

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.

_____ / Кузнецов Ю.С./

« ____ » _____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
И. о. заведующего кафедрой,
к.т.н.

_____ / Гамов П. А./

« ____ » _____ 2019 г.

**ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ – ПРОДУКТОВ
ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ЖЕЛЕЗИСТО–МАГНЕЗИАЛЬНЫХ
СИЛИКАТАХ**

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.04.02.2019. ПЗ ВКР**

Консультант
ассистент
_____ / Бильгенов А.С./
« ____ » _____ 2019 г.

Руководитель работы
проф., д.т.н.
_____ / Рошин В.Е./
« ____ » _____ 2019 г.

Автор работы
студент группы П-241
_____ / Кидралеева А.К./
« ____ » _____ 2019 г.

Нормоконтролер
Доцент, к.т.н.
_____ / Салихов С. П. /
« ____ » _____ 2019 г.

АННОТАЦИЯ

Кидралеева А.К. Оценки
распределения металлических частиц
– продуктов твердофазного
восстановления железа в железисто–
магнезиальных силикатах.
Челябинск: ЮУрГУ, П–241, 49 с., 14
ил., 8 табл..

В дипломной работе исследуется оценка распределения металлических частиц в образцах дунита в зависимости от температуры и времени выдержки при твердофазного восстановления железа.

В дипломной работе описана методика, представлены и обсуждены результаты твердофазному карботермическому восстановлению дунита, изменение параметров – количество, средний размер и общая площадь восстановившихся металлических частиц.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	1
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1 Дунит – магматическая ультраосновная горная порода.....	7
1.2 Теоретические представления о механизме твердофазного восстановления из оксидов	12
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТВЕРДОФАЗНОМУ ВОССТАНОВЛЕНИЮ ЖЕЛЕЗА	28
2.1 Исходные данные	28
2.2 Методика экспериментов.....	28
2.3 Теоретическое изучение программ, используемых для обработки экспериментальных данных.....	31
3. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	33
3.1 Результаты обработки данных.....	33
3.2 Обсуждение результатов.....	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	41
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	42

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время запасы руд, которые распространены и быстрее поддаются переработке при извлечении металлов чаще приходится использовать горные породы и комплексные руды. Существуют определенные неудобства при извлечении железа из комплексного сырья, в котором оно находится в одной кристаллической решетке с другими, невозстанавливаемыми при печной плавке металлами. Необходимы специальные технологические процессы и нововведения, которые основаны на актуальных проблемах и теориях, это поможет получить ценные компоненты из бедного сырья. Одним из научных направлений считается процесс твердофазного восстановления.

Так как теория твердофазного восстановления металла из руды заинтересовывает все больше исследователей, то приходится изучать более подробно механизм твердофазного восстановления, что более удобно при исследовании пород с низким значением содержания железа [1].

Жидкофазный процесс по производству железа имеет много вариантов и применяется в огромных масштабах. Но такой метод восстановления металла с предварительным плавлением шихтовых материалов требует больших энергетических затрат на нагрев и плавление руды. Образующийся шлак требует добавления флюсующих оксидов для образования легкоплавких соединений.

Восстановление без плавления шихтовых материалов дает возможность уменьшить затраты электроэнергии, расходы шлакообразующих элементов. При этом металлы восстанавливаются из оксидов без плавления, а образование металлической и шлаковой фазы происходит в твердом виде.

Железисто-магнезиальные силикаты – это группы минералов темного цвета, включенных в класс силикатов и представляющихся составной частью основных и ультраосновных 5-ти изверженных пород (габбро, базальты, диабазы и др.) К более распространенным группам минералов относятся: пироксены, амфиболы, оливин.

Можно также выделить дунит как основу нашего исследования, так как данная порода является комплексным оксидом, особенностью являются катионы разных зарядов, которые расположены в кристаллической решетке. Анионные вакансии находятся внутри руды при твердофазном восстановлении в комплексных и бедных рудах, а не скапливаются в верхней части руды как это происходит в богатых металлом рудах или в монооксидах. Насыщенное содержание железа не позволяет охватить большое количество образующих вакансий внутри образца, поэтому анионные вакансии собираются в верхней части образца. Это связано с тем что при твердофазном восстановлении в обогащенных металлом рудах восстановление железа проходит не полностью.

Благодаря группированию подобных вакансий в катионах образуется металлическая связь и из этих частиц восстанавливается металл. Частицы этого восстановленного металла создают металлический слой, который не позволяет анионам проходить через нее и таким образом восстановить катионы металла нельзя получить внутри образца. В дуните и других комплексных оксидах частицы металла образуются внутри руды и не распространяется на поверхность образца. Металлическая фаза распределяется относительно равномерно по всему объему куска, т.е. восстановление происходит во всех частях образца, и очень важно, что скорость и степень восстановления вблизи поверхности соизмерима со скоростью и степенью восстановления в глубине образца. Количество восстанавливаемого металлического железа может меняться в зависимости от состава фазы, из которой оно было восстановлено [2].

Теоретико-методологической основой исследования являются подходы на тему твердофазного восстановления взяты из работ В. Е. Рощина «Твердофазное восстановление железа – основа безотходных технологий переработки комплексных руд и техногенных отходов», «Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов», Л. Б. Хорошавин «Форстерит» и А. С. Бильгенов «Модификация фазового состава комплексного оксида с низким содержанием железа после твердофазного карботермического восстановления»

Выявление с помощью количественного и качественного фазового анализа особенностей выделения металла в разных минеральных составляющих горных пород могут быть основой для освоения процессов карботермического твердофазного восстановления металлов из руд.

Данная работа посвящена исследованию оценки распределения металлических частиц – продуктов твердофазного восстановления железа в железисто-магнезиальных силикатах

Цель и задачи исследования.

Цель работы – оценить распределение металлических частиц – продуктов твердофазного восстановления железа в железисто-магнезиальных силикатах.

Исходя из этой цели выделены следующие задачи:

1. Провести теоретический обзор литературы по твердофазному восстановлению железа и по породе дунита.

2. Разработать методику определения количественных параметров восстановившегося железа при твердофазном карботермическом восстановлении.

3. Определение количественных параметров восстановившегося железа при твердофазном карботермическом восстановлении, на основе использования программ.

4. Сравнить влияние температуры и времени выдержки на количество, размер, общую площадь выделившихся частиц металла при твердофазном восстановлении железа из кристаллической решетки комплексного оксида твёрдым углеродом.

Объект исследования. В качестве объекта исследования выбрали дунит Соловьёвогорского месторождения.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Дунит – магматическая ультраосновная горная порода

Дунит – это горная ультраосновная магматическая горная порода, сформировавшиеся на глубинах более 3 – 4 км. Дунит исследован Хохштеттером в 1864 г., название породы связано с горой Дун в Новой Зеландии. Это полнокристаллическая глубинная ультраосновная порода из семейства оливинитов – дунитов, состоящая из более 90% оливина с содержанием от 3 до 12% фаялитового компонента. Существуют следующие разновидности дунитов: вторичный дунит, гортонолитовый, гранатовый, хромитовый и энстатитовый [1].

Из минералов в состав дунита, включен форстерит как основной компонент до 90% с дополнительными включениями железистых силикатов до 10% $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, также попадают примеси хромита. Массивные средне и крупнозернистыми серпентинизированные частицы идиоморфного хромита рассыпанные внутри руды составляют породу дунита. Поверхность бывает выветренная желтоватобурая. 50 – 60% и больше превышает уровень петельчатой серпентинизации поверхности дунитов. Серпентинизованность дунита сокращается с увеличением глубины скважины, так в глубинах около 400 метров дуниты почти не содержат серпентина [3].

Также в породах, содержащих дунит, дополнительно присутствуют минералы оливина, амфибола, пироксена и биотита. Реже встречаются магнетит, гранат и хромит. Иногда попадают клинопироксен и ортопироксен.

Дунит бывает светлых, иногда зеленоватых до тёмных оттенков. Текстура – пористая и грубая, средняя зернистость, не имеет прозрачности. Свойства дунита схожи с оливином, по большей части его и содержит, с небольшой примесью хромита. Различаются магнетитовый, ильметитовый и хромитовый дунит, каждый с примесью одноимённого минерала. Дуниты Урала в чаще представлены магний–силикатной породой, которая состоит в частности из форстерита, оливина с дополнениями железных, алюминиевых и хромовых оксидов. При обжиге во специальных печах из дунита получают форстеритовый порошок [4].

С увеличением глубины скважины содержание серпентина уменьшается, таким образом в глубинах приблизительно 400 метров появляются несерпентизированные дуниты. Подобием дунита является оливинит. Отличается оливинит от дунита тем, что серпентина значительно меньше в составе. Состав оливина соответствует форстериту с железистостью 0,8 – 0,10, средними содержаниями $\text{CaO} = 0,2$ мас. % и $\text{NiO} = 0,18 - 0,20$ мас. % (Иванов, 1997 и др.). Акцессорный хромшпинелид содержит около 40 мас. % Cr_2O_3 , меньше 10 мас. % глинозема и до 1% TiO_2 . Исследователями О.К. Ивановым и Н.С. Рудашевским выявлено, что составы оливина и хромшпинелида зависят от структурных разновидностей дунитов. Эти показатели указывают на степень перекристаллизации первичных дунитов. От мелкозернистых к крупнозернистым и пегматоидным разновидностям дунитов нарастает магнезиальность оливина и хромшпинелида, увеличивается содержание в последнем хрома, т. е. и оливин, и хромшпинелид в дунит-пегматитах и миаролитовых дунитах приближаются по составу к минералам хром-платиновых шпиров. К хромитовым сегрегациям, шпиром и жилам, иногда образующим рудные зоны, приурочена платиновая минерализация, выделенная в нижнетагильский промышленно-генетический тип позднемагматических собственно платиновых месторождений [3].

Дунит содержит в составе больше 90% оливина с примесями от 3 до 12% фаялитового компонента. В качестве дополнительных примесей содержит до 5% хромшпинелида. Дунит обычно частично серпентизирован [1].

Химический состав, наличие и количество оксидных фаз в различных системах или индивидуальных форм соединений элементов в рудах, сплавах, полупроводниках можно получить при фазовом анализе. Основным объектом при фазовом анализе всегда является твердое тело [4].

Разделение и анализ различных фаз гетерогенной системы, например, железной или медной руды, сплава, шлака является основной задачей фазового анализа. Количество фаз, их химические и структурные составы (качественный анализ) и определение количественного содержания фаз (количественный анализ) выявляется при фазовом анализе в исследуемом образце.

Областью применения фазового анализа является изучение распределения легирующих элементов в многофазных сплавах, определение зависимости количества, дисперсности и состава фаз от термической и механической обработки, вариаций химического состава, влияния различных добавок на свойства вещества. Количество и состав неметаллических включений в металлах (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов), фазы в свободном состоянии определяются помощью фазового анализа.

Дунит содержит меньше железа, чем в других комплексных рудах. Благодаря этому можно охарактеризовать распределение металлических частиц после твердофазного восстановления, также можно оценить расположение катионов железа в исходных фазах, перейти к количественному расчёту фаз и, как следствие, к средней количественной оценке физических процессов, влияющих на процесс восстановления металлов в исследуемом материале.

Оксидная фаза представлена частицами железной шпинели и сложными силикатами, содержащими железо. Из анализа статьи (Бильгенов А.С – Модификация фазового состава комплексного оксида с низким содержанием железа после твердофазного карботермического восстановления) выделены основные фазы: оливин, лизардит, антигорит [5]. Составы фаз представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Соотношение химического состава фаз, определенных методом микрорентгеноспектрального анализа с фазовым составом, полученным рентгенофазовым методом до и после восстановления.

Фазы до восстановления, ат. %						
	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
Оливин $Fe_{0,16}Mg_{1,86}SiO_4$	57	25,7	0,1	14,6	–	2,5
Лизардит ($Fe_{0,339}Mg_{2,544}Al_{0,201}Si_{1,904}O_9H_4$)	66	23,3	0,1	6,4	–	3,8
Антигорит $Mg_3Si_2O_9$	65	20,5	0,1	12,8	–	1,8

Продолжение таблицы 1

Фазы после восстановления, ат. %						
	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
Оливин $\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{1,86}\text{SiO}_4$	57	25,6	0,1	14,9	–	2,5
$\text{Mg}_{14}(\text{SiO}_4)_5\text{O}_4$	50	29,8	0,1	15,4	–	4,4
Форстерит Mg_2SiO_4	56	25,9	0,1	15,7	–	2,6

В результате исследования были установлены основные фазы в исходных образцах дунита: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$, $\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{1,86}\text{SiO}_4$, $\text{Fe}_{0,339}\text{Mg}_{2,554}\text{Al}_{1,201}\text{Si}_{1,904}\text{O}_9\text{H}_4$, Al_2MgO_4 и в фазах после твердофазного карботермического восстановления металла: Mg_2SiO_4 , $\text{Mg}_{14}(\text{SiO}_4)_5\text{O}_4$, $\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{1,86}\text{SiO}_4$ и $\text{Fe}_{2,16}\text{Mg}_{0,311}\text{Si}_{0,53}\text{O}_4$ [5].

После восстановления железа в дуните оксидная фаза антигорита $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ меняется в фазу форстерита Mg_2SiO_4 . Таким же образом перестраивается структура лизардита $\text{Fe}_{0,339}\text{Mg}_{2,544}\text{Al}_{0,201}\text{Si}_{1,904}\text{O}_9\text{H}_4$ в структуру $\text{Mg}_{14}(\text{SiO}_4)_5\text{O}_4$, а зёрна оливина $\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{1,86}\text{SiO}_4$ не изменяются. В результате восстановления в оксидной фазе, возникает дегидратация антигорита $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ и лизардита $\text{Fe}_{0,339}\text{Mg}_{2,544}\text{Al}_{0,201}\text{Si}_{1,904}\text{O}_9\text{H}_4$. После удаления кислорода из кристаллической решётки антигорита $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ железо восстанавливается и образуется форстерит Mg_2SiO_4 . Для наиболее насыщенной кислородом и железом в исходном состоянии фазы лизардит $\text{Fe}_{0,339}\text{Mg}_{2,544}\text{Al}_{0,201}\text{Si}_{1,904}\text{O}_9\text{H}_4$ в процессе восстановления характерно наиболее выраженное удаление кислорода и значительно восстановление железа с образованием фазы $\text{Mg}_{14}(\text{SiO}_4)_5\text{O}_4$.

Форстерит (Forsterit) – ортосиликат магния $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, или $\text{Mg}_2\cdot\text{SiO}_4$, относится к группе оливина. Впервые синтез форстерита осуществил Б. Бертхиер в 1823 г., а назван он в 1824 г. в честь немецкого натуралиста Дж. Форстера (1729 – 1798 гг.). Оливин представляет собой изоморфный ряд твердых растворов форстерита – фаялита. Он, как правило, ассоциирует с такими минералами, как магнетит, ильменит, гранат, хромшпинелид, серпентин, брусит и др.

Форстерит является конечным минералом изоморфного ряда твердых растворов форстерит Mg_2SiO_4 – фаялит Fe_2SiO_4 , которые в общем виде называются оливинами – $(Mg,Fe)_2SiO_4$. По содержанию фаялитового компонента этот ряд делится на следующие минеральные виды, мол. %:

Форстерит.....	0 – 10;
Хризолит.....	10 – 30;
Гиалосидерит.....	30 – 50;
Гортонолит	50 – 70;
Феррогортонолит	70 – 90;
Фаялит.....	90 – 100.

Фаялит – предельно железистый оливин. Так же как и безжелезистый форстерит относительно редок в чистом виде. Цвет зеленый, коричневый, черный [4].

Лизардит – минерал, силикат слоистой структуры из группы серпентина. Полиморфен с антигоритом, образует изоморфный ряд с непуитом (серия лизардит-непуит).

Антигорит – минерал подкласса слоистых силикатов, группы серпентина, $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$. Встречается в гидротермальноизмененных ультраосновных и карбонатных горных породах. Ассоциируется с хромитом, магнетитом, минералами группы оливина и другими. Полупрозрачный, окрашенный в светло-зеленые или темно-зеленые цвета, часто используется как декоративный камень и высоко ценится как строительный материал. Его сочетание с белым мрамором дает пятнистую красивую расцветку и называется «античная зелень» [1].

Остальные природные соединения группы оливина встречаются очень редко. Поэтому термин «оливин» применяется в основном к минералам ряда форстерит-фаялит. Растворяется в HCl с образованием порошковатого кремнезёма.

Состав оливинов принято выражать в молярных процентах форстерита Fo или фаялита Fa, например, Fo₈₂ (или Fa₁₈) содержит 82 мол.% форстерита (или 18 мол.% фаялита). В природе форстерит (точнее, оливин, содержащий 90 – 92%

форстеритового компонента) является главной составной частью высокомагнезиальных горных пород – ультрабазитов [6].

1.2 Теоретические представления о механизме твердофазного восстановления из оксидов

Потребность извлечения железа, стали в мировой промышленности установлено на высоком уровне. В связи с этим месторождения с богатым содержанием железа становятся все меньше. Поэтому приходится добывать и восстанавливать металл в металлургических комбинатах больших количеств оксидов железа, в комплексных и бедных железом рудах. В недрах земли, железо находится в виде двухвалентных и трехвалентных оксидов. Существует большое количество железных руд, которые можно классифицировать в зависимости от типа рудного минерала:

- оливины, магнезальные силикаты;
- магнетитовые, минерал Fe_3O_4 и Fe_2O_3 ;
- гематитовые железняки, минерал Fe_2O_3 ;
- сидеритовые железняки, минерал FeCO_3 .

Извлечение железа из руды возникло много веков назад. Доменный процесс все еще является основным и современным способом добывания железа из руды, данный процесс был сформирован еще в донаучный период. Долгое время доменный процесс развивался как метод переработки богатых железных руд и теоретически хорошо описана восстановление металлов из монооксидов и богатых руд. Следует обратить внимание на то, что во многих областях было широко распространены металлургические комбинаты. Но на данный момент запасы богатых руд уменьшаются или близки к этому, в частности – это западная европа, а в России – это южный урал.

В тоже время вовлечение в переработку бедных и комплексных руд, запасы которых способны обеспечить устойчивую работу металлургического комплекса на протяжении многих десятилетий, требует значительных затрат на их

подготовку. Но несмотря даже на сложную подготовку их использование в доменных печах можно использовать в малых количествах в качестве добавок к традиционному сырью. В настоящее время при доменном процессе приходится использовать более сложные подготовки шихтовых материалов с получением дорогих промежуточных продуктов – кокса, агломерата, окатышей, в связи с тем, что ухудшилось качество исходных материалов. Эти процессы значительно трудоемки, ресурсо- и энергозатратны для получения таких материалов, а именно из комплексных и бедных руд. Производство этих материалов происходит в огромных металлургических агрегатах, требуют больших трудовых и финансовых затрат и наносят большой ущерб окружающей среде.

В настоящее время разработаны и используются методы внедоменного получения чугуна технологии COREX, FINEX и другие, а также методы бескоксовой металлизации окатышей брикетов в шахтных печах (Midrex, HYL и другие) или на поду (FASTMET, FASTMELT, ITmk3 и другие) в основе этих работ лежат все те же теоретические представления. Таким образом, доменная печь и агрегаты бескоксовой металлургии не подходят для переработки комплексных и бедных руд, таких как титаномагнетитовые, бакальские, сидеритовые, ильменитовые и нерудных материалов, так как после восстановления железа из них образуются тугоплавкие шлаки [7].

Для решения данных проблем необходим поиск новых, более современных способов, позволяющих устранить недостатки существующей технологии. Анализ действующих методов обогащения железосодержащего сырья показал, что одним из наиболее перспективных является метод твердофазного восстановления железа.

При извлечении железа из комплексного сырья, в котором оно находится в одной кристаллической решётке с другими, невозможными при доменной плавке металлами, приходится учитывать свои особенности. Для переработки такого сырья с извлечением всех ценных компонентов требуются новые технологии и процессы, основанные на достижениях современной науки.

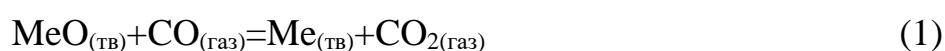
На основе изучения физических свойств металлов, химии и физики твёрдого тела о несовершенных кристаллах, квантовой механики об особенностях распределения и перемещения электронов в металлах и ионных полупроводниках разработаны современные научные методов твёрдофазного селективного восстановления металлов в кристаллической решётке оксидов. На этой теории основаны особенности безотходной технологии переработки кусковых комплексных руд, нерудных материалов и техногенных отходов [3].

Разработаны методы селективного восстановления металлов непосредственно в кристаллической решётке оксидов, на основе изучения методик экспериментов, при восстановлении металла в разных структурных материалах, в том числе в кусковых рудах и в кусках нерудных материалов. Для этого использовались новые научные методы для анализа материалов на самом совершенном исследовательском оборудовании. Основой данного исследования является теория о механизме восстановления как о процессе обмена электронами между восстановителем и катионами металла оксидов [1].

Исходя из практики выявлена скорость восстановления металлов из твердых оксидов твердым углеродом при одинаковой температуре несоизмеримо больше скорости окисления и не соответствует чрезвычайно малой площади контакта твердых материалов, а также экспериментально определяемой скорости диффузии реагентов в твердых телах. Из этого следует, что еще в 1885 г. Л. Грюнером была выдвинута, а позже в трудах И.А. Соколова, А.А. Байкова, М.А. Павлова и других развита двухстадийная схема прямого восстановления. Согласно этой схеме, разделяемой большинством современных исследователей, кинетические несоответствия восстановления углеродом преодолеваются участием в процессе газообразного монооксида углерода, образующегося при окислении твердого углерода и взаимодействующего непосредственно с оксидом металла. Поэтому к восстановлению металлов твердым углеродом обычно применяют адсорбционно-каталитическую теорию Г.И. Чуфарова, дополняя ее диффузионно-кинетической теорией С.Т. Ростовцева [5].

1. Косвенное восстановление твердым углеродом Л. Грюнером, конец XVIII века (через CO), согласно химической кинетике твердые тела не взаимодействуют.

Газификация восстановителя. В 1885 году Л. Грюнер высказал теорию, при котором через фазу с $\text{CO}_{(\text{газ})}$ или $\text{C}_{(\text{газ})}$, при образования переходного продукта – монооксида углерода происходит карботермическое восстановление металла. Этот газообразный монооксид приходится независимым восстановителем, а значимость твёрдого углерода сводится к регенерации монооксида из продукта восстановления оксида – диоксида углерода.

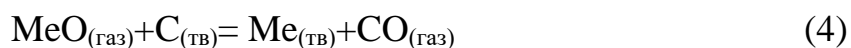


Данный процесс протекает в несколько стадий при участии в твёрдой и газообразной фазах. Кроме процессов диффузии, химического контакта и кристаллохимических изменений в твёрдой фазе следует учитывать процесс перехода карботермического восстановителя к поверхности химического взаимодействия, а также процессы адсорбции восстановителя и десорбции газообразного продукта восстановления.

Схема косвенного восстановления в две стадии исключает кинетические проблемы в процессе карботермического восстановления, но появляются другие термодинамические неустойки. За этим можно наблюдать при углеродотермическом восстановлении протекает для многих металлов при температуре меньше $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда регенерация монооксида углерода невозможна. Также стоит обратить внимание, при углеродотермическом восстановлении некоторых прочных оксидов часто наблюдается при температуре, когда регенерация CO возможна, но согласно термодинамическим расчетам монооксид не может восстанавливать эти оксиды. Для исключения этих противоречий разрешается включать различные промежуточные вспомогательные вещества, это такие как углеводороды, «недокись» углерода, газообразный активный углерод и др.

Кроме выявленных противоречий двухстадийного процесса не объяснены кристаллохимические превращения в оксиде, а именно на последнем этапе, когда решетка оксида переходит в решетку металла.

Газификация (испарение) оксида. Это представление о процессе карботермического восстановления оксидов основывается на гетерофазном восстановлении, ключевую роль в котором играет газификация восстанавливаемого оксида. Оксид, испаряясь со своей поверхности, конденсируется непосредственно на восстановителе, где и происходит химическая реакция восстановления. Это можно показать следующими реакциями



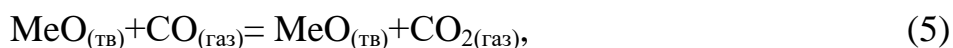
Этот механизм восстановления не объясняет, как извлекается монооксид углерода от места протекания химической реакции. Взаимодействие реакции происходит на границе конденсированный оксид – восстановитель. Согласно этой схеме, отвод CO должен происходить через слой конденсированного оксида, но диффузия двухатомных молекул ещё более затруднена, чем диффузия кислорода.

Также существует проблема использования этих теорий к описанию карботермического восстановления это то, что должны происходить одновременно два противоположных процесса: испарение и конденсация. Некоторые исследователи эту дилемму пытались доказать тем, что при испарении оксида состав пара не соответствует составу твёрдого оксида – при испарении происходит частичный распад молекул с образованием нестехиометрических оксидов, полимеризация молекул в газовой фазе и т.д. В конечном итоге, исследования показали образование низших оксидов и выявлен нарастание скорости восстановления углеродом, но механизм этого ускорения не объяснен [8].

2. Адсорбционно-каталитическая теория, которая рассматривалась Г.И. Чуфаровым. В химии – это адсорбция и катализ.

Теория Г.И. Чуфарова описывает реакции между оксидами металла и углеродом. Большое значение адсорбционно-каталитической теории играет в двухэтапной теории восстановления металла из оксидов.

Процесс протекает в два этапа, при участии газовой фазы, которая регенерируется углеродом по реакции газификации:



Восстановление металла протекает путем непосредственного контакта оксида металла и твердым углеродом, данное явление происходит на первом этапе при достаточно плотном взаимодействии действующих реагентов. Химическое взаимодействие является основной до тех пор, пока на поверхности оксида не образуются твердые продукты реакции в виде тонкого слоя, который препятствует распространению химических реагентов в твердых фазах. Область прямого контакта между твердым восстановителем и оксидом ограничена, а коэффициенты взаимной диффузии малы.

Далее в последующей стадии восстановления взаимодействие происходит преимущественно косвенным путем через фазу в газовом состоянии. Кинетическая газификация углерода играет большую роль в восстановлении металла, в этой стадии температура химического процесса и наличие окислителей очень важны. Последний этап определяется температурой и составом конвертированного газа.

С помощью газовых восстановителей, содержащих углерод происходит насыщение углеродом материала. Содержание углерода зависит как от температуры, так и соотношения $\text{CO}_2:\text{CO}$ в газе. В случае восстановления металлов, образующих соединения с углеродом, возможно образование карбидов.

Иногда может происходить смена процессов, идущих в диффузионном (внешняя и внутренняя диффузия) или кинетическом (кристаллохимические превращения) режиме, на это может влиять температура, состава газов, давления, толщины восстановленного слоя, физических свойств контактирующих

материалов и т.д. Смена режимов ведет к изменению влияния основных факторов на скорость процесса. Развитие адсорбционно-химических воздействий при газовом восстановлении железа из его оксидов определяет кинетику процесса восстановления, оказывает влияние на формирование пористости твердых продуктов восстановления, от которой зависит развитие диффузионного газообмена и продолжительность восстановления железа из его оксидов. Между адсорбированными молекулами монооксида углерода и поверхностными ионами кислорода оксидной фазы происходит электронный обмен, характерный для хемосорбции.

Значение реакции косвенного восстановления определяется температурой и прочностью оксида. С термодинамической точки зрения, монооксид является слабым восстановителем по отношению к более прочным оксидам, таким, как Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Тем не менее на практике выявляются сравнительно высокие скорости восстановления газообразными реагентами, которые могут существовать в газовой фазе, контактирующей с твердым углеродом.

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, термодинамика и механизм процесса твердофазного восстановления по-прежнему остаются недостаточно изученными. Перечисленные механизмы позволяют объяснить процесс восстановления определенных оксидов в различных интервалах температур. Единой теории, позволяющей объяснить весь комплекс явлений, происходящих в процессе твердофазного восстановления оксидов углеродсодержащими материалами нет [7].

3. Принцип последовательного превращения высших оксидов в низшие – принцип А.А. Байкова. В химии – это правило ступеней реакций Оствальда.

А.А. Байков выявил, что процесс восстановления совершается поэтапно, а именно: высший окисел при взаимодействии с восстановителем переходит в низший окисел, который находится в равновесии с газом, состоящим из смеси восстановителя и его окисла. Процесс совершается также зонально, протекая снаружи вглубь куска или слоя руды, а каждая новая восстановленная фаза образует зону, окружающую остальную часть куска, состоящую из более

окисленной фазы. При этом на некоторой стадии восстановления в центре куска еще находится окисел, нетронутый восстановлением, а снаружи куска – металлическое железо. В промежуточных слоях находятся окислы железа разной степени окисления, содержащие тем меньше кислорода, чем частицы ближе к поверхности. На рисунке 1 показано изменение во времени среднего состава кусков магнитного железняка размером в 3 мм при восстановлении его чистой окисью углерода при температуре 900 °С. Из рисунка видно, что если в начальный момент материал состоял только из Fe_3O_4 , не считая пустой породы, то в процессе восстановления содержание Fe_3O_4 уменьшалось, а FeO увеличивалось; на четвертой минуте стало падать содержание FeO , а металлическое Fe резко возрастало. К концу процесса кусок состоял почти полностью из Fe металлического.

Если на абсциссе рисунка 1 отложить расстояние от центра куска к его периферии, то получатся аналогичные кривые. Однако степень восстановления в той или иной точке теперь будет относиться не к определенному моменту времени от начала восстановления, а к слою куска, удаленному на известном расстоянии от центра куска. Временная и пространственная интерпретации отражают две схемы течения восстановительного процесса: ступенчатую, во всей массе куска, и зональную – при достаточно большой плотности куска.

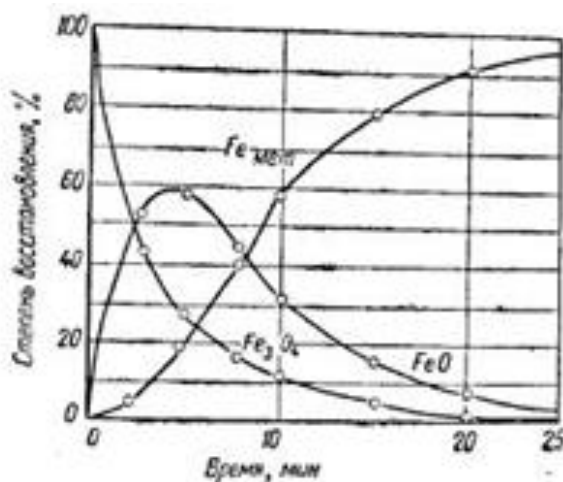


Рисунок 1 – Восстановление магнитного железняка крупностью 3 мм при 900°С окисью углерода (Стальгано).

Это дает основание рассматривать два основных режима восстановительного процесса: диффузионный и кинетический. Степень развития того или иного процесса определяет действительную скорость восстановления железа, зависящую не только от скорости химической реакции, но и от транспорта газа-восстановителя (H_2 и CO) к реакционной зоне и обратного отвода продуктов реакции (H_2O и CO_2) в газовую среду. Представления о кинетическом и диффузионном режимах применительно к восстановительным процессам развиты С.Т. Ростовцевым. А.П. Любан и В.Г. Манчинский рассмотрели эти режимы в ряде конкретных случаев [5].

4. Диффузионный и кинетический режимы восстановительного процесса С.Т. Ростовцев. Кинетика химических реакций.

Газу-восстановителю приходится преодолевать сопротивление не только газовой пленки, окружающей кусок руды (внешняя диффузия), но и проходить сквозь слой твердого вещества (внутренняя диффузия). При этом чем плотнее и крупнее кусок руды, тем труднее диффузия. Нетрудно видеть, что при благоприятных условиях для подвода и отвода газа, а также при восстановлении малых кусочков руды, интенсивно омываемых газом, скорость процесса не лимитируется транспортом газа. В этом случае скорость восстановления определяется скоростью чисто химических превращений, т. е. реакция протекает в кинетической области, где ярко выражена ступенчатость восстановления окислов. В противоположном случае, характеризуемом восстановлением больших и достаточно плотных кусков руды, процесс лимитируется транспортом газа (скорость диффузии мала), химическая реакция протекает сначала на поверхности, а затем, по мере восстановления, проникает внутрь куска (фронтальное течение процесса). Как бы ни была велика возможная скорость химической реакции, действительная скорость восстановительного процесса будет сравнительно невелика, так как физические условия (диффузия и размер куска) ограничивают полное использование скорости реакции. Такой режим называется диффузионным. При нем четко проявляется зональность

восстановительного процесса. Если при кинетической схеме процесс протекает по всей массе внутри слоя или куска, то при диффузионной – только фронтально. Имеется и переходная область восстановления, в которой физические и химические факторы процесса играют умеренную роль.

Развив эти представления применительно к процессам восстановления, С.Т. Ростовцев на основе математического анализа показал, что режим процесса определяется величиной критерия:

$$\sqrt{\frac{k'}{D'}} a, \quad (8)$$

где $k' = \alpha K; D' = \beta D$;

α – поверхность пор в единице объема;

K – константа скорости химической реакции;

D – коэффициент диффузии;

β – относительный объем пор в куске

a – размер куска.

Величины K' и D' влияют на химические и физические процессы следующим образом:

$$\vartheta = K' C_1^{n_1} C_2^{n_2}, \quad (9)$$

где ϑ – скорость химической реакции;

C_1 и C_2 – количество (концентрация) реагирующих веществ;

n_1, n_2 – количество молекул.

Диффузионный поток:

$$q = D' (C_1 - C_2), \quad (10)$$

где C_1 и C_2 – разность концентраций восстановления в начале и в конце диффузионного потока.

При значениях критерия $\sqrt{\frac{K'}{D'} \cdot a}$ больших (10) процесс протекает в диффузионной области. Это имеет место при восстановлении крупных кусков, при большой скорости реакции и малой диффузии. Наоборот, при критерии $\sqrt{\frac{K'}{D'} \cdot a} = 0,1$ процесс идет по кинетической схеме. При этом высокое значение D' , обеспечивающее столь низкое значение критерия, открывает возможность полного использования того, что может дать скорость реакции. Процесс при этом идет так быстро, как позволяет скорость реакции, если, конечно, величина a достаточно мала. В «промежуточной» области значения $\sqrt{\frac{K'}{D'} \cdot a}$ находятся в пределах 0,1 – 10, а значения K' и D' близки одно к другому. Следует указать на то, что действительная скорость реакции K' определяется не только K – константой скорости чисто химического процесса, но и поверхностью контакта материала с восстановителем, т. е. поверхностью пор в единицах объема a . Также и диффузия характеризуется физическими свойствами материала (D) и объемом пор β . Чем больше β , тем при том же значении D газ быстрее диффундирует в глубь куска; чем больше a , тем скорость химической реакции при той же константе K больше.

$$\sqrt{\frac{K'}{D'}} \text{ в выражении } \sqrt{\frac{K'}{D'} \cdot a}. \quad (11)$$

При этом и размер куска существенно изменяет ход процесса, несмотря на то или иное значение выражения сомножителя [7].

В тех же случаях, когда восстановление невозможно объяснить участием CO , роль газообразного реагента отводят разного рода соединениям, часто экзотическим, присутствие которых в незначительных количествах иногда обнаруживают в тех или иных условиях, парам восстанавливаемых оксидов или парам их низших оксидов, которые могут переносить восстанавливаемый компонент на поверхность твердого восстановителя. Это и основные варианты

механизмов твердофазного восстановления – контактная, двухстадийная (адсорбционно-автокаталитическая или диссоциативно-адсорбционная), оксид сублимационная, газокарбидная, газофазно-твердофазная, диссоциативная и другие, подразумевают лишь внешние относительно восстанавливаемого объекта акты восстановительного процесса – способ доставки реагентов к поверхности реагирования, вид переносимого реагента, определение непосредственного восстановителя и т.п. При этом, как само собой разумеющееся, считается, что процессы окисления восстановителя и восстановления металла развиваются на поверхности их контакта, а реализуемая в конкретных условиях схема доставки реагентов к поверхности реагирования отождествляется с механизмом восстановления. Из этого проистекает мнение о множественности механизмов углеродотермического восстановления и даже делается вывод о нецелесообразности поисков общего подхода к описанию механизма. Кроме того, адсорбционно-каталитическая и другие восстановительные схемы исходят из того, что восстановление заключается в удалении из руды кислорода. В результате учебной и в научной, в технической литературе часто используются словосочетания «восстановление оксидов», «восстановление руд», «рудовосстановительные агрегаты», а технологические процессы и агрегаты для извлечения металлов из руд ориентированы на «выплавку» металлов. Отсюда проистекают огромные энергетические затраты, обусловленные необходимостью проведения процессов с плавлением не только компонентов руды, но и большого количества балластных добавок, вводимых для формирования шлаков с необходимым комплексом свойств. Следует также отметить, что современные технологии и агрегаты для извлечения железа из руды исторически ориентированы на переработку богатых монометалльных руд. В то же время вовлечение в переработку бедных, например сидеритовых, и комплексных, в частности титаномагнетитовых руд, запасы которых способны обеспечить устойчивую работу металлургического комплекса на протяжении многих десятилетий, требует значительных затрат на их подготовку. Но даже после

сложной подготовки их использование в доменных печах возможно только в ограниченных количествах в качестве добавок к традиционному сырью [7].

На основе теоретических представлений о механизме восстановления железа, которые также сформировались применительно к процессам его извлечения из богатых руд. Желание добавить новое, распространённое сырьё в стандартный (распространенный) технологический процесс было связано с тем, что были постоянно неудачные попытки переработки комплексных железных руд.

Вместе с тем, извлечение железа из комплексных руд, в которых оно находится в одной кристаллической решетке с другими, невосстанавливаемыми при доменной плавке металлами, имеет свои особенности, выявление которых позволит не только предложить рациональную технологическую схему переработки комплексных руд, но и уточнить механизм восстановления металлов в целом.

Изменения в кристаллической решетке оксида и ее превращение в кристаллическую решетку металла имеет важную роль и стоит взять во внимание, так как это важный элемент в механизме твердофазного восстановления и все равно часто игнорируется из поля зрения исследователей. Эти изменения в кристаллической решетке являются одним из основных факторов и без которой нельзя произвести механизм восстановления в целом. Механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов.

В последние годы исследования с использованием новых возможностей инструментального изучения промежуточных продуктов восстановления и привлечение известных положений физики твердого тела о дефектах реальных кристаллов позволяют в значительной мере устранить этот недостаток [8].

5. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов изучены В.Е. Рощин, А.В. Рощин.

Восстановление – электрохимический процесс, протекающий согласно реакции $Me^{2+} + 2e = Me$. Восстановление железа осуществляется при возмещении катионам металлов электронов, находящихся в кристаллической решетке оксидов на анионах кислорода [9].

Для восстановления нужно извлечь общую концентрацию кислорода в решетке оксида, при этом место удаления кислорода из решетки оксида и место образования металлической фазы могут не совпадать, а способ извлечения кислорода из решетки и происхождение необходимых для восстановления электронов не имеют принципиального значения.

Распространение восстановительного процесса по объему оксидной фазы осуществляется перемещением анионных вакансий, движение которых сопровождается перемещением «лишних» электронов, необходимых для восстановления катионов. Движение вакансий обусловлено единичными перескоками ионов, поэтому осуществляется с многократно более высокой скоростью по сравнению с диффузией ионов.

Анионные вакансии вовлекают в движение катионы, обладающие наиболее высоким сродством к электрону. Парные (нейтральные) термические вакансии могут без нарушения баланса зарядов перемещать нейтральные атомы.

Скорость перемещения вакансий и распространения восстановительного процесса в решетке оксида возрастают с ростом концентрации вакансий. Наибольшей степенью разупорядоченности в рудах при температуре восстановления обладают силикатные фазы, в которых наряду с термическими и восстановительными вакансиями в большом количестве присутствуют примесные, обусловленные наличием в решетке кремнистых фаз катионов с более низким зарядом. Прожилки силикатных фаз являются каналами распространения восстановительного процесса в кусках руды, что делает руды с прожилками силикатных фаз «легковосстановимыми» [10].

По сравнению с богатыми и монометальными рудами, в результате наличия в их составе оксидов трудно восстанавливаемых металлов, бедные и комплексные руды являются более «восстановимыми». Благодаря этому сплошная

металлическая оболочка не может образоваться на поверхности, таким образом способствуя распространению восстановительного процесса по остаточным оксидным фазам в объеме кусков руды.

Выделение металлической фазы внутри твердой оксидной исключает контакт металла с восстановителем и позволяет избежать науглероживания и загрязнения металла примесями.

Разное сродство катионов к электрону позволяет производить селективное восстановление металлов и обогащать оксидную фазу оксидами более трудно восстанавливаемых металлов, т. е. обособлять компоненты руды без плавления.

Выявленные особенности селективного восстановления металлов в кристаллической решетке сложных оксидов могут быть основой для освоения ресурсо- и энергосберегающих технологий их селективного извлечения из бедных и комплексных руд без плавления руды и при использовании низкосортного каменного угля в качестве восстановителя и энергоносителя[8].

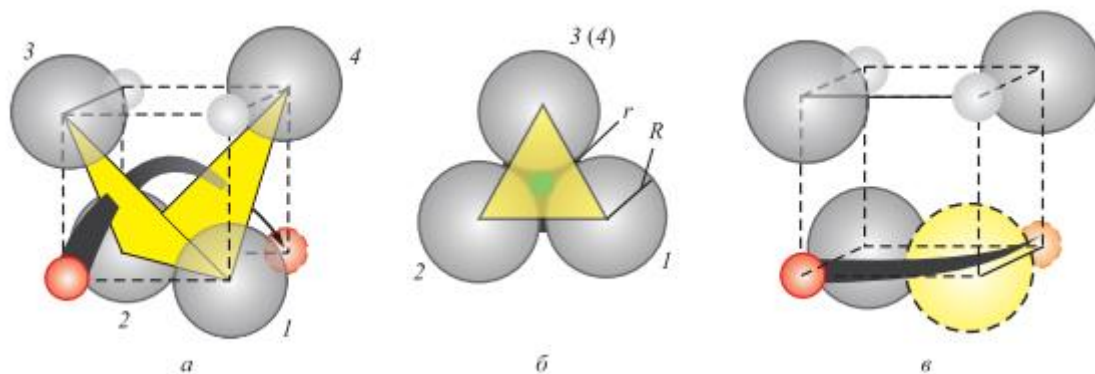


Рисунок 2 – Траектория перемещения катиона в вакантный узел: а – траектория перемещения катиона в катионную вакансию решетки оксида MeO (параметры решетки увеличены); б – «узкое» ($r = 0,15R$) окно в плоскости трех анионов; в – траектория перемещения катиона в катионную вакансию через анионную вакансию. Цифры – номера анионов.

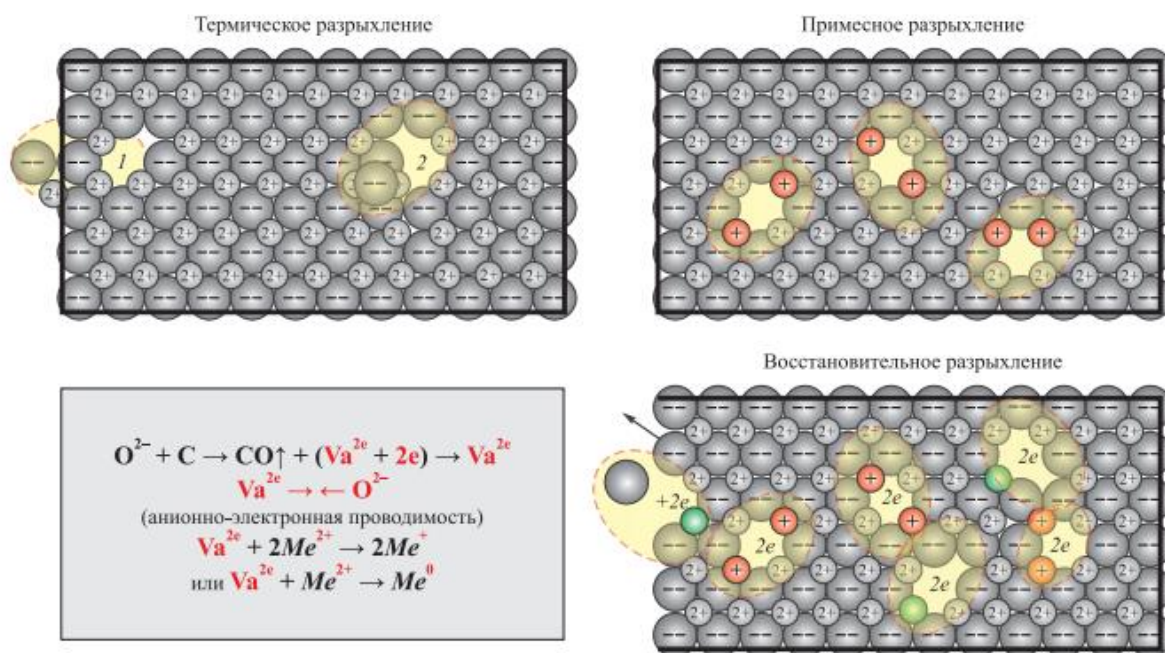


Рисунок 3 – Схема образования анионных вакансий (разрыхления анионной подрешетки) и появления анионно–электронной проводимости: 1 – бивакансия Шоттки; 2 – бивакансия Френкеля.

Вывод по разделу один.

Таким образом, дунит обладает более низким содержанием железа, чем в других комплексных оксидах и более удобно исследовать изменения в составе. Низкое содержание железа способствует его равномерному восстановлению во всём объёме куска и позволяет исследовать более детально процесс твердофазного карботермического восстановления железа.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТВЕРДОФАЗНОМУ ВОССТАНОВЛЕНИЮ ЖЕЛЕЗА

2.1 Исходные данные

Объект исследования: Дунит – магматическая плутоническая горная порода ультраосновного состава. Это полнокристаллическая глубинная ультраосновная порода из семейства оливинитов - дунитов, состоящая из более 90% оливина (2MgOSiO_2)(2FeOSiO_2) с содержанием от 3 до 12% фаялитового компонента (Fe_2SiO_4) Изображение исходного дунита до восстановления приведен на рисунке 4.

Рисунок 4 – Поверхность исходного дунита до восстановления.

Дунит является ценным материалом для исследования механизма твердофазного восстановления.

Таблица 2 – Химический состав исходного дунита (состав фаз в спектрах в ат.%)

	Минералы	O	Mg	Al	Si	Fe
Спектр 1	Оливин $\text{Fe}_{0.16}\text{Mg}_{1.86}\text{SiO}_4$	57	25,7	0,1	14,6	2,5
Спектр 2	Лизардит ($\text{Fe}_{0.339}\text{Mg}_{2.544}\text{Al}_{0.201}\text{Si}_{1.904}\text{O}_9\text{H}_4$)	66	23,3	0,1	6,4	3,8
Спектр 3	Антигорит $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$	65	20,5	0,1	12,8	1,8

2.2 Методика экспериментов

Опыты проводили муфельной печи. Пример муфельной печи приведен на рисунке 5.

Рисунок 5 – 1 – муфельная печь; 2 – нагреватель; 3 – тигли с образцами; 4 – корундовый тигель с образцом засыпанным графитом; 5 – корундовый тигель с образцом без графитовой засыпки; 6 – корундовый тигель в качестве свода.

В эксперименте для созданий температурных условий использовали муфельную печь, так как она имеет широкий диапазон рабочих температур и обеспечивает точность их регулировки, равномерное прогревание материалов без перепадов температурных показателей и скорость остывания образцов после термообработки.

В рабочем пространстве печи устанавливали корундовый тигель с образцом дунита размером ребер 10 мм. В данном эксперименте используются 3 корундовых тигля разных объёмов. В один из тиглей большого размера помещается образец дунита и полностью засыпается порошком молотого графита. Графит использовали в виде порошка, чтобы дунит полностью обволакивался восстановителем. Сверху молотого графита устанавливается второй тигель меньшим размером, с таким же образцом дунита, но без графитовой засыпки. Третьим тиглем закрывается основной тигель и используется в качестве свода. Таким образом, каждый образец нагревается при температуре от 1300 °С до 1600 °С и при времени выдержки 1 час, 3 часа, 5 часов, 7 часов. После выдержки образцы охлаждаются вместе с печью до комнатной температуры. Далее образцы заливаются смесью эпоксидной смолы и отвердителя в шлиф (рисунок 6). После образцы шлифуются в 3 среза. Каждый срез фотографируется через оптический микроскоп в 30 полей с увеличением $\times 1000$ (1440 photos, $S_{\text{общ}}=32807791,9 \text{ мкм}^2$).



Рисунок 6 – Последовательность (1–3) анализа полей зрения шлифа на одном образце

Для анализа и обработки изображений использовалась программа ImageJ 1.8.0_60 анализировали панорамное изображение, полученное с оптического микроскопа, получены данные о количестве, размерах и распределения металлических частиц.

Определяется масштаб в панели инструментов. Данное окно используется для задания пространственного масштаба изображения. Результаты измерения в данном случае представляются в заданных калибровочных единицах, микронах. Перед запуском этой команды задаются начальные (уже известные) расстояния. Для этого выбирается инструмент «Линия» на панели инструментов, проводится прямая линия на изображении и нажимается вкладка «Set Scale». Во вкладке «Known Distance» вводится то число, которому соответствует линия на изображении (например, 1000 микрон). В поле «Unit of Length» вводили параметры измерения – пиксели, миллиметры, сантиметры, метры. После выполнения всего вышесказанного ImageJ производить все подсчеты с учетом заданных параметров и калибровочных единиц. Для сохранения информации в текстовом файле, выбирается команду «Image», пункт «Show info».

Металлические частицы выделяются по цвету, выбирается меню Image пункт «Adjust», в нем пункт «Color Treshold», путем передвижения верхнего ползунка регулируется выделение частиц металла, в данном случае в диапазоне от 180 (твердый восстановитель).

Выделенные частицы, приводят в суммарный расчет площади, которую занимает на фото металлическая фаза. Получаются сведения о площадях каждой отдельной металлической частицы. Для этого, в контекстном меню «Analyze» выбирается пункт «Analyze particles». Информация «Summary», предоставляет информацию общей площади металлических частиц на фотографии. Сохраняется показанную в окне «Results», информацию о площадях каждой металлической частицы.

2.3 Теоретическое изучение программ, используемых для обработки экспериментальных данных

Для получения фотографий образцов дунита после восстановления, шлифы фотографировали с помощью программы AnalySIS Imaging Solutions for Light Microscopy на оптическом микроскопе. Для обработки полученных изображений после оптического микроскопа, вычисляли количественные данные с помощью программного обеспечения ImageJ. Данное приложение использовали для вычисления количества, общей площади, среднего размера металлических частиц в исследуемом объекте.

AnalySIS Imaging Solutions for Light Microscopy оптический металлургический микроскоп и программа предназначенная для наблюдения и осмотра металлических компонентов. Микроскоп оснащен светодиодным источником света для сверх длительного срока службы и низкого энергопотребления.

Дополнительные технологии может позволяют получить изображения поверхностной структуры с исключительной ясностью. В приложении можно сохранить настроенные установки для быстрого удобного использования.

AnalySIS Imaging Solutions for Light Microscopy поддерживает каждый этап процесса проверки, от подготовки микроскопа до наблюдения, анализа и отчетности. Эта версия программного обеспечения также тесно согласуется с основными отраслевыми стандартами (ASTM, ISO) и включает усовершенствования функций отчетности на основе электронных таблиц [13].

ImageJ – это свободно распространяемое кроссплатформенное программное обеспечение. Основные функции в программном комплексе ImageJ: отображать, редактировать, анализировать, обрабатывать, сохранять и печатать 8-битные, 16-битные и 32-битные изображения.

Основные форматы изображений, читаемые в программном комплексе ImageJ это такие как TIFF, PNG, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS, а также raw форматы. ImageJ поддерживает стеки – серии изображений, которые объединены в одном окне, а многопоточные трудоемкие операции.

Также дополнительные функции, которые можно решить с помощью ImageJ это возможность высчитывать площади, статистические показатели пиксельных значений различных выделенных областей интереса на изображениях, которые выделены вручную или при помощи пороговых функций. Программный комплекс ImageJ может измерять расстояния и углы. Также можно создавать гистограммы плотности и изображать профили линий [12].

Вывод по разделу два

Проведенные эксперименты подтвердили теоретические знания, изложенные в литературном обзоре данной работы.

Для получения фотографий использовали оптический микроскоп. Программное обеспечение ImageJ использовали для вычисления параметров исследования, так как изображения обрабатываются с высокой точностью и с минимальными временными затратами.

3. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Результаты обработки данных

Исходя из результатов построены графики, зависимости изменения количества восстановленных металлических частиц, общей площади восстановленного металла и среднего размера восстановленных частиц от времени и температуры из месторождения А.

На основе проведенных экспериментов и расчетов представлены таблицы.

Таблица 3 – Количество выделившихся частиц после восстановления.

Количество частиц, шт				
	1300 °С	1400 °С	1500 °С	1600 °С
1ч	306	274	386	407
3ч	364	539	393	353
5ч	252	517	326	383
7ч	295	483	369	370

Таблица 4 – Общая площадь частиц после восстановления.

Общая площадь частиц, мкм ²				
	1300 °С	1400 °С	1500 °С	1600 °С
1ч	35,0	51,5	220,9	330,5
3ч	46,1	113,9	208,8	360,9
5ч	43,4	152,6	303,2	373,0
7ч	53,0	182,8	299,7	441,4

Из графика (рисунок 7) зависимости изменения количества восстановленных металлических частиц следует, при фиксированном времени 1 час при температурах от 1300 °С до 1600 °С количество металлических частиц достигает минимального значения 274 при температуре 1400 °С и максимального значения 407 при температуре 1600 °С.

Таблица 5 – Средний размер частиц после восстановления

Средний размер частиц, мкм ²				
	1300 °С	1400 °С	1500 °С	1600 °С
1ч	0,113	0,191	0,552	0,851
3ч	0,123	0,210	0,535	1,085
5ч	0,170	0,295	1,016	1,116
7ч	0,176	0,394	0,874	1,451

При фиксированном времени 3 часа при температурах от 1300 °С до 1600 °С количество металлических частиц достигает минимального значения 353 при температуре 1600 °С и максимального значения 539 при температуре 1400 °С.

Рисунок 7 – Зависимость изменения количества восстановленных металлических частиц от времени и температуры из месторождения А.

При фиксированном времени 5 часов при температурах от 1300 °С до 1600 °С количество металлических частиц достигает минимального значения 252 при температуре 1300 °С и максимального значения 517 при температуре 1400 °С

При фиксированном времени выдержки 7 часов при температурах от 1300 °С до 1600 °С количество металлических частиц достигает минимального значения 295 при температуре 1300 °С и максимального значения 483 при температуре 1400 °С

Из графика (рисунок 4) общей площади восстановленного металла следует, что при температуре от 1300 °С до 1600 °С времени выдержки 1 час, 3 часа, 5 часов, 7 часов общая площадь восстановленного металла увеличивается от 35,006 мкм² до 441,498 мкм².

Рисунок 4 – Зависимость общей площади восстановленного металла от времени и температуры из месторождения А.

Из графика (рисунок 5) зависимости среднего размера восстановленных частиц следует, что при температуре от 1300 °С до 1600 °С времени выдержки 1 час, 3 часа, 5 часов, 7 часов средний размер восстановленных частиц увеличивается, достигая максимального значения 1,451 мкм² при температуре 1600 °С и времени выдержки 7 часов.

Для наглядного сравнения полученных результатов ниже приведены рисунки с фотографиями с оптического микроскопа.

Рисунок 5 – Зависимость среднего размера восстановленных частиц от времени и температуры из месторождения А.

Рисунок 6 – Оптические снимки оксида после восстановления железа при всех температурах экспериментов и 1 часе выдержки.

Исходя из результатов из месторождения Б получены значение количества восстановленных металлических частиц, общей площади восстановленного металла и среднего размера восстановленных частиц для температуры 1300 °С и 1 часа времени выдержки, 1400 °С и 5 часов времени выдержки, 1400 °С и 7 часов времени выдержки, 1600 °С и 5 часов времени выдержки.

Рисунок 7 – Оптические снимки оксида после восстановления железа при всех температурах экспериментов и 7 часовой выдержке.

Рисунок 8 – Оптические снимки оксида после восстановления железа при температуре 1300 °С 1 и 7 часах выдержки.

Рисунок 9 – Оптические снимки оксида после восстановления железа при температуре 1400 °С и 1 и 7 часах выдержки.

Рисунок 10 – Оптические снимки оксида после восстановления железа при температуре 1500 °С, 1 и 7 часах выдержки.

Из графика (рисунок 12) количество восстановленных металлических частиц следует, что образцы из месторождения Б близки к значениям из месторождения А.

Из графика (рисунок 13) общей площади восстановленного металла следует также, что образцы из месторождения Б близки к значениям из месторождения А.

Рисунок 11 – Оптические снимки оксида после восстановления железа при температуре 1600 °С, 1 и 7 часах выдержки

Таблица 6 – Количество выделившихся частиц после восстановления.

Количество частиц, шт				
	1300 °С	1400 °С	1500 °С	1600 °С
1ч	216	–	–	–
3ч	–	–	–	–
5ч	–	496	–	372

7ч	–	530	–	–
----	---	-----	---	---

Таблица 7 – Общая площадь частиц после восстановления.

Общая площадь частиц, мкм ²				
	1300 °С	1400 °С	1500 °С	1600 °С
1ч	24,7	–	–	–
3ч	–	–	–	–
5ч	–	164,9	–	467,7
7ч	–	214,2	–	–

Таблица 8 – Средний размер частиц после восстановления.

Средний размер частиц, мкм ²				
	1300 °С	1400 °С	1500 °С	1600

Продолжение таблицы.

	1300 °С	1400 °С	1500 °С	1600
1ч	0,10	–	–	–
3ч	–	–	–	–
5ч	–	0,34	–	1,38
7ч	–	0,43	–	–

Рисунок 12 – Зависимость изменения количества восстановленных металлических частиц от времени и температуры по результатам из месторождения А и Б .

Из графика (Рисунок 14) зависимости среднего размера восстановленных частиц аналогично следует, что образцы из месторождения Б при температуре 1300 °С и времени выдержки 1 часа средний размер восстановленных частиц составляет 0,10 мкм², что близко к значению среднего размера из месторождения

А 0,113 мкм². Также, по остальным температурам и времени выдержки, выявлены схожие результаты среднего размера восстановленных частиц по обоим месторождениям.

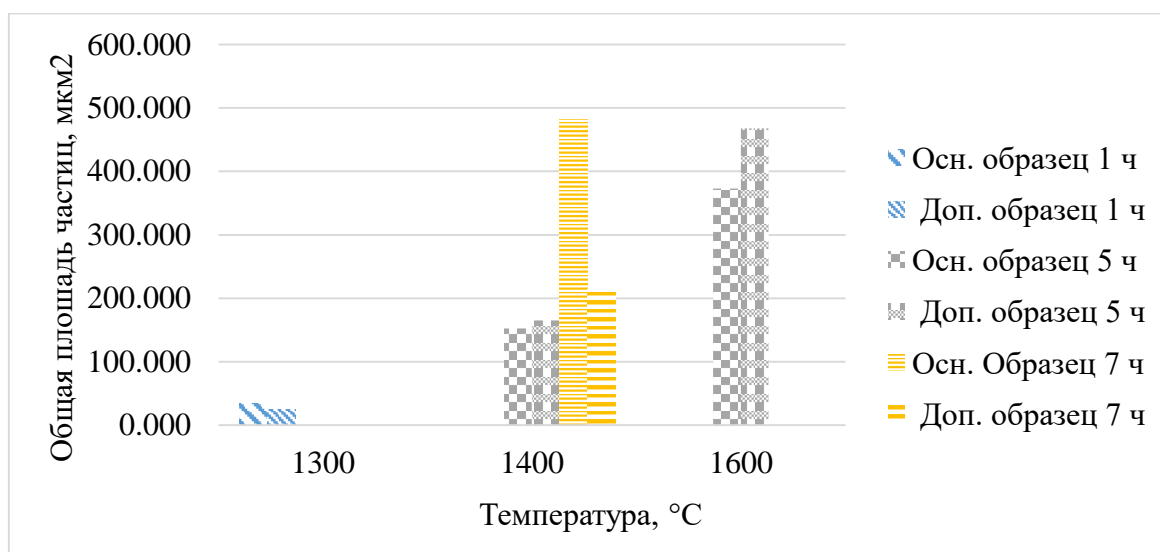


Рисунок 13 – Зависимость изменения общей площади восстановленного металла от времени и температуры по результатам из месторождения А и Б.

Рисунок 14 – Зависимость изменения среднего размера восстановленного металла от времени и температуры по результатам из месторождения А и Б.

3.2 Обсуждение результатов

Бедные и комплексные руды являются более «восстановимыми» по сравнению с богатыми. Это связано с тем, что в составе их оксидов содержатся трудно восстанавливаемые металлы. Для таких соединений присуще наиболее благоприятные условия для продвижения анионных вакансий, которые возникают в решетках оксидов, образованных многозарядными катионами с участием катионов более низкого заряда. Также, в таких оксидах, помимо термических и восстановительных анионных вакансий, содержатся много примесных вакансий, обусловленных катионами более низкого заряда (Si^{4+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}).

После извлечения аниона кислорода из кристаллической решетки комплексного оксида образуется анионная вакансия с двумя «лишними» электронами, являющимися носителями металлических свойств. Восстановительный процесс в оксидных фазах дунита осуществляется перемещением «лишних» электронов и анионных вакансий в следствии нагрева, от места их образования к местам стока внутри оксидных фаз, в следствии чего в местах стока начинается образование металлической фазы [9].

При повышении температуры от 1300 °С и времени выдержки 1 часа до 1400 °С и времени выдержки 3 часа проявляется рост металлических частиц, и в результате количество металлических частиц увеличивается от 306 до 539. При дальнейшем повышении температуры от 1400 °С до 1600 °С металлические частицы сливаются и накапливаются, и в результате количество металлических частиц уменьшается от 539 до 353.

При повышении температуры от 1300 °С и времени выдержки 1 часа до 1600 °С и времени выдержки 7 часов общая площадь металла увеличивается от 35,006 мкм² до 441,498 мкм², средний размер частиц увеличивается от 0,10 мкм² до 1,451 мкм² в металлической фазе. При большей концентрации вакансий анионная подрешетка оксида находится в псевдожидком состоянии, при котором в целом решетка сохраняет жесткость, а перемещение частиц происходит со скоростью, характерной для расплава. Это не позволяет образоваться сплошной металлической оболочке на поверхности и способствует распространению восстановительного процесса по остаточным оксидным фазам в объем кусковой руды.

Повышение температуры при твердофазном восстановлении металла проявляется эффективнее по сравнению с увеличением времени выдержки. Это может свидетельствовать о том, что процесс твердофазного восстановления длится определенное время при разных температурах, а не длится на протяжении всей времени выдержки.

Результаты из месторождения Б по определению количества восстановленных металлических частиц, среднего размера восстановленных частиц и общей

площади восстановленного металла при температуре 1300 °С и времени выдержки 1 часа, 1400 °С и времени выдержки 5 часов, 1400 °С и времени выдержки 7 часов, 1600 °С и времени выдержки 5 часов, хорошо подтверждают результаты из месторождения А и сходство составов исходных материалов из разных месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами был проделан и проанализирован ряд экспериментов, в результате чего можно сделать следующие выводы по работе:

1. Разработана надежная методика определения количественных параметров выделения металлических частиц в комплексных оксидах с равномерным распределением восстанавливаемого металла при твердофазном карботермическом восстановлении

2. Экспериментально подтверждена возможность твердофазного восстановления железа порошкообразным графитом в комплексной руде дунита. В результате экспериментов увеличилось количество, размер каждой металлической частицы и общая площадь металлических частиц в оксидных фазах дунита.

3. Повышение температуры при твердофазном восстановлении металла проявляется эффективнее по сравнению с увеличением времени выдержки. Это может свидетельствовать о том, что процесс твердофазного восстановления длится определенное время при разных температурах, а не длится на протяжении всей времени выдержки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хорошавин, Л. Б. Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ / Л.Б. Хорошавин. –М.: Теплотехник, – 2004. – 368 с.
2. Роцин, В.Е. Твердофазное восстановление железа – основа безотходных технологий переработки комплексных руд и техногенных отходов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Вестник ЮУрГУ. – 2013. – №1 – С. 42–46
3. Нижнетагильский дунит – клинопироксинитовый массив и его платиновые месторождения / Шмелев В.Р., Пушкарев Е.В., Аникина Е.В.//Путеводитель.Экскурсия 3: научно – производственный журнал –С. 38–58.
4. Горные породы. Главные типы, условия формирования и залегания учеб. пособие / А. М. Плякин. – Ухта : УГТУ, 2013. – 92 с.
5. Бильгенов, А.С. Модификация фазового состава комплексного оксида с низким содержанием железа после твердофазного карботермического восстановления/ П.А. Гамов, С.В. Зырянов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». –2018.– Т.18, №1.–С. 15–20
6. Геохимические особенности платиноносных дунитов светлоторского и нижнетагильского массивов платиноносного пояса Урала / Пилюгин А. А., Таловина, И. В., Дурягина, А М., Никфорова В. С. // Записки горного института. – 2015.– Т. 212 – С. 50–61.
7. Крутилин, А.Н. Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом / А.Н. Крутилин, М.Н. Кухарчук, О.А. Сычева // Литье и металлургия : научно – производственный журнал. –2012. –№ 2 (65). –С. 11–16.
8. Роцин, В.Е. Физика химических реакций окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин //Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013):тр.междунар. научтехн. конф. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, – 2013. – С. 225–231.
9. Роцин, В.Е. Диффузия анионов и катионов в кристаллических решетках оксидов при восстановлении и окислении металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Металлы. – 2003. – №1. – С. 3–8.

10. Роцин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов /А.В. Роцин // Известие высших учебных заведений: Черная металлургия . – №5. –2013.
11. Роцин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Металлы. – 2015. – №3 – С. 19–25.
12. Сообщество разработчиков и пользователей ImageJ – <http://www.imagej.ru>
13. Сообщество разработчиков и пользователей AnalySIS Imaging Solutions for Light Microscopy – <https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/light-microscopes.html>.
14. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа: учебник для вузов. – М. : ИКЦ «Академакнига», 2007. – С. 464.

