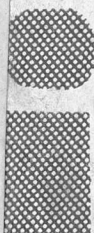


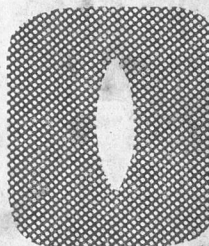
С.И.ХИТРИК

М.И.ГАСИК

А.Г.КУЧЕР



МО



**ПОЛУЧЕНИЕ
НИЗКОФОСФОРИСТЫХ
МАРГАНЦЕВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ**



5

С. И. ХИТРИК
М. И. ГАСИК
А. Г. КУЧЕР

**ПОЛУЧЕНИЕ
НИЗКОФОСФОРИСТЫХ
МАРГАНЦЕВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ**

Издательство „Техніка“
Киев — 1969

6П1. 9

X 52

УДК 66.021.97

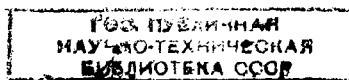
Получение низкофосфористых марганцевых концентратов.

Хитрик С. И., Гасик М. И., Кучер А. Г.
«Техніка», 1969, 200 стр.

В книге рассмотрены вопрос рационального использования марганца в нашей стране, природа фосфора и его поведение в процессе обогащения марганцевых руд, подготовки концентратов к металлургическому переделу и при выплавке марганцевых ферросплавов в электрических и доменных печах. Изложены физико-химические основы и аппаратно-технологическое оформление электрометаллургического, гидросталлургических, химических и других методов дефосфорации марганцевого сырья. Обобщены производственный опыт и результаты научных исследований по дефосфорации и обескремниванию марганцевых руд и концентратов.

Книга предназначена для инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных институтов, а также может быть полезной студентам, специализирующимся в области металлургической, горно-добывающей и химической промышленности.

Табл. 43, илл. 43, библиогр. 158.



487 $\frac{5}{70}$

Рецензент канд. техн. наук В. А. Шурхал

Редакция литературы по горному делу и металлургии

Зав. редакцией инж. М. Д. Семененко

3-7-4

87-69М

КИЕВСКАЯ КНИЖНАЯ ФАБРИКА № 1

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наша страна располагает уникальными месторождениями марганцевых руд. Однако все без исключения марганцевые руды и концентраты, полученные из них, имеют высокое содержание фосфора, что ограничивает, а в ряде случаев исключает прямое использование концентратов для выплавки марганцевых ферросплавов без предварительной дефосфорации.

В процессе обогащения руд фосфор распределяется между концентратами и шлаком таким образом, что содержание его в концентратах не только не уменьшается, а, наоборот, повышается до 0,2—0,3%.

В ферросплавной промышленности одним из наиболее распространенных методов удаления фосфора из концентратов является электроплавка их на низкофосфористый шлак. Таким образом, в общей технологической схеме выплавки стандартных по фосфору марганцевых ферросплавов имеется необходимый и вместе с тем крайне нежелательный металлургический передел, имеющий ряд существенных недостатков. В числе главных недостатков следует отметить следующие: дороговизна, поскольку на выплавку

1 т шлака расходуется 1000 квт·ч электроэнергии; потери около 10—15% марганца в улет; потери марганца с попутным фосфористым металлом и др. Несмотря на присущие электрометаллургическому методу недостатки, этот способ борьбы с фосфором положен в основу технологической схемы выплавки марганцевых ферросплавов крупнейшего в мире Никопольского завода ферросплавов (УССР).

Усилиями многих научных коллективов, в том числе и кафедрой электрометаллургии Днепропетровского металлургического института, проведены поиски более совершенных способов удаления фосфора из марганцевых руд. Результаты работ доказали высокую эффективность гидromеталлургических и химических методов удаления фосфора, что подтверждено технико-экономическими расчетами институтов «Южгипроруда» и «Гипросталь».

В настоящей книге сделана попытка обобщить имеющиеся материалы по дефосфорации марганцевых руд и концентратов физическими, металлургическими, гидromеталлургическими, химическими и другими методами. Основное внимание в книге уделено наиболее оригинальным и перспективным методам получения низкофосфористых марганцевых концентратов для нужд ферросплавной промышленности.

Отзывы и пожелания о книге просим присылать по адресу: Киев, 4, Пушкинская, 28, издательство «Техніка».

Глава I

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА МАРГАНЦЕВЫХ РУД НА КАЧЕСТВО СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ

Свойства марганца и области его применения

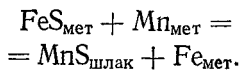
Марганец относится к группе переходных металлов первого периода системы Д. И. Менделеева, занимая в ней 25-е место. Атомная масса марганца — 54,93, плотность — 7,3 г/см³, марганец плавится при температуре 1244° С, кипит при 2150° С. Марганец имеет валентность от двух до семи. С кислородом образует четыре окисла: MnO₂ (перекись), Mn₂O₃ (окись), Mn₃O₄ (закись-окись) и MnO (закись). В том или ином окисле имеется ряд твердых растворов кислорода, что не всегда позволяет описать данный окисел стехиометрическим отношением марганца к кислороду. Карбонат марганца описывается формулой MnCO₃. С серой марганец дает прочное соединение MnS.

Марганец относится к числу распространенных в природе элементов. В общем производстве металлов марганец занимает пятое место, уступая железу, алюминию, меди и цинку [95]. Мировое производство марганца (в концентратах) оценивается в 2500 тыс. т. Марганца производится в 130 раз больше, чем титана, хотя среднее содержание титана в земной коре в 6,6 раза выше, чем марганца (0,6 против 0,09%).

Сравнительно большой объем производства и потребления марганца объясняется его ценными свойствами, позволяющими применять марганец во многих отраслях промышленности. В черной металлургии марганец используется

в основном для легирования, раскисления и десульфурации металла. Десульфурующая способность марганца объясняется большим химическим сродством к сере, чем у железа. Химическая реакция обессеривания жидкого

железа марганцем может быть представлена уравнением



Сульфид марганца (MnS) практически не растворим в чугунах и сталях, что способствует очищению расплавов от серы [63]. На рис. 1 представлена зависимость содержания S от содержания Mn в чугуне. Пунктирная кривая выражает зависимость между содержанием S и Mn в чистом железе при температуре 1570° С. Более высокое содержание серы в чистом

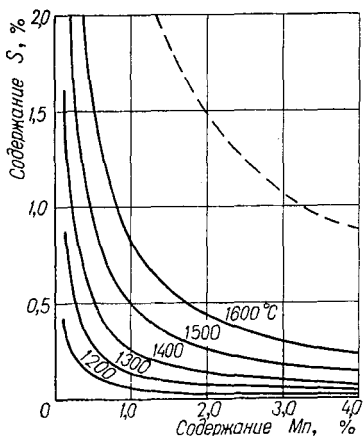


Рис. 1. Зависимость содержания S от содержания Mn в чугуне в условиях равновесия с сернистой фазой FeS—MnS.

железе по сравнению с содержанием серы в металле, насыщенном углеродом, объясняется влиянием углерода на активность серы. Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания марганца содержание серы в чугуне резко снижается (влияние температуры такое же).

Необходимое содержание марганца в чугуне (обычно 1,5—2,5%), обеспечивающее заданную степень десульфурации, достигается за счет восстановления окислов марганца, находящихся в рудных составляющих шихты. В соответствии со стандартами содержание марганца в передельных

чугунах должно быть не ниже 1%, что обеспечивает высокое качество получаемой стали, а также уменьшает удельный расход ферромарганца при выплавке стали [98]. Вместе с тем выплавка марганцовистого чугуна повышает расход флюсов и кокса и снижает производительность доменных печей. В связи с этим на ряде заводов страны выплавляют маломарганцовистый чугун (менее 1% Mn) за счет вывода из шихты доменных печей марганцевой руды и мартеновского шлака.

Перевод доменных печей Донецкого металлургического завода на выплавку маломарганцовистого чугуна обеспечил снижение расхода марганцевых концентратов на 73,5%, рост производительности печей на 5—6%, снижение расхода кокса и себестоимости на 6,5 и 5,18% соответственно. Однако при этом увеличился расход ферромарганца с 0,8 до 1,5—1,8 кг при выплавке 1 т спокойной стали. Считают, что такой расход ферромарганца перекрывается теми преимуществами, которые дает переход на выплавку и передел маломарганцовистого чугуна. Такой вывод сделан без учета новых цен на марганцевые концентраты и ферромарганец, а также не учтены капитальные вложения в развитие собственно ферросплавной и смежных отраслей промышленности [65].

Эффективность выплавки и применения маломарганцовистых чугунов при прочих равных условиях определяется на стадии выплавки стали, так как передел чугунов с низким содержанием марганца приводит к значительному увеличению расхода ферромарганца (табл. 1).

Положительное влияние марганца на обессеривание металла в мартеновской ванне подтверждается снижением содержания серы в металле перед раскислением (рис. 2) и увеличением коэффициента распределения серы с повышением концентрации MnO в шлаке. Поэтому увеличение количества марганцовистого чугуна в шихте, казалось бы, должно

Расход ферромарганца на 1 т стали, кг

Способ выплавки стали	Группа сталей	Содержание марганца в чугунае, %		Увеличенные расходы ферромарганца, кг
		1,5—1,8	< 0,3	
Кипящая	Низкоуглеродистые	7,7	10,05	2,25
	Среднеуглеродистые	7,4	8,68	1,28
Спокойная	Низкоуглеродистые	9,0	10,01	1,01
	Среднеуглеродистые	8,37	9,91	1,54

привести к затруднениям с удалением серы. Однако при высокой основности шлака (2,5—2,6) уменьшение содержания марганца в чугунае не приводит к повышению содержания серы в стали (табл. 2).

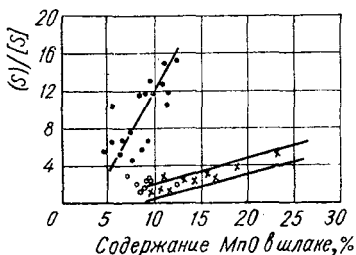


Рис. 2. Зависимость величины $(S)/[S]$ от содержания MnO в шлаке:

○ — по расплавлению; × — в плавлении;
● — в чистое кипение; $CaO/O_2 = 3-5$.

ми. С. И. Лифшиц [66] установил, что при переработке в кислородном конвертере чугуна с содержанием 0,3—1,0% Mn нельзя получить сталь с содержанием серы ниже 0,033% даже при исходном содержании последней не более 0,05%. При использовании маломарганцовистых чугунов заметно

Таблица 2

Содержание марганца и серы в стали, %

Содержание Mn в чугуне	Содержание Mn в стали		Содержание S в стали	
	по расплавлению	перед раскислением	по расплавлению	перед раскислением
1,45	0,13	0,12	0,04	0,03
0,99	0,11	0,11	0,042	0,03
0,57	0,08	0,08	0,04	0,029
0,55	0,08	0,07	0,039	0,028

снижается стойкость периклазошпинелидной футеровки конвертеров.

Для борьбы с серой при переделе чугуна в малых конвертерах (особенно в условиях заводов Юга) содержание марганца в чугуне стремятся иметь достаточно высоким, для чего в ваграночную шихту присаживают ферромарганец [123]. При переделе маломарганцовистых чугунов в сталь в мартеновских печах было установлено, что содержание серы в стали повышается [45]. Так, при испытаниях 20,8% всех отлитых плавок не соответствовали группе Б ГОСТ 380—50, поэтому вынуждены были присаживать марганцевую руду в шихту на плавки в количестве 1—1,5% от веса завалки.

Раскисляющая способность марганца объясняется большим его сродством к кислороду, чем у железа. Содержание кислорода в жидком железе при прочих равных условиях зависит от концентрации в нем марганца, что подтверждается зависимостью, приведенной на рис. 3 [63].

Особенно широкое применение для раскисления стали марганец находит в сочетании с кремнием (в виде сплава силикомарганца) и реже с кальцием и кремнием (сплав КМК), с алюминием и кремнием (сплав АКК). Применение комплексных раскислителей, в состав которых входит марганец,

обеспечивает более глубокое раскисление стали, чем чистым марганцем, и создает благоприятный состав окисных включений, легко удаляющихся из жидкого металла [151].

В шарикоподшипниковых сталях марганец способствует повышению твердости и сопротивлению стали истиранию [21].

Марганцовистая сталь Г13Л, содержание марганца в которой около 13%, фосфора не более 0,08% и углерода до 1,5%, имеет высокое сопротивление изгибу и истиранию.

В последнее время марганец применяют для выплавки хромоникельмарганцевых аустенитных сталей взамен дорогого дефицитного никеля, хотя аустенитообразующее

Рис. 3. Зависимость содержания O_2 в железе от содержания в нем Mn (температура $1620^\circ C$, шлак состоит только из FeO и MnO).

действие марганца менее эффективно, чем никеля. Разработаны и внедрены в производство новые марки высоколегированных сталей с содержанием 9—14% Mn: X17H4AГ9 X14Г14H3Т, 0X20H5Г12АБ и др. Содержание фосфора в этих сталях не выше 0,03%.

Использование марганца в металлургической промышленности

Основным потребителем марганцевых руд является металлургическая промышленность. Использование марганца в цикле от добычи до производства готовой стали и

литья составляет 34,6%, а в металл машин металлоконструкций переходит 23,4% Mn.

Сырые марганцевые руды не могут быть использованы из-за высокого содержания в них фосфора и низкого содержания марганца. Поэтому почти все добываемые руды (95%) подвергаются обогащению, в процессе которого со шламами теряется около 30% добываемого марганца. Эта статья потерь может быть значительно сокращена за счет извлечения марганца из шламов флотационными и химическими методами обогащения.

В доменном производстве много марганца теряется со шлаками. Повышение содержания марганца в концентратах перед их переделом является резервом снижения потерь марганца. При производстве электротермических марганцевых ферросплавов потери марганца составляют 20—40% и могут быть уменьшены за счет снижения содержания фосфора в концентратах до требуемых пределов, что приведет к сокращению числа переделов.

Наибольшее количество марганца теряется в сталеплавильном производстве вследствие перехода марганца в шлак из передельного чугуна и угара марганца из ферросплавов и металлолома. Использование марганца в мартеновском производстве при скрап-рудном процессе составляет 34,7%, а при скрап-процессе — 39,5%. В конвертерном производстве использование марганца составляет 34,1% и только в электросталеплавильном — 73,4%.

Использование марганца в зарубежных странах, в частности в США, находится на сравнительно низком уровне. Так, в доменных печах используется 74% Mn, в ферросплавных — 77,2 и в основных мартеновских — 13,47.

Для повышения коэффициента использования марганца прежде всего необходимо бороться с потерями при добыче его и обогащении сырых руд. Следует разрабатывать и внед-

рять высокоэффективные и экономически выгодные методы дефосфорации и обескремнивания марганцевых руд.

Свойства фосфора и его кислородных соединений

Фосфор относится к числу пятнадцати наиболее распространенных элементов, входящих в состав земной коры. Содержание его в литосфере составляет 0,12%, что превышает содержание марганца (0,09%). Фосфор обладает полиморфизмом. Полагают, что наиболее вероятными модификациями фосфора являются белый, желтый, черный и красный, хотя единого мнения по этому вопросу не существует. Белый фосфор плавится при температуре 44° С, кипит — при 181° С. При хранении белый фосфор постепенно переходит в красный, выделяя около 4020 ккал/к.моль тепла*. Плотность белого фосфора — 1,83, красного — 2,3 г/см³. Температура возгонки красного фосфора — 403° С, теплота плавления — 624,4 ккал/к.моль [17].

При высоких температурах фосфор находится в паробразном состоянии в виде тетраэдрических молекул P₄, взаимное расстояние атомов в которых равно 2,21 Å. Допускается существование двухатомных молекул, количество которых определяется температурой и давлением. В двухатомных молекулах фосфора расстояние P—P составляет 1,89 Å, а энергия связи оценивается 10 800 ккал/к.моль. Для сравнения отметим, что энергия связи атомов кислорода в молекуле O₂ составляет 117 500 ккал/к.моль.

Рентгеноструктурными исследованиями строения фосфора доказано, что в жидком состоянии имеются динамические тетраэдрические группировки, тождественные по строе-

* Согласно ГОСТ 9867—61 1 ккал/к.моль = 4,1868 кДж/к.моль.

нию и межатомным расстояниям молекуле P_4 в твердом и жидком состояниях. Установлено, что отмеченные выше модификации фосфора имеют различную упругость пара. Для жидкого фосфора зависимость давления пара от температуры описывается уравнением

$$\log P = \frac{2740}{T} + 7,84 \text{ мм рт. ст.}^*$$

При температурах 1500—1700° С упругость пара фосфора составляет 10^6 мм рт. ст. Упругость пара фосфора над жидкими металлическими расплавами из-за прочных связей фосфора с металлами оценивается сотыми долями миллиметра ртутного столба.

В марганцевых рудах, как и в большинстве рудных образований, фосфор находится в виде кислородных соединений, связанных с рудными минералами или пустой породой. Известны низшие (P_4O , P_4O_2 , PO) и высшие (P_4O_6 , P_4O_8 , P_4O_{10} и P_2O_6) кислородные соединения фосфора. Устойчивыми и наиболее изученными являются высшие окислы, в особенности P_4O_{10} и P_2O_5 . Фосфористый ангидрид P_4O_6 плавится при температуре 23,5° С, кипит — при 174° С. В парообразном состоянии окисел P_4O_6 малоустойчив и при температуре выше 210° С разлагается с образованием P_4O_8 [26]. В работе [135] определены энтальпии (ΔH°) образования гексагонального P_4O_{10} путем сжигания белого фосфора ($713,2 \pm 10$ ккал/моль), аморфного красного ($706,2 \pm \pm 0,5$ ккал/моль) и кристаллического красного фосфора ($700,7 \pm 0,4$ ккал/моль).

Наиболее устойчивым в окислительной атмосфере является фосфорный ангидрид P_2O_5 . Теплота образования P_2O_5 из элементов составляет $\Delta H_{248}^0 = -3600$ кал. Температура плавления P_2O_5 — 569° С, а кипения — 590° С. В работе

* Согласно ГОСТ 9867—61 1 мм рт. ст. = 133,322 н/м².

[127] были предприняты попытки уточнения структуры P_2O_5 . Установлено, что последняя состоит из гофрированных молекулярных слоев P_2O_5 , параллельных плоскости 100.

Формы существования кислородных соединений фосфора в марганцевых рудах не изучены. Обычно же при валовом химическом анализе руд и концентратов указывается на наличие пентавалентной кислородной формы окисла (P_2O_5). Даже в слабовосстановительной атмосфере при плавке руд может образовываться летучий окисел P_2O_3 . С водородом фосфор образует газообразные (PH_3), а также самовоспламеняющиеся жидкие вещества (P_3H_4). Водородистые соединения фосфора, видимо, имеют определенное значение при дефосфорации марганцевых руд путем обжига их в атмосфере природного газа.

Влияние фосфора на качество стали

Фосфор является вредной примесью в стали и сплавах*. Содержание его в мартеновской стали не должно превышать 0,04, в электростали 0,03%. Сталь с повышенным содержанием фосфора становится чрезвычайно хрупкой при пониженных температурах, резко снижаются ее механические свойства. Так, например, для гусеничных траков, изготовленных из высокомарганцевистой стали Г13Л (0,15% P), порог хладноломкости приближается к плюсовым температурам. Такие траки в зимних условиях становятся непригодными к эксплуатации.

Испытание образцов марганцевистой стали на механические свойства (рис. 4) показали, что при концентрации фосфора более 0,08% резко снижаются ударная вязкость,

* Исключение составляют автоматные стали, где содержание фосфора допускается до 0,15% [65].

прочность и относительное удлинение [120]. Это создает условия для появления в отливке горячих трещин. Вредное влияние фосфор оказывает и на износ проушин траков из марганцовистой стали. При увеличении содержания фосфора с 0,07 до 0,11% потери в весе проушин повышаются на 20—30%. Наиболее резкое влияние оказывает фосфор на ударную вязкость. Повышение содержания

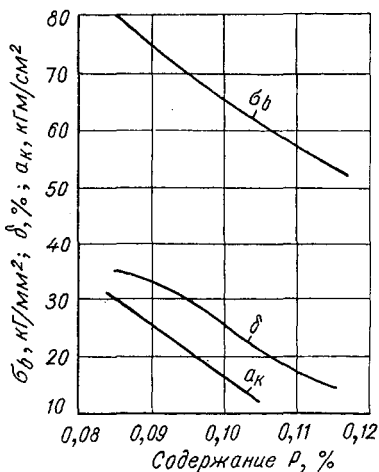


Рис. 4. Влияние фосфора на механические свойства высокомарганцевистой стали.

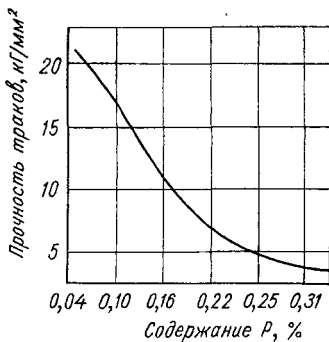


Рис. 5. Влияние фосфора на прочность траков при изгибе.

фосфора на каждые 0,02% снижает ударную вязкость стали Г13Л на 5 кг/см²* и при содержании фосфора в стали 0,16% ударная вязкость составляет всего лишь 2—2,5 кг/см². Увеличение содержания фосфора с 0,08 до 0,12% снижает предел прочности стали Г13Л с 80 до 52 кг/мм²*, относительное удлинение с 35 до 15%.

* Согласно ГОСТ 9867—61 1 кг/см² = 98,0665 кДж/м², 1 кг/мм² = 9,80665 Мн/м².

Технические испытания гусеничных траков показали резкое снижение их прочности с увеличением в стали содержания фосфора (рис. 5). Траки, изготовленные из металла, содержащего 0,05% Р, при испытаниях не разрушались, а лишь изгибались по беговым дорожкам и ребрам. С повышением содержания фосфора они постепенно становились хрупкими и при содержании фосфора 0,15% разрушались при минимальных нагрузках почти без прогиба.

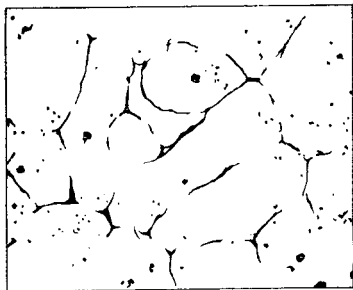


Рис. 6. Характерные включения фосфидов в стали, содержащей 0,22% Р ($\times 115$).

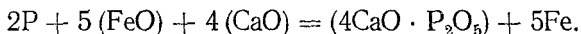
Ухудшение механических и технологических свойств стали с повышенным содержанием фосфора объясняется образованием в стали фосфидов железа, марганца и алюминия. В образцах, содержащих более 0,15 % Р, фосфиды обнаруживали в форме грубой сетки по границам зерен и в виде скоплений внутри них. На рис. 6 представлены типичные

фосфиды для стали Г13Л, содержащие 0,22% Р. Нарушение сплошности металла фосфидами и выделение их по границам зерен является одной из основных причин снижения всех качественных показателей стали.

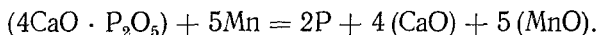
Увеличение содержания фосфора в шарикоподшипниковых и роликовых сталях, содержащих всего 0,5—0,8% Мп, оказывает вредное влияние на качество стали, вызывая рост зерна при нагреве и повышая хрупкость стали, а также снижает прочность при изгибе [21]. По этим и другим причинам содержание фосфора в этих сталях не должно превышать 0,027%. В СССР шарикоподшипниковую и роликовую сталь выплавляют с содержанием фосфора 0,015—0,018%.

Одной из особенностей фосфора является трудность его удаления в шлак из сталеплавильной ванны в присутствии марганца, поскольку последний восстанавливает фосфор из шлака, где фосфор находится в виде кислородных соединений. Легирование стали марганцем выполняется в восстановительный период плавки, когда окислительные процессы не имеют развития. Поэтому весь вносимый марганцевыми и другими ферросплавами фосфор практически полностью остается в стали.

При малых концентрациях марганца в сталеплавильной ванне и сравнительно низких температурах процесс удаления фосфора из жидкой стали идет по реакции



При высокой концентрации марганца эта реакция невозможна и при определенном содержании марганца в стали фосфор из шлака переходит в металл:



Благоприятное влияние на переход марганца из шлака в металл и фосфора из металла в шлак оказывает высокая концентрация закиси марганца и окиси кальция в шлаке. Высокая температура и низкое содержание закиси железа в шлаке, способствующие восстановлению марганца из шлака, заметно ухудшает переход фосфора из металла в шлак. Таким образом, при выплавке стали нельзя достичь высокого усвоения сталеплавильной ванной марганца и одновременно перевести фосфор в шлак [130]. Установлено, что для получения низкофосфористых марганцевых сталей необходимо иметь марганцевые ферросплавы с минимально возможным содержанием фосфора.

В последние годы широкое применение находят высокомарганцовистые низкофосфористые стали 45Г17ЮЗ, 40Г18ЮЗФ и другие. Промышленное освоение этих марок

было затруднено тем, что использовать среднеуглеродистый ферромарганец марки Мн2 (ГОСТ 4755—49) невозможно, так как содержание фосфора в стали получается высоким (0,06% против допустимого 0,04). В связи с этим длительное время вынуждены были применять дорогой металлический марганец Мр1 и Мр2 (ГОСТ 6008—51). Запорожским заводом ферросплавов освоена выплавка менее дорогого сплава (Мп 93%; Si 1,5; С 1,0; Р 0,07), что позволило заменить металлический марганец и тем самым создать возможность выплавлять не только указанные выше марки стали, но и такие как ЭИ700, 55Г9Н9, ЭИ841 и др. Применение низкофосфористого углеродистого ферромарганца (0,025% Р) позволило уменьшить содержание фосфора в стали марки 30ХГСА на 31,7%, что увеличило ударную вязкость металла на 20% и снизило число плавов, не выдержавших первичных испытаний, с 66 до 14% [62].

Однако выплавка нового марганцевого сплава, как и металлического марганца, производится с использованием низкофосфористого высокомарганцевистого шлака, полученного путем дефосфорации высокосортных марганцевых концентратов в электропечах. В связи с этим сплав остается еще очень дорогим.

Поведение фосфора при выплавке марганцевых ферросплавов

В соответствии с существующими ГОСТ в нашей стране производится выплавка ферромарганца, силикомарганца и металлического марганца, химический состав которых приведен в табл. 3—6.

Кроме указанных марок марганцевых ферросплавов, применяется также передельный силикомарганец (Мп 65%, Si 35), который используется в качестве восстановителя при

Таблица 3

Ферромарганец доменный, ГОСТ 5165—49

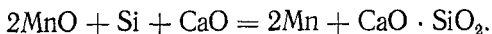
Марка	Химический состав, %				
	Mn	Si	P		S
			А	Б	
не более					
Мн5	75,1 и более	2,0	0,35	0,45	0,03
Мн6					

Таблица 4

Ферромарганец, выплавляемый в электрических печах, ГОСТ 4755—49

Ферромарганец	Марка	Химический состав, %				
		Mn, не менее	C	Si	P	S
Малоуглеродистый	Мн0	80	0,5	2,0	0,30	0,03
Среднеуглеродистый	Мн1	80	1,0	2,0	0,30	0,03
»	Мн2	80	1,5	2,5	0,30	0,03
Углеродистый	Мн3	78	7,0	2,0	0,35	0,03
»	Мн4	76	7,0	2,0	0,38	0,03

выплавке металлического марганца в электропечах силикотермическим способом. Основная реакция этого процесса:



Содержание фосфора в доменном ферромарганце всегда выше, чем в электротермическом, что объясняется поступлением фосфора не только из марганцевых концентратов, но и из кокса, расход которого на 1 т ферромарганца, выплавленного в доменной печи, в 3,3 раза выше, чем в электропечи

Таблица 5

Силикомарганец, ГОСТ 4756—49

Марка	Химический состав, %			
	Si	Mn, не менее	P	C
			не более	
SiMn20	20,0	65	0,1	1,0
SiMn17	17,0—19,9	65	0,1	1,7
SiMn14	14,0—16,9	60	0,2	2,5

Таблица 6

Марганец металлический, ГОСТ 6008—51

Марка	Химический состав, %					
	Mn	Si	P	Fe	Cu	S
Mr00	99,95	—	0,005	—	0,02	0,01
Mr0	99,7	—	0,01	—	0,1	0,1
Mr1	95,0	0,8	0,05	2,5	0,1	—
Mr2	93,0	1,8	0,07	3,0	0,2	—

(содержание фосфора в золе различных коксов может достигать 0,4—0,5%). Донецкие коксы содержат меньше фосфора в составе золы, в то время как в челябинских и кемеровских коксах содержание фосфора в золе составляет 0,58 и 0,37% соответственно (табл. 7).

При расчете шихт для выплавки марганцевых ферросплавов необходимо учитывать количество фосфора, которое вносится в печь золой кокса. Согласно литературным данным [150] в Индии длительное время не могли получить стандартного по фосфору ферромарганца из-за повышенного

Таблица 7

Химический состав золы углеродистых восстановителей [85], %

Коксы	Содержание золы в коксе, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P	FeO
Челябинский	10,50	48,52	29,79	—	6,5	2,2	0,58	9,67
Губахинский	16,35	44,32	36,92	13,19	2,6	1,0	0,076	—
Кузнецкий	—	44,16	28,93	9,77	6,3	2,0	0,33	—
Кемеровский	—	48,52	28,17	11,61	6,6	2,2	0,37	—
Донецкий	9—11	36—54	22—30	7—32	2—12	1—2	0,06	—
Кузнецкий	11—12	45—58	24—34	6—12	3—5	1—3	0,03	—

содержания фосфора в золе кокса, который не учитывался при расчете шихт. В электрических печах, где коксик задается в шихту только из расчета восстановления окислов металла, создаются более благоприятные условия для получения ферромарганца с низким содержанием фосфора. Так, например, верхний предел по содержанию фосфора для доменного ферромарганца допускается до 0,45, а для электротермического — 0,38%.

При выплавке углеродистого ферромарганца (Mn3 и Mn4) в электрических печах бесфлюсовым методом из чистурского марганцевого концентрата первого сорта основные компоненты, а также вредные примеси серы и фосфора распределяются, как показано в табл. 8.

Распределение марганца и фосфора при выплавке углеродистого ферромарганца в электропечи мощностью 10 000 *кв*а из карбонатных мытых руд, предварительно обожженных или агломерированных, приведено в табл. 9.

Как видно из приведенных данных, 90% P переходит в сплав, в то время как извлечение марганца составляет всего лишь 68—75%. При выплавке ферромарганца в

Таблица 8

Распределение элементов между фазами
при выплавке углеродистого ферромарганца, %

Элемент	Переходит		
	в сплав	в шлак	в газовую фазу
Марганец	62	28	10
Железо	95	5	—
Кремний	10	90	—
Фосфор	70	5	25
Сера	—	50	50

Таблица 9

Распределение элементов между фазами
при выплавке углеродистого ферромарганца
из карбонатных руд, % [105]

Элемент	Способ подготовки	Переходит		
		в сплав	в шлак	в газовую фазу
Марганец	Обжиг	74,5	16,5	9,0
	Агломерация	68,8	19,0	12,0
Фосфор	Обжиг	90,0	2,9	7,1
	Агломерация	91,2	3,4	5,4

доменных печах считают, что фосфор полностью переходит в сплав [61].

Сравнительно высокое допустимое содержание фосфора в отдельных марках марганцевых ферросплавов не означает, что его действие на сталь в этих пределах не вредно. Это объясняется стремлением получить ферромарганец более дешевым.

Основным источником поступления фосфора в силико-марганец являются марганцевые концентраты [41]. В качестве примера в табл. 10 приводится материальный баланс фосфора при выплавке товарного силикомарганца (SiMn17) из смеси марганцевых концентратов I сорта Чиатурского (50%) и сорта А Никопольского (50%) месторождений в электропечи мощностью 10 500 ква.

Таблица 10

Материальный баланс фосфора

Приход		Расход	
Наименование статьи	%	Наименование статьи	%
Марганцевый концентрат	98,3	Силикомарганец	72,8
Кварцит	0,5	Шлак отвалный	1,8
Доломит (флюс)	0,2	Пыль	0,2
Зола кокса	0,8	Потери с газами	25,2
Электроды	0,2		
Итого . . .	100	Итого . . .	100

В ряде случаев (даже при использовании концентратов сорта А) содержание фосфора в ферромарганцевых сплавах находится на верхнем пределе, а при использовании концентратов I, II и III сортов — выше значений, предусмотренных ГОСТ, что исключает применение этих концентратов без предварительной дефосфорации.

М. А. Кекелидзе с сотрудниками обобщили результаты промышленных опытов получения силикомарганца SiMn17 из бедных марганцевых концентратов Чиатурского месторождения [53]. Полученный в этих опытах высокофосфористый и стандартный силикомарганец (табл. 11) был опробован

Средний химический состав силикомарганца, %

Силикомарганец	Mn	Si	C	P
Стандартный	71,70	17,5	1,42	0,15
Опытный	71,05	16,5	1,51	0,53

ван для предварительного раскисления мартеновской стали. Из данных, приведенных в таблице, видно, что опытный силикомарганец по химическому составу отличается только содержанием фосфора, остальные элементы соответствуют требованиям ГОСТ.

Было установлено, что в период предварительного раскисления мартеновской стали содержание фосфора в ней не увеличивалось, тогда как концентрация пятиоксида фосфора в шлаке возрастала, примерно, на 0,3—0,5%. Очевидно, вносимый силикомарганцем фосфор в этот период плавки полностью окисляется, а образующиеся продукты окисления фосфора всплывают в шлак. Во время выпуска металла, выдержки его в ковше и разливки содержание фосфора в стали повышалось, причем в такой же степени, как и в плавках, раскисленных стандартным по фосфору силикомарганцем. Сталь опытных плавков по механическим свойствам была несколько выше рядовых плавков.

В США технические условия предусматривают производство трех сортов ферромарганца в зависимости от концентрации углерода. Каждый сорт подразделяется на марки в зависимости от содержания в сплаве марганца и кремния. Однако для всех марок ферромарганца содержание фосфора допускается не выше 0,35%. В Японии стандартом предусматриваются углеродистые и среднеуглеродистые сорта ферромарганца (C — 7,5—1,1%, Mn — 75—82%) с содер-

жанием фосфора 0,35—0,4%. В стандартах стран «общего рынка» в ферромарганце с 78—82% Mn, 3% C, 2% Si содержание фосфора должно быть не выше 0,2%.

**Требования,
предъявляемые к удельному содержанию фосфора
в марганцевых концентратах
для ферросплавной промышленности**

Многолетней практикой ферросплавного производства установлено, что с увеличением содержания марганца в концентратах улучшаются все технико-экономические показатели выплавки марганцевых ферросплавов, несмотря на более высокую стоимость сортов А и I по сравнению с низкосортными концентратами. В настоящее время для производства марганцевых электроферросплавов используются только богатые марганцевые концентраты (48—50% Mn) Никопольского (сорт А) и Чиатурского (I сорт) месторождений. Концентраты поставляются ферросплавным заводам в основном трестами «Никопольмарганец», «Орджоникидземарганец» и «Чиатурмарганец» в соответствии с действующими техническими условиями на марганцевые руды* ТУ—15—1940 (табл. 12).

В настоящее время потребность ферросплавной промышленности в богатых марганцевых концентратах удовлетворяется не полностью. Например, в 1966 г. в СССР от всего количества добытой руды было выдано только 0,7% малофосфористого концентрата (чиатурский I сорт и никопольский сорт А) и 64,15% произведено в виде более бедных марганцевых концентратов, что объясняется уменьшением запасов

* Не совсем точное название, поскольку технические условия распространяются не на руды, а на концентраты.

Таблица 12

Технические условия на марганцевые руды
треста «Никопольмарганец» (ТУ—15—1940) *

Сорт	Содержание, %			
	Mn	P		Влага
		расчетное	браковочный предел	
A	47,0	Окисные 0,19	0,20	14
I	43—47	—	—	16
II	34—43	—	—	19
III	25—34	—	—	20
I	28—23	Карбонатные —	0,22	14
II	23—18	—	—	22

Таблица 13

Химический состав марганцевых концентратов, %

Элемент	Годы						
	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966
Mn	47,96	47,48	46,82	46,53	46,62	46,81	46,77
P	0,18	0,187	0,19	0,192	0,198	0,205	0,21

легко обогатимых марганцевых руд. В связи с этим снизилось и качество концентратов, поставляемых в последние годы ферросплавным заводам (табл. 13).

Содержание марганца за указанный период снизилось на 1,19%. Вместе с тем снижение марганца в концентрате на 1% приводит к 2—2,5% потерь производства при вы-

* Выписка из технических условий.

плавке товарного силикомарганца и соответственно на такую же величину снижается извлечение марганца из концентрата в металл. Уменьшение поставки высокосортных концентратов и снижение содержания в них марганца в последние 3—4 года привело к увеличению содержания фосфора в марганцевых сплавах и ухудшило в некоторых случаях рентабельность технологических схем выплавки марганцевых ферросплавов в целом.

В действовавших ранее технических условиях ТУ—15—1940 не были оговорены пределы содержания фосфора в концентратах на единицу марганца. Вместе с тем установлено, что понижение содержания в концентрате марганца даже на 1% при одном и том же содержании фосфора в концентрате создает тяжелые условия при выплавке марганцевых ферросплавов с заданным содержанием фосфора.

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о необходимости регламентирования в марганцевых концентратах не только содержания марганца и фосфора, но и удельного его содержания, т. е. величины P/Mn . Необходимость регламентирования этого отношения обусловлена тем, что в ТУ—15—1940 были оговорены величины нижнего предела по содержанию марганца (47%) и верхнего — по фосфору (0,19%). В процессе же обогащения руды получают концентраты с содержанием марганца 52—53 и фосфора 0,21—0,215%. По качеству они не уступают сорту А, хотя необоснованно бракуются по содержанию фосфора. Поэтому при составлении новых ТУ или дополнений к существующим необходимо регламентировать величину отношения P/Mn .

Следует отметить, что установление величины только удельного содержания фосфора еще не характеризует качество концентрата с точки зрения пригодности его для выплавки стандартных по фосфору марганцевых сплавов. Например, удельное содержание фосфора, равное 0,004, может быть получено в концентратах с 40% Mn и 0,16% P .

Однако такой концентрат не может применяться взамен концентрата, содержащего 48% Mn и 0,192% P, из-за невозможности получения заданного по фосфору силикомарганца или ферромарганца. Это объясняется тем, что при выплавке марганцевых сплавов степень извлечения марганца из шихты в сплав с уменьшением абсолютного содержания марганца в концентрате заметно понижается, тогда как распределение фосфора между продуктами плавки остается практически неизменным. Таким образом, величину удельного содержания фосфора следует рассматривать во взаимосвязи с содержанием марганца в сырье.

Таблица 14

Технические условия на марганцевые руды
треста «Чиатурмарганец» (СТУ—100—142—60)

Сорт	Химический состав, %					Влага
	Mn		SiO ₂		P	
	не менее	среднее	не более	среднее	не более	
I	48	49	11	10	0,18	9,0
II	42	45	18	15	0,20	11,9

В ТУ—15—1940 не оговорены содержание кремнезема, гранулометрический состав концентратов, а также не предусмотрены расчетные содержания марганца, фосфора (кроме сорта А), кремнезема и влаги. Действующие технические условия СТУ—100—142—60 (табл. 14) на марганцевые концентраты составлены также без учета требований ферросплавной промышленности и имеют ряд недостатков: завышено содержание фосфора, не указаны значения допустимой влажности и удельного содержания кремнезема (SiO₂/Mn). Для I сорта величина P/Mn составляет 0,00375, тогда как для II — 0,00476.

Учитывая необходимость пересмотра действующих технических условий на марганцевые концентраты и создания новых технических условий на концентраты флотационных методов обогащения, институт «УкрНИИ Спецсталь» разработал проект технических условий на гравитационно-магнитные концентраты, исходя из требований электроферросплавной промышленности. Отметим только некоторые особенности проекта новых технических условий.

При составлении проекта новых технических условий учитывалось следующее: 1) количество марок концентрата должно быть по возможности минимальным; 2) должны быть установлены предельно допустимые величины отношений P/Mn и SiO_2/Mn с указанием сорта концентрата или содержания марганца; 3) концентрат должен поставляться определенного гранулометрического состава. В проекте технических условий указывается методика отбора и разделки проб и метод выполнения химического анализа. Один из последних вариантов обсуждаемого проекта технических условий, составленных институтом «УкрНИИ Спецсталь», представлен в табл. 15.

Таблица 15

Проект технических условий на марганцевые концентраты
Чиагурского и Никопольского бассейнов

Сорт концентрата	Химический состав, %						P/Mn	SiO_2/Mn	Крупность, мм
	Mn		P, расчетное	SiO_2 , расчетное	Влага				
	не менее	расчетное			не более	расчетное			
ЧМ-1	48	50	0,17	10	14	9	0,0035	0,24	0—25
ЧМ-2	43	45	0,18	15	16	11	0,004	0,40	0—25
НМ-1	48	50	0,20	11	14	9	0,004	0,26	0—25
НМ-2	43	45	0,20	15	16	11	0,0045	0,40	0—25

Если электроферросплавная промышленность окажется перед фактом поставки ей концентратов типа НМ-2, тогда необходимо будет на ферросплавных заводах вводить дополнительно металлургический передел — электрометаллургическую дефосфорацию концентратов, подобно тому, как это предусмотрено проектом Никопольского завода ферросплавов. Полученный при электроплавке низкофосфористый марганцевый шлак должен подшихтовываться к исходным концентратам в определенной пропорции, что позволит иметь шихту с необходимым удельным содержанием фосфора, обеспечивающим получение стандартных по фосфору марганцевых ферросплавов. Такая схема получения марганцевых шихт позволит вовлечь в производство не только богатые, но и бедные марганцевые концентраты.

Таблица 16

Технические условия на марганцевую руду
Никопольского марганцевого бассейна
(выписка из технических условий МРТУ—14—6р—64)

Наименование	Сорт	Химический состав %		
		Мп, не менее	Р/Мп, не более	влага
Окисные и смешанные руды	Пиролюзит	52	—	5
	А	47	0,00425	14
	I	43	—	16
	II	34	—	22
	III	25	—	23
Карбонатные руды Шламы	I	25	—	22
	—	22	—	—

К сожалению, основные требования электроферросплавной промышленности к марганцевым концентратам не учтены и в новых технических условиях МРТУ—14—6р—64

на марганцевые руды Никопольского месторождения, введенных с 1 февраля 1965 г. взамен ТУ—15—1940 (табл. 16).

Указанными техническими условиями предусматривается также поставка для производства ферромарганца марганцевых концентратов II сорта с содержанием не менее 37% Mn и не более 0,21% P с удельным содержанием фосфора, равным 0,00567.

На основании результатов промышленных исследований ДМетИ разработаны требования к марганцевым концентратам (35—50% Mn) для электроферросплавной промышленности, которые кратко могут быть сформулированы следующим образом: удельное содержание фосфора в окисных концентратах для выплавки силикомарганца товарных марок СиMn14, 17, 20 (0,25% P) должно составлять для концентратов (шихт) с содержанием 35 и 50% Mn соответственно 0,002 и 0,004; удельное содержание фосфора в карбонатных концентратах (шихтах) для выплавки ферромарганца должно составлять также 0,002 и 0,004 при содержании марганца в концентратах (шихтах) 30 и 48% соответственно.

Оценка с позиций этих требований к качеству концентратов, выпускаемых обогатительными фабриками согласно ТУ—14—6р—64, показывает, что только сорт А ($P/Mn = 0,0037$) и I сорт Чиатурского месторождения удовлетворяют качеству концентратов, пригодных для непосредственной выплавки из них ферромарганца и силикомарганца (0,25% P).

Сопоставление приведенных выше требований с условиями на марганцевые концентраты показывает, что предельные значения удельного содержания фосфора, равные 0,0035% для концентрата, содержащего 30% Mn, явно завышены, поскольку из него выплавить стандартный по фосфору силикомарганец невозможно.

Для металлического марганца, в технологической схеме выплавки которого предусмотрена электрометаллургиче-

ская дефосфорация концентратов, фосфор, с учетом содержания его в рудах Никопольского и Чиатурского бассейнов, может не регламентироваться при высоком содержании марганца (47—50%). Однако при этом следует иметь в виду, что для получения высоких технико-экономических показателей концентраты должны применяться с возможно большим содержанием марганца.

Глава II

ХАРАКТЕРИСТИКА МАРГАНЦЕВЫХ РУД ОСНОВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СОВЕТСКОГО СОЮЗА

Мировые запасы, добыча и потребление марганцевых руд

Общие запасы марганцевых руд в капиталистических странах по ориентировочным оценкам составляют 784 млн. *t* из которых большая часть находится на территории стран Африки (395,5 млн. *t*), Латинской Америки (206,2 млн. *t*) и Индии (135 млн. *t*) [57]. Запасы марганцевых руд быстро растут за счет разведки новых месторождений, среди которых следует отметить месторождение Моанда в Габоне с запасами марганцевой руды 200—300 млн. *t*, со средним содержанием марганца 48%. В настоящее время это месторождение является одним из основных источников марганца для США.

Прирост запасов марганца идет не только за счет разведки месторождений на суше, но и глубин мирового океана. Так, в США на основе морской геологической разведки было подсчитано, что пять крупных, соответственно механизированных кораблей, добывающих с морского дна по

5 тыс. *т* железомарганцевых отложений в сутки, могут обеспечить полную потребность этой страны в марганце.

Процесс рудообразования марганца в настоящее время продолжается. Годовой прирост железо-марганцевой взвеси составляет около 9 тыс. *т* в год. Естественно, что имеются и другие более мощные источники пополнения мировых запасов марганцевого сырья. Марганцевая руда по размерам добычи занимает первое место среди руд легирующих металлов. В связи с увеличением объема выплавки стали добыча марганцевой руды с 1955 по 1965 гг. только в капиталистических странах возросла с 5,2 до 8,3 млн. *т* [57].

Производство марганцевой руды среди ведущих стран, обладающих запасами этого сырья, распределяется следующим образом: ЮАР 21%; Индия 18; Бразилия 15; Марокко 8,5; Гана 5,8; Япония и Конго по 4,4; Египет 4; Британская Гвиана 3. Добыча марганцевых руд в Индии возросла с 1,1 млн. *т* в 1957 г. до 1,6 в 1962 г. За это же время производство марганцевых руд в Южной Африке увеличилось с 0,7 до 1,4 млн. *т*, в Австралии — от 60 до 89 тыс. *т* [153]. За период с 1955 г. по 1965 г. добыча марганцевой руды в Бразилии увеличилась с 212,5 до 1397 тыс. *т*, а в ЮАР — с 589,2 до 1775,4 тыс. *т* в год. В последние годы наметилась явная тенденция к металлургической переработке марганцевых руд на месте с последующим экспортом марганцевых ферросплавов.

Основным потребителем марганцевых руд в 1962 г. являлись США (1,83 млн. *т*, или 13%). Страны ЕЭС потребовали 10% всей добычи руды, Англия — 5%, Япония — 3%. Капиталистические страны импортируют ежегодно примерно 5 млн. *т* марганцевой руды. Для обеспечения потребности промышленности в марганце США в 1963 г. импортировали 1,93 млн. *т* марганцевых концентратов, а в 1965 г. — 3,5 млн. *т*. Поэтому в последние годы усилены поиски методов использования бедных марганцевых руд.

В 1960—1962 гг. имело место снижение потребления марганца на мировом рынке, что было обусловлено уменьшением выплавки стали капиталистическими странами. Начиная с 1963 г., производство стали заметно растет и соответственно увеличивается спрос на богатые марганцевые руды, концентраты и ферромарганец, что повлекло разработку новых месторождений марганца в Бразилии, Британской Гвиане, Южной Африке, Габоне, Бегуансленде и Новых Гебридах [127].

Темпы роста добычи и потребления марганца в мировом хозяйстве можно проследить на росте потребления марганца черной металлургией США [94]. Так, в 1963 г. потребление марганцевых концентратов только для выплавки чугуна (не учитывая производство ферросплавов) составило 44 тыс. *t* против 34 в 1962 г., т. е. повысилось на 30%. Вместе с тем производство чугуна увеличилось всего лишь на 8% и составило в 1963 г. 64,302 млн. *t* по сравнению с 59,518 в 1962 г. Выплавка ферромарганца в 1963 г. составила 771 тыс. *t*, кроме того получено за счет импорта еще 122 тыс. *t* [171]. Франция с 1962 по 1964 г. увеличила выплавку ферромарганца с 272 до 320 тыс. *t* [96].

Значительно возросло потребление марганца в электросталеплавильном производстве США для выплавки марганцовистых марок сталей, объем производства которых в 1963 г. достиг 319 тыс. *t*. В 1963 г. отмечен высокий уровень производства кремнистомарганцовистых (219 тыс. *t*), а также марганцовистомолибденовых сталей (229 тыс. *t*).

Приведенные ниже данные показывают потребление марганца в сравнении с другими легирующими элементами в сталеплавильном производстве США, *t*: марганец 675 082, вольфрам 1474, ванадий 2189, хром 147 052, титан 1762, цирконий 480, никель 48 689, кобальт 874, бор 68, молибден 12 049.

Потребление некоторых металлов в США
на ближайшие 40 лет, млн. *t*

Металл	Фактически			Намечается			
	1950	1955	1960	1970	1980	1990	2000
Алюминий	0,86	1,63	1,87	3,1	5,13	7,85	12,04
Марганец	0,74	0,86	0,86	1,16	1,44	1,83	2,38
Никель	0,106	0,117	0,107	0,166	0,337	0,345	0,511
Хром (Cr_2O_3)	0,37	0,63	0,47	0,7	0,92	1,24	1,71

Средний удельный расход марганца в США при выплавке стали составляет 6,3 кг на 1 *t* стали [157]. В табл. 17 приведены данные, относящиеся к потреблению в США на ближайшие 40 лет некоторых металлов, в том числе и марганца.

Минералографическая характеристика и типы марганцевых руд

Марганец образует свыше 100 минералов, однако только небольшая часть из них входит в состав марганцевых руд. В табл. 18 приведены основные марганцевые минералы, входящие в состав промышленных марганцевых руд.

В последнее время обнаружен неизвестный ранее минерал марганца [90]. Этот минерал розовато-белого цвета, удельный вес его 2,95 г/см³.

Марганцевые руды по типу минералов подразделяются на три типа: окисные, карбонатные или смешанные. Окисные руды представлены кислородными соединениями марганца (пирролюзитом, манганитом, псиломеланом). Имеется несколько разновидностей этих руд, главным среди которых

Минералы, входящие в состав марганцевых руд

Минерал	Химическая формула	Содержание Mn, %	Минерал	Химическая формула	Содержание Mn, %
Пирролюзит	MnO_2	63,2	Вернадит	$MnO_2 \cdot H_2O$	40—45
Браунит	Mn_2O_3	69,5	Псиломелан	$mRO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	35—60
Гаусманит	Mn_3O_4	72,0	Родохрозит	$MnCO_3$	40—45
Манганит	$MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$	62,5	Родонит	$MnSiO_3$	32—36
Тефроит	Mn_2SiO_4	23—32	Манганокальцит	$(Ca, Mn)CO_3$	7—25
Алабандин	MnS	63,0	Олигонит	$(Mn, Fe)CO_3$	23—32

являются первично-окисленные. Из числа этих руд следует отметить важнейшие типы — конкреционные, ноздреватые и землистые.

Характерной особенностью конкреционных руд, отличающихся от остальных повышенным содержанием пирролюзита, является рассредоточение марганцевых минералов в пустой породе. Содержание марганца в них около 50%, фосфора — 0,17—0,25, кремнезема — 8—10. Ноздреватые пористые руды в своем составе имеют в основном псиломелан. Содержание пустой породы в этих рудах выше, чем в конкреционных, что снижает концентрацию марганца. Землистые черные руды («сажа») представлены омарганцованными глинистыми и песчано-глинистыми породами и содержат 10—15% Mn.

Карбонатные руды могут быть родохрозитовые и манганокальцитовые (реже олигонитовые), которые в свою очередь делятся на сплошные и желваковые. Сплошные кар-

бонатные руды разнообразны как по минералогическому составу, так и по физическим свойствам. Наряду с твердыми массивами имеются и слабые глинистые руды с примесями кварца. Основная масса желваковых руд представлена мельчайшими зернами карбоната марганца и скрытокристаллической массой манганокальцита. В зонах перехода от окисных руд к карбонатным распространены смешанные руды, которые состоят из манганита, сцементированного манганокальцитовой массой.

Краткая характеристика основных месторождений марганцевых руд

СССР по запасам и добыче марганцевых руд занимает первое место в мире. Распределение запасов марганцевых руд основных месторождений приведено в табл. 19.

Таблица 19

Запасы марганцевых руд основных месторождений СССР [103]

Месторождение	Общие запасы, %	Запасы по типам руд, %			
		Окисная	Окислен-ная	Карбонат-ная	Смешан-ная
Никопольское	38,7	19,9	—	14,1	4,7
Большетокмакское	51,2	—	—	51,2	—
Чиатурское	6,5	3,3	1,0	2,2	—
Усинское	3,6	—	0,3	3,3	—

Основное количество руд представлено карбонатными рудами (70,8%). Запасы окисных марганцевых руд составляют 23,2%. Вместе с тем, потребности отечественного производства марганцевых ферросплавов, металлургической

промышленности и экспорта удовлетворяются окисными и окисленными рудами.

В настоящее время марганцевую руду добывают в основном в Никопольском и Чиатурском марганцеворудных бассейнах. Быстрая выработка легкообогатимых руд в Никопольском и Чиатурском бассейнах обуславливает необходимость усиления научных поисков в направлении разработки эффективных методов обогащения и дефосфорации не только бедных окисных, но и карбонатных и смешанных руд.

На территории нашей страны разведан еще ряд менее мощных рудных сосредоточений марганца в районе Урала, Центрального Казахстана, Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока. По содержанию фосфора марганцевые бассейны подразделяют на две группы. Первая группа включает месторождения фосфористых марганцевых руд, вторая — малофосфористых. К фосфористым относятся руды Никопольского, Чиатурского месторождений и Северного Урала, к малофосфористым — Казахстанские месторождения марганца.

Марганцевые месторождения Юга страны и Урала представлены первично окисными псиломелано-манганитовыми и карбонатными рудами осадочного типа. Руды Казахских месторождений относятся к типу метаморфизованных браунито-гаусманитовых руд. Отличительной особенностью малофосфористых руд Казахстана, как и Урала, Западной и Восточной Сибири, что резко отличает их от руд Юга страны, является сравнительно низкое содержание марганца, сложность вещественного состава и трудность их обогащения.

Сравнительно низкая концентрация фосфора в рудах Казахстана не означает возможность получения на базе их низкофосфористых марганцевых ферросплавов, поскольку абсолютное содержание марганца как в сырых рудах, так и

в концентратах очень низкое. Вместе с тем известно, что с понижением содержания марганца должно быть резко снижено и удельное содержание фосфора. Например, при содержании 30% Mn отношение P/Mn в концентрате должно быть не выше 0,002, против 0,004 при содержании марганца 48%.

Опыты, проведенные при выплавке силикомарганца (15—18% Si) из джездинской руды (24% Mn и 0,05% P), показали, что содержание фосфора в металле составило 0,18—0,16%, это объясняется переходом значительного количества фосфора в металл и низким использованием марганца (54%) (при выплавке из Никопольских руд сорта А использование марганца составляет 82%).

Никопольское месторождение представлено окисными (51,5%), карбонатными (36,3%) и смешанными (12,2%) марганцевыми рудами. Изменение содержания основных компонентов псиломелано-пирролюзито-манганитовых руд приведено в табл. 20 [103].

Таблица 20

Распределение компонентов в марганцевых рудах Никопольского месторождения, %

Содержание	Mn	P	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P/Mn
Минимальное	19,25	0,101	1,58	24,68	4,16	—	0,00525
Максимальное	34,75	0,29	3,58	40,72	7,07	—	0,00835
Среднее	29,00	0,20	2,00	32,00	5,70	1,47	0,00690

Руды необходимо подвергать дефосфорации и обогащению из-за повышенного содержания в них фосфора. Разработка месторождения ведется на ряде участков, где сосредоточены окисные руды. Сырая руда из карьеров и шахт подвергается обогащению физическими методами — промывкой и отсадкой. В стадии промышленного освоения

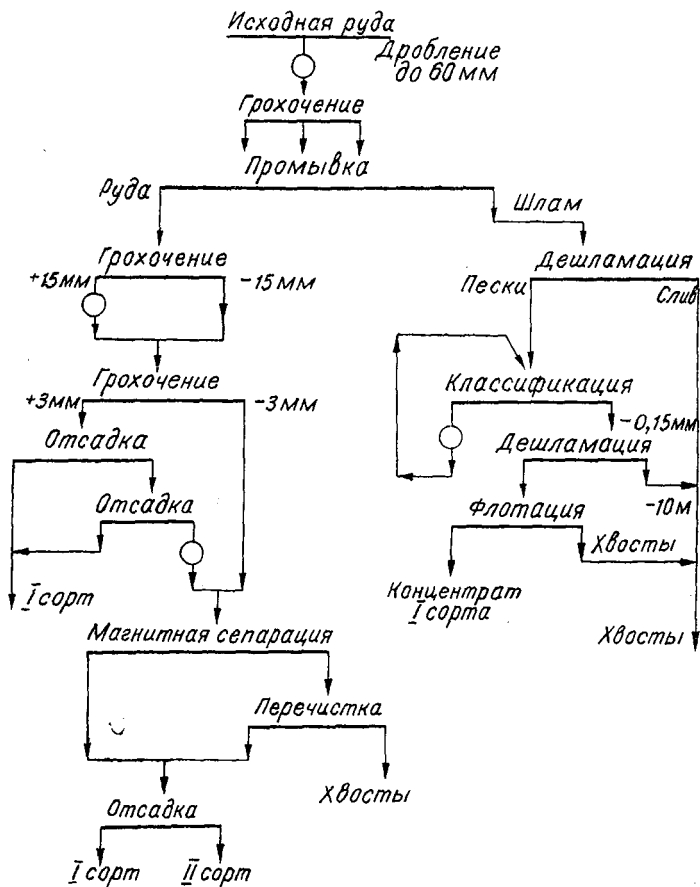


Рис 7. Принципиальная схема обогащения руды на Богдановской фабрике.

схема обогащения руды на Богдановской фабрике.

находятся флотационные методы. На рис. 7 приведена одна из существующих в Никопольском бассейне технологическая схема обогащения окисной марганцевой руды.

В результате обогащения выделяются концентраты высших сортов — А и I и низших — II и III. Для выплавки ферромарганца и силикомарганца может применяться концентрат сорта А. Остальные концентраты должны подвергаться предварительной дефосфорации. Концентрат сорта А получается в незначительных количествах при обогащении руд восточной части месторождения. Руды западной части более труднообогатимы и сорт А выделить из них практически невозможно.

Распределение фосфора в целом по месторождению неравномерное как по высоте рудного пласта, так и по простиранию. В некоторых случаях путем селективной добычи и обогащения руд удается выделить большое количество сорта «А».

Большетокмакское месторождение является продолжением Никопольского. Оно представлено в основном карбонатными рудами, запасы которых составляют 51,2% общего запаса балансовых марганцевых руд СССР. Среднее содержание марганца составляет 16,1%, а фосфора — 0,151 [103]. По данным Г. И. Конторовича [58, 59], содержание марганца в токмакских рудах колеблется от 22,4 до 24,9%, а фосфора — от 0,16 до 0,19% при отношении P/Mn, равном 0,0074.

При обогащении токмакской карбонатной руды путем промывки можно выделить концентраты, химический состав которых приведен в табл. 21.

После обжига на гаусманит получается концентрат состава: 38,0% Mn; 52,7% Mn_3O_4 ; 3,5% Fe_2O_4 ; 0,249% P; 2,43% MgO; 20,9% SiO_2 ; 2,54% Fe; 4,4% Al_2O_3 ; P/Mn — 0,0065.

В токмакском месторождении имеются значительные по размерам участки, где руда представлена сплошными

Таблица 21

Химический состав концентратов из токмакской карбонатной руды, % [92]

Участок	Mn	P	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	S	п. п. п	P/Mn	Выход концентрата, %
Южный	27,16	0,178	11,08	1,74	14,87	3,12	1,80	0,31	31	0,0066	83,8
Центральный	26,80	0,169	11,20	1,79	13,90	3,08	1,84	0,29	31	0,0065	74,7
Северный	26,20	0,174	11,30	1,58	12,98	3,17	1,71	0,34	31	0,0066	86,7

Таблица 22

Химический состав руд Усинского месторождения, %

Руда	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	CO ₂
Феррородохрозитовая (левобережная часть)	21,8	9,88	1,74	1,32	15,84	8,12	2,92	0,08	нет	0,46	0,02	28,12
Родохрозитовая (правобережная часть)	37,8	9,26	0,83	0,78	5,75	3,72	2,12	0,20	нет	0,18	0,31	28,2

манганокальцитами, не требующими обогащения. Из-за высокого отношения P/Mn руды непригодны для непосредственного их использования в ферросплавном производстве и нуждаются в предварительной дефосфорации химическими и гидрометаллургическими методами.

Чиатурское месторождение представлено окисными (66%) и карбонатными (34%) марганцевыми рудами. Содержание марганца в окисных рудах колеблется от 15 до 57%, а фосфора — от 0,1 до 0,25%. И. И. Качаном подробно описано чиатурское месторождение [49].

В настоящее время значительная часть богатых и легкообогатимых руд выработана. Поэтому вся добываемая руда подвергается обогащению физическими методами. Удельное содержание фосфора в чиатурских концентратах несколько ниже, чем в таких же сортах концентратов Никопольского месторождения.

Усинское месторождение расположено в Западной Сибири и представлено кальциевородохрозитовыми, феррородохрозитовыми и манганокальцитовыми рудами. Месторождение разделено рекой Усой на две части. Правобережная часть характеризуется высоким содержанием марганца (30—35%) в верхних частях рудоносной толщи, содержание железа колеблется от 1,5 до 10% и фосфора — от 0,05 до 0,25, а в отдельных случаях — до 0,3%. Левобережная часть месторождения представлена более бедными рудами и имеет сложное строение. Содержание фосфора в рудах обеих частей повышается с увеличением в руде железа. Содержание фосфора в рудах месторождения повышается с Севера (0,0122%) на Юг (0,173%).

Химический состав усинской марганцевой руды приведен в табл. 22 [18].

По данным минералогических исследований в усинской руде в карбонатной форме присутствует от 70 до 100% валового марганца, в силикатной форме — до 30%.

Исследование на обогатимость измельченной до фракции — 0,21 мм руды (Mn 18,3%; P 0,147%) показало возможность получения концентратов состава Mn 28,2% и P 0,184, при извлечении марганца 59,0% и фосфора 47,7. Отношение P/Mn в концентрате составляет 0,0065. При обжигмагнитном обогащении богатой окисленной руды (Mn 36, Fe 10, P 0,26%) получается концентрат состава: 50% Mn, 7,8 Fe, 0,15—0,16 P; извлечение марганца — 80—85%.

Уральские месторождения (Полуночное, Марсятское, Березовское и другие) представлены первичными окисными псиломеланопиролюзитовыми и карбонатными рудами. Институтом «Уралмеханобр» испытывались на обогатимость усинские окисленные руды состава: 23—37% Mn, 8,4—10,8 Fe, 0,21—0,26 P; карбонатные руды: 14,6—20,7% Mn, 4—11 Fe, 13—27 SiO₂, 12—18 CaO, 0,14—0,23 P, 0,69—1,3 S. Лучшие результаты получаются при магнитной сепарации предварительно обожженной руды фракции 0,5 мм в полях слабой и высокой интенсивности. Однако с повышением в концентрате содержания марганца до 50% (извлечение марганца составляет 80—85%) резко возрастает и содержание фосфора (от 0,15 до 0,6%). Опыты по обогащению карбонатных руд не дали положительных результатов: содержание марганца повысилось с 16 до 24%, а содержание фосфора осталось в пределах 0,17—0,23%.

Руды Марсятского месторождения характеризуются низким содержанием марганца (до 26%) и высоким фосфора (0,2—0,6%). Величина отношения P/Mn достигает 0,015. Полагают, что дальнейшие работы по изучению обогатимости карбонатных руд Усинского и других месторождений следует проводить в направлении применения флотации и химического обогащения [59].

Казахстанские месторождения марганца представлены рудами Атасуйской группы и Джездинского месторождения. В состав Атасуйской группы входят месторождения:

Восточный Караджал, Большой Ктай, Западный Караджал, Джумат.

Данные, характеризующие руды этих месторождений, приведены в табл. 23.

Таблица 23

Химический состав, %, и характеристика руд Атасуйской группы

Месторождение	Характеристика руды	Mn	Fe	SiO ₂	P	P/Mn
Восточный Караджал	Основной марганцевый пласт	32,0	10,4	14,3	0,043	0,00134
	Параллельный марганцевый пласт	26,3	12,2	16,6	0,058	0,0022
Большой Ктай	Железорудный пласт	9,18	43,5	16,0	0,037	0,0403
	Марганцевые руды	24,7	11,6	23,0	0,040	0,0016
Западный Караджал	Железо-марганцевые руды (балансовые)	11,6	26,0	27,6	0,06	0,00515
	Железо-марганцевые руды (забалансовые)	8,0	11,6	25,3	0,019	0,00238

Из данных табл. 23 видно, что руды Атасуйской группы имеют низкое абсолютное и удельное содержание фосфора. Пониженное содержание марганца в рудах, как и в концентратах, обуславливает получение ферромарганцевых сплавов с содержанием фосфора около верхнего предела.

Флотационные и обжигмагнитные схемы обогащения руд применительно к рудам Большого Ктая показали возможность выделить концентраты с 46—47% Mn, 4,5—6 Fe, с выходом 35—43% и извлечением марганца 52—70%.

Джездинское месторождение представлено браунитовыми и окисленными браунито-псиломелановыми труднообогатимыми рудами. Особенностью этих руд является низкое абсолютное и относительное содержание фосфора при

невысоком содержании марганца, что не выделяет их, как и руды Атасуйской группы, в класс низкофосфористых.

Сырые руды имеют в составе породы высокое содержание глинозема, что благоприятно сказывается на восстановлении марганца в электрической печи. В отвальных шлаках при опытной выплавке из Джебдинской руды (24% Mn) силикомарганца (СиMn 14—17) концентрация MnO составила 15%, против 18—22% при плавке силикомарганца из никопольских и чиатурских концентратов.

Месторождения Восточной Сибири представлены хинганской группой месторождений железомарганцевых руд. По геологическим данным концентрация марганца в хинганских рудах колеблется от 11 до 19%, фосфора — от 0,1 до 0,19%. Удельное содержание фосфора составляет около 0,009.

Руды труднообогатимые. Институтом «Механобр» были обогащены три пробы состава: Mn 11—19, Fe 6,5—22, SiO₂ 29—35, P 0,1—0,18%. В результате тонкого измельчения руды и флотационного обогащения ее были получены концентраты, содержащие Mn 16—33, Fe 6,5—24,5, P 0,1—0,16%. Отношение фосфора к марганцу снизилось до 0,0056. Извлечение марганца в концентрат составило 60—70%.

Из краткой характеристики марганцевых руд основных месторождений следует, что все марганцевые руды имеют более высокое содержание фосфора, чем требуется для ферросплавной промышленности. За исключением немногих случаев снизить содержание фосфора в рудах известными физическими и флотационными методами практически невозможно. Поэтому необходимо промышленное внедрение химических, гидрометаллургических и других эффективных методов обогащения.

О природе фосфора в марганцевых рудах

Одним из основных показателей качества марганцевых руд и концентратов является содержание в них фосфора, природа и форма существования его в рудах. В настоящее время существует ряд предположений о составе фосфорных минералов и форме нахождения фосфора в марганцевых рудах, а также его связях с другими минералами.

А. Г. Бетехтин [12] указывает на наличие в марганцевых рудах графтонита, реддингита, стюартита и других фосфорсодержащих минералов (табл. 24).

Таблица 24

Характеристика фосфорных минералов, встречающихся в марганцевых рудах [103]

Минерал	Формула	Удельный вес, г/см ³
Графтонит	$(\text{Fe, Mn, Ca})_3[\text{PO}_4]_2$	3,7
Венцелит	$(\text{Mn, Fe, Mg})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—
Реддингит	$\text{Mn}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,1
Палаит	$\text{H}_2(\text{Mn, Fe})_5[\text{PO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,2
Стюартит	$\text{Mn}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,94
Пурпурит	$2(\text{Fe, Mn})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,4
Гюролит	$\text{H}_2\text{Mn}_5[\text{PO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,18
Подолит	$\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4] [\text{CO}_3]$	3,1
Манганопатит	$(\text{Ca, Mn})_5[\text{PO}_4]_3 \cdot [\text{F, OH}]$	3,2—3,4
Фтор- и хлор-апатит	$\text{Ca} [\text{PO}_4]_3 \cdot \text{F, Ca}_5[\text{PO}_4]\text{Cl}$	3,2
Курскит *	$\text{Ca}_8[\text{PO}_4]_4[\text{CO}_3] \text{F}$	2,91
Франколит **	$\text{Ca}_{10}\text{F}_2\text{CO}_3\text{P}_6\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—
Файрфильдит	$\text{Ca}_2\text{MnP}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—

* По данным [71].

** По данным [39].

Т. М. Загю [39] в карбонатных рудах Нагорья Мгвмиви обнаружила минерал золотистого цвета, дающий микро-

реакцию на фосфор. Дебаеграмма этого минерала наиболее близко подходит к таковой минерала франколита. Количество зерен франколита невелико и распределение его неравномерно. Это дает основание считать, что франколит не является основным фосфороносителем в рудах этого нагорья. Ранее франколит был также отмечен в отложениях Южно-Украинского марганцевого бассейна [19].

В ходе изучения распределения фосфора в марганцевом горизонте Никопольского месторождения в шлифе было найдено единичное зерно подолита. Р. С. Мильнер [71] обнаружил в никопольских марганцевых рудах минерал курскит, содержание P_2O_5 в котором составляет 34%. В выделенном минерале было найдено 26% P_2O_5 , 10 SiO_2 и 3 Al_2O_3 . Следует отметить, что исследованные образцы руд были отобраны из верхних пачек с высоким содержанием фосфора (0,54—1,18%), что не является характерным для всего рудного пласта.

Предполагается, что часть фосфора марганцевых руд Полуночного месторождения связана с железом [3, 4]. Это положение в какой-то мере подтверждается и для никопольских руд, так как содержание фосфора в магнитных фракциях составляет 0,27—0,36% при исходном 0,19—0,21%. Важно отметить, что с повышением содержания марганца в рудах увеличивается и содержание фосфора. Такая же связь наблюдается и в концентратах — продуктах обогащения руд физическими методами.

Между удельным содержанием фосфора и содержанием марганца в рудах установлена обратная связь, описываемая уравнением [103]

$$P_{уд} = P/Mn = a - bMn,$$

где P/Mn — тангенс угла наклона кривой к оси абсцисс; a и b — величины, найденные экспериментально и выраженные значениями $79—91 \cdot 10^{-4}$ для a и $0,04—1,1 \cdot 10^{-4}$ для b .

Я. И. Фомин выделил три группы содержащихся в марганцевых рудах фосфорных соединений, положив в основу классификации распределение фосфора между рудными минералами и пустой породой при различных методах обогащения [103]. К первой группе фосфорсодержащих веществ отнесены фосфаты, которые сравнительно легко удаляются с отмывающейся в шлам пустой породой. Вторая группа объединяет фосфаты, связанные с рудными образованиями. При этом допускается, что фосфаты могут быть или связаны с рудными минералами, или вместе с пустой породой могут находиться в виде включений.

Фосфаты, тесно связанные с марганцевыми минералами и не экстрагируемые азотной кислотой, отнесены к третьей группе. Удаление этого фосфора предполагается возможным только химическим путем, т. е. с полным переводом марганца в раствор. Ссылаясь на ряд источников, Я. И. Фомин также допускает наличие связей фосфора с марганцевыми минералами адсорбционного характера, чем, собственно, и объясняет трудности получения малофосфористых концентратов физическими методами обогащения.

С. И. Хитриком и др. [22] в последние годы разработана новая гипотеза о форме существования фосфора в окисных рудах.

Селективная добыча и обогащение марганцевых руд с пониженным содержанием фосфора

Вопрос селективной добычи и обогащения марганцевых руд с пониженным содержанием фосфора (менее 0,2%) особо остро встал в последнее время в связи с постепенным уменьшением в марганцевых бассейнах нашей страны запасов легкообогатимых марганцевых руд, обеспечивающих

выход концентратов сорта А [51, 103]. В Никопольском марганцевом бассейне выявлены значительные запасы окисных марганцевых руд, содержащих фосфора менее 0,2%.

Для марганцевых месторождений характерным является неравномерное распределение фосфора и марганца по высоте пласта и простиранию. Верхние слои пласта имеют более высокое содержание фосфора по сравнению с низшими слоями.

По данным геологических отчетов на Грушевском участке выявлены руды, содержащие 27% Мп и 0,144 Р при средней мощности пласта 1,4 м. На этом участке распространены также руды, содержащие 31,3% Мп и 0,293% Р, мощность пласта 1,8 м.

В окисных рудах нижних пачек средней мощности (0,84 м) содержание фосфора составляет 0,15, а марганца — 27,58%. В ряде случаев руды с пониженным содержанием фосфора залегают в общей толще пласта в виде пачек различной мощности (0—1,3 м). По простиранию пласта эти пачки имеют частые разрывы и сложную гипсометрию почвы и кровли. Учитывая такой характер вещественного состава руд, неоднократно исследовалась необходимость и возможность селективной добычи марганцевых руд с пониженным содержанием фосфора и раздельного их обогащения с целью увеличения выхода марганцевого концентрата сорта А. Проведенные ЦНИИЧерметом испытания по обогатимости марганцевой руды отдельных шахт Грушевского участка показали возможность получения из сырых руд с пониженным содержанием фосфора марганцевых концентратов, содержащих более 50% Мп при отношении Р/Мп 0,0038—0,004, т. е. концентратов по качественным показателям выше требований (ТУ—15—1940) на марганцевый концентрат сорта А.

Исследованиями института «Механобр» по обогатимости руд Грушевского участка методом селективной флотации так-

же были получены марганцевые концентраты высокого качества: 0,14—0,18% Р и около 50% Мп. Однако опытно-промышленная проверка, проведенная трестом «Никополь-марганец», показала, что из марганцевых руд с пониженным содержанием фосфора не всегда гарантирован выход марганцевого концентрата сорта А, в то время как из марганцевых руд с повышенным содержанием фосфора иногда удастся получить при обогащении концентрат сорта А. Например, при исходном содержании фосфора в сырой руде 0,132—0,147% в концентрате было получено 0,207—0,213% Р, и, наоборот, из более богатых по фосфору (0,211%) руд был получен концентрат с содержанием фосфора 0,183%.

Таким образом, решающим условием для выделения из руд концентрата сорта А является не химический состав исходных марганцевых руд, а их минералогический состав и, особенно, природа фосфора. Были сделаны попытки получения концентрата сорта А из концентратов II и III сортов флотационным методом. Попытки оказались неудачными.

До настоящего времени горнодобывающая промышленность и обогатительные фабрики еще не располагают методикой и аппаратурой экспрессного определения руды на обогатимость, копирующей с достаточной точностью условия промышленной технологии обогащения руд.

Следует также учитывать, что при механической добыче марганцевой руды в условиях Никопольского бассейна селективная добыча связана с чрезвычайно большими затруднениями в проведении горных работ, снижением производительности труда в 1,5—2 раза и повышением себестоимости концентратов. Внедрение селективной добычи марганцевой руды с пониженным содержанием фосфора связано также с дополнительными капитальными затратами, так как необходимо реконструировать поверхность

существующих шахт, сооружать утепленные склады для хранения руды в зимнее время и т. д.

Учитывая изложенное, надо полагать, что селективная добыча марганцевой руды с низким содержанием фосфора в такой упрощенной постановке вопроса, как она представляется ее сторонникам, не может рассматриваться как решение проблемы повышенного выхода концентратов сорта А на действующих рудниках и обогатительных фабриках бассейна для удовлетворения растущих потребностей в марганцевых концентратах отечественной ферросплавной промышленности и экспорта.

Распределение фосфора между продуктами обогащения марганцевых руд

Наличие огромных запасов руд в СССР привело к широкому применению в нашей стране лишь механических способов обогащения, причем наиболее разработаны схемы обогащения окисных марганцевых руд. Извлечение марганца в концентраты по тресту «Никопольмарганец» составляет 66,7%, причем только 2,7% Mn было извлечено в сорт А, выход которого составил всего лишь 1,45% с содержанием фосфора менее 0,2% и P/Mn — 0,0037.

На рис. 8 представлена зависимость между содержанием марганца и удельным содержанием фосфора для руд Марьевского и Грушевского участков (кривая 1), руд Максимовского участка (кривая 2) и Александровского и Богдановского участков (кривая 3). С увеличением содержания марганца увеличивается содержание фосфора. Незначительное снижение содержания фосфора в концентратах наблюдается при обогащении руд на Грушевской обогатительной фабрике. Однако содержание фосфора в концентратах остается высоким и при содержании марганца 48% состав-

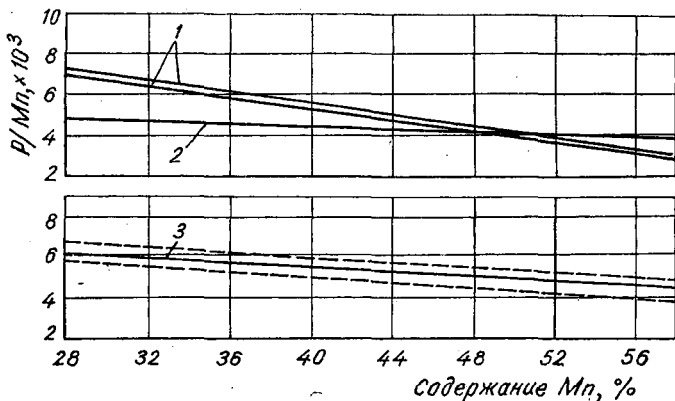


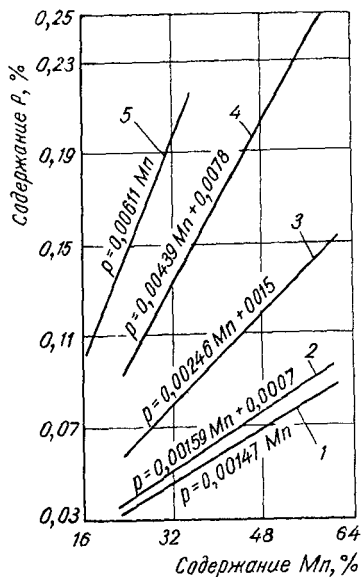
Рис. 8. Зависимость между содержанием Mn и величиной P/Mn в концентратах фабрик треста «Никопольмарганец».

Таблица 25

Выход продуктов, содержание и извлечение марганца и фосфора при промывке руд Никопольского месторождения

Продукты промывки	Выход продукта, %	Содержание, %		Извлечение, %		P/Mn
		Mn	P	Mn	P	
Проба № 1						
Мытая руда	62,9	37,2	0,24	88,1	62,0	0,0065
Шлам	37,1	8,5	0,25	11,9	38,0	0,0295
Исходная руда	100,0	26,5	0,244	100,0	100,0	0,0092
Проба № 2						
Мытая руда	72,2	40,3	0,225	81,9	75,5	0,0056
Шлам	27,8	23,2	0,190	18,1	24,5	0,0082
Исходная руда	100,0	35,6	0,215	100,0	100,0	0,0061

ляет 0,23—0,26%. Исключением являются концентраты, полученные из руд Марьевского участка. В продуктах обогащения с увеличением содержания марганца наблюдается заметное снижение содержания фосфора.



Содержание фосфора, связанного с марганцевыми минералами, резко отличается для различных месторождений и даже участков одного и того же месторождения (рис. 9). Этим и объясняется возможность получения из руд кон-

Рис. 9. Зависимость содержания Mn от P, связанного с марганцевыми минералами, в продуктах обогащения мытой руды месторождений:

1 — Полуночного; 2 — Чиатурского; 3 — Никопольского, участков Марьевского и Грушевского; 4 — Никопольского, участков Александровского и Богдановского; 5 — Никопольского, карбонатная руда Марьевского участка.

центратов с различным содержанием фосфора. Для выяснения распределения фосфора между продуктами обогащения: было проведено исследование двух проб марганцевой руды: первая проба отобрана с Грушевского участка, вторая — из Восточного карьера.

В табл. 25 приведены результаты опытов по изучению распределения марганца и фосфора при промывке руд. Из табличных данных видно, что в мытую руду переходит 62,0—75,5% P, или на 1% Mn мытой руды извлекается 0,7—0,9% P, в то время как на 1% Mn шламов извлекается 3,2—

1,35% P. Удельное содержание фосфора в мытой руде понижается до 0,0055—0,0065, против 0,008—0,009 в необогащенной руде. Следовательно, операцию промывки можно считать эффективным способом дефосфорации марганцевых руд.

Определенный интерес представляет распределение фосфора между продуктами обогащения мытой руды при выделении марганцевых концентратов гравитационным методом. В результате обогащения мытой руды фосфор только перераспределяется между сортами концентратов, а значение величины отношения фосфора к марганцу остается высоким.

Таким образом, в результате обогащения марганцевых руд физическими методами (промывка и отсадка) имеет место значительная степень дефосфорации, однако наряду с этим наблюдаются большие потери марганца со шламами, составляющие около 30%.

Поведение фосфора при селективной флотации низкосортных марганцевых концентратов и шламов

Низкосортные концентраты по удельному содержанию фосфора не могут быть использованы для выплавки марганцевых ферросплавов. В связи с этим ведутся научные поиски в направлении селективной флотации марганцевых окисных концентратов II и III сортов с целью выделения концентратов I сорта.

В. М. Семиошко и Ю. С. Гольдберг [91] исследовали поведение фосфора и марганца в процессе селективной флотации концентратов I и II сортов Никопольского месторождения. Было установлено, что карбонатные и окисные соединения распределяются таким образом, что из исходного

Таблица 26

Влияние крупности флотуемого материала фракции 0,3—0 мм на показатели селективной флотации концентрата III сорта

Содержание фракции —0,07 мм в флотуемом материале, %	Продукт	Содержание, %		P/M
		Mn	P	
58,3	Карбонатный концентрат	32,8	0,33	0,01
	Окисный концентрат	44,0	0,198	0,0045
	Хвосты	8,7	—	—
	Исходный	32,6	—	—
79,0	Окисный концентрат	47,8	0,182	0,0038
	Хвосты	3,4	—	—
	Исходный	36,5	—	—
83,5	Карбонатный концентрат	34,6	0,229	0,0066
	Окисный концентрат	50,5	0,173	0,0034
	Хвосты	3,5	—	—
	Исходный	36,5	—	—

концентрата II сорта, например, Грушевской обогатительной фабрики выделяется карбонатный концентрат (17,6%), окисный концентрат (35,2%), полупродукты I и II сортов (10,2 и 13,0% соответственно). В хвосты при этом переходит 18,8% исходного с содержанием марганца 5,8%. Фосфор в большей мере концентрируется в карбонатных продуктах, вследствие чего удельное содержание фосфора в них составляет 0,01, а в окисных 0,0055 против 0,0068 в исходном. Такой же выход концентратов и распределение фосфора при селективной флотации низкосортных концентратов других обогатительных фабрик Никопольского и Чиатурского марганцевых бассейнов [31]. Как и следовало

ожидать, содержание марганца в окисных и карбонатных концентратах повышается с увеличением тонины помола исходных концентратов, что подтверждается данными, приведенными в табл. 26.

Таблица 27

Результаты полупромышленных опытов селективной флотации концентрата II сорта

Фабрика	Продукт	Выход продукта, %	Содержание, %		P/M	Извлечение, %	
			Mn	P		Mn	P
Грушевская	Карбонатный концентрат	26	36,2	0,310	0,00856	27,2	35,1
	Окисный концентрат	46	44,5	0,266	0,00598	59,0	53,5
	Хвосты	16	5,5	—	—	2,5	—
	Слив обесшламливания	12	32,7	—	—	11,3	—
	Исходный	100	34,7	0,229	0,0066	100,0	100,0
Богдановская	Карбонатный концентрат	23	36,8	0,341	0,00925	24,2	—
	Окисный концентрат	49	44,2	0,264	—	61,5	—
	Хвосты	16	5,3	—	—	2,4	—
	Слив обесшламливания	12	34,7	—	—	11,9	—
	Исходный	100	35,1	—	—	100,0	—

Полупромышленные опыты по селективной флотации концентрата II сорта Грушевской и Богдановской фабрик (табл. 27) показали возможность получения окисных концентратов с содержанием 44% Mn и 0,26 P. При селективной флотации получается до 23—26% карбонатных марганцевых концентратов от исходного, удельное содержание фосфора 0,0085 и 0,0066. При содержании марганца 23—26%

величина отношения P/Mn в концентратах должна быть в пять раз ниже, что требует обязательной их дефосфорации одним из известных методов. В связи с этим эффективность от внедрения селективной флотации нельзя определить однозначно, поскольку использование продуктов флотации требует дополнительной их дефосфорации.

Глава III

ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРА, МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ ИХ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПЕРЕДЕЛУ

Поведение фосфора при агломерации марганцевых концентратов

Одним из методов подготовки марганцевых концентратов к металлургическим переделам в доменных или электропечах является агломерация. Применение марганцевого концентрата на Запорожском заводе ферросплавов при выплавке силикомарганца $SiMn17$ в количестве 50% от рудной составляющей позволило повысить производительность электропечей мощностью 10 500 *кВА* на 7,1% и снизить расход электроэнергии на 5,8%. Проектом Никопольского завода ферросплавов также предусматривается использование марганцевых концентратов в агломерированном виде.

Принято считать, что фосфор при агломерации марганцевых концентратов не удаляется. Некоторые элементы —

аналоги фосфора — при агломерационных процессах могут в той или иной мере быть удалены. В частности, из опыта агломерации керченских железных руд известно, что содержащийся в них мышьяк в пределах 0,08—0,12% в виде арсената ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и арсенида железа ($\text{FeAs}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) в зависимости от выбранного режима агломерации может быть удален на 30% и более. При вводе в шихту некоторых широкодоступных реагентов (сильвинита) степень деарсенации железной руды повышается до 50—70%.

Мышьяк, как и фосфор, является элементом пятой группы периодической системы Д. И. Менделеева, хотя первый и относится к самостоятельной подгруппе — подгруппе мышьяка. Известно, что фосфор — полный аналог мышьяка при всех валентностях, кроме валентности пяти. Мышьяк, подобно фосфору, образует окислы трех- (As_2O_3) и пятивалентной (As_2O_5) формы. Оба элемента имеют сравнительно низкое сродство к кислороду. Судя по изменению свободной энергии реакций восстановления окислов фосфора и мышьяка (рис. 10), а также учитывая большую упругость пара этих элементов, можно было ожидать, что фосфор и мышьяк в восстановительной атмосфере будут легко возгоняться. Следует иметь в виду, что в рудах кислородные соединения фосфора и мышьяка находятся не в свободном состоянии, а химически связаны с другими компонентами. Природа этих связей в большинстве случаев не изучена.

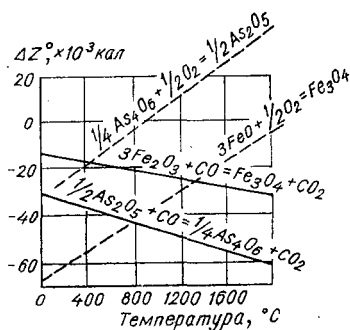
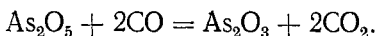
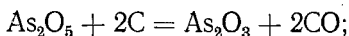


Рис. 10. Зависимость величины термодинамического потенциала реакций окисления — восстановления окислов железа и мышьяка от температуры.

Удаление мышьяка наблюдается не в элементарном виде, а в форме кислородных соединений.

Исследованию поведения мышьяка при агломерации железных руд посвящено достаточно много работ [30, 67, 118]. Показано, что мышьяк при агломерации руды удаляется в виде трехоксида, хотя содержание этой формы окисла крайне низкое. Процесс восстановления пятиоксида мышьяка до трехоксида имеет место при агломерации шихты, содержащей от 5 до 12% коксика:



Эти реакции имеют решающее значение в деарсении железной руды, поскольку, как указывалось выше, летучий только окисел As_2O_3 . Температура начала удаления мышьяка зависит от типа восстановителя. Древесный уголь в шихте обеспечивает начало процесса деарсении уже при 573°K , тогда как каменный уголь — только при 973°C .

С. К. Гребнев и другие [30] наблюдали положительное влияние на удаление мышьяка добавки пирита, который способствует переводу пятиоксида мышьяка в трехокись по реакции



Акад. М. В. Луговцовым [67] изучалось влияние на степень удаления мышьяка присадок поваренной соли, хлористой извести, соляной кислоты, фтористого аммония, плавикового шпата. Преследовалась цель перевода кислородных соединений мышьяка в хлористые или фтористые, которые обладают большой упругостью пара даже при умеренных температурах. Было установлено, что добавление в шихту некоторых хлорсодержащих веществ повышает деарсацию железной руды до 40—60%. Необходимым

условием при этом является наличие восстановительной атмосферы, так как присутствие в печных газах даже незначительных количеств кислорода приводит к распаду хлоридов мышьяка. Имеются сведения о том, что при агломерации керченских руд, наряду с мышьяком, попутно удаляется и фосфор.

В опытах В. А. Сорокина и Ф. В. Булгакова [93], исследовавших агломерацию керченских руд с содержанием фосфора 1%, удаление фосфора составляло всего лишь 4%. Присадка в шихту 2,5—3% сильвинита повысила степень дефосфорации до 43%.

При обжиге марганцевых моношихт по методу А. Т. Хвичия [107, 108, 109] наблюдается удаление фосфора на 40—50%. Автор это явление объяснил получением и возгонкой фосфора в элементарном виде. К сожалению, в литературе не систематизированы результаты исследований по изучению поведения фосфора при агломерации руд и концентратов. Результаты отдельных работ не дают сколько-нибудь определенных, теоретически обоснованных выводов о возможности удаления фосфора в процессе агломерации марганцевых концентратов или с какими-либо реагентами.

Ю. В. Беликов и Ю. А. Нефедов [8] исследовали процесс дефосфорации марганцевых концентратов с добавкой в шихту хлористого натрия. Полученный агломерат имел удовлетворительную прочность, но величина отношения R/Mn для концентратов высших сортов не изменилась, а для III сорта — снизилась на 8—10%. Такая степень дефосфорации III сорта, как установлено авторами, может иметь место и при обычной агломерации, так что наблюдавшееся Ю. В. Беликовым снижение содержания фосфора нельзя объяснить только присутствием в шихте поваренной соли.

При обработке фосфористых минералов хлором фосфор не удаляется, если он находится в пятивалентной форме.

В. А. Сорокин и Ф. В. Булгаков показали, что в случае агломерации железных фосфористых руд в восстановительных зонах вблизи горения коксика пентавалентный фосфор может восстанавливаться до трехвалентного и удаляться в окисной форме, в случае обычной агломерации, или в виде хлоридов, если в шихту вводился сильвинит.

В. Фишер и М. Деренбах [133], исследовавшие дефосфорацию расплавленного железа, содержащего фосфор и кислород, нашли, что парциальные давления обнаруженных ими в конденсате окислов фосфора при температуре жидкого железа составили: $P_{PO} = 1,5 \cdot 10^{-3}$; $P_{P_2O_5} = 240$; $P_{P_2O_3} = 2 \cdot 10^{-6}$; $P_{P_4O_{10}} = 6 \cdot 10^{-25}$ мм рт. ст. Видимо при определенных температурах и восстановительном потенциале газовой фазы, обеспечивающих образование трехокси фосфора, обладающей несравненно большей летучестью (или упругостью пара), чем P_2O_5 и тем более P_4O_{10} , фосфор из марганцевой руды удаляется в значительных количествах в виде P_2O_3 .

Задача, таким образом, состоит в установлении экспериментальным путем наивыгоднейших условий образования и удаления в процессе агломерации летучей трехокси фосфора. Чтобы проследить поведение фосфора, авторы попытались обобщить разрозненные литературные данные по агломерации марганцевых концентратов.

Н. З. Плоткиным и другими [79], проводившими исследование в условиях, близких к производственным, установлено, что содержание углерода в шихте при агломерации марганцевых руд должно составлять 5—7%, влажность шихты — 12—14% при вакууме 750—1000 мм вод. ст.* Температура процесса при этом достигает 1500—1600° С и выше. При агломерации марганцевых окисных концен-

* Согласно ГОСТ 9867—61 1 мм вод. ст. = 9,80665 н/м².

тратов без флюса и с добавкой 14% известняка имеются возможности восстановления значительной части Mn_3O_4 до закиси марганца, тогда как с известняком часть MnO окисляется до гаусманита. В отходящих газах установлено высокое содержание CO_2 и CO .

В настоящее время на аглоленте площадью 50 м^2 на одном из заводов агломерируют марганцевые концентраты первых сортов Никопольского и Чиатурского месторождений. Основные технико-экономические показатели агломерации указанных концентратов следующие:

Содержание углерода (коксика) в шихте, %	7
Влажность шихты, %	10
Разрежение, <i>мм вод. ст.</i>	450
Температура в коллекторе, °К	773
Линейная скорость спекания, <i>мм/мин</i>	20
Удельная производительность, <i>т/м² · ч</i>	0,8
Прочность при испытании в барабане, %	20

Опыт использования в шихте этого агломерата (50% к рудной части) показал значительное улучшение технико-экономических показателей выплавки силикомарганца. Марганцевые ферросплавы на Никопольском заводе ферросплавов выплавляют только из агломерированной шихты с присадкой малофосфористого шлака, полученного в электрических печах. При принятой технологии расход шлака (40% Mn и 0,02% P) составляет 200—400 кг на 1 т сплава при расходе 1800 кг агломерата. Присадка в шихту шлака понижает удельное содержание фосфора в шихте до 0,0032 против 0,0048 в агломерате, или снижает содержание фосфора всего лишь на 30%. Отсюда следует, что если бы в процессе агломерации удалось найти возможность снижать содержание фосфора на 25—30%, тогда отпала бы необходимость выплавки малофосфористого марганцевого шлака, а это означало бы высвобождение электропечей мощностью

16 500 ква для наращивания мощности завода по выпуску не передельной, а товарной продукции.

О. Ф. Коряковой [60] изучались условия агломерации концентратов I, II и III сортов. Влажность шихты составляла 15—17%, расход кокса — 7%, количество возврата в шихте — 20%, высота слоя шихты — 700 мм, скорость спекания — 33,4—42,6 мм/мин.

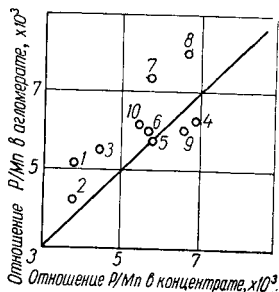


Рис. 11. Связь между удельным содержанием фосфора в марганцевом концентрате до и после агломерации.

Карбонатные концентраты фракции 5—0 мм агломерировали следующим образом. Концентраты пробы 1 основностью 0,4 офлюсовывали известняком до основности 1,0; пробы 2 спекали только с доломитизированным известняком из расчета получения основности агломерата 1,8 и 2,8; пробы 3 — с доломитом или известняком основностью 1,8 каждый. Шихты влажностью 6—7% спекали при разрежении

600 мм вод. ст. Содержание коксика составляло 7%, возврата — 30%, высота слоя 300 мм, удельная производительность 0,93—1,02 м/м² · ч. Результаты расчетов представлены на рис. 11.

При рассмотрении этих данных следует иметь в виду, что в случае, если фосфор в процессе агломерации не поступает с коксиком и не удаляется, то удельное содержание фосфора в исходных концентратах и агломератах должно быть равное, а точки должны укладываться на прямой, проведенной под углом 45° к осям координат. Точки, расположенные выше этой прямой, характеризуют агломерацию как процесс, в котором фосфор не только не удаляется, а наоборот, поступает из топлива и флюсов; точки ниже прямой указывают на дефосфорацию марганцевых концентратов.

тов. Такой метод оценки поведения фосфора исключает одну из возможных ошибок взвешивания, что неизбежно может иметь место при составлении материального баланса.

Только при агломерации III сорта дефосфорация составила 11%. Полученная зависимость, видимо, закономерна, так как в I сорте величина отношения SiO_2/Mn равна всего лишь 0,74 против 2,41 для II и 4,54 для III сортов.

Как известно, восстановление и удаление фосфора из фосфатов кальция P_2O_5 идет заметно при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, когда в шихте имеется достаточно кремнезема. Если последнего недостаточно для развития процесса, то температура восстановления фосфора повышается до 1400°C . Дефосфорации способствуют окислы щелочных металлов натрия и калия, содержания которых в бедных марганцевых концентратах выше, чем в богатых. Агломерация офлюсованной шихты из окисных концентратов, в том числе и III сорта, не привела к снижению содержания фосфора, а повысила отношение P/Mn за счет фосфора топлива и известняка. Результаты расчетов сведены в табл. 28.

Таблица 28

Удельное содержание фосфора в концентратах и агломерате различной основности

Сорт	Концентрат	Агломерат	Характеристика шихты
I	0,00575	0,00575	Неофлюсованная шихта, (точка 5)
		0,00600	Офлюсованная известняком (основность 1,0, точка 6)
II	0,00665	0,00735	Офлюсованная доломитовым известняком (основность, 1,8)
		0,00800	То же (основность 2,8, точка 8)
III	0,00545	0,00605	Офлюсованная доломитом (основность 1,8, точка 9)
		0,00610	Офлюсованная известняком (основность 1,8, точка 10)

Анализ табличных данных показывает, что в случае агломерации карбонатной руды (без флюса, основность 0,4, точка 5) удельное содержание фосфора остается таким же, как в исходном состоянии. Офлюсование известняком привело к увеличению отношения P/Mn до 0,006 (точка 6) против 0,00575, или повышению содержания фосфора в концентрате на 4,86% за счет флюса и топлива. Причем, чем выше основность агломерата, тем значительнее повышение удельного содержания фосфора. Так, добавка в шихту доломитового известняка из расчета основности агломерата 1,8 (точка 7) повысила отношение P/Mn на 9,3%, а основность 2,8 (точка 8) — на 16,2%, что вполне возможно, так как в опытах использован известняк, содержащий фосфор (0,016%), доломитизированный известняк (0,04% P) и доломит (0,09% P). Таким образом, поведение фосфора при агломерации окисных и карбонатных руд определяется не только режимом спекания, но и основностью (CaO/SiO_2). Приведенные результаты исследований являются обобщением разрозненных данных по агломерации руд при различных условиях в лабораторных и промышленных масштабах. В этой связи становится очевидной необходимость глубокого и всестороннего изучения вопроса поведения фосфора в процессе агломерации марганцевых руд.

Дефосфорация марганцевых концентратов в процессе подготовки их к электроплавке методом моношихты

Широкое использование низкосортных марганцевых концентратов для производства ферросплавов на основе марганца затруднено из-за больших значений отношения P/Mn и значительного выхода концентратов фракций — 10 мм, которые составляют для Никопольского бассей-

на примерно 50% и для Чиатурского — более 80. Поэтому неоднократно предпринимались попытки разработки методов подготовки шихты к плавке и ее дефосфорации. При этом задача подготовки этих концентратов к металлургическим процессам решается сравнительно просто путем агломерации, окомкования и брикетирования. Однако в этих процессах абсолютное содержание фосфора практически остается на уровне его концентрации в исходных концентратах.

В Грузинском политехническом институте А. Т. Хвичия установил важную закономерность в поведении фосфора при нагревании шихты марганцевых концентратов (руд) с углем, необходимым для выплавки ферромарганцевых сплавов в стехиометрическом отношении. Детальное изучение этого процесса позволило А. Т. Хвичия с сотрудниками [107, 108, 109] раскрыть природу процесса удаления фосфора при подготовке марганцевых концентратов к электроплавке методом рудокоса и моношихты. Сущность процесса дефосфорации заключается в следующем. Если при обычной выплавке ферросплавов на основе марганца применяется металлургический коксик, содержащий в небольших количествах летучие вещества, то в рассматриваемом методе к рудной части фракции ниже 0,3 мм добавляются коксующиеся угли, а в некоторых случаях — даже смесь последних с углеводородистыми связующими (смола, пек, битум, гудрон). Составленная таким образом шихта нагревается до 1000° С без доступа воздуха в течение 12—15 ч. Продукт обжига, состоящий из двух компонентов (рудокос) или трех и более (моношихта), является полупродуктом для выплавки в электропечи углеродистого ферро- или силикомарганца.

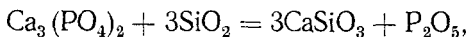
Экспериментально было показано, что в процессе подготовки продуктов к плавке путем получения рудокоса и моношихты удаляется через газовую фазу около 35—40% Р

и при выплавке сплавов в электропечи удаляется примерно еще столько же.

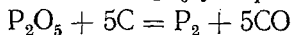
Таким образом, в результате двух переделов дефосфорация марганцевых концентратов составляет около 70—80%. По имеющимся данным из марганцевого концентрата IV сорта Чиатурского месторождения (Mn 24,8%; SiO₂ 24,9; P 0,37) был получен на полупромышленной установке рудококс, а затем в промышленной печи — силикомарганец, стандартный по фосфору (0,2% P).

Физико-химическая сторона процесса дефосфорации шихты методом рудококса или моношихты представляется сложной в связи с многообразием одновременно протекающих процессов: коксование углей, пирогенное разложение летучих веществ, твердофазные процессы, диссоциация некоторых компонентов марганцевой руды, их взаимодействие в твердом состоянии при нагреве, восстановление газовой фазой и твердым углеродом, взаимодействие фосфорсодержащих минералов руды с углеродистыми и углеводородистыми веществами, удаление фосфора в газовую фазу и др.

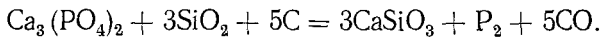
Восстановление фосфора [129] из соответствующих апатитам минералов происходит в две стадии. Первой стадией является реакция замещения в апатитоподобных минералах пятиокси фосфора (P₂O₅) кремнеземом



а второй — восстановление P₂O₅ углеродом по реакции



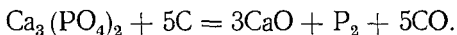
с образованием элементарного фосфора и окиси углерода. Суммарная реакция описывается уравнением



Фосфор при температурах указанных реакций имеет большую упругость пара и поэтому вместе с окисью угле-

рода и другими газообразными продуктами процесса удаляется.

В рассмотренных реакциях в степени развития дефосфорации существенную роль играет кремнезем. Как это следует из термодинамических расчетов, наличие в стехиометрических количествах SiO_2 снижает температуру протекания реакций дефосфорации до $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, т. е. осуществление этой реакции становится возможным в твердом состоянии без плавления шихты. Однако восстановление P_2O_5 до элементарного фосфора можно осуществить и при отсутствии кремнезема по реакции



При этом температура процесса повышается до $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$. Эндотермичность этой реакции обуславливает увеличение скорости процесса при повышении температуры.

Для успешного протекания процесса дефосфорации марганцевых руд методом моношихты следует уделять должное внимание подбору состава газовой фазы.

Следует отметить некоторые недостатки дефосфорации марганцевых руд этим методом: большая продолжительность процесса (14—18 ч) и значительный расход топлива, сравнительно низкая степень дефосфорации (не более 30—40%), полученный продукт может быть применен только для выплавки углеродистого ферромарганца и силикомарганца.

Поведение фосфора при обжиге окатышей из марганцевых концентратов

В последние годы разработан и нашел промышленное применение флотационный метод обогащения, позволяющий повысить выход высокосортных концентратов, а также вовлечь в производство марганцевых сплавов низкосортные

марганцевые концентраты и шламы. Флотационные марганцевые концентраты не могут быть использованы непосредственно для выплавки марганцевых сплавов без предварительного их окускования (фракция 0—0,16 мм).

Из опыта подготовки железных руд к плавке известны огромные преимущества метода окомкования по сравнению с агломерацией, особенно при использовании в качестве исходного сырья мелкоизмельченных руд. Метод окомкования железных руд нашел широкое применение как в нашей стране, так и за рубежом. Так, в США к концу 1963 г. уже производилось около 50 млн. т окатышей [94].

В Советском Союзе проводятся работы по исследованию и промышленному внедрению метода окатыwania применительно к марганцевым концентратам. Работы в этом направлении в основном проводятся Институтом металлургии ГрССР под руководством М. А. Кекелидзе [52, 54, 55].

Обобщение результатов исследований за последнее десятилетие позволяет выделить несколько направлений в технологии получения окатышей из марганцевых концентратов. Безобжиговый метод получения окатышей из флотационных концентратов разработан в последние годы Институтом металлургии ГрССР. В качестве связующего используется поверхностно-активное вещество — водный раствор сульфидо-спиртовой барды. Упрочнение сырых окатышей до требуемых значений достигается низкотемпературной сушкой.

Проведенные исследования показали, что из чиагурских флотационных концентратов можно получить окатыши, химический состав которых приведен в табл. 29.

По химическому составу окатыши из окисного концентрата удовлетворяют требованиям, предъявляемым к чиагурскому марганцевому концентрату II сорта, а окатыши из карбонатного концентрата, вследствие высокого удельного содержания в них фосфора, могут быть применены толь-

Химический состав окатышей, полученных из окисных и карбонатных флотационных концентратов, %

Концентрат	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S	P/Mn
Окисный	46,81	11,12	2,35	2,15	0,45	0,17	0,30	0,00364
Карбонатный	24,60	12,76	2,00	12,87	1,43	0,26	0,31	0,00106

ко в качестве подшихтовки для выплавки марганцевых сплавов к низкофосфористым концентратам или шлакам. По-видимому, целесообразно перед окатыванием флотационные концентраты подвергать одному из известных методов дефосфорации (гидрометаллургическому или химическому).

Упрочнение окатышей ($\varnothing 12-15$ мм) достигается при $170-180^\circ\text{C}$. Это объясняется полимеризацией молекул связующего. Второй температурный интервал упрочнения окатышей наступает при $1150-1220^\circ\text{C}$, где имеет место образование жидкой цементирующей фазы. В интервале между низко- и высокотемпературным упрочнением механическая прочность окатышей падает. Так, при $170-180^\circ\text{C}$ сопротивление раздавливанию составляет 60 кГ для окисных и 80 кГ для карбонатных окатышей. В температурном интервале $800-1100^\circ\text{C}$ сопротивление раздавливанию снижается в среднем до $4-8$ кГ.

Изучение всего комплекса данных, характеризующих окатыши как металлургическое сырье, показало, что безобжиговый метод производства окатышей имеет ряд преимуществ и может быть широко использован в металлургической промышленности. Фосфор в этих условиях не удаляется и проблема дефосфорации концентратов еще не решена.

В работах М. А. Кекелидзе достаточно подробно освещены вопросы изменения физико-химических свойств ока-

тышей в процессе их высокотемпературного обжига. К сожалению, в них совсем не уделено внимание вопросам влияния состава окатышей и газовой фазы печной атмосферы на поведение фосфора при обжиге окатышей. В этом отношении определенный интерес представляет работа Д. Г. Хохлова и П. С. Беспризванных по получению окатышей обжиговым высокотемпературным методом [114]. В работе этих авторов в качестве объекта исследования были выбраны концентраты руд Полуночного и Атасуйского месторождений. Особенностью исследуемых концентратов является высокое содержание гидратов и карбонатов марганца. Фосфор в основном представлен в виде фосфатов кальция (подолит — $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$). Химический состав исходных концентратов приведен в табл. 30, а их гранулометрический состав — в табл. 31.

Таблица 30

Химический состав марганцевых концентратов, %

Месторождение	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	п.л.п
Атасуйское	47,8	7,8	13,7	3,77	1,6	0,54	0,23	0,04	4,2
Полуночное	26,8	2,1	15,3	1,7	9,4	3,3	0,42	0,17	31,9

Таблица 31

Гранулометрический состав концентратов

Крупность, мм	Выход концентрата по месторождениям, %	
	Атасуйское	Полуночное
+0,15	1,8	2,8
-0,15 + 0,10	7,5	5,0
-0,10 + 0,074	2,0	2,4
-0,074 + 0,053	36,9	35,6
-0,053	51,8	54,2

Удельная поверхность составила $1570 \text{ см}^2/\text{г}$ для концентрата Полуночного месторождения и $1480 \text{ см}^2/\text{г}$ для Атасуйского, насыпной вес $2,0\text{—}2,2 \text{ т}/\text{м}^3$. Окомкование концентратов производили на тарельчатом грануляторе диаметром 1000 мм с постоянной высотой борта (160 мм) при угле наклона 45° и скорости вращения $23 \text{ об}/\text{мин}$. Содержание влаги в шихте — $8\text{—}8,5\%$. Часть влаги подавалась на гранулятор форсункой. Содержание влаги в окатышах составляло $10,5\text{—}11,5\%$, диаметр окатышей — $10\text{—}15 \text{ мм}$. Обжиг окатышей производили керосином в чаше с внутренним диаметром 335 мм и высотой 300 мм .

Верхний слой окатышей из концентратов Полуночного месторождения просушивался до $280\text{—}300^\circ \text{С}$ с просасыванием газа в количестве $0,7\text{—}0,8 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{сек}$ в течение $3\text{—}4 \text{ мин}$. После подсушки окатыши нагревались до $1150\text{—}1175^\circ \text{С}$ со скоростью нагрева $100\text{—}120^\circ \text{С}$ в минуту в течение $6\text{—}7 \text{ мин}$. Окатыши из концентратов Атасуйского месторождения сушились при $180\text{—}200^\circ \text{С}$ в течение 12 мин , а затем нагревались до $1150\text{—}1180^\circ \text{С}$ со скоростью $100\text{—}120^\circ \text{С}$ в минуту с выдержкой при 600°С в течение 3 мин . Обожженные окатыши характеризовались высокой механической прочностью, не содержали летучих, были термически стойкими и однородными по крупности. Установлено, что в процессе обжига удаляется до $10\text{—}15\% \text{ Р}$.

Получение окатышей из обожженных марганцевых флотационных концентратов

Применение обожженных марганцевых концентратов для производства окатышей вызвано тем, что в закрытых электропечах при диссоциации окислов и карбонатов марганца происходит разбавление электропечного газа выделяющимися при диссоциации кислородом и углекислым газом. Применение окатышей, полученных из предварительно

Химический состав флюгационных концентратов, %

Концентрат	Mn	MnO ₂	Mn ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	CaO	P	п.п.л.	P/Mn
Окисный: сырой обожженный	51,10	43,7	—	30,35	9,0	1,25	0,158	12,66	0,0031
	57,75	—	55,21	1,2	11,51	1,57	0,176	—	0,00305
Карбонатный: сырой обожженный	24,35	6,9	—	25,8	13,52	15,10	0,24	—	0,0099
	31,22	—	17,24	8,03	17,58	19,59	0,3	—	0,096

обожженных марганцевых концентратов, для выплавки марганцевых сплавов должно повлечь за собой снижение расхода электроэнергии и восстановления, а также улучшить ход процесса и повысить производительность электропечи. Обжиг флюгационных концентратов производился во вращающейся трубчатой печи с силитовыми нагревателями. Окисный концентрат обжигался при 650° С, карбонатный — при 950° С.

Химический состав концентратов до и после обжига приведен в табл. 32.

Обожженные концентраты окомковывались в лабораторном грануляторе диаметром 750 мм. Концентрат увлажнялся водой или водным раствором связующего (сульфидно-спиртовой барды). Барды добавлялись 2, 4, 6 и 8% от веса окатываемого концентрата. Угол наклона тарели составлял 45—48° при скорости вращения 12—14 об/мин. Наибольшая прочность окатышей достигалась при дозировке барды 6—8% и сушке при температуре 160—180° С.

Дефосфорация марганцевых руд при обжиге природным газом

Известны работы, в которых преследовали цель снижения содержания фосфора в марганцевых рудах путем обжига их в атмосфере природного газа. В зависимости от выбранного температурного режима и состава газовой фазы степень дефосфорации составляла от 15 до 30%. Видимо, в этих условиях имеет место удаление фосфора, связанного в фосфаты кальция, апатит или фторапатит.

В связи с этим представляет интерес рассмотрение результатов исследований по восстановлению фосфатов природным газом. В исследованиях А. А. Анисоняна и И. Р. Шабло [5] применялись фосфориты с содержанием P_2O_5 от 17,7 до 34,8%; CaO 29,2—46,4%; SiO_2 17,1—36,6%. По химическому составу эти фосфориты соответствуют составу единичных фосфористых минералов, обнаруженных в марганцевых рудах.

Восстанавливали фосфаты природным газом ($CH_4 = 99\%$, $N_2 \cong 1\%$) в области температур до $1350^\circ C$. При $900^\circ C$ природный газ конверсировал по реакции $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$, так что восстановление могло идти за счет сажистого углерода и водорода. Установлено, что при $1250^\circ C$ (до оплавления шихты) восстановление идет преимущественно не водородом, а углеродом — продуктом пиролиза метана. Из расплава фосфоритов (температура более $1300^\circ C$) восстановление фосфора идет преимущественно водородом. Авторы сделали вывод, что продувать расплав фосфоритов метаном нецелесообразно, так как фактически восстановление идет за счет водорода и протекает с меньшей скоростью, чем при восстановлении металлургическим коксом. Таким образом, применяя восстановительный обжиг марганцевых концентратов, получить высокую степень дефосфорации не представляется возможным.

Глава IV

ДЕФОСФОРАЦИЯ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Металлургические способы дефосфорации марганцевых руд и концентратов являются основной стадией некоторых современных промышленных технологических схем получения марганцевых ферросплавов. Это объясняется высокой эффективностью удаления фосфора и большой производительностью металлургических агрегатов, что, в конечном счете, определяет себестоимость обесфосфоренной продукции.

В зависимости от качества руд и назначения обесфосфоренного марганцевого продукта применяются различные варианты металлургической дефосфорации этих руд. По количеству переделов металлургические методы подразделяются на одностадийные и двухстадийные. Общим для этих процессов является процесс восстановления фосфора углеродом (реже Si и Al) из жидких расплавов.

Выбор метода получения бесфосфористого или низкофосфористого шлака зависит от назначения обесфосфоривания руд или концентратов. Бесфосфористый шлак (48% Mn и 0,01—0,015% P) выплавляется из концентратов I сорта и сорта А и предназначен для получения металлического марганца (ГОСТ 6008—51). Низкофосфористый шлак (35—45% Mn, 0,03% P) является продуктом дефосфорации бедных окисных или карбонатных концентратов.

Таким образом, следует различать две области, где электрометаллургическая дефосфорация применяется для решения вопросов, связанных с удалением фосфора из концентратов и руд. Первая область непосредственно связана с дефосфорацией высокосортного концентрата сорта А или

I сорта, следовательно, в этом случае метод электрометаллургической дефосфорации не связан с решением проблемы использования бедных и забалансовых руд, а является необходимой технологической стадией с целью получения полупродукта — бесфосфористого шлака при последующем использовании его для выплавки металлического марганца.

Вторая область применения метода электрометаллургической дефосфорации непосредственно связана с решением вопросов рационального использования бедных руд и концентратов II и III сортов, поскольку удельное содержание фосфора в этих концентратах значительно выше, чем это допустимо для получения стандартных по фосфору (0,2—0,3%) силикомарганца и ферромарганца. В этих случаях часть концентрата, идущая на выплавку ферросплавов, подвергается электрометаллургической дефосфорации, а затем низкофосфористый марганцевый продукт в определенной пропорции с исходным концентратом II и III сортов может задаваться в электропечь для выплавки марганцевых сплавов.

Метод электрометаллургической дефосфорации марганцевых концентратов и руд основан на использовании различного химического сродства марганца и фосфора к кислороду. В расплавленном шлаке находится в основном окисел MnO , более прочный, чем окисел фосфора P_2O_5 . Поэтому углерод из рудного расплава в первую очередь восстанавливает фосфор до низшей валентности P_2O_3 и элементарного фосфора. Фосфор с марганцем и железом образуют прочные фосфиды, углерод в шихту дают из расчета восстановить, кроме фосфора, железо и некоторое количество марганца, являющихся осадителями фосфора. Продуктами плавки являются бесфосфористый (48% Mn, 0,015% P, 25% SiO_2) или низкофосфористый шлак и высокофосфористый ферромарганец (попутный металл: 50—55% Mn; 2—3,5% P).

Описание термодинамики процесса дефосфорации руд углеродом из жидких расплавов марганцевых концентратов затруднено несколькими причинами, главной из которых является отсутствие данных о видах химической связи фосфора с остальными компонентами руды.

Ниже приводится анализ процесса дефосфорации, исходя из условий, что фосфор в руде связан в фосфаты кальция, марганца, железа и алюминия. Такое предположение вполне допустимо, так как известны такие фосфаты. Результаты термодинамического анализа в сочетании с данными экспериментов могут служить косвенным доказательством природы химических соединений и типа фосфористых минералов.

Кислородные соединения некоторых элементов, составляющих марганцевые руды, могут термически диссоциировать в твердой фазе или при их расплавлении. Окислы марганца и железа претерпевают ряд превращений в соответствии с принципом последовательных превращений А. А. Байкова, т. е. при соответствующих температурах высшие окислы диссоциируют до низших, и только из-за низкой упругости диссоциации MnO и FeO получить чистый марганец (Fe) путем термической диссоциации окисла MnO (FeO) в области обычных температур металлургических процессов невозможно.

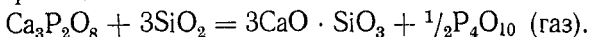
В связи с этим представляет интерес рассмотрение вопросов термической устойчивости фосфатов Ca , Mn , Fe , Al с целью выявления принципиальной возможности дефосфорации марганцевых руд. В литературе имеются сообщения о том, что фосфор в марганцевых рудах может присутствовать в виде фосфатов кальция (апатит, курскит). Изучение диссоциации фосфата кальция предпринималось неоднократно и обобщение результатов приведено в монографии [42]. Реакция диссоциации может быть представлена следующим уравнением:



Термодинамические расчеты показывают, что даже при температурах 1500 и 2000° С парциальное давление P_4O_{10} составляет очень малую величину — 10^{-44} и 10^{-30} атм соответственно. При температуре 2500° С давление P_4O_{10} составляет всего лишь 1,3, а при 2950° С — 48 мм рт. ст. Если учесть, что температура плавления фосфата кальция составляет 1730° С, станет ясно, что даже в жидком состоянии фосфат кальция практически не диссоциирует. Изучение влияния вакуума показало, что в условиях давления 10^{-6} мм рт. ст. и при температуре 1400° С фосфат кальция также не диссоциирует. Такой же вывод следует из рассмотрения термодинамических данных диссоциации тетрафосфата кальция $Ca_4P_2O_8$. Железо может образовывать фосфаты $Fe_3(PO_4)_2$ и $FePO_4$ (вивианит), теплоты образования которых составляют 52 300 и 21 600 кал/г-моль. Прочность фосфатов железа и марганца значительно ниже, чем фосфатов кальция. Однако для количественной оценки эксперименты должны быть поставлены значительно точнее.

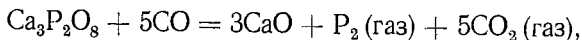
На основании полученных данных можно заключить, что дефосфорация марганцевых руд путем термической диссоциации, если фосфор в них находится в виде фосфата кальция, при температурах металлургических процессов не может быть осуществлена.

Положение несколько меняется, если фосфат нагревать в присутствии SiO_2 или Al_2O_3 . Поскольку химическая связь CaO с $SiO_2(Al_2O_3)$ больше, чем с P_4O_{10} , можно ожидать развития реакции

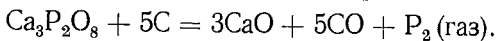


Нагрев этих смесей в вакууме (10^{-6} мм рт. ст.) при температуре 1180° С в течение 1 ч привело к потере всего лишь 12,9% P_2O_5 . В практике нашли применение эффективные методы дефосфорации руд в жидком состоянии, в основе которых, как указывалось выше, лежит взаимодействие

окислов фосфора с углеродом. Представляет интерес рассмотрение реакций взаимодействия фосфатов кальция с окисью углерода. Реакция может быть представлена в таком виде:

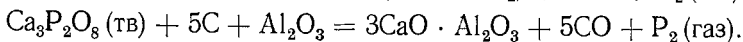
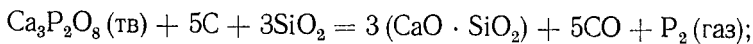


а в случае применения твердого углерода



Термодинамический анализ показывает, что С является лучшим восстановителем, чем СО.

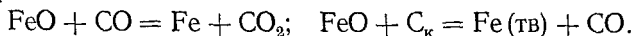
В последнее время проведены исследования восстановления естественных фосфатов кальция (27% P_2O_5 , 10,7% CaO) и SiO_2 природным газом (99% CH_4 и 1% N_2). Известно, что при температуре 700°C имеет место реакция $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. При температуре 900°C в равновесии остается около 3% CH_4 . За 5 ч при 1250°C навеска фосфата 10 кг крупностью 0,5 - 1 мм при скорости потока природного газа 10 л/ч восстанавливается только на 30,8%. Из этого сделан вывод, что для промышленной практики удаление фосфора при температуре $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ продувкой метаном нецелесообразно, так как восстановление идет за счет водорода и протекает с меньшей скоростью, чем в случае восстановления углеродом. Процесс восстановления облегчается в присутствии окислов, которые образуют более прочные соединения, чем P_2O_5 , т. е.



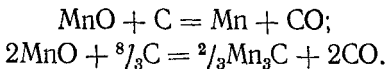
В этом случае действие Al_2O_3 несколько слабее, чем SiO_2 . Замена Al_2O_3 на SiO_2 повышает выход фосфора при прочих равных условиях на 6—7% при температуре 1400°C .

Восстановленное железо образует с фосфором ряд прочных химических соединений — Fe_3P , FeP , FeP_2 . Железо

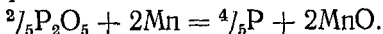
получается за счет восстановления его окислов углеродом по реакции



Еще более выгодно с точки зрения термодинамики идет процесс дефосфорации в случае осаждения фосфора марганцем, получающегося по реакциям



Теоретические температуры начала этих реакций составляют: первой — 1440 и второй — 1223° С. Теплота образования MnP по новым экспериментальным данным составляет $\Delta H_{\text{газ}} = -23 \pm 0,1$ ккал/моль [121], против —19 ккал/моль по расчетным данным Б. П. Бурылева [15]. Восстановленный марганец может взаимодействовать с P₂O₅ рудного расплава



Этим объясняется невозможность дефосфорации марганца кислородом, подобно тому, как это имеет место в сталеплавильных процессах. Фосфаты алюминия (AlPO₄) состава 36% Al₂O₃, 45,36 P₂O₅ и 2,34 SiO₂ уже при 1050° С восстанавливаются значительно легче. Так, за 1 ч при температурах, указанных ниже, степень восстановления следующая: при 1050° С — 5,4%; 1100° — 71,4; 1200° — 83,0; 1400° — 90,2.

Если активность P₂O₅ в расплаве равна единице, тогда реакция



может быть осуществлена.

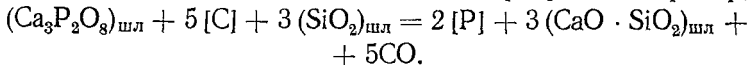
Теоретическая температура начала восстановления фосфора по этой реакции составляет 1036° К, но рассчитывать на развитие этой реакции нет оснований, так как в реальных

расплавах, соответствующих вещественному составу марганцевых руд, активность компонентов P_2O_5 не равна единице.

На рис. 12 представлена зависимость активности компонентов FeO , MnO и CaO от мольной доли SiO_2 в бинарных системах.

По-видимому, с увеличением содержания SiO_2 до 25% MnO , как CaO и FeO , остается еще на 50% активной, а следовательно, может удерживать анионы фосфора PO_4^{3-} достаточно прочно [26].

Восстановление марганца до карбида идет значительно легче (при более низких температурах), чем до металла. Поэтому углерод ферромарганца, бесспорно, может участвовать в процессах восстановления фосфатов, например,



Таким образом, в реальных условиях, когда на поверхности шлакового слоя имеется коксик, а на подине расплав углеродистого ферромарганца, процессы восстановления фосфора идут как на границе раздела фаз коксик — шлак, так и на границе шлак — металл. Последний вариант выгоден тем, что продукты взаимодействия в виде фосфороуглеродистого ферромарганца находятся под шлаком и при правильной организации выпуска шлака и металла не запутываются в шлаке. И наоборот, высокофосфористые корольки, образующиеся на границе коксик — шлак, при большой вязкости шлака и значительных размерах королька не успе-

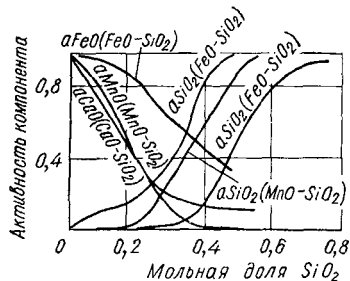


Рис. 12. Зависимость активности FeO , MnO и CaO от мольной доли SiO_2 в бинарных системах $FeO-SiO_2$, $MnO-SiO_2$, $CaO-SiO_2$.

вают осадиться и остаются в шлаке. Поэтому необходимо подбирать такой состав шлака, в основном по содержанию SiO_2 , который обеспечивал бы наиболее полное осаждение королек металла.

Общеизвестно, что наилучшие технико-экономические показатели выплавки ферромарганцевых сплавов достигаются при применении высокосортных марганцевых концентратов. Для выплавки металлического марганца используется сорт А Никопольского или I сорт Чиатурского месторождений. По своему составу эти сорта концентратов соответствуют примерно 8—12% SiO_2 и около 60—65% MnO .

Из диаграммы состояния $\text{MnO} - \text{SiO}_2$ (рис. 13) следует, что рудный расплав такого состава имеет высокую температуру плавления. Температура плавления MnO составляет 1850 и SiO_2 —1723° С. Шлак, содержащий 0—20% SiO_2 , имеет гетерогенный состав (манганит+жидкость) и жидкоподвижность его очень низкая.

Состав шлака оказывает первостепенное влияние на степень дефосфорации марганцевых концентратов. Так, увеличение содержания MnO в системе $\text{MnO} - \text{SiO}_2$ оказывает существенное влияние на величину межфазного натяжения, которое прямолинейно понижается с увеличением содержания MnO в шлаке. Следовательно, MnO является поверхностно активным компонентом шлаковой фазы. Чем больше P_2O_5 в шлаке, тем ниже межфазное натяжение на границе раздела железофосфористых сплавов с расплавом $\text{MnO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$. Если концентрация фосфора составляет 0, 5, 10, 20%, то при отношении MnO/SiO_2 , равном 2, поверхностное натяжение соответственно равно 430, 520, 450, 360 $\text{эрг}/\text{см}^2$ *, а межфазовое натяжение — 1100, 920, 790, 810 $\text{эрг}/\text{см}^2$.

* Согласно ГОСТ 9867—61 1 $\text{эрг}/\text{см}^2 = 1 \text{ Мдж}/\text{м}^2$.

Из анализа данных межфазной свободной энергии следует, что со стороны оксидной фазы происходит адсорбция на межфазной границе катионов марганца, а со стороны металлической фазы — фосфора, что обуславливает образование на этой границе связей $P-O-Mn-O$. С увеличением

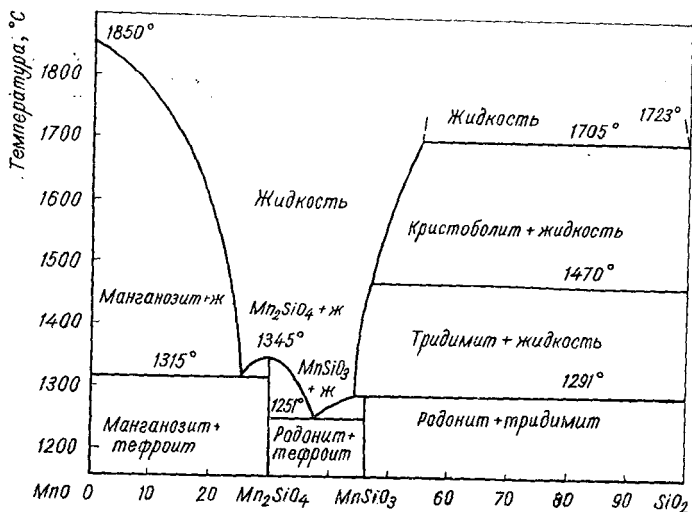


Рис. 13. Диаграмма состояния MnO — SiO₂.

содержания MnO в шлаке повышается и равновесное содержание в нем фосфора. При отношении $MnO/SiO_2 = 2,71$ равновесная концентрация фосфора составляет 0,0166%, а при 3,67 — 0,166%.

В концентрате сорта А отношение MnO/SiO_2 равно примерно 5 и, следовательно, равновесное содержание фосфора в шлаке такого состава должно быть не выше 0,2% и только

уменьшение отношения MnO/SiO_2 до 2 за счет присадки кварцита создает условия для получения шлака с низким содержанием фосфора (0,015%). В общем схема дефосфорации рудных расплавов может быть представлена при условии прохождения процесса дефосфорации на границе коксик — расплав следующим образом. Поскольку фосфор является поверхностно-активным элементом, он постоянно будет концентрироваться на поверхности слоя, что облегчает его взаимодействие по приведенным ранее реакциям. Наряду с этим будет образовываться марганец, который поглощает восстановленный фосфор.

Разность удельных весов жидкого королька и шлака при определенном размере королька обеспечит условия его осаждения. По мере расходования фосфора, находящегося вблизи раздела фаз шлак — коксик, процесс будет лимитироваться доставкой фосфора к границе раздела шлак — коксик, чему способствует градиент концентрации.

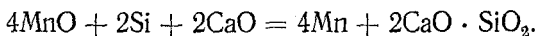
Поскольку фосфор в какой-то момент времени (τ) израсходован, а коксик постоянно находится в контакте с расплавом марганца и железа, за период времени ($\tau + \Delta\tau$) будет восстановлено определенное количество марганца и железа углеродом коксика. Можно представить, что в этот момент концентрация фосфора в корольке равна нулю. Как только пройдет некоторый отрезок пути (Δx), углерод королька будет взаимодействовать с кислородом фосфатов, и восстановленный фосфор может поглощаться металлом королька. В результате прохождения этих реакций содержание фосфора повышается, а углерода — понижается до равновесного со шлаком на каком-то участке пути.

При этом, судя по приведенным выше данным, изменится поверхностная энергия королька металла, приняв определенное постоянное значение. Дальнейшее движение королька в расплаве до металлической ванны будет определяться только физическими условиями осаждения, определенными

законом Стокса. Дефосфорация расплава за счет углерода может идти на границе металл — шлак. Восстановленный фосфор в этом случае усваивается ванной металла.

Промышленная практика дефосфорации марганцевых концентратов электрометаллургическим способом

Рассмотрим дефосфорацию концентратов сортов А и I. Этот процесс предназначен для получения с минимально возможным содержанием фосфора и железа окисного расплава как полупродукта, используемого в дальнейшем для выплавки металлического марганца. Схема передела бесфосфористого шлака включает две стадии: выплавка силикомарганца (28% Si, 67% Mn, 0,04% P) с последующим восстановлением марганца из шлака за счет кремния этого сплава по реакции.



В результате такого передела получается металлический марганец состава: 97% Mn; 0,8% Si; 0,05% P; 0,1% C. В связи с жесткими требованиями к металлическому марганцу по содержанию фосфора, содержание его в бесфосфористом шлаке должно быть не выше 0,015%.

В соответствии с действующими ТУ 4—05—63, бесфосфористый шлак по химическому составу должен удовлетворять следующим требованиям: 47% Mn, 0,013% P для марки ШПМ-48-1 и 0,017% — для марки ШПМ-48-2. Удельное содержание фосфора составляет для первой марки 0,000276 и 0,000361 для второй. Шлак такого состава по марганцу выплавляется только из сорта А или I сорта Читурского месторождения. В качестве восстановителя применяется коксик, жидкоподвижность достигается присад-

кой в шихту песка, кварцевой мелочи или отвального шлака товарного силикомарганца (ВТУЧМЗ 4—02—63) с содержанием не менее 15% Mn и не более 0,02% P.

Как правило, химический состав отвального шлака силикомарганца колеблется в пределах: 19—23% Mn; 46—49% SiO₂; 7—10% CaO; 10—12% Al₂O₃; 1—3% MgO; 0,02% P. В плавках используются отсеvy коксика. Видимо, более высокие показатели по дефосфорации можно было бы получить в случае применения молодых углей с высоким содержанием летучих, что обеспечивало бы большой улет фосфора.

Марганцевые концентраты подвергаются сушке в барабанных сушилках. После сушки содержание влаги в концентрате составляет 7%. Выплавка производится в электрических дуговых трехфазных печах, имеющих трансформатор мощностью 2500—3500 *квa*. Процесс периодический. Футеровка магнезитовая. Обычно на плавку задается около 11 *t* сухого марганцевого концентрата сорта А или I сорта. При этом в печь загружаются песок или кварцитовая мелочь в количестве 0,95—1,65, отвального шлака — 0,7—1,0, коксовой мелочи 1,0—1,2 *t*. После каждой плавки стены заправляют коксовой мелочью и отвальным шлаком. Плавка ведется на следующем электрическом режиме: линейное напряжение 170—122 *в*, сила тока 12 000—16 000 *а*. Электроды применяются самообжигающиеся диаметром 430 *мм*. Перепускают их на 150—200 *мм* каждые сутки. Готовность плавки к выпуску определяется расходом электроэнергии.

На основании практики установлен съем 10 700—11 400 *квa/ч* электроэнергии на плавку. Шлак выпускается в стальные нефутерованные ковши, опрысканные внутри известковым раствором. Шлак сливают из печи через лотку при постепенном наклоне печи. При этом необходимо принимать меры к тому, чтобы фосфористый металл не попадал в ковш со шлаком. Шлак в жидком виде после некоторой

выдержки, с целью осаждения корольков, заливают в печь для выплавки металлического марганца. Бесфосфористый шлак содержит примерно 48,5% Mn; 25,6% SiO₂; 2,9% CaO; 3,7% Al₂O₃; 1,2% MgO; 0,013% P. Попутный фосфористый металл выпускают через 2—3 суток в стальной ковш со шлаковой коркой предыдущих выпусков шлака. Примерный состав металла: 55,8% Mn; 34,7% Fe; 3,7% P; 0,24% Si; 4,27% C. Извлечение марганца в шлак составляет 87—88%, а потери марганца с попутным фосфористым металлом — 9—11%, в улет — 2—3%.

Дефосфорация бедных марганцевых концентратов электрометаллургическим способом

При механическом обогащении выход окисных концентратов II и III сортов составляет 57,2% от общего количества концентратов. В связи с этим предполагается, что дальнейшее увеличение объема выплавки ферромарганцевых сплавов должно идти по пути использования бедных концентратов. Однако из-за высокого удельного содержания фосфора (0,006—0,007) бедные концентраты не могут быть использованы для выплавки ферромарганца или силикомарганца с содержанием фосфора не выше 0,25%.

Таким образом, использованию этого марганцевого сырья должна предшествовать обязательная дефосфорация части его так, чтобы после смешения низкофосфористого шлака и исходных сырых концентратов получить шихту, удельное содержание фосфора в которой было бы приемлемым для получения марганцевых ферросплавов.

В 1961—62 гг. ДМетИ совместно с другими организациями и заводами были проведены промышленные опыты по дефосфорации концентратов II и III сортов треста «Никополь-марганец». Химический состав агломерата и низкофосфористого шлака приведен в табл. 33.

Таблица 33

Химический состав агломерата и низкофосфористого шлака, %

Шихта	Mn	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	P/Mn
Агломерат из концентрата III сорта	26,35	0,212	37,80	6,65	1,81	4,62	9,5	0,0082
Шлак из агломерата III сорта	31,0	0,035	35,98	7,3	1,69	8,21	3,35	0,00112
Агломерат из концентрата II сорта	38,62	0,196	27,88	4,57	1,33	4,96	5,51	0,0081
Шлак из агломерата II сорта	39,5	0,039	31,87	5,25	1,33	5,83	1,27	0,00098

Плавки проводились в электропечи мощностью 2500 кв (напряжение 111 в) непрерывным процессом с закрытым шихтой колошником. Низкофосфористый шлак подшихтовывали к марганцевому концентрату II сорта, а затем из этой смеси выплавляли силикомарганец. Колоша состояла из 500 кг агломерата из марганцевого концентрата III сорта и 35—20 кг коксика.

Как видно из приведенных данных, абсолютное содержание фосфора составило 0,035%, а удельное содержание фосфора уменьшилось с 0,0082 до 0,00112. Выход попутного фосфористого металла составил 57 кг на 1 т малофосфористого шлака, удельный расход коксика — 41 кг. Удельный расход электроэнергии на 1 эффективную тонну марганца при дефосфорации марганцевых концентратов

$$q_{Mn} = \frac{q_{шл}}{(Mn)_{шл} \eta_{Mn}} \cdot 100 \text{ квт} \cdot \text{ч}, *$$

где $q_{шл}$ — фактический расход электроэнергии на 1 т малофосфористого шлака; η_{Mn} — коэффициент извлечения

* Согласно ГОСТ 9867—61 1 квт · ч = 3,6 Мдж.

марганца из малофосфористого шлака при выплавке из него марганцевых сплавов.

Если содержание марганца в бедных концентратах или шламах такое же, как в отвальных шлаках, то расход электроэнергии будет большим. Извлечение марганца в сплав из малофосфористого шлака будет примерно равным нулю. Переход марганца и фосфора в шлак составляет 93,3 и 13,1% соответственно, а улет и неучтенные потери — 38,3%. Удельный расход электроэнергии 979 *квт · ч* на 1 *т* шлака, или 3160 *квт · ч* на 1000 *кг* марганца. Если принять, что извлечение марганца с понижением его концентрации в шлаке падает и при содержании 30% *Mn* в шлаке составляет около 60—65%, тогда расход электроэнергии на 1 *т* марганца, который может быть извлечен из шлака при последующем переделе, составит 5200 *квт · ч*.

Для сравнения отметим, что значение этой величины при дефосфорации концентратов сорта А составляет 2600 *квт · ч*. Сопоставление этих величин показывает, что для дефосфорации 1 *т* марганца, которая может быть переведена в металл в последующем металлургическом переделе, удельный расход электроэнергии для дефосфорации III сорта в два раза выше, чем при дефосфорации концентратов сорта А.

Видимо, наилучшие технико-экономические показатели выплавки ферросплавов могут быть получены, если II и III сорта концентратов дообогащаются с целью получения I сорта и сорта А, а затем производят их металлургическую дефосфорацию. Опыты по дефосфорации атасуйских марганцевых руд в электропечи мощностью 80 *кВа* непрерывным процессом показали также, что можно получать шлак с содержанием 46% *Mn*; 23% *SiO₂*; 0,01% *P* и попутный металл состава 50% *Mn*; 39% *Fe*; 0,22% *P*. При этом извлечение марганца в шлак составило 86,5%, а фосфора — 50. На 1 *т* шлака израсходовано 1,43 *т* руды, 0,12 *т* коксика и 1000 *квт · ч* электроэнергии.

Дефосфорация карбонатных руд

Как указывалось выше, более 50% запасов марганцевых руд представлено карбонатными рудами, поэтому большой интерес представляет рассмотрение вопроса использования их для производства марганцевых ферросплавов.

Малофосфористый шлак получали из карбонатных и смешанных марганцевых руд Марьевского участка Никопольского месторождения в печи мощностью 2500 *кв*а [42]. Для выплавки низкофосфористого шлака была использована мытая карбонатная руда состава: 27,59% Mn; 2,1% Fe; 0,185—0,25% P; 13,7% SiO₂; 11,76% CaO; 2,17% MgO; 2,32% Al₂O₃; 25,7% п. п. п. Содержание марганца в полученном низкофосфористом шлаке составляло 39,04% и фосфора — 0,022.

Из чистурских некондиционных высококремнеземистых карбонатных марганцевых руд состава: 17,5—21,5% Mn; 29,5—31,3% SiO₂; 0,22—0,24% P был получен шлак состава: 34—37% Mn; 33—39% SiO₂; 0,01—0,029% P, который был использован для получения силикомарганца (8—15% Si; 73—80% Mn; 0,038—0,066% P).

Приведенные выше данные свидетельствуют о сравнительно большой степени перехода фосфора из концентрата в высокофосфористый металл, однако шлак с более низким содержанием фосфора может быть получен при дефосфорации окисных марганцевых концентратов, а не карбонатных. Это объясняется наличием в карбонатных рудах большого количества окиси кальция и сравнительно низкой концентрации кремнезема.

Из опыта электротермического получения фосфора возгонкой из апатитов или фосфоритов известно, что при основности шлака 1,28 содержание пятиоксида фосфора составляет 1,84, а в более кислых шлаках при основности 0,682 — в два раза ниже. Следует также отметить, что более полная

степень дефосфорации может быть достигнута в случае ведения процесса с полным проплавлением шихты. Ведение же процесса непрерывным методом не обеспечивает достаточно низкого содержания фосфора в шлаке (менее 0,015%).

Некоторые варианты дефосфорации марганцевых концентратов металлургическим способом

Селективное восстановление фосфора из жидких расплавов хвалетицких руд ЧССР показывает, что можно получить шлак с содержанием 25—35% Mn. Извлечение фосфора в попутный феррофосфор при этом составляет 60—70% [144].

В ряде случаев металлургические методы применяют не только с целью снижения содержания фосфора, но и для увеличения величины Mn/Fe. Известно, что около 75% индийских марганцевых руд имеют низкое отношение Mn/Fe, что не позволяет получать стандартный по марганцу ферромарганец (Mn примерно 76%). Кроме того, высокое содержание фосфора в индийских марганцевых рудах и коксе также не позволяет выплавить стандартный по фосфору ферромарганец даже в электропечах [156]. Поэтому выплавке ферромарганца предшествует стадия электрометаллургической очистки руд от фосфора и железа. Фосфор и железо руды (38—42% Mn и 16—18% Fe) переходят в этой стадии в металл (шпинель Mn 9—13%), а богатый марганцем шлак (68—71% Mn) используется для выплавки ферромарганца (78% Mn). Расход электроэнергии по обоим переделам (печи мощностью 2000 квт) составляет 5700—3800 квт · ч на 1 т ферромарганца. Распределение марганца следующее: 72% переходит в шпинель и ферромарганец, 21% — в шлак и 7% — в газовую фазу. Применительно к индийским рудам (26—

34% Mn, 18—24% Fe, 0,02—0,21% P) в работе [125] изучалась эффективность дефосфорации по методу Юди (рис. 14),

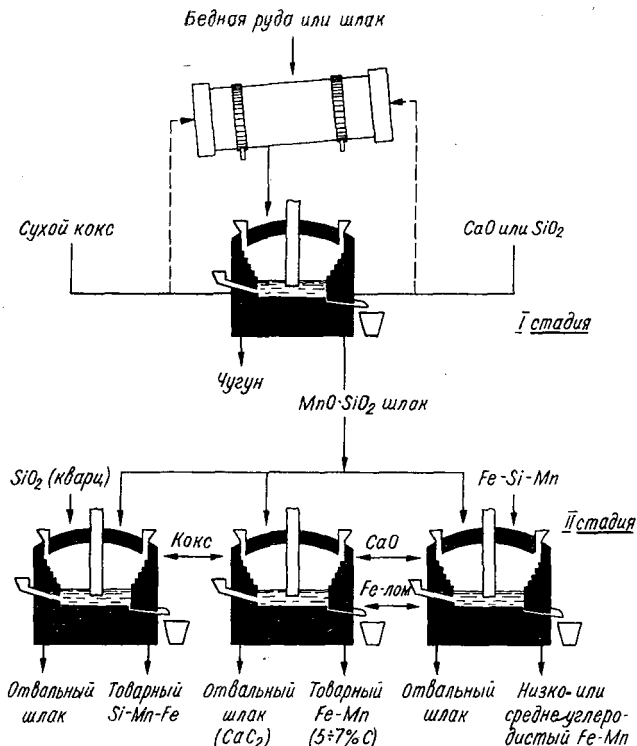


Рис. 14. Схема метода Юди.

сущность которого состоит в следующем: сухая измельченная марганцевая руда в смеси с известняком нагревается во вращающейся трубчатой печи до 1000° С, в результате чего

Fe_2O_3 восстанавливается до FeO . Затем шихта поступает в пламенную печь, расплавляется, и рудный расплав (1350°C) заливается в электропечь, где производится селективное восстановление фосфора и железа углеродом. Продуктами плавки являются шлак с низким содержанием фосфора и высоким значением отношения Mn/Fe , который используется для выплавки марганцевых ферросплавов, и феррофосфор, который перерабатывается конвертерным процессом на сталь.

Видоизмененный вариант очистки марганцевых руд от фосфора металлургическим путем опробован в Японии [47]. Марганцевая руда смешивается с железной рудой (ломом), углем и флюсом и плавится с целью получения ферромарганца. При этом стремятся наиболее полно перевести марганец руды в ферромарганец и получить отвальный шлак с минимально возможным содержанием марганца. Фосфористый ферромарганец проплавляют с кислым флюсом (песком) при температуре 1450°C , получают чугуны и высокомарганцевистый шлак, который используется для получения металлического марганца.

Дефосфорация марганцевых руд и концентратов методом дуплекс-процесса циклон — электропечь (метод ДМетИ)

С теплотехнической точки зрения электрометаллургическую дефосфорацию можно разделить на два этапа: в первом этапе энергия расходуется на нагрев шихтовых материалов, их плавление и на процессы термической диссоциации окислов или карбонатов; во втором этапе тепло потребляется системой для осуществления физико-химических процессов рафинирования рудного расплава в условиях восстановительной атмосферы.

Известно несколько вариантов расчленения первого и второго этапов электрометаллургической дефосфорации. В процессе Юди, например, первый этап осуществляется во вращающейся печи: нагрев и плавление в пламенной печи, второй (восстановительный) — в электропечи.

В процессе, разработанном в Днепропетровском металлургическом институте [111], первый этап осуществлялся в высокопроизводительном циклонном агрегате, а второй — в примыкающей к нему электропечи. Поскольку наплавление рудного расплава во времени идет быстрее, чем его рафинирование от фосфора, конструктивное применение дуплекс-процесса (циклонная печь — электропечь) предусматривает сооружение двух электропечей (рис. 15). В период рафинирования расплава в одной электропечи, в другой происходит наплавление. Таким образом, циклонная камера работает непрерывно в режиме проплавления шихты.

Теплотехнический анализ плавильных агрегатов промышленного типа независимо от их областей применения показывает, что циклонные камеры для ведения скоростных процессов плавления руды имеют ряд преимуществ по сравнению с металлургическими агрегатами ванного, шахтного и других типов. Н. А. Семененко [89] отмечает следующие основные преимущества циклонных камер: 1) высокие тепловые нагрузки — не менее $5-6 \cdot 10^6$ ккал/м³ · ч, против $0,1-0,2 \cdot 10^6$ ккал/м³ · ч для печей ванного типа; 2) благоприятные условия тепло- и массообмена в объеме и на

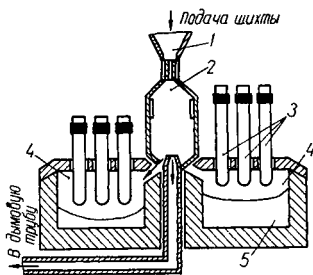


Рис. 15. Схема дуплекс-процесса циклон — электропечь:
1 — бункер; 2 — циклон; 3 — электроды; 4 — электропечь; 5 — расплав шихты.

поверхности циклона; 3) приспособленность к расплавлению или обжигу мелкозернистых и тонкодисперсных руд, а также продуктов флотационного обогащения рудного сырья, что исключает сравнительно дорогие методы подготовки такого материала к плавке (агломерацию, окомкование и др.).

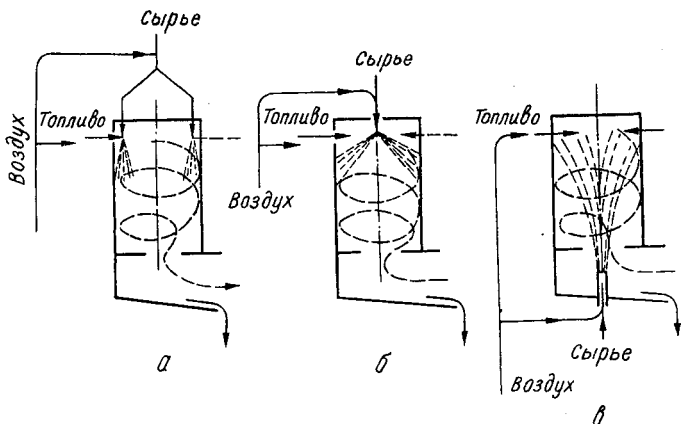


Рис. 16. Схема ввода сырья в циклоны. Подача шихты: а—в пристенную область; б—по оси циклона; в—нижняя.

Особо следует отметить, что циклонные камеры работают на самогарнисаже, т. е. без футеровки. Это обуславливает непрерывность процесса, снижает удельный расход дефицитных огнеупоров, простои печей, связанные с ремонтом футеровки, что в конечном счете улучшает технико-экономические показатели металлургических процессов. Для выплавки низкофосфористого шлака работа циклона на самогарнисаже имеет первостепенную важность, поскольку продолжительность кампании электропечи мощностью

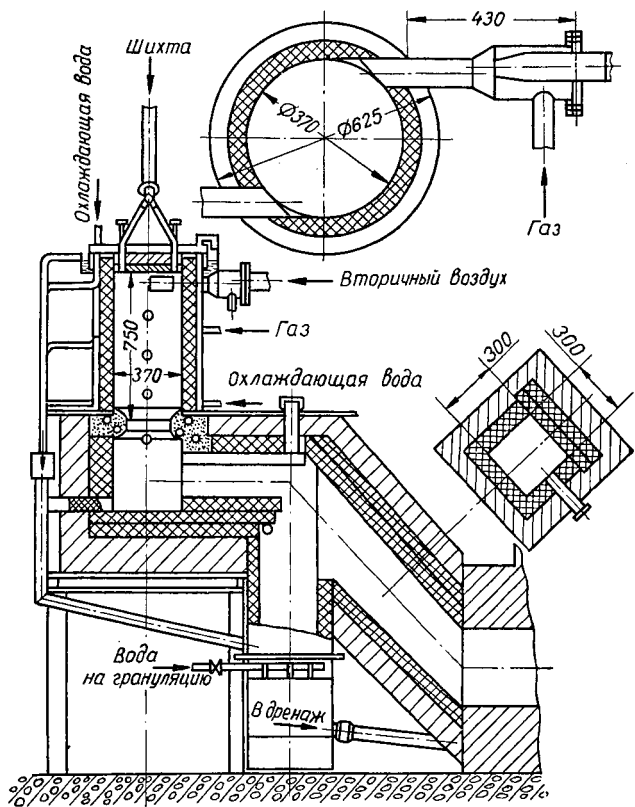


Рис. 17. Схема опытной циклонной установки МЭИ.

2500 квв, футерованной высококачественным и дорогим магнетитовым кирпичом, не превышает одного месяца.

Марганцевый рудный расплав в условиях высоких температур в силу химического воздействия его с магнетитовой футеровкой разрушает ее и тем самым снижает эксплуатационную надежность электропечи.

Замена магнетитового кирпича углеродистыми блоками несколько повышает кампанию работы печи, однако окисление углеродистых блоков печными газами и окислами рудного расплава приводит к эрозии футеровки и вынужденным преждевременным ее ремонтам. При циклонной плавке руды или шихт, состоящей из двух или нескольких компонентов, возможно несколько вариантов ввода сырья в вертикальный циклон (рис. 16).

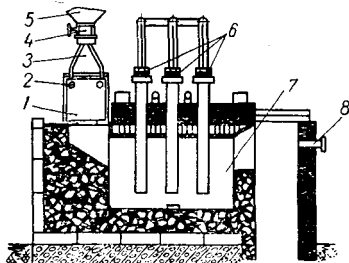


Рис. 18. Схема опытной установки ЦЭП — ДМетИ:

1 — циклонная камера; 2 — вход горячих газов из форкамеры; 3 — барабанный питатель; 4 — шихтовые течи; 5 — бункер для шихты; 6 — электроды; 7 — электропечь; 8 — гляделка.

эффективность работы циклонов с нижней подачей шихты. Схема опытной циклонной установки Московского энергетического института показана на рис. 17. Циклонный плавильный агрегат ДМетИ построен в сочетании с электропечью (рис. 18). В тангенциально приваренных в верхней обечайке циклона двух форкамерах происходит смешение и сжигание природного газа с воздухом, обогащенным кислородом. Шихта подводится через верхнюю торцовую крышку тремя течками. Плоская диафрагма, закрывающая циклонную камеру снизу, позволяет регулировать аэродинамическую характеристику камеры и сток расплава в копиль-

ник — электрическую дуговую печь. В электропечи — копильнике мощностью 500 *кв*а после накопления 1000—1400 *кг* рудофлюсового расплава происходят восстановительные процессы при выключенном циклоне.

В качестве примера ниже приводятся результаты исследований по дефосфорации марганцевого концентрата I сорта Никопольского месторождения с целью получения низкофосфористого шлака. Опыты проводились следующим образом. Концентрат сушился до содержания влаги не более 3%, а затем измельчался до фракции —2 *мм*. Выход концентрата по фракции составил:

Размер фракции, <i>мм</i>	Выход, %
+2	0,6
—2 + 1	50,4
—1 + 0,5	7,4
—0,5 + 0,25	9,6
—0,25	32

Производительность циклона при обогащении воздуха кислородом до 28% составила 1000 *кг/ч*. Шихта состояла из 990 *кг* марганцевого концентрата I сорта, 44,5% *Mn*; 16,05% SiO_2 ; 0,2% *P*, 50 *кг* песка и 90 *кг* отсеков коксика, который задавался на расплав в копильнике по ходу восстановительного процесса. Получено 715 *кг* бесфосфористого шлака состава: 45,29% *Mn*; 26,1% SiO_2 ; 0,01% *P*.

Использование высокофосфористого попутного металла

В настоящее время технология выплавки марганцевых электроферросплавов базируется на использовании богатых марганцевых концентратов (I сорт Чиатурского и сорт А Никопольского месторождений). Для выплавки же металлического марганца с содержанием 0,05% *P* марганцевые концентраты подвергаются электрометаллургии-

ческой дефосфорации с целью получения низкофосфористого шлака (48% Mn, 0,015% P). В процессе выплавки шлака получается попутный высокофосфористый металл химического состава: 58,9—64% Mn; 27,6—37,5% Fe; 0,18—0,27% Si; 2,78—3,9% P; 4,69—5,7% C в количестве 40—90 кг на 1 т шлака. Высокофосфористый ферромарганец не находит применения из-за высокого содержания в нем фосфора и реализуется заводами по цене металлолома.

Как уже отмечалось, выход высокосортных концентратов с каждым годом уменьшается, и в ближайшие годы заводы перейдут на выплавку всех марганцевых сплавов из низкосортных концентратов. В частности, Никопольский завод ферросплавов будет работать исключительно на бедных марганцевых концентратах. Для получения стандартных по фосфору марганцевых сплавов часть марганцевых концентратов будет предварительно проплавляться на низкофосфористый шлак с целью использования его для подшихтовки к обычным концентратам. Следовательно, количество попутного высокофосфористого ферромарганца значительно возрастет и вопрос его рационального использования приобретет особо важное значение. Ниже рассмотрим предложенные методы переработки попутного металла.

В. И. Николаев предложил продувать жидкий фосфористый ферромарганец в конвертере кислородом или воздухом с добавкой железной руды и флюсов [75]. Для получения марганцевого шлака с более высоким содержанием марганца продувка проводится в две стадии в двух конвертерах последовательно. Полученный шлак должен содержать около 48% Mn и 0,1% P и может быть применен для выплавки стандартных марганцевых сплавов. Основным недостатком этого способа является повторное окисление уже восстановленного марганца, причем процесс окисления сопровождается значительным угаром марганца и для осуществления его необходимо специальное оборудование.

Другое предложение состоит в том, чтобы перерабатывать фосфористый ферромарганец электротехническим солянокислотным методом [37]. Главным недостатком этого метода является невозможность получения сравнительно больших анодов из-за склонности фосфористого ферромарганца к растрескиванию. Кроме того, требуется пониженное содержание железа в аноде, вместе с тем сама сущность процесса получения фосфористого ферромарганца заключается именно в максимальном переводе железа в металл, и лишь в силу технологической необходимости частично восстанавливается марганец.

Как указывалось выше, с организацией выплавки марганцевых сплавов из низкосортных концентратов содержание марганца в попутном металле понизится до 30% против 50—60 при плавке на сорте А, а содержание железа увеличится. Поэтому надо думать, что в промышленных условиях при наличии попутного металла с повышенным содержанием железа солянокислотный метод осуществить будет трудно.

Предложен также способ переработки высокофосфористого ферромарганца, получаемого как побочный продукт при выплавке бесфосфористого марганцевого шлака, отличающийся тем, что с целью получения металлического марганца и железа высокофосфористый ферромарганец подвергают анодному растворению с выделением марганца из электролита, состоящего из расплава хлористого натрия с добавкой 10—12% хлористого марганца, а затем после выделения из анодного материала марганца на 80% выделяют железо при добавке в электролит около 3% хлористого железа [99].

На кафедре электрометаллургии ДМетИ были проведены опыты по снижению растворимости фосфора при введении в сплав углерода, алюминия и кремния и обработке порошков металла водородом, кислотами, щелочами, водными раст-

ворами некоторых солей [112]. Были исследованы также различные варианты окислительной обработки: продувка воздухом с добавкой железной руды, извести, плавикового шпата, а также вакуумная обработка как с окислителями (сода, перекись марганца, железная руда и другие), так и без них.

В результате исследований выяснилось, что снижение содержания фосфора при применении вышеуказанных реагентов достигает 10—12% и лишь при обработке жидкого металла углеродом и смесью борной кислоты и соды удалось снизить содержание фосфора на 40—50%, т. е. до 2,5—3% против 5,3 в исходном металле. Все эти методы не обеспечивают необходимого для промышленного производства снижения содержания фосфора в попутном металле.

В зарубежной литературе описаны методы переработки бедных марганцевых руд с повышенным содержанием железа. Во всех случаях побочным продуктом является не фосфористый ферромарганец, а фосфористый чугу́н. Так, например, восстановление бедных высокофосфористых железомарганцевых руд в США ведется способом Стретэджик — Юди [157]. В этом случае также получается высокофосфористый чугу́н, который легко перерабатывается в сталь и марганцевый передельный шлак с невысоким содержанием фосфора.

Из венгерских железомарганцевых руд (9—10% Fe, 17—19% Mn, 18—20% SiO₂, 0,35—0,45% P) после проплавления и селективного восстановления извлечение марганца в шлак составило 98%, на 1 т высокофосфористого чугуна получали 12—13 т шлака [131].

В ДМетИ исследовали возможность выплавки малофосфористого шлака и получения при этом в качестве попутного металла фосфористого чугуна путем подшихтовки железной руды [150]. Установлено, что при введении в шихту окислов железа в виде железной руды использование марганцевого концентрата можно повысить с 85 до 97% при соответствующем

щем уменьшении количества марганца, переходящего в металл. При этом в качестве побочного продукта получается чугуны, содержащий 5 — 10% Mn. При величине отношения Fe/Mn в шихте, равного 0,15 — 0,25, обеспечивается максимальный переход железа в металл. В случае концентрации в шлаке закиси железа 3% и более можно получить фосфористый чугуны следующего состава: 1 — 2% Mn; 0,7 — 0,5% Si; 3,5 — 4,5% C; 1 — 2% P. Переработка таких чугунов в конвертерах и мартеновских печах не представляет трудностей. По качеству сталь из таких чугунов, с учетом низкого исходного содержания серы, не отличается от обычной томасовской.

Фосфористый марганцевый чугуны (8 — 25% Mn), полученный в процессе плавки марганцевого концентрата на шлак с подшихтовкой железной руды, может найти применение при изготовлении помольных шаров для мельниц. Применение фосфористого попутного металла для выплавки фосфористых сталей для гаек (ГОСТ 6422 — 52) и автоматных сталей А12 (ГОСТ 1414 — 54) дало положительные результаты. По-видимому, из всех рассмотренных способов использования попутного металла наиболее перспективным является способ получения фосфористого марганцевого чугуна с последующим переделом его на сталь.

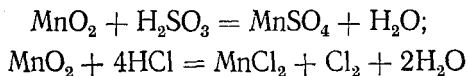
Глава V

ДЕФОСФОРАЦИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД ЭКСТРАКЦИЕЙ ФОСФОРА МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

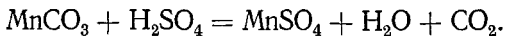
Физико-химические основы процесса экстракции фосфора кислотами

Под экстракцией фосфора из марганцевых руд и концентратов минеральными кислотами предполагается максимальное извлечение фосфора в раствор при минимальной растворимости марганца. В отличие от химических методов дефосфорации руд, когда марганец, фосфор и другие компоненты переходят в раствор и разделение их происходит в жидкой среде, рассматриваемые методы обеспечивают удаление только фосфора при почти полной сохранности марганца в твердом состоянии. Это положение справедливо не для всех типов руд, что обуславливает необходимость получения искусственно, путем обжига или агломерации, определенной формы кислородных соединений марганца, устойчивых к воздействию агрессивной по отношению к фосфору среды.

Характерной особенностью чистых окислов марганца и содержащих марганец минералов является различное их поведение по отношению к тем или иным реагентам (кислотам, щелочам и др.). Двуокись марганца, как известно, взаимодействует с сернистой и соляной кислотами по реакциям:



со скоростью, достаточной для промышленной реализации этого процесса в случае химического извлечения марганца из руд, и практически не реагирует с серной кислотой. Вместе с тем серная кислота интенсивно взаимодействует с карбонатом марганца по реакции



Закись марганца легко растворяется при обработке ее кислотами и концентрированным раствором NH_3 , содержащим аммонийные соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Естественно, что в этом случае марганцевая руда должна быть предварительно восстановлена с целью перевода высших кислородных или карбонатных соединений марганца в закись марганца [139].

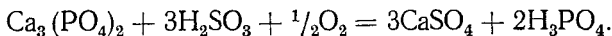
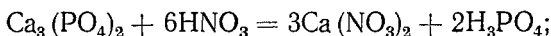
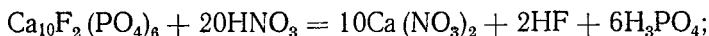
Гаусманитная форма марганца (Mn_3O_4) инертна по отношению к азотной и соляной кислотам, содовым и щелочным растворам. Устойчивыми в средах HNO_3 и HCl являются и некоторые ферриты (MnFe_2O_4). Этот же феррит марганца растворяется в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 . Исследования растворения феррита MnFe_2O_4 и механических смесей MnO и Fe_2O_3 в H_2SO_4 и H_3PO_4 при 140°C показали, что энтальпия процесса составляет 73,7 и 77,7 ккал/моль соответственно [84].

Фосфорсодержащие минералы марганцевых руд при обработке их определенными кислотами могут взаимодействовать с последними с образованием растворимых в этих средах фосфорных соединений. Задача, таким образом, сводится, с одной стороны, к выбору реагента, способного взаимодействовать с фосфорными соединениями, переводя их в раствор, и, с другой, — к получению такой формы соединений марганца, которая в этих условиях обеспечивала бы сохранность марганца в твердом состоянии.

Высокая эффективность дефосфорации марганцевых руд достигается в тех случаях, когда фосфор представлен самостоятельными, обособленными минералами типа фосфатов

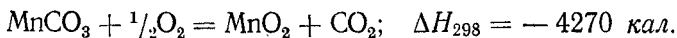
кальция и др. Фосфор, имеющий с марганцевыми и другими минералами адсорбционный характер связи и защищенный коллоидным кремнеземом, удалить кислотными методами практически не удается. Таким образом, степень дефосфорации руд путем кислотной экстракции фосфора во многом определяется видом фосфорсодержащих веществ и характером связи в них.

В карбонатных марганцевых рудах фосфор представлен фосфатами кальция типа апатита или фосфорита. Реакции разложения фосфатов кальция азотной и сернистой кислотами в общем виде можно представить следующими уравнениями:



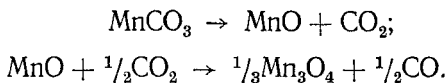
В СССР и за рубежом опыты по дефосфорации кислотными методами проводятся в основном в направлении использования карбонатных руд. Последние, как известно, представлены различными минералами, главными среди которых являются для рудной части — манганокальцит, родохрозит, олигонит и для нерудной — доломит, кальцит и глинистые массы с примесью кварца.

При обжиге карбонатных руд перед выщелачиванием из них фосфора необходимо рассмотреть термодинамические и кинетические закономерности, которые имеют место при нагревании руды до температуры 1000—1100° С. Исследование поведения чистого карбоната марганца при нагревании его показывает, что в атмосфере кислорода ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$) MnCO_3 диссоциирует по экзотермической реакции при температуре 300° С:



В работе [157] сделан вывод, что при постепенном нагревании на воздухе синтетического карбоната марганца (300—400° С) образуется окисел, имеющий почти точный состав MnO_2 , а в случае недостатка воздуха — α - Mn_2O_3 . Увеличение температуры до 550° С приводит к разложению пиролюзита: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$, $\Delta H_{298} = 9600 \text{ кал}$, а при 968° С $\pm 5^\circ$ Mn_2O_3 диссоциирует до гаусманита: $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$, $\Delta H_{298} = 7300 \text{ кал}$.

В атмосфере воздуха ($P_{O_2} = 0,21 \text{ атм}$) стадия превращения окиси марганца в гаусманит заканчивается при температуре 877° С $\pm 8^\circ$ [83]. При больших скоростях нагрева карбонат марганца разлагается в атмосфере двуокиси углерода в две стадии по реакции



Равновесное давление углекислоты при температуре 710° С составляет 1 атм.

Разук и другие исследовали термическое разложение родохрозита и осажденного карбоната марганца [82]. Установлено, что термическая диссоциация карбоната марганца описывается уравнением

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^{1/3} = -K\tau + A,$$

где ω и ω_0 — вес образца в исходный момент и в момент τ ; K и A — константы.

Энергия активации процесса разложения карбоната (22,5 ккал/моль) близка к теплоте диссоциации $MnCO_3$. Диссоциация родохрозита протекает по логарифмическому уравнению, характерному для реакций первого порядка,

$$\ln(1 - \alpha) = -K'\tau',$$

где

$$\alpha = \frac{\omega}{\omega_0},$$

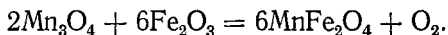
τ' — время, прошедшее с момента окончания индукционного периода; K' — константа скорости.

Разложение карбонатных соединений марганца возникает там, где имеется максимальная степень нарушения решетки. Высказано предположение, что для родохрозита рост центров разложения понижается в результате замедленного удаления и частичной рекомбинации CO_2 . Скорость данной реакции определяется скоростью роста центров, а не продвижением фронта разложения внутрь образца. Это подтверждается величиной энергии активации процесса (58 ккал/моль), намного превосходящей теплоту диссоциации MnCO_3 [82].

Синтетический карбонат марганца в отличие от природного родохрозита на воздухе постепенно гидролизуется и окисляется до MnO_2 [143]. Предполагается, что это различие связано с большей удельной поверхностью карбоната марганца.

Приведенные выше термодинамические и эмпирические закономерности относятся к случаю чистых карбонатов марганца. Присутствие тех или иных окислов может существенно изменить температурный интервал превращения окислов, как и состав конечных продуктов обжига. При обжиге родохрозита (1000°C) в продуктах обнаруживается гаусманитовая форма марганца. Если же обжигу подвергается олигонит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{CO}_3$, то следует ожидать образования феррита марганца. Л. Г. Берг и К. А. Бузов, изучавшие твердые растворы карбонатов, установили, что при высоких давлениях и температурах FeCO_3 и MnCO_3 растворяются друг в друге, так что олигонит представляет собой твердый раствор FeCO_3 в MnCO_3 [10]. Л. А. Резницкий и К. Г. Хомяков

нашли, что гаусманит с окисью железа взаимодействует по реакции



Стандартная энтальпия образования $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ равна 292 ккал/моль [84].

А. Муан и С. Сомига исследовали в области температур 800—1585° С систему окись железа — окись марганца на воздухе и нашли две изобарные нонвариантные точки [145]. При $932 \pm 5^\circ$ в равновесии находятся твердый раствор на основе гематита и твердый раствор $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Mn}_3\text{O}_4$.

Важно отметить, что кривая зависимости межплоскостных расстояний от состава для серии твердых растворов типа шпинели ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Mn}_3\text{O}_4$) имеет излом. Авторы объясняют это изменением характера замещения марганца железом при этой концентрации, т. е. образованием марганцевого феррита ($\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) [145].

Б. Л. Авербух и другие, изучая условия восстановления марганцевого феррита водородом, нашли, что восстановление протекает в две стадии [1]. Первоначально шпинельная фаза восстанавливается до закисной через твердые растворы переменного состава феррита марганца с магнетитом. Во второй стадии происходит восстановление закисной фазы до металлического железа.

При обжиге манганокальцита следует ожидать наличия твердых растворов и кристаллических фаз. Рентгенографическими исследованиями системы MnO_2 — CaO при температуре 800° С было обнаружено три химических соединения: CaMnO_3 , Ca_2MnO_4 и CaMn_3O_7 . При анализе диаграммы плавкости CaO — окислы марганца до температуры 1705° С найдены четыре кристаллические фазы, находящиеся в жидкости: фаза (I) на основе извести состава $\text{CaO} \cdot \text{MnO}$, шпинель (II) состава Mn_3O_4 — CaMn_2O_4 , два тройных твердых раствора, в которых отношение Ca/Mn и содержа-

ние кислорода меняются в широких пределах [147]. Для упрощения состав одного описывается ориентировочно формулой CaMnO_3 (III) и другого — CaMn_2O_4 (II).

Окислы марганца могут также давать твердые растворы $\text{MgO} \cdot \text{MnO}$ и кристаллические фазы (шпинель Mn_3O_4 — MgMn_2O_4). В случае обжига карбонатных руд с повышенным содержанием кремнезема возможно взаимодействие продуктов диссоциации родохрозита, манганокальцита или олигонита с кремнеземом, что может коренным образом повлиять на минералогический состав обожженного продукта и на степень удаления фосфора при выщелачивании обожженных руд кислотой. Известны также твердые растворы на основе родонита (MnSiO_3). Непрерывные ряды твердых растворов существуют между Mg_2SiO_4 и Mn_2SiO_4 и между MgO и MnO .

Обжиг и выщелачивание карбонатных олигонитовых марганцевых руд

Исследования по дефосфорации карбонатных олигонитовых марганцевых руд были проведены В. Горакком [136]. В опытах использовались марганцевые карбонатные концентраты, полученные флотацией руды (состав руды и концентрата представлен в табл. 34).

Таблица 34

Химический состав руды и флотационного концентрата, %

Сырье	SiO_2	Mn	Fe	P	CaO	MgO	S	$C_{\text{граф}}$
Исходная руда	16,88	14,26	13,93	1,94	6,0	3,65	9,09	6,12
Флотационный концентрат	8	20	10	3	—	—	1,5	—

Минералогический состав исходной руды был следующий: 40% олигонита, 16% пирита, 17% кварца и 12% апатита.

На рис. 19 показаны кривые 2, 3 термического разложения двух разных марганцевых концентратов. Кривая 1 показывает результат дифференциального термического анализа.

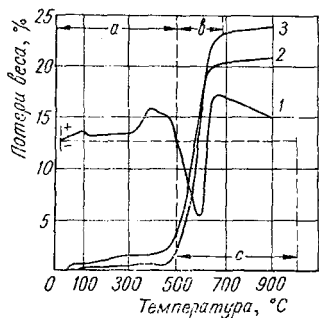


Рис. 19. Термическое разложение руды.

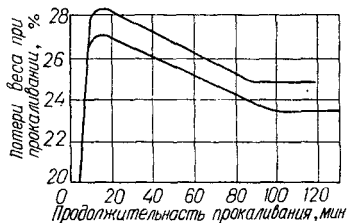


Рис. 20. Зависимость потерь веса марганцевых концентратов от продолжительности их прокаливания (температура 1000° С).

лиза после отфлотования большей части пульпы. Область *a* характеризует температурный интервал стабильности олигонита $(\text{Mn, Fe})\text{CO}_3$. Более узкой областью *b* ограничены значения температур образования $(\text{Mn, Fe})\text{O}$ и $(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$. Областью *c*, включающей и область *b*, определяются температурные пределы начала и конца образования марганцевого феррита MnFe_2O_4 .

Таким образом, при температуре 500—700° С олигонит разлагается с участием окислов $(\text{Mn, Fe})\text{O}$ на биксбиит $(\text{Mn, Fe})_2\text{O}_3$, который потом с вновь полученной частью марганец-железистого окисла $(\text{Mn, Fe})\text{O}$ реагирует с образованием марганцевого феррита и MnO . Образование марганцевого феррита заметно уже при температуре 500° С, но

только около 1000° этот процесс идет с большой скоростью. Рентгеноструктурными исследованиями показано, что, несмотря на то что величина отношения Mn/Fe равна $2/1$, в концентрате образуется только феррит $(Mn, Fe)_2O_3$. Следовательно, образование молекул $FeMn_2O_4$ невозможно. Оставшийся марганец является составной частью аморфной (стеклообразной) фазы вместе с присутствующим свободным кремнеземом или апатитом.

На рис. 20 представлена зависимость потерь веса двух образцов концентратов от продолжительности их прокаливания при изотермических условиях ($1000^{\circ}C$). Максимум на кривых объясняется завершением разложения карбонатной составляющей. Дальнейшая выдержка при температуре $1000^{\circ}C$ приводит к привесу образцов порядка $3,4—3,6\%$. Ход кривых объясняется тем, что в течение 90 мин происходит образование биксбиита $(Mn, Fe)_2O_3$, марганцевого феррита из $(Mn, Fe)O$ и $(Mn, Fe)_2O_3$ [135]. Только образцы, обжиг которых длился свыше 90 мин ($90—120$), являются чистым ферритом, хотя феррит образуется уже в первые минуты прокаливания. Полагают, что закись марганца, образующаяся при диссоциации олигонита, взаимодействует с SiO_2 с образованием стекловидной фазы.

Марганцевый феррит обладает большой стабильностью в отношении сильных минеральных кислот. При обработке разбавленной азотной и соляной кислотами обожженных марганцевых концентратов при температурах ниже $1000^{\circ}C$ после флотации пульпы образуются растворы, окрашенные в розовый и даже пурпурно-красный цвета, характерные для растворов солей трехвалентного марганца.

Влияние продолжительности обжига на степень экстракции фосфора 15% -ной азотной кислотой изучали в течение $5—120$ мин. Из кривых, приведенных на рис. 21, видно, что фосфатный компонент руды в первые 20 мин обжига имеет низкую растворимость в азотной кислоте. Увеличение про-

должительности обжига при 1000°C от 20 до 45 мин приводит к резкому растворению фосфора и повышению степени извлечения фосфора в раствор (до 95%). Кривые рис. 21 характеризуют также степень перехода марганца, железа и кремнезема в раствор в зависимости от продолжительности обжига [135].

Следует отметить, что режимы обжига и выщелачивания должны быть подобраны таким образом, чтобы исключить переход в раствор кремнезема, который при определенных условиях связывает фосфор и, осаждаясь, снижает степень дефосфорации руды. Большое влияние на полноту удаления фосфора оказывает температура выщелачивания. Зависимость степени извлечения фосфора в раствор от продолжительности выщелачивания в интервале от 0 до 240 мин показывает, что уже через 5—10 мин степень перехода фосфора достигает максимальных значений. При применении азотной кислоты температура выщелачивания должна быть около 50°C . Соляная кислота более чувствительна, чем азотная, к температуре и продолжительности выщелачивания, поэтому рекомендуется использование азотной кислоты [135].

По-видимому, эффективное применение азотной кислоты объясняется еще и тем, что соляная кислота, как и фосфорная, наиболее стабилизирует кремнекислоту, перешедшую

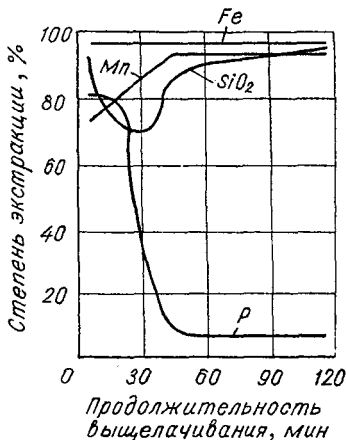


Рис. 21. Зависимость степени экстракции отдельных компонентов руды от продолжительности выщелачивания спеков.

из твердого состояния в раствор, в то время как азотная кислота ее осаждает. Эйтель отмечает, что соляная кислота стабилизирует низкомолекулярные гидрозолы кремнекислот, если она применяется в определенной концентрации [122].

По имеющимся сведениям [146] дефосфорацию марганцевых руд можно производить после спекания их на аглоленте. Так, хвалетицкую марганцевую руду (13,35% Mn, 13% Fe, 1,8% P, 8,75% S, 17,32% SiO₂, 6,9% CaO) агломерировали и агломерат затем подвергали магнитной сепарации. Полученный марганцево-железистый концентрат обрабатывали азотной кислотой с целью удаления фосфора и серы.

Дефосфорация карбонатных манганокальцитовых родохрозитовых руд

В отличие от олигонитовой разновидности руд карбонатные руды Никопольского, Большетокмакского, Чиатурского месторождений представлены в основном манганокальцитом и родохрозитом с малым содержанием окислов железа. Фосфор в карбонатных рудах находится главным образом в виде апатитов. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что физическими методами удалить фосфор в процессе обогащения карбонатных и окисных руд не представляется возможным.

В последнее время усиленно ведутся научные разработки выбора эффективных и экономически выгодных методов дефосфорации карбонатных руд как основного рудного сырья для получения углеродистого ферромарганца. В основу методов дефосфорации карбонатных руд положены приведенные выше принципы максимального извлечения фосфора в раствор при минимальных потерях марганца.

В связи с этим представляет интерес рассмотрение химического и минералогического составов карбонатных руд, являющихся одним из главных факторов, определяющих степень дефосфорации руд.

Ниже приведены результаты исследований карбонатных руд Покровского участка как перспективного с точки зрения его разработки, выполненных М. Л. Тимофеевой и И. А. Долотовой [35]. В табл. 35 приведен химический состав двух проб руды, добытой трестом «Никопольмарганец» из отдельных шурфов центральной и северо-западной частей участка.

Таблица 35

Химический состав карбонатных марганцевых руд, %

Номер пробы	Mn	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO + MgO	Al ₂ O ₃
1	17,5	0,46	33,4	10,3	4,3
2	11,9	0,42	38,4	10,0	9,4

Изучение распределения марганца по минеральным формам показало, что при содержании 11,2% марганца в руде родохрозитом было представлено 6,82% и манганокальцитом — 4,38%. Кремнезем находился в виде кварца — 34,5% и в других формах — 65,5%. Таким образом, в исследованной пробе карбонатной руды единственными марганцевыми минералами были родохрозит и манганокальцит.

В более поздних исследованиях института «Механообрчермет» в руде некоторых скважин Покровского участка был обнаружен пиролюзит (табл. 36). Рудные минералы — родохрозит и манганокальцит — слагают желваки, т. е. сплошную карбонатную массу, в которой имеются поры размером 0,5—1,2 мм. Карбонаты марганца представляют собой скрытокристаллическую массу с участками мелкозер-

Химический состав карбонатных марганцевых концентратов, %

Концентрат руды карьер- ной	Номер пробы	Mn	MnO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O+ K ₂ O	п.п. п
I	1	30,7	10,3	31,8	10,5	1,39	2,0	10,14	2,98	0,04	0,41	0,18	0,72	28,9
	2	27,9	10,9	26,7	10,2	1,55	1,85	9,65	2,11	0,46	0,915	0,25	0,62	31,4
II	1	26,8	1,9	34,0	6,8	1,7	1,6	14,4	1,90	0,1	0,642	0,192	0,44	36,2
	2	25,0	1,5	32,3	9,0	1,9	2,6	12,6	1,95	0,5	0,92	0,25	0,55	34,4

нистой структуры. Под микроскопом можно наблюдать карбонатные сферолиты размером 0,005—0,008 мм, сцементированные опалом. Последний развивается внутри желваков, как бы цементируя карбонатные минералы. Фосфаты кальция, как и апатит, представлены единичными зернами размером 0,08—0,1 мм.

Марганцевые концентраты, полученные промывкой карбонатной руды, имеют более высокое содержание марганца, достигающее 26,5% при выходе 31% и извлечении 77,8% (из сырой руды). Фосфор повысился с 0,176 до 0,359%. Результаты исследований по полупромышленной промывке партии карбонатной руды приведены в табл. 37.

Высокое удельное содержание фосфора в концентратах, полученных промывкой, обуславливает необходимость предварительной дефосфорации руд перед использованием их при выплавке марганцевых ферросплавов. Одним из методов дефосфорации родохрозито-манганокальцитовых руд, какими являются покровские

Показатели карбонатной руды, %

Сырье	Выход от исходной руды	Содержание элементов		Извлечение	
		Mn	P	Mn	P
Исходная руда	100	11,2	0,176	100	100
Карбонатный марганцевый концентрат фракции (+5) мм	26,8	28,0	0,359	66,7	53,1
Карбонатный марганцевый концентрат фракции от (-5) до (+0,16) мм	5,0	24,7	0,397	11,1	11,3
Общий концентрат	31,8	27,5	0,356	77,8	64,4
Отвалыные шламы	68,2	3,6	0,091	22,2	35,6

карбонатные руды, может быть метод выщелачивания кислотами обожженных карбонатных концентратов.

Из рассмотренных выше термодинамических и кинетических закономерностей обжига карбонатных руд следует, что в случае высокотемпературного нагрева (900—1100° С) родохрозитов или манганокальцитов в конечных продуктах марганец должен находиться в форме гаусманита.

Институтом «Уралмеханобр» было установлено, что обожженная до гаусманита карбонатная руда Покровского участка может быть подвергнута выщелачиванию минеральными кислотами с целью экстракции фосфора. Этот принцип был положен в основу разработанного гаусманитового способа дефосфорации карбонатных руд [104]. Исследование проведено в полупромышленных масштабах с применением гравитационных концентратов состава: 27,48% Mn, 0,356% P, 10,68% SiO₂, 14,0% CaO, 2,02% MgO, 1,73% Al₂O₃, 1,47% Fe, 0,43% K₂O, 0,22% Na₂O. В манганокальцитовой форме содержалось 30% Mn, в родохрозитовой — 69,52

и только 0,48 — в окисной. Количество опала составило 3,36% от общего содержания кремнезема.

Минералогические исследования показали, что основные минералы руды находились в следующих количествах: 37,0% родохрозита, 49,5% манганокальцита, 5,0% кварца, 0,7% опала, 0,7% пирита, 1% глинистых минералов, 1,3% фосфатов кальция. Обжиг карбонатного концентрата фракции 10—0 мм до гаусманита вели при температуре 960—1000° С в трубчатой вращающейся печи. При температуре обжига выше 1000° С образуются силикатные формы кремнезема, которые при выщелачивании обожженного концентрата переходят в раствор в виде коллоидной кремнекислоты, затрудняющей фильтрование пульпы.

В качестве топлива применялся керосин. Состав печной атмосферы следующий: 8—11,6% CO_2 , 7,4—11,4% O_2 , 0,2% CO . Продолжительность пребывания концентрата в печи — 150 мин, в том числе при температуре 950—1000° С — 80 мин. Охлаждался обожженный концентрат в воде, хотя, как было показано специальными опытами, охлаждение его на воздухе не повлияло на степень дефосфорации концентрата при выщелачивании.

Обожженный продукт имел следующий химический состав: 40,21% Mn , 0,518% P , 12,4% SiO_2 , 20,74% CaO , 2,75% Fe . Извлечение марганца составляло 77,8% от сырой или 100% — от мытой руды. Содержание фосфора в процессе обжига повысилось с 0,356 до 0,518%. Таким образом, только промывка и обжиг руды повышают содержание марганца до 40%. Фазовым анализом в продукте обжига карбонатных концентратов манганокальцит и родохрозит не обнаружены. Вместо карбонатов в обожженном концентрате появились кислородные соединения марганца. При этом авторы [104] отмечают, что 14,17% Mn представлено в виде MnO_2 . По-видимому, пиролюзит является продуктом вторичных реакций окисления гаусманита, на что авторы не обратили внимания.

Дефосфорация обожженного продукта, измельченного до фракции —3 мм, выполнялась водным раствором HNO_3 концентрацией 100 г HNO_3 на 1 л воды ($T/J = 1/4,5$ и $1/3,5$). Продолжительность выщелачивания составляла 15 мин. Отделение твердой составляющей производилось на нутч-филт্রে (площадь филтра — 1,72 м²). Промывка осуществлялась на вакуум-филт্রে в течение 40 мин при $T/J = 1/4$. Расход азотной кислоты составил 450 кг на 1 т обожженного концентрата. Обесфосфоренный гаусманитовый концентрат в зависимости от режима обжига и выщелачивания имел состав: 49,3—51,7% Мп, 0,079—0,114% Р, 0,0014—0,0023 Р/Мп.

Из приведенных данных следует, что конечное содержание фосфора в гаусманитовом концентрате, как и в случае дефосфорации олигонитовых руд аналогичным методом, сравнительно высокое. Это обстоятельство позволяет полагать, что при экстракции фосфора кислотным методом в раствор переходит только фосфор, находящийся в виде фосфатов кальция. Более глубокая степень дефосфорации для данного режима, видимо, затруднена тем, что коллоидный кремнезем (опал) защищает фосфор от выщелачивающего воздействия на него азотной, соляной и других минеральных кислот.

Вышеуказанное подтверждается результатами опытов, проведенных институтом «Уралмеханобр» по дефосфорации окисного флотационного концентрата Грушевского участка, состав которого представлен в табл. 38.

Минералогический состав флотационного концентрата был следующий: 64,0% псиломелана, 8% родохрозита, 4% манганокальцита, 2% гаусманита, 11% кварца, 3% опала, 8% полевого шпата. Между минеральными составляющими марганец распределялся следующим образом: 0,6% манганокальцита, 3,86% родохрозита, 30,29% окисной формы.

Кремнезем на 11,1% представлен свободным кварцем и 7,8% — другими формами. В обожженном концентрате карбонатная форма марганца не обнаружена. Окисленный марганец составил 33,64%, силикат марганца — 3,96% и пиролюзит — 9,53%.

Обесфосфоривание флотационного концентрата производилось выщелачиванием в азотной кислоте (50 г/л при Т/Ж = 1/5 ÷ 1/3). Расход азотной кислоты составил 150 кг на 1 т концентрата.

Таблица 38

Химический состав концентратов, %

Концентрат	Mn	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	P/Mn
Флотационный	35,1	0,34	18,92	4,80	2,42	1,96	1,36	0,0097
Обожженный до гаусманита	40,6	0,39	24,46	5,26	—	—	—	0,0096
Выщелоченный	42,23	0,14	22,64	1,27	1,38	2,04	2,86	0,0033

Сопоставление данных (табл. 38) показывает, что в гаусманитовом концентрате на базе окисных флотационных концентратов содержание фосфора в два раза выше, чем в выщелоченном концентрате на базе карбонатных руд, что, по-видимому, обусловлено природой фосфора в исходных концентратах.

Глава VI

ДЕФОСФОРАЦИЯ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ДМетИ

Сущность гидрометаллургического (содового) метода ДМетИ

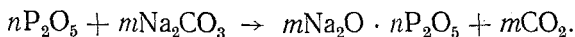
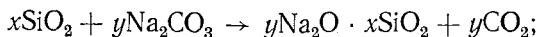
Технико-экономические показатели выплавки марганцевых ферросплавов и полезное извлечение марганца в сплав находятся в прямой зависимости от содержания марганца в концентрате. Вместе с тем рассмотренные выше способы дефосфорации марганцевых руд обеспечивают в большей или меньшей мере удаление только фосфора. Содержание кремнезема остается таким же, как в исходных концентратах, а в отдельных случаях, например при дефосфорации электрометаллургическим методом, содержание кремнезема намеренно повышают до 25% за счет присадки отсевов кварцита и песка или отвального шлака силикомарганца для создания условий хорошего отделения фосфористого ферромарганца от шлака.

Гидрометаллургический метод ДМетИ наряду с дефосфорацией позволяет производить и обескремнивание марганцевых концентратов без перевода марганца в раствор, что уменьшает при выплавке, например, ферромарганца кратность шлака и, следовательно, повышает производительность электропечей, снижает расход электроэнергии и резко уменьшает безвозвратные потери марганца с отвальными шлаками.

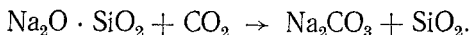
Сущность метода ДМетИ вытекает из гипотезы о природе фосфора в окисных марганцевых рудах [22]. Трудноудаляемая физическими методами обогащения часть фосфора приурочена к дегидратированной форме кремнезема, защи-

щающей фосфор от выщелачивающего действия кислот. Разрушение защитной пленки кремнезема в методе ДМетИ достигается путем спекания марганцевой руды (концентрата) с карбонатом натрия [113].

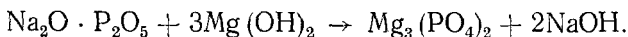
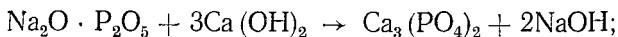
В процессе спекания рудосодовой шихты фосфор- и кремнийсодержащие минералы взаимодействуют с карбонатом натрия и переходят в водорастворимые соединения. Процесс в общем виде можно описать уравнениями:



Полученный спек, содержащий растворимые в воде фосфаты и силикаты натрия (калия), направляют на измельчение и выщелачивание. При выщелачивании в раствор переходят фосфаты и силикаты натрия, а окислы марганца, железа, кальция остаются в осадке. Осадок, представляющий собой обесфосфоренный и обескремненный концентрат, промывается водой, а затем проходит стадию окускования для электроплавки. Промывные воды применяются для выщелачивания новых порций спека. Фильтрат очищается от кремнезема продувкой его отходящими печными газами, содержащими углекислый газ. При этом имеют место следующие основные реакции:



Очищенный от кремнезема, но содержащий фосфор фильтрат обрабатывается раствором гидроокиси кальция или магнезия с целью осаждения фосфора:



Раствор карбоната натрия возвращается в голову процесса.

Таким образом, сода, затраченная на связывание вредных примесей марганцевой руды, возвращается в процесс за исключением механических потерь и потерь с концентратом [23, 24, 110].

Физико-химические основы процессов взаимодействия компонентов марганцевой руды с карбонатом натрия

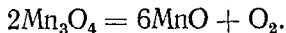
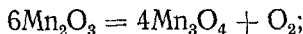
Спекание рудосодовой шихты является сложным гетерогенным процессом, где наряду с взаимодействием компонентов марганцевой руды с содой имеет место диссоциация окислов и карбонатов марганца, железа, кальция, натрия и т. д. По характеру агрегатных изменений обжиг марганцевой руды с содой (содопоташной смесью) относится к твердофазным процессам. Появление жидкой фазы значительно снижает извлечение фосфора и кремнезема в раствор вследствие образования стеклообразной массы, труднорастворимой в воде.

Термическая диссоциация окислов марганца. Марганец образует с кислородом ряд окислов с различным содержанием кислорода: перекись марганца (MnO_2), окись марганца (Mn_2O_3), закись — окись марганца (Mn_3O_4) и закись марганца (MnO). Высшие окислы марганца (особенно MnO_2) термодинамически нестойки и при сравнительно низких температурах подвергаются термической диссоциации с образованием низших окислов и газообразного кислорода. Равновесные давления диссоциации кислорода окислов в системе $Mn-O$ по результатам некоторых исследований представлены на рис. 22.

Равновесные температуры диссоциации высших окислов до низших во многом определяются парциальным давлением кислорода в газовой фазе. Поэтому состав продуктов спекания шихты (марганцевая руда и сода) должен во многом

определяться составом печной атмосферы. Поскольку перекись марганца диссоциирует полностью при 380°C , а спекание руды с содой происходит при температуре $850\text{--}920^{\circ}\text{C}$, рассмотрим термодинамические процессы диссоциации окислов Mn_2O_3 до Mn_3O_4 и MnO . Результаты наиболее полных исследований приведены в работе [100].

Н. А. Торопов и В. П. Барзаковский изучили равновесие реакций [100]:



Образцы нагревали при заданной температуре и парциальных давлениях кислорода. После выдержки при данных условиях экспериментов смеси Mn_2O_3 и Mn_3O_4 или Mn_3O_4 и MnO подвергали закалке для рентгенографического анализа и исследований в аншлифах.

Изучение диссоциации окислов проводили в газовой фазе, состоящей из кислорода ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$), воздуха ($P_{\text{O}_2} =$

Рис. 22. Равновесные давления диссоциации кислорода окислов в системе $\text{Mn}\text{--}\text{O}$:

1 — вычисления проведены по данным таблиц Ц. Кофлина; 2 — то же, по данным Е. П. Татиевской, Г. И. Чуфарова и В. К. Антонова; 3 — то же, по данным С. Клиншберга и Р. Роя; 4 — равновесие $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4$ в сухом воздухе.

$= 0,21 \text{ атм}$), смеси кислорода и углекислого газа (P_{O_2} изменялось от 1 до 10^{-2} атм). Диссоциацией углекислоты пренебрегали. Еще более низкие парциальные давления кислорода получали в атмосфере CO_2 и смеси ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Чистота газов была следующей: кислород — 99,5%, углекислота — 99,95% и H_2O — 99,5%.

Были предприняты меры, исключаяющие возможность влияния «избыточного» кислорода на результаты анализа. Воздушная закалка не дала возможности предупредить взаимодействие образцов с кислородом воздуха, поэтому они подвергались закалке в воде. Фазовые превращения в Mn_3O_4 протекают быстро и высокотемпературная модификация не может быть сохранена при обычных условиях. Равновесие Mn_3O_4 и Mn_2O_3 (рис. 23, б) было исследовано в воздухе при различном давлении. Обработка результатов опытов позволила определить теплоту реакции $6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2$, которая составила 6200 ± 330 кал.

В атмосфере чистого кислорода равновесная температура диссоциации $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ оказалась равной $968 \pm 5^\circ C$, тогда как в атмосфере воздуха она составила $877 \pm 8^\circ C$.

Условия равновесия Mn_3O_4 и MnO представлены на рис. 23, а. Теплота реакции диссоциации $2Mn_3O_4 \rightarrow 6MnO + O_2$ составила $118\,500 \pm 2500$ кал.

В работе [158] отмечается, что в системе $Mn-O$ фаза Mn_2O_3 , имеющая полуторную окисную структуру, является стабильной на воздухе до температуры $877^\circ C$, тетрагональный и кубический гаусманит Mn_3O_4 — от 1160° до $1557^\circ C$, а жидкость — выше $1557^\circ C$.

Таким образом, температурные интервалы существования того или иного окисла во многом определяются парциальным давлением кислорода в газовой фазе. В условиях

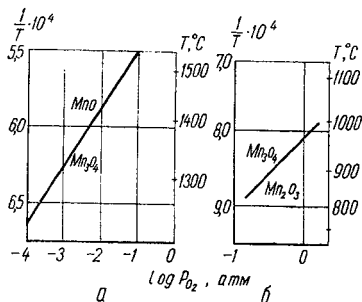
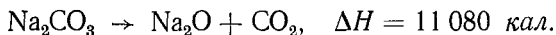


Рис. 23. Диаграмма равновесных фазовых соотношений MnO и Mn_3O_4 (а) и Mn_2O_3 и Mn_3O_4 (б) в зависимости от давления кислорода и температуры.

спекания марганцевой руды с содой при температуре 850—920° С следует ожидать, что марганец будет находиться в виде гаусманита Mn_3O_4 .

Термическая диссоциация углекислого натрия. Карбонат натрия очень стойкий к нагреву. При высоких температурах карбонат натрия разлагается по реакции



Зависимость равновесного давления CO_2 над Na_2CO_3 от температуры по данным Лайнера [64] следующая:

Температура, °С	P_{CO_2} , мм рт. ст.
700	1
800	10
1000	14
1100	21
1150	38
1200	41

Результаты исследований кинетики термохимического разложения карбоната натрия показывают, что при температуре 800°С реакция разложения протекает очень медленно — за 60 мин, в этих температурных условиях успевает разложиться только 1,1% карбоната натрия [33].

С повышением температуры до 1000°С скорость разложения карбоната натрия характеризуется кривой (рис. 24) с незначительным максимумом в интервале 30—50 мин. Степень разложения Na_2CO_3 за 20 мин составляет 5,63%; за 30 мин — 8,38% и за 60 мин — 18,06% (рис. 25).

Зависимость $P_{CO_2(Na_2CO_3)}$ от температуры описывается уравнением

$$\log P_{CO_2(Na_2CO_3)} = -\frac{4530}{T} + 1,769 \text{ атм.}$$

Результаты расчета теоретической температуры начала диссоциации карбоната натрия показывают, что диссоциация соды возможна лишь при 2287°С. Как упоминалось выше,

температурный интервал процесса спекания марганцевой руды с содой находится в пределах 850—920° С. При этих температурах диссоциация Na_2CO_3 очень незначительная. Таким образом, термическая диссоциация соды в процессе спекания практически не происходит, а имеет место взаимодействие соды с компонентами шихты. Это подтверждается, как будет показано ниже, экспериментальными данными.

Взаимодействие кремнезема с карбонатом натрия. Основным

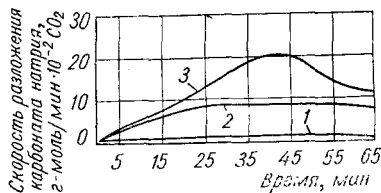


Рис. 24. Изменение скорости разложения карбоната натрия во времени при температурах: 1 — 800° С; 2 — 900° С; 3 — 1000° С.

окислом кремния в системе кремний — кислород является кремнезем с температурой плавления 1723° С. Кремнезем может существовать при определенных условиях в следующих модификациях: кварц α и β , тридимит α , β и γ , кристобалит α и β , кремнеземистое стекло.

Эйтель приводит данные [122] по превращениям модификаций кремнезема в следующем порядке:

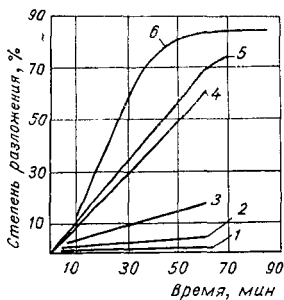
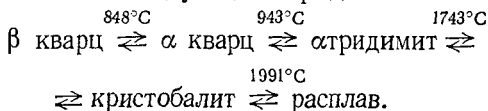


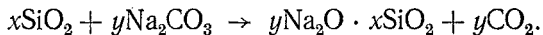
Рис. 25. Изменение степени разложения карбоната натрия во времени при температурах: 1 — 800° С; 2 — 900° С; 3 — 1000° С; 4 — 1100° С; 5 — 1150° С; 6 — 1200° С.

Процесс дефосфорации марганцевых руд протекает при температурах 900°C и ниже, следовательно, особый интерес представляют превращения, происходящие с кремнеземом до 900°C , а именно:

$\alpha \rightleftharpoons \beta$ кварц и α кварц $\rightleftharpoons \alpha$ тридимит.

Превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ кварца относится к мгновенным, обратимым и идет скачкообразно с увеличением объема на 14,3%. При превращении α кварц $\rightarrow \alpha$ тридимит объем также увеличивается на 14%. Кремнезем в марганцевых рудах находится как в свободном, так и в связанном с другими окислами (MnO , CaO) состоянии. При термодинамической оценке процесса принимаем, что кремнезем в марганцевой руде представлен в виде кварца. Такое допущение вполне приемлемо, поскольку термодинамическая прочность соединений типа $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ по сравнению с силикатами натрия невелика.

Процесс взаимодействия SiO_2 с Na_2CO_3 в общем виде может быть представлен уравнением



Таким образом, продуктами реакции являются двуокись углерода, которая удаляется в газовую фазу, и силикат натрия. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (рис. 26) известны три соединения натрия: тетрасиликат ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $T_{\text{пл}} = 874^{\circ}\text{C}$); метасиликат ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $T_{\text{пл}} = 1089^{\circ}\text{C}$); ортосиликат ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $T_{\text{пл}} = 1118^{\circ}\text{C}$).

Отметим, что температура плавления чистого SiO_2 составляет 1723°C , а соды — 851°C . При взаимодействии чистых компонентов Na_2CO_3 с SiO_2 образуется только метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), независимо от молярного отношения исходных компонентов, температуры и продолжительности обжига [9].

Экспериментальные данные, приведенные в работе [69], подтверждают образование метасиликата натрия из чистых SiO_2 и Na_2O . Реакция протекает по следующей схеме: вначале образуется метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$),

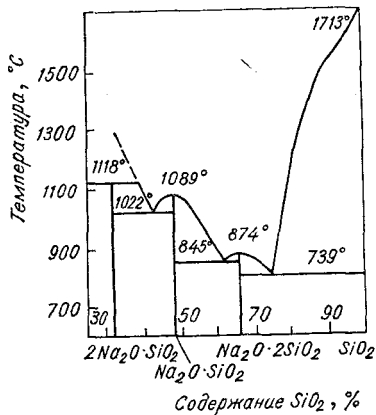


Рис. 26. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

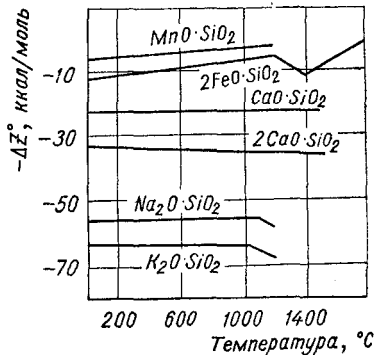


Рис. 27. Зависимость изменения свободной энергии образования силикатов из свободных окислов от температуры.

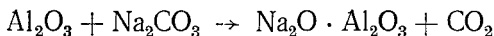
который затем при избытке Na_2O переходит в ортосиликат ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), а при избытке SiO_2 — в тетрасиликат ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$). Образование метасиликата натрия из чистых компонентов начинается при температуре 250°C , а образование ортосиликата ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) может происходить при 650°C .

Начало реакции между кремнеземом и содой зависит от структуры кремнезема. Кварц взаимодействует с содой лишь при нагревании до температуры $800-850^\circ\text{C}$, а гель кремнезема реагирует с содой уже при 600°C . Взаимодей-

ствие SiO_2 с K_2O происходит более энергично, чем с Na_2O , что подтверждается данными, приведенными на рис. 27. Это представляет значительный интерес, так как в случае спекания марганцевой руды с поташом (K_2CO_3) или содопоташной смесью (88% Na_2CO_3 и 12% K_2CO_3) — побочными продуктами комплексной переработки нефелинов — рабочие температуры обжига шихты могут быть снижены.

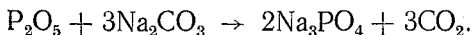
Взаимодействие глинозема с карбонатом натрия. Содержание глинозема в марганцевых рудах находится в пределах 2,5—3,7%, в концентратах—1,5—3,5%. Глинозем начинает реагировать с содой при нагреве до температуры 710—720° С, реакция ускоряется при повышении температуры до 800° и завершается при 1150° С [12]. В результате взаимодействия их образуется метаалюминат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

Характерной особенностью взаимодействия Al_2O_3 и Na_2CO_3 является то, что даже при большом избытке соды и увеличении температуры спекания выше 1150° С конечным продуктом является метаалюминат натрия, а избыток соды улетучивается. Причем, чем больше избыток соды, тем медленнее протекает реакция образования $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [9]. Реакция между Al_2O_3 и Na_2CO_3 идет при непосредственном взаимодействии соды с глиноземом по реакции



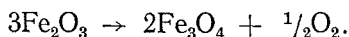
с получением в конденсированных фазах алюмината натрия.

Взаимодействие пятиоксида фосфора с карбонатом натрия. В системе $\text{Na}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5$ (рис. 28) обнаружено три соединения: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ [101]. При спекании чистых компонентов P_2O_5 и Na_2CO_3 протекает реакция



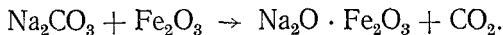
Эта реакция исследована мало, и в литературе отсутствуют полные термодинамические данные, характеризующие ее.

Взаимодействие окислов железа с карбонатом натрия. Вопрос о форме существования железа в марганцевых рудах детально не исследован. Полагают, что железо в марганцевых рудах находится в виде гематита (Fe_2O_3), который в определенных условиях диссоциирует до Fe_3O_4 по реакции



Экспериментально найдено, что парциальные давления кислорода при диссоциации Fe_2O_3 по указанной выше реакции при 1100, 1200 и 1300°С равны соответственно $2,6 \cdot 10^{-5}$, $9,2 \times 10^{-4}$ и $1,97 \cdot 10^{-2}$ атм [86]. Отсюда следует, что в условиях процесса спекания диссоциация окислов железа происходить не будет, т. е. окислы железа будут находиться в виде Fe_2O_3 .

Известно [56], что Fe_2O_3 при спекании с карбонатом натрия образует метаферрит натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) по реакции



Реакция начинается примерно при температуре 500°С и заканчивается при температуре 1000°С. Скорость реакции высокая: при температуре 1000°С она заканчивается в течение 1 ч. При всех температурах при любом молярном

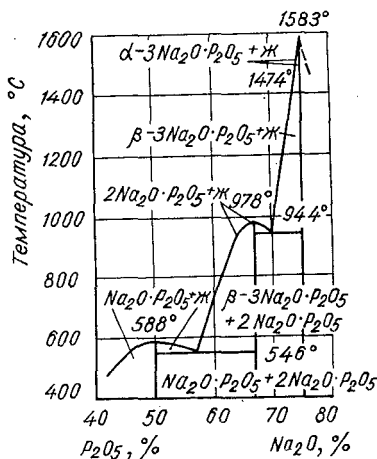
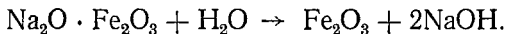


Рис. 28. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$.

отношении $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ образуется только метаферрит натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). При избытке соды в смеси реакция замедляется. При выщелачивании в воде метаферрит натрия подвергается гидролизу с выделением едкой щелочи:



В нашем случае это играет положительную роль, так как чем выше PH раствора, тем выше степень обескремнивания. В конечном итоге окислы железа полностью остаются в осадке с полной отдачей щелочи в раствор. Таким образом, несмотря на необходимость дополнительного расхода соды при повышенном содержании окислов железа в марганцевых рудах, сода, затраченная на образование феррита натрия, теоретически полностью может быть возвращена в процесс.

Механизм реакций в твердом состоянии

Химические реакции между веществами, находящимися в твердом состоянии, могут протекать (за некоторым исключением) только в точках тесного соприкосновения реагирующих веществ, если взаимодействующие частицы обладают достаточной энергией и подвижностью [56]. Известно, что при повышении температуры среды амплитуда и частота колебаний элементарных частиц увеличивается, и при достижении определенной величины между соприкасающимися кристаллами возникает обмен частиц [106].

Механизм взаимодействия марганцевого концентрата с содой можно представить следующим образом. В местах тесного соприкосновения кристаллических решеток исходных веществ с нарастающей скоростью происходит их взаимодействие. На поверхности раздела марганцевый концентрат — сода образуется слой продукта, толщина которого увеличивается по мере расходования реагентов. Протекание реак-

ции связано с движением частиц исходных веществ через этот слой.

Главными факторами, определяющими скорость реакции между твердыми веществами, являются скорость движения частиц исходных компонентов через слой продукта и скорость процессов на границах фаз, приводящих к разрушению кристаллических решеток исходных веществ.

Поскольку температура плавления вещества определяет степень прочности связи элементарных частиц в кристалле, то чем выше температура плавления вещества, тем при более высокой температуре происходит процесс его спекания.

Тамман, изучая зависимость между температурой спекания и абсолютной температурой плавления, пришел к выводу, что для металлов и солей температура спекания $T^{\circ}_{\text{сп}}$ составляет $(0,3-0,6) T^{\circ}_{\text{пл}}$, а для силикатов $T^{\circ}_{\text{сп}} = (0,8 \div 0,9) T^{\circ}_{\text{пл}}$, т. е. наличие более прочных связей в кристаллах влечет за собой рост температуры спекания, приближающейся к температуре плавления [154].

В начальный период процесса в реакции между твердыми фазами принимают участие только атомы, расположенные на поверхности реагирующих фаз. Для ускорения процесса взаимодействия необходимо увеличить поверхность соприкосновения исходных веществ, что достигается путем тонкого измельчения их. Кроме того, большое влияние на полноту и скорость взаимодействия оказывают продолжительность, температура спекания и перемешивание шихты. Влияние перемешивания на скорость реакции иллюстрируется кривыми (рис. 29), приведенными Тамманом для реакции образования молибдата железа из FeO и MoO_3 при температуре 400°C .

Процесс перемешивания играет менее важную роль, если перед спеканием шихта увлажняется. Влага, уплотняя шихту, улучшает соприкосновение зерен шихты, что

подтверждается экспериментальными данными, полученными авторами [23] при исследовании способа подготовки шихты к спеканию (рис. 30).

Таким образом, основными звеньями механизма процесса спекания шихты являются: термическая диссоциация окислов марганца и кристаллохимические превращения, вызванные ею; химическая реакция между компонентами руды и содой и связанная

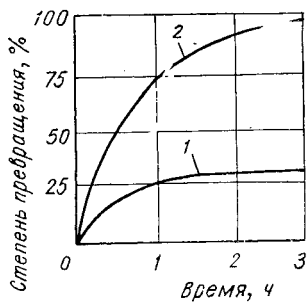


Рис. 29. Влияние перемешивания на скорость реакции $\text{FeO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{FeMoO}_4$:

1 — без перемешивания; 2 — с перемешиванием.

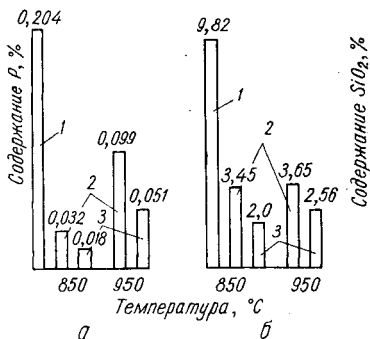


Рис. 30. Изменение содержания P (а) и SiO_2 (б) в концентрате в зависимости от способа подготовки шихты к спеканию:

1 — исходная шихта; 2 — при сухом смешении; 3 — при мокром смешении.

с этим перестройка кристаллических решеток веществ; удаление двуокси углерода — одного из продуктов химической реакции соды с окислами руды; диффузия реагирующих веществ через продукты реакций к фронту развития реакции.

Суммарная скорость процесса спекания определяется лимитирующим звеном, которым, по-видимому, является диффузия реагентов через слой продуктов реакции. Однако такое положение справедливо для условий, если остальные

определяющие процесс факторы (температура, тонина по-мола, способ подготовки шихты и другие) будут оптималь-ными для нормальных условий протекания процессов спе-кания.

Влияние технологических факторов на степень дефосфорации марганцевых концентратов

Основными факторами, оказывающими влияние на степень дефосфорации и обескремнивания марганцевых кон-центратов при гидрометаллургическом способе, являются: температура спекания шихты, гранулометрический состав исходных материалов, величина натриевого модуля шихты, продолжительность спекания шихты, температура и про-должительность выщелачивания спеков, величина отноше-ния твердой фазы к жидкой (Т/Ж) при выщелачивании.

Степень дефосфорации и обескремнивания марганцевых концентратов рассчитывается по формулам:

$$\varepsilon_P = 1 - \frac{P_{\text{кон}}}{P_{\text{исх}}} \cdot \frac{Mn_{\text{исх}}}{Mn_{\text{кон}}} \cdot 100;$$

$$\varepsilon_{\text{SiO}_2} = 1 - \frac{\text{SiO}_{2\text{кон}}}{\text{SiO}_{2\text{исх}}} \cdot \frac{Mn_{\text{кон}}}{Mn_{\text{исх}}} \cdot 100,$$

где ε_P — степень дефосфорации, $\varepsilon_{\text{SiO}_2}$ — степень обескрем-нивания, $Mn_{\text{кон}}$, $Mn_{\text{исх}}$, $\text{SiO}_{2\text{кон}}$, $\text{SiO}_{2\text{исх}}$, $P_{\text{кон}}$, $P_{\text{исх}}$ — со-держание марганца, кремнезема и фосфора в гидрометаллур-гическом концентрате и в исходном соответственно, %.

Ниже излагаются результаты опытов по определению основных технологических параметров нового гидрометал-лургического способа дефосфорации марганцевых концент-ратов. В качестве исходного сырья при проведении исследо-

ваний был принят марганцевый концентрат II сорта Никопольского месторождения состава: 36,67% Mn, 0,21% P, 24,38% SiO₂, 2,8% Na₂O, P/Mn 0,057. Соду использовали кальцинированную (96% Na₂CO₃). Расход соды определялся натриевым модулем шихты (M_{Na₂O}), представляющим собой отношение Na₂O/SiO₂ в шихте перед спеканием. Для исследования влияния натриевого модуля шихты на степень дефосфорации и обес-

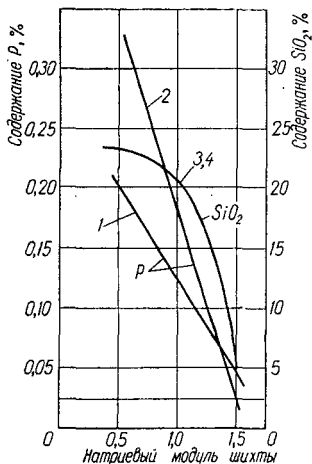


Рис. 31. Изменение содержания P и SiO₂ в гидрометаллургическом марганцевом концентрате в зависимости от величины натриевого модуля шихты:

1, 3 — спек выщелочен без выдержки в воде; 2, 4 — спек выщелочен после выдержки в воде в течение 24 ч.

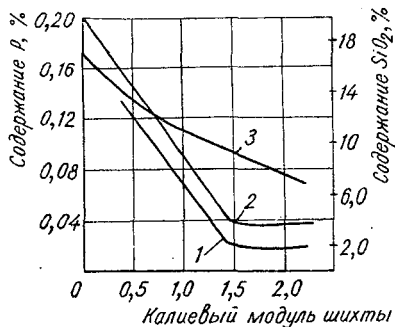


Рис. 32. Изменение содержания P и SiO₂ в гидрометаллургическом концентрате в зависимости от величины калиевого модуля шихты.

кремнивания марганцевых концентратов были подготовлены шихты с M_{Na₂O}, равным 0,5, 1,0 и 1,5.

Шихту спекали при температуре 870° С в течение 90 мин. Подготовку спека перед выщелачиванием проводили по двум вариантам: по первому — спек выщелачивался

водой при $T/J = 1 : 3$ в течение 60 мин, по второму — спек перед выщелачиванием выдерживался в воде в течение 24 ч.

Содержание фосфора и кремнезема в марганцевом концентрате резко снижается с увеличением натриевого модуля шихты (рис. 31), причем при выдержке спека в воде и при $M_{Na_2O} = 1,5$ можно снизить содержание фосфора до 0,025% против 0,05 в концентратах без выдержки спека в воде.

Изучалось также влияние величины калиевого модуля шихты на снижение содержания фосфора и кремнезема (рис. 32). Минимальное содержание фосфора (кривая 2) и кремнезема (кривая 3) в концентрате достигается при калиевом модуле шихты, равном 1,5 (содержание фосфора в исходном концентрате 0,206%, SiO_2 — 17%). Дальнейшее увеличение его на степень дефосфорации не оказывает влияния. При составлении шихты следует учитывать величину улета натрия с печными газами. А. И. Шарков и другие [119] показали, что при температуре 940—1200° С может происходить восстановление соды углеродом с возгонкой натрия и выделением окиси углерода. В окислительных условиях обжига рудосодовой шихты восстановленный натрий, бесспорно, в некоторой степени окисляется, а улетучивающаяся с газами тонкодисперсная окись натрия улавливается электрофильтрами. Поэтому безвозвратные потери соды незначительны и не превышают 2—3%.

Существенное влияние на снижение содержания фосфора оказывает промывка осадка (рис. 32, кривая 1), при которой содержание фосфора в концентрате снижается с 0,04 до 0,02%, т. е. степень дефосфорации при промывке составляет 91—92% против 78—75% без промывки. Влияние температуры спекания шихты исследовалось в интервале температур 600—1000° С через каждые 50°. Результаты опытов приведены на рис. 33. Повышение температуры спекания до 850—900° С влечет за собой резкое снижение содержания

фосфора (кривые 1 и 2) в концентрате; дальнейшее повышение температуры не влияет на снижение содержания фосфора. Содержание же кремнезема в обесфосфоренном концентрате при спекании шихты при температуре выше 900° С повышается (кривые 3 и 4).

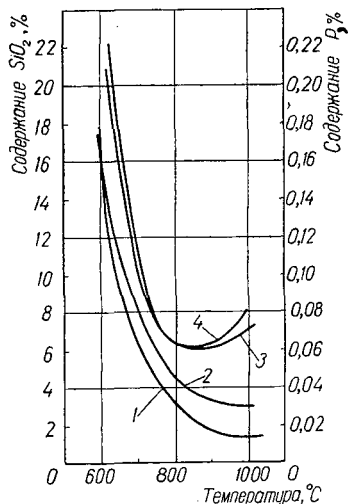
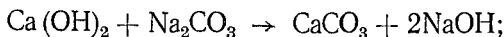


Рис. 33. Изменение содержания P и SiO₂ в гидрометаллургическом марганцевом концентрате в зависимости от температуры спекания шихты:

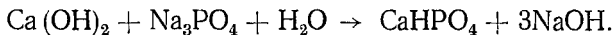
1, 3 — спек выщелочен без выдержки в воде; 2, 4 — спек выщелочен после выдержки в воде в течение 24ч.

В последнем случае образуется труднорастворимый в воде дикальцийфосфат (CaHPO₄):



Выдержка спека в воде перед выщелачиванием заметно снижает (ниже 0,02%) содержание фосфора в концентрате. Следовательно, температура спекания шихты, состоящей из марганцевого концентрата II сорта (20—22% SiO₂) и соды, должна быть 850—900° С.

Выщелачивание спека производится с целью перевода в раствор образовавшихся при спекании рудосодовой шихты силикатов, фосфатов и частично алюминатов натрия в горячей воде (90—95° С). При растворении спека в воде находящиеся в нем небольшие количества окиси кальция гасятся и переходят в гидрат окиси кальция, который может реагировать как с находящейся в свободном состоянии содой, так и с фосфатом натрия.



Для предотвращения образования дикальцийфосфата необходимо вести выщелачивание с некоторым избытком свободной соды и при температуре выше 70°C , так как с повышением температуры растворимость CaO заметно падает. Кроме того, повышен-

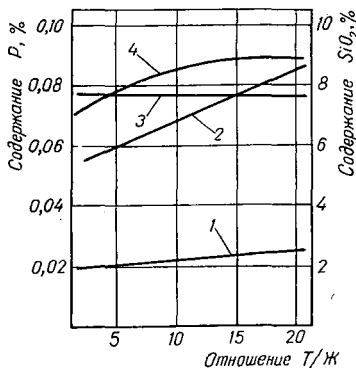


Рис. 34. Изменение содержания P и SiO_2 в гидromеталлургическом марганцевом концентрате в зависимости от величины отношения твердой фазы к жидкой при выщелачивании спека:

1, 4 — спек выщелочен после выдержки в воде в течение 24 ч; 2, 3 — спек выщелочен без выдержки в воде.

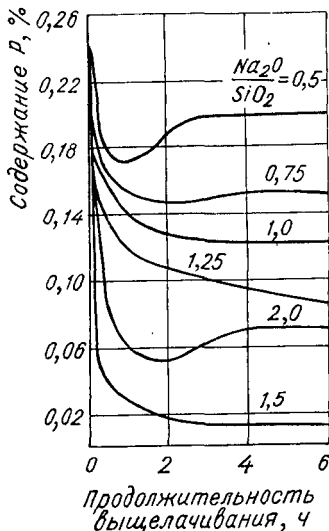


Рис. 35. Изменение содержания P в гидromеталлургическом концентрате в зависимости от продолжительности выщелачивания спека.

ной растворимостью CaO объясняется также низкая степень дефосфорации при выщелачивании спеков при больших значениях T/Ж. Опытным путем установлено, что высокая степень дефосфорации (95%) достигается уже при отноше-

нии $T/J=1/3$ (рис. 34). Кривые 1 и 2 построены для фосфора, 3 и 4 — для кремнезема.

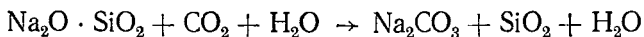
Влияние продолжительности выщелачивания спека на полноту удаления фосфора приведено на рис. 35. Из приведенных зависимостей следует, что при натриевом модуле шихты 1,5 и продолжительности выщелачивания 60—90 мин получается марганцевый концентрат с содержанием фосфора 0,025%.

Обескремнивание и дефосфорация оборотных содовых растворов

При выщелачивании спека горячей водой образовавшиеся в процессе спекания рудосодовой шихты фосфаты и силикаты натрия переходят в раствор. Степень их перехода обуславливается приведенными выше технологическими факторами.

Технологической схемой дефосфорации и обескремнивания марганцевых концентратов по методу ДМетИ предусматривается переработка фильтра с целью регенерации соды и возвращения ее в голову технологического процесса, а также извлечение из фильтрата кремнезема, фосфора и других элементов. Возможность регенерации соды и использование побочных продуктов оказывает значительное влияние на снижение себестоимости основного продукта — обесфосфоренного марганцевого концентрата.

Очистка раствора от кремнезема. Кремнезем находится в фильтрате в виде водного раствора силиката натрия. При продувке раствора углекислым газом силикат натрия разлагается по реакции



с выделением в осадок кремнезема. Сода при этом остается в

растворе. Осаждение кремнезема производилось из фильтрата состава: 39,5 г/л * Na_2O , 15,0 г/л SiO_2 , 0,62 г/л P. Степень обескремнивания раствора в зависимости от продолжительности продувки характеризуется кривыми 1 и 2 (рис. 36) для температуры раствора 20 и 60° С соответственно. Как видно из данных, приведенных на рисунке, обескремнивание раствора на 95—96% достигается продувкой фильтрата при 20° С за 40 мин, а при 60° — за 70 мин.

Химический состав осадка приведен в табл. 39. Осадок кремнезема, промытый горячей водой, имел состав: 78,31% SiO_2 , 1,24% Al_2O_3 , 0,06% Fe_2O_3 , 0,6% CaO , 10,89% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), 8,9% п.п.п.

Были проведены также исследования по доведению полученного осадка до кондиций на белую сажу. Осадок кремнезема промывался 5%-ной азотной кислотой для нейтрализации щелочи. После обработки азотной кислотой кремнезема содержание его в осадке составило 99,92%. Содержание примесей по данным спектрального анализа составило: 0,01—0,001% Mn и Fe, 0,1—0,01% Al, Mg, Вo и Na каждого.

Белая сажа приведенного состава была испытана в качестве наполнителей для усиления различных каучуков взамен отечественной белой сажи марки БС-50 и зарубежных марок «Хайсил», «Золекс» и др. Результаты экспериментов

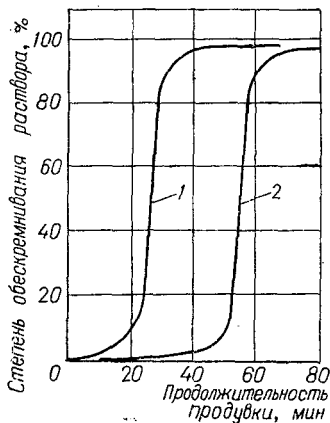


Рис. 36. Зависимость степени обескремнивания раствора от продолжительности продувки.

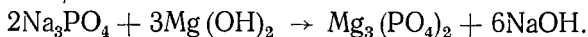
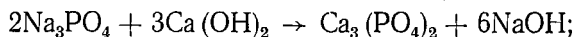
* Согласно ГОСТ 9867—61 1г/л = 1кг/м³.

Химический состав осадка кремнезема,
высушенного при температуре 200° С, %

Номер пробы	Температура про- дувки, °С	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CO ₂
1	20	50,6	29,16	0,9	0,492	20,95
2	20	50,7	29,16	0,6	0,561	20,1
3	60	58,8	23,22	0,8	0,249	12,35
4	60	57,4	23,35	0,8	0,458	17,7

показали, что белая сажа, полученная по способу ДМетИ, по качеству не уступает отечественным и зарубежным маркам и может быть использована в резиновой промышленности [124].

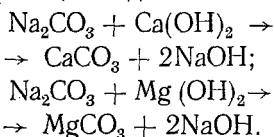
Очистка содового раствора от фосфора. Очищенный от кремнезема фильтрат для осаждения фосфора подвергается обработке гидроокислами кальция или магния. Фосфор частично удаляется из раствора, будучи адсорбированным кремнегелем при его осаждении из фильтрата. Содержание фосфора в осадке (табл. 39) составляет 0,1—0,25%. Однако подавляющее количество фосфора (0,5—0,7 г/л) находится в растворе в виде фосфата натрия. При введении в раствор гидроокислов кальция или магния имеют место реакции:



Образовавшиеся в результате реакций фосфорные соли кальция и магния не растворимы в воде и щелочных растворах и выпадают в осадок. Процесс осаждения фосфора необходимо вести при непрерывном тщательном перемешивании раствора, а гидроокислы кальция и магния должны вводиться в виде 10 или 20%-ных растворов. Эти мероприятия

обеспечивают хороший контакт находящегося в растворе фосфата натрия с введенными гидроксидными.

Несоблюдение указанных выше условий приведет к значительному увеличению расхода реагентов на осаждение фосфора, так как наряду с образованием нерастворимых фосфорных солей получает развитие реакция каустификации соды:



На рис. 37 представлены результаты исследований по дефосфорации содовых растворов, очищенных от кремнезема. В качестве осадителей Р применяли 10%-ные растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Расход их составлял 60 кг на 1 т фильтрата. Осаждение фосфора производилось при непрерывном тщательном перемешивании. Максимальная степень дефосфорации растворов достигалась в течение 30 мин, а затем оставалась постоянной. В качестве осадителей фосфора из щелочных растворов могут быть также использованы известь, соли двухвалентного железа, хлористый кальций.

В полупромышленных условиях дефосфорации подвергали измельченные до фракции —0,25 мм марганцевые

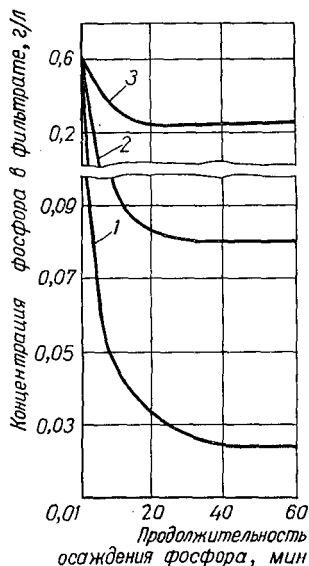


Рис. 37. Изменение концентрации Р в растворе от продолжительности осаждения: 1 — осаждение Р 10%-ным раствором $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при температуре 20° С; 2 — то же, при температуре 60° С; 3 — осаждение Р 10%-ным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при температуре 20° С.

Таблица 40

Химический состав измельченных марганцевых концентратов, %

Обогатительная фабрика	Сорт концентрата	Mn	P	SiO ₂	P/Mn
Грушевская	I	41,8	0,224	16,2	0,0053
	II	36,3	0,228	20,2	0,0063
Богдановская	II	35,0	0,195	24,62	0,00595
	III	29,8	0,164	30,7	0,0055

концентраты I и II сорта Грушевской обогатительной фабрики (ГОФ). Химический состав исходных и обесфосфоренных концентратов приведен в табл. 40 и 41.

Таблица 41

Химический анализ проб обесфосфоренных марганцевых концентратов, %

Обогатительная фабрика	По данным организации	Сорт концентрата	Mn	P	SiO ₂	P/Mn	εp
Грушевская	Институт «Механобрчермет»	I	39,1	0,023	12,3	0,00059	88,9
		II	38,9	0,0188	12,4	0,000485	92,2
Богдановская	Трест «Орджоникидземарганец»	II	42,28	0,013	13,52	0,00036	92,5
		III	36,15	0,017	12,16	0,00047	89,7

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема получения обесфосфоренного марганцевого концентрата (рис. 38) с учетом регенерации соды и получения в качестве побочного продукта белой сажи для нужд резиновой промышленности.

Марганцевый концентрат поступает в шаровую мельницу мокрого помола, где измельчается и смешивается с содой из расчета получения в шихте $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, равного 1,5. Пульпа ($T/\text{Ж} = 1/1$) форсункой подается во вращающуюся барабанную печь и обжигается при температуре 870°C в течение 90 мин. Спек дробится и направляется на

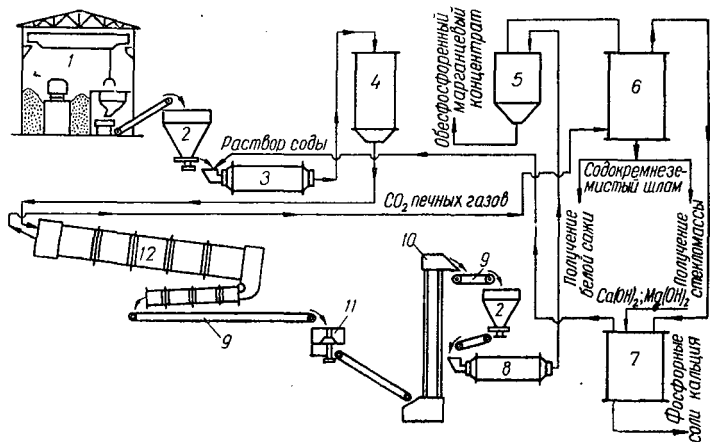


Рис. 38. Технологическая схема получения марганцевого обесфосфоренного концентрата по методу ДМетИ:

1 — склад шихты; 2 — дозатор; 3 — шаровая мельница мокрого помола; 4 — коррекционный бассейн; 5 — фильтр; 6 — карбонизатор; 7 — реактор для осаждения фосфора; 8 — выщелачиватель; 9 — транспортер; 10 — элеватор; 11 — дробилка; 12 — обжиговая печь.

выщелачивание в шаровую мельницу мокрого помола, в которую подводится пар для поддержания температуры пульпы $90-95^\circ\text{C}$. Пульпа ($T/\text{Ж} = 1/3$) поступает на вакуум-фильтры. Осадок на фильтре, представляющий собой обесфосфоренный марганцевый концентрат, окусковывается и используется для выплавки марганцевых электроферро-

сплавов, а фильтрат подвергается очистке от кремнезема углекислым газом отходящих печных газов. Осадок кремнезема отфильтровывается, а раствор соды, содержащий фосфаты натрия, направляется на очистку от фосфора, который осаждается из раствора введением гидроокиси кальция. Фосфорные соли кальция выпадают в осадок и отделяются на фильтре от раствора соды, который направляется в голову процесса, в узел мокрого помола.

Таким образом, сода, затраченная на связывание вредных примесей, вновь возвращается в процесс, за исключением потерь в схеме и с обесфосфоренным марганцевым концентратом.

Глава VII

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОФОСФОРИСТЫХ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Характерной особенностью химических методов получения низкофосфористых марганцевых концентратов является перевод марганца, содержащегося в рудах, шламах или металлургических шлаках, при помощи минеральных кислот, щелочей и других химических реагентов в раствор. Наряду с марганцем в раствор переходят и другие компоненты, в том числе и фосфор. Поэтому одной из важнейших задач является очистка растворов перед осаждением марганца от фосфора и других вредных примесей. Таким образом, при химических методах обогащения разделение марганца и фосфора, в отличие от металлургических методов, происходит не в расплавленном состоянии, а в растворе при темпера-

туре 30—80° С. При этом получают весьма низкие концентрации фосфора в очищенных растворах и марганцевые концентраты содержат следы фосфора.

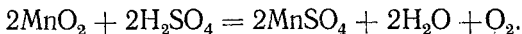
Преимуществом химических методов обогащения является возможность выделения марганца из низкосортных руд, шламов и металлургических шлаков. При этом полученные концентраты отличаются высокой чистотой не только по фосфору, но и по другим примесям.

Как правило, при химическом обогащении руд, кроме марганцевых концентратов, получают в больших количествах разнообразные побочные продукты, представляющие интерес с точки зрения использования их в качестве удобрений для нужд сельского хозяйства и промышленности. Поэтому экономическая эффективность способов во многом зависит от возможности реализации этих продуктов, что определяется их качеством и себестоимостью. В некоторых технологических схемах побочных продуктов получается значительно больше, чем марганцевого концентрата. Затраты на получение продуктов и их стоимость в этом случае таковы, что марганцевый концентрат сам по себе является как бы побочным продуктом.

В связи с этим тот или иной химический метод получения низкофосфористых марганцевых концентратов должен удовлетворять требованиям: высокой эффективности извлечения марганца из руд, шламов и шлаков; весьма низкого содержания фосфора в марганцевом концентрате, а также примесей применяемого реагента (кислоты, щелочи и др.); простоты аппаратурно-технологического оформления; непрерывности процесса и возможности полной или частичной автоматизации и механизации; высокой производительности; доступности и низкой стоимости реагента, а также возможности его регенерации; возможности кооперации со смежными отраслями промышленности как с точки зрения получения реагентов, так и реализации побочных продуктов.

По виду применяемых реагентов все химические методы условно можно разделить на две основные группы *: кислотная — к ней отнесены процессы, в которых в качестве реагента применяются минеральные кислоты (серная, сернистая, азотная, соляная и др.); щелочная — где в качестве реагентов применяются едкие щелочи. В основном все исследования, включая и работы последних лет, проводятся в направлении разработки новых или усовершенствования известных кислотных методов. Группа щелочных методов разрабатывается в меньшей мере. В зависимости от применяемой кислоты кислотные методы можно подразделить на серные процессы (сернокислотные и дитионатные), азотнокислотные, солянокислотные и др.

Процесс извлечения марганца из руд с использованием серной, сернистой кислот или двуокиси серы основан на способности взаимодействия этих реагентов с марганецсодержащими минералами с образованием сернокислого марганца. При этом следует иметь в виду, что сернистая и серная кислоты и двуокись серы могут взаимодействовать с пиролюзитом (MnO_2) по реакциям:



Карбонатная форма марганца взаимодействует с серной кислотой по реакции



Силикатная и гаусманитовая формы марганца с этими кислотами взаимодействуют очень плохо и остаются в нерастворенном осадке.

Технологическая схема серных процессов с использованием сернистой кислоты или двуокиси серы включает об-

* Химические методы с использованием бактерий выделены в отдельную главу.

работку (выщелачивание) тонкоизмельченных марганцевых руд, шламов или низкосортных концентратов при атмосферном давлении или в автоклавах горячей кислотой, которая задается в процесс в виде кислоты или образуется в результате пропускания двуокиси серы через пульпу, содержащую тонкоизмельченный марганцевый продукт.

Выщелачивание может производиться как в реакторах, так и в специально сконструированных вращающихся барабанах. Пульпа после выщелачивания фильтруется. Фильтрат, представляющий собой раствор сульфата марганца, в большей или меньшей мере загрязнен вредными примесями (фосфор, кремнезем, железо и др.). После очистки фильтрата от примесей марганец может быть извлечен из раствора выпариванием с получением кристаллов сульфата марганца или путем обработки растворов реагентами с целью выделения марганца в виде карбоната, гидроокиси или другой формы.

Серноокислый марганец и карбонат марганца обжигаются при температуре 800—1000° С для получения кислородных соединений марганца в виде агломерата. Двуокись и трехокись серы возвращается в голову технологического процесса. Твердый остаток после фильтрования пульпы, как правило, в зависимости от принятой схемы содержит до 20% недоизвлеченного марганца, поэтому он может подвергаться повторному выщелачиванию.

Некоторые схемы предусматривают две или три стадии выщелачивания, что позволяет извлекать до 98% Mn. Промышленному внедрению этих методов препятствует ряд недостатков, которые являются неразрешенными в принятых технологических схемах. Так, например, образование полиитонатов, в частности дитионата марганца



или соли серноватистой кислоты.

Дитионат марганца может быть окислен при выщелачивании пульпы в присутствии кислорода. При выщелачивании марганцевых руд, содержащих повышенное количество окиси кальция, может образовываться сульфат кальция, который засоряет технологическую аппаратуру, повышает удельный расход реагента и понижает степень извлечения марганца. Из числа методов, прошедших полупромышленные или заводские испытания, следует указать на процессы выщелачивания.

А. Салли представил описание [87] разработанного фирмой Chemical Construction Corp. и названного Chemico Process технологического процесса выщелачивания. Марганцевый шламовый концентрат (20,2% Mn) выщелачивается в автоклаве при температуре 232° С (давление 45,1 кг/см²) в присутствии кислорода, который улучшает экстрагирование марганца и окисляет дитионат марганца (MnS₂O₆) в сульфат (MnSO₄). Раствор из автоклава вытекает в отстойники, где осветленная жидкость декантируется. Хвосты промываются для извлечения оставшегося сульфата марганца. Выпаривание раствора осуществляется под вакуумом первоначально при температуре 65,5° С с образованием в основном моногидратов, а затем при температуре 126,5° С. Последующий обжиг осадка позволяет получать агломерат с содержанием 60% Mn и низкой концентрацией серы.

Результаты выщелачивания пиролюзитовых руд с целью получения раствора сульфата марганца приводятся в работе [97]. Из новых работ по химическому обогащению следует отметить патент США [43], согласно которому руда, содержащая 15—20, чаще 10—12% Mn в двух- или четырехвалентной форме, выщелачивается свежеприготовленным водным раствором сернистого газа в течение 3 ч при комнатной температуре и атмосферном давлении. Затем пульпу фильтруют для очистки сульфатов марганца от пустой породы,

а фильтрат кипятят для удаления SO_2 и осаждения MnSO_4 , который прокаливается до гаусманитовой формы. Предусматривается также к фильтрату, содержащему MnSO_4 и MnSO_3 , добавлять CaCl_2 при постоянном перемешивании в течение 30 мин с целью получения твердого нерастворимого продукта CaSO_4 и раствора MnCl_2 . Отфильтрованный раствор MnCl_2 нагревают, добавляют к нему $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вновь перемешивают в течение 15 мин, при этом марганец осаждается в виде гидроокиси $\text{Mn}(\text{OH})_2$, которая подвергается прокалке для получения MnO_2 . Извлечение марганца в указанном процессе сравнительно низкое и составляет 57—84% для руд с содержанием марганца 12%.

Видоизмененный вариант описанного процесса [44] предусматривает замену CaCl_2 на CaSO_3 . Последующей стадией является фильтрация и нагрев раствора для удаления SO_2 . Выпавшие при этом кристаллы MnSO_3 отфильтровывают и прокалывают до Mn_3O_4 .

Н. М. Гедзь провел исследования по выщелачиванию концентратов гравитационного (45,9% Mn и 0,246% P) и флотационного (44,8% Mn и 0,256% P) обогащения сернистым газом, точнее газозвушной смесью с концентрацией SO_2 , равной 14,2% [25]. Пульпа имела отношение твердой составляющей к жидкой (воде) 1/20. Концентрат использовался измельченный до фракции —0,16 мм.

Ход кривых выщелачивания компонентов марганцевого концентрата представлен на рис. 39. При соблюдении указанных параметров выщелачивания извлечение марганца 95% достигается уже через 40 мин. Наряду с марганцем

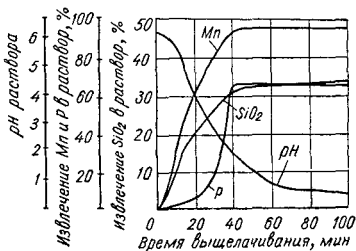


Рис. 39. Извлечение Mn , P , SiO_2 и pH раствора в зависимости от продолжительности процесса при сернокислотном выщелачивании концентрата I сорта.

в раствор переходит и некоторое количество кремнезема. Отношение количеств, находящихся в растворе, кремнезема к марганцу на протяжении всего периода выщелачивания остается практически постоянным: $\text{SiO}_2/\text{Mn} = (1,07 \div 1,74) \cdot 10^{-2}$.

Поведение фосфора при выщелачивании видно по ходу кривой (рис. 39). Фосфор начинает переходить при значении pH менее 5, когда марганец извлекается в раствор на 60—80%. Затем темпы повышения концентрации марганца снижаются, в то время как переход фосфора резко повышается, достигая оптимального значения на уровне 65%. По-видимому, в раствор переходит кислоторастворимая форма фосфора, природа которого не связана с коллоидным (аморфным) кремнеземом. Эти данные свидетельствуют о необходимости очищения раствора от фосфора перед осаждением марганца, или же о необходимости выщелачивания в две стадии с получением на первой стадии бесфосфористого раствора при низком извлечении марганца. Во второй стадии следует стремиться по возможности полнее извлечь марганец в раствор с последующим селективным осаждением фосфора из раствора.

Выщелачивание марганца из предварительно восстановленных руд и шламов

Я. Г. Бучукури в работе [16] представил результаты опытов по химическому обогащению предварительно восстановленной чиатурской марганцевой руды и шлама. По этому методу содержащийся в окисных рудах и шламах четырехвалентный марганец переводится в сульфид марганца с последующим выщелачиванием марганца в серной кислоте. Сульфидизацию пиролюзита шламов производили

в газовой смеси ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) и коксовом газе. Было установлено, что шламы обладают высокой поглотительной способностью по отношению к сере в атмосфере углекислого газа, а концентрация сероводорода не влияет на степень сульфидизации. Степень извлечения марганца достигает 96—98%. Раствор сернокислого марганца перерабатывается с целью получения пиролюзита известными методами. Автор отмечает высокую каталитическую активность окислов марганца при взаимодействии сернокислого марганца с аммиаком.

В работе [139] приведены результаты исследований сульфатизации марганецсодержащих минералов при обработке их сульфатизирующим газом в ротационной печи при температуре $700^\circ \text{C} \pm 10^\circ$. Газ приготавливался при пропускании SO_2 и воздуха через нагретый катализатор V_2O_5 . Было установлено, что силикаты марганца менее подвержены сульфатизации, чем окисная и карбонатная формы марганца.

А. Джогаро и другие провели исследования по выщелачиванию предварительно восстановленной руды Сандура (Индия) состава: 44,05% MnO_2 , 2,48% MnO , 33,54% Fe_2O_3 , 9,87% Al_2O_3 , 1,34% SiO_2 , 0,11% P_2O_5 , 8,61% связанной влаги [138]. Восстановление тонкоизмельченной марганцевой руды фракции —0,1 мм, смешанной с порошком древесного угля (14,1/1,8), проводили в чугунных чашах при температуре 600—700° С. Огарок выщелачивали в анолите $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ электролиза с добавкой серной кислоты до pH 1—2 в течение 2 ч. При этом извлечение марганца в раствор составило 89,7%. Раствор подвергался многократной очистке от примесей с целью получения электролизного марганца чистотой 99,9%. Использование обратного электролита состава 55 г/л H_2SO_4 , 9 г/л Mn , 35—140 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для выщелачивания карбонатных руд месторождения Уркут без предварительного восстановления описано М. Ференцем [131].

По патенту США [128], извлечение марганца из руд, в которых он имеет валентность выше двух, производится раствором H_2SO_4 (1—20%) в присутствии восстановителя (сахарозы, в том числе и мелассы). В кислой среде сахароза переходит в глюкозу и фруктозу, которые и служат восстановителями. Количество сахарозы должно составлять 22—90%, а мелассы — 25—100% от содержания марганца. Продолжительность выщелачивания составляет не менее 2 ч, после чего пульпу фильтруют, и из фильтрата извлекают марганец.

Марганцевые руды ряда месторождений имеют высокое содержание железа, что в некоторых случаях препятствует получению химическими методами низкофосфористых концентратов с желаемой величиной отношения Mn/Fe или электролитов с низким содержанием железа.

Способ регулирования соотношения марганца и железа при обработке растворов, содержащих $MnSO_4$ и $FeSO_4$, был запатентован Petlicka и другими [146]. Величина отношения Mn/Fe в конечном растворе или осадке зависит от исходной концентрации железа, марганца, серной кислоты и температуры высаливания. Необходимая концентрация серной кислоты достигается вводом в раствор новых порций концентрированной H_2SO_4 . В качестве примера приводятся данные по высаливанию раствора выщелачивания железомарганцевой руды, содержащего 22,3 г/л Mn , 9,2 г/л Fe и 113 г/л H_2SO_4 . Величина отношения Mn/Fe в исходном растворе была равна 2,43. После введения концентрированной серной кислоты величина отношения Mn/Fe изменялась следующим образом:

Концентрация H_2SO_4 , г/л	Mn/Fe	Концентрация H_2SO_4 , г/л	Mn/Fe
213	2,88	641	1,38
348	2,52	691	1,32
597	1,66	792	1,38

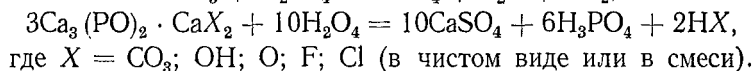
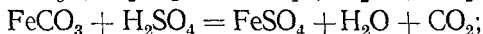
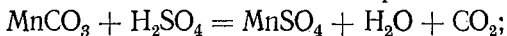
Выщелачивание карбонатных марганцевых руд серным процессом

Многообразие и разновидность методов химического обогащения карбонатных марганцевых руд объясняется сложностью их химического и минералогического состава. В некоторых случаях эти руды рассматриваются как полиметаллические. Стремление рационально использовать содержащиеся в марганцевых рудах другие элементы, что в конечном итоге удешевляет стоимость марганцевого концентрата, обуславливает необходимость введения дополнительных переделов.

Наиболее показательны в этом отношении руды Хвалетицкого месторождения (ЧССР), химический состав которых следующий: 5—15% Mn, 5—25% Fe, 0,5—3,0% P, 5—50% SiO₂, 5—30% S, 5—8% CaO, 1,5% MgO, 2—3% H₂O. Хвалетицкие руды содержат мышьяк и некоторые цветные металлы. Высокое содержание серы в руде вынуждает применять методы, позволяющие в дальнейшем использовать ее для получения кислоты.

В работе [152] отмечается, что в последнее время разработано два пирогидрометаллургических и химический методы переработки бедных марганцевых руд состава: 13,35% Mn, 13,0% Fe, 1,8% P, 8,35% S, 17,32% SiO₂, 6,9% CaO. Сущность химического способа состоит в обработке марганцевой руды, флотационных хвостов или пиритовых сланцев 15—25%-ной серной кислотой.

Процесс описывается химическими реакциями:



При этом марганец и фосфор на 90%, а железо на 60% переходят в раствор. Марганец, железо и магний отделяют

от серной и фосфорной кислот на катионах. Полученные сульфаты обжигают для перевода марганца в гаусманит (45—60% Mn, 2—5% Fe и 0,01—0,03% P). Извлечение марганца, фосфора и серы из руды указанным методом составляет соответственно 80—85, 80—90, 90—92%. Промышленные испытания метода показали повышенный расход серной кислоты в отделении ионообменного выделения марганца и железа. Поэтому этот способ в настоящее время дорабатывается без применения катионов [134].

Г. Н. Кашеев и другие определили технологические параметры процесса выщелачивания марганцевой руды Икат-Гаргинского месторождения 20%-ной серной кислотой. Было найдено, что выщелачивание в течение 3 ч при температуре 20° С обеспечивает извлечение марганца в раствор свыше 90%. Расход кислоты на извлечение 1 т марганца составляет 1,5 т [50].

Ц. Хорват и Я. Бурноцкий [137] провели большой объем исследований по изучению влияния концентрации серной кислоты и перемешивания ее на извлечение марганца из карбонатных руд месторождения Уркут. Установлено заметное увеличение извлечения марганца в раствор при воздушном перемешивании пульпы. Так, при восьмичасовом выщелачивании 1%-ным раствором H_2SO_4 при стехиометрическом ее количестве извлечение марганца в раствор увеличилось с 50% (без перемешивания) до 83,9% (с перемешиванием). Повышение извлечения марганца имеет место при введении избытка кислоты. Так, двукратный избыток кислоты при неизменных остальных параметрах обеспечивает извлечение марганца 94,9% против 55 при стехиометрическом ее количестве. Такая же зависимость наблюдается и в случае выщелачивания 4%-ным раствором H_2SO_4 . Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты ухудшает процесс выщелачивания.

Извлечение марганца из руд и шламов, содержащих силикатные формы марганца

Рассмотренные выше методы извлечения марганца из руд имеют сравнительно высокий выход марганца, так как марганец содержится в минералах окисной или карбонатной формы (MnO_2 , $MnCO_3$), легко взаимодействующих с серными кислотами. Силикатные же формы марганца, например родонит ($MnO \cdot SiO_2$), этими кислотами выщелачиваются очень слабо. Не поддаются выщелачиванию серными кислотами также металлургические шлаки, содержащие 18—20% Mn.

Как показывают результаты исследований, марганец в форме родонита может быть выщелочен из руд с достаточно высокой степенью извлечения. Определенный интерес представляют исследования Н. С. Fullera по разработке способа обогащения руд штата Колорадо (США) [132]. Опыты были проведены с использованием марганцевого концентрата состава: 28,8% Mn, 2,3% FeO, 41% SiO_2 , 3,2% CaO, 12,2% CO_2 , полученного при обогащении руды магнитной сепарацией.

Сущность этого процесса заключается в расплавлении концентрата, грануляции расплава в воде и последующем выщелачивании гранул в серной кислоте. Грануляции подвергается рудный расплав, нагретый до 1400—1450° С. Извлечение марганца из перегретого выше этой температуры расплава, а также из расплава с температурой ниже 1350° С понижается и составляет менее 90%. Авторы отмечают, что извлечение марганца из медленно остывающего расплава составляет всего лишь 1,5%. По данным опытов на расплавление 1 т концентрата в печи емкостью 34 кг расход электроэнергии составлял 970 квт · ч. Полагают, что для промышленной печи он будет не выше 650 квт · ч/т. Выщелачивание гранул состава: 34% Mn, 48% SiO_2 , 3,7% CaO,

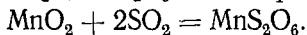
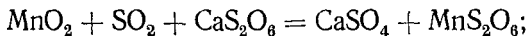
0,9% FeO, 1,4% Al₂O₃, весом 133 г производили в 400 мл раствора, содержащего 250 г/л H₂SO₄ при температуре 40° С.

Основное затруднение при проведении опытов испытывалось при фильтрации пульпы вследствие перехода в раствор кремнезема. В связи с этим авторами была предпринята попытка очистки раствора (115 г/л Mn и 13,1 г/л SiO₂) перед фильтрованием путем осаждения кремнезема в виде легкофильтруемого осадка силиката кальция (CaSiO₃). Это достигалось добавкой известняка до pH, равного 4,3. Раствор может быть использован для получения электролитического марганца или соединений марганца известными методами.

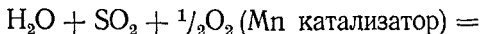
Дитионатные процессы

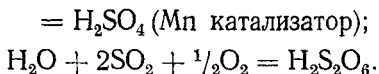
Дитионатные процессы по виду применяемого реагента — двуокиси серы (SO₂) — можно было бы отнести к серным процессам. Однако среда, в которой происходит выщелачивание марганца шламов двуокисью серы, а также получающиеся промежуточные и конечные продукты имеют принципиальное отличие от серных методов. Основная отличительная особенность дитионатных процессов состоит в том, что выщелачивание шламов ведут сернистым газом в среде, приготовленной на растворе дитионата кальция (CaS₂O₆).

Процесс описывается химическими реакциями:

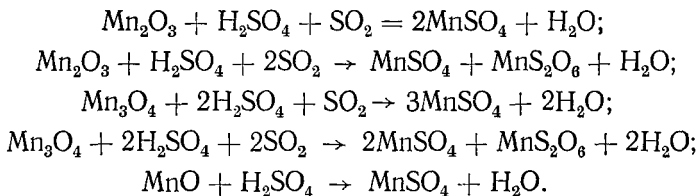


Двуокись серы при взаимодействии с водой образует серную и дитионовую кислоты:

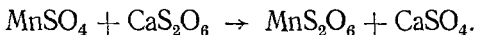




Другие окислы марганца могут также вступать в прямую реакцию с SO_2 , образуя сульфат или смеси сульфата и дитионата по реакциям [87]:

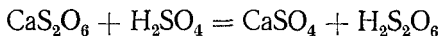


В условиях избытка дитионата кальция образовавшиеся сульфаты марганца взаимодействуют с ним по реакции

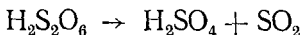


Сульфат кальция осаждается в пульпу, что приводит к потере серы.

Карбонатные разности марганца с дитионат-ионом не взаимодействуют. Серная кислота, в свою очередь, действует на дитионат кальция и обуславливает развитие нежелательных побочных процессов:



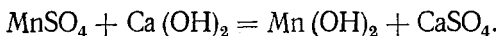
с образованием нестойкой дитионовой кислоты, последняя, в свою очередь, распадается по реакции



с образованием серной кислоты.

Реакция разложения дитионата кальция является автокаталической, поэтому трудно поддерживать в процессе выщелачивания оптимальное количество дитионата, содержание которого должно быть не ниже 180 г/л. Пониженная

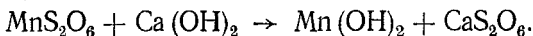
концентрация дитионата приводит к неполному переходу сульфата марганца в дитионатную форму, в результате чего при последующем осаждении марганца из маточного раствора имеет место реакция



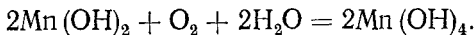
В зависимости от степени развития этой реакции сера в готовом концентрате из-за высокого количества гипса может достигать 8—10%. При выщелачивании шламов в среде раствора дитионата кальция наряду с марганцем в раствор переходят фосфор и железо, поэтому перед осаждением марганца раствор очищают от фосфора и железа. Рекомендуют осажать фосфор гидроокисью кальция по реакции



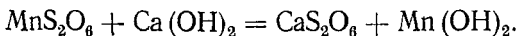
Для полного осаждения фосфора гидроокись кальция вводят с избытком, что приводит к потере до 12—15% Mn по реакции



На воздухе гидрат закиси окисляется по схеме



В связи с этим некоторые исследователи рекомендуют проводить выщелачивание в две стадии. Обработка шламов в первой стадии предусматривает извлечение примерно половины марганца при почти полном сохранении фосфора в заданном составе, а на второй стадии извлекается оставшийся марганец и почти весь фосфор. Таким образом, отпадает необходимость в очистке раствора первой стадии от фосфора, что уменьшает потери марганца. Не менее ответственной операцией является осаждение марганца. Наибольшее число рекомендаций сводится к осаждению марганца гидроокисью кальция:



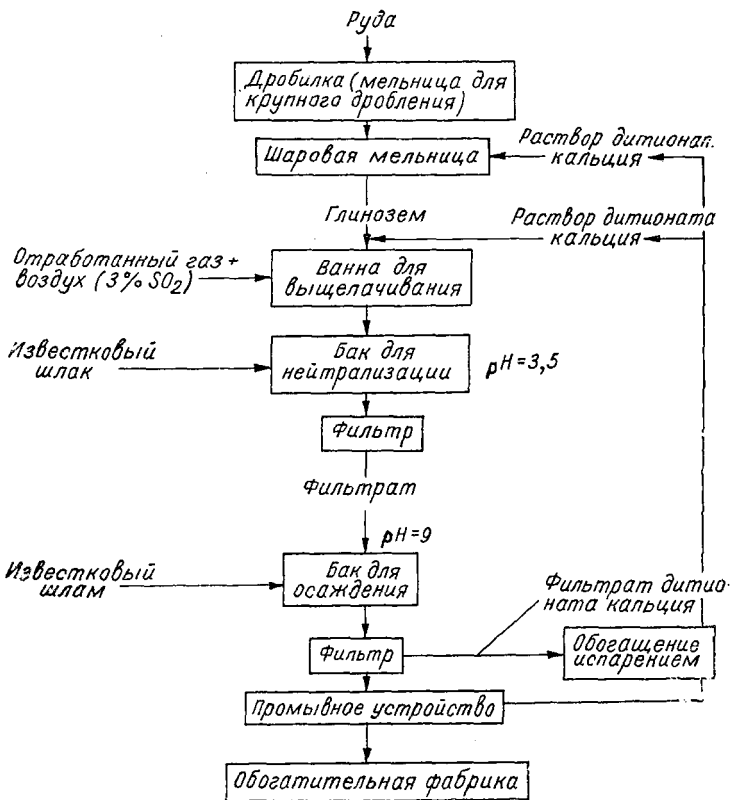


Рис. 40. Схема дитионатного процесса выщелачивания.

Дитионат кальция возвращается в голову процесса на стадию выщелачивания, а гидроокись марганца, в зависимости от ее дальнейшего применения, может быть подвергнута агломерации, прокалке, брикетированию или другим методам окускования.

Результаты полупромышленных опытов по получению низкофосфористых концентратов дитионатным процессом приведены в работе С. Ф. Равица и др. [148]. Технологическая схема этого процесса представлена на рис. 40. По этой схеме перерабатывали руду состава: 13—18% Mn, 3,5% Fe, 0,1—0,2% P. Концентрация дитионат-иона поддерживалась на уровне 180—200 г/л, что обеспечивало использование двуокиси серы до 60—70% и извлечение марганца до 85—95%. Общий расход извести составил 136—195 кг на 1 т выщелоченной руды. Выделенный марганцевый концентрат после обжига имел состав: 61% Mn, 1% Fe, 0,04% P, 0,7% SiO₂, 7,3% CaO. Серу, находящуюся в виде трехокиси, при обжиге удаляли до 0,06%.

По данным А. Салли [87] в США в 1951—1955 гг. работала полупромышленная установка по дитионатному методу производительностью 650 кг/ч, которая давала продукт с содержанием 55—60% Mn при извлечении его из руды (9,6% Mn) 89%, из промежуточных продуктов флотации (15,2% Mn) — 93% и их флотационных концентратов (32,9% Mn) — 96%. Расход сернистого газа составлял 1 кг на 1 кг MnO₂. Стоимость обработки для предприятия, обрабатывающего 1000 т руды в день, составляет 1 доллар за 1 т руды.

В нашей стране изучением приемлемости дитионатного процесса для получения низкофосфористого марганцевого концентрата из шламов Никопольского и Чиатурского бассейнов занимались многие институты, однако исследовательские работы проводились в основном на лабораторных установках и в последние годы на полупромышленных.

Химический состав проб шламов, %

Номер пробы	Mn	SiO ₂	P
1	9,81	50,9	0,136
2	10,3	50,0	0,139
3	17,9	38,8	0,246

Т. Т. Мяч и И. Г. Самойлов [73] изучили выщелачивание марганца дитионатным методом трех проб шламов, химический состав которых приведен в табл. 42.

Пробы этих шламов весом 200 г фракции 0,025 мм суспензировали в 400 мл раствора с концентрацией дитионат-иона 140—150 г/л.

Двуокись серы разбавляли воздухом так, чтобы объемная концентрация газа в газозооной смеси была равной 5—6%.

Кинетика взаимодействия марганца шлама с реагентом может быть прослежена по характеру кривых, приведенных на рис. 41. Так, выщелачивание в течение 60—80 мин позволяет перевести марганец из шлама в раствор на 90%. Однако при этом одновременно происходит повышение концентрации фосфора, причем фосфор в значительных количествах переходит в раствор спустя 10—20 мин от начала опыта. Полагают, что для пробы № 3 степень выщелачи-

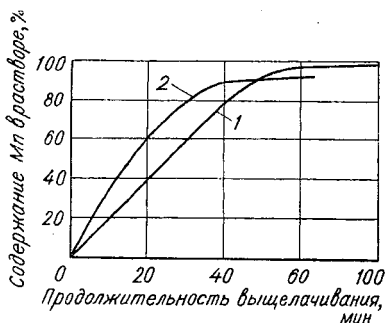


Рис. 41. Выщелачивание марганцевых шламов сернистым газом:
1 — проба № 3, концентрация SO₂ 5%;
2 — проба № 1, концентрация SO₂ 5,2%.

вания не должна превышать 40—50%, что обеспечивает допустимое содержание фосфора в концентрате. Отсюда сделаны рекомендации о необходимости двухстадийного выщелачивания.

Осаждение марганца из раствора производили известью в виде кашицы. Установлена количественная зависимость

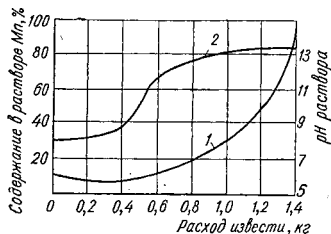


Рис. 42. Осаждение марганца известковой кашицей.

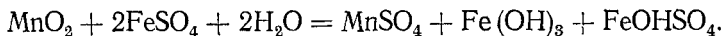
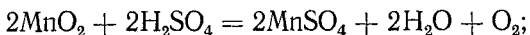
степени осаждения марганца и изменение величины pH среды от удельного расхода извести (кривая 1, рис. 42). Количество осажденного марганца характеризуется кривой 2. Проведенные исследования позволили сделать вывод, что дитионатным методом из отвальных шламов можно получить концентрат с содержанием марганца 52,3—61,1%.

Авторы не приводят химического состава полученного концентрата и, особенно, содержания фосфора и серы. В более ранней работе В. С. Кар [140] отмечал, что при извлечении марганца из руд (18—20% Mn) серноватистокислым кальцием с использованием смеси двуокиси серы и воздуха можно получить концентрат, содержащий после прокаливания более 60% Mn при извлечении его 90—100%.

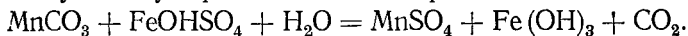
Железисто-сульфатный процесс

Сущность этого процесса состоит в обработке водной суспензии низкосортных руд и шламов раствором серной кислоты с железистым сульфатом. Процесс взаимодействия марганцевых минералов с реагентами описывается

реакциями:

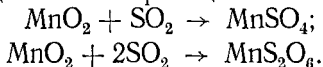


Важной особенностью этого процесса является возможность выщелачивания не только кислородной формы марганца (MnO_2), но и карбонатной (MnCO_3), которая взаимодействует с сульфатом железа по реакции



Таким образом, расход сернистого газа определяется количеством пиролюзитовой формы марганца, а сульфата железа — карбонатной. Для практических целей извлечения марганца из низкосортных руд было предложено использовать травильные растворы с целью удаления окалины после технологической обработки стали разбавленной серной кислотой [87]. Появление этого процесса обязано скорее стремлению к рациональному использованию травильных растворов, которые образуются в огромных количествах. По данным Салли [87] в США ежегодно образуется 2700 млн. л травильных растворов, по весу свободной серной кислоты — 5%, железистого сульфата — 15%. Установлено, что этот процесс позволяет извлекать в раствор марганец из руд (14,7—26,9% Mn) на 98%. В растворе после фильтрации содержатся сульфаты марганца и железа, которые могут быть осаждены одним из известных методов.

Значительные усовершенствования этого метода внесены Н. М. Гедзем [25]. Суспензия марганцевых шламов обрабатывается сернистым газом и сульфатом железа (травильными растворами — отходами прокатных цехов). При этом двуокись марганца взаимодействует с сернистым газом, образуя сульфат и дитионат марганца:



Остальные реакции, имеющие место, приведены выше. Отличием усовершенствованного Н. М. Гедзем железисто-кислотного процесса является перевод марганца в раствор

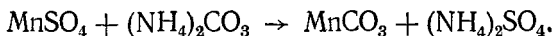
Таблица 43

Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов обогащения марганцевых шламов железисто-кислотным методом, %

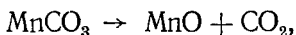
Компонент	Исходный марганцевый шлам	Концентрат		Хвосты химического обогащения	Удобрения, кристаллы
		карбонатный	обожженный		
Mn _{общ}	13,8	43,7	72,1	1,5	0,1
MnO ₂	17,9	0,52	20,5	1,4	—
MnO	3,2	56,0	76,3	0,62	—
CaO	2,89	0,4	0,6	1,1	—
MgO	1,56	0,4	0,13	1,02	—
BaO	0,01	0,066	0,118	1,06	—
Al ₂ O ₃	3,75	—	—	4,65	—
Fe ₂ O ₃	3,6	0,26	0,13	5,0	0,2
Na ₂ O	0,44	0,36	0,54	1,55	—
CO ₂	1,8	33,0	0,2	0,37	—
S _{общ}	0,03	0,464	0,5	0,278	—
P ₂ O ₅	0,33	Следы	Следы	0,329	—
SiO ₂	60	—	—	81,4	—
S ₂ O ₈	—	—	—	—	5,9
п.п.п	5,23	41,22	0,44	2,0	—
NH ₃ _{связан}	—	—	—	—	24,7
SO ₄	—	—	—	—	63,9
TiO ₂	—	—	—	—	Следы
N _{свободн}	—	—	—	—	20,3

без растворения фосфора, что исключает одну из трудных операций очистки раствора от фосфора. Фильтрация выщелоченной суспензии осуществляется с применением 0,5% -ного раствора полиакриламида, как коагулятора, и древесных опилок или стекловаты. Промытый кек дешламируется и опилки возвращаются в процесс.

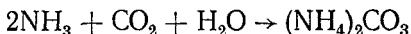
Осаждение марганца из фильтрата производится карбонатом аммония:



Таким образом, наряду с карбонатом марганца получается минеральное удобрение (сульфат аммония). Карбонат марганца может быть переработан на металлический марганец электролизом или же после обжига при температуре 1000°C применен для выплавки марганцевых ферросплавов. Углекислый газ, получающийся в результате обжига карбоната марганца



используется для получения карбоната аммония



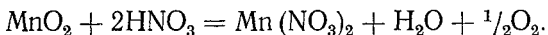
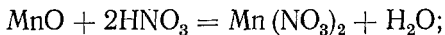
и вводится в процесс на стадии осаждения марганца.

Экспериментальная проверка этого метода проводилась на шламах Никопольского месторождения. Результаты исследований приведены в табл. 43. Извлечение марганца составило 90%, продолжительность выщелачивания — 20—27 мин, процесс получения концентрата — 1,5 ч. Расход реагентов при проведении опытов на установке производительностью 100 кг/ч в пересчете на 1 т обожженного концентрата (72,1% Mn) составил:

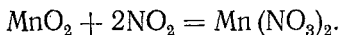
М а т е р и а л ы	Р а с х о д, кг
Марганцевый шлам (13,7% Mn)	5870
Колчедан (45%)	1440
Аммиак жидкий синтетический II сорта	420
Полиакриламид	3,7
Травильные растворы (22,4% FeSO ₄)	286,0
Древесные опилки	58
Вода	5000
Сульфат аммония (20,3%)	1700

Азотнокислотные процессы

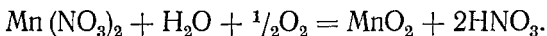
В химических процессах азотная кислота используется как реагент для почти полного перевода марганца в раствор. Процесс может быть представлен следующими реакциями:



В случае выщелачивания руды двуокисью азота процесс описывается реакцией



Окислы марганца Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с азотной кислотой взаимодействуют слабо. Поэтому извлечь марганец из руд, где он находится в виде браунита или гаусманита, трудно. Такие руды подвергаются восстановительному обжигу. Выщелачивание подготовленной обжигом руды производится разбавленной азотной кислотой. При этом железо, содержащееся в виде магнетита, а также SiO_2 и Al_2O_3 в заметных количествах не растворяются. Вместе с тем CaO и BaO переходят в раствор. Очищение раствора нитрата марганца ведут добавкой H_2SO_4 , вследствие чего в осадке получают нерастворимые сульфаты кальция и бария. При обработке карбонатных руд рекомендуется выделять нитрат кальция и использовать его как удобрение. Маточный раствор нитрата марганца фильтруют, концентрируют выпариванием (если необходимо) и разлагают при температуре $150\text{--}200^\circ\text{C}$ по реакции



Азотная кислота (пары ее) регенерируется и вновь поступает в процесс на стадию выщелачивания. Двуокись марганца, после промывки для удаления растворимых в воде приме-

сей, может быть использована для металлургических целей или при изготовлении химических элементов (батарей).

Приведенная последовательность технологических операций и перечень применяемых реагентов и приемов для осаждения марганца из растворов, естественно, являются не единственными. Так, А. Л. Цефт и Т. В. Кашеева [115] показали, что из растворов нитрита марганца (как и хлорида марганца) при обработке их гидроокисью аммония выпадает окись марганца (Mn_2O_3) при любой дозировке осадителя. При действии этих же реагентов на раствор сульфата марганца выпадает основная соль и только при полуторакратном расходе осадителя (по отношению к теоретическому количеству) выпадает гидроокись марганца. При осаждении марганца бикарбонатом аммония во всех случаях образуется карбонат марганца.

Из числа отечественных коллективов, проводящих большие по масштабам и значению работы по азотнокислотному выщелачиванию марганцевых руд Чиатурского и других месторождений, следует указать на Грузинский институт прикладной химии АН ГрССР. Из зарубежных разработок химического обогащения марганцевых руд эффективным

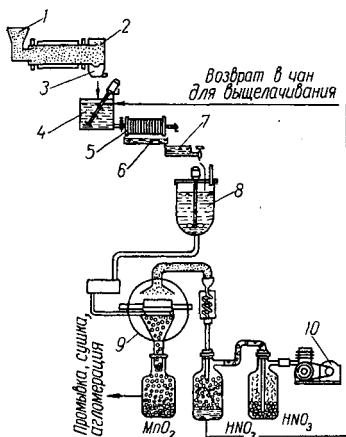


Рис. 43. Схематическая диаграмма Носсеновского азотно-кислотного цикла (по Носсену):

- 1 — руда; 2 — восстановительная печь; 3 — восстановительная руда; 4 — чан для выщелачивания; 5 — осадок (магнитное отделение железа); 6 — фильтрпресс; 7 — раствор нитрида марганца; 8 — обогащение испарением; 9 — установка для разложения; 10 — вакуум-насос.

оказался так называемый круговой процесс Носсена [87], принципиальная технологическая схема которого представлена на рис. 43.

Опыты по выщелачиванию бедной предварительно восстановленной руды состава: 10—13% Mn, 25—40% Fe, 15—35% SiO₂ показали, что этим методом можно получать концентрат, содержащий до 60% Mn. Развернутый химический состав этого концентрата по данным Салли следующий: 88% MnO₂, 5,32% MnO, 1,67% CaO, 0,31% MgO, 0,04% Fe₂O₃, 0,04% N₂ (в виде NO₃), 3,44% H₂O.

Процесс Носсена экономически выгоден. Одна из американских фирм, как сообщено [87], заключила контракт на строительство опытной установки производительностью 2 т металлургического концентрата в день. Высокая эффективность азотнокислотного метода извлечения марганца из бедных руд (до 20% Mn) отмечается Кар [140]. Опыты по получению марганцевого концентрата из частично восстановленных руд Уркута [11] путем выщелачивания их смесью нитридных паров и воздуха показали, что этим методом можно получать концентраты, содержащие до 50% Mn при извлечении его 60—70%. Отмечается, что концентрат свободен от железа и фосфора. Этот вариант азотнокислотного метода авторы разработали, исходя из условий возможности применения побочных газов завода, производящего минеральные удобрения.

Виденев и другие [20] применили азотную кислоту для обогащения бедных карбонатных руд месторождения Варна следующего химического состава: 18,4% Mn, 7,87% CaO, 2,72% MgO, 8,3% P₂O₃ (Al₂O₃ + Fe₂O₃), 32,4% SiO₂, 0,1% P₂O₅. Измельченная до 0—6 мм руда заливалась 45%-ной HNO₃ и выщелачивалась в реакторе в течение 1—2 ч. Осаждение перешедших в раствор железа, алюминия и фосфора производилось добавлением в раствор NH₃ для снижения величины рН до 4. Затем пульпа поступает

последовательно на три фильтра и промывается NH_3 с продувкой воздухом для осаждения MnOОН .

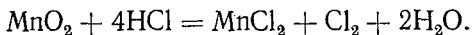
Полученный раствор содержит марганца 12—14 г/л. Осаждение марганца производится в несколько стадий. На первой стадии пульпа поступает в центрифуги, где получается первый марганцевый концентрат. Затем раствор направляют в автоклавы, где при температуре 180°C и давлении 4 *ата* осаждается второй марганцевый концентрат. На этой стадии выделяется NH_3 , который возвращается в процесс. Раствор после осаждения марганца содержит нитраты кальция и магния, и его направляют на получение удобрений. Описанный процесс применительно к указанным выше рудам позволяет получить концентрат с содержанием 55—70% Mn и менее 0,03% P .

Известны процессы получения азотнокислого марганца и активной двуокиси марганца с использованием азотной кислоты. В исследованиях С. А. Зарецкого [38] этот процесс рекомендуется осуществлять в электролизерах электролизом азотной кислоты с одновременной подачей в катодное пространство тонкоизмельченного пиролюзита. Восстановившиеся из азотной кислоты окислы азота взаимодействуют с пиролюзитом по описанным выше реакциям с образованием в катодном пространстве азотнокислого марганца. Последний на аноде должен затем окислиться до двуокиси марганца, а азотная кислота в этом процессе регенерируется. Тщательное исследование анодного процесса при электролизе растворов азотнокислого марганца позже было выполнено Т. А. Березовской [11].

Солянокислотные процессы

Солянокислотный метод извлечения марганца из руд в основном исследовался применительно к получению раствора хлорида марганца, используемого при получении мар-

ганца электролизом растворов. Известно, что электролиз хлористого марганца имеет ряд преимуществ по сравнению с электролизом сернокислого марганца. В основе процесса лежит реакция взаимодействия пиролюзита с соляной кислотой:



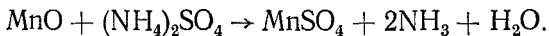
Солянокислотный метод известен давно, так как еще в 1774 г. Шееле по этой реакции открыл хлор. Ценность реакции состоит в том, что побочный продукт хлор может быть получен из соляной кислоты без приложения энергии извне.

В одном из ранних способов получения хлора (способ Вельдона) марганец не выделялся как концентрат, а регенерировался от продувки воздухом и возвращался в технологическую схему.

Аммонийные процессы

Эта группа химических методов извлечения марганца из руд получила такое название из-за применения в качестве реагента соединений, содержащих аммоний. Как известно, в аммонии могут растворяться MnO и Fe_2O_3 , тогда как MnO_2 и Fe_3O_4 с аммонийсодержащими растворами практически не взаимодействуют. Аммонийные методы различают как по применению различных аммонийных реагентов, так и по строению технологических схем.

Процесс Бредлея — Фитца [87] основан на растворимости закиси марганца сульфатом аммония по реакции



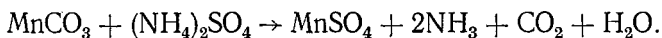
Поскольку в рудах марганец представлен высшими кислородными соединениями, одной из первых стадий этого

процесса предусматривается восстановительный обжиг руды при температуре 400°C в атмосфере светильного газа. Температуру и состав газовой фазы при обжиге выбирают такими, чтобы обеспечить восстановление пиролюзита до закиси марганца, а двухвалентное железо, наоборот, окислить до магнетита, т. е. окисла, не взаимодействующего с сульфатом аммония.

Выщелачивание обожженной руды ведут в две стадии. В главном автоклаве огарки обрабатываются раствором, содержащим 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 4% MnSO_4 , в течение 30 мин при температуре 80°C . Этот раствор поступает из второго автоклава, в котором он позже довыщелачивается. Пары аммония, образующиеся по указанной выше реакции, поступают в аммонийную башню, в которой осаждается марганец из сульфатного раствора.

В процессе выщелачивания руды в главном автоклаве содержание сульфата марганца повышается до 6%, а сульфата аммония снижается при этом до 7%. Пульпу фильтруют и раствор направляют в аммонийную башню. Фильтрат и идущие навстречу пары аммония и воздух взаимодействуют, в результате чего образуется гидроокись марганца, осаждающаяся в виде $\text{Mn} \cdot \text{OH}$. Осадок из главного автоклава поступает во второй автоклав, куда подают раствор из аммонийной башни, обогащенный свежим сульфатом аммония.

Отличительной особенностью процесса Швита [87] является обжиг карбонатной марганцевой руды с сульфатом аммония при температуре 430°C . Химические реакции, происходящие при обжиге, в общем виде могут быть представлены уравнением



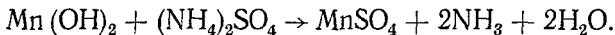
Температура диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ равна 450°C , а сульфата марганца — $670\text{—}790^{\circ}\text{C}$.

Газообразные продукты обжига направляют в башни, где они поглощаются водой с образованием раствора карбоната аммония. Спек выщелачивают водой, а затем пульпу фильтруют. Марганец из фильтрата осаждают в виде карбоната марганца раствором карбоната аммония. Отфильтрованный $MnCO_3$ спекают, а сульфат аммония возвращают в технологическую схему на стадию спекания.

Н. Т. Гофман и К. Г. Махарадзе исследовали возможность извлечения марганца из мазульской руды, спекая ее с сульфатом аммония с последующим выщелачиванием спека водой [28, 29]. В опытах с отношением $Mn/SO_4^{2-} = 1/2; 1/2,6; 1/1,5$ извлечение марганца в раствор составило 58,4—60% от исходного. При этом в раствор перешло около 7% железа.

Л. Н. Троицкая и А. Л. Цефт, изучая выщелачивание карбоната марганца и манганокальцитов Икат-Гаргинского месторождения различными аммонийными соединениями, нашли, что наиболее эффективным реагентом является сульфат аммония [102].

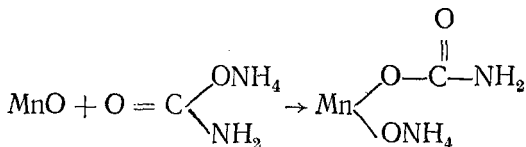
М. Д. Джингарадзе проведены опыты по выщелачиванию обожженной в водороде при температуре $500^\circ C$ карбонатной руды раствором $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4OH состава $(NH_4)_2SO_4$ около 140 г/л и общего аммиака — 220 г/л [34]. Основная реакция:



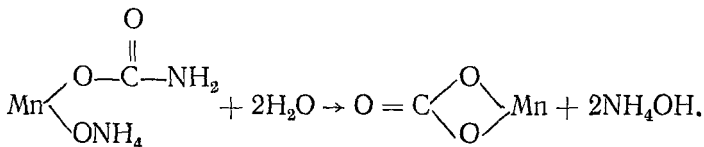
Руда содержала 24,78% MnO , 15,52% Fe_2O_3 и 0,38% P_2O_5 . Установлено, что за 40 мин извлечение марганца достигает 98%. Марганец в растворе содержится в марганец-аммониевом комплексе и характеризуется высокой стойкостью. Величина pH этого раствора достаточно высокая — 11,3—11,5. Марганец из такого раствора осаждается углекислым газом. Промытый и высушенный осадок имел сос-

тав: 42,74% Mn, 0,05% SiO₂, 0,8% Fe₂O₃, 0,25% Al₂O₃, 2,1% CaO, 0,32% MgO, фосфора в осадке не обнаружено.

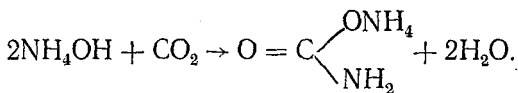
Химическая сторона процесса Дина [87] основана на способности раствора карбоната аммония растворять кислородные соединения марганца в виде карбоната (или карбоната) марганца. Процесс выщелачивания происходит по реакции



Осаждение марганца из раствора происходит по реакции



Регенерация карбоната аммония происходит при пропускании CO₂ через раствор:

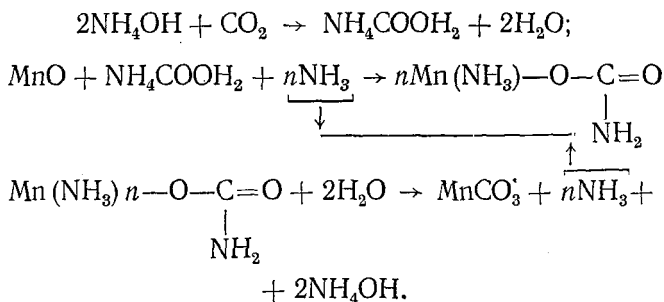


Автор этого процесса указывает на высокую эффективность введения катализатора (растворимого сульфида гидросиломина). Выщелачивание руды с 5% железа в присутствии этого катализатора при содержании 1,2 г сульфида аммония в 1 л раствора обеспечивает максимальное извлечение марганца в раствор (83—93%) за 10 мин, тогда как без катализатора извлечение марганца 48,7% достигается только за 45 мин. Отмечается высокая чистота полу-

ченного этим методом марганцевого концентрата: содержание железа и серы составляет не более 0,01—0,02%. Содержание фосфора в концентрате очень низкое, даже если исходная руда имеет высокое его содержание.

Определенный интерес представляет получение марганцевых концентратов из руд карбонатным процессом [34]. Карбонат аммония описывается формулой NH_4COOH_2 и имеет кристаллическое строение (порошок белого цвета). Образуется карбонат аммония при пропускании углекислого газа через водный раствор аммиака. Карбонат аммония образуется в начале этого процесса, а затем он переходит в карбонат аммония.

По данным М. Д. Джингарадзе получение MnCO_3 карбонатным процессом можно осуществить в замкнутом цикле по следующей реакционной схеме:



Опыты по получению карбоната марганца этим методом были проведены в лабораторных условиях с использованием небольших навесок марганцевой руды. Поэтому технико-экономическую оценку карбонатного, как и ряда других вышеописанных методов, произвести в настоящий момент не представляется возможным. Можно лишь отметить, что в случае обработки технологических параметров

аммонийных процессов и дешевизны получаемых марганцевых концентратов эти методы несомненно могут оказаться пригодными для внедрения их в промышленность.

Глава VIII

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

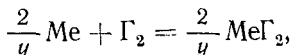
Разделение марганца и фосфора методом хлорирования

Химия хлоридов в настоящее время широко используется для решения ряда металлургических задач. Одним из примеров является современный способ получения титана.

Процессы разделения металлов и их окислов, имеющих в своей основе химию хлоридов, основываются на различном химическом сродстве того или иного элемента к галоиду, в частности, к хлору, и упругости пара хлоридов при различных температурах. Упругость пара определяется природой химической связи в хлоридах. Хлориды с преобладанием ионной связи (NiCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 , MgCl_2) имеют очень низкую упругость пара при сравнительно высоких температурах — $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Напротив, хлориды с ковалентными связями (SiCl_4 , PCl_3 , TiCl_4 , AlCl_3) имеют упругость пара, равную 1 атм уже при температуре $50\text{--}300^\circ\text{C}$. Некоторые из них (ZrCl_4) испаряются, не переходя в жидкое состояние, т. е. сублимируют.

Ниже приведены температуры кипения некоторых хлоридов ($^\circ\text{C}$): SiCl_4 — 56,8; PCl_3 — 74,3; PbCl_3 — 105,1; VCl_3 — 127,2; PCl_5 — 162; AlCl_3 — 180,2; FeCl_3 — 319; NiCl_2 — 987; FeCl_2 — 1026; MnCl_2 — 1190; MgCl_2 — 1418

Реакция образования низшего коллоидного соединения из металла описывается уравнением

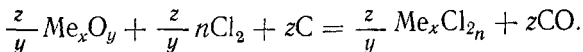


где y — валентность металла; Γ_2 — газообразный двуатомный галогид.

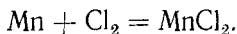
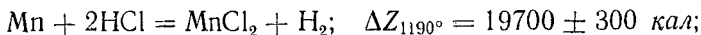
В случае хлорирования окислов металлов реакция может быть записана:



Обычно эти реакции проводят в присутствии углеродистого восстановителя:



Марганец образует хлорид MnCl_2 . О его прочности можно судить по значению изменения свободной энергии:



Хлориды выщелачиваются водой и механически отделяются от нерастворимых соединений. Водный раствор чистого хлорида марганца выпаривается, а затем ведется электролиз хлорида марганца. Принцип избирательного взаимодействия различных окислов с хлором и различная упругость паров образования хлоридов являются основой ряда отечественных и зарубежных патентов на предмет разделения марганца руд с целью получения чистого по фосфору марганцевого концентрата.

Получение концентратов марганца из низкосортных руд и шлаков предусматривается по следующей схеме [77]. Марганецсодержащие руды или шлаки обрабатываются восстановительным газом. При этом окислы железа восстанавли-

ливаются до металла, а марганец — до закиси марганца. Полученный полупродукт обрабатывается смесью HCl , в результате чего железо и закись марганца переходят в соответствующие хлориды. Процесс ведется при температурах, обеспечивающих существование хлоридов в парообразном состоянии, что позволяет путем фракционной перегонки получать конденсаты соответствующих хлоридов.

По патенту США [78] материал, содержащий марганец в виде металла, окисла (или оба) вместе с пустой породой, обрабатывается газообразным хлорирующим реагентом, содержащим свободный хлор, при температурах $315\text{--}650^\circ\text{C}$ с образованием хлоридов марганца. Известно также ряд других исследований в этом направлении отечественных и зарубежных авторов.

Так, в работе [76] приводятся результаты хлорирующего обжига бедной карбонатной руды. Сущность метода заключается в хлорировании карбонатной марганцевой руды при температуре $400\text{--}450^\circ\text{C}$ в сухом виде с добавкой $2\text{--}3\%$ твердого углерода с последующим выщелачиванием хлоридов. Пульпу фильтруют и выпаривают до получения хлористого марганца или же, добавляя окись кальция, доводят величину pH раствора до $8\text{--}8,5$, осаждают марганец в виде $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Исходя из теоретических положений, можно полагать, что в процессах хлорирующего обжига марганцевых руд наряду с марганцем в паровую фазу переходят и другие элементы в виде хлоридов, в том числе и фосфор. Поскольку упругость пара хлорида фосфора PCl_3 составляет 1 атм уже при температуре $74,3^\circ\text{C}$, можно полагать, что разделение хлоридов марганца, температура кипения которого составляет 1190°C , не представляет затруднений.

Несмотря на кажущуюся простоту, процесс хлорирующего обжига сложен как с точки зрения протекающих физико-химических процессов, так и аппаратурного оформле-

ния и условий работы. Учитывая, что в настоящее время разработаны более эффективные и менее сложные в технологическом оформлении методы, следует полагать, что рассмотренные выше патенты и предложения по хлорирующему обжигу марганцевых руд вряд ли найдут в ближайшее время промышленное применение.

Бактериологические методы обогащения марганцевых руд

Использование бактерий для решения ряда технических проблем известно в различных отраслях промышленности. В США проводят эксперименты с биологическим электричеством, которое вырабатывают бактерии. Разрабатываются мощные биологические «батареи» с целью применить их для питания навигационных буев, освещения, подогрева помещений. В последнее время бактерии были опробованы применительно к извлечению марганца из бедных руд.

В США на экспериментальной базе в штате Невада проведены исследования по использованию микроорганизмов для экстракции марганца из руд, содержащих 3—5% Mn. Опыты проводили в лабораторных условиях в течение 2 месяцев. Изучали активность 15 видов бактерий по отношению к марганцу влажной руды, содержащей 3% Mn. Среда характеризовалась величиной *pH*, равной 5—6, температурой 21—30° С. Результаты опытов показали, что извлечение марганца из руды, содержащей 3% Mn, составляет 97,5%. Вместе с марганцем в раствор извлекалось железо. Полученный осадок содержал: 33,8% Mn, 2,5% Fe, 19,7% Ca. При экстракции из руды, содержащей 5% Mn, осадок содержал 39% Mn, 12,4% Fe, 16,2% Ca.

Более поздние исследования, проведенные Горным бюро США по применению микроорганизмов для извлечения марганца из бедных марганцевых руд, показали, что можно получить концентрат с содержанием 51,4% Mn при извлечении марганца 70—90% [87]. Было установлено, что развитие процесса во многом определяется рядом факторов. Установлено влияние света на извлечение марганца. В закрытом сосуде извлечение марганца составило 71,7%, тогда как в открытом — 91,5%. К сожалению, в работе не освещаются вопросы поведения фосфора. Как полагают авторы, бактериологический метод при всестороннем изучении может найти промышленное применение.

Известно, что в пульпу раствора H_2SO_4 и мелкоразмолотой руды вводятся бактерии, которые способствуют окислению и растворению металла. На 100 весовых частей марганцевой руды, содержащей 10,6% Mn, добавляли 6 частей порошка, 5 — серы, 100 — воды и культуры бактерии *Thiobacillus thio oxidus*. Температура среды составляла 25—33° С, содержание марганца в хвостах составляло 2,05%. Культуры получали, вводя бактерии в раствор состава: 99,3 г H_2O , 1,0 г H_2SO_4 , 0,2 г $(NH_4)_2SO_4$, 0,1 г $FeSO_4$, 0,025 г $CaCl_2$, 0,4 г KH_2PO_4 , 0,03 г $MgSO_4$.

Глава IX

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ДЕФОСФОРАЦИИ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

В марганцевых рудах содержатся такие ценные элементы, как никель, ванадий, кобальт, свинец, олово, таллий, галлий, кадмий, стронций, молибден и др. Содержание указанных и некоторых других элементов в отдельных участках месторождений марганцевых руд может дос-

тичь величин, позволяющих рассматривать эти руды как полиметаллические.

По данным Г. Н. Медведева в джездинских марганцевых рудах находится около 0,5—0,6% Рb, а также отмечено наличие рубидия, таллия и других элементов [70]. В марганцевых рудах Никопольского и Чиатурского бассейнов обнаружен ванадий, концентрация которого в отдельных участках достигает 0,05—0,1%. Определенный интерес представляют также имеющиеся в этих рудах никель, кобальт, галлий и другие элементы.

В промышленных марках углеродистого ферромарганца, выплавленного из чиатурских окисных концентратов, содержание никеля составляет 0,2—0,3% [72]. Результаты спектрального анализа проб никопольской окисной руды, выполненного научно-исследовательским горнорудным институтом (г. Кривой Рог), показали, что в исследованных пробах редкие и рассеянные элементы находились в следующих количествах: ванадий — 0,05%, кобальт — в сотых долях, никель — 0,01%, медь — 0,01%, молибден — 0,01%, олово — 0,02%.

Химическими анализами проб руды других участков было подтверждено содержание никеля 0,01—0,18%. В карбонатных никопольских рудах содержание никеля несколько ниже и не превышает 0,01%. В мазульской марганцевой руде спектральным анализом установлено сравнительно высокое содержание никеля, а также наличие кобальта, меди, галлия, ванадия, стронция и других элементов [28].

Никель и кобальт в количествах 0,075 и 0,002% соответственно обнаружены в карбонатной руде Чиатурского месторождения [34]. По данным Э. Д. Чхиквадзе, в пробах пироксидной никопольской руды содержится 0,093% Ni, 0,0015% Co, 1,1% Cd [117]. Содержание кадмия в полиметаллических рудах обычно колеблется в пределах 0,01—0,05%. В работе М. Д. Чижикова, в полиметаллических рудах мес-

торождений Алтая содержание кадмия составляет 0,04—0,05%; Кавказа — 0,01—0,02%; в медноцинковых месторождениях Урала — 0,02—0,03% [116].

В марганцевых рудах месторождений США содержится много фосфора, меди, свинца, циркония, мышьяка, кадмия и других редких элементов. Естественно, что при действующих на фабриках физических методах обогащения марганцевых руд извлечение этих элементов не представляется возможным. Поэтому вопросу извлечения из марганцевых руд ценных редких и рассеянных элементов до последнего времени не придается должного внимания.

В связи с постановкой вопросов о внедрении в промышленность химических, гидрометаллургических и других методов дефосфорации руд, где имеется возможность выделения этих элементов в раствор, паровую (газообразную) и другие фазы и повышения их концентрации за счет циркуляции реагента или селективной возгонки их, представляет значительный интерес усиление исследований в направлении разработки методов попутного извлечения встречающихся в марганцевых рудах редких и рассеянных элементов на различных стадиях переработки руд: агломерации, окомкования, химообогащения, дефосфорации, плавки — и других переделах.

Промышленное производство этих элементов в год оценивается тоннами, а в некоторых случаях и килограммами. Так, годовое производство цезия в США оценивается в 45—135 кг [149]. Стоимость 1 кг цезия составляет около 660 долларов. В США запроектировано строительство нового завода для переработки пиритных огарков с попутным извлечением 300 т в год кобальта. Цена 1 кг кобальта определена в 3,3 доллара [158]. Такие элементы, как германий, галлий, таллий получают из отходов и полупродуктов, где эти элементы концентрируются.

В химико-металлургическом институте АН КазССР про-

ведены работы по комплексной переработке некондиционной джездинской марганцевой руды состава: 19,2% Mn, 2% Fe, 44,2% SiO₂, 8,83% Al₂O₃, 2,5% CaO, 1,0% MgO, 2,78% BaO, 0,65% Pb, 0,007% Ta, 0,0015% Ce, 0,063% P, 0,02% S, 0,87% влаги, 3,74% — п.п.п. для получения стандартных марганцевых ферросплавов и улавливания с пылью таллия, свинца и рубидия. Все эти элементы относятся к редким и рассеянным.

В опытах преследовалась цель отгонки соединений таллия, рубидия и свинца путем обжига руды в восстановительной и окислительной средах в интервале температур 350—1200° С в течение 10—120 мин. Установлено, что уже при температуре 350—550° С таллий возгоняется на 15—20%, достигая максимальной величины при 1150° С [142].

Укрупненные опытные плавки силикомарганца из джездинской руды в электропечи мощностью 80 кВа, оборудованной системой улавливания, показали возможность концентрации этих элементов в пыли отходящих газов. Химический состав пыли был следующим: 8—9% Pb, 0,14—0,22% Ta, до 0,25% Ru, 0,06% Cs, 10,0% Mn, 35—40% (Na₂O + K₂O). В летучей пыли свинцовой шахтной плавки казахстанских заводов содержание таллия составляет 0,14—0,19% [170].

Авторы пришли к выводу, что затраты труда и материальных средств на комплексное использование сырой джездинской марганцевой руды оправдываются извлечением из пыли дополнительно марганца и попутных ценных металлов. Из практики зарубежных заводов известно, что при окусковании марганцевых концентратов попутно также извлекаются ценные элементы, если последние концентрируются в определенных количествах.

В. Л. Кендрик [141] описывает опыт агломерации флотационных марганцевых концентратов состава: 39—44% Mn, 7,5—12,0% SiO₂, 1—4% P во вращающихся печах диаметром 3 м и длиной 15 м. В печь загружается кек, который полу-

чается при фильтрации концентратов, 3% нефтяного кокса и 0,3—1,0% кальцинированной соды. Печь отапливается жидким топливом, расход которого составляет 8 л на 1 т сухой шихты. Шихта нагревается до 980—1170° С в зависимости от содержания восстановителя. При 900° С кокс становится активным восстановителем. Восстановленный при температуре 900° С свинец переходит в газообразное состояние. Продукты горения и пыль направляются в специальный скруббер, где свинец улавливается. В уловленной пыли содержится 30—45% Pb и 15—20% Mn.

Извлечение редких металлов может быть организовано и в случае электрометаллургической дефосфорации марганцевых руд. Как известно, продуктами плавки являются бесфосфористый марганцевый шлак и высокофосфористый углеродистый ферромарганец. Выход такого сплава составляет около 100 кг на 1,2 т исходных концентратов (на 1 т шлака). Поэтому все ценные элементы, содержащиеся в рудах, которые восстанавливаются углеродом легче, чем марганец (например, никель, кобальт), концентрируются в попутном ферромарганце. По данным анализов попутного ферромарганца, выполненных в институте ИОНХ АН УССР, было установлено наличие элементов в количестве: 0,72% Ni, 0,11% Co, 0,139% Cu, 0,003% Ge.

По данным московского завода «Серп и молот» в отдельных слитках такого сплава, получающегося при дефосфорации марганцевых окисных концентратов сорта А Никопольского месторождения, концентрация никеля достигала 2,1%. В настоящее время предложено несколько технологических схем извлечения марганца из этого сплава с попутным получением указанных элементов.

В стадии разработки находится технологическая схема переработки попутного высокофосфористого ферромарганца электролизом с целью получения весьма чистого по фосфору металлического марганца. Образующийся в процессе элект-

ролиза анодный шлак выгружается из ванн, отмывается от электролиза и направляется на извлечение никеля, кобальта и фосфора [37]. Извлечение ванадия из никопольских окисных марганцевых руд может быть организовано в процессе дефосфорации их гидрометаллургическим методом ДМетИ.

Таким образом, результаты исследовательских работ, имеющих поисковый характер, подтверждают возможность попутного извлечения из марганцевых руд некоторых месторождений ряда ценных редких и рассеянных элементов, что должно учитываться при разработке химических, гидрометаллургических и других методов дефосфорации и обогащения руд, а также при агломерации и плавке марганцевых концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А в е р б у х Б. Л. и др. Исследование равновесных условий при восстановлении феррита марганца водородом. «Журнал физической химии». Вып. 11. Том XXXVI, 1962.
2. А г л а д з е Р. И. О комплексном ионе в растворах, содержащих марганцевые и аммонийные соли. «Журнал общей химии». Вып. 13. 1940, № 10.
3. А н д р ю щ е н к о П. Ф. Распределение фосфора в марганцевых рудах Полуночного месторождения. «Горный журнал». 1946, № 3.
4. А н д р ю щ е н к о П. Ф. О фации марганитовых руд в Полуночном месторождении. «Известия АН СССР», серия геологическая. 1950, № 2.
5. А н и с о н я н А. А., Ш а б л о И. Р. Восстановление фосфоритов с помощью природного газа. «Журнал прикладной химии». Вып. 3. Том XXXVII, 1964.
6. Б а б а к о в А. А. Замена никеля марганцем и азотом в нержавеющей сталях. «Металловедение и термическая обработка металлов». 1961, № 11.
7. Б а б а к о в А. А. Недефицитные нержавеющие стали. «Химическая промышленность». 1959, № 4.
8. Б е л и к о в Ю. В., Н е ф е д о в Ю. А. Использование никопольских бедных окисных концентратов II и III сортов для выплавки силикомарганца. — В сб. «Электрометаллургия стали и ферросплавов». Вып. 1. Днепропетровск, «Проминь», 1963.
9. Б е л я е в А. И. Metallургия легких металлов. М., Metallургияиздат, 1962.
10. Б е р г Л. Г., Б у з о в К. А. О твердых растворах карбонатов железа и марганца, железа и магния. «Журнал неорганической химии». 1962, № 9.

11. Березовская Т. А. Катодный процесс при электролизе растворов азотнокислого марганца.— В сб. «Электрохимия марганца». Вып. 11. Тбилиси, изд-во АН ГрССР, 1963.
12. Бетехтин А. Г. Промышленные марганцевые руды СССР. М., изд-во АН СССР, 1946.
13. Бродов А. А., Зусман Л. Л. Баланс марганца в СССР. «Сталь». 1965, № 2.
14. Брагин В. Т. Марганец и его роль в черной металлургии.— В сб. «Использование бедных марганцевых руд Северного Урала». Вып. 7. Труды Института металлургии, изд-во АН СССР, Уральский филиал, Свердловск, 1961.
15. Бурyleв Б. А. К термодинамике растворов фосфора в жидком железе в присутствии Mn, Si, C и S. «Известия вузов. Черная металлургия». 1963, № 7.
16. Бучукури Я. Г. Химическое обогащение марганцевых шламов. Труды Грузинского политехнического института. Тбилиси, изд-во АН ГрССР, 1956, № 5 (46).
17. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., Издательство иностранной литературы, 1962.
18. Варенцов И. М., Формозова Л. Н. Осадочные руды железа и марганца. Труды геологического института. Вып. 70. М., изд-во АН СССР, 1962.
19. Варенцов И. М. К геохимии олигонита Южно-Украинского марганцеворудного бассейна. Геохимия осадочных месторождений марганца. Труды геологического института. Вып. 70. М., Изд-во АН СССР, 1962.
20. Виденов и др. Азотнокислое обогащение бедных карбонатных руд и комплексное использование их примесей. «Тяжка промышленности». 1959, № 8 (болгар.).
21. Войнов С. Г., Шалимов А. Г. Шарикоподшипниковая сталь. М., Металлургиздат, 1962.
22. Гасик М. И. и др. К вопросу о природе фосфора в марганцевых рудах.— В сб. «Металлургия и коксохимия». Вып. 3. Киев, «Техніка», 1966.
23. Гасик М. И., Кучер А. Г. Дефосфорация марганцевых концентратов гидromеталлургическим методом ДМетИ.— В сб. «Металлургия и коксохимия». Вып. 3. Киев, «Техніка», 1966.
24. Гасик М. И. Гидromеталлургический метод дефосфорации марганцевой руды. Труды Всесоюзного совещания ферросплавщиков. М., Металлургиздат, 1963.
25. Гедзь Н. М. Разработка и исследование химического процес-

- са извлечения марганца из шламов.— В сб. «Металлургия и коксохимия». Вып. 3. Киев, «Техніка», 1965.
26. Г е л ь д П. В., Е с и н О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск, Metallurgizdat, 1957.
 27. Г л а и р Ф., О с б о р х Е. Тройная система $MnO-FeO-SiO_2$. Журнал американского общества керамики. 1960, № 3 (англ.).
 28. Г о ф м а н Н. Т., М а х а р а д з е К. Г. Сульфатизирующий обжиг мазульской карбонатной руды.— В сб. «Электрохимия марганца». Том 11. Тбилиси, изд-во АН ГрССР, 1963.
 29. Г о ф м а н Н. Т. Электролитический марганец из мазульской руды.— В сб. «Электрохимия марганца». Том. 11. Тбилиси, изд-во АН ГрССР, 1963.
 30. Г р е б н е в С. К. и др. Удаление мышьяка при агломерации керченских руд. «Доменное производство». Приложение к журналу «Сталь», 1959.
 31. Г р я з н о в В. И., Л е в и н а А. В. О марганцевых рудах Никопольского месторождения. «Известия АН СССР». 1956, 2.
 32. Г р я з н о в В. И., Ф о с ф о р в марганцевых рудах Никопольского бассейна и проблема получения малофосфористых руд.— В сб. «Никопольский марганцеворудный бассейн». М., изд-во «Недра», 1964.
 33. Д е м ч е н к о Р. С. и др. Исследование кинетики термохимического разложения карбоната натрия. Труды Института металлургии и обогащения АН КазССР. Вып. 11, Алма-Ата, «Наука», 1964.
 34. Д ж и н г а р а д з е М. Д. Извлечение марганца из руд карбонатом и сульфатом аммония и концентрированным раствором аммиака.— В сб. «Электрохимия марганца». Том 11. Тбилиси, изд-во АН ГрССР, 1963.
 35. Д о л о т о в а И. А., Т и м о ф е е в а М. Л. Разработка технологической схемы обогащения карбонатных руд Покровского участка Никопольского месторождения.— В сб. «Обогащение марганцевых руд». М., «Недра», 1965.
 36. Е л ю т и н В. П. и др. Производство ферросплавов. М., Metallurgizdat, 1957.
 37. З а р е ц к и й С. А. и др. Электрохимическая переработка отходов, получаемых в производстве ферросплавов. Труды Всесоюзного совещания ферросплавщиков. Том XXXII. М., Metallurgizdat, 1963.
 38. З а р е ц к и й С. А. Новый способ получения электролитического марганца. Доклады АН СССР. Том LVI. М., изд-во АН СССР, 1947.
 39. З а г ю Т. М. О фосфорном минерале в карбонатных рудах Чиа-

- турского марганцевого месторождения.— В сб. «Марганец». Тбилиси, изд-во Государственного комитета Совета Министров ГрССР по координации научно-исследовательских работ, 1966, № 1 (8).
40. Зеленов К. К. Железо и марганец в эксгальциях подводного вулкана Вану-Буху (Индонезия). Доклады АН СССР. Том 155, М., изд-во АН СССР, 1964.
 41. Зельдин В. С. и др. Опыт промышленного применения нефлюсованного марганцевого агломерата по выплавке 82%-ного силикомарганца. «Сталь», 1963, № 8.
 42. Зельдин В. С., Власенко В. Е. Пирометаллургическая дефосфорация марганцевых руд. «Сталь», 1962, № 10.
 43. Извлечение марганца из руд Догерти. Патент США № 2890103 от 9.06.59.
 44. Извлечение марганца из руд Догерти. Патент США № 2890104 от 9.06.59.
 45. Каменский Ю. А. Применение марганцевой руды при скрап-процессе на маломарганцовистых чугунах. «Металлург», 1960, № 1.
 46. Кармазин В. И. О связи фосфора с минералами марганца в марганцевых рудах. «Известия АН СССР», серия геологическая, 1950, № 4.
 47. Като, Мукияма. Способ обработки низкосортной марганцевой руды. Патент Японии № 1052 от 13.03.53.
 48. Кармазин В. И. Схема обогащения марганцевых концентратов III и IV сортов. Труды НТО ЧМ. Том XXII. М., Metallurgizdat, 1959.
 49. Качан И. И. Обогащение марганцевых руд. Труды института «Механобр». Вып. 132. Л., 1963.
 50. Кашеев Г. Н. и др. Извлечение марганца из руды Икат-Гаргинского месторождения раствором серной кислоты. Труды Восточно-Сибирского филиала Сибирского отделения АН СССР. Вып. 25. Свердловск, изд-во АН СССР, 1960.
 51. Кармазин В. И. Современные методы магнитного обогащения руд черных металлов. М., Госгортехиздат., 1962.
 52. Кекелидзе М. А. и др. Результаты опытов по окатыванию флотационных концентратов чиатурской марганцевой руды IV сорта. Труды научно-технического общества черной металлургии. Том XXXII. М., Metallurgizdat, 1963.
 53. Кекелидзе М. А., Гогиберидзе Ю. М. Применение высокофосфористого силикомарганца для раскисления трубных сталей. Труды научно-технического общества черной металлургии. Том XXXII. М., Metallurgizdat, 1963.

54. Кекелидзе М. А., Одилавадзе Г. Н. К металлургической характеристике марганцевых окатышей.— В сб. «Марганец», Тбилиси, изд-во Государственного комитета по координации научно-исследовательских работ Совета Министров ГрССР, 1965, № 2 (6).
55. Кекелидзе М. А., Перова В. В. Агломерация шламов Чиатурского месторождения. «Известия АН СССР». 1956, № 3.
56. Китлер И. Н., Лайнер Ю. А. Нефелины — комплексное сырье алюминиевой промышленности. М., Metallurgizdat, 1962.
57. Камалов Р. Г. и др. Ферросплавная промышленность капиталистических стран. Черметинформация. М., «Металлургия», 1968.
58. Конторович Г. И. Распределение фосфора при обогащении марганцевых руд. «Обогащение руд». 1962, 1 (37).
59. Конторович Г. И. О получении малофосфористых марганцевых концентратов из низкосортных продуктов. «Горный журнал». 1965, № 2.
60. Корякова О. Ф. Агломерация марганцевых руд и концентратов Никопольского месторождения. Труды Всесоюзного совещания ферросплавщиков. М., Metallurgizdat, 1963.
61. Котельников И. В. и др. Некоторые вопросы выплавки ферромарганца. «Доменное производство». Приложение к журналу «Сталь». М., Metallurgizdat, 1959.
62. Курнушко О. В. и др. Технологические особенности производства низкофосфористого углеродистого ферромарганца в электропечи.— В сб. «Легирующие сплавы». Вып. 57. М., «Металлургия», 1967.
63. Крамаров А. Д. Производство стали в электропечах. М., «Металлургия», 1966.
64. Лайнер А. И. Производство глинозема. М., Metallurgizdat, 1961.
65. Левин С. Л. Сталеплавильное производство. Киев, Гостехиздат УССР, 1963.
66. Лившиц С. И. Роль марганца в кислородно-конвертерном процессе производства стали. «Металлургическая и горнорудная промышленность». Киев, ИТИ, 1964, 3 (27).
67. Луговцев М. В. К вопросу удаления мышьяка из керченских руд при агломерации. Доклады АН УССР. 1945, № 2.
68. Марганцовистая сталь. М., Metallurgizdat, 1959 (англ.).
69. Мазель В. А. Производство глинозема. М., Metallurgizdat, 1955.
70. Медведев Г. Н. Использование Джездинского месторождения для производства сплавов с марганцем. Труды Всесоюзного

- совещания ферросплавщиков. Том XXXII. М., Metallurgizdat, 1963.
71. Мильнер Р. С., Георгиевский И. В. О природе фосфора в рудах Никопольского месторождения. «Обогащение руд». 1964, 4(52).
 72. Муджири Я. Н., Агладзе Р. И. Анодное растворение ферромарганца с малым содержанием железа.— В сб. «Электрохимия». Тбилиси, Изд-во АН ГрССР, 1963.
 73. Мяч Т. Т., Самойлов И. Г. Изучение химического обогащения марганцевых шламов. «Горный журнал». 1963, № 10.
 74. Нахабин П. В. и др. Силикомарганец и ферромарганец из руд Полуночного месторождения. «Сталь». 1963, № 12.
 75. Николаев В. И. Авторское свидетельство СССР, № 144505 от 15.02.62 г., кл. 18в20. Бюллетень изобретений, № 3, февраль, 1962.
 76. Нозаде Г. Г. и др. Способ извлечения марганца из карбонатных руд. Авторское свидетельство СССР, № 159 286 от 29.VI.62 г., кл. 40а, 2/60, С22б. Бюллетень изобретений и товарных знаков № 24, декабрь 1963.
 77. Патент США № 2793131 от 24.05.55.
 78. Патент США № 287700 от 10.03.59.
 79. Плоткин Н. З. и др. Основные показатели процесса агломерации мелких концентратов и шламов марганцевых руд Никопольского месторождения. Сборник трудов Днепродзержинского вечернего металлургического института. Днепропетровск, «Промінь», 1955, № 1.
 80. Попов Н. Н. и др. Использование марганца в металлургической промышленности УССР. «Металлургическая и горнорудная промышленность». 1965, № 5.
 81. Приданцев М. В., Бабак А. А. Нержавеющие стали с пониженным содержанием никеля. «Сталь», 1962, № 11.
 82. Разук и др. Термическое разложение карбоната марганца. «Химия», 1958, № 2 (болгар.).
 83. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. М., Metallurgizdat, 1952.
 84. Резницкий Л. А., Хомяков К. Г. Калориметрическое определение теплоты образования ферритов. «Вестник Московского университета». Серия II. Химия. 1960, № 6.
 85. Розенцвейг Я. Д. и др. Краткий справочник ферросплавщика под редакцией М. А. Рысса. М., Metallurgizdat, 1964.
 86. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. М., Metallurgizdat, 1956.

87. Салли А. Марганец. М., Metallurgizdat, 1959 (англ.).
88. Сачков В. В. и др. Сталь X17H4AG9 (ЭИ878) — заменитель стали типа 1X18H9, 1X18H9T. «Металловедение и термическая обработка металлов». 1961, № 11.
89. Семенов Н. А. Циклонные плавильные энерготехнологические процессы. Труды научно-технического совещания, проведенного Московским энергетическим институтом. Metallurgizdat, 1963.
90. Семенов Е. И. Карбонат натрия и марганца двусосный отрицательный Ловозерского массива. «Кристаллография». Вып. 1. Том 9. 1964.
91. Семиошко В. М., Гольдберг Ю. С. Обогащение марганцевых концентратов II и III сортов флотацией. «Горный журнал». 1963, № 10.
92. Сигов А. А., Ершов В. А. Карбонатные руды Токмакского месторождения и их металлургическая характеристика. Труды научно-технического общества черной металлургии. Том VII. Днепропетровск, «Промінь», 1958.
93. Сорокин В. А., Булгаков Ф. В. Удаление мышьяка из керченских руд. «Доменное производство», приложение к журналу «Сталь». М., Metallurgizdat, 1959.
94. Статистические данные по черной металлургии США. Бюллетень ЦНИИЧМ. 1964, № 23 (499).
95. Степанов И. С. Редкие металлы и технический прогресс. М., Metallurgizdat, 1964.
96. Статистические данные по черной металлургии Франции. Бюллетень ЦНИИЧМ. 1965, № 16 (516).
97. Стендер В. В., Гамали И. В. Получение электролитического марганца. Электрометаллургия цветных металлов. Труды Ленинградского политехнического института. М., Metallurgizdat, 1964.
98. Строганов А. И., Писчиков Н. М. Применение маломарганцовистого чугуна в мартеновском производстве стали. Сборник научно-технических трудов Челябинского НИИМ. Вып. 1. Челябинск, Челябинское книжное издательство, 1960.
99. Сучков Л. Б. и др. Способ переработки высокофосфористого попутного ферромарганца. Авторское свидетельство СССР № 164125 от 22.02.63, кл. C22 d, 40c, 12. Бюллетень изобретений и товарных знаков № 14, июль 1964.
100. Горопов Н. А., Барзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других систем. М., изд-во АН СССР, 1963.

101. Горопов Н. А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. М., «Наука», 1965.
102. Гроицкая Л. Н., Цефт А. Л. Извлечение марганца из руды Икат-Гаргинского месторождения солями аммония. Труды Восточно-Сибирского филиала Сибирского отделения АН СССР. Вып. 25. Свердловск, изд-во АН СССР, 1960.
103. Фомин Я. И. Обогащение марганцевых руд. Труды института «Механобр». Вып. 132. Л., изд-во института «Механобр», 1963.
104. Фридман С. Э. и др. Обесфосфоривание марганцевых руд Никопольского месторождения. «Обогащение руд». 1966, № 6 (66).
105. Хазанова Т. П. и др. Технология производства ферромарганца из никопольских карбонатных руд. «Сталь», 1959, № 12.
106. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на поверхности. Часть II. М., Изд-во иностранной литературы, 1963.
107. Хвичия А. Т. и др. Анализ поведения фосфора при спекании фосфата кальция с углем. «Известия вузов. Черная металлургия». 1965, № 1.
108. Хвичия А. Т., Самхарадзе С. Г. К вопросу дефосфорации при получении рудокосков и моношихт. Труды Всесоюзного совещания ферросплавщиков. М., Металлургиздат, 1963.
109. Хвичия А. Т. Новые способы подготовки шихты к плавке. Развитие ферросплавной промышленности СССР. Киев, Гостехиздат, 1961.
110. Хитрик С. И. и др. Гидрометаллургический способ получения низкофосфористых марганцевых концентратов. «Горный журнал». 1966, № 9
111. Хитрик С. И. и др. Авторское свидетельство СССР № 141493 от 27.01.61, кл. 18 d, 101. Бюллетень изобретений № 19, октябрь, 1961.
112. Хитрик С. И. и др. Использование попутного фосфористого металла. Информация ЦНИИЧМ. Серия 4. Информация 6. 1964.
113. Хитрик С. И. и др. Авторское свидетельство СССР, № 175232 от 24.04.65, кл. C22v, 40a, 47⁰⁰. Бюллетень изобретений и товарных знаков № 19, октябрь, 1965.
114. Хохлов Д. Г., Беспрозванных П. С. Исследование процесса получения окатышей из тонкоизмельченных марганцевых концентратов. «Сталь». 1964, № 6.
115. Цефт А. Л., Кашеев Т. В. Осаждение окиси марганца гидроокисью аммония. Труды Восточно-Сибирского филиала Сибирского отделения АН СССР. Вып. 25. Свердловск, изд-во АН СССР, 1960.
116. Чижиков М. Д. Кадмий. М., изд-во АН СССР, 1962.

117. Ч х и к в а д з е Э. Д. Восстановление марганцевых руд в кипящем слое.— В сб. «Электрохимия марганца». Тбилиси, изд-во Ан ГрССР, 1963, № 11.
118. Ч ж а н ь - Л и н ь - Н а и др. Продукты взаимодействия кремнезема с фосфорной кислотой. «Журнал неорганической химии». Вып. 6. Том IX. 1964.
119. Ш а р к о в А. И. и др. О восстановлении окиси натрия графитом. «Известия АН СССР. Metallургия и горное дело». 1964, № 5.
120. Ш е р с т ю к А. А., Ш у л ь т е Ю. А. Влияние фосфора на свойства высокомарганцовистой стали. «Металловедение и термическая обработка металлов». 1963, № 5.
121. Щ у к а р е в С. А. и др. Энтальпия образования соединений марганца с элементами главной подгруппы пятой группы. «Журнал общей химии». Вып. 6. Том XXXI. 1961.
122. Э й т е л ь. Физическая химия силикатов. М., изд-во иностранной литературы, 1962.
123. Я к о в л е в Н. Н., Г л у щ е н к о В. Г. Производство стали в малых конвертерах. М., «Металлургия», 1965.
124. Я н у ш к е в и ч В. А. и др. Белая сажа — побочный продукт производства. «Химическая промышленность Украины». 1966, № 3.
125. A b r a h a m K. P., D a v i e s H. W., R i c h a r d s o n F. D. Activities of manganese oxide in silicate melts. «I Iron and Steel Inst. 1960, № 1.
126. A n d r e M i c h e l. Les aciers inoxydables Cr—Mn—Ni, Bull. Cercle études métaux. 1955, № 13.
127. B r a c e w e l l S m i t h. Manganese «Mining J». 1964, Annual Rev.
128. C a r r o l l, S i d n e y J. Treatment of manganese ores [Home Salnd Co]. Патент США, № 3085875 от 4.01.60.
129. C r u i c h s h a n k D. W. Acta crystalogr. 1964, № 6.
130. E i s e r m a n F. Die Auswertung des Mangan und Phosphorgeleightgewichtes für die Erzeugung hochwertigen Stahlgusses Techn. Rundsehan Sulzer. 1964, № 2.
131. F e r e n c z y M e c l o s. Urkúti karbonátos manganerech, feldozása vegyi uton. Magyar tud akad kém tud oezt, kozl. 1956, № 1.
132. F u l l e r H. C., E d l e n d V. E., S t e r n e r J. W. Rept Investig Bur mines U. S. Deft Loterior. 1964, № 6642.
133. F e s c h e r W. A., D e r e n b a c h M. Arch. Eisenhüttenwesen. 1964, № 5.
134. H i i b n e r A. Porada o vysledcick vyzkumu rpracovany chualeticke manganové rudy., ar listop, 1962, Liblice «Hytte listy, 1963. № 18.

135. Holmes W. S. Heat of combustion of phosphorus and the enthalpies of formation of P_4O_{10} and H_3PO_4 . «Trans Faraday Soc». 1962, № 10.
136. Horák Vaclav. Extrakce fosforu z manganových koncentratu, Sb. výrk, praci ustavu vyrkut rud. Praha. SNtL, 1956. № 263.
137. Horvath Zoltan Burnoczky Jajos, Beszamolo az urkuti karbonatos manganerecel vegzett ros ztitasi es manganleaztasi kiser letekros ztitasi magyar tud akad. musz tud, ozzt, köze, 1956, № 18.
138. Jogarao A., Procada — Pao V. D. Gopal S. Scient and Industr Res. 1955, № 9.
139. Joyce F. E., Praský C. Reft Pruestig Bur mines us Deft Interior. 1964, № 6514.
140. Kar B. C. Upgrading low — grade manganese ores East Metals Rev. 1955, № 22.
141. Kendrick W. L. Nodulizing practice at Manganese Inc, Mining Engng. 1956, № 11.
142. Kleinert R., Thallium, Ein seltenes Metall, ein Begleitmetall. «Z. Ezzberglau und Metallhüttenwes». 1963, № 2.
143. Lettati A., Cindi M. «Jazs Chim ital». 1961, № 1.
144. Misra K. A. Production of ferromanganese in electric furnaces, Engng, News India. 1955, № 11.
145. Muan A., Somiga S. Amer J. 1962, № 3.
146. Petlicka, Klos, Bastecky. Zpusob zpracovani manganovycha Zelezoman ganovy ch Surovin. Патент ЧССР, № 11129 от 15.06.64.
147. Ribond P., Muan A. «J. Amer Geram Soc». 1963, № 1.
148. Ravitz S. F., Wuman W. F., Back A. E. and Tame K. E., Metals Tech, Amer Inst. min (metall) Engrs. 1946, № 13.
149. Robinson P. H. Transport of gallium arsenide by a closespraced techique R. C. A. Rev. 1963., № 24.
150. Robiette A. I. Journal of metals, January, 1965, № 17.
151. Schenk. «Archiv das Eisenhuttenwessen». 1964, № 4.
152. Strubl R. Vyhledy prumyslovego oyuzity chvalltiche rudniny (Hospod Studie). 1963, № 1.
153. Speidel D. H., Muan A. Tournd of the American ceramic Society. December. 1963, № 17.
154. Tammann G., Zeitschr. f. anorg und allg. Chem, 1956, № 39.
155. Tachenbuch für Metallurgen, Leipzig. 1964.
156. Takatary T. I Chem Soc Japon Industr, Chem Ses. 1961, № 9.
157. Udy Martin. Manganese, Mines Mag. 1959, N 49.
158. Welt—Kobaltezeugung erstmals gedrosselt «Metall». 1964, № 7.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
<i>Глава I.</i> Влияние фосфора марганцевых руд на качество сплавов и сталей	5
Свойства марганца и области его применения	5
Использование марганца в металлургической промышленности	10
Свойства фосфора и его кислородных соединений	12
Влияние фосфора на качество стали	14
Поведение фосфора при выплавке марганцевых ферросплавов	18
Требования, предъявляемые к удельному содержанию фосфора в марганцевых концентратах для ферросплавной промышленности	25
<i>Глава II.</i> Характеристика марганцевых руд основных месторождений Советского Союза	32
Мировые запасы, добыча и потребление марганцевых руд	32
Минералографическая характеристика и типы марганцевых руд	35
Краткая характеристика основных месторождений марганцевых руд	37
О природе фосфора в марганцевых рудах	47
Селективная добыча и обогащение марганцевых руд с пониженным содержанием фосфора	49
Распределение фосфора между продуктами обогащения марганцевых руд	52
Поведение фосфора при селективной флотации низкосортных марганцевых концентратов и шламов	55
<i>Глава III.</i> Поведение фосфора марганцевых концентратов в процессе подготовки их к металлургическому переделу	58

	Поведение фосфора при агломерации марганцевых концентратов	58
	Дефосфорация марганцевых концентратов в процессе подготовки их к электроплавке методом моношихты	66
	Поведение фосфора при обжиге окатышей из марганцевых концентратов	69
	Получение окатышей из обожженных марганцевых флотационных концентратов	73
	Дефосфорация марганцевых руд при обжиге природным газом	75
<i>Глава IV.</i>	Дефосфорация марганцевых концентратов электрометаллургическим способом	76
	Промышленная практика дефосфорации марганцевых концентратов электрометаллургическим способом	86
	Дефосфорация бедных марганцевых концентратов электрометаллургическим способом	88
	Дефосфорация карбонатных руд	91
	Некоторые варианты дефосфорации марганцевых концентратов металлургическим способом	92
	Дефосфорация марганцевых руд и концентратов методом дуплекс-процесса циклон—электропечь (метод ДМетИ)	94
	Использование высокофосфористого попутного металла	99
<i>Глава V.</i>	Дефосфорация марганцевых руд экстракцией фосфора минеральными кислотами	104
	Физико-химические основы процесса экстракции фосфора кислотами	104
	Обжиг и выщелачивание карбонатных олигонитовых марганцевых руд	110
	Дефосфорация карбонатных манганокальцитовых родохрозитовых руд	114
<i>Глава VI.</i>	Дефосфорация марганцевых концентратов гидрометаллургическим методом ДМетИ	121
	Сущность гидрометаллургического (содового) метода ДМетИ	121
	Физико-химические основы процессов взаимодействия компонентов марганцевой руды с карбонатом натрия	123
	Механизм реакций в твердом состоянии	132
	Влияние технологических факторов на степень дефосфорации марганцевых концентратов	135

	Обескремнивание и дефосфорация оборотных содовых растворов	140
<i>Глава VII.</i>	Получение низкофосфористых марганцевых концентратов химическими методами	146
	Выщелачивание марганца из предварительно восстановленных руд и шламов	152
	Выщелачивание карбонатных марганцевых руд серным процессом	155
	Извлечение марганца из руд и шламов, содержащих силикатные формы марганца	157
	Дитионатные процессы	158
	Железисто-сульфатный процесс	164
	Азотнокислотные процессы	168
	Солянокислотные процессы	171
	Аммонийные процессы	172
<i>Глава VIII.</i>	Другие методы обогащения марганцевых руд	177
	Разделение марганца и фосфора методом хлорирования	177
	Бактериологические методы обогащения марганцевых руд	180
<i>Глава IX.</i>	Извлечение редких и рассеянных элементов при дефосфорации марганцевых руд	181
Литература		187

*Хитрик Спиридон Иосифович, докт. техн. наук,
Гасик Михаил Иванович, канд. техн. наук,
Кучер Анатолий Гурьевич, канд. техн. наук*

Получение низкофосфористых марганцевых концентратов

Редактор издательства инж. *А. Е. Найдек*
Переплет художника *Е. В. Попова*
Художественный редактор *А. П. Валькович*
Технический редактор *В. И. Глазунов*
Корректор *В. П. Сенчурова*

Сдано в набор 10.IV.1969г. Подписано к печати 23.VII.1969г. Формат бумаги 70х108/32. Объем: 6,25 физ. л.; 8,75 усл. л.; 8,6 уч.-изд. л. Тираж 1000. БФ 01667. Зак.9—371. Цена 59 коп.

Издательство «Техніка», Киев, 4, Пушкинская, 28

Киевская книжная фабрика № 1 Комитета по печати при Совете Министров УССР
Довженко, 5

59 коп.

Б1

8060

Био, 2

Н