

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i2.02>

## Selection and justification of charge preparation based on manganese waste from ore dressing

Ye.Ye. Zholdasbay<sup>1</sup>, Ye.B. Tazhiev<sup>1\*</sup>, A.A. Argyun<sup>1</sup>, A.V. Kaplan<sup>2</sup>, G.M. Koishina<sup>1</sup>, N.K. Dosmukhamedov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Arvak LLC, Rehovot, Israel

\*Corresponding author: [eleusiz\\_t1990@mail.ru](mailto:eleusiz_t1990@mail.ru)

**Abstract.** Large amounts of waste from the enrichment of manganese ores, dispersed iron- and carbon-containing slurries accumulate at large processing plants, metallurgical plants, plants. Millions of tons of manganese waste have been accumulated at the Dzhezdinsky GOK. Processing of small and dispersed metal-containing industrial waste cannot be carried out by traditional technology. The development and implementation of a new technology for processing these wastes into valuable metal alloys is a very urgent problem.

In this paper, based on a comparative analysis of the theoretical approaches to the production of steel and ferroalloys of traditional technology and new ideas, the selection and justification of the preparation of the charge is carried out. It is shown that the theoretical foundations of the adsorption-autocatalytic mechanism can be revised from the point of view of the organization of metal production from the point of view of solid-phase reactions.

The theoretical foundations of the «Dissociation-adsorption mechanism» are given, where the phenomenological phenomenon is focused on the fact that the dissociation of chemical compounds, including metal oxides, is inherent in them as well as their formation from individual elements regardless of external conditions. The influence of external factors, for example, energy (temperature rise), causes thermal dissociation, which does not so much prove whether dissociation exists or not at all, as it shows a specific degree of dissociation of the compound for the purposeful restoration of the element or the formation of a new compound.

It is shown that the dissociation of metal oxides intensifies proportionally to a decrease in particle size and an increase in temperature. It is established that dispersed oxide materials can be metallized with solid carbon due to the reduction of iron within the temperature range of 950-1100°C.

**Keywords:** iron oxide, manganese oxide, hot reducing gases, carbon, solid-phase reactions, dissociation of oxides, temperature, charge, small waste.

### 1. Введение

Технология производства ферромарганца и феррохрома базируется на использовании кусковых марганцевых и хромовых руд, составляющих основу шихты для восстановительной плавки. В качестве восстановительного реагента в состав шихты вводится металлургический кокс и флюсующие добавки для формирования оптимального состава шлака.

Высокотемпературный процесс восстановительной плавки подготовленной шихты обычно реализуется на рудно-термических электроплавильных печах. Подготовленная шихта, состоящая из кусковых рудных материалов, флюса и кокса загружается в печь слоями. Нагрев и плавление шихты осуществляется за счет расхода электроэнергии путем опускания электродов в слой шихты. Поскольку основные компоненты шихты – руда и кокс, представляют окисленные материалы, процессы восстановления металлов углеродом кокса начинаются в топочимическом режиме через контактные поверхности соприкосновения. Ввиду того, что контактные поверхности весьма ограничены, процессы восстановления металлов в твердофазном состоянии из

окускованной руды практически не протекают. Реальное восстановление металлов начинается при расплавлении рудной части шихты. Химическое взаимодействие между оксидами железа, марганца и хрома и углеродом кокса происходит при высокой температуре и исключительно в жидкой фазе оксидов. Такая схема технологического процесса производства ферросплавов распространена во всем мире, и представляет традиционную технологию.

Основные статьи расхода электроэнергии на ферросплавное производство по традиционной технологии складываются из нагрева шихты, расплавления рудной части шихты, эндотермических тепловых эффектов восстановления железа, марганца, хрома и кремния твердым углеродом, и перегрева расплавов шлака и ферросплавов. По данным промышленной практики суммарный расход электроэнергии на производство ферромарганца колеблется в пределах 5000-6000 кВт·ч/т, а феррохрома 9000-9500 кВт·ч/т. Расход загружаемого кокса в печь варьируется в пределах 500-600 кг/т ферросплава. Довольно высокие перечисленные расходы определяют себестоимость и рыночную стоимость ферросплавной продукции. Кроме того, при таких высоких затратах

энергии и кокса на электротермических процессах плавки, обычно получают высокоуглеродистые ферросплавы. Это влечет за собой необходимость проведения вторичного передела по рафинированию ферросплавов с целью снижения содержания углерода в нем. Такой двухступенчатый передел связан с заведомо заложенным избыточным расходом кокса в первичном производстве ферросплава. На практике отсутствует механизм регулирования стехиометрическим расходом кокса, необходимым для восстановления металлов. Это связано с тем, что кокс в традиционной технологии одновременно используют, как в качестве восстановителя, так и в виде насадки для дренажа расплавленного материала.

В марганцевых и хромовых рудах марганец и хром представлены в виде оксидов, с которыми всегда сопутствует определенное содержание оксида железа. Это определяет подход к организации процесса извлечения металлов из руд на основе восстановительных реакций. Для реализации такого процесса, прежде всего, необходима подготовка шихты и восстановительных реагентов.

При массовом производстве металла по традиционной технологии выбор восстановительных реагентов падает на газообразные реагенты  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и твердый углерод. Для восполнения потребностей в этих реагентах используется природное углеводородное сырьё – природный газ и уголь [1, 2, 3]. Указанные восстановительные реагенты обладают различными восстановительными потенциалами, соответственно, имеют различные возможности их практического использования. Газообразные восстановители –  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , являясь двухатомными газами, обладают восстановительными потенциалами одного порядка [4, 5]. При их взаимодействии с оксидами металлов образуются трёхатомные газы –  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В количественном отношении полного превращения двухатомных газов в трёхатомные не приходится ожидать. Степень взаимодействия двухатомного газа с оксидами металлов на практике колеблется в пределах 0.4–0.5.

Отдельная проблема – изыскание способов переработки мелкодисперсных отходов от обогащения марганцевых руд, накопленные объемы которых определяют критический уровень их влияния на грунтовые воды, водную флору и окружающую среду [6, 7, 8].

Мелкодисперсные отходы, образующиеся при подготовке сырья, содержат повышенные содержания железа и марганца, сопоставимые с их содержанием в кондиционном сырье. Широкомасштабное использование их в традиционной технологии практически невозможно и ограничено техническими условиями их использования. Сегодня накопленные объемы указанных отходов достигли таких масштабов, что вполне могут рассматриваться как вторичные сырьевые ресурсы для довольно крупного металлургического производства.

Мелкие отходы, образующиеся при сортировке исходного окучкованного сырья, не могут быть возвращены к переработке традиционными технологическими процессами. Подготовка к окучкованию мелких отходов сопровождается определенными издержками. Возвращение их в традиционный технологический цикл возможно постольку, поскольку они поддаются окучкованию с максимально низкими издержками подготовки.

Наиболее распространенный способ окучкования мелких рудных материалов, концентратов, а также мелкодисперсных отходов от обогащения руд – агломерация, кото-

рая реализуется при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Мелкие частицы при такой температуре даже близко не подходят к состоянию размягчения, так как процесс обеспечивается при высоких температурах –  $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$  [9, 10]. Обычные агломерационные машины такие температуры не выдерживают. Сегодня агломерация не представляется эффективным, как с точки зрения технологии, так и с экологической стороны. Второй широко используемый способ подготовки мелкодисперсного материала к переработке – окучкование путем организации производства окатышей. Процесс требует значительных издержек: измельчения мелких отходов до дисперсного состояния, расход связующих материалов, использование дополнительного оборудования [11].

В настоящее время на близлежащих территориях крупного металлургического комбината «Арселор-Миттал» накоплены миллионы тонн железосодержащих шламов и шлаков. На территории Донского ГОКа и Джездинского ГОКа накоплены ~ 15 млн. тонн мелких отходов от обогащения хромовых и марганцевых руд [12]. Ввиду отсутствия рациональной технологии их переработки, они продолжают накапливаться в геометрической прогрессии. Это представляет уже критическую экологическую проблему.

Проблема переработки мелких и дисперсных отходов остается актуальной и требует разработки альтернативных новых технологий, которые обеспечивали бы комплексное решение проблемы их переработки как с технологической, так и экологической точки зрения. В этом отношении сам механизм образования мелких и дисперсных отходов, можно сказать, подготовил часть решения проблемы. Так, на практике используется возможность приготовления рудоугольных окатышей и брикетов на основе дисперсных материалов с дальнейшей их восстановительной плавкой в шахтных и электротермических печах. Это свидетельствует о том, что технологии производства ферросплавов могут базироваться не на окучковании сырья, а наоборот на их измельчении. В данном случае мелкие отходы марганцевых и хромовых руд могут приобрести широкое применение и позволяют решить проблему их металлургической переработки.

Нельзя обойти вниманием и попытки использования рудоугольной смеси для извлечения металлов из руд и концентратов. Однако, при таком подходе восстановительная плавка смеси привела к получению науглероженного металла. Получение кондиционного металла по содержанию углерода при использовании углеродсодержащего восстановителя также оказалась проблемной задачей.

За последнее десятилетие опубликованы новые теоретические положения [13, 14, 15], которые могли бы быть положены в основу разработки новой технологии переработки мелкодисперсных отходов, содержащих оксиды марганца. Известно, что низшие оксиды марганца, обладая высокой химической прочностью, восстанавливаются твердым углеродом при высоких температурах  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ . Согласно представлениям авторов работы [15] оксиды железа, марганца и хрома в дисперсном состоянии приобретают высокую активность взаимодействия с твердым углеродом при низких температурах, чем в жидкофазной системе, используемой в традиционной технологии.

В настоящей работе на основании сравнительного анализа теории и практики осуществления традиционной технологии получения металлов из железосодержащих руд и новых представлений обосновывается выбор методики подготовки шихты, применительно к мелкодисперсным отходам от обогащения марганцевых и хромовых руд, обеспечивающей получение соответствующих металлов (сплавов) высокого качества.

## 2. Анализ теоретических основ восстановления оксидов металлов

Как известно, методика восстановления железа основана на плавке окискованного железорудного сырья в шахтной печи и продувке через плотные слои шихты горячего восстановительного газа (ГВГ). Компоненты ГВГ – CO и H<sub>2</sub>, имеют ограниченный восстановительный потенциал. При температуре ведения процесса механизм их взаимодействия с оксидами железа, согласно представлениям А.А. Байкова описывается протеканием реакций:



В соответствии с выдвинутым механизмом, протеканию химической реакции предшествует диссоциация оксидов и газов. Реакции (1) и (2) начинаются в области температуры 800-900°C. Нагрев системы действует на диссоциацию оксидов железа и CO<sub>2</sub>, и H<sub>2</sub>O. Если при одинаковой температуре степень диссоциации FeO, оцениваемая упругостью диссоциации (lgPo<sub>2</sub>), значительно превышает степень диссоциации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, то реакция протекает слева направо. Если же степень диссоциации их по величине приближаются или становятся сопоставимым, то реакция замедляется и, в конечном счете, устанавливается равновесное состояние между прямой и обратной реакцией.

В области 900-1000°C реакции (1) и (2) достигают равновесия, при котором для реакции (1) степень использования газа CO составляет 0.25-0.3, а для реакции (2) – степень использования H<sub>2</sub> достигает значения 0.28-0.32. Это означает, что для протекания реакций (1) и (2) в сторону образования металлического железа, необходим определенный избыток CO и H<sub>2</sub>. Тем не менее, допуская высокий расход ГВГ на единицу восстанавливаемого железа, получают металлизированный продукт со степенью восстановления железа 0.95-0.98.

Восстановление оксидов марганца и хрома с использованием ГВГ, аналогично железу, невозможно, в силу низких значений упругости диссоциаций MnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по сравнению с упругостью диссоциации газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Диссоциация газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при повышении температуры происходит раньше, чем диссоциация оксидов MnO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом газовая фаза по отношению к оксидам марганца и хрома создает не восстановительную, а окислительную атмосферу в системе. Поэтому ГВГ по отношению к оксидам марганца и хрома не обладает достаточным восстановительным потенциалом, для их восстановления до металла. Это требует использования другого, более сильного восстановительного реагента с высоким реакционным потенциалом. Из природно-распространенных восстановителей к такому реагенту можно отнести твердый углерод, который обладает высоким восстановительным потенциалом. В рассматриваемом

ракурсе выбор углерода в качестве основного восстановительного реагента вполне оправдан.

Широкое использование углерода в твердофазных системах сдерживается устоявшимся теоретическим положением об «Адсорбционно-автокаталитическом механизме» (ААКМ) восстановительных процессов. Согласно данной теории твердофазные реакции взаимодействия углерода с оксидами металлов протекают по так называемому контактно-диффузионному механизму. По положениям выдвинутой теории газообразным реагентам был приписан приоритет в восстановительном процессе не столько с научных позиций, сколько с логических представлений рассматриваемых явлений. Всеобщее признание этих «научных положений» в дальнейшем определило техническую политику в области металлургии, которая заключалась в следующем.

Железо, которое представляет собой основу стали, и основные легирующие металлы – марганец, хром, ванадий, кремний в исходном сырье – руде и концентратах находятся в виде высших и низших оксидов. Структура и размеры кристаллических решеток оксидов различаются не только по роду металлов, но и по атомному отношению кислорода к металлу: O/Me. Железо, марганец и хром в зависимости от отношения O/Me, присутствуют в исходной шихте в виде высших и низших оксидов. Для железа, значения отношения O/Me могут составлять: 1.5; 1.33; 1.0; для марганца – 2.0; 1.5; 1.33; 1.0; для хрома – 1.5; 1.33; 1.0. Прочность химической связи атома кислорода с металлом возрастает с уменьшением их атомного отношения.

Восстановление металла из его высшего оксида протекает последовательно, согласно фазовым превращениям: от высшего оксида к низшему. В этом ряду наиболее энергозатратной является последняя стадия – восстановление низшего оксида металлов до металла по схеме: MeO→Me. Именно исходя из этих положений традиционная технология производства легированных конструкционных сталей базируется, прежде всего, на восстановительном и восстановительно-плавильном процессах. Реализация этих процессов на практике осуществляется по следующей схеме: 1) восстановление и плавление в доменных печах железа из руды; 2) окисление в сталеплавильных агрегатах углерода, кремния, марганца, фосфора, удаление серы с получением из чугуна металла заданного состава; 3) выплавка ферросплавов; 4) легирование металла ферросплавами для получения стали заданного химического состава.

Высокопроизводительные агрегаты известных конструкций, такие как доменные печи, объемом 4-5 тыс.м<sup>3</sup>, конвертеры емкостью 300-350 т, 200-300 тонные дуговые электропечи, имеют настолько высокую производительность на существующем рудном сырье, что другие агрегаты и способы сталеплавильного процесса не могут с ними конкурировать. Однако, если учесть, что качество первичного сырья с каждым годом снижается, то нетрудно видеть определённые проблемы, стоящие перед существующим традиционным сталеплавильным производством.

Поскольку при массовом производстве металла по традиционной технологии выбор восстановительных реагентов падает на газообразные реагенты CO, H<sub>2</sub> и твёрдый углерод, природное углеводородное сырьё – природный газ и уголь, используются как раз для восполнения потребностей в этих реагентах. При этом необходимо иметь ввиду, что перечисленные выше восстановители обладают

различными восстановительными потенциалами, соответственно, имеют различные возможности для их практического использования. Газообразные восстановители – CO и H<sub>2</sub>, обладают восстановительными потенциалами одного порядка. Они, прежде всего, двухатомные газы и при восстановительных процессах, в результате взаимодействия с оксидами, могут образовывать трёхатомные газы – CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. В количественном отношении полного превращения двухатомных газов в трёхатомные не приходится ожидать. Степень взаимодействия двухатомного газа с оксидами металлов в трёхатомные на практике колеблется в пределах 0.4-0.5. Несмотря на это, благодаря физической подвижности и адсорбируемости газообразных реагентов в своё время была выдвинута теория, основанная на «адсорбционно-автокаталитическом механизме» (ААКМ).

Не останавливаясь на технических недостатках традиционной технологии, можно отметить следующие критические недостатки, касательно теоретической основы «адсорбционно-автокаталитического механизма», который, на наш взгляд требует серьезного его пересмотра и расширения границ его использования:

- порядок протекания реакций восстановления оксидов металлов углеродом с образованием CO, не имеет под собой фундаментальной основы, подтверждённой результатами прямых экспериментов. Приведенные доводы вытекают из механического представления взаимодействующих частиц на уровне молекул, порядок взаимодействия которых не подтвержден ни визуально, ни с использованием современной аппаратурой;

- при раскрытии механизма процесса восстановления металлов из их оксидов соотношение химической прочности, как оксидов металлов, так и производственных газообразных оксидов, не рассматривается;

- позиция об обязательности непосредственного взаимодействия адсорбированных молекул газа (CO и H<sub>2</sub>) с оксидами MeO не подкреплена термодинамическим анализом. Если учесть, что прочность химической связи в MeO может быть больше, чем в CO-CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, то протекание реакции между ними может стать в принципе невозможным. В этом случае теоретические принципы ААКМ можно представлять как частный случай, относящийся только к высшим оксидам;

- твёрдый углерод рассматривается механически с точки зрения «шарика», способного только диффундировать. Во внимание не принимаются его структура и свойства, способствующие взаимодействию с оксидами не только в контакте, но и в пространственно разобщённом состоянии;

- не принят во внимание всеобщий механизм взаимодействия между атомами и молекулами через электронный обмен и взаимодействие электронных орбиталей, т.е. через донорно-акцепторный механизм, согласно которому восстановительные реагенты вообще, и углерод, в частности, является всегда донором, а кислород оксидов – акцептором;

- не рассматривается механизм взаимодействия между оксидами металлов и адсорбированными молекулами газов, который происходит на уровне электронного обмена. Преимущество адсорбированных газов перед твёрдым углеродом, в данном случае, заключается лишь в более близком их расположении к кристаллической структуре оксидов. Однако атомы углерода могут компенсировать этот недостаток контакта с оксидами более мощным элек-

тронным потоком, направляемым к кристаллической решетке оксидов.

Практика использования газового потока привела к противоречию теоретических положений ААКМ с ожидаемым результатом. Необходимость окускования сырья по условиям реализации ААКМ практически сводит на нет ожидаемый эффект адсорбции газа. Адсорбированный на поверхности кусков рудного сырья газ реально взаимодействует только с первым молекулярным слоем оксидов. Далее образованный тонкий слой твёрдофазного продукта реакции, например, слой металла, практически ограничивает доступ газового потока вглубь куска и исключает дальнейшую адсорбцию газа на реакционной поверхности. Процесс в объёме куска реализуется исключительно топомеханическим характером реакций, т.е. протекает в диффузионной области. При этом, диффузионный механизм, от которого отказались сторонники ААКМ, на примере использования углерода, обернулся его же лимитирующей стадией в процессе. Практика работы доменных и шахтных печей показывает продолжительность металлизации агломерата и окатышей фракции 10-20 мм на уровне 5-6 часов, т.е. весьма низкую скорость протекания реакции. Как видно, ожидаемые кинетические результаты ААКМ здесь не достигаются.

Сегодня гигантские размеры массового производства металлов по традиционной технологии, наряду с её техническими недостатками, уже демонстрирует большую угрозу ухудшения экологического баланса. Это порождает необходимость разработки энергосберегающих, экологически чистых технологий, основанных на новых теоретических представлениях.

### 3. Новые подходы к подготовке шихты для получения металлов

Условия организации движения газового потока в традиционной металлургии определяют подготовку шихты и дальнейшую металлургическую ее переработку по схеме: окускование концентратов и мелкой руды – производство агломерата, окатышей и кокса; доменный процесс – производство чугуна; кислородно-конвертерный процесс – производство стали. Такое представление привело к организации и развитию теории восстановительно-плавильных процессов производства ферромарганца и феррохрома, которые осуществляются исключительно в жидкофазной системе.

В руднотермических печах расплавленная оксидная руда обтекает слой металлургического кокса при высокой температуре (1500-2000°C). При этом развивается реакционная поверхность и происходит восстановление оксидов твёрдым углеродом. При всём этом, роль твёрдого углерода в восстановительном процессе, несмотря на его высокий потенциал, сильно ограничена за счет применения так называемого двухстадийного механизма восстановления оксидов металлов:



Представление механизма взаимодействия твёрдого углерода с оксидами металлов по контактно-диффузионному механизму сужает границы теоретиче-

ских положений, что связано с недооценкой структурных и физико-химических превращений в частицах твердого углерода по мере нагрева системы.

Суммирование реакций (3) и (4) создаёт лишь видимость прямого восстановления металла, непосредственно углеродом. Такое теоретическое представление господствует в научной и практической среде уже более века, в соответствии с которой металлургические процессы организованы на использовании газовых потоков на всех подразделениях, как мы уже называем, традиционной металлургией.

Механизм восстановления оксидов металлов по схеме (3)-(5) в научной среде породила представление, что в пирометаллургии восстановительных процессов твёрдый углерод взаимодействует с оксидами металлов только с образованием СО. Однако, данный закон или закономерность не диктует, а лишь отображает феноменологические параметры конкретного процесса и не отрицает возможность взаимодействия твёрдого углерода с оксидами металлов с образованием как СО, так и СО<sub>2</sub>. Как видно, расход углерода на газификацию кислорода шихты с образованием СО<sub>2</sub> кратно меньше, чем с образованием СО. При использовании схемы (3)-(5) естественно допускаются большие ошибки в результатах баланса. Кроме того, такие прочные оксиды как MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> не могут быть восстановлены рекламируемыми газовыми реагентами СО и Н<sub>2</sub> из-за недостаточности их восстановительного потенциала к этим оксидам.

Интересным представляются теоретические основы «Диссоциационно-адсорбционного механизма» (ДАМ), предложенные в работе [15]. Авторы исходят из феноменологического явления о том, что диссоциация химических соединений, в том числе и оксидов металлов, присуща им так же, как образование их из отдельных элементов независимо от внешних условий. Воздействие внешних факторов, например, энергии (повышение температуры), вызывает термическую диссоциацию, которая не столько доказывает, существует или нет диссоциация вообще, сколько показывает конкретную степень диссоциации соединения для целенаправленного восстановления элемента или образования нового соединения.

Диссоциация оксидов металлов интенсифицируется пропорционально уменьшению размеров частиц и повышению температуры. Дисперсные оксидные материалы могут быть металлизированы твёрдым углеродом за счет восстановления железа в пределах температуры 950-1100°C за несколько десятков минут.

Взаимодействие оксида металла с восстановительным реагентом сопровождается образованием металла или его низшего оксида и газообразных продуктов реакций. Массовое соотношение их зависит от химической прочности тех или иных оксидов или, иначе говоря, упругостей их диссоциации при данной температуре, типа атмосферы и давления системы.

Особенность ДАМ заключается в том, что он учитывает именно это соотношение во всём интервале фазовых превращений оксидов металлов и образования производных оксидов. Образование последних в ходе восстановительных реакций может превосходить постольку, поскольку упругость их диссоциации меньше упругости диссоциации оксидов металлов. Этой закономерности подчиняется и соотношение образующихся газообразных оксидов – СО<sub>2</sub> и СО, которые имеют разные химические

прочности. Энергия диссоциации СО кратно больше, чем энергия диссоциации СО<sub>2</sub>. По мере понижения упругости диссоциации металла (MeO<sub>2</sub>→Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Me<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→MeO→Me) концентрация СО в продуктах реакции повышается за счёт понижения концентрации менее прочного производного оксида СО<sub>2</sub>.

Установленная закономерность по ДАМ распространяется не только к последовательно фазовому, но и превращению внутри одной фазы. Например, в гематите массовая доля газифицируемого кислорода на единицу железа составляет 0.4285, которая по фазам Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO→Fe распределяется, соответственно, как: 0.111; 0.222; 0.667 (доли единицы). Максимальная упругость диссоциации гематита соответствует начальному периоду газификации кислорода, равной доле 0.111 от общей доли количества кислорода (0.4285), т.е. при значении на уровне 0.001-0.01. По мере приближения доли газифицированного кислорода к 0.111 упругость диссоциации гематита снижается до уровня упругости диссоциации магнетита. Соответственно, концентрация газа СО<sub>2</sub> в газовой фазе снижается. Аналогичным путём происходит изменения упругостей диссоциации оксидов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO, и уменьшение концентрации СО<sub>2</sub> в газовой фазе за счёт увеличения доли СО, который является наиболее прочным оксидом.

Твёрдый углерод, который непосредственно взаимодействует с оксидами металлов, не подвергается диссоциации, поэтому большинство металлов из самых прочных оксидов будут восстанавливаться исключительно им.

Выбор твёрдого углерода как универсального восстановительного реагента основан на повышении его активности по отношению к оксидам металлов с повышением температуры. Это свойство углерода, как одноатомного реагента, отличает его от двухатомных восстановительных реагентов, которые в соответствии с фундаментальным законом, подвержены диссоциации. Углерод лишен возможности диссоциации.

Комплексные исследования по изучению изменения структуры и состояния твердых частиц углерода показали, что при нагреве в частицах твердого углерода наблюдается процесс электронной эмиссии: расщепление кристаллической решетки, как в плоскости, так и в межплоскостных расстояниях с сильным выделением потоков электронов. При взаимодействии с оксидами металлов выделяемый поток электронов охватывает не точку, а всю поверхность смежно-расположенных твердых частиц оксидов и отрицательно заряжает газифицируемый кислород оксидов, который при нагреве также находится в возбужденном состоянии. Это является началом необратимых химических реакций. Такое представление тесно связано с фундаментальной основой всех массообменных процессов – донорно-акцепторным механизмом. Молекулы горячего восстановительного газа – СО и Н<sub>2</sub>, являются слабым электронным донором, поэтому обладают ограниченным восстановительным потенциалом. Твёрдый углерод, обладая сильным электронным потенциалом, является активным электронным донором, следовательно, он обладает более высоким восстановительным потенциалом. С повышением температуры углерод может только увеличивать эмиссию электронов, что весьма полезно ускоряет взаимодействие его с оксидами металлов.

Принимая во внимание перечисленные выше уникальные свойства твердого углерода, для последующей орга-

низации и проведения экспериментальных исследований по переработке марганцевых отходов от обогащения марганцевых руд Джездинского ГОКа нами выбрана новая методика предварительного приготовления шихты с использованием твердого углерода в качестве восстановительного реагента.

### Финансирование

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан на 2023-2025 годы по приоритетному направлению «Геология, добыча и переработка минерального и углеводородного сырья, новые материалы, технологии, безопасные изделия и конструкции» проекта AP19576391 «Разработка инновационной технологии получения новых сплавов из накопленных некондиционных многокомпонентных хром-, марганец содержащих отходов с применением Big Data».

### Литература / References

- [1] Toulouevski, Yu.N., Zinurov, I.Y. (2013). Innovation in Electric Arc Furnaces. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*
- [2] Verhoeven, J.D. (2007). Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist. *ASM International*
- [3] Dyudkin, D.A., Kisilenko, V.V. (2007). Modern technology of steel production. *Moscow*
- [4] Gelmanova, Z.S., Zhaksybaev, D.M. (2016). Features of the formation and use of secondary resources in metallurgical production. *International Journal of Applied and Fundamental Research*. (7), 749-75
- [5] Voskoboynikov, V.G. (2002). Metallurgy of ferrous metals. *Moscow: Metallurgy*
- [6] Matveeva, V.A., Alekseenko, A.V., Karthe, D. & Puzanov, A.V. (2022). Manganese Pollution in Mining-Influenced Rivers and

- Lakes: Current State and Forecast under Climate Change in the Russian Arctic. *Water*, 14(1091). <https://doi.org/10.3390/w14071091>
- [7] Monaci, F., Ancora, S., Bianchi, N., Paoli, L. & Loppi, S. (2021). Combined use of native and transplanted moss for post-mining characterization of metal(loid) river contamination. *Sci. Total Environ*, (750), №141669. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141669>
  - [8] Kim, Y. (2020). Geochemical Behavior of Potentially Toxic Elements in Riverbank-Deposited Weathered Tailings and Their Environmental Effects: Weathering of Pyrite and Manganese Pyroxene. *Minerals*, 10(413). <https://doi.org/10.3390/min10050413>
  - [9] Kozlov, G.S., Khisamutdinov, N. E. & Shatalov, S.V. (2007). Method of smelting carbonaceous ferromanganese. *Patent RU No. 2298046, C22C33/04*
  - [10] Vdovin, D.K., Vdovin, K.N., Bigeev, A.M. & Tanklevskaya, N.M. (2001). A method for producing ferrochrome from poor iron-containing chromium ores. *Patent RU 2167952, IPC C22C33/04, C22B5/10*
  - [11] Kaliakparov, A.G., Suslov, A.V., Bilyalov, K.S. & Kulandin, M.P. (2015). Utilization of ferroalloy production waste. *Ecology and industry of Russia*, (2), 4-7
  - [12] Nasyrov, R.Sh., Sapunov, V.M. & Gusarov, V.V. (2018). Improving the technology of tunneling operations at the Don GOK. *Mining magazine*, (5), 21-26. <https://doi.org/10.17580/gzh.2018.05.02>
  - [13] Yesengaliev, D.A., Isagulov, A.Z. & Baisanov, S.O. (2019). Thermographic studies of manganese raw materials and charges based on it. *Proceedings of the University of Moscow*, (3), 23-26
  - [14] Baisanov, S.O., Baisanov, A.S. & Esengaliev, D.A. (2018). Development of technology for smelting refined ferromanganese using special complex reducing agents. *News of universities. Ferrous metallurgy*, 61(9), 689-694
  - [15] Pleugabulov, S.M. (2003). Theoretical provisions of direct production of steel by reducing melting. *Steel*, (8), 18-21

## Кенді байытудан марганец қалдықтары негізінде шихта дайындауды таңдау және негіздеу

Е.Е. Жолдасбай<sup>1</sup>, Е.Б. Тажиев<sup>1\*</sup>, А.Ә. Арғын<sup>1</sup>, А.В. Каплан<sup>2</sup>, Г.М. Қойшина<sup>1</sup>, Н.К. Досмухамедов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Arvak ЖШҚ, Реховот, Израиль

\*Корреспонденция үшін автор: [eleusiz\\_t1990@mail.ru](mailto:eleusiz_t1990@mail.ru)

**Андатпа.** Металлургиялық комбинаттардың ірі байыту фабрикаларында, зауыттарда марганец кендерін байытудан алынған үлкен көлемдегі қалдықтар, дисперсті темір-, көміртегі бар шламдар жинақталуда. Джездин КБК-тында миллиондаған тонна марганец қалдықтары жинақталған. Құрамында металл бар ұсақ және дисперсті өнеркәсіптік қалдықтарды өңдеу дәстүрлі технологиямен жүзеге асырыла алмайды. Аталған қалдықтарды бағалы металл қорытпаларына қайта өңдеудің жаңа технологиясын әзірлеу және ендіру өте өзекті мәселе болып табылады.

Бұл жұмыста болат пен феррокорытпаларды өндірудің теориялық тәсілдеріне салыстырмалы талдау негізінде дәстүрлі технология мен жаңа идеялар негізінде шихта дайындауды таңдау және негіздеу жүргізілді. Адсорбциялық-автокатализикалық механизмнің теориялық негіздерін қатты фазалық реакциялар тұрғысынан металл өндірісін ұйымдастыру тұрғысынан қайта қарауға болатындығы көрсетілген.

«Диссоциациялық-адсорбциялық механизмнің» теориялық негіздері келтірілген, мұнда феноменологиялық құбылыс химиялық қосылыстардың, соның ішінде металл оксидтерінің диссоциациялануы сыртқы жағдайларға қарамастан олардың жеке элементтерден түзілуі сияқты оларға тән екендігіне бағытталған. Сыртқы факторлардың әсері, мысалы, энергия (температураның жоғарылауы) термиялық диссоциацияны тудырады, бұл диссоциацияның бар-жоғын дәлелдемейді, өйткені ол элементтің мақсатты түрде тотықсыздануы немесе жаңа қосылыстың пайда болуы үшін қосылыстың диссоциациялануының белгілі бір дәрежесін көрсетеді.

Металл оксидтерінің диссоциациясы бөлшектердің кішіреюіне және температураның жоғарылауына пропорционалды түрде қарқындылығы көрсетілген. Дисперсті оксидті материалдар 950-1100°C температурада темірді тотықсыздандыру арқылы қатты көміртегімен металдандырылуы мүмкін екендігі анықталды.

**Негізгі сөздер:** *темір оксиді, марганец оксиді, ыстық тотықсыздандырғыш газдар, көміртек, қатты фазалық реакциялар, оксидтердің диссоциациясы, температура, шихта, ұсақ қалдықтар.*

## **Выбор и обоснование подготовки шихты на основе марганцевых отходов от обогащения руд**

Е.Е. Жолдасбай<sup>1</sup>, Е.Б. Тажиев<sup>1\*</sup>, А.Ә. Арғын<sup>1</sup>, А.В. Каплан<sup>2</sup>, Г.М. Қойшина<sup>1</sup>, Н.К. Досмухамедов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Satbayev University, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup>*ООО Arvak, Реховот, Израиль*

\*Автор для корреспонденции: [eleusiz\\_11990@mail.ru](mailto:eleusiz_11990@mail.ru)

**Аннотация.** На крупных обогатительных фабриках металлургических комбинатах, заводах накапливаются большие объемы отходов от обогащения марганцевых руд, дисперсные железо-, углеродсодержащие шламы. На Джездинском ГОКе накоплены миллионы тонн марганцевых отходов. Переработка мелких и дисперсных металлосодержащих промышленных отходов не может быть осуществлена традиционной технологией. Разработка и реализация новой технологии по переработке перечисленных отходов в ценные металлические сплавы представляют весьма актуальную проблему.

В настоящей работе на основании сравнительного анализа к теоретическим подходам производства стали и ферросплавов традиционной технологии и новых представлений проведен выбор и обоснование подготовки шихты. Показано, что теоретические основы адсорбционно-автокаталитического механизма могут быть пересмотрены с точки зрения организации производства металлов с точки зрения твердофазных реакций.

Приведены теоретические основы «Диссоциационно-адсорбционного механизма», где феноменологическое явление сфокусировано на том, что диссоциация химических соединений, в том числе и оксидов металлов, присуща им так же, как образование их из отдельных элементов независимо от внешних условий. Воздействие внешних факторов, например, энергии (повышение температуры), вызывает термическую диссоциацию, которая не столько доказывает, существует или нет диссоциация вообще, сколько показывает конкретную степень диссоциации соединения для целенаправленного восстановления элемента или образования нового соединения.

Показано, что диссоциация оксидов металлов интенсифицируется пропорционально уменьшению размеров частиц и повышению температуры. Установлено, что дисперсные оксидные материалы могут быть металлизированы твердым углеродом за счет восстановления железа в пределах температуры 950-1100°C.

**Ключевые слова:** *оксид железа, оксид марганца, горячие восстановительные газы, углерод, твердофазные реакции, диссоциация оксидов, температура, шихта, мелкие отходы.*

Received: 05 January 2023

Accepted: 14 April 2023

Available online: 30 April 2023