

Горобець А.П.

Дослідження іонного складу хромошпінеліду під час відновлювальної електроплавки рудної сировини

Gorobets A.P.

Research of the ion composition of chromspinelide during recovery electric melting raw materials

Мета. Прогнозування змін складу хромошпінеліду впродовж відновлювального процесу виплавки хромистих феросплавів.

Методика. Аналіз хіміко-мінералогічної структури хромових руд з позицій іонного складу оксидних систем. **Результати.** Виконані розрахунки розподілу катіонів в складі хромошпінеліду хромової руди та техногенними продуктами його відновлення під час виплавки високовуглецевого ферохрому.

Наукова новизна. Узагальнено механізм твердофазного відновлення хромошпінеліду як результат комплексної участі хімічної реакції та дифузійних масопотоків катіонів.

Практична значимість. Закономірності зміни катіонного складу хромошпінеліду в умовах відновлювального процесу з формуванням металевої і шлакової фаз визначають технологічні параметри виплавки хромистих феросплавів.

Ключові слова: хромоваруда, хромошпінелід, кристалохімічна структура, відновлювальний процес, катіонний склад, шлакова фаза

Purpose. to predict changes in the composition of chromospinelide during the renewable process of melting of chromium ferroalloys.

Methodology. analysis of the chemical and mineralogical structure of chromium ores from the standpoint of ionic composition of oxide systems.

Results: calculations of cations in chromospinelide chromospinelide and technogenic products of its recovery during smelting of high carbon ferrochrome were performed.

Scientific novelty. the mechanism of solid-phase recovery of chromospinelid as a result of a complex participation of chemical reaction and diffusion mass reflections of cations.

Practical significance. patterns of change in the cation composition of chromospinelide in the conditions of the renewable process with the formation of metal and slag phases determine the technological parameters of smelting chromium ferroalloys.

Keywords: chrome ore, chromospinelide, crystallochemical structure, restorative process, cationic composition. Slag phase

Вступ. В структурі феросплавної металопродукції значний сегмент займає крупнотоннажне виробництво сплавів марганцю, хрому і кремнію, причому частина високовуглецевих марок ферохрому складає 47% у зазначеній групі феросплавів [1]. Виробництво широкого сортаменту марок високовуглецевого ферохрому ґрунтується на процесі відновлювання вуглецем хрому з хромовміщуючої руди з вмістом Cr_2O_3 від 35 до 55%.

Аналіз літературних даних. Багатопланові дослідження технології та якості хромистих феросплавів орієнтовані на виявлення взаємозв'язку показників процесів і типів хромовміщуючої руди, яка застосовується. Практично в усіх родовищах хромових руд рудний мінерал представлений хромовміщуючою шпінеллю $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}^*(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ [3]. Аналіз результатів наукових досліджень і виробничо-технічної інформації свідчить, що хромітові руди, які використовують в різних країнах, суттєво відрізняються кристалохімічною природою хромошпінелідів, катіонним складом мінеральної зв'язки, яка ґрунтується зерна хромошпінелідів.

Методика. Для виробництва високовуглецевого ферохрому карботермічним методом і низьковуглецевого ферохрому силікотермічним способом дуже важливими показниками є поряд з валовим

хімічним складом руди, з абсолютним вмістом Cr_2O_3 , відношеннями $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ще й кристалохімічна структура хромошпінелідів, цементуючої хромошпінелід зв'язки, катіонний розподіл елементів по тетра- й октаедричним позиціям. Вказані структурні особливості будови хромошпінелідів визначають металургійні властивості руд, які переробляють (міцність, стійкість до теплового руйнування та здатність хромовміщуючих руд до відновлення та ін.) і значною мірою визначають можливості керування технологічними параметрами виплавки хромистих феросплавів і економічними показниками виробництва.

Природні хромовміщуючі мінерали промислових руд мають загальну назву хромошпінеліди і в першому приближенні можуть бути представлені кристалохімічною формулою AB_2O_4 , де А – двовалентні катіони в тетраедричних позиціях кубічної решітки хромошпінелідів, В – трьохвалентні катіони, які займають октаедричні позиції. В залежності від виду катіонів B^{3+} класифікують наступні типи шпінелей, які вміщують [4,9]:

Al^{3+} – шпінель $\text{MgO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$, герценіт $\text{FeO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$, ганіт $\text{ZnO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$, галаксит $\text{MnO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$;

Fe^{3+} – магнітоферит $\text{MgO}^*\text{Fe}_2\text{O}_3$, магнетит $\text{FeO}^*\text{Fe}_2\text{O}_3$;

Горобець А.П.	
---------------	--

Cr^{3+} –магнезіохроміт $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$,
хроміт $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$;

Ti^{4+} –ульвошпінель $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$.

Елементарна комірка з просторовою групою $\text{Fd}3\text{m}$ вміщує 8 формульних одиниць AB_2O_4 ($\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$). В цій елементарній комірці 32 атоми кисню створюють кубічну дуже щільну упаковку, яка вміщує 64 тетраедричні й 32 октаедричні позиції. З 96 катіонних позицій на елементарну комірку лише 24 потрапляє в цю гранецентровану кубічну комірку. У випадку, коли катіони A^{2+} займають тетраедричні, а катіони B^{3+} октаедричні позиції, такі шпінелі класифікуються як нормальні шпінелі. Відомі шпінелі із зверненням (інверсним) розташуванням катіонів, для яких характерно розташування катіонів A^{2+} в октаедричних позиціях, а частина катіонів B^{3+} займає також і октаедричні позиції. Ряд шпінелей мають зміщене розташування катіонів A^{2+} і B^{3+} по катіонним позиціям, внаслідок чого вони класифікуються як зміщені [4].

Нормальні та звернені (інверсні) розташування катіонів в природних шпінелях є межою. Тому загальна формула шпінелей може бути представлена у вигляді $(\text{B}_x\text{A}_{1-x})_{\text{тетр.}}(\text{A}_x\text{B}_{2-x})_{\text{окт.}}\text{O}_4$, де x – може змінюватися від 0 до 1, або в кінцевому члені (як функція температури), або в твердому розчині (як ізотермічна функція складу). При $x=0$ шпінель є ідеально нормальною, при $x=1$ – ідеально зверненою (інверсною).

Для вирішення ряду практичних завдань технологія виплавки ферохромових сплавів дуже важливим є прогнозування можливості входження того чи іншого катіону в кристалохімічну структуру хромшпінелідів. З мінералогічної літератури відомо, що в структуру шпінелі можуть входити метали з катіонним радіусом в межах 0,044-0,1 нм. Оскільки $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,039$ нм, а $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,106$ нм, тому катіони Si^{4+} і Ca^{2+} теоретично не можуть входити в кристалічну решітку шпінелі. Всі відомі природні хромшпінеліди представляють не крайні члени ряду шпінелей, а тверді розчини наведених вище серій, які в залежності від їх складу і температури можуть розпадатися з утворенням кінцевих членів цього ряду шпінелей.

Діючі технічні умови на хромітову руду й концентрати регламентують всіст базового оксиду Cr_2O_3 , супутніх мінеральних фаз, вміщуючих SiO_2 , P , S , і відношення $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. В аспекті розвиваємого підходу до оцінки металургійної цінності хромітових руд для виплавки високо- й низьковуглецевого ферохрому дуже суттєвим критерієм якості хромітів повинні бути показники відношень MgO/FeO і $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При цьому важливим фактором є не тільки валовий вміст вказаних оксидів у сировині, але й їх частки в складі хромшпінелідів. В ряду публікацій було звернено увагу на негативний вплив високомагнезіальних руд на хід процесу і техніко-економічні показники виплавки високовуглецевого ферохрому.

Накопичений науковий арсенал недостатньо використовується технологами ферохромового виробництва для розвитку механізмів відновлення хромшпінелідів.

Отриманий традиційними методами аналізу хімічний склад валових вмістів оксидів у хромшпінеліди не може повною мірою відтворювати хімізм і спрямованість мінеральних і фазових перетворень у ході відновлювальних процесів і шлакоутворення.

У раніше опублікованих роботах [5, 6], у дослідженнях закордонних авторів [7, 8] питання відновлення хромшпінелідів вивчалися в аспекті традиційної термохімії реакції взаємодії оксидів заліза й хрому з вуглецем з доповненням цих даних результатами петрографічних досліджень.

Із числа виконаних нових досліджень заслуговує на увагу підхід до дослідження механізму відновлення природного хроміту (хромшпінеліду), в аспекті балансу розподілу катіонів між тетра- і октаедричними позиціями в структурі решітки хромшпінеліду [7]. Засновані на концепції незмінності структури шпінелі під час відновлення хроміту, проведені дослідження й розрахунки свідчать про визначальний вплив механізму хімічної дифузії іонів до межі міжфазної взаємодії. Різностямованний масоперенос іонів (дифузія Fe^{2+} , Cr^{3+} до поверхні реагуючої з відновлювачем частки хромшпінеліду, Cr^{2+} і Al^{3+} - до центру частки, дифузія кисню й магнію і їх видалення з поверхні частки) на заключній стадії відновлення забезпечує появу в продуктах реакції шпінелі нестехіометричної сполуки, залізохромістких карбідів і периклазу.

Результати дослідження. З метою уточнення механізму відновлення хромітової руди, формування первинних і кінцевих шлаків при виплавці високовуглецевого ферохрому виконані дослідження "реліктів" хромової руди, витягнутих зондом з ванни рудовідновлювальної печі (із зони на межі розділу фаз рідкий високовуглецевий ферохром - рудний шар (рідкий шлак та "релікти" шматкової руди).

Виконаний петрографічний аналіз структури "реліктів" виявив у них розтріскування зерен хромшпінеліду, взаємодію зерен з силікатною зв'язкою, наявність корольків металу й сульфідів, розвиток пористої структури рудного зерна. Визначене методом стереографічної металографії (планіметрія) кількість цементної зв'язки на основі серпентину у вихідній руді склало в середньому 18% об'ємної кількості силікатної зв'язки в «реліктах» - 23...28% об'ємної кількості. Для уточнення механізму розподілу катіонів у структурі хромшпінеліду в ході відновлення, валові хімічні склади руди й "реліктів" (табл.1, чисельник) були перелічені з урахуванням положення про розмірну й енергетичну заборону входження катіонів Ca й Si ; у решітку структури хромшпінеліду й присутності оксидів кремнію й кальцію в складі силікатного цементу зв'язування (табл.1, знаменник).

Таблиця 1

Хімічний склад хромшпінеліду і зв'язки вихідної руди та реліктів, % мас.

Матеріал	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO/Al ₂ O ₃
Руда: хромшпінелід (зразок 1)	<u>15,3</u> 15,1	<u>12,1</u> 12,0	<u>64,1</u> 63,5	<u>9,40</u> 9,3	<u>0,2</u> ---	<u>Сп</u> ---	<u>1,62</u> 1,62
Силікатна цементна зв'язка	41,1	4,1	9,6	3,4	39,8	0,2	
Релікт (зразок 2)	<u>57,9</u> 60,0	<u>3,0</u> 3,3	<u>16,8</u> 18,5	<u>16,5</u> 18,1	<u>3,3</u> ---	<u>2,4</u> ---	<u>3,50</u> 3,31
Релікт (зразок 3)	<u>63,2</u> 64,8	<u>3,9</u> 4,2	<u>10,2</u> 11,0	<u>18,6</u> 20,0	<u>3,0</u> ---	<u>1,7</u> ---	<u>3,39</u> 3,24

У табл. 2 представлені результати розрахунків розподілу катіонів у структурі решітки A₈B₁₆O₃₂. Кількість катіонів A²⁺ і B³⁺ в елементарній комірниці хромшпінеліду розраховане по співвідношеннях:

$$(n_i / n_0) * 32 = x_i^{\text{факт.}}, \quad (1)$$

$$x_i^{\text{факт.}} * 24 / \sum_{i=1}^{i=n} x_i^{\text{факт.}} = x_i^{\text{расч.}}, \quad (2)$$

де n_i – мольні частки елементів; x_i^{факт.} – кількість катіонів у шпінеліді; x_i^{расч.} – кількість катіонів, відповідне до структури A₈B₁₆O₃₂.

Співмножник $24 / \sum_{i=1}^{i=n} x_i^{\text{факт.}}$, характеризує ступінь заповнення катіонами 24 позиції решітки, а обчислювальна процедура (2) переслідує привести фактичний склад структури, що має викривлення через заміщення частини катіонів у тетра- і октаедричних позиціях, до ідеального розподілу за схемою A₈B₁₆O₃₂.

Таблиця 2

Визначення мольного складу рудного хромшпінеліду, «реліктів» і розподіл катіонів у їх структурі

Показник	Зразок	Елемент					Σ катіонів
		Mg	Fe	Cr	Al	O	
Масова частка елемента, p _i	1	9,10	9,33	43,44	4,82	33,31	
	2	36,17	2,56	12,65	9,39	39,23	
	3	39,07	3,26	7,52	10,38	39,77	
Мольна доля елемента, n _i	1	0,101	0,045	0,230	0,049	0,573	
	2	0,325	0,009	0,053	0,075	0,535	
	3	0,343	0,012	0,030	0,082	0,531	
Кількість молів елемента, яка припадає на 1 моль кисню, x _i (n _i / n ₀)	1	0,176	0,078	0,401	0,085		
	2	0,607	0,016	0,099	0,140		
	3	0,645	0,022	0,056	0,154		
Кількість катіонів, які входять у структуру з 32 атомами кисню, x _i ^{факт.} n _i / n ₀ * 32	1	5,632	2,496	12,832	2,720		23,680
	2	19,424	0,512	3,168	4,480		27,584
	3	20,640	0,704	1,792	4,928		28,064
Кількість катіонів, які входять у структуру A ₈ B ₁₆ O ₃₂ , x _i ^{расч.}	1	5,70	2,53	13,00	2,76		24
	2	16,90	0,44	2,75	3,89		24
	3	17,65	0,60	1,53	4,21		24
Структурна формула	1	(Mg _{5,70} Fe _{2,53})(Cr _{13,00} Al _{2,76}) O ₃₂					
	2	(Mg _{16,90} Fe _{0,44})(Cr _{2,75} Al _{3,89}) O ₃₂					
	3	(Mg _{17,65} Fe _{0,60})(Cr _{1,53} Al _{4,21}) O ₃₂					

Розрахункові формули катіонного складу свідчать про відповідність структури вихідної руди будові решітки шпінеліду і її суттєвому викривленню впродовж розвитку відновлювальних процесів: число катіонів (зразки 2, 3) у тетраедричних позиціях значно перевищує енергетично дозволених 8 позицій у упорядкованих структурах шпінелі.

Оскільки внутрішньокристалічний розподіл катіонів цілком визначається структурною впорядкованістю, то розрахунковий катіонний розподіл не

дозволяє вважати матеріал проб 2, 3 реліктами вихідної рудної сировини. Інакше кажучи, вони являють собою продукт фізико-хімічної взаємодії в процесі відновлення, впливу температури й часткового розчинення рудного зерна хромової руди в шлаковому розплаві, що утворюється.

Аналіз розподілу катіонів по структурних позиціях свідчить про дифузію іонів Fe, Cr з решітки шпінеліду, деякому підвищенню вмістів Al³⁺ в октаедричних позиціях і значним, понадможливим

5. Кадарметов Х.Н. Шлакообразование при восстановлении хромовых руд. Изв. вузов. Чер. мет. 1975. № 6. С. 32-36.
6. Морозов А.Н., Лисняк С.С., Беликов А.М. Изменение состава и структуры хромистых руд // Сталь, 1963, №2. С.137-139.
7. Soykan O., Eric R.H., King R.P. The mechanism of reduction the nature chromite at 1416°C // Met. Transactions "B", 1991, v.22, №2, p. 53-63.
8. Freer R., O'Reilly W. The diffusion of Fe²⁺ ions in spinels with relevance to the process of maghemitization // Mineral. Magazine, 1980, 43, p. 889-899.
9. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов / Чуфаров Г.И. и др. М.: Металлургия, 1970. 400 с.

References

1. Stal na rubezhe stoletyi. Koll. avtorov. / Pod nauch. red. Yu.S.Karabasova. M: «MYSYS», 2001. 664 s.
2. Hasyk M.Y., Liakyshev N.P., Emlyn B.Y. Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov : uchebnyy dlya vuzov. M: Metallurhiya, 1988. 784 s.
3. Хромыты SSSR : v 2 t. / Pod red. akad. A.E.Fersmana y A.H.Betekhtyna ; M. L. AN SSSR, 1937. T.1. 306 s.
4. Iahodzynskiy N. Krystallohrafycheskiye aspekty nestereokhymyy shpynelei. V kn. : Problemy nestereokhymyy. M: Metallurhiya, 1975. S. 151-201.
5. Kadarmetov Kh.N. Shlakoobrazovanye pry vosstanovlenyy khromovykh rud. Yzv. vuzov. Cher. met. 1975. № 6. S. 32-36.
6. Morozov A.N., Lysniak S.S., Belykov A.M. Yzmenenye sostava y struktury khromystykh rud // Stal, 1963, №2. S.137-139.
7. Soykan O., Eric R.H., King R.P. The mechanism of reduction the nature chromite at 1416°C // Met. Transactions "B", 1991, v.22, №2, p. 53-63.
8. Freer R., O'Reilly W. The diffusion of Fe²⁺ ions in spinels with relevance to the process of maghemitization // Mineral. Magazine, 1980, 43, p. 889-899.
9. Termodynamyka protsessov vosstanovleniya okyslov metallov / Chufarov H.Y. y dr. M.: Metallurhiya, 1970. 400 s.