ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. № 11. С. 891 – 897.
© 2018. *Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Вязникова Е.А., Быков А.С., Ведмидь Л.Б.*

УДК 622.341.15

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИДЕРИТОВ БАКАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ*

***Шешуков О.Ю.*[1, 2]**, *д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии черных металлов*

***Михеенков М.А.*[1]**, *старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии черных металлов*

***Вязникова Е.А.*[1]**, *ведущий инженер лаборатории пирометаллургии черных металлов* (vjaznikova@mail.ru)

***Быков А.С.*[1]**, *к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов*

***Ведмидь Л.Б.*[1]**, *к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов*

[1] Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101)
[2] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Аннотация. Приведены результаты исследования механизма образования магнезиоферрита при нагревании сидеритов Бакальского месторождения с различным содержанием оксидов железа в инертной и окислительной атмосфере. Установлено, что при обжиге в инертной атмосфере разложение сидерита с высоким содержанием железа начинается при более низкой температуре и энтальпия такого разложения меньше. Данный эффект объясняется различным фазовым составом образцов. Основными фазами, образующимися в условиях окислительного обжига, являются гематит и магнезиоферрит. Количество образующихся гематита и магнезиоферрита у образцов с различным содержанием оксидов железа при обжиге в окислительной атмосфере различно. У сидеритов с высоким содержанием оксидов железа в продуктах обжига содержится гематита больше, чем магнезиоферита, а у сидеритов с низким содержанием оксидов железа наоборот, в продуктах обжига содержится магнезиоферита больше, чем гематита. Образовавшийся в условиях окислительного обжига магнезиоферрит является твердым раствором и различается степенью замещения ионов железа ионами магния. У сидеритов с высоким содержанием оксидов железа степень замещения ионами железа ионов магния больше, чем у образцов с низким содержанием оксидов железа. Поскольку сидериты Бакальского месторождения относятся к бедным рудным образованиям, то образующееся в них при обжиге значительное количество магнезиоферрита затрудняет разделение силикатных и железо-оксидных продуктов обжига традиционными методами обогащения. Вюстит в продуктах окислительного обжига не обнаружен, поскольку в данных условиях он находится в метастабильном состоянии и при наличии слабо окислительной атмосферы преобразуется в магнетит. Научной новизной является объяснение механизма разложения сидеритов и описание продуктов такого разложения. Понимание механизма разложения сидеритов Бакальского месторождения позволило разработать технологию их восстановительного обжига, облегчающую разделение полученных продуктов и заключающуюся в регулировании фазового состава силикатных составляющих восстановительного обжига, обеспечивающих распад магнезиоферрита и выход оксидов железа в самостоятельную фазу. Разработанная технология может быть использована для обеспечения качественного обогащения сидеритов Бакальского месторождения.

Ключевые слова: сидериты Бакальского месторождения, доломит, оксид магния, магнезиоферрит, разложение сидерита, калориметрия и термогравиметрия, высокотемпературная рентгенометрия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-891-897

В настоящее время актуальными становятся вопросы использования при выплавке стали нетрадиционных источников железосодержащего сырья, например бедных железных руд [1 – 5]. Таким источником для уральского региона могут являться бедные железные руды Бакальского месторождения (Южный Урал, запасы составляют более 1 млрд т [5 – 9]), которые обладают высокой стабильностью химического состава и небольшим содержанием вредных примесей [10]. Содержание основных оксидов в железной руде Бакальского месторождения, содержание в пробе, % (по массе) показано ниже.

$Fe_{общ}$	29,3 – 30,1
FeO	34,6 – 37,1
Fe_2O_3	0,7 – 4,2
MgO	9,4 – 12,0
CaO	3,7 – 5,3
SiO_2	2,5 – 4,8
MnO	1,1 – 1,3
Al_2O_3	0,2 – 1,4
$\Delta m_{прк}$	31,0 – 33,8

Из приведенных данных видно, что сырой сидерит, помимо оксидов железа и других примесных оксидов,

* Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Урал-М».

содержит значительное количество оксида магния, который препятствует широкому применению сидеритов в черной металлургии из-за формирования при их плавке густого «гетерогенного» шлака за счет образования периклаза, имеющего высокую температуру плавления. Отделить оксид магния от оксидов железа в процессе обогащения сидеритов сложно, поскольку используемый в настоящее время для их обогащения окислительный обжиг в шахтной печи приводит к образованию в продуктах обжига магнезиоферрита $MgO{\cdot}Fe_2O_3$ [11, 12], который относится к шпинелям и является прочным химическим соединением, что и затрудняет его разделение на силикатную и железооксидную составляющие традиционными методами обогащения, например магнитной сепарацией.

Для разработки эффективного способа борьбы с образованием магнезиоферрита необходимо знать механизм этого образования, который в настоящее время изучен недостаточно [13 – 18]. Образование магнезиоферрита из сидеритов переменного состава описывается реакцией с переменными стехиометрическими коэффициентами [19]

$$x\mathrm{FeCO_3}\cdot y\mathrm{MgCO_3} + \frac{x}{4}\mathrm{O_2} \rightarrow y\mathrm{MgO}\cdot\mathrm{Fe_2O_3} + \\ + (x+y)\mathrm{CO_2}\uparrow + \left(\frac{x}{2} - y\right)\mathrm{Fe_2O_3}. \qquad (1)$$

Цель настоящей работы – изучение механизма образования магнезиоферрита из сидеритов Бакальского месторождения при нагреве в инертной атмосфере и на воздухе.

Процесс разложения сидерита изучали на двух образцах Бакальского месторождения с высоким и низким содержанием оксидов железа. Сидериты с высоким содержанием оксидов железа нетипичны для Бакальского месторождения и использовались в работе для описания особенностей механизма их разложения в широкой области составов. Химический состав исследованных образцов приведен в таблице.

Механизм разложения сидерита исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и высокотемпературной рентгенографии (ВТР). Изучение термических свойств образцов сидеритов проводили по методике DIN 51004:1994 методом ДСК при нагревании в инертной атмосфере (Ar) на многодетекторном высокотемпературном калориметре SETARAMMHTC (Франция) и в окислительной атмосфере (воздух) с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 (Германия). Температурная эволюция фазового состава определялась на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD 7000 с Cu-Kα-излучением, никелевым фильтром и использованием высокотемпературной камеры Shimadzu в атмосфере воздуха. При расшифровке фазового состава применялась кристаллографическая база данных PDF-2 (2008).

На рис. 1 приведено изменение величины теплового потока для образцов сидерита с высоким (рис. 1, кривая *1*) и низким (рис. 1, кривая *2*) содержанием железа при нагревании в инертной атмосфере.

Анализ кривых ДСК показывает, что разложение сидерита с высоким содержанием железа начинается при более низкой температуре (453 °С) и сопровождается эндотермическим эффектом (741 Дж/г). У сидерита с низким содержанием железа эндотермический эффект разложения начинается при температуре 473 °С и имеет величину 754 Дж/г. Убыль массы образцов при нагревании за счет разложения с удалением продуктов в газовую фазу составила 36,5 и 37,5 % для сидерита с высоким и низким содержанием железа соответственно.

Отличие в температурах начала разложения и величинах энтальпии, вероятнее всего, объясняется различным содержанием исходных фаз исследованных образцов сидеритов. В образцах с большим содержанием железа фаза $FeCO_3$ (сидерит) составляет 98,13 %, а $CaMg(CO_3)_2$ (доломит) всего 1,87 %. При этом в крис-

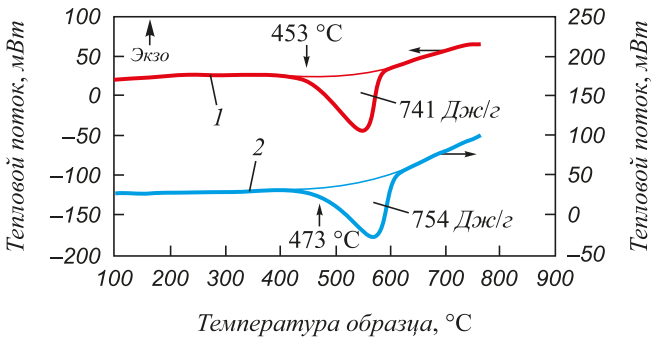

Рис. 1. ДСК сидерита с высоким (*1*) и низким (*2*) содержанием железа в атмосфере аргона. Скорость нагревания 10 °С/мин

Fig.1. DSC of the high- (*1*) and low-iron (*2*) siderite in an argon atmosphere. Heating rate 10 °C/min

Химический состав исследованных образцов сидеритов

Chemical analysis of the studied samples

Материал	Содержание, % (по массе)					
	$Fe_{общ}$	MgO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	$\Delta m_{прк}$
Сидерит сырой с высоким содержанием оксидов железа	34,0	7,18	1,7	2,6	4,6	26,7
Сидерит сырой с низким содержанием оксидов железа	29,0	12,8	7,8	10,6	3,9	24,3

таллической решетке сидерита ионы железа частично замещены ионами Ca и Mg.

В образцах с низким содержанием железа фаза $FeCO_3$ занимает 54,92 %, $CaMg(CO_3)_2$ – 39,65 % и небольшое количество SiO_2 (кварц). Замещение ионов железа ионами магния в кристаллической решетке сидерита с низким содержанием железа происходит в большей степени.

В результате нагрева образцов в инертной атмосфере до 1000 °C произошел распад исходных фаз с получением магнезиоферрита ($MgO{\cdot}Fe_2O_3$) в количестве 60,72 % для богатого и 65,59 % для сидерита с низким содержанием железа и вюстита (FeO) в количестве 39,28 и 34,41 % соответственно для сидеритов с большим и низким содержанием железа. При этом кубические кристаллические решетки полученных фаз содержат те же ионы замещения, что и исходные фазы.

Величину замещения ионов железа ионами магния можно охарактеризовать изменением параметров кристаллической решетки магнезиоферрита. Так параметры решетки $MgO{\cdot}Fe_2O_3$ с большим содержанием железа имеют значения $a = 8{,}403(1)$ Å; $V = 593{,}3$ Å^3, а с низким содержание железа в исходном образце $a = 8{,}398(1)$ Å; $V = 592{,}3$ Å^3. Это объясняется замещением ионов железа с ионным радиусом 0,83 Å (по Гольдшмидту) ионами магния с меньшим ионным радиусом (0,78 Å) [20].

На рис. 2 приведены данные термического анализа разложения сидерита с высоким содержанием оксидов железа при нагреве образца со скоростью 10 °C/мин на воздухе.

На рис. 3, 4 представлены результаты высокотемпературной рентгенометрии изменения фазового состава образцов сидерита. Съемка выполнена в CuKα излучении с использованием Ni фильтра при температурах от 400 до 1000 °C с шагом в 30 град.

Результаты дифференциальных термогравиметрических исследований и высокотемпературной рентгенометрии позволяют качественно описать поведение сидеритов при обжиге.

Разложение обоих образцов сидерита начинается с температуры 400 °C. С начала разложения сидерита фиксируются сразу две фазы оксида железа – гематит Fe_2O_3 и магнезиоферрит $MgO{\cdot}Fe_2O_3$. Вюстит FeO на рентгенограммах не фиксируется. По данным работы [21] вюстит при данной температуре находится в метастабильном состоянии и при наличии слабо окислительной атмосферы преобразуется в магнетит

$$FeCO_3 \rightarrow FeO(\text{нестаб.}) \xrightarrow{CO_2} Fe_3O_4 \xrightarrow{O_2(г)} Fe_2O_3. \quad (2)$$

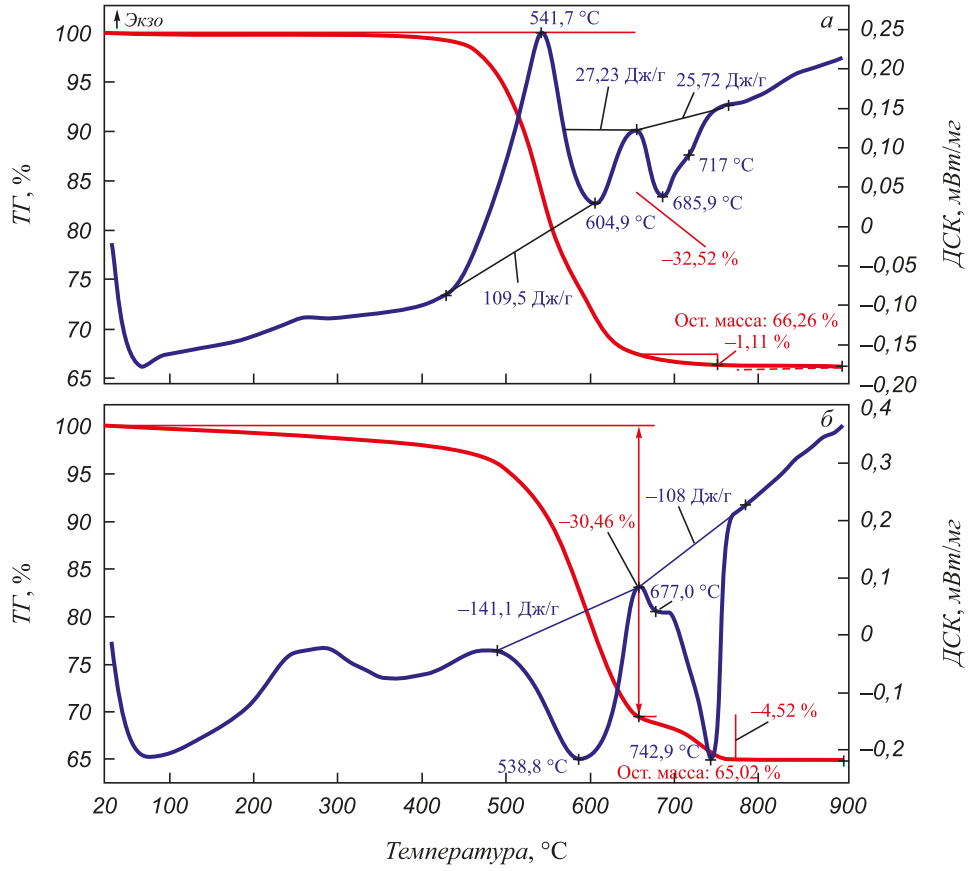

Рис. 2. Результаты ДСК и ТГ для нагревания сидерита с высоким (*а*) и низким (*б*) содержанием оксидов железа в окислительной атмосфере (воздух)

Fig. 2. DSC and TG results of the high- (*a*) and low-iron oxides (*б*) siderite heating in oxidizing atmosphere (air)

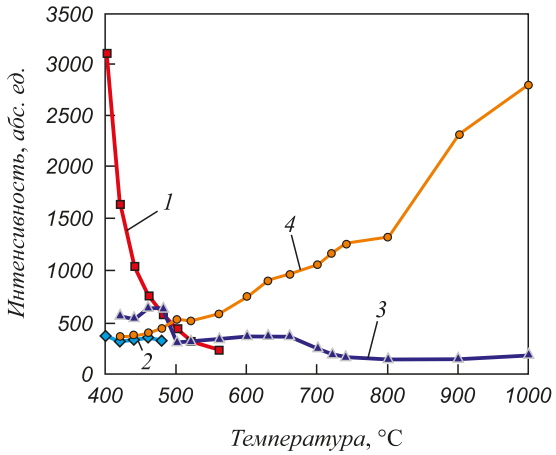

Рис. 3. Результаты высокотемпературной рентгенометрии сидерита с высоким содержанием оксидов железа:
1 – $FeCO_3$; *2* – $(Ca, Mg)CO_3$; *3* – $(Fe, Mg)_3O_4$; *4* – Fe_2O_3

Fig. 3. High-temperature roentgenometry data for the siderite with high iron oxides content :
1 – $FeCO_3$; *2* – $(Ca, Mg)CO_3$; *3* – $(Fe, Mg)_3O_4$; *4* – Fe_2O_3

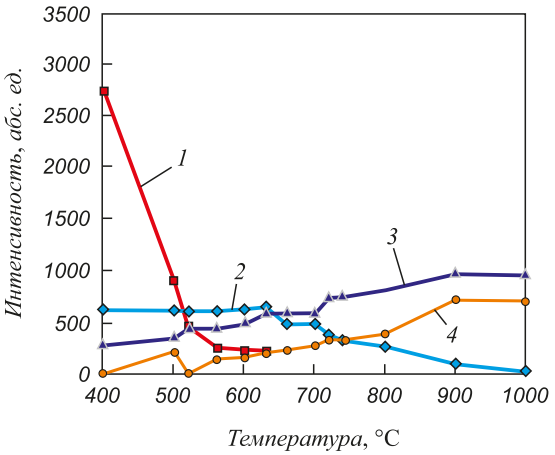

Рис. 4. Результаты высокотемпературной рентгенометрии сидерита с низким содержанием оксидов железа :
1 – $FeCO_3$; *2* – $(Ca, Mg)CO_3$; *3* – $(Fe, Mg)_3O_4$; *4* – Fe_2O_3

Fig.4. High-temperature roentgenometry data for the siderite with low iron oxides content :
1 – $FeCO_3$; *2* – $(Ca, Mg)CO_3$; *3* – $(Fe, Mg)_3O_4$; *4* – Fe_2O_3

На дифференциальной кривой тепловых эффектов (см. рис. 2) на обеих термограммах при температуре 500 °С фиксируются экзотермические эффекты.

У образца с высоким содержанием оксида железа (рис. 2, *а*) экзоэффект гораздо больше, чем у образца с низким содержанием оксида железа (рис. 2, *б*). При этом, по данным высокотемпературной рентгенометрии (рис. 3), у образца с высоким содержанием оксида железа при данной температуре фиксируется резкое увеличение содержания гематита при одновременном снижении содержания магнезиоферрита. Вероятно, это связано с окислением части вюстита в составе магнезиоферрита до гематита и выходе гематита в самостоятельное соединение по реакции

$$2(Fe, Mg)_3O_4 + O_2 = (Fe, Mg)_3O_4 + 2Fe_2O_3. \qquad (3)$$

У образца с низким содержанием оксида железа при температуре 500 °С фиксируется резкое увеличение содержания магнезиоферрита (рис. 4) при одновременном снижении содержания гематита. В данном случае, вероятно, протекает процесс восстановления гематита до вюстита и вхождение вюстита в состав магнезиоферрита по реакции

$$Fe_2O_3 + (Fe, Mg)_3O_4 + CO = \\ = [(Fe, Mg)_3O_4 + 2FeO] + CO_2. \qquad (4)$$

Выше температуры 500 °С на дифференциальной кривой сидерита с низким содержанием оксидов железа фиксируется эндотермический эффект, связанный с началом разложения доломита

$$(Ca, Mg)CO_3 = MgO + CO_2\uparrow. \qquad (5)$$

На образцах сидерита со значительным содержанием оксидов железа данный эндоэффект проявляется слабо, так как он накладывается на экзотермический эффект окисления магнезиоферрита до гематита и фиксируется довольно устойчиво, только начиная с температуры 550 °С с пиком эндоэффекта при 604,9 °С.

На обеих термограммах эти процессы завершаются в области с температурой около 680 °С и далее наблюдаются эндоэффекты, связанные с завершением разложения карбоната кальция, содержащегося в доломите, что подтверждается высокотемпературными рентгенограммами. Начиная с температуры 650 °С, интенсивность рентгеновских пиков, связанных с карбонатом кальция, резко снижается.

Чистый карбонат кальция начинает разлагаться при температуре 720 °С, но поскольку в данной породе наблюдаются твердые растворы карбонатов Ca, Mg и Fe, то вполне возможно, что они оказывают друг на друга термодинамическое воздействие, снижая температуру начала разложения.

Разложение чистого карбоната кальция завершается выше температуры 900 °С, поэтому на рентгенограммах с низким содержанием оксидов железа выше указанной температуры фиксируются три фазы – остатки $CaCO_3$, магнезиоферрит $MgO{\cdot}Fe_2O_3$ и гематит Fe_2O_3. На образцах с высоким содержанием оксидов железа, вследствие малого содержания доломита $(Ca, Mg)CO_3$, выше температуры 600 °С в обоих образцах наблюдаются только две фазы – гематит Fe_2O_3 и магнезиоферрит $MgO{\cdot}Fe_2O_3$.

Количество образующихся гематита Fe_2O_3 и магнезиоферрита $MgO{\cdot}Fe_2O_3$ в образцах с высоким и малым содержанием оксидов железа в сидерите различно. Используя реакцию (1) и данные таблицы, можно рас-

считать стехиометрические коэффициенты протекания реакции (1) в реальных сидеритах.

Реакция образования магнезиоферрита в сидеритах с высоким содержанием оксидов железа выглядит следующим образом:

$$4{,}7FeCO_3 \cdot MgCO_3 + 1{,}2O_2 \rightarrow MgO \cdot Fe_2O_3 + \\ + 5{,}7CO_2\uparrow + 1{,}4Fe_2O_3. \quad (6)$$

Количество образующегося в таких сидеритах Fe_2O_3 гораздо больше, чем $MgO \cdot Fe_2O_3$, что хорошо согласуется с данными высокотемпературной рентгенографии, приведенными на рис. 3.

Реакция образования магнезиоферрита в сидеритах с низким содержанием оксидов железа выглядит следующим образом:

$$2{,}3FeCO_3 \cdot MgCO_3 + 0{,}6O_2 \rightarrow MgO \cdot Fe_2O_3 + \\ + 3{,}3CO_2\uparrow + 0{,}13Fe_2O_3. \quad (7)$$

Количество образующегося в таких сидеритах Fe_2O_3 меньше, чем $MgO \cdot Fe_2O_3$, что хорошо согласуется с данными высокотемпературной рентгенографии, приведенными на рис. 4.

Таким образом, впервые показан и объяснен механизм разложения сидеритов и представлено описание продуктов такого разложения.

Это позволило предложить технологию, обеспечивающую разрушение магнезиоферрита и выход оксидов железа в самостоятельную фазу, что существенно облегчает их восстановительный обжиг и последующее отделение восстановленного оксида железа от силикатных продуктов восстановительного обжига. Для обеспечения отделения оксидов железа в сидеритах от основного оксида магния, перед восстановительным обжигом предложено вводить в сырьевую смесь кислотный оксид кремния. При этом в условиях восстановительного обжига в сидеритах, содержащих основной оксид магния, будет протекать реакция

$$2(MgO \cdot Fe_2O_3) + SiO_2 + 3C \rightarrow 4Fe + \\ + 2MgO \cdot SiO_2 + 3CO_2. \quad (8)$$

В результате протекания данной реакции оксид магния магнезиоферрита вступает в реакцию с оксидом кремния и образует форстерит. При образовании форстерита магнезиоферрит распадается и оксид железа преобразуется в самостоятельную фазу, что облегчает его взаимодействие с углеродом и металлизацию.

Выводы. Определен механизм образования магнезиоферрита при нагревании в инертной атмосфере и в условиях восстановительного обжига сидеритов с высоким и низким содержанием оксидов железа.

Показано, что в результате нагрева в атмосфере инертного газа кроме магнезиоферрита образуется вюстит, который сохраняется до конца эксперимента.

Установлено, что в результате окислительного обжига сидеритов Бакальского месторождения образуется магнезиоферрит, имеющий структуру шпинели, характеризующийся высокой прочностью и термостойкостью, плохо поддающийся обогащению.

Понимание механизма разложения сидеритов Бакальского месторождения позволило разработать технологию их восстановительного обжига, облегчающую разделение полученных продуктов и заключающуюся в регулировании фазового состава силикатных составляющих восстановительного обжига, обеспечивающих распад магнезиоферрита и выход оксидов железа в самостоятельную фазу. Разработанная технология может быть использована для обеспечения качественного обогащения сидеритов Бакальского месторождения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Плещенко В.И. Краткий анализ конкурентных сил на рынке металлолома в Российской Федерации // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2015. № 11. С. 64 – 67.
2. Юрьев Б.П., Меламуд С.Г., Спирин Н.А., Шацилло В.В. Технологические и теплотехнические основы подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам. – Екатеринбург: ООО АМК «День РА», 2016. – 428 с.
3. Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Вязникова Е.А., Овчинникова Л.А. Новая технология переработки Бакальских сидеритов с получением железосодержащих материалов // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2016. № 6. С. 39 – 42.
4. Жунев А.Г., Юрьев Б.П., Бланк М.Э. Интенсификация процессов обжига и агломерации сидеритовых руд // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 1988. № 3. С. 2 – 13.
5. Остапенко П.Е. Обогащение железных руд . – М.: Недра, 1977. – 272 с.
6. Тимесков В.А. Минералогия карбонатных руд и вмещающих их карбонатных пород Бакальского железорудного месторождения на Южном Урале. – Казань: Казанский университет, 1963. – 214 с.
7. Яницкий Я.Л., Сергеев О.П. Бакальские железорудные месторождения и их генезис. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 111 с.
8. Бигеев В.А., Колесников Ю.А., Сергеев Д.С. Состояние и перспективы использования сидеритовых руд бакальского месторождения в черной металлургии // Теория и технология металлургического производства. 2013. № 1(13). С. 6 – 8.
9. Вусихис А.С., Гуляков В.С., Кудинов Д.З. Анализ эффективности использования бакальских сидеритов в металлургических процессах // Металлургические процессы и оборудование. 2013. № 2. С. 16 – 24.
10. Крупенин М.Т. Условия формирования сидеритоносной бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал). – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1999. – 257 с.
11. Пирометаллургическая переработка комплексных руд // Л.И. Леонтьев, И.А. Ватолин, С.В. Шаврин, И.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
12. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Кудинов Д.З., Шешуков О.Ю. Анализ современных методов переработки сидеритовых руд // Вестник МГТУ им. Носова. 2011. № 3. С. 49 – 52.
13. Бессмертных А.С., Бигеев В.А., Клочковский С.П. и др. Комплексная переработка сидеритовых руд с высоким содержанием оксида магния // VIII Конгресс обогатителей стран СНГ: Сб. материалов. Т.1. – М.: МИСиС, 2011. С. 70 – 72.

14. Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Вязникова Е.А. и др. Изучение механизма образования магнезиоферрита при нагреве сидеритов бакальского месторождения // Тр. Конгресса с междунар. участием и конф. молодых ученых: Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. – Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 88 – 91.

15. Меламуд С.Г., Шацилло В.В., Дудчук И.А. и др. Разработка технологии обогащения металлизованной сидеритовой руды с получением концентрата для выплавки электростали // Сталь. 2011. № 6. С. 9.

16. Меламуд С.Г., Шацилло В.В., Загайнов С.А. Результаты внедрения технологии окислительно- восстановительного обжига бакальских сидеритов для получения новых видов сырья для доменного и сталеплавильного производства // Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаметальных исследований и НИОКР. Т. 1. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 182 – 187.

17. Бигеев В.А., Колесников Ю.А. Прогнозирование технологических параметров выплавки стали в конвертере с использованием сидерита // Теория и технология металлургического производства. 2001. № 11. С. 30 – 36.

18. Колесников Ю.А., Буданов Б.А., Сергеев Д.С. Анализ технологических параметров выплавки стали в конвертере с использованием сидеритовой железной руды // Теория и технология металлургического производства: Межрегион. сб. науч. тр. / Под ред. В.М. Колокольцева. – Магнитогорск: МГТУ им. Носова, 2014. Вып. 12. С. 32 – 37.

19. Клочковский С.П., Смирнов А.Н., Савченко И.А. Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов // Вестник МГТУ им. Носова. 2015. № 1. С. 26 – 31.

20. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1967. – 184 с.

21. Luo Y.H., Zhu D.Q., Pan J., Zhou X.L. Thermal decomposition behavior and kinetics of Xinjiang siderite ore // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2016. Vol. 15. No. 1. P. 17 – 25.

Поступила 22 декабря 2017 г.

Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2018. Vol. 61. No. 11, pp. 891–897.

CHANGES IN PHASE COMPOSITION OF SODERITES OF THE BAKAL DEPOSIT AT HEATING

***O.Yu. Sheshukov*[1, 2], *M.A. Mikheenkov*[1], *E.A. Vyaznikova*[1], *A.S. Bykov*[1], *L.B. Vedmid'*[1]**

[1] Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia
[2] Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. The article presents the results of a study of formation mechanism of magnesia-ferrite when heated siderites of the Bakal deposit with different iron oxide content in an inert and oxidizing atmosphere. It was established that in the case of firing in an inert atmosphere, the decomposition of siderite with high iron content begins at a lower temperature and the enthalpy of such decomposition is less. This effect can be explained by the different phase composition of the samples. The main phases formed under conditions of oxidative firing are hematite and magnesia-ferrite. The amount of hematite and magnesia-ferrite produced in the samples with different iron oxide content during firing in an oxidizing atmosphere is different. Siderite with high content of iron oxides contains more hematite in the firing products than magnesia-ferrite, and siderite with a low content of iron oxides contains more magnesia-ferrite in the firing products than hematite. Formed under conditions of oxidative firing magnesia-ferrites are solid solutions and differ in the degree of substitution of iron and magnesium ions. In siderites with high content of iron oxides, the degree of substitution of magnesium ions with iron ions is greater than in samples with a low content of iron oxides. Since the siderites of the Bakal deposit are poor ore formations, the considerable amount of magnesia-ferrite formed in them during firing makes it difficult to separate silicate and iron-oxide firing products by traditional enrichment methods. Wustite in the products of oxidative firing is not detected, because under these conditions it is in a metastable state and in the presence of a weakly oxidizing atmosphere is converted into magnetite. The scientific novelty is the explanation of the mechanism of siderite decomposition and the description of products of such decomposition. Understanding of the mechanism of decomposition of siderite from the Bakal deposit made it possible to develop the technology of reductive firing of siderite to facilitate separation of its products, and which consists in the regulation of the phase composition of silicate products of reductive firing, ensuring the collapse of magnesia-ferrite and output of iron oxide in a separate phase. The developed technology can be used to provide high-quality enrichment of siderite from the Bakal deposit.

Keywords: siderites of the Bakal deposit, dolomite, magnesium oxide, magnesia-ferrite, decomposition of siderite, calorimetry and thermogravimetry, high-temperature radiometry.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-891-897

REFERENCES

1. Pleshchenko V.I. Short analysis of competitive forces in the Russian market of scrap metal. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2015, no. 11, pp. 64–67. (In Russ.).

2. Yur'ev B.P., Melamud S.G., Spirin N.A., Shatsillo V.V. *Tekhnologicheskie i teplotekhnicheskie osnovy podgotovki sideritovykh rud k metallurgicheskim peredelam* [Technology and thermotechnical bases of preparation of siderite ores for metallurgical processing]. Ekaterinburg: OOO AMK "Den' RA", 2016, 428 p. (In Russ.).

3. Mikheenkov M.A., Sheshukov O.Yu., Vyaznikova E.A., Ovchinnikova L.A. New technology of processing of the Bakal siderites with receiving ferrous materials. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2016, no. 6, pp. 39–42. (In Russ.).

4. Zhunev A.G., Yur'ev B.P., Blank M.E. Intensification of processes of firing and agglomeration of siderite ores. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 1988, no. 3, pp. 2–13. (In Russ.).

5. Ostapenko P.E. *Obogashchenie zheleznykh rud* [Iron ore enrichment]. Moscow: Nedra, 1977, 272 p. (In Russ.).

6. Timeskov V.A. *Mineralogiya karbonatnykh rud i vmeshchayushchikh ikh karbonatnykh porod Bakal'skogo zhelezorudnogo mestorozhdeniya na Yuzhnom Urale* [Mineralogy of carbonate ores and containing them carbonate rocks of the Bakal deposit in South Ural]. Kazan: Kazanskii universitet, 1963, 214 p. (In Russ.).

7. Yanitskii Ya.L., Sergeev O.P. *Bakal'skie zhelezorudnye mestorozhdeniya i ikh genesis* [Bakal iron ore deposits and their genesis]. Moscow: izd-vo AN SSSR, 1962, 111 p. (In Russ.).

8. Bigeev V.A., Kolesnikov Yu.A., Sergeev D.S. State and perspectives of the use of siderite ores of the Bakal deposite in ferrous metallurgy. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. 2013, no. 1(13), pp. 6–8. (In Russ.).

9. Vusikhis A.S., Gulyakov V.S., Kudinov D.Z. Analysis of the efficiency of the Bakal siderites in metallurgical processes. *Metallurgicheskie protsessy i oborudovanie*. 2013, no. 2, pp. 16–24. (In Russ.).

10. Krupenin M.T. *Usloviya formirovaniya sideritonosnoi bakal'skoi svity nizhnego rifeya (Yuzhnyi Ural)* [Conditions for the formation of siderionous Bakal suite of the Lower Riphean (South Urals)]. Ekaterinburg: IGG UrO RAN, 1999, 257 p. (In Russ.).

11. Leont'ev L.I., Vatolin I.A., Shavrin S.V., Shumakov I.S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).

12. Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Kudinov D.Z., Sheshukov O.Yu. Analysis of modern processing methods of siderite ores. *Vestnik MGTU im. Nosova.* 2011, no. 3, pp. 49–52. (In Russ.).

13. Bessmertnykh A.S., Bigeev V.A., Klochkovskii S.P. etc. Complex processing of siderite ores with a high content of magnesium oxide. In: *VIII Kongress obogatitelei stran SNG: sb. materialov. T. 1* [8th Congress of Dressers of the CIS Countries: Collection of materials]. Moscow: MISiS, 2011, pp. 70–72. (In Russ.).

14. Sheshukov O.Yu., Mikheenkov M.A., Vyaznikova E.A., Bykov A.S., Vedmid' L.B. Study of the formation mechanism of the magnesia-ferrite when heating siderites of the Bakal deposit. In: *Trudy Kongressa s mezhdun. uch. i konf. molodykh uchenykh: Fundamental'nye issledovaniya i prikladnye razrabotki protsessov pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovanii* [Works of the Congress with the Int. Participation and Conference of Young Scientists "Basic Researches and Applied Developments of Processing and Utilization of Technogenic Wastes"]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2017, pp. 88–91. (In Russ.).

15. Melamud S.G., Shatsillo V.V., Dudchuk I.A., Mushketov A.A., Bratygin E.V., Yur'ev B.P. Enrichment of reduced siderite ore to produce concentrate for electrosteel smelting. *Steel in Translation*. 2011, vol. 41, no. 6, p. 492–498.

16. Melamud S.G., Shatsillo V.V., Zagainov S.A. Results of implementation of technology of oxidizing recovery firing of the Bakal siderites for receiving new types of raw materials for blast-furnace and steel-smelting production. In: *Problemy i perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundametal'nykh issledovanii i NIOKR. T. 1* [Problems and perspectives of development of metallurgy and mechanical engineering with the use of completed fundamental research works and RTD. Vol. 1]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2011, pp. 182–187. (In Russ.).

17. Bigeev V.A., Kolesnikov Yu.A. Forecasting of technological parameters of converter smelting with siderite use. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. 2001, no. 11, pp. 30–36. (In Russ.).

18. Kolesnikov Yu.A., Budanov B.A., Sergeev D.S. Analysis of technological parameters of converter smelting with the use of siderite iron ore. In: *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva: mezhregion. sb. nauch. tr.* [Theory and technology of metallurgical production: the interregional collection of scientific works]. Kolokol'tsev V.M. ed. Magnitogorsk: MGTU im. Nosova. 2014, Issue 12, pp. 32–37. (In Russ.).

19. Klochkovskii S.P., Smirnov A.N., Savchenko I.A. Development of physical and chemical bases of complex use of high-magnesia siderites. *Vestnik MGTU im. Nosova*. 2015, no. 1, pp. 26–31. (In Russ.).

20. *Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Short reference book of physical and chemical sizes]. Mishchenko K.P., Ravdel' A.A. eds. Leningrad: Khimiya, 1967, 184 p. (In Russ.).

21. Luo Y.H., Zhu D.Q., Pan J., Zhou X.L. Thermal decomposition behavior and kinetics of Xinjiang siderite ore. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2016, vol. 15, no. 1, pp. 17–25.

Acknowledgements. The work was performed on the equipment of the Ural-M Collective Center.

Information about the authors:

O.Yu. Sheshukov**,** *Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals"*

M.A. Mikheenkov**,** *Senior Researcher of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals"*

E.A. Vyaznikova**,** *Senior Engineer of the Laboratory "Pyrometallurgy of Ferrous Metals"* (vjaznikova@mail.ru)

A.S. Bykov**,** *Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Physical Chemistry of Metallurgical Melts*

L.B. Vedmid'**,** *Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Statics and Process Kinetics*

Received December 22, 2017