

Remigiusz SOSNOWSKI

Stefan PODBIOŁ

Instytut Metalurgii

Politechnika Śląska

BADANIA NAD KINETYKĄ REDUKCJI RUD CHROMOWYCH

Streszczenie. Wykonano kompleksowe badania nad kinetyką redukcji rud chromowych stosowanych w procesach wytwarzania stopów chromowych. W tym celu przeprowadzono analizę podstawowych własności mineralogicznych tych rud, wykonano rentgenowską identyfikację faz krystalicznych rud sproszkowanych i rentgenowską mikroanalizę spektralną analizowanych rud chromowych. Badania redukcyjności rud chromowych przeprowadzono na deriwatografie i w piecu laboratoryjnym typu Tamman. Określono stopień i szybkość redukcji tych rud redukowanymi reduktorem stałym. Wykonano również termiczną analizę różnicową badanych rud chromowych. Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz w zakresie technologicznych, fizykochemicznych, mineralogicznych i strukturalnych własności rud chromowych sformułowano odpowiednie wnioski.

1. WSTĘP

Ważnym elementem rozwoju produkcji żelazostopów jest wprowadzenie nowoczesnych procesów technologicznych, gwarantujących osiągnięcie wysokich uzysków pierwiastków zasadniczych, dużej wydajności pracy, niskiego zużycia energii elektrycznej oraz wysokich wskaźników jakościowych produktów końcowych. Aktualna struktura zapotrzebowania na stopy chromowe w Polsce wykazuje przewagę zużycia żelazochromu niskowęglowego - 60%, średniowęglowego ($\leq 4\%$ C) - 35%, a żelazochromu wysokowęglowego ($> 4\%$ C) - około 5% [1]. Z wymienionych asortymentów żelazochrom wysokowęglowy odznacza się najprostszym procesem produkcyjnym i najniższymi kosztami wytwarzania.

Opracowanie nowoczesnych technologii produkcji stali odpornych na korozję przez świeżenie ciekłej stali tlenem w próżni (proces VOD) lub konwertorze argonowo-tlenowym (proces AOD) [1], stwarza możliwość szerokiego zastosowania żelazochromu wysokowęglowego do ich produkcji. Na całym świecie produkcja żelazochromu wysokowęglowego wyraźnie wzrasta. We Włoszech w roku 1970 produkcja żelazochromu węglowego (do 8% C) wynosiła 22 tys. ton - tj. 36% ogółu [2] stopów chromowych. W USA [2] średnio na 1 tonę stali zużywa się około 1,6 kg chromu. Udział węglowego żelazochromu spośród wykorzystywanych w USA stopów chromowych wynosił w 1974 roku około 55%, a w roku bieżącym wzrośnie do około 65%. W Japonii analogiczne wskaź-

niki są jeszcze wyższe. W roku 1970 udział żelazochromu węglowego wynosił 64%, w roku 1972 - 70% [2], a w roku 1974 - 76%. W Polsce planuje się również wzrost produkcji tego stopu, którego zużycie wyniesie w roku 1985 około 3 kg/t stali. Produkcja żelazochromu węglowego i żelazokrzemochromu do roku 1985 wzrośnie do 72 500 ton rocznie, co stanowić będzie ponad 14% ogólnej produkcji żelazostopów [3].

Ustalenie prawidłowej technologii procesu produkcji żelazochromu węglowego zależy w dużej mierze od znajomości fizykochemicznych własności tworzyw wyjściowych - rud chromowych i reduktora oraz ich zachowania się w czasie trwania procesu. Jedną z podstawowych własności rud chromowych jest ich redukcyjność. W hutach żelazostopów obserwuje się często zaburzenia w procesie wytwarzania żelazochromu węglowego, objawiające się zwiększonym zużyciem energii elektrycznej i zmniejszonym uzyskiem chromu przy stosowaniu rud chromowych z podwyższoną zawartością MgO. Przypuszczalnie jest to związane z różnym stopniem redukcji tych rud w zależności od ich składu mineralogicznego, budowy strukturalnej, rodzaju lepszczka i kawałkowości.

2. CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem prowadzonych badań było określenie w warunkach laboratoryjnych redukcyjności rud chromowych - radzieckiej (dońska) i albańskiej - stosowanych w namiarze wsadowym do produkcji żelazochromu węglowego i przerobczego, produkowanego w hucie "Łaziska". Zakres prac obejmował:

- badania mineralogiczne i strukturalne rud chromowych,
- wykonanie termicznej analizy różnicowej rud chromowych,
- określenie redukcyjności tych rud w zależności od temperatury i czasu redukcji.

3. METODYKA I UZYSKANE WYNIKI BADAŃ

Badania mineralogiczne i strukturalne rud chromowych przeprowadzono metodą mikroskopii optycznej i uzupełniono rentgenowską identyfikacją faz krystalicznych minerałów rudnych, rentgenowską mikroanalizą spektralną oraz termiczną analizą różnicową. Do obserwacji struktury oraz mikroskopowej identyfikacji faz minerału rudnego używano mikroskopu polaryzacyjnego typu ZETOPAN-POL firmy Reichert (Austria). Rentgenowską identyfikację faz krystalicznych minerałów rudnych przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim typu JDX-7S firmy JEOL (Japonia). Rentgenowską analizę spektralną wykonano za pomocą mikros sondy rentgenowskiej typu JXA-50A firmy JEOL. Termiczną analizę różnicową oraz określenie redukcyjności rud w zależności od temperatury wykonano dla uśrednionych próbek rudy chromowej na urząd-

dzeniu deriwatograf typu OD-102 firmy MOM-Budapeszt. Badania kinetyki redukcji rud chromowych prowadzono w piecu oporowym typu TAMMAN.

Badania mineralogiczne i strukturalne rud chromowych - dońskiej i albańskiej - wykazały, że dominującym minerałem obu rud jest grupa spineli chromowych typu pikotyту o wzorze ogólnym: $(Mg, Fe) \cdot O (Cr, Fe, Al)_2O_3$. Do grupy tej zalicza się: magnezjochromit - $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Fe)_2O_3$, pic-rochromit - $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$, ferrochromit - $FeO \cdot (Al, Cr)_2O_3$ i chromit - $(Cr, Fe)_2O_3$. Minerale te s raczej ich mieszanina występują w ziarnach obu rud chromowych (analiza na dyfraktometrze rentgenowskim). Mineralem lepszczą, jak wykazała analiza rentgenowska są: w dońskiej rudzie chromu - wodorotlenek żelaza, głównie hydrohematyt i częściowo getyt (analiza termoróżnicowa i mikroanaliza rentgenowska), w albańskiej rudzie chromu - oliwiny, głównie forsteryt (Mg_2SiO_4), minerały grupy serpentynu, głównie antygoryt $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$, wodorotlenki żelaza, głównie hydrohematyt $Fe_2O_3 \cdot 1/2 H_2O$ i nieznaczne ilości węglanów wapnia (kalcyt $CaCO_3$) i magnezu (magnezyt $MgCO_3$). Na podstawie rentgenowskiej mikroanalizy spektralnej w wybranych mikroobszarach oznaczono ponadto rozmieszczenie podstawowych pierwiastków, jak: chrom, żelazo, magnez, krzem i aluminium, które pozwoliło jednoznacznie określić rodzaj lepszczą danej rudy.

Badania redukcyjności rud chromowych - dońskiej i albańskiej - za pomocą reduktora stałego przeprowadzono na deriwatografie w temperaturze 1773 K, ustalając ciężar próbki rudy na 0,6 g oraz w piecu Tammana w zakresie temperatur od 1673 K, 1773 K i 1873 K przy ciężarze próbki 60 g. Próby przeprowadzono w atmosferze obojętnej, którą zapewniał oczyszczony argon doprowadzony do komory pieca w sposób ciągły. Jako reduktor zastosowano w obu przypadkach grafit o zawartości węgla 98,5% C. Ilość dodawanego reduktora ustaleno z wyliczeń stechiometrycznych, stosując ponadto około 30% nadatku. Czas trwania próby wynosił $1,2 \cdot 10^4$ s dla próbki badanej na deriwatografie oraz odpowiednio $0,36 \cdot 10^4$ s, $0,72 \cdot 10^4$ s, $1,08 \cdot 10^4$ s i $1,44 \cdot 10^4$ s dla próbek redukowanych w piecu Tammana. Stopień redukcji tlenków żelaza i chromu, zawartych w rudach chromowych, obliczono ze wzoru:

$$R_{Cr, Fe} = \frac{O'_2}{O_2} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

O'_2 - ilość tlenu odebrana w czasie redukcji [g]

O_2 - ilość tlenu związanego z żelazem i chromem w próbce przed redukcją [g].

Uzyskane w trakcie badań stopnie redukcji wynosiły odpowiednio (próby na deriwatografie): dla rudy chromu dońskiej - ok. 94%, dla rudy chromu albańskiej - ok. 90%.

Natomiast z prób przeprowadzonych na piecu Tammana wynika jednoznacznie, że ze wzrostem temperatury i czasu trwania procesu redukcji, stopień redukcji wyraźnie wzrasta. Stwierdzono, że dońska ruda chromu posiada jednak wyraźnie większą szybkość i większy stopień redukcji od albańskiej rudy chromu (rys. 1-6). Stwierdzono również, że albańska ruda chromu silnie się spieka i daje po redukcji obfitą ilość żużla, co związane jest ze zwiększoną ilością MgO i SiO_2 , zawartych w skale płonnej (lepiszczu) tej rudy, które nie redukują się lecz stapiają, tworząc fazę żużlową.

4. Dyskusja wyników

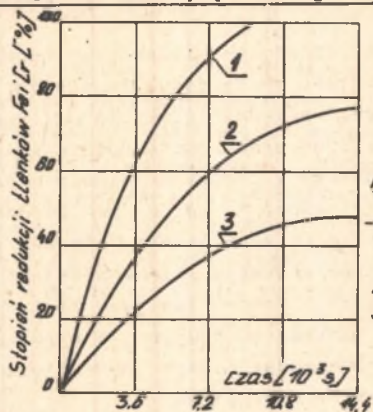
Podczas badań redukcyjności rud chromu - dońskiej i albańskiej - prowadzono równoległe badania rentgenograficzne składu fazowego oraz badania mineralogiczne i strukturalne tych rud. Znajomość składu fazowego tych rud jest niezbędna przy ocenie ich redukcyjności. Jak wiadomo, podstawowymi składnikami rud chromowych są spinel chromowy. Są to izomorficzne mieszaniny chromitów żelaza i magnezu, magnetytu i spinelu zwyczajnego. Na podstawie badań syntetycznych spineli chromowych wykazano, że stopień redukcji poszczególnych spineli jest różny. Najłatwiej redukują się spinel zawierające żelazo, najtrudniej - magnez.

Ponieważ skład chemiczny spineli chromowych może być zmienny dla rud z różnych złóż, wpływa to na redukcyjność rudy i jej zachowanie się w procesie przetapiania w piecach przemysłowych. Również skład fazowy skały płonnej wpływa na redukcyjność rud chromu.

Z przeprowadzonych badań redukcyjności rud - dońskiej i albańskiej w temperaturach 1673 K, 1773 K i 1873 K wynika, że ze wzrostem zawartości MgO w rudach ich redukcyjność wyraźnie zmniejsza się. Dla rudy dońskiej o zawartości ok. 14-17% MgO stopień i szybkość redukcji są znacznie wyższe, aniżeli dla rudy albańskiej zawierającej ok. 18-21% MgO .

Przedstawione w formie graficznej wyniki badań (rys. 1-6) świadczą o tym, że stopień i szybkość redukcji żelaza i chromu z rudy dońskiej są znacznie wyższe od stopnia i szybkości redukcji rudy albańskiej redukowanej w tych samych warunkach procesu redukcji. Uzyskane wyniki potwierdzają słuszność badań prowadzonych w pracy [4], w której stwierdzono, że dońska ruda chromu jest rudą z tzw. żelazistą fazą cementującą ziarna i skupienia spineli chromowych (są to głównie wodorotlenki żelaza oraz w niewielkiej ilości serpentyn wchodzące w skład lepiszcza), natomiast albańska ruda chromu jest rudą z tzw. krzemowo-magnezjową fazą cementującą (w skład fazowy lepiszcza wchodzi: ortokrzemiany magnezu oliwiny (forsteryt), minerały grupy serpentynu (antygoryt i chryzotyl) oraz niewielkie ilości wodorotlenków żelaza i węglanów wapnia i magnezu).

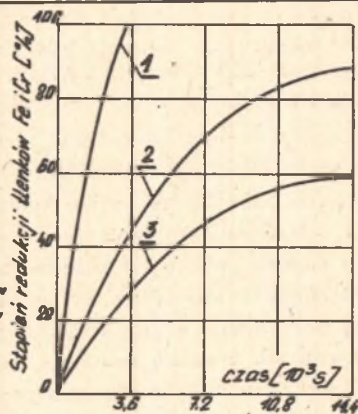
Jak wykazały badania, rudy chromowe z żelazistą fazą cementującą są łatwiej redukcyjne niż rudy z krzemowo-magnezjową fazą cementującą. Bar-



Temp.
1873K

Wielkość
frakcji:

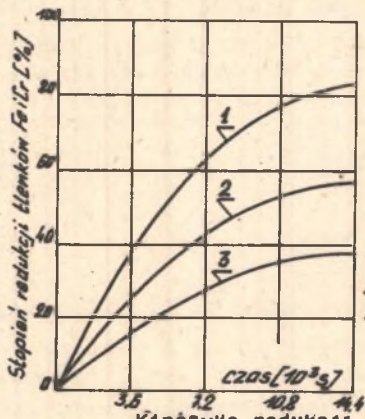
- 1 - <math> < 0,001m </math>
- 2 - $0,001 - 0,008m$
- 3 - $0,008 - 0,020m$



Kinetyka redukcji tlenków Fe i Cr z rud chromu

Rys. 1. Ruda albańska

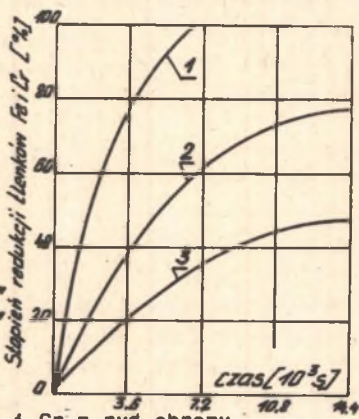
Rys. 2. Ruda dońska



Temp.
1773K

Wielkość
frakcji:

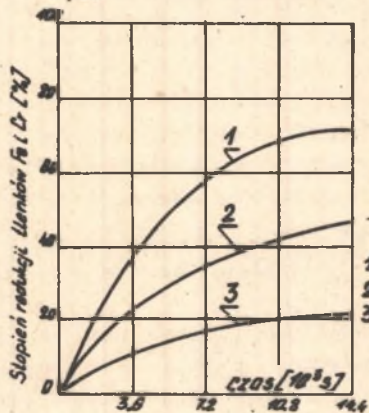
- 1 - <math> < 0,001m </math>
- 2 - $0,001 - 0,008m$
- 3 - $0,008 - 0,020m$



Kinetyka redukcji tlenków Fe i Cr z rud chromu

Rys. 3. Ruda albańska

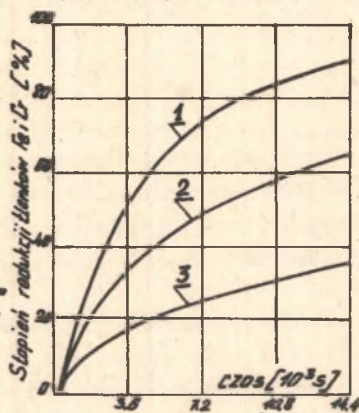
Rys. 4. Ruda dońska



Temp.
1873K

Wielkość
frakcji:

- 1 - <math> < 0,001m </math>
- 2 - $0,001 - 0,008m$
- 3 - $0,008 - 0,020m$



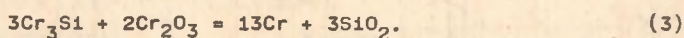
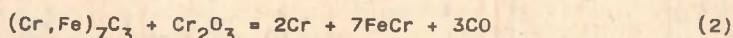
Kinetyka redukcji tlenków Fe i Cr z rud chromu

Rys. 5. Ruda albańska

Rys. 6. Ruda dońska

dzo dużą szybkość redukcji rud chromowych z lepiszczem żelazistym tłumaczy się obecnością w nim wolnych tlenków żelaza, które redukują się już w niskich temperaturach do żelaza metalicznego. Następnie redukują się tlenki żelaza i chromu ze spineli chromowych. Zredukowane kropki żelaza z lepiszcza rozpuszczają zredukowane kropelki żelaza i chromu ze spineli chromowych, co pozwala im łatwo opuszczać strefę redukcji. W rudach chromowych z krzemowo-magnezjowym lepiszczem (albańska) tlenki żelaza nie występują w postaci wolnej w lepiszczu, dlatego też redukcja tlenków żelaza i chromu zaczyna się tylko ze spineli chromowych. Proces ten jest związany z dużą przebudową sieci krystalograficznej minerałów rudnych. W wysokich temperaturach procesu redukcji lepiszcze krzemianowe ulega roztopieniu, tworząc ciekłą fazę żużlową o zmiennym składzie chemicznym.

Albańska ruda chromu należy do rud tworzących tzw. warstwę rudną w wannie pieca. Właściwość rudy chromowej do tworzenia w wannie pieca rudnej warstwy nad powierzchnią ciekłego metalu jest niezmiernie ważna w procesie wytapiania węglowego żelazochromu, ponieważ warstwa ta stwarza dogodne warunki do rafinacji wpływających kropeł tworzącego się stopu od krzemu i węgla.



Zdolność do tworzenia rudnej warstwy zależy głównie od budowy krystalograficznej rudy i składu mineralogicznego wiążącej skały płonnej. Albańska ruda chromu należy do rud tworzących ciekłą warstwę rudną. Warstwa rudna rozciąga się nad granicę podziału żużel-metal, czemu sprzyja gęstość rudy. Aby obniżyć zawartość węgla w stopie do około 6,5% warstwa rudna winna mieć grubość około 0,4 m.

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań w zakresie oceny technologicznych i fizykochemicznych własności rud chromowych ustalono co następuje:

1. Badane rudy chromowe - dońska i albańska - charakteryzują się zmiennym składem chemicznym i ziarnowym. Różnice te występują głównie w fazie lepiszcza.

2. Z przeprowadzonych badań wynika, że dońska ruda chromu jest rudą z tzw. żelazistą fazą cementującą ziarna i skupienia spineli chromowych, natomiast albańska ruda chromu jest rudą z tzw. krzemowo-magnezjową fazą cementującą.

3. Badania kinetyki redukcji tych rud wykazały, że ruda chromowa - dońska posiada wyższy stopień i szybkość redukcji od rudy chromu albańskiej zredukowanej w tych samych warunkach procesu.

4. Na redukowalność rud chromowych duży wpływ wywiera zawartość MgO i FeO w lepiszczu. Ze wzrostem zawartości MgO redukowalność rud maleje, a ze wzrostem FeO - wzrasta.

5. Albańska ruda chromu należy do rud tworzących tzw. warstwę rudną w wannie pieca, która stwarza dogodne warunki do rafinacji tworzącego się stopu FeCr od krzemu i węgla.

LITERATURA

- [1] Poryziak R., Görtler E.: Rozwój struktury asortymentowej zapotrzebowania na żelazochrom. Problemy Projektowe 1976, nr 1, ss. 20-23.
- [2] Szczedrowickij Ja.S.: Proizvodstvo fierrosplawow w zakrytych pieczach. Moskwa 1975, ss. 67-106.
- [3] Poryziak R.: Problemy rozwoju hutnictwa żelazostopów w PRL. Problemy Projektowe 1970, nr 8, ss. 244-250.
- [4] Sosnowski R., Podbiół S.: Badania mineralogiczne rud chromu stosowanych do wytapiania żelazochromu. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej seria Hutnictwo z. 14, 1978, ss. 3-13.

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД КИНЕТИКОЙ РЕДУКЦИИ ХРОМИТОВЫХ РУД

Резюме

Было произведено комплексное исследование над кинетикой редукции хромитовых руд применяемых в процессах производства хромитовых сплавов. С этой целью проведено анализ основных минералогических свойств этих руд. Исследовалась рентгеновская идентификация кристаллических фаз порошкообразных руд и рентгеновский спектральный микроанализ анализированных хромитовых руд. Редукционности исследования хромитовых руд произведено на дериватографе и в лабораторной печи типа Тамман. Определено степень и скорость редукции этих руд редуцированных постоянным редуктором. Проведено тоже термический разностный анализ исследуемых хромитовых руд. На основе произведённых исследований и анализа в области технологических, физикохимических, минералогических и структурных свойств хромитовых руд сформулированы соответствующие выводы.

THE RESEARCH ON CHROMIUM ORES REDUCTION KINETICS

S u m m a r y

The complex research into chromium ores reduction kinetics has been performed, focusing the attention on the ores utilized in the processes of chromium alloys production. Hence, the analysis of the basic properties (mineralogic) of these ores was performed, as well as the X-ray microanalysis (spectrum) of the chromium ores, and the X-ray identification of crystalline phases of the powdered ores. The reductivity tests of chromium ores were performed using a derivatograph and the laboratory furnace, Taman type. The rate and speed of reduction have been determined, in the respect of the ores reduced using the solid reducer. Also, the differential analysis of chromium ores was performed. Basing on these analyses and investigations pertinent to the technological, physical-chemical, mineralogical, and structural properties of the examined chromium ores, the appropriate conclusions were formulated.