

УДК 669.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИИИ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ АГЛОРУДЫ

©2024 г. В. П. Мешалкин^{a, b}, М. И. Дли^c, В. И. Бобков^{c, *}, А. А. Быков^c

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^cНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Смоленск, Россия

*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята к публикации 30.01.2024 г.

В данной работе представлено исследование физико-химических особенностей кинетики диссоциации аглошихты при разных температурных режимах с добавлением примесей в процессе выплавки. В процессе исследования было установлено, что среди существенных факторов, определяющих скорость диссоциации сульфатов, можно выделить уровень кислорода в газе, крупность руды и добавление примесей, позволяющих изменять вязкость и температуру плавления агломерационного расплава. В основе процесса исследования применялся метод высокотемпературной дериватографии, с помощью которого рассматривались различные температурные интервалы и определялись скорости диссоциации минералов. Разработанная экспериментальная методика кинетических исследований диссоциации сульфатов может использоваться при изучении теплофизических закономерностей химико-металлургических процессов прокатки в обширной группе железосодержащих рудных материалов.

Ключевые слова: десульфурация аглошихты, железосодержащая аглоруда, дериватографические опыты, газовая среда, термограмма нагрева

DOI: 10.31857/S0040357124040017 **EDN:** AWVCGG

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технологический рост промышленности требует совершенствования методики обогащения различного рудного сырья. Требования к химическому составу современной стали существенно выросли. В результате перед металлургическими комбинатами ставятся задачи улучшения системы выплавки железосодержащей руды, содержащей как можно меньше примесей, ухудшающих ее качество при дальнейшей обработке в различных областях тяжелой и легкой промышленности. Одним из главных направлений исследований является разработка новейших методов удаления из аглоруды примесей серы, сульфатов кальция и бария. Уменьшение данных примесей дает возможность существенно повысить качественный состав современной стали, сделать ее более устойчивой к воздействию окислительных процессов. Исследование кинетики реакций диссоциации сульфатов позволит получить данные об особенностях данного процесса, что в дальнейшем сформирует необходимые знания для разработки новейших систем вы-

плавки железосодержащих руд, а внедрение их в практику сделает отечественную сталь более конкурентоспособной на металлургическом рынке. Таким образом, изучение основных параметров и особенностей кинетики диссоциации сульфатов определяет значимость и новизну представленного исследования.

На основании вышеизложенного цель проводимого исследования можно сформулировать следующим образом: изучение физико-химических особенностей кинетики диссоциации минералов, входящих в состав железосодержащей аглошихты при различных температурных режимах, сопровождающихся изменением крупности руды и добавлением различных примесей в процессе агломерационного расплава.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Десульфурация аглошихты при агломерации может протекать во время заключительной стадии нагрева при температурах 1000–1200°C и на стадиях высокотемпературного спекания при 1200–1300°C. Наиболее существенными факторами, влияющими

ми на скорость диссоциации сульфатов, являются: содержание кислорода в газе, изменение крупности руды и добавление примесей в шихту, позволяющих менять вязкость и температуру плавления агломерационного расплава [1, 2]. В связи с этим были проведены исследования низко- и высокотемпературной диссоциации сульфатов, входящих в состав фракций различной крупности железосодержащей руды. В качестве нейтрального газа, позволяющего менять содержание кислорода в газе, использовался гелий. Для изменения вязкости шлака и снижения температуры плавления шихты обычный известняк частично или полностью заменялся на флюоритизированный. Для определения химического и минерального состава шихты применялся спектральный метод анализа с использованием спектрометра МСА S, Р.

Гранулометрический и химический составы исследуемой руды представлены в табл. 1 и 2.

Опыты проводились как с аглорудой, так и с фракциями крупностью (8–10) мм, (3–5) мм и менее 0,5 мм. Химический состав каждой фракции приведен в табл. 3, а минеральный – в табл. 4.

Из приведенных данных ясно, что большая часть серы находится в сульфатной форме в виде барита, причем барит сосредоточен преимущественно в мелкой фракции.

Флюсование шихты осуществляли обычными и флюоритизированными известняками. В качестве топлива применяли коксовую мелочь, химический состав которой представлен в табл. 5.

Для выяснения температурных интервалов и скоростей диссоциации минералов, содержащих летучие компоненты, в том числе серосодержащие, применялся метод высокотемпературной дериватографии [3, 4]. Опыты проводились с использованием дериватографа ОД-102. В ходе экспериментов автоматически фиксировалась температура, изменение массы, скорость изменения массы и скорость тепловыделения образцов.

Для исследования мелкой фракции (0–0,5 мм) она подвергалась брикетированию с флюсом или без него. Пористость брикетов для аглогранул составляла 29,0 и 30,0%. Слой термопары дериватографа помещался в отверстие, высверленное в торце брикета.

Дериватографические опыты с фракциями 3–5 и 8–10 мм осуществлялись в корундовых тиглях специальной формы [5, 6]. Их флюсование реализовывалось путем обваливания влажных кусочков руды в известняке. Неналипший известняк засыпался в тигель.

Газовая среда в дериватографических опытах регулировалась путем вдувания в печное пространство газовой смеси определенного состава.

Содержание кислорода определялось ручным газоанализатором при отборе пробы из печи.

Разложение сульфатов бария и кальция и в присутствии окислов железа, как правило, протекает при температурах выше 1000°C и сопровождается убылью веса. Поскольку в аглоруде содержатся минералы, которые при нагреве изменяют вес в близком температурном диапазоне, то для измерения кинетических параметров процесса диссоциации сульфатов проводилась изотермическая выдержка пробы на воздухе при 1000°C до установления постоянного веса. В последующем диапазоне температур (1000–1400°C) брикеты или порошки нагревались со скоростью 15°C/мин в атмосферах с различным содержанием кислорода.

Моделирование условий удаления серы в ходе аглопроцесса в трубчатой электропечи

Дериватографические опыты из-за сравнительно низкой скорости нагрева позволяют изучать кинетику удаления серы при температурах 1000–1200°C, когда повсеместного образовательного расплава еще не проходит [7]. Однако в реальных условиях аглопроцесса температура до начала плавления шихты поднимается в течение 1–1,5 мин. Очевидно, что за столь малый промежуток времени ни сульфаты, ни сульфиды не успевают в значительной мере разложиться и большая доля серы удаляется одновременно с плавлением шихты. Поскольку кинетика пирометаллургических реакций в присутствии расплава будет существенно отличаться от твердофазных взаимодействий, то необходимы специальные опыты, позволяющие осуществлять контроль за сероудалением при высоких температурах (1200–1400°C).

Данные опыты были осуществлены в трубчатой электропечи. Шихта массой 0,5 кг помещалась в корундовый тигель диаметром 50 мм и высотой 65 мм. Тигель вставлялся в корзину из жаропрочной проволоки, которая подвешивалась к трубке платино-платинородиевой термопары таким образом, чтобы открытый горячий спай располагался над шихтой. Вглубь шихты помещалась вольфрам-рениевая термопара для фиксации непосредственно в спеке. Температура в печи контролировалась зачехленной платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился в нижней части изотермической зоны печи.

Нагрев шихты проводился путем опускания тигля с определенной скоростью в изотермическую зону. Термограмма нагрева оказалась типичной для условий спекания аглошихт и представлена на рис. 1 и 2.

Таблица 1. Гранулометрический состав исследуемой руды

Крупность, мм	+10	+8	+5	+3	+1	-1
Содержание фракции, мас. %	8	11	20	4	17	40

Таблица 2. Химический состав исследуемой руды

Элементы и оксиды	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	Mn	P ₂ O ₃
Содержание, мас. %	45.42	9.75	54.26	8.96	14.98	2.51	0.98	1.0	2.32	0.11

Таблица 3. Химический состав выделенных фракций руды

Элементы и оксиды	Содержание (мас. %) во фракциях крупностью		
	0–0.5 мм	3–5 мм	8–10 мм
CaO	5.2	3.1	1.17
BaO	5.1	1.98	2.65
SiO ₂	12.0	14.4	9.6
MgO	0.86	0.56	0.44
Fe	41.6	47.7	54.5
FeO	19.3	18.3	20.3
Fe ₂ O ₃	52.23	53.3	54.1
S	2.1	1.4	0.8

Таблица 4. Минеральный состав выделенных фракций руды

Минералы	Содержание (мас. %) во фракциях крупностью		
	0–0.5 мм	3–5 мм	8–10 мм
Магнетит	33.1	30.0	38.0
Гематит	13.5	25.3	28.5
Пирит	1.9	1.9	0.4
Барит	7.8	3.0	4.1
Сидерит	12.4	12.4	12.1
Доломит	2.4	1.3	0.4
Кальцит	8.3	5.0	1.7
Кварц	7.4	9.6	6.3
Силикатные минералы	10.6	11.1	7.7
Прочие минералы	0.8	0.4	0.8

Таблица 5. Химический состав флюсующих добавок и топлива

Элементы и оксиды	Материалы		
	Известняк	Флюоритизированный известняк	Коксовая мелочь
CaO	53.96	40.65	4.15
SiO ₂	1.5	10.8	47.16
MgO	0.42	-	1.62
Fe общ.	1.23	-	14.61
FeO	1.28	-	-
S общ.	0.05	0.25	0.10
CaF ₂	-	16.16	-

Нагрев шихты до 1000°C проводился со скоростью $1000^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, а в диапазоне $1000\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ — $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При температуре 1300°C была предусмотрена изотермическая выдержка в течение 1 мин. Охлаждение проводилось со скоростью $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Газовая атмосфера с различным содержанием кислорода создавалась путем разбавления воздуха гелием. В опытах без добавок твердого топлива смесь определенного состава подавалась по двум каналам. Часть газа со скоростью $0.8\text{--}1.0$ м/с вдувалась через корундизовую трубку, срез которой располагался на высоте $1\text{--}1.5$ мм над спеком, а часть со скоростью 0.1 м/с пропускалась через шамотную набивку в рабочее пространство печи.

В опытах с твердым топливом на дно конического тигля ставилась газоподающая корундовая трубка диаметром 8 мм. Шихта укладывалась вокруг трубки, и по центральной трубке подавалась газовая смесь с различным содержанием кислорода. Газы поступали в спекаемый слой, вызывая горение коксовой мелочи. Газы, выделяющиеся из слоя, отбирались корундовой трубкой и анализировались на содержание CO_2 и O_2 ручным газоанализатором. Охлажденный спек разбирался и подвергался химическому анализу.

Физико-химические закономерности процесса удаления серы были также исследованы с помощью дериватографического метода [8, 9].

На рис. 3 показана типичная дериватограмма нагрева аглоруды фракции (0–0.5) мм в корундовом тигле на воздухе. Кривые Т, ТГ, ДТГ и ДТА соответствуют изменениям температуры, массы, соответствующим изменениям температуры, массы,

скорости изменения массы и скорости тепловыделения со временем. В интервале температур $460\text{--}600^{\circ}\text{C}$ наблюдается потеря массы, сопряженная с поглощением тепла. В большинстве случаев в этом интервале температур разлагаются сецериты и олигониты [10, 11]. Потеря массы в области обсуждаемого эффекта составляет примерно 4.5 мас. %, что в пересчете на содержание сидерита составит примерно 12 мас. %. Это значение близко к полученному при минералогическом анализе.

Падение веса в области $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$, протекающее с максимальной скоростью при 850°C , связано, вероятнее всего, с разложением мелкого известняка. Потеря массы в области этого эффекта составляет 3.0 мас. %. В пересчете на содержание известняка это составит примерно 8 мас. %. Это значение также близко к полученному в минералогическом анализе.

В интервале температур $850\text{--}900^{\circ}\text{C}$ отмечено незначительное увеличение массы, свидетельствующее об окислении магнетита, содержащегося в пробе и образовавшегося при разложении сидерита.

В ходе изотермической выдержки при 900°C масса стабилизировалась. Следовательно, процессы декарбонизации минералов пустой породы и окисления магнетита не будут искажать кривую изменения массы и скорости изменения массы при диссоциации сульфатов. Начиная с температуры 1070°C масса пробы вновь уменьшалась.

Специальные опыты с нагревом до определенных температур и быстрым охлаждением проб показали, что в интервале $1070\text{--}1300^{\circ}\text{C}$

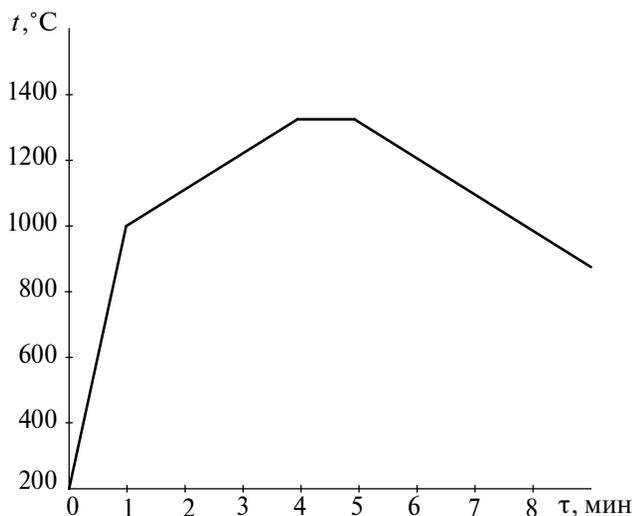


Рис. 1. Термограмма обжига аглоруды без добавки кокса.

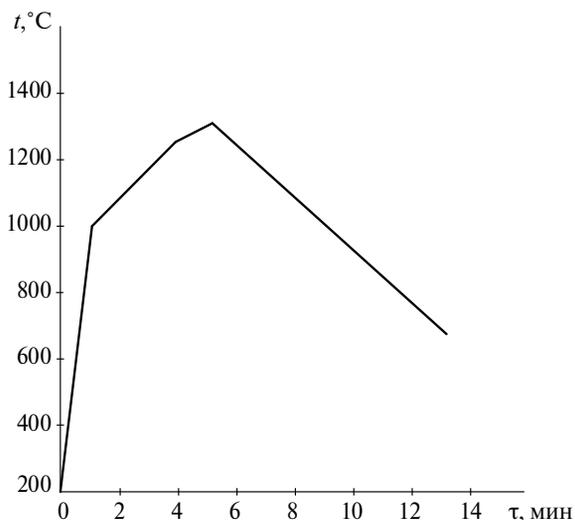


Рис. 2. Термограмма обжига аглоруды с добавлением кокса.

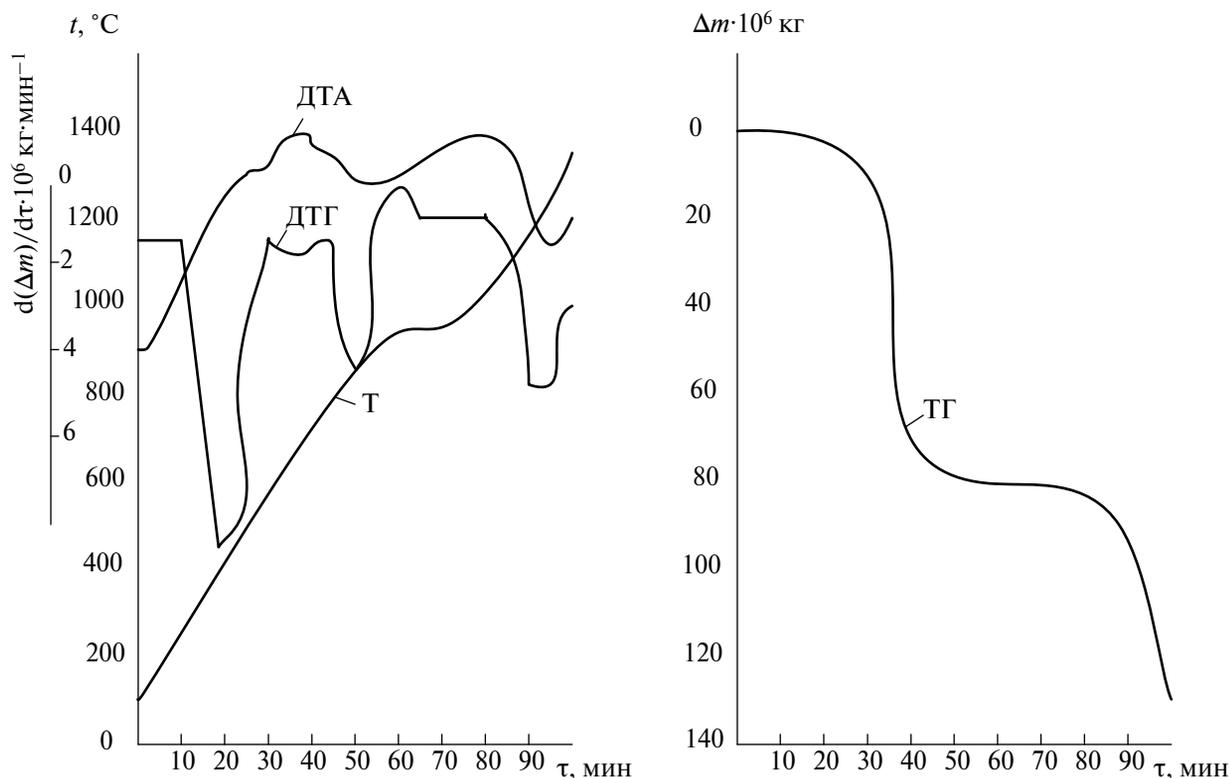
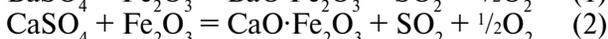


Рис. 3. Дериватограмма нагрева руды крупностью (0–0.5 мм) на воздухе.

идет активная десульфурация. Максимальная скорость достигается при 1220°C.

Снижение содержания серы с одновременным поглощением тепла (см. кривую ДТА на рис. 3) однозначно указывает на разложение сульфатных соединений бария и кальция в присутствии окислов железа и кремния, например по реакциям типа:



При температурах выше 1300°C падение веса вновь интенсифицируется из-за диссоциации окислов железа.

Дериватограмма, представленная на рис. 4, характерна также для более крупной руды фракции 3–5 мм.

Увеличение крупности привело к росту температуры разложения сидерита (520°C) и кальцита (900°C) по сравнению с мелкой фракцией руды. Однако разложение сульфатов бария протекало при более низкой температуре (1180°C) и связано, вероятно, с более тесным контактом окислов железа и бария в куске, чем при дроблении. Съемки дериватограмм, аналогичных представленным на рис. 3 и 4, были проведены для офлюсованных шихт брикетированной мелкой фракции как в окислительной, так и в слабо-

окислительной средах. Последняя создавалась в температурном интервале 1000–1400°C при разложении сульфатов кальция и бария. Кроме того, необходимо было также рассмотреть влияние указанных параметров на кинетику диссоциации сульфатов без существенного развития жидких фаз.

Влияние слабоокислительной среды и добавок флюоритизированного известняка на кинетику диссоциации сульфата бария

Участки дериватограмм, соответствующие процессу разложения сульфата бария, показаны на рис. 5 в координатах “Изменения массы – температура” и “Скорость изменения массы – температура”. Температуры, при которых достигаются максимальные скорости, непосредственно связаны с константой скорости [12, 13] и приведены в табл. 6.

Из представленных данных видно, что сульфат бария в неофлюсованных брикетах из руды крупностью (0–0.5 мм) начинает разлагаться при 1000°C на воздухе и при 950°C в гелии. Причем в гелии разложение идет интенсивней, и максимальная скорость достигается при 1150 против 1180°C на воздухе. Добавки флюоритизированного известняка в брикеты с рудой фракции

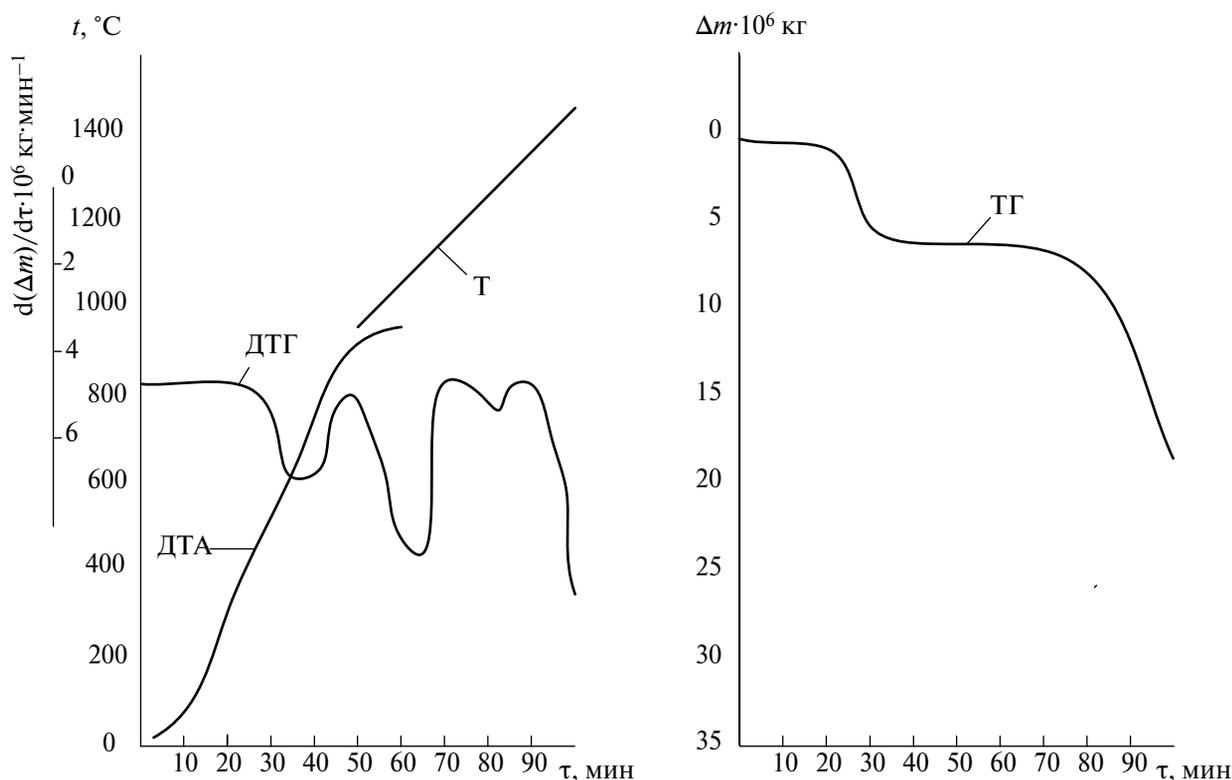


Рис. 4. Дериватограмма нагрева руды крупностью (3–5 мм) на воздухе.

Таблица 6. Влияние слабоокислительной среды и содержания флюса в шихте на температуру разложения сульфатов аглоруды

Состав шихты, мас. %			Вид исходного материала	Крупность руды, мм	Атмосфера	Температура разложения, °С	
Руда	Известняк	Флюоритизированный известняк				Начало	Максимальная скорость
99.5	-	-	брикет	0-0.5	21% O ₂	980	1180
94.5	-	5.0	брикет	0-0.5	21% O ₂	960	1160
90.5	-	9.0	брикет	0-0.5	21% O ₂	960	1150
99.5	-	-	брикет	0-0.5	0% O ₂	920	1150
90.5	-	9.0	порошок	0-0.5	0% O ₂	910	1100
100	-	-	порошок	0-0.5	21% O ₂	1080	1220
100	-	-	порошок	0-0.5	0% O ₂	1020	1180
80	20	-	порошок	0-0.5	21% O ₂	1150	1285
80	20	-	порошок	0-0.5	0% O ₂	1070	1230
100	-	-	кусочки	3-5	21% O ₂	1100	1180
100	-	-	кусочки	3-5	3% O ₂	980	1160
100	-	-	кусочки	3-5	21% O ₂	1040	1200

(0–0.5 мм) облегчают разложение сульфатов. При добавках 9 мас. % этого известняка максимальная скорость диссоциации сульфата бария на воздухе снижается до 1150°С, а в гелии – до 1100°С.

Замена брикетированной шихты на порошкообразную замедляет разложение сульфата бария.

Для нефлюсованных образцов на воздухе температура начала разложения повышается с 100 до 1070°С. В нейтральной среде температура достижения максимальной скорости для порошка составляет 1180°С и на 30°С выше, чем для брикетов.

Добавка к порошкообразной руде крупностью (0–0.5 мм) обычного известняка, в проти-

воположность флюоритизированному, приводит к существенному замедлению разложения сульфатов бария как на воздухе, так и в гелии, что видно из сравнительного анализа кривых 1, 3 и 2, 4 на рис. 5. Процесс смещается в область температур $t > 1200^\circ\text{C}$.

Характеристика процесса разложения более крупной фракции (3–5 мм) представлена кривыми 5–7 на рис. 6. Температуры и скорости разложения BaSO_4 и CaSO_4 на воздухе не отличаются от найденных для брикетирования образцов.

Замена окислительной среды на нейтральную, в отличие от мелкой фракции, не оказывает влияния на диссоциацию сульфата бария.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты вполне объяснимы с точки зрения термодинамики процессов диссоциации сульфатов в присутствии окислов железа, кремния и алюминия. Действительно, контакт барита с силикатными минералами и окислами железа, обеспечиваемый при брикетировании,

делает вероятным протекание реакций типа (1, 2) при сравнительно низких температурах ($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$) [14, 15]. Поскольку продуктом суммарной реакции является кислород, то отрицательное значение изобарного потенциала (ΔG) будут достигнуты при меньших температурах, если парциальное давление кислорода в печной атмосфере понизится. Тогда по второму закону термодинамики разложение сульфатов станет возможным при более низкой температуре. Этим и объясняется более интенсивная диссоциация сульфата бария в нейтральной среде в области температур $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Как указывалось в работах [16–18], при отсутствии значительных количеств расплава фактором, определяющим скорость реакций типа (1, 2), является скорость образования ферритов и силикатов кальция и бария путем твердофазной диффузии. Очевидно, что диффузионные процессы интенсифицируются при увеличении площади контакта зерен барита с окислами железа и кремния. Роста контактной поверхности можно достичь, с одной стороны, путем брике-

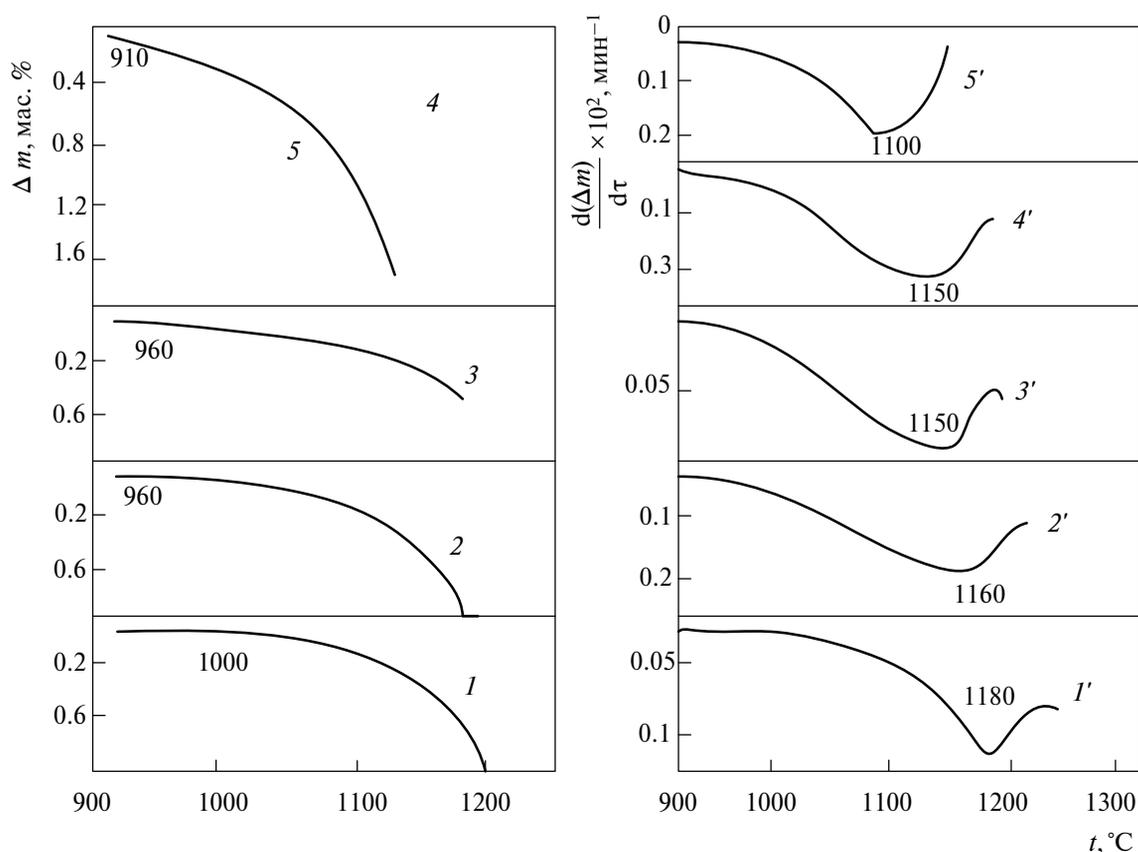


Рис. 5. Зависимость изменения массы и скорости изменения массы от температуры для реакции разложения сульфатов в брикетах из руды крупностью (0–0.5 мм). Кривые 1 и 1' – без добавок на воздухе; кривые 2 и 2' – с добавкой 5 мас. % флюоритизированного известняка на воздухе; кривые 3 и 3' – с добавкой 9 мас. % флюоритизированного известняка на воздухе; кривые 4 и 4' – без добавок в гелии; кривые 5 и 5' – с добавкой 9 мас. % флюоритизированного известняка в гелии.

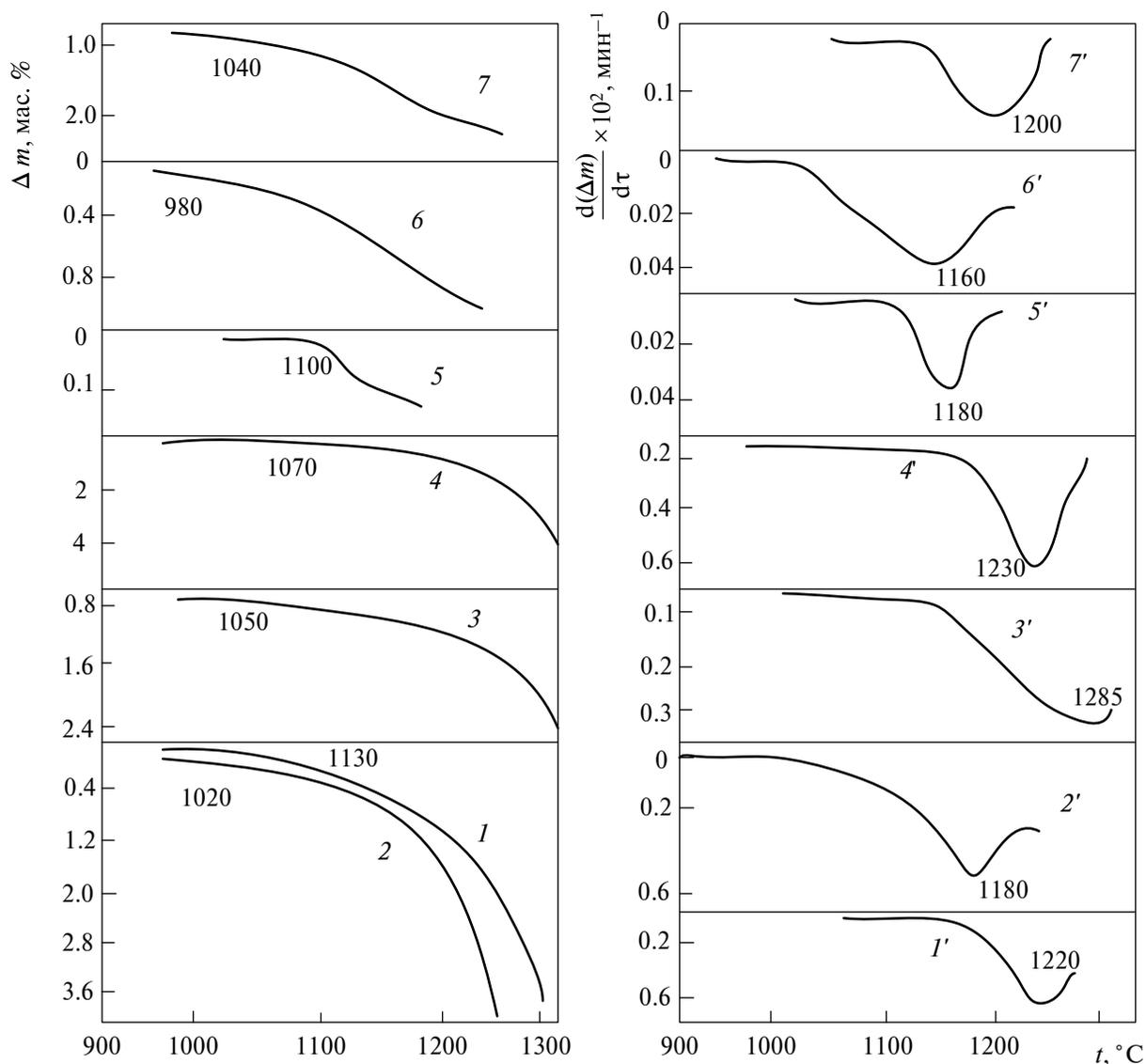


Рис. 6. Зависимость изменения массы и скорости изменения массы от температуры для реакции разложения сульфатов в агломерате. Кривые 1 и 1' – руда (0–0.5 мм) на воздухе; кривые 2 и 2' – руда (0–0.5 мм) в гелии; кривые 3 и 3' – руда (0–0.5 мм) с добавкой 20 мас. % известняка на воздухе; кривые 4 и 4' – руда (0–0.5 мм) с добавкой 20 мас. % известняка в гелии; кривые 5 и 5' – руда (3–5 мм) на воздухе; кривые 6 и 6' – руда (3–5 мм) в атмосфере 3 об. % кислорода; кривые 7 и 7' – руда (3–5 мм) в гелии.

тирования порошков, а с другой – при термическом спекании дисперсной системы. Поскольку добавки фтористых соединений существенно снижают температуру плавления и размягчения нерудных составляющих шихты, то они способствуют переходу спекания из твердофазного режима в жидкофазный. Скорость последнего в многокомпонентных системах на основе окислов железа на несколько порядков выше [19, 20], поэтому добавка фтористого известняка облегчает разложение сульфатов в области температур 1000–1200°C, где не происходит полного плавления шихты.

В случае добавок обычного известняка картина меняется. Повсеместное твердофазное образование ферритов и силикатов кальция, с одной стороны, снижает вероятность контакта зерен сульфата бария с окислами кремния и железа, с другой – повышает температуру плавления железистых силикатов с 1100–1150 до 1200–1220°C. Оба эти фактора приводят к замедлению процессов типа (1, 2), и разложение сульфатов бария и кальция протекает в области температур 1200–1300°C.

В крупной фракции руды (3–5 мм) сульфат бария примыкает к нерудным минералам – квар-

цу и сидеритам. Последние в виде прожилковых выделений встречаются в зернах магнетита. Следовательно, в этих кусках имеется тесный контакт сульфата с окислами кремния и железа. Он обеспечивает близкую скорость разложения барита на воздухе к брикетированным образцам из мелкой фракции [21, 22]. Отсутствие крупных пор в исходной руде не дает возможность проникать газу из печной атмосферы на границу включений барита с Fe_2O_3 и SiO_2 , поэтому резкой границы в скорости диссоциации BaSO_4 на воздухе и в слабоокислительной среде не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования удалось установить, что понижение температуры начала разложения BaSO_4 и ускорение десульфурации в зоне подогрева шихты при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ возможно достигнуть путем флюсования шихты фторсодержащим известняком и снижением содержания кислорода в газовой фазе. При этом обнаружено снижение вероятности образования вторичных сульфатов, так как температурный интервал декарбонизации флюоритизированного известняка ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$) перекрывается с интервалом начала диссоциации сульфата ($950\text{--}1200^\circ\text{C}$). Мероприятия, направленные на улучшение смешивания и комкуемости шихты, также будут препятствовать образованию вторичных сульфатов кальция и разложению первичных сульфатов бария.

Следует, однако, заметить, что время нахождения аглошихты в диапазоне твердофазной десульфурации ($1000\text{--}1200^\circ\text{C}$) ограничено. Поэтому значительная часть серы будет удаляться при плавлении мелкой фракции аглошихты. Таким образом, для разработки в дальнейшем полноценной системы десульфации руды необходимо произвести опыты, позволяющие проследить закономерности удаления серы в зоне высокотемпературного спекания.

Несмотря на это, проведенное исследование показало, что при спекании офлюсованной шихты увеличение содержания кислорода в дутье способствует ускорению процесса удаления серы и разложения вторичных сульфатов кальция. Кроме того, были установлены режимы, при которых эффективно удаляется сера, а следовательно, достижение глубокой десульфурации сульфатсодержащих шихт при агломерации принципиально возможно. Для улучшения методики обогащения рудного сырья необходимо проводить комплекс мероприятий, позволяющих поднять температуру в слое до $1300\text{--}1320^\circ\text{C}$,

среди которых можно выделить снижение крупности спекаемой руды и использование добавок, способствующих образованию агломерационных расплавов, обладающих пониженной растворимостью серы. В частности, такими добавками могут являться материалы, содержащие Fe_2O_3 , P_2O_5 и окись магнезия в качестве флюсующего.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-11-00335.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

τ	время, мин
t	температура, $^\circ\text{C}$
Δm	изменение массы примесей в руде, кг
$d(\Delta m)/dt \cdot 10^6$	скорость изменения массы примесей, $\text{кг}\cdot\text{мин}^{-1}$
ΔG	изобарный потенциал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина М.В. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Ч. 1. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 1. С. 11–22.
2. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии (системы с твердой фазой). Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1975. 335 с.
3. Bobkov V.I., Dli M.I., Rubin Y.B. Influence of the conditions of internal heat exchange on the process of thermal decomposition of carbonates in iron ore raw materials // CIS Iron and Steel Review. 2022. V. 24. P. 4–8.
4. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Михайлова П.Г. Современное состояние в области анализа, синтеза и оптимального функционирования многоассортиментных цифровых химических производств: аналитический обзор // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 2. С. 154–187.
5. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Теплообменные процессы химической технологии. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1982. 288 с.
6. Zhu X., Ji Y. A digital twin-driven method for online quality control in process industry // Int. J. Adv. Manufac. Technol. 2022. V. 119. № 5–6. P. 3045–3064.
7. Борисов В.М., Валавин В.С., Вешан Е.Ф., Елинсон И.М., Карабасов Ю.С., Молочников Н.В., Рашковская

- Н.Б., Романков П.Г., Рябов В.А.* Способ получения железорудных окатышей Авторское свидетельство SU 368318 A1, 26.01.1973. Заявка № 1672604/22-2 от 17.06.1971.
8. *Орехов В.А., Бобков В.И.* Особенности исследования термической деструкции карбонатов в окомкованных фосфоритах при высокотемпературном обжиге // *Тепловые процессы в технике*. 2022. Т. 14. № 12. С. 555–562.
 9. *Цирлин А.М., Гагарина Л.Г., Балунов А.И.* Синтез теплообменных систем, интегрированных с технологическим процессом // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 3. С. 347–358.
 10. *Пучков А.Ю., Прокимнов Н.Н., Рысина Е.И., Шутова Д.Ю.* Нейрорегулятор комплексной технологической системы переработки рудных отходов // *Прикладная информатика*. 2023. Т. 18. № 5. С. 91–105. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-5-91-105>
 11. *Дли М.И., Пучков А.Ю., Прокимнов Н.Н., Окунев Б.В.* Нечеткологическая модель многостадийной химико-энерготехнологической системы переработки мелкодисперсного рудного сырья // *Прикладная информатика*. 2023. Т. 18. № 3. С. 92–104. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-3-92-104>
 12. *Wang, S., Guo, Y., Zheng, F., Chen, F., Yang, L.* Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets // *Powder Technology*. 2020. V. 376. P. 126–135.
 13. *Nayak D., Ray N., Dash N., Pati S., De P.S.* Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application // *Powder Technology*. 2021. V. 380. P. 408–420.
 14. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Теоретические и практические основы селективного извлечения фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примесей железа рециркуляционным методом // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 2. С. 252–264.
 15. *Borisov V., Bulygina O., Vereikina E.* The use of coevolutionary algorithms for optimizing the operating regimes of the roasting conveyor machine // *J. Appl. Inf.* 2023. V. 18. № 3. P. 52–60. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-3-52-60>
 16. *Черновалова М.В., Борисов В.В., Власова Е.А.* Интеллектуальная поддержка управления процессами обработки рудного сырья на основе прецедентного подхода и онтологических моделей // *Прикладная информатика*. 2023. Т. 18. № 2. С. 16–26. <https://doi.org/10.37791/2687-0649-2023-18-2-16-26>
 17. *Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., Burukhina T.F., Khodchenk S.M.* State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering // *Mendeleev Communications*. 2021. V. 31. № 5. P. 593–604.
 18. *Борисов В.В., Курилин С.П., Луферов В.С.* Нечеткие реляционные когнитивные темпоральные модели для анализа и прогнозирования состояния сложных технических систем // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1 (97). С. 27–38.
 19. *Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovi V.* Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets // *Energies*. 2019. V. 12. № 17. P. 3376.
 20. *Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Култыгин О.П.* Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1 (97). С. 55–68.
 21. *Tomtas P., Skwiot A., Sobiecka E., Obraniak A, Ławińska K., Olejnik T.P.* Bench tests and CFD simulations of liquid–gas phase separation modeling with simultaneous liquid transport and mechanical foam destruction // *Energies*. 2021. V. 14. № 6. P. 1740. <https://doi.org/10.3390/en14061740>
 22. *Буткарев А.А., Вербьло С.Н., Бессмертный Е.А., Буткарева Е.А.* Совершенствование и практическое использование методологии ВНИИМТ для оптимизации теплотехнических схем обжиговых конвейерных машин с рабочими площадями 278, 306 и 552м² // *Сталь*. 2020. № 5. С. 7–13.