

# ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РУД В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Москвитина Л.В., Москвитин С.Г.

*Институт физико-технических проблем Севера*

*им.В.П. Ларионова ФИЦ ЯНЦ СО РАН, 677890 г. Якутск, Россия, ул. Октябрьская, 1*

*E-mail:Нoro48@yandex.ru*

В мире все шире используются высокообогащённые концентраты ( $Fe > 69\%$ ) железных руд, а также более экономичные и менее энергоёмкие внедоменные способы получения железных полуфабрикатов для переработки их в сталь [1]. В настоящее время разработаны эффективные способы применения элементов коллоидных нанотехнологий [2] при получении из низкокачественных железных руд биокolloидного и другого происхождения высококачественных железосодержащих товарных продуктов и полуфабрикатов в процессах прямого восстановления железа из руды. В то же время, известно, что руды биокolloидного происхождения, состоящие из элементарных частиц, так называемых мицелл, являются наноструктурными образованиями [3]. Исследование поведения коллоидных зольей в металлургическом процессе является актуальной задачей.

Осадочные железорудные месторождения Якутии, учитывая геохимическую специализацию региона, имеющего повышенный фон редких и редкоземельных элементов, являются перспективным материалом для разработки специальных сталей. Исследованные осадочные руды Буотамского железо-марганцевого месторождения Центральной Якутии образованы в результате низкотемпературного коллоидного метасоматоза [4]. Руды месторождения по составу являются комплексными железомарганцевыми с содержанием редких и редкоземельных элементов. Основные компоненты руды железо и марганец присутствуют в виде окислов и гидроокислов - гётит ( $HFeO_2$ ), гидрогётит ( $HFeO_2$ ), лепидокрокит ( $FeO(OH)$ ), сидерит ( $CaCO_3$ ), пиролюзит ( $MnO_2$ ), псиломелан ( $m MnO \cdot MnO_2 \cdot n H_2O$ ) и манганин ( $MnO_2 \cdot Mn[OH]_2$ ).

Геохимической особенностью руд, является наличие в составе руд примесей ниобия и редкоземельных элементов концентрирующихся в реликтовом углеродистом веществе, который заполняет многочисленные мелкие каверны и пустоты руды.

Данная работа посвящена исследованию фазовых превращений коллоидных минералов в металлургическом процессе.

Макроскопически руды месторождения представляют собой шаровидные образования с плотной коркой, внутри которых содержатся мелкокристаллические иголки. Исследованиями Буотамской руды на РЭМ показано, что окислы и гидроокислы железа и марганца состоят из мелких кристаллических зерен или иголочек, которые в свою очередь делятся на фрагменты более высоких порядков (рис.1).

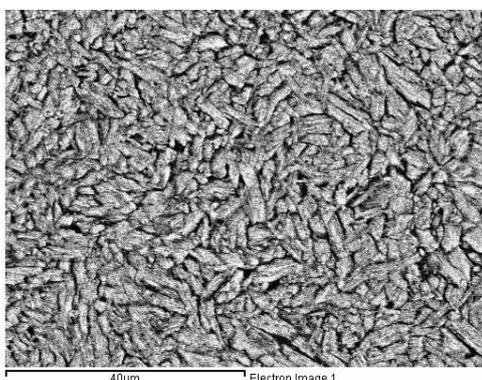


Рис1. Мелкоигольчатая микроструктура псиломелана. Растровый электронный микроскоп (РЭМ). Увел. 4000

На данном рисунке показаны теоретически предсказанные мицеллы. Известно, что ядро мицеллы представляет собой химически чистое вещество — кристаллит, состоящий из  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [3].

Последние исследования показали, что руды коллоидной текстуры и структуры обладают свойствами ультрадисперсных металлоколлоидов [5,6]. Ультрадисперсные металлоколлоиды обладают высокой сорбционной, диффузионной активностью и способностью к коагуляции, при которой они захватывают из маточного раствора различные элементы [7].

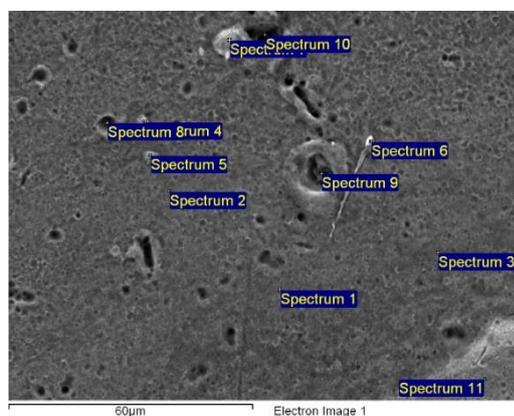
Для исследования кинетики плавления и свойств промежуточных фаз проведена экспериментальная плавка железо-марганцевой руды методом прямого восстановления. В плавильную печь закладывали послойно фракцию руды размером примерно  $10 \times 10$  мм. с древесным углем. В качестве флюса для освобождения от шлака использовали дробленый ( $10 \times 10$  мм.) доломит ( $\text{Mg}_2\text{CO}_3$ ). Температура плавки замерялась в зоне распара печи платина-платинородиевой термопарой. Структурные превращения минералов исследовали путем отбора проб при определенных температурах оптическим, РЭМ, рамановской спектроскопией.

В металлургическом процессе установлено, что с началом размягчения шлакообразующих при  $t - 930^\circ\text{C}$  начинается раздельная коагуляция окислов железа, окислов марганца и углеродистого вещества в обособленные шаровидные скопления (Рис.2а).

В плавильной печи процесс коагуляции минералов продолжается до  $1200^\circ\text{C}$ . В интервале температур  $1200-1300^\circ\text{C}$  коагулированные шаровидные скопления распадаются на отдельные дисперсные блоки, образуя многочисленные микротрещины. При достижении бифуркационной точки примерно ( $1300^\circ\text{C}$ ) внутри происходит раскристаллизация с образованием игольчатых структур. В результате отрыва кислорода восстановителем появляются карбиды сложного состава. Микроструктура сплава состоит из смеси цементита, иголок  $\alpha\text{-Fe}$ , закиси железа и карбидов сложного состава (Рис.2б). Состав спека представлен в таблице 1.



а



б

Рис.2. а- коагулированный шарик окисла марганца в размягченной матрице шлакообразующих минералов; б - микроструктура промежуточного сплава в интервале температур  $1200-1300^\circ\text{C}$  с игольчатой структурой. РЭМ(увел.800)

Из таблицы 1 видно, что агрегатов закиси марганца и металлического Mn не наблюдается, так как по всей вероятности, часть марганца израсходована на восстановление железа, остаточный марганец, частично восстанавливая железо, входит в его решетку (Рис.2б).

В результате отрыва кислорода восстановителем появляются сложные карбиды молибдена, никеля, ванадия, которые находились в виде механической примеси в коллоидных

структурах и после восстановления железа вступили в реакцию с углеродом, образуя карбиды сложного состава.

Таблица 1. Химический состав сплава в интервале температур 1200-1300<sup>0</sup>С

№ точки	C	O	Al	Si	Ca	V	Fe	Ni	Mo	Сумма
1	10.99						99.68			110.67
2	11.32						97.41			108.72
3	10.64	7.43					90.46			108.53
4	14.84						78.82	3.02	3.43	100.11
5	9.78					0.80	85.00	3.78	2.90	102.26
6	22.15	6.60	0.46	0.81	1.04		75.80			106.86
7	21.64						89.27			110.91
8	24.69	9.79		0.84			80.01			115.33
9	17.13			2.95			94.50			114.58

#### Микроанализатор «JEOL JSM-6480LV Scanning Electron Microscope

РЗМ до последних циклов плавления находятся в коагулировавшем углеродистом веществе и в заключительной стадии плавления участвуют в восстановительных процессах и карбидообразовании. При достижении 1400<sup>0</sup>С формируется окончательная структура передельного чугуна в котором глобулярный тонкозернистый перлит находится в цементе состоящей из игольчатых ферритов, цементита и мелкодисперсных карбидов.

В этой стадии сложные карбиды измельчаются и при увеличениях сканирующего электронного микроскопа не фиксируются. Перлит по форме глобулярный, но состоит из тончайших пластинок (Рис.3). Феррит унаследовал мелкодисперсную структуру коллоидного минерала.

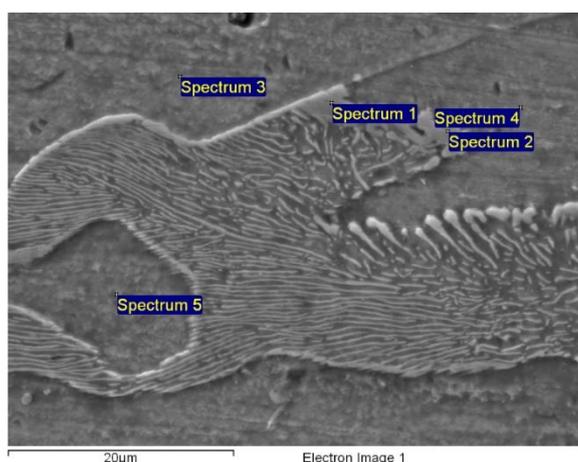


Рис.3. Феррит-перлитная микроструктура конечного литого сплава. РЭМ(увел. 40000)

Состав конечного продукта, представленный в таблице 2 показывает высокое содержание железа.

Таблица 2. Химический состав конечного литого сплава

№ точки	C	Fe	Сумма, %
1	10,43	89,57	100,00
2	9,40	90,60	100,00
3	8,04	91,95	100,00
4	6,77	93,27	100,00
5	14,61	85,42	100,00

Микроанализатор «JEOL JSM-6480LV Scanning Electron Microscope»

Таблица 3. Элементный состав конечного литого сплава

Материал	20	20	10	100	5	100	10	10	20
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	V	Y	La	Ce
Fe-Mn руда	нпо	96,1	477450,0	52450,0	147,3	нпо	10,5	26,3	47,3
Немагн. шлак	нпо	141,1	516500,0	102000,0	270,8	нпо	21,0	47,6	85,8
Конечный литой сплав	нпо	211,7	495250,0	169150,0	532,0	нпо	10,5	13,6	24,5

Количественный спектральный анализ(кг/т)

Количественный спектральный анализ показывает наличие редкоземельных элементов в таком количестве, которое может способствовать формированию высоких механических свойств (Табл.3). Наличие в шлаке РЗМ указывает на их участие в восстановительном процессе.

Состав конечного продукта показывает, что полученный передельный чугу́н из природно-легирующей коллоидной руды является полуфабрикатом для изготовления специальных сталей с высокими механическими свойствами.

Выводы:

1. Высокоразрешающим методом установлена морфология мицеллы в осадочной железо-марганцевой руде, образованной в результате низкотемпературного коллоидного метасоматоза.
2. В металлургическом процессе установлено, что с началом размягчения шлакообразующих при  $t = 930^{\circ}\text{C}$  начинается раздельная коагуляция окислов железа, окислов марганца и углеродистого вещества в обособленные шаровидные скопления.
3. Показано, что при достижении бифуркационной точки, примерно ( $1300^{\circ}\text{C}$ ) происходит раскристаллизация с образованием игольчатых структур. В данной стадии в результате отрыва кислорода восстановителем появляются карбиды сложного состава. Микроструктура сплава состоит из смеси цементита, иголок  $\alpha$ -Fe, закиси железа и карбидов сложного состава.
4. В результате плавления природно-легирующей коллоидной руды получен полуфабрикат с высоким содержанием железа для изготовления специальных сталей с высокими механическими свойствами.

### *Литература*

1. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. *Металлургия железа*. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.-464 с.
2. Ковзун И.Г., Проценко И.Т. *Обогащение железных руд с использованием наноматериалов на основе щелочных силикатов / Металлофизика и новейшие технологии*. – 2011, т. 33 – с. 587-594.
3. А.Л. Яницкий. *Олигоценовые оолитовые железные руды Северного Тургая и их генезис*. 1960. Тр. Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, вып. 37. М.: Изд-во АН СССР 170 с.
4. Л.В. Москвитина, С.Г. Москвитин, О.И. Слепцов *Водородное восстановление коллоидных железо-марганцевых руд* М.: Ж. «Химическая технология» № 5 2011 г. стр.265-268
5. А.Д. Зимон, А.Н. Павлов *Коллоидная химия наночастиц*. М: Научный мир, 2012, 224 с.
6. Г. Николис, И. Пригожин *Самоорганизация в неравновесных системах*.-М.: Мир, 1979, 512 с.
7. З. Я. Берестнева, В. А. Каргин. *О механизме образования коллоидных частиц // Успехи в химии*. 1955. Т. 24. Вып. 3. С. 249-259.