

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Академик Д. С. БЕЛЯНКИН и В. В. ЛАПИН

**К ВОПРОСУ О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ НЕКОТОРЫХ
ИЗВЕСТКОВО-ХРОМОВЫХ ШЛАКОВ И В ОСОБЕННОСТИ
О ХАРАКТЕРНОЙ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ИЗВЕСТИ В НИХ**

Хромовые шлаки, богатые известью, стали нам известными в последнее время из целого ряда металлургических процессов. Так, в частности, они получаются, например, при выплавке феррохрома (до дачи восстановителя). В означенных шлаках установлено нами присутствие, в качестве характерного минерала, хромита кальция, зеленого или чаще красно-бурого цвета (феррито-хромита кальция).

Литературные данные по хромитам кальция довольно противоречивы. Так, Ф. И. Васениным ⁽¹⁾ были синтезированы методом спекания следующие хромиты и оксихромиты кальция: 1) $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — призмы плеохроичные, по N_g темнозеленые, по N_p светлозеленые, $N_g = 2,33 \pm 0,02$, $N_p = 2,18 \pm 0,02$; 2) $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($9\text{CaO} \cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) — зерна неправильной формы и переменного состава с $N_g = 1,950 \pm 0,004$, $N_p = 1,923 \pm 0,004$ и 3) $2\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ со светопреломлением $N_g = 2,29 \pm 0,01$, $N_p = 2,20 \pm 0,02$. Последние константы очень близки к таковым $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и вызывают сомнение. В. Ф. Журавлев ⁽²⁾ синтезировал, также методом спекания, $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; он установил, что второе соединение обладает вяжущими свойствами.

По Форду, Рису и Уайту ^(3,4) изучавшим систему $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ в атмосфере воздуха, при высоких температурах устойчивы соединения: 1) $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (ромбические зеленые иглы), устойчивая выше примерно 1900° , и $\beta\text{-CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, устойчивая ниже этой температуры, и 2) $9\text{CaO} \cdot 4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (анизотропные зеленые агрегаты, растворимые в кислоте). В качестве неустойчивого промежуточного соединения у Форда и Риса фигурирует еще 3) $3\text{CaO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$. Оптические константы для всех приведенных соединений означенными авторами не приводятся.

В старых работах ⁽⁴⁾ имеется также указание на существование четырехкальциевого хромита — $4\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Что касается собственно шлаков, то мы имеем лишь упоминание в статье Тройера ⁽⁵⁾ о двукальциевом хромите, причем приводятся константы светопреломления такие же, как у Васенина, без ссылки, однако, на его работы по хромитам кальция. Все это, как оказывается, весьма мало нас удовлетворяет.

Из всего материала по известково-хромовым шлакам, бывшего в нашем распоряжении, мы подвергли наиболее детальному исследованию две разновидности (№№ 1812 и 1756) — от продувки в конвертере уральских хромистых чугунов. Из них шлак № 1812 оказался особенно богат хромом (38,46% Cr_2O_3) при одновременном значитель-



Рис. 1. Микроструктура шлака № 1756. Светлосерые пластинки и удлиненные зерна хромита кальция, белые округлые зерна металла, темносерый — силикат, черное — поры. Отраженный свет, $\times 76$

ном содержании CaO (33,51%). Соответственно, и в минералогическом составе означенного шлака преобладал именно хромит кальция. В шлифе под микроскопом это были тонкие пластиночки, а в поперечных разрезах — иголки яркозеленого цвета. Оптически минерал вел себя как одноосный или почти одноосный и с плеохроизмом: N_p — светло-зеленый, N_g — темнозеленый, оптически отрицательный, с $N_g = 1,27$, $N_p = 1,89$. Константы эти, как видим, не вполне отвечают полученным для хромита кальция у Васенина. Что, тем не менее, это действительно был хромит кальция, $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, в наиболее обычной его α -форме, следует из всего дальнейшего нашего описания.

Спутниками хромита кальция в шлаке № 1812 были: 1) зеленая хромовая шпинель с $N = 2,09 \pm 0,02$, 2) бесцветный силикат с $N_g = 1,659$, $N_p = 1,651$, относимый нами условно к монтичеллиту, 3) плавиковый шпат, 4) немного металла.

Второй шлак, № 1756, был значительно беднее хромом (13,87% Cr_2O_3) и одновременно богаче окислами железа (7,53% Fe_2O_3 и 11,88% FeO) и окисью кальция (43,96% CaO). В соответствии с этим хромит кальция содержал здесь в своем составе значительное количество окиси железа и может быть назван феррито-хромитом кальция. Оптически он близок к хромиту кальция шлака № 1812: оптически почти одноосен, отрицателен, $N_g = 2,21$, $N_p = 1,923$, плеохроизм от желто-бурого по N_p до красно-бурого по N_g .

В промежутках между пластинками хромита кальция располагаются два силиката, из которых один имеет светопреломление $N_g = 1,734$, $N_p = 1,720$ и относится нами к β -двукальциевому силикату, а минералогическая природа второго, со светопреломлением $N_g = 1,709$, $N_p = 1,700$, нам осталась неясной. Здесь же находятся желто-бурые зерна периклаза с совершенной спайностью по кубу, а также мелкие зерна плавикового шпата. Микроструктуру этого шлака передает фото (см. рис. 1).

Характерной особенностью шлаков №№ 1756 и 1812 является то, что, несмотря на очень высокое по сравнению с полуторными окислами содержание извести (молекулярное отношение $\text{CaO} : \text{Cr}_2\text{O}_3$ в шлаке № 1756 равно 4,7, а в шлаке № 1812 — 2,2), в них присутствует именно только однокальциевый хромит и полностью отсутствуют более богатые известью хромиты кальция.

Вторую, еще более замечательную, особенность обеих шлаков составляет извлечение из них значительного количества извести при обработке шлаков на холоду дистиллированной водой. Так, из шлака № 1812 за 14 суток извлеклось 11,10% CaO, а из шлака № 1756 за 16 суток 15,15%*. Та и другая цифры, как показывает расчет химических анализов** шлаков №№ 1756 и 1812 на фазовый состав (см. табл. 1 и 2), близко отвечают количеству извести, остающейся после насыщения кальцием фтористого кальция, сульфида, силикатов и хромита. При расчете состава шлака № 1812 количество хромовой шпинели (15%) было принято равным полученному микроскопическим подсчетом в двух прозрачных шлифах. При расчете анализа шлака № 1756 всей силикатной части придан состав $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, хотя, как мы видели выше, это и не вполне отвечает микроскопии. Там и здесь получился остаток RO. Все это указывает на известную условность наших расчетов. Общие их итоги сопоставлены в табл. 3.

Рентгенографическое исследование шлака № 1756, произведенное по нашей просьбе А. А. Русаковым, установило в нем наличие линий, отвечающих α - $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, свободной извести, MgO и отчасти β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,

* 1 г тонкорастертого шлака заливался 100 мг воды, оставлялся на сутки, затем раствор отфильтровывался, шлак снова заливался 100 мг воды и т. д.

** Аналитик О. П. Острогорская.

а также ряд линий, идентифицировать которые не удалось. На рентгенограмме шлака № 1756 после обработки его водой в течение 18 суток линии $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ сохранились, тогда как линии, отвечающие свободной извести, исчезли.

Улавливаемая рентгенографически известь под микроскопом не устанавливается. Повидимому, она полностью разрушается при изготовлении шлифа. Характерно, между тем, что наши образцы пролежали в лаборатории около 3 лет без следов какого-либо их разложения или рассыпания.

Повидимому, здесь имеет место стабилизация извести примесями закиси железа и марганца, а отчасти, возможно, и окиси магния, и таким образом получается не самостоятельная фаза свободной извести, но более сложная окисная фаза (при расчете анализов, приводимом в табл. 1 и 2, свободная известь и RO-фаза условно показаны раздельно). Вместе с тем эта фаза должна быть отличной от так называемой RO-фазы мартеновских и иных шлаков, в которой преобладают FeO, MgO и MnO, содержание же CaO очень невелико, и из которой известь в связи с этим прак-

Таблица 3

Результат подсчета в шлифах фазового состава шлаков №№ 1812 и 1756 (переведено в вес. %) в сопоставлении с расчетными данными

	№ 1812			№ 1756		
	по подсчету в шлифах	по водной вытяжке	по расчету валов. анализа	по подсчету в шлифах	по водной вытяжке	по расчету валов. анализа
Хромит кальция	36,0	—	39,10	36,5	—	32,09
Хромовая шпинель	15,0	—	14,98	—	—	—
Периклаз	—	—	—	5,7	—	6,57
Металл	8,0	—	5,01	2,3	—	1,60
Прочее:						
плавиковый шпат		—	8,75		—	4,08
силикат		—	16,75		—	18,83
RO-фаза		—	3,89		—	16,10
известь, извлекаемая водой	41,0	11,10	10,91	55,5	15,15	16,77
сульфид		—	0,61		—	—
фосфат и ванадат кальция		—	—		—	3,96
	100,0	—	100,00	100,0	—	100,00

тически не извлекается водой, как это имеет место в нашем минерале.

В итоге настоящего исследования мы не смогли, конечно, внести полную ясность в минералогическую природу водорастворимой извести наших шлаков. Тем не менее мы сочли своим долгом обратить на нее внимание научной общественности и тем самым, быть может, побудить наших товарищей продолжить наше исследование на лучших, чем у нас, материалах или же поставить его совершенно заново и более широко — систематическим экспериментальным путем. Практическая направленность всех такого рода исследований должна отвечать вопросу о том, насколько целесообразно вести металлургический процесс с расчетом на такие шлаки, в которых значительная часть извести остается не связанной в хромите или силикатах, а присутствует в «свободной» форме, легко извлекаемой водой.

Поступило
6 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. И. Васенин, Сборн. работ № 3 Вниицемент, в. 17, 40 (1937); Цемент, № 10, 36 (1938); ЖПХ, 12, № 5, 651 (1939); ЖПХ, 21, № 5, 429 (1948). ² В. Ф. Журавлев, Тр. Лен. хим.-техн. ин-та, в. 7, 211 (1939). ³ W. F. Ford, W. J. Rees, Trans. Brit. Ceram. Soc., 47, № 6, 207 (1948). ⁴ W. F. Ford, J. White, ibid., 48, № 11, 417 (1949). ⁵ M. H. Moissan, Bull. Soc. Chim. de Paris, 3, 27, 660 (1902). ⁶ F. Trojer, Berg u. Hutt. Monatshefte, 92, 1/3, 35 (1947).