

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ МАРГАНЦЕВЫХ РУД РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

Н.Ы. Косдаулетов, В.Е. Рощин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Приведены результаты твердофазного восстановления компонентов марганцевых руд разного генезиса, отличающихся содержанием оксидов марганца, железа и фосфора. В качестве образцов использованы природная богатая оксидом марганца мономинеральная руда из Бразилии, железомарганцевый концентрат Жайремского ГОК (Казахстан) с высоким содержанием железа и железомарганцевая руда Селезеньского месторождения (Россия) с относительно высоким содержанием железа и фосфора. Приведены результаты исследования фазового состава исходных руд и распределения основных элементов в рудных материалах. Исследовано влияние температуры, продолжительности выдержки и вида восстановителя на процесс твердофазного восстановления элементов. Эксперименты проведены в лабораторной печи Таммана при температуре 900 и 1000 °С и выдержке в течение 90, 180 и 300 мин. Установлена возможность селективного восстановления железа из комплексных марганцевых руд до металлического состояния не только твердым углеродом, но и монооксидом углерода. При температуре 900 °С в атмосфере СО можно селективно восстановить железо без восстановления Р и Мп. С повышением температуры до 1000 °С и продолжительности выдержки в атмосфере СО вместе с железом восстанавливается фосфор. В случае восстановления твердым углеродом при этих условиях в металлическую часть переходят железо, фосфор и марганец. Увеличение продолжительности выдержки при температуре 1000 °С сопровождается повышением в металлической фазе концентрации марганца. Во всех экспериментах с появлением новой металлической фазы выделяется и новая оксидная фаза, состоящая из оксидов невосстанавливаемых в условиях эксперимента металлов (магния, алюминия, кремния и марганца).

Ключевые слова: марганцевые руды, карботермическое восстановление, марганец, железо, фосфор, температура восстановления.

Введение

Марганец является важным вспомогательным элементом при производстве стали, поскольку широко используется в качестве раскислителя, легирующего элемента и десульфуратора. В среднем на 1 т стали расходуется примерно 10 кг марганца [1]. Общий мировой запас марганцевых руд составляет около 15,175 млрд т, а подтвержденные запасы 5,268 млрд т [2]. Запасы марганцевых руд известны в 56 странах мира, но руды хорошего качества распределены крайне неравномерно – более половины богатых марганцевых руд с содержанием марганца 40...45 % находится в ЮАР (месторождение Калахари) [3–6], Габоне [7], Австралии [8] и Бразилии [9]. Остальные страны обладают сырьем среднего и низкого качества, в котором содержание марганца составляет 20...30 % [10].

Лидером по добыче марганцевых руд является Китай [11], хотя карбонатные марганцевые руды Китая – низкого качества, с коэффициентом соотношения железа к марганцу менее трех, характеризуются высоким содер-

жанием фосфора и труднообогатимы [12]. Несмотря на это Китай занимает пятое место на мировом рынке стандартных руд с содержанием 48...50 % Мп. Марганцевые руды Индии относятся в основном к низкому или среднему сорту, но в отличие от других месторождений отличаются низким содержанием фосфора. В Индии десятилетиями ведется селективная добыча марганцевых руд лучшего качества [13]. Казахстан, как и Китай, обладает огромным запасом марганцевых руд, но около 70 % из них являются железомарганцевыми, которые непригодны для производства стандартных марок марганцевых сплавов [14]. В России Государственным балансом запасов полезных ископаемых в настоящее время учтено 21 месторождение марганцевых руд. Марганцевые руды России являются, по сути, комплексными, содержащими железные и марганцевые минералы. В связи с этим по существующей технологии из таких руд невозможно получить стандартные марки марганцевых ферросплавов. При производстве марганцевых сплавов из таких руд помимо

разделения марганца и железа проблемой является также удаление фосфора. По этим причинам для производства стандартных марганцевых сплавов в России марганцевые руды хорошего качества приходится импортировать [15–16].

Целью данной работы является определение условий твердофазного восстановления железа и фосфора с переходом их в металлическую фазу при сохранении марганца в оксидной фазе.

Методика проведения экспериментов

В качестве исследуемых материалов использовали образцы марганцевых руд разного качества: богатой природной бразильской руды (руда А), железомарганцевого концентрата Жайремского ГОКа с высоким содержанием железа из железомарганцевых месторождений Казахстана (В) и железомарганцевой руды Селезеньского месторождения (С), характеризующейся относительно высоким содержанием железа и фосфора.

Эксперименты по одновременному восстановлению элементов в образцах каждой из трех руд монооксидом углерода или твердым углеродом проводили при температуре 900 и 1000 °С и продолжительности восстановления 90, 180 и 300 мин в герметизированной печи сопротивления (печи Таммана) с графитовым нагревателем. Для этого в рабочее простран-

ство печи одновременно помещали шесть корундовых тиглей. В три тигля засыпали смесь в виде порошков с зернами размером 1 мм каждой из трех марганцевых руд и восстановителя. В качестве 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 или 1000 °С и выдерживали в течение 90, 180 или 300 мин (рис. 1). Полученные образцы продукта восстановления после охлаждения заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и электронном микроскопах. Химический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом на микроскопе JSM–6460LV фирмы JEOL. Для определения минерального состава фаз исходных руд их образцы подвергли рентгенофазному анализу.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 представлены карты распределения в исходных образцах руд Fe, Mn и Si, которые согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа по площади снимка присутствуют в значительном количестве во всех трех рудах. Видно, что эти три ведущих

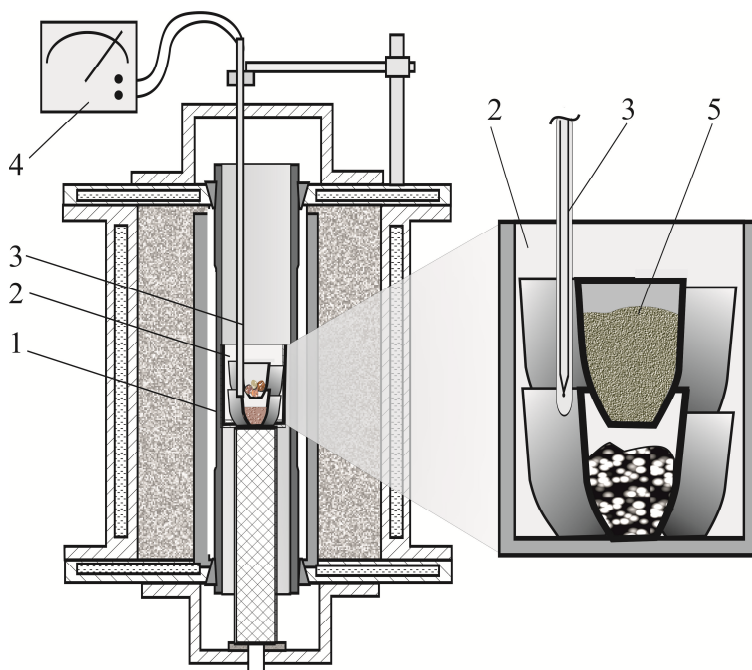


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – графитовый нагреватель, 2 – контейнер с тиглями, 3 – термопара, 4 – потенциометр, 5 – порошки реакционных материалов

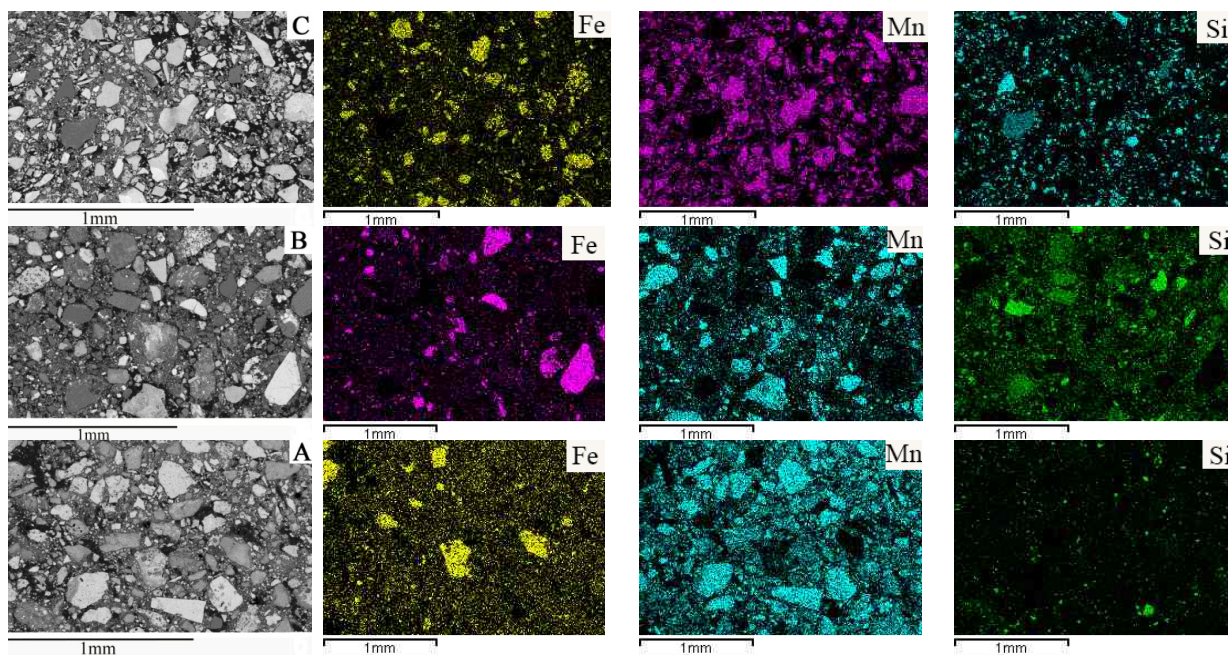


Рис. 2. Распределение основных элементов в рудных материалах

Таблица 1

Содержание элементов в массовых (числитель) и атомных (знаменатель), %

| Руда | O | Mg | Al | Si | K | P | Mn | Fe |
|------|------|-----|-----|------|-----|-----|------|------|
| А | 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 |
| В | 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 |
| С | 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 |

элемента во всех рудах образуют преимущественно собственные оксидные фазы. Богатая марганцем руда А отличается от жайремского концентрата В и селезеньской руды С заметно меньшим количеством кремнийсодержащих частиц, но более высоким содержанием алюминия и магния (табл. 1).

Согласно результатам рентгенофазного анализа в бразильской руде А преобладающей фазой является оксид марганца пиролюзит MnO_2 , в заметном количестве присутствуют магнетит Fe_3O_4 и кварцит SiO_2 . В концентрате В 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 селезеньской руды С присутствуют оксиды, карбонаты, гидраты марганца, железа, кремния и кальция, что соответствует составу руды пиролюзит-псиломеланового типа. Фосфор в исходной руде сосредоточен в минералах $Fe_{1,3}H_2O_5P$ и Fe_3O_7P . Интенсивность пиков других фаз

рентгенограммы оказалась довольно низкой, что не позволило с достаточной точностью определить фазы, содержащие К, Al, Ва. Марганец во всех образцах находится в максимально окисленном состоянии – в виде диоксида марганца MnO_2 (рис. 3).

Результаты восстановительного нагрева образцов при 900 °С и выдержкой 90 мин в контакте с графитом или только в восстановительной атмосфере СО примерно аналогичны. Различие заключается лишь в том, что в контакте с твердым углеродом преобразования в рудных образцах носят более глубокий характер. 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 в рудах В и С, а в руде А в атмосфере СО выделения металлических час-

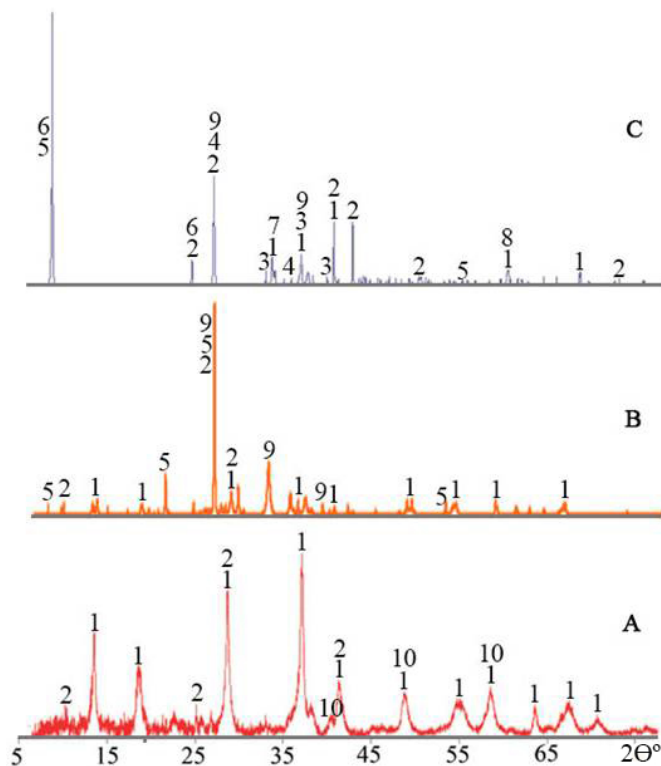


Рис. 3. Дифрактограммы исходных образцов, природная богатая марганцевая руда (А), концентрат (В), железомарганцевая руда (С). Фазы: 1 – MnO_2 , 2 – SiO_2 , 3 – Fe_3O_7P , 4 – $Fe_{1,3}H_2O_5P$, 5 – $CaCO_3$, 6 – $FeCO_3$, 7 – Mn_2O_3 , 8 – $nO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$, 9 – Fe_2O_3 , 10 – Fe_3O_4

тиц не происходит, железо восстанавливается только твердым углеродом и лишь в силикатной фазе (рис. 4, табл. 2).

При повышении температуры до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и увеличении продолжительности выдержки образцов до 180 мин в рудах В и С в атмосфере

ре СО восстанавливается не только железо, но и фосфор, а в руде А – частично еще и марганец. С повышением температуры и увеличением продолжительности выдержки образцов в атмосфере СО содержание фосфора в металлической фазе увеличивается, но при этом

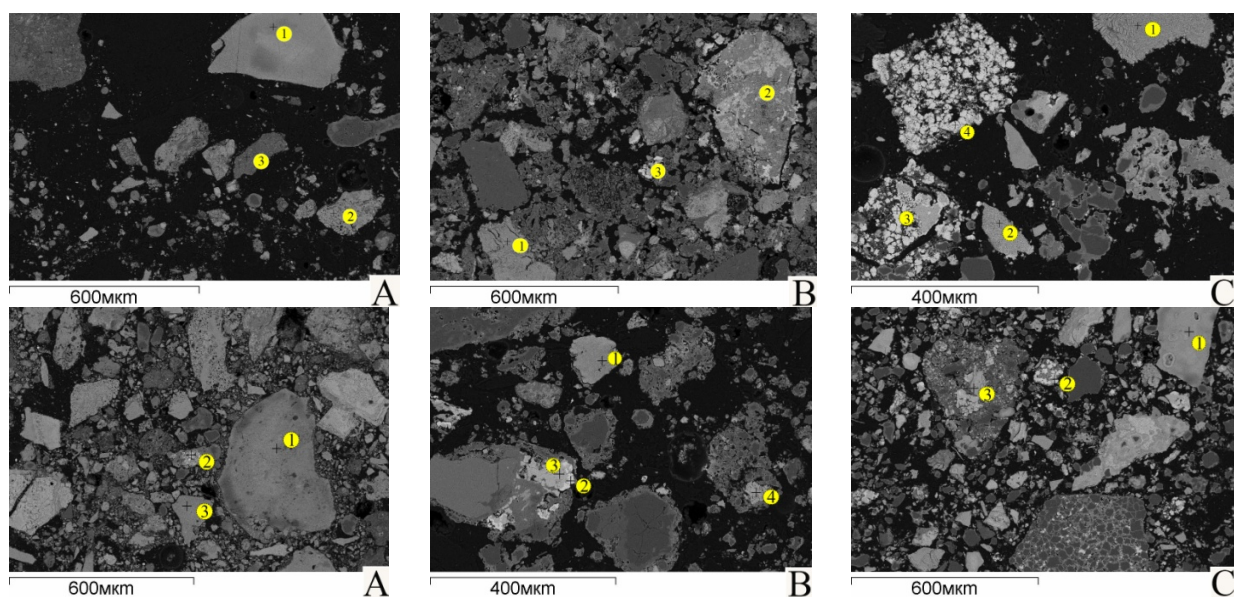


Рис. 4. Вид частиц руды после обжига при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 90 мин в атмосфере СО (верхний ряд) и в смеси с твердым углеродом (нижний ряд)

Таблица 2

Содержание элементов после восстановления
при температуре 900 °С и выдержке 90 мин, ат. %

| Руда, восстановитель | Точка анализа | O | Al | Si | P | Mn | Fe | Cu | Ba |
|-----------------------------|------------------|------|------|-----|-----|------|------|-----|-----|
| А, монооксид углерода | 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 |
| А, 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 |
| В, монооксид углерода | 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 |
| В, 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 |
| С, монооксид углерода | 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 | 0,0 | 0,0 | 99 | 1 | 0,0 |
| | 4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,8 | 0,6 | 0,0 |
| С, углерод | 1 | 57,2 | 2,8 | 0,0 | 0,0 | 39 | 0,0 | 0,0 | 1 |
| | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 99 | 1 | 0,0 |
| | 3 | 57,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 31,6 | 10,5 | 0,0 | 0,4 |

в металле обнаруживается и марганец, что не согласуется с результатами термодинамических расчетов [16–17]. Возможно, это ошибка анализа, обусловленная попаданием в зону электронного пятна оксидов марганца. Результатом восстановления твердым углеродом в образцах В и С является образование раствора в металлическом железе не только фосфора, но и марганца. В оксидной фазе руды А после обжига обнаруживается индивидуальный монооксид марганца, а также марганец в составе силикатной фазы (рис. 5, табл. 3).

После нагрева образцов до 1000 °С с увеличением изотермической выдержкой до 300 мин в атмосфере СО и с твердым углеродом наблюдается уменьшение массы образцов, обусловленное восстановлением железа и преобразованием высших оксидов марганца в монооксид (табл. 4). Состав фаз в образцах, обожженных при температуре 1000 °С с изотермической выдержкой 300 мин аналогичен фазам, полученным при температуре 1000 °С и выдержке 180 мин.

Таким образом, результаты твердофазного восстановления показали, что при относительно низкой температуре (ниже температуры плавления оксидной фазы марганцевых

руд) можно производить твердофазное восстановление железа. После восстановительного обжига при температуре 900 °С и выдержке 90 мин в рудах обнаруживаются выделения металлического железа. При этом восстановление монооксидом углерода СО приводит к переходу в металлическую фазу только железа и только в рудах В и С. В богатой марганцевой руде А монооксид в отличие от твердоуглерода не восстанавливает даже железо.

Повышение температуры до 1000 °С приводит к восстановлению в атмосфере СО не только железа, но и фосфора. Увеличение продолжительности выдержки до 180...300 мин в восстановительной атмосфере ведет к повышению содержания фосфора в металлической фазе, что согласуется с ранее полученными результатами [17–19]. В контакте с твердым углеродом при этой температуре в металлическую часть переходят не только железо и фосфор, но и частично марганец, причем 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,

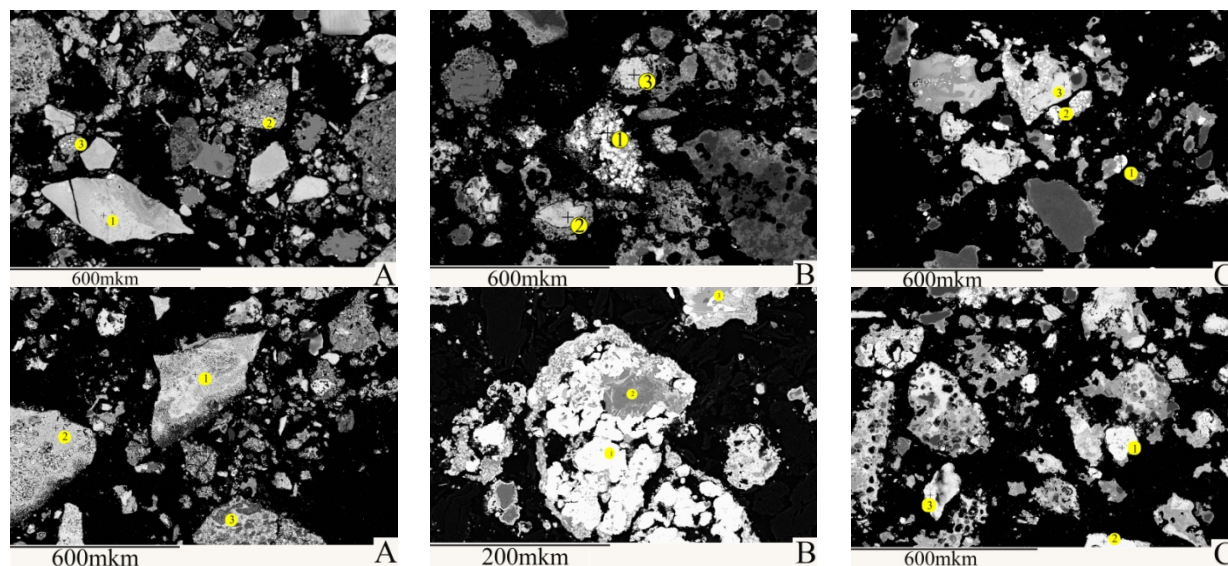


Рис. 5. Вид частиц руды после обжига при температуре 1000 °С и выдержке 180 мин в атмосфере СО (верхний ряд) и в смеси с твердым углеродом (нижний ряд)

Таблица 3

Содержание элементов после восстановления при температуре 1000 °С и выдержке 180 мин, ат. %

| Руда, восстановитель | Точка анализа | O | Na | Al | Si | P | K | Mn | Fe | Cu | Ba |
|--------------------------|---------------|------|-----|-----|------|-----|-----|------|------|-----|-----|
| А, монооксид углерода 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 |
| А, 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 |
| В, монооксид углерода | 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 |
| В, 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 |
| С, монооксид углерода | 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 | 9 | 90 | 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 |
| С, углерод | 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 9 | 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 |

Таблица 4

Масса навески (г) до и после восстановительного обжига при температуре 1000 °С и выдержке 300 мин

| Руда, восстановитель | До | После | Потеря, % |
|-----------------------|-------|-------|-----------|
| А, монооксид углерода | 1,626 | 1,337 | 17,8 |
| А, углерод | 2,290 | 1,803 | 21,3 |
| В, монооксид углерода | 1,140 | 0,964 | 15,4 |
| В, углерод | 1,170 | 1,010 | 13,7 |
| С, монооксид углерода | 0,472 | 0,387 | 18 |
| С, углерод | 0,589 | 0,482 | 18,2 |

поскольку это способствует сохранению марганца в оксидной фазе и получению более богатого марганцем шлака после разделительной плавки. При этом в оксидной фазе после восстановительного обжига во всех образцах обнаруживается индивидуальный монооксид марганца, а также марганец в составе силикатной фазы.

Полученные результаты позволяют также характеризовать марганцевую руду А, отличающуюся более высоким содержанием оксидов марганца, как трудно восстанавливаемую. Это подтверждает сделанные ранее выводы о том, что бедные руды являются более легко восстанавливаемыми, а в процессах твердофазного восстановления важную роль играют силикатные фазы «пустой» породы [20–22].

Выводы

1. Железомарганцевые руды по сравнению с богатой марганцевой рудой можно счи-

тать более легко восстанавливаемыми, поскольку железо и фосфор восстанавливаются более слабым восстановителем при более низкой температуре.

2. В легкоплавких железомарганцевых рудах можно производить твердофазное селективное восстановление железа и фосфора монооксидом углерода при температуре порядка 900 °С, сохраняя марганец в оксидной фазе.

3. Повышение температуры и увеличение продолжительности восстановительного обжига в атмосфере СО способствуют более полному переходу фосфора из оксидной фазы в металлическую.

4. Использование в качестве восстановителя твердого углерода способствует переходу при этих температурах в металлическую часть не только железа и фосфора, но некоторого количества марганца.

Литература

1. Жучков, В.И. Эффективность применения марганцевых руд в металлургической промышленности Урала / В.И. Жучков, Д.В. Сиротин // Экономика региона. – 2013. – № 2. – С. 102–105.
2. Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья: химия и технология / П.В. Чернобровин, Г.В. Мизин, П.Т. Сирина, Я.В. Дашевский. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2009. – 294 с.
3. Gutzmer, J. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa / J. Gutzmer, N.J. Beukes // Ore Geology Reviews. – 1996. – Vol. 11 (6). – P. 405–428. DOI: 10.1016/S0169-1368(96)00011-X
4. Gutzmer, J. Asbestiform manjiroite and todorokite from the Kalahari manganese field, South Africa / J. Gutzmer, N.J. Beukes // South African Journal of Geology. – 2000. – Vol. 103 (3-4). – P. 163–174.
5. Magnetic hausmannite from hydrothermally altered manganese ore in the Palaeoproterozoic Kalahari manganese deposit, Transvaal Supergroup, South Africa / J. Gutzmer, N.J. Beukes, A.S.E. Kleyenstuber, A.M. Burger // Mineralogical Magazine. – 1995. – Vol. 59 (397). – P. 703–716. DOI: 10.1180/minmag.1995.059.397.12
6. Chetty, D. A Geometallurgical Evaluation of the Ores of the Northern Kalahari Manganese Deposit, South Africa / D. Chetty. – University of Johannesburg, 2008. – 386 p.
7. Габон. – <http://www.mineral.ru/Facts/world/116/138/index.html>.
8. Rare-earth element geochemistry of supergene manganese deposits from Groote Eylandt, Northern Territory, Australia / B. Pracejus, B.R. Bolton, L.A. Frakes, M. Abbott // Ore Geology Reviews. – 1990. – Vol. 5, iss. 4. – P. 293–314. DOI: 10.1016/0169-1368(90)90035-1
9. Walde, D.H.G. Stratigraphy and mineralogy of the manganese ores of Urucum, Mato Grosso, Brazil / D.H.G. Walde, E. Gierth, O.H. Leonardos // Geologische Rundschau. – 1981. – Vol. 70 (3). – P. 1077–1085. DOI: 10.1007/bf01820182
10. Минеральные ресурсы мира. – М.: АО «ВНИИЗарубежгеология», 1997. – 400 с.
11. Проблема марганца в российской металлургии / В.Я. Дашевский, А.А. Александров, В.И. Жучков, Л.И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2020. – Т. 63 (8). – P. 579–590. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-579-590
12. Li, M.S. Heavy Metal Contamination in Soils and Phytoaccumulation in a Manganese Mine Wasteland, South China / M.S. Li, S.X. Yang // Air, Soil and Water Research. – December 2008. – P. 31–41. DOI: 10.4137/ASWR.S2041

13. Mishra, P.P. Upgradation of Low-Grade Siliceous Manganese Ore from Bonai-Keonjhar Belt, Orissa, India / P.P. Mishra, B.K. Mohapatra, K. Mahanta // *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. – 2009. – Vol. 8, no. 1. – P. 47–56.
14. Svyatov, B.A. Formation and development of manganese industry in Kazakhstan / B.A. Svyatov, M.J. Tolymbekov, S.O. Baisanov. – *Almaty: Iskander*, 2002. – 416 p.
15. Марганцевые руды Кемеровской области – Кузбасса и методы их обогащения / О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, А.И. Едильбаев, Б.А. Едильбаев // *Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия*. – 2020. – Т. 63 (5). – P. 344–350. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-5-344-350
16. Марганцевые ферросплавы из отечественных руд / В.Я. Дашевский, А.А. Александров, Л.И. Леонтьев, Г.А. Овчинникова // *Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов*. – М.: *Интерконтакт Наука*, 2018. – С. 313–326.
17. Косдаулетов, Н. Определение условий селективного восстановления железа из железомарганцевой руды / Н. Косдаулетов, В.Е. Роцин // *Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия*. – 2020. – Т. 63 (11–12). – P. 952–959. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959
18. Kosdauletov, N.Y. Estimation of selective reduction of iron and phosphorus from manganese ores of different genesis / N.Y. Kosdauletov, V.E. Roshchin // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing. – 2020. – Vol. 966, no. 1. – P. 012036.
19. Косдаулетов, Н. Разделение компонентов железомарганцевой руды бесконтактным и контактными карботермическим восстановлением / Н. Косдаулетов, Е.К. Мухамбетгалиев, В.Е. Роцин // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2021. – Т. 64, № 10. – С. 761–767. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-10-761-767
20. Роцин, А.В. Кристаллохимические преобразования в оксидах при металлзации бедных и комплексных железосодержащих руд: дис. ... д-ра техн. наук / А.В. Роцин. – Челябинск, 2007. – 260 с.
21. Ахметов, К.Т. Процессы восстановления металлов и образования карбидов при предварительной металлзации богатых хромовых руд / К.Т. Ахметов, В.Е. Роцин // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVII Международной конференции: в 2 ч. / под ред. В.Е. Роцина*. – Челябинск: *Издат. центр ЮУрГУ*, 2017. – С. 165–177.
22. Смирнов, К.И. Распространение твердофазного восстановления железа в слое ильменитового концентрата / К.И. Смирнов, П.А. Гамов, В.Е. Роцин // *Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия*. – 2020. – Т. 63, № 2. – С. 116–121. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-2-116-121

Косдаулетов Нурлыбай Ыргызбайулы, аспирант кафедры пиromеталлургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; nurlybay_kosdauletov@mail.ru.

Роцин Василий Ефимович, д-р техн. наук, профессор кафедры пиromеталлургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; roshchinve@susu.ru.

Поступила в редакцию 12 сентября 2021 г.

FEATURES OF SOLID-PHASE REDUCTION OF COMPONENTS OF MANGANESE ORES OF DIFFERENT GENESIS

N.Y. Kosdauletov, nurlybay_kosdauletov@mail.ru,

V.E. Roshchin, roshchinve@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The results of solid-phase reduction of components of manganese ores of different genesis, differing in the content of oxides of manganese, iron and phosphorus, are presented. The samples used were natural manganese oxide-rich monomineral ore from Brazil, ferromanganese concentrate of the Zhayremsky GOK (Kazakhstan) with a high iron content and ferromanganese ore of the Selezenskoye deposit (Russia) with a relatively high iron and phosphorus content. The results of the study of the phase composition of the initial ores and the distribution of the main elements in ore materials are presented. The influence of temperature, duration of exposure and type of reducing agent on the process of solid-phase reduction of elements is investigated. The experiments were carried out in a Tamman laboratory furnace at a temperature of 900 °C and 1000 °C and held for 90, 180 and 300 minutes. The possibility of selective reduction of iron from complex manganese ores to a metallic state not only with solid carbon, but also with carbon monoxide has been established. At a temperature of 900 °C in a CO atmosphere, iron can be selectively reduced without reducing P and Mn. With an increase in temperature to 1000 °C and the duration of exposure in the CO atmosphere, phosphorus is restored together with iron. In the case of reduction with solid carbon under these conditions, iron, phosphorus and manganese pass into the metal part. An increase in the duration of exposure at a temperature of 1000 °C is accompanied by an increase in the concentration of manganese in the metal phase. In all experiments, with the appearance of a new metal phase, a new oxide phase is also released, consisting of oxides of metals that cannot be restored under experimental conditions (magnesium, aluminum, silicon and manganese).

Keywords: manganese ores, carbothermic reduction, manganese, iron, phosphorus, reduction temperature.

References

1. Zhuchkov V.I., Sirotin D.V. [The effectiveness of the use of manganese ores in the metallurgical industry of the Urals]. *The economy of the region*, 2013, no. 2, pp. 102–105. (in Russ.)
2. Chernobrovina P.V., Mizin G.V., Sirina P.T., Dashevsky Ya.V. *Kompleksnaya pererabotka karbonatnogo margantsevogo syr'ya: khimiya i tekhnologiya* [Complex processing of carbonate manganese raw materials: chemistry and technology]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2009. 294 p.
3. Gutzmer J., Beukes N.J. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa. *Ore Geology Reviews*, 1996, vol. 11 (6), pp. 405–428. DOI: 10.1016/S0169-1368(96)00011-X
4. Gutzmer J., Beukes N.J. Asbestiform manjiroite and todorokite from the Kalahari manganese field, South Africa. *South African Journal of Geology*, 2000, vol. 103 (3-4), pp. 163–174.
5. Gutzmer J., Beukes N.J., Kleyenstuber A.S.E., Burger A.M. Magnetic Hausmannite from Hydrothermally Altered Manganese Ore in the Palaeoproterozoic Kalahari Manganese Deposit, Transvaal Supergroup, South Africa. *Mineralogical Magazine*, 1995, vol. 59 (397), pp. 703–716. DOI: 10.1180/minmag.1995.059.397.12
6. Chetty D. *A Geometallurgical Evaluation of the Ores of the Northern Kalahari Manganese Deposit, South Africa*. University of Johannesburg, 2008. – 386 p.
7. *Gabon*. Available at: <http://www.mineral.ru/Facts/world/116/138/index.html>.
8. Pracejus B., Bolton B.R., Frakes L.A., Abbott M. Rare-Earth Element Geochemistry of Supergene Manganese Deposits from Groote Eylandt, Northern Territory, Australia. *Ore Geology Reviews*, 1990, vol. 5, iss. 4, pp. 293–314. DOI: 10.1016/0169-1368(90)90035-1
9. Walde D.H.G., Gierth E., Leonardos O.H. Stratigraphy and mineralogy of the manganese ores of Urucum, Mato Grosso, Brazil. *Geologische Rundschau*, 1981, vol. 70 (3), pp. 1077–1085. DOI: 10.1007/bf01820182

10. *Mineral'nyye resursy mira* [Mineral resources of the world]. Moscow, JSC "VNIIZarubezhgeologiya", 1997. 400 p.
11. Dashevsky V.Yu., Alexandrov A.A., Zhuchkov V.I., Leontiev L.I. The problem of manganese in Russian metallurgy. *Steel in translation*, 2020, vol. 50, no.8, pp. 515–525.
12. Li M.S., Yang S.X. Heavy Metal Contamination in Soils and Phytoaccumulation in a Manganese Mine Wasteland, South China. *Air, Soil and Water Research*, December 2008, pp. 31–41. DOI: 10.4137/ASWR.S2041
13. 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, no. 1, pp. 47–56.
14. Svyatov B. A., Tolyzbekov M. J., Baisanov S. O. *Formation and development of manganese industry in Kazakhstan*. Almaty, Iskander Publ., 2002. – 416 p.
15. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Edil'baev A.I., Edil'baev B.A. Manganese ores of the Kemerovo region – Kuzbass and methods of their enrichment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2020, vol. 63 (5), pp. 344–350. (in Russ.). DOI: 10.17073/0368-0797-2020-5-344-350
16. Dashevskiy V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'yev L.I., Ovchinnikova G.A. [Manganese ferroalloys from domestic ores]. *A.A. Baykov Institute of Metallurgy of Materials Science of the Russian Academy of Sciences – 80 years. Collection of scientific papers*. Moscow, Intercontact Science, 2018, pp. 313–326. (in Russ.)
17. Kosdauletov N., Roshchin V.E. Definition of conditions of selective iron reduction from iron-manganese ore. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2020, vol. 63 (11–12), pp. 952–959. (in Russ.) DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959
18. 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, vol. 966, no. 1, p. 012036.
19. Kosdauletov N., Mukhambetgaliev E.K., Roshchin V.E. Separation of ferromanganese ore components by non-contact and contact carbothermic reduction. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, vol. 64 (10), pp. 761–767. (in Russ.) DOI: 10.17073/0368-0797-2021-10-761-767
20. Roshchin A.V. *Kristallohimiicheskiye preobrazovaniya v oksidakh pri metallizatsii bednykh i kompleksnykh zhelezosoderzhashchikh rud: dis. d-ra tekhn. nauk* [Crystallochemical transformations in oxides during metallization of poor and complex iron-containing ores. Doct. sci. diss.]. Chelyabinsk, 2007. 260 p.
21. Akhmetov K.T., Roshchin V.E. [Processes of metal reduction and formation of carbides during preliminary metallization of rich chrome ores]. *Modern problems of electrometallurgy of steel: proceedings of the XVII International Conference: in 2 parts*. Edited by V.E. Roshchin. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2017, pp. 165–177. (in Russ.)
22. Smirnov K.I., Gamov P.A., Roshchin V.E. Distribution of solid-phase reduction of iron in a layer of ilmenite concentrate. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2020, vol. 63 (2), pp. 116–121. (in Russ.) DOI: 10.17073/0368-0797-2020-2-116-121

Received 12 September 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Косдаулетов, Н.Ы. Особенности твердофазного восстановления компонентов марганцевых руд разного генезиса / Н.Ы. Косдаулетов, В.Е. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 4. – С. 21–30. DOI: 10.14529/met210403

FOR CITATION

Kosdauletov N.Y., Roshchin V.E. Features of Solid-Phase Reduction of Components of Manganese Ores of Different Genesis. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 21–30. (in Russ.) DOI: 10.14529/met210403