

УДК 669.779.052:553.322

Термодинамическое и термографическое исследование процесса взаимодействия лисаковского гравитационно-магнитного концентрата с углеводородами

Мухтар А. А.¹, Кочегина Е. В.²,
Халикова З. С.², Абсат З. Б.²,
Каримова А. Б.², Рахимжанова Н. Ж.^{2,*},
Мукушева Г. К.²

*rahimzhanova82@mail.ru

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

²Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

В статье приводятся результаты проведения дифференциально-термического исследования образцов лисаковского гравитационно-магнитного концентрата (ЛГМК), обработанного углеводородным восстановителем. В качестве углеводородного восстановителя была использована нефть месторождения Каражанбас (Республика Казахстан). Эксперименты по термической обработке проводили в динамическом режиме. Продукты термической обработки исследовались с применением метода РФА, механизм процесса термообработки – методом ДТА, рассчитаны энергии Гиббса для реакций взаимодействия оксидов железа с предельными углеводородами в температурном интервале 500-800°С. Показана термодинамическая вероятность протекания реакций взаимодействия оксидов железа с соединениями предельного углеводородного ряда. Изучен фазовый состав продуктов. Показано, что основными железосодержащими фазами являются магнетит и гематит.

Ключевые слова: ЛГМК, ДТА, термообработка, эндо- и экзоэффект, дегидратация

В настоящее время в металлургии остро стоит задача вовлечения в сферу производства больших запасов легкодобываемых бурожелезняковых руд. Однако из большинства месторождений в промышленном масштабе используется только месторождение Лисаковское, в котором содержание железа достигает не более 50%, а фосфора 0,9%. Следовательно, повышение металлургической ценности таких руд является актуальной задачей.

Данная работа посвящена разработке актуальной проблемы повышения металлургической ценности бурожелезняковых концентратов, а именно – установлению возможности использования жидких углеводородов в качестве восстановителей в

процессе термохимической подготовки бурожелезняковых концентратов Лисаковского месторождения к металлургическому переделу.

Объектом нашего исследования является гравитационно-магнитный концентрат следующего химического состава (%): $Fe_{общ} - 47,6$; $SiO_2 - 9,64$; $Al_2O_3 - 4,37$; $P - 0,7$.

Эксперименты по обжигу Лисаковского гравитационно-магнитного концентрата (ЛГМК) с жидким углеводородным восстановителем (ЖУВ) проводили в лабораторной шахтной печи типа СУОЛ в динамическом режиме.

Магнетизирующий обжиг проводили при температуре $500 - 800^\circ C$, продолжительность обжига от 30 до 90 минут.

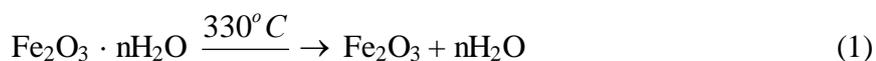
Лисаковский гравитационно-магнитный концентрат обрабатывали раствором ЖУВ (нефть:бензол:вода) по следующей методике: раствор нефти (концентрация ЖУВ 1% и 3%) помещался в емкость с распылительной крышкой. ЛГМК равномерно распределялся на противень, при этом высота слоя не превышала 1 см. Раствор нефти распылялся по всей поверхности ЛГМК. Во время опрыскивания ЛГМК постоянно перемешивался. Далее обработанный концентрат подвергался сушке в сушильном шкафу при температуре $110^\circ C$. После сушки навеска направлялась на термообработку.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН 4, согласно методике представленной в работе [1].

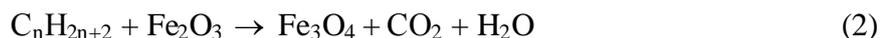
В процессе обжига в присутствии ЖУВ огарки ЛГМК приобретают магнитные свойства.

Для установления возможности использования жидких углеводородов в качестве восстановителей в процессе термохимической подготовки бурожелезняковых концентратов была рассчитана термодинамическая вероятность осуществления реакций взаимодействия оксидов железа – продуктов дегидратации ЛГМК с соединениями предельного углеводородного ряда путем расчета значений энергий Гиббса, а также проведен анализ ДТА и РФА.

Согласно литературным источникам [2, с. 8-9] при термической обработке ЛГМК претерпевает превращения согласно реакции (1), которая подтверждается ДТА и РФА исследованиями.

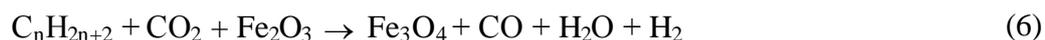


В нашем случае новообразованный оксид железа (III), вероятно, взаимодействует с предельными углеводородами, восстанавливаясь до магнетита (Fe_3O_4) по следующим реакциям (2-7):



Часть углеводородов совместно с образовавшимся CO_2 и H_2O будет вступать во взаимодействие с Fe_2O_3 .





Термодинамическая вероятность протекания указанных взаимодействий определена путем расчета изобарно–изотермических потенциалов на основе имеющихся литературных и справочных данных [3, с. 220-223].

Для расчета $\Delta G_{\circ}^{\ddagger}$ реакций использовали уравнение [4, с. 78-89].

В табл. 1 приведены расчетные значения энергии Гиббса для реакций взаимодействия оксида железа (III) с соединениями предельного углеводородного ряда в температурном интервале 500-800°C.

Таблица 1. Термодинамический анализ реакций

№	Реакции	– ΔG _r , кДж/моль			
		500 ⁰ С	600 ⁰ С	700 ⁰ С	800 ⁰ С
1	2CH _{4(r)} +12Fe ₂ O _{3(r)} → 8Fe ₃ O _{4(r)} + CO _{2(r)} +2H ₂ O _(n)	525,80	526,50	528,90	532,90
2	CH _{4(r)} +H ₂ O+3Fe ₂ O _{3(r)} → 2Fe ₃ O _{4(r)} +CO _{2(r)} +3H _{2(r)}	264,90	268,10	211,40	275,10
3	2CH _{4(r)} +H ₂ O _(n) +3Fe ₂ O _{3(r)} → 2Fe ₃ O _{4(r)} +2CO _(r) +5H _{2(r)}	525,70	531,60	537,30	543,10
4	CH _{4(r)} +CO _{2(r)} +6Fe ₂ O _{3(r)} → 4Fe ₃ O _{4(r)} +2CO _(r) +2H ₂ O _(n)	434,70	435,80	437,50	439,90
5	CH _{4(r)} +CO _{2(r)} +3Fe ₂ O _{3(r)} → 2Fe ₃ O _{4(r)} +2CO _(r) +H ₂ O _(n) +H _{2(r)}	347,70	349,70	351,70	353,90
6	C ₂ H _{6(r)} +21Fe ₂ O _{3(r)} → 14Fe ₃ O _{4(r)} +2CO _{2(r)} +3H ₂ O _(n)	975,70	977,00	980,90	987,90
7	C ₃ H _{8(r)} +30Fe ₂ O _{3(r)} → 20Fe ₃ O _{4(r)} +3CO _{2(r)} +4H ₂ O _(ж)	1427,90	1429,40	1434,90	1444,30
8	C ₄ H _{10(r)} +39Fe ₂ O _{3(r)} → 26Fe ₃ O _{4(r)} +4CO _{2(r)} +5H ₂ O _(ж)	1880,20	1881,80	1888,40	1900,60

Термодинамическая вероятность протекания реакций взаимодействия оксидов железа - продуктов дегидратации ЛГМК с соединениями предельного углеводородного ряда определена путем расчета значений энергии Гиббса.

Установлено, что вероятность протекания реакций увеличивается по мере увеличения соотношения водорода к углероду и процесс взаимодействия оксида железа (III) с жидким углеводородом в реальных условиях осуществляется по более сложному механизму.

С целью изучения процесса в температурно-временных условиях проведено дифференциально-термическое исследование образцов ЛГМК (обработанных 1%, 3% растворами высоковязкой нефти месторождения Каражанбас).

На рис. 1 представлены дериватограммы исходного ЛГМК и ЛГМК, обработанного 1% и 3% растворами нефти.

Кривая ДТА исходного ЛГМК (рисунок 1,а) характеризуется двумя эндоэффектами в области температур 200 и 330°C. Первый эффект обусловлен удалением воды, занимающей по характеру связи промежуточное положение между адсорбционной и химически связанной. Потеря массы образца составляет 4-6 %, что хорошо согласуется с литературными данными [5, с. 1-2]. Наблюдаемый эндотермический эффект при 330°C с потерей массы до 6% относится к дегидратации и разрушению структуры гидрогетита с образованием оксида железа (III), что подтверждается данными.

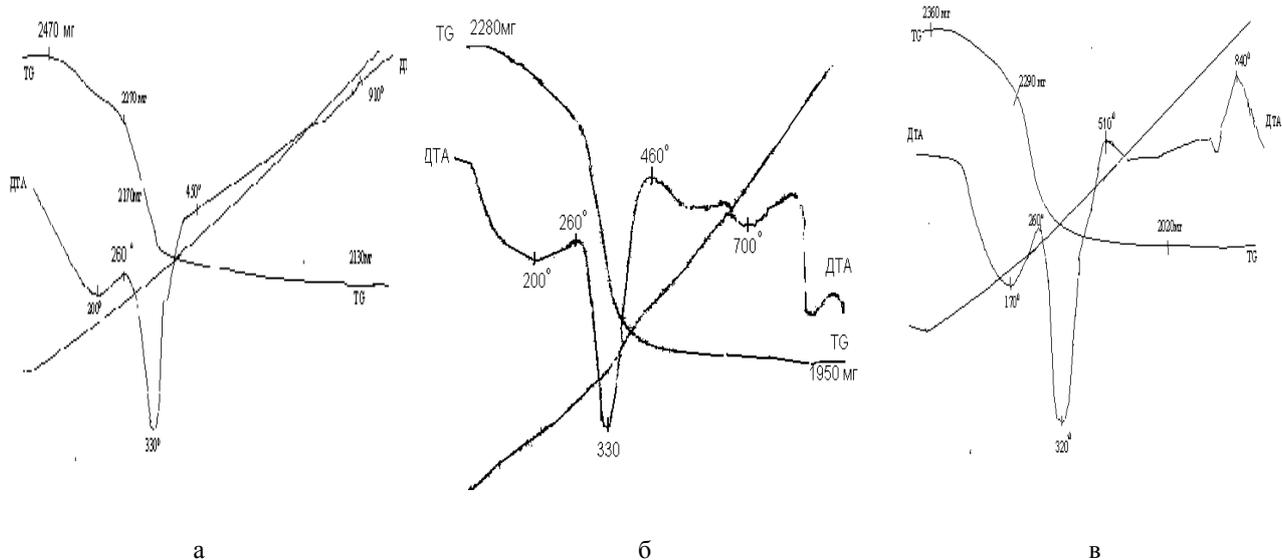


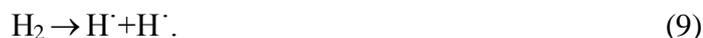
Рис. 1. – Дериватограммы гравитационно-магнитных концентратов *а* – исходный ЛГМК; *б* – ЛГМК, обработанный 1% раствором нефти; *в* – ЛГМК, обработанный 3% раствором нефти

На рисунках 1,б и 1,в приведены дериватограммы образцов исходного ЛГМК и предварительно обработанных 1% и 3% растворами нефти, на которых отмечаются по два последовательно возрастающих эндоэффекта при температурах 200–330°C и 170–320°C с потерями массы 4% и 6% соответственно. Сравнение полученных дериватограмм ЛГМК (1 а–в) показывает, что наблюдаемые эндоэффекты в зависимости от концентрации обрабатываемого раствора нефти смещаются в область более низких температур. По-видимому, это явление связано с каталитическими процессами, происходящие при взаимодействии нефти с гидрогетитом [6, с. 127-128].

Можно предположить, что адсорбированная органическая масса жидкого углеводорода на оолитах в результате термической обработки подвергается каталитической деструкции, при которой образуется активный углерод и водород



Затем молекулярный водород диссоциирует на поверхности Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 с образованием двух радикалов:



Активный углерод при высокой температуре вступает в реакцию разложения воды с образованием CO и H_2



Радикалы водорода и оксид углерода восстанавливают Fe_2O_3 до Fe_3O_4 . Источником активного водорода служат пары воды, а также различные радикалы $\cdot CH_2$, $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $\cdot C_6H_5$, которые выполняют роль восстановителя.

Наблюдаемые в данном случае эндоэффекты следует отнести к потере влаги, началу дегидратации гидрогетита и образованию оксида железа (III). Как показывает РФА,

фазовый состав пробы после выдержки при 320°C соответствует преимущественно Fe₂O₃. На дериватограммах (б, в) отмечены перегибы в области температур 460, 510°C с потерей массы равной 12,4%.

На дериватограмме 1,в обнаружен экзотермический пик с тепловым эффектом в области температур 840°C, соответствующий процессу окисления магнетита кислородом воздуха до гематита по реакции 8 [5, с. 2]:



Интенсивность данного экзотермического эффекта будет зависеть от концентрации ЖУВ.

Рассчитанные значения изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия оксида железа (III) с соединениями предельного углеводородного ряда в интервале температур 400-800°C показали возможность их протекания.

Дифференциально-термическим анализом изучен процесс термообработки ЛГМК, предварительно обработанного растворами нефти с различной концентрацией. Установлено, что в интервале температур 170–320°C все обработанные образцы ЛГМК подвергаются дегидратации; при 510–700°C протекает процесс непосредственного взаимодействия продукта дегидратации гидрогетита с углеводородами, продуктом которого является сильномагнитный Fe₃O₄.

В таб. 2 приведен фазовый состав продуктов ЛГМК при температурах, соответствующих эффектам на кривых ДТА, продолжительность изотермической выдержки 60 минут.

Таблица 2. Результаты РФА, магнитного анализа и потери массы проб ЛГМК, обработанных 3% раствором нефти и выдержанных при температурах эффектов на кривой ДТА

Температура эффекта, °С	Потеря массы, %	Выход магнитной фракции, %	Фазовый состав по РФА
310	6,5	0	*гидрогетит, гематит
510	10,0	33,6	*гематит, магнетит
600	12,8	45,6	*гематит, магнетит
700	13,5	57,3	*магнетит, гематит
840	15,0	19,8	* гематит, магнетит
Примечание: * Преобладающая фаза.			

Из данных таблицы следует, что по мере увеличения температуры продукты термического воздействия характеризуются более высокой магнитной восприимчивостью, со значительным выходом магнитной фракции, и согласно РФА состав продуктов преимущественно представлен сильномагнитным магнетитом.

Таким образом, установлено, что интервал дериватограмм, ограниченный эффектами 510–700°C, соответствует области взаимодействия оксида железа (III) с углеводородами и образованию Fe₃O₄ согласно реакции (2).

Заключение

Показана термодинамическая вероятность осуществления реакций взаимодействия оксидов железа – продуктов дегидратации ЛГМК с соединениями предельного углеводородного ряда путем расчета значений энергий Гиббса. Установлено, что вероятность протекания реакций увеличивается по мере увеличения соотношения водорода к углероду.

С помощью РФА и магнитометрии изучен фазовый состав продуктов магнитного обогащения. Установлено, что основными железосодержащими фазами являются магнетит и гематит.

Методом ДТА установлено, что в интервале температур 170-320°C обработанные образцы ЛГМК подвергаются дегидратации. В температурном интервале 510-700°C протекает процесс непосредственного взаимодействия продукта дегидратации гидрогетита с углеводородами с образованием сильномагнитной фазы - Fe₃O₄, что упрощает дальнейшую переработку бурожелезняковых руд.

Таким образом, методами ДТА и РФА показана возможность протекания и изучен механизм взаимодействия жидкого углеводорода с железосодержащими продуктами ЛГМК.

В результате данных реакций образуется сильномагнитный продукт – магнетит. Однако с точки зрения разработки нового варианта магнетизирующего обжига ЛГМК необходимо детальное изучение кинетики процесса восстановления ЛГМК в присутствии жидкого углеводородного восстановителя (магнетизация).

Список литературы

1. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 356 с.
2. Кочегина Е.В., Мухтар А.А., Байкенов М.И. Исследование продуктов термокаталитической дегидратации Лисаковского гравитационно-магнитного концентрата жидким углеводородом // Комплексное использование минерального сырья. 2009. № 5. С. 8-12.
3. Физическая химия и технология в металлургии / под. ред. Э.А. Пастухова. Екатеринбург: УРОРАН, 1996. 324 с.
4. Глушко В.П. Термодинамические константы веществ. Вып. 4. М.: Химия, 1970. 502 с.
5. Каковский С.С., Набойченко А.К. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алматы: Наука КАЗ ССР, 1986. 259 с.
6. Шкуренко В.А., Кочегина Е.В., Мухтар А.А., Халикова З.С., Абсат З.Б. Перспективы использования тяжелого нефтяного сырья в процессе обжига бурожелезняковых руд // Международная научная конференция «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане»: матер. Алматы, 2009. С. 127-128.

Thermodynamic and Thermo-graphic Research of the Interaction Process of the Lisakovsky Gravity-magnetic Concentrate with Hydrocarbons

A.A. Muhtar¹, E.V. Kochegina², Z.S. Khalikova²,

[*raximzhanova82@mail.ru](mailto:raximzhanova82@mail.ru)

Z.B. Absat², A.B. Karimova²,

N.Zh. Rakhimzhanova^{2,*}, G.K. Mukicheva²

¹Chemical and Metallurgical Institute. n. a. J. Abishev,
Karaganda, Kazakhstan

²E.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan

Keywords: LGMK, DTA, heat treatment, endo-and ekzoeffect, dehydration

The relevance of this work consists in treatment of complex brown iron ores. Large volumes of off-balance ores are an additional source of production raw materials, however, there is still a problem of their treatment by effective complex methods.

This work shows a possibility of using liquid hydrocarbons as the reducers during thermochemical preparation of brown iron concentrates of the Lisakovsky field to metallurgical conversion and studies the features and main regularities of a roasting process of Lisakovsky gravity-magnetic concentrate in the presence of liquid hydrocarbons.

The initial concentrate was treated by solution of a liquid hydrocarbon reducer (oil: phenyl hydride: water), which was subjected to heat treatment with the subsequent magnetic dressing.

Research by the X-ray phase analysis of reducing products has shown that the main phases of magnetic fraction of a roasted product are presented by magnetite in a small amount hematite and quartz. Generally, only relative intensity of peaks is changed.

The thermodynamic analysis of interaction between the hydrocarbons, which are a part of oil, and iron oxides was carried out. This analysis allowed us to suppose a reducing mechanism for the brown iron ores by liquid reducers.

The data obtained by the thermodynamic analysis are confirmed by experimental results. It is proved that with increasing hydrogen-to-carbon ratio the probability of proceeding reactions of interaction between oxide of iron (III) and liquid hydrocarbon increases.

The differential and thermal analysis allowed us to study a heat treatment process of the Lisakovsky gravity-magnetic concentrate, which is pre-treated by oil solutions, as well as to show a possibility for proceeding the process of interaction between liquid hydrocarbon and ferrous products of Lisakovsky gravity-magnetic concentrate.

It is found that with increasing temperature in the treated samples of LGMK the hydrogoethite dehydration product interacts with hydrocarbons, which product is strongly magnetic magnetite.

References

1. Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovyi analiz* [X-ray phase analysis]. Moscow, Publishing House of the Moscow university, 1976. 356 p. (in Russian).
2. Kochegina E.V., Mukhtar A.A., Baykenov M.I. Research of products of thermocatalytic dehydration of the Lisakovsky gravitational and magnetic concentrate liquid hydrocarbon. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*, 2009, no. 5, pp. 8-12. (in Russian).
3. Pastukhov E.A., ed. *Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii* [Physical chemistry and technology in metallurgy]. Yekaterinburg, UB RAS Publ., 1996. 324 p. (in Russian).
4. Glushko V.P. *Termodinamicheskie konstanty veshchestv. Vyp. 4* [Thermodynamic constants of substances. Iss. 4]. Moscow, Chemistry Publ., 1970. 502 p. (in Russian).
5. Kakovsky S.S., Naboychenko A.K. *Termodinamika i kinetika gidrometallurgicheskikh protsessov* [Termodinamik and kinetics of hydrometallurgical processes]. Almaty, KAZ Soviet Socialist Republic science Publ., 1986. 259 p. (in Russian).
6. Shkurenok V.A., Kochegina E.V., Mukhtar A.A., Halikova Z.S., Absat Z.B. Prospects of use of heavy oil raw materials in the course of roasting the burozheleznyakovykh of ores. *Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya "Innovatsionnoe razvitie i vostrebovannost' nauki v sovremennom Kazakhstane": mater.* [Proc. of the International scientific conference "Innovative development and demand of science in modern Kazakhstan"]. Almaty, 2009, pp. 127-128. (in Russian).