

УДК 553.461(470.22):666.762.4.001.8

ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ХРОМИТОВОГО СЫРЬЯ КАРЕЛИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИХ СЛУЖБЕ

Исследованы минеральный и химический составы хромитового сырья Карело-Кольского региона, установлены физико-химические процессы получения огнеупорных материалов из хромитового концентрата, определено фазо- и структурообразование при сушке, обжиге и в процессе службы. Установлена зависимость некоторых свойств огнеупоров от их вещественного, зернового и фазового составов.

Ключевые слова: хромитовые породы, оксид хрома, обогащение, наполнитель, огнеупорный материал.

ВВЕДЕНИЕ

Целенаправленный поиск руд хрома в промышленных масштабах в Карело-Кольском регионе начали проводить только в последнее время. Районы залегания хромитовых руд Карелии (Бураковско-Аганозерский) и Кольского полуострова (Большая Варака, Сопчезерское месторождение) сопоставимы по строению и металлогении с широко известными рудоносными массивами Кеми (Финляндия), Бушвельд (ЮАР), Стилуостер (США) [1]. Хромшпинелид является главным рудоносным минералом этих месторождений и относится к железной разновидности с содержанием Cr_2O_3 45–52 %.

Прогнозные ресурсы хромитовых руд в Карело-Кольском регионе оцениваются в несколько сотен миллионов тонн. Хромитовые руды применяют для изготовления хромомagneзитовых и магнезитохромитовых огнеупоров, основой которых служат периклаз и хромшпинелиды. Эти огнеупоры нашли широкое применение в связи с заменой динаса в сводах и в других элементах кладки сталеплавильных печей. Своды электроплавильных печей, выполненные из магнезитохромита, по сравнению с динасовыми допускают повышение температуры в плавильном пространстве примерно на 100 °С, что облегчает выплавку легированных сталей, увеличивая кампанию печей.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Название хромит можно отнести как к минералу состава $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, так и к горной породе,

содержащей более 80 % этого минерала. Этой формуле соответствуют также минералы хромпикотит и хромшпинелид. Хромшпинелиды встречаются почти исключительно в магматических ультраосновных породах в виде вкраплений и сплошных скоплений. К вредным примесям, снижающим огнеупорность хромита, относятся змеевик (гидросиликат магнезия), оливин, хромсодержащие хлориты. Примеси хлорит или гидроалюмосиликат магнезия присутствуют в породе вместе со змеевиком.

Для производства огнеупоров пригодны руды с содержанием Cr_2O_3 не менее 33 %; руды с меньшим содержанием Cr_2O_3 для производства огнеупоров непригодны [2]. Наиболее ценными из хромитовых месторождений России являются Донское на восточном склоне южной части Урала и Сарановское на Западном Урале. Хромшпинелидная часть руд этих месторождений представлена хромпикотитом, а нерудная часть — смесью змеевика и хлорита. Другими загрязняющими примесями уральских хромитовых месторождений являются халцедон, гематит, карбонаты, их руды различаются по физическим свойствам и структуре в природном состоянии. Сарановская руда имеет массивную каменную структуру, а руда Донского месторождения содержит порошкообразные и рыхлые руды; перед использованием их обогащают до содержания Cr_2O_3 48 %. Магнезиальношпинелидные материалы применительно к выплавке стали и других сплавов изучали отечественные ученые [1–4]. Хромитовые руды Бураковско-Аганозерского месторождения Карелии и других месторождений Карело-Кольского региона относятся к бедным по содержанию Cr_2O_3 месторождениям, требующим обогащения.

Технологические испытания руды проведены на пробе массой 600 кг в Кольском научном центре РАН. Была предложена гравитационная схема



А. С. Завёрткин

E-mail: talanova@krc.karelia.ru

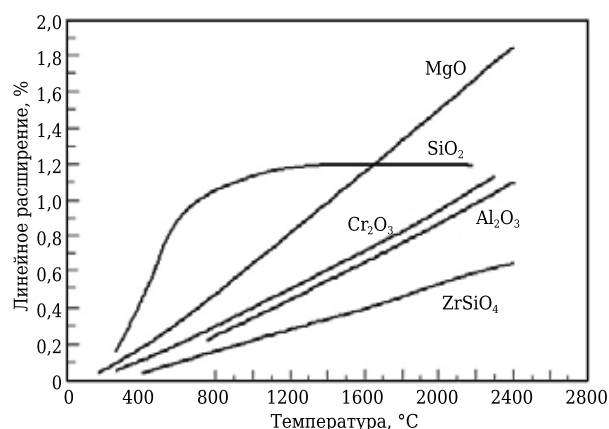
обогащения с перемелкой концентрата электромагнитной сепарацией. В пробах руды, на которых проводили технологические исследования, содержалось, мас. %: Cr_2O_3 26,5, Al_2O_3 7,0, SiO_2 25,3, MnO 0,02, MgO 6,96, CaO 4,97, K_2O 0,39, Na_2O 0,20, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 12,8. В результате обогащения хромитовой руды был получен и испытан при производстве форстеритопериклазовых огнеупоров хромитовый концентрат с содержанием Cr_2O_3 47,5 мас. %. Установлено, что хромитовый концентрат может быть использован для получения плавящихся хромомагнезитовых огнеупоров и шпинелей. Синтезированные магнезиальноглиноземистые и хромоалюмомагниево-шпинели [5] могут быть использованы при выплавке стали в вакуумных индукционных печах, а для тиглей этих печей — химически чистые оксиды магния, кальция, алюминия, циркония и некоторые их композиции.

Чистый циркон (см. рисунок) обладает низким линейным расширением, поэтому заслуживает внимания, хотя в большинстве стран для футеровки индукционных тигельных печей при плавке чугуна используют главным образом кварцит с увеличением объема в пределах 5 % после 3-ч выдержки при 1400 °C. Однако считается, что только глиноземистые и магнезиальные массы будут применяться в будущем, так как остальные футеровочные массы имеют некоторые недостатки, ограничивающие их дальнейшее применение.

В последнее время для изготовления высококачественных огнеупоров используют химически синтезированные соединения, разработаны методы синтеза и применения хроматов и бихроматов магния для изготовления огнеупорных изделий. Кроме того, интенсивно ведутся поиски технологии производства изделий на основе хромглиноземшпинелида [6, 7]. Производственные испытания хромоксидных огнеупоров разной плотности подтвердили их высокую коррозионную стойкость к бесщелочному алюмоборосиликатному стеклу. Использование хромоксидных огнеупоров позволяет в 3 раза увеличить срок службы печей и улучшить качество стекла [8].

Установлен оптимальный состав термостойкой керамики на основе хромита магния с общим соотношением молярных долей MgO и Cr_2O_3 в шихте 0,6, размер зерен крупной фракции Cr_2O_3 0,25–0,60 мм. Полученный материал на основе хромита магния обладает высокими термостойкостью и другими техническими показателями [9].

Исследован ряд периклазовых и периклазохромосодержащих огнеупоров в печах ПЖВ (плавка в жидкой ванне, металлургия меди). Максимальную стойкость могут обеспечить плавящиеся хромотопериклазовые огнеупоры с добавкой Al_2O_3 [10]. Установлено, что наибольшую стойкость в футеровке печей ПЖВ показывают периклазохромитовые огнеупоры, изготовленные из плавящегося материала. Разработана технология получения плавящегося хромотопериклаза, используемого



Линейное расширение различных материалов

для изготовления плавящихся периклазохромитовых огнеупоров по ТУ 14-8-368–81 [11].

Хромитовые огнеупоры с высоким содержанием Cr_2O_3 используют в виде набивных масс или штучных огнеупорных изделий. Магнезитовые огнеупоры на основе оксида магния с добавкой кремнезема, глинозема, оксидов железа, кальция или хрома отличаются высокой стойкостью против воздействия основных шлаков. Сырьем для изготовления таких огнеупоров служит магнезит или очищенный оксид магния.

Из опыта школы уральских исследователей (П. С. Мамыкина, К. К. Стрелова и других) известно, что для получения магнезиальношпинелидных огнеупоров с максимальной термостойкостью оптимальное соотношение хромита и спекшегося магнезита составляет 30:70, а шлакоустойчивость огнеупора повышается с уменьшением содержания в нем хромита до 20 мас. %. При службе в сводах сталеплавильных печей магнезитохромитовые изделия с 20–30 % хромита более стойкие, чем с большим его содержанием, и включают 60 % периклаза, 12 % магнезиоферрита, 17 % хромшпинелида, 6 % форстерита и 5 % монтичеллита. Что касается зернового состава шихты, то в ней отсутствуют фракции хромита мельче 0,5 мм, а магнезит вводят в виде фракции мельче 1,0 мм. Термостойкие изделия периклазохромитового состава содержат 50 % фракции крупного магнезита и 50 % фракции тонкоизмельченной смеси хромита и магнезита.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Обожженное сырье мололи и готовили шихту с добавкой пластификатора (концентрата сульфитно-дрожжевой бражки). Из шихты под давлением 150 МПа прессовали образцы диаметром 36 и высотой 50 мм, которые обжигали при 1700 °C. Состав шихты: 75 мас. % плавящегося периклазохромита фракции 4–1 мм и 25 мас. % связующего. Для сравнения в качестве связующего использовали [2] смесь из 75 % хромита и 25 % спеченного магнезита. Образцы прессова-

ли под давлением 170 МПа и обжигали при 1770 °С в течение 4 ч.

Возможность использования хромитового концентрата (10 мас. %), полученного из руды месторождения Большая Варака Кольского полуострова, была проверена при производстве форстеритохромитовых огнеупоров с применением в составе шихты 20 мас. % спеченного магнезита с добавкой 70 % оливинита Ковдорского месторождения. В качестве временной спекающей добавки применяли поливиниловый спирт в количестве 8 мас. % (сверх 100 %) [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Свойства обожженных образцов: предел прочности при сжатии 52 МПа, открытая пористость 12 %, температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1680 °С, термостойкость 7 теплосмен (1300 °С – вода), ТКЛР $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, газопроницаемость 13 нПм. Химический состав образцов, мас. %: SiO_2 1,75, Fe_2O_3 5,7, Al_2O_3 2,4, CaO 1,45, MgO 77, Cr_2O_3 12,5. Минеральный состав, мас. %: периклаз с включениями вторичного шпинелида сложного состава 89, остаточный шпинелид 6, силикаты в виде монтчеллита, форстерита и $\beta\text{-}2\text{CaO-SiO}_2$ 4. Стойкость изделий за плавку 0,7–0,75 мм.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СЛУЖБЕ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛИДНЫХ ИЗДЕЛИЙ

При одностороннем нагреве огнеупорных изделий происходит их насыщение компонентами плавки, богатыми оксидами железа. Изделия при этом приобретают зональное строение и состоят из трех зон: наименее измененной, переходной (с измененной структурой) и рабочей (с изменением химического состава и структуры).

Основные изменения происходят прежде всего в рабочей зоне, особенно в той области, которая контактирует с расплавом металла и шлака рабочего пространства печи. Как правило, эта область имеет плотную структуру, а ее излом — металлический блеск и состоит из шпинелидов сложного состава; отдельные частицы (зерна) хромита и периклаза не различаются. Средняя область рабочей зоны складывается из периклаза и шпинелидов, но зерна хромита также отсутствуют, а на их месте наблюдаются поры. Верхняя область рабочей зоны (самая холодная) складывается из хромита, периклаза и силикатов форстерита и монтчеллита. Эта область рабочей зоны такая же плотная, как и область, контактирующая с расплавами металла и шлака. Содержание оксидов железа в области контакта с расплавами металла и шлака составляет 38 мас. %, содержание MgO и Cr_2O_3 в сумме 8,5 %, CaO и SiO_2 в сумме 6,5 %.

Изменение химического состава огнеупора происходит в результате миграции расплава под влиянием градиента температур и других факторов. При этом силикатные расплавы мигрируют в направлении от высоких температур к более низким, а железо-марганцевые составы — к высоким

температурам. В средней части переходной зоны огнеупора пористость и размер пор увеличиваются. Колебания температуры в печи повышают напряжение в огнеупорной кладке, вызывая появление трещин и сколов части изделий. Магнезитохромитовые изделия изнашиваются преимущественно в результате этих сколов, а не вследствие оплавления, как динасовые огнеупоры, однако под действием высоких температур и реагентов плавильного пространства они тоже оплавляются.

Износ огнеупоров оплавлением зависит от основности шлака. Если шлак кислый, то происходит перенос материала огнеупора в шлак (плавление). При воздействии основных шлаков граница огнеупор – шлак долго остается неизменной и лишь при высоких температурах (1700 °С) поверхность огнеупора оплавляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы минеральный и химический составы хромовой руды Бураковско-Аганозерского месторождения Карелии в сопоставлении с минеральным и химическим составами хромитовой руды Кольского полуострова (Большая Варака) и хромитовых концентратов, полученных в процессе обогащения руд этих месторождений.

Разработана двухстадийная гравитационно-магнитная схема обогащения руды, по которой получен хромитовый концентрат с содержанием Cr_2O_3 47 % (Naihuo Cailiao, извлечение 67,38 %). Технологические разработки противогриганных материалов для отливок из чугуна и стали показали возможность применения хромитового концентрата и хромитовой руды Карело-Кольского региона при получении огнеупорных и формовочных материалов, а также перспективность проведения дальнейшей разработки карельских месторождений хромитовых руд.

С точки зрения получения максимальной термостойкости магнезитохромитового огнеупора хромит — наиболее желательный компонент в смеси с магнезитом. Ни спеченный магнезит, ни хромит отдельно не термостойки, однако их сочетание при высоких температурах создает в магнезитохромитовых огнеупорах микротрещиноватую структуру, что и обуславливает их высокую термостойкость.

Периклазохромитовые изделия из обычных магнезитовых порошков и обогащенного хромита обладают повышенной температурой начала деформации под нагрузкой (1630 °С) и термостойкостью 10 теплосмен. При соотношении тонкомолотого обогащенного магнезита и хромита 90:10 термостойкость изделий повышается до 14 теплосмен. Периклазошпинелидные огнеупоры из обогащенного хромита содержат 7–8 % силикатов вместо 11 % у традиционных (рядовых) изделий.

Оксид хрома образует с магнезитом весьма стабильную шпинель (хромомagneзитовую), которая благодаря высокой энергии связи в восстановительной среде и вакууме более устойчива, чем

чистый периклаз [15]. В периклазошпинелидных изделиях из обогащенных материалов содержится 4–5 % силикатов вместо 8–12 % в огнеупорах, полученных из обычных порошков, а также в них (из обогащенных материалов) формируется высококачественная структура с содержанием более 50 % прямых межзеренных связей между высокоогнеупорными минералами. В структурных элементах таких огнеупоров преобладают межзеренные связи типа периклаз – вторичная шпинель – периклаз.

Библиографический список

1. **Кононов, М. Е.** Огнеупоры из минерального сырья Карело-Кольского региона / М. Е. Кононов. — Апатиты : КНЦ РАН, 1994. — 188 с.
2. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1978. — 375 с.
3. **Соловухова, Г. Э.** Современный уровень и тенденция развития производства огнеупоров для черной металлургии / Г. Э. Соловухова, Л. А. Сопот // Огнеупоры. — 1988. — № 11. — С. 51–56.
4. **Katorgin, G. M.** Prospects for supplying raw materials to the refractories industry / G. M. Katorgin, V. M. Lobov // Refractories. — 1988. — Vol. 29, № 6. — P. 723–726. <https://doi.org/10.1007/BF01280345>.
5. **Каторгин, Г. М.** Перспективы обеспечения сырьем огнеупорной промышленности / Г. М. Каторгин, В. М. Лобов // Огнеупоры. — 1988. — № 12. — С. 17–20.
6. **Rutman, D. S.** Prospective refractory materials for vacuum electrometallurgy / D. S. Rutman, E. V. Belyaeva, V. I. Sizov // Refractories. — 1987. — Vol. 28. — P. 357–361. <https://doi.org/10.1007/BF01400023>.
7. **Рутман, Д. С.** Перспективные огнеупорные материалы для вакуумной электрометаллургии / Д. С. Рутман, Е. В. Беляева, В. И. Сизов // Огнеупоры. — 1987. — № 7. — С. 4–7.
8. **Селиверстов, Н. Ф.** Тез. докл. Всесоюзного науч.-техн. семинара «Совершенствование производства огнеупоров и условий их эксплуатации в крупнотоннажных «ВИП» / Н. Ф. Селиверстов, А. В. Смирнов, В. Н. Тутов. — Сатка : Ин-т «Черметинформация», 1984. — С. 1–24.
9. **Kashcheev, I. D.** A study of masses based on chemically synthesized materials in the system $MgO-Cr_2O_3$ / I. D. Kashcheev, V. P. Semyannikov, Yu. I. Savchenko [et al.] // Refractories. — 1984. — Vol. 25. — P. 98–102. <https://doi.org/10.1007/BF01387400>.
10. **Boyarina, I. L.** Tests of chromic oxide refractories in equipment for the manufacture of glass fiber / I. L. Boyarina, V. P. Kravchenko, P. P. Krivoruchko [et al.] // Refractories. — 1987. — Vol. 28. — P. 414–418.
11. **Боярина, И. Л.** Испытания хромоксидных огнеупоров в установках получения стекловолокна / И. Л. Боярина, В. П. Кравченко, П. П. Криворучко [и др.] // Огнеупоры. — 1987. — № 7. — С. 50–54. <https://doi.org/10.1007/BF01400036>.
12. **Kuliev, V. Kh.** Optimizing the composition of thermal-shock resistant ceramics based on magnesium chromite / V. Kh. Kuliev // Refractories. — 1989. — Vol. 30. — P. 267–271. <https://doi.org/10.1007/BF01281488>.
13. **Кулиев, В. Х.** Оптимизация состава термостойкой керамики на основе хромата магния / В. Х. Кулиев // Огнеупоры. — 1989. — № 5. — С. 8–11.

Спекание смесей вплоть до 1750 °С идет за счет удаления открытых пор. Добавка хромита к магнезиту способствует спеканию лишь при введении его в небольших количествах, уменьшающихся с повышением температуры. Это уменьшение определяется количеством хромшпинелида (~2,5 % от предельно возможной концентрации), растворенного в периклазе при данных условиях. Однако при 1750 °С и введении 20 % хромита пористость материала достаточно низкая и составляет 2,5–3,0 %.

10. **Кожухметов, С. М.** Исследование стойкости футеровки печи ПЖВ на БГМК / С. М. Кожухметов, В. К. Якушев, И. В. Басина // Комплексное использование минерального сырья. — 1984. — № 3. — С. 46–48.
11. **Slovikovskii, V. V.** Life of refractories in service in a furnace for melting in a molten bath / V. V. Slovikovskii, G. V. Birkle, V. I. Eroshkina [et al.] // Refractories. — 1986. — Vol. 27. — P. 67–71. <https://doi.org/10.1007/BF01398294>.
12. **Словиковский, В. В.** Стойкость огнеупоров при службе в печах ПЖВ / В. В. Словиковский, Г. В. Биркле, В. И. Ерошкина [и др.] // Огнеупоры. — 1986. — № 1. — С. 56–60.
13. Огнеупорные изделия, материалы и сырье : справ. ; под ред. А. К. Карклита. — М. : Металлургия, 1991. — 416 с.
14. **Голов, А. Н.** Комплексное использование сырьевых ресурсов Сопчезерского месторождения хромитов : тез. 2-й междунар. науч. конф. 12–16 сентября 2005 г. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» / А. Н. Голов, Г. П. Мироевский, Н. Н. Гришин [и др.]. — Петрозаводск, 2005. — С. 41–43.
15. **Гришин, Н. Н.** Утилизация отходов первичной переработки хромитовых руд : тез. 2-й междунар. науч. конф. 12–16 сентября 2005 г. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов» / Н. Н. Гришин, О. А. Ракаев, О. А. Белогурова, Т. А. Морозова. — Петрозаводск, 2005. — С. 43–46.
16. Научно-техническая конференция для огнеупорщиков Польской Народной Республики // Огнеупоры. — 1973. — № 1. — С. 58–61.
17. **Bugaev, N. F.** Periclase-spinel refractories from beneficiated materials / N. F. Bugaev, S. M. Zubakov // Refractories. — 1973. — Vol. 14. — P. 79–82. <https://doi.org/10.1007/BF01295599>.
18. **Бугаев, Н. Ф.** Периклазошпинелидные огнеупоры из обогащенных материалов / Н. Ф. Бугаев, С. М. Зубаков // Огнеупоры. — 1973. — № 2. — С. 10–14.
19. **Degtyareva, E. V.** The sintering and deformation of products from fine-ground mixtures of magnesite and chromite / E. V. Degtyareva, I. S. Kainarskii, Ya. Z. Shapiro, N. V. Gul'ko // Refractories. — 1973. — Vol. 14. — P. 621–626. <https://doi.org/10.1007/BF01285678>.
20. **Дегтярёва, Э. В.** Исследование спекания и деформации сырца из тонкомолотых смесей магнезита и хромита / Э. В. Дегтярёва, И. С. Кайнарский, Я. З. Шаниро, Н. В. Гулько // Огнеупоры. — 1973. — № 10. — С. 24–30. ■

Получено 20.01.20
© А. С. Завёрткин, 2020 г.