

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Меламуд С.Г., к.т.н.

Юрьев Б.П., к.т.н., доцент кафедры теплофизики и информатики
в металлургии (yurev-b@mail.ru)

Гольцев В.А., к.т.н., доцент кафедры теплофизики и информатики в
металлургии (v.a.goltsev@urfu.ru)

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. С использованием методов физико-химического анализа (дифференциально-термического и минералогического) проведено изучение процесса окисления магнетита (титаномагнетита) на образцах из ольховского магнетитового и качканарского титаномагнетитового концентратов при низких температурах (200 – 400 °С). Получены кинетические кривые для исследуемых материалов при различных температурах, типичные для топохимических процессов. Вычислены значения удельных скоростей окисления магнетита разной крупности при различных температурах, а также значения кажущейся энергии активации процесса. С целью выявления лимитирующей стадии процесса окисления магнетита и титаномагнетита изучено влияние парциального давления кислорода в газовой фазе на кинетику окисления. С использованием графического метода рассчитан порядок реакции окисления по кислороду при определенных температурах и степени окисления. Изучено влияние включений титана в магнетите на кинетику фазового перехода магнетит – гематит. Определены кинетические закономерности и характер окисления исследуемых материалов в неизотермических условиях при разных скоростях нагрева. Установлено, что в начальной стадии процесс окисления магнетита и титаномагнетита в температурном интервале 200 – 400 °С протекает в смешанном режиме, а затем процесс переходит в диффузионный режим. Полученные результаты представляют определенный интерес и могут быть использованы для оптимизации режимов низкотемпературного окисления железорудных материалов на ленте конвейерной обжиговой машины.

Ключевые слова: магнетит, титаномагнетит, низкотемпературное окисление, механизм, кинетика, диффузия, степень окисления, энергия активации, железорудные материалы, низкие температуры.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-6-474-480

Реакция окисления магнетита (титаномагнетита) является одной из основных в сложном комплексе физико-химических процессов, сопровождающих термическую обработку магнетитовых окатышей [1 – 15]. Завершение процессов окисления означает получение равномерной структуры окатышей. Большое влияние на свойства окатышей оказывает температурный интервал окисления, так как условия окисления магнетита (титаномагнетита) предопределяют образование твердых ферритов [16]. Окисление магнетита (титаномагнетита) сопровождается выделением значительного количества теплоты [17, 18]. Зная температурные интервалы окисления магнетита, можно рационально распределять источники тепловыделения по технологическим зонам обжиговых машин конвейерного типа.

Учитывая, что качканарский концентрат содержит 90,9 % титаномагнетита, который представляет собой твердый раствор титана и магния в магнетите, очень важно знать закономерности его окисления.

Установлено, что процесс окисления магнетитовых материалов протекает последовательно в три стадии, различающиеся температурными интервалами: первая при 200 – 400 °С, вторая при 400 – 1000 °С и третья при

1000 – 1350 °С [4]. Целью настоящего исследования являлось изучение кинетических параметров (удельной скорости окисления, кажущейся энергии активации и порядка реакции по кислороду) и механизма окисления магнетита (титаномагнетита) на первой стадии. Для этого использовали дериватографический (дериватограф ОД-102) и минералогический методы исследований. Образцами для испытаний служили брикеты из ольховского магнетитового (образцы 1 и 2) и качканарского титаномагнетитового (образец 3) концентратов, характеристика которых приведена в табл. 1.

Результаты опытов по окислению исследованных материалов при нагреве с постоянной скоростью 0,17 °С/с показали [19], что наблюдаются два максимума в интервале температур 200 – 400 и 400 – 1000 °С. Кинетику низкотемпературного окисления образцов изучали при температурах 270, 300, 320 и 350 °С. Анализ кинетических кривых показал, что их характер для магнетитового и титаномагнетитового концентратов одинаков. Ход кривых типичен для топохимических процессов, когда скорость реакции вначале (первые 10 – 20 с) меняется медленно, затем резко возрастает, проходит через максимум и быстро снижается. Изменение скорости

Характеристика исследованных образцов в исходном состоянии

Table 1. Characteristic of the studied samples in the initial state

Образец	Химический состав, %								d, мкм	S·10 ⁻³ , м ² /кг
	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅		
1	70,23	29,25	Сл.	0,72	0,67	0,55	0,28	0,40	50 – 74	1,14
2									100 – 200	0,24
3	61,30	27,40	1,50	3,60	2,50	2,10	2,80	0,60	50 – 74	1,20

Пр и м е ч а н и е. d – крупность частиц; S – удельная поверхность частиц.

наблюдали в течение 120 – 130 с, что соответствовало 40 – 60 % степени завершенности первой стадии. При времени, большем 300 с, скорость медленно снижалась и приближалась к нулю.

Для описания начальных участков кинетических зависимостей до наступления максимума скорости использовали уравнение вида [20]

$$v = \frac{d\alpha}{d\tau} = k_1 \alpha^{2/3}, \quad (1)$$

где v – скорость окисления, с⁻¹; α – степень окисления, доли ед.; k₁ – константа скорости, с⁻¹.

Результаты расчета показывают (рис. 1), что начальные прямолинейные участки кинетических кривых окисления материалов соответствуют уравнению (1). Отклонение от линейной зависимости наблюдается вблизи максимума скорости окисления и связано с частичным перекрытием растущих ядер новой фазы, в результате которого изменяется соотношение между по-

верхностью раздела твердых фаз и объемом продукта реакции.

Максимум скорости реакции соответствует касанию растущих ядер и образованию сплошной пленки продукта реакции. По данным работы [21] наименьшая толщина оксидной пленки, обеспечивающая переход реакции изотермического окисления в диффузионный режим, находится в пределах 2·10⁻⁹ м.

В то же время максимум скорости, наблюдаемый при α = 0,5 – 5,0 %, указывает на локализацию зоны окисления в отдельных участках поверхности зерен. Это подтверждается и результатами минералогических исследований [14, 22], где были обнаружены пластинчатые образования гематита, примыкающие к продуктам распада твердого раствора, содержащегося в исходном титаномагнетите, и трещиноватым участкам в магнетите. Это вызвано тем, что указанные места доступны для проникновения кислорода и имеют наиболее дефектную решетку, которая легко перестраивается при окислении в решетку гематита.

Учитывая наличие максимума скорости при протекании топохимических реакций и принятые допущения при выводе уравнения (1), можно вычислить значение удельной скорости окисления v_{уд}, с⁻¹·м⁻², т.е. скорости окисления, отнесенной к единице поверхности окисляемых зерен магнетита, по следующей формуле [20]:

$$v_{уд} = 0,207 \left(\frac{\rho_{эф}}{M} \right)^{2/3} \frac{v_{max}}{\alpha_{max}^{2/3}} d_3, \quad (2)$$

где ρ_{эф} – эффективная плотность гематита, кг/м³; M – молярная масса, кг; v_{max} – максимальная скорость реакции, с⁻¹; α_{max} – степень окисления в точке максимума скорости, доли ед.; d₃ – средний размер зерен магнетита, м.

Значения удельных скоростей окисления образцов при разных температурах приведены в табл. 2. Видно, что при повышении температуры изотермической выдержки от 270 до 530 °С удельные скорости окисления магнетита крупностью 50 – 74 и 100 – 200 мкм возрастают соответственно от 1,85·10⁻⁸ до 2,65·10⁻⁸ и от 0,84·10⁻⁸ до 2,7·10⁻⁸ с⁻¹·м⁻² соответственно. При темпе-

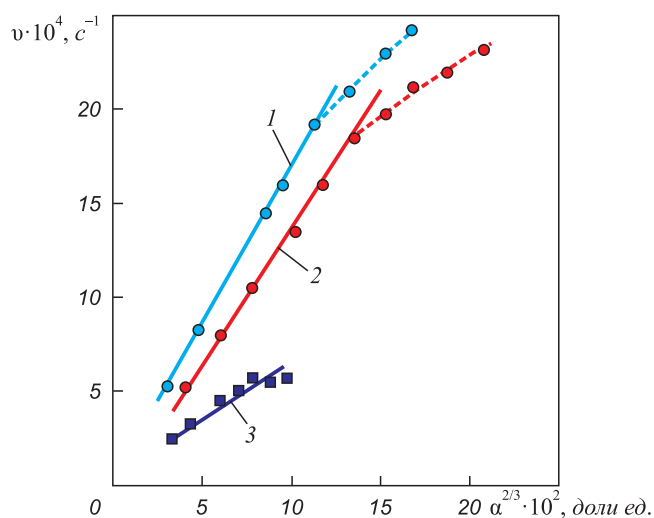


Рис. 1. Кинетические кривые окисления ольховского магнетитового (1, 2) и качканарского титаномагнетитового (3) концентратов при температуре 350 °С

Fig. 1. Kinetic curves of oxidation of Olkhovsky magnetite (1, 2) and Kachkanarsky titanium magnetite (3) concentrates at temperature of 350 °С

Кинетические параметры первой стадии процесса окисления исследованных образцов при разных температурах

Table 2. Kinetic parameters of the first stage of oxidation of the samples at different temperatures

Параметр процесса	Значения параметров для образцов 1 – 3 при температурах, °С												
	1				2					3			
	280	300	330	350	270	300	320	340	350	270	300	320	350
$v_{max} \cdot 10^4, c^{-1}$	10,30	14,20	20,00	24,10	2,50	5,70	10,40	17,90	24,20	0,60	1,50	3,20	5,80
$\alpha_{max}, \%$	4,00	5,30	7,50	8,40	1,60	2,80	3,20	6,50	7,80	0,50	0,90	1,80	3,00
$v_{уд} \cdot 10^8, c^{-1} \cdot M^{-1}$	1,85	2,12	2,38	2,65	0,84	1,32	1,63	2,33	2,70	0,44	0,76	0,98	1,27
$E_{каж}, кДж/моль$	14 ± 1				36 ± 2					40 ± 2			
$z, c^{-1} \cdot M^{-1}$	4,27 · 10 ⁻⁷				3,4 · 10 ⁻⁵					5,0 · 10 ⁻⁵			

ратурах 270 – 320 °С удельные скорости окисления магнетита крупностью 50 – 74 мкм выше в 1,5 – 2,0 раза по сравнению с уд магнетита крупностью 100 – 200 мкм. Однако в интервале 330 – 350 °С их значения соизмеримы.

Более высокие значения $v_{уд}$ для фракции зерен магнетита 50 – 74 мкм можно объяснить возрастанием количества дефектных мест при измельчении. При повышении температуры до 330 – 350 °С происходит частичная релаксация несовершенств структуры, с чем может быть связано совпадение удельных скоростей окисления магнетита разной крупности. Для титаномагнетита при повышении температуры от 270 до 350 °С наблюдается рост значений $v_{уд}$ от 0,44 · 10⁻⁸ до 1,27 · 10⁻⁸ c⁻¹ · M⁻². Полученные значения удельных скоростей в 2 – 4 раза меньше, чем таковые для магнетита той же крупности (50 – 74 мкм).

По температурной зависимости удельных скоростей в координатах $lg \left(\frac{v_{max}}{\alpha_{max}^{2/3}} \right) - \frac{1}{t}$ были рассчитаны значения кажущейся энергии активации ($E_{каж}$) и предэкспоненциального множителя z . Для магнетита крупностью 50 – 74 и 100 – 200 мкм значения $E_{каж}$ составляют 14 и 36 кДж/моль соответственно, а для титаномагнетита – 40 кДж/моль (табл. 2).

Согласно допущениям, при выводе уравнения (1) для получения зависимостей $lg v - \alpha$ при разных температурах в случае $\alpha > \alpha_{max}$ поверхность реагирования одинакова при одной и той же степени превращения. Поэтому по температурной зависимости скорости окисления при заданной степени превращения определили значение кажущейся энергии активации процесса. Результаты расчетов $E_{каж}$ при разных степенях превращения приведены в табл. 3.

Можно отметить, что при степенях окисления, соответствующих области максимума скорости, полученные значения кажущейся энергии активации совпадают с расчетными значениями, определенными по температурным зависимостям удельных скоростей реакции (см. табл. 2). Рост параметра $E_{каж}$ с увеличением α свя-

зан с возрастающей долей диффузионного торможения слоя продукта реакции.

С целью выявления лимитирующей стадии процесса окисления магнетита и титаномагнетита было изучено влияние парциального давления кислорода в газовой фазе на кинетику окисления. Исследования проводили на образцах титаномагнетита и магнетита крупностью 50 – 74 мкм в газовой фазе с содержанием кислорода 2,5, 5,0, 10,0, 21,0 и 100 %. В случае титаномагнетита использовали изотермический нагрев при температуре 320 °С. Расчет удельной скорости окисления (уравнение (2)) и ее зависимости от парциального давления кислорода P_{O_2} показали, что порядок реакции по кислороду близок к нулю ($n = 0,1$).

После образования слоя продуктов реакции (при $v > v_{max}$) при заданной степени превращения поверхность реагирования одинакова и скорость окисления пропорциональна удельной скорости. В этом случае для фиксированных значений α рассчитали порядок (n) реакции по кислороду по зависимости $lg v - lg P_{O_2}$. Расчет изменения порядка реакции по кислороду в зависи-

Т а б л и ц а 3

Влияние изменения степени окисления α на первой стадии процесса окисления исследованных образцов на расчетные значения кажущейся энергии активации

Table 3. Effect of change in the oxidation degree in the first stage of oxidation process of investigated samples on the calculated values of apparent activation energy

Образец 1		Образец 2		Образец 3	
$\alpha, \%$	$E_{каж}, кДж/моль$	$\alpha, \%$	$E_{каж}, кДж/моль$	$\alpha, \%$	$E_{каж}, кДж/моль$
4	14	3	37	1	95
6	36	4	103	2	135
8	54	6	105	3	143
10	55	8	158	4	173
12	56	–	–	–	–

мости от степени окисления по ходу изотермического окисления титаномагнетита при температуре 320 °С дал следующие результаты:

$\alpha, \%$	2	3	4	5
n	0,16	0,27	0,50	0,60

Для определения порядка реакции по кислороду при окислении магнетита и зависимости его от температуры провели неизотермические опыты в газовых средах с различным содержанием кислорода при двух скоростях нагрева: 0,17 и 0,34 °С/с. Установлено, что при изменении содержания кислорода в газовой фазе от 2,5 до 100 % наблюдается увеличение максимума скорости на первой стадии окисления от $2,8 \cdot 10^{-4}$ до $10,0 \cdot 10^{-4}$ и от $5,3 \cdot 10^{-4}$ до $16,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при скоростях нагрева соответственно 0,17 и 0,34 °С/с.

С использованием графического метода по тангенсу угла наклона линейной зависимости скорости окисления от парциального давления кислорода в газовой фазе в координатах $\lg v - \lg P_{\text{O}_2}$ рассчитали порядок (n) реакции по кислороду при выбранных температурах t и степени окисления α . Результаты расчета представлены ниже:

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	<u>250</u>	<u>300</u>	<u>330</u>	<u>360</u>
	550	640	800	850
$\alpha, \%$	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>6</u>
	30	40	50	60
n	<u>0,1</u>	<u>0,3</u>	<u>0,5</u>	<u>0,5</u>
	0,7	0,8	0,9	0,9

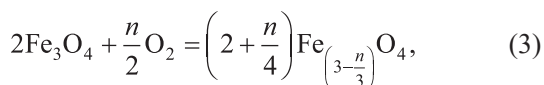
Примечание. Числитель – на первой стадии процесса, знаменатель – на второй.

Таким образом, изучение процесса окисления качканарского титаномагнетитового и ольховского магнетитового концентратов в газовой среде разного состава показало следующее:

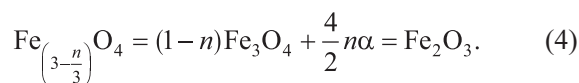
- при изотермическом окислении титаномагнетита ($t = 320 \text{ }^\circ\text{C}$) до образования поверхностной гематитовой пленки порядок реакции по кислороду близок к нулю ($n = 0,1$), при дальнейшем окислении порядок реакции изменяется от 0,1 до 0,6 ($\alpha = 5 \%$);

- порядок реакции по кислороду, определенный по неизотермическим кривым окисления магнетита при двух скоростях нагрева, изменяется от 0,12 до 0,50 при повышении температуры окисления от 250 до 360 °С.

Такое изменение параметра n связано с тем, что на первой стадии окисления имеет место растворение кислорода в магнетите и образование оксида нестехиометрического состава:



а на второй – его распад:



При температурах 250 – 270 °С процесс лимитируется замедленным распадом нестехиометрического магнетита (4), а в интервале 330 – 360 °С – образованием нестехиометрического магнетита по реакции (3).

Проведенный анализ кинетических закономерностей окисления магнетита относится к начальному этапу процесса. Между тем с увеличением толщины слоя продукта реакции возрастает вероятность диффузионного торможения. Следовательно, необходимо оценить его влияние на наблюдаемую кинетику процесса после достижения максимума скорости изотермического окисления.

Увеличение кажущейся энергии активации с ростом степени превращения при окислении магнетита (табл. 3) указывает на смешанный режим процесса с переменной долей кинетических и диффузионных затруднений. Полученные данные по изотермическому окислению качканарского титаномагнетита (табл. 2 и приведенные выше данные по параметру n) также указывают на кинетический режим процесса в начальной стадии.

Для определения влияния включений титана в магнетите на кинетику фазового перехода магнетит–гематит провели сопоставление полученных количественных характеристик окисления ольховского магнетитового и качканарского титаномагнетитового концентратов одной крупности 50 – 74 мкм (образцы 1 и 3). В температурном интервале 270 – 350 °С удельные скорости окисления титаномагнетита в 2 – 4 раза ниже, чем у магнетита (табл. 2). Следовательно, небольшие изоморфные включения титана в магнетите уменьшают реакционную способность последнего при окислении. Близкий к нулю порядок реакции по кислороду для начального изотермического окисления титаномагнетита наблюдается при более высокой температуре (320 °С), чем у магнетита (250 °С). Окисление титаномагнетита также протекает через образование (3) и распад (4) нестехиометрического оксида. Однако частичная замена в решетке магнетита ионов Fe^{3+} ионами Ti^{4+} увеличивает количество вакансий [23] и тем самым ускоряет реакцию (3). Поэтому наличие включений титана способствует некоторой стабилизации полученного нестехиометрического оксида и распад его происходит при более высокой температуре.

При росте толщины поверхностной оксидной пленки на зернах титаномагнетита наблюдается увеличение кажущейся энергии активации процесса окисления от 95 до 173 кДж/моль (табл. 3) и порядка реакции по кислороду от 0,1 до 0,6. При этом процесс окисления титаномагнетита протекает в смешанном режиме с разной долей кинетических и диффузионных затруднений.

Однако технологические процессы производства окискованных железорудных материалов, в которых

имеет место окисление магнетита, протекают в неизотермических условиях. Поэтому представляет интерес проследить изменение кинетических параметров процесса окисления в ходе непрерывного нагрева магнетитовых образцов.

Для изучения кинетических закономерностей и характера процесса окисления ольховского магнетитового (образец 1) и качканарского титаномагнетитового (образец 3) концентратов в неизотермических условиях использовали экспериментальные данные при разных скоростях нагрева b . Для магнетита приняли $b = 0,17; 0,23$ и $0,47$ °C/c, а для титаномагнетита – $0,10; 0,17$ и $0,34$ °C/c. Полученные зависимости изменения скорости и степени окисления исследованных материалов от температуры показаны на рис. 2.

С увеличением темпа нагрева максимумы скоростей смещаются для первой стадии окисления (200 – 400 °C) магнетита и титаномагнетита в область более высоких температур, а их абсолютные значения увеличиваются (рис. 2, *a* и *б*). При этом одна и та же степень окисления при увеличении скорости нагрева достигается при более высоких температурах (рис. 2, *б* и *з*). Предполагая, что механизм процесса окисления в интервале скоростей нагрева $0,1 - 0,5$ °C/c не меняется, по зависимости в координатах $\lg v - 1/t$ рассчитали кажущиеся энергии активации процесса при фиксированных значениях сте-

пени окисления ($\alpha = \text{const}$). Результаты расчета приведены ниже:

Образец 1		Образец 3	
$\alpha, \%$	$E_{\text{каж}}, \text{кДж/моль}$	$\alpha, \%$	$E_{\text{каж}}, \text{кДж/моль}$
В области скоростей до v_{max}			
5	41	3	153
10	55	5	143
В области скоростей после v_{max}			
–	–	7	140
–	–	9	130

Из приведенных данных следует, что на первой стадии неизотермического окисления магнетита и титаномагнетита изменение кажущейся энергии активации процесса в зависимости от степени окисления незначительное. Значения $E_{\text{каж}}$ соизмеримы с полученными ранее экспериментальными данными кажущейся энергии активации изотермического окисления магнетита и титаномагнетита после образования поверхностного слоя продукта реакции (см. табл. 3).

Процесс изотермического окисления протекал в смешанном режиме. Поэтому можно считать, что и при неизотермическом нагреве исследуемых образцов со скоростями $0,1 - 0,5$ °C/c окисление магнетита и тита-

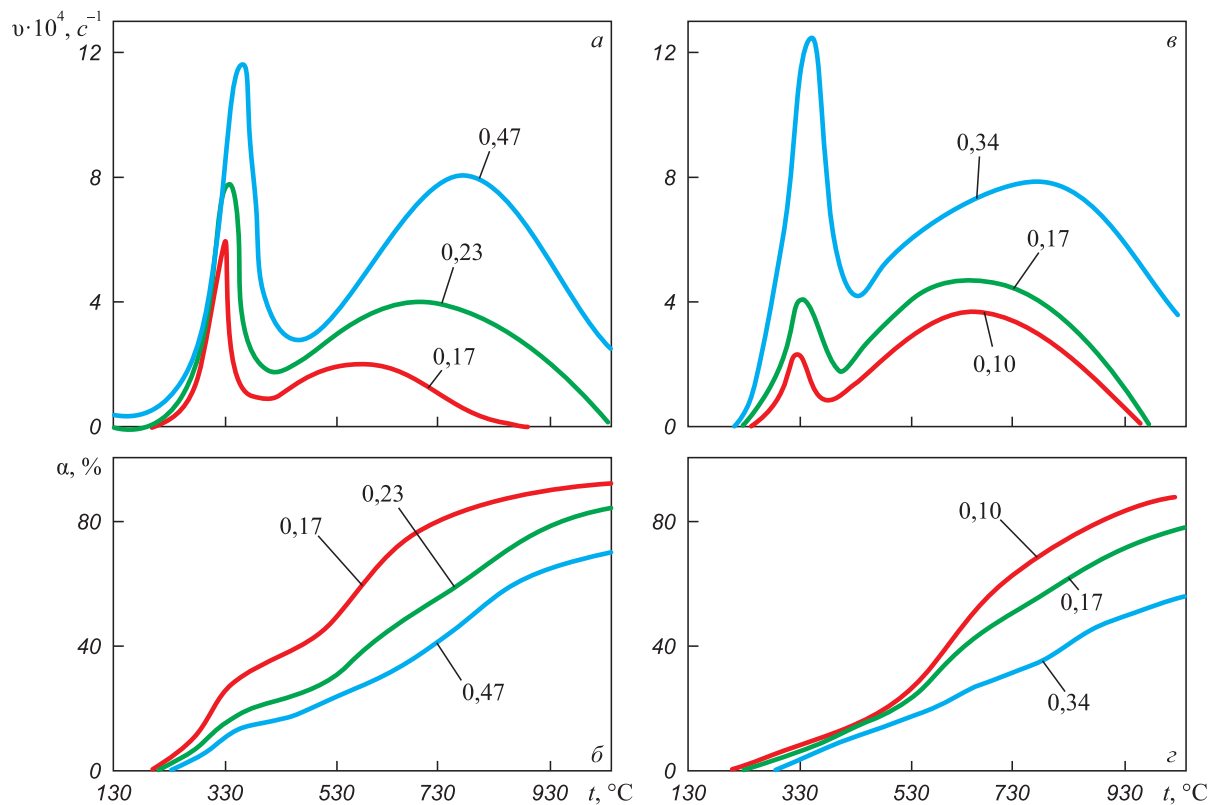


Рис. 2. Зависимости скорости и степени окисления образцов 1 (*a, б*) и 3 (*в, з*) при непрерывном нагреве с разными скоростями (цифры у кривых, °C/c)

Fig. 2. Dependences of the rate and degree of oxidation of samples 1 (*a, б*) and 3 (*в, з*) during continuous heating with different rates (figures for curves, °C/s)

номагнетита в температурном интервале 200 – 400 °С также протекает в смешанном режиме с переменной долей кинетических и диффузионных затруднений. При увеличении слоя продукта реакции доставка кислорода по микропорам между зёрнами частиц все в большей мере лимитирует процесс окисления, что в конечном итоге приводит к диффузионному механизму его протекания [24].

Выводы. Определены кинетические параметры и установлен механизм окисления магнетита и титаномагнетита в железорудных материалах. Рассмотрены особенности окисления титаномагнетита и отмечено влияние включений титана в магнетите на кинетику фазовых переходов. Показана роль полученных данных для отработки режимов низкотемпературного окисления железорудных материалов на обжиговой конвейерной машине. Полученные в работе результаты представляют определенный интерес и могут быть использованы при оптимизации режимов низкотемпературного окисления железорудных материалов на обжиговой конвейерной машине.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Малышева Т.Я., Юсфин Ю.С., Плотников С.В. Технологические аспекты производства окатышей из магнетитовых руд // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 9. С. 3 – 5.
2. Кокорин Л.К., Лелеко С.Н. Производство окисленных окатышей. – Екатеринбург: Уральский центр ПФ и рекламы «Марат», 2004. – 280 с.
3. Плотников С.В., Бормотов А.С. Механизм фазовых превращений при окислительном обжиге промышленных окатышей из концентратов руд железистых кварцитов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 3. С. 29 – 32.
4. Yur'ev B.P., Spirin N.A. Oxidation of iron-ore pellets // Steel in Translation. 2011. Vol. 41, No. 5. P. 400 – 403.
5. Gorbachev V.A., Abzalov V.M., Yur'ev B.P. Conversion of magnetite to hematite in iron-ore pellets // Steel in Translation. 2007. Vol. 37, No. 4. P. 336 – 338.
6. Юсфин Ю.С., Малышева Т.Я., Плотников С.В. Критерии качества железорудных окатышей из концентратов руд магнетитовых кварцитов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 5. С. 7 – 10.
7. Mazanek E., Krupinska Z., Kulgawezuk D. Zur Oxydation – sreaktion von Magnetit // Arch. Eisenhüttenwesen. 1973. Bd. 44. No. 8. S. 571 – 577.
8. Papanastassion D., Bitsianes G. Mechanism and kinetics underlying the oxidation of magnetite in the induration of iron ore pellets // Met. Trans. 1973. Vol. 4. No. 2. P. 487 – 496.
9. Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г. Общая минералогия. – М.: Академия, 2008. – 360 с.
10. Gillot B., Jemmali F., Clerc L., Rousset A. Iron cation distributions and kinetic study of the low-temperature oxidation of finely divided titanomagnetites // Reactivity of Solids. 1986. Vol. 2, Issues 1–2, October. P. 95 – 106.
11. Petersen N., Moll A. Low-temperature oxidation of synthetic Al- and Mg-doped titanomagnetites // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1982. Vol. 30. Issue 4. December. P. 330.
12. Takatoshi Akimoto, Hajimu Kinoshita, Toshio Furuta. Electron probe microanalysis study on processes of low-temperature oxidation of titanomagnetite // Earth and Planetary Science Letters. 1984. Vol. 71. Issue 2. December. P. 263 – 278.
13. Gapeev A.K., Gribov S.K. Kinetics of single-phase oxidation of titanomagnetite // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1990. Vol. 63. Issues 1–2, 1 October. P. 58 – 65.
14. Saikat Samanta, Siddhartha Mukherjee, Rajib Dey. Oxidation behaviour and phase characterization of titaniferous magnetite ore of eastern India // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. Vol. 24. Issue 9. September. P. 2976 – 2985.
15. Gui-hong Han, Tao Jiang, Yuan-bo Zhang, Yan-fang Huang, Guang-hui Li. High-Temperature Oxidation Behavior of Vanadium, Titanium-Bearing Magnetite Pellet // Journal of Iron and Steel Research, International. 2011. Vol. 18. Issue 8. August. P. 14 – 19.
16. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. – М.: Изд-во Книжный дом «Университет», 2010. – 588 с.
17. Yur'ev B.P. Heat transfer in a bed of iron-ore pellets // Steel in Translation. 2010. Vol. 40, No. 4. P. 330 – 333.
18. Щербakov В.П. Роль кинетики в окислении титаномагнетитовых зёрен // Изв. АН СССР. Серия физика Земли. 1982. № 5. С. 43 – 49.
19. Меламуд С.Г., Юрьев Б.П. Исследование кинетики окисления титаномагнетитовых качканарских окатышей // Металлы. 2000. № 1. С. 3 – 10.
20. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
21. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Интеллект, 2008. – 408 с.
22. Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей / В.М. Абзалов, В.А. Горбачев, С.Н. Евстюгин, В.И. Клейн, Л.И. Леонтьев, Б.П. Юрьев / Под ред. акад. РАН Л.И. Леонтьева. – Екатеринбург: МИЦ, 2015. – 335 с.
23. Readman P.W., Reilly W. Oxidation processes in titanomagnetites // Z. Geophys. 1971. Bd. 37. No. 3. S. 329 – 338.
24. Мерер Х. Диффузия в твердых телах. – М.: Интеллект, 2011. – 536 с.

Поступила 25 февраля 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. NO. 6, PP. 474–480.

OXIDATION PROCESS IN IRON ORE MATERIALS AT LOW TEMPERATURES

S.G. Melamud, B.P. Yur'ev, V.A. Gol'tsev

Ural Federal University named after the first President of Russia
B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Using methods of physico-chemical analysis (differentially-thermal and mineralogical) helped to study the oxidation process of magnetite (titanium magnetite) on samples from Olhovsk magnetite and Kachkanar titanium magnetite concentrates at low temperatures (200 – 400 °C). Kinetic curves for the studied materials were obtained

at different temperatures; they are typical for topochemical processes. Meanings of specific speeds of oxidation of magnetite various size at different temperatures were calculated and sizes of apparent energy of activation of the process were defined. The influence of partial pressure on kinetics of oxidation in gas phase was studied to expose the limiting point of the process of oxidation of magnetite and titanium magnetite. The order of oxidation reaction on oxygen at definite temperatures and the oxidation degree was calculated using graphical methods. The influence of titanium inclusions in magnetite on kinetics of phase change of magnetite-hematite was examined at the temperature interval of

200–400 °C, it happens in mixed operational parameters. Then the process comes to diffusive operational parameters. Kinetic principles and the character of oxidation of the studied materials in nonisothermal conditions were defined at different speeds of heating. These results are of some interest and can be used to optimize the low temperature oxidation regimes of iron ore materials on a conveyor roasting machine.

Keywords: magnetite, titanium magnetite, low temperature oxidation, mechanism, kinetics, diffusion, degree of oxidation, energy of activation, iron ore materials, low temperatures.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-6-474-480

REFERENCES

1. Malysheva T.Ya., Yusfin Yu.S., Plotnikov S.V. Technological aspects of production of pellets from magnetite ores. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 9, pp. 3–5. (In Russ.).
2. Kokorin L.K., Leleko S.N. *Proizvodstvo oksilennykh okatyshei* [Production of oxidized pellets]. Ekaterinburg: Marat, 2004, 280 p. (In Russ.).
3. Plotnikov S.V., Bormotov A.S. Phase transformation mechanism at oxidation burning of industrial pellets, produced from iron quartzite ores. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 3, pp. 29–32. (In Russ.).
4. Yur'ev B.P., Spirin N.A. Oxidation of iron–ore pellets. *Steel in Translation*, 2011, vol. 41, no. 5, pp. 400–403.
5. Gorbachev V.A., Abzalov V.M., Yur'ev B.P. Conversion of magnetite to hematite in iron–ore pellets. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no. 4, pp. 336–338.
6. Yusfin Yu.S., Malysheva T.Ya., Plotnikov S.V. Quality of iron-ore pellets made from magnetite-quartzite concentrates. *Steel in Translation*. 2009, vol. 39, no. 5, pp. 375–378.
7. Mazanek E., Krupinska Z., Kulgawezuk D. Zur Oxydation –reaktion von Magnetit. *Arch. Eisenhüttenwesen*. 1973. Bd. 44, no. 8, S. 571–577. (In Germ.).
8. Papanastassion D., Bitsianes G. Mechanism and kinetics underlying the oxidation of magnetite in the induration of iron ore pellets. *Metal Transactions*. 1973, vol. 4, no. 2, pp. 487–496.
9. Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. *Obshchaya mineralogiya* [General mineralogy]. Moscow: Akademiya, 2008, 360 p. (In Russ.).
10. Gillot B., Jemmal F., Clerc L., Rousset A. Iron cation distributions and kinetic study of the low-temperature oxidation of finely divided titanomagnetites. *Reactivity of Solids*. 1986, vol. 2, Issues 1–2, pp. 95–106.
11. Petersen N., Moll A. Low-temperature oxidation of synthetic Al- and Mg-doped titanomagnetites. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1982, vol. 30. Issue 4, p. 330.
12. Takatoshi Akimoto, Hajimu Kinoshita, Toshio Furuta. Electron probe microanalysis study on processes of low-temperature oxidation of titanomagnetite. *Earth and Planetary Science Letters*. 1984, vol. 71. Issue 2, pp. 263–278.
13. Gapeev A.K., Gribov S.K. Kinetics of single-phase oxidation of titanomagnetite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1990, vol. 63. Issues 1–2, pp. 58–65.
14. Saikat Samanta, Siddhartha Mukherjee, Rajib Dey. Oxidation behaviour and phase characterization of titaniferous magnetite ore of eastern India. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014, vol. 24. Issue 9, pp. 2976–2985.
15. Gui-hong Han, Tao Jiang, Yuan-bo Zhang, Yan-fang Huang, Guanghui Li. High-temperature oxidation behavior of vanadium, titanium-bearing magnetite pellet. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2011, vol. 18. Issue 8, pp. 14–19.
16. Egorov-Tismenko Yu.K. *Kristallografiya i kristallokhimiya* [Crystallography and crystallochemistry]. Moscow: Knizhnyi dom “Universitet”, 2010, 588 p. (In Russ.).
17. Yur'ev B.P. Heat transfer in a bed of iron–ore pellets. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 4, pp. 330–333.
18. Shcherbakov V.P. Role of kinetics in the oxidation of titanium magnetite grains. *Izv. AN SSSR. Seriya fizika Zemli*. 1982, no. 5, pp. 43–49. (In Russ.).
19. Melamud S.G., Yur'ev B.P. Oxidation kinetics of titanium-magnetite pellets made from Kachkanar ore. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2000, no. 1, pp. 3–10. (In Russ.).
20. Rozovskii A.Ya. *Kinetika topokhimicheskikh reaktsii* [Kinetics of topochemical reactions]. Moscow: Khimiya, 1974, 224 p. (In Russ.).
21. Frank-Kamenetskii D.A. *Osnovy makrokinetiki. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoi kinetike* [Basics of macrokinetics. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow: Intellekt, 2008, 408 p. (In Russ.).
22. Abzalov V.M., Gorbachev V.A., Evstyugin S.N., Klein V.I., Leont'ev L.I., Yur'ev B.P. *Fiziko-khimicheskie i teplotekhnicheskie osnovy proizvodstva zhelezorudnykh okatyshei* [Physico-chemical and thermotechnical foundations for the production of jelly-ore pellets]. Leont'ev L.I. ed. Ekaterinburg: MITs, 2015, 335 p. (In Russ.).
23. Readman P.W., Reilly W. Oxidation processes in titanomagnetites. *Z. Geophys.* 1971. Bd. 37, no. 3, pp. 329–338.
24. Mehrer Helmut. *Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin: Springer, 2007, 654 p. (Russ. ed.: Mehrer H. *Diffuziya v tverdykh telakh*. Moscow: Intellekt, 2011, 536 p.).

Information about the authors:

S.G. Melamud, Cand. Sci. (Eng.)

B.P. Yur'ev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Thermal Physics and Informatics in Metallurgy” (yurev-b@mail.ru)

V.A. Gol'tsev, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Thermal Physics and Informatics in Metallurgy” (v.a.goltsev@urfu.ru)

Received 25 February, 2017