

Рошин Антон Васильевич

**МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНОГО
КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ВКРАПЛЕННЫХ ХРОМОВЫХ РУД**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре пирометаллургических процессов Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент
Мальков Н.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Рябухин А.Г.,
кандидат технических наук
Ракитин Д.И.

Ведущая организация – Институт металлургии УрО РАН
(г. Екатеринбург).

Защита диссертации состоится 19 июня 2002 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, конференц-зал (ауд. 244).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Ваш отзыв в одном экземпляре, заверенном печатью, просим выслать по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ. Ученый совет. Тел. (3512) 399–123, факс (3512) 399–744.

Автореферат разослан «18» мая 2002 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Гельчинский Б.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Восстановительные взаимодействия в твердой фазе относятся к числу наиболее распространенных и наиболее сложных металлургических процессов. Закономерный переход отечественной металлургии на переработку все более бедных и комплексных руд, в частности вкрапленных хромовых, требует новых технологических решений, основанных на четком представлении механизма восстановления металлов из оксидов. Принято считать, что благодаря трудам отечественных ученых А.А.Байкова, И.А.Соколова, М.А.Павлова, В.И.Архарова, С.Т.Ростовцева, Г.И.Чуфарова, П.В.Гельда, Д.М.Чижикова и др., обосновавшим несколько вариантов механизма восстановления, которые удовлетворительно описывают большинство существующих технологий восстановления металлов из руд, эти процессы достаточно изучены.

Однако механизм восстановления вкрапленных руд не укладывается в рамки признанных теорий, поскольку рудные зерна не могут непосредственно реагировать с восстановителем, в частности твердым углеродом, вследствие наличия изолирующей прослойки нерудного вещества. Попытки обосновать диффузионный механизм восстановления (окисления) путем диффузии атомов восстановителя или атомов кислорода через изолирующую прослойку предпринимались в 20-50 годы Г.Тамманом, К.Вагнером, В.Шоттки, Г.Хевеши, Дж.А.Хедвалом, В.Яндером, Дж. Андерсоном, Дж.О.Эдстрёмом, Ф.Д.Ричардсоном и др. В результате К.Вагнером и В.Шоттки разработана теория разупорядочения кристаллической решетки, использование которой позволяет достаточно удовлетворительно описать процессы окисления. Однако распространить полученные для процессов окисления закономерности к восстановлению оксидов не удалось, так как в большинстве случаев процессы восстановления протекают много быстрее процессов окисления и быстрее, чем это следовало бы в соответствии со значениями коэффициентов диффузии в твердых телах.

Анализ оригинальных и обзорных работ показывает, что большинство исследователей разделяет выдвинутую еще в 1875 году Л. Грюнером двухстадийную схему так называемого прямого восстановления. Кинетические несоответствия восстановления твердым углеродом при этом объясняют участием промежуточной газовой фазы — монооксида углерода, образующегося при окислении углерода и восстанавливающего металл из оксида. В тех же случаях, когда восстановление невозможно объяснить участием CO , роль газообразного реагента отводят "возбужденным" молекулам CO_2^* или различного рода газовым радикалам (C_3O_2^+ , C_2O^+ , CO^+ , C^+ — C_5^+ и C_2O^- , C_3O_2^- , C^- и т.п.), углеводородам ($\text{CH}_4\text{газ}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{газ}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{газ}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{газ}$, $\text{C}_2\text{газ}$, $\text{H}_2\text{газ}$ и др.), образованию и последующему разложению промежуточных оксидов углерода, например "недоокси" C_3O_2 , переносящих углерод восстановителя на поверхность оксида, парам восстанавливаемых оксидов или парам образующихся в результате их диссоциации низших оксидов, которые переносят восстанавливаемый компонент на поверхность твердого восстановителя, где развивается прямое восстановление.

Однако применение и двухстадийной схемы в принципе не объясняет механизм восстановления вкрапленных руд и механизм кристаллохимических превращений в восстанавливаемом оксиде сплошных руд, поскольку при наличии (или образовании в результате восстановления) на поверхности твердого оксида изолирующей фазы превращение решетки оксида в решетку металла не может происходить без удаления кислорода из оксида через вмещающую фазу.

Цель работы. Экспериментально исследовать и теоретически обосновать механизм твердофазного восстановления вкрапленных хромовых руд углеродом. Для этого представляется необходимым:

1. разработать методику проведения экспериментов, позволяющую гарантировать восстановление именно твердым углеродом. Сравнить процесс твердофазного восстановления твердым углеродом, твердым металлическим восстановителем и монооксидом углерода;

2. исследовать влияние особенностей состава и строения уральских вкрапленных хромовых руд на процесс твердофазного восстановления;

3. определить кинетическую температуру начала восстановления металлов из вкрапленных зерен хромшпинелида. Выявить связь температуры начала восстановления с изменением электрической проводимости шихты;

4. исследовать характер изменения электропроводности руд и индивидуальных оксидов при нагреве. Изучить влияние примесей и условий восстановления на температуру появления и энергию активации электрической проводимости оксидов;

5. на основании результатов собственных экспериментов и обобщения имеющихся литературных данных сформулировать и обосновать механизм твердофазного карботермического восстановления металлов из вкрапленных хромовых руд;

6. определить кинетические особенности протекания восстановительных и окислительных процессов.

Научная новизна. Научную новизну представляют совокупность собственных экспериментальных результатов и теоретическое обобщение известных литературных данных.

Экспериментально установлено:

- в условиях эксперимента (1300°C) карботермическое восстановление однозначно осуществляется по твердофазному механизму *твердый хромшпинелид – твердый углерод – твердый металл*;

- зоны протекания твердофазных реакций окисления восстановителя и восстановления металлов пространственно разделены и изолированы вмещающей фазой;

- вмещающая фаза (пустая порода) принимает участие в процессе восстановления, играя роль кислородопроницаемой мембраны;

- восстановление металлов из сложного шпинельного раствора [феррихромпикотита ($Mg, Fe)O \cdot (Cr, Fe, Al)_2O_3$]] осуществляется без предшествующего распада его на индивидуальные оксиды;

- на начальной стадии в металлическую фазу быстрее переходят избыточное относительно хромита $(Mg, Fe)O \cdot Cr_2O_3$ железо и примесные металлы (Ag, Ni, Co, V, Ti и др.) феррихромпикотита, состав шпинелида приближается к более устойчивому хромиту, после чего восстановление железа и хрома происходит со скоростью, пропорциональной их содержанию в хромите;

- восстановление металлов сопровождается выделением из хромшпинелида магнезиальной шлаковой фазы $(Mg, Fe)O$ и магнопикотита (шпинели) $MgO \cdot Al_2O_3$;

- восстановительное взаимодействие сопровождается развитыми процессами рекристаллизации и залечивания дефектов структуры хромшпинелида и вмещающей фазы. В тех же условиях без восстановления процессы массопереноса протекают несоизмеримо медленнее;

- температура начала восстановления совпадает с температурой превращения руды из диэлектрика в полупроводник. Она четко фиксируется по резкому (на несколько порядков) падению электрического сопротивления образца;

- на температуру появления проводимости оксидов влияет наличие примесных катионов и окислительный потенциал среды. Примесные катионы более низкой валентности понижают, а более высокой – повышают температуру появления проводимости. Уменьшение парциального давления кислорода понижает температуру появления проводимости;

- закономерности восстановления хромовых руд подтверждаются результатами экспериментов с рудами других металлов и индивидуальными оксидами, образующими вмещающую фазу.

Теоретическое обобщение собственных результатов и литературных данных показало:

- при нагреве в восстановительных условиях в кристаллической решетке оксидов происходит анионное разупорядочение, в результате которого оксид-диэлектрик превращается в полупроводник с анионно-электронной проводимостью. Примесные катионы более низкой валентности способствуют разрыхлению анионной подрешетки, снижению температуры появления проводимости и температуры начала восстановления. Катионы более высокой валентности уплотняют анионную подрешетку, повышают температуру появления проводимости и начала восстановления;

- руда в процессе восстановления превращается в высокотемпературный концентрационный (по кислороду) гальванический элемент, в котором рудные зерна играют роль среды с высоким химическим потенциалом кислорода, восстановитель – среды с низким его потенциалом, а прослойка вмещающей фазы – анионпроницаемой мембраны;

- диффузия кислорода при восстановлении происходит под действием разности химического потенциала в насыщенной вакансиями анионной подрешетке и осуществляется со скоростью, на несколько порядков превышающей скорость диффузии в оксидах при обычных условиях;

- температура появления проводимости и температура начала восстановления соответствуют температуре Тамманна – температуре перехода поверхно-

стной диффузии в объемную. Это обусловлено тем, что в основе диффузии и анионно-электронной проводимости лежат одни и те же элементарные акты движения анионов, а восстановление с заметной скоростью возможно при условии высокой подвижности кислорода;

- выделение металлической фазы происходит в результате слияния анионных вакансий и дефектных электронов в местах стока вакансий. При анионно-электронной проводимости оксида скорость восстановления определяется скоростью поступления вакансий. Коэффициент диффузии вакансий на несколько порядков больше коэффициента диффузии кислорода;

- принципиальное отличие процессов восстановления и окисления заключается в том, что восстановление лимитируется скоростью подвода анионных вакансий в разупорядоченной анионной подрешетке, а окисление требует перемещения кислорода в уплотненной (с избыточным числом анионов) анионной подрешетке, когда оксиды проявляют катионно-дырочную полупроводниковую проводимость.

Практическая значимость. Результаты экспериментального исследования и теоретического обобщения могут быть использованы для совершенствования технологических процессов подготовки рудного сырья, в частности для его пирометаллургического обогащения, и корректировки технологии получения металлов и сплавов в руднотермических печах.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на 6 международных конференциях: «Уральская металлургия на рубеже тысячелетий» (Челябинск, 1999 г.), «От булата до современных материалов» (Златоуст, 1999 г.), «Производство стали в XXI веке. Прогноз, процессы, технологии, экология» (Киев, 2000 г.), «Автоматизированный печной агрегат – основа энергосберегающих технологий металлургии XXI века» (Москва, 2000 г.), «I Международная конференция “Металлургия и образование”» (Екатеринбург, 2000 г.), «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2001 г.); Второй межвузовской научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы металлургии» (Екатеринбург, 2000 г.); областной научно-практической конференции «Развитие профессионального образования на пороге III тысячелетия» (Челябинск, 2000 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 7 статей, 8 тезисов докладов.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы (92 наименования). Работа изложена на 146 страницах, включая 46 рисунков, 7 таблиц и 20 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объект и задачи исследования

Хром получают в основном в виде феррохрома путем совместного карботермического восстановления железа и хрома из хромовых руд. Природные хромовые руды представляют собой сложные комплексные оксидные соедине-

ния – хромшпинелиды, в которых, помимо катионов Cr^{3+} , присутствуют катионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} .

Важнейшими месторождениями хромитов, имеющими основное промышленное значение для России, являются месторождения Кемпирсайского массива (Северный Казахстан) и Сарановское (Средний Урал) месторождение. В силу того, что кемпирсайские руды наиболее богаты и легкодоступны, они в течение долгого времени являлись основными для производства сплавов хрома. Однако в связи с отходом этих месторождений после распада СССР под юрисдикцию Казахстана возникли проблемы с поставкой кемпирсайских руд на ферросплавные заводы России. Поэтому вынужденный переход отечественной ферросплавной промышленности на переработку уральских хромовых руд требует пересмотра существующих технологий производства хромосодержащих ферросплавов. Это обусловлено более низким содержанием хрома и низким коэффициентом качества (отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$), а также особенностями минерального состава уральских руд. В отличие от сплошных и густовкрапленных использовавшихся ранее кемпирсайских руд уральские хромовые руды в большинстве относятся к типу вкрапленных. В исходном состоянии они состоят из зёрен феррихромпикотита $(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}\cdot(\text{Cr},\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3$, разделенных прослойками нерудных минералов – хлоритом $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, минералами группы серпентина-хлорита $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ – $(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ или группы серпентина $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$.

В целом уральские руды более «старые», в них произошли значительные изменения рудной и нерудной составляющих. В отличие от кемпирсайских они имеют большое количество трещин и пор, содержат значительное количество воды, в том числе химически связанной в нерудной составляющей. Особенности строения уральских хромовых руд описываются разновидностями структур дробления, наложенными на первично-магматические структуры. Сплошные хромовые имеют облик трещиноватых (дробленных) агрегатов хромшпинелида, в которых трещины не всегда заполнены нерудными минералами. В процессе метаморфизма хромшпинелида хромовых руд образовались метаморфогенные хромшпинелид и хлорит. Для метаморфогенных структур характерна тонкозернистость хромшпинелида в тесном прорастании с метаморфогенным хлоритом. Доля метаморфогенного хромшпинелида в рудах составляет от 15...20% до 100%.

Особенности химического и минерального составов, а также структуры уральских руд требуют соответствующей корректировки технологии восстановления. Вместе с тем, анализ литературных данных показывает, что в настоящее время не существует не только теории восстановления комплексных вкрапленных оксидов, каковыми являются хромшпинелиды уральских руд, но и вообще единой точки зрения на механизм карботермического твердофазного восстановления.

Восстановление металлов из уральских вкрапленных хромовых руд не может быть описано ни одной из принятых схем. Поскольку рудные зерна этих руд заключены в оболочку нерудной фазы, они не могут непосредственно контактировать с восстановителем (твердым или газообразным) или переходить в

газовую фазу в результате испарения или диссоциации. Таким образом, восстановление железа и хрома из вкрапленных зерен хромшпинелида не вписывается ни в одну из существующих схем карботермического восстановления. Кроме того, все признанные схемы твердофазного восстановления оставляют вне поля зрения механизм кристаллохимических превращений решетки оксида в решетку металла, которые невозможны без диффузии кислорода через прослойки нерудной фазы или продукты восстановления.

2. Экспериментальное исследование механизма твердофазного восстановления

Для исследования отобраны образцы хромовых руд, отличающихся друг от друга количеством и составом пустой породы, вмещающей рудные зерна. Отобранные куски (по одному от каждой руды) разделили на несколько образцов. По одному образцу от каждого куска подвергли петрографическому и минераграфическому исследованиям в исходном состоянии, а остальные – восстановительному нагреву. Сравнительные эксперименты по твердофазному восстановлению проводили одновременно на шести образцах от двух типов руд, сравнивая восстановление их монооксидом углерода, твердыми углеродом или кремнием. Для этого в три корундовых тигля, поставленных один на другой, поместили по два образца (по одному от двух кусков разной руды). В одном тигле образцы засыпали графитом, во втором – порошком ферросилиция марки ФС75, а в третьем образцы ничем не засыпали. Эксперименты вели в герметизированной печи Тамманна. Печь нагревали до температуры 1300°C и выдерживали в течение 30, 180 или 420 минут. Температуру внутри тиглей контролировали термопарой ВР5/20. После выдержки печь отключали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры, после чего установку разгерметизировали, тигли извлекали, образцы разрезали пополам и шлифовали по плоскости разреза. Полученные аншлифы изучали методами минераграфии в отраженном свете и методом петрографии в иммерсионных препаратах. Качественный и количественный анализ металлических выделений и частично восстановленных зерен хромшпинелида проводили на микрорентгеноспектральном анализаторе JEOL Superprobe 733.

Даже после выдержки в течение 420 мин не обнаружено никаких следов взаимодействия рудных зерен с монооксидом углерода, хотя чётко проявилась трансформация нерудной фазы (рис.1, *а* и *б*). Рудные зерна практически не изменились: сохранились их очертания, отражательная способность и характер вторичных изменений. В нерудном компоненте произошло обезвоживание и частичная раскристаллизация серпентина. В то же время в образцах, контактировавших с твёрдыми восстановителями даже в течение 30 мин, произошли существенные изменения рудных зерен и значительно более глубокие изменения нерудной фазы (рис.1, *в* и *г*). Нерудная фаза из аморфной волокнистой превратилась в «пластичную» хорошо полируемую стекловидную массу, прекрасно взаимодействующую с рудными зёрнами («смачивающую» зерна). В тонких межзёрнных промежутках нерудное вещество раскристаллизовалось в кордиерит $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, энстатит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и стекло. Образцы имели ярко выраженное зональное строение: в центральной части проб рудный минерал из-

менее, чем у поверхности. Преобразования в рудном минерале наблюдались в основном по границам с нерудным веществом. Границы этих составляющих по сравнению с исходным состоянием утратили свою отдельность, трещиноватость. Они стали гладкими, хорошо полируемыми. В рудных зёрнах появились продукты восстановления – металлические частицы и вюститоподобная фаза (Fe,Mg)O.

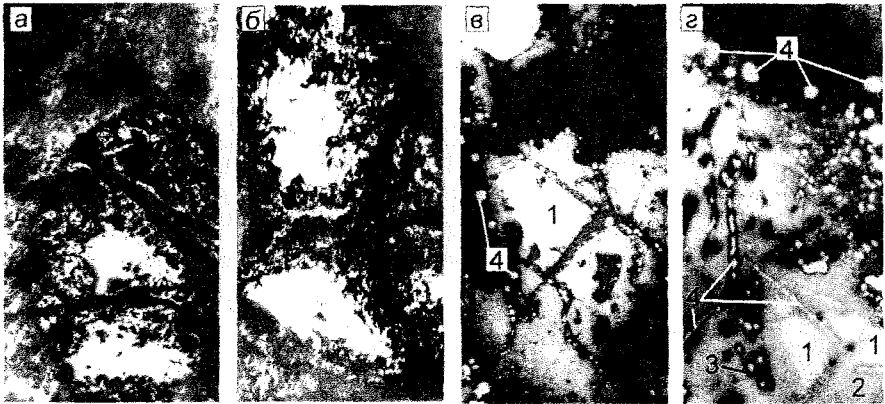


Рис.1. Изменения в структуре руды при нагреве до 1300°C и выдержке в течение 30 мин, х420: исходная структура (а), в атмосфере СО (б), в контакте с твердыми восстановителями (в и г): 1 – область мало измененного зерна (светлое), 2 – преобразованная область шпинелида (серое), 3 – выделения фазы (Fe, Mg)O (темное), 4 – металл (белое)

Увеличение продолжительности выдержки до 420 мин усилило преобразования. Куски руды утратили зональное строение. Количество нерудной фазы сильно увеличилось: у поверхности зёрен крупные выделения фазы занимают более значительную площадь; по направлению к центру куса выделения становятся более мелкими и разрозненными. Новые выделения нерудной светло-серой вюститной фазы включают в себя металлические частицы разных размеров. Пространственно новые выделения металла и нерудной фазы приурочены к плоскостям спайности и другим дефектам кристалла хромшпинелида. Меняется и состав хромшпинелида, о чём свидетельствует изменение окраски зёрен в иммерсионных препаратах: зёрна хромшпинелида светлеют, из тёмно-бурых становятся красновато-бурыми, в тонких слоях желтовато-бурыми, проявляются бесцветные прожилки, пятна. В нерудном веществе выявляются изометричные кристаллы шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$, энстатита $(Mg,Fe)O \cdot SiO_2$ или оливина, отличающегося от энстатита соотношением компонентов, вмещающая фаза – стекло.

Судя по изменению оптических свойств хромшпинелида, восстановление металлов начинается с восстановления трехвалентного железа и возвращения к стехиометрии ($MeO/Me_2O_3 = 1$) шпинели. Состав и характер шлаковых выделений внутри кристаллов хромшпинелида, а также сопоставление частично восстановленных образцов с образцами исходной руды позволяют сделать заключение о том, что восстановление части металлов вызывает распад сложного шпинельного раствора. При этом из зерен шпинелида выделяются ставшие из-

быточными оксиды, образованные катионами Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} . Происходит обогащение шпинели хромом и железом и постепенное превращение сложного хромшпинелида $(Mg, Fe, Ni, Co)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$ в хромит $(Mg, Fe)O \cdot Cr_2O_3$ или хромпикотит $(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$. Следует также подчеркнуть, что ни в составе шпинелида, ни в составе силикатной фазы не обнаружено следов присутствия двухвалентных ионов хрома. Это свидетельствует о том, что при восстановлении в условиях эксперимента трехвалентный хром сразу переходит в металлическое состояние (рис.2).

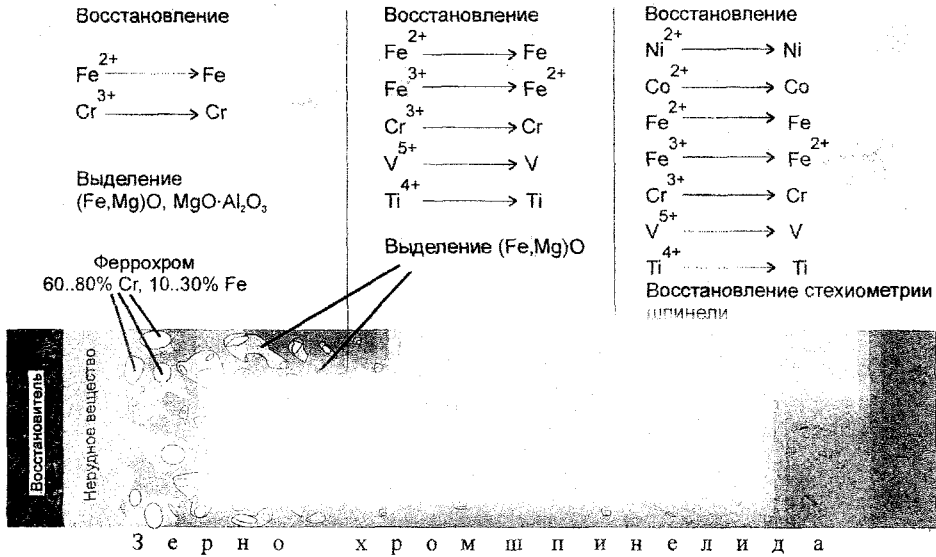


Рис. 2. Последовательность превращений при восстановлении шпинелида

Учитывая, что восстановление хромшпинелида происходило не только на поверхности кусков руды, но и в глубине кусков, где зерна хромшпинелида заключены в нерудную оболочку и не могли непосредственно взаимодействовать с восстановителем, следует сделать вывод, что восстановление металлов в рудных зернах происходило через оболочку вмещающей фазы. Это заставляет рассматривать нерудную фазу в качестве активного участника процесса восстановления металлов из вкрапленных рудных зерен. Поскольку оксиды металлов образуют кристаллы ионного типа с плотнейшей упаковкой анионов кислорода, то движение кислорода можно контролировать по изменению проводимости образцов. В связи с этим необходимо изучить высокотемпературную электропроводность хромовых руд.

3. Высокотемпературная электропроводность и температура начала восстановления хромовых руд

При проведении этой серии исследований ставилась задача выяснить, при какой температуре происходит превращение руды в проводник тока и как это

связано с условиями восстановления. Кроме того, учитывая, что в рамках данной работы важно установить, связано ли появление электрической проводимости с началом процесса твердофазного восстановления, исследовали изменение электропроводности образцов из шихты производства низкоуглеродистого феррохрома. Состав шихты выбирали, исходя из сложившейся практики производства низкоуглеродистого феррохрома, а шихту прессовали в виде таблеток диаметром 18 мм высотой 25 мм.

Измерение электрического сопротивления образцов проводили двухэлектродным методом по схеме «вольтметр-амперметр». Для уменьшения переноса зарядов через образцы, возможного массопереноса заряженных частиц или протекания химических реакций под действием тока амперметр заменили вторым вольтметром и калиброванным сопротивлением, ограничивающим протекание в цепи тока. Силу тока рассчитывали по показаниям этого вольтметра и значению калиброванного сопротивления. Токоподвод к исследуемому образцу осуществляли сверху через молибденовый стержень диаметром 13 мм массой 230 г, снизу – через молибденовый стержень и графитовую подставку. С выхода усилителя через стандартное (калиброванное) сопротивление и токоподводы сигнал поступал на исследуемый образец.

По величине падения напряжения на калиброванном сопротивлении определяли ток, протекающий через образец. По величинам тока и падения напряжения на образце определяли сопротивление образца. Температуру образца измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20. В качестве вторичного прибора для измерения температуры использовали потенциометр ПП-63. Измеренные значения температуры, напряжения на ячейке и калиброванном сопротивлении переносили в математический пакет MathCad, с помощью которого проводили обработку данных.

Для изучения влияния компонентов шихты на температуру появления проводимости руд методику определения сопротивления образцов несколько усложнили. Сначала производили измерение электропроводности образцов руды в виде параллелепипедов 15х15х20мм в процессе нагрева по описанной методике. Затем такие же образцы из этого же куска руды нагревали в контакте с графитом или известью и также контролировали изменение сопротивления в процессе нагрева. Для этого в реакционной ячейке образец руды на 3/4 высоты засыпали порошком графита или порошком извести.

Эксперименты подтвердили предположение о появлении электрической проводимости руды при нагреве (рис. 3). В контакте с компонентами шихты – восстановителем и известью – температура появления проводимости заметно снижается. Результаты рентгеноструктурного и химического анализов таблеток из шихты производства феррохрома после экспериментов показали, что в процессе нагрева произошло практически полное твердофазное восстановление металла руды. Специально поставленными экспериментами подтверждено влияние извести и восстановителя на температуру появления электропроводности руды. При этом обнаружилось неоднозначное влияние извести на эту характеристику. Установлено, что известь снижает температуру начала проводимости вкрапленной руды, несколько повышает эту температуру у густовкрап-

ленной и однозначно увеличивает – у сплошной руды. Контакт руды с восстановителем способствует снижению температуры появления проводимости.

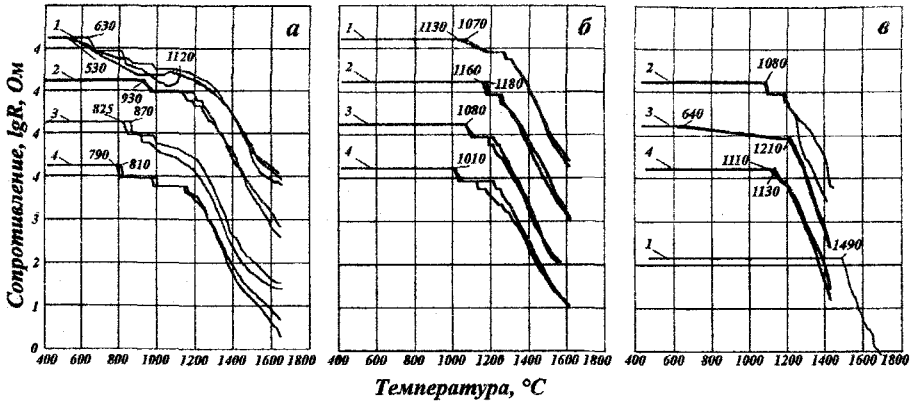


Рис. 3. Изменение электропроводности при нагреве сплошных (а) и вкрапленных (б) хромовых руд Актjубинского, вкрапленных руд Верхне-Уфалейского (в) месторождений: 1 – чистая руда, 2 – в контакте с известью, 3 – с углеродом, 4 – известью и углеродом

4. Высокотемпературная электропроводность руд других металлов и компонентов нерудной фазы

С целью проверки полученных для хромовых руд результатов исследовали электропроводность руд других типов и компонентов пустой породы. Для этого изучили изменение электрического сопротивления ряда железных руд (сидеритовой, титаномагнетитовой и ильменитовой), а также марганцевой руды. Поскольку в состав нерудной фазы (вмещающей породы) руд входят оксиды кремния, алюминия и магния, а также оксиды восстанавливаемых металлов, то с целью определения температуры появления высокотемпературной электропроводности у нерудных компонентов проведены эксперименты с оксидами алюминия, кремния и магния в виде плавленого и шликерного корунда, природного кварцита, прозрачного кварца и плавленной магнезии соответственно, а также оксида кальция, широко используемого в виде извести в качестве флюса. Учитывая, что оксиды кальция и магния получают разложением соответствующих природных карбонатов, исследовали также изменение электрического сопротивления образцов кальцита (CaCO_3), известняка (CaCO_3), магнезита (MgCO_3) и доломита ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$).

Результаты экспериментов с рудами других металлов подтвердили результаты, полученные в экспериментах с хромовой рудой. Они свидетельствуют о том, что условием восстановления металлов из руд является появление в рудах высокотемпературной проводимости. Подтверждено также однозначное снижение температуры появления электропроводности в образцах руды при их контакте с восстановителем. В то же время подтвердилось и неоднозначное влияние извести – если у вкрапленных руд четко выявляется снижение температуры появления проводимости в контакте с известью, то у сплошных массив-

ных руд под влиянием извести температура появления проводимости повышается.

Исследование электрической проводимости руд, а также проводимости индивидуальных оксидов и смесей оксидов, входящих в состав «пустой» породы руд, полностью подтверждает результаты и выводы, полученные при исследовании высокотемпературной проводимости хромовых руд. В частности они показали, что все оксиды, включая индивидуальные чистые оксиды, которые при нормальных условиях являются ярко выраженными диэлектриками (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и CaO), при нагревании до определенной для каждого оксида температуры приобретают способность проводить электрический ток.

Влияние примесей и восстановителя на температуру Таммана (T_T), появления проводимости ($T_{пл}$) и энергию активации проводимости (E)

№	Материал	Оксид	$T_{пл}$	$T_{пл}$	$T_{пл}/T_{пл}$	$T_T/T_{пл}$	E , Дж/моль
1	Прозрачный кварц	SiO_2	1610	1993	0,81	0,8	313220
2	Пр. кварц + известь		1531		0,77		355620
3	Пр. кварц + графит		1606		0,81		373030
4	Пр. кварц + известь + графит		1430		0,72		236940
5	Пр. кварц + корунд		1534		0,77		299570
6	Кварцит		1572		0,79		352990
7	Кварцит + известь		1515		0,76		292176
8	Кварцит + графит		1517		0,76		322340
9	Кварцит + известь + графит		1431		0,72		261380
10	Кварцит + корунд		1478		0,74		299030
11	Корунд	Al_2O_3	1587	2320	0,68	0,6..	383390
12	Корунд + известь		1453		0,63		304930
13	Корунд + графит		1502		0,65		321280
14	Корунд + известь + графит		1406		0,61		238520
15	Корунд + кварцит		1600		0,69		393500
16	Магнезит	MgO	1542	3073	0,51	0,52..	370730
17	Магнезия (плав.)		1578		0,51		396240
18	Кальцит	CaO	1586	2860	0,55	..0,60	300000
19	Известняк		1491		0,52		305290
20	Доломит		CaO MgO		1494		2860 (CaO)

Важно отметить, что температура появления проводимости чистых оксидов практически точно соответствует температуре Тамманна (T_T) – температуре перехода от преимущественно поверхностной к объемной диффузии. Согласно Тамманну, она (T_T) составляет $(0,52...0,6)T_{пл}$ (по шкале Кельвина) для большинства оксидов и $0,6...0,8T_{пл}$ – для соединений, склонных к комплексообразованию. Как следует из данных, приведенных в табл., температура появления проводимости у оксидов CaO и MgO составляет $(0,51...0,55)T_{пл}$, у кремнезема, являющегося комплексообразующим оксидом, – $(0,72...0,81)T_{пл}$, у корунда, также склонного к комплексообразованию, но в меньшей степени по сравнению с кремнеземом – $(0,61...0,69)T_{пл}$. Из этого следует заключить об идентичности температуры появления проводимости и температуры Тамманна – температуры

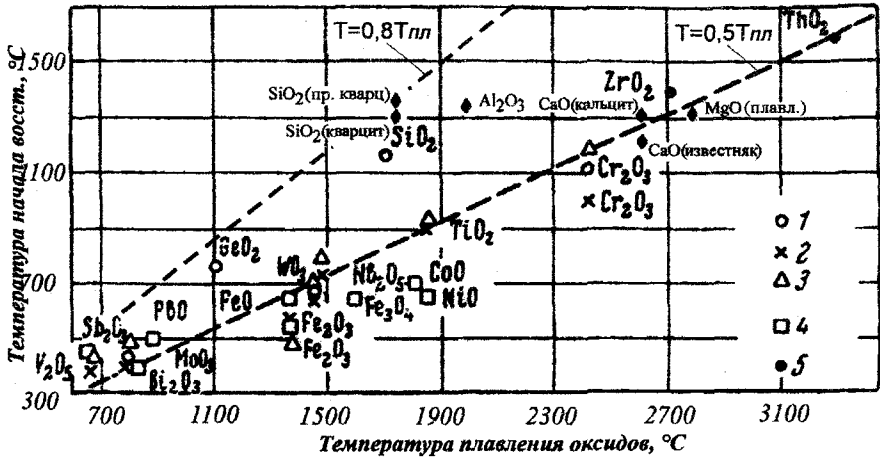


Рис. 4. Зависимость кинетической температуры начала восстановления оксидов ($T_{нв}$) углеродом от температуры их плавления (1-5 – данные разных авторов, \diamond – наши данные по температуре появления проводимости)

появления объемной диффузии. Из приведенных в табл. данных следует, что чем чище оксид, тем более точно соблюдается соответствие температуры появления проводимости указанной Тамманом температуре появления объемной диффузии. Кроме того, чем чище оксид, тем выше температура появления проводимости и больше энергия активации. Примесные катионы более низкой валентности уменьшают значения этих параметров, а более высокой – увеличивают. Контакт с восстановителем снижает $T_{пл}$ и энергию активации.

На рис. 4, заимствованном из работы¹, проведены линии, соответствующие $T_{нв} = 0,52$ и $0,8 T_{пл}$. Как видно, экспериментально найденная разными авторами температура начала карботермического восстановления действительно соответствует $0,52 T_{пл}$, т.е. температуре Тамманна. Выше этой линии располагаются лишь значения температуры начала восстановления оксидов кремния и циркония, склонных к комплексообразованию, для которых коэффициент связи между температурой Тамманна и температурой плавления составляет $0,6 \dots 0,8$. При этом следует обратить внимание, что чем больше склонность оксида к комплексообразованию, тем далее отстоит его фигуративная точка от линии $T_{нв} = 0,52 T_{пл}$.

5. Механизм твердофазного восстановления вкрапленных руд

5.1. Изменения в кристаллической решетке оксидов при нагреве в восстановительной среде

Основной структурный мотив в симметрии кристаллической решетки оксидов образует упаковка более крупных ионов – анионов кислорода. Большин-

¹ Исследование взаимодействия окислов тугоплавких металлов с углеродом / В.П.Елютин, Ю.А.Павлов, В.П.Поляков, С.Б.Шеболдаев. //Физическая химия окислов: Сборник – М.: Наука, 1971. – С.66–76.

ство оксидов металлов представляют собой плотнейшие упаковки анионов кислорода, пустоты (тетраэдрические и октаэдрические поры) в которых заняты менее крупными катионами металла. Элементарная ячейка шпинели, в том числе хромшпинелидов, состоит из восьми элементарных ГЦК-ячеек анионов кислорода, так как только в восьми ячейках реализуется весь набор расположения разноименных катионов. Поэтому элементарная ячейка шпинели содержит 32 аниона кислорода, 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические поры, из которых заполнено катионами всего 8 тетраэдрических и 16 октаэдрических пор. В нормальной шпинели в тетраэдрических порах расположены ионы Me^{2+} , а в октаэдрических – Me^{3+} . Обмен местами двух- и трехзарядных катионов в результате теплового движения вызывает превращение нормальной шпинели в обращенную и сопровождается изменением параметров кристаллической решетки и некоторых физических характеристик – электропроводности, магнитных свойств, твердости.

В использовавшихся в наших экспериментах хромшпинелидах по данным рентгеноструктурного анализа шпинель была представлена феррихромпикотитом $(Mg,Fe)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$, в состав шпинелида в ощутимых количествах входили еще Ni, Co, Ti и V, а в виде следов – Ag и Zn. Таким образом, использовавшийся в работе хромшпинелид представляет собой сложный шпинельный раствор одно-, двух-, трех-, четырех- и пятизарядных катионов. Учитывая сложный характер шпинельного раствора хромовой руды, следует допустить возможность поливариантного расположения катионов в порах плотноупакованной анионной подрешетки шпинелида и возможность обмена местами между различными катионами при изменении внешних условий. Экспоненциальный характер зависимости электропроводности от $1/T$ в изученном температурном интервале отражает изменение с температурой термодинамически равновесной концентрации вакансий. В данном случае речь может идти только об анионных вакансиях, поскольку катионных вакансий (незанятых тетраэдрических и октаэдрических пустот, в которые могут переходить катионы) в решетке шпинелей, тем более такого сложного состава, достаточно много при любой температуре. Образование анионных вакансий вызвано, как минимум, тремя причинами: тепловым движением составляющих решетку ионов; уменьшением парциального давления кислорода в газовой фазе и присутствием примесных катионов более низкой валентности.

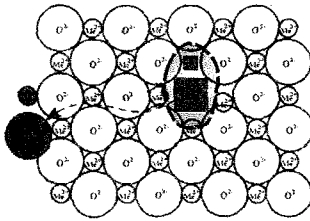
Изменение количества дефектов под влиянием изменившихся параметров системы детально исследовали в 30-е годы XX века К.Вагнер и В.Шоттки. Они классифицировали эти дефекты как термодинамическое «разупорядочение», т.е. как обратимый процесс, находящийся в термодинамическом равновесии, которое соответствует обычным параметрам – давлению, температуре и составу окружающей твердое тело атмосфере. Образование устойчивых дефектов кристаллической решетки под влиянием примесных катионов Г.Хевеши еще в 20-е годы XX века определил как «разрыхление» кристаллической решетки. Поэтому образование анионных вакансий под влиянием примесных катионов с меньшей валентностью следует классифицировать именно как разрыхление кристаллической решетки. Исходя из условия электронейтральности, примес-

0301233

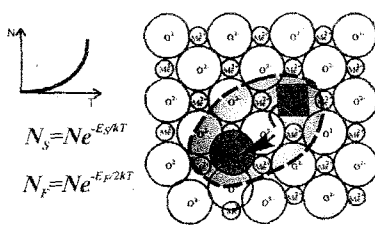
ные катионы более высокой валентности требуют эквивалентного количества дополнительных анионов, находящихся в междоузлиях, т.е. уплотняют анионную подрешетку (рис. 5).

Тепловые дефекты

а) Дефекты по Шоттки



б) Дефекты по Френкелю

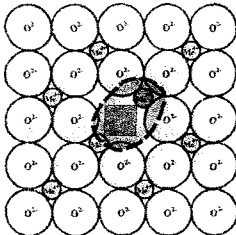


$$N_s = N e^{-E_s/RT}$$

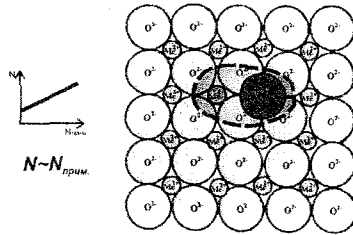
$$N_f = N e^{-E_f/2KT}$$

Примесные дефекты

в) Катион более низкой валентности



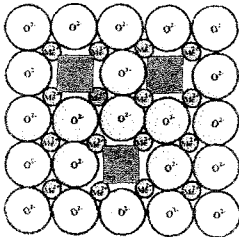
г) Катион более высокой валентности



$$N - N_{\text{прим}}$$

Восстановительное разрыхление

$$P_{O_2} < P_{O_2}^{\ominus}$$



Окислительное уплотнение

$$P_{O_2} > P_{O_2}^{\ominus}$$

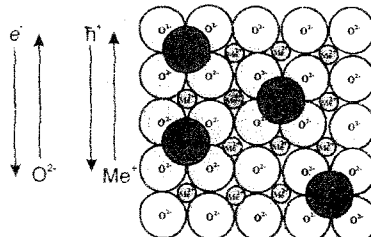


Рис. 5. Разупорядочение и разрыхление кристаллической структуры ионных кристаллов

Таким образом, появление электропроводности в ионных кристаллах оксидов при нагреве, экспоненциальный характер зависимости электропроводности от обратного значения температуры, влияние на температуру появления проводимости валентности примесных катионов, а также парциального давления кислорода позволяют рассматривать высокотемпературную электропроводность как результат «разрыхления» анионной подрешетки примесными ионами и «разупорядочения» ее в результате изменения параметров системы (температуры и давления кислорода). Результаты экспериментов свидетельст-

вуют о том, что основной вклад в появление электропроводности исследованных объектов внесло изменение температуры, но и влияние примесных ионов и парциального давления кислорода также весьма существенно. Результатом разупорядочения и разрыхления анионной подрешетки является многократное увеличение подвижности² анионов и превращение оксидов в проводник электрического тока. Восстановительное разупорядочение ведет, кроме того, к появлению «лишних» (дефектных) электронов. Дефектные электроны могут быть захвачены анионными вакансиями с образованием малоподвижных ассоциатов – центров окрашивания или (при наличии катионов, способных изменить валентность) переходить от одного катиона к другому. В последнем случае в оксиде возникает электронная компонента проводимости. В шпинелях, содержащих набор разновалентных катионов, в том числе способных иметь различную валентность, возникает смешанная анионно-электронная проводимость.

5.2. Превращение вкрапленных хромовых руд в высокотемпературный гальванический элемент

Смешанная проводимость возникает и в прослойках силикатной фазы, также содержащей сложный набор катионов. Это превращает силикат вмещающей породы в твердый электролит с высокой долей анионной проводимости. В экспериментах при твердофазном восстановлении этот твердый электролит разделял восстановитель и зерно хромшпинелида, т.е. область с низким парциальным давлением кислорода и область с высоким его давлением. При этом на поверхностях контакта с восстановителем и шпинелидом силикатная фаза находится в равновесии с этими фазами. Таким образом, при твердофазном восстановлении возникает система, состоящая из двух областей с разным парциальным давлением кислорода, которые разделены мембраной с высокой анионной проводимостью.

Наличие смешанной проводимости уменьшает подвижность анионов под действием поля, но не препятствует, а способствует подвижности анионов как возможности совершать тепловое движение и перемещаться в поле градиента концентрации. Это следует, в частности, из сравнения опыта работы высокотемпературных концентрационных по кислороду гальванических ячеек – топливных элементов, зондов по определению активности кислорода в металлических расплавах, а также ячеек для электрохимического (мембранного) раскисления металлических расплавов. Кусок руды в этих условиях можно рассматривать как совокупность рудных зерен, в которых кислород имеет высокий химический потенциал, и силикатную нерудную массу, проявляющую свойства твердоэлектролитной анионно-электронной проводящей мембраны. Эта система находится в контакте с восстановителем, поддерживающим низкий химический потенциал кислорода.

Восстановитель, изымающий анионы кислорода из руды (хромшпинелида или вмещающей силикатной прослойки) на поверхности контакта с рудой и связывая их по реакции $B + O^{2-} \rightarrow BO + 2e^- + \square$, играет роль анода, который

² Подвижность: 1 – способность перемещаться, 2 – скорость дрейфа в электрическом поле при $\Delta U = 1В/см$

непрерывно генерирует анионные вакансии и свободные электроны. Если это происходит при достаточно высокой температуре, когда энергия колебательно-го движения ионов ($3/2 kT$) соизмерима с энергией активации диффузии в расчете на 1 ион кислорода, то образующиеся анионные вакансии посредством классических элементарных актов диффузии рассеиваются в кристаллической решетке оксида. Их место на поверхности оксида займут анионы кислорода из подповерхностных слоев, а на месте переместившихся анионов возникнут новые вакансии. Этот обмен местами между вакансиями и анионами создает два встречных потока: анионов кислорода из глубины решетки оксидов к поверхности их контакта с восстановителем и встречного потока анионных вакансий. В результате в термически разрыхленной кристаллической решетке возникает направленное движение (дрейф) анионов из области с высоким химическим потенциалом кислорода (зерен шпинелида) в область с его низким химическим потенциалом – к месту взаимодействия оксида с восстановителем (рис.6).

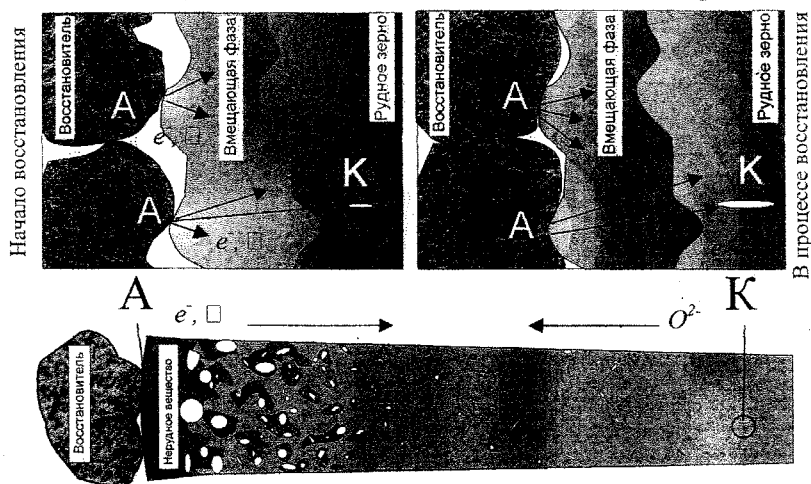


Рис. 6. Схема электрохимических процессов при восстановлении вкрапленных руд

Поскольку анионы являются носителями зарядов, то их направленное движение может вызвать появление разности электрических потенциалов, которая могла бы уравновесить разность химических потенциалов и остановить направленный поток анионов. Однако этого не происходит вследствие встречного движения электронов под действием разности электрических потенциалов. В силу смешанного характера проводимости анионные вакансии и дефектные электроны независимо друг от друга и быстро (в $10^3 \dots 10^5$ раз быстрее анионов) распространяются в глубину куска руды к местам стока, в которых имеются благоприятные условия для выделения металла в самостоятельную фазу. Зародыши металлической фазы в образующемся высокотемпературном гальваническом элементе играют роль катода. Там происходит слияние вакансий и электронов по реакции $Me^{2+} + 2e^- + \square \rightarrow Me$. Работа такого гальванического эле-

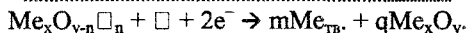
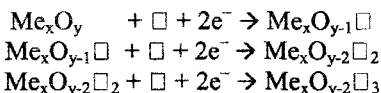
мента продолжается до тех пор, пока в системе не установятся равные химические потенциалы кислорода по всему объему.

5.3. Кристаллохимические превращения при твердофазном восстановлении

При температуре восстановления, превышающей температуру Тамманна, образующиеся у поверхности вакансии под действием градиента химического потенциала рассеиваются в объеме оксида, выравнивая поверхностную и объемную концентрации. Во время дрейфа анионных вакансий по кристаллической решетке в местах, где на пути их распространения имеются препятствия (границы зерен, плоскости спайности, дислокации, примесные атомы и т.п.), в результате уменьшения подвижности вакансий происходит их накопление. Выход блуждающих в объеме оксида вакансий к дефектам кристаллической решетки и их слияние с дефектами способствуют растворению (залечиванию) дефектов и развитию процесса рекристаллизации зерен оксида. Эти процессы в наших экспериментах отчетливо проявляются при восстановлении вкрапленных хромовых руд твердыми восстановителями – кремнием и углеродом, когда интенсивно протекают процессы залечивания дефектов и перекристаллизации зерен хромшпинелида и вмещающей сложной по составу силикатной фазы. При той же температуре и в тех же условиях, но без контакта с твердыми восстановителями эти процессы развития не получили.

Вследствие высокой подвижности вакансий и их непрерывного образования в результате химического взаимодействия руды с восстановителем пересыщенный (относительно состояния температурного равновесия) раствор вакансий в анионной подрешетке становится неустойчивым. В случае смеси разных оксидов, как это имеет место при восстановлении вкрапленных хромовых руд, распад раствора вакансий происходит в решетке того оксида, в котором связи анионов с катионами слабее. В наших экспериментах таким оксидом был хромшпинелид. Поэтому анионные вакансии проходили через силикатную вмещающую породу и стекали к дефектам кристаллической решетки хромовой шпинели, где анионы кислорода слабее связаны с катионами. В зонах накопления вакансий скапливаются и примесные катионы, имеющиеся в решетке шпинелида, поскольку их совместное существование (и перемещение) предпочтительнее. Слияние вакансий ведет к образованию в анионной подрешетке «фазы пустоты», в которой находятся катионы катионной подрешетки. Под действием возникающего при этом электрического потенциала в эту зону дрейфуют и дефектные электроны. На начальной стадии формирования зародыша новой фазы анионные вакансии и электроны образуют ассоциаты – центры окрашивания. В дальнейшем электроны захватываются катионами, между которыми возникает металлическая связь, а центры окрашивания превращаются в металлический зародыш.

Таким образом, восстановление металлов из оксида можно представить как последовательность превращений *анионная вакансия (центр окрашивания) → дивакансия → тривакансия → ... → вакансионные кластеры → металлический зародыш*:



Разрушение шпинельного раствора начинается с выделения металлического сплава, в котором преобладают железо и примесные металлы. Восстановление на начальном этапе трехвалентного железа, обладающего наиболее высоким сродством к электрону, хорошо прослеживается по изменению цвета хромшпинелида вокруг металлических центров в проходящем свете. При этом на начальном этапе металлическая фаза в виде тонких пластинок, игл, цепочек явно ориентирована по кристаллографическим направлениям решетки шпинелида.

Такая форма и ориентация частиц новой фазы обусловлена тем, что в отличие от образования зародыша в газовой или жидкой среде при формировании зародыша в твердом теле возникают упругие напряжения. При этом изменение энергии Гиббса определяется выражением $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_E$, где ΔG_E (изменение энергии упругих напряжений при появлении зародыша) на начальном этапе роста когерентного зародыша имеет большую величину и увеличивается с его ростом. После отрыва решетки зародыша от решетки материнской фазы ΔG_E резко уменьшается. Поэтому на начальном этапе росту новой фазы препятствует, главным образом, большое значение ΔG_E , зародыши стремятся уменьшить энергию упругих напряжений и приобретают форму игл, пластин, а их выделения приурочены к дефектам кристаллической решетки материнской фазы. После нарушения когерентности $\Delta G_E \ll \Delta G_S$, дальнейшему росту зародышей препятствует преимущественно межфазная энергия, поэтому по мере роста пластинчатые и иглообразные выделения новой фазы, уменьшая площадь поверхности, дробятся и приобретают сферическую форму. По мере дальнейшего развития процесса восстановления из осветленных вокруг металлических частиц участков шпинелида начинается выделение новой высокомагнетической оксидной фазы, а в металлических частицах быстро увеличивается содержание хрома. При этом дробящиеся на мелкие блоки зерна шпинелида быстро уменьшаются в размерах, а количество шлаковой фазы увеличивается.

Выделение шлаковой фазы свидетельствует, на наш взгляд, об окончании в данном локальном объеме процесса восстановления избыточных и примесных металлов и о начале восстановления собственно хромита — $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или хромпикотита $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$. При этом железо и хром восстанавливаются со скоростью, пропорциональной их содержанию в этих наиболее устойчивых соединениях, а состав металла приближается к составу феррохрома, определяемому содержанием железа и хрома в руде. Увеличение размеров и количества металлической фазы вызывает ее коагуляцию, укрупнившиеся частицы теряют сферическую форму и приобретают типичный вид корольков металла. На заключительной стадии восстановления в шлаковой фазе появляются ново-

образования наиболее устойчивой магнезиальной шпинели $(Mg)O \cdot (Al)_2O_3$, а шлак растворяется в силикатном растворе нерудного компонента.

Таким образом, процесс восстановления металлов принципиально отличается от окисления. Это отличие заключается, прежде всего, в том, что при восстановлении анионная подрешетка оксидной фазы насыщена вакансиями, а при окислении содержит избыточные (междоузельные) анионы кислорода. Поэтому диффузия кислорода при восстановлении осуществляется в «рыхлой» анионной подрешетке, а скорость диффузии анионов на несколько порядков (примерно в 10^6 раз) превышает скорость диффузии катионов и, естественно, скорость диффузии кислорода в плотной решетке, когда оксиды вследствие окислительного потенциала проявляют катионно-дырочную полупроводниковую проводимость. Более того, скорость восстановления определяется не скоростью диффузии кислорода, а скоростью диффузии кислородных вакансий, которая еще на несколько порядков (не менее чем в 10^3 раз) превышает скорость диффузии кислорода в «разрыхленной» решетке.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. К вкрапленным рудам, в которых зерна рудного компонента заключены в оболочку нерудного материала, неприменима ни одна из принятых схем механизма карботермического восстановления, поскольку рудные зерна изолированы от взаимодействия с восстановителем оболочкой вмещающей фазы. Кроме того, ни одна из принятых схем не описывает кристаллохимические превращения решетки оксида в решетку металла при твердофазном восстановлении.

2. Предложен и реализован сравнительный метод одновременного параллельного твердофазного восстановления образцов хромитовой руды разными восстановителями – твердым углеродом, твердым кремнием и газообразным монооксидом углерода. Установлено, что в условиях эксперимента (температура 1300°C) восстановление вкрапленной хромитовой руды углеродом однозначно происходит по твердофазному механизму (твердый оксид – твердый восстановитель – твердый металл).

3. Твердофазное восстановление углеродом и кремнием протекает по принципиально одинаковому механизму. При этом выделение восстановленных металлов происходит не только в местах контакта восстановителя с зернами хромитов, но и на поверхности и внутри вкрапленных зерен хромшпинелида. Таким образом, зона выделения восстановленных металлов удалена от восстановителя и отделена от него стекловидной нерудной фазой, выступающей в качестве фильтра, пропускающего ионы кислорода из хромшпинелида к точкам контакта восстановителя с рудой.

4. Хром и железо хромшпинелида восстанавливаются без распада шпинели на индивидуальные оксиды, т.е. как из химического соединения. При этом на начальном этапе быстрее восстанавливается железо, а также примесные никель, кобальт, ванадий и титан, а на завершающем – хром. Состав шпинелида при этом меняется от сложного шпинельного раствора на основе феррихромпи-

катита $(\text{Fe, Mg, Ni, Co...})\text{O} \cdot (\text{Cr, Fe, Al})_2\text{O}_3$ до более устойчивого хромпикотита $(\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$.

5. Восстановление металлов сопровождается рекристаллизацией рудных зерен, «залечиванием» дефектов (трещин, пор) хромшпинелида и нерудной прослойки. В образцах, выдержанных одновременно и в аналогичных условиях, но в атмосфере CO без контакта с твердым восстановителем, явления рекристаллизации протекали несоизмеримо медленнее.

6. Предложен простой и надежный метод определения температуры появления электропроводности руд и неметаллических материалов в процессе нагрева. Установлено, что хромовые руды при низкой температуре являются диэлектриками и обладают высоким электрическим сопротивлением. При нагреве до некоторой температуры, значение которой определяется главным образом текстурой руды и составом вмещающей нерудной фазы, существенного изменения электропроводности не наблюдается. Однако при дальнейшем нагреве происходит резкое (в десятки тысяч раз) уменьшение электрического сопротивления руды.

7. Температура появления проводимости руды в составе шихты производства феррохрома ниже по сравнению с температурой появления проводимости руды как индивидуального вещества. Появление электрической проводимости в образцах из шихты сопровождается твердофазным восстановлением металлов. Состав фаз, образовавшихся в процессе твердофазного восстановления, свидетельствует о практически полном завершении восстановления рудного компонента.

8. Исследовано влияние восстановителя и флюса (CaO) на температуру появления проводимости руды. Показано, что контакт руды с восстановителем однозначно снижает температуру появления проводимости руды. Влияние извести на эту характеристику зависит от текстуры руды и состава вмещающей породы. При контакте CaO с силикатной нерудной фазой происходит снижение температуры появления электропроводности. Если же известь контактирует с зерном хромита, то температура появления электропроводности повышается.

9. Для сравнения исследовано изменение электрической проводимости при нагреве сидеритовых, титаномагнетитовых, ильменитовых и марганцевых руд, а также природных карбонатов и индивидуальных оксидов кремния, алюминия и магния, образующих нерудную фазу вкрапленных руд. Выявлено, что установленные в экспериментах с хромовыми рудами закономерности имеют общий характер и в целом проявляются при нагреве руд других металлов, а также нерудных материалов и индивидуальных оксидов.

10. Показана идентичность температуры появления высокотемпературной электропроводности оксидов, кинетической температуры начала их восстановления углеродом и температуры Тамманна – температуры перехода от поверхностной к объемной диффузии. Природа высокотемпературной проводимости оксидов, а также влияние на температуру появления проводимости примесных катионов и парциального давления кислорода объяснены с позиций теории термического разупорядочения Вагнера-Шоттки и примесного разрыхления Хевеши.

11. Процесс превращения кристаллической решетки оксида в решетку металла описан как результат слияния кислородных вакансий и дефектных электронов на поверхности вкрапленных зерен и дефектах кристаллической решетки восстанавливаемого оксида. Скорость восстановительных процессов определяется скоростью образования под действием восстановителя и распространения в решетке оксидов анионных вакансий, которая существенно (на несколько порядков) превышает скорость диффузии анионов кислорода даже в термически разупорядоченной решетке и, тем более, скорость диффузии кислорода в оксидах при нормальных условиях.

12. Принципиальное отличие восстановительных процессов от окислительных заключается в состоянии плотноупакованной компоненты кристаллической решетки оксида – анионной подрешетки. При восстановительных процессах разупорядоченная анионная подрешетка насыщена вакансиями, а при окислительных содержит избыточные (междоузельные) анионы. Кроме того, окисление происходит в результате непосредственного взаимодействия металла с кислородом, что предполагает их обязательный массоперенос к месту протекания химической реакции. В восстановительных условиях для выделения восстанавливаемого металла требуется поступление анионных вакансий и дефектных электронов, подвижность которых в оксидах со смешанным типом электропроводности на много порядков превосходит подвижность и анионов и катионов.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Рошин В.Е., Зайко В.П., Танклевская Н.М., Мальков Н.В., Рошин А.В. Оценка возможности получения низкоуглеродистого феррохрома из бедных хромовых руд // От булата до современных материалов: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. – Курган: Изд. КГУ, 1999. – С. 56 – 57.
2. Рошин В.Е., Мальков Н.В., Рошин А.В., Речкалова А.В. Механизм твердофазного восстановления природных хромшпинелидов вкрапленных хромовых руд // Уральская металлургия на рубеже тысячелетий: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1999. – С. 63 – 65.
3. Рошин А.В., Мальков Н.В., Грибанов В.П., Эпов А.А. Электропроводимость и температура начала восстановления вкрапленных хромовых руд // Уральская металлургия на рубеже тысячелетий: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1999. – С. 59 – 60.
4. Танклевская Н.М., Мальков Н.В., Рошин А.В. Термодинамический анализ извлечения хрома из руд различных месторождений при производстве малоуглеродистого феррохрома // Уральская металлургия на рубеже тысячелетий: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1999. – С. 112 – 113.

5. Рошин В.Е., Мальков Н.В., Рошин А.В., Речкалова А.В. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд // Электromеталлургия, 1999. № 11. – С. 22 – 30.
6. Рошин В.Е., Рошин А.В., Мальков Н.В. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд // Электromеталлургия, 2000. № 6. – С. 38 – 44.
7. Рошин А.В., Мальков Н.В., Грибанов В.П., Эпов А.А. Электропроводимость и температура начала восстановления шихты производства низкоуглеродистого феррохрома // Известия вузов. Черная металлургия. 2000. №9. – С. 7 – 9.
8. Танклевская Н.М., Мальков Н.В., Рошин А.В. Термодинамический анализ особенностей получения малоуглеродистого феррохрома из руд различных месторождений // I Международная конференция “Металлургия и образование”. – Екатеринбург: Изд. УПИ-УГТУ, 2000. – С. 74.
9. Рошин А.В. Особенности восстановления хромовых руд Челябинской области // Развитие профессионального образования на пороге III тысячелетия: Материалы межвузовской областной научно-практической конференции. – Челябинск: Изд. ЧГПУ, 2000. – С. 25 – 32.
10. Рошин А.В., Рошин В.Е., Речкалова А.В., Мальков Н.В. Высокотемпературная электрическая проводимость тугоплавких оксидов // Автоматизированный печной агрегат – основа энергосберегающих технологий металлургии XXI века. – М.: Изд. МИСиС, 2000. – С. 264 – 266.
11. Рошин В.Е., Рошин А.В., Мальков Н.В., Грибанов В.П. Твердозлектролитные гальванические элементы: от кислородного зонда к рудовосстановительным процессам // Производство стали в XXI веке. Прогноз, процессы, технологии, экология: Материалы международной научно-технической конференции. – Киев: Изд. КПИ, 2000. – С. 49 – 53.
12. Мальков Н.В. Рошин А.В. Теоретические основы подготовки и пирометаллургической переработки высокомагнезиальных бакальских сидеритовых руд для получения углеродистого полупродукта или чугуна // Фундаментальные проблемы металлургии: Сборник докладов второй межвузовской научно-технической конференции. Екатеринбург, Изд. УПИ-УГТУ, 2000. – С. 93 – 95.
13. Рошин А.В., Рошин В.Е., Мальков Н.В. Механизм и последовательность превращений в хромовых рудах при восстановлении // Ферросплавы: теория и технология производства: Юбилейный сборник трудов. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. – С. 43 – 57.
14. Рошин А.В., Рошин В.Е., Мальков Н.В., Речкалова А.В. Кристаллохимические превращения при твердофазном восстановлении вкрапленных хромшпинелидов углеродом // Современные проблемы электromеталлургии стали: Материалы XI международной конференции. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001 – С. 59 – 67.
15. Рошин А.В., Рошин В.Е., Мальков Н.В., Грибанов В.П. Высокотемпературная мобильность кислорода в кристаллических решетках оксидов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – Вып. 1. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. – №2 (02). – С. 7 – 13.

