

# МОДИФИКАЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО ОКСИДА С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

*А.С. Бильгенов, П.А. Гамов, С.В. Зырянов*

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Объяснены превращения фаз в результате твердофазного карботермического восстановления металла в объеме комплексного оксида с низким содержанием железа – дунит. В лабораторной печи сопротивления (печи Таммана) проведены эксперименты по твердофазному карботермическому восстановлению железа в дуните при температуре 1300 °С и выдержке 1 ч. Выполнено сравнение результатов микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа исходных образцов дунита с образцами после твердофазного карботермического восстановления. Установлены фазы в исходных образцах дунита:  $Mg_3Si_2O_9$ ,  $Fe_{0,16}Mg_{1,86}SiO_4$ ,  $Fe_{0,339}Mg_{2,544}Al_{0,201}Si_{1,904}O_9H_4$ ,  $Al_2MgO_4$  и в фазах после твердофазного карботермического восстановления металла:  $Mg_2SiO_4$ ,  $Mg_{14}(SiO_4)_5O_4$ ,  $Fe_{0,16}Mg_{1,86}SiO_4$  и  $Fe_{2,16}Mg_{0,31}Si_{0,53}O_4$ . Отдельно в лабораторной взвешивающей муфельной печи проведены эксперименты по окислительному обжигу кусков дунита при температуре 1000 °С. Показаны кривые изменения массы в процессе окислительного обжига. Дана оценка результатам работы и обозначены перспективы дальнейшего исследования процессов карботермического твердофазного восстановления металлов из комплексных оксидов.

*Ключевые слова:* твердофазное восстановление, металл, железо, фазовый состав, элементный состав, комплексный оксид, дунит.

## Введение

На сегодняшний день процессы восстановления металла в комплексных оксидах мало изучены. В работах [1–7] экспериментально подтверждено восстановление металла в объеме комплексных оксидов типа сидеритовой, хромовой, ильменитовой руды. Однако в таких комплексных оксидах металл концентрируется в крупные частицы разной формы, локально и в отдельных зёрнах. Выбор дунита в качестве объекта данного исследования продиктован значительно более низким содержанием железа, чем в упомянутых ранее комплексных оксидах. Это позволяет по характеру распределения частиц металла после твердофазного восстановления 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.

**Цель.** Исследовать изменения, протекающие в фазах дунита в результате твердофазного карботермического восстановления железа.

**Объект исследования.** Дунит образован водными силикатами магния и железа с вкраплениями одиночных кристаллов хромита и содержит примерно 10 % (масс.) железа [8].

## Методика проведения экспериментов

В рабочем пространстве печи Таммана устанавливали корундовый тигель с образцом дунита произвольной формы  $\sim 10 \text{ мм}^3$ . Засыпали молотым графитом. Закрытую крышкой печь нагревали до температуры 1300 °С и выдерживали в течение 60 мин. После выдержки образец охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Полученные образцы вместе с исходным материалом заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом микроскопе. Химический состав фаз определяли с помощью растрового электронного микроскопа-микроанализатора JSM-6460LV (JEOL). На рентгенофазовом дифрактометре ДРОН-4 выполнили рентгеноструктурный анализ исходного и восстановленного (при температуре 1300 °С) образцов дунита.

Отдельно провели эксперимент по окислительному обжигу образцов во взвешивающей муфельной печи при температуре 1000 °С.

## Результаты исследования

Расшифровка рентгенограмм образцов исходного дунита и образцов дунита после твердофазного карботермического восстановления при  $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч представлена на рис. 1. В исходных образцах дунита обнаружили четыре основные фазы: антигорит –  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ , оливин –  $\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{1,86}\text{SiO}_4$ , лизардит –  $\text{Fe}_{0,339}\text{Mg}_{2,544}\text{Al}_{0,201}\text{Si}_{1,904}\text{O}_9\text{H}_4$  и шпинель –  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ . В образцах после твердофазного восстановления установлены следующие фазы: форстерит –  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_{14}(\text{SiO}_4)_5\text{O}_4$ , оливин  $\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{1,86}\text{SiO}_4$  и шпинеллоид –  $\text{Fe}_{2,16}\text{Mg}_{0,31}\text{Si}_{0,53}\text{O}_4$ .

Элементный состав и структура минеральных зёрен исходного дунита представлены на рис. 2. На рис. 3 показаны состав и структура минеральных зёрен дунита после твердофазного карботермического восстановления.

Кривые изменения масс двух образцов дунита массой 2,97 и 2,71 г в процессе окислительного обжига представлены на рис. 4.

## Обсуждение результатов

В результате твердофазного карботермического восстановления железа в дуните вмещающая фаза антигорит  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$  трансформируется в фазу форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Точно так же зёрна лизардита  $\text{Fe}_{0,339}\text{Mg}_{2,544}\text{Al}_{0,201}\text{Si}_{1,904}\text{O}_9\text{H}_4$  переходят в зёрна  $\text{Mg}_{14}(\text{SiO}_4)_5\text{O}_4$ , а зёрна оливина  $\text{Fe}_{0,16}\text{Mg}_{1,86}\text{SiO}_4$  не изменяются (см. таблицу).

Соотношение Mg/Si в таблице позволяет заключить, что во всех установленных фазах часть магния и алюминия замещена железом.

Как видно из рис. 4, в результате окислительного обжига в интервале температур от  $\sim 200$  до  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходил процесс дегидратации в дуните, связанный с уменьшением массы образцов. Точно так же, в результате восстановительного нагрева во вмещающей фазе, происходит дегидратация антигорита  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$  и лизардита  $\text{Fe}_{0,339}\text{Mg}_{2,544}\text{Al}_{0,201}\text{Si}_{1,904}\text{O}_9\text{H}_4$ , что подтверждается снижением содержания кислорода и появлением в этих фазах объёмных трещин и пор (см. рис. 2, 3). В результате удаления кис-

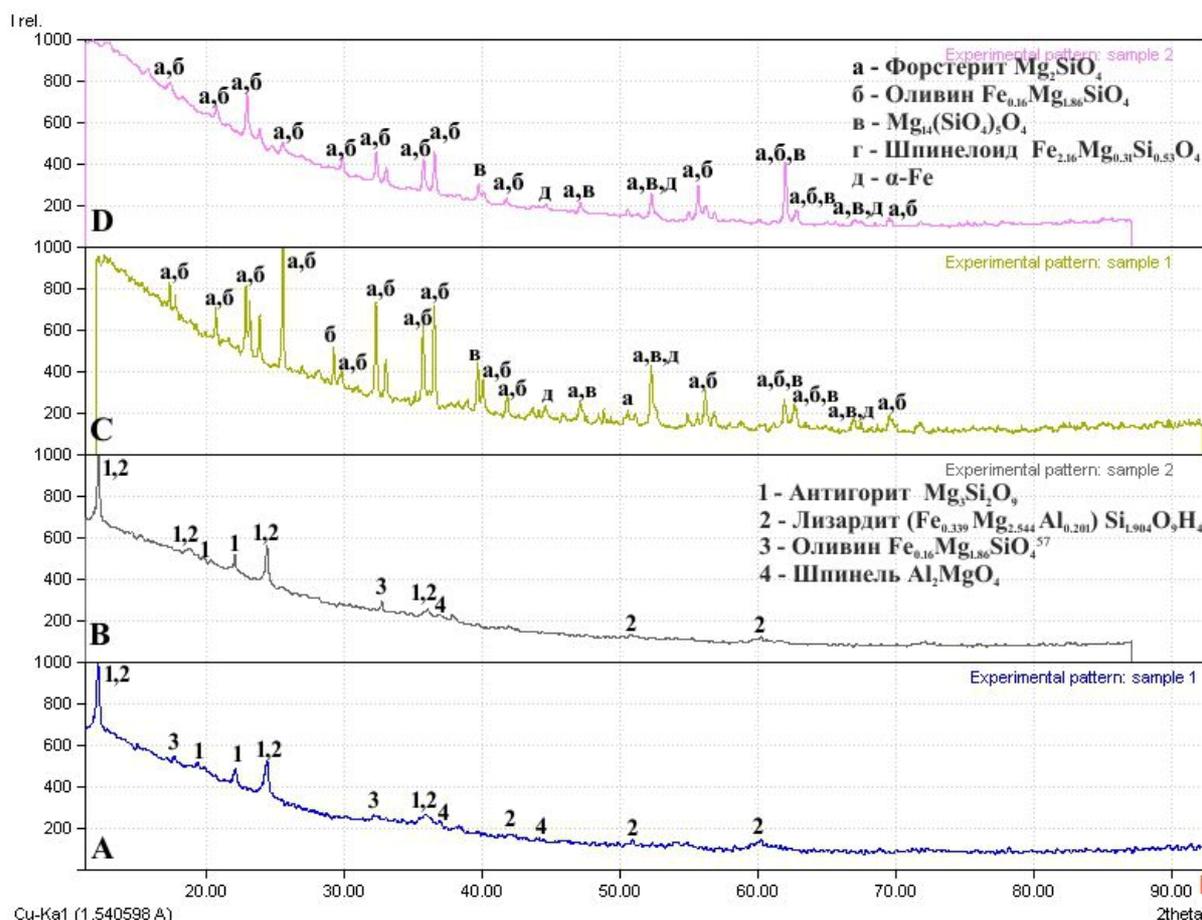
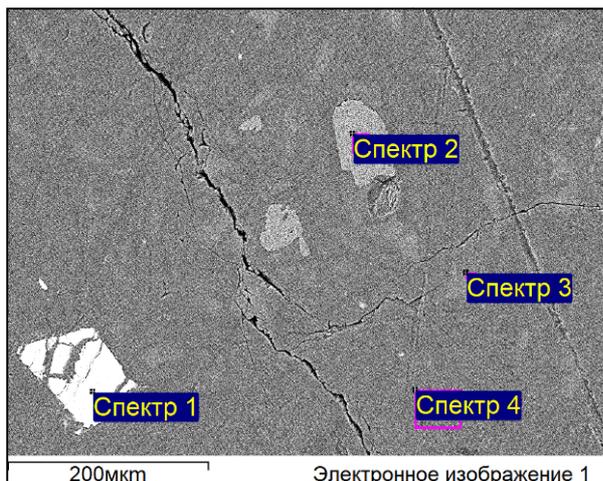
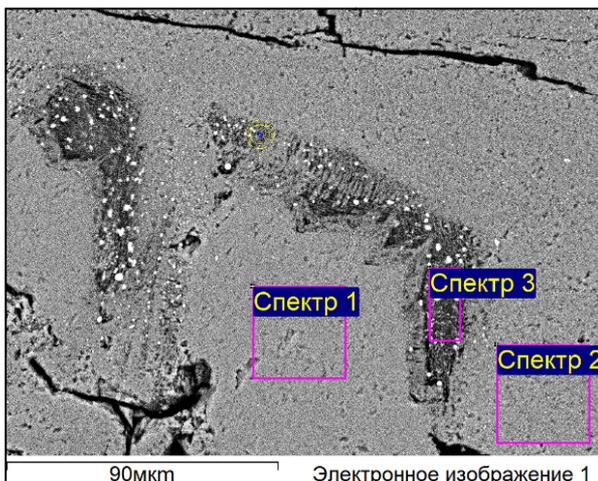


Рис. 1. Рентгенограммы дунита в исходном состоянии (А, В) и после твердофазного карботермического восстановления при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдержки 1 ч (С, D)



	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
Спектр 1	61	4,3	4,3	0,2	15,1	14,8
Спектр 2	57	25,7	0,1	14,6	0,0	2,5
Спектр 3	66	23,3	0,1	6,4	0,0	3,8
Спектр 4	65	20,5	0,1	12,8	0,0	1,8

Рис. 2. Дунит в исходном состоянии  
(состав фаз в спектрах в ат. %)



	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
Спектр 1	57	25,6	0,1	14,9	0,2	2,5
Спектр 2	56	25,9	0,1	15,7	0,1	2,6
Спектр 3	50	29,8	0,1	15,4	0	4,4

Рис. 3. Дунит после твердофазного  
карботермического восстановления  
(состав фаз в спектрах в ат. %)

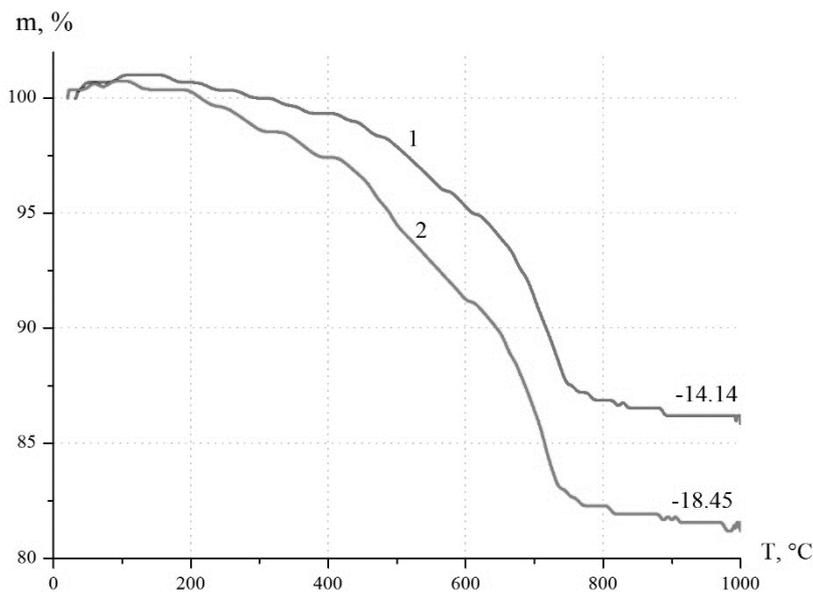


Рис. 4. Изменение масс образцов дунита в процессе окислительного обжига.  
Масса образца 1 – 2,97 г и образца 2 – 2,71 г

лорода из решётки антигорита  $Mg_3Si_2O_9$  восстанавливается железо и образуется форстерит  $Mg_2SiO_4$ . Для наиболее насыщенной кислородом и железом в исходном состоянии фазы лизардит  $Fe_{0,339}Mg_{2,544}Al_{0,201}Si_{1,904}O_9H_4$  в процессе восстановления характерно наиболее выраженное удаление кислорода (см. таблицу) и значительное восстановление железа с образованием фазы  $Mg_{14}(SiO_4)_5O_4$ . На-

личие объёмных дефектов (см. рис. 3) в виде трещин и пор внутри этой фазы также свидетельствует об удалении кислорода из решётки.

Зёрна оливина  $Fe_{0,16}Mg_{1,86}SiO_4$  не изменились по составу (см. таблицу). В фазах отмечены поверхностные дефекты (см. рис. 3).

Согласно микрорентгеноспектральному анализу (см. рис. 2) в шпинели  $Al_2MgO_4$  часть алюминия замещена хромом. В соответствии

# Физическая химия и физика металлургических систем

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
Хромовая шпинель $Al_2MgO_4$	61	4,3	4,3	0,2	15,1	14,8
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
Фазы после восстановления, ат. %						
	O	Mg	Al	Si	Cr	Fe
Шпинеллоид $Fe_{2,16}Mg_{0,31}Si_{0,53}O_4$	–	–	–	–	–	–
Оливин $Fe_{0,16}Mg_{1,86}SiO_4$	57	25,6	0,1	14,9	–	2,5
$Mg_{14}(SiO_4)_5O_4$	50	29,8	0,1	15,4	–	4,4
Форстерит $Mg_2SiO_4$	56	25,9	0,1	15,7	–	2,6

с литературными данными вкрапления хромшпинелидов в дуните незначительны и составляют 1,5–3 масс. % [9].

## Заключение

В результате проведенной работы определены фазы в исходном образце дунита:  $Mg_3Si_2O_9$ ,  $Fe_{0,339}Mg_{2,544}Al_{0,201}Si_{1,904}O_9H_4$ ,  $Fe_{0,16}Mg_{1,86}SiO_4$ . Определены фазы в дуните после твердофазного карботермического восстановления при температуре 1300 °С и выдержке 1 ч:  $Mg_2SiO_4$ ,  $Mg_{14}(SiO_4)_5O_4$ ,  $Fe_{0,16}Mg_{1,86}SiO_4$ . Объяснена трансформация исходных фаз в результате твердофазного карботермического восстановления. Восстановление железа при температуре 1300 °С и выдержке 1 ч происходит преимущественно в двух фазах – антигорит и лизардит во всём объёме куска дунита. В зёрнах оливина при температуре 1300 °С железо не восстанавливается.

Таким образом, сравнение фазового состава исследуемого комплексного оксида до и после восстановления позволит детальней изучить кинетику этого процесса, в том числе объяснить перераспределение катионов при формировании металлической фазы.

## Литература

1. Роцин, В.Е. Физическая интерпретация теории восстановления/окисления металлов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 29–39. DOI: 10.14529/met160404
2. Роцин, В.Е. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Известия вузов.

Чёрная металлургия. – 2013. – № 5. – С. 44–54. DOI: 10.3103/S096709121

3. Роцин, В.Е. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Металлы. – 2013. – № 2. – С. 12–20. DOI: 10.1134/S003602951

4. 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. науч.-техн. конф. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 225–231. DOI: 10.1134/S0036

5. Роцин, В.Е. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе / В.Е. Роцин, А.В. Роцин // Металлы. – 2015. – № 3. – С. 19–25. DOI: 10.1134/S0036

6. Роцин, В.Е. Твердофазное предвосстановление железа – основа безотходных технологий переработки комплексных руд и техногенных отходов / В.Е. Роцин, С.П. Салихов, А.Д. Поволоцкий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 78–86. DOI: 10.14529/met160408

7. Ахметов, К.Т. Жидкофазное разделение металлизированной мелочи хромовой руды / К.Т. Ахметов, В.Е. Роцин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 57–62. DOI: 10.14529/met150407

8. Roshchin, V.E. Mechanism and sequence of the metal reduction in the lattice of chromospinelides / V.E. Roshchin, A.V. Roshchin, K.T. Akhmetov // Russian Metallurgy (Metally). – 2014. – No. 3. – P. 173–178. DOI: 10.1134/S0036

9. Хорошавин, Л.Б. Форстерит  $2MgOSiO_2$  / Л.Б. Хорошавин. – М.: Теплотехник, 2004. – 368 с. DOI: 10.1007/BF01435701

**Бильгенов Арман Сергеевич**, аспирант кафедры пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; bilgenova@susu.ru.

**Гамов Павел Александрович**, канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; gamovpa@susu.ru.

**Зырянов Сергей Владимирович**, канд. техн. наук, доцент, преподаватель кафедры пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; zyrianovsv@susu.ru.

Поступила в редакцию 22 января 2018 г.

DOI: 10.14529/met180102

## THE PHASE COMPOSITION CHANGE DURING SOLID-PHASE CARBOTHERMAL REDUCTION OF A COMPLEX OXIDE WITH LOW IRON CONTENT

**A.S. Bilgenov**, bilgenova@susu.ru,

**P.A. Gamov**, gamovpa@susu.ru,

**S.V. Zyryanov**, zyrianovsv@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The phase composition change as a result of the solid-phase carbothermal reduction of metal from a bulk complex oxide with a low iron content – dunite was explained. The experiments were conducted in a laboratory resistance furnace (Tamman's furnace) to study solid-phase carbothermal reduction of iron from dunite at temperature 1300 °C and for 1 hour holding time. A comparison of the results of the micro-X-ray and X-ray phase analysis of the initial dunite samples with samples after the solid-phase carbothermal reduction was performed. The phases in the initial samples of dunite were:  $Mg_3Si_2O_9$ ,  $Fe_{0.16}Mg_{1.86}SiO_4$ ,  $Fe_{0.339}Mg_{2.544}Al_{0.201}Si_{1.904}O_9H_4$ ,  $Al_2MgO_4$  and in the phases after the solid-phase carbothermal reduction of the metal:  $Mg_2SiO_4$ ,  $Mg_{14}(SiO_4)_5O_4$ ,  $Fe_{0.16}Mg_{1.86}SiO_4$  and  $Fe_{2.16}Mg_{0.31}Si_{0.53}O_4$ . Separately, the experiments were conducted to study oxidizing firing of pieces of dunite in a laboratory weighing muffle at temperature 1000 °C. The curves of the mass change during oxidative roasting were shown. An estimation of the results of the work was given and the prospects for further investigation of the processes of carbothermal solid-phase reduction of metals from complex oxides were outlined.

*Keywords: solid-phase reduction, metal, iron, phase composition, elemental composition, complex oxide, dunite.*

### References

1. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physical Interpretation of the Theory of Reduction/Oxidation of Metals. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 29–39. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160404

2. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of Metals in the Crystal Lattice of Complex Oxides: Physical Principles. *Steel in Translation*, 2013, vol. 43, no. 5, pp. 278–287. DOI: 10.3103/S096709121

3. Roshchin V.E., Roshchin A.V. [Selective Reduction of Metals in the Lattice of Complex Oxides]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, no. 2, pp. 12–20. (in Russ.) DOI: 10.1134/S003602951

4. Roshchin V.E., Roshchin A.V. [Physics of Chemical Reactions of Oxidation and Reduction of Metals in the Solid Phase]. *Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii (SMMT'2013)*:

*tr. mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [Modern Technology and Metal Materials]. St. Petersburg, Polytechnic University Publ., 2013, pp. 225–231. (in Russ.) DOI: 10.1134/S0036

5. Roshchin V.E., Roshchin A.V. [Physics of the Processes of Oxidation and Reduction of Metals in the Solid Phase]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015, no. 3, pp. 19–25. (in Russ.) DOI: 10.1134/S0036

6. Roshchin V.E., Salikhov S.P., Povolotskiy A.D. Solid-Phase Pre-Reduction of Iron as a Basis of Non-Waste Technologies of Processing Complex Ores and Industrial Waste. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 78–86. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160408

7. Akhmetov K.T., Roshchin V.E. Liquid-Phase Separation of Metallized Fines of Chrome Ore. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 57–62. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150407

8. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Akhmetov K.T. Mechanism and Sequence of the Metal Reduction in the Lattice of Chromspinellides. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, no. 3, pp. 173–178. DOI: 10.1134/S0036

9. Khoroshavin L.B. *Forsterit 2MgOSiO<sub>2</sub>* [Forsterite 2MgOSiO<sub>2</sub>]. Moscow, Teplotekhnik, 2004. 368 p. DOI: 10.1007/BF01435701

*Received 22 January 2018*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Бильгенов, А.С. Модификация фазового состава комплексного оксида с низким содержанием железа после твердофазного карботермического восстановления / А.С. Бильгенов, П.А. Гамов, С.В. Зырянов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 15–20. DOI: 10.14529/met180102

### FOR CITATION

Bilgenov A.S., Gamov P.A., Zyryanov S.V. The Phase Composition Change during Solid-Phase Carbothermal Reduction of a Complex Oxide with Low Iron Content. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 15–20. (in Russ.) DOI: 10.14529/met180102