

Т.Б.Жакибеков, А.Д.Мехтиев, В.В.Югай, О.В.Алдошина

*Карагандинский государственный технический университет
(E-mail: barton.kz@mail.ru)*

Влияние текстуры хромитовых руд на процессы восстановления

Представлены результаты исследования влияния текстурных особенностей хромитовых руд на процессы углеродного восстановления. Показано, что реакция прямого восстановления оксидов хрома наиболее полно реализуется при непосредственном контакте твердого углерода с хромшпинелидом хромитовых руд. Условие минимальной температуры плавления цементирующей породы хромитовых руд — серпентина является необходимым для оптимизации энергетических затрат при карботермии хромитов. Это условие наиболее полно реализуется при соотношении базовых оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,57$. Оптимальное соотношение установлено на основе анализа диаграммы состояния конечных шлаков оксидной системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: хромитовые руды, оксиды хрома, углеродтермическое восстановление, хромшпинелид.

Основным технологическим параметром при производстве высокоуглеродистых марок феррохрома является выбор конечного состава шлаков, физико-химические свойства которых (вязкость и электропроводность) определяются свойствами тройной диаграммы оксидной системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом важное значение имеет подбор состава шлаков в части соотношения $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Регулирование этого показателя позволяет влиять на качество углеродистого феррохрома по содержанию углерода. Содержание оксида кремния SiO_2 принимается в диапазоне 32–36 %. При соотношении $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1,7\text{--}1,8$ и рекомендуемой концентрации SiO_2 достигаются наиболее эффективные технико-экономические показатели процесса, в том числе и минимальный расход электроэнергии. Используемые флюсующие компоненты для формирования рационального состава конечных шлаков содержат оксид кремния SiO_2 и часто, как сопутствующий компонент, оксиды алюминия Al_2O_3 . Влияние изменения соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе шлаков производства углеродистых марок феррохрома не исследовалось.

Хромитовые руды южно-кемпирсайского массива имеют различные текстурные особенности [1]. Эти факторы обусловлены природой рудообразующих минералов — хромшпинелидов и формированием сопутствующей породы, представленной в основном серпентином. Особенностью хромитовых руд является четкая, видимая граница раздела рудных минералов, и в зависимости от геометрии границ раздела подразделяют различные типы руд — вкрапленные, полосчатые, нодулярные, сплошные. Вне зависимости от типа текстуры хромитовой руды главной характерной особенностью является чередование минералов — хромшпинелида и серпентина при любом пространственно ориентированном положении. Серпентин — как основная цементирующая связка — обволакивает зерна хромшпинелида, которые имеют обычно размер от 0,5 до 2,5 мм. Текстурные особенности строения хромитовой руды приводят к отсутствию прямого контакта хромшпинелида с восстановителем (кокс, уголь) [2, 3].

Оксид хрома восстанавливается твердым углеродом в результате прямой реакции, возможность газофазного восстановления оксидом углерода в условиях руднотермических электропечей не установлена. Поэтому для развития процессов восстановления, при повышении температуры, необходимо наличие плотного контакта. Однако цементирующая порода (серпентин) препятствует прямому контакту хромшпинелида и кокса. Согласно представленной схеме, поверхность прямого контакта кокса с зернами хромшпинелида, расположенными на гранях куска хромитовой руды, меньше поверхности соприкосновения кокса с серпентином. Рудные зерна шпинели, расположенные в глубине куска хромитовой руды, полностью окружены цементирующей связкой, что препятствует прямому контакту с восстановителем (рис. 1).

Наиболее распространены хромитовые руды средней вкрапленности (рис. 1б, в). В случае густовкрапленной руды (рис. 1е) поверхность контакта хромшпинелида с коксом будет больше. Если руда представлена редковкрапленными разновидностями, точки контакта снижаются. Полосчатые руды (рис. 1д) будут приводить к чередованию полного контакта и отсутствия взаимодействия хромшпинелида и кокса. Самый приемлемый вариант полного контакта хромшпинелида с коксом — это

наличие руды с массивной текстурой. Однако такая руда содержит более 58 % оксида хрома и практически не используется.

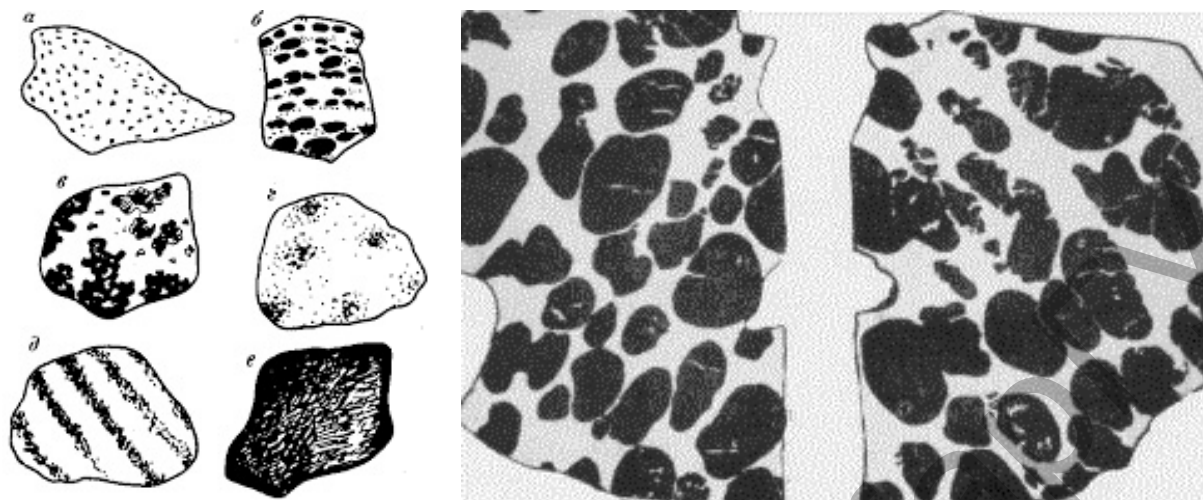
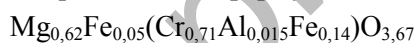


Рисунок 1. Текстура выделений хромшпинелидов

Из анализа текстурных особенностей хромитовых руд и ее взаимодействия с восстановителем следует, что в большинстве случаев отсутствует полное взаимодействие шихтовых материалов.

Кемпирсайские хромитовые руды в своем составе содержат хромшпинелиды, представленные в основном магнохромитом. В тетраэдрических позициях хромшпинелидов располагаются Mg^{2+} и Fe^{2+} , а в октаэдрических позициях — Cr^{3+} , Al^{3+} и Fe^{3+} . Катионный состав хромшпинелидов находится во взаимосвязи с минеральным составом связки.

Согласно [4, 5] хромшпинелиды представлены формулами

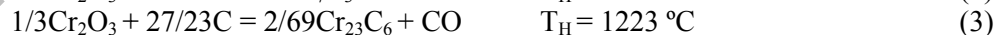


Формульный состав хромшпинелидов имеет большое значение для установления химизма и механизма протекания реакции восстановления, образования металлической и оксидных фаз.

Хромшпинелиды не содержат кремния, кальция и других катионов, ионные радиусы которых имеют значения 0,100–0,044 нм.

Согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям восстановление оксидов хрома возможно только прямым путем, т.е. при непосредственном взаимодействии хромита с твердым углеродом.

Термохимические константы реакций взаимодействия кислородных соединений хрома с углеродом [6]



Очевидно, что прямому взаимодействию препятствует серпентин как цементирующая порода, в объеме которого находятся зерна хромшпинелидов. Для высвобождения зерен хромшпинелидов из массы серпентина необходимо постепенное размягчение, оплавление серпентина и ее стекание. При этом более тугоплавкие кристаллы хромшпинелида ($T_{пл} \sim 2100 \text{ }^\circ\text{C}$) имеют возможность полного взаимодействия с коксом под воздействием давления верхних слоев шихтовых материалов. В противном случае восстановительные процессы не будут развиваться. Таким образом, для успешного восстановления хромитовой руды необходимо, чтобы серпентин оплавился и освободил зерна хромита.

Температура плавления серпентина напрямую зависит от его химического состава. Общая формула серпентина — $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Согласно тройной диаграмме $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ температура плавления серпентина составляет $1700 \text{ }^\circ\text{C}$. При наличии флюса (отсевы кварцита $\sim 98 \text{ } \% \text{ } SiO_2$) нижняя температура плавления серпентина составит $1557 \text{ }^\circ\text{C}$ (эвтектическая точка двойной системы

MgO–SiO₂). Эта теоретическая температура плавления серпентина хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями [7–9]. Таким образом, реальные температуры восстановления большинства зерен хромшпинелидов составляют более 1557 °С, т.е. после развития процесса плавления серпентина и высвобождения кристаллов шпинели, для их полного контакта с твердым углеродом кокса. Отсюда нетрудно установить, что главным вопросом успешного ведения процесса производства высокоуглеродистого феррохрома является снижение температуры плавления цементирующей связки хромитовой руды. Добиваясь поставленной цели, возможно интенсифицировать восстановительные процессы и снизить энергетические затраты. Вопрос выбора оптимального состава флюсов для снижения температуры плавления серпентина — это важный вопрос технологии при прочих равных условиях.

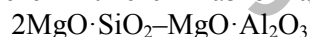
В литературе неоднократно указывалось на благоприятное влияние — повышение содержания Al₂O₃ в шлаках углеродистого феррохрома. Однако рассматривались в основном конечные составы шлаков и их физико-химические свойства — вязкость и электропроводность.

При более детальном исследовании формирования шлакового расплава очевидно, что в начальном периоде высокотемпературного разложения хромитовой руды, а именно при совместном плавлении серпентина и флюса образуется силикатамагниевого расплав (T_{пл} ~ 1557 °С). Далее после развития восстановления хромитов из зерен хромшпинелида силикатамагниевого расплав взаимодействует с алюмомагнезиальной шпинелью, что приводит к формированию состава конечного шлака.

Процесс начала, развития и завершения шлакообразования при электротермии углеродистого феррохрома протекает в общей тройной системе в области частных подсистем



Результирующей для указанных подсистем является квазибинарное сечение



В системе 2MgO·SiO₂–MgO·Al₂O₃–MgO образуется тройная эвтектика с температурой плавления 1700 °С.

Реальные температуры плавления шлаков составляют 1550–1650 °С.

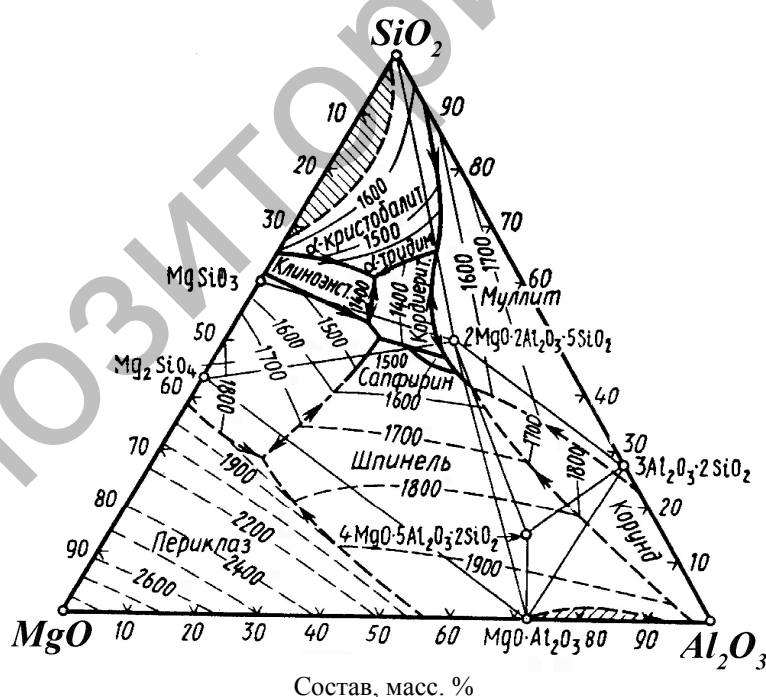


Рисунок 2. Диаграмма состояния системы MgO–SiO₂–Al₂O₃

С точки зрения снижения температуры плавления серпентина в рамках реальной тройной системы MgO–SiO₂–Al₂O₃, характеризующей формирование оксидов, необходимо найти минимальную точку плавления на этой диаграмме. Самой минимальной точкой является тройная эвтектика с T = 1355 °С, расположенная в области кристобалита. Если состав серпентина соединить прямой линией с тройной точкой эвтектики и продолжить эту линию до пересечения с системой SiO₂–Al₂O₃, то

пересечение этих линий укажет на состав флюсов, использование которых позволит снизить температуру плавления серпентина с 1557 °С до 1355 °С. Разница составит 202 °С. Температура 1355 °С, при которой должно произойти плавление серпентина и высвобождение зерен хромшпинелида для полного прямого контакта с коксом, практически приближается к температурам начала восстановления хромита $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ и магнезиохромита $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — 1151 и 1273 °С соответственно). Из указанных особенностей строения хромитовых руд и реализации восстановительных процессов следует, что в реальных условиях реакция взаимодействия оксидов хрома с углеродом начинается при температурах более 1355 °С, после высвобождения зерен хромшпинелида из обволакивающей ее цементирующей породы. Восстановление оксидов хрома и железа протекает одновременно. Точка пересечения, указывающая на необходимый состав флюсов, соответствует соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57$. Очевидно, что при таком составе применяемых флюсов минимизируются энергетические расходы, восстановительные процессы протекают при более низких температурах и достигаются оптимальные ТЭП технологии производства углеродистого феррохрома.

Таким образом, на основе анализа текстурных особенностей хромитовой руды и с учетом закономерностей температуры плавления оксидов в тройной системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ теоретически установлен наиболее оптимальный состав флюсов по концентрации оксидов кремния и алюминия, который должен соответствовать соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57$. Именно данное соотношение приводит к минимальной температуре плавления серпентина, что позволяет интенсифицировать восстановление оксидов хрома и железа и снизить энергетические затраты производства углеродистого феррохрома.

Распределение температурных зон при работе руднотермических электропечей, традиционных для производства ферросплавов, отличается наличием значительного градиента. В зоне работы электрических дуг температура достигает значений от 5000 до 15000 °С. На поверхности колошника температура составляет 500–600 °С. Присутствуют все значимые температуры для размягчения, плавления, диссоциации и восстановления шихтовых материалов. Однако поиск и наведение в составе шихты эвтектических точек плавления путем подбора необходимых флюсующих компонентов приводят в конечном результате к снижению энергетических затрат.

При выборе флюсующих компонентов наиболее целесообразно использовать комплексные шихтовые материалы, сочетающие в себе несколько необходимых для технологии свойств. Так, например, если подобрать высокозольные угли с составом зольных компонентов в части соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равном или близком к требуемому, то это решение снизит технологические затраты. В соответствии с данным подходом была реализована технология производства высокоуглеродистого феррохрома с использованием фракционированных углей месторождения «Борлы» с зольностью 36,8 %, содержащей, %: 58,4 SiO_2 ; 32,4 Al_2O_3 ; 0,073 CaO ; 1,61 MgO ; 1,01 FeO ; 0,85 $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$; 0,35 S ; 0,007 P .

Традиционный кокс частично (до 30 %) был заменен на высокозольный уголь, что составило 5,5 % от массы хромитовой руды. Наряду с прямым экономическим эффектом, обусловленным рыночной разницей в цене восстановителей, были достигнуты положительные технологические показатели в обеспечении повышения энергоэффективности — снижение расхода электроэнергии составило 3,13–4,56 % на каждую тонну произведенной продукции.

Таким образом, предложен механизм влияния состава базовых оксидных компонентов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ конечных шлаков производства высокоуглеродистых марок феррохрома на технико-экономические параметры производства и указано его влияние на расход электроэнергии. Установлено, что при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57$ достигаются оптимальные параметры. Использование высокозольных каменных углей при выплавке высокоуглеродистых марок феррохрома взамен части металлургического кокса не только выгодно с экономических позиций, но и необходимо как полезный компонент шихты, обеспечивающий требуемый состав конечных шлаков.

Список литературы

- 1 Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. Хромиты кемпирсайского плутона. — М.: Наука, 1968. — 178 с.
- 2 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. — М.: Металлургия, 1988. — 784 с.
- 3 Есенжулов А.Б., Островский Я.И., Веселовский И.А. и др. Производство высокоуглеродистого феррохрома из бедных уральских хромитовых руд // Сталь. — 2007. — № 8. — С. 54.

- 4 Кадарметов Х.Н. Металлургическая характеристика актюбинских хромитовых руд // Научно-технические труды НИИМ. — 1960. — Вып. 2. — С. 65–73.
- 5 Жучков В.И., Заякин О.В., Афанасьев В.И. Перспективные направления переработки отечественных бедных хромитовых руд // Проблемы и перспективы развития металлургии: Тр. науч.-техн. конф. — Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2011. — Т. 1. — С. 193–197.
- 6 Топорищев Г.А., Волков В.С., Гетманчук В.И. О механизме углетермического восстановления окиси хрома // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. — М., 1977. — С. 132–135.
- 7 Кадарметов Х.Н. Механизм восстановления хромшпинелидов Кемпирсайского месторождения твердым углеродом // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1986. — № 1. — С. 35–39.
- 8 Гриненко В.И., Поляков О.И., Гасик М.И. и др. Хром Казахстана. — М.: Металлургия, 2001. — С. 177–222.
- 9 Жакибеков Т.Б., Гриненко В.И., Такенов Т.Д. Моделирование фазовых равновесий при карбо- и металлотермии хромитовых руд // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана. — Алматы: Искандер, 2002. — С. 106–115.

Т.Б.Жакибеков, А.Д.Мехтиев, В.В.Югай, О.В.Алдошина

Хромдалған руда текстурасының қайта қалпына келтіру үрдісіне әсері

Хромдалған руда текстура ерекшеліктерінің көміртермиялық қайта қалпына келтіру үрдісіне әсерінің зерттеу қорытындылары келтірілген. Хромшпинелидті хромдалған рудасы бар қатты көміртектен әсерлескен кезде, хром оксидінің тура қалпына келтіру реакциясы толық көлемде іске асатыны көрсетілген. Хромдалған руда цементтік тегінің минималды еру температурасының шарты — серпентиннің, хром карботермиясы кезінде энергиялық шығынды оңтайландыру үшін қажет. Бұл шарт базалық оксидтердің $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57$ қатынасында толық көлемде жүзеге асады. $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидті жүйелерінің шекті қождар диаграммаларын талдау негізінде оңтайлы орнатылған.

T.B.Zhakibekov, A.D.Mekhtiev, V.V.Yugay, O.V.Aldoshina

Influence of chromite's texture ores on restoration processes

Results of research on influence of chromite's texture ores on processes of carbon thermal restoration are presented. It is shown that reaction of direct restoration of chrome's oxides is most fully realized at direct contact of solid carbon with hromshpinelidy chromite ores. The condition of the minimum temperature of melting of the cementing breed of chromite ores — serpentine is necessary for optimization of power expenses at a carbothermy of chromites. This condition is most fully realized at a ratio of basic $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,57$ oxides. The optimum ratio is established on the basis of the chart's analyzes of a condition of oxidic $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system's final slags.

References

- 1 Pavlov N.V., Kravchenko G.G., Chuprynina I.I. *Chromites of Kempirsaysky Pluton*, Moscow: Nauka, 1968, 178 p.
- 2 Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Theory and production technology of ferroalloys*, Moscow: Metallurgiya, 1988, 784 p.
- 3 Esenzhulov A.B., Ostrovsky Ya.I., Veselovsky I.A. et al. *Steel*, 2007, 8, p. 54.
- 4 Kadarmetov Kh.N. *Scientific and technical works NIIM*, 1960, 2, p. 65–73.
- 5 Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Afanasyev V.I. *Problems and Prospects of Development of Metallurgy: Works of the sci. and techn. conf.*, Yekaterinburg: Prod. OURO RAHN, 2011, 1, p. 193–197.
- 6 Toporishchev G.A., Volkov V.S., Getmanchuk V.I. *Recovery processes in production of ferroalloys*, Moscow, 1977, p. 132–135.
- 7 Kadarmetov Kh.N. *Izvestiya vuzov. Ferrous metallurgy (Steel in Translation)*, 1986, 1, p. 35–39.
- 8 Grinenko V.I., Polyakov O.I., Gasik M.I. et al. *Chrome of Kazakhstan*, Moscow: Metallurgiya, 2001, p. 177–222.
- 9 Zhakibekov T.B., Grinenko V.I., Takenov T.D. *Physical and chemical and technological questions of metallurgical production of Kazakhstan*, Almaty: Iskander, 2002, p. 106–115.