УДК 553.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ

*Косдаулетов Н., аспирант кафедры пиromеталлургических
процессов (kosdauletovn@susu.ru)*

*Роцин В.Е., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры
пиromеталлургических процессов (roshchinve@susu.ru)*

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

Аннотация. Представлены результаты термодинамического моделирования процесса восстановительного обжига железомарганцевой руды с высоким содержанием фосфора в присутствии твердого углерода. Моделирование выполнено с использованием программного комплекса ТЕРРА. Исследовано влияние температуры процесса в интервале 950 – 1300 К и содержания углерода в количестве 8,50 – 8,85 г на 100 г руды на восстановление железа, марганца и фосфора. Железо при таких параметрах системы восстанавливается и твердым углеродом, и оксидом углерода СО до металлического состояния, а марганец только до оксида МnО. Степень восстановления фосфора зависит от количества восстановителя. При избытке углерода относительно восстановления железа весь фосфор переходит в металл при температуре 1150 К. При температуре меньше 1150 К и таком количестве углерода фосфор не восстанавливается. Процесс твердофазного восстановления железа из марганцевой руды с сохранением марганца в оксидной фазе опробован в лабораторных условиях. Представлены экспериментальные результаты прямого восстановления этих элементов углеродом и косвенного восстановления оксидом углерода СО. Эксперименты проведены в лабораторной печи Таммана при температуре 1000 – 1300 °С и выдержке в течение 1 и 3 ч. Приведены результаты исследования фазового состава продуктов восстановления, а также химический состав фаз. Подтверждена возможность селективного твердофазного восстановления железа твердым углеродом до металлического состояния. Оксидом углерода СО железо при исследованных условиях восстанавливается и переходит в магнитную часть. При магнитном разделении продуктов восстановительного обжига руды с твердым углеродом и оксидом углерода СО немагнитная часть содержит оксиды марганца, кремния и кальция. Результаты работы могут быть использованы при разработке теоретических и технологических основ переработки железомарганцевых руд, которые существующими технологиями не перерабатываются.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, предварительное восстановление, железомарганцевая руда, ферромарганец, марганец, фосфор, фосфид железа, температура восстановления.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959

ВВЕДЕНИЕ

Рост экономики в развивающихся странах привел в последние годы к существенному увеличению производства и потребления стали. Это, в свою очередь, значительно увеличило спрос на марганец. Однако марганцевые руды хорошего качества приходится импортировать из ЮАР, Бразилии, Габона и других стран. В последние годы опубликованы результаты различных исследований с целью получения кондиционного углеродистого ферромарганца [1 – 5]. В работах [6 – 10] исследовали кинетику восстановления металлов из разных марганцевых руд, а также влияние температуры на степень восстановления. В работах [11 – 14] исследовали кинетику твердофазного предварительного восстановления металлов из некондиционных железомарганцевых руд. В Казахстане на одном только месторождении Западный Камыс запасы окисленных марганцевых руд оцениваются в 700 – 800 тыс. т, причем основная часть этого рудного сырья представлена

именно железомарганцевыми рудами с содержанием в среднем 22,0 % марганца, 7,5 % железа и повышенным 0,7 % содержанием фосфора. При обогащении таких руд проблемой (кроме разделения марганца и железа) является удаление фосфора. Из таких руд при металлургическом переделе по сложившейся технологии невозможно получить стандартные марки марганцевых ферросплавов [15, 16]. В связи с этим такие железомарганцевые руды не получили промышленного использования, а добываемые попутно с богатыми марганцевыми рудами железомарганцевые руды складываются в отвалах. Для переработки этих руд требуются новые теоретические и технологические разработки.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование возможности селективного твердофазного карботермического восстановления железа для получения железа и оксидных марганецсодержащих концентратов из железомарганцевых руд месторождения Западный Камыс (Казахстан).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодинамический анализ выполнен с помощью программы расчета термодинамических систем ТЕРРА [17 – 19]. Исходный химический состав руды месторождения Западный Камыс следующий, %: 9,50 Fe; 27,88 Mn; 0,70 P; 29,80 SiO₂; 1,80 Al₂O₃; 8,10 CaO; 0,40 MgO; остальное – потери при прокаливании. Для проведения расчета пересчитали исходный состав на 100 г руды с учетом максимальной степени окисленности железа и марганца, %: 9,60 Fe₂O₃; 48,28 Mn₂O₃; 0,70 P; 30,22 SiO₂; 1,80 Al₂O₃; 8,20 CaO; 0,40 MgO. Такой состав руды получается при окислительном обжиге с целью удаления потерь при прокаливании.

Расчеты выполнены для температурного интервала 950 – 1300 К. В рассматриваемом промежутке температур согласно проведенным предварительным расчетам вероятно селективное разделение фосфора и железа при восстановлении. При этих условиях степень восстановления фосфора зависит от количества восстановителя.

В качестве восстановителя при термодинамическом моделировании использовали углерод. Количество углерода в системе принимали в пределах 8,50 – 8,85 г на 100 г руды. При минимальном количестве углерода 8,50 г на 100 г руды в рассматриваемом интервале температур восстанавливается только железо, а при максимальном количестве углерода 8,85 г на 100 г руды фосфор вместе с железом переходит в металлическую фазу. Состав оксидной фазы соответствует существующим в программе соединениям.

После термодинамических расчетов провели эксперимент в лабораторных условиях. В рабочее пространство печи сопротивления устанавливали два корундовых тигля с образцами. В первый тигель помещали концентрат марганцевой руды фракции 0,8 – 15,0 мм и порошок восстановителя. В качестве восстановителя использовали порошок размолотого боя графитированных электродов в виде частиц размером менее 1 мм. Во второй тигель помещали такой же концентрат марганцевой руды, но без графита. Оба тигля помещали рядом в печь с графитовым нагревателем, печь закрывали крышкой, нагревали до температуры 1000 – 1300 °С и выдерживали в течение 1 и 3 ч. Температуру и время выдержки подбирали, исходя из предварительно рассчитанных условий твердофазного восстановления железа.

После выдержки печь отключали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры, продукты обжига разделяли на магнитную и немагнитную части. Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов обжига проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4, снабженного аппаратно-программным комплексом для автоматического управления и регистрации результатов измерений. Рентгенограммы снимали в излучении железного анода, а расчет фазового состава проводили с использованием программы Match, пересчитывая

данные дифракционной картины на медное излучение. Идентификацию фаз продуктов осуществляли с помощью программного обеспечения Match и базы данных международной картотеки PDF-2 [20]. Образцы продуктов восстановления заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на оптическом и электронном микроскопах. Химический состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7001F.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена дифрактограмма образцов железомарганцевой руды после восстановительного обжига в смеси с твердым углеродом и в атмосфере оксида углерода СО при температуре $T = 1000$ °С в течение 3 ч.

Согласно расчетам, в системе при обжиге присутствуют следующие вещества: магнитная часть с углеродом $C_{\text{тв}}$ содержит α -Fe, фосфид – Fe₃P, оксиды MnO и SiO₂; в немагнитной части остаются оксиды MnO, SiO₂ и силикат кальция CaO·SiO₂. В немагнитной части в атмосфере оксида углерода СО остаются оксиды MnO, SiO₂, CaO·SiO₂ и P₂O₅.

В результате термодинамического моделирования проведена оценка влияния температуры и содержания углерода на состав фаз в системе руда – восстановитель. После предварительных расчетов в состав системы внесли изменения, в частности, в базу данных веществ программы включили недостающие термодинамические параметры фосфида железа Fe₃P. Результаты расчета представлены на рис. 2 в виде графических зависимостей температура – состав.

На рис. 2, а представлены результаты расчета состава системы при нагреве смеси руды с углеродом (8,50 г на 100 г руды) при недостатке углерода для восстановления фосфора, но в количестве, достаточном для полного восстановления железа.

Согласно результатам термодинамических расчетов в этом случае в системе присутствуют следующие вещества: Fe, MnO, 3(CaO)·P₂O₅, C, CO, CO₂, Al₂O₃, MgO·SiO₂, CaO·SiO₂, SiO₂. Но соединения Al₂O₃, MgO·SiO₂, CaO·SiO₂, SiO₂ на этом графике не показаны, так как при условиях, для которых проведен расчет, их количество практически не изменяется. Как следует из данных (рис. 2, а), при этих условиях все железо должно находиться в металлической фазе, а весь марганец в виде оксида MnO и весь фосфор в виде соединения 3(CaO)·P₂O₅ в составе оксидной фазы.

На рис. 2, б представлены результаты расчета состава системы при массе углерода 8,85 г на 100 г руды. Согласно результатам расчетов в системе такого состава при рассматриваемых значениях температуры существуют следующие соединения: Fe, Fe₃P, Al₂O₃, MgO·SiO₂, SiO₂, MnO, 3(CaO)·P₂O₅, CaO·SiO₂, C, CO,

Рис. 1. Дифрактограмма продуктов твердофазного карботермического восстановления при температуре 1000 °С и выдержке 3 ч: а – немагнитная часть продукта в атмосфере оксида углерода CO; б – магнитная часть продукта обжига твердым углеродом; в – немагнитная часть продукта обжига с твердым углеродом

Fig. 1. Diffraction pattern of the solid products of carbothermic reduction at 1000 °C and holding time of 3 hours: а – nonmagnetic part of the product in atmosphere of carbon monoxide CO; б – magnetic part of the roasted product with solid carbon; в – nonmagnetic part of the roasted product with solid carbon

CO₂. Температура начала восстановления фосфора при таком количестве углерода составляет 1150 К. В системе при температуре 1150 К появляется фосфид железа, а при нагреве до 1200 К весь фосфор переходит в металл в виде Fe₃P.

В экспериментах после восстановительного обжига на поверхности и внутри руды обнаруживаются выделения металлической фазы (рис. 3, б, точка 1; табл. 1). При взаимодействии руды с твердым углеродом железо восстановилось до металлического состояния. При этом в магнитную часть вместе с железом в небольшом количестве переходят оксиды марганца (рис. 3, б, точка 2; табл. 1). В немагнитной части остаются оксиды пустой породы и оксиды марганца в виде MnO (рис. 3, а, точки 1, 2; табл. 1).

В атмосфере оксида CO железо также восстанавливается и переходит в металлическую часть (рис. 4, б, точка 3; табл. 2), оксиды марганца остаются в немагнитной части вместе с пустой породой. Таким образом, влияние вида восстановителя (C_{тв} или CO_г) при температуре 1000 °С значительно.

В эксперименте при температуре 1300 °С руду расплавляли, а металл выделяли в отдельную фазу (рис. 5, б, точки 1 – 3; табл. 3). Из полученных результатов можно сделать вывод, что из комплексного оксида

марганца и кремния марганец восстанавливается плохо (рис. 5, а, точки 2, 3; табл. 3). Высокое содержание оксида кремния в руде «тормозит» процесс восстановления (рис. 5, а, точка 1, табл. 3). Можно предположить, что оксид кремния связывает часть оксида марганца, образуя комплексный оксид SiO₂·MnO.

Известно [21], что при производстве марганца шлакообразование предшествует восстановлению, поэтому марганец восстанавливается преимущественно из шлака. Проведенные эксперименты это подтверждают.

Таблица 1

Содержание элементов после восстановительного обжига в смеси с C_{тв} при температуре 1000 °С

Table 1. Content of elements after reduction roasting in the mixture with C_s at a temperature of 1000 °C

Элемент	Содержание элемента, %, в точках анализа				
	1а	2а	1б	2б	3б
O	56	55	24	56	69
Si	–	–	2,4	1,2	31,2
Mn	43,9	45,5	–	40,6	–
Fe	–	–	73,9	2,2	–

Рис. 2. Состав системы для восстановления фосфора с недостатком углерода (а) и при массе углерода 8,85 г на 100 г руды (б)

Fig. 2. Composition of the system for phosphorus reduction with a lack of carbon (a) and at carbon mass of 8.85 g per 100 g of ore (b)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам термодинамического моделирования в промежутке температур 950 – 1300 К железо при наличии достаточного количества углерода будет находиться в металлическом состоянии. Однако с точки зрения эффективности реального процесса необходимо проводить твердофазную металлизацию при большей температуре. Фосфор в зависимости от количества углерода и от температуры может быть в виде Fe_3P в металлической фазе или в виде $3(\text{CaO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в оксид-

ной. В экспериментах при относительно невысокой температуре (для восстановления железа) происходит твердофазное восстановление железа. Для восстановления марганца из оксида марганца MnO нужна более высокая температура, поэтому оксид MnO остается в оксидной фазе. Твердофазное карботермическое восстановление заключается не в удалении кислорода, а в передаче по оксидной фазе электронов восстановителю восстанавливаемым катионам металла [22]. В результате этого восстановление металла проходит во всем объеме исходного куска руды. Поскольку под-

Рис. 3. Вид частиц руды после восстановительного обжига в смеси с твердым углеродом при температуре 1000 °С и выдержке 3 ч:
а – немагнитная часть; б – магнитная часть

Fig. 3. Type of ore particles after reduction roasting in the mixture with solid carbon at a temperature of 1000 °C and holding time of 3 hours:
а – nonmagnetic part; б – magnetic part

Рис. 4. Вид частиц руды после восстановительного обжига в атмосфере оксида СО при температуре 1000 °С и выдержке 3 ч:
а – немагнитная часть; б – магнитная часть

Fig. 4. Type of ore particles after reduction roasting in the atmosphere of CO at a temperature of 1000 °C and holding time of 3 hours:
а – nonmagnetic part; б – magnetic part

Т а б л и ц а 2

Содержание элементов после восстановительного обжига в атмосфере оксида СО при температуре 1000 °С

Table 2. Content of elements after reduction roasting in the atmosphere of CO oxide at a temperature of 1000 °C

Элемент	Содержание элемента, %, в точках анализа									
	1а	2а	3а	4а	5а	6а	1б	2б	3б	4б
O	36,0	45,0	47,0	26,0	29,0	28,0	43,3	69,2	57,6	59,1
Al	0,4	3,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Si	12,8	26,4	12,9	–	–	–	–	30,8	14,1	–
Ca	1,3	2,6	–	–	–	–	–	–	–	–
Mn	47,7	22,0	38,4	71,7	66,4	69,9	25,7	–	1,7	36,9
Fe	1,5	0,7	2,0	1,9	4,4	1,7	–	–	26,6	4,0

вод восстановителя к месту выделения металла внутри оксидной фазы отсутствует, то это исключает загрязнение металла углеродом. Таким образом, твердофазное карботермическое восстановление железа в объеме

оксида обеспечивает переход из оксидной фазы в металлическую чистого первородного железа и повышает концентрацию оксида MnO в остаточной оксидной фазе руды.

Рис. 5. Вид металлических и оксидных частиц после восстановительного обжига в смеси с твердым углеродом при температуре 1300 °С и выдержке 1 ч:
а – шлак; б – металл

Fig. 5. Type of metal and oxide particles after reduction roasting in the mixture with solid carbon at a temperature of 1300 °С and holding time of 1 hour:
а – slag; б – metal

Т а б л и ц а 3

Содержание элементов после восстановительного обжига в смеси с $C_{\text{тв}}$ при температуре 1300 °С
Table 3. Content of elements after reduction roasting in the mixture with C_s at a temperature of 1300 °С

Элемент	Содержание элемента, %, в точке анализа							
	1а	2а	3а	1б	2б	3б	4б	5б
C	–	–	–	16	10	13	92	–
O	66,4	42	44	–	–	–	–	46
Mg	–	–	–	–	–	–	–	0,3
Al	–	0,5	0,5	–	–	–	–	2,5
Si	33,1	18,9	23,1	0,8	0,8	0,8	0	24,2
Ca	–	0,2	0,2	–	–	–	–	0,2
Mn	0,5	38,7	32,1	8,2	6,7	5,8	0,5	26,7
Fe	–	–	–	74,6	82,2	80,3	7,2	–

Выводы

В результате термодинамического моделирования восстановления железа, фосфора и марганца из железомарганцевых руд твердым углеродом и оксидом углерода CO получены данные о влиянии температуры и количества твердого углерода на степень восстановления. При температуре меньше 1150 К фосфор не восстанавливается. При избытке углерода в системе весь фосфор переходит в металл при температуре 1150 К. Эксперименты подтвердили возможность восстановления железа из комплексных железомарганцевых руд до металлического состояния твердым углеродом при температуре 1000 °С. Результаты эксперимента и расчета показывают, что фосфор при избытке восстановителя также имеет возможность переходить в металл. При магнитном разделении продуктов восстановительного обжига немагнитная часть содержит в основном оксиды марганца, кремния и кальция. Оксид углерода CO

в этих условиях может восстановить только железо, а фосфор и марганец остаются в оксидной фазе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Koursaris A., See J.B. Reactions in the production of high-carbon ferromanganese from Mamatwan ores // Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. 1979. Vol. 79. No. 6. P. 149 – 158.
2. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. Assessment of the Mn–O system // Journal of Phase Equilibria. 2003. Vol. 24. No. 1. P. 21 – 38.
3. Okamoto H. The Fe – P (iron-phosphorus) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11. No. 4. P. 404 – 412.
4. Cengizler H., Eric R.H. Silicon and manganese partition between slag and metal phases and their activities pertinent to ferromanganese and silicomanganese production. – In book: Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. – Switzerland: Springer Int. Publishers, 2016. P. 1309 – 1317.
5. Oliveira J.R., Vieira E.A., Espinosa D.C.R., Tenorio J.A.S. Influence of temperature, basicity and particle size on MnO reduction // Materials Transactions. 2011. Vol. 52. No. 6. P. 1200 – 1205.

6. Kalenga M., Tangstad M., Pan X. Manganese alloys production: impact of chemical compositions of raw materials on the energy and materials balance. – In: INFACON XIII, the 13th Int. Ferroalloys Congress, Almaty, Kazakhstan, 6-9 June. 2013. P. 647 – 653.
7. Tangstad M., Le Roy D., Ringdalen E. Behavior of agglomerates in ferromanganese. – In: INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress, Helsinki, Finland. June 6-9, 2010. P. 457 – 466.
8. Tang K., Sverre O. The effect of alumina in ferromanganese slag. – In: INFACON XI, the 11th Int. Ferroalloys Congress, February, New Delhi, India. 2007. P. 335 – 343.
9. Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production – review of present knowledge // *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004. Vol. 104. No. 7. P. 429 – 437.
10. Kumar M., Ranganathan S., Sinha S.N. Kinetics of different manganese ores. – In: INFACON XI, the 11th Int. Ferroalloys Congress, February, New Delhi, India. 2007. P. 241 – 246.
11. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases. – In: INFACON XV, the 15th Int. Ferro-Alloys Congress, Cape Town, South Africa, 25-28 February, 2018.
12. Sorensen B. Properties of manganese ores and their change in the process of calcination. – In: INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future, June 6-9, 2010, Helsinki, Finland. 2010. P. 439 – 448.
13. Yuan S., Zhou W., Han Y., Li Y. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology // *Minerals Engineering*. 2020. Vol. 152. Article 106359.
14. Ostrovski O., Olsen S.E., Tangstad M., Yastreboff M. Kinetic modeling of MnO reduction from manganese ore // *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*. 2002. Vol. 41. No. 3. P. 309 – 318.
15. Samuratov Y., Baisanov A., Tolymbekov M. Complex processing of iron-manganese ore of central Kazakhstan. – In: INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future, Helsinki, Finland, June 6-9, 2010. P. 517 – 520.
16. Samuratov Y., Abikov S., Akuov A., Zhumagaliev Y., Kelamanov B. Studying of parameters of processes of restoration of iron of ferriferrous manganese ores of Kazakhstan from roasting time. – In: *Scientific Enquiry in the Contemporary World: Theoretical Basics and Innovative Approach*. 7th ed. 2016. P. 210 – 214.
17. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
18. Салихов С.П., Рошин А.В., Рошин В.Е. Термодинамический анализ восстановления компонентов концентрата бакальской железной руды. – В кн.: *Современные проблемы электрометаллургии стали*. Материалы XV международной научной конференции, 2013. С. 102 – 108.
19. Кубашевский О., Олкок С.Б. *Металлургическая термодинамика*. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
20. Порошковая дифракционная картотека (PDF-2) Объединенного комитета по порошковым дифракционным стандартам «International Center For Diffraction Data» (ICPDS) // Swarthmore: Pennsylvania USA.
21. Dunn J.B., Gaines L., Barnes M., Sullivan J., Wang M. Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly, and End of Life Stages of the Automotive Lithium Ion Battery Life Cycle, Argonne National Laboratory Report ANL/ESD/12-3, June 2012.
22. Рошин В.Е., Рошин А.В. Селективное восстановление металлов в решетке комплексных оксидов // *Металлы*. 2013. № 2. С. 12 – 20.

Поступила в редакцию 13 декабря 2019 г.
После доработки 24 января 2020 г.
Принята к публикации 27 января 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 952-959.

DEFINITION OF CONDITIONS OF SELECTIVE IRON REDUCTION FROM IRON-MANGANESE ORE

N. Kosdauletov, V.E. Roshchin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The article presents thermodynamic modeling results of reduction roasting of ferromanganese ore with a high phosphorus content in the presence of solid carbon. The modeling was carried out using TERRA software package. Influence of the process temperature in the range 950 – 1300 K and carbon content in the amount of 8.50 – 8.85 g per 100 g of ore on reduction of iron, manganese and phosphorus was investigated. With these parameters of the system, iron is reduced by both solid carbon and carbon monoxide CO to the metallic state, and manganese is reduced only to MnO oxide. The degree of phosphorus reduction depends on the amount of reducing agent. With an excess of carbon relative to the reduction of iron, all phosphorus is converted into metal at a temperature of 1150 K. Phosphorus is not reduced at temperatures below 1150 K and such amount of carbon. The process of solid-phase reduction of iron from manganese ore with the preservation of manganese in the oxide phase was researched in laboratory conditions. Experimental results of direct reduction of these elements with carbon and indirect reduction with carbon monoxide CO are presented. The experiments were carried out in the laboratory Tamman furnace at a temperature of 1000 – 1300 °C and holding time of 1 and 3 hours. Results of the research of phase composition of the reduction products, as well as chemical composition of the phases are considered. The possibility of selective solid-phase reduction of iron with solid carbon to the metallic state was confirmed. Iron in the studied conditions is reduced by carbon monoxide CO and passes into magnetic part. During

the magnetic separation of the products of ore reduction roasting with solid carbon and carbon monoxide CO, the non-magnetic part contains oxides of manganese, silicon and calcium. The work results can be used in development of theoretical and technological foundations for the processing of ferromanganese ores, which are not processed by existing technologies.

Keywords: thermodynamic modeling, preliminary reduction, ferromanganese ore, ferromanganese, manganese, phosphorus, iron phosphide, reduction temperature.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-952-959

REFERENCES

1. Koursaris A., See J.B. Reactions in the production of high-carbon ferromanganese from Mamatwan ores. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 1979, vol. 79, no. 6, pp. 149–158.
2. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. Assessment of the Mn–O System. *Journal of Phase Equilibria*. 2003, vol. 24, no. 1, pp. 21–38.
3. Okamoto H. The Fe – P (iron-phosphorus) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990, vol. 11, no. 4, pp. 404–412.
4. Cengizler H., Eric R.H. Silicon and manganese partition between slag and metal phases and their activities pertinent to ferromanganese and silicomanganese production. In: *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th Int. Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*. Switzerland: Springer Int. Publishers, 2016, pp. 1309–1317.

5. Oliveira J.R., Vieira E.A., Espinosa D.C.R., Tenorio J.A.S. Influence of temperature, basicity and particle size on MnO reduction. *Materials Transactions*. 2011, vol. 52, no. 6, pp. 1200–1205.
6. Kalenga M., Tangstad M., Pan X. Manganese alloys production: impact of chemical compositions of raw materials on the energy and materials balance. In: *INFACON XIII, the 13th Int. Ferroalloys Congress, Almaty, Kazakhstan, 6-9 June, 2013*, pp. 647–653.
7. Tangstad M., Le Roy D., Ringdalen E. Behavior of agglomerates in ferromanganese. In: *INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress, Helsinki, Finland, June 6-9, 2010*, pp. 457–466.
8. Tang K., Sverre O. The effect of alumina in ferromanganese slag. In: *INFACON XI, the 11th Int. Ferroalloys Congress, February, New Delhi, India, 2007*, pp. 335–343.
9. Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production – review of present knowledge. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004, vol. 104, no. 7, pp. 429 – 437.
10. Kumar M., Ranganathan S., Sinha S.N. Kinetics of different manganese ores. In: *INFACON XI, the 11th Int. Ferroalloys Congress, February, New Delhi, India, 2007*, pp. 241–246.
11. Kalenga M.K., Pan X. Pre-reduction of a South African manganese ore: more insight on the formation of phases. In: *INFACON XV, the 15th Int. Ferro-Alloys Congress, Cape Town, 25–28 February, 2018*.
12. Sorensen B. Properties of manganese ores and their change in the process of calcination. In: *INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future, June 6-9, 2010, Helsinki, Finland, 2010*, pp. 439–448.
13. Yuan S., Zhou W., Han Y., Li Y. Separation of manganese and iron for low-grade ferromanganese ore via fluidization magnetization roasting and magnetic separation technology. *Minerals Engineering*. 2020, vol. 152, article 106359.
14. Ostrovski O., Olsen S.E., Tangstad M., Yastreboff M. Kinetic modelling of MnO reduction from manganese ore. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*. 2002, vol. 41, no. 3, pp. 309–318.
15. Samuratov Y., Baisanov A., Tolymbekov M. Complex processing of iron-manganese ore of central Kazakhstan. In: *INFACON XII, the 12th Int. Ferroalloys Congress Sustainable Future, Helsinki, Finland, June 6-9, 2010*, pp. 517–520.
16. Samuratov Y., Abikov S., Akuov A., Zhumagaliev Y., Kelamanov B. Studying of parameters of processes of restoration of iron of ferriferous manganese ores of Kazakhstan from roasting time. In: *Scientific Enquiry in the Contemporary World: Theoretical Basics and Innovative Approach*. 7th ed. 2016, pp. 210–214.
17. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic Modeling in High-Temperature Inorganic Systems]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 352 p. (In Russ.).
18. Salikhov S.P., Roshchin A.V., Roshchin V.E. Thermodynamic analysis of reduction of components of Bakalskaya iron ore concentrate. In: *Sovremennye problemy elektrometallurgii stali. Materialy XV mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Modern Problems of Steel Electrometallurgy. Materials of the 15th Int. Sci. Conference], 2013, pp. 102–108. (In Russ.).
19. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York: Pergamon Press, 1967. (Russ. ed.: Kubashevskii O., Alkok C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982, 392 p.).
20. Poroshkovaya difraktsionnaya kartoteka (PDF-2) Ob"edinennogo komiteta po poroshkovym difraktsionnym standartam "International Center for Diffraction Data" (ICPDS) [Powder Diffraction File (PDF-2) of Joint Committee on Powder Diffraction Standards "International Center for Diffraction Data" (ICPDS)]. Swarthmore: Pennsylvania USA. (In Russ.).
21. Dunn J.B., Gaines L., Barnes M., Sullivan J., Wang M. *Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly, and End of Life Stages of the Automotive Lithium Ion Battery Life Cycle*. Argonne National Laboratory Report ANL/ESD/12-3, June 2012.
22. Roshchin V.E., Roshchin A.V. Selective reduction of metals in the lattice of complex oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, vol. 2013, no. 3, pp. 169–175.

Information about the authors:

N. Kosdauletov, Postgraduate of the Chair "Pyrometallurgical Processes" (kosdauletovn@susu.ru)
V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Chair "Pyrometallurgical Processes" (roshchinve@susu.ru)

Received December 13, 2019
 Revised January 24, 2020
 Accepted January 27, 2020