

ОКИСЛЕНИЕ ГРАНУЛ МАГНЕТИТОВЫХ ОФЛЮСОВАННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2024 г. Б. П. Юрьев^{1*}, В. А. Дудко¹

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: yurev-b@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023;

после доработки 24.11.2023;

принята в печать 20.12.2023

С целью получения дополнительной информации о процессах, протекающих при окислительном обжиге гранул из магнетитовых офлюсованных концентратов, проведены комплексные исследования с применением различных методов физико-химического анализа. Для уточнения наиболее вероятных реакций, протекающих в гранулах при окислительном нагреве, выполнен термодинамический анализ. По знаку изобарного потенциала, определенного из уравнения изотермы химической реакции, судили о возможности протекания той или иной химической реакции в рассматриваемом направлении. Установлено, что влияние на реакцию диссоциации карбоната кальция влияют реакции образования силикатов и ферритов кальция, которые облегчают ее протекание, а также реакция взаимодействия оксида железа с карбонатом кальция, которая, наоборот, тормозит ее протекание. Разработана методика термографического анализа систем твердое тело – газ, фильтрующийся через слой зернистого материала, которая была реализована на установке, позволяющей изучить влияние на гранулы в потоке газа с различным содержанием кислорода, температурами и продолжительностью термообработки. Экспериментально установлено, что декарбонизация образцов наиболее полно и быстро проходит в атмосфере инертного одноатомного газа, а также в смеси газов, не содержащих диоксид углерода. Проведены минералогические исследования образцов из магнетитовых офлюсованных концентратов в широком диапазоне изменения температур. Образцы нагревали с учетом дифференциальной кривой нагревания до определенных температур, а затем охлаждали с целью фиксирования структуры, сформировавшейся к моменту достижения заданной температуры. Полученные в работе результаты представляют определенный интерес для специалистов, занимающихся разработкой технологий, обеспечивающих получение железорудных материалов с высокими металлургическими свойствами.

Ключевые слова: методы физико-химического анализа, магнетитовые офлюсованные гранулы, изобарный потенциал, магнетит, гематит, структура, минералы, реакции, карбонаты, кривая нагревания, силикаты кальция, ферриты, технология.

DOI: 10.31857/S0207401X24090059

1. ВВЕДЕНИЕ

Для изучения гетерогенных процессов, к которым относится и процесс окислительного обжига гранул из магнетитовых железорудных концентратов на конвейерной машине, применяют различные методы физико-химического анализа [1–6]. К этим методам обычно относят термодинамический [7–15], термографический [16–21], рентгенографический [22], минералографический [23–26] и др. Однако каждый из этих методов по отдельности не может обеспечить всестороннего освещения рассматриваемых явлений. В данной статье сделана попытка обобщить результаты изучения процесса окислительного обжига маг-

нетитовых гранул с использованием термодинамического, термографического и минералогического методов.

2. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ОФЛЮСОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ГРАНУЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО, ТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

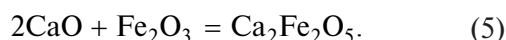
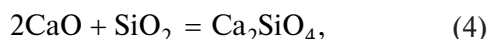
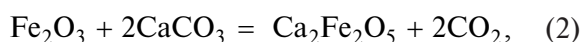
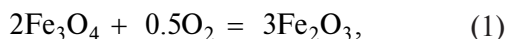
Термодинамический метод. Железорудные окисленные гранулы представляют собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из хи-

Таблица 1. Значения изобарно-изотермического потенциала и константы равновесия реакции от температуры

Тип реакции	Δz_T^0 , $\lg K$	Температура, К				
		373	673	973	1273	1573
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	Δz_T^0	–197 124	–114 894	–112 664	–70 434	–28 204
	$\lg K$	+27.58	+2.01	+6.04	+2.88	+0.90
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CaCO}_3 = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 2\text{CO}_2$	Δz_T^0	+176 742	+10 442	–35 510	–139 816	–241 686
	$\lg K$	–24.73	–0.46	+1.90	+5.73	+8.02
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	Δz_T^0	+118 346	+1652	+26 931	–16 057	–57 567
	$\lg K$	–16.56	–5.55	–1.44	+0.65	+1.91
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Δz_T^0	–128 591	–129 931	–131 468	–133 034	–134 470
	$\lg K$	+17.99	+0.70	+7.05	+5.45	+4.46
$2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Δz_T^0	–51 324	–50 973	–66 423	–77 690	–89 489
	$\lg K$	+7.18	+4.41	+3.56	+3.18	+2.96

мических соединений, образующихся в том числе и в процессе окислительного обжига [27, 28]. Это затрудняет изучение физико-химических закономерностей процесса окислительного обжига, не позволяет однозначно оценить характер всех взаимодействий. Для приближенной оценки наиболее вероятных явлений проведен термодинамический анализ реакций, протекающих при окислительном обжиге магнетитовых офлюсованных гранул.

Основные реакции, проходящие при нагревании магнетитовых офлюсованных образцов в окислительной среде, можно представить следующими стехиометрическими уравнениями:



Реакция образования однокальцевого феррита в данном случае не рассматривается, так как она принципиально не отличается от реакции (5). Для протекания реакции (4) необходимо наличие свободного оксида кремния, в связи с чем эта реакция не получает заметного развития. Основными минералами, содержащими кремний в составе исходного концентрата, являются диопсид, гранат и эпидот [26], которые в точке плавления обладают низкой степенью диссоциации. Температуры плавления их достаточно высоки (1200–1390 °С). В условиях обжига железорудных гранул с небольшой добавкой огнеупорного материала,

например, динаса, температуры плавления заметно снижаются.

По знаку изобарного потенциала Δz , найденного из уравнения изотермы химической реакции, обычно судят о направленности того или иного процесса [13]. Возможность протекания процесса в рассматриваемом направлении характеризуется соотношением $\Delta z < 0$. Таким образом, определив знак Δz и величину Δz_T^0 из уравнения

$$\lg K_p = -\frac{\Delta z_T^0}{4.575T}, \quad (6)$$

находят значение константы равновесия K_p при данной температуре.

Величину Δz_T^0 определяют из выражения [13]:

$$\Delta z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}, \quad (7)$$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 – изменение энтальпии и энтропии при протекании реакции в стандартных условиях; ΔC_p – изменение изобарной теплоемкости в результате химической реакции.

В последнее время для расчета Δz_T^0 пользуются методикой, предложенной в работе [29]. По этой методике проведен расчет Δz_T^0 основных реакций, протекающих при обжиге образцов. Полученные данные представлены в табл. 1, из которой видно, что в данной системе прежде всего произойдет окисление магнетита до гематита по реакции (1). Образующийся оксид железа (Fe_2O_3) начнет вступать в химическое взаимодействие с карбонатом кальция в интервале температур 773–873 К по реакции (2). Карбонат кальция начнет диссоции-

ровать по реакции (3) при температуре, в условиях которой упругость диссоциации карбоната становится больше парциального давления углекислого газа в окружающей среде. Равновесное давление CO_2 в газовой фазе, устанавливающееся по реакции (2), может быть найдено из выражения:

$$P_{\text{CO}_2} = \sqrt{K_{p(2)}}, \quad (8)$$

где $K_{p(2)}$ — константа равновесия реакции (2).

Упругость диссоциации карбоната кальция составляет величину, определяемую соотношением

$$P_{\text{CO}_2} = K_{p(3)},$$

где $K_{p(3)}$ — константа равновесия реакции (3).

Следовательно,

$$\Delta z_{(3)} = RT(\ln P_{\text{CO}_2(2)} - \ln P_{\text{CO}_2(3)}) > 0. \quad (9)$$

Таким образом, реакция (3) в прямом направлении протекать не может, а чтобы эта реакция пошла, необходимо повышение температуры.

Взаимодействие оксида кальция, получающегося по реакции (3), с диоксидом кремния по реакции (4) или оксидом железа по реакции (5) облегчает условия протекания процесса разложения карбоната. Таким образом, с одной стороны, начало протекания реакции (3) ограничивается протеканием реакции (2), в результате которой повышается парциальное давление углекислого газа в системе. С другой стороны, на реакцию (3) оказывают влияние реакции (4) и (5), в результате которых облегчаются процессы диссоциации карбоната

кальция. В связи с отсутствием равновесных условий протекания процесса оценить количественно эти влияния не представляется возможным, можно говорить лишь о качественной оценке.

Термографический анализ, позволяющий получить информацию о фазовых превращениях исследуемых образцов, нашел широкое применение в различных отраслях промышленности, включая и металлургическую [16]. В промышленных условиях, например, на входе в слой на машинах ленточного типа скорость газового потока достигает 0.6–2.8 м/с и газ-теплоноситель фильтруется через слой обжигаемых гранул. Поэтому с целью приближения условий термографирования к условиям реальных процессов для исследования методом термографии гетерогенных реакций типа

$$T_1 = T_2 + \Gamma \text{ и } T_1 + \Gamma_1 = T_2 + \Gamma_2, \quad (10)$$

где T — твердое тело, Γ — газ, была разработана методика анализа, позволяющая фильтровать через слой исследуемого твердого материала любой газообразный или легколетучий реагент (кислород, оксид и диоксид углерода, сернистый ангидрид) и инертный газ. Для исследования отдельных образцов эта методика термографического анализа систем твердое тело — газ (фильтрующийся через слой зернистого материала) ранее не применялась.

Опыты воспроизводящие процесс окислительного обжига проводили на установке (рис. 1), включающей пирометр Курнакова ФПК-59,

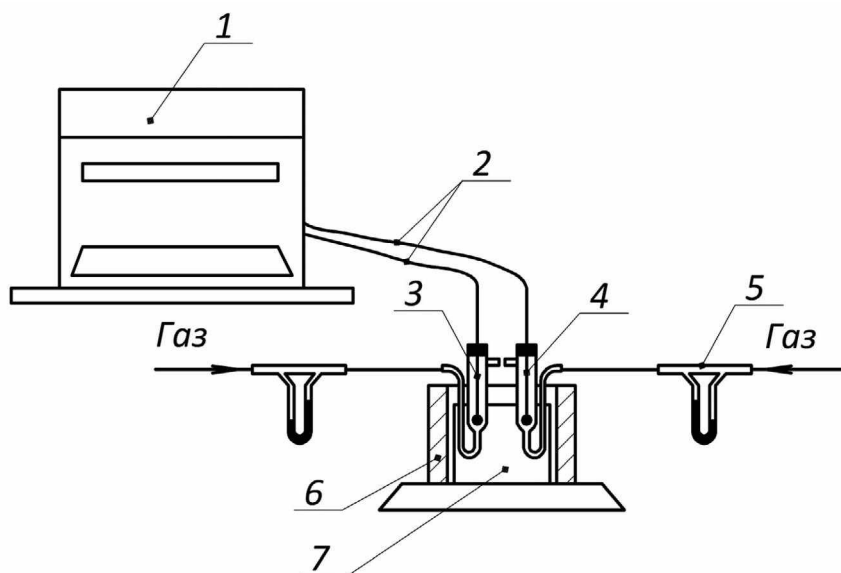


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — пирометр Курнакова, 2 — термопары, 3 — сосуд с инертным веществом, 4 — реакционный сосуд с исследуемым образцом, 5 — реометр, 6 — печь сопротивления, 7 — блок.

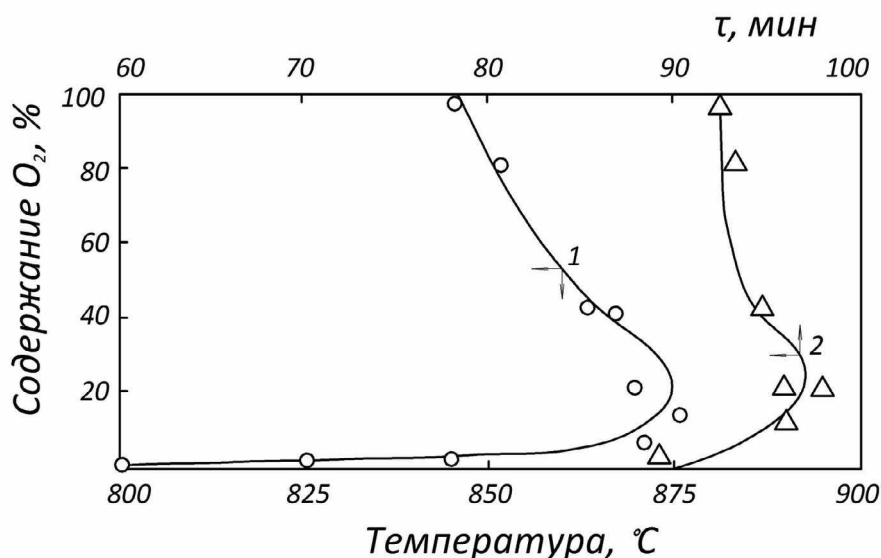


Рис. 2. Влияние состава газовой фазы на температуру (1) и промежуток времени (2), в течение которого наступает максимальная интенсивность процесса декарбонизации. Стрелки указывают на зависимость содержания кислорода от продолжительности термообработки и температуры.

обжиговую печь сопротивления 6, блок 7 с двумя углублениями, в одно из них помещали сосуд 4 с исследуемым необожженным образцом, в другое — сосуд 3 с обожженным образцом, выполняющим роль инертного вещества. Оба образца шаровидной формы имели одинаковый диаметр, равный 10 мм. С целью равномерного распределения потока газа по сечению сосудов 3 и 4, его пропускали вначале через засыпку из кварцевого песка, после чего газ “омывал” исследуемые образцы. Таким образом, оба образца при проведении опыта находились в одинаковых тепловых условиях. Расход газа контролировали реометром 5 и поддерживали в пределах 10^{-4} м³/с. Скорость фильтрации газа при этом составляла 0.4–0.5 м/с. Замеры температуры осуществляли платиновой-платиновыми термопарами 2. Продолжительность опыта составляла 110 мин. Образцы нагревали вместе с печью в потоке газа с различным содержанием кислорода: 0; 11; 21; 100%; скорость нагрева образцов — 10 °C в минуту; анализ проб газа O_2 , CO_2 , N_2 осуществляли с помощью хроматографа типа ХПА-4.

В ходе опытов были зафиксированы показания дифференциальной термопары, обработанные результаты измерений внесены в табл. 2. По данным этой таблицы построены кривые (рис. 2), иллюстрирующие зависимости продолжительности (τ , мин) и температуры превращений (°C) от содержания кислорода в газе-теплоносителе (O_2 , %). Из рисунка 2 видно, что при обработке

образца в потоке гелия и смеси газов (15% CO_2 и 85% N_2), интервал времени от начала опыта до достижения максимальной интенсивности разложения карбонатов минимальный и составляет соответственно 91.25 и 89.60 мин. При введении кислорода в поток газа и дальнейшем повышении его содержания этот интервал увеличивается вплоть до содержания O_2 в газовой фазе не менее 21%. При достижении концентрации кислорода в газе более 21% значение τ , (как и температура на кривой 1, рис. 2) начинает уменьшаться. Рост интервала времени на участке *ab* можно объяснить содержанием в газе диоксида углерода, который затормаживает процесс декарбонизации. Полученные данные свидетельствуют о том, что декарбонизация железорудных гранул наиболее быстро и полно происходит в атмосфере инертного одноатомного газа, а также в смеси газов, не содержащих CO_2 . В атмосфере, обогащенной кислородом, процесс декарбонизации также облегчается. Это хорошо согласуется с данными термодинамического анализа, так как действительно с уменьшением содержания CO_2 в газе уменьшается и его парциальное давление, а следовательно, и температура, при которой начинается диссоциация карбоната. Влияние кислорода на процессы окисления здесь не рассматривается, так как оно будет рассмотрено в следующем разделе.

Минералогические исследования офлюсованных образцов, нагреваемых в потоке воздуха в интервале температур 20–1100 °C проводили

Таблица 2. Температура и время, соответствующие процессам, происходящим в образцах при их обжиге в атмосфере

№ п/п	Состав атмосферы	Продолжительность опыта, мин	Скорость нагрева, °C/мин	Температура первого экзотермического эффекта, °C	Максимальная температура второго экзотермического эффекта, °C	Максимальная температура третьего экзотермического эффекта, °C	Максимальная температура разложения карбоната, °C	Время протекания второго экзотермического эффекта, мин	Время протекания третьего экзотермического эффекта, мин	Время процесса разложения карбоната, мин
1	Воздух (21% O ₂)	110	10	340	480	590	870	8.0	10.0	18.0
2	Воздух, обогащенный кислородом (44% O ₂)	110	10	365	485	585	865	8.5	10.7	15.0
3	Кислород (100% O ₂)	110	10	360	530	605	845	8.8	10.0	15.0
4	Смесь газов (15% CO ₂ ; 85% N ₂)	110	10	385	—	—	845	—	—	8.8
5	Смесь газов (11% O ₂ ; 6% CO ₂ ; 83% N ₂)	110	10	380	495	580	875	10.7	13.3	18.2
6	Гелий (99.95% He)	110	10	—	—	—	800	—	—	16.8
7	Воздух (21% O ₂) Неофлюсованные образцы	110	10	365	500	—	—	—	—	—

Примечание: пп. 1–6 – данные для офлюсованных образцов, п. 7 – неофлюсованных образцов.

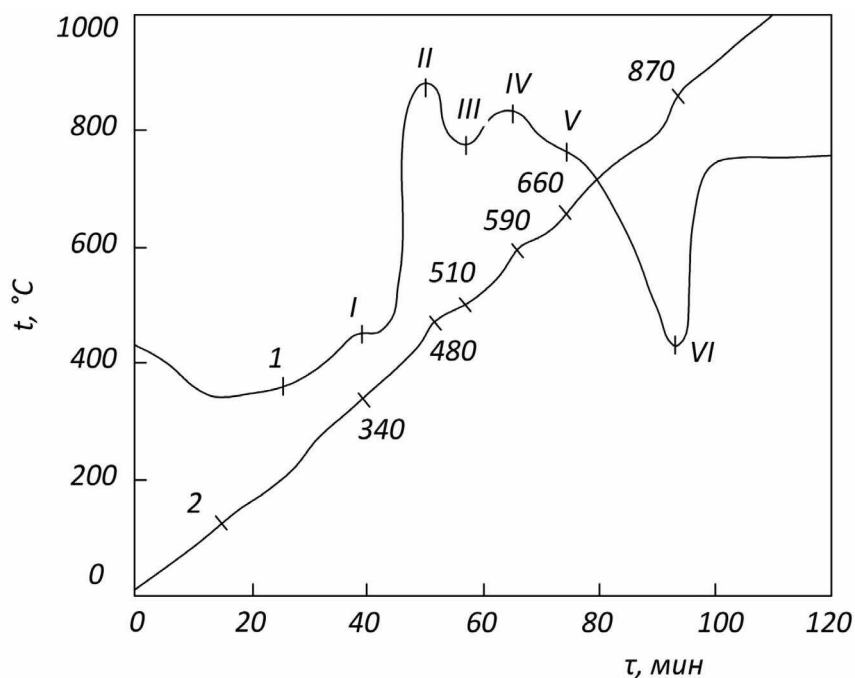


Рис. 3. График изменения температуры образца (2) и показаний дифференциальной термопары (I) во времени при нагревании в потоке воздуха.

в отраженном свете в полированных срезах, соответствующих диаметальному сечению гранулы. На рис. 3 показана дифференциальная кривая нагревания гранулы. На ней отмечены точки, соответствующие температурам, до которых гранулы вначале были нагреты, а затем подвергнуты быстрому охлаждению в воде с целью фиксации структуры, сформировавшейся к моменту достижения заданной температуры.

Исходные образцы были представлены обломочными зернами магнетита, частично окисленного по краям (при сушке концентрата) с образованием мартита, сростками нерудных зерен (диопсида, эпидота, граната) с магнетитом, единичными зернами пирита и значительно более крупными зернами известняка (рис. 4, а). При нагревании их до температуры 440°C в них не отмечается каких-либо видимых изменений в структуре и составе. Данные химического анализа показывают незначительное уменьшение монооксида железа (табл. 3).

При более высокой температуре (480°C) наблюдается появление точечных выделений гематита по краям отдельных зерен магнетита, что согласуется с данными термодинамического анализа реакции (1). Вероятно, окисление магнетита обуславливает появление экзотермического эффекта на дифференциальной кривой нагревания

Таблица 3. Изменение содержания монооксида железа в образцах при их нагревании

Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание FeO в гранулах, %
В исходном состоянии	24.53
440	21.40
480	18.95
510	18.08
520	17.84
580	13.01
660	9.91
900 (выдержка — 10 мин)	5.27
1000 (выдержка — 5 мин)	10.90
1000 (выдержка — 10 мин)	4.58
1100 (выдержка — 3 мин)	18.95

(см. рис. 3). В температурном интервале 510 – 520°C почти на всех зернах магнетита можно наблюдать точечные выделения гематита. Происходит разрушение пирита в свободных зернах, включения его в нерудных зернах в данных условиях сохраняются. При этих температурах начинается разложение кальцита, что связано с появлением извести по граням его зерен и пористости в них (рис. 4, б). Начавшееся разложение карбоната соответствует перегибу на кривой нагревания.

В образцах, нагретых до 580°C , процесс окисления развивается дальше. Гематит образует пре-

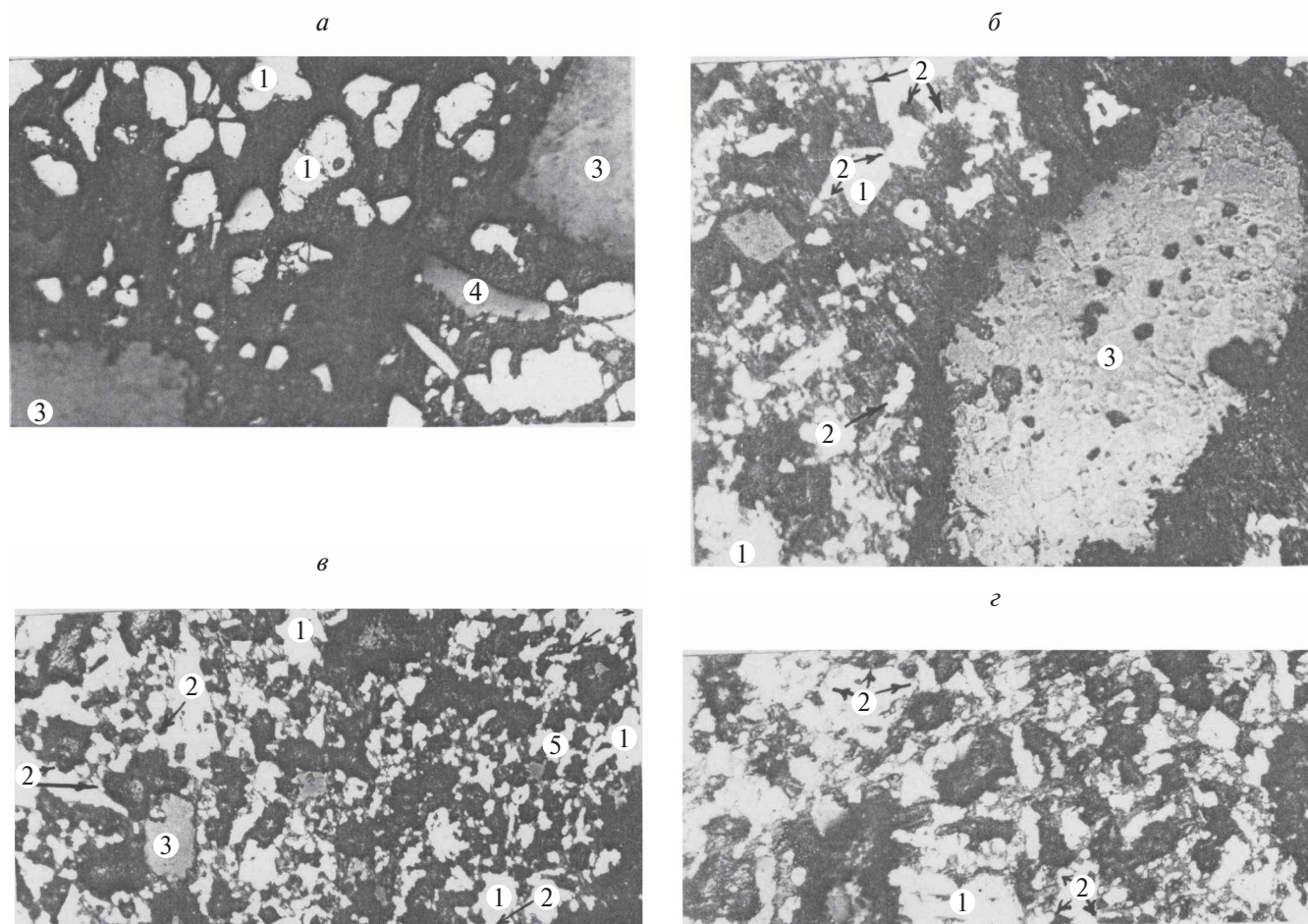


Рис. 4. Микроструктура исходного (а) и обожженных офлюсованных образцов, нагретых в потоке воздуха до 510 (б), 580 (в) и 660 °С (г): 1 – магнетит; 2 – гематит; 3 – кальцит; 4 – нерудные минералы; 5 – пирит. Съемка в отраженном свете с увеличением микроскопа 150х.

рывистые каемчатые выделения в зернах магнетита по всему полю образца (рис. 4,в) с чем, вероятно, связано появление на дифференциальной кривой третьего экзотермического максимума.

С повышением температуры (660 °С) происходит дальнейшее разложение карбоната на границах зерен и увеличение пористости в образцах (рис. 4,г). Новообразования ферритов и силикатов кальция при этих температурах не наблюдается. Это подтверждается и термодинамическими данными, приведенными в табл. 1, из которых следует, что при этих температурах вероятность появления оксида кальция в результате разложения карбонатов незначительная. Начавшийся процесс разложения кальцита вызывает уменьшение интенсивности окисления магнетита. Для полной расшифровки кривой нагревания гранулы при более высоких температурах были исследованы образцы, нагретые до 900, 1000 и 1100 °С, и охлажденные после выдержки различной продолжи-

тельности. Образцы, нагретые до температуры 900 °С с десятиминутной выдержкой, характеризуются развитием решетчатой структуры замещения магнетита гематитом (рис. 5,а). Окисление начинается на поверхности образца, неокисленной остается незначительная часть центральной зоны гранулы. Увеличение продолжительности выдержки до 20 мин вызывает окисление во всем объеме образца. Разложение кальцита происходит с образованием извести и сохранением редких реликтовых зерен кальцита. Образования ферритов кальция не наблюдается. С разложением карбонатов связано появление пористости и трещиноватости.

Незначительное время выдерживания образцов при температуре 1000 °С (2 мин) и даже при 1100 °С (1 мин) не позволяет полностью завершиться процессам разложения карбонатов и сульфидов. В сульфидах сера частично выгорает, в результате чего зерна пирита приобретают

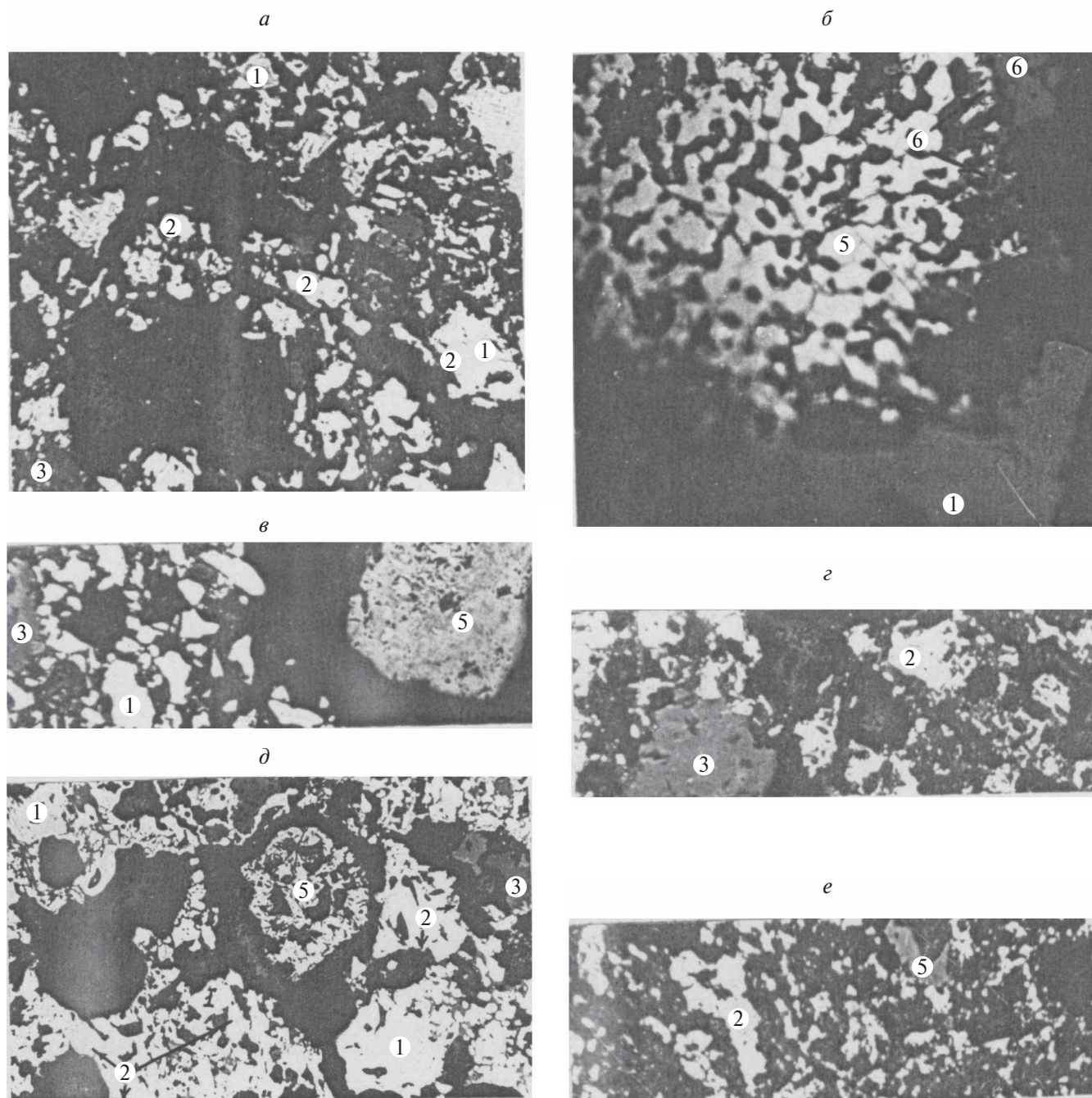


Рис. 5. Микроструктура офлюсованных образцов, обожженных в потоке воздуха при температуре 900 °С с выдержкой 10 мин (а), 1000 °С с выдержкой 2 мин (б), 1000 °С с выдержкой 3 мин (в), 1000 °С с выдержкой 10 мин (г, д) и 19 мин (е): 1 – магнетит; 2 – гематит; 3 – исходные нерудные минералы; 4 – шлаковая масса; 5 – ферриты кальция; 6 – пирит. Съемка в отраженном свете с увеличением микроскопа 150х (а, в, г, д); 700х с масляной иммерсией (б).

пористое сотовое строение, оставшееся железо с поверхности окисляется до вюститита (рис. 5,б). При малой выдержке на поверхности образцов образуется окисленный слой незначительной толщины. Выделения вторичного гематита по магнетиту наблюдается в виде пятнистых и прерывистых каемчатых выделений по границам зерен магнетита.

Увеличение выдержки до 3 мин при температуре 1000 °С и 2 мин при 1100 °С вызывает рост степени окисления магнетита с образованием решетчатой структуры замещения его гематитом. Но окисление носит зональный характер, не внедряясь в зерно гранулы. Микроструктура сохраняется обломочная. Спекание в твердой фазе происходит на стыке зерен гематита с образованием тонких

мостиков-перемычек. В центре образца начинается спекание в присутствии жидкой фазы, появившейся в связи с расплавлением силикатных минералов и образованием в отдельных участках шлакового расплава. При этих условиях отмечается образование ферритов кальция в твердой фазе на месте кусочков извести, появляющейся при разложении кальцита (рис. 5, в).

С увеличением продолжительности выдержки возрастает мощность окисленной зоны. В периферийной зоне гранулы, зерна магнетита окисляются полностью (рис. 5, г, д). Здесь развиты процессы твердофазного спекания вторичного гематита на стыке зерен. Рекристаллизация начинается при более длительной выдержке (1000 °С, 19 мин), но степень ее развития еще мала, чтобы вызвать достаточное упрочнение гранулы (рис. 5, е). Зерна силикатных минералов в окисленной зоне сохраняют свое обломочное строение или частично расплавляются, не вступая в реакцию с оксидом железа. В них можно наблюдать образование тонкодисперсных включений гематита. В магнетитовой зоне отмечается повсеместное образование ферритов кальция в твердой фазе, сохраняющих островное положение в поле магнетита и шлаковой силикатной массы (рис. 5, д). В магнетитовой зоне за счет расплавления силикатных минералов и реакционного взаимодействия между оксидами кремния, кальция и монооксида железа происходит образование оливинового шлакового расплава. Расплав пронизывает межзерновые промежутки магнетита, но на месте нахождения силикатного минерала образуются шлаковые поля с сохранением реликтов нерасплавленных зерен этих минералов (рис. 5, д). С развитием шлакового расплава в центре образца поры закрываются, постепенно приобретая округлую форму. В гематитовой зоне сохраняются открытые поры характерной извилистой, неправильной формы. При 19-ти минутной выдержке (1000 °С) магнетит полностью окислен во всем объеме образца (рис. 5, е).

Изложенное выше позволяет охарактеризовать ход процесса минералообразования (при нагревании гранул от 20 до 1100 °С) следующим образом. В образцах происходит последовательное окисление магнетита по границам зерен, что проявляется сначала в виде точечных выделений гематита по краям отдельных зерен магнетита (480 °С), далее — в виде прерывистой каймы по всему полю гранулы (580 °С), а при дальнейшем повышении темпера-

туры (до 900 °С) — в виде решетчатых структур частичного замещения магнетита гематитом и сплошного замещения при температуре 1100 °С. Наблюдаемые экзотермические эффекты на кривой нагревания образцов связаны с различными стадиями окисления магнетита.

Первые признаки разложения кальцита по границам зерен до CaO наблюдаются уже при температуре 520 °С, хотя заметное образование ферритов кальция в твердой фазе при взаимодействии извести с оксидом железа отмечается только при 1000 °С. Разложение сульфидов происходит в интервале температур 510–580 °С, но при высокой скорости нагрева и кратковременной выдержке (1–2 мин). Сульфиды сохраняются и при 1000–1100 °С; они приобретают пористое строение и замещаются по краям зерен вюститом.

Начало спекания в твердой фазе на стыке зерен вторичного гематита и образование расплава происходит при 1000 °С (выдержка — 5 мин) и 1100 °С (выдержка 3 мин). С дальнейшим увеличением продолжительности выдержки или повышением температуры нагрева эти процессы получают более широкое развитие.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения более детальной информации о процессах, протекающих при нагревании магнетитовых офлюсованных гранул, проведен комплексный физико-химический анализ, включающий термодинамический, термографический и минералографический методы исследования. Рассмотрены основные реакции, имеющие место при обжиге гранул, главной из которых является реакция окисления магнетита, степень завершенности которой и определяет их конечные свойства. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий, обеспечивающих получение гранул из магнетитовых офлюсованных концентратов с требуемыми высокими свойствами и которые могут быть использованы в доменных печах при выплавке чугуна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Танганов Б.Б. Физико-химические методы анализа. Улан-Удэ: Вост.-Сибирский госуд. технологический ун-т, 2009.
2. Луцик В.И., Соболев А.Е., Чурсанов Ю.В. Физико-химические методы анализа. Тверь: Тв ГТУ, 2014.

3. Филиппов С.И., Арсентьев П.П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1968.
4. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Гетерогенные системы. СПб: Лань, 2015.
5. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 17.
6. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 28.
7. Цветков М.В., Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 93.
8. Вассерман Л.А., Папахин А.А., Кривандин А.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 62.
9. Аникин А.Г., Дугачева Г.М. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 3. С. 634.
10. Куриленко Г.А. // Изв. Томского политехнического ун-та. 2015. Т. 326. № 3. С. 105.
11. Белов Г.В. Техническая термодинамика. М.: Юрайт, 2023.
12. Аминов Л.К. Термодинамика и статистическая физика. Конспекты лекций и задачи. Казань: Казан. ун-т, 2015.
13. Королев В.Н., Толмачев Е.М. Техническая термодинамика. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007.
14. Буданов В.В., Максимов А.И. Химическая термодинамика. СПб: Лань, 2017.
15. Гамбург Ю.Д. Химическая термодинамика. М.: Лаборатория знаний, 2017.
16. Golovin Yu.J., Tyurin A.J., Golovin D.Yu. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. №15. P. 1445.
17. Куриленко Г.А., Айрапетян В.С. // Вестн. Сибирского гос. ун-та геосистем и технологий. 2017. Т. 22. № 2. С. 252.
18. Госсорг Ж. Инфракрасная термография: Основы, техника, применение. Пер. с фр. М.: Мир, 1988.
19. Горшков В.С. Термография строительных материалов. М.: Стройиздат, 1968.
20. Дроздов В.А., Сухарев В.И. Термография в строительстве. М.: Стройиздат, 1987.
21. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969.
22. Финкель В.А. Низкотемпературная рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1971.
23. Гинзбург А.И. Методы минералогических исследований. Справ. М.: Недра, 1985.
24. Современные методы минералогического исследования / Под ред. Рожковой Е.В. Ч. 1. М.: Недра, 1969.
25. Шипцов В.В. Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2009.
26. Янцер О.В. Основы минералогии, кристаллографии и петрографии. Екатеринбург: УрГПУ, 2014.
27. Юрьев Б.П., Брук Л.Б., Спирин Н.А. и др. Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей. Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018.
28. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Сталь. 2022. № 11. С. 2.
29. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Стройиздат. 1986.

STUDY OF THE OXIDATION PROCESS OF MAGNETITE FLUXED PELLETS BY VARIOUS METHODS OF PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS

B. P. Yur'ev^{1*}, V. A. Dudko¹

¹*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin", Ekaterinburg, Russia*

*E-mail: yurev-b@mail.ru

In order to obtain the most complete information about the processes occurring during the oxidative roasting of magnetite iron ore pellets, comprehensive studies were carried out using various methods of physicochemical analysis. To approximate the assessment of the most probable reactions occurring in pellets during oxidative heating, a thermodynamic analysis was performed. Based on the sign of the isobaric potential, determined from the equation of the isotherm of a chemical reaction, we judged the possibility of a particular chemical reaction occurring in the direction under consideration. The influence on the dissociation reaction of calcium carbonate has been established by the formation of calcium silicates and ferrites, which facilitate its occurrence, as well as the reaction of interaction of iron oxide with calcium carbonate, which, on the contrary, inhibits its occurrence. A technique has been developed for thermographic analysis of solid-gas systems filtered through a layer of granular material, which was implemented on an installation that allows experiments with pellets in a gas flow with different oxygen contents, temperatures and heat treatment durations. It has been experimentally established that decarbonization of pellets occurs most completely and quickly in an atmosphere of inert monatomic gas, as well as in a mixture of gases that do not contain carbon dioxide. The data obtained are in good agreement with the data of thermodynamic analysis. Mineralogical studies were carried out on samples of magnetite fluxed pellets in a wide temperature range. The pellets were heated in accordance with a differential heating curve to certain temperatures, and then cooled in order to fix the structure formed by the time the specified temperature was reached. The results obtained on the considered processes of magnetite oxidation, decomposition of carbonates and formation of ferrites and silicates are in fairly good agreement with the data of the thermodynamic analysis. The results obtained in this work are of particular interest to specialists involved in the development of technologies that ensure the production of pellets with high metallurgical properties.

Keywords: methods of physicochemical analysis, magnetite fluxed pellets, isobaric potential, magnetite, hematite, structure, minerals, reactions, carbonates, heating curve, calcium silicates, ferrites, technology.

REFERENCES

1. B.B. Tanganov, Fiziko-himicheskie metody analiza, Ulan-Ude: Vostochno-Sibirskij gosud. tekhnol. un-v (2009).
2. V.I. Lucik, A.E. Sobolev, Yu.V. Chursanov, Fiziko-himicheskie metody analiza, Tver': Tv GTU (2014).
3. S.I. Filippov, P.P. Arsent'ev, Fiziko-himicheskie metody issledovaniya metallurgicheskikh processov, M.: Metallurgiya (1968).
4. A.G. Morachevskij, E.G. Firsova, Fizicheskaya himiya. Geterogennye sistemy, SPb: Lan' (2015).
5. B.P. Yur'ev, V.A. Dudko, Russian Journal of Physical Chemistry B **16**, 31–38 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010171>
6. B.P. Yur'ev, V.A. Dudko, Russian Journal of Physical Chemistry B, **17**, 60–67 (2023). <https://doi.org/10.1134/S199079312301030X>
7. M.V. Tsvetkov, V.M. Kislov, Yu.Yu. Tsvetkova, et al., Russian Journal of Physical Chemistry B **16**, 711–716 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122040315>
8. L.A. Wasserman, A.V. Krivandin, I.G. Plashchina, et al., Russian Journal of Physical Chemistry B **16**, 141–174 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010328>
9. A.G. Anikin, G.M. Dugacheva, Doklady Akademii nauk, **135** (3), 634–637 (1960).
10. G.A. Kurilenko, Izv. Tomskogo politekhn. un-ta, **326** (3), 105–110 (2015).
11. G.V. Belov, Tekhnicheskaya termodinamika, M.: Yurajt (2023).
12. L.K. Aminov, Termodinamika i statisticheskaya fizika. Konspekty lekciy i zadachi, Kazan': Kazan. un-t (2015).
13. V.N. Korolev, E.M. Tolmachev, Tekhnicheskaya termodinamika, Ekaterinburg: UGTU-UIPI (2007).
14. V.V. Budanov, A.I. Maksimov, Himicheskaya termodinamika, SPb: Lan' (2017).
15. Yu.D. Gamburg, Himicheskaya termodinamika, M.: Laboratoriya znaniy (2017).
16. Yu.J. Golovin, A.J. Tyurin, D.Yu. Golovin, Inorganic materials, **55** (15), 1445–1453 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0020168519150068>
17. G.A. Kurilenko, S.A. Valerik, Vestnik Sib. gos. un-ta geosistem i tekhnologij, **22** (2), 252–259 (2017).
18. Zh. Gossorg, Infrazrasnaya termografiya. Osnovy, tekhnika, primeneniye, M.: Mir (1988).
19. V.S. Gorshkov, Termografiya stroitel'nykh materialov, M.: Strojizdat (1968).
20. V.A. Drozdov, V.I. Suharev, Termografiya v stroitel'stve, M.: Strojizdat (1987).
21. L.G. Berg, Vvedenie v termografiyu, M.: Nauka (1969).
22. V.A. Finkel', Nizkotemperaturnaya rentgenografiya metallov, M.: Metallurgiya (1971).
23. A.I. Ginzburg, Metody mineralogicheskikh issledovaniy, M.: Nedra (1985).
24. Sovremennye metody mineralogicheskogo issledovaniya. Chast' 1 / Ed. E.V. Rozhkova, M.: Nedra (1969).
25. V.V. Shipcov, Novye metody tekhnologicheskoy mineralogii pri ocenke rud metallov i promyshlennykh mineralov, Petrozavodsk: Kar NC RAN (2009).
26. O.V. Yancer, Osnovy mineralogii, kristallografii i petrografii, Ekaterinburg: Izd-vo UrGPU (2014).
27. B.P. Yur'ev, L.B. Bruk, N.A. Spirin i dr., Osnovy teorii processov pri obzhige zhelezorudnykh okatyshej, Nizhnij Tagil: NTI (filial) UrFU (2018).
28. B.P. Yur'ev, V.A. Dudko, Stal', **11**, 2 – 8 (2022).
29. V.I. Babushkin, G.M. Matveev, O.P. Mchedlov-Petrosyan, Termodinamika silikatov, M.: Strojizdat (1986).