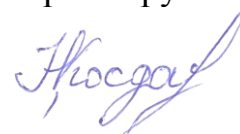


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Косдаулетов Нурлыбай

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ
ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОФОСФОРИСТЫХ ВЫСОКОМАРГАНЦЕВЫХ
ШЛАКОВ ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РУД**

Специальность 2.6.2.

Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Рощин Василий Ефимович

Челябинск
2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	11
1.1. Анализ производства и потребления марганецсодержащего сырья.....	11
1.2. Месторождения марганцевых руд.....	13
1.2.1. Месторождения России	18
1.2.2. Химические и гидрометаллургические методы переработки марганецсодержащих руд.....	23
1.2.3. Восстановительный обжиг и магнитная сепарация марганцевых руд	25
1.2.4. Пирометаллургическая переработка высокофосфористых железомарганцевых руд	27
1.3. Заключение по главе 1	29
ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ МАРГАНЦЕВЫХ РУД РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА	32
2.1. Минералого-структурные особенности марганецсодержащих руд.....	32
2.2. Превращения в кристаллической решётке при обжиге в атмосфере воздуха компонентов марганцевых руд.....	37
2.3. Термодинамический анализ процесса твердофазной металлизации компонентов марганцевых руд	39
2.3.1. Методика термодинамического расчета	40
2.3.2. Результаты термодинамического моделирования	41
2.4. Заключение по главе 2	43
ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МАРГАНЦЕВЫХ РУД	45
3.1. Объекты и общие методы исследования	45
3.2. Результаты дифференциального термического анализа	46
3.3. Результаты восстановления металлов при температуре 900°С и 1000°С	50
3.4. Результаты твердофазного восстановления марганецсодержащих руд твердым углеродом или СО при температуре 1200 – 1400°С	60

3.5. Обсуждение результатов	65
3.6. Заключение по главе 3	70
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОФОСФОРИСТЫХ ВЫСОКОМАРГАНЦЕВЫХ ШЛАКОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РУД	73
4.1. Механическое разделение продуктов твёрдофазного восстановления	73
4.2. Жидкофазное разделение продуктов твердофазного восстановления	76
4.3. Твердофазное восстановление железа и фосфора	81
водородом и жидкофазное разделение в железомарганцевых рудах	81
4.4. Технологические рекомендации по получению низкофосфористых марганцевых шлаков из железомарганцевых руд и концентратов	85
4.5 Расчет экономического эффекта при использовании отечественных высокофосфористых железомарганцевых руд	87
4.6. Заключение по главе 4	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ	90
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	97

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Производство стали на современном этапе требует не только увеличения объёмов получения продукции, но и освоения более широкого состава сырья для производства стали и ферросплавов. Важным вспомогательным металлом для производства стали является марганец, который используется в качестве раскислителя, легирующего элемента и десульфуратора. В связи с этим марганец при производстве стали используется в количестве, более чем любой другой металл помимо самого железа. В то же время марганец в России является дефицитным металлом. На территории России имеются марганцевые руды Усинского месторождения (98,5 млн т), железомарганцевые руды Дурновского месторождения (около 300 тыс.т), Селезеньского месторождения с запасами около 5 млн.т, а также Кайгадатское месторождение с запасами 32,7 млн. т. Но в настоящее время месторождения марганцевых руд России не эксплуатируются, так как они представлены карбонатными, окисленными и железомарганцевыми рудами. Эти руды являются, по-сути, комплексными, содержащими железные и марганцевые минералы, а для всех этих руд характерно высокое содержание фосфора. По сложившейся технологии при металлургическом переделе из таких руд невозможно получить стандартные марки марганцевых ферросплавов. Кроме разделения марганца и железа при получении марганцевых сплавов из таких руд проблемой является удаление фосфора. В связи с этим такие железомарганцевые руды не получили промышленного использования, а добываемые попутно с богатыми марганцевыми рудами железомарганцевые руды складированы в отвалах. Для переработки железомарганцевых руд требуются новые теоретические и технологические разработки. Дефосфорацию марганцевой руды обычно проводят методами гидрометаллургии, либо пирометаллургическим обжигом с добавлением различных дефосфоризаторов, увеличивающих стоимость рудподготовки.

По этим причинам для производства стандартных марганцевых сплавов в России марганцевые руды хорошего качества приходится импортировать из ближнего и дальнего зарубежья (ЮАР, Украина, Казахстан, Австралия и др.). При этом

на транспортировку зарубежного сырья морским и железнодорожным транспортом приходится значительные затраты. Особую актуальность в решении проблемы получения марганцевых сплавов имеет вовлечение в производство некондиционной высокофосфористой железомарганцевой руды. В этой связи весьма актуальны является изучение особенностей восстановления марганцевых руд разного генезиса, отличающихся содержанием оксидов марганца, железа и фосфора, разными восстановителями при одинаковых условиях. В последнее время актуальной задачей является использование в качестве восстановителя газов в связи с мировым трендом на отказ от углеродных технологий.

Степень разработанности темы исследования:

Вопрос, связанный с переработки некондиционных железомарганцевых руд, высокофосфористых марганцевых руд решается на протяжении многих лет. Следует подчеркнуть, что положительные результаты были достигнуты благодаря созданию комплексных творческих коллективов из специалистов Украины, Грузии и России, которые работали в тесном содружестве. Для теоретические и практические разработки марганецсодержащих руд огромный вклад внесли: Хитрик С.О., Чуфаров Г.И., Гасик М.И., Кучер А.Г., Деханов Н.М., Цылев Л.М., Куликов И.С., Вегман Е.Ф., также многолетние работы в этом направлении выполнены специалистами института Механообрчермет: Губина Г.В., Бережного Н.Н., Арсентьева В.А., Петрова А.В., Коряковой О.Ф., также ученые, сотрудники других вузов и предприятий: Чернышев А.М., Сорокин К.Г., Дашевский В.Я., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Жучков В.И и др., большинство работ проведено коллективами, в состав которых входят вышеперечисленные исследователи.

Научная новизна работы:

В лабораторных условиях получены и проанализированы данные о физико-химических процессах, протекающих при переработке некондиционных железомарганцевых руд, а именно:

1. Методом термодинамического анализа установлено, в интервале температуры 677-1027°C железо восстанавливается до металлического состояния и твердым углеродом и монооксидом углерода, а марганец – только до оксида MnO. При температуре меньше 877°C фосфор не восстанавливается при любом количестве углерода. Если в системе избыток углерода, то весь фосфор переходит в металл при температуре 927°C в виде соединения Fe₃P.
2. Экспериментально подтверждено, что в легкоплавких железомарганцевых рудах можно производить твердофазное селективное восстановление железа и фосфора монооксидом углерода при температуре порядка 900°C, сохраняя марганец в оксидной фазе. Повышение температуры и увеличение продолжительности восстановительного обжига в атмосфере CO способствуют более полному переходу фосфора из оксидной фазы в металлическую. Использование в качестве восстановителя при этих же условиях твердого углерода приводит к переходу в металлическую часть не только железа и фосфора, но и значительного количества марганца.
3. Выявлены условия жидкофазного разделения железомарганцевых руд после твердофазного восстановления монооксидом углерода или водородом при температуре 1650...1700°C. Полученные результаты позволяют рекомендовать технологическую схему получения низкофосфористого марганцевого шлака и легированного фосфором железа из железомарганцевых руд и концентратов.

Практическая значимость:

1. Впервые в одинаковых условиях изучены и оценены особенности восстановления элементов железа и фосфора в марганцеворудном сырье разного типа.
2. Экспериментально показана возможность сохранения марганца в оксидной фазе при совместном восстановлении железа и фосфора в легкоплавких железомарганцевых рудах газообразными восстановителями – монооксидом углерода или водородом при температуре 900...1000°C.
3. Установлена возможность жидкофазного разделения продуктов металлизации железомарганцевых руд и концентратов с получением фосфорсодержащего ме-

таллического железа и высокомарганцевого шлака при температуре 1650...1700°C без восстановления марганца до металлического состояния.

4. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для ресурсосберегающей пирометаллургической технологии переработки некондиционных железомарганцевых руд и концентратов по двухстадийной схеме переработки мелкой (0...1 мм) железомарганцевой руды путем предварительного газового восстановления железа и фосфора в многоподовой печи монооксидом углерода или водородом с последующим переплавом восстановленного полупродукта в дуговой печи. По результатам работы подана заявка на патент РФ.

Теоретическая значимость работы:

Выполнен термодинамический анализ химических превращений при твердофазной металлизации некондиционных железомарганцевых руд. Выявлены, условия и последовательность изменений количества и состава продуктов восстановления в зависимости от количества восстановителя. Экспериментально изучена последовательность химических превращений при твердофазной металлизации железомарганцевых руд. Определены начальный и конечный фазовый состав продуктов твердофазного восстановления железа и фосфора из исследуемых руд. Определены условия совместного твердофазного восстановления железа и фосфора, при которых марганец до металлического состояния не восстанавливается. Выявлены условия жидкофазного разделения шлаковой и металлической фаз железомарганцевых руд после твердофазного восстановления, при которых марганец остаётся в оксидной фазе.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использованы следующие методы исследования.

Исходные образцы и продуктов восстановления заливали эпоксидной смолой, выдерживали около 10 минут в вакуумной камере (установка Struers citovac для обеспечения вакуума) с целью удаления воздуха в порах и трещинах. Полученные образцы шлифовали в установке Struers tegrapol-15 и (аншлиф) исследо-

вали на оптическом микроскопе в отраженном свете. Микрорентгеноспектральный анализ образцов проводили с помощью электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного волновым и энергодисперсионным анализаторами; рентгеноструктурный фазовый анализ образцов на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Обработку результатов производили с использованием программного обеспечения «Match». Количественную оценку фазового состава производили с помощью приложения Rietveld Refinement.

Термодинамический расчёт условий твердофазного восстановления проведен с помощью программы TERRA с дополненной базой термодинамических данных. Для исследования преобразований в руде при нагреве использованы: метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на установке STA 409 PC/PG Luxx; муфельная печь с непрерывным измерением массы в процессе нагрева и выдержки. Эксперименты проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана). Температуру внутри печи измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамического моделирования процесса твердофазного восстановления из железомарганцевых руд железа и фосфора при сохранении марганца в оксидной фазе.
2. Результаты экспериментального исследования одновременного восстановления железа и фосфора в марганцеворудном сырье различных месторождений, отличающемся химическим составом.
3. Результаты исследования исходных материалов и образцов, полученных в результате восстановительного обжига.
4. Практические рекомендации по получению низкофосфористого марганецсодержащего шлака из высокофосфористых железомарганцевых руд и концентратов.

Степень достоверности результатов. Достоверность термодинамических и теоретических расчетов обеспечена использованием надежных справочных данных и современного программного обеспечения, соответствием сделанных на основе этих расчетов выводов и рекомендаций экспериментальным результатам. Достоверность экспериментальных результатов обусловлена применением современного оборудования при проведении высокотемпературных экспериментов; применением широко распространенных, разнообразных и апробированных методов исследования; высоким качеством и точностью исследовательского оборудования, применяемого при анализе экспериментальных результатов; соответствием полученных результатов данным других исследований.

Апробация работы и использование результатов. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 – в изданиях, входящих в наукометрические базы Scopus, 4 статьи в других журналах и сборниках научных трудов. Подана заявка на получение патента на изобретение РФ.

Результаты исследования доложены лично автором на российских и международных конференциях: «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Первоуральск, 2019 г.); «Материаловедение и металлургические технологии» (Челябинск, 2020 г., 2021 г.); «Промышленное производство и металлургия». Нижнетагильский технологический институт (филиал) УрФУ и АО «ЕВРАЗ НТМК» (Нижний Тагил, 2020 г., 2021 г.); 12-й и 13-й научных конференциях аспирантов и докторантов ЮУрГУ (Челябинск, 2020 г., 2021 г.); XIX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2021 г.); международный форум «Диалог металлургов: прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения» (Москва 2022 г.); XVII Международный Конгресс сталеплавильщиков и производителей металла "От руды до стали" ISCON – 2023. (Магнитогорск, 2023 г.). 2-я Международная Конференция: «Качество стали 2024 – от руды до проката» (High Grade Steel – 2024). (Москва, 2024 г.).

Личный вклад автора. Анализ литературного материала, постановка задачи и выполнение экспериментальных исследований по твердофазному совместному восстановлению железа и фосфора из оксидов марганцевых руд разного генезиса. Исследование состава образующихся в процессе восстановления металлических и неметаллических фаз, выявление особенностей восстановления элементов марганцевых руд в одинаковых условиях, обобщение результатов экспериментов, обсуждение полученных результатов совместно с научным руководителем, непосредственное участие в подготовке публикаций.

Связь диссертации с планами НИР. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание на выполнение фундаментальных научных исследований №FENU-2023-0011 (2023011ГЗ)) и в рамках научного проекта РФФИ № 20-38-90112.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов. Диссертация изложена на 107 страницах, содержит 37 рисунка, 21 таблиц и список литературы из 106 наименований.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Анализ производства и потребления марганецсодержащего сырья

Основной потребитель марганцевых сплавов – это черная металлургия, которая в настоящее время использует 95% добываемых марганцевых руд. Марганцевые руды используют при выплавке почти всех сортов чугуна и стали, а также при выплавке ферромарганца, производстве шпигеля, силикошпигеля, силикомарганца и металлического марганца [1].

В России марганцевые ферросплавы относятся к наиболее востребованным продуктам с большим объемом производства и потребления. На сегодняшний день потребности отечественной металлургии в ферромарганце составляют порядка 650 тыс. т. Спрос удовлетворяется за счет импорта ферро- и силикомарганца, а остальные сплавы выплавляются из зарубежного сырья. В последние годы прекратились поставки сырья из Украины, но появились новые импортные потоки марганцевого концентрата из Южно-Африканской Республики. Структура импорта выглядит примерно так: поставки из ЮАР составляют 49,3% , из Казахстана 34,2% и других стран 16,5%. Согласно литературным данным вырос объем и этого потребления с 516 тыс. т в 2002 г. до 1276 тыс. т в 2018 г [2-5].

В 2017 году выпуск ферромарганца на российских ферросплавных заводах вырос по сравнению с 2016 годом на 25 %, а ферросиликомарганца — на 29,5 %; общий объем производства марганцевых сплавов составил 463 тыс. т. Однако такого объема производства для полного удовлетворения потребностей отечественной металлургии недостаточно, в связи с этим дополнительно к собственному производству ежегодно импортируется около 190 тыс. т готовых сплавов марганца [6].

Потребление сырья для производства марганцевых сплавов с каждым годом растет, а собственная добыча марганцевых руд в настоящее время не ведется, в связи с чем все потребление марганцевого сырья обеспечивается за счет импорта.

Согласно литературным данным марганецсодержащие ферросплавы производятся примерно в 25 странах мира [7-8]. Лидерами производства сплавов на мировом рынке являются Украина (14 %), ЮАР (9,6 %), Норвегия (4,7 %), Япония (5,2 %), Бразилия (3,2 %) и Индия (3,2 %). Однако самым крупным производителем сплавов является Китай, на долю которого приходится примерно 40,2% от суммарного мирового производства [9]. Несмотря на существенное увеличение добычи собственных марганцевых руд, Китай часть богатых марганцевых руд закупает и в других странах – Габоне, Бразилии, ЮАР, но при этом лидирует по производству марганцевых сплавов на мировом рынке.

Таблица 1.1 – Объёмы добычи марганцевой руды в 2015 году [10]

№	Страна	Добыча руды (тыс. т)
1	ЮАР	6,200
2	Австралия	3,000
3	КНР	2,900
4	Габон	1,800
5	Бразилия	1,000
6	Индия	950
7	Малайзия	400
8	Украина	390
9	Казахстан	390
10	Гана	390
11	Мексика	240
12	Мьянма	100
	Остальные страны	400

В настоящее время высокоуглеродистый ферромарганец в России получают в доменных печах Саткинского чугуноплавильного и Косогорского металлургического заводов из зарубежных высокомарганцевых руд, а на Челябинском элект-

трометаллургическом комбинате периодически выплавляют ферросиликомарганец в основном из казахстанских марганцевых руд [11-12]. По литературным данным [13] Россия в 2004 году по общему объему производства марганцевых ферросплавов занимала 8-е место в мире, а по выплавке ферромарганца находилась на 10-м месте в мире.

Сегодня добыча марганцевых руд на территории России не ведется [14]. Для обеспечения ресурсной независимости российской металлургии в обеспечении марганцевыми ферросплавами необходимо проводить работы по созданию и использованию собственной рудной базы.

1.2. Месторождения марганцевых руд

Согласно литературным данным общий мировой запас марганцевых руд составляет около 15,175 млрд. т, подтвержденные запасы – 5,268 млрд. т [15]. Запасы марганцевых руд расположены неравномерно, основные месторождения сосредоточены в десяти странах (рисунок 1.1), Ниже приведены сведения об объемах запасов и характеристика основных марганцевых месторождений в мире.

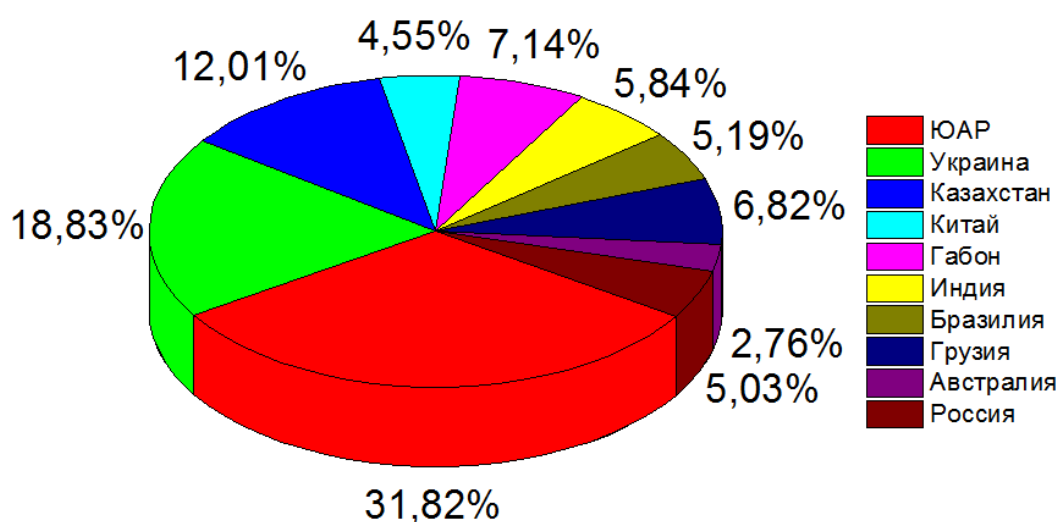


Рисунок 1.1 – Разведанные запасы марганцевых руд по странам [15].

Южная Африка. Более половины мировых запасов марганцевых руд находятся в Южной Африке на месторождении Калахари, расположенном примерно в

60 километрах к северо–западу от г. Куруман в Капской провинции [16–19]. Марганцевые руды добываются в шахтах местности Маматван и Весселз, шахтами управляет компания (Марганец Саманкора). Руды Маматван карбонатные, содержат кальцит и доломит, а марганецсодержащим минералом является браунит. В таких рудах высокое соотношение Mn/Fe, так как браунит содержит мало железа. Руды Весселз состоят главным образом из браунита, встречаются также гаусманит и гематит, а содержание марганца в рудах составляет 38 – 50,2 %.

Бразилия. В 2001 году в Бразилии была начата добыча марганцевых руд в месторождениях Игарап Азул и Урукум [20–22]. Оба месторождения принадлежат компании Вале-ду-Риу-Доке (КВРД). Месторождения Игарап Азул расположено в тропическом лесу в 25 километрах от г. Карахаса в шате Пара на северо–востоке Бразилии. Месторождения Урукум разрабатывается шахтой закрытого типа, находящийся вблизи боливийской границы. Рудные минералы месторождения состоят из криптомелана, тодорокита и пиролюзита.

Другое месторождение марганца Сэрра ду Навио расположено в тропических лесах Амазонии на северо–западе Бразилии в провинции Амапа в 235 км к северо–западу от региональной столицы Макапы. Месторождение с доказанными запасами более 43 миллионов тонн разрабатывалась компанией Indústria e Comércio de Minérios S.A (ICOMI) до 1997 года и закрылось вследствие истощения запасов добываемой руды. В годы разработки месторождение Сэрра ду Навио было важнейшим и единственным источником высококачественной марганцевой руды для североамериканского рынка.

Австралия. Месторождение Groote Eylandt, расположенное в заливе Carpentaria на севере Австралии, является одним из крупнейших в мире месторождений марганца на суше [23–24]. В Западной Австралии есть более мелкие месторождения, такие как Вуди–Вуди и Майк, отработка которых ведется открытым способом. Содержание: марганца в руде составляет 37–52% (среднее – 41%), железа 2–11,5%, кремнезема 3–13%, фосфора 0,07–0,09%, серы 0,07–0,08%. Марганецсодержащие породы присутствуют в двух видах – окисленные и карбонатные руды. Основным марганецсодержащим минералом в руде является пиролюзит,

встречается также критомелан и другие (Mn^{4+}) оксиды марганца. Руды легко обогащаются. Месторождение находится под управлением компании Gemco, которая является одним из подразделений компании Samancor Manganese, являющейся, в свою очередь, одним из подразделений компании BHP Billiton's and Anglo American's.

Китай. Марганцевые руды Китая низкого качества, труднообогатимые, карбонатные с высоким содержанием фосфора, среднее содержание марганца в рудах 30 – 40%. Несмотря на это Китай, является лидером в мировом рынке по добыче марганцевых руд. Большая часть марганцевых руд Китая находится в Guangxi–Zhuang автономном округе в провинциях Hunan, Guizhou, а также Liaoning, Sichuan и Yunnan [25–27].

Габон. Запасы марганцевых руд Габона составляют примерно 225 тыс. т со средним содержанием марганца в рудах 48%. Большая часть запасов находится в крупном месторождении Moanda [28–30]. Месторождение Moanda находится в Upper Ogove районе в 40 километрах от города Franceville. Состав руды: 30–52% марганца, 2–4% кварца, до 7% глинозема, 0,03–0,09% серы и 0,04–0,13% фосфора. Богатые окисленные руды этого месторождения появились в результате окисления первичного осадочного родохрозита. Марганцевые руды Габона вулканогенно–осадочные, карбонатные; небольшие месторождения представлены корами выветривания. Такие месторождения известны в районе Upper Ogove на юге от города Okonjo. Месторождение Moanda разрабатывается компанией Compagnie Minière de l'Ogooue S.A. (Comilog), 67% акций которой принадлежит французской группе Eramet, 25% – правительству Габона. На месторождении открытым способом добывается руда трех типов: оксидная кусковая (50–52% марганца, 3–4% железа), оксидная рыхлая (49–50% марганца, 3–4% железа) и диоксидная (около 83% диоксида марганца). Рыхлые руды спекаются на агломерационной фабрике для дальнейшей переработки. Из рудников месторождение Moanda в год добывается примерно 3 млн. т товарной марганцевой руды. На этих же рудах работают ферросплавные заводы во Франции, Норвегии, США, Китае.

Украина. В Южно–Украинском бассейне Украины находится большая часть марганцевых руд, Там расположено более половины (67%) подтвержденных запасов Украины. Севернее города Никополь на правом берегу реки Днепр находится Никопольское месторождение. На левобережье Днепра расположено Больше–Токмакское месторождение. Украинские руды в основном карбонатные с высоким (до 4%) содержанием фосфора, содержание марганца 25–30%. Окисленные руды пиролюзитовые и манганитовые с содержанием марганца ~35%:, Fe 2–3%, SiO₂ около 30%, P – 0,15–0,32%. Прогнозные запасы марганцевых руд оцениваются в 2,5 млрд. т, разведанные запасы 2,3 млрд. т [28, 41]. Кроме карбонатных, окисленных марганцевых руд встречаются и железомарганцевые руды. Общее массовое содержание Mn железомарганцевой руде составляет 30,6%, оксида кремния – 9,8%. Вредные примеси в рудах представлены, в основном, оксидами фосфора 0,4% и железа 14,1%.

Грузия. Около города Чиатура расположено Чиатурское месторождение осадочных марганцевых руд. Согласно литературным данным [28] рудоносные минералы встречаются в виде первично окисленного пиролюзита – псиломелановые, манганитовые и карбонатные разновидности, имеется также железистая прослойка в виде гидроксидов железа. По результатам исследования 40% балансовых запасов Чиатурского месторождения составляют карбонатные руды. В составе руд вместе с карбонатами марганца встречается кальцит, опал, реже барит, гипс и иногда марказит. Карбонатные руды содержат от 10 до 30% марганца, благополучным считается содержание 18%. Вследствие выветривания карбонатных руд в месторождении сформировались окисленные руды. Цвет окисленных руд красно–коричневый. Это пористые руды, сложенные минералами вернадита с примесью гидроксидов железа, опала, кварца и др. В окисленных рудах содержание марганца составляет до 30%, присутствует также кварц (8– 25%) и повышенное содержание фосфора. Окисленные руды перед металлургическом циклом не проходят обогащения и используются в сыром виде. В Советском Союзе 25% марганцевых руд от общего количества добывалось на этом месторождении. В настоящее время высококачественные руды этого месторождения почти полностью перера-

ботаны и разработка Чиатурского месторождения нерентабельна в связи со снижением содержания марганца. Сейчас руда добывается здесь только для внутреннего производства марганцевых сплавов.

Индия. Основная часть марганцевых руд в Индии расположена в штатах Orissa, Karnataka, Madhya Pradesh и Maharashtra. Значительное место в добыче марганцевых руд занимает штат Orissa [31]. В отличие от других марганцевых месторождений руды этого месторождения относятся в основном к низкому или среднему сорту с низким содержанием фосфора. В месторождении встречаются три разновидности низкосортных марганцевых руд – кремнистые, железистые и глиноземистые. В штате десятилетиями продолжается селективная добыча марганцевых руд лучшего качества. На сегодняшний день многие месторождения Индии выработаны. Раньше Индия была одним из главных экспортеров марганцевой руды, сейчас 80 – 90% добываемой руды используется на внутреннем рынке. Небольшая часть марганцевых руд со средним содержанием марганца экспортируется.

Казахстан. На сегодняшний день Казахстан имеет более 100 месторождений марганцевых и железомарганцевых руд. Республиканским балансом в стране учтены 23 месторождения категорий А+В+С₁ – 425158 тыс т, категорий С₂ – 198556 тыс т [32–36]. Примерно 60% запасов марганцевых руд содержит 10 – 20% марганца, около 32% марганцевых руд содержит от 20–30% марганца, мизерное количество (11%) марганцевых руд содержит более 30% марганца. Все балансовые запасы марганцевых и железомарганцевых руд Казахстана расположено в Карагандинской области, большая часть в Атасуйском и Жезды–Улытауском районах. Крупными месторождениями этих групп являются Каражал и Ушкатын–3. В настоящий момент в Казахстане в семи месторождениях добываются и разрабатываются окисленные марганцевые руды, находящиеся в верхних зонах. Для добычи таких руд не требуются шахты и не нужно их обогащения. Доля таких руд в Казахстане составляет 4% от общих запасов. Попутно с окисленными рудами добываются и железомарганцевые руды, запасы которых составляют 70% от всех разведенных запасов Казахстана. При обогащении плюс к этому образуются низ-

кие сорта марганцевых концентратов, содержащие железо и марганец. Выход таких концентратов составляют 30%. Они складываются в отвалах и ждут разработки технологий их переработки.

Отсутствие достаточных ресурсов качественной марганцевой руды побуждает вести поиски технологий для производства необходимой марганцевой продукции из некондиционных материалов. Такая же задача стоит в США, Германия, Россия и других. Для этого необходимо вести исследование в направлении использования в первую очередь пирометаллургических способов производства как наиболее крупномасштабных и экономичных.

1.2.1. Месторождения России

Марганцевые месторождения известны в ряде регионов России. Государственным балансом запасов полезных ископаемых на сегодняшний день учтено 21 месторождение марганцевых руд, а также железомарганцевых конкреций, находящихся на шельфе Финского залива Балтийского моря. Известные рудные месторождения марганца в России представлены карбонатными, окисленными и железомарганцевыми рудами, для которых характерно высокое содержание фосфора.

Месторождения марганцевых руд находится преимущественно в Западной и Восточной Сибири, на Дальнем Востоке и на Урале [15]. Регионы России, на которые приходятся основные запасы марганцевых руд категорий А+В+С₁, это Кемеровская область (98,516 млн. т), Свердловская область (41,335 млн. т), Хабаровский край (6,441 млн. т).

Самым крупным в России является Порожинское месторождение на севере Енисейского края в Туруханском районе Красноярского края (Восточно-Сибирский регион) на расстоянии 600 километров от города Красноярск и 350 километров от железной дороги. Прогнозные ресурсы месторождения категории Р₁+Р₂ составляют 267 млн. т (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Среднее содержание компонентов в рудах Порожинского месторождения, %

Виды руд	Mn	Fe	P	SiO ₂	CaO
Карбонатные руды	16,75	3,13	0,52	–	–
Окисленные руды	18,28	6,84	0,52	33,1	3

Основная часть руд месторождения представлена окисленными и карбонатными разновидностями. Руды этого месторождения в основном бедные, высокофосфористые, но фосфор в руде распределен неравномерно: встречаются малофосфористые (0,1–0,3% P) и высокофосфористые руды (0,3–0,8% P, иногда до 7% P). Существуют планы разрабатывать это месторождение способом подземного выщелачивания в скважинном варианте с последующим получением электролитического марганца .

Усинское месторождение расположено на территории Кемеровской области (Западно–Сибирский регион) в центре Кузнецкого Алатау, расстояние от города Междуреченска 90 километров и от железной дороги 50 километров. Месторождение выделяется огромными (98,5 млн. т) запасами бедных карбонатных руд при среднем содержании марганца 19,6 %. Рудоносная толща представлена в основном марганцовистыми известняками, вмещающими родохрозитовые и манганокальцитовые руды. Подтвержденный запас родохрозитовых руд, составляет 41,7 млн т. Доля марганца в таких рудах меняется от 20 до 36% (среднее 24,2%). Манганокальцитовые руды считаются бедными, запас их составляют примерно 51,1 млн. т. Вследствие выветривания в месторождении сформировались также окисленные руды, запас которых составляет примерно 5,6 млн т. Родохрозитовые руды можно подвергать обогащению рентгенлюминесцентным способом и магнитной сепарацией в сильном поле с разделением и получением концентрата, содержащего до 37 % марганца (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Среднее содержание компонентов в рудах Усинького месторождения, %

Виды руд	Mn	Fe	P	SiO ₂	CaO	ппп
Родохрозитовые руды	24,2	6,06	0,176	14,6	11,3	25,2
Манганокальцитовые руды	14,5	5,8	0,18	18,6	17,9	24,6
Окисленные руды	26,7	8,5	0,27	–	–	25,3

В Интинском административном районе Республики Коми в 70 километрах к юго-востоку от города Инты расположено Парнокское месторождение. Оно имеет три участка: Магнитный-1, Магнитный-2 и Усть-Почвожский. Рудные зоны выделяются окисленными, богатые смешанными карбонатными и пероксидными рудами с содержанием марганца более 42%. В составе руд содержание главного элемента марганца меняется от 20 до 57%, железа 1,5–10%, фосфора 0,02–0,2%, кремнезема – 2,2–30%. В рудах этого месторождения высокое содержание свинца и цинка (до 0,3–0,8%). Балансовый ресурс марганцевых руд месторождения оценивается в 54,02 млн т. На месторождении выполнен большой комплекс исследований по испытанию всех видов руд на обогатимость.

Большой запас марганцевых руд имеет также Свердловская область. На Северном Урале расположено Тыньинское месторождение с общим запасом 52 тыс. т, из них 449 тыс. т – окисленные руды с содержанием марганца 20,22%. Запасы карбонатных руд Ивдельского месторождения с содержанием марганца 20,5% составляют 5115 тыс. т. На Тыньинском месторождении планируется строительство дробильно-обогатительной фабрики для обогащения руды в сильном магнитном поле после промывки и дробления. После таких операций можно получить концентрат с содержанием марганца 28–30% и затем получить сплав с содержанием марганца примерно 78–79%. В Ивдельском месторождении проведены исследовательские работы по скважинному подземному выщелачиванию, извлечение марганца составило 50%.

В 60–е годы прошлого века выявлено Николаевское месторождение (Иркутская область, Восточно–Сибирский регион) с балансовым запасом 1,918 млн. т, прогнозный ресурс составляет 2 млн. т. В основном окисленные (вернадит–пирролюзит–псиломелановые) руды содержат 15–25% марганца, в некоторых местах до 35–40%. Рассматривается вопрос о строительстве горно–обогатительного комбината в будущем.

Читинская область (Восточно–Сибирский регион) характеризуется крупными ресурсами марганцевых минералов. Но пока единственным эксплуатируемым в области является Громовское месторождение. Прогнозный запас месторождения составляет 331 тыс. т при содержания марганца 18,2%. В планах рассматриваются варианты обогащения руды с получением концентрата, содержащего 28,8–29% марганца, в дальнейшем извлечении его будет достигать 62%.

Железомарганцевая руда Дурновского месторождение представлено смешанными рудами разного состава. Окисленные руды (в основном железомарганцевые) содержат: Mn – 19,4%, SiO₂ – 29,6%, Al₂O₃ – 0,6%, Fe_{общ} – 14,7%, S – не менее 0,1%, P – менее 0,08%, CaO – 1,65%. Среднее содержание марганца в руде 19,76%, общий запас железомарганцевых руд оценивается около 300 тыс. т. Месторождения расположено в Кемеровской области (Западно–Сибирский регион) на северо–востоке Салаира в Ленинск–Кузнецком районе в 50 километрах от города Ленинск–Кузнецкий.

Железомарганцевая руда Селезеньского месторождение (Россия, Кемеровский область) представлена смешанными рудами разного состава. Месторождение расположено в Таштагольском районе Кемеровской области в 65 километрах к юго–западу от районного центра [37–38]. Минералы марганцевых и железомарганцевых руд имеют сложный текстурно–структурный рисунок. Текстура руд массивная, почковидная, прожилковая; рыхлая руда является порошковатой и землистой текстуры, сформирована тонкодисперсным рудным материалом (гидроксиды и оксиды марганца, несколько реже – железа) и слоистыми алюмосиликатами, присутствующими в переменном количестве. В руде встречается разные минералы марганцевых и железомарганцевых руд с преобладанием кварца. По-

рошковатая руда представлена обломками почковидных и натечных образований окисленных руд в виде желваков с нередким присутствием кварца. Гидроксиды железа практически не встречаются в минералах марганца или встречаются в незначительном количестве. Общее содержание Mn в рудах составляет 8–19%, общий запас железомарганцевых руд оценивается около 5 млн. т.

Сунгайское месторождение железомарганцевой руды (Кемеровская область) находится в центральной части Салаирского кряжа в 20 километрах к юго-востоку от станции Тягун железной дороги. Месторождение открыли при геологосъемочных работах в 1935–1936 гг [39–40]. Руды месторождения преимущественно представлены двумя видами: инфильтрационным и валунчатым, разными минеральными составами и структурами. Химический состав железомарганцевых руд нестабилен, содержание марганца в руде от 11,25 до 33,46%, содержание железа до 20,5%, содержание кремнезема в зависимости от вида руды от 16 до 52,18%, содержание P_2O_5 примерно 0,15–0,35%.

Кайгадатское месторождение железомарганцевых руд расположено в 23 километрах от железнодорожной станции Чумай в Красноярском крае. Запасы 110 млн. т кремнистых железомарганцевых руд, содержание марганца 10%, содержание железа 18%. Руды могут быть использованы взамен привозной атасуйской и украинской руды для получения марганцовистого ферросилиция. На сегодняшний день месторождения не эксплуатируется [40].

Особый интерес для металлургической промышленности представляют железомарганцевые руды Усинского, Дурновского, Селезеньского месторождений, а также Кайгадатского месторождения, в которых находится порядка 136 млн. тонн руды, содержащей железные и марганцевые минералы. Несколько месторождений и рудопроявлений марганецсодержащего сырья разведано также на Южном Урале [42-43].

Марганцевые руды Усинского месторождения предлагают перерабатывать с использованием рентгенофлуоресцентной (рентгенорадиометрической) сепарации [44]. В процессе обогащения значительная часть марганца теряется с отвальными продуктами – шламами, хвостами.

При обогащении железомарганцевых руд проблемой, кроме разделения марганца и железа, является удаление фосфора. Из таких руд при металлургическом переделе по сложившейся технологии невозможно получить стандартные марки марганцевых ферросплавов. В связи с этим, такие железомарганцевые руды не получили промышленного использования, а добываемые попутно с богатыми марганцевыми рудами железомарганцевые руды складываются в отвалах. Для переработки этих руд требуются новые теоретические и технологические разработки.

1.2.2. Химические и гидрометаллургические методы переработки марганец-содержащих руд

Методы химического извлечения марганца из бедных руд, концентратов, хвостов, металлургических шламов и соответствующих побочных продуктов промышленности очень разнообразны и не имеют строгой классификации [45-46]. Однако, рассматривая методы химического обогащения (методы извлечения марганца), следует иметь в виду, что в любом техническом методе химического обогащения есть свои этапы.

- 1) Измельчение и размол сырья до степени, обеспечивающей требуемую скорость процесса.
- 2) Выщелачивание сырья с переводом марганца в раствор.
- 3) Обработка раствора химическими реагентами с последующей фильтрацией для удаления вредных примесей (в первую очередь фосфора).
- 4) Осаждение марганца в виде соединений из очищенных растворов при воздействии на раствор химических реагентов или при изменении концентрации раствора, извлечение соединений марганца выпариванием раствора.

Институтом прикладной химии АН СССР разработаны азотнокислотный метод обработки карбонатных руд для выделения перекиси марганца, кислотно-железный метод обогащения марганцевых шламов, содержащих 13-15% марганца

[47], а также дитионатный и кислотно-железистые методы обогащения марганцевых руд и шламов, содержащих 10,7-22,3% марганца [48].

Серно- и сернистокислотные процессы были проанализированы авторами [49-51]. Несмотря на их способность отделять нежелательные примеси, такие как фосфор, железо и мышьяк, эти методы, как и многие другие, очень сложны и не нашли промышленного применения.

Выщелачивание марганцевых руд из штата Орисса (Индия) синтетическими растворами, имитирующими травильные растворы, было изучено в работе [52]. Во время выщелачивания расход FeSO_4 составил, Т:Ж = 1:10, при температуре 90°C и 60 мин, было извлечено 90% Mn. Было отмечено, что полученная пульпа очень плохо фильтруется; добавление 147 г/л H_2SO_4 улучшило фильтрацию, но привело к тому, что через раствор прошло в три или четыре раза больше железа.

Указанные исследования были направлены на оптимизацию параметров выщелачивания марганцевых руд, для обеспечения наиболее полного извлечения марганца из раствора.

Сущность дитионатного процесса заключается в выщелачивании бедной марганцевой руды избытком раствора дитионата с пропуском SO_2 -содержащего газа через суспензию. Полученный сульфат MnSO_4 осаждается в виде смеси с сульфатом CaSO_4 при взаимодействии с дитионатом кальция. Отфильтрованный раствор обрабатывают $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для осаждения марганца и регенерации дитионата кальция. Обжиг $\text{Mn}(\text{OH})_2$ при $800 - 900^\circ\text{C}$ приводит к получению металлургических концентратов с относительно низким содержанием фосфора (0,02-0,03%) и высоким содержанием марганца, но содержания серы увеличивается от 2 до 3 процентов [53].

Сущность азотнокислотного процесса по данным Н.В. Толстогузова [54] заключается в автоклавной обработке сырой руды или предварительно восстановленного концентрата раствором хлорида кальция CaCl_2 , раствор CaCl_2 должен быть насыщен диоксидом углерода CO_2 , а температура автоклавного выщелачивания обожженного материала составляет порядка 160°C . Марганец осаждается из отфильтрованного раствора в виде гидроксида в результате обработки известью.

Полученный по такой схеме материал является высококачественным с содержанием марганца до 68%.

Гидрометаллургические методы улучшения качества марганцевой руды менее разнообразны, чем химические. В отличие от химических методов, гидрометаллургические методы используют вредные химические реагенты, для перевода примеси содержащиеся компоненте в раствор, в то время как минералы марганца остаются в твердом состоянии. Наиболее изученными гидрометаллургическими методами являются содовый метод, разработанный в ДМетИ [55-56], и гаусмани-товый метод [57-58], разработанный институтом Уралмеханобр.

1.2.3. Восстановительный обжиг и магнитная сепарация марганцевых руд

Обогащения марганцевых руд включает гравитационную сепарацию, магнитную сепарацию и флотацию, которые не изменяют химические свойства или сложные характеристики руды, вследствие чего извлечение марганца не превышает 80%, а железо и фосфор обычно остаются в товарной марганцевой руде [59].

В связи с этим идет поиск новых методов обогащения с помощью предварительного восстановления исходного сырья. По сравнению с выше перечисленными способами производительность процесса значительно повышается, но извлечение марганца не превышает 85% [60].

В работе [61] авторы исследовали утилизацию низкосортных марганцевых руд Индии, для чего проводили их обогащение и агломерацию. Основными минеральными фазами в рудах были пиролюзит, гематит, гетит, глина, полевошпат и кварц. По результатам фазового анализа 40% оксидов марганца находилось в свободном виде, а 30% связанными с минералами железа. Исследования проводились на низкосортной марганцевой руде, имеющей следующий химический состав, %: Al_2O_3 – 4,64, SiO_2 – 20,76, Mn – 32,42, Fe – 14,13, P – 0,08, Mn/Fe – 2,29. Рудная мелочь размером 0–3 мм перемешали с восстановителем в виде углерода (10, 15 и 20%), после чего восстанавливали при различной температуре (500 –

750°C). Восстановленный продукт пропускали через магнитный сепаратор низкой интенсивности (0,2–0,3 Тесла). После магнитной сепарации железо удаляется в виде магнетита и силикатов железа. Но железо, связанное с минералами марганца остается, в немагнитной части.

В работе [62-63] авторами было исследовано восстановление марганцевых руд в месторождениях Wessels (ЮАР) и Groote Eylandt (Австралия). Особенность руд в том, что марганцевая руда Groote Eylandt содержала высокую концентрацию SiO_2 (34,4%), а марганцевая руда Wessels (ЮАР) имела высокое содержание оксида железа и кальция и низкую концентрацию кремнезема. По результатам эксперимента при температуре 1000°C в атмосфере воздуха и аргона оксид марганца MnO_2 восстанавливался до Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , с добавлением в процесс водорода наблюдалось восстановление до MnO , а оксиды железа восстановились до металлического железа. С увеличением температуры до 1200°C в руде Groote Eylandt образуется тефроит, который с увеличением времени выдержки частично разлагается на родонит и MnO . Также в ходе эксперимента было установлено, что марганцевая руда Groote Eylandt более легкоплавкая по сравнению с рудами Wessels, так как в них высокое содержание SiO_2 .

Сотрудниками Карагандинского химико-металлургического института им. Ж. Абишева проведено ряд исследований по переработке железомарганцевых руд с целью обеспечения марганцевой отрасли Казахстана [64-65]. Для этого авторы провели восстановительный обжиг в муфельной печи внешнего нагрева при разных температурах (450, 500, 550, 620°C) и продолжительности выдержки (3, 5, 7, 12 часов) для определения оптимальных условий. В качестве восстановителя использовали кусковой шубаркольский уголь. После восстановительного обжига полученный концентрат подвергали сухой магнитной сепарации на лабораторном магнитном сепараторе 120-Т для сильномагнитных материалов. По результатам эксперимента авторы установили оптимальный режим проведения восстановительного обжига и магнитной сепарации, соответствующий 3-5 часам при температуре 550°C, при которых достигнуто максимальное извлечение марганца (65-68%) и железа (23-31%). Они установили также, что увеличение времени обжига

незначительно улучшает результаты магнитной сепарации, но увеличение температуры ухудшает результаты экспериментов.

В работе авторы [66-67] провели карботермическое восстановление компонентов железомарганцевых руд с последующей магнитной сепарацией. Железомарганцевую руду измельчали до 5-13 мм, дробили уголь до 0,147 мм и перемешивали. Подготовленную шихту восстановили при температуре 1000°C и провели магнитную сепарацию. После восстановления получены железосодержащие продукты с восстановлением Fe до 94,31% и монооксид марганца MnO.

Авторы [68] провели аналогичные работы с южно-африканской рудой состава: Mn 22.5%, Fe 32.1% и SiO₂ 9,7% для переработки железомарганцевых руд. В исходном образце главным минералом железа являлся гематит Fe₂O₃ и марганец в виде пиролюзита MnO₂. Образцы предварительно измельчали и просеивали в сите 0,074 мм и провели восстановительный обжиг. В результате установлено, что увеличение продолжительности обжига улучшает результаты магнитной сепарации.

Практически все исследования по разделению и извлечению железа из железомарганцевых руд проводятся с целью получения немагнитного концентрата с высоким содержанием оксидов марганца, удовлетворяющего требованиям производства марганцевых сплавов. В то же время получаемый железосодержащий магнитный концентрат не может быть использован непосредственно как полноценный продукт. Такой метод обогащения является, по-существу, способом удаления железа из железомарганцевых руд. Однако такое разделение недостаточно эффективно, часть оксидов марганца все равно теряется в железосодержащем концентрате.

1.2.4. Пирометаллургическая переработка высокофосфористых железомарганцевых руд

В мире имеется опыт пирометаллургической переработки железомарганцевых руд электроплавкой с получением низкофосфористого шлака [69]. Плавка

бедных руд на богатый марганцовистый шлак путём удаления железа широко используется в практике производства марганца и марганцевых сплавов.

При металлургической переработке марганцевых руд и концентратов путем селективного восстановления можно отделить достаточно полно железо, увеличить содержание марганца в получаемом шлаке и снизить в нем содержание фосфора. При этом в металл переходит до 15 - 20% марганца, содержащегося в шихте. В шлак практически полностью переходят оксиды CaO, MgO, Al₂O₃ и SiO₂. При этом шлак содержит порядка 38-40% Mn и не более 0,012-0,017% P, а попутный фосфористый сплав содержит, %: 50-55 Mn; 40-45 Fe; 2,5-4,5 P; 1,5-2,5 Si; 2,5-3% C [70].

Полученный малофосфористый марганцевый шлак должен удовлетворять следующим техническим требованиям (таблица 1.4) [71]:

Таблица 1.4 – Химический состав малофосфористого шлака

Марка	ШМП 45-В	ШМП 45-1	ШМП 43	ШМП 40
Массовое содержание, %:				
марганца (не менее)	45	45	43	40
фосфора (не более)	0,01	0,017	0,017	0,01

Такая технологическая схема получения стандартных по фосфору марганцевых ферросплавов до настоящего времени является незаменимым, но весьма неэффективным металлургическим циклом. Главный недостаток – это энергоемкий и очень дорогой процесс с большими потерями марганца.

Пирометаллургический способ дефосфорации марганецсодержащих продуктов, предложен в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова [72]. Авторы предложенного способа утверждают, что он позволяет без потерь марганца удалить фосфор за счёт применением в качестве восстановителя газообразного монооксида углерода CO. Для этого марганцевую руду или концентрат плавят в электродуговой печи, доводя температуру расплава до 1000–1800°C с целью дефосфорации расплавов, и через оксидный марганецсодержащий расплав

продувают монооксид углерода. При этом фосфор из оксидов восстанавливается газообразным монооксидом углерода, а восстановленный газообразный фосфор удаляется с отходящими газами. Степень дефосфорации при этом составляет более 80%. Однако этот способ до сих пор в производстве марганцевых сплавов не используется.

Известно, что при выплавке марганцевых сплавов потери марганца значительно выше: приблизительно 8% марганца теряется в шлаке и приблизительно такое же количество с газами в шахте печи. Потери в шахте велики вследствие высокой летучести марганца, большого объема и высокой скорости печных газов. Уносимые частицы пыли мелкие и с трудом подвергаются агломерации. Поэтому лишь незначительное количество пыли может быть возвращено. Кроме того, появление в жидком сплаве восстановленного железа может снижать температуру восстановления оксидов марганца, что, в конечном итоге, приводит к дополнительным потерям ценного металла при продувке расплава в электродуговой печи взрывоопасным газом СО. К тому же большой расход энергии на плавление марганцевой руды или концентрата делает такую технологическую схему неэффективной с точки зрения энергосбережения.

Известно также, что на температуру восстановления марганца из оксидов существенное влияние оказывают содержащиеся в марганцеворудном сырье сопутствующие элементы. Влияние отдельных факторов: вида восстановителя [73], присутствия оксидов железа [74-75]; скорости удаления монооксида углерода из окружающего MnO пространства (влияние вакуума либо атмосферы) [76] являются основной причиной расхождения данных о температуре начала восстановления марганца по данным различных авторов [77-79].

1.3. Заключение по главе 1

Анализ марганцевой минерально-сырьевой базы на основе литературных источников показал многообразие разновидностей марганцевых руд, а также особенностей их вещественного состава. Широкий диапазон изменения содержания марганца от 10 до 40% и железа от 10 до 30%, а также высокое содержание фос-

фора обуславливают необходимость индивидуального технологического подхода к марганцевым рудам разного генезиса.

Для производства марганцевых ферросплавов проводятся исследования новых видов сырья. К сожалению, оценки марганцевых руд проводятся не всегда комплексно, во многих случаях лишь по химическому составу сырья и редко с учетом его физико-химических характеристик. Кроме того, в литературе отсутствует сравнение особенностей восстановления компонентов марганцевых руд разного генезиса восстановителями разного типа при одинаковых условиях восстановления. Основным препятствием, связанным с переработкой марганцевых руд, является высокое содержание в них железа и фосфора, что не позволяет получать продукт нужного состава (высокомарганцевый концентрат). Существующие технологии обогащения марганцевых руд включает гравитационную сепарацию, магнитную сепарацию и флотацию, которые не изменяют химических свойств или характеристик минералов руды, в результате чего извлечение марганца не превышает 80%. Обычно после такого обогащения железо и фосфор остаются в товарной марганцевой руде. Наиболее перспективным способом обогащения является карботермическое восстановление железа до магнитного состояния. По сравнению с другими технологиями производительность процесса значительно улучшается, но извлечение марганца не превышает 85%, часть оксидов марганца переходит в магнитную часть.

В связи с этим **целью** работы является исследование условий получения низкофосфористых высокомарганцевых шлаков из некондиционных железомарганцевых руд с высоким содержанием фосфора и определение основных технологических параметров переработки таких руд.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Исследование состава и анализ исходных физико-химических характеристик опытных образцов марганцевых руд разного генезиса.
2. Термодинамическое моделирование процессов в многокомпонентной системе, включающей элементы марганцевых руд и используемых восстановителей.

3. Экспериментальные исследования фазовые и химические преобразований в рудах при восстановительном обжиге.
4. Разработка режимов восстановительного обжига, количества и типа восстановителя, обеспечивающих для одновременного восстановления железа и фосфора, но при сохранении марганца в оксидной фазе.
5. Сравнить особенностей восстановления железа и фосфора в марганцевых рудах разного генезиса при получении марганецсодержащего шлака.
6. Разделения продуктов твёрдофазного восстановления с получением фосфорсодержащего металлического железа и малофосфористого высокомарганцевого шлака.

ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ МАРГАНЦЕВЫХ РУД РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

2.1. Минералого-структурные особенности марганецсодержащих руд

Объектом исследования является железомарганцевая руда Селезеньского месторождения (Россия), характеризующаяся относительно высоким содержанием железа и фосфора. На рисунке 2.1. представлен общий вид железомарганцевой руды Селезеньского месторождения.



Рисунок 2.1 – Общий вид железомарганцевой руды.

Месторождение Селезень состоит из землистых и порошковатых марганцевых и железомарганцевых руд. Это разнообразный материал с полиминеральным составом, в котором присутствуют в различных пропорциях компактные валунчатые руды. На некоторых высотных уровнях встречаются участки руд с гладкими и почковидными формами. Сажистые руды состоят из маршаллитов, которые содержат неравномерное пропитывание марганцем вместе с обломками руд и раз-

личными глинистыми минералами. К этому типу относятся также кремнистые породы, содержащие до 30% или даже больше рудных минералов. Общее содержание марганца в рудах составляет от 8% до 19% [37].

Предварительные исследования показали, что исходная руда Селезеньского месторождения характеризуется относительно высоким содержанием железа и фосфора. Внешний вид железомарганцевой руды, изученный и использованный в наших экспериментах, приведен на рисунке 2.2.

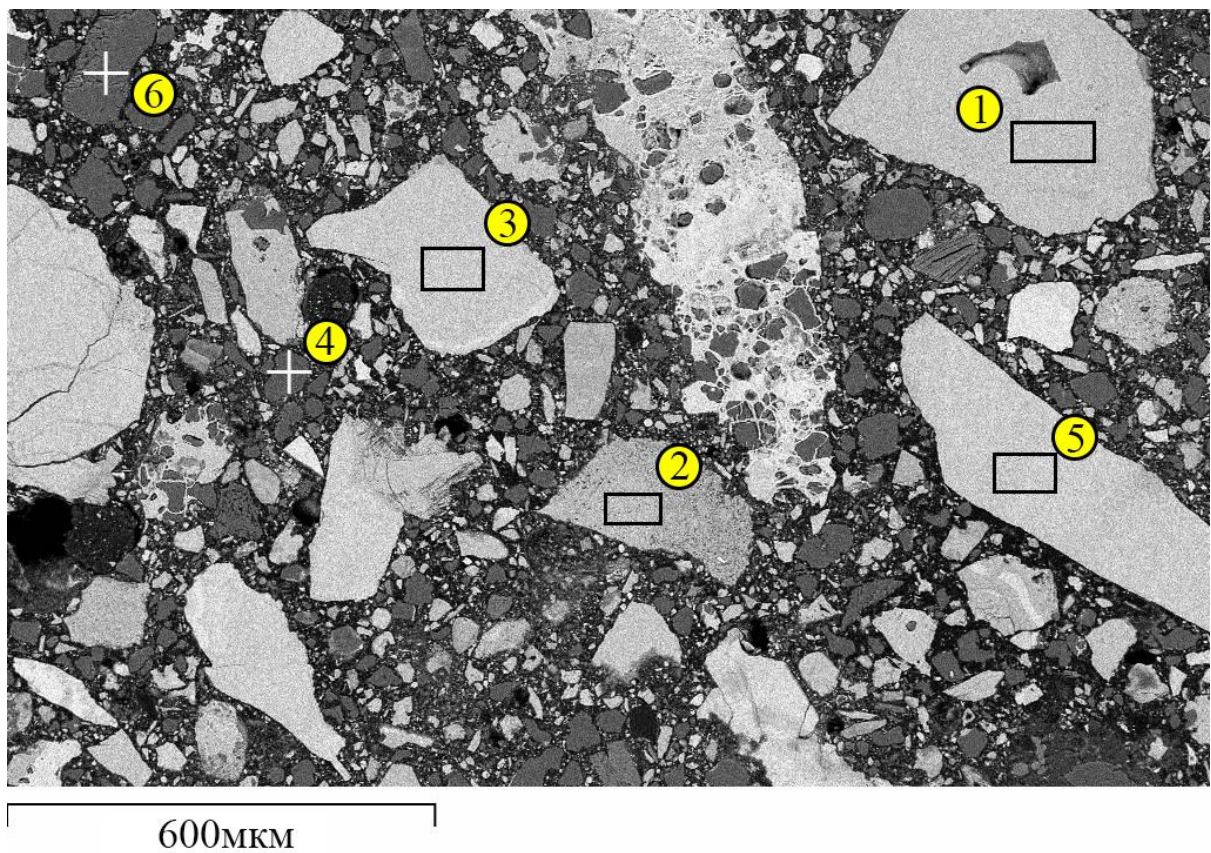


Рисунок 2.2 – Рудные зерна и нерудная фаза железомарганцевой руды месторождения Селезень.

Таблица 2.1 – Химический состав разных рудных зерен и нерудных прослоек железомарганцевой руды месторождения Селезень, ат. %

Место анализа	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	Ba	Фазы руды
Площадь 1	44	0,0	0,2	1,7	0,2	0,0	0,0	0,3	53,8	0,0	Рудное зерно
Площадь 2	42	0,0	0,6	0,8	0,0	0,0	0,0	0,5	55,9	0,0	Рудное зерно

Продолжение - Таблица 2.1

Площадь 3	42	0,0	0,8	0,0	0,1	2,2	0,0	53,4	0,0	1,9	Рудное зерно
Точка 4	54	0,2	17,7	26,5	0,0	0,0	0,0	0,5	1,5	0,0	Нерудная фаза
Площадь 5	42	0,0	0,8	0,0	0,1	2,2	0,0	53,4	0,0	1,9	Рудное зерно
Точка 6	61	14,8	0,0	0,0	0,0	0,0	23,2	0,5	0,5	0,0	Нерудная фаза

По данным микрорентгеноспектрального анализа цвет зерен железомарганцевой руды неоднороден, меняется от серого до буроватого с включениями оксидов Mg, Al, Si, K, Ca, Ba (рисунок 2.2). По результатам микрорентгеноспектрального анализа железомарганцевая руда имеют достаточно сложный текстурно-структурный рисунок. В спектрах частиц 1 и 2 обнаруживаются оксиды железа (атомная доля железа 53,8 – 55,9%) с незначительным количеством марганца и кремния. Также в руде наблюдается присутствие оксида бария вместе с оксидами марганца (таблица 2.1).

Поскольку в процессе планирования исследований считали целесообразным изучить процессы восстановления элементов марганцевых руд разного генезиса, включая богатые по марганцу руды, комплексные железомарганцевые руды и концентраты железомарганцевых руд, то для решения этой задачи в качестве исходного материала кроме руд Селезеньского месторождения были отобраны марганцевые руды и других типов: концентрат железомарганцевых руд Жайремского ГОКа (Казахстан) с высоким содержанием железа, а также природная богатая бразильская руда. Образцы этих руд отличаются не только содержанием марганца, железа и составом пустой породы, но также происхождением, минеральной структурой и содержанием нежелательных примесей. Эти руды частично используются в настоящее время на отечественных ферросплавных предприятиях.

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа в исходных образцах во всех трёх рудах в значительном количестве присутствуют Fe, Mn и Si, которые образуют преимущественно собственные оксидные фазы. Богатая марганцем бразильская руда отличается от жайремского концентрата и селезеньской руды заметно меньшим количеством кремнийсодержащих частиц, а также более высоким содержанием алюминия и магния (рисунок 2.3, таблица 2.2).

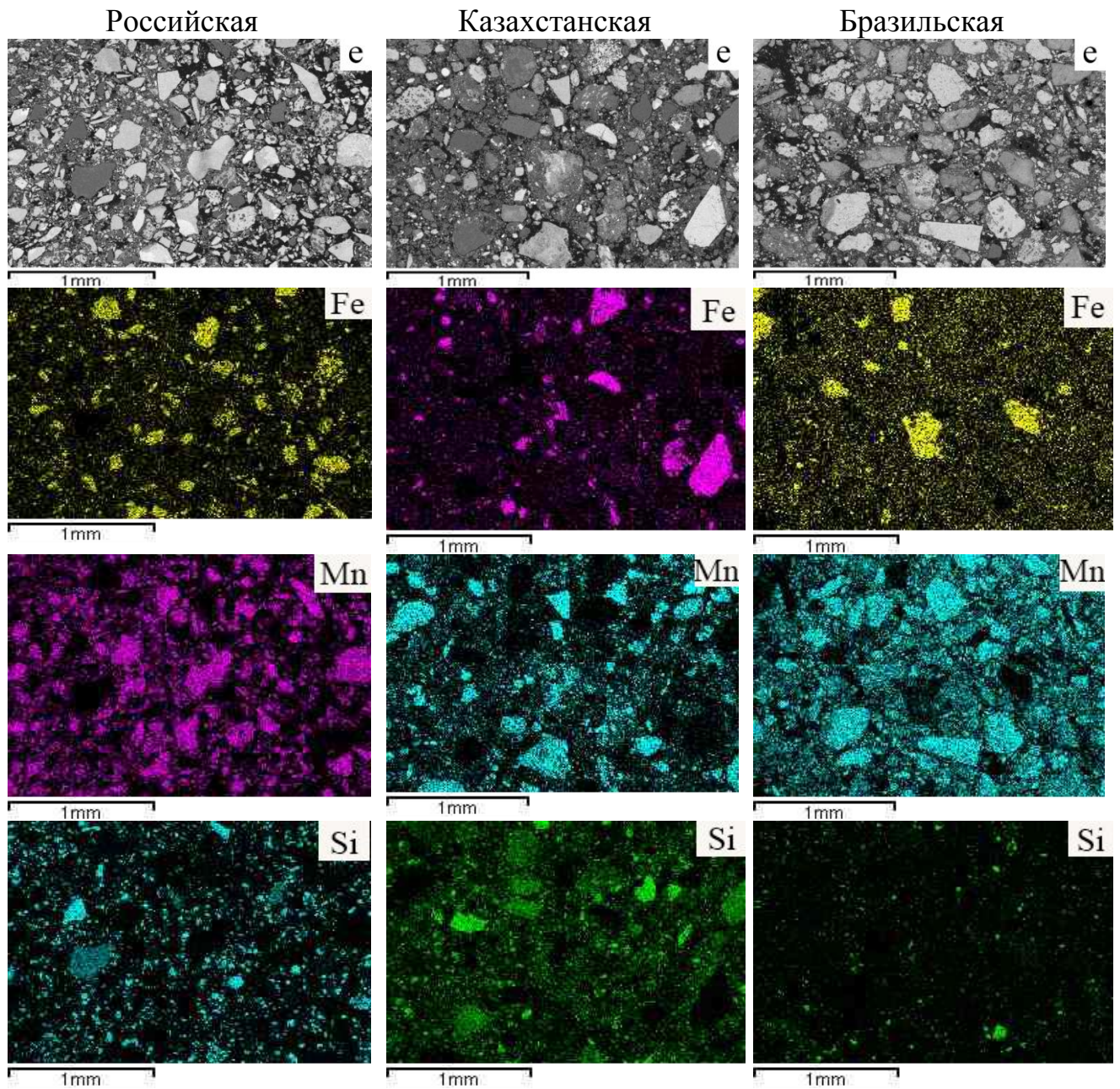


Рисунок 2.3 – Вид и распределение основных элементов в исследуемых марганецсодержащих рудах.

Таблица 2. 2 – Содержание элементов в марганцевых рудах (% масс. числитель) и (% ат. знаменатель)

Руда	O	Mg	Al	Si	K	P	Mn	Fe
Железомарганцевая руда	46,1	0,0	1,2	13,3	0,0	0,1	27,4	11,9
	70,0	0,0	1,1	11,5	0,0	0,1	12,1	5,2
Железомарганцевый концентрат	46,6	0,8	4,3	19,5	0,0	0,0	17,7	11,1
	67,4	0,7	3,7	16,1	0,0	0,0	7,4	4,6
Бразильская руда	44,4	0,2	5,2	5,4	0,9	0,0	36,9	7,0
	69,6	0,2	4,9	4,8	0,6	0,0	16,8	3,2

Согласно результатам рентгенофазного анализа в селезенской руде присутствуют оксиды марганца, кремния, а также карбонаты и гидраты железа, карбонаты кальция, что соответствует составу руды пиролюзит-псиломеланового типа. Фосфор в исходной руде сосредоточен в минерале $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ и $\text{Fe}_4\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{15}$. Интенсивность пиков других фаз на рентгенограммах оказалась относительно низкой, что не позволило с достаточной точностью определить фазы, содержащие элементы K, Al и Ba. В концентрате из Жайремского ГОКа наряду с оксидом марганца MnO_2 в значительном количестве присутствуют кварцит SiO_2 , гематит Fe_2O_3 и карбонат кальция CaCO_3 . В исходном образце бразильской руды преобладающей фазой является оксид марганца пиролюзит MnO_2 , в заметном количестве присутствуют магнетит Fe_3O_4 и кварцит SiO_2 . Марганец во всех образцах находится в максимально окисленном состоянии – в виде диоксида марганца MnO_2 (рисунок 2.4).

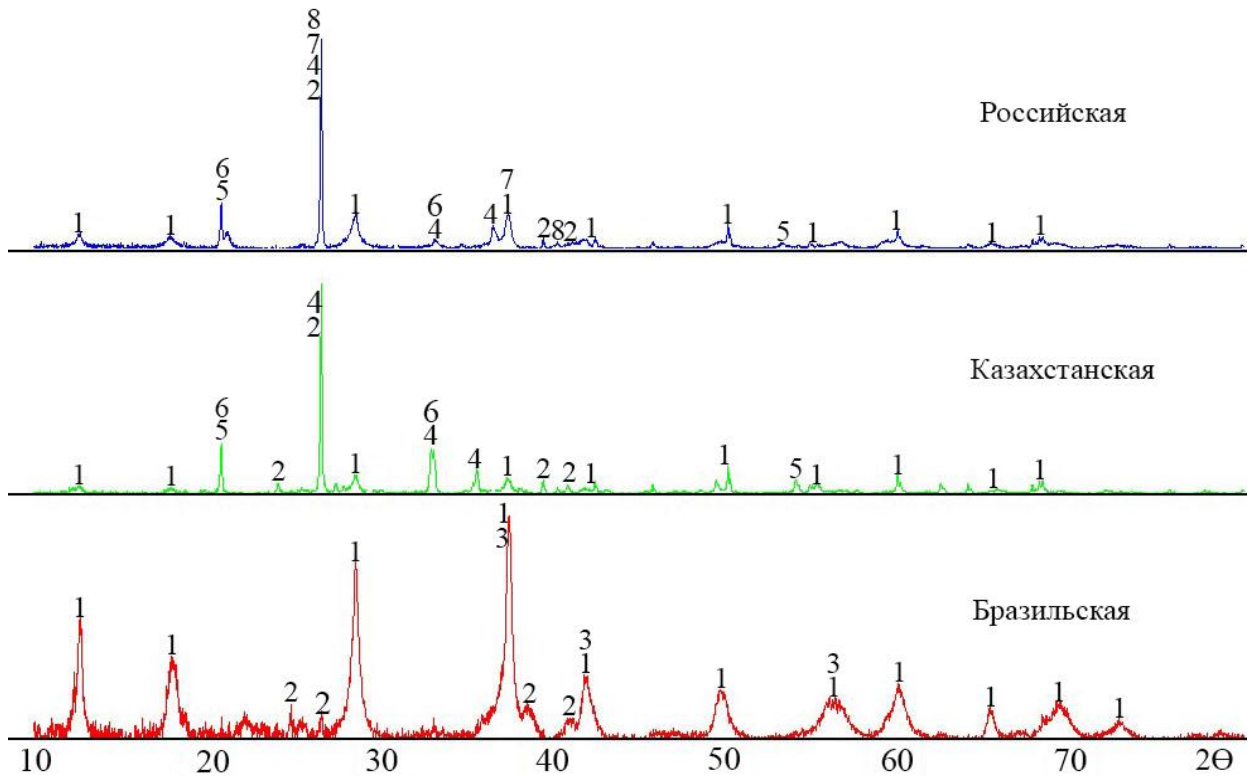


Рисунок 2.4 – Рентгенофазовый анализ исходных образцов руды
 Фазы: 1– MnO_2 , 2– SiO_2 , 3– Fe_3O_4 , 4– Fe_2O_3 , 5 – $CaCO_3$, 6 – $FeCO_3$, 7 – $Ca(PO_3)_2$,
 8– $Fe_4H_3P_3O_{15}$.

2.2. Превращения в кристаллической решётке при обжиге в атмосфере воздуха компонентов марганцевых руд

Окислительный обжиг проводили в муфельной печи с возможностью одновременного контроля массы образца и температуры (рисунок 2.5).

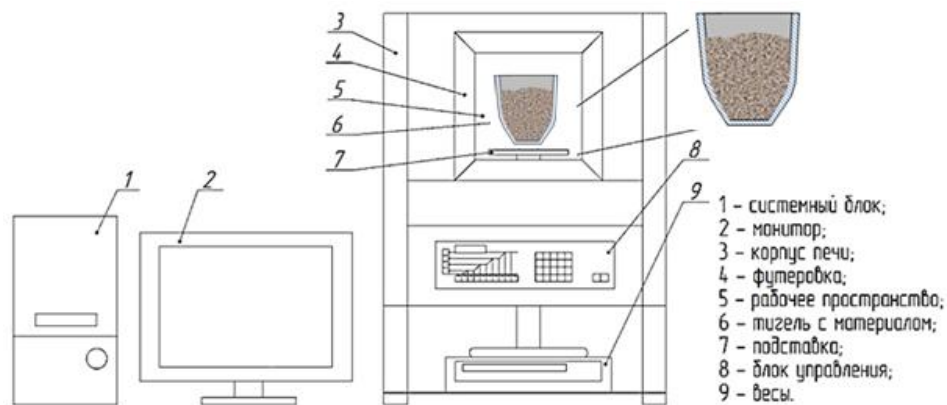


Рисунок 2.5 – Муфельная печь Nabertherm с возможностью одновременного контроля температуры и массы образца.

Тигель с исходной марганцевой рудой помещали в рабочую зону печи, печь закрывали, нагревали до необходимой температуры 1000°C и выдерживали в течение часа. После выдержки образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры.

На рисунке 2.6. представлен график изменения массы образцов в процессе нагрева в атмосфере воздуха. Согласно полученным результатам характер изменения массы образцов разных руд аналогичен. В температурных интервалах 0...200°C и 300...800°C потеря массы обусловлена, по-видимому, испарением влаги из силикатов нерудной породы, а также разложением карбонатов, а разница в количестве потерь массы образцов обусловлена, вероятно, разным содержанием пустой породы и оксидов марганца в образцах. При обжиге в атмосфере воздуха потери составили в железомарганцевой руде - 9%, в концентрате – 5,5% и бразильской руде - 11,2% соответственно. Высокие проценты потери массы в бразильской руде возможно связано появлением более низких оксидов марганца в атмосфере воздуха.

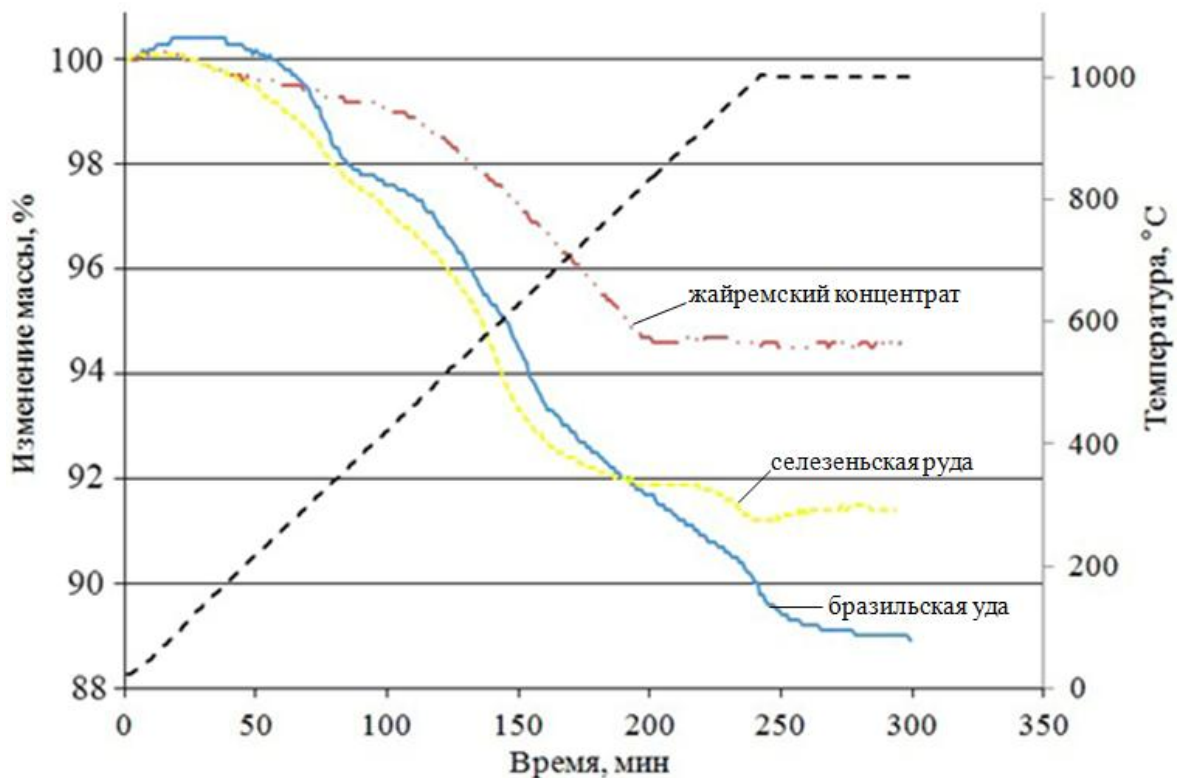


Рисунок 2.6 – Изменение массы исходных материалов в атмосфере воздуха: селезеньская руда, жайремский концентрат, бразильская руда.

Согласно результатам рентгенофазового анализа обожжённых в атмосфере воздуха образцов, выполненного на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием программного обеспечения «Match», в рудах обнаружены фазы SiO_2 , Mn_2O_3 , FeMnO_3 , $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$, Mn_3O_4 , $\text{Fe}_{0,062}\text{Mn}_{2,938}\text{O}_4$, Fe_2O_3 и CaP_2O_6 (рисунок 2.7).

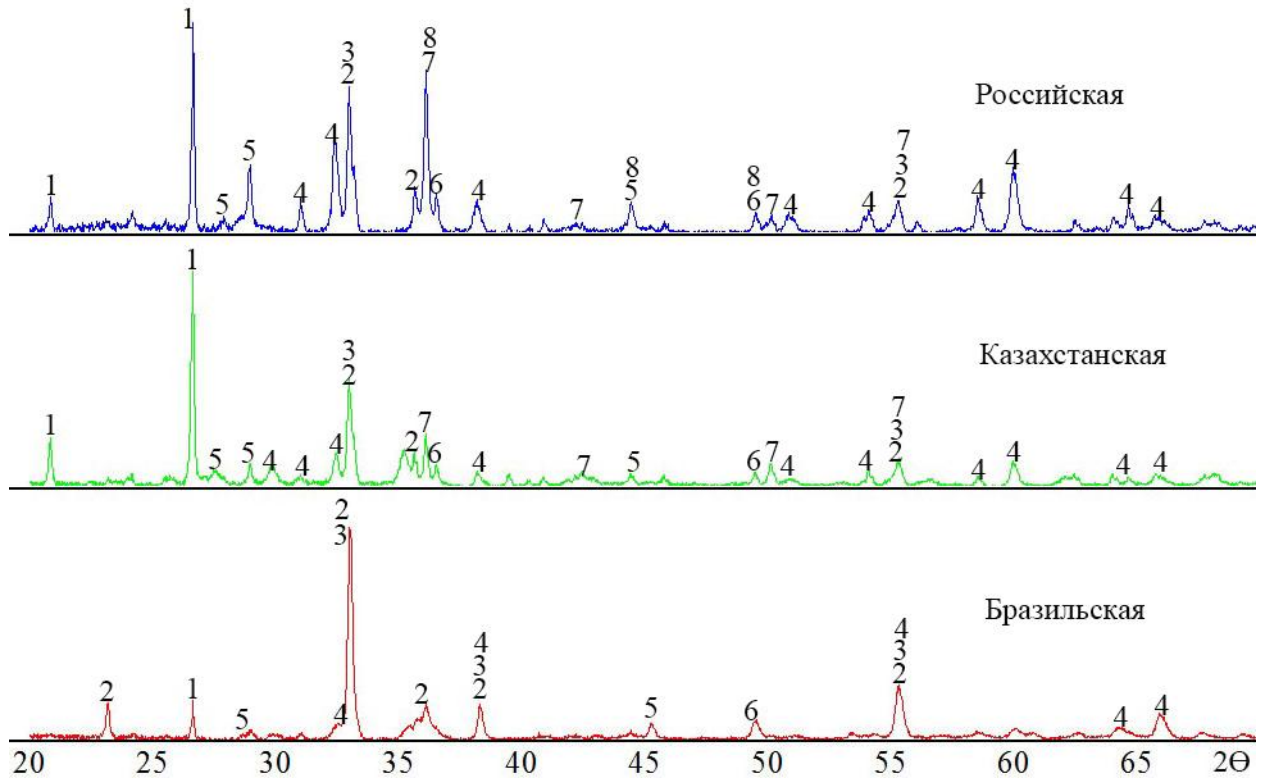


Рисунок 2.7 – Результаты расшифровки рентгенограммы образцов марганцевых руд после обжига. Фазы: 1- SiO_2 , 2- Mn_2O_3 , 3- FeMnO_3 , 4- $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$, 5- Mn_3O_4 , 6- $\text{Fe}_{0,062}\text{Mn}_{2,938}\text{O}_4$, 7- Fe_2O_3 , 8- $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$.

2. 3. Термодинамический анализ процесса твердофазной металлизации компонентов марганцевых руд

Для описания процессов, протекающих при твердофазной металлизации в комплексных железомарганцевых рудах, выполнен термодинамический анализ с использованием программного комплекса «TERRA». Анализ позволил определить состав компонентов системы, выделить реакции, ответственные за образование наиболее представительных компонентов и фаз системы, определить характеристики и температурную последовательность химических и фазовых превраще-

ний в конденсированных средах, прогнозировать образование фаз и компонентов [80-82].

Методика расчетов равновесных состояний состоит в следующем. После ввода состава смеси (руда и восстановитель) и двух термодинамических параметров (T и P), соответствующих конечному равновесному состоянию, программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные соединения, для которых есть термодинамические характеристики в базе данных. Далее программа методом итерационных расчетов определяет те вещества и их количества, сумма энтропий которых обеспечивает максимальное значение энтропии всей системы при заданных термодинамических условиях. Вычисленный подобным образом состав системы считается равновесным.

Оптимальную концентрацию восстановителя в шихте выбирали на основании результатов серии предварительных вычислений с различным содержанием восстановителя и при разных температурах.

2.3.1. Методика термодинамического расчета

В расчетах использовали следующий исходный химический состав железомарганцевой руды месторождения Селезень: 13,87 % Fe; 14,57 % Mn; 0,28 % P_2O_5 ; 48,01 % SiO_2 ; 2,45 % Al_2O_3 ; 0,82 % CaO; остальное – потери при прокаливании. Для проведения расчета пересчитали исходный состав на 100 г руды с учетом максимальной степени окисленности железа и марганца: 21,44 % Fe_2O_3 ; 22,79 % Mn_2O_3 ; 0,3 % P_2O_5 ; 51,9 % SiO_2 ; 2,65 % Al_2O_3 ; 0,9 % CaO. Такой состав руды получается после обжига в атмосфере воздуха с целью удаления потерь при прокаливании.

Постоянный параметр системы: общее давление системы 0,1 МПа (1 атм.). Расчеты выполнены для температурного интервала 950–1300 К с шагом 50 К.

В рассматриваемом промежутке температуры согласно проведенным предварительным расчетам вероятно селективное разделение фосфора и железа при вос-

становлении. При этих условиях степень восстановления фосфора зависит от количества восстановителя. В качестве восстановителя при термодинамическом моделировании использовали углерод. Количество углерода в системе принимали в пределах 6–7 % на 100 г руды. При минимальном количестве углерода 6 % на 100 г руды в рассматриваемом интервале температур восстанавливается только железо, а при максимальном количестве углерода 7 % на 100 г руды в металлическую фазу вместе с железом переходит фосфор. В результате термодинамического моделирования произведена оценка влияния температуры и содержания углерода на состав фаз в системе руда – восстановитель. После предварительных расчетов в состав системы внесли изменения, в частности, в базу данных веществ программы включили недостающие термодинамические параметры фосфида железа Fe_3P . Результаты расчета представлены в виде графических зависимостей температура – состав.

2.3.2. Результаты термодинамического моделирования

На рисунке 2.8,а представлены результаты расчёта состава системы при нагреве смеси руды с твёрдым углеродом (6 г углерода на 100 г руды) при недостатке углерода для восстановления фосфора, но в количестве, достаточном для полного восстановления железа. Согласно результатам расчетов в этом случае в системе существуют следующие вещества: Fe , MnO , $3(\text{CaO})\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, C , CO , CO_2 , Al_2O_3 , $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, SiO_2 . Но соединения Al_2O_3 , $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, SiO_2 на этом графике не показаны, так как при условиях, для которых произведён расчёт, их количество практически не изменяется. Как следует из данных, приведённых на рисунке 2.8,а, при этих условиях всё железо должно находиться в металлической фазе, а весь марганец в виде MnO и весь фосфор в виде соединения $3(\text{CaO})\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ в составе оксидной фазы.

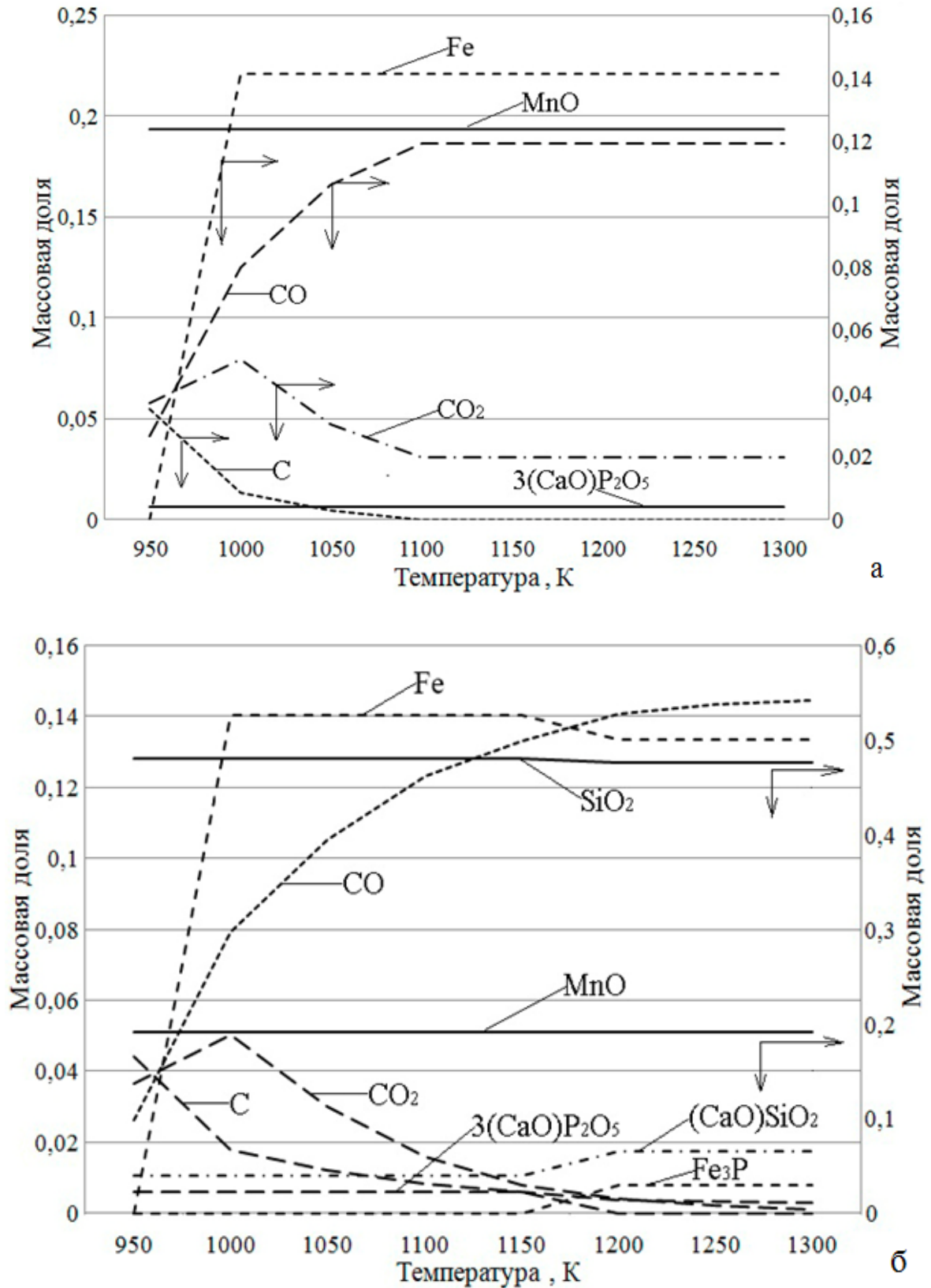


Рисунок 2.8 – Состав системы с недостатком углерода для восстановления фосфора (а) и избытком углерода (б).

На рисунке 2.8,б представлены результаты расчёта состава системы при массе углерода 7 г на 100 г руды. Согласно результатам этих расчетов в системе такого состава при таких значениях температуры существуют следующие соединения: Fe, Fe₃P, Al₂O₃, MgO·SiO₂, SiO₂, MnO, 3(CaO)·P₂O₅, CaO·SiO₂, C, CO, CO₂. Температура начала восстановления фосфора при таком количестве углерода составляет 1150 К. При температуре 1150 К в системе появляется фосфид железа, а при нагреве до 1200 К весь фосфор переходит в металл в виде соединения Fe₃P.

Согласно результатам термодинамического моделирования в интервале температуры 950–1300 К железо при наличии достаточного количества углерода будет в металлическом состоянии. Однако с точки зрения эффективности реального процесса необходимо проводить твердофазную металлизацию при более высокой температуре. Фосфор в зависимости от количества углерода и от температуры может быть в виде Fe₃P в металлической фазе или в виде 3(CaO)·P₂O₅ в оксидной.

2.4. Заключение по главе 2

Результаты микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, а также карта распределения элементов в исходной железомарганцевой руде свидетельствуют о присутствии железа и марганца преимущественно в виде отдельных оксидных фаз.

Согласно полученным результатам в процессе нагрева марганецсодержащих руд в атмосфере воздуха установлено изменения массы образцов в температурных интервалах 0...200°С и 300...800°С, по-видимому, потеря массы обусловлена испарением влаги из силикатов нерудной породы, а также разложением карбонатов, а разница в количестве потерь массы образцов обусловлена, вероятно, разным содержанием пустой породы и оксидов марганца в исходных образцах.

С целью выявления условий совместного восстановления железа и фосфора в твердой руде выполнен термодинамический расчет восстановительного обжига железомарганцевых руд. Согласно результатам расчетов для полного перехода железа в металлическую часть достаточно 6 % углерода, но при этом фосфор останется в оксидной фазе. С увеличением количества углерода в системе до 7 %

фосфор переходит в металлическую часть виде соединения Fe_3P , а оксидная часть системы будет состоять из оксидов марганца, кремния, кальция и алюминия.

1. Результаты микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, а также карта распределения элементов в исходной железомарганцевой руде Селезенского месторождения свидетельствуют о её сложном минеральном составе, присутствии железа и марганца в виде оксидов, карбонатов и гидрофосфатов железа при наличии ещё и фосфатов кальция. При производстве марганцевых продуктов из этих железомарганцевых руд это может обуславливать появление возможных затруднений.

2. В результате термодинамического моделирования получены данные о влиянии температуры и количества присутствующего в системе твердого углерода на степень восстановления железа, фосфора и марганца. При температуре ниже 1150 К фосфор не восстанавливается при любом количестве углерода. Если в системе избыток углерода, то весь фосфор переходит в металл при температуре 1200 К.

3. Для оценки поведения рудных материалов в условиях, приближенных к условиям в промышленных агрегатах, целесообразно провести восстановительной обжиг в печи Таммана при разных температурах с разной продолжительностью выдержки.

ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

3.1. Объекты и общие методы исследования

Эксперименты по одновременному восстановлению железа и фосфора в образцах каждой из 3-х руд монооксидом углерода или твёрдым углеродом проводили при температуре 900°C и 1000°C и продолжительности восстановления 90, 180 и 300 минут в герметизированной печи сопротивления (печи Таммана) с графитовым нагревателем (рисунок 3.1).

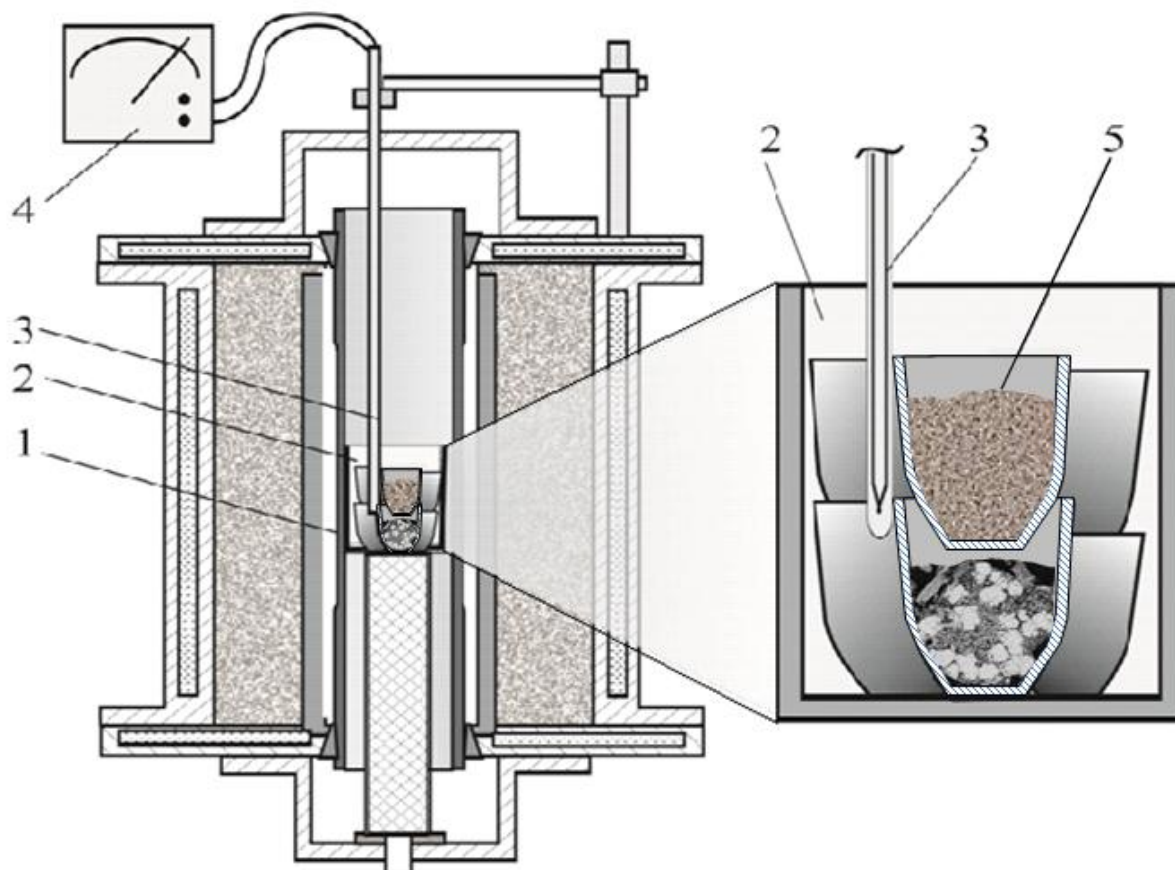


Рисунок 3.1 – Схема эксперимента: 1 – графитовый нагреватель, 2 - контейнер с тиглями, 3 – термопара, 4 - потенциометр, 5 – порошки реакционных материалов.

В рабочее пространство печи одновременно помещали шесть корундовых тиглей. В три тигля засыпали смесь в виде порошков каждой из 3-х марганцевых руд фракций – 1 мм и восстановитель – твердый углерод. В качестве твердого восстановителя использовали порошок размолотого боя графитированных электродов. В другие три тигля помещали такие же порошки разных марганцевых руд, но без порошка графита. Печь закрывали крышкой для создания восстановительной атмосферы, нагревали до температуры 900°C или 1000°C и выдерживали в течение 90, 180 или 300 минут. После эксперимента по восстановлению печь охлаждали и извлекали образцы.

Полученные образцы продуктов восстановления после охлаждения заливали эпоксидной смолой, шлифовали и аншлифы исследовали с помощью оптического и электронного микроскопов. Химический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом с помощью микроскопа JSM – 6460LV фирмы JEOL. Для определения минерального состава фаз исходных руд их образцы подвергли рентгенофазовому анализу с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV. Обработку результатов производили с использованием программного обеспечения «Match», а количественную оценку фазового состава – с помощью приложения Rietveld Refinement. Также проводили эксперименты на определению потери массы с нагревом до температуры 1200...1400 °C в инертной атмосфере аргона в контакте с углеродом и без углерода на установке дифференциально-термического анализа (ДТА) STA 409 PC/PG Luxx. В процессе нагрева определяли потери массы, тепловые эффекты превращений в рудах и температуры этих превращений.

3.2. Результаты дифференциального термического анализа

Для определения технологических свойства марганцевых руд в смеси с восстановителем использовали дифференциальный термический анализ на установке STA 409 PC/PG Luxx, на дериватографе Q-1500D (рисунок 3.2). Этим методом исследовали процессы физических и химических превращений, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Суть метода ДТА заключается в измерении разности тем-

температуры исследуемого и эталонного образцов при их одновременном и идентичном нагреве. Возникающая при одновременном нагреве или охлаждении исследуемого и эталонного образцов разность температуры обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями или реакциями в исследуемом образце.

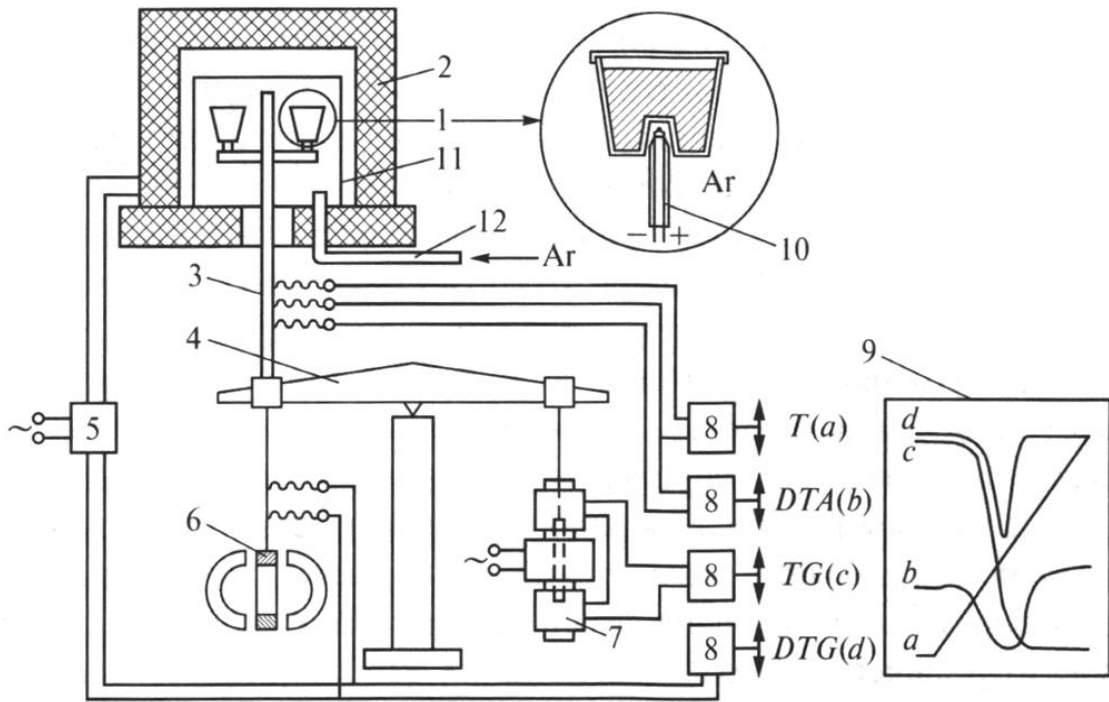


Рисунок 3.2. Схема дериватографа Q–1500D: 1-тигель с исследуемым образцом; 2-печь; 3-керамическая трубка с термопарами; 4-весы; 5-программатор нагрева; 6-датчик скорости изменения массы; 7-датчик изменения массы; 8-усилитель выходного сигнала; 9-дериватограмма; 10-термопара; 11-защитный кварцевый стакан; 12-подвод инертного газа; а-изменение температуры эталона (Т); б-запись дифференциального термического анализа (DTA); с-изменение массы образца (TG); д-скорость изменения массы образца (DTG).

Поскольку исследуемые руды отличаются разной температурой плавления, нагрев руд проводили в разных температурных интервалах для каждой руды, в инертной атмосфере аргона с восстановителем и без восстановителя. В качестве восстановителя использовали измельченный материал графитовых электродов. Установка ДТА (дифференциальный термический анализ) позволяет фиксировать изменение массы (ТГ) и скорость изменения массы (DTG) образца, а также разность температур (ДСК) между исследуемым и инертным образцами при непре-

рывном нагреве с заданной скоростью. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту.

Результаты дифференциально-термического анализа в атмосфере аргона приведены на рисунке 3.3. Дифференциально-термический анализ позволил изучить превращения минералов руд при обжиге. В интервале температур 20-420°C происходит уменьшение массы навески, соответствующее потере гидратной и гигроскопической влаги, удаление которой протекает плавно и не имеет ярко выраженных пиков. При увеличении температуры до 600°C разлагается кальцит с образованием СаО. Начиная от температуры 720°C наблюдается резкая потеря массы, характеризующаяся разложением пиролюзита с образованием браунита ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$) и кислорода. При дальнейшем увеличении температуры ярко выраженные эффекты не наблюдаются. Таким образом, можно считать, что преобразование карбонатов, входящих в состав марганцевых руд, и минералов марганца заканчиваются.

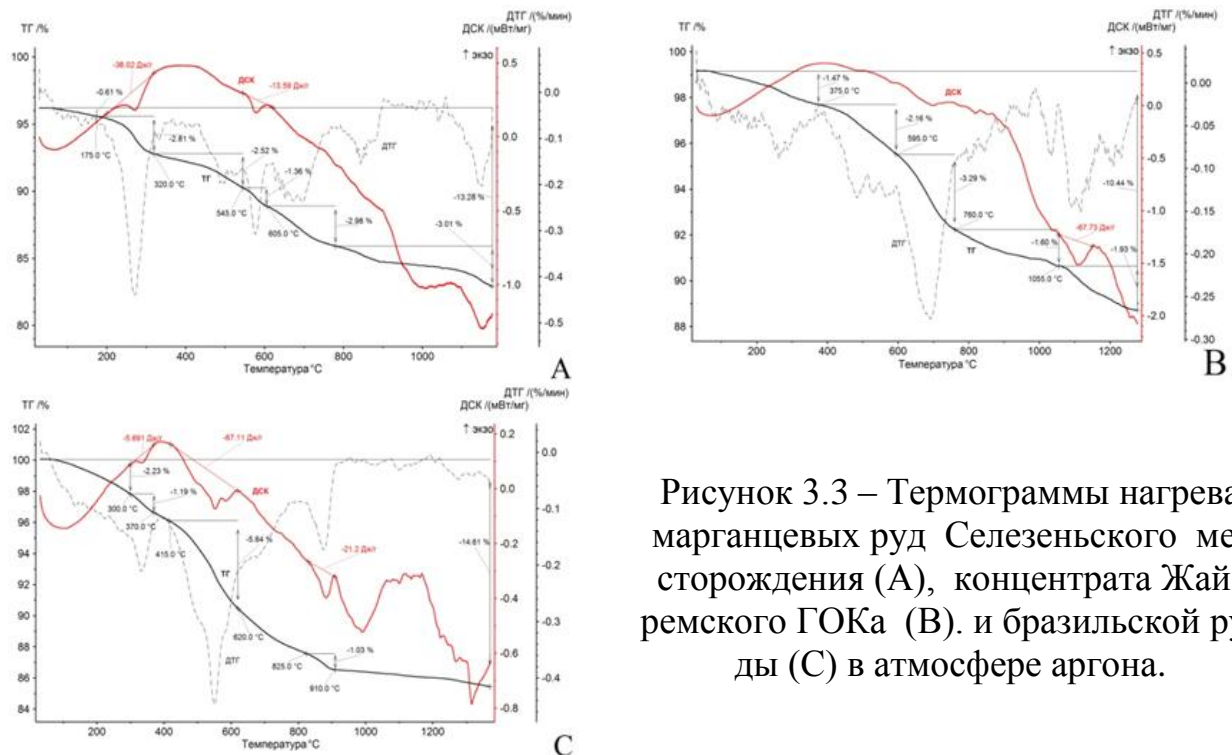


Рисунок 3.3 – Термограммы нагрева марганцевых руд Слезеньского месторождения (А), концентрата Жайремского ГОКа (В) и бразильской руды (С) в атмосфере аргона.

Дифференциально-термическим анализом железомарганцевой руды Слезеньского месторождения в контакте с твердым углеродом зафиксированы эндотер-

мические эффекты в температурных интервалах 280°C...590°C и 1020°C...1150°C.

Первый эндотермический эффект соответствует удалению гигроскопической (адсорбированной) влаги с максимумом при температуре 280°C. Окислительно-восстановительный процесс преобразования пиролюзита MnO_2 в гаусманит Mn_3O_4 протекает с высокой скоростью и соответствует эндотермическому эффекту с максимумом при температуре 590°C. При температуре 677°C фиксируется ярко выраженный эндотермический процесс, обусловленный разложением карбонатов. Широкий максимум эндотермического эффекта в области температуры 708°C с максимумом при температуре 880°C свидетельствует о выделении кислорода при диссоциации пиролюзита. Последующие эндотермические эффекты при температуре 1020°C соответствуют процессу восстановления Mn_3O_4 до MnO . При температуре 1150°C начинается образование металлического марганца из низших оксидов (рисунок 3.4).

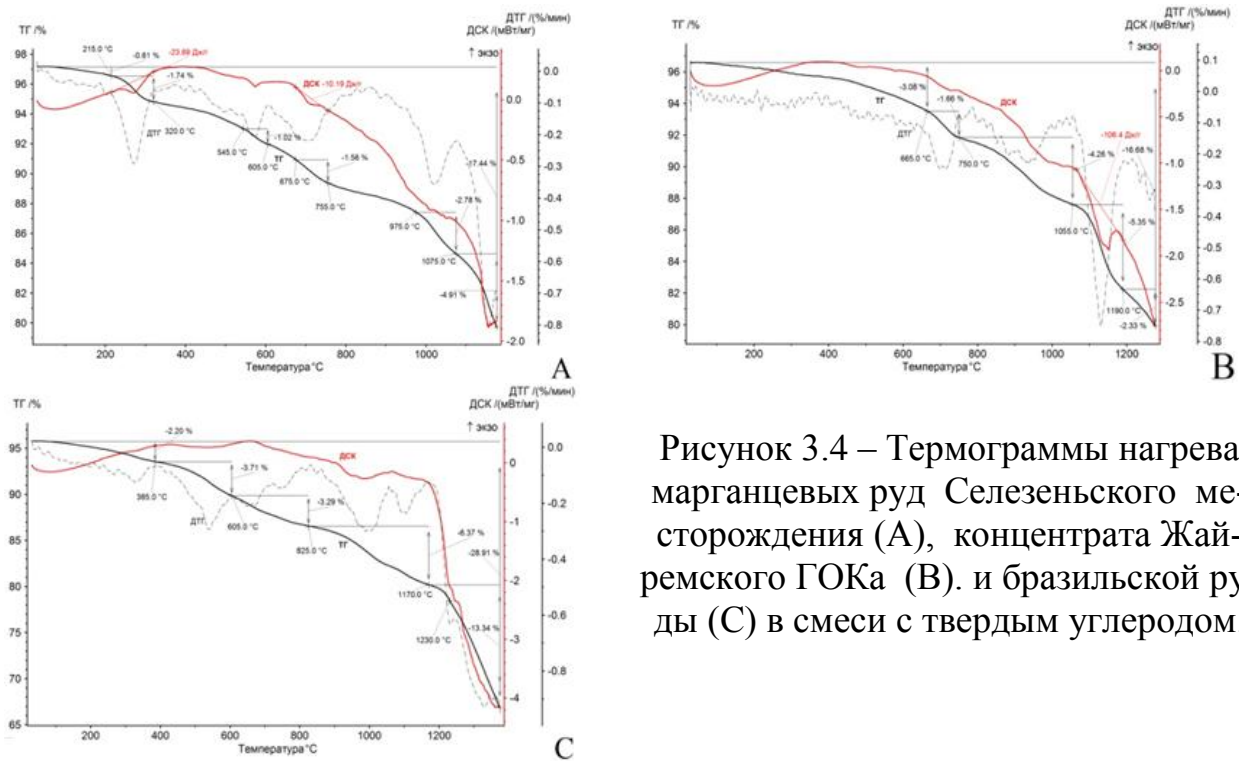


Рисунок 3.4 – Термограммы нагрева марганцевых руд Селезенского месторождения (А), концентрата Жайремского ГОКа (В) и бразильской руды (С) в смеси с твердым углеродом.

Сравнение аналогичных кривых нагрева руды Селезенского месторождения (А), жайремского концентрата (В) и богатой бразильской руды (С) в контакте с

графитом в температурном интервале 1300-1400°C показывает, что характер металлизации руды разных образцов аналогичен, но восстановительные процессы в рудных материалах Селезеньского месторождения и в концентрате Жайремского ГОКа начинаются и достигают максимальной скорости при более низкой температуре по сравнению с богатой бразильской рудой. Таким образом, в зависимости от типа руды восстановление железа и марганца протекает в несколько отличающихся температурных интервалах.

3.3. Результаты восстановления металлов при температуре 900°C и 1000°C

Результаты восстановительного нагрева образцов при 900°C и выдержкой 90 минут в контакте с твердым углеродом или только в восстановительной атмосфере CO в общем аналогичны. Различие заключается лишь в том, что в контакте с твердым углеродом преобразования в рудных образцах носят более глубокий характер.

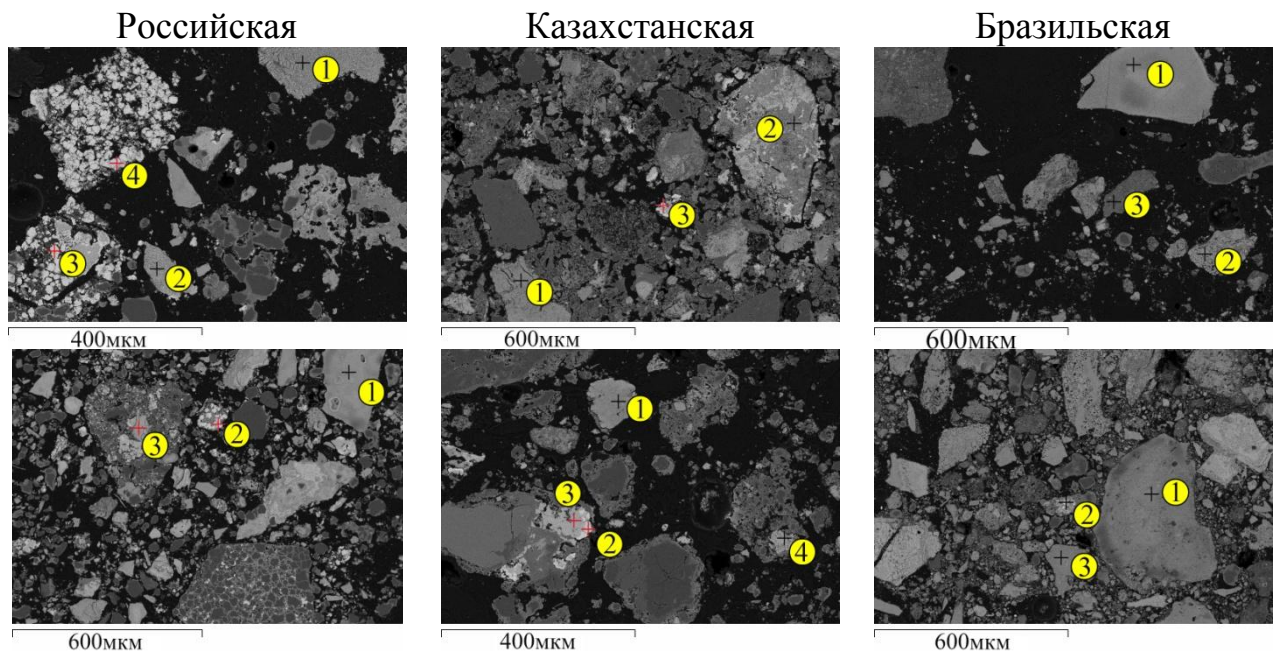


Рисунок 3.5 – Вид частиц руды после обжига при температуре 900°C и продолжительности выдержки 90 мин. в атмосфере CO (верхний ряд) и в смеси с твердым углеродом (нижний ряд).

После восстановительного обжига на поверхности и внутри руды обнаруживаются выделения металлической фазы, содержащие железо. Остаточная оксидная фаза состоит из оксидов марганца и фосфора, а также нерудных минералов. Следует также отметить, что при таких условиях выделения металлических фаз наблюдаются только в железомарганцевых рудах, а в бразильской руде в атмосфере СО выделения металлических частиц не происходит, железо восстанавливается только твёрдым углеродом и лишь в силикатной фазе (рисунок 3. 5, таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Содержание элементов после восстановления при температуре 900°C и выдержке 90 минут, ат.%

Руда, восстановитель	Точка анализа	O	Al	Si	P	Mn	Fe	Cu	Ba
Железомарганцевая, СО	1	51,4	0,0	0,0	0,2	48,4	0,0	0,0	0,0
	2	53,9	0,0	0,0	0,1	46	0,0	0,0	0,0
	3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	98,9	1	0,0
	4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	98,8	0,6	0,0
Железомарганцевая, углерод	1	57,2	2,8	0,0	0,0	39	0,0	0,0	1
	2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	98,9	1	0,0
	3	57,6	0,0	0,0	0,0	31,6	10,5	0,0	0,4
Концентрат, СО	1	53,6	0,0	2,2	0,0	44,2	0,0	0,0	0,0
	2	30,7	0,0	0,0	0,0	68	0,0	0,0	1,2
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	99,6	0,4	0,0
Концентрат, углерод	1	53,6	0,0	0,0	0,0	46,4	0,0	0,0	0,0
	2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	0,0	0,0
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2	96,8	0,0	0,0
	4	57,9	0,0	0,0	0,0	38,2	4	0,0	0,0

Продолжение - Таблица 3.1

Бразильская, СО	1	52,5	1,7	0,0	0,0	45,8	0,0	0,0	0,0
	2	58,4	3	0,0	0,0	37,4	1,2	0,0	0,0
	3	52,2	17,9	1,9	0,0	25,1	2,6	0,0	0,0
Бразильская, углерод	1	55,5	5,2	0,0	0,0	36,7	2,6	0,0	0,0
	2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	98,7	1,3	0,0
	3	55,4	4	0,0	0,0	38,7	2	0,0	0,0

При повышении температуры до 1000°С и увеличении продолжительности выдержки образцов до 180 минут в комплексной железомарганцевой руде и концентрате в атмосфере СО восстанавливается не только железо, но и фосфор, а в железомарганцевой руде – частично ещё и марганец до 2 ат.%. С повышением температуры и увеличением продолжительности выдержки образцов в атмосфере СО содержание фосфора в металлической фазе увеличивается. Результатом восстановления твердым углеродом является образование раствора в металлическом железе не только фосфора, но и марганца. В оксидной фазе бразильской руды после обжига обнаруживается индивидуальный монооксид марганца, а также марганец в составе силикатной фазы (рисунок 3.6, таблица 3.2).

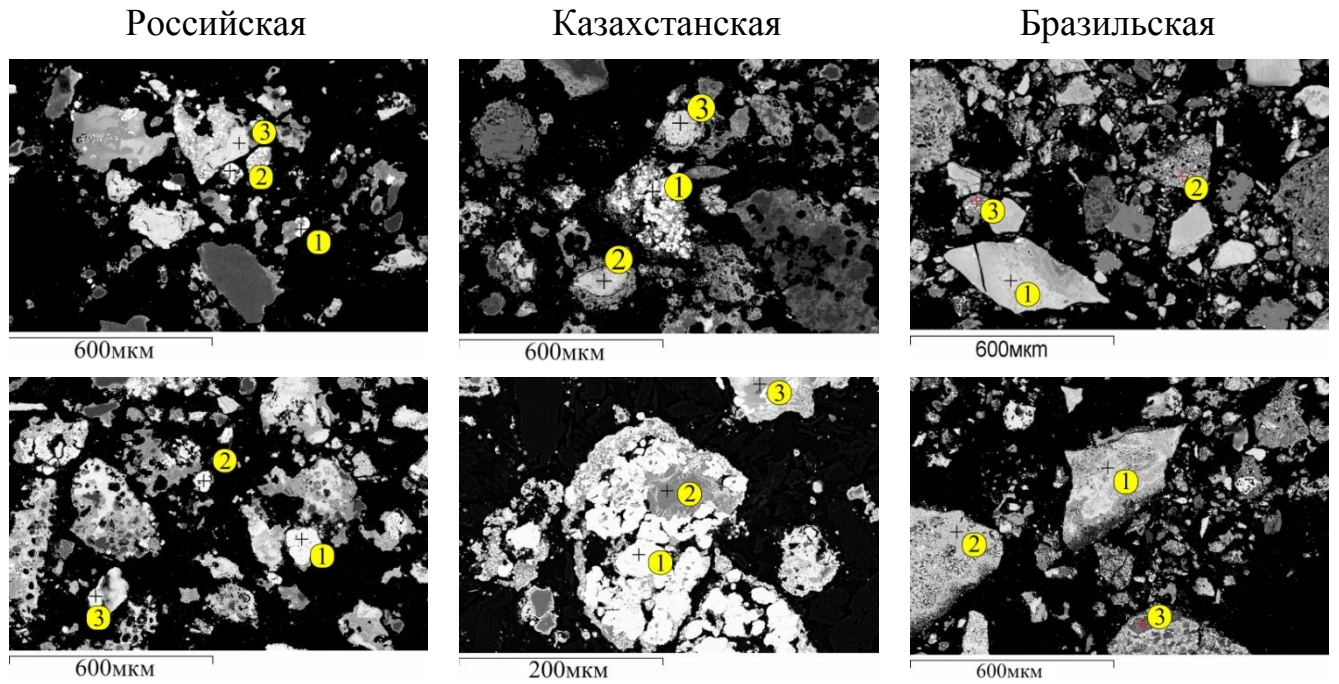


Рисунок 3.6 – Вид частиц руды после обжига при температуре 1000°С и продолжительности выдержки 180 мин. в атмосфере СО (верхний ряд) и в смеси с твердым углеродом (нижний ряд).

Таблица 3.2 – Содержание элементов после восстановления при температуре 1000°С и выдержке 180 минут, ат.%

Руда, восстановитель	Точка анализа	O	Na	Al	Si	P	K	Mn	Fe	Cu	Ba
Железомарганцевая, СО	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	98,8	0,5	0,0
	2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	2	97	0,2	0,0
	3	59,2	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	37,5	1,2	0,0	0,7
Железомарганцевая, углерод	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	8,7	90,3	0,7	0,0
	2	60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	37,3	1,2	0,0	1,5
	3	59,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	37	2,3	0,0	0,7
Концентрат, СО	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	99,9	0,0	0,0
	2	62,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34,6	3,3	0,0	0,0
	3	61,7	0,0	0,0	5,1	0,0	0,0	24,4	8,7	0,0	0,0

Продолжение - Таблица 3.2

Концентрат, углерод	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	99,8	0,0	0,0
	2	67	1,8	6,4	20,2	0,0	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	3	68,8	1,7	2,3	22,2	0,0	1,7	2,6	0,0	0,0	0,7
Бразильская, СО	1	59,6	0,0	4	0,4	0,5	0,0	32,8	2,7	0,0	0,0
	2	55,1	0,0	4,5	3,1	0,0	0,0	26,1	11,3	0,0	0,0
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	3	95,2	1,4	0,0
Бразильская, углерод	1	60,9	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	38,8	0,0	0,0	0,0
	2	59,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,3	1,2	0,0	0,0
	3	61	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0	18,2	17,6	0,0	0,0

По результатам экспериментов установлено, что температура и длительность выдержки оказывают существенное влияние на процесс восстановления металлов. Влияние длительности выдержки наиболее заметно проявляется на восстановлении фосфора. Полученные результаты позволяют также характеризовать бразильскую марганцевую руду, отличающуюся более высоким содержанием оксидов марганца, как более трудно восстанавливаемую. Установлено, что состав фаз в образцах, обожжённых при температуре 1000 °С с изотермической выдержкой 300 минут, аналогичен фазам, полученным при температуре 1000°С и выдержке 180 минут. При нагреве образцов до 1000 °С с увеличением продолжительности изотермической выдержки до 300 минут в металлическую часть в атмосфере СО переходят только Fe и P, а при контакте с твёрдым углеродом – Fe, P и Mn (рисунок 3.7).

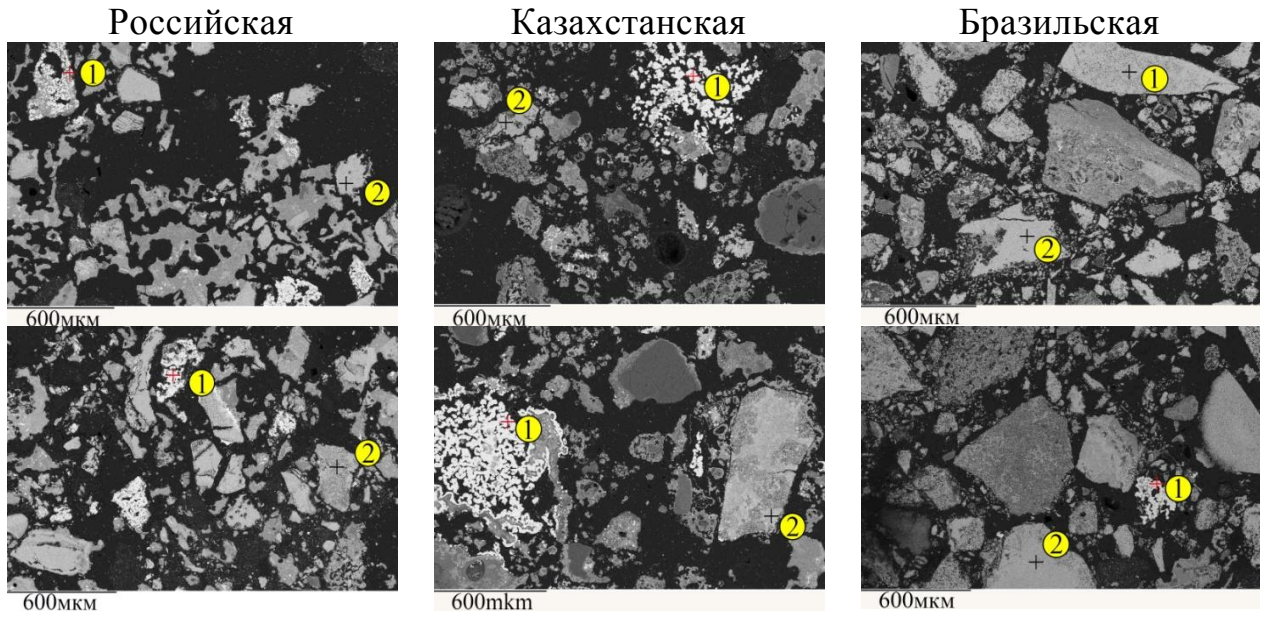


Рисунок 3.7 – Вид частиц руды после обжига при температуре 1000°C и продолжительности выдержки 300 мин. в атмосфере СО (верхний ряд) и в смеси с твердым углеродом (нижний ряд).

Таблица 3.3 – Содержание элементов после восстановительного обжига при температуре 1000°C и выдержке 300 минут, ат. %

Руда, Восстановитель	Точка анализа	O	Al	Si	P	Mn	Fe	Cu	Ba
Железомарганцевая, СО	1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	98,8	0,5	0,0
	2	59,2	1,4	0,0	0,0	37,5	1,2	0,0	0,7
Железомарганцевая, Углерод	1	0,0	0,0	0,0	0,3	8,7	90,3	0,7	0,0
	2	60	0,0	0,0	0,0	37,3	1,2	0,0	1,5
Концентрат, СО	1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	99,9	0,0	0,0
	2	62,1	0,0	0,0	0,0	34,6	3,3	0,0	0,0
Концентрат, Углерод	1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	99,8	0,0	0,0
	2	60	0,0	0,0	0,0	37,3	1,2	0,0	1,5
Бразильская, СО	1	59,6	4	0,4	0,5	32,8	2,7	0,0	0,0
	2	55,1	4,5	3,1	0,0	26,1	11,3	0,0	0,0
Бразильская, Углерод	1	60,9	0,0	0,0	0,3	38,8	0,0	0,0	0,0
	2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	98,8	0,9	0,0

Увеличение продолжительности выдержки образцов до 600 мин. усилило преобразование в нерудной составляющей и вызвало некоторое изменение в облике зёрен – в железомарганцевой руде и концентрате появились следы спекания, а в богатой по марганцу бразильской монаруде таких изменений нет (рисунок 3.8).

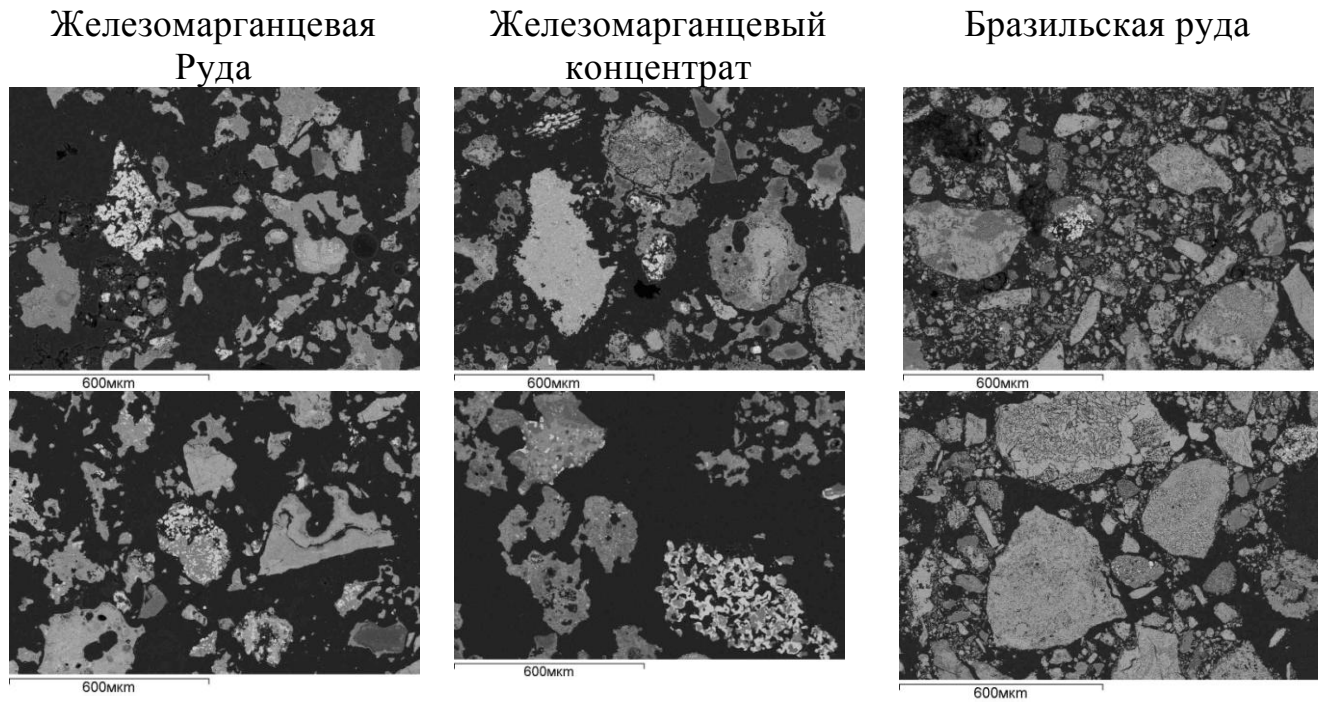


Рисунок 3.8 – Вид частиц руды после обжига при температуре 1000°С и выдержке 600 мин. в атмосфере СО (верхний ряд) и в смеси с твердым углеродом (нижний ряд).

В образцах бразильской руды металлическая железа даже при нагреве до 1000°С и изотермической выдержке 5 часов в атмосфере СО не обнаруживается. Лишь в одном зерне, в котором вместе присутствуют катионы Mn, Fe, Si, Al и K, обнаружено незначительное количество металлического железа (рисунок 3.9). По-видимому, в этом случае восстановление железа произошло из кристаллической решетки комплексных оксидов.

При этих же условиях, но с использованием в качестве восстановителя твердого углерода, наблюдается выделение металлического железа из железосодержащих минералов. Железная капля в этом образце окружена пустой породой, со-

стоящей в основном из оксидов Si, Ba, K, частично из оксидов Al, а также монооксидом марганца.

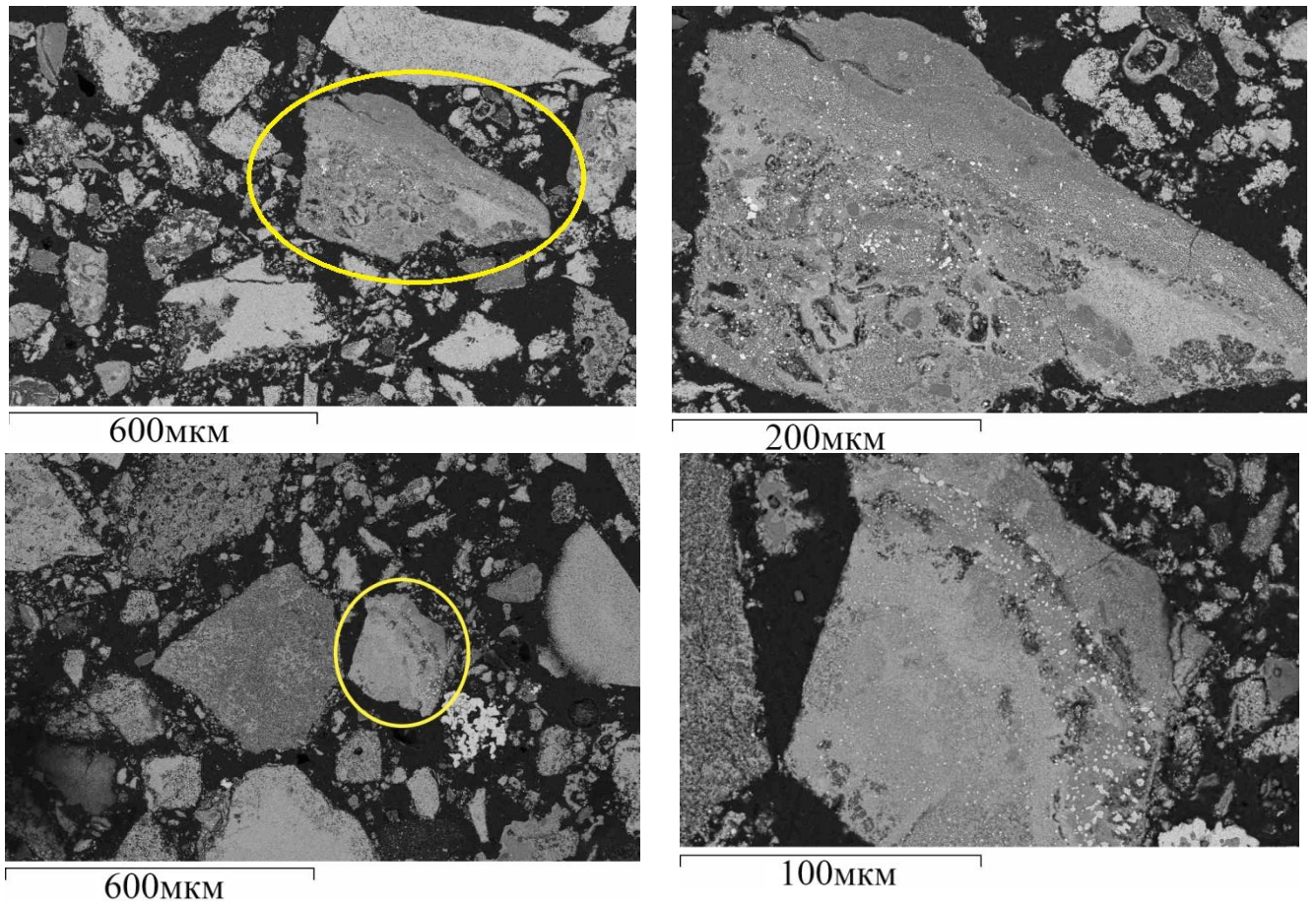


Рисунок 3.9 – Результаты восстановления в бразильской марганцевой руде при 1000 °С в течение 300 мин. в атмосфере CO (верхний ряд) и твёрдым углеродом (нижний ряд).

Образцы после восстановительного обжига в атмосфере CO при температуре 1000 °С с выдержкой 300 минут подвергли размолу и рентгеноструктурному фазовому анализу для определения фаз в восстановленном образце. Результаты расшифровки рентгенограммы образцов представлены на рисунке 3.10. По результатам рентгеноструктурного фазового анализа обнаруживается индивидуальный монооксид марганца MnO, а также в отличие от бразильской руды, в образцах железомарганцевых руд дополнительно появились тефроит Mn_2SiO_4 , железо α -Fe и фосфид железа Fe_3P .

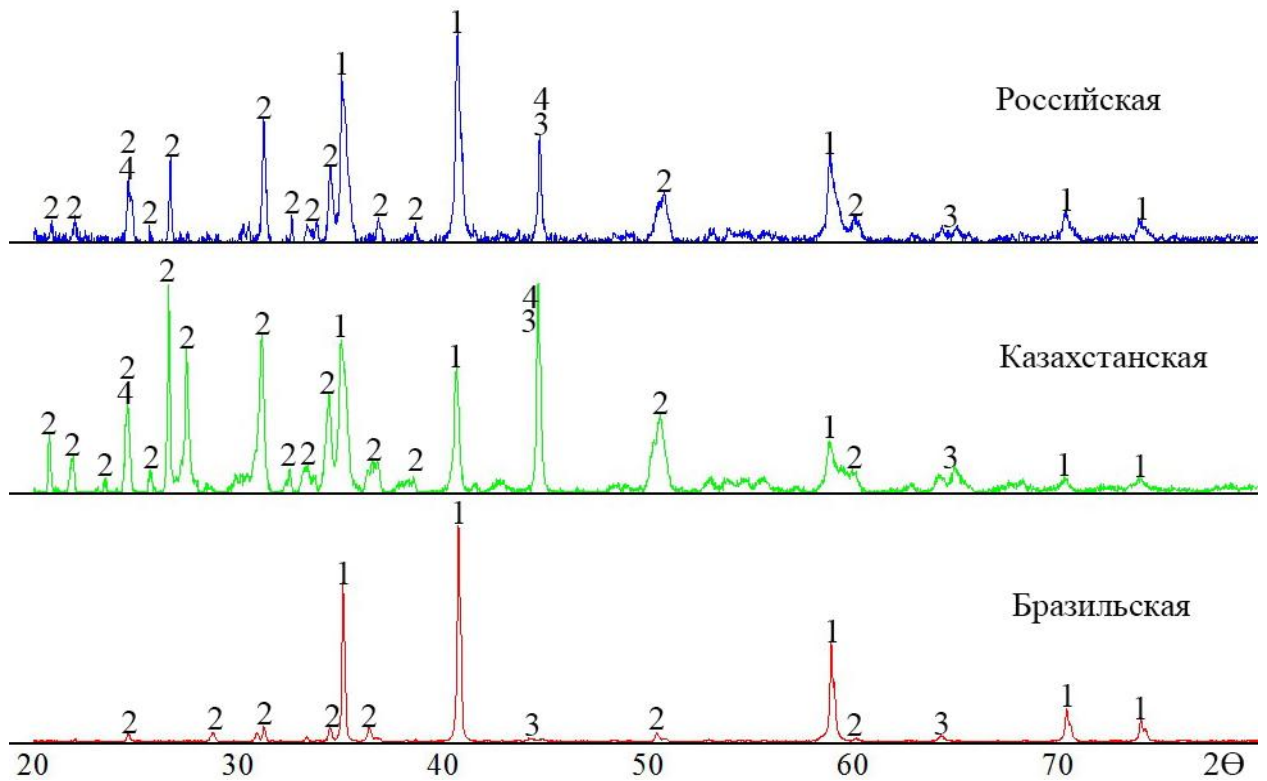


Рисунок 3.10 – Результаты рентгенофазового анализа образцов после восстановительного обжига в течение 300 мин. в атмосфере CO. Фазы: 1-MnO, 2-Mn₂SiO₄, 3-α-Fe, 4-Fe₃P.

На рисунке 3.11 представлены результаты количественного определения фаз по методу Ритвельда (обладает высокой точностью определения содержания фаз), присутствующих в железомарганцевой руде после восстановительного обжига при температуре 1000 °С. После восстановительного обжига в атмосфере CO с увеличением продолжительности выдержки содержание Mn₂SiO₄ уменьшается, а содержание MnO увеличивается. В результате увеличения количества восстановленного фосфора растет количество Fe₃P, а содержание железа уменьшается (рисунок 3.11, а).

После восстановительного обжига в контакте с твердым углеродом при этих же условиях увеличение продолжительности выдержки приводит к росту количества фазы Mn₂SiO₄, а количество фаз MnO и SiO₂ соответственно уменьшаются. Образование тефроита Mn₂SiO₄, по-видимому, затрудняет также восстановление марганца, поскольку при этом количество металлического сплава Fe_{0,95}Mn_{0,05} изменяется только на 2 % (рисунок 3.11, б).

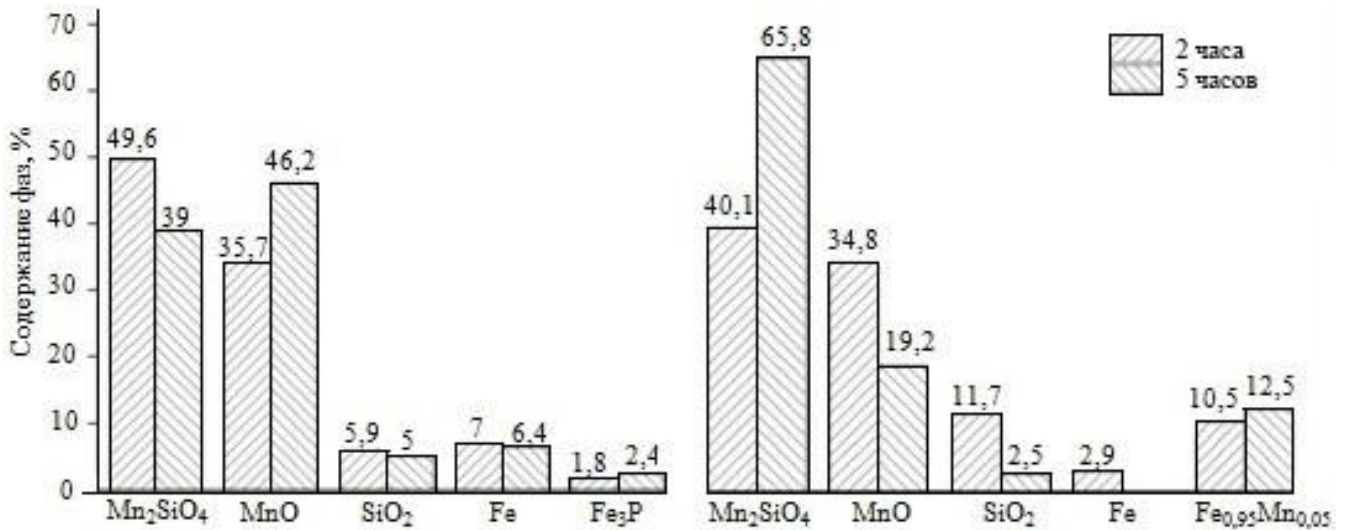


Рисунок 3.11 – Содержание фаз после восстановительного обжига при температуре 1000°C газообразным CO (а) или твердым углеродом (б).

Такой характер распределения железа и марганца между фазами подтверждается и картами распределения этих элементов в компонентах продуктов твёрдофазного восстановления (рисунок 3.12). Видно, что и при восстановлении в атмосфере CO и при восстановлении твердым углеродом практически всё железо находится в металлической фазе, а марганец сосредоточен вне металлических частиц. Но после восстановления твёрдым углеродом на картах выявляется присутствие марганца и в некоторых металлических частицах. Распределение фосфора на картах выглядит равномерным и не выявляет каких-либо характерных особенностей, что, по-видимому, обусловлено его малой концентрацией.

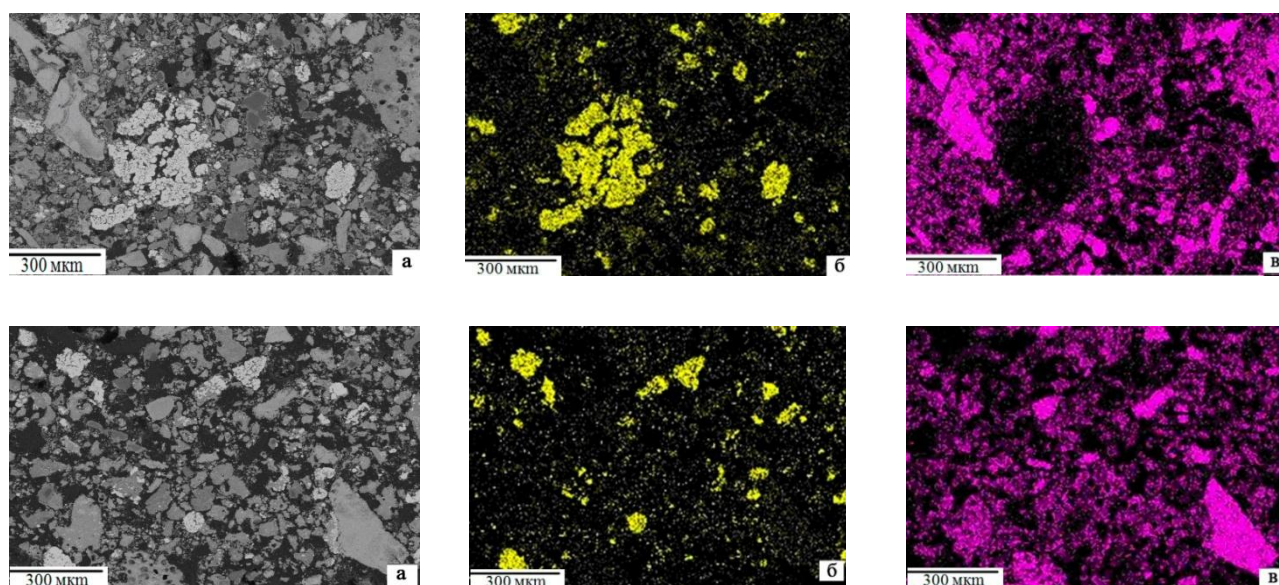


Рисунок 3.12 – Карта распределения элементов после восстановления в атмосфере CO (верхний ряд) и в контакте с твёрдым углеродом (нижний ряд) при 1000°C в течении 300 мин: а - электронное изображение; б и в - распределение Fe и Mn.

3.4. Результаты твердофазного восстановления марганецсодержащих руд твёрдым углеродом или CO при температуре 1200 – 1400°C

Марганцевая руда из Бразилии является богатой по содержанию марганца при незначительном содержании оксидов железа и легкоплавких силикатных фаз. С целью определения потерь марганца с металлом при высоких значениях температуры в результате восстановления монооксидом углерода провели исследование по восстановлению элементов бразильской руды в восстановительной атмосфере CO с выдержкой 2 часа при более высоких температурах – в интервале 1200–1400°C

Вид восстановленных образцов представлен на рисунке 3.13, а их состав – в таблице 3.4. Согласно результатам экспериментов с увеличением температуры наблюдается увеличение содержания марганца в металлической фазе. Таким образом, повышение температуры восстановления выше 1000 °C приведёт к потерям марганца с металлом даже при восстановлении монооксидом углерода.

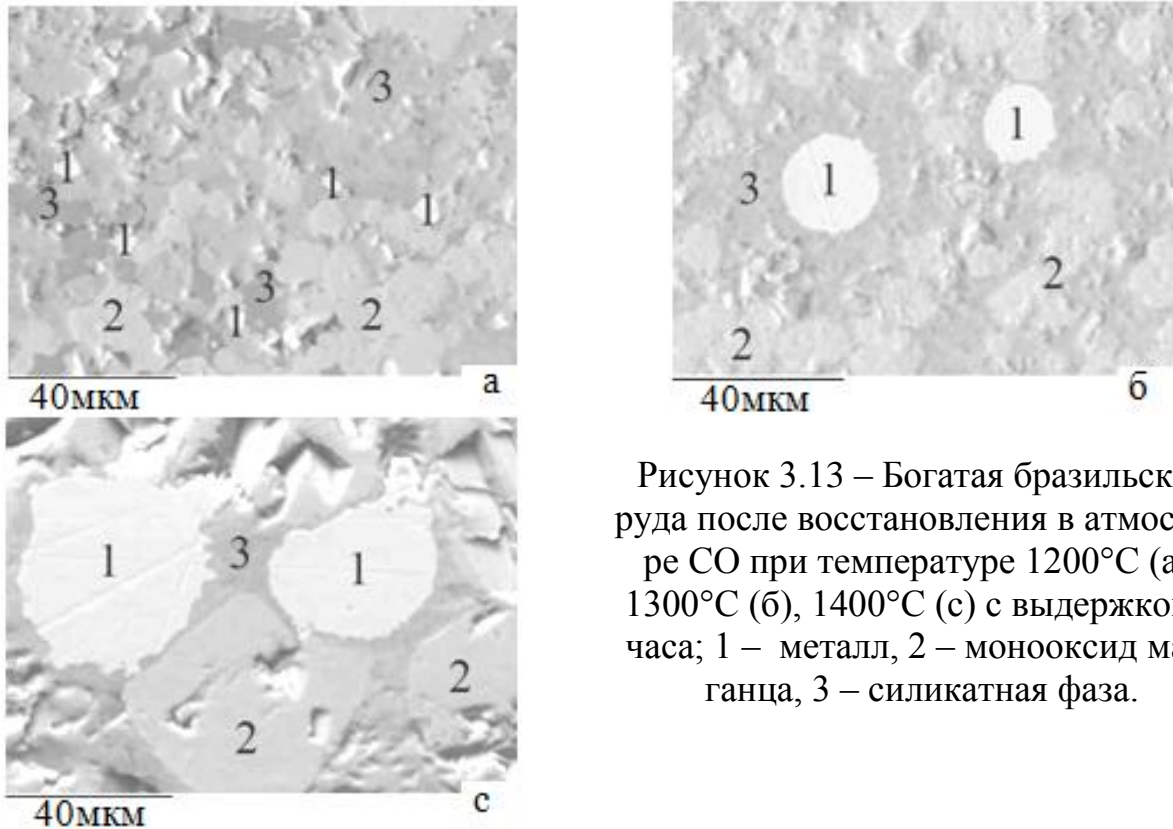


Рисунок 3.13 – Богатая бразильская руда после восстановления в атмосфере CO при температуре 1200°C (а), 1300°C (б), 1400°C (с) с выдержкой 2 часа; 1 – металл, 2 – монооксид марганца, 3 – силикатная фаза.

Таблица 3.4 – Содержание элементов после усреднение состава металлических фаз в образцах, ат.%

Температура, выдержка	Mn	Fe	Ni	Cu
1200, 2 часа	3,5	91,8	2,5	2,2
1300, 2 часа	4,5	92,9	1,4	1,2
1400, 2 часа	6,6	90,8	1,1	1,5

Для экспериментов по исследованию поведения в богатой марганцевой руде примесных металлов использовали также и карбонатные марганцевые руды Казахстана (месторождения Бакай), отличающиеся высоким содержанием ведущего элемента. В этой руде марганец находится в соединениях с кислородом в виде пиролюзита и браунита, а также с кальцием в виде карбонатов родохрозита, мanganокальцита; присутствуют также оксиды кремния и бария. Незначительное содержание в этой руде легкоплавких силикатных фаз позволяет провести исследование при более высоких температурах и сравнить полученные результаты с бразильской рудой.

После восстановительной выдержки при температуре 1300 °С с изотермической выдержкой 60 минут обнаружены металлические и оксидные образования сферической формы с высоким содержанием марганца (рисунок 3.14). Из полученных данных таблице 3.5 следует, что на начальной стадии восстановления металлические частицы в заметных количествах содержат рассеянные в исходной руде мышьяк, фосфор, медь, кобальт, вольфрам, железо (рисунок 3.14, а). В прилегающей к ним оксидной фазе эти элементы либо вообще отсутствуют или обнаруживаются в заметно меньшем количестве.

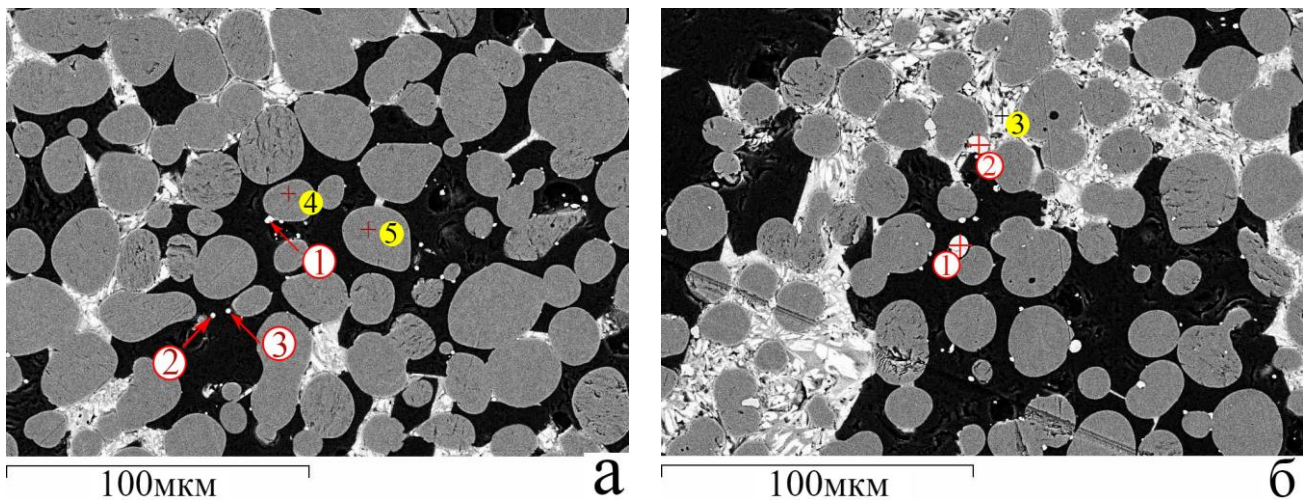


Рисунок 3.14 – Изменение состава металлических и оксидных частиц на начальной стадии восстановления (а) и в процессе роста (б).

Таблица 3.5 – Химический состав фаз в точках анализа, ат % в богатой марганцевой руде Казахстана (месторождения Бакай)

	O	Mg	Si	P	Mn	Fe	Ba	Co	Ni	Cu	As	W
1a	0,0	0,0	0,0	4,1	62,5	12,2	0,0	5,1	7,4	2,9	2,9	2,9
2a	0,0	0,0	0,0	0,0	61,7	12,6	0,0	10,5	7,7	1,5	6,1	0,0
3a	0,0	0,0	0,0	4,6	57,8	11,4	0,0	6,5	11,2	4,7	2,0	1,8
4a	50,4	1,5	0,0	0,0	48,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5a	50,2	1,4	0,0	0,0	48,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1б	0,0	0,0	0,0	0,7	75,7	23,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
2б	0,0	0,0	0,0	0,0	75,9	24,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3б	56,5	2,7	17,0	0,0	14,1	0,0	9,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

С увеличением продолжительности выдержки в более крупных частицах таких элементов как мышьяк, фосфор, медь, кобальт, вольфрам становится существенно меньше (рисунок 3.15, таблица 3.6). Следует отметить, что, несмотря на разные условия проведения экспериментов рисунок 3.14 и 3.15 (продолжительность выдержки), получены практически одинаковые результаты в последовательности и характере образования различных фаз. Разница наблюдается только количественная, проявляющаяся в глубине проникновения восстановительных преобразований в кусок руды. Судя по содержанию марганца высшие оксиды марганца восстанавливаются до монооксида MnO , который присутствует в виде округлых зёрен. Другие оксиды марганца после обжига не обнаруживаются.

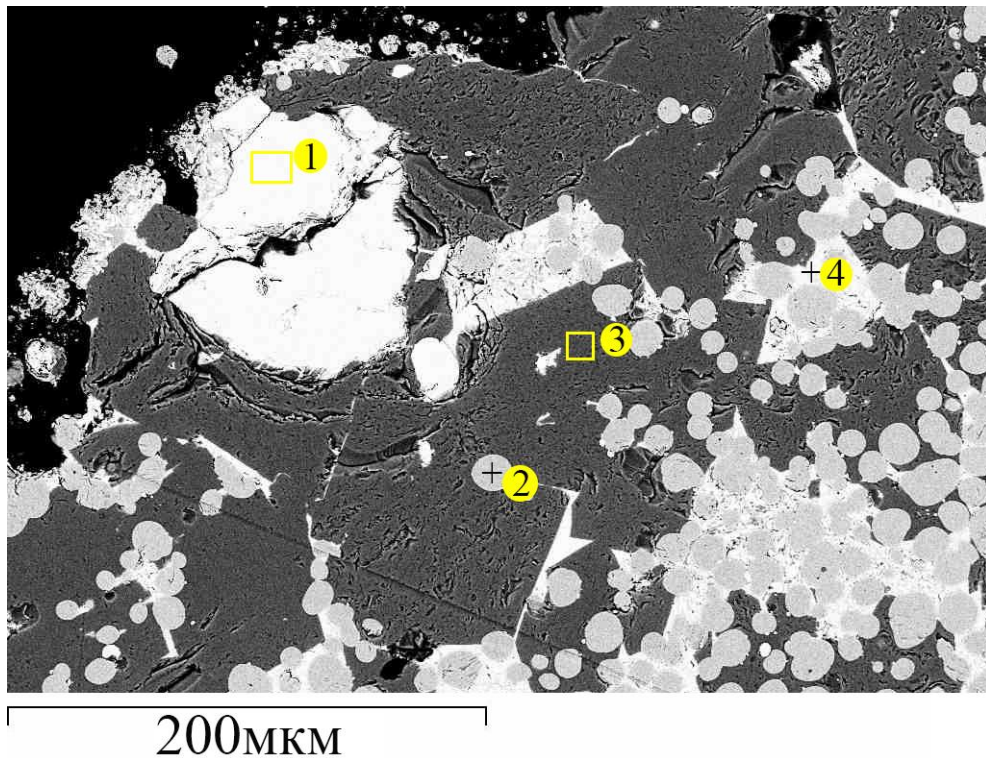


Рисунок 3.15 – Изменение состава металлических и оксидных частиц, конечная стадия восстановления.

Полученные результаты показывают, что из бразильских марганцевых руд и карбонатных руд Бакайского месторождения, отличающихся от легкоплавких железомарганцевых руд более высоким содержанием оксидов марганца, оксиды марганца восстанавливаются труднее. Это следует из результатов экспериментов,

поскольку даже использование твердого углерода при относительно высоких температурах приводит к формированию оксидной фазы с высоким содержанием марганца. Это показывает сложность твердофазного восстановления для богатых по содержанию марганца руд. В этом случае, как известно [70], основная часть марганца восстанавливается из жидкого шлака при высоких температурах во время плавления в доменных или электродуговых печах.

Таблица 3.6 – Химический состав фаз в точках анализа, ат % в богатой марганцевой руде Казахстана (месторождения Бакай)

Точки анализа	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Ba
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	87,2	12,8	0,0
2	51,8	1,4	0,0	0,4	0,5	45,9	0,0	0,0
3	58,7	1,7	0,0	14,1	8,3	17,2	0,0	0,0
4	57,7	0,0	6,4	13,8	1,9	11,3	0,0	8,9

Эксперименты при этой же (1300 °С) температуре с железомарганцевой рудой показали, что руда расплавляется, а металл выделяется в отдельную фазу (рисунок 3.16, б, точки 1-2-3; таблица 3.7). Из этих результатов, следует также, что высокое содержание оксида кремния в руде «тормозит» процесс восстановления марганца (рисунок 3.16, а, точка 1, таблица 3.7) – из комплексного оксида марганца и кремния марганец восстанавливается плохо (рисунок 3.16, а, точка 2-3, таблица 3.7). Эти эксперименты подтверждают также известное [83] положение о том, что при производстве марганца шлакообразование предшествует восстановлению, а поэтому марганец восстанавливается преимущественно из шлака.

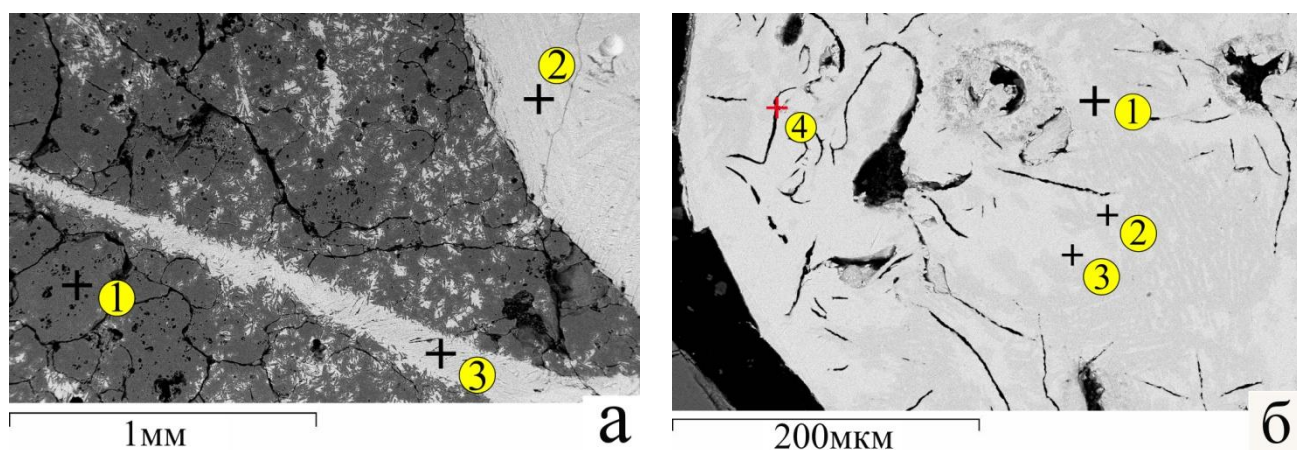


Рисунок 3.16 – Вид металлических и оксидных частиц после восстановительного обжига в смеси с твёрдым углеродом при температуре 1300°C, выдержка 1 час: а – шлак, б – металл.

Таблица 3.7 – Содержание элементов после восстановления, ат.% в железомарганцевой руде

Точки анализа	C	O	Al	Si	Ca	Mn	Fe
1a	0,0	66,4	0,0	33,1	0,0	0,5	0,0
2a	0,0	42	0,5	18,9	0,2	38,7	0,0
3a	0,0	44	0,5	23,1	0,2	32,1	0,0
1б	16	0,0	0,0	0,8	0,0	8,2	74,6
2б	10	0,0	0,0	0,8	0,0	6,7	82,2
3б	13	0,0	0,0	0,8	0,0	5,8	80,3
4б	92	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	7,2

3.5. Обсуждение результатов

В научной и учебной литературе в качестве механизма восстановления металлов до сих пор рассматривается преимущественно адсорбционно-диффузионный механизм, согласно которому молекулы оксидов, находящиеся на поверхности рудных тел, взаимодействуют с молекулами газовых или атомами твёрдых восстановителей с образованием атомов металла и молекул оксидов восстановителя, например по реакции $MeO + C = Me + CO$. Однако, как уже упоми-

налось, отдельные атомы и молекулы могут существовать только в газовой фазе. Ни в оксидах руды, ни в твёрдых восстановителях и металлах нет ни молекул, ни атомов, поскольку твёрдые тела образованы электромагнитным взаимодействием заряженных частиц – анионов и катионов в оксидах, катионов и в той или иной степени обобществлённых валентных электронов в твёрдых восстановителях и металлах. И хотя отсутствие отдельных атомов и молекул в твердых телах известно давно, даже в новейших публикациях о механизме восстановления используются атомно-молекулярные представления [84-86].

Наиболее адекватно процесс восстановления и преобразования оксидной кристаллической решетки в металлическую описывает электрон-вакансионная теория восстановления, разработанная на кафедре пирометаллургических и литейных технологии Южно-Уральского государственного университета и подробно изложенная в относительно недавно изданном учебнике [87].

Согласно этой теории восстановление заключается в обмене электронами между восстановителем и окислителем, то есть между восстановителем и оксидами руды. В учебнике теоретически обосновано и подтверждено многочисленными экспериментами, что в отличие от распространённого представления обмен электронами между восстановителем и катионами металлов в руде возможен даже без прямого контакта реагентов, без плавления руды и не требует полного удаления кислорода из руды. Восстановление металлов в оксидах происходит достаточно быстро внутри рудных образцов даже в окружении анионов кислорода благодаря перемещению электронов и анионных вакансий внутри оксида. В результате этого процесса образуются металлизированные материалы, содержащие восстановленный металл и оксиды невосстанавливаемых в условиях экспериментов металлов.

В основе этой электрохимической по смыслу теории процессов восстановления лежат давно известные, но не учитываемые ранее факты [88-95]:

1. В твердом и жидком металле нет атомов, есть катионы и «свободные» электроны (электроны проводимости).
2. В твердых и расплавленных оксидах нет отдельных молекул. Каждый катион в кристаллической решетке любого оксида связан с несколькими анионами ки-

слорода, а каждый анион – с несколькими катионами, часто даже разных металлов. Для оксидного тела, образованного многими кристаллами оксидов разных металлов, общим является плотнейшая упаковка анионов кислорода, которая является общей для всего оксидного тела. Различие между отдельными кристаллами заключается в разной упаковке разных катионов в порах плотнейшей упаковки анионов. Поэтому восстановитель всегда взаимодействует не с молекулами тех или иных оксидов, а с ионами кислорода общей анионной подрешетки всех оксидов.

3. В любой системе всегда соблюдается равенство элементарных частиц – носителей разных электрических зарядов, то есть в оксиде в целом и в любой его части при любых превращениях число электронов равно числу протонов.

Отсюда следует, что:

1. при восстановлении восстановитель реагирует не с молекулами оксида, а с анионами кислорода, в результате чего образуются заряженные «свободными» электронами анионные вакансии, при слиянии которых появляются не атомы, а катионы металла с обобществлёнными электронами металлической связи;
2. процесс образования и рассеивания восстановительных анионных вакансий с «освободившимися» от ионной связи электронами происходит существенно быстрее, чем диффузия анионов. Это приводит к образованию металлических фаз не только на поверхности оксида, но и в его объеме на значительном удалении от поверхности. Поэтому при восстановлении металлов из богатых моноруд металлическая фаза образуется обычно на поверхности руды, а при восстановлении в комплексных и бедных рудах в объёме оксидной фазы;
3. если оксидная фаза содержит катионы с разным сродством к кислороду, то электроны вакансий взаимодействуют в первую очередь с катионами, обладающими более высоким сродством к электронам. Вследствие этого движение вакансий внутри оксида может приводить к «буксировке» катионов примесных металлов с высоким сродством к электронам на некоторое расстояние в решетке оксида;

4. образование металлической фазы в объеме оксида происходит без подвода к месту его выделения восстановителя и отвода от этого места продуктов реакции. Таким образом, восстановление металлов может происходить внутри комплексных руд с образованием металло-оксидных композитов, содержащих восстановленный металл и оксиды других компонентов руды.

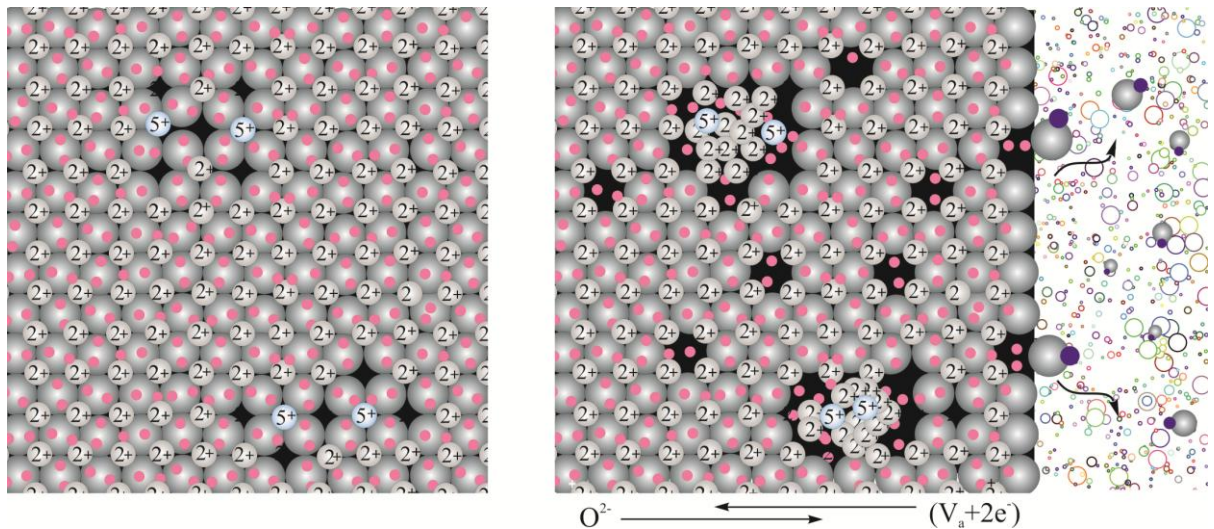


Рисунок 3.17 – Схема выделения металлической фазы в процессе восстановления металлов из решетки железомарганцевых руд: (слева) пятизарядные катионы фосфора в оксиде на основе двухзарядных катионов (Ca, Mg, Fe), катионы фосфора в восстановленном железе (справа).

В железомарганцевых рудах катионы восстанавливаемого металла (железа) находятся в плотнейшей анионной упаковке комплексных оксидов (рисунок 3.17). Катионы железа отделены от восстановителя анионами кислорода, связанными также в оксиды невосстанавливаемыми в условиях эксперимента катионами кремния, алюминия, кальция и марганца. Поэтому прямой контакт между атомами или молекулами восстановителя и «молекулами» восстанавливаемого металла в принципе невозможен. Взаимодействие восстановителя происходит не с молекулами оксида железа, а с анионами кислорода в кристаллической решетке комплексного оксида по реакциям $C + O^{2-} = CO_{\Gamma} + V_a + 2e$ или $CO + O^{2-} = CO_2 + V_a + 2e$. После удаления кислорода из решетки оксида на месте удалившегося

аниона образуется анионная вакансия и остаются два "лишних" электрона $Me + C = Me^0 + CO$ (рисунок 3.18).

Образования металлической фазы можно описать совокупностью последовательно протекающих реакций:

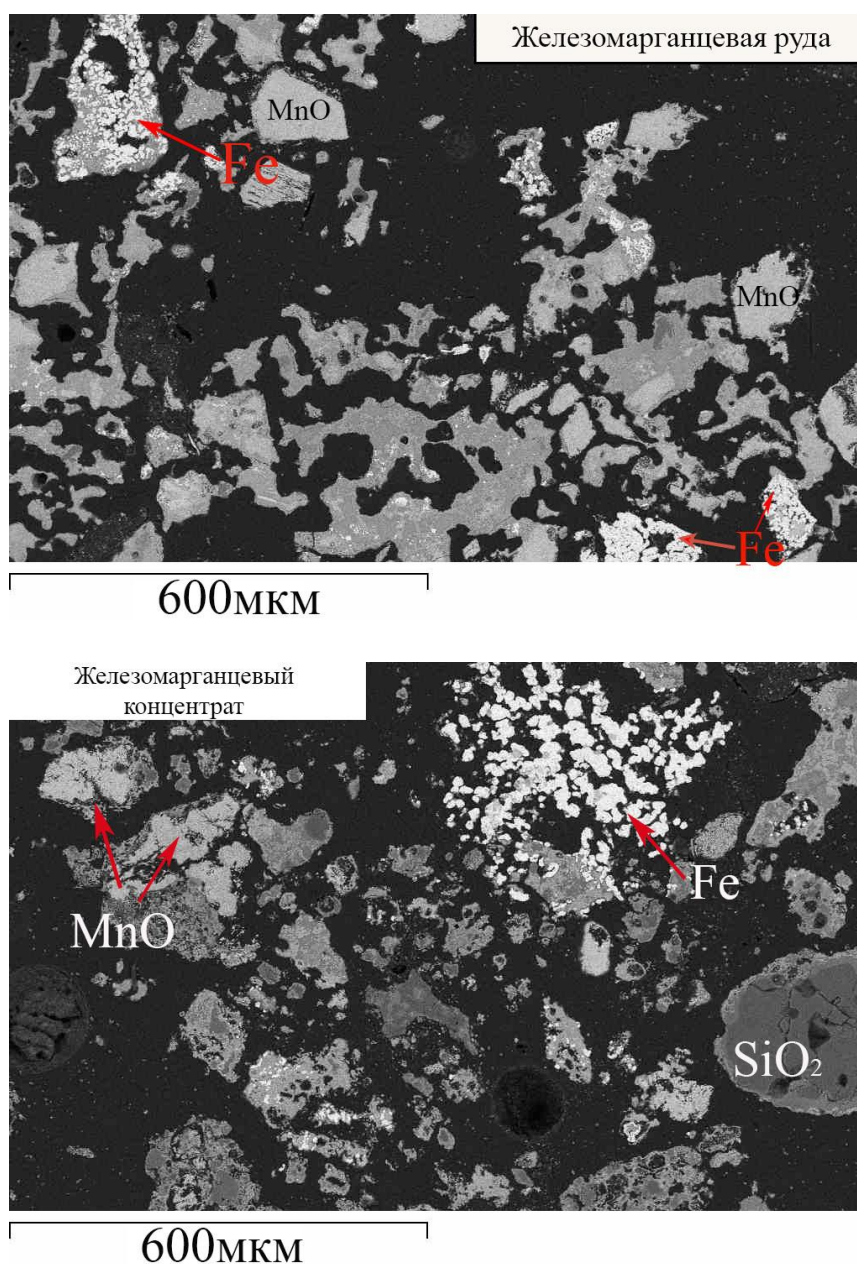
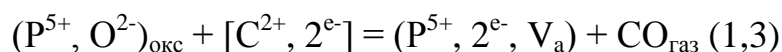
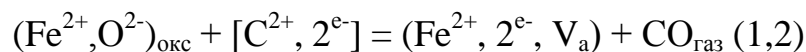
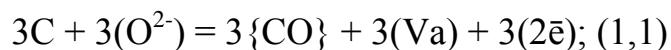


Рисунок 3.18 – Выделения фаз в зернах железомарганцевой руды и концентрата при температуре 1000°C в течение 300 мин.

3.6. Заключение по главе 3

Согласно электрон-вакансионной теории, разрабатываемой на кафедре пирометаллургических и литейных технологии ЮУрГУ, восстановление металлов происходит путём обмена электронами между восстановителем и катионами металлов на поверхности оксида. Электроны от восстановителя поступают в оксид и распространяются в объеме оксида, что приводит к восстановлению металла и образованию металлической фазы не только в месте контакта, но и внутри оксида на значительном удалении от поверхности и в окружении ионов кислорода. Однако применительно к восстановлению железа и фосфора в железомарганцевых рудах этот процесс еще не был описан и экспериментально подтверждён. Железомарганцевые руды содержат значительное количество силикатных фаз, которые, как было показано ранее [90-95], служат хорошими проводниками электронов и обеспечивают быстрое распространение восстановительного процесса.

Проведенное нами исследования показывает, что при восстановлении металлов железомарганцевых руд обмен электронами между восстановителем и катионами металлов в оксидах может происходить без плавления руды и полного удаления кислорода из нее. Электроны от восстановителя поступают в оксид и распространяются в объеме оксида, что позволяет восстановлению металла и выделению металлической фазы происходить не только в месте контакта с восстановителем, но и внутри оксида на значительном удалении от поверхности и в окружении ионов кислорода.

В то же время, в богатых по марганцу бразильских и карбонатных рудах Бакайского месторождения отсутствие хорошо проводящих фаз в виде силикатных прослоек отражается на механизме распространения восстановительного процесса по объему. Это существенно влияет на показатели селективного восстановления металлов и подтверждает выводы о том, что селективно восстановить катионы металлов из бедных руд легче, поскольку в процессах твердофазного восстановления важную роль играют силикатные фазы «пустой» породы [96-98].

Результаты наших экспериментов по твердофазному восстановлению показали, что возможно производить твердофазное селективное восстановление железа в железомарганцевых рудах при относительно низкой температуре (ниже температуры плавления). После восстановительного обжига при температуре 900°C и выдержке 90 минут в рудах обнаруживаются выделения металлического железа. При этом восстановление монооксидом углерода в железомарганцевых рудах приводит к переходу в металлическую фазу только железа.

Повышение температуры до 1000°C приводит к восстановлению в атмосфере СО не только железа, но и фосфора. Увеличение продолжительности выдержки до 180...300 минут в восстановительной атмосфере СО ведёт к повышению содержания фосфора в металлической фазе. В контакте с твердым углеродом при этой температуре в металлическую часть переходят не только железо и фосфор, но и частично марганец, причём с увеличением продолжительности выдержки увеличивается и количество восстановленного марганца.

В связи с этим использование при твердофазном восстановлении в качестве восстановителя монооксида углерода является более эффективным в сравнении с твердым углеродом, поскольку способствует сохранению марганца в оксидной фазе и получению более богатого марганцем шлака. При этом в оксидной фазе после восстановительного обжига во всех образцах обнаруживается индивидуальный монооксид марганца, а также марганец в составе силикатной фазы.

На основе полученных результатов можно заключить:

1. Железомарганцевые руды являются более легковосстановимыми по сравнению с богатой марганцевой монарудой, поскольку железо и фосфор в этих рудах восстанавливаются относительно слабым восстановителем (монооксидом углерода) при сравнительно низкой температуре.
2. В легкоплавких железомарганцевых рудах можно производить твердофазное восстановление железа и фосфора монооксидом углерода при температуре порядка 900 °С, сохраняя марганец в оксидной фазе.

3. В атмосфере монооксида углерода повышение температуры и увеличение продолжительности восстановительного обжига приводит к более полному переходу фосфора из оксидной фазы в металлическую.
4. С повышением температуры выше 1000 °С в атмосфере монооксида углерода в металлической фазе увеличивается содержание марганца.
5. Использование в качестве восстановителя твердого углерода при твёрдо-фазном селективном восстановлении железа и фосфора приводит к переходу в металлическую часть не только железа и фосфора, но и значительного количества марганца даже при температуре 900-1000 °С.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОФОСФОРИСТЫХ ВЫСОКОМАРГАНЦЕВЫХ ШЛАКОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РУД

Цель исследований, связанных с разделением продуктов после твердофазной металлизации железомарганцевых руд и концентратов, заключается в определении условий, при которых возможно разделить металлическую и оксидную фазу без дополнительных потерь марганца с металлом. Решение этой задачи способствует максимальному извлечению железа и фосфора в металлическую часть, а также сохранению марганца в оксидной фазе, достижению максимальной концентрации этих элементов в соответствующих продуктах. Для этого необходимо определить рациональные условия пирометаллургического разделения.

4.1. Механическое разделение продуктов твёрдофазного восстановления

Металлизированный материал, полученный в результате восстановительного обжига в атмосфере CO, использовали в экспериментах по определению возможности механического отделения восстановленных железа и фосфора от оксидов марганца. Для этого восстановленные образцы железомарганцевой руды измельчали и проводили магнитную сепарацию порошкообразного материала в постоянном магнитном поле. В результате магнитной сепарации материал разделяется на магнитную и немагнитную части. Из полученных магнитных и немагнитных образцов изготовили аншлифы, которые исследовали под электронным микроскопом с получением изображений в обратно рассеянных электронах и в характеристическом излучении преобладающих элементов.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 4.1. Видно, что немагнитная часть состоит в основном из оксидов марганца, кремния и оксидов других не восстановленных в условиях эксперимента металлов, а в магнитную часть переходят восстановленные железо с фосфором и часть оксидов марганца с небольшими количеством оксидов кремния и алюминия.

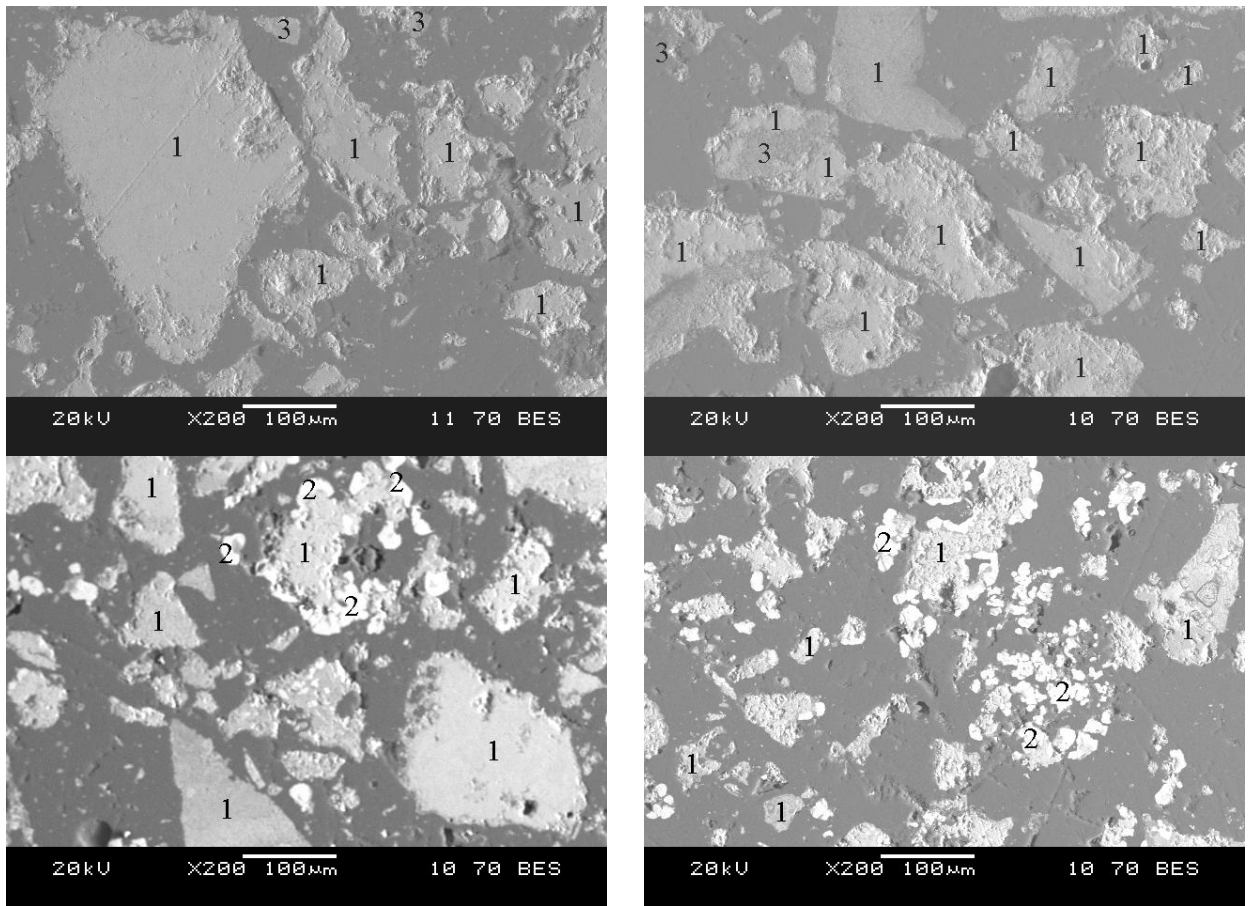


Рисунок 4.1 – Разделения продуктов твёрдофазного восстановления в постоянном магнитном поле: немагнитная часть (верхний ряд), магнитная часть (нижний ряд). 1- монооксид марганца, 2- металл, 3-силикатная фаза.

На рисунке 4.2 и в таблице 4.1 представлены вид и химический состав металлических частиц и оксидной фазы в магнитной части материала после восстановительного обжига в атмосфере СО при температуре 1000 °С и выдержке 5 часов. Видно, что в составе металлических частиц после магнитной сепарации присутствуют железо, медь и фосфор, а оксидная фаза состоит в основном из оксидов марганца с небольшим количеством оксидов кремния, бария и алюминия (таблица 4.1).

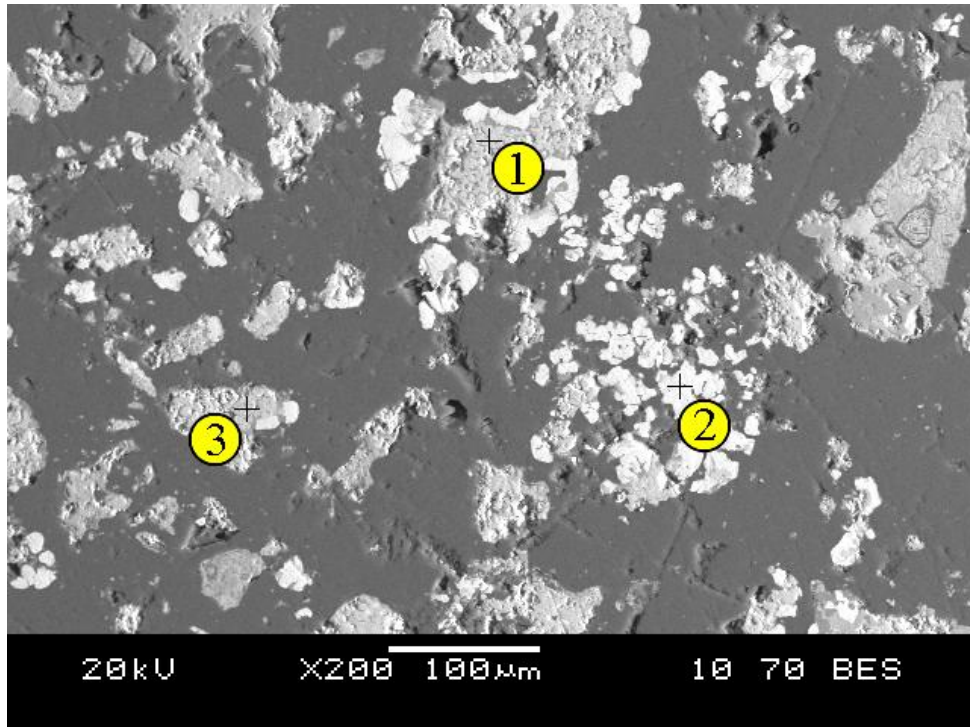


Рисунок 4.2 – Вид магнитных частиц железомарганцевой руды после восстановительного обжига в атмосфере CO при температуре 1000°C и выдержке 5 часов.

Таблица 4.1 – Содержание элементов после восстановления, ат. %

Точка анализа	O	Al	Si	P	Mn	Fe	Cu	Ba
1	59,2	1,4	0,0	0,0	37,5	1,2	0,0	0,7
2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	98,8	0,7	0,0
3	56	0,0	1,2	0,0	40,6	2,2	0,0	0,0

Таким образом, попытка разделения металлической и оксидной фаз, образовавшихся в железомарганцевой руде и в концентрате, путём измельчения и магнитной сепарации продуктов обжига оказалось неэффективной, поскольку вместе с восстановленным металлом магнитным полем извлекается и большое количество оксидов марганца. Это свидетельствует о неэффективности механического разделения в магнитных полях, поскольку разделить металлическую и оксидную фазы в продуктах восстановления без потери оксидов марганца с металлом не удастся. Разделить смесь металлических и оксидных фаз можно, по-видимому,

лишь плавлением, но для этого необходимо определить рациональные условия пирометаллургического разделения.

4.2. Жидкофазное разделение продуктов твердофазного восстановления

Для жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления в рабочее пространство печи сопротивления устанавливали два корундовых тигля с образцами железомарганцевой рудой Селезеньского месторождения восстановленной предварительно монооксидом СО или твердым углеродом. Во втором случае после восстановительного обжига углерод отделяли с помощью рассева. Печь нагревали до температуры 1600 °С и выдерживали примерно 5 минут. После этого печь выключали и охлаждали образцы вместе с печью до комнатной температуры. Полученные результаты показали, что образцы железомарганцевой рудой Селезеньского месторождения восстановленные монооксидом СО не разделяются на металл и шлак, в тигле образовалась вязкая шлаковая масса, в которой после охлаждения обнаруживаются корольки металла, содержащие железа, медь и фосфор, и оксиды не восстановленных марганца, кремния и алюминия.

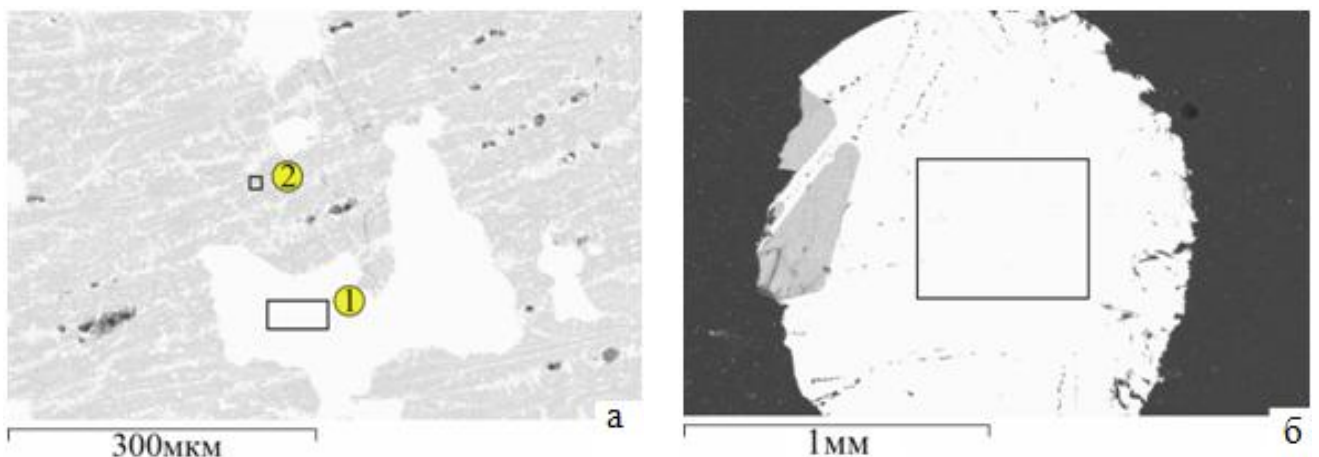


Рисунок 4.3 – Шлак и металл после плавления восстановленного при температуре 1000°С в атмосфере СО в течение 300 мин образца (а) и полученный металл после разделительной плавки восстановленного образца твёрдым углеродом (б)

Преобладающим оксидом шлака являются оксиды марганца. Восстановленные твердым углеродом образцы удаётся плавлением успешно разделить на металлическую и шлаковую фазы (рисунок 4,3). Металл содержит железо, медь и фосфор, однако при этом в полученном образце металла высокое (11,5 ат %) содержания марганца (рисунок 4,3 б).

Таблица 4.2 – Содержание элементов образцах после разделительной плавки

Точка анализа, ат%	O	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Cu
Площадь 1а	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	97.4	2.5
Площадь 2а	65	1.6	13.2	0.0	0.9	18.9	0.3	0.0
Площадь б	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	11.5	86.8	1

После неудачной попытки жидкофазного разделения предварительно восстановленных СО образцов железомарганцевых руд Селезеньского месторождения при температуре 1000 °С и изотермической выдержке 300 минут провели эксперименты по разделению при температуре 1650 °С, для этого печь нагревали и загружали образец в разогретую печь уже в графитовом тигле. Расплав перемешивали, выдерживали 3 минуты и выливали на металлическую плиту. После затвердевания металл легко отделялся от шлака. По такой методике возможно разделение предварительно восстановленных монооксидом образцов железомарганцевых руд Селезеньского месторождения.

Результаты жидкофазного разделения фосфорсодержащего железа и оксидов марганца в железомарганцевых рудах Селезеньского месторождения, восстановленных монооксидом углерода при температуре 1000°С и изотермической выдержке 300 минут, после плавления в графитовом тигле представлены в рисунке 4.4, химический состав металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения приведен в таблице 4.3. Из приведенных результатов следует, что в процессе разделения продуктов восстановительного обжига руды месторождения Селезень получили шлак с высоким содержанием марганца и металл, легированный фосфором (рисунок 4.4, таблица 4.3).

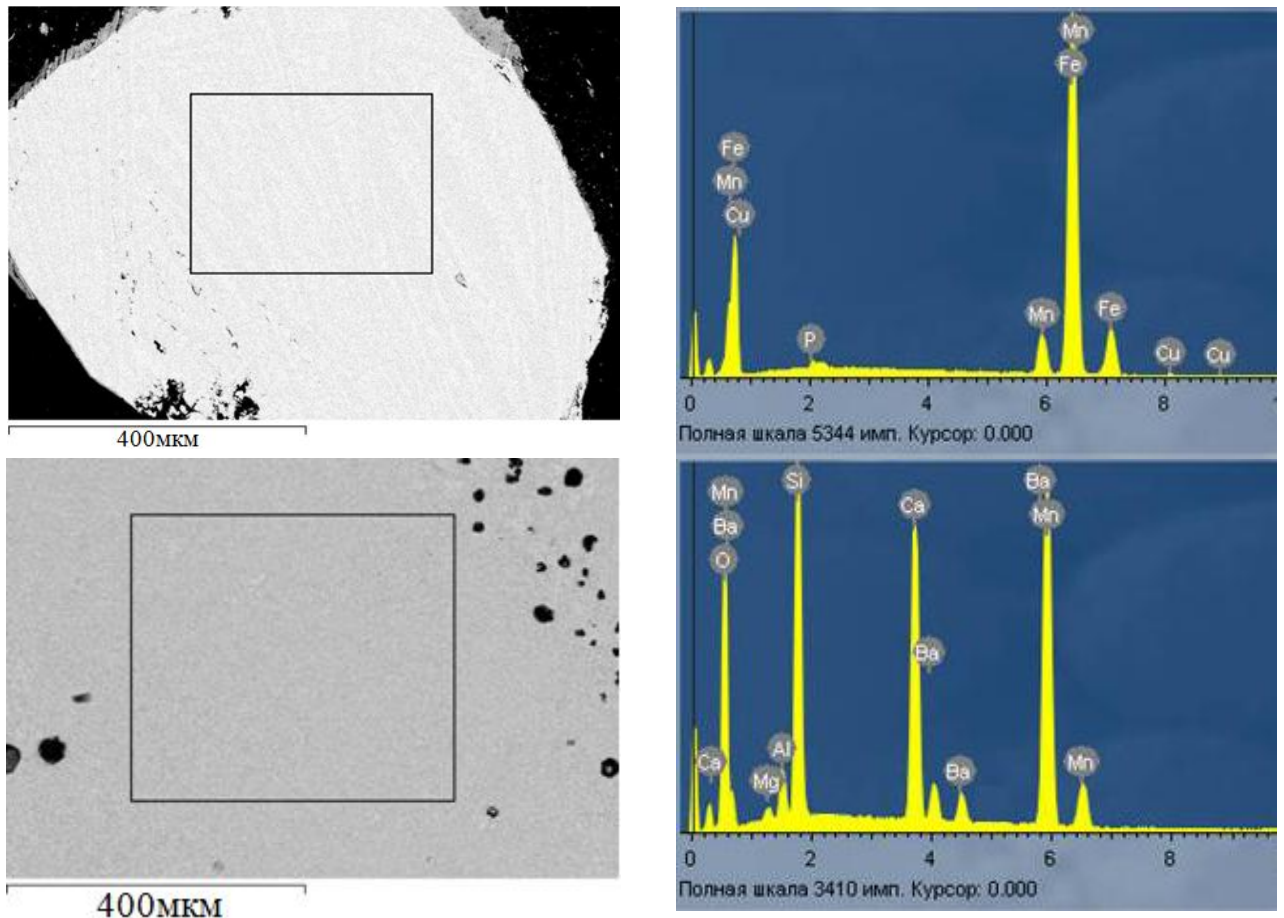


Рисунок 4.4 – Вид и энергетические спектры элементов металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения железомарганцевой руды Селезеньского месторождения.

Таблица 4.3 – Состав металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения (масс, %)

Руда	Фаза	O	Al	Si	Ca	P	Mn	Fe	Cu	Ba
Российская	Шлак	35,6	1,3	9,3	0,4	0,0	51,3	1,8	0,0	0,3
	Металл	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	4,5	94,1	0,6	0,0

Жидкофазное разделение предварительно восстановленных монооксидом СО образцов железомарганцевых концентратов Жайремского ГОКа при температуре 1000°C и изотермической выдержке 300 минут провели в корундовом тигле.

Вертикальную печь (Таммана) нагревали до температуры 1650 °С и загружали образец в разогретую печь в корундовый тигель, расплав перемешивали, выдерживали 3 минуты и выливали на металлическую плиту.

Результаты жидкофазного разделения фосфорсодержащего железа и оксидов марганца в концентрате Жайремского ГОКа, восстановленных монооксидом СО при температуре 1000°С и изотермической выдержке 300 минут, представлены на рисунке 4.5, химический состав металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения приведен в таблице 4.4.

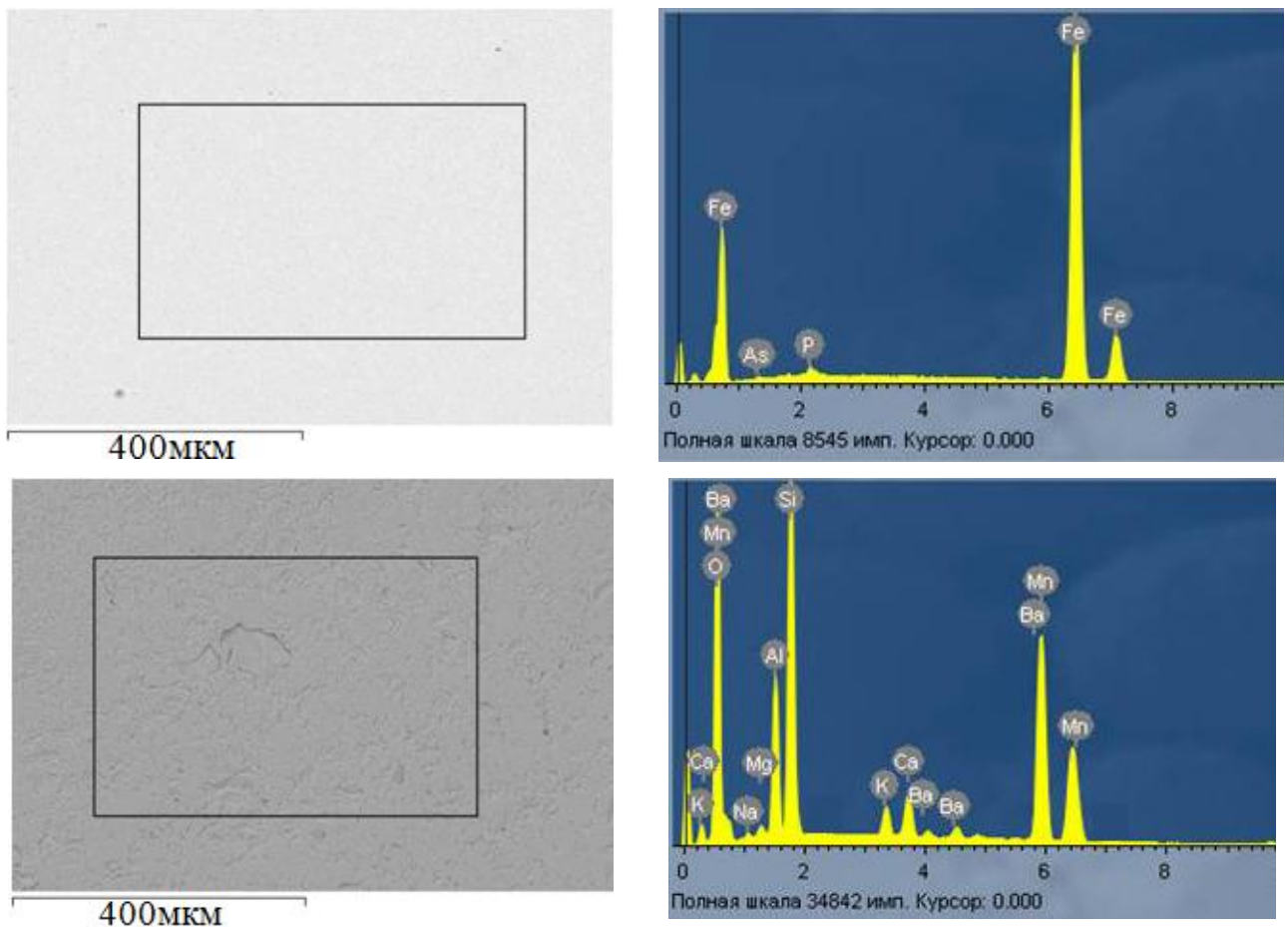


Рисунок 4.5 – Вид и энергетические спектры металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения железомарганцевого концентрата из Жайремского ГОКа.

В результате разделительной плавки восстановленных образцов концентрата из Жайремского ГОКа в корундовом тигле получили металл и шлак. По результатам спектрального анализа металл содержит 99,5 % железа, 0,3 % фосфора, 0,1

мышьяка и 0,2 % марганца, а основными оксидами шлака являются оксид марганца и оксид кремния; присутствуют также оксиды алюминия и бария. Полученный низкофосфористый шлак из железомарганцевых руд Селезеньского месторождения отличается от шлака жайремского концентрата заметно меньшим количеством кремния и более высоким содержанием марганца (таблица 4.3 и 4.4).

Таблица 4.4 – Состав металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения (масс, %)

Руда	Фаза	O	Al	Si	K	Ca	P	As	Mn	Fe	Ba
Казахстанская	Шлак	46,9	6,5	15,2	0,4	2,4	0,0	0,0	25,8	2,3	0,5
	Металл	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,2	99,4	0,0

Согласно материальному балансу плавки продуктов твердофазного восстановления железомарганцевой руды Селезеньского месторождения выход металла и шлака составил соответственно 19,6 и 80,4 % от массы шихты. Согласно материальному балансу плавки продуктов твердофазного восстановления концентрата Жайремского ГОКа выход металла и шлака составил соответственно 11,5 и 88,5 % от массы шихты.

Таким образом, в результате твердофазной металлизации высокофосфористых железомарганцевых руд и концентратов и последующего быстрого плавления и жидкофазного разделения продуктов металлизации удалось перевести железо и фосфор в металлическую фазу и почти полностью сохранить марганец в оксидной фазе.

Полученные шлаки после разделительной плавки предварительно восстановленных образцов в атмосфере CO железомарганцевой руды и концентрата подвергли размолу и рентгеноструктурному фазовому анализу для определения существующих в них фаз. Результаты расшифровки рентгенограмм этих образцов представлены на рисунке 4.6. Согласно результатам рентгеноструктурного фазового анализа в шлаках марганец присутствует в виде монооксида марганца MnO, а также тефроита Mn₂SiO₄. Данные рентгенофазового анализа согласуются с ре-

зультатами спектрального анализа образцов шлака, который выявляет в шлаке присутствие этих оксидов (таблицы 4.3 и 4.4). Интенсивность пиков других фаз рентгенограммы оказалась довольно низкой, что не позволило с достаточной точностью определить фазы, содержащие К, Al, Ва.

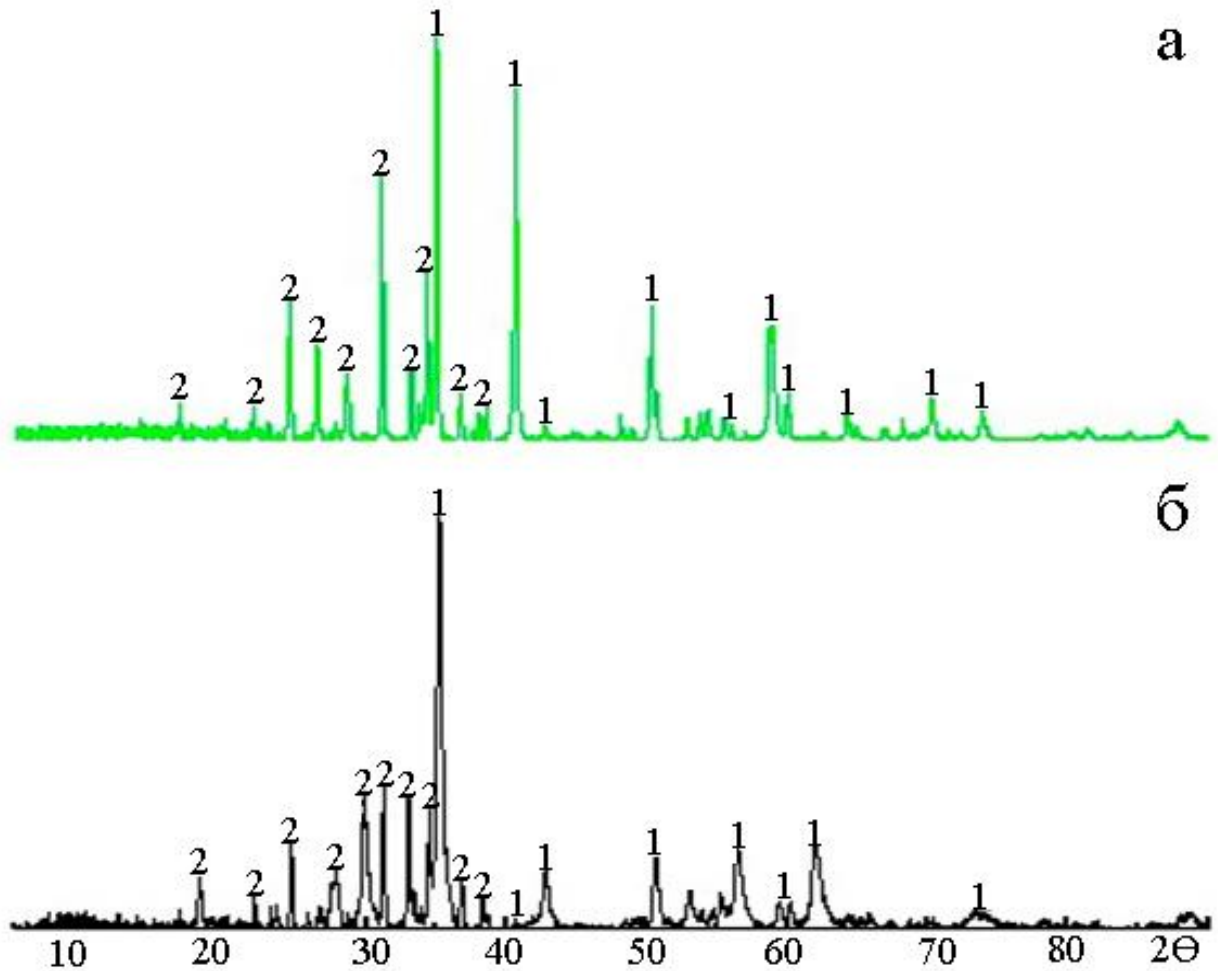


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы полученных шлаков из железомарганцевой руды месторождения Селезень (а) и концентрата Жайремского ГОКа (б). Фазы: 1- MnO , 2- Mn_2SiO_4 .

4.3. Твердофазное восстановление железа и фосфора водородом и жидкофазное разделение в железомарганцевых рудах

Эксперименты по восстановлению железа и фосфора рудных материалах водородом провели в реакторе вертикальной печи фирмы «RB Automazione» MM

6000 (рисунок 4.7). Процесс восстановления вели в потоке водорода при температуре 800...900°C в течение 20 или 30 минут при расходе водорода 5 л/мин.

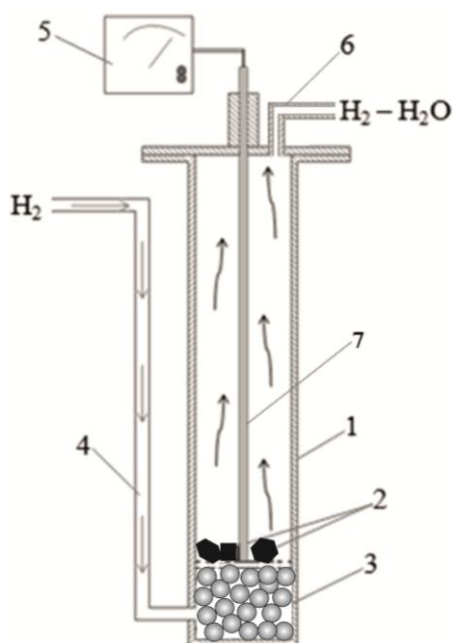


Рисунок 4.7 – Схема реактора установки для проведения эксперимента: 1 – реактор с проточной атмосферой; 2 – образцы; 3 – корундовые шары; 4 – подача газа; 5 – мультиметр; 6 – отвод газа; 7 – термопара.

Исследования восстановленных образцов показали, что при температуре 800°C и выдержке в течение 20 минут в металлическую часть переходит железо. При этом фосфор в высокофосфористой железомарганцевой руде Селезеньского месторождения обнаруживается и в металлической и в оксидной фазе. Повышение температуры до 900°C и продолжительности выдержки до 30 минут сопровождается переходом в металлическую часть и железа и фосфора. При этом и при температуре 800°C и температуре 900°C высшие оксиды марганца в рудах восстанавливаются до монооксида марганца и сохраняются в оксидной фазе (рисунок 4.8, таблиц 4.5).

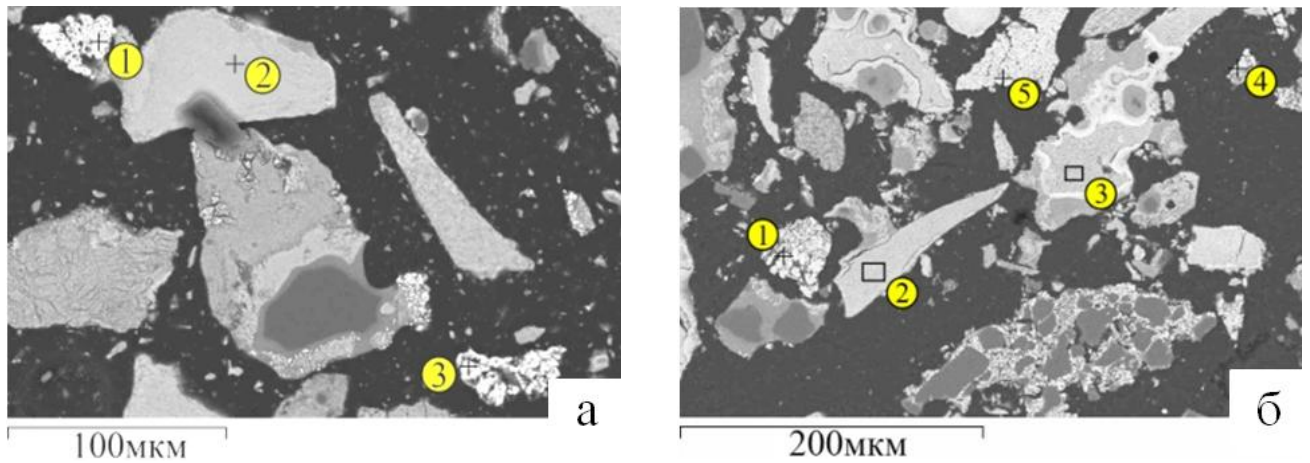


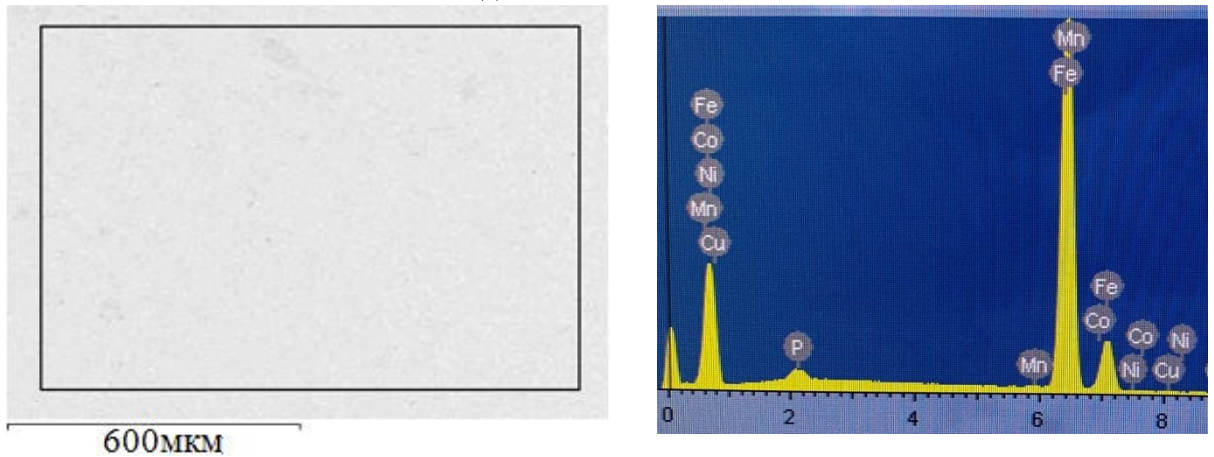
Рисунок 4.8 – Вид образцов железомарганцевых руд Селезеньского месторождения после восстановительного обжига в атмосфере водорода при температуре 800°C и выдержке 20 мин. (а); при 900°C и выдержке 30 мин. (б).

Таблица 4.5 – Содержание элементов (ат. %) в точках анализа продуктов восстановления при температуре 800°C или 900°C

Точки	O	Si	P	Ca	Mn	Fe	Ba
1а	0,0	0,0	0,1	0,0	1,3	98,7	0,0
2а	59,6	2,9	0,1	0,0	35	1,3	1,2
3а	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	98,9	0,0
1б	0,0	0,0	1,0	0,0	0,6	98,4	0,0
2б	55,5	5,0	0,0	0,7	36,5	1,0	1,3
3б	56,3	0,0	0,0	0,2	42,9	0,0	0,6
4б	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	98,9	0,0
5б	0,0	0,0	0,9	0,0	0,5	98,6	0,0

С целью получения металла и шлака проводили жидкофазное разделение продуктов восстановления водородом, полученных при температуре 900°C с выдержкой 30 минут. Для этого в рабочее пространство печи сопротивления устанавливали корундовый тигель с обожженной рудой Селезеньского месторождения, печь нагревали выше температуры плавления обожженной руды (до температуры 1650°C) и выдерживали примерно 5 мин. Расплав перемешивали и выливали на металлическую плиту. После затвердевания металл легко отделялся от шлака.

Вид и состав металла



Вид и состав шлака

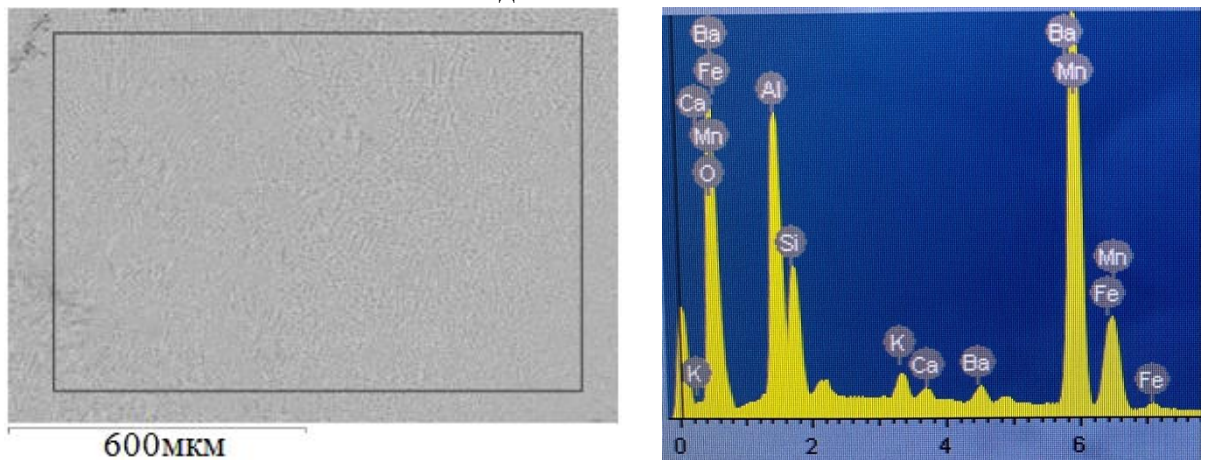


Рисунок 4.9 – Вид и состав металла и шлака после разделительной плавки железомарганцевый руды Селезеньского месторождения, восстановленной водородом.

На рисунке 4.9 и в таблице 4.6 представлены состав элементов, присутствующих в металле и шлаке. Из приведённых в таблице данных следует, что после разделения продуктов восстановительного обжига получен шлак с высоким (35%) содержанием марганца и попутный металл (железо), легированный фосфором, кобальтом, медью и никелем с относительно небольшим (0,5%) содержанием марганца.

Таблица 4.6 – Состав металла и шлака (масс. %) из руды Селезеньского месторождения после разделительной плавки

Фаза	O	Si	Al	P	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ba	K
Металл	0,0	0,0	0,0	0,9	0,5	96,2	1,1	0,4	0,9	0,0	0,0
Шлак	37,1	5,7	12,3	0,0	35,3	5,8	0,0	0,0	0,0	2,2	1,1

4.4. Технологические рекомендации по получению низкофосфористых марганцевых шлаков из железомарганцевых руд и концентратов

Результатами экспериментов, изложенными в главе 3, показано, что развитие процессов твёрдофазного восстановления железа и фосфора в железомарганцевой руде становится заметным уже при температуре 900 °С, то есть ниже температуры плавления руды. Температура и длительность выдержки оказывают существенное влияние на процесс восстановления элементов. Восстановление железа и фосфора может происходить как твёрдым углеродом, так и газообразным монооксидом углерода СО. Но поскольку отделить восстановленный металл от оксидной марганецсодержащей части можно только плавлением, а при плавлении продуктов восстановления твёрдым углеродом продолжается восстановительный процесс за счёт растворённого в железе и остаточного твёрдого углерода, то при разделительной плавке происходит восстановление и переход марганца из оксидной части в металлическую. Это приводит к потерям марганца с попутным металлом. Но когда восстановление железа и фосфора осуществляется газообразным восстановителем, то в восстановленном металло-оксидном композите нет остаточного восстановителя, и при разделительной плавке марганец не восстанавливается и полностью сохраняется в шлаковой фазе [99-101]. Поэтому обожжённые в восстановительной атмосфере СО или в потоке водорода твёрдые продукты восстановления некондиционных железомарганцевых руд могут быть шихтовым материалом, пригодным для получения низкофосфористых высокомарганцевых шлаков.

Для твёрдофазного восстановления железа и фосфора и последующего пирометаллургического разделения полученного продукта с получением фосфористого железа и низкофосфористых марганцевых шлаков можно объединить в один технологический цикл работу восстановительного и плавильного агрегатов. Поскольку использование восстановительных газов исключает восстановление марганца при разделительной плавке, то для совместного восстановления железа и фосфора целесообразно использовать в качестве восстановителя и энергоносителя восстановительный газ, возможно не только монооксид углерода, но, по-

видимому, и природный газ, а также продукты его конверсии или даже чистый водород.

В качестве агрегата для металлизации железа и фосфора в железомарганцевой руде можно использовать существующие газовые, в частности, многоподовые печи типа используемых на Саткинском комбинате «Магнезит» печей для «мягкого» обжига магнезита [102-104]. Использование газовых печей позволит легко отделить продукты твёрдофазного восстановления от восстановителей и исключить дополнительное восстановление марганца на стадии пирометаллургического разделения продуктов восстановления.

Пирометаллургическое разделение можно осуществлять в дуговых печах постоянного тока типа используемых в цехе №4 Актюбинского завода ферросплавов [105-106]. Важной отличительной особенностью этих печей является отсутствие непосредственного контакта между графитовым электродом и расплавом шлака, что позволит исключить восстановление и переход в металлическую часть марганца на стадии разделения. Таким образом, по предлагаемой технологической схеме появляется возможность использования отечественных железомарганцевых руд для получения ферромарганца.

На основании полученных нами результатов может быть предложена двухстадийная схема переработки мелкой (0...1 мм) железомарганцевой руды – предварительное газовое восстановление с последующим переплавом в дуговой печи постоянного тока при температуре 1650...1700 °С для получения жидкотекучего шлака и предотвращение потери карбонатов металла в месте с шлаком, и определены основные технологические параметры получения низкофосфористых высокомарганцевых шлаков из высокофосфористых железомарганцевых руд. Продолжительность восстановительного обжига при температуре 900...1000 °С может составлять до 300 мин, далее плавление продукта твёрдофазного восстановления восстановительными газами в дуговой печи постоянного тока с разделением на фосфорсодержащее железо и низкофосфористый марганцевый шлак.

Предлагаемая общая схема переработки фосфорсодержащих железомарганцевых руд представлена на рисунке 4.10.

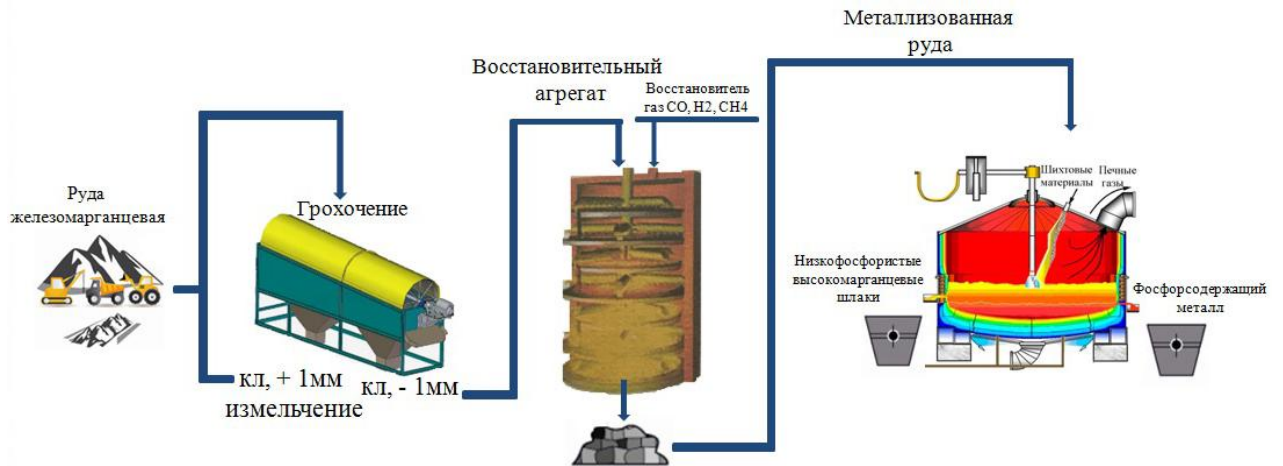


Рисунок 4.10 – Предлагаемая схема получения низкофосфористого марганцевого шлака из фосфорсодержащих железомарганцевых руд.

Предлагаемая схема позволит решить несколько важных задач:

- обеспечить производство низкофосфористых высокомарганцевых шлаков из отечественных некондиционных железомарганцевых руд;
- использовать без предварительного окускования железомарганцевую руду размером 0...1 мм, что сократит энергозатраты на подготовку рудного сырья и приведет к снижению экологической нагрузки;
- заменить дорогостоящие углеродные восстановители (кокс и антрацит) в процессе выплавки низкофосфористых высокомарганцевых шлаков газовыми восстановителями – природным газом и продуктами его конверсии (монооксидом углерода и водородом),
 - уменьшить потери марганца с попутным сплавом;
 - снизить удельный расход электроэнергии.

4.5 Расчет экономического эффекта при использовании отечественных высокофосфористых железомарганцевых руд

Марганцевая руда не является биржевым товаром, и связи с этим единых цен на рынке на нее нет. Для ориентира на рынке продажи марганецсодержащих руд

является цена на богатые руды с содержанием марганца 48 – 50 %. Цена на такие руды в мире на сегодняшний день составляет примерно 4 доллара за 1 % марганца при максимальном содержании фосфора в руде 0,1 %, а также имеет тенденцию к стабильному росту. Цены могут меняться сильно и зависимости от условий поставки руды и от содержания фосфора в руде. Для российских ферросплавных заводов значительные расходы приходятся на транспортировку зарубежного сырья морским и железнодорожным транспортом. В связи с этим отечественное марганцеворудное сырье имеет дополнительное конкурентное преимущество в силу своего географического положения.

Расчет себестоимости получаемых материалов из железомарганцевой руды представлен в таблице 4.7. В ней указана стоимость исходных материалов и пересчет на стоимость готовой продукции. Считаем, что высокофосфористое железо и низкофосфористый марганцевый шлак, полученные из железомарганцевой руды, могут быть реализованы по цене выше своей себестоимости не менее чем на 50 %.

Таблица 4.7 – Расчет себестоимости получаемых материалов

Приход материалов	кг	Цена за ед.	Итого	Получено материалов	кг	Цена за т.	Итого
Руда	1000	1500	1500	Фосфорсодержащий железо Высокомарганцевый шлак	140	8000	1200
Природный газ, м ³	100	4	400		200	12800	2560
Итого			1900	Итого			3760

Основные характеристики материала, получаемого из железомарганцевой руды Селезеньского месторождения, представлены в таблице 4.8. Расчёт выполнен на получение высокофосфористого железа с максимальным сохранением оксидов марганца в оксидной фазе при условиях:

- фосфор и железо при металлзации переходят полностью в сплав;
- железо в руде находится в виде оксида Fe_2O_3 .

Из 100 кг руды усредненного состава получается 74,79 кг высокомарганцевого шлака и 14,06 кг фосфорсодержащего сплава.

Таблица 4.8 – Расчетный состав руды при восстановительном обжиге

№ п/п	Показатель, %	Состав руды	Состав восстановленного материала			
			Состав шлака		Состав металла	
			кг на 100 кг руды	%	кг на 100 кг руды	%
1	Fe_2O_3/ Fe	21,44	–	0	13,87	98,65
2	Mn_2O_3/ MnO	22,79	19,32	25,83	–	–
3	P_2O_5/ P	0,3	–	0	0,19	1,35
4	SiO_2	51,9	51,9	69,39	–	0
5	Al_2O_3	2,65	2,65	3,54	–	0
6	CaO	0,92	0,92	1,24	–	0
7	Сумма	100	74,79		14,06	

4.6. Заключение по главе 4

Результаты экспериментов по механическому отделению марганецсодержащей оксидной фазы от фосфорсодержащей металлической показали его бесперспективность. В магнитном поле в магнитную часть вместе с металлическим железом и растворённым в железе фосфором переходят и оксиды марганца. Более надёжным и перспективным методом получения высокомарганцевых шлаков из

предвосстановленного металло-оксидного композита является разделительная плавка восстановленных в газообразным СО или водородом продуктов.

Определены показатели выхода металла и шлака в процессе жидкофазного разделения. В железомарганцевой руде месторождения Селезень выход металла и шлака составил 19,6 и 80,4 % от массы шихты, а в концентрате из Жайремского ГОКа 11,5 и 88,5 % от массы шихты. Полученные шлаки после разделительной плавки по результатам рентгеноструктурного фазового анализа состоят из монооксида марганца MnO , а также тефроита Mn_2SiO_4 .

Таким образом, предварительно восстановленные в слабо восстановительной атмосфере монооксидом углерода СО или водородом железомарганцевая руда или концентрат могут быть шихтовым материалом, пригодным для получения низкофосфористых высокомарганцевых шлаков. В качестве агрегата для металлизации железа и фосфора в железомарганцевой руде целесообразно использовать существующие газовые, в частности, многоподовые печи. Пирометаллургическое разделение можно осуществлять в дуговых печах постоянного тока. По предлагаемой технологической схеме появляется возможность использования отечественных железомарганцевых руд для получения ферромарганца.

Изложенный подход использования железомарганцевых руд позволяет получить низкофосфористый марганцевый шлак и легированное фосфором железо. Предлагаемый способ позволяет решить важную проблему обеспечения отечественной металлургической промышленности сплавами марганца собственного производства и вовлечь в производство отечественные некондиционные высокофосфористые железомарганцевые руды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ

Анализ состояния марганцевой минерально-сырьевой базы на основе литературных источников показывает многообразие разновидностей марганцевых руд, а также особенностей их вещественного состава. Изменения содержания минералов

в руде в зависимости от месторождения требует индивидуального технологического подхода к марганцевым рудам разного генезиса.

Существующие пиromеталлургические технологии получения концентрата из железомарганцевой руды не позволяют отделить оксиды марганца от железа и фосфора методами обжига с последующим дроблением и магнитной сепарацией. В получаемом концентрате содержание марганца остается на высоком уровне, что приводит к его потерям [59-66].

Гидрометаллургические и химические способы обогащения марганцевых руд предусматривают обработку марганцевых концентратов дефицитными и дорогими щелочными, кислотными или солевыми растворами. Эти способы не нашли промышленного внедрения [47-57].

Пиromеталлургический способ получения высокомарганцевого шлака является также неэффективным. Недостаток способа – потеря марганца от 15 до 20% с попутным фосфористым сплавом, который не находит применения. Исходные марганцевые концентраты содержат также 10-15% SiO_2 , поэтому малофосфористый марганцевый шлак содержит до 30% SiO_2 за счет добавок в шихту кварцита с целью снижения восстановления марганца [67-69].

Предложенный Дашевским В.Я. и соавторами способ дефосфорации марганцевых руд и концентратов с высоким (>40 %) содержанием марганца, разработанный в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, проводят при температурах 1000-1800°C с газообразным монооксидом углерода. Известно, что повышение температуры ведет за собой значительное увеличение улета основных компонентов и повышение энергетических затрат на проведение процесса.

Результаты микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, распределения элементов в исходной железомарганцевой руде свидетельствуют о присутствии железа и марганца преимущественно в виде отдельных оксидных фаз. С целью выявления условий совместного восстановления железа и фосфора в твердой руде выполнен термодинамический расчет восстановительного обжига железомарганцевых руд. Согласно результатам расчетов для полного перехода железа в металлическую часть достаточно 6% углерода, но при этом фосфор ос-

танется в оксидной фазе. С увеличением количества углерода в системе до 7% фосфор переходит в металлическую часть виде соединения Fe_3P , а оксидная часть системы будет состоять из оксидов марганца, кремния, кальция и алюминия.

Изучение особенностей выделения металлов из марганецсодержащих руд и концентратов крайне важно для понимания механизма процесса, а также влияния внешних условий на показатели восстановления оксидов.

Результаты твердофазного восстановления показали, что при относительно низкой температуре (ниже температуры плавления) в марганцевых рудах можно производить твёрдофазное восстановление железа. После восстановительного обжига при температуре $900^{\circ}C$ и выдержке 90 минут в рудах обнаруживаются выделения металлического железа. При этом восстановление монооксидом углерода или водородом приводит к переходу в металлическую фазу только железа в железомарганцевых рудах.

Повышение температуры до $1000^{\circ}C$ приводит к восстановлению CO не только железа, но и фосфора. Увеличение продолжительности выдержки до 180...300 минут в восстановительной атмосфере CO ведёт к повышению содержания фосфора в металлической фазе. В контакте с твердым углеродом при этой температуре в металлическую часть переходят не только железо и фосфор, но и частично марганец, причём с увеличением продолжительности выдержки увеличивается и количество восстановленного марганца. В связи с этим использование при твёрдофазном восстановлении в качестве восстановителя монооксида углерода или водорода является более эффективным в сравнении с твердым углеродом, поскольку это способствует сохранению марганца в оксидной фазе и получению более богатого марганцем шлака. При этом в оксидной фазе после восстановительного обжига во всех образцах обнаруживается индивидуальный монооксид марганца, а также марганец в составе силикатной фазы.

Сопоставление результатов исследований фазовых составов исходных марганецсодержащих руд и продуктов их металлизации, результатов микрорентгеноспектрального анализа фаз свидетельствует о том, что:

1. Железомарганцевые руды являются более легкоплавкими и из них железо и фосфор восстанавливаются монооксидом углерода более легко по сравнению с богатой марганцевой монарудой.

2. В легкоплавких железомарганцевых рудах можно производить твёрдофазное восстановление железа и фосфора монооксидом углерода или водородом при температуре порядка 900°C , сохраняя марганец в оксидной фазе.

3. В атмосфере монооксида углерода повышение температуры и увеличение продолжительности восстановительного обжига приводит к более полному переходу фосфора из оксидной фазы в металлическую. С повышением температуры выше 1000°C в атмосфере монооксида углерода в металлической фазе увеличивается содержание марганца.

4. Использование в качестве восстановителя твердого углерода при твёрдофазном селективном восстановлении железа и фосфора приводит к переходу в металлическую часть не только железа и фосфора, но и значительного количества марганца даже при температуре $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$.

Эксперименты, проведенные с целью разделить продукты после твёрдофазной металлизации железомарганцевых руд и концентратов показывают, что механическое отделение марганецсодержащих оксидов от металлической фазы не является перспективным. В магнитном поле в магнитную часть вместе с металлическим железом и растворённым в железе фосфором переходят и оксиды марганца. Эффективно разделить смесь металлических и оксидных фаз можно лишь плавлением. Предварительное восстановление и жидкофазное разделение способствуют максимальному извлечению железа и фосфора в металлическую часть, а также сохранению марганца в оксидной фазе, достижению максимальной концентрации этих элементов в соответствующих продуктах.

Таким образом, при температуре $900\text{...}1000^{\circ}\text{C}$ газообразным монооксидом углерода или по-видимому, использованием даже природного газа, продуктами конверсии которого являются монооксид углерода и водород, можно предварительно восстановить железо и фосфор.

Для твёрдофазного восстановления железа и фосфора и последующего пирометаллургического разделения полученного продукта с получением фосфористого железа и низкофосфористых марганцевых шлаков можно объединить в один технологический цикл работу восстановительного и плавильного агрегатов.

Предлагаемая нами технологическая схема переработки неконденционных железомарганцевых руд, обладает несколькими преимуществами. Она не требует глубокой предварительной обработки сырья, не использует кокс, не включает в себя производство агломерата, окатышей или брикетов. Эта технология позволяет получать первородное фосфорсодержащее железо и ценные оксиды марганца с использованием существующего промышленного оборудования, что соответствует современным требованиям и научному уровню в XXI веке.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. В результате термодинамического моделирования получены данные о влиянии температуры и количества присутствующего в системе твердого углерода на степень восстановления железа, фосфора и марганца. При температуре меньше 877°C фосфор не восстанавливается при любом количестве углерода. Если в системе избыток углерода, то весь фосфор переходит в металл при температуре 927°C в виде соединения Fe_3P .

2. Термодинамическим расчетом показано и экспериментально подтверждено, что в легкоплавких железомарганцевых рудах можно производить твердофазное селективное восстановление железа и фосфора монооксидом углерода при температуре порядка 900°C , сохраняя марганец в оксидной фазе. Повышение температуры и увеличение продолжительности восстановительного обжига в атмосфере CO способствуют более полному переходу фосфора из оксидной фазы в металлическую.

3. Установлено, что при использовании в качестве восстановителя твердого углерода в металлическую часть при этих же условиях переходят не только железо и фосфор, но и некоторое количество марганца.

4. Определены условия жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления некондиционных железомарганцевых руд на шлаковую и металлическую фазы. Определен химический состав полученных при этом металла и шлака.

5. Полученные в работе результаты позволяют рекомендовать технологическую схему получения низкофосфористого марганцевого шлака и легированного фосфором железа из железомарганцевых руд и концентратов. Предлагаемая схема позволяет решить важную для металлургической промышленности проблему, а именно – вовлечь в производство российские высокофосфористые железомарганцевые руды и заменить импорт.

Рекомендации для дальнейшего развития работы

Полученные в работе результаты показывают, что железо и фосфор из некондиционных железомарганцевых руд и концентратов восстанавливается и твёрдым углеродом и монооксидом углерода до металлического состояния. Таким образом, для получения концентрата оксидов марганца с низким содержанием железа и фосфора целесообразно производит предварительную металлизацию руды с использованием относительно слабого газообразного восстановителя – природного газа, в том числе обогащённого водородом или даже чистый водород, подбирать оптимальное сочетание температуры и продолжительности обжига. Использование в качестве восстановителя газов является актуальной задачей и в связи с мировым трендом на отказ от углеродных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жучков В. И. и др. Проблемы применения отечественного рудного сырья при производстве ферросплавов //Промышленное производство и металлургия. – Нижний Тагил, 2020. – 2020. – С. 153-158.
2. Романова О. А., Ченчевич С. Г., Шешуков О. Ю. Особенности технологической модернизации металлургических предприятий региона в условиях мирового кризиса //Экономика региона. – 2009. – №. 3. – С. 54-61.
3. Жучков В. И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 1. Высокоуглеродистый ферромарганец / В. И. Жучков, Л. А. Смирнов, В. П. Зайко, Ю. И. Воронов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2007. – 412 с.
4. Жданов А. В., Заякин О. В., Жучков В. И. Изучение металлургических характеристик марганцеворудного сырья //Демидовские чтения на Урале. – 2006. – С. 155-156.
5. Заякин О. В. и др. Шихта для выплавки ферросиликомарганца. – 2012.
6. Боярко Г. Ю. Материально сырьевая база ферросплавов и особенности развития их производства в России / Г. Ю. Боярко, Б. Н. Матвеев // Черные металлы. – 2020. – № 1. – С. 17–22.
7. Машковцев Г. А., Баканова Т. В., Руднев А. В. Минеральное сырье ферросплавного производства //Разведка и охрана недр. – 2019. – №. 5. – С. 57-66.
8. World Steel Association et al. World steel in figures 2019 //World Steel Association. – 2018.
9. Basson E. World steel in figures 2015 //World Steel Association, Belgium. – 2015.
10. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Gaseous reduction of manganese ores: a review and theoretical insight //Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2020. – Т. 41. – №. 3. – С. 198-215.
11. Manganese: Geological Survey Minerals Yearbook: advance release / U.S. Geological Survey. – Reston, VA, 2014. – 20 p.
12. Леонтьев Л.И., Жучков В.И., Смирнов Л.А., Дашевский В.Я. // Сталь. 2007. № 3. С. 43 – 47.

13. Жданов А. В. Исследование металлургических характеристик марганцеворудного сырья различных месторождений : дис. – Уральский государственный технический университет, 2008.
14. Дашевский В. Я. и др. Производство марганцевых ферросплавов из марганцевых руд Усинского месторождения //Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2015. – Т. 56. – №. 9. – С. 9-16.
15. Чернобровин П. В., Мизин Г.В., Сирина П.Т., Дашевский Я.В. Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья химия и технология. Челябинск, издательский центр ЮУрГУ. 2009. С –8–190.
16. Jens G., Nicolas J. B. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa. *Ore Geology Reviews*. 1996. pp. 405–428.
17. J. Gutzmer and Nicolas J . Beukes. Asbestiform manjiroite and todorokite from the Kalahari manganese field, South Africa. Article in *South African Journal of Geology*. 2015. pp. 163 – 174.
18. J. Gutzmer, N. J. Beukes. Magnetic Hausmannite from Hydrothermally Altered Manganese Ore in the Palaeoproterozoic Kalahari Manganese Deposit, Transvaal Supergroup, South Africa. *Mineralogical Magazine*, December 1995, Vol. 59, .pp. 703–716.
19. Deshentre C. A geometallurgical evaluation of the ores of the northern Kalahari Manganese Deposit, South Africa. 2008. pp. 1 – 98.
20. Chisonga B.C., Gutzmer J., Beukes N.J., Huizenga J.M. Nature and origin of the protolith succession to the Paleoproterozoic Serra do Navio manganese deposit, Amapa Province, Brazil. *Ore Geology Reviews*. 2012. pp. 56 – 76.
21. Walde Dhg., Gierth E., Leonardos Oh. Stratigraphy and mineralogy of the manganese ores of Urucum, Mato Grosso, Brazil. *Geologische Rundschau*. 1981. pp. 1077 – 1085.
22. Figueira B.A.M., Angélica R.S., Costa M.L.da, Pöllmann H.,Schenzel K. Conversion of different Brazilian manganese ores and residues into birnessite-like phyllosulfate. 2013. Vol. 86, .pp. 54–58.

23. Bernhard P., Barrier B., Larrya F., Malcolm A., Rare–Earth Element Geochemistry of Supergene Manganese Deposits from Groote Eylandt, Northern Territory, Australia. *Ore Geology Reviews*. Vol. 5. 1990. pp. 293–314.
24. Kuleshov V. N., Manganese Deposits: Communication 1. Genetic Models of Manganese Ore Formation Lithology and Mineral Resources, 2011, Vol. 46, No. 5, pp. 473–493.
25. Delian F., Peiji Юю., Introduction to and classification of manganese deposits of China. *Ore Geology Reviews*. 1999. Vol. 15, pp. 1–13.
26. Youyin Z., Tiebing L., Characteristics of the Devonian Xialei manganese deposit, Guangxi Zhuang Autonomous Region, China. *Ore Geology Reviews*. . 1999. Vol. 15, pp. 153–163.
27. Li M.S., Yang S.X., Heavy Metal Contamination in Soils and Phytoaccumulation in a Manganese Mine Wasteland, South China. *Soil and Water Research*. 2008. pp. 31–41.
28. Воробьев А.Е., Тушев О.В. Минерально–сырьевая база марганца СНГ. *Горный информационно–аналитический бюллетень*. 1999. с. 89–91.
29. <http://www.mineral.ru/Facts/world/116/138/index.html>
30. Bouladon J., Weber F., Veysset C., Favre–Mercuret R. Sur la situation géologique et le type métallogénique du gisement de manganeise de Moanda, pris de Franceville (République Gabonaise). 1965. pp. 253–275.
31. Mishra P.P., Mohapatra B.K., Mahanta K. Upgradation of Low–Grade Siliceous Manganese Ore from Bonai–Keonjhar Belt, Orissa, India. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2009. Vol. 8, pp 47–56.
32. Святков Б.А. Становление и развитие марганцевой отрасли Казахстана / М.Ж. Толымбеков, С.О. Байсанов. Алматы: Искандер, 2002. – 416 с.
33. Байсанов С.О. Состояние марганцевого производства в Казахстане / Толымбеков М.Ж., Святков Б.А. и др // Состояние марганцеворудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем: сб. науч. тр. – Красноярск. 2001. – С. 32.

34. Байсанов А.С. Фазовые равновесия и кинетика процесса пирометаллургической переработки железомарганцевых руд: дисс. канд. тех. наук.: 05.16.02 / А.С. Байсанов. – Караганда.: ХМИ, 2007. – 168 с.
35. Толымбекова, Л.Б. Разработка технологии выплавки ферросиликомарганца из окомкованного высококремнистого марганцевого сырья / Л.Б. Толымбекова // из. Казахстан. с 8–9.
36. Сиргетаева Г. Е. Разработка и исследование технологии обжигмагнитной переработки железомарганцевой руды месторождения Западный Камыс: дис.... доктор философии. – 2016.
37. Астахова Ю.М. Геология и минералого–технологические особенности окисленных марганцевых руд Сунгайского и Селезенского месторождений (Кемеровская область) / Ю. М. Астахова // Москва 2013г. 3с.
38. <http://earthpapers.net/geologiya-i-mineralogo-tehnologicheskie-osobennosti-okislennyh-margantsevyh-rud-sungayskogo-i-selezenskogo-mestorozhdeniy>.
39. Борзых О.С. Геолого–экономическая переоценка марганцеворудных объектов южной Сибири в целях создания ферросплавного производств / О.С. Борзых // Москва 2012г. 7с.
40. Лидин Н. С., Кассандрова Е. В., Баженова Н. Н. Состояние и перспективы промышленного освоения марганцевых месторождений складчатых областей западной и центральной сибери //РУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ. МИНЕРАЛОГИЯ. ГЕОХИМИЯ. – 2003. – с. 123-131.
41. Ярош Т. П., Кушнирук Н. В., Козаченко Л. В. Гидрометаллургическая переработка железомарганцевых руд. – 2011. Збагачення корисних копалин, – Вип. 45(86).
42. Определение рациональной доли бедных марганцевых руд в исходной шихте при получении ферросиликомарганца / Бигеев В.А., Харченко А.С., Потапова М.В., Закуцкая Л.А., Посохин М.А., Кургузов К.В. // Теория и технология металлургического производства. 2022. №4(43). С. 4-8.
43. Изучение возможности вовлечения в металлургическое производство марганецсодержащего сырья Южного Урала / Панишев, Н. В., Харченко, А. С., Бигеев

- ев, В. А., Потапова, М. В., Закуцкая, Л. А. // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – №. 7. – С. 31-37.
44. Полулях Л. А., Дашевский В. Я., Юсфин Ю. С. Производство марганцевых ферросплавов из отечественных марганцевых руд //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2015. – Т. 57. – №. 9. – С. 5-12.
45. Гасик М.И. Электротермия марганца. Киев: Техника, 1979. - 167 с.
46. Тищенко К.И., Долотова И.А., Киселев Н.А. и др. Способы извлечения марганца из шламов при обогащении марганцевых руд //Материалы всесоюзной конференции по комплексному использованию руд и концентратов.- Москва, 1976.- 8 с. - Деп. в ВИНТИ 11.08.76, № 3260 – В 76.
47. Безъязыков Б.Н., Тищенко К.Н., Ем А.П. Исследование процессов получения высококачественных марганцевых концентратов химическими методами обогащения //Тезисы докл. Всесоюзного совещания по обогащению и использованию бедных марганцевых руд для производства марганцевых сплавов. - Тбилиси, 1966. – С. 58-59.
48. Пурцеладзе Х.Г., Лекишвили К.А. Новый способ химического обогащения окисных руд и шламов марганца //Физико-химические основы металлургии марганца. - М.: Наука, 1977. - С. 122-127.
49. Клименко Ю.В., Квасков А.П. Химическое обогащение марганцевых руд. - Свердловск :Металлургиздат, 1944.- 192 с.
50. Салли А. Марганец //Пер. с англ. - М.: Металлургиздат., 1959. - 295 с.
51. Теляков Н.М., Резванов Г.Ф., Клементьев М.В., Шалыгин Л.М. Полупромышленные испытания энергосберегающей технологии по переработке железомарганцевых конкреций //Цветные металлы.- 2003, №7.- С. 96-97.
52. Das S., Saha R.K., Rao P.K. Extraction of manganese from low grade manganese ores by FeSO_4 // Hydrometallurgy. - 1982, V. 8, № 4. - P. 35-47.
53. Кучер В.Л., Тер-Даниельянц К.Р., Кублик В.Ф., Синенко С.В., Дужик В.Н. Получение высококачественного марганцевого концентрата в опытно-промышленных условиях //Бюллетень научно-технической информации.- Черная металлургия , 1989.- №4 (1080). - С. 62-63.

54. Пат. 2003723 РФ, МКИ С 22 С 33/04. СПОСОБ ХИМИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ОКИСНО-КАРБОНАТНЫХ РУД / Н.В. Толстогузов, И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина // Заявл. 26.03.92; опубл. 30.11.93. Бюл. № 43–44.
55. Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г. Гидрометаллургический способ получения низкофосфористых марганцевых концентратов // Горный журнал.- 1966, №9.- С. 66-69.
56. Осокина Г.Н. и др. Гаусманитовый метод обогащения и дефосфорации марганцевых концентратов // Металлургия марганца: Тезисы докл. Всес. совещ. - М., 1975. - С. 33-35.
57. Измоденов А.И. и др. Гаусманитовый способ обесфосфоривания марганцевых концентратов Никопольского месторождения // Тезисы докладов Всес. совещ. по обогащению и использованию бедных марганцевых руд для производства марганцевых сплавов. - Тбилиси, 1966. – С. 55-57.
58. Измоденов А.И., Федерова М.Н., Саморокова Г.Н. Пути обесфосфоривания марганцевых руд // Горный журнал. - 1967, №9. - С. 58-59.
59. Zhou, F., Chen, T., Yan, C.J., Liang, H., Chen, T., Li, D., Wang, Q.Y., 2015. The flotation of low-grade manganese ore using a novel linoleate hydroxamic acid. *Colloid. Surface. A.* 466, 1–9.
60. Liu, B.B., Zhang, Y.B., Wang, J., Wang, J., Su, Z.J., Li, G.H., Jiang, T., 2018. New understanding on separation of Mn and Fe from ferruginous manganese ores by the magnetic reduction roasting process. *Appl. Surf. Sci.* 444, 133–144.
61. Singh V., Chakraborty T., Tripathy S. K. A review of low grade manganese ore upgradation processes // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review.* – 2020. – Т. 41. – №. 6. – С. 417-438.
62. Singh, T.K. Ghosh, Y. Ramamurthy, and V. Tathavadkar, Beneficiation and agglomeration process to utilize low-grade ferruginous manganese ore fines, *Int. J. Miner. Process.*, 99(2011), No. 1–4, p. 84.
63. R. Kononov, O. Ostrovski, S. Ganguly, Carbothermal solid state reduction of manganese ores: 1. Manganese ore characterization, *ISIJ Int.* 49 (2009) 1115–1122, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1099>.

64. Samuratov, Y., Baisanov, A., and Tolymbekov, M. 2010. Complex processing of iron-manganese ore of central Kazakhstan. Proceedings of INFACON XII, Helsinki, Finland. pp. 517-520.
65. Samuratov¹ Y., Abikov² S., Akuov³ A., Zhumagaliev⁴ Y., Kelamanov⁵ B, Studying of parameters of processes of restoration of iron of ferriferous manganese ores of Kazakhstan from roasting time. Scientific enquiry in the contemporary world: theoretical basics and innovative approach 7th edition. pp. 210-214 DOI: http://doi.org/10.15350/L_26/7/06.
66. Yuan, S., Zhou, W., Han, Y., Li, Y., 2020. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology. Miner. Eng. 152, 106359. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106359>.
67. Gao, L., Liu, Z., Pan, Y., Feng, C., Ge, Y., Chu, M. A study on separation of Mn and Fe from high-alumina ferruginous manganese ores by the carbothermal roasting reduction process. Adv. Powder Technol. 2020. 31, 51–60.
68. Liu, B.B., Zhang, Y.B., Wang, J., Wang, J., Su, Z.J., Li, G.H., Jiang, T., 2018. New understanding on separation of Mn and Fe from ferruginous manganese ores by the magnetic reduction roasting process. Appl. Surf. Sci. 444, 133–144.
69. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология элетроферросплавов. Москва 2005г.
70. Дашевский В.Я. Ферросплавы: теория и технология / В.Я. Дашевский. – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 288 с. ISBN 978-5-0729-0566-9.
71. Мысик В. Ф., Жданов А. В., Павлов В. А. Металлургия ферросплавов: технологические расчеты: учебное пособие. – 2018.
72. Пат. 2594997 РФ. Способ дефосфорации марганцевых руд и концентратов / В.Я. Дашевский, Ю.С. Юсфин, Л.А. Полулях и др. Бюл. изобретений. 2016. № 23.
73. Любан А. П. Анализ явлений доменного процесса. / А. П. Любан -М., 1962. - 533 с.

74. Атуи Я. Л. Углетермическое восстановление смесей MnO_2 и Fe_2O_3 / Я. Л. Атуи, Д. И. Рыжонков, Н. Н. Дроздов // Известия вузов. Черная металлургия. - 1984. - № 11. - С. 4 - 8.
75. Атуи Я. Л. Кинетика совместного восстановления оксидов железа и марганца в неизотермических условиях/ Я. Л. Атуи, Д. И. Рыжонков, Н. Н. Дроздов// Известия вузов. Черная металлургия. -1984. -№5. -С. 4-6.
76. Рамм А. Н. Современный доменный процесс. / А. Н. Рамм - М.: Металлургия, 1980. -304 с.
77. Гасик М. И. Марганец / М. И. Гасик. - М., 1992. - 608 с.
78. Гладышев В. И. Марганец в доменном процессе / В. И. Гладышев - Екатеринбург, 2005. -401 с.
79. Казенас Е. К. Давление и состав пара над окислами химических элементов. / Е. К. Казенас, Б. М. Чижиков -М., 1976. -342 с.
80. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
81. Салихов С.П., Рощин А.В., Рощин В.Е. Термодинамический анализ восстановления компонентов концентрата бакальской железной руды // Современные проблемы электрометаллургии стали Материалы XV международной научной конференции. – 2013. – С. 102–108.
82. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. – Металлургия, 1982.
83. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д.Я. Полволоцкий, В.Е. Рощин, Н.В. Мальков // 505-539 с.
84. Vignes A. Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes. – London: Ltd, 2011. – 355 p.
85. Ma Y. et al. Hierarchical nature of hydrogen-based direct reduction of iron oxides //Scripta Materialia. – 2022. – Т. 213. – С. 114571.

86. Рошин, В.Е. Физика пирометаллургических процессов: учебник / В.Е. Рошин, А.В. Рошин – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 304 с. : ил., табл. ISBN 978-5-9729-0701-4.
87. Рошин, А.В. Электрическая проводимость и кристаллическая разупорядоченность в оксидах при восстановлении и окислении металлов / А.В. Рошин, В.Е. Рошин // *Металлы*. – 2003. – №2. – С. 3-9.
88. Рошин, А.В. Диффузия анионов и катионов в кристаллических решетках оксидов при восстановлении и окислении металлов / А.В. Рошин, В.Е. Рошин // *Металлы*. – 2003. – №1. – С. 3-8.
89. Рошин А.В., Рошин В.Е. Термовосстановительные диссоциация и сублимация – этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов. *Металлы*. – 2006. №. 1. – С. 3-10. . A.V. Roshin V. E. Roshin Thermal Reducing Dissociation and Sublimation – the Stages of the Transformation of Oxide Lattices into Metal Lattices *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2006, No. 7 pp. 1–7.
90. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе// *Металлы*. – 2015, №3. – С.19-25. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the Solid Phase Oxidation and Reduction of Metals. *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2015, No. 5, pp. 354–359.
91. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов // *Известия ВУЗов. Чёрная металлургия*. 2013 . №5. – С.44–54. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of Metals in the Crystal Lattice of Complex Oxides: Physical Principles. *Steel in Translation*, 2013. Vol. 43, No. 5, pp. 278–287.
92. Рошин В.Е., Рошин А.В. Селективное восстановление металлов в решётке комплексных оксидов // *Металлы*. 2013, №2. – С.12–20. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of Metals in the Lattice of a Complex Oxide. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, No. 3, pp. 169–175.
93. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе// *Металлы*. 2015, №3. – С.19-25. Roshchin V.E., Roshchin

A.V. Physics of the Solid Phase Oxidation and Reduction of Metals. Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2015, No. 5, pp. 354–359.

94. Роцин В.Е., Роцин А.В. Физическая интерпретация теории восстановления / окисления металлов. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. Т.16. №4 -2016 –С. 29-39.

95. Роцин В.Е., Роцин А.В., Гамов П.А., Бильгенов А.С. Электро- и массообмен при восстановлении металлов твердым углеродом в твердых комплексных оксидах // Металлы. 2020. №1. С. – 54-71.

96. Роцин А. В. Кристаллохимические преобразования в оксидах при металлзации бедных и комплексных железосодержащих руд : дис. – Челябинск, 2007.

97. Ахметов К. Т., Роцин В. Е. Процессы восстановления металлов и образования карбидов при предварительной металлзации богатых хромовых руд. Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVII Международной конференции: в 2 ч. / под ред. В.Е. Роцина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. 165-177 с.

98. Смирнов К. И., Гамов П. А., Роцин В. Е. Распространение твердофазного восстановления железа в слое ильменитового концентрата //Известия высших учебных заведений. Черная Metallurgy. – 2020. – Т. 63. – №. 2. – С. 116-121. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-2-116-121. Smirnov K. I., Gamov P. A., Roshchin V. E. Propagation of Solid-Phase Iron Reduction in a Layer of Ilmenite Concentrate //Steel in Translation. – 2020. – Vol. 50. – №. 3. pp. 146-150.

99. Kosdauletov N. Y., Roshchin V. E. Estimation of selective reduction of iron and phosphorus from manganese ores of different genesis //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 966. – №.1. – S. 012036.

100. Косдаулетов Н., Мухамбетгалиев Е.К., Роцин В.Е. Разделение компонентов железомарганцевой руды бесконтактным и контактнм карботермическим восстановлением // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 761-767. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-761-767>.

101. Косдаулетов Н., Роцин В. Е. Определение условий селективного восстановления железа из железомарганцевой руды //Известия высших учебных заведений.

Черная металлургия. – 2021. – Т. 63. – №. 11-12. – С. 952-959. Kosdauletov N., Roshchin V. E. Determining the Conditions for Selective Iron Recovery by Iron-Manganese Ore Reduction //Steel in Translation. – 2020. – Т. 50. – №. 12. – С. 870-876.

102. Кононов В. А. Мировые тенденции развития производства огнеупорных материалов в 2021–2025 гг //Новые огнеупоры. – 2022. – №. 11. – С. 62-69.

103. Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Теплоизоляционные материалы из гранулированной кианитовой руды //Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – №. 7-8. – С. 67-74.

104. Аксельрод Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы //Новые огнеупоры. – 2018. – №. 12. – С. 3-12.

105. Шкирмонтов А. П., Рошин В. Е. Техничко-экономические показатели и энерготехнологический критерий работы ферросплавной электропечи //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2020. – Т. 20. – №. 2. – С. 33-42.

106. Шкирмонтов А. П., Рошин В. Е. Комплексный энерготехнологический параметр работы ферросплавной электропечи //Сталь. – 2020. – №. 2. – С. 20-25.