

Remigiusz SOSNOWSKI

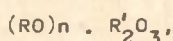
Stefan PODBIÓŁ

BADANIA MINERALOGICZNE RUD CHROMU
STOSOWANYCH DO WYTAPIANIA ŻELAZOCHROMU

Streszczenie. Wykonano badania mineralogiczne rud chromu stosowanych w procesie wytwarzania stopów chromowych w kraju. Przeprowadzono rentgenowską identyfikację faz krystalicznych badanych rud sproszkowanych oraz rentgenowską mikroanalizę spektralną. Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano wnioski.

1. Wstęp

Powazeczne i szerokie zastosowanie chromu w nowoczesnej metalurgii łączy się z koniecznością wytwarzania żelazostopów chromowych w kilku różnych gatunkach, ze względu na ich przeznaczenie. Surowcem do produkcji tych stopów jest ruda chromowa. Podstawowymi minerałami rud chromowych są spinela chromowe nazywane często chromitami, w których zawarte jest 99,9% całego chromu występującego w skorupie ziemskiej. Chromity występują w kilku odmianach [1, 2], które można przedstawić wzorem ogólnym (3) jako



gdzie:

R - dwuwartościowe żelazo lub magnez,

R^f - trójwartościowe żelazo, chrom lub glin.

Spinela chromowe rozpatruje się jako izomorficzną mieszaninę: chromitu - $FeCr_2O_4$, $(FeO \cdot Cr_2O_3)$, magneziochromitu $(Mg, Fe) \cdot (Cr, Fe)_2O_4$, magnetytu - Fe_3O_4 i spinelu - $MgAl_2O_4$ [2]. Ziarna spineli chromowych cementowane są w masie rudnej lepiezczem. Głównym minerałem lepiezcza [2, 4, 5] jest serpentyn - $3(Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ oraz jego odmiany: anortyt i chryzotyl. Oprócz tego skała płonna rudy zawiera: talk, chlorki magnezu, węglany wapnia i magnezu, krzemionkę, tlenki i wodorotlenki żelaza. Kawałki rud bez lepiezcza łatwo rozpadają się wzdłuż granic ziarn spineli chromowych. Według wielkości ziarn spineli chromowych [5], kawałkowe rudy chromowe dzielą się na:

- drobnoziarniste - 0-1,0 mm,
- ziarniste - 1-3 mm,
- gruboziarniste - > 3 mm.

Pod względem tekstury - ilości ziarn spineli chromowych w kawałku - rudy dzielę się na [2, 5, 6]:

- zwarte (>90% ziarn spineli chromowych),
- gęstopakowane (80-90% ziarn spineli chromowych),
- średniopakowane (50-80% ziarn spineli chromowych),
- luźnopakowane (< 50% ziarn spineli chromowych).

Zawartość tlenków chromu może wahać się w granicach od 61,5% w rudzie zwartej do 32,3% w rudzie luźnopakowanej [2], a krzemionki od 0,2% w rudzie zwartej do 15,4% w rudzie luźnopakowanej.

Ze względu na występujące tlenki lepiszcza [2, 5, 6], rudy podzielono na:

- rudy z krzemomagnezjowym lepiszczem,
- rudy z żelazistym lepiszczem.

Rudy krzemomagnezjowe zawierają w spoiwie wiążącym serpentyn $3(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, talk $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, chloryt $5(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ i inne minerały, ale nie zawierające wolnych tlenków żelaza.

Rudy z żelazistym spoiwem charakteryzują się natomiast zawartością dużych ilości wolnych tlenków i wodorotlenków żelaza, a wchodzący w skład serpentyn [2] również wzbogacony jest w tlenki żelaza. Najważniejszymi wskaźnikami przy ocenie jakości rudy chromowej [7, 8] są:

- zawartość tlenków chromu,
- stosunek ilości tlenku chromu do tlenków żelaza,
- ilość i jakość skały płonnej.

Do wytopu żelazochromu konieczne jest, aby stosunek $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ w rudzie był nie mniejszy niż 2,5-3,0 [2, 7, 8, 9].

2. Cel i zakres pracy

Ustalenie prawidłowej technologii procesu produkcji żelazochromu węglowego zależy w dużej mierze od znajomości fizykochemicznych własności tworzyw oraz ich zachowania się w czasie trwania procesu. W praktyce przemysłowej zaobserwowano częste zaburzenia w procesie wytwarzania żelazochromu węglowego objawiające się zmniejszonym uzyskiem chromu oraz zwiększonym zużyciem energii elektrycznej.

Zjawiska te są związane z podwyższoną zawartością MgO w rudach, ich składem mineralogicznym, budową strukturalną, rodzajem lepiszcza i kawałkowalnością.

Celem prowadzonych badań było określenia struktury i tekstury rud chromowych będących podstawowym tworzywem do produkcji żelazochromu w kraju. Badaniami objęto dwa gatunki rud chromowych: dońska (importowana z ZSRR) i albańska. Skład chemiczny wytypowanych do badań rud podano w tabeli 1. Dla obydwóch gatunków rud wykonano:

- badania mineralogiczne,
- rentgenowską identyfikację faz krystalicznych w rudach sproszkowanych,
- rentgenowską mikroanalizę spektralną.

Tabela 1

Skład chemiczny badanych rud chromowych

	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	Wilgoć	Str. praż.
	%	%	%	%	%	%	%
Dońska I	53,14	5,64	17,34	14,10	7,94	1,3	1,32
Dońska II	54,68	3,09	17,18	13,96	6,10	2,1	1,74
Dońska III	54,60	5,96	17,10	10,30	6,42	1,1	1,97
Albańska I	44,20	13,10	20,54	10,27	6,90	2,1	2,94
Albańska II	44,07	12,09	20,04	12,13	7,00	1,1	3,07

3. Metodyka i uzyskane wyniki badań

3.1. Badania mineralogiczne

Badania mineralogiczne przeprowadzono metodą mikroskopii optycznej. Do obserwacji struktury oraz mikroskopowej identyfikacji faz minerału rudnego użyto mikroskopu polaryzacyjnego typu ZETOPAN-POL firmy Reichert (Au-



Rys. 1. Fragment bardzo dużego ziarna spinelu chromowego rudy dońskiej o średnicy powyżej 8 mm, silnie zwartego. Widoczne drobniutkie spękania (czarne linie) wypełnione są częściowo wodorotlenkami żelaza. Światło odbite. Powiększenie 68 x



Rys. 2. Wąska granica dwóch ziarn spineli chromowych rudy dońskiej o dużych powierzchniach, wypełniona lepiszczem żelazistym (wodorotlenki żelaza). Światło odbite. Powiększenie 68 x

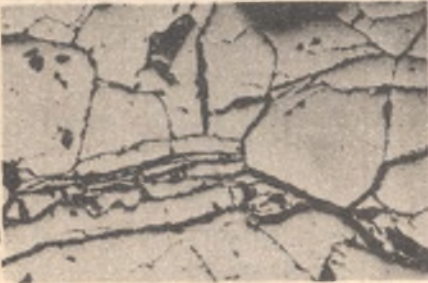
stria), stosując światło odbite. Rys. 1, 2, 3 przedstawiają obraz strukturalny badanej rudy dońskiej. Cechą charakterystyczną badanych próbek są duże, białe i nieregularne ziarna spineli chromowych typu pikotyту -

$(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Fe, Al)_2O_3$ o dużej refrakcyjności i gładkiej, delikatnie popękanej powierzchni. Średnica ziarn waha się w granicach od 5 do 8 mm. Poszczególne ziarna połączone są ze sobą cienką warstwą lepiszcza, którego główną fazą cementującą są wodorotlenki żelaza.

Grubość warstwy lepiszcza wynosi od 0,1 do 0,2 mm. Badania wyczerpanej próbki rudy dońskiej pozwoliły stwierdzić, że jest to ruda zwarta o bardzo małej porowatości. Około 90% jej składu mineralnego stanowią spinel chromowe,



Rys. 3. Granica dwóch ziarn spineli chromowych rudy dońskiej wypełniona obficie lepiszczem żelazistym. Powierzchnia ziarn przy brzegach wyraźnie spękana (czarne linie). Światło odbite. Powiększenie 68 x



Rys. 4. Duże ziarno spinelu chromowego rudy albańskiej, silnie spękanego. W szczelinach drobne ilości lepiszcza (antygoryt) Światło odbite. Powiększenie 68 x



Rys. 5. Wyraźna szeroka granica kilku drobnych ziarn spineli chromowych rudy albańskiej obficie wypełniona lepiszczem. Powierzchnia ziarn wyraźnie spękana Światło odbite. Powiększenie 68 x

pozostałość stanowią wodorotlenki żelaza występujące w skale płonnej. Rys. 4, 5, 6 przedstawiają wyniki badań mikroskopowych rudy albańskiej. Ziarna rudy tkwią w obfitej masie lepiszcza krzemowo-magnezowego (serpentyń, oliwiny), które stanowi około 20-25% składu mineralnego rudy. Mikroskopowa analiza ilościowa faz minerałów rudy wykazała, że około 75-80% składu mineralogicznego rudy stanowią spinel chromowe typu pikotyту. Spinel te występują w formie nieregularnych, silnie spękanych ziarn o średnicy od 0,2-3 mm.



Rys. 6. Bardzo duża ilość lepiszcza oddzielająca drobne ziarna spineli chromowych rudy albańskiej
Światło odbite. Powiększenie 68 x

3.2. Rentgenowska identyfikacja faz krystalicznych

Rentgenowską identyfikację faz krystalicznych w rudach sproszkowanych przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim typu JDX-JS firmy JEOL (Japonia). Badania te wykonano posługując się lampą rentgenowską Co/Fe o napięciu 40 kV i natężeniu prądu 20 mA. Próbkę obracano z prędkością kątową $2^\circ/\text{min}$. przy posuwie taśmy 20 mm/min.

Interpretacje dyfraktogramów przeprowadzono w oparciu o dane zestawione w tabelach ASTM (American Society for Testing and Materials) [10] oraz w oparciu o tabele odległości międzypłaszczyznowych [11]. W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono że dominującym minerałem dońskiej rudy chromu jest grupa spineli typu pikotytu, w skład której wchodzi:

- magnezjochromit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$,
- picrochromit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$,
- ferrochromit $\text{FeO}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$,
- chromit $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$.

Minerałem lepiszcza są wodorotlenki żelaza: hydrohematyt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ i częściowo getyt $\text{FeO}(\text{OH})$. Ujawniono również śladowe ilości minerałów grupy serpentynitu $3(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Rentgenowska identyfikacja faz krystalicznych rudy albańskiej wykazała, że podobnie jak w rudzie dońskiej dominującym minerałem jest grupa spineli typu pikotytu: magnezjochromit, picrochromit i ferrochromit.

Minerałem lepiszcza są: oliwiny (głównie forsteryt - Mg_2SiO_4), minerały grupy serpentynu (głównie antygoryt - $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), wodorotlenki żelaza ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) oraz nieznaczna ilość węglanów wapnia kalcyt - CaCO_3) i magnezu (magnezyt - MgCO_3).

3.3. Rentgenowska mikroanaliza spektralna

Rentgenowską mikroanalizę spektralną przeprowadzono za pomocą mikrosondy rentgenowskiej JXA-50A firmy JEOL (Japonia), przy napięciu $2,5 \cdot 10^3 \text{V}$ i natężeniu prądu $2 \cdot 10^{-8} \text{A}$. W wybranych mikroobszarach oznaczono rozmieszczenie powierzchniowe badanych pierwiastków chromu, żelaza, krzemu, magnezu i glinu. Dla powyższych wybranych mikroobszarów wykonano ponadto obraz elektronów odbitych - kompozycyjny, dający informację o zróżnicowaniu w składzie chemicznym, obraz elektronów odbitych - topograficzny, dający informację o odwzorowaniu powierzchni oraz obraz elektronów wtórnych - skaningowy, pokazujący ukształtowanie powierzchni. Rys. 7-15 przedstawiają wyniki badań mikroobszaru próbki rudy chromowej dońskiej przy pomocy różnych technik badawczych oraz rozkład poszczególnych pierwiastków w analizowanym obszarze. Analogiczne badania i analizy wykonano dla albańskiej rudy chromu. Wyniki badań podano na rys. 16-23.



Rys. 7. Obraz elektronów odbitych - topograficzny, dający odwzorowanie powierzchni. Ruda dońska. Powiększenie 200 x



Rys. 8. Obraz elektronów odbitych - topograficzny, dający odwzorowanie powierzchni (relief powierzchniowy). Ruda dońska. Powiększenie 1500 x



Rys. 9. Obraz elektronów wtórnych - skaningowy, dający ukształtowanie powierzchni. Ruda dońska. Powiększenie 200 x



Rys. 10. Obraz elektronów odbitych - kompozycyjny, dający informację o zróżnicowaniu w składzie chemicznym Ruda dońska. Powiększenie 1500 x



Rys. 11. Rozkład powierzchniowy chromu. Nieznaczna ilość lepiszcza zawiera również pewne śladowe ilości chromu (chromity). Ruda dońska. Powiększenie 1500 x



Rys. 12. Rozkład powierzchniowy żelaza. Widoczne pewne zawartości tego pierwiastka w masie lepiszcza świadczą o obecności w nim getytu (potwierdza to również rentgenogram i deriwatogram). Ruda dońska. Powiększenie 1500 x



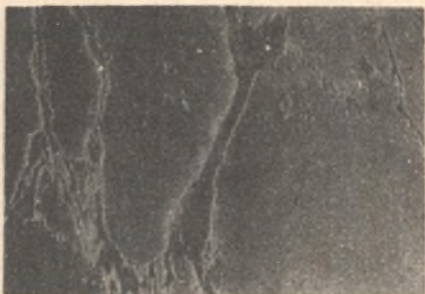
Rys. 13. Rozkład powierzchniowy magnezu. Widoczne pewne śladowe zawartości tego pierwiastka w lepiszczu świadczą o obecności antygorytu. Ruda dońska. Powiększenie 1500 x



Rys. 14. Rozkład powierzchniowy krzemu. Występujące skupienia krzemu świadczą o obecności antygorytu w masie lepiszcza. Ruda dońska. Powiększenie 1500 x



Rys. 15. Rozkład powierzchniowy aluminium. Skupienie tego pierwiastka w masie lepiszcza świadczy o występujących oliwinach Ruda dońska. Powiększenie 1500 x



Rys. 16. Obraz elektronów odbitych - topograficzny, dający odwzorowanie powierzchni. Ruda albańska. Powiększenie 200 x



Rys. 17. Obraz elektronów odbitych - topograficzny. Ruda albańska. Powiększenie 600 x



Rys. 18. Obraz elektronów wtórnych - skaningowy, obrazujący ukształtowanie powierzchni. Ruda albańska. Powiększenie 200 x



Rys. 19. Obraz elektronów wtórnych - skaningowy. Ruda albańska. Powiększenie 600 x



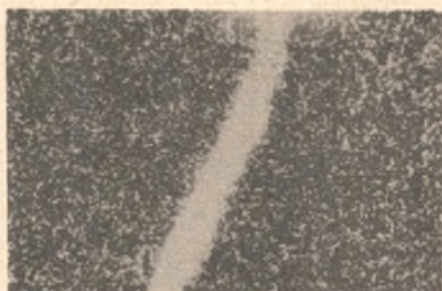
Rys. 20. Rozkład powierzchniowy chromu. Widoczna wyraźna granica dwóch ziarn spineli chromowych wypełniona lepiszczem krzemowo-magnezowym. Ruda albańska. Powiększenie 600 x



Rys. 21. Rozkład powierzchniowy żelaza. Widoczna wyraźna granica ziarn wypełniona lepiszczem, w którym zawarte są tylko śladowe ilości żelaza (hydrohematyt). Ruda albańska. Powiększenie 600 x



Rys. 22. Rozkład powierzchniowy magnezu. Wyraźne wzbogacenie w magnez w miejscu występowania lepszczu (chloriny, antygoryt). Ruda albańska. Powiększenie 600 x



Rys. 23. Rozkład powierzchniowy krzemu. Silne wzbogacenie lepszczu w krzem świadczy o występowaniu w nim w dużych ilościach serpentynu (antygoryt, chryzotyl). Ruda albańska. Powiększenie 600 x

4. Analiza uzyskanych wyników badań

Rezultaty badań przedstawione w pracy dostarczyły szeregu danych dla porównania rud chromu oraz pozwalają na opracowanie wniosków dotyczących ich przydatności i zachowania się w procesach wytwarzania żelazochromu. Badania mineralogiczne wykazały, że ruda albańska jest mniej zwarta od rudy dońskiej. Ziarna rudy są mniejsze, luźno upakowane w dużej ilości lepszczu. Lepszczu występuje również w postaci cienkich pasemek w licznych spękaniach ziarn spineli. Rentgenograficznie stwierdzono w obydwóch badanych typach rud chromowych występowanie spineli grupy pikotytu. Świadczy to o tym, że różnice w zawartości MgO, według analizy chemicznej, wynikają przede wszystkim z różnic w ilości MgO zawartego w skale płonnej (lepszczu cementującym ziarna spineli chromowych). W rudzie chromu dońskiej, która zawiera mniej MgO, stwierdzono niewielką ilość minerałów wchodzących w skład lepszczu, a zawierających MgO. Główną fazą cementującą ziarna i skupienia spineli są w niej wodorotlenki żelaza. Ruda chromu albańska zawiera natomiast w składzie fazowym lepszczu ortokrzemiany magnezu - oliwiny (forsteryt), minerały grupy serpentynu (antygoryt i chryzotyl) oraz niewielkie ilości wodorotlenków żelaza i węglanów wapnia i magnezu. Ze względu na skład fazowy skały płonnej (lepszczu), ruda dońska jest rudą z tzw. żelazistą fazą cementującą ziarna i skupienia spineli chromowych, natomiast ruda albańska - rudą z tzw. krzemowo-magnezową fazą cementującą. Badania wykazały, że rudy chromowe z żelazistą fazą cementującą są łatwiej redukcyjne niż rudy z krzemowo-magnezową fazą cementującą.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań w zakresie mineralogicznych i strukturalnych własności rud chromowych opracowano następujące wnioski:

1. Badane rudy chromowe: dońska i albańska charakteryzują się zmiennym składem chemicznym, ziarnowym oraz teksturą.
2. W obydwóch badanych typach rud chromowych stwierdzono rentgenograficznie występowanie spineli chromowych typu pikotyty. Znaczne różnice występują natomiast w składzie chemicznym oraz strukturze lepiączka cementującego ziarna rudy.
3. Ze względu na zmienny skład fazowy skały płonnej badane rudy dzielą się na:
 - rudy z żelazistą fazą cementującą - ruda dońska,
 - rudy z krzemianową fazą cementującą - ruda albańska.
4. Stwierdzono, że wykazane drogą analizy chemicznej różnice w zawartości MgO w rudach wynikają przede wszystkim z różnic MgO w lepiączku.

LITERATURA

- [1] Ryss M.A.: Proizvodstvo fierrospławow. Moskwa 1975, s. 169-234.
- [2] Chitrik G.J.: Proizvodstvo uglirodistogo fierrochroma. Moskwa 1968, s. 5-34.
- [3] Srikrishna T.L., Bhatnagar P.P.: Production of high carbon ferrochrome. NML Technical Journal 1963, nr 4, s. 17-21.
- [4] Kadarmietow Ch.N.: Szlakoobrazowanie pri wostanowlieniiji kuskowych chromowych rud. Izv. Wyssz. Uczieb. Zawied. Czernaja Miedalurgija 1975, nr 6, s. 32-36.
- [5] Kadarmietow Ch.N.: Obrazowanie uglirodistogo fierrochroma pri wostanowlieniiji kuskowych chromowych rud. Stal 1975, nr 4, s. 325-329.
- [6] Szczedrowickij J.P.: Proizvodstvo fierrospławow w zakrytych pieczach Moskwa 1975, s. 67-106.
- [7] Loska B.: Wytapiacz żelazostopów. SITPH, Katowice 1970, s. 171-221.
- [8] Jednierał F.P.: Elektromiedalurgija stali i fierrospławow. Moskwa 1974, s. 433-455.
- [9] Durrer R., Volkiert G.: Die Metallurgie der Ferrolegerungen Springer-Verlag, Berlin 1972, s. 294-364.
- [10] ASTM-Publication PD16-17: Inorganic Index to the Powder Diffraction File 1972, American Society for Testing and Materials. Philadelphia 1972.
- [11] Nedoma J.: Wekaźnikowanie rentgenogramów proszkowych substancji tetragonalnych i heksagonalnych oraz tablice odległości międzypłaszczyznowych. Katowice 1973, s. 67-387.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХРОМОВЫХ РУД ПРИМЕНЕННЫХ
В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

Р е з ю м е

В статье рассматриваются проведение исследования в области минералогических и структурных свойств хромовых руд применяемых в процессе производства хромовых сплавов. Исследовались хромовые руды: албанская и советская (донская), для которых была определена структура и текстура методом оптической микроскопии, а также рентгеновская идентификация кристаллических фаз пылевых руд и микрорентгеноспектральный анализ.

THE INVESTIGATION OF CHROMIUM ORES FOR PRODUCTION
OF CHROMIUM ALLOYS

S u m m a r y

Mineral composition of chromium ores for production of chromium alloys in Poland has been investigated. The x-ray identification of crystalline phases powdered ores has been made. The x-ray mikroanalyses of chromium ores have been performed.