

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ЮЖНОГО УРАЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ АГЛОМЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА\*

**Овчинникова Е.В.<sup>1</sup>**, аспирант кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих  
промышленных технологий

**Горбунов В.Б.<sup>1</sup>**, к.т.н., доцент кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих  
промышленных технологий (vbg1953@mail.ru)

**Шаповалов А.Н.<sup>2</sup>**, к.т.н., доцент кафедры металлургических технологий и оборудования

**Писарев С.А.<sup>1</sup>**, магистрант

**Дуров Н.М.<sup>1</sup>**, к.т.н., старший преподаватель кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих  
промышленных технологий

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

<sup>2</sup> Новотроицкий филиал НИТУ «МИСИС»

(462359, Россия, Оренбургская обл., Новотроицк, ул. Фрунзе, 8)

**Аннотация.** Применительно к условиям агломерационного процесса проведена оценка химического состава и поведения магнийсодержащих материалов (сидерита Бакальского месторождения и серпентинитомгнезита Халиловского месторождения) при их нагреве до 1200 °С. На основе полученных термограмм установлено, что в сидерите значительная часть тепла расходуется на диссоциацию изоморфных карбонатов, а в серпентинитомгнезите – на дегидратацию серпентина. Отличительной особенностью поведения серпентинитомгнезита является выделение значительного количества тепла в интервале 800 – 850 °С, связанного с образованием форстерита. Рассмотрена и обоснована возможность использования комбинированной магниевой смеси в агломерационном производстве.

**Ключевые слова:** магниевый агломерат, бакальский сидерит, серпентинитомгнезит, химический состав, минералогический состав, термический анализ, эндотермический и экзотермический эффекты.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-11-814-820

Использование магнийсодержащих добавок в металлургическом переделе давно доказало свою эффективность. Одним из важных факторов, определяющих применение того или иного магниевой флюса на предприятии, является территориальное расположение его месторождения.

На сегодняшний день в условиях Южного Урала широкое распространение получила технология спекания магниевой агломерата с использованием сидерита Бакальского месторождения, расположенного в Челябинской области. Его химический состав приведен в табл. 1.

В агломерационном цехе АО «Уральская Сталь» бакальский сидерит применяется с 1973 г. преимущественно в виде необожженной аглоруды [1]. В настоящее время при ее расходе около 10 % от массы железорудной части шихты достигается содержание MgO в агломерате на уровне 1,8 – 2,2 % при содержании  $Fe_{\text{общ}} = 50 - 54 \%$  и  $CaO/SiO_2 = 1,5 - 1,6$ .

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.278.21.0065 от 20.10.2014, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57814X0065.

Вместе с тем, вблизи комбината имеется Халиловское месторождение серпентинитомгнезита с содержанием MgO от 35 до 40 %, использование которых в качестве магниевой добавки также представляет большой интерес. Химический состав серпентинитомгнезита приведен в табл. 1.

Из представленных данных видно, что серпентинитомгнезит отличается высоким содержанием магния, большей чистотой по содержанию вредных примесей и значительно меньшими потерями при прокаливании в сравнении с бакальским сидеритом, однако он также обладает высоким содержанием кремнезема, что ведет к снижению содержания железа в агломерате [2].

Помимо химического состава, большое значение имеет и минералогия материала, поскольку именно она определяет его поведение в высокотемпературных условиях аглопроцесса, а это, в свою очередь, позволяет подобрать наиболее эффективные параметры спекания.

Возможность использования серпентинитомгнезита в аглопроизводстве рассматривалась на основе сравнительного анализа поведения бакальского сидерита и серпентинитомгнезита при нагреве. С этой целью

Химический состав магнийсодержащих материалов, % (по массе)

Table 1. Chemical composition of the magnesium materials

Материал	Fe <sub>общ</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	S + P	п.п.п
Бакальский сидерит	28 – 30	34 – 38	5 – 0,5	9 – 13	3,5 – 5	2,5 – 11	1 – 2	0,15 – 0,35	33 – 36
Серпентинитомагнезит	4 – 7	5 – 8		35 – 40	0,05 – 1,2	36 – 40	0 – 0,1	0,03 – 0,05	13 – 16

в лаборатории кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих промышленных технологий НИТУ «МИСиС» был проведен синхронный термогравиметрический и калометрический анализ мелкодисперсных проб материала по стандартной методике [3, 4]. Данный анализ проводился в температурном интервале 100 – 1200 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин в нейтральной и окислительной средах.

В работах [5, 6] представлены результаты термического анализа чистого сидерита, согласно которым продуктами диссоциации карбонатов железа являются вюстит, магнетит, маггемит и гематит. Однако гораздо больший интерес представляет поведение магнийсодержащего сидерита [7]. Отмечается, что в нейтральной среде разложение карбоната (Fe, Mg, Mn)CO<sub>3</sub> сопровождается образованием магнезиевюстита (Mg, Mn, Fe)O и магномагнетита (Mg, Mn, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, причем согласно описанному механизму вюстит способен реагировать с выделяющимся в результате диссоциации CO<sub>2</sub> и образовывать магнезиоферрит MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Основным рудообразующим минералом бакальского сидерита является сидероплезит, который представляет собой изоморфную смесь карбонатов железа, магния и марганца ((Mg, Mn, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Его доля в руде составляет 75 – 80 %. Остальные 20 – 25 % представлены пустой породой: доломитом, силикатами в виде сланцев, кварца, опала и др. Также присутствуют гидроксиды железа (менее 1 %) и пирит (менее 0,1 %) [8, 9]. Термограммы, отображающие его поведение, приведены на рис. 1.

Из представленных данных видно, что самые первые эндотермические эффекты с пиками 183 и 189 °С, сопровождающиеся незначительной потерей массы образца (0,47 %), связаны с испарением гигроскопической влаги материала. Дальнейшая убыль массы (17,43 и 16,34 % соответственно) обусловлена процессами диссоциации.

В нейтральной среде (рис. 1, а) диссоциация изоморфных карбонатов (Fe, Mg, Mn)CO<sub>3</sub> начинается при температуре около 400 °С, достигает пика в точке 589 °С и завершается реакциями образования магнезиевюстита, магномагнетита и магнезиоферрита [8] при температурах 600 – 650 °С.

В окислительной атмосфере (рис. 1, б) разложение карбонатов «растягивается» в широком температурном интервале от 287 до 670 °С с заметно меньшей ампли-

тудой эндотермических эффектов. Это объясняется тем, что одновременно с диссоциацией, протекающей по тому же механизму, что и в нейтральной среде, проходят процессы окисления железа и марганца. При этом количество образующегося магнезиоферрита больше, чем в случае с нейтральной средой. В результате «наложения» разнонаправленных эффектов наблюдается заметное изменение анализируемой кривой.

При 750 – 850 °С протекают процессы, отражающиеся на термограммах «раздвоенными» эндотермическими эффектами и изменениями массы образцов (2,51 и 1,89 % соответственно). В работах [10, 11] отмечается, что в этом интервале температур в результате взаимодействия кварца с оксидами начинается образование силикатов оливинового состава. Однако такие превращения проходят без поглощения тепла и убыли массы образца, из чего можно сделать вывод, что одновременно с образованием силикатов начинается и разложение CaCO<sub>3</sub>, также входящего в состав сидерита [3, 9, 12]. По расчетным данным теплота, затрачиваемая на его диссоциацию, составляет около 150 кДж/кг.

При температурах выше 850 °С в обоих случаях начинается плавление образовавшихся силикатных фаз [11]. Кроме того, в нейтральной среде при температуре 1143 °С отмечается небольшой экзотермический пик, связанный, скорее всего, с образованием ферритов кальция.

Таким образом, результатами термического анализа бакальского сидерита в нейтральной и окислительной средах еще раз подтверждено, что количество тепла, затрачиваемое на разложение карбонатов, зависит от окислительного потенциала газовой фазы, с уменьшением которого возникает потребность в повышении теплового уровня процесса. Поэтому с увеличением расхода сидерита (т. е. со снижением окислительного потенциала) требуется более высокий расход топлива (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что с увеличением расхода сидерита при относительно постоянном расходе топлива (содержание углерода в шихте 4,1 и 4,0 %) прочность агломерата снижается, а в случае его постоянного расхода прочность спека возрастает с увеличением содержания углерода в шихте.

В настоящее время среди мер снижения такого негативного влияния реакций диссоциации на процесс агломерации наибольшее распространение получили:

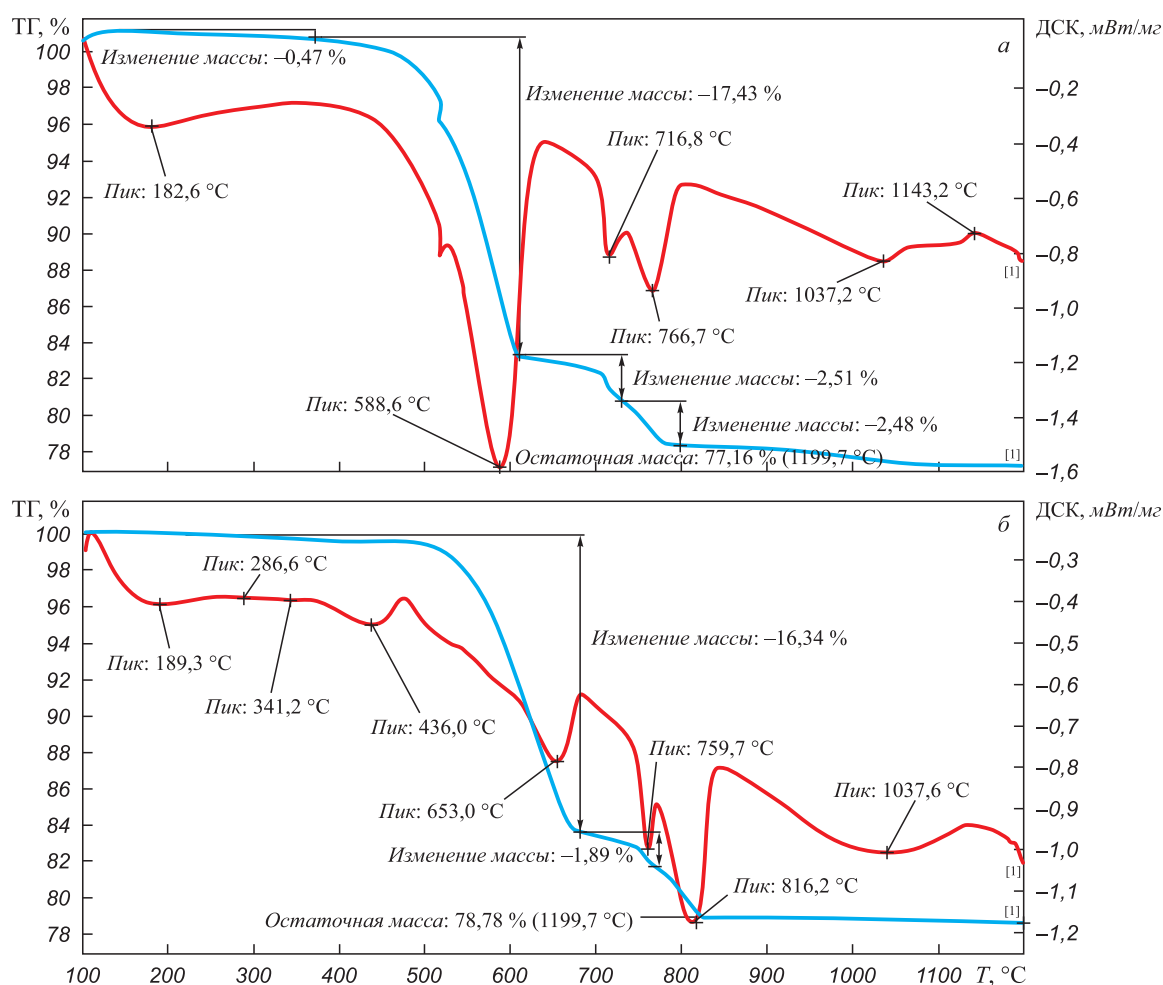


Рис. 1. Поведение бакальского сидерита при нагреве в нейтральной (а) и окислительной (б) средах

Fig. 1. Behavior of the Bakal-type siderite during heating in a neutral (a) and oxidizing (b) atmosphere

Таблица 2

Усредненные показатели работы агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» за 2009 – 2014 гг.

Table 2. The average performance of sinter plant JSC «Ural Steel» for the period from 2009 to 2014

Содержание MgO в агломерате, %	1,8 – 1,9		2,1 – 2,2	
Расход бакальской аглоруды, кг/т	109 – 118		135 – 144	
Основность, CaO/SiO <sub>2</sub> , ед.	1,5 – 1,6			
Содержание углерода в шихте, %	3,60	4,10	4,00	4,40
Содержание FeO в агломерате, %	11,12	11,46	10,95	11,49
Выход годного из спека, %	75,5	74,9	74,3	75
Прочность на удар, %	67,70	68,00	67,00	69,40
Содержание фракции 5 – 0 мм, %	15,8	15,1	16,4	15,9

- работа с повышенным расходом топлива;
- дополнительный подвод тепла с воздухом;
- предварительный обжиг сидерита.

Самым простым из представленных методов является первый, поскольку не требует дополнительного оборудования. Однако, учитывая, что в качестве топлива используется дорогостоящий и дефицитный

коксовый газ, следует искать пути для сокращения его расхода.

Предварительный обжиг по стандартной технологии проводится при температурах свыше 1000 °C в атмосфере с содержанием кислорода не более 4 % [13]. В таких условиях происходит разложение карбонатов и упрочнение рудной массы за счет образования легкоплавких

силикатных фаз. В данной технологии не учитываются возможные процессы образования тугоплавких и трудновосстановимых шпинельных соединений, отрицательное влияние которых было отмечено в работе [14].

Именно такое неоднозначное влияние сидерита на показатели аглопроцесса и качество агломерата определяет интерес к исследованию свойств серпентинитомагнезита, ранее не использовавшегося в условиях АО «Уральская Сталь».

В зарубежной практике подобные магнезиальные добавки (дунит, серпентин, пироксенит, перидотит и др.) получили широкое распространение ввиду заметного улучшения технико-экономических показателей как аглопроцесса, так и доменной плавки [15 – 17].

По минералогическому составу серпентинитомагнезит Халиловского месторождения включает в себя рудообразующий минерал серпентин ( $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\text{OH}_6$ ), доля которого в руде составляет 55 – 90 %, при этом серпентинитовые минералы представлены волокнистым хризотилом ( $\text{Mg}_6[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_8$ ) и слоистым лизардитом ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) в соотношении, близком к 2:1. Сопутствующими являются карбонаты: доломит (10 – 14 %) и магнезит (5 – 40 %) [18, 19].

Поведение серпентинитомагнезита при нагреве отображено на термограммах (рис. 2).

Первые эффекты, наблюдающиеся в интервале от 100 до 350 °С, так же, как и в случае с бакальским сидеритом обусловлены удалением гигроскопической влаги материала.

При температурах 550 – 700 °С протекают одновременно несколько процессов, требующих затрат тепла: диссоциация карбонатов магния и кальция, выделение из структуры серпентина группы  $[\text{OH}]$  и разрушение его кристаллической решетки (аморфизация). Несмотря на такое большое число одновременных энергозатратных процессов, отмеченные эффекты имеют относительно небольшую амплитуду, соразмерную с амплитудой разложения изоморфных карбонатов сидерита в нейтральной среде. По расчетным данным теплота, расходуемая на разложение сидерита, составляет около 1029 кДж/кг, а для комплекса процессов при нагреве серпентинитомагнезита – 1039 кДж/кг, т. е. в области нагрева до температур 700 °С в тепловом отношении поведение этих материалов идентично. Следует также отметить, что в результате длительного истирания материала эндотермический эффект

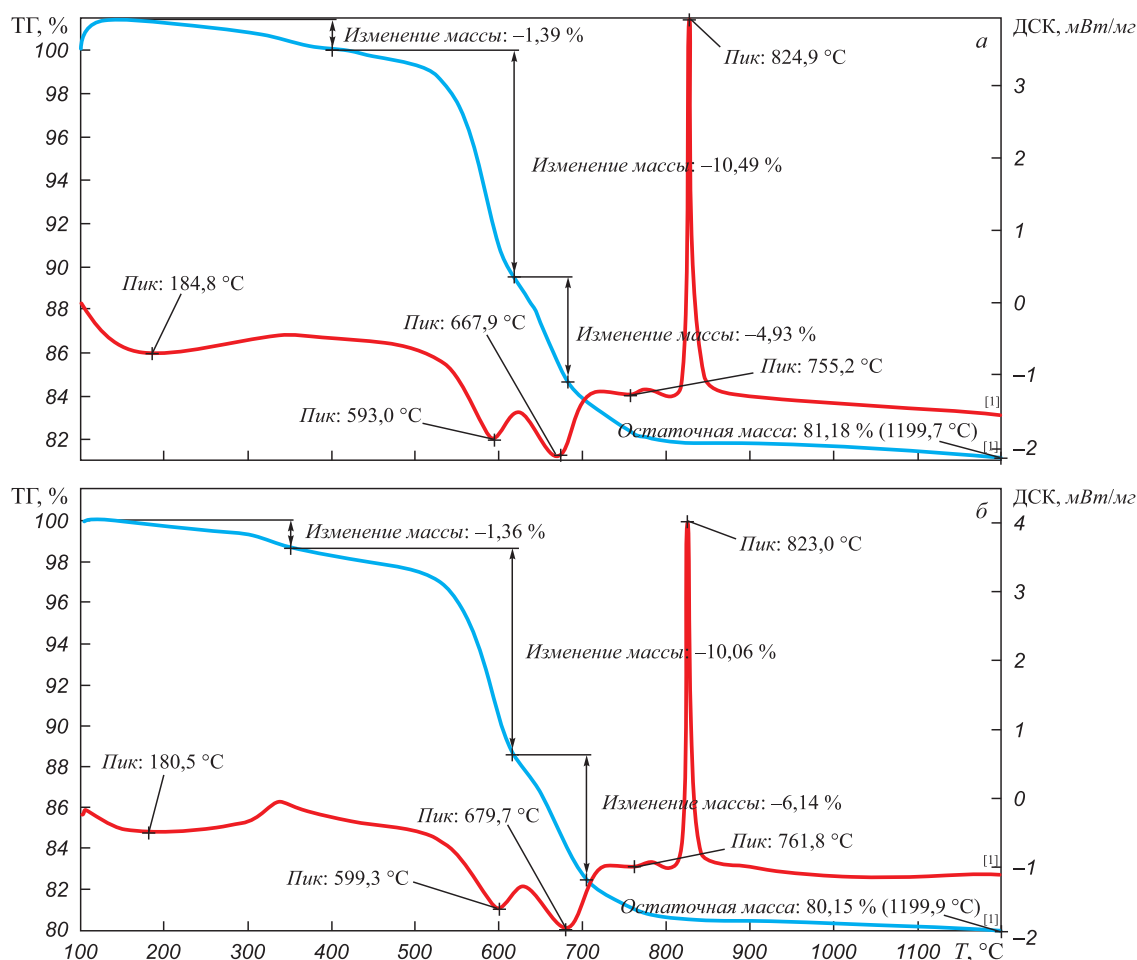


Рис. 2. Поведение халиловского серпентинитомагнезита при нагреве в нейтральной (а) и окислительной (б) средах

Fig. 2. Behavior of the Khalilovo-type serpentinite-magnesite during heating in a neutral (a) and oxidizing (b) atmosphere

дегидратации заметно уменьшается, что объясняется увеличением реакционной поверхности материала, а также возможным изменением энергии связей, облегчающим удаление группы [ОН] из структуры серпентина [20].

На следующем этапе нагрева отмечаются незначительные эндотермические эффекты с «пиковыми» значениями 755 и 762 °С, обусловленные разрушением метастабильных фаз, образующихся при дегидратации минерала и удалением остаточных гидроксидов [21, 22]. При этом с ростом температур до 800 °С наблюдается также небольшой положительный «скачок», связанный, по всей видимости, с образованием оливинов из продуктов разрушения кристаллической решетки серпентина, что согласуется с результатами работ [20, 23].

При температурах 800 – 850 °С одновременно с оливинами начинается образование форстерита ( $Mg_2SiO_4$ ), причем процесс его образования носит кратковременный, «взрывной» характер и сопровождается выделением значительного количества тепла [20 – 24]. По расчетным данным за 2,5 мин выделяется около 750 кДж/кг.

Несмотря на то, что температура плавления форстерита высока – 1890 °С [25], он достаточно активно взаимодействует с другими соединениями. Немаловажное значение для процесса агломерации имеет тот факт, что форстерит способен реагировать с двухкальциевым силикатом ( $Ca_2SiO_4$ ), образуя при этом монтичеллит ( $CaMgSiO_4$ ) или мервинит ( $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ), что позволяет нейтрализовать разрушающее воздействие двухкальциевого силиката в агломерате [2, 25, 26].

При сопоставлении термограмм сидерита и серпентинитомagneзита видно, что первые эндотермические эффекты, связанные с разложением изоморфных карбонатов железа и дегидратацией серпентина, располагаются в близких температурных интервалах (550 – 700 °С), а энергозатратный процесс разложения карбонатов кальция сидерита совпадает с экзотермическим эффектом образования форстерита. Это позволяет сделать вывод, что совместное использование серпентинитомagneзита и бакальского сидерита в виде комбинированной магнезиальной смеси в аглопроцессе даст возможность минимизировать отдельные недостатки каждого из компонентов и обеспечить:

- улучшение тепловых условий аглопроцесса в температурном диапазоне 800 – 900 °С;
- получение более плотной структуры спека в результате сокращения потерь при прокаливании;
- сокращение поступления с шихтой вредных примесей.

Результаты термического анализа показывают, что эффективное использование тепловой энергии химических и минералогических превращений, протекающих в процессе нагрева, вполне возможно при правильно подобранном соотношении компонентов [27].

**Выводы.** Сравнительный анализ бакальского сидерита и халиловского серпентинитомagneзита показал следующее.

По химическому составу серпентинитомagneзит содержит меньше вредных примесей и больше магнезии, обладает меньшими потерями при прокаливании, но из-за высокого содержания кремнезема его использование в аглопроцессе ограничено.

В тепловом отношении и у бакальского сидерита, и у серпентинитомagneзита отмечаются как эндотермические, так и экзотермические эффекты, однако все они расположены в разных температурных интервалах:

- для бакальского сидерита характерно разложение карбонатов практически во всем интервале нагрева, причем на его начальной стадии (до 700 °С) большое значение имеет величина окислительного потенциала газовой фазы, так как в этом случае именно она определяет количество тепла, дополнительно расходуемого на процессы диссоциации;

- для серпентинитомagneзита потребность в тепле возникает в том же температурном интервале (до 700 °С) и может быть частично компенсирована в условиях спекания за счет окисления железа магнетитового концентрата или бакальского сидерита при их совместном использовании в составе аглошихты;

- при температурах более 800 °С в сидерите начинается разложение  $CaCO_3$ , что также требует тепловых затрат (150 кДж/кг), тогда как в серпентинитомagneзите в это время происходит образование форстерита с выделением тепла (750 кДж/кг).

На основе вышеизложенного сделан вывод о целесообразности применения рассматриваемых материалов в виде комбинированного флюса, в котором серпентинитомagneзит будет компенсировать энергозатраты на разложение карбонатов кальция при температурах выше 800 °С без значительного снижения содержания железа в агломерате.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эффективность и перспективы применения сидеритовых руд в доменной плавке / В.А. Красноборов, С.Л. Ярошевский, А.А. Денисов и др. – Донецк: Новый мир, 1996. – 74 с.
2. Шаповалов А.Н., Заводяный А.В., Братковский Е.В. Применение серпентинитомagneзитов Халиловского месторождения в агломерационном производстве // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 3. С. 25 – 29.
3. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатонов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
4. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е.С. Методы термического анализа: Методическая разработка. – М.: МГУ им. Ломоносова, 2011. – 72 с.
5. Pan Y., Zhu R., Banerjee S.K. etc. Rock magnetic properties related to thermal treatment of siderite: Behavior and interpretation // Journal of geophysical research. 2000. Vol. 105. No. B1. P. 783 – 794.
6. Gotor F.J., Maclas M., Ortega A., Criado J.M. Comparative study of the kinetic of the thermal decomposition of synthetic and natural siderite samples // PhysChem Minerals. 2000. No. 27. P. 495 – 503.



7. Dubrawski J.V. Thermal decomposition of some siderite-magnesite minerals using DSC // *Journal of thermal analysis*. 1991. Vol. 37. P. 1213 – 1221.
8. Шацилло В., Меламуд С, Ленегов А., Дудчук И. Опыт использования сидероплезитов Бакальского месторождения в условиях современного аглодомного производства // *Национальная металлургия*. 2005. Сентябрь – октябрь. С. 74 – 79.
9. Ключковский С.П., Смирнов А.Н., Савченко И.А. Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2015. № 1. С. 26 – 31.
10. Юрьев Б.П., Костоусова Т.И. Исследование свойств сидеритовой руды и продуктов ее обжига в процессе термообработки // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 1999. № 3. С. 17 – 23.
11. Матюхин В.И., Меламуд С.Г., Шацилло В.В. и др. Исследование особенностей обжига мелких фракций сидерита во вращающейся печи // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2015. Т. 58. № 9. С. 652 – 657.
12. Минералы: Справочник. Т. II. Вып. 2. Простые окислы / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской. – М.: Наука, 1965. – 344 с.
13. Пат. 2041963 РФ. МПК C22B1/04. Способ подготовки сидеритов к доменной плавке / А.С. Вусихис, В.И. Двинин, Л.И. Леонтьев, С.Г. Майзель; заявл. 08.04.1993; опубл. 20.08.1995.
14. Логачев Г.Н., Пишнограев С.Н., Гостенин В.А. Оценка влияния содержания концентрата обожженного сидерита в аглошихте на показатели доменного производства ОАО «ММК» // *Сталь*. 2012. № 6. С. 4 – 5.
15. Александров Л.И. Опыт производства высокоосновного агломерата на фирме «TataSteel» // *Новости черной металлургии за рубежом*. 2006. № 4. С. 30 – 32.
16. Близиюков А.С. Улучшение работы доменных печей путем повышения качества агломерата и задачи на будущее // *Новости черной металлургии за рубежом*. 2008. № 1. С. 22 – 27.
17. Yang Jiaolong, Lu Longwen, Fu Lianchun, Li Huaiyan. Industrial of serpentine addition into burden of No. 5 blast furnace of WISCO // 6 International Congress on the Science and Technology of Ironmaking (ICSTI 2012) cluding 42 ABM Ironmaking Seminar and 13 ABM Iron Ore Symposium, Rio de Janeiro, Oct. 14-18, 2012. SanPaulo. 2012, p. 49 – 60.
18. Гурьева В.А. Влияние алломагнезиального сырья на свойства керамики // *Вестник ОГУ*. 2011. № 4 (123). С.165 – 169.
19. Широан Д.С., Громова И.В., Элжиркаев Р.А. Изучение возможности переработки серпентинитомagneзитового сырья Халиловского месторождения на сульфат магнезия // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. XXVIII. № 5. С. 122 – 125.
20. Martinez E. The effect of particle size on the thermal properties of serpentine minerals // *The American mineralogist*, 1961. Vol. 46. July – August. P. 901– 912.
21. Минералы: Справочник. Т. IV. Вып. I. Силикаты со структурой переходной от цепочечной к слоистой, слоистые силикаты (каолиновые минералы, серпентины, пиррофиллит, тальк, слюды) / под ред. Ф.В. Чухрова. – М.: Наука, 1992. – 599 с.
22. Hršak D., Sučik G., Lazić L. The thermophysical properties of serpentine // *Metalurgija*. 2008. Vol. 47. No. 1. P. 21 – 31.
23. Ashimov U.B., Bolotov Yu.A., Arykbaev R.K. Thermal analysis of serpentinites // *Alma-Atinsk Power Engineering Institute. MISIS. Translated from Ogneupory*. 1990. No. 8. P. 491 – 494.
24. Хорошавин Л.Б. Форстерит 2MgO·SiO<sub>2</sub>. – М.: Теплотехник, 2004. – 368 с.
25. Малышева Т.Я., Павлов Р.М. Влияние минералогического состава связок на прочностные свойства агломератов различной основности // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2012. № 11. С. 6 – 10.
26. Металлургия чугуна: Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Ю.С. Юсфина. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
27. Bayliss P., Warne S.St.J. Differential thermal analysis of siderite-kaolinite mixtures // *American mineralogist*. 1972. Vol. 57. P. 960 – 966.

Поступила 10 июня 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 11, pp. 814–820.

## COMPARATIVE STUDY OF THE SOUTH URALS MAGNESIUM MATERIALS BEHAVIOR AT THE SINTERING PROCESS TEMPERATURE

*E.V. Ovchinnikova<sup>1</sup>, V.B. Gorbunov<sup>1</sup>, A.N. Shapovalov<sup>2</sup>,  
S.A. Pisarev<sup>1</sup>, N.M. Durov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

<sup>2</sup> Novotroitsk branch of the National University of Science and Technology “MISIS”, Novotroitsk, Orenburg Region, Russia)

**Abstract.** Regarding to sintering process the authors have evaluated chemical composition and behavior of the magnesium materials (Bakal-type siderite and Khalilovo-tipe serpentinite-magnesite) during heating to 1200 °C. On the basis of thermograms it was determined that regarding to the siderite much of the heat is spent on the isomorphic carbonate decomposition and to the serpentinite-magnesite heat is spent on the serpentine dehydration. Distinguished feature of the serpentinite-magnesite behavior is formation of forsterite accompanied by heat in the temperature range of 800 – 850 °C. The authors have considered and argued the possibility of using the compound magnesium mixture at the sintering production.

**Keywords:** magnesium agglomerate, Bakal-type siderite, serpentinite-magnesite, chemical composition, mineralogical composition, thermal analysis, endothermic and exothermic effects.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-11-814-820

## REFERENCES

1. Krasnoborov V.A., Yaroshevskii S.L., Denisov A.A., Rudin V.S., Biryuchev V.I., Polushkin M.F. *Effektivnost' i perspektivy primeneniya sideritovykh rud v domennoi plavke* [Efficiency and application prospects of siderite ore in blast furnace smelting]. Donetsk: Novyi mir, 1996, 74 p. (In Russ.).
2. Shapovalov A.N., Zavodyanyi A.V., Bratkovskii E.V. Use of metallic serpentinite-magnesite ore from Halilovskoe deposit for agglomerate production. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2011, no. 3, pp. 25–29. (In Russ.).
3. Ivanova V.P., Kasatonov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. *Termicheskii analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad: Nedra, 1974, 399 p. (In Russ.).
4. Shatalova T.B., Shlyakhtin O.A., Varyaeva E.S. *Metody termicheskogo analiza: Metodicheskaya razrabotka* [Methods of thermal analysis. Methodical development]. Moscow: MGU im. Lomonosova, 2011, 72 p. (In Russ.).
5. Pan Y., Zhu R., Banerjee S.K., Gill J., Williams Q. Rock magnetic properties related to thermal treatment of siderite: Behavior and interpretation. *Journal of geophysical research*. 2000, vol. 105, no. B1, pp.783–794.
6. Gotor F.J., Maclas M., Ortega A., Criado J.M. Comparative study of the kinetic of the thermal decomposition of synthetic and natural siderite samples. *Phys Chem Minerals*. 2000, no. 27, pp. 495–503.

7. Dubrawski J.V. Thermal decomposition of some siderite-magnesite minerals using DSC. *Journal of thermal analysis*. 1991, vol. 37, pp. 1213–1221.
  8. Shatsillo V., Melamud S., Lenegov A., Dudchuk I. Experience in the use of sideroplezit ore from Bakal depozite in the conditions of sinter plant. *Natsional'naya metallurgiya*. 2005, September–October, pp. 74–79. (In Russ.).
  9. Klyuchkovskii S.P., Smirnov A.N., Savchenko I.A. Development of physical and chemical bases of an overall use of high-magnesia siderites. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2015, no. 1, pp. 26–31. (In Russ.).
  10. Yur'ev B.P., Kostousova T.I. Study of the properties of siderite ore and its products after thermal processes. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1999, no. 3, pp. 17–23. (In Russ.).
  11. Matyukhin V.I., Melamud S.G., Shatsillo V.V., Matyukhin O.V., Matyukhina A.V. The investigation of firing of siderite small fractions in rotary furnace. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 9, pp. 652–657. (In Russ.).
  12. *Mineraly (spravochnik). T.II, vyp. 2: Prostye okisly* [Minerals (reference book). Vol. II, Issue 2: Simple oxides]. Chukhrov F.V., Bonsh-tedt-Kupletskaya E.M. eds. Moscow: Nauka, 1965, 344 p. (In Russ.).
  13. Vusikhis A.S., Dvinin V.I., Leont'ev L.I., Maizel' S.G. *Sposob podgotovki sideritov k domennoi plavke* [Method of siderites preparation for blast furnace smelting]. Patent RF no. 2041963, MPK S22V1/04, publ. 20.08.1995. (In Russ.).
  14. Logachev G.N., Pishnograev S.N., Gostenin V.A. Influence of roasted siderite concentrate in the sintering batch on blast-furnace performance at OAO MMK. *Steel in Translation*. 2012, vol. 42, no. 6, pp. 502–503.
  15. Aleksandrov L.I. Evolution of sinter quality at “Tata Steel”. *Novosti chernoi metallurgii za rubezhom*. 2006, no. 4, pp. 30–32. (In Russ.).
  16. Bliznyukov A.S. Quality improvement of sintered ores in relation to blast furnace operation. *Novosti chernoi metallurgii za rubezhom*. 2008, no. 1, pp. 22–27. (In Russ.).
  17. Yang Jiaolong, Lu Longwen. Fu Lianchun, Li Huaiyan. Industrial of serpentine addition into burden of no. 5 blast furnace of WISCO. *6 International Congress on the Science and Technology of Ironmaking (ICSTI 2012) cluding 42 ABM Ironmaking Seminar and 13 ABM Iron Ore Symposium, Rio de Janeiro, Oct. 14-18, 2012*. San Paulo: 2012, pp. 49–60.
  18. Gur'eva V.A. Effect of alumina-magnesia raw on formation of ceramics properties. *Vestnik OGU*. 2011, no. 4 (123), pp.165–169. (In Russ.).
  19. Shiroyan D.S., Gromova I.V., Elzhirkaev R.A. Study of the opportunities for processing serpentine-magnesite raw from Khalilovsk deposit into magnesium sulfate. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2014, vol. XXVIII, no. 5, pp.122–125. (In Russ.).
  20. Martinez E. The effect of particle size on the thermal properties of serpentine minerals. *The American mineralogist*. 1961, vol. 46, July–August, pp. 901–912.
  21. *Mineraly (spravochnik). T. IV, vyp. 1: Silikaty so strukturoi perekhodnoi ot tsepocheknoi k sloistoi, sloistye silikaty (kaolinovye mineraly, serpentiny, pirofillit, tal'k, slyudy)* [Minerals (Reference book). Vol. IV, Issue 1: Silicates with structure transforming from chain-type to layer-type. Layer-type silicates (kaoline-type minerals, serpentine, profillite, talcum]. Chukhrova F.V. ed. Moscow: Nauka, 1992, 599 p. (In Russ.).
  22. Hřák D., Sučík G., Lazić L. The thermophysical properties of serpentine. *Metallurgija*. 2008, vol. 47, no. 1, pp. 21–31. (In Czech).
  23. Ashimov U.B., Bolotov Yu.A., Arykbaev R.K. Thermal analysis of serpentinites. *Refractories (English translation of Ogneupory)*, 1990, vol. 30, no. 7–8, pp. 491–494.
  24. Khoroshavin L.B. *Forsterit 2MgO·SiO<sub>2</sub>* [Forsterite 2MgO·SiO<sub>2</sub>]. Moscow: Teplotekhnika, 2004, 368 p. (In Russ.).
  25. Malysheva T.Ya., Pavlov R.M. Bundle mineral composition influence on basicity of sinter with different strength properties. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 11, pp. 6–10. (In Russ.).
  26. Vegman E.F. Zherebin B.P., Pokhvisnev A.N., Yusfin Yu.S., Kurunov I.F., Paren'kov A.E., Chernousov P.I. *Metallurgiya chuguna: Uchebnik dlya vuzov* [Cast iron metallurgy: Textbook for universities]. Yusfin Yu.S. ed. Moscow: IKTs “Akademkniga”, 2004, 774 p. (In Russ.).
  27. Bayliss P., Warne S.St.J. Differential thermal analysis of siderite-kaolinite mixtures. *American mineralogist*. 1972, vol. 57, pp. 960–966.
- Acknowledgements.** The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, the agreement no.14.278.21.0065 from 10.20.2014, the unique agreement identifier is RFMEFI57814X0065.
- Information about the authors:**
- E.V. Ovchinnikova**, Postgraduate of the Chair “Energy-efficient and Resource-saving Industrial Technologies”
- V.B. Gorbunov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Energy-efficient and Resource-saving Industrial Technologies” (vbg1953@mail.ru)
- A.N. Shapovalov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of Chair “Metallurgical Technology and Equipment”
- S.A. Pisarev**, MA Student
- N.M. Durov**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair “Energy-efficient and Resource-saving Industrial Technologies”

Received June 10, 2016