

Д. э. н. **В. М. Рывин**<sup>1</sup>, д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**<sup>2</sup> (✉),  
к. т. н. **А. А. Пономаренко**<sup>2</sup>, **С. И. Гильварг**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> АО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал», г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.168.054.82.017

## ФЕРРОХРОМОВЫЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЕ ШЛАКИ — ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ. Часть 1. Вещественный состав и свойства феррохромовых шлаков

Обобщены сведения и приведены результаты комплексных исследований феррохромовых алюминотермических шлаков, проводимых на протяжении нескольких десятилетий как отечественными специалистами, так и авторами статьи. Отражен опыт применения и рассмотрены перспективные направления использования феррохромового шлака.

**Ключевые слова:** феррохромовый алюминотермический шлак, техногенное сырье, самораспадающийся феррохромовый алюминотермический шлак (СФАШ).

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРОХРОМОВЫХ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Принципиальным отличием химического состава феррохромового шлака (табл. 1) от шлака металлического хрома является высокое

содержание MgO (до 25 мас. %), что предопределяет преобладание в его фазовом составе магнезиальношпинельной фазы. Основной фазовый

Таблица 1. Химический состав феррохромового шлака в период 1958–2009 гг., мас. %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	R <sub>2</sub> O	Прочие	Примечание	Год производства
0,64	66,98	Не опр.	Следы	9,52	1,86	3,12	–	Безуглеродистый	1957
1,12	77,06	9,12	0,26	8,06	(1,02)	3,82	$\Delta m_{\text{прк}} = 0,66$	Азотированный	1959
0,74	72,54	10,59	1,37	12,26	(0,37)	1,76	–	Безуглеродистый	1959
0,32	70,37	14,30	–	13,12	(0,42)	1,18	$\Delta m_{\text{прк}} = +0,08$	–	1960
0,81	75,80	9,76	–	11,40	(0,43)	1,57	$\Delta m_{\text{прк}} = +0,28$	–	1960
0,7	67,1	13,40	13,4	10,1	1,7	Не опр.	–	Внепечной	1962
0,8	59,6	2,42	Не опр.	22,8	0,9	3,1	–	Электропечной	1962
0,9	77,6	8,71	» »	7,6	1,3	3,8	–	Азотированный	1962
1,05	52,68	8,85	16,37	19,42	2,40	Не опр.	–	Электропечной	1968
0,5–2,0	50–60	3–9	13–20	14–18	1,0–2,0	» »	–	»	1968
Не опр.	50–60	2–7	13–25	15–25	1,0–2,5	» »	–	–	1972
0,8–1,8	52–60	3,6–8,0	18–20	10–14	0,5–4,5	» »	–	–	1972
5,84	54,96	5,9	17,71	14,51	1,7	» »	–	–	1972
1,20	72,40	11,56	0,18	12,10	1,67	2,40	–	–	1973
1,10	77,50	8,92	0,12	8,46	1,28	3,84	–	–	1973
0,69	78,56	9,68	0,16	7,31	0,98	4,10	–	–	1973
5,0	46,5	13,1	17,8	17,0	(0,6)	Не опр.	–	–	2006
0,7	57,3	6,5	18,1	16,4	(0,8)	» »	–	Отвальный	–
2,19	54,5	17,7	4,22	24,9	0,23	» »	MnO (0,15)	Саморассы-	2009
2,21	55,0	13,2	4,02	24,7	0,34	» »	TiO <sub>2</sub> (0,17)	пающийся по	2009
6,51	40,5	9,75	15,0	28,3	0,32	» »	MnO (0,16)	фракция*	2009
20,4	24,6	1,21	40,5	13,1	0,09	» »	TiO <sub>2</sub> (0,23)	–	2009
10,1	41,0	7,53	18,1	21,9	0,19	» »	TiO <sub>2</sub> (0,14)	Валовая проба	2009

\* Шлаки производства 2009 г. являются самораспадающимися.



В. А. Перепелицын  
E-mail: pva-vostio@bk.ru

состав феррохромового алюминотермического шлака может быть описан трехкомпонентной системой MgO–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1] (рис. 1).

По физическому состоянию, макро- и микро-строению, вещественному составу и свойствам

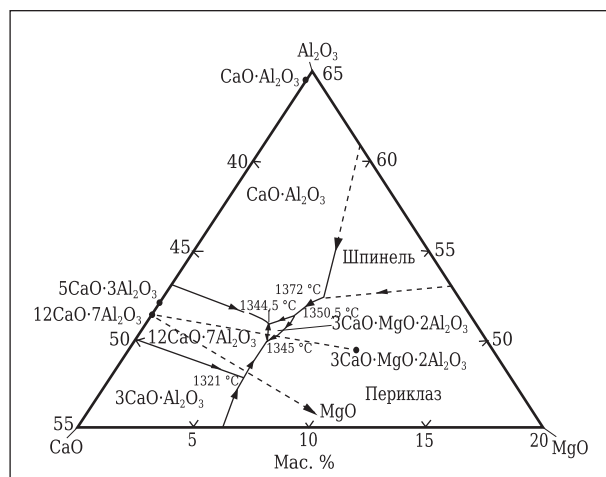


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (по Манджумдару) [1]

феррохромовые алуминотермические шлаки подразделяются на две группы: монолитные (каменвидные) и зернисто-порошкообразные (самораспадающиеся). Монолитные шлаки представляют собой прочный плавный материал с низким содержанием  $\text{SiO}_2$  (<3,0 %), розового цвета, с характерной порфиновой макро- и микроструктурой. Самораспадающиеся шлаки являются продуктом силикатного распада затвердевшего горячего шлакового материала в процессе медленного охлаждения, содержат более 3,0 %  $\text{SiO}_2$  при соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  не менее 1,8. Минеральный состав феррохромовых шлаков приведен в табл. 2.

В связи с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (50–85 %) и повышенной тугоплавкостью многие разновидности шлаков алуминотермического произ-

водства металлов и сплавов представляют большой практический интерес, прежде всего как техногенное минеральное огнеупорное сырье [2–4]. Преобладающее большинство алуминотермических шлаков является не только ценным огнеупорным сырьем, но и перспективным исходным материалом для производства широкого ассортимента продукции [5, 6].

## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА МОНОЛИТНЫХ ФЕРРОХРОМОВЫХ АЛУМИНОТЕРМИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Наиболее полное петрографическое исследование монолитных шлаков безуглеродистого феррохрома, выплавленного внепечным и электропечным способами, выполнено в 1970-х годах в институте НИИМ (г. Челябинск) [10]. Был определен химический состав валовых проб шлаков, детально изучен минеральный состав, исследована микроструктура, установлены последовательность кристаллизации минеральных фаз и генезис металлических включений в различных минералах. Большое внимание было уделено природе металлических включений и механизму их образования в результате распада низших оксидов хрома при охлаждении шлака. Выявлено резкое различие вещественного состава шлака, получаемого различными способами.

## Внепечные феррохромовые алуминотермические шлаки

Внепечной способ получения феррохрома характеризуется тем, что в состав шихты, кроме алюминия и хромитового концентрата, вводится

Таблица 2. Минеральный состав шлака феррохрома в период 1958–2009 гг., мас. %

Щелочной β-глинозем ( $\text{R}_2\text{O} \cdot 11(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ )	Шпинель ( $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ )	Майенит ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Шенноит ( $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ )	Мервинит ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ )	Периклаз	Металл (Fe, Cr)	Примечание
52,3	40,1	–	–	–	–	7,6	Безуглеродистый феррохром
55	45	–	–	–	–	Не опр.	То же
55–58	30–45	–	–	–	–	7–10	То же
72–76	14–16	–	–	–	–	2–3	Стекло (2–3 мас. %)
–	52	32	–	10* <sup>4</sup>	5,0	1,0	Корунд (2–3 мас. %)
25–30* <sup>1</sup>	40–55	15–20	–	5–7* <sup>4</sup>	–	1,0–1,5	Безуглеродистый
30–40* <sup>2</sup>	40–55	10–25* <sup>3</sup>	–	–	Не опр.	1–2	Электропечной
–	50–55	30–35	–	10* <sup>4</sup>	5–7	Не опр.	Безуглеродистый
10* <sup>1</sup>	50	38	–	–	Не опр.	» »	Электропечной
50–55	40–45	–	–	1,0–1,5* <sup>4</sup>	–	1,0–1,5	Безуглеродистый
70–75	25–30	–	–	1,0	–	1,0	Азотированный
90–95	5–10	–	–	0,5	–	1,0	»
–	54,8	28,5	–	–	5,6	2,0	Электропечной
15–20* <sup>1</sup>	62–65	12–17	–	–	–	5–7	Текущий
–	55–60	30–35	–	–	–	2–3	Отвальный
–	88,0	0,3* <sup>3</sup>	6,1	0,5	0,1	5,0	Фракция 1,5–0,1 мм
–	18,2	19,3* <sup>3</sup>	53,1	4,6	4,5	0,3	Фракция <0,05 мм
–	60,0	6,2* <sup>3</sup>	23,5	5,0	3,8	1,5	Валовая проба

\*<sup>1</sup> Указано содержание  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , мас. %.

\*<sup>2</sup> Указано содержание  $\text{CaAl}_7\text{O}_4$ , мас. %.

\*<sup>3</sup> Указано суммарное содержание майенита и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , мас. %.

\*<sup>4</sup> Указано содержание стекла, мас. %.

натриевая селитра  $\text{NaNO}_3$  и процесс осуществляется в специальных плавильных шахтах (горнах) [10]. В шлаках содержится от 7 до 13 мас. %  $\text{MgO}$ . Поэтому наряду с щелочным  $\beta$ -глиноземом, составляющим основную массу шлаков, в них содержится значительное количество хромовой шпинели  $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ . Химический и минеральный составы шлаков представлены в табл. 3 и 4. Последовательность кристаллизации в этих шлаках: хромовая шпинель  $\rightarrow$  щелочной  $\beta$ -глинозем  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (11-12)\text{Al}_2\text{O}_3$  + хромовая шпинель  $\rightarrow$  скелетные кристаллы металла  $\rightarrow$  хромгерцинит  $\text{FeO} \cdot (\text{Al,Cr})_2\text{O}_3 \rightarrow$  стекло.

Хромовая шпинель присутствует в виде скелетных кристаллов и зерен неправильной формы, обычно заметно резорбированных. Их размер колеблется от 0,2 до 1,0 мм. Часто шпинель образует тесные (типа импликационных) срастания со щелочным  $\beta$ -глиноземом. В этих случаях кристаллы  $\beta$ -глинозема ориентируются таким образом, что ветви скелетных кристаллов шпинели оказываются заключенными внутри трещин спайности  $\beta$ -глинозема. В проходящем свете зерна шпинели обладают розовато-красным (иногда с бурым оттенком) цветом, с показателем преломления  $N = 1,740 \div 1,767$ , содержат от 10 до 25 % магнохромитовой молекулы  $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Внутри зерен шпинели иногда наблюдаются мелкие (0,05–0,10 мм) каплевидные частицы металла.

Щелочной  $\beta$ -глинозем представлен тонкопластинчатыми кристаллами с весьма совершенной спайностью по грани (001). Большинство зерен  $\beta$ -глинозема окрашено в зеленый цвет с ярко выраженным плеохроизмом от зеленовато-желтого (по  $N_e$ ) до густо-зеленого (по  $N_o$ ). В малых количествах встречаются почти бесцветные зерна  $\beta$ -глинозема. Показатель преломления  $\beta$ -глинозема, как и в шлаках металлического хрома, непостоянен и колеблется в пределах от  $N_o = 1,675$  до  $N_e = 1,745$ . У преобладающей массы зерен  $\beta$ -глинозема  $N_o = 1,697 \div 1,710$ . Как правило, периферийные зоны кристаллов окрашены интен-

сивнее и имеют более высокое светопреломление. В некоторых зернах  $\beta$ -глинозема наблюдаются включения металла. Судя по данным химического анализа (см. табл. 3), в шлаках можно было предположить значительно большее содержание шпинельной фазы. Однако часть  $\text{MgO}$ , по-видимому, вошла в состав щелочного  $\beta$ -глинозема.

Стеклофаза (голубовато-синего цвета с  $N = 1,570 \div 1,590$ ) заполняет промежутки между кристаллами щелочного  $\beta$ -глинозема. Обычно стекло содержит большое количество мелких скелетных кристаллов металла и шпинельной фазы. Характерно, что шпинельная фаза, кристаллизующаяся в виде скелетных и дендритовидных кристаллов в стекле, в отличие от крупных кристаллов хромовой шпинели, имеет красно-бурю окраску (почти непрозрачна), в некоторых участках шлака с зеленоватым оттенком ( $N = 2,04 \div 0,01$ ). По-видимому, состав этой шпинели близок к составу хромгерцинита  $\text{FeO} \cdot (\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ . Шпинель образуется после кристаллизации дендритов металлической фазы.

Металлическая фаза, количество которой в шлаках составляет 1,0–1,5 об. %, представлена частицами трех типов:

- каплевидными сферической или эллипсоидной формы; обычно частицы заметно деформированы окружающими или вмещающими их минералами;
- булавовидными в зернах щелочного  $\beta$ -глинозема, такими же, как и в шлаках металлического хрома;
- скелетными (дендритовидными) кристаллами.

Из общего числа металлических частиц более половины (~70 %) приходится на долю каплевидных частиц и корольков. Форма этих частиц указывает на то, что к моменту кристаллизации шпинели и  $\beta$ -глинозема они находились в жидком состоянии. Морфология и характер распределения металлических частиц в шлаках свидетельствуют об их неодинаковой природе и позволяет судить о механизме их формирования. Если ме-

Таблица 3. Химический состав внепечных шлаков от выплавки безуглеродистого и азотированного феррохрома

Феррохром	Содержание, мас. %							
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (общ)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\Sigma$
Безуглеродистый	11,56	72,40	12,10	1,67	0,18	1,20	2,40	101,51
Азотированный	8,92	77,50	8,46	1,28	0,12	1,10	3,84	101,22
»	9,68	78,56	7,31	0,98	0,16	0,69	4,10	101,48

Таблица 4. Минеральный состав внепечных шлаков от выплавки безуглеродистого и азотированного феррохрома

Минеральная фаза	Содержание, об. %, и показатели светопреломления шлаков в образцах		
	№ 7	№ 8	№ 9
Шпинель $\text{MgO}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$	40–45 ( $N = 1,750 \div 1,780$ )	25–30 ( $N = 1,760 \div 1,780$ )	5–10 ( $N = 1,745 \div 1,750$ )
Щелочной $\beta$ -глинозем	50–55 ( $N_o = 1,710 \div 1,745$ )	70–75 ( $N_o = 1,697 \div 1,710$ )	90–95 ( $N_o = 1,700 \div 1,745$ )
Хромгерцинит	0,5	0,5	0,5
Металлическая фаза (Cr, Fe)	1,0–1,5	1,0	1,0
Стекло	1,0–1,5	1,0	0,5

таллические частицы каплевидной формы можно считать оставшимися в шлаке корольками, т. е. не успевшими осесть каплями восстановленного феррохрома, то дисперсные включения металла в минералах нельзя отнести к данной разновидности корольков. Строго закономерная ориентировка булавовидных включений указывает на то, что их образование происходило одновременно с кристаллизацией вмещающего минерала. Скелетная (дендритовидная) форма металлических частиц также свидетельствует о их образовании путем кристаллизации непосредственно из шлакового расплава. Содержание оксида хрома закономерно возрастает (о чем свидетельствуют окраска минерала и его показатель преломления) в участках кристаллов корунда и  $\beta$ -глинозема с наибольшим количеством включений металла.

Тесная ассоциация высшего оксида и непосредственно металлических частиц (с признаками, указывающими на их кристаллизацию из оксидного расплава) дает основание заключить, что в данном случае наблюдается явление диспропорционирования низшего оксида на металл и высший оксид. Для закиси хрома эта реакция имеет вид:  $3\text{CrO}(\text{ж}) \rightarrow \text{Cr}(\text{т}) + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Эта реакция является суммарной. Последние данные говорят о двухступенчатом распаде жидкого  $\text{CrO}$ :  $12\text{CrO}(\text{ж}) \rightarrow 3\text{Cr}(\text{т}) + 3\text{Cr}_2\text{O}_4(\text{т})$  и  $3\text{Cr}_2\text{O}_4(\text{т}) \rightarrow \text{Cr}(\text{т}) + 4\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{т})$ .

Образующийся металлический хром выделяется в виде самостоятельной фазы, а оксид хрома входит в состав кристаллизующихся минералов — шпинели, корунда или  $\beta$ -глинозема.

### Электропечные феррохромовые алюминотермические шлаки

Эти шлаки содержат 50–60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13–25 %  $\text{CaO}$ , 15–25 %  $\text{MgO}$ , 1,0–2,5 %  $\text{FeO}$ , 0,5–2,0 %  $\text{SiO}_2$  и от 2 до 7 %  $\text{Cr}$  (в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). По данным [10], в них присутствуют хромосодержащая шпинель, моноалюминат кальция, пятияльциевый трехалюминат, корольки металла и криптокристаллическое вещество, состав которого не был установлен. Был исследован шлак промышленной плавки безуглеродистого феррохрома. Минеральный состав шлака приведен в табл. 5. Шлак обладает от-

четливой порфирированной структурой и состоит из хромосодержащей шпинели ( $N = 1,744 \pm 0,005$ ), метастабильной фазы  $\alpha'$ - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , скелетных и дендритовидных кристаллов металла и криптокристаллического вещества, представляющего собой эвтектическую смесь  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha'$ - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ . Характер кристаллизации шпинели и периклаза в феррохромовом шлаке такой же, как и в шлаках электропечного производства металлического хрома. Отличительная особенность феррохромового шлака — почти полное отсутствие в нем кубической модификации  $\alpha$ - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вслед за периклазом происходит образование метастабильной фазы  $\alpha'$ - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , причем в этом шлаке  $N_g = 1,680 \pm 0,003$ ,  $N_p = 1,675 \pm 0,003$ . По-видимому, в этом шлаке в состав  $\alpha'$ - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  входит также часть  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$ .

Преобладающая часть металлических частиц в шлаке имеет булавовидную форму и находится в зернах хромовой шпинели, располагаясь перпендикулярно к их наружным граням. При выходе из кристалла «булавки» заканчиваются сферической головкой. Это указывает на то, что металлические частицы в момент кристаллизации шпинели были жидкими. По своему характеру они напоминают булавовидные включения в корунде и  $\beta$ -глиноземе в шлаках внепечного производства хрома и образуются также одновременно с кристаллизацией вмещающей их шпинели. В отдельных участках шлака (обычно в верхних, наиболее быстро охлаждающихся) на последних стадиях кристаллизации шпинели образуются твердые металлические частицы в форме дендритовидных кристаллов. Отсутствие оксида хрома в минералах, кристаллизующихся после шпинели, свидетельствует о том, что распад низших оксидов хрома в этих шлаках заканчивается с прекращением кристаллизации шпинели. В остаточных порциях шлакового расплава оксидов хрома (как  $\text{CrO}$ , так и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) не обнаружено.

Судя по диаграмме состояния системы  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , начальные стадии кристаллизации шлака идут в условиях, близких к равновесным. Однако на последних этапах кристаллизации вместо образования тройной эвтектики  $\text{MgO} + \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  происходит кри-

Таблица 5. Минеральный состав электропечного шлака от выплавки безуглеродистого феррохрома\*

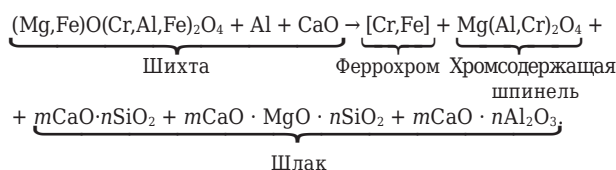
Минеральная фаза	Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	FeO	$\text{SiO}_2$
Металл	0,039 2,02	—	—	—	—	—	—
Шпинель	—	0,039 5,91	0,325 33,28	—	0,331 13,25	0,033 2,40	—
Периклаз	—	—	—	—	0,139 5,57	—	—
$\alpha'$ - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	0,142 14,50	0,232 12,95	0,011 0,44	—	0,011 0,65
Криптокристаллическая основная масса	—	—	0,048 4,90	0,061 3,42	0,004 0,16	—	0,007 0,40

\* В числителе — молекулярные количества, в знаменателе — массовые доли, %. Общее содержание в шлаке хрома в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (8,85 %). Приведенные цифры (2,02 и 5,91 %) получены из расчета, что  $\text{Cr}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  образовались при распаде  $\text{CrO}$ .



сталлизация фазы  $\alpha'$ - $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . Возможно, в присутствии (помимо  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) таких примесей, как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , область существования  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  значительно расширяется, а моноалюмината кальция сужается.

Таким образом, в результате сравнительных исследований установлен принципиально различающийся минеральный состав шлаков, полученных внепечным и электропечным способами: отсутствие во внепечных шлаках гидравлически активных минералов. В электропечных шлаках, которые преимущественно производят в настоящее время, имеются высокоосновные алюминаты кальция, что и определяет их вяжущие свойства. Главными компонентами шихты для производства алюминотермического феррохрома электропечным способом являются хромовая руда (концентрат), алюминиевый порошок и обожженная известь. При плавке происходят полное расплавление и химическое взаимодействие исходных материалов с образованием двух несмешивающихся расплавов: металлического (феррохром) и поликомпонентного силикатного (шлак). Продуктами затвердевания и кристаллизации алюминотермической плавки являются феррохром, шпинель, кальцийсодержащие силикаты и алюминаты переменного состава. Общая схема химических превращений и кристаллизации в процессе получения феррохрома из рудного сырья может быть представлена в следующем виде:



Вещественный состав шихты и физико-химические процессы алюминотермической плавки феррохрома определяют химико-минеральный состав и, соответственно, все свойства шлака.

## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА СОВРЕМЕННЫХ САМОРАСПАДАЮЩИХСЯ ШЛАКОВ

Самораспадающийся феррохромовый алюминотермический шлак (СФАШ) в отличие от других монолитных высокопрочных алюминотермических, силикотермических и карботермических шлаков представляет собой зернистый полидисперсный порошковый материал, в котором главные и второстепенные компоненты в различных фракциях распределены очень неравномерно. В табл. 6 приведены химический состав и некоторые свойства валовой пробы и отдельных фракций типичного СФАШ Ключевского завода ферросплавов (КЗФ). Главные флюсующие (снижающие температуру плавления) оксиды —  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  сконцентрированы в дисперсной фракции ( $<50$  мкм), а высокоогнеупорные —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наоборот, сосредоточены в зернистой части СФАШ ( $>0,5$  мм). При этом относительная концентрация флюсующих оксидов в мелкой фракции составляет по  $\text{SiO}_2$   $20,4/2,19 = 9,3$ , по  $\text{CaO}$   $40,5/4,22 = 9,6$ . Относительное обогащение более крупной фракции составляет по  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $54,5/24,6 = 2,2$ , по  $\text{MgO}$   $24,9/13,1 = 1,9$ , по  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $17,7/1,21 = 14,6$ .

Широкий интервал концентраций оксидов в пофракционных пробах СФАШ обусловлен очень неравномерным содержанием минералов в зависимости от крупности частиц (табл. 7). В валовой пробе и особенно в крупной фракции преобладает шпинель  $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  в виде твердого раствора в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Кроме хромсодержащей шпинели в СФАШ в значительном количестве содержится двухкальцевый силикат в виде низкотемпературной модификации  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (аналог шеннонита), а также высокоосновные алюминаты кальция: майенит  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  и моноалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , а также мервинит  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  и периклаз. В небольшом количестве в валовой пробе об-

Таблица 6. Химический состав и свойства СФАШ

Проба (фракция, мм)	Содержание, мас. %										Выход фракции, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Огнеупорность, °С
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\Delta m_{\text{прк}}$	$\Sigma$				
$>0,5$	54,5	4,22	24,9	0,23	17,70	2,19	0,14	0,15	$<0,10$	104,10	14,4	3,85	2,04	$>1750$
$0,5-0,1$	55,0	4,02	24,7	0,34	13,20	2,21	0,17	0,16	—	99,80	44,3	3,57	1,85	$>1750$
$0,1-0,05$	40,5	15,00	28,3	0,32	9,75	6,51	0,23	0,25	0,87	101,98	11,1	3,45	1,23	Не опр.
$<0,05$	24,6	40,50	13,1	0,09	1,21	20,40	$<0,10$	0,17	0,32	100,42	30,2	2,78	0,80	» »
Валовая	41,0	18,10	21,9	0,19	7,53	10,10	0,14	0,12	$<0,10$	99,18	100,0	3,35–3,39	Не опр.	1530

Таблица 7. Минеральный состав СФАШ

Минерал (соединение)	Содержание минерала в пробе (см. табл. 6), мас. %		
	валовой	во фракции 1,5–0,1 мм	во фракции $<0,05$ мм
Шпинель, легированная оксидом хрома $\text{Mg}(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$	60,0	88,0	18,2
Двухкальцевый силикат $\gamma$ -модификации (шеннонит) $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	23,5	6,1	53,1
Майенит + монокальцевый алюминат (сумма) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	6,2	0,3	19,3
Мервинит $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	5,0	0,5	4,6
Периклаз	3,8	0,1	4,5
Металлическая фаза (феррохром)	1,5	5,0	0,3

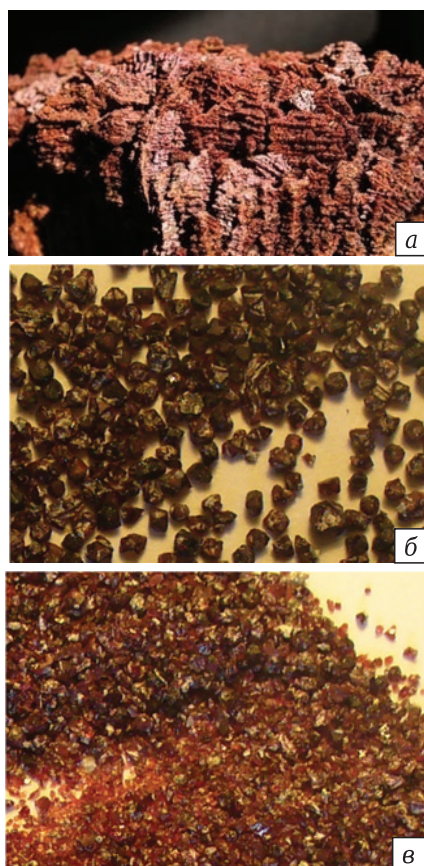
наружена металлическая фаза (до 1,5 мас. %) в виде дисперсных включений в монокристаллах шпинели. Таким образом, фазовый состав СФАШ представлен шестью минералами и одной металлической фазой (феррохром). Минеральный состав СФАШ, определенный минералого-петрографическим анализом с применением микроскопии отраженного и проходящего света, подтверждается также рентгенографическим методом\*. Однако в связи с малым содержанием и совпадением дифракционных линий алюминаты кальция и феррохром в валовой пробе не фиксируются.

Причиной самопроизвольного распада СФАШ и превращения его в зернистый порошок является полиморфное превращение высокотемпературной модификации двухкальциевого силиката  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (аналог ларнита) в низкотемпературную  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Кристаллохимическая инверсия этого силиката происходит при охлаждении затвердевшего шлака при 600–650 °С и сопровождается увеличением объема на 11,5 % [7, 8]. Вследствие высокого прироста объема в еще горячем шлаке возникают значительные внутренние напряжения, превышающие предел прочности материала, и происходит самоизмельчение более мягкой

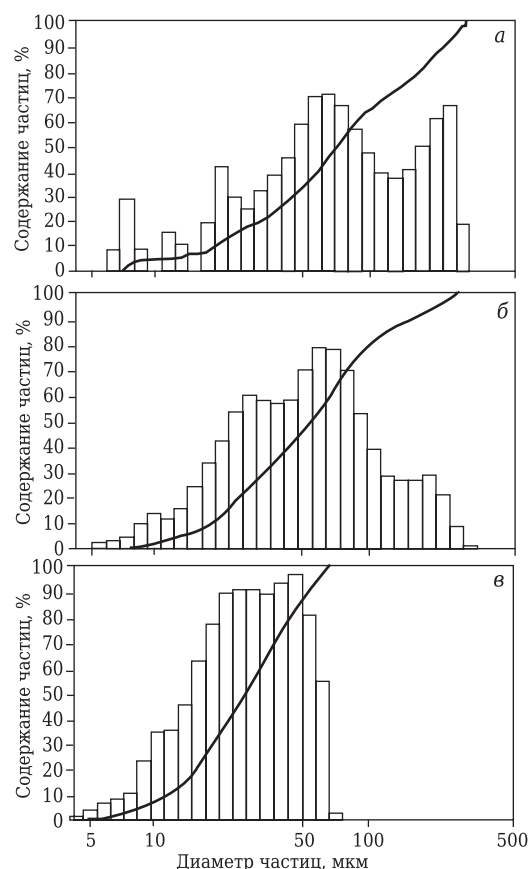
кальцево-силикатно-алюминатной матрицы. В результате самодиспергации менее прочной силикатно-алюминатной матрицы вскрываются почти чистые высокопрочные монокристаллы плавной легированной шпинели (рис. 2).

Гранулометрический состав СФАШ приведен в табл. 6. Установлено, что шлак представляет собой дисперсный порошок, в котором частицы размерами менее 100 мкм составляют 41,3 об. %. Максимальный размер зерен превышает 3 мм. Около половины объема пробы составляют частицы размерами более 100 мкм. Распределение частиц по размерам, определенное с использованием седи-ментографа «Shimadzu Sald-201V», Япония, показано на рис. 3. Пробы, подвергнутые седиментографическому анализу, имели различную окраску — от розовой до белой. Установлена более высокая дисперсность валовой пробы белого цвета; средний размер частиц в ней около 50 мкм. В пробе розовой окраски преобладают частицы размерами более 60 мкм. Средний размер частиц тонкой фракции (<50 мкм) обычно составляет 20–30 мкм. Микроскопический и рентгенографический анализы фракций СФАШ показали, что его крупные фракции содержат в основном шпинель, а мелкие, наоборот, минимальное ее количество и обогащены силикатами и алюминатами кальция (табл. 7).

\* Анализ выполнен к. ф.-м. н. В. М. Устьянцевым.



**Рис. 2.** Друза шпинели  $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  на границе усадочной раковины (а) и монокристаллы шпинели: фракции >0,5 мм (б) и 0,5–0,1 мм (в); (б, в —  $\times 20$ . Без анализатора)



**Рис. 3.** Распределение частиц по размерам в валовой пробе СФАШ марки ШФХ-А розового (а) и белого (б) цвета, а также в отсеке (в) из валовой пробы розового цвета (<0,05 мм)

Таблица 8. Комбинация фаз в системе  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [9]\*

$\text{CaO} / \text{SiO}_2 > 2$				$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} / \text{SiO}_2$			
$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$				2,0	1,5–2,0 (1387 °C)	1,0–1,5 (1366 °C)	<1,0 (1380 °C)
C C <sub>3</sub> S [C <sub>4</sub> AF] [C <sub>2</sub> F] C <sub>4</sub> AF [M–Fe]	C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> S [C <sub>4</sub> AF] [C <sub>2</sub> F] C <sub>4</sub> AF [M–Fe]	– C <sub>2</sub> S C <sub>4</sub> AF C <sub>3</sub> A C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> [M–Fe]	– C <sub>2</sub> S C <sub>4</sub> AF C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> CA [M–Fe]	C <sub>2</sub> S [C <sub>4</sub> AF] [C <sub>2</sub> F] [MF] [FA] [M–Fe]	C <sub>2</sub> S [MF] [FA] [M–Fe]	C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> [MF] [FA] [M–Fe]	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> CMS [MF] [FA] [M–Fe]	CMS [M <sub>2</sub> S] [Fe <sub>2</sub> S] [MF] [FA] [M–Fe]

\* Обозначения: C — CaO; S — SiO<sub>2</sub>; A — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe — FeO; M — MgO. В круглых скобках указана температура перитектики, в квадратных — скобках обозначены фазы, образующие твердые растворы. Выделения полужирным означают, что данные химические соединения образуют одну гомогенную фазу в виде твердого раствора.

Применение менее качественного кремнезем-содержащего хромитового сырья при производстве безуглеродистого и низкоуглеродистого феррохрома на КЗФ обычно приводит к увеличению кратности и значительному усложнению фазового состава шлака вследствие образования различных силикатов. При этом можно наблюдать неполный самораспад шлака или вообще полное отсутствие такового при охлаждении материала, что определяется реальным фазовым составом его силикатной составляющей. При производстве феррохрома на КЗФ замечено, что для самораспадения СФАШ необходимы как минимум два условия: молярное отношение  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$  (основность) не менее 2,0 и суммарное содержание CaO и SiO<sub>2</sub> в шлаке не менее 15 %.

Как известно [9], равновесный фазовый состав магнезиальношпинелидных огнеупоров и керамики определяется фазовыми соотношениями в системе  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Равновесные сочетания фаз в основных огнеупорах обусловлены молярными соотношениями  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (табл. 8). В связи с малым содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и отсутствием влияния на самораспад шлака глиноземо-железистый модуль в данном случае не влияет на поведение шлака при охлаждении. Принципиальное значение имеет  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . Действительно, при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  более 2,0 образуются как двухкальциевый  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , так и трехкальциевый  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , который при охлаждении до температуры ниже 1200 °C необратимо разлагается по реакции  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \rightarrow \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO}$ .

Диссоциация  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  происходит при температуре около 1200 °C, а при дальнейшем охлаждении  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  в отсутствие достаточного количества кристаллохимических стабилизаторов (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) переходит в менее плотный  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  со значительным увеличением объема, что и вызывает самораспад, как описано выше.

В зависимости от молярного соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в исходной шихте силикатная составляющая шлака может быть представлена двухкальциевым силикатом  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 2,0$ ), мервинитом  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$ ), монтичеллитом  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ ), монтичеллитом и форстеритом (фаялитом) с  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,0$ , а также парными сочетаниями этих соединений (при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1,0$ ). Таким образом, по химическо-

му составу исходной шихты (основности  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) можно прогнозировать поведение феррохромового шлака при охлаждении: полный распад, частичное рассыпание или его отсутствие. В последнем случае получается прочный камнеподобный шлак.

(Продолжение следует)

#### Библиографический список

1. Барзаковский, В. П. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 4. Тройные окисные системы / В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева. — Л. : Наука, 1974. — 514 с.
2. Перепелицын, В. А. Техногенное огнеупорное сырье Урала / В. А. Перепелицын // Огнеупоры-91 : тез. докладов Всесоюзного научно-технологического семинара. — Челябинск, 1991. — С. 3, 4.
3. Перепелицын, В. А. Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / В. А. Перепелицын, И. В. Юксеева, Л. В. Остряков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 6. — С. 50–53.
4. Перепелицын, В. А. Состав и свойства главных разновидностей алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / В. А. Перепелицын, В. М. Рывтин, И. В. Кормина, В. Г. Игнатенко // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 15–20.
5. Плинер, Ю. Л. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур / Ю. Л. Плинер, С. И. Сучильников, Е. А. Рубинштейн. — М. : Металлургиздат, 1963. — 175 с.
6. Перепелицын, В. А. Плавленая шпинель — новое техногенное огнеупорное сырье / В. А. Перепелицын, В. М. Рывтин, С. И. Гильварг [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 13.
7. Перепелицын, В. А. Основы технической минералогии и петрографии : уч. пособие / В. А. Перепелицын. — М. : Недра, 1987. — 255 с.
8. Бережной, А. С. Многокомпонентные щелочные окисные системы / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1998. — 200 с.
9. Уайт, Дж. Факторы, определяющие структуру многофазной керамики / Дж. Уайт. — Керамика : сб. трудов I и II конференций Британского и Голландского керамических обществ ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1967. — С. 140–161.
10. Горох, А. В. Петрографический анализ процессов в металлургии / А. В. Горох, Л. Н. Русаков. — М. : Металлургия, 1973. — 228 с. ■

Получено 25.04.17

© В. М. Рывтин, В. А. Перепелицын, А. А. Пономаренко, С. И. Гильварг, 2017 г.