

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ХРОМШПИНЕЛИДОВ РУД ЮЖНО-КЕМПИРСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ИЗУЧЕНИЕМ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМШПИНЕЛИДОВ УГЛЕРОДОМ

Физико-химические процессы восстановления хромитовых руд сопровождаются формированием металлической и шлаковой фаз. Распределение элементов между ними непосредственно связано с развитием восстановительных реакций, а также кристаллохимическими превращениями минеральных фаз хромитовых руд. Несмотря на близкие кристаллохимические структуры рудных минералов, даже небольшое их различие оказывает существенное влияние на процессы восстановления, на качество сплавов хрома, в частности углеродистого феррохрома [1; 2]. В связи с этим актуальным является выявление кристаллохимической структуры рудных и нерудных минералов.

Переходные металлы (железо, хром, марганец, ванадий, ниобий, титан, вольфрам, молибден и др.) в рудах и концентратах, а также в оксидных отходах производства находятся в виде шпинелей сложного состава, включающих металлы двухвалентные и с валентностью более двух.

Рудными минералами хромитовых руд являются хромшпинелиды, относящиеся к группе шпинели [3]. Собственно минерал шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ имеет кубическую структуру, впервые описанную Брэггом в 1915 г. Позже было установлено, что целый ряд природных и синтетических минералов имеют общую шпинельную форму AB_2O_4 и прочную решетку типа альфакорунда. Они в зависимости от состава плавятся в интервале температур 1600–2300 К. Эти минералы кристаллизуются в пространственной группе $Fd3m$. Важно отметить, что к группе шпинели относятся не только оксиды, но и некоторые сульфиды, селениды и др., также имеющие кубическую сингонию и пространственную группу $Fd3m$. Элементарная ячейка с пространственной группой $Fd3m$ содержит 8 структурных единиц AB_2O_3 и, таким образом, имеет в своем составе 8 катионов А, 16 катионов В и 32 аниона кислорода, т.е. $A_8B_{16}O_{32}$. Эти 32 аниона кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку, содержащую 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических позиций. Из 96 катионных позиций на элементарную ячейку только 24 попадает в эту гранеметрированную кубическую ячейку.

Методом рентгеновской дифракции установлено [4], что у хромшпинелидов структура характеризуется сочетанием изометрических структурных единиц тетраэдров и октаэдров. Элементарная ячейка идеальной структуры шпинели (с рис. 1), в вершинах, общих для каждого шести октаэдров и восьми тетраэдров размещаются ионы кислорода.

Знание минерального вида хромшпинелида, слагающего руды того или иного хромитового месторождения, весьма существенно для решения вопроса о том, в какой отрасли промышленности могут найти применение данные руды, пригодны ли они для механического обогащения и т.п.



Рис. 1. Элементарная ячейка идеальной шпинельной структуры

С позиции ферросплавного производства наиболее приемлемым являются хромитовые руды, хромшпинелиды которых представлены магнхромитом. Таковыми являются руды Южно-Кемпирсайского массива.

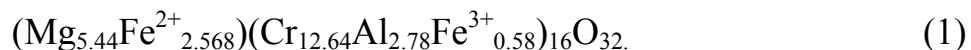
До недавнего времени процессы восстановления хромитовых руд и, в частности, природных хромшпинелидов как мономинеральных фаз, рассматривались с тривиальных позиций без учета особенностей кристаллохимических превращений и диффузионного перемещения, перераспределения катионов металла между тетра- и октаэдрическим позициям [5, 6]. Вместе с тем учет этих стадий в сложном восстановительном процессе позволяет выявить ряд особенностей, способствующих дальнейшему накоплению научных знаний по рассматриваемой проблеме производства высокоуглеродистого феррохрома.

Следует особо отметить, что в смешанных областях науки и техники, в частности, производстве феррошпинелей, вопросы формирования их магнитных свойств, предпочтительного расположения катионов металлов по тетра и октаэдрическим позициям разработаны достаточно подробно.

Но имеющиеся накопленные научные знания в этой области применительно к восстановлению хромшпинелидов используются все еще мало.

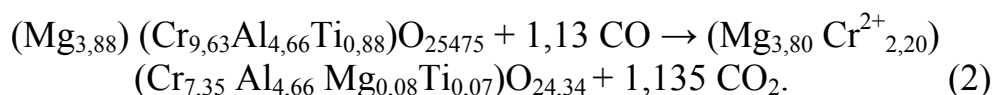
Это объясняется как многофакторностью собственно процесса восстановления хромшпинелидов углеродом, так и трудностями постановки высокотемпературных прецизионных исследований.

Как уже отмечалось выше, хромшпинелиды Кемпирсайского месторождения хромитов относятся к магнезиохромитам (пикрохромитам). Структурная формула хромшпинелида имеет следующий ионный состав [7]:

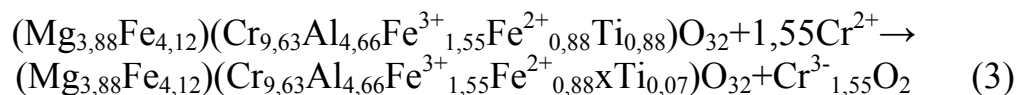


При появлении хром-металлической фазы процесс сопровождается выделением части катионов MgO из тетраэдрических позиций в самостоятельную фазу MgO^{2+} ($\text{Mg}^{2+}_{0.08}$) из тетра- в октаэдрическое окружение.

Вместе с тем авторы [7] рассмотрели и альтернативный вариант поведения ионов Cr^{3+} сущность которого, описывается реакцией:



Причем ионы Cr^{2+} имеющие большее сродство к аниону O^{2-} , находящиеся в октаэдрическом окружении до Fe^{2+} , превращаясь в самостоятельную фазу $\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_3$ по реакции:



Таким образом, можно сделать вывод, что аналитический обзор ранее известных данных показал, что нет единичного механизма восстановления хромшпинелидов.

Так, например, при исследовании совместного восстановления окислов железа и хрома углеродом в неизотермических условиях брали смесь окислов хрома с гематитом или вюститом, в качестве восстановителя использовали ламповую сажу в количестве, необходимом для полного восстановления [8]. Смеси содержали 100, 99 и далее через 5 или 10 % каждого из окислов. Изменение скорости восстановления смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ от температуры при различных соотношениях окислов представлено на рис. 2, где видно, что восстановление каждого окисла идет в соответствующем температурном интервале и сопровождается на кинетической кривой максимумом скорости процесса.

Первое возрастание скорости для смесей, богатых гематитом, соответствует восстановлению Fe_2O_3 в Fe_3O_4 , после чего процесс почти прекращается, и лишь при дальнейшем повышении температуры магнетит

восстанавливается в вюстит, чему соответствует второй максимум на кривой скорости. При более высоких температурах наблюдается восстановление FeO до Fe , сопровождающееся наиболее значительными скоростями восстановления. Смеси с содержанием Cr_2O_3 до 20 % полностью восстанавливаются при температуре не превышающей 1200 °С.

При нагреве смесей окислов возможно межчастичное взаимодействие Fe_xO с Cr_2O_3 с образованием хромита, появление которого осложняет углестермическое восстановление шихты. В частности, после замедления процесса, связанного с окончанием восстановления вюстита, степень металлизации по железу не достигает 100 %. Так для смеси с 10 % Cr_2O_3 эта величина составляет 93 %, а у смеси с 70 % Cr_2O_3 не превышает 70 % к указанному моменту времени. Таким образом, возрастание скорости процесса выше 1000 °С, которому первоначально приписывали восстановление окиси хрома, связано не только с этим процессом, но и с восстановлением образующейся при нагреве хромовой шпинели. Температурный интервал восстановления шпинели близок к температурному интервалу восстановления Cr_2O_3 , в связи с чем на кинетической кривой восстановления смеси выявить восстановление каждого из них сложно. Наиболее четко это наблюдается для смесей с 10 % окислов железа и менее. Для таких смесей с температур 1020–1030 °С идет восстановление хромовой шпинели, сопровождающееся резким возрастанием скорости восстановления, при дальнейшем повышении температуры скорость процесса после небольшого замедления вновь растет – восстанавливается окись хрома до карбидов.

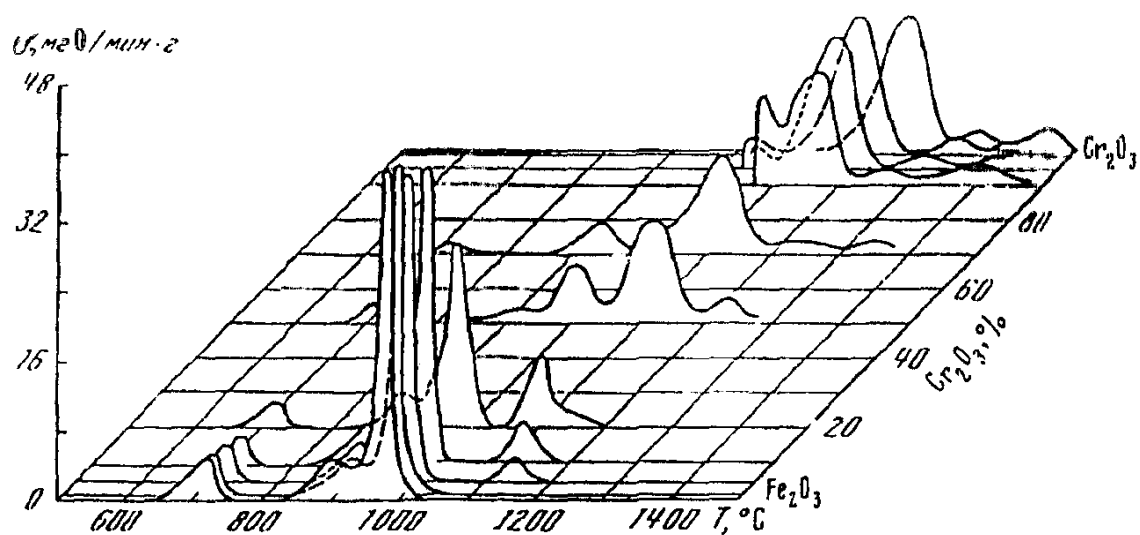


Рис. 2. Температурная зависимость скорости углестермического восстановления смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

На рис. 3 представлена кинетическая кривая восстановления хромовой руды ламповой сажей. Вероятно, присутствующие в рудах окислы магния, алюминия, кремния, упрочняющая шпинель и затрудняя доступ восстановителя к ней, вызывают смещение температур интенсивного восстановления к более высоким значениям по сравнению со значениями, наблюдавшимися в процессе восстановления шпинели, образующейся из смесей чистых окислов железа и хрома, но температуры начала восстановления в обоих случаях близки.

На кинетической кривой при углетермическом восстановлении руды фиксируется два максимума. Первое возрастание процесса, вероятно, связано с восстановлением до карбидов железа и хрома из хромшпинелидов. При более высоких температурах идет преимущественное восстановление хрома с образованием MgO и $MgAl_2O_4$, чему соответствует второй максимум скорости. При более высоких температурах идет восстановление оставшейся Cr_2O_3 за счет карбидов, на кинетической кривой этому этапу соответствует почти постоянная небольшая скорость восстановления.

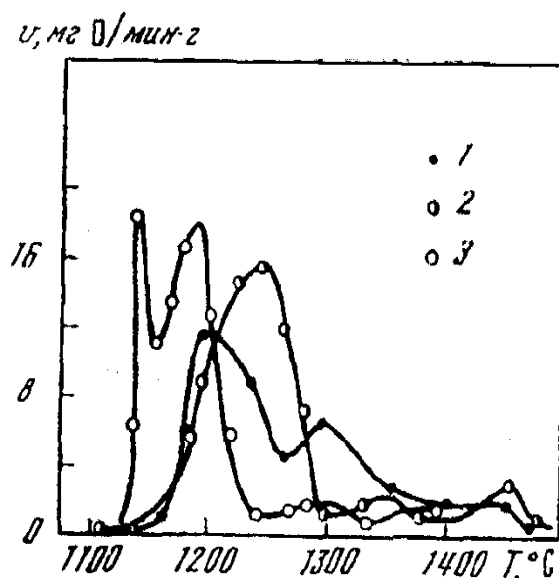


Рис. 3. Температурная зависимость скорости углетермического восстановления актюбинской хромовой руды (1), окиси хрома (2) и смеси 10 % FeO – 90 % Cr_2O_3 (3)

Можно сделать вывод, что скорости восстановления оксидов железа различаются на много порядков в зависимости от вида восстановителя и условий процесса. Самая высокая скорость может быть достигнута при высокотемпературном взаимодействии оксида железа с углеродом, растворенным в железе, медленнее всего железо восстанавливается из твердых оксидов газами.

Список использованных источников

1. Гасик М.И., Новиков Н.В., Жакибеков Т.Б., Габдуллин Т.Г., Разин А.Б. Выплака высокоуглеродистого феррохрома на глиноземистых шлаках // *Сталь*. 1988. № 8. С. 48–52.
2. Ямагиси Кадзуо, Сата Дзюньити. Физические металлургические свойства хромитовых руд с различными соотношениями MgO/Al_2O_3 // *Татсу то хаганэ*. 1969. № 2. С. 12–21.
3. Минералогическая энциклопедия / под. ред. К. Фрея. Л.: Недра, 1985. 512 с.
4. Зубаков С.М., Курочкин М.Г. О вещественном составе кемпирсайских хромитовых руд и проблеме их обогащения // *минералообразование на службе огнеупоров* : сб. науч. тр. Алма-ата, 1970. Т. 28. С. 3–21.
5. Гельд П.В., Есин О.А. Термодинамический анализ условий равновесия при восстановлении хромата железа углеродом // *Журнал прикладной химии*. 1950. Т. 23, № 12. С. 1960–1970.
6. Кадарметов Х.Н. Образование углеродистого феррохрома при восстановлении кусковых хромитовых руд // *Сталь*. 1975. № 4. С. 325–329.
7. Гриненко В.И., Поляков О.И., Гасик М.И. [и др.]. Хром Казахстана. М.: Металлургия, 2001. 416 с.
8. Рыжонков Д.И., Сорин С.Б., Шишханов Т.С. [и др.]. Изучение кинетики совместного восстановления окислов железа и хрома // *Известие вузов* 1995. № 2.