

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт политехнический
Факультет материаловедения и металлургических технологий
Кафедра пирометаллургических процессов

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

Профессор МиФХМ, к.т.н. _____

(должность)

_____/Ю.С. Кузнецов /

(подпись) (И.О.Ф.)

« ____ » _____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,

к.т.н.,

_____/П.А. Гамов/

« ____ » _____ 2019 г.

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ЗЕРНИСТОМ ИЛЬМЕНИТОВОМ
КОНЦЕНТРАТЕ ПРИ ТОЧЕЧНОМ КОНТАКТЕ МЕЖДУ ЗЕРНАМИ,
КОНЦЕНТРАТОМ И ВОССТАНОВИТЕЛЕМ**

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.04.02.2019.191.ПЗ ВКР**

Руководитель работы

д.т.н., профессор _____

(должность)

_____/ В.Е. Роцин _____/

(подпись) (И.О.Ф.)

« ____ » _____ 2019 г.

Автор работы

студент группы П-241

_____/ М.О. Мукашев _____/

(подпись) (И.О.Ф.)

« ____ » _____ 2019 г.

Нормоконтролер

к.т.н., доцент _____

(должность)

_____/ С.П. Салихов _____/

(подпись) (И.О.Ф.)

« ____ » _____ 2019 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
1 МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ.....	5
1.1 Принцип Байкова.....	5
1.2 Адсорбционно – автокаталитическая теория Чуфарова.....	6
1.3 Электронная теория восстановления металлов	8
2 ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	11
2.1 Механизмы диффузии в твердых телах	11
2.2 Диффузия в оксидах	12
3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	14
4 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	17
4.1 Фазовые превращения в ильменитовом концентрате при восстановительном обжиге.....	17
5 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	24
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	26
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	27

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больше внимания привлекает интерес к исследованию твердофазного восстановления металлов из железных [1-3], хромовых [4-7], марганцевых [8-9] и других руд [10-11]. Исследование твердофазной металлизации железа из ильменитовых руд не является исключением [12-14].

Переработку титаномагнетитовых и ильменитовых руд ведут либо гидрометаллургическим, либо пирометаллургическим методом. Гидрометаллургический метод пригоден только для руд с высоким содержанием оксидов титана, при этом получают концентрат диоксида титана и малоиспользуемые соли железа и ванадия [10,11]. Пирометаллургические методы нацелены в основном на извлечение железа. Переработка по классической схеме (в доменной печи) ограничивается максимальным, не препятствующим ходу плавки содержанием оксидов титана 20-25% [12]. Одностадийная плавка в рудовосстановительных печах позволяет получать чугуны и концентрат оксидов титана, при этом в шлаке оставляют около 10 % оксидов железа для предотвращения восстановления титана и последующего образования карбидов титана. Предлагаемые альтернативные методы переработки, например Iron making technology mark three (ITmk 3), требуют разбавления шлака до состава, соответствующего доменным [13]. При этом образование большего количества шлака приводит к увеличению энергетических затрат связанных с плавлением, а так же потерей титана и ванадия. Двух стадийная схема предполагает селективное извлечение железа из титаномагнетитового или ильменитового концентрата, и последующее разделение на первородное железо и концентрат оксидов титана и ванадия [9]. Исходя из приведенных ранее схем переработки, двух стадийная схема является наиболее рациональной с точки зрения комплексного извлечения всех полезных элементов.

Большинство руд требуют множество стадий обогащения основного минерала, результатом которого являются мелкодисперсные концентраты, из которых в дальнейшем делают брикеты или окатыши. Продуктами обогащения

титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд являются титаномагнетитовый и ильменитовый концентраты. Титаномагнетитовый концентрат обычно получают стадийной магнитной сепарацией на магнитных сепараторах слабого поля, что обуславливает комплексный характер руд.

Дробление и измельчение руд до размеров частиц, достаточных для разделения рудных и нерудных минералов являются обязательными операциями предшествующими магнитной сепарации. Измельченную руду пропускают через магнитные сепараторы со слабым полем, где после ряда очистных операций в водной среде получают титаномагнетитовый концентрат.

Зачастую изготавливаемые окатыши, брикеты содержат в себе восстановитель, остатки которого в дальнейшем невозможно отделить от рудных зерен. Ильменитовые концентраты нежелательно брикетировать с восстановителем, так как при дальнейшей переработке, неизрасходованный восстановитель будет восстанавливать титан с последующим образованием его карбидов, а зола восстановителя будет растворяться в оксидной фазе [14]. Таким образом, восстановление железа из ильменитового концентрата следует проводить без использования восстановителя внутри окатышей (брикетов). Исходя из этого, возникает интерес к распространению процесса восстановления железа в ильменитовом концентрате при отдалении от восстановителя и точечном (плохом) контакте между зёрнами концентрата.

1 МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Восстановление металлов из оксидов сложный и многостадийный процесс, который требует соблюдения множества закономерностей. Представления о механизме протекания процесса восстановления металлов из руд позволяют управлять процессом, подбирать необходимые технологические схемы переработки руд.

При рассмотрении процесса восстановления металлов, необходимо учитывать в какой среде проходит процесс химического взаимодействия, какая из стадий процесса является лимитирующей, определяющей общую скорость восстановления, какие вещества участвуют в процессе восстановления оксидов, где происходит акт химической реакции отнятия кислорода от оксида.

В настоящее время существуют различные механизмы восстановления металлов из оксидов, которые описывают процесс восстановления между восстановителем и рудой. К таким механизмам можно отнести принцип Байкова, адсорбционно-автокаталитическую теорию Чуфарова и современную электронную теорию восстановления.

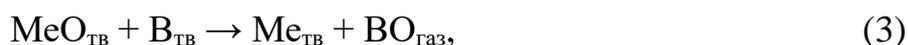
1.1 Принцип Байкова

Механизм восстановления металлов из оксидов, предложенный академиком А. А. Байковым, представляет собой совокупность двух одновременно совершающихся превращении: диссоциации оксида на металл и кислород, а затем образование оксида восстановителя при взаимодействии диссоциированного кислорода с восстановителем. Оксид восстановителя обладает в этом случае меньшей упругостью диссоциации, чем восстанавливаемый оксид металла. Эта теория получила название двухстадийной теории восстановления.

Преимуществом этого механизма является простота и удобство для расчетов. Более глубокое изучение процессов восстановления металлов из оксидов показало, что двухстадийная теория, которая позволяет хорошо объяснить

термодинамические закономерности процесса, не позволяет с достаточной полнотой раскрыть механизм реакций и объяснить кинетические закономерности восстановления.

Схема восстановления металла из оксида по этой теории может быть представлена следующим образом [15]:



где $\text{MeO}_{\text{ТВ}}$ – оксид металла; $\text{Me}_{\text{ТВ}}$ – продукт восстановления (металл); $\text{В}_{\text{ТВ}}$ – твердый восстановитель; $\text{ВО}_{\text{газ}}$ – газообразный оксид восстановителя.

Непрерывная диссоциация MeO обеспечивается соединением выделяющегося при диссоциации кислорода с восстановителем и удалением продукта реакции (ВО) из реакционной зоны.

Сегодня эта теория широко применяется для расчетов материального и теплового балансов процессов восстановления металлов и руд.

1.2 Адсорбционно – автокаталитическая теория Чуфарова

Адсорбционно – автокаталитическая теория, предложенная Г. И. Чуфаровым, рассматривает процесс восстановления металлов как соединение восстановителя с кислородом не в газовой фазе, а на поверхности или внутри, в порах куска твердого вещества. Химический акт реакции процесса восстановления металлов можно описать тремя последовательными стадиями:

- 1) адсорбция восстановителя на реакционной поверхности оксида;
- 2) отрыв кислорода из решетки оксида и соединения его с одновременным образованием новой твердой фазы;
- 3) десорбция газообразных продуктов восстановления.

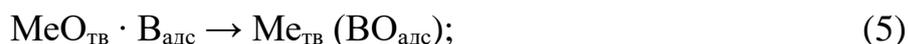
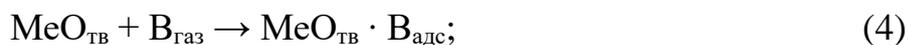
Полагается, что на первой стадии молекулы газа при адсорбции на кристаллической поверхности оксида из-за различия расстояний между ионами

железа в решетке и центрами атомов в молекулах H_2 и CO деформируются, иногда даже с разрывом молекулы на атомы. Деформированные молекулы, а тем более атомы восстановителя, обладают большой химической активностью, что благоприятствует протеканию второй стадии процесса.

На второй стадии происходят отрыв кислорода из кристаллической решетки оксида с последующим соединением его с адсорбированными молекулами газавосстановителя. В результате образуется оксид восстановителя ($VO - H_2O$), а также происходит перестроение кристаллической решетки оксида металла в решетку металла.

На третьей стадии процесса оксид восстановителя ($VO - H_2O$) десорбируется в газовую фазу.

Схему процесса восстановления можно представить следующим образом [15]:



Длительность процесса восстановления металлов определяется протеканием лимитирующей стадией, которой обычно считают вторую стадию, связанную с перестройкой кристаллической решетки.

Восстановительные компоненты газа двигаются в газовом потоке в межкусковых каналах через малоподвижный слой газа, образующийся вокруг отдельных кусков рудного материала, диффундирует к поверхности оксида, на которой начинается процесс восстановления. Этот процесс первоначально происходит на поверхности кусков и макропор. Затем с развитием восстановительного процесса восстановитель диффундирует по макро и микропорам куска рудного материала или через слой образовавшихся продуктов восстановления в глубь куска, а продукты восстановления тем же

путем диффундирует в обратном направлении и выводятся из куска в газовый поток.

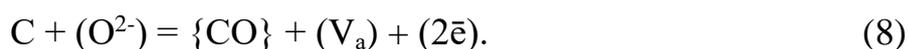
На основе адсорбционно-автокаталитической теории объясняется значительное понижение скорости восстановления оксидов железа даже при незначительном содержании в газовой фазе CO_2 и H_2O , когда фактические отношения $\text{CO}:\text{CO}_2$ и $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ намного превышают равновесные значения. Молекулы CO_2 и особенно H_2O , обладающие более высокой адсорбционной способностью к оксидам железа, нежели молекулы CO и H_2 , даже при невысокой концентрации блокируют активные центры на реакционной поверхности, препятствуя адсорбции H_2 и CO и тем самым затрудняя процесс восстановления. В том случае, когда присутствует только один газ-восстановитель В, на активных участках (центрах) восстанавливаемого оксида адсорбируются лишь его молекулы. Так как адсорбция протекает достаточно быстро, то скорость восстановления в начальный период пропорциональна количеству адсорбированных молекул.

1.3 Электронная теория восстановления металлов

Электронная теория восстановления металлов является наиболее современной и более глубоко описывающей теорией восстановления металлов из оксидов. Суть современной электронной теории заключается в том, что при восстановлении ионная связь в кристаллической решетке оксида превращается в металлическую, за счет образования на поверхности оксида анионных вакансий. При этом акт химического взаимодействия восстановителя и кислорода оксида происходит не только на месте их контакта, но и в плазме, образованной при высокой температуре.

В конденсированной фазе, то есть в структуре оксида, нет молекул и атомов, а вместо них есть катионы металла и анионы кислорода. Кристаллическая решетка оксида является плотноупакованной анионами кислорода, где валентные электроны металлов размещаются у анионов кислорода, связывая катионы и

анионы электромагнитным взаимодействием. В реальных оксидах, существующих при температурах отличных от 0 К всегда присутствуют тепловые дефекты Френкеля и Шоттки, количество которых увеличивается экспоненциально с повышением температуры. При восстановлении металлов восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида, а с анионом кислорода кристаллической решетки, при этом образуя новые анионные вакансии в кристаллической решетке оксида. Таким образом, реакцию восстановления можно представить следующим образом [16]:



На месте, где отобрали кислород из решетки оксида, образуется анионная вакансия и остаются два лишних электрона, которые в результате теплового движения быстро рассеиваются в объеме кристаллической решетки оксида. При восстановительных условиях и высокой температуре пирометаллургических процессов заряженные вакансии распространяются в объеме оксида с такой скоростью, что превышает скорость диффузии самого иона. Анионные вакансии с двумя электронами в объеме оксида могут контактировать с любыми катионами, в том случае, когда происходит скопление анионных вакансий, если катионы и электроны обладают одинаковой энергией взаимодействия, то электроны могут переходить от одного катиона к другому, тем самым образуя металлическую связь. Катионы, связанные металлической связью с лишними электронами, скапливаются в одном месте, за счет присоединения новых анионных вакансий, и в кристаллической решетке образуется металлическая фаза. Таким образом, появление металлической фазы в структуре оксида и преобразование ионной связи к металлическую происходит за счет анионных вакансий и электронов при извлечении кислорода из решетки оксида восстановителем. Таким образом, при превращении оксидных фаз в металлическую не образуется промежуточная фаза. Так как процесс восстановления оксида идет без поступления кислорода, образовавшейся в решетке металлическая связь не может превращаться в ионную.

Поэтому заряженная анионная вакансия никуда не исчезает, находясь в объеме оксида, она устойчивая и служит для образования новой металлической фазы.

При восстановлении металлов из индивидуальных оксидов и богатых моноруд слияние вакансий и образование металлической фазы происходит сразу на месте появления вакансий. В этом случае на поверхности оксида образуется металлическая оболочка, тормозящая процесс восстановления. Восстановление возобновляется после разрушения оболочки конденсированного продукта восстановления.

Выводы по главе 1: Таким образом, из описанных выше теорий, электронная теория восстановления металлов из оксидов позволяет наиболее глубоко описать процесс восстановления металлов. С ее помощью возможно рассматривать процесс восстановления в различных рудах, как комплексных, так и мономентальных и бедных. При этом она описывает множество принципиальных положений процесса восстановления, таких как: где совершается акт химической реакции, какие вещества участвуют в реакции, какой из процессов является лимитирующим, учитывает среду протекания процесса и т. д.

Так как, электронная теория восстановления, основывается на движении вакансий, анионов и катионов в кристаллической решетке оксида, то для более глубокого изучения следует уделить повышенное внимание на их диффузию в оксиде.

2 ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Под диффузией обычно понимают перемещение мельчайших частиц веществ на большие расстояния, существенно превышающие межатомные. Диффузионные процессы имеют множество явлений, такие как самопроизвольное перемешивание жидкости или газа или взаимное проникновение молекул, атомов или ионов твердых тел. При условии, что все частицы одинаковые обнаружить диффузионные процессы возможно лишь при введении специальных меток, например радиоактивных. Например, мы не можем увидеть диффузионные процессы в чистой воде, но капнув в воду чернил, мы можем легко заметить их. В большинстве случаев диффузия сопровождается направленным потоком веществ, вызванных различными силами, чаще всего это градиентом концентраций, химического или электрохимического потенциала.

Диффузионные процессы в газах и жидкостях хорошо изучены, однако в твердых телах эти процессы изучаются чуть больше века. В отличие от газов и жидкостей в твердых телах малые колебания частиц около положения равновесия зачастую не приводят к перемешиванию. Поэтому диффузия в твердых телах является медленным процессом. Существенным образом ускорить подвижность частиц позволяет повышение температуры.

2.1 Механизмы диффузии в твердых телах

Изменение положений двух соседних атомов в идеальной плотноупакованной решетке маловероятно. Однако в реальных кристаллах ситуация кардинально меняется при обязательном присутствии в решетке дефектов различного рода. Процесс образования дефектов в кристаллической решетке связан с проявлением подвижности частиц в кристалле. Для образования дефекта Шотки, необходимо, чтобы частица покинула свое положение в кристаллической решетке и вышла на поверхность. При наличии этого дефекта, частицы, находящиеся в его ближайшем окружении, имеют возможность

переместиться в вакантную позицию тем самым создав новую вакансию на своем месте, в которую может переместиться любая из окружающих ее частиц и так далее. Такой диффузионный процесс переноса частиц носит название диффузии по вакансионному механизму.

Междоузельный механизм предполагает последовательное перемещение атомов за счет единожды сместившегося атома из регулярного положения в междоузелье в силу тех или иных причин.

Эстафетный механизм полагает, что в кристаллической решетке не только прямое перемещение частиц между дефектами различного типа, а вытеснение междоузельным атомом из ближайшего регулярного положения другого атома. При этом, как бы, происходит передача эстафеты из выталкиваний атомов междоузельными атомами. В одноатомных кристаллах выталкивание одного из атомов в междоузелье, может приводить к искажению структуры кристалла.

В работе Альберта Эйнштейна 1905 года «О движении взвешенных в жидкости частиц, требуемом молекулярной теории теплоты» - актом процесса диффузии в кристалле при вакансионном механизме является прыжок атома из регулярного положения кристалла в ближайшее вакантное положение. При этом образуется вакантное место, прежде занимаемое этим атомом. Теоретически занять вакантное место может частица из любого соседнего положения, в том числе и только что покинувший это положение атом. Исходя из этого диффузию по вакансионному механизму необходимо рассматривать как миграцию вакансий по узлам решетки. При отсутствии каких-либо внешних воздействии диффузия носит случайный хаотический характер [17].

2.2 Диффузия в оксидах

Диффузия в оксидах в отличии от металлов существенно усложняется за счет наличия анионов и катионов с противоположными зарядами. В стехиометрических оксидах анионы находятся в узлах плотноупакованной кристаллической решетки, а катионы в окта и тетра порах. Хотя в

кристаллической решетке оксида всегда есть множество вакансий для катионов, их перескоки затруднены по сравнению с анионами. Катионам для перескока необходимо получить не только, так называемую, энергию активации, позволяющую протиснуться между анионами, но дополнительную энергию, позволяющую преодолеть потенциал электрического поля. Наличие дефектов в кристаллической решетке оксида облегчает диффузию анионов и катионов. Поскольку, количество дефектов с ростом температуры экспоненциально увеличивается, то и скорость диффузионных процессов существенно растет. Так же для оксидов характерно, так называемое, псевдожидкое состояние. Это явление, при котором условия диффузии становятся сопоставимы с жидкостями за счет наличия большого количества вакансионных дефектов, при этом сохраняя твердое состояние. Термическая устойчивость оксида обеспечивается наличием в оксиде двух подрешеток, анионной и катионной. Тогда как в анионной подрешетке возникает множество вакансий, характерных для перехода металлов в жидкое состояние, катионная подрешетка обеспечивает жесткость ионных связей, не позволяющей изменить агрегатное состояние. Наличие псевдожидкого состояния позволяет существенно увеличить скорость диффузионных процессов в оксиде.

Вывод по главе 2: Диффузионные процессы играют важную роль при восстановительных процессах. С повышением температуры скорость диффузионных процессов существенно увеличивается и влияет на процесс восстановления металлов, так как процесс восстановления невозможно представить без диффузии вакансий и анионов в кристаллической решетке оксида.

Целью данной работы является исследование распространения твердофазного восстановления железа твердым углеродом в зернистом ильменитовом концентрате.

3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве материала для экспериментов использовали ильменитовый концентрат фракцией менее 0,4 мм (рис. 1), состав которого приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав (масс. %) ильменитового концентрата

Компонент	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅
Содержание	45,0...47,0	14,0...18,0	33,0 ...36,0	0,600	<01,00	<0,030	<0,300
Среднее	46,20	16,45	34,20	0,420	0,890	0,015	0,240

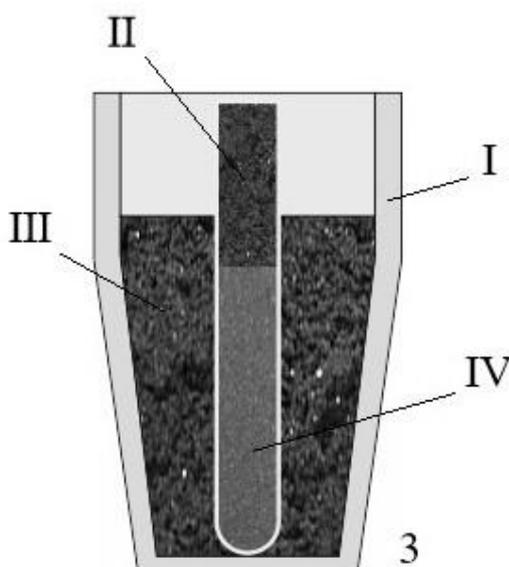
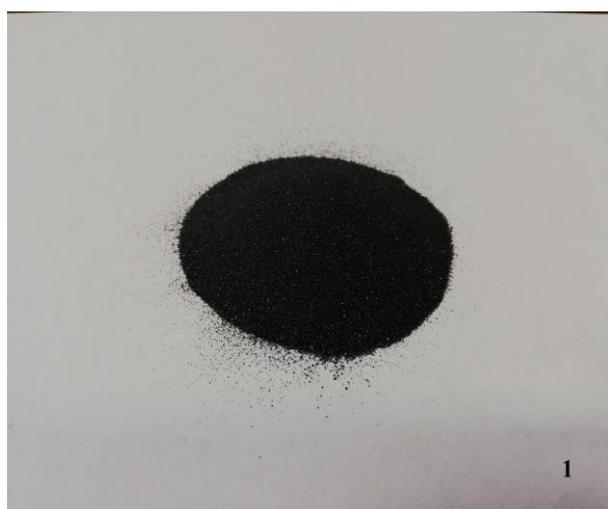


Рисунок 1 – Используемые материалы и схема проведения эксперимента:
1 – ильменитовый концентрат фракций до 4 мм; 2 – кварцевая трубка (пробирка);
3 – (I – корундовый тигель; II, III – графит; IV – ильменитовый концентрат)

В кварцевую, запаянную с одной стороны трубку (пробирку) (рис. 1), наполовину засыпали ильменитовый концентрат и сверху засыпали графитом для обеспечения контакта восстановителя и ильменитового концентрата только по одной грани и предотвращения попадания в реакционную зону атмосферного кислорода.

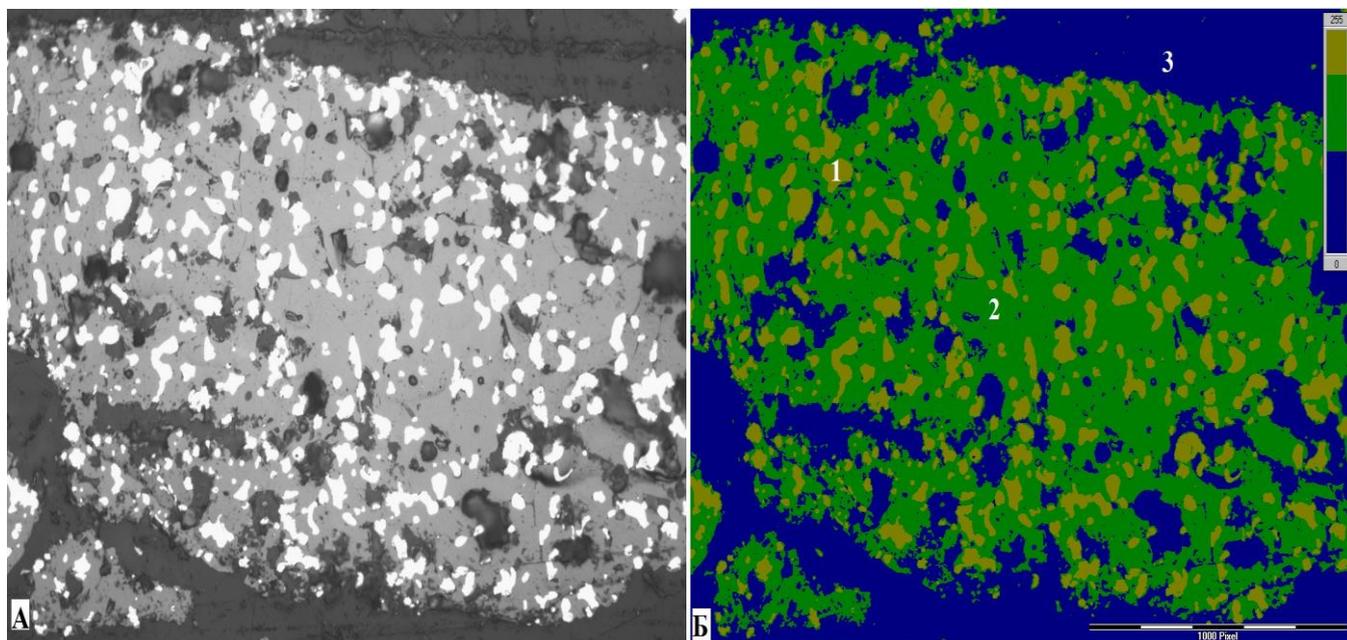


Рисунок 2 – Ильменитовый концентрат после восстановительного обжига: А – исходная фотография; Б – после обработки выделения фаз (1 – металлическая фаза, 2 – оксидная фаза, 3 – смола и поры)

Кварцевая трубка фиксировалась в корундовом тигле, засыпанном графитом. Затем, корундовый тигель с кварцевой трубкой и шихтой помещали в рабочее пространство муфельной печи и нагревали до температуры 1250 °С и выдерживали при данной температуре в течение 60, 120, 180, 240 и 480 минут. Выбор температуры осуществлялся с учетом наилучшего протекания процесса восстановления железа, без восстановления титана. Температура начала восстановления титана из ильменитовых концентратов находится в пределах температур 1300...1350 °С в зависимости от состава. После выдержки печь отключали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Затем образец вынимали из кварцевой трубки, заливали в шлифы и исследовали на

оптическом и электронном микроскопах. Химический состав газ определяли микрорентгеноспектральным методом на микроскопе JSM-6460LV фирмы JEOL. Для определения количества выделившегося металла на поверхности образцов вырезали метки, которые условно выделяли 11 областей на поверхности образца относительно удаления от границы контакта ильменитового концентрата и графита. Первые 10 областей представляли информацию о количестве восстановленного металла относительно общей площади оксидной и металлической фаз без учета пор и эпоксидной смолы на участке высотой в 1 мм от границы контакта ильменитового концентрата и восстановителя. 11 область представляла информацию о количестве восстановленного металла относительно общей площади оксидной и металлической фаз без учета пор и эпоксидной смолы на участке высотой в 1 мм на расстоянии 30 мм от границы контакта ильменитового концентрата и восстановителя. Подсчет количества металлической фазы проводили с использованием программного комплекса «Analysis» (рис. 2).

4 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате восстановительного обжига образовался спек, принявший форму запаянной кварцевой трубки (пробирки). Спекание в верхней части образца (вблизи контакта зерен ильменитового концентрата и восстановителя) было более ярко выражено, чем в нижней части (рис. 3).

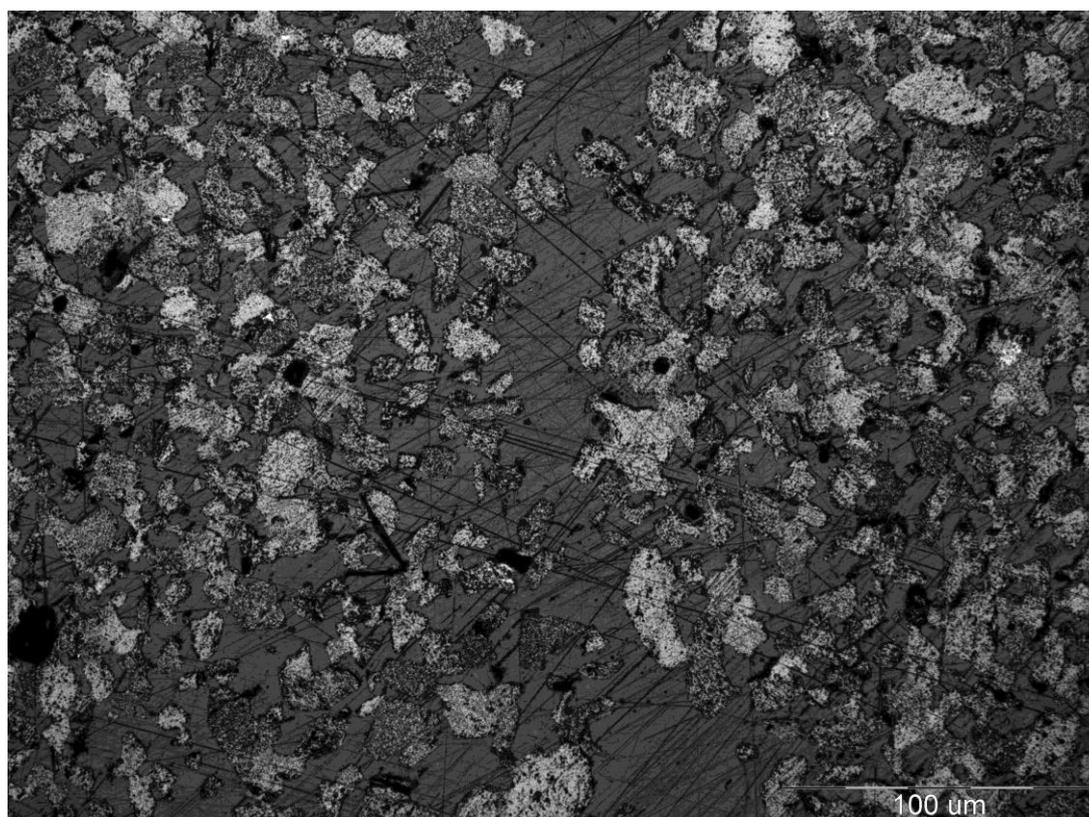


Рисунок 3 – Вид ильменитового концентрата после восстановительного обжига при температуре 1250 °С и выдержке 1 час

4.1 Фазовые превращения в ильменитовом концентрате при восстановительном обжиге

В области, находящейся рядом с контактом ильменитового концентрата и восстановителя, наблюдалось 2 фазы – металлическая и оксидная (рис. 4). Выделение металла происходило как на поверхности, так и внутри зерен. При

этом процесс восстановления железа прошел наиболее хорошо, так как оксидная фаза имела низкое содержание железа, т. е. была обогащена оксидами титана.

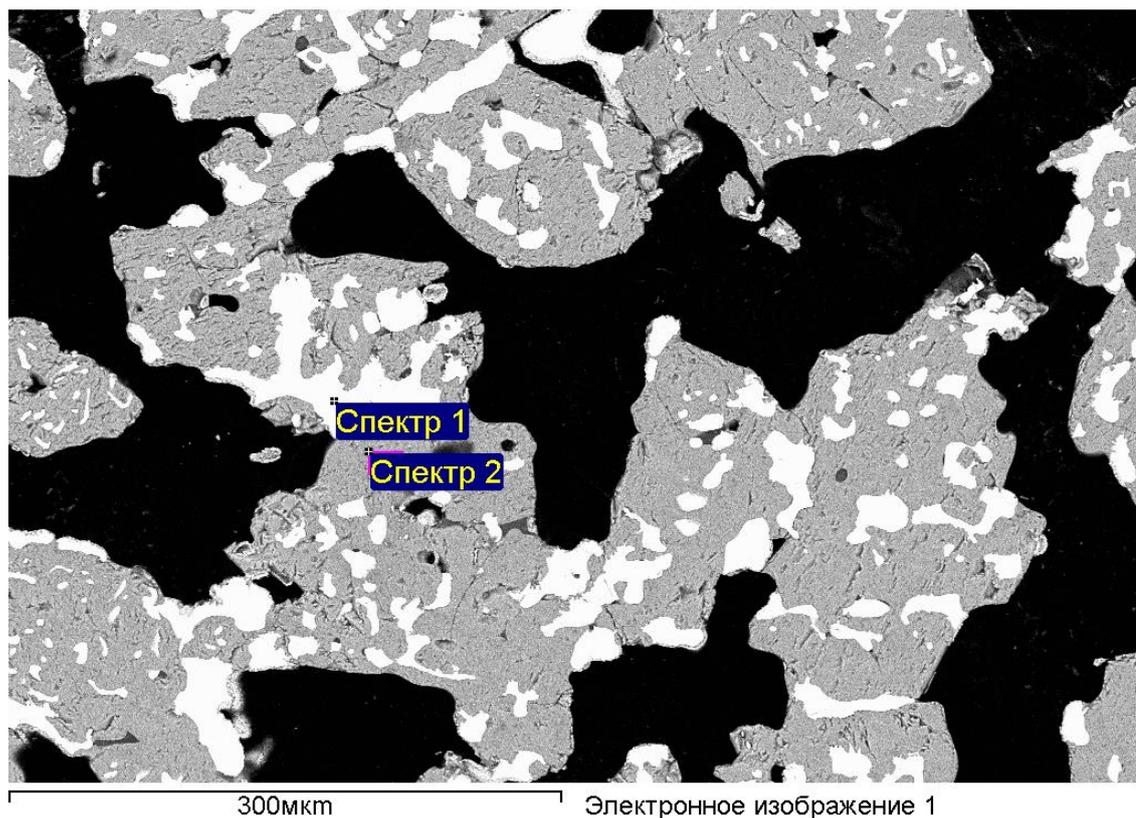


Рисунок 4 – Вид ильменитового концентрата после восстановительного обжига при температуре 1250 °С и выдержке 240 минут вблизи к контакту концентрата и восстановителя

Таблица 2 – Состав фаз ильменитового концентрата после восстановительного обжига при температуре 1250 °С и выдержке 240 минут, ат. % (рис. 4)

Спектр	O	Mg	Al	Ti	Mn	Fe
Спектр 1	–	–	–	1,3	–	98,7
Спектр 2	69,4	0,8	0,3	23,0	0,4	6,1

При небольшом отдалении от границы контакта ильменитового концентрата и восстановителя наблюдается выделение 3-х фаз – металлической и 2 оксидных (рис. 5). Оксидные фазы представляли собой силикатную фазу, состоящую из силикатов железа, и фазу обогащенную оксидами титана. Выделение металла наблюдалось как внутри зерен, так и на поверхности, но преимущественно в межзеренном пространстве и вблизи силикатной фазы.

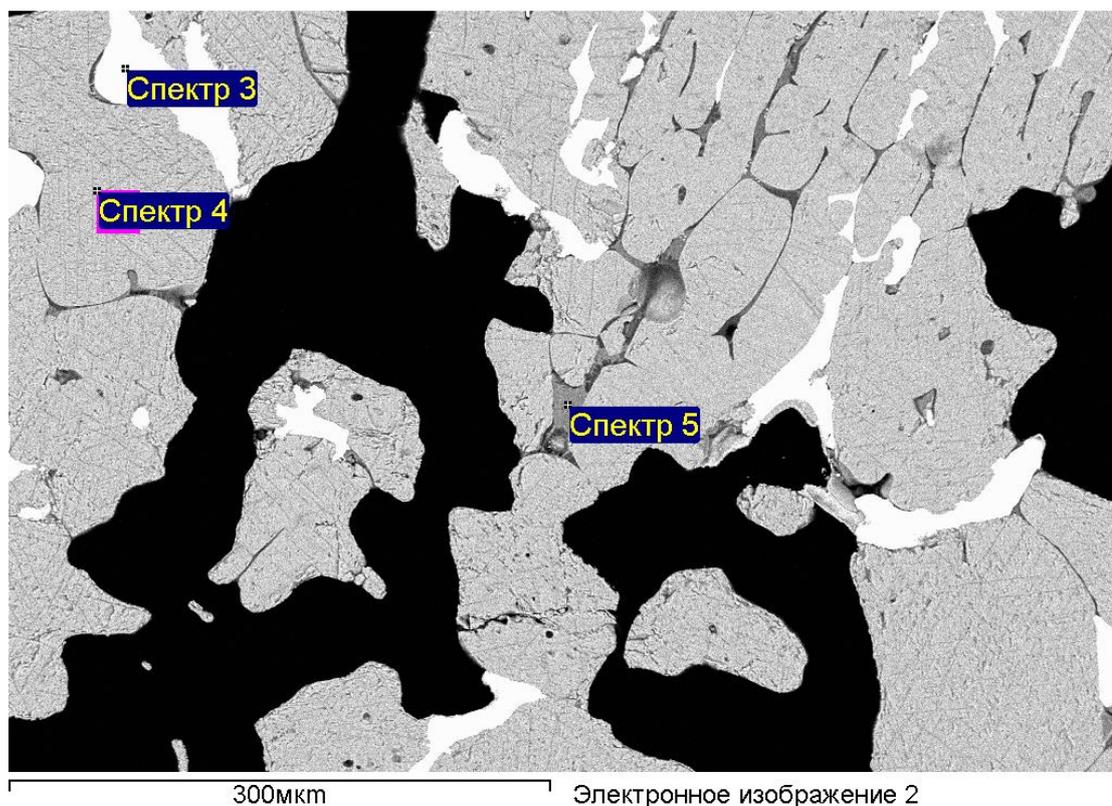


Рисунок 5 – Вид ильменитового концентрата после восстановительного обжига при температуре 1250 °С и выдержке 240 минут при небольшом удалении от контакта концентрата и восстановителя (5 – 10 мм)

Таблица 3 – Состав фаз ильменитового концентрата после восстановлении при температуре 1250 °С и выдержке 4 часа, ат. % (рис. 5)

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe
Спектр 3	–	–	–	–	–	0,8	–	99,2
Спектр 4	68,6	0,5	0,2	–	–	17,1	0,3	13,2
Спектр 5	67,9	1,1	3,8	16,4	1,5	0,5	0,3	8,5

При большем отдалении от границы контакта ильменитового концентрата и восстановителя (более 10 мм) наблюдаются выделение 4-х фаз – металлической и 3-х оксидных. Оксидные фазы представляют собой силикатную фазу, состоящую из силикатов железа, ильменитовую, имеющую приблизительно стехиометрическое соотношение титана и железа, и фазу с повышенным содержанием железа, обедненную оксидами титана (рис. 6). Выделение металлической фазы имеет редкий характер и происходит рядом с силикатной фазой.

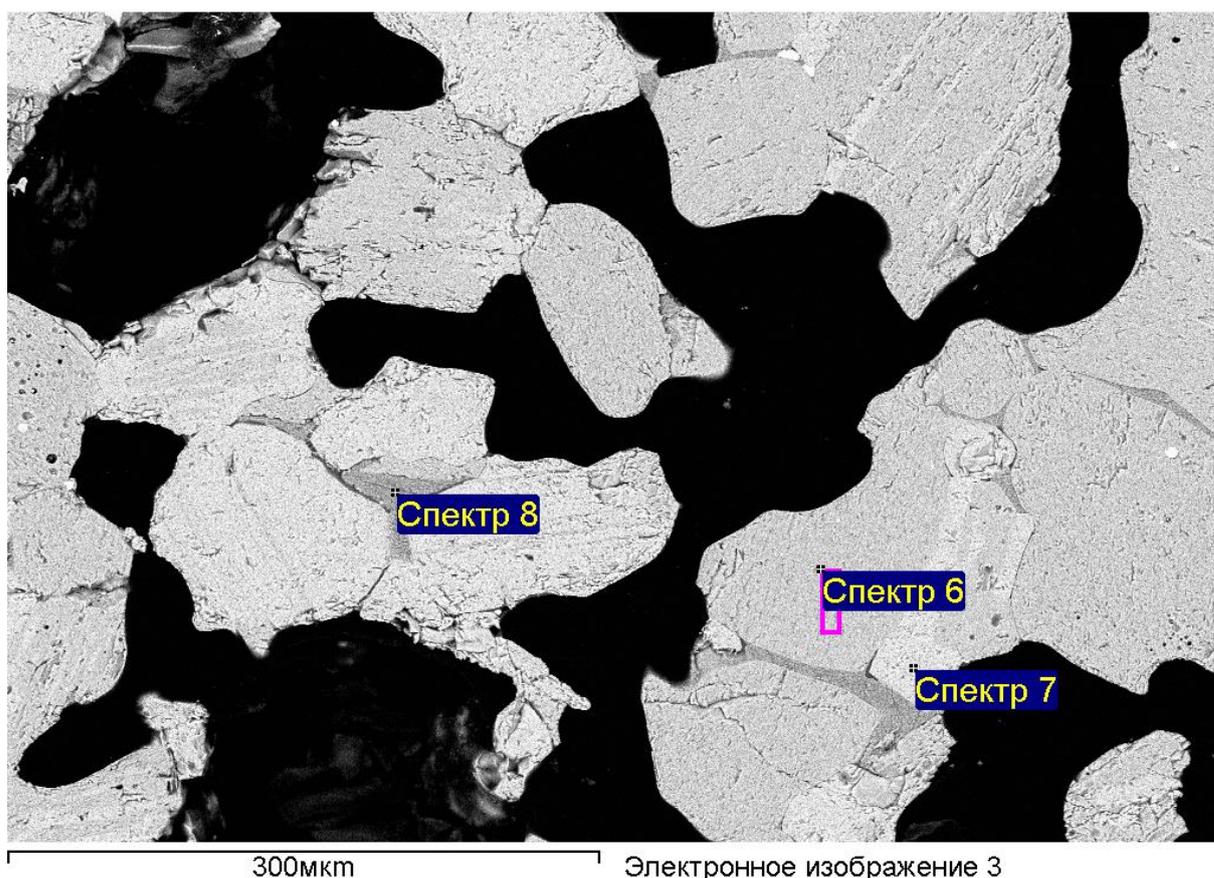


Рисунок 6 – Вид ильменитового концентрата после восстановительного обжига при температуре 1250 °С и выдержке 240 минут при большом удалении от контакта концентрата и восстановителя (более 10 мм)

Таблица 4 – Состав фаз ильменитового концентрата после восстановлении при температуре 1250 °С и выдержке 4 часа, ат. % (рис. 6)

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe
Спектр 6	68,3	0,4	–	–	–	16.6	0.2	14.5
Спектр 7	66,3	0,4	0,3	–	–	11.5	0,2	21.2
Спектр 8	63,7	1,4	1,3	16.9	1.2	0.7	0,4	14.5

4.2 Распространение процесса восстановления в объем образца

В результате проведенных экспериментов были получены снимки с оптического микроскопа (рис. 7). Как мы видим из рисунка 7, процесс выделение металлической фазы из ильменитового концентрата при температуре 1250 °С и выдержке 8 часов прошло очень хорошо. В областях, от 1 до 5 мм от границы контакта ильменитового концентрата и восстановителя, наблюдается

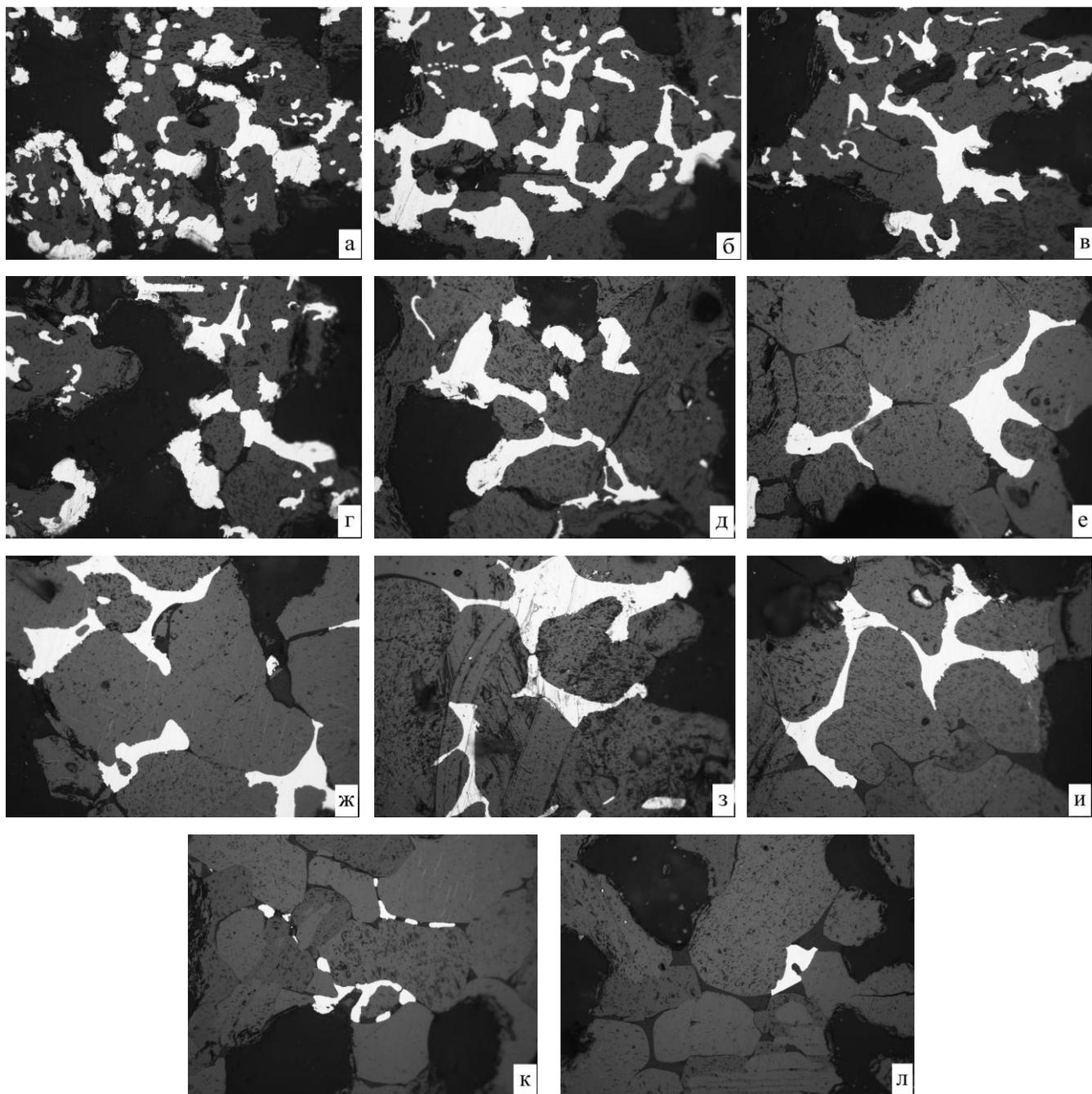


Рисунок 7 – Вид ильменитового концентрата после восстановительного обжига при температуре 1250 °С и выдержке 8 часов (а – 0-1 мм, б – 1-2 мм, в – 2-3 мм, г – 3-4 мм, д – 4-5 мм, е – 5-6 мм, ж – 6-7 мм, з – 7-8 мм, и – 8-9 мм, к – 9-10 мм, л – 29-30 мм)

выделение металлической фазы по всему объему. Помимо процесса восстановления происходит спекание частиц в разных формах и большего размера. Вдали от границы контакта ильменитового концентрата и

восстановителя, в расстоянии от 5 до 10 мм выделение металлических фаз очень редко и это происходит не во всем объеме образца, а лишь в некоторых местах, то есть в определенных оксидных фазах. В области, отдаленной от места контакта, в расстоянии 30 мм процесс восстановления прошел очень плохо, при этом образование металлических зародышей очень редко.

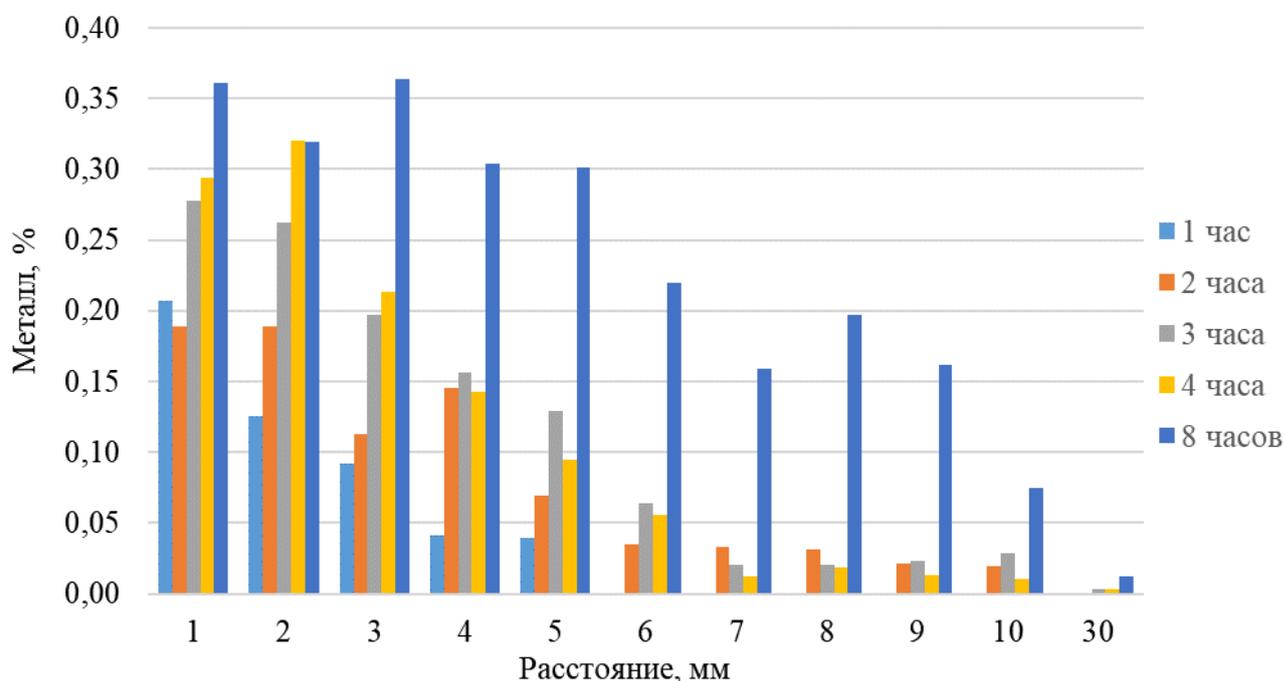


Рисунок 8 – Выделение металлической фазы в объеме образца в зависимости от удаления от границы контакта концентрата и восстановителя при $T = 1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и разных выдержках

Распространение процесса восстановления металла в объем образца сопровождается восстановлением металла из оксида и выделением металлической фазы. На основе полученных результатов с помощью программного комплекса Analysis можно посчитать площадь металлической фазы в процентах и представить графически (рис. 8). При выдержке 1 часа на границе контакта концентрата и восстановителя количество выделившегося металла составляет 20%. Отдаляясь от места контакта ильменитового концентрата и восстановителя, количество выделившегося металла уменьшается. Такая закономерность соблюдается и в остальных образцах при разной выдержке. По графическим

результатам можно заметить, что с увеличением времени выдержки растет количество, выделившегося металла на границе контакта концентрата и восстановителя. Например, при выдержке 8 часов вблизи границы контакта ильменитового концентрата и восстановителя количество выделенных металлов составляет 36%, что почти в 2 раза превышает количество металлической фазы при выдержке в 1 час. При большем удалении от границы контакта ильменитового концентрата и восстановителя (30 мм) количество выделившегося металла составляет 1-2%. Общая закономерность при различном времени выдержки напоминает диффузионное распределение.

5 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс восстановления металла зависит от таких параметров, как температура, время выдержки и структура восстанавливаемого материала, то есть кристаллическая решетка оксида. Высокая температура приводит к ускорению процесса восстановления и обеспечивает выделение металлической фазы. Использованная для эксперимента кварцевая трубка, фиксированная в корундовом тигле, засыпанным графитом, никак не влияет на процесс восстановления металла. Твердый восстановитель не может проникнуть внутрь образца через стенку кварцевой трубки, поэтому процесс восстановления и образование восстановительных анионных вакансий происходят только на верхней части образца, где ильменитовый концентрат взаимодействует с твердым восстановителем.

В одном образце после восстановительного обжига при 1250 °С и выдержке 1 час появилась трещина, которая разделяет верхнюю часть образца на две части (рис. 3). Слева от трещины, где был контакт между концентратом и восстановителем, можем увидеть восстановление металла. Справа от трещины, восстановление металла не прошло. Это говорит о том, что появившееся трещина в верхней части образца препятствует процессу восстановления в глубь образца. Это явление можно объяснить невозможностью передачи анионных вакансий, образованных на границе контакта твердый углерод – ильменитовый концентрат, через сквозь трещину. Также это явление подтверждает отсутствие участия газообразного восстановителя СО в процессе восстановления металла из оксида, так как при его участии несмотря на наличие трещины процесс восстановления прошел бы и на другой стороне, относительно трещины.

В результате восстановительного обжига при 1250 °С и выдержке 4 часа мы наблюдали образование металлических и несколько оксидных фаз. Так как ильменитовый концентрат является комплексным, то есть содержащим несколько основных элементов, то образование 2-х и более оксидных фаз допустимо. При

высокой температуре в зернах ильменитового концентрата происходит перестройка кристаллической решетки с выделением из оксидного раствора силикатной фазы и по-видимому, образованием структуры чистого ильменита. На границе контакта концентрата и восстановителя образуется только 2 фазы, металлическая и оксидная, обогащённая оксидами титана. Это связано с тем, что на границе контакта ильменитового концентрата и восстановителя происходит образование восстановительных анионных вакансий на поверхности оксида, которые быстро диффундируют в объём зерен с образованием металлической фазы, тем самым опережая выделение силикатной фазы и перестроение кристаллической решетки ильменита. При отдалении от границы контакта ильменитового концентрата и восстановителя происходит перестроение кристаллической решетки с выделением силикатной фазы и структуры ильменита, что говорит о скорости диффузии восстановительных анионных вакансий, образованных на границе контакта ильменитового концентрата и восстановителя. Таким образом, при отдалении от границы контакта процесс перестроения кристаллической решетки проходит быстрее, чем восстановительные анионные вакансии успевают преодолеть расстояние от границы контакта концентрата и восстановителя, до зерна в котором проходит восстановление.

На рисунке 8 плавно убавляется количество восстановленного металла в зависимости от удаления от границы контакта, напоминая диффузионную кривую. Сравнительно, с увеличением времени выдержки количество восстановленного металла во всех участках образца увеличивается. Максимальное количество выделившегося металла можно наблюдать при выдержке 8 часов на участке от 1 до 3 мм, это говорит о том, что в этом расстоянии происходит огромное количество скопления анионных вакансий, что приводит к образованию металлических фаз на данном участке. Полученная диффузионная кривая так же свидетельствует о наличии диффузионных процессов, что по-видимому, связано с диффузией восстановительных анионных вакансий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представления о механизме протекания процесса восстановления металлов из руд появились в начале XX века и все еще является актуальным. Предложенные учеными, теорий механизмы восстановления описывает процессы восстановления металлов из оксидов. Последнее время с развитием науки появилась и продвигается новая современная электронная теория восстановления металлов, которая позволяет более точно описывать химический процесс, протекающий между восстановителем и рудой при высоких температурах. С помощью этой теорий нам удалось объяснить как и за счет чего протекает акт химического взаимодействия на границе контакта ильменитового концентрата и восстановителя.

После восстановительного обжига при 1250 °С и разных выдержках получили положительные, показательные результаты, которые возможно описать в рамках выше приведенных теорий механизмов восстановления металлов. Процесс восстановления железа связан с образованием восстановительных анионных вакансий, которые в дальнейшем диффундируют внутрь образца. При отдалении от границы контакта восстановителя и концентрата распространение процесса восстановления имеет диффузионный характер и определяется скоростью диффузии восстановительных анионных вакансий. При контакте восстановителя и ильменитового концентрата скорость процессов восстановления железа преобладает над скоростью перестроения кристаллической решетки и выделения из нее силикатной, ильменитовой и с повышенным содержанием железа фаз.

Таким образом, современная электронная теория позволяет описывать все экспериментальные результаты восстановления металла из ильменитового концентрата и не противоречит основным законам физики и химии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Li K. et al. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process //Journal of iron and steel research international. – 2011. – Т. 18. – №. 8. – С. 9-13.
2. Kapelyushin Y. et al. Effect of Alumina on the Gaseous Reduction of Magnetite in CO/CO₂ Gas Mixtures //Metallurgical and Materials Transactions B. – 2015. – Т. 46. – №. 3. – С. 1175-1185.
3. Kapelyushin Y. et al. In-Situ Study of Gaseous Reduction of Magnetite Doped with Alumina Using High-Temperature XRD Analysis //Metallurgical and Materials Transactions B. – 2015. – Т. 46. – №. 6. – С. 2564-2572.
4. Cullough S. et al. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples// The Twelfth international Ferro-Alloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland. 2010. – pp. 249-262.
5. Anacleto N. M. et al. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures //Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town. – 2018. – С. 25-28.
6. Leikola M., Taskinen P., Eric R. H. Reduction of Kemi chromite with methane //Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2018. – Т. 118. – №. 6. – С. 575-580.
7. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing //Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2018. – Т. 118. – №. 6. – С. 581-588.
8. Bhalla A., Eric R. H. Mechanism and kinetic modelling of methane-based reduction of Mamatwan manganese ore //Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town. – 2018.

9. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., and Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and pre-reduction by natural gas //Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town. – 2018.
10. Petrus H. T. B. M. et al. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants //Minerals Engineering. – 2019. – Т. 132. – С. 126-133.
11. Li Y. et al. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Т. 23. – №. 11. – С. 3428-3433.
12. Huang R. et al. Solid state and smelting reduction of Panzhihua ilmenite concentrate with coke //Canadian Metallurgical Quarterly. – 2012. – Т. 51. – №. 4. – С. 434-439.
13. Gou H. et al. Kinetic study on carbothermic reduction of ilmenite with activated carbon //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2017. – Т. 27. – №. 8. – С. 1856-1861.
14. Смирнов К. И. Вовлечение в безотходную пирометаллургическую переработку высокотитанистых титаномагнетитов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3-7 апреля 2017 г. Т. 2. – Томск, 2017. – 2017. – Т. 2. – С. 415-417.
15. Юсфин Ю.С. Metallurgy of iron / Ю.С. Юсфин, Н.Ф. Пашков. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
16. Роцин В.Е., Роцин А.В. Физическая интерпретация теории восстановления и окисления металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин. – М.: Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия», 2016. – 29-39 с.
17. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. – М.: МИСИС, 2005. – 362 с.