

УДК 669.053.2

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ: СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД

Роцин В.Е., д.т.н., профессор кафедры «Пирометаллургические процессы» (roshchinve@susu.ru)

Гамов П.А., к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Пирометаллургические процессы»

Роцин А.В., д.т.н., профессор, ведущий научный сотрудник кафедры «Пирометаллургические процессы»

Салихов С.П., к.т.н., доцент кафедры «Пирометаллургические процессы»

Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Показано, что ни одна из существующих схем восстановления металлов из руд не позволяет объяснить многообразия практических результатов, вследствие чего сложилось и существует мнение об отсутствии единого механизма восстановления. Представлены результаты выполненных авторами исследований твердофазного восстановления металлов углеродом в комплексных и бедных железосодержащих рудах различного генезиса, относящихся к разным месторождениям, а также в индивидуальных оксидах кремния, хрома и алюминия. Для уточнения теоретических представлений о механизме восстановления приведены результаты исследования электрических характеристик руд и индивидуальных оксидов. Сделано заключение, что общими для всех вариантов восстановления разных металлов являются процессы преобразования кристаллической решетки оксида в кристаллическую решетку металла. На основе данных квантовой механики, физики и химии твердого тела разработаны новые принципиальные положения электронной теории восстановления металлов. Восстановление – это обмен электронами между восстановителем и катионами металлов оксида, в результате которого на поверхности оксида образуются анионные вакансии с «лишними» (свободными) электронами. В зависимости от концентрации восстанавливаемых катионов, превращение ионной связи катионов оксида в металлическую связь катионов металлической фазы происходит при слиянии заряженных анионных вакансий на поверхности или внутри оксида. Этот процесс идет без перемещения катионов на значительные расстояния, минуя стадию образования атомов металла и без термодинамических затруднений образования зародышей новой фазы. Теория позволяет объяснить все известные результаты экспериментов по твердофазному восстановлению металлов непосредственно в оксидах: образование сплошных металлических оболочек на поверхности кусков богатых железных руд, выделение металлических частиц внутри бедных и комплексных руд, образование и сублимацию субоксидов. При выделении металлической фазы в объеме комплексного оксида отсутствует непосредственный контакт между металлом и восстановителем, поэтому при карботермическом восстановлении железа в комплексных или бедных рудах в металлическую фазу из восстановителя не попадают сера и углерод. При металлизации таких руд в качестве восстановителя можно использовать энергетический уголь и получать металлооксидный композиционный материал, содержащий чистое первородное железо и ценные оксиды невосстановленных металлов – магния, титана, ванадия.

Ключевые слова: механизм восстановления металлов, карботермическое восстановление, твердофазное восстановление, селективное восстановление, кристаллическая решетка оксидов, ионная связь, металлическая связь, электронная теория восстановления, анионные вакансии, металлооксидный материал, переработка бедных руд, переработка титаномагнетитовых руд, переработка сидеритовых руд, железо прямого восстановления.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-407-417

ВВЕДЕНИЕ

Основной современный технологический процесс извлечения железа из руд – доменный сформировался еще в донаучный период благодаря повышению температуры путем улучшения условий сжигания все более высококалорийного топлива. Однако суть восстановительных процессов в доменной печи не изменилась по сравнению с костром и кричным горном – углерод топлива связывает кислород оксидов и восстанавливает железо. Однако увеличение температуры привело не только к повышению производительности, но и к нежелательному результату – науглероживанию железа с образованием чугуна. В итоге вместо одностадийного процесса получения кричного железа возникла необходимость в освоении двухстадийного процесса – после получения чугу-

на доменным процессом требуется превращение его в сталь путем удаления углерода.

Становление сталеплавильного производства во второй половине XIX в. совпало с периодом бурного развития науки. Поэтому сталеплавильные процессы базируются уже на научных достижениях, главным образом химии. В то же время наука и в XX в. пыталась лишь понять, что происходит в доменной печи [1]. Таким образом, в доменном производстве взаимодействие науки и практики изначально перевернуто – не научные достижения являлись основой развития технологии производства, а практика диктовала и до сих пор диктует вектор развития теории.

Используя хорошо разработанные уже к началу XX в. общие положения химии – правило ступеней химических реакций В. Оствальда, законы адсорбции, химической кинетики и химического катализа, в сере-

дине прошлого века преимущественно отечественными учеными были сформулированы:

- принцип последовательных превращений оксидов железа (принцип А.А. Байкова) [2, 3];
- адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления Г.И. Чуфарова [4 – 6];
- диффузионно-кинетическая теория С.Т. Ростовцева [2, 7].

В их основе лежат господствовавшие в химии представления о невозможности протекания химических реакций между твердыми телами и высказанная в конце XIX в. гипотеза Л. Грюнера о ключевой роли в восстановлении железа газообразного оксида углерода СО [8, 9].

Эти положения общей теории восстановления, которые содержатся и в зарубежной литературе, например [10 – 12], достаточно корректно отражают процессы, происходящие при существующей технологии производства, но не вскрывают явные научные несообразности сложившейся технологии [13] и не открывают принципиально новых путей извлечения металлов из руд. Неоднократно отмечалось [14], что в рамки адсорбционно-автокаталитической теории не укладывается положительное влияние температуры на скорость восстановления, поскольку с повышением температуры адсорбция уменьшается. Теория не объясняет восстановления ряда металлов (Ag, Cu, Mn и др.) при низких температурах, когда реакция газификации углерода не идет, а также восстановления ряда активных металлов (Cr, Ti, Zr, Nb и др.), для которых СО является недостаточно сильным восстановителем.

В случаях, когда по термодинамическим условиям восстановление невозможно объяснить участием СО, роль восстановителя отводят «возбужденным» молекулам CO_2 , образованию и последующему разложению различного рода газовых радикалов (CH_4 (газ), CH_3 (газ), CH_2 (газ), CH (газ), C (газ), H (газ)) [15 – 17] или промежуточных оксидов углерода. Например, «недоокиси» C_3O_2 [18], переносящей углерод восстановителя на поверхность оксида с образованием особо активного углерода, парам восстанавливаемых оксидов [19] или парам образующихся в результате их диссоциации низших оксидов [20, 21], которые переносят восстанавливаемый компонент на поверхность твердого восстановителя, где развивается прямое восстановление.

Предлагаются и другие варианты теории твердофазного восстановления, описание которых можно найти, например, в работах [14, 15]. При этом, во всех вариантах, положения теории Л. Грюнера, А.А. Байкова, Г.И. Чуфарова и С.Т. Ростовцева о косвенном восстановлении не подвергаются сомнению, а предпринимаются лишь попытки «примирить» их с многочисленными, не укладывающимися в эту теорию фактами. Следует также отметить, что в предлагаемых вариантах, как и в самой адсорбционно-автокаталитической теории, обсуждается не суть восстановления, заключающаяся

в превращении оксида в металл, а внешние по отношению к этому процессу факторы:

- какой именно восстановитель отбирает кислород у молекулы оксида, т. е. что является конкретным восстановителем;
- где протекает реакция взаимодействия восстановителя с молекулой оксида;
- как и в какой форме восстановитель или молекулы оксида доставляются к реакционной поверхности;
- какова площадь этой поверхности и т. д.

Поскольку набор этих факторов в каждом конкретном случае может существенно меняться, то и число обсуждаемых вариантов теории велико. Из этого неоднократно, например в работе [22], делались выводы о невозможности и даже нецелесообразности поиска общего механизма восстановления.

По мнению авторов, главный недостаток и источник противоречий адсорбционно-автокаталитической теории и ее более поздних многочисленных вариантов заключается в «химическом» подходе к анализу процесса восстановления. Согласно современным представлениям, агрегация вещества на уровне атомов, молекул, микро- и макротел определяется одним из четырех фундаментальных взаимодействий – электромагнитным взаимодействием протонов ядра атомов с электронами. Отсюда следует, что «...механизм химических процессов может быть понят лишь на основе физических теорий, описывающих движение реагирующих молекул и осуществляющих акт химической реакции электронов» [23].

Целью работы является обобщение результатов собственных экспериментальных исследований авторов по карботермическому восстановлению металлов в бедных и комплексных железосодержащих рудах, изменению их электрических характеристик, анализу процессов электро- и массопереноса в условиях восстановления для уточнения общих теоретических представлений о механизме восстановления.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования твердофазного восстановления углеродом металлов в кусковых магнетитовых, сидеритовых, титаномагнетитовых и хромитовых рудах разных месторождений, а также сравнительные эксперименты по восстановлению углеродом металлов в индивидуальных оксидах хрома, кремния и алюминия выполнены в лабораторных условиях в герметизированной печи с графитовым нагревателем [24 – 28]. Образцы руд изучались до и после восстановительной выдержки в контакте с твердым углеродсодержащим материалом или без непосредственного контакта с твердым углеродом при температуре 1100 – 1400 °С продолжительностью от 10 мин до 4 ч. Исследование проводилось при помощи оптических и электронных растровых микроскопов, сканирующих электронных микроскопов

и рентгеновских дифрактометров. В аналогичных условиях изучали также изменение электрического сопротивления кусковых руд и индивидуальных оксидов.

Важнейшим новым результатом, полученным в этих исследованиях, является совпадение температуры начала взаимодействия оксидов с твердым углеродом, температуры появления проводимости и температуры перехода поверхностной диффузии в объемную. Важное значение имело также сравнение топографии выделения металлической фазы в образцах разных руд. Установлено, что в зависимости от состава рудных оксидов, выделение металлической фазы происходит не только в местах контакта твердого углерода с оксидом руды, но и в объеме оксида на значительном удалении от поверхности реагирования, куда восстановитель попасть не может.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

С учетом этих, а также ряда других новых данных, детально обсуждавшихся в работах авторов [24–28], а также в многочисленных исследованиях других авторов [14, 15], сделано заключение о том, что во всех случаях восстановления общими являются процессы преобразования кристаллической решетки оксида в кристаллическую решетку металла. На базе представлений химии и физики твердого тела о несовершенных кристаллах [29–31], квантовой механики об особенностях распределения и перемещения электронов в металлах и ионных полупроводниках [32–34], авторами разработаны положения электронной теории твердофазного восстановления металлов в кристаллической решетке оксидов [35–37]. Теория охватывает все известные результаты восстановления с образованием металла на поверхности кусков богатых моноруд, выделение металла внутри комплексных и бедных руд, образование и испарение субоксидов.

В ее основе лежат два очевидных положения.

- В руде, как и в любой конденсированной фазе, нет отдельных молекул оксидов. Каждый катион в кри-

сталлической решетке оксида связан с несколькими анионами кислорода, а каждый анион – с несколькими катионами, часто даже разных металлов. Поэтому восстановитель всегда взаимодействует не с молекулой оксида, а с ионами кристаллической решетки оксида.

- В любой системе всегда соблюдается равенство элементарных частиц – носителей зарядов, т. е. в оксиде в целом и в любой его части при любых превращениях число электронов равно числу протонов.

Основные положения разрабатываемой электронной теории сводятся к следующему.

- Суть восстановления заключается в появлении и перемещении в объеме оксида свободных электронов, источником которых является химическая реакция между восстановителем и оксидом. Поэтому твердофазное восстановление происходит только при появлении в оксидной фазе электронной проводимости.

- Роль восстановителя заключается в извлечении на поверхности оксида атома кислорода с образованием в решетке оксида анионной вакансии и двух связанных с ней «лишних» электронов (рис. 1, а). Вследствие развиготого при пирометаллургических процессах теплового движения ионов, вакансии и электроны рассеиваются в анионной подрешетке оксида.

- Образование металлической фазы происходит, минуя этап образования атомов. «Лишние» электроны анионных вакансий обобществляются всеми ближайшими к вакансии катионами, не образуя устойчивой связи ни с одним из них (рис. 1, б). Поскольку обобществление электронов катионами является критерием образования металлической связи, следовательно между катионами в анионной вакансии сразу возникает металлическая связь. По мере слияния вакансий и накопления «лишних» электронов в местах стока вакансий происходит трансформация оксидной кристаллической решетки в металлическую (рис. 1, в, г). Таким образом, выделение металлической фазы может происходить внутри оксидной фазы на значительном расстоянии от места поверхности без подвода туда восстановителя и отвода продукта реакции CO (рис. 2).

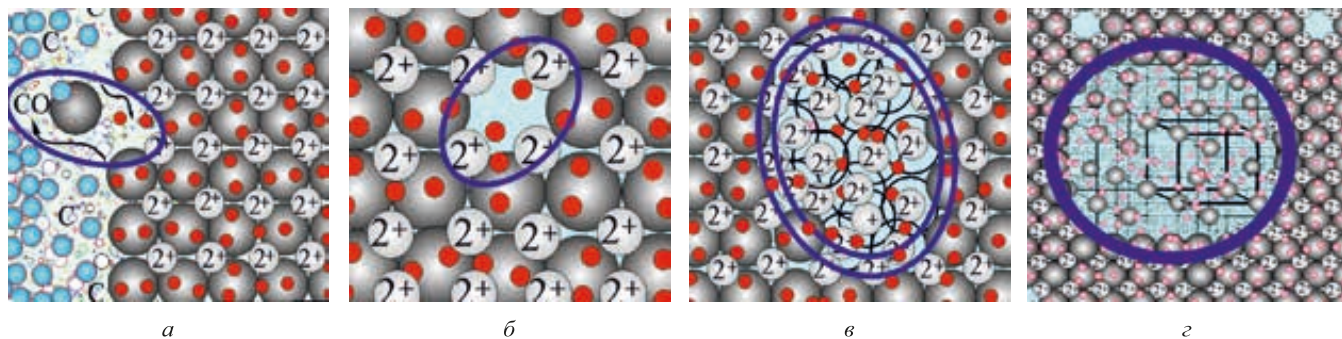


Рис. 1. Последовательность появления анионной вакансии (а), металлической связи в вакансии (б) и металлической фазы в оксиде (в, г) при извлечении анионов кислорода из кристаллической решетки на поверхности комплексного оксида

Fig. 1. Sequence of appearance of an anion vacancy (a), metal bond in vacancy (б) and metal bond in metallic phase of oxide (в, г) during extraction of oxygen anions from the crystal lattice on the surface of complex oxide

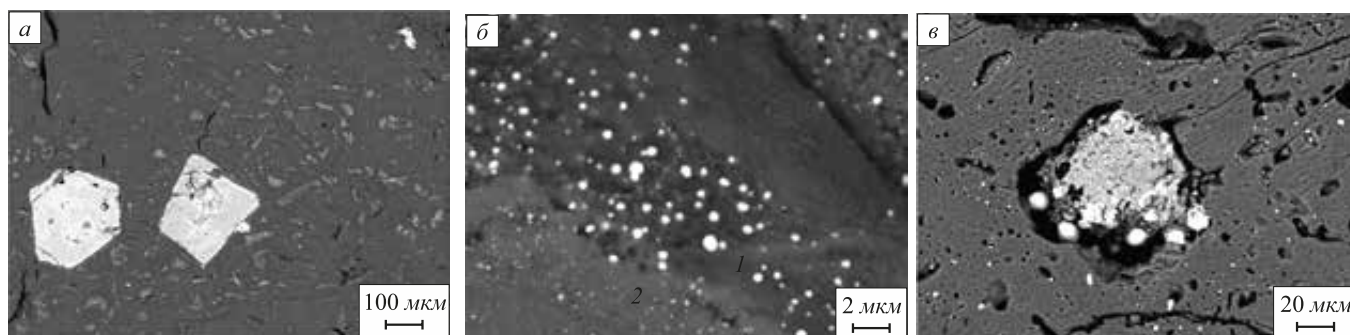


Рис. 2. Выделение металлической фазы в кристаллах хромшпинелида, вкрапленных в горную породу дунит:
а – кристаллы шпинели в исходной породе; б – размеры и распределение частиц железа в кристаллах форстерита $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (1) и энстатита $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (2), составляющих основу дунита; в – частицы феррохрома во вкрапленном кристалле шпинели

Fig. 2. Formation of the metallic phase in crystals of the chromium spinel in dunite mineral:

а – crystals of spinel in the original mineral; б – dimensions and distribution of iron particles in forsterite crystals $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (1) and enstatite $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (2), which form the basis of dunite; в – particles of ferrochrome in the volume of spinel crystal

- В восстановительных условиях, когда исключено поступление в оксид кислорода извне, «лишние» электроны вакансии не могут быть связаны анионами. Поэтому заряженная двумя электронами анионная вакансия не может исчезнуть, растворившись в оксиде, и даже одиночная заряженная вакансия является термодинамически устойчивым металлическим зародышем.

- Заряженные вакансии рассеиваются в объеме оксида со скоростью, существенно превышающей скорость диффузии ионов, пересекая границы между кристаллами и оксидными фазами разного состава (рис. 2). В зависимости от соотношения скорости образования и скорости рассеивания, слияние вакансий и выделение металла могут происходить как на поверхности (обычно наблюдаемый случай при восстановлении металлов из богатых монаруд), так и в объеме (характерно для комплексных руд) оксида.

- При выделении металлической фазы в объеме оксида непосредственный контакт между металлом и восстановителем отсутствует, вследствие этого при восстановлении из комплексных и бедных руд в металл не могут попадать примеси из восстановителя, в том числе углерод и сера. Поэтому для восстановления железа из таких руд можно использовать низкосортный восстановитель (например, низкосортный энергетический уголь) и получать чистое первородное железо.

- В случае восстановления многозарядных катионов ($\text{Me}^{3+} \dots 6^{+}$) поверхность оксида может насыщаться вакансиями, в этом случае появляется вероятность отрыва фрагментов кристаллической решетки, соответствующих низшим оксидам (рис. 3). В последнем случае наблюдается повышенная сублимация низших оксидов, характерная для оксидов алюминия, кремния, ванадия, молибдена и других многовалентных металлов.

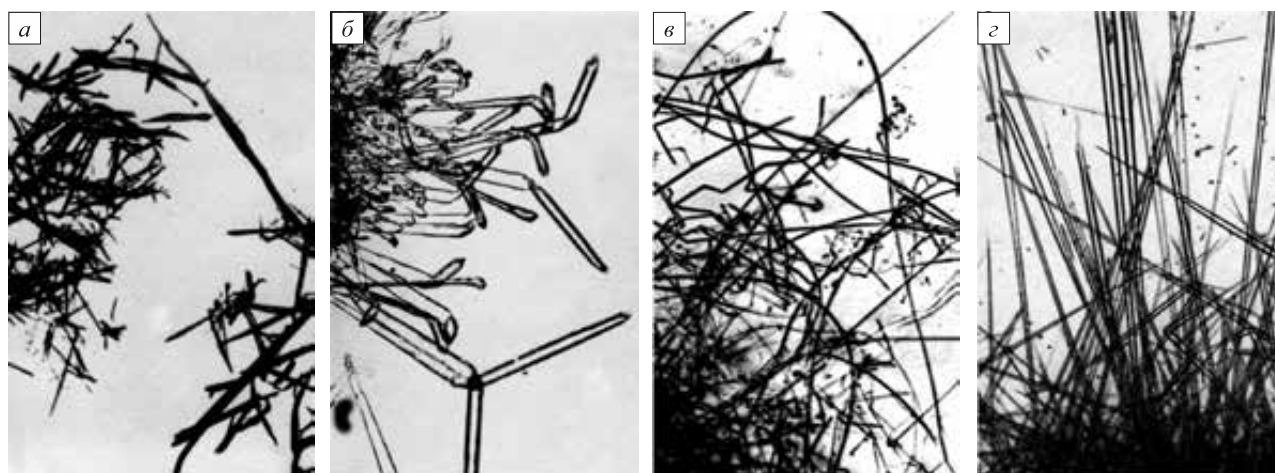


Рис. 3. Конденсат в виде кристаллов низших оксидов алюминия состава $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ (а), Al_3O_4 (б), AlO (в) и Al_2O (г) – продуктов карботермического восстановления алюминия из глинозема

Fig. 3. Condensated products of carbothermal reduction of aluminum from alumina in the form of crystals of lower oxides of aluminum with composition $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ (а), Al_3O_4 (б), AlO (в) and Al_2O (г)

• На начальном этапе образования металлической фазы носителем ее свойств являются заряженные электронами анионные вакансии – дефекты кристаллической решетки материнской (оксидной) фазы. Поэтому на данном этапе вклад межфазной энергии ΔG_F в изменение энергии Гиббса ($\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_V + \Delta G_F + \Delta G_{\text{деф.}}$) равен нулю. Поверхность раздела между материнской оксидной и новой металлической фазой формируется при уже относительно большом размере зародыша (см. рис. 1, 2), когда отрицательная величина объемного слагаемого (ΔG_V) изменения энергии Гиббса существенно превышает положительный вклад (ΔG_F) межфазной энергии. Поэтому зарождение металлической фазы не требует обычно наблюдаемого в подобных процессах пересыщения материнской фазы компонентом зарождающейся фазы, а зародыш не имеет критического размера. В связи с этим размеры частиц и

распределение металлической фазы определяются концентрацией восстанавливаемого металла в оксидных фазах. Чем меньше концентрация восстанавливаемых катионов, тем мельче выделения металлических частиц (см. рис. 2, б).

• Формирование металлической фазы происходит в наноразмерной пустоте сливающихся вакансий. Поэтому рост новой фазы не испытывает сопротивления и со стороны решетки материнской фазы ($\Delta G_{\text{деф.}}$), т. е. вклад деформации кристаллической решетки в изменение энергии Гиббса системы также равен нулю. Вследствие этого, форма выделяющейся металлической фазы определяется исключительно условиями питания зародыша. Благодаря этому, внутри твердой оксидной фазы можно получать идиоморфные кристаллы металла (рис. 4), которые обычно выращивают только конденсацией паров из газовой фазы или из разбавленных растворов.

• Перестройкой катионов оксидной решетки в металлическую завершается восстановление любых металлов во всех оксидах и рудах любым восстановителем. Поэтому изложенные закономерности процесса являются основой общей для всех металлов теории восстановления (рис. 5).

Обмен электронами между восстановителем и металлом возможен без плавления руды и тотального удаления из нее кислорода, как это предполагается современной теорией восстановления. При этом восстановление металла и выделение металлической фазы происходят с достаточно большой скоростью внутри кусков комплексной руды в окружении ионов кислорода без непосредственного контакта металла с восстановителем. В результате такого процесса получается металлооксидный композит, содержащий чистое первородное железо и неразбавленный шлакообразующими добавками концентрат оксидов второго компонента комплексной руды – оксидов титана, магнезия и др. (рис. 6).

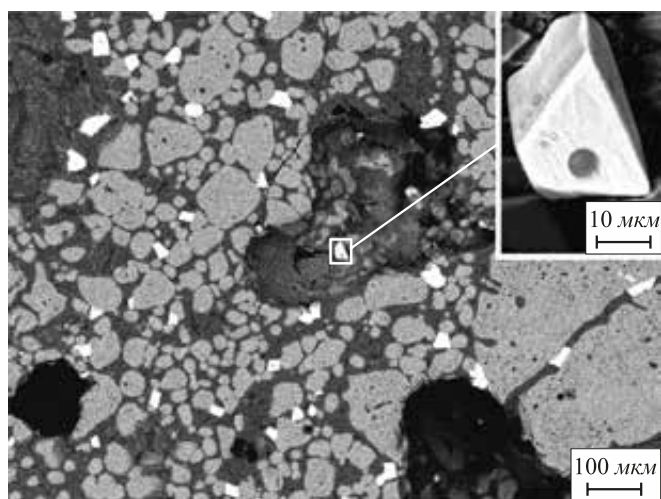


Рис. 4. Идиоморфные кристаллы железа, сформировавшиеся в твердой титаномагнетитовой руде

Fig. 4. Idiomorphic crystals of iron formed inside solid titanomagnetite ore

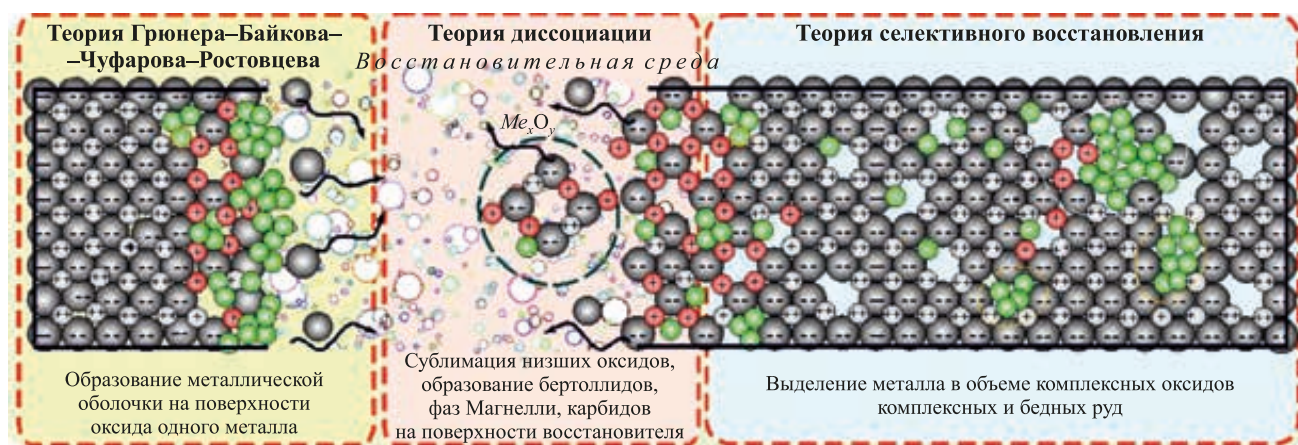


Рис. 5. Частные и общая электронная теории восстановления металлов

Fig. 5. Particular and general electron theories of metals reduction

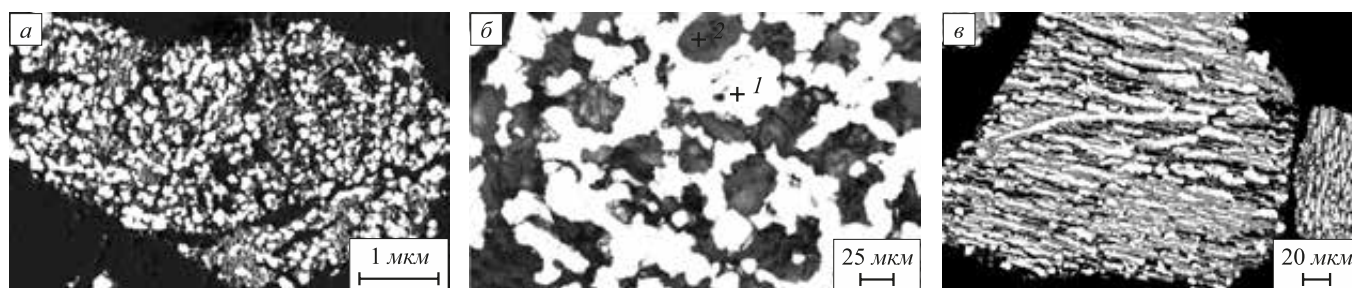


Рис. 6. Металлооксидные композиты, полученные из комплексных руд – сидеритовой (а, б) и ильменитовой (е). Состав фаз в точках, % (ат):
1 – 100,00 Fe; 2 – 44,59 Mg, 37,66 O, 6,20 Fe, 11,54 Mn

Fig. 6. Metal-oxide composites obtained from complex types of ore – siderite (a, b) and ilmenite (e). Phase composition, at. %:
1 – 100.00 Fe; 2 – 44.59 Mg, 37.66 O, 6.20 Fe, 11.54 Mn

В последние годы много внимания уделяется исследованию твердофазной металллизации не только железных [38 – 40], но и хромовых [41 – 44], марганцевых [45 – 47] и других руд [48, 49]. Согласно результатам, полученным авторами, комплексные руды можно подвергать металллизации в кусковом виде, при этом целесообразно использовать кусочки руды размером 10 – 20 мм [50, 51]. Так, оксидная фаза в металлооксидном композите, получаемом при восстановлении железа в сидероплезитовой и ильменитовой рудах, представлена тугоплавкими оксидами магния и титана, поэтому расплавить такие композиты весьма затруднительно. Однако при непрерывной загрузке в электропечь сыпучего композиционного материала он легко растворяется в шлаке, металл в виде капель оседает в металлическую ванну, а тугоплавкие оксиды накапливаются в шлаке, что вызывает его «сворачивание» (рис. 7).

Такой шлак, содержащий до 80 % MgO или до 90 % TiO_2 , необходимо принудительно удалять через рабочее окно. В результате для реализации технологического процесса переработки комплексных руд на сталь и оксидный концентрат второго металла наиболее целесообразным представляется технологический комплекс

в составе восстановительного агрегата и дуговой сталеплавильной печи (рис. 8).

Сравнение существующей технологической схемы и представленной на рис. 8 показывает, что предлагаемый комплекс обеспечивает не только переработку комплексных и бедных руд, но и имеет еще целый ряд следующих преимуществ:

- не содержит таких уникальных по размерам и стоимости агрегатов, как доменная печь и кислородный конвертер;
- не содержит таких экологически опасных операций, как производство кокса и агломерата [52 – 54];
- не предъявляет высоких требований к исходным материалам – руде и восстановителю;
- может использовать в качестве восстановителя энергетический уголь.

Твердофазное восстановление осуществляется при относительно низкой температуре, не требует плавления материалов и использования флюсов. Непрерывная загрузка в электропечь горячих материалов из восстановительной печи и использование тепла отходящих из электропечи газов для нагрева материалов в восстановительной печи обеспечивают высокий коэффициент использования тепла. При этом из руды извлекается не

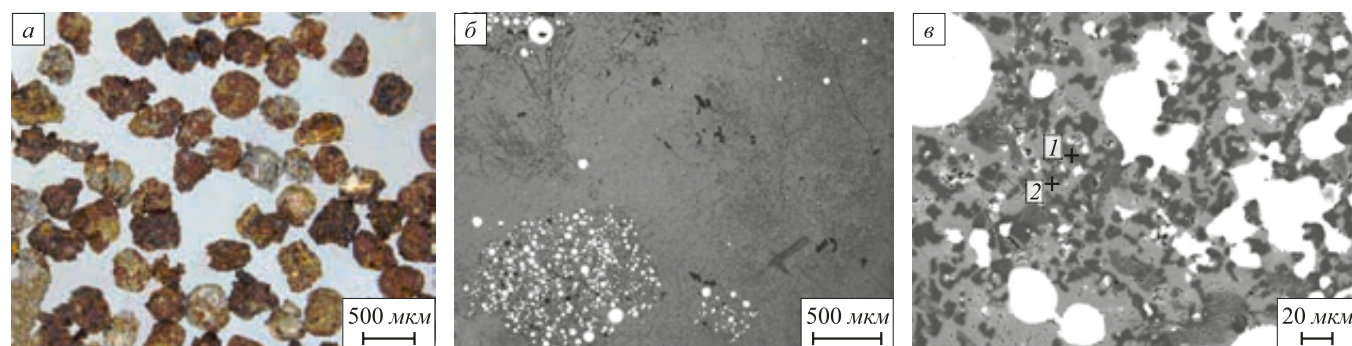


Рис. 7. Растворение исходного (а) металлооксидного композита Fe–MgO в шлаке (б) и состав оксидных фаз в объеме шлака (в), % (по массе):

1 – 80,08 MgO, 0,59 Al_2O_3 , 0,22 SiO_2 , 0,29 CaO, 7,84 MnO, 10,98 FeO; 2 – 25,74 MgO, 0,80 Al_2O_3 , 37,57 SiO_2 , 26,74 CaO, 5,79 MnO, 3,35 FeO

Fig. 7. Dissolution of initial (a) metal-oxide composite Fe–MgO in slag (б) and the composition of the oxide phases in the slag volume (в), mass %:
1 – 80.08 MgO, 0.59 Al_2O_3 , 0.22 SiO_2 , 0.29 CaO, 7.84 MnO, 10.98 FeO; 2 – 25.74 MgO, 0.80 Al_2O_3 , 37.57 SiO_2 , 26.74 CaO, 5.79 MnO, 3.35 FeO

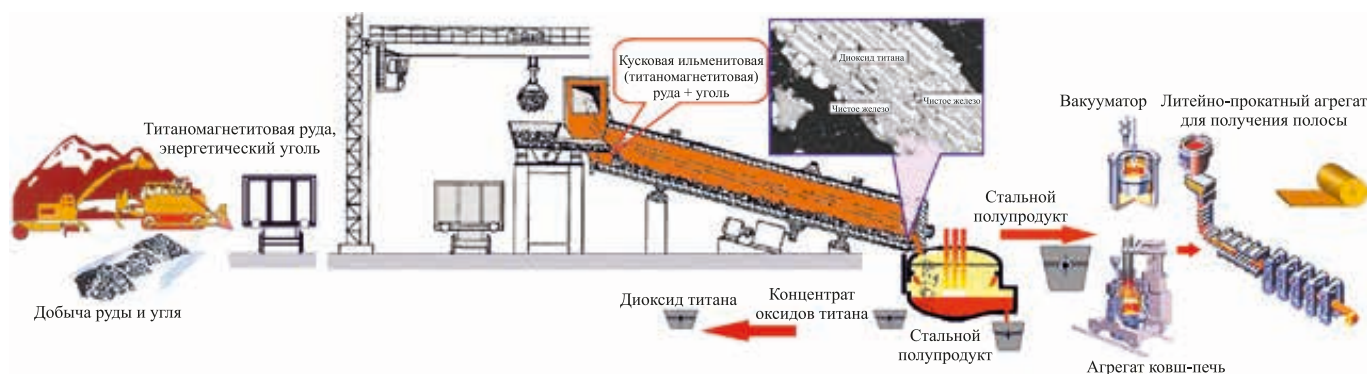


Рис. 8. Схема переработки комплексных руд, отвечающая современному уровню науки и техники, на примере переработки титаномагнетитовых руд

Fig. 8. Technological scheme of processing of complex type of ore corresponding to the current level of science and technology using the example of titanomagnetite ore processing

только железо в практически чистом виде, но еще вместо отходов в виде шлака получается концентрат ценных оксидов.

Один такой комплекс в состоянии производить 100 – 300 тыс. т стали в год. Стальной полупродукт на основе первородного железа далее целесообразно превращать в качественную стальную заготовку или продукты с высокой добавленной стоимостью – тонкую полосу, аморфную ленту, железный порошок для изготовления изделий сложной формы по технологии компьютерного прототипирования и т. д. Концентрат оксидов титана, получаемый из ильменитовых руд, можно использовать для производства диоксида титана, а концентрат (шлак) из титаномагнетитовых руд – для производства ферротитана.

Металломagneзиальный композит, получаемый при переработке сидеритовых руд, в неразделенном виде может быть использован в качестве дополнительного шихтового материала в кислородных конвертерах и дуговых сталеплавильных печах «большой» металлургии как источник первородного железа и заменитель магнезиального флюса, присаживаемого для увеличения стойкости футеровки (рис. 9).

Выводы

Таким образом, разрабатываемая электронная теория восстановления базируется на современных научных достижениях и позволяет с единых позиций описать все известные варианты восстановления металлов.

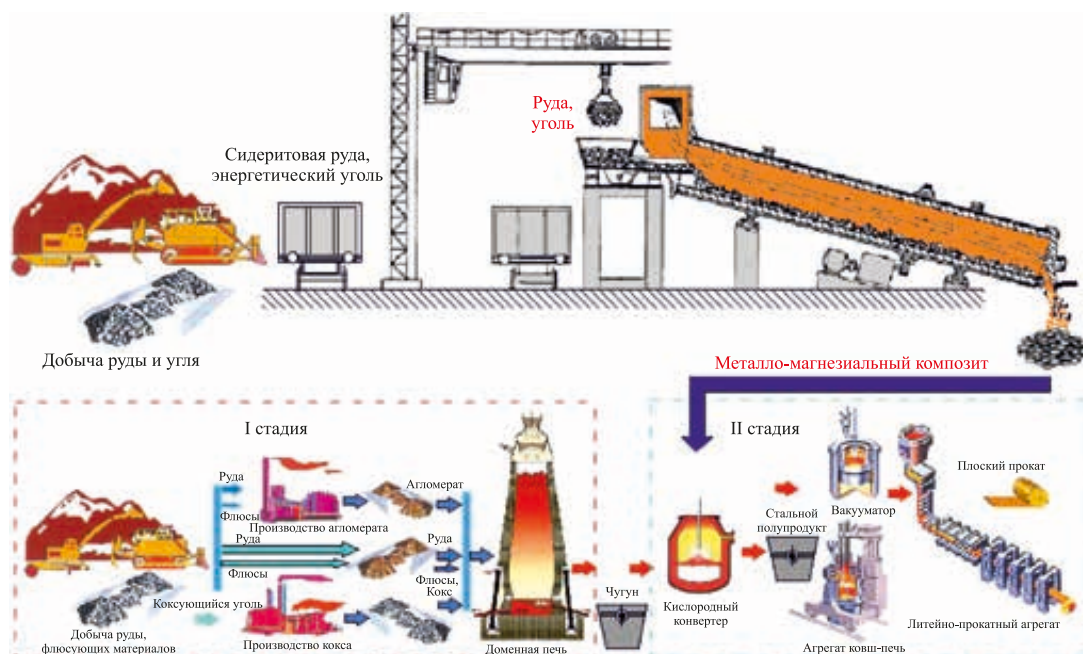


Рис. 9. Схема переработки сидероплезитовой руды и использования композита Fe–MgO в конвертере

Fig. 9. Technological scheme of sideroplexite ore processing and use of Fe–MgO composite in BOF

Она существенно корректирует существующие представления о механизме восстановления металлов из руд и открывает возможность создания новых технологических процессов, полностью отвечающих требованиям рационального природопользования, экологической безопасности и ресурсосбережения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павлов М.А. Воспоминания металлурга. Ч. 1, 2. – М.: Металлургиздат, 1943. – 288 с.
2. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургиздат, 1956. – 515 с.
3. Гельд П.В. Механизм восстановления окислов твердым углеродом // Успехи химии. 1957. Т. XXVI. Вып. 9. С. 1070 – 1086.
4. Чуфаров Г.И., Татиевская Е.А. Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов // Проблемы металлургии. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 15 – 32.
5. Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г., Балакирев В.Ф., Мень А.И. Состояние теории восстановления окислов металлов // Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 7 – 15.
6. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов / Г.И. Чуфаров, А.Н. Мень, В.Ф. Балакирев и др. – М.: Металлургия, 1970. – 399 с.
7. Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Ашин А.К., Костелов О.Л. Механизм углеродического восстановления окислов металлов // Сб. «Механизм и кинетика восстановления металлов». – М.: Наука, 1970. С. 24 – 31.
8. Gruner L. Etudes sur les hauts-formeuses // Annales des Mines. 1872. P. 1 – 14.
9. Edstrom J.O. The mechanism of reduction of iron oxides // Journal of the Iron and Steel Institute. 1953. Vol. 17. No. 3. P. 289.
10. Тлеугабулов С.М. Теория и технология твердофазного восстановления железа углеродом. – Алма-Ата: Гылым, 1991. – 312 с.
11. Vignes A. Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes. – London: Ltd, 2011. – 355 p.
12. Habashi F. Handbook of extractive metallurgy: Vol. I: The Metal Industry. Ferrous Metals. – Wiley, 1997. – 488 p.
13. Павлов В.В. Несовместности металлургии. – 3-е изд., перераб. и доп. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 2013. – 212 с.
14. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
15. Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. и др. Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 346 с.
16. Сенин А.В. Твердофазное восстановление хромовой руды металлом // Электрометаллургия. 2013. № 1. С. 31 – 37.
17. Сенин А.В., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г. «Газофазно-твердофазный» механизм восстановления рудных материалов // Тр. науч.-практич. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: ФЕРРОСПЛАВЫ». – Екатеринбург: Альфа Принт, 2018. С. 72 – 80.
18. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Яровой К.И. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом // Сталь. 2013. № 6. С. 30 – 33.
19. Взаимодействие окислов металлов с углеродом / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, В.П. Поляков, Б.В. Шеболдаев. – М.: Металлургия, 1976. – 359 с.
20. Куликов И.С. Механизм восстановления окислов железа, марганца, кремния и хрома // Механизм и кинетика восстановления металлов: Сб. научн. тр. – М.: Наука, 1970. С. 19 – 24.
21. Tleugabulov S.M., Abikov S.B., Koishina G.M., Tatybaev M.K. Fundamentals and prospects of the development of reduction steel-making // Russian Metallurgy (Metally). 2018. No. 2. P. 72 – 77.
22. Колчин О.П. О механизмах восстановления металлов из их окислов углеродом // Механизм и кинетика восстановления металлов: Сб. научн. тр. – М.: Наука, 1970. С. 40 – 48.
23. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 520 с.
24. Roshin A.V., Roshin V.E. Thermal reducing dissociation and sublimation – the stages of the transformation of oxide lattices into metal lattices // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2006. No. 1. P. 1 – 7.
25. Roshin V.E., Roshin A.V., Berdnikov A.A., Goikhenberg Yu.N. Formation and sublimation of the intermediate products of the reduction of silicon from its dioxide // Russian Metallurgy (Metally). 2008. No. 4. P. 281 – 285.
26. Рошин А.В., Гойхенберг Ю.Н., Рябухин А.Г. Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 8. С. 6 – 9.
27. Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G., Goikhenberg Yu.N. Role of the silicate phase of an enclosing rock in the prerelution of disseminated chromium ores // Russian Metallurgy (Metally). 2007. No. 4. P. 261 – 267.
28. Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G. Electrical conduction and mass transfer in crystalline oxides // Russian Metallurgy (Metally). 2006. No. 3. P. 193 – 198.
29. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела: Учебник для вузов. Т. 1. – М.: Металлургия, 1995. – 480 с.
30. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. – М.: МИСиС, 2003. – 480 с.
31. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСиС, 2005. – 362 с.
32. Burdett J. K. Chemical bonds: a Dialog. John Wiley & Sons, 1997.
33. Пономарев Л.И. Под знаком кванта: Учеб. пособие для вузов. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
34. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: Учебник для вузов. – М.: БИНОМ, 2014. – 245 с.
35. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 5. С. 44 – 54.
36. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective reduction of metals in the lattice of a complex oxide // Russian Metallurgy (Metally). 2013. No. 3. P. 169 – 175.
37. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the solid phase oxidation and reduction of metals // Russian Metallurgy (Metally). 2015. No. 5. P. 354 – 359.
38. Li K. etc. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process // Journal of iron and steel research international. 2011. Vol. 18. No. 8. P. 9 – 13.
39. Kapelyushin Y., Xing X., Zhang J. etc. Effect of alumina on the gaseous reduction of magnetite in CO/CO₂ gas mixtures // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2015. Vol. 46. No. 3. P. 1175 – 1185.
40. Kapelyushin Y., Sasaki Y., Zhang J. etc. In-Situ study of gaseous reduction of magnetite doped with alumina using high-temperature XRD analysis // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2015. Vol. 46. No. 6. P. 2564 – 2572.
41. Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barcza N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples // The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland. 2010. P. 249 – 262.
42. Anacleto N.M., Solheim I., Sorensen B. etc. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures // Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 – 28 February 2018.
43. Leikola M., Taskinen P., Eric R.H. Reduction of Kemi chromite with methane // Authors' Revised Draft Infacon XV: International

- Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 – 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
44. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing // Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 – 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
 45. Bhalla A., Eric R.H. Mechanism and kinetic modelling of methane-based reduction of Mamatwan manganese ore // Infacon XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 – 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
 46. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and pre-reduction by natural gas // Infacon XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 – 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
 47. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases // Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25 – 28 February 2018. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
 48. Petrus H.T.B.M., Putera A.D.P., Sugiarto E. etc. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants // Minerals Engineering. 2019. No. 132. P. 126 – 133.
 49. Li Y.-J., Sun Y.-S., Han Y.-X., Gao P. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2013. Vol. 23. No. 11. P. 3428 – 3433.
 50. Roshchin V.E., Asanov A. V., Roshchin. A.V. Possibilities of two-stage processing of titaniferrous magnetite ore concentrates // Russian Metallurgy (Metally). 2011. No. 6. P. 499 – 508.
 51. Salikhov S.P., Roshchin A.V., Roshchin V.E. Theoretical aspects of pyrometallurgical processing of sideroplesite ore // Chernyye Metally. 2018. No. 8. No. 13 – 18.
 52. Quader M. A. etc. A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 50. P. 594 – 614.
 53. Sohn H.Y. Suspension ironmaking technology with greatly reduced energy requirement and CO₂ emissions // Steel Times International. 2007. Vol. 31. No. 4. P. 68 – 72.
 54. Milford R.L., Pauliuk S., Allwood J.M., Muller D.B. The roles of energy and material efficiency in meeting steel industry CO₂ targets // Environmental Science and Technology. 2013. Vol. 47. No. 7. P. 3455 – 3462.

Поступила в редакцию 5 декабря 2017 г.
После доработки 14 марта 2019 г.
Принята к публикации 19 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 5, pp. 407–417.

ELECTRON THEORY OF METALS REDUCTION: THEORY AND METHODS OF METALS EXTRACTION FROM VARIOUS TYPES OF ORE

V.E. Roshchin, P.A. Gamov, A.V. Roshchin, S.P. Salikhov

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The present work analyzes the existing mechanism of solid-phase metals reduction from oxides. It was shown that the existed mechanisms of reduction do not explain the diversity of the practical results leading to a generally accepted opinion that there is no single uniform reduction mechanism. This study presents the results of the solid-phase reduction of metals from lump magnetite, siderite, titanomagnetite and chromite types of ore by carbon from various deposits. The obtained results were compared with the results of reduction of chromium, silicon and aluminum by carbon from pure oxides. Change in the electrical characteristics and analysis of the processes of electron- and mass transfer under reducing conditions were performed to clarify the general theoretical concepts of reduction mechanism. It has been concluded that there is general process of transformation of the crystal lattice of oxide into the crystal lattice of metal for reduction of different metals. The positions of electron theory for solid-phase reduction of metals from crystal lattice of oxides were developed using the basic concepts of chemistry, solid state physics about imperfect crystals, quantum mechanics and character of electron distribution and transfer in metals and ionic semiconductors. The theory embraces all the known results of reduction with formation of metal on the surface of high-grade lump ore, nucleation of metal inside of the complex and low-grade types of ore and formation and sublimation of suboxides. Major ideas of the developing theory of electron reduction have been formulated on the basis of metals reduction as a result of the exchange of electrons between the reducing agent and metal cations in oxides by means of the charged anion vacancies formed on the surface and their scattering in the volume. The transformation of the cations' ionic bond in oxides into metallic bond of the metal phase on the surface (or inside of the oxide lattice) occurs without the displacement of the cations over significant distances and thermodynamic difficulties for the

formation of metallic nucleus when the charged anion vacancies merge (skipping the stage of formation of the atoms of metal). There might be no direct contact between the metal and the reducing agent in case of formation of the metal phase inside of the oxide volume. As a result, harmful impurities from the reducing agent, e.g. carbon and sulphur, do not penetrate into iron during reduction of complex and low-grade types of ore. Therefore, for the reduction of iron from such an ore, it is possible to utilize a low-quality reducing agent, e.g. steam coal. The selective solid-phase reduction of iron from lump complex ore makes it possible to obtain a metal-oxide composite material containing pure DRI and valuable oxides which are difficult for reduction, i.e. oxides of magnesium, titanium and vanadium.

Keywords: mechanism of metals' reduction, carbothermic reduction, solid-phase reduction, selective reduction, oxide lattice, ionic bond, metal bond, theory of electron reduction, anion vacancies, metal-oxide material, processing of low-grade ore, processing of titanomagnetite ore, processing of siderite ore, DRI.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-407-417

REFERENCES

1. Pavlov M.A. *Vospominaniya metallurga: Ch. 1, 2* [Memories of a metallurgist: Parts 1,2]. Moscow: Metallurgizdat, 1943, 288 p. (In Russ.).
2. Rostovtsev S.T. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgizdat, 1956, 515 p. (In Russ.).
3. Gel'd P.V. Mechanism of oxides reduction by solid carbon. *Uspekhi khimii*. 1957, vol. XXVI, no. 9, pp. 1070–1086. (In Russ.).
4. Chufarov G.I., Tatievskaya E.A. Adsorption-catalytic theory of metals oxide reduction. In: *Sb. Problemy metallurgii* [Issues of metallurgy]. Moscow: izd. AN SSSR, 1953, pp. 15–32. (In Russ.).

5. Chufarov G.I., Zhuravleva M.G., Balakirev V.F., Men' A.I. State of reduction theory of metal oxides. In: *Sb. Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [Mechanism and kinetics of metals reduction]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 7–15. (In Russ.).
6. Chufarov G.I., Men' A.N., Balakirev V.F. etc. *Termodinamika protsessov vosstanovleniya okislov metallov* [Thermodynamics of metal oxides reduction]. Moscow: Metallurgiya, 1970, 399 p. (In Russ.).
7. Rostovtsev S.T., Simonov V.K., Ashin A.K., Kostelov O.L. Mechanism of carbothermic reduction of metal oxides. In: *Sb. Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov* [Mechanism and kinetics of metals reduction]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 24–31. (In Russ.).
8. Gruner L. Etudes sur les hauts-formeuses. In: *Annales des Mines*. 1872, pp. 1–14. (In Fr.).
9. Edstrom J.O. The mechanism of reduction of iron oxides. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1953, vol. 17, no. 3, p. 289.
10. Tleugabulov S.M. *Teoriya i tekhnologiya tverdogaznogo vosstanovleniya zheleza uglerodom* [Theory and technology of solid-phase reduction of iron by carbon]. Alma-Ata: Gylym, 1991, 312 p. (In Russ.).
11. Vignes A. *Extractive Metallurgy 2. Metallurgical Reaction Processes*. London: Ltd, 2011, 355 p.
12. Habashi F. *Handbook of extractive metallurgy. Vol. I: The Metal Industry. Ferrous Metals*. Wiley, 1997, 488 p.
13. Pavlov V.V. *Nesoobraznosti metallurgii: monografiya* [Inconsistencies in metallurgy: Monograph]. Ekaterinburg: Izd-vo UGTU, 2013, 212 p. (In Russ.).
14. Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza* [Metallurgy of iron]. Moscow: Akademkniga, 2007, 464 p. (In Russ.).
15. Chernobrovin V.P., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G. etc. *Teoreticheskie osnovy protsessov proizvodstva uglerodistogo ferrokroma iz uralskikh rud: Monografiya* [Theoretical foundations of production of carbon ferrochromium from the Ural Ores: Monograph]. Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 2004, 346 p. (In Russ.).
16. Senin A.V. Solid phase reduction of chrome ore by methane. *Elektrometallurgiya*. 2013, no. 1, pp. 31–37. (In Russ.).
17. Senin A.V., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G. "Gas-solid-phase" mechanism for the reduction of ore materials. In: *Trudy nauchno-prakticheskoi konferentsii "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR: FERROSPRAY"* [Proceedings of the Sci.-Pract. Conf. "Prospects for the Development of Metallurgy and Mechanical Engineering with the Use of Completed Basic Research and RTD: Ferroalloys"]. Ekaterinburg: Al'fa Print, 2018, pp. 72–80. (In Russ.).
18. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoi K.I. Reduction of iron and chromium from oxides by carbon. *Steel in Translation*. 2013, no. 6, pp. 379–382.
19. Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev B.V. *Vzaimodeistvie okislov metallov s uglerodom* [Interaction of metal oxides with carbon]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 359 p. (In Russ.).
20. Kulikov I.S. Reduction mechanism of oxides of iron, manganese, silicon and chromium. In: *Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov: Sb. nauchn. tr.* [Mechanism and kinetics of metals reduction: Coll. of sci. papers]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 19–24. (In Russ.).
21. Tleugabulov S.M., Abikov S.B., Koishina G.M., Tatybaev M.K. Fundamentals and Prospects of the Development of Reduction Steelmaking. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, no. 2, pp. 72–77.
22. Kolchin O.P. On mechanisms of metals reduction from their oxides by carbon. In: *Mekhanizm i kinetika vosstanovleniya metallov: Sb. nauchn. tr.* [Mechanism and kinetics of metals reduction: Coll. of sci. papers]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 40–48. (In Russ.).
23. Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 520 p. (In Russ.).
24. Roshin A.V., Roshin V.E. Thermal reducing dissociation and sublimation – the stages of the transformation of oxide lattices into metal lattices. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, no. 1, pp. 1–7.
25. Roshin V.E., Roshin A.V., Berdnikov A.A., Goikhenberg Yu.N. Formation and sublimation of the intermediate products of the reduction of silicon from its dioxide. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008, no. 4, pp. 281–285.
26. Roshchin A.V., Goikhenberg Yu.N., Ryabukhin A.G. Crystallochemical transformations in aluminum oxides under reductive heating. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2006, no. 8, pp. 6–9. (In Russ.).
27. Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G., Goikhenberg Yu.N. Role of the silicate phase of an enclosing rock in the prereduction of disseminated chromium ores. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2007, no. 4, pp. 261–267.
28. Roshin A.V., Roshin V.E., Ryabukhin A.G. electrical conduction and mass transfer in crystalline oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, no. 3, pp. 193–198.
29. Fistul' V.I. *Fizika i khimiya tverdogo tela: uchebnik dlya vuzov. T. 1* [Physics and chemistry of the solid state: Textbook for universities: vol. 1]. Moscow: Metallurgiya, 1995, 480 p. (In Russ.).
30. Gorelik S.S., Dashevskii M.Ya. *Materialovedenie poluprovodnikov i dielektrikov: uchebnik dlya vuzov* [Material science of semiconductors and dielectrics: Textbook for universities]. Moscow: MISiS, 2003, 480 p. (In Russ.).
31. Bokshstein B.S., Yaroslavtsev A.B. *Diffuziya atomov i ionov v tverdykh telakh* [Diffusion of atoms and ions in solids]. Moscow: MISiS, 2005, 362 p. (In Russ.).
32. Burdett J. K. *Chemical bonds: a Dialog*. John Wiley & Sons, 1997.
33. Ponomarev L.I. *Pod znakom kvanta: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Under the sign of the quantum: Manual for universities]. Moscow: Fizmatlit, 2007, 416 p. (In Russ.).
34. Tsirel'son V.G. *Kvantovaya khimiya: uchebnik dlya vuzov* [Quantum chemistry: Textbook for universities]. Moscow: BINOM, 2014, 245 p. (In Russ.).
35. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physical foundation of selective reduction of metals in crystal lattice of complex oxides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 5, pp. 44–54. (In Russ.).
36. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective Reduction of metals in the lattice of a complex oxide. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, no. 3, pp. 169–175.
37. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Physics of the solid phase oxidation and reduction of metals. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, no. 5, pp. 354–359.
38. Li K. etc. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process. *Journal of iron and steel research international*. 2011, vol. 18, no. 8, pp. 9–13.
39. Kapelyushin Y., Xing X., Zhang J., Sasaki Y., Ostrovski O. Effect of alumina on the gaseous reduction of magnetite in CO/CO₂ gas mixtures. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2015, vol. 46, no. 3, pp. 1175–1185.
40. Kapelyushin Y., Sasaki Y., Zhang J., Jeong S., Ostrovski O. In-Situ study of gaseous reduction of magnetite doped with alumina using high-temperature XRD analysis. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2015, vol. 46, no. 6, pp. 2564–2572.
41. Cullough S., Hockaday S., Johnson C., Barcza N.A. Pre-reduction and smelting characteristics of Kazakhstan ore samples. *The Twelfth Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland*. 2010, pp. 249–262.
42. Anacleto N.M., Solheim I., Sørensen B., Ringdalen E., Ostrovski O. Reduction of chromium oxide and ore by methane-containing gas mixtures. *Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018*.
43. Leikola M., Taskinen P., Eric R.H. Reduction of Kemi chromite with methane. *Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018*. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
44. Sokhanvaran S., Paktunc D., Barnes A. NaOH-assisted direct reduction of Ring of Fire chromite ores, and the associated implications for processing. *Authors' Revised Draft Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of*

- Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018*. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
45. Bhalla A., Eric R.H. Mechanism and kinetic modelling of methane-based reduction of Mamatwan manganese ore. *Infacon XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018*. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
 46. Cheraghi A., Yoozbashizadeh H., Safarian J. Chemical, microstructural, and phase changes of manganese ores in calcination and pre-reduction by natural gas. *Infacon XV: Int. Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018*. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed & M.W. Erwee.
 47. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases. *Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25–28 February 2018*. Edited by R.T. Jones, P. den Hoed, & M.W. Erwee.
 48. Petrus H.T.B.M., Putera A.D.P., Sugiarto E., Perdana I., Warmada I.W., Nurjaman F., Astuti W., Mursito A.T. Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants. *Minerals Engineering*. 2019, no. 132, pp. 126–133.
 49. Li Y.-J., Sun Y.-S., Han Y.-X., Gao P. Coal-based reduction mechanism of low-grade laterite ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2013, vol. 23, no. 11, pp. 3428–3433.
 50. Roshchin V.E., Asanov A. V., Roshchin A.V. Possibilities of two-stage processing of titaniferrous magnetite ore concentrates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, no. 6, pp. 499–508.
 51. Salikhov S.P., Roshchin A.V., Roshchin V.E. Theoretical aspects of pyrometallurgical processing of sideroplesite ore. *Chernye Metally*. 2018, no. 8, pp. 13–18.
 52. Quader M. A. etc. A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, vol. 50, pp. 594–614.
 53. Sohn H.Y. Suspension ironmaking technology with greatly reduced energy requirement and CO₂ emissions. *Steel Times International*. 2007, vol. 31, no. 4, pp. 68–72.
 54. Milford R.L., Pauliuk S., Allwood J.M., Muller D.B. The roles of energy and material efficiency in meeting steel industry CO₂ targets. *Environmental Science and Technology*. 2013, vol. 47, no. 7, pp. 3455–3462.

Information about the authors:

V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Pyrometallurgical Processes” (roshchinve@susu.ru)
P.A. Gamov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair “Pyrometallurgical Processes”
A.V. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Researcher of the Chair “Pyrometallurgical Processes”
S.P. Salikhov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Pyrometallurgical Processes”

Received December 5, 2017

Revised March 14, 2019

Accepted April 19, 2019