений и Качкинское месторождение // Уральский геологический журнал. — 2000. — №2 (14). — С. 81–99.
2. Толканов О.А., Чернобровин В.П., Ослоповских В.Н., Пашкеев И.Ю. О явлениях метаморфизма хромшпинелида хромовых руд на примере Урала. Камбулатовское, Верхне-Уфалейское и Варшавское месторождения // Уральский геологический журнал. — 2000. — №3 (15). — С. 123–137.
3. Толканов О.А., Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Сенин А.В. Структуры хромовых руд некоторых месторождений Урала // Уральский геологический журнал. — 2000. — №4 (16). — С. 137–153.
4. Толканов О.А., Чернобровин В.П., Муфтахов В.А., Хворов П.В., Речкалова А.В. Хромсодержащий людвигит хромовых руд Волчьеворского месторождения – первая находка в России // Уральский геологический журнал. — 2000. — №4 (16). — С. 155–161.
5. Толканов О.А. Опыт построения описательной классификации структур железорудного агломерата // Уральский геологический журнал. — 2000. — №5 (17). — С. 155–170.
6. Толканов О.А., Чернобровин В.П., Михайлов Г.Г., Воронов Ю.И., Пашкеев И.Ю., Пашкеев Ю.И., Сенин А.В. Особенности вещественного состава уральских хромовых руд // Ферросплавы: Теория и технология производства. Юбилейный сборник трудов. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. — С. 13–24.
7. Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г., Сенин А.В., Толканов О.А., Шмыга В.Б. Влияние минералогического состава уральских хромовых руд на показатели их карботермического восстановления // Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XI Международной конференции. — Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. — С. 157–165.
8. Толканов О.А., Михайлов Г.Г., Сенин А.В., Судариков М.В., Шмыга В.Б. Карботермическое восстановление кусковых хромовых руд некоторых уральских месторождений // Уральский геологический журнал. — 2001. — №4 (22). — С. 159–176.

Толканов