

ДЕРЖАВНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ  
УКРАЇНИ

на правах рукопису

ГЛАДЬКИХ Володимир Андрійович

РОЗВИТОК ТЕОРІЇ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ ФОСФОРУ, КРЕМНІЮ  
ТА МАРГАНЦЮ У МАРГАНЦЕВОРУДНІЙ СИРОВИНІ ТА ШЛАКАХ,  
РОЗРОБКА, ОСВОЄННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХ-  
НОЛОГІЇ СИЛІКОМАРГАНЦЮ

Спеціальність 05.16.02 - "Металургія чорних металів"

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Дніпропетровськ

1995



00761477 (W)

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Державній

Науковий консультант Академік НАН України, доктор технічних наук, професор М.І.Тасик.

Офіційні опоненти:

Академік національної академії наук України, доктор технічних наук, професор

А.П.Шпак

Член-кор.національної академії наук України, доктор технічних наук, професор

Г.Г.Єфіменко

Доктор технічних наук, професор

В.І.Кармазін

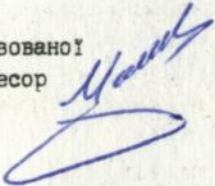
Провідне підприємство - Державний науково-дослідний та проектний інститут "Механобрчермет".

Захист відбудеться "28" листопада 1995р. о 12-30  
на засіданні спеціалізованої вченої ради /шифр Д 03.11.02 "Металургія чорних металів"/ по захисту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук при Державній металургійній Академії України, адреса: 320635, м.Дніпропетровськ, пр.Гагаріна,4.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державної металургійної Академії України.

Автореферат розісланий "20" листопада 1995р.

Вчений секретар спеціалізованої  
ради, д.т.н., професор

  
В.К.Цапко

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми.

Україна займає пріоритетне місце серед країн СНД, а також у світі з виробництва марганцевих феросплавів, завдяки унікальних запасів руд Нікопольського та Велико-Токмацького родовищ, величезному науково-технічному потенціалу, та значним виробничим потужностям на Нікопольському /НЗФ/ та Запорізькому /ЗФЗ/ феросплавних заводах. Провідна роль серед марганцевих сплавів належить силікомарганцю, обсяг виплавки якого в Україні у 1992 році склав понад 70% світового виробництва. Україна для власних потреб використовує біля 20% сплаву і решту постачає на експорт, у т.ч. біля 30% - в країни далекого зарубіжжя. Серед країн СНД практично лише Україна виробляє марганцеві сплави. Однак, низька якість вітчизняної марганцевої сировини в наслідок зниженого вмісту у них марганцю та високої концентрації фосфору стримує зростання виробництва та експорту силікомарганцю, так як його виплавка для експорту потребує додаткової переробки - одержання малофосфористого шлаку /МФШ/. Виплавка сплаву з вмістом 0,35% Р, який іде в основному на експорт, пов'язана з великими технологічними труднощами та підвищеними витратами, хоча вміст фосфору у ньому на 0,1-0,2% більш ніж у сплавах, які постачають інші країни на світовий ринок.

Фундаментальними та прикладними дослідженнями української наукової школи феросплавників та наукових шкіл країн СНД зроблено великий внесок у розвиток теорії та практики феросплавного виробництва, зокрема, металургії марганцю.

Однак, до теперішнього часу не в повній мірі розкрита природа хімічного зв'язку фосфору, кремнію та марганцю у марганцеворудних матеріалах та оксидних продуктах плавки. Залишаються не вирішеними окремі питання ефективної дефосфорації марганцевої сировини та технології одержання силікомарганцю з його використанням, практично немає рішень щодо вживання оксидної частки марганцю відвального шлаку, з яким утрачається до 14% марганцю у вигляді оксидів та до 5% металічної фази у вигляді корольків металу.

В умовах постійного зниження якості видобуваної з надр марганцевої сировини проблема виробництва конкурентноспроможного на світовому ринку силікомарганцю ставить у ряд актуальних задач роботи, спрямовані на розвиток теоретичних досліджень і розробку нових нетрадиційних прогресивних комплексних технологій та удосконалення діючих процесів виплавки силікомарганцю з одночасним підвищенням вилучення марганцю та кремнію у метал.

Теоретичні розробки та практичні результати дисертаційної роботи реалізовані відповідно з "Програмою опитно-промислових випробувань технології виробництва шлаковугільних брикетів і виплавки силікомарганцю з їх використанням", затвердженою наказом Мінчермета СРСР № 432 від 3.05.1982р.; регіональною комплексною цільовою програмою "Сталь", розділ 2 "Марганець" на період 1980-1985рр., затвердженої президією АН УРСР; науково-технічною програмою Госкомосвіти СРСР, за наказом № 517 від 23.07.1990р.; програмами Госкомітету з науки та технологій /шифр 05.42.05/123-93/ та Міністерства освіти України /№ 21, розділ 3.2/ за наказом № 68 від 31.08.1992р., а також у рамках науково-дослідницьких робіт, виконаних на НЗФ та інших підприємствах відповідно координаційним планам Мінпрому України.

**Мета роботи.** Розвиток теорії хімічного зв'язку та розкриття особливостей виявлення його природи для фосфору, кремнію та марганцю у марганцеворудних матеріалах і шлаках, розробка, освоєння, та впровадження нових прогресивних технологічних схем і процесів одержання силікомарганцю, які б забезпечили підвищення наскрізного вилучення марганцю та кремнію, економію сировинних ресурсів, раціонального використання техногенних відходів власного виробництва, екологічну безпеку та економічну ефективність.

У дисертації поставлені та одержали конкретне рішення наступні основні теоретичні та прикладні задачі:

- теоретичне узагальнення літературних даних щодо мінералогічного складу марганцевих руд і експериментальні дослідження фазового складу та кристалографічної структури шлаків виробництва марганцевих феросплавів, малофосфористого марганцевого шлаку, визначення дифракційних характеристик та ідентифікація структурних складових;

- критичний аналіз полярних точок зору відносно зв'язку фосфору та марганцю у марганцеворудних матеріалах, теоретичне та експериментальне дослідження хімічного зв'язку фосфору і характеру його проявлення;

- розвиток теорії та розкриття природи хімічного зв'язку кремнію у марганцевмісних силікатах, складаючих основу марганцевих шлаків, виявлення зв'язку основних електронних характеристик атомів елементів, які входять до складу силікатів і їх вплив на кристалохімічну структуру;

- експериментальне вивчення та теоретичний аналіз природи хімічного зв'язку марганцю у простих та складних оксидах і силікатах, виявлення загальних закономірностей формування кристалографічної та кристалохімічної структури марганцевміних мінералів та їх стійкості;

- термодинамічний аналіз твердофазних процесів силікатуутворення, експериментальне дослідження та теоретичний опис фазових перетворень у рамках склад-температура у бінарних  $MnO-SiO_2$ ,  $MnO-Al_2O_3$  і тернарній  $MnO-CaO / 5%MgO / - SiO_2 / 5%Al_2O_3 /$  системах, побудова діаграми стану /склад-температура/ псевдобінарної системи 20%  $MnO$ , 80%  $SiO_2 - 20% MnO, 80% CaO$ , яка відповідає складу промислових марганцевих шлаків; термодинамічний аналіз і встановлення температурних умов проходження процесів сумісного вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію з брикетованих з вугіллям марганцевих силікатних шлаків; визначення закономірностей впливу температурного режиму та зміни фазового складу реагуючих компонентів на швидкість та ступінь сумісного відновлення марганцю та кремнію;

- розробка, дослідження і промислове освоєння технології підготовки відвального шлаку силікомарганцю методом брикетування сумісно з вугіллям, визначення технологічного регламенту та технологічної схеми ланцюга апаратів;

- розробка, дослідження, промислове освоєння та впровадження технологічних схем і процесів виплавки силікомарганцю, спрямованих на підвищення якості продукції, вилучення марганцю та кремнію, використання відходів власного виробництва, які б забезпечили екологічну безпеку та економічну ефективність.

#### Теоретична цінність досліджень та їх новизна:

- мінералогічна та кристалографічна характеристика шлаків виплавки марганцевих феросплавів і малофосфористого шлаку, якісна та кількісна оцінка виявлених фаз;

- виявлений методами РФЕС, ЯМР взаємозв'язок основних електронних характеристик фосфору - енергії зв'язку, хімічного зсуву внутрішніх електронних 2р-рівнів, ефективного та формального зарядів фосфорноокисневих мотивів і електронних властивостей найближчих сусідів модифікаторів - марганцю, кальцію, магнію; отримання додаткових результатів щодо зв'язку фосфору та марганцю та формах проявлення фосфору і марганцю у марганецьрудних матеріалах;

- теоретичні положення щодо взаємозв'язку між хімічним зсувом основних електронних 2р-рівнів кремнію, електронегативністю атомів найближчих сусідів у сполуках і координаційним числом крем-

нів; закономірності впливу електронних характеристик атомів катіонів-модифікаторів на протяжність кремнійкисневих ланцюжків у кислих марганцевих шлаках та їх структурну стійкість;

- теоретичний аналіз і результати прецизійних досліджень методами РФЕС і ЕПР проявлення природи хімічного зв'язку марганцю в оксидних і силікатних сполуках; теоретичні положення стосовно загальних закономірностей проявлення природи хімічного зв'язку марганцю у цих сполуках, які виражаються електронегативністю системи в розрахунку на I атом сполуки; вплив електронегативних та електропозитивних атомів на хімічний зсув внутрішніх електронних 2р-рівнів марганцю;

- теоретичні та експериментальні дослідження процесів силікатування у твердому та рідкому станах; результати вивчення методом ДСК фазових рівноваг і властивостей, у рамках склад-температура, оксидних бінарних  $MnO-SiO_2$ ,  $MnO-Al_2O_3$  і тернарної  $MnO-CaO/5\% MgO/-SiO_2/5\% Al_2O_3/$  систем; побудована діаграма стану псевдобінарної системи 20%  $MnO$ , 80%  $SiO_2$  - 20%  $MnO$ , 80%  $CaO$  та об'ємна діаграма ліквідус системи  $MnO-CaO-SiO_2$ ;

- результати термодинамічних обчислювань відновлення марганцю та кремнію, приймаючи до уваги утворення карбосиліцидних і силікокарбідних фаз марганцю, та дослідження кінетичних параметрів в поєднанні з виявленим характером зміни температур і складу проміжних і кінцевих оксидних фаз, хімізм вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію з брикетованих низькоосновних силікатних марганцевих шлаків.

#### Практична цінність і реалізація результатів роботи.

Розроблена, досліджена та освоєна у промисловому масштабі технологія отримання з шлаків силікомарганцю та вуглецевого відновника, склад початкової шихти, технологічний регламент процесу, схема ланцюга апаратів брикетувального комплексу, яка забезпечує високі міцнісні характеристики брикетів і екологічну безпеку.

Розроблена, досліджена та освоєна у промислових умовах технологія виплавки силікомарганцю з використанням брикетованих сумісно з вугіллям шлаків силікомарганцю замість частки марганцевої сировини, кварциту та коксу. Вилучення марганцю у сплав підвищилось на 5-8%, кремнію на 3-4%, кратність шлаку знизилась на 15-20%, на 10% знизилась витрати марганцевмісної суміші та на 50% - кварциту, на 0,03-0,05% знизився вміст фосфору у силікомарганці. Інститутом Діпроталь виконані проектні пропозиції та ТЕО реалізації розробок в умовах НЗФ /Арх № ТМ-54957/. При цьому зменшу-

ються потреби у МФШ, знижуються зтрати марганцю з шлаком на 31,6%. Собівартість сплаву знижується в середньому на 2-2,2%, додатковий щорічний прибуток може скласти 5,5 млн крб. /у цінах 1985р./.

Впроваджена технологія виплавки силікомарганцю з використанням марганцевого агломерату, одержаного с добавкою дрібних фракцій шлаку силікомарганцю, збагаченого корольками сплаву. Це дозволило знизити втрати марганцю із шлаком у вигляді корольків сплаву на 2,5%. Реальний економічний ефект в умовах НЗФ склав 1 млн 239тис. крб./за станом на 1990р/, із частковою долею автора 200 тис.крб.

Впроваджена в умовах НЗФ технологія виплавки МФШ поліпшеної якості  $P \leq 0,012\%$  та  $Mn \geq 40,0\%$  з підвищеною наважкою відновника. Використання МФШ під час виплавки силікомарганцю з вмістом фосфору менш ніж 0,35% дозволило знизити на 10% витрати МФШ. Реальний економічний ефект в умовах НЗФ склав 1 млрд 114 млн. 467 тис.крб. /у цінах 1994 р./, із частковою участю автора 170 млн крб.

Теоретичні положення, стасовно природи хімічного зв'язку, мінералогічного складу шлаків силікомарганцю, об'ємна діаграма ліквідусної поверхні системи  $MnO-CaO-SiO_2$ , а також результати промислового освоєння технологій виплавки силікомарганцю з використанням шлаковугільних брикетів і дрібних фракцій шлаку силікомарганцю використовуються в учбовому процесі у Державній металургійній академії України при підготовці студентів за спеціальністю 7.090401 - "Металургія чорних металів".

Апробація роботи. Основні наукові положення та практичні результати роботи доповідалися на міжнародних, всесоюзних і республіканських конференціях, які включають: 1-7-а конференція феросплавників України /Дніпропетровськ, 1972, 1975, 1978, 1981, 1982, 1985, 1989рр./; 1,2 та 5-а Всесоюзна нарада з металургії марганцю /Москва, 1975, Тбілісі, 1977, Нікополь, 1991/; 2-а Республіканська наукова конференція з раціонального використання легуючих елементів і поліпшення якості металу під час електроплавки сталі /Дніпропетровськ, 1983р/; науково-технічна конференція з теорії та практики використання комплексних феросплавів /Тбілісі, 1974р/; Всесоюзна конференція з удосконалення технології виплавки феросплавів у потужних закритих печах /Єрмак, 1974р/; Міжнародна науково-практична конференція з сучасного стану та перспектив розвитку електротермічного виробництва кольорових металів, феросплавів та інших неорганічних матеріалів /Дніпропетровськ, 1994р./; Міжна-

родна наукова конференція з механізму відновлення кремнію /Ново-кузнецьк, 1995р./.

Публікації. Основний зміст роботи опубліковано у 35 роботах, а також 24 тезисах докладів, які не увійшли до списку робіт, но-візна розробок захищена 7 авторськими свідоцтвами на винаходи.

Структура та обсяг роботи. Робота складається із вступу, семи глав і висновків, викладена на 264 сторінках машинописного тексту, містить крім тексту 62 таблиці, 91 рисунок, список літе-ратури з 456 найменувань власних праць, публікацій українських і зарубіжних авторів та додатки.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, котрі виносяться на захист:

- мінералогічна та кристалографічна характеристика промисло-вих шлаків виплавки марганцевих феросплавів, відносне кількісне розподілення основних мінералогічних фаз у цих шлаках; виявлена та ідентифікована нова фаза, сульфід марганцю у шлаках силікомар-ганцю;
- виявлена полімерність фосфоркисневих мотивів у мінеральних різноманітностях і концентратах марганцевих руд під час трансфор-мації димера-клітки  $P_4O_{10}$  під впливом катіонів-модифікаторів  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , основних складаючих марганцевих руд; підтверджено безпосередній хімічний зв'язок фосфору і марган-цю та розвинено хімізм цього зв'язку; встановлено та пояснено ха-рактер хімічного зсуву основних електронних 2p-рівнів фосфору /  $\Delta E_{ЗВ} P2p$  / у вивчених матеріалах;
- доповнено теоретичні положення щодо природи хімічного зв'язку кремнію у марганцевих силікатах, складаючих основу шлаків виплавки марганцевих феросплавів; встановлено взаємозв'язок між хімічним зсувом внутрішніх електронних рівнів кремнію /  $\Delta E_{ЗВ} Si 2p$  / , електронегативністю атомів сусідів катіонів-модифікаторів, координаційним числом кремнію, змінення структурного мотиву силі-катіона  $[SiO_4]^{4-}$ , протяжність формуючого ланцюжкового мотива у кислих марганцевих шлаках та розподіл електронної густини у клас-терах типу  $Si-O^M-Si-O^K-M$ ;
- виявлено загальні закономірності проявлення природи хіміч-ного зв'язку марганцю у простих та складних оксидах і силікатах, яке відбивається в послідовному зростанні енергії зв'язку внут-рішніх електронних 2p-рівнів марганцю під час підвищення елект-ронегативності системи та зниження координаційного числа кисню в оксидах і силікатах; встановлено вплив електронегативних та

електропозитивних /порівняно з марганцем/ атомів на  $E_{3B}$  Mn<sub>2p</sub>-рівнів, зміна кристалохімічної структури оксидів марганцю при трансформації валентного стану  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ ;

- побудовано на базі проведених експериментальних досліджень та теоретичного узагальнення діаграму стану /склад-температура/ псевдобінарну систему 20% MnO, 80% SiO<sub>2</sub> - 20% MnO, 80% CaO, яка відповідає реальним промисловим шлакам виплавки марганцевих феросплавів та об'ємну діаграму поверхні ліквідус тернарної системи MnO-CaO-SiO<sub>2</sub>; теоретичний опис фазових перетворень; імовірна модель будови рідких марганцевих силікатних розплавів і метода обчислення місткового, кінцевого та вільного кисню в них;

- виявлені в результаті комплексного термодинамічного аналізу та термодинамічних досліджень, закономірності визначного впливу на ступінь та швидкість вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію з марганцевих силікатних розплавів температурного інтервалу фазових перетворень та зміни складу реагуючих фаз; верогідний хімізм процесу сумісного відновлення марганцю та кремнію із брикетованих з вугіллям шлаків силікомарганцю;

- теоретичні передбачення, підтвержені експериментальними дослідженнями одержання термічностійких і механічно міцних брикетів з відвального шлаку силікомарганцю та вуглецевого відновника; експериментально встановлені та теоретично обгрунтовані залежності показників виплавки силікомарганцю поліпшеної якості з використанням відходів власного виробництва.

Методика досліджень. Фазовий та мінералогічний склад шлаків виробництва марганцевих феросплавів визначали методами петрографії, рентгенівського спектрального мікроаналізу /РСМА/ на приладі "Сатеса" /ДМетАУ/, рентгенівського дифракційного аналізу на дифрактометрі "Дрон-2,0" /ДДУ/, інфрачервоної спектроскопії на спектрометрі ИЧС-14А /ІОНХ НАН України/, диференційно-термічний аналіз /ДМетАУ/.

Головним методом досліджень природи хімічного зв'язку фосфору, кремнію та марганцю вибрана рентгенофотоелектронна спектроскопія /РФЕС/ з використанням спектрометра ЕС-2402 /ІМФ НАН України/, а також метод ядерного магнітного резонансу /ЯМР/ з використанням спектрометра СХР фірми "Bzikez" та метод електронного парамагнітного резонансу /ЕПР/ з використанням радіоспектрометра SE/X-2544 фірми "RADIOPAN" /Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України/. Дослідження фазових рівноваг у рамках склад-темпера-

тура бінарних і тернарних систем проводили методом диференціально-сканіруючої калориметрії /ДСК/ на приладі Челябінського технічного університету.

Теоретичну оцінку термодинамічних характеристик твердофазних процесів силікатоутворення проводили на основі теорії парних взаємодій, обчисленнями активності компонентів у бінарних оксидних системах - за методом, який оснований на теорії регулярних розчинів В.А.Кожеурова, в тернарних - на теорії А.Г.Пономаренко; в системі  $Mn-Si-C$  на основі теорії регулярних та асоційованих розчинів. Кінетику сумісного відновлення марганцю та кремнію із силікатних розплавів вивчали волюмо- і гравіметричними методами.

Промислові та напівпромислові експерименти виконані на Нікопольському та Запорізькому заводах феросплавів, заводі "Сибелектросталь" та інституті УкрНДІспецсталь. Усі дослідження проведені при безпосередній участі автора або під його керівництвом. Результати опубліковані у соавторстві з ними. Узагальнення результатів робіт проведено автором самостійно. Основні ідеї роботи та методика їх проведення належать автору.

Автор щиро дякує академіка НАН України М.І.Гасика, своїх колег по роботі, співробітників академічних, дослідницьких та університетських інститутів, Нікопольського та Запорізького заводів феросплавів, заводу "Сибелектросталь", інститутів УкрНДІспецсталь і Діпросталь за допомогу у проведенні досліджень, узагальнених у дисертації.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Експериментальні дослідження фазового складу та кристалографічної структури шлаків виробництва марганцевих феросплавів і теоретичний аналіз мінералогічного складу марганцеворудних матеріалів.

Шлаки виробництва марганцевих феросплавів можна подати як п'ятикомпонентну оксидну систему  $MnO-CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$ , оскільки у сумі вміст цих компонентів складає в межах 97-98,5%. В силу фізико-хімічних особливостей проходження відновлюючих процесів в присутності коксика, який містить підвищену концентрацію сірки, у шлаках силікомарганцю та високовуглецевого феромарганцю є присутнім до 1,3% сірки, що, як було вперше встановлено нами для шлаків силікомарганцю та підтверджено багаточисельними дослідженнями у подальшому, спричиняє формування самостійної фази типу алабандин- $MnS$ .

Марганецьвмісні фази характеризуються полікатионністю та поліаніонністю. Катіонами-модифікаторами є Mn, Mg, Ca, катіонами - структуроутворювачами - Si, P. Усі фази поділені на прості та складні оксиди, силікати та фосфати.

Марганець у досліджених матеріалах представлено, головним чином, простими та складними оксидами, а також силікатами. Прості - монокатионні сполуки - MnO /шлаки та руди/ і MnO<sub>2</sub> /руди/. Складні - полікатионні оксиди, які містять катіони одного гатунку - Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /шлаки високовуглецевого феромарганцю/, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /окисні руди/; полікатионні оксиди, які містять катіони різного гатунку - CaMnO<sub>3</sub> та CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /шлаки високовуглецевого феромарганцю та металічного марганцю/.

Особу групу складають оксиди кремнію. В насичених кремнеземом шлаках силікомарганцю, у малофосфористому шлаку та в порожній породі кремнезем представлений α-кварцем і лашетельєритом, у шлаках металічного марганцю - стішовітом. Силікати базуються на силікатіоні [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> різноманітної оранжировки та представлені монокатионними - MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і полікатионними силікатами - Mn<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>SiO<sub>3</sub>; (Ca,Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; CaMgSiO<sub>4</sub>; Ca<sub>1,75</sub>Mg<sub>0,25</sub>SiO<sub>4</sub>; (Ca,Mg)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Ca<sub>1,66</sub>Al<sub>3,64</sub>Si<sub>0,36</sub>O<sub>8</sub>; Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, які входять до складу шлаків виплавки марганцевих сплавів. Складні силікати алюмінію - монтморілоніт, спанголіт і алюмосилікати - глаукохроїт, представляють порожню породу марганцевих руд.

Гідратовані оксиди марганцю та кремнію представлені у рудах манганітом MnO<sub>2</sub>-Mn(OH)<sub>2</sub>, псидомеланом - MnO·MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O і силікогелями змінного складу - [SiOH]<sub>4-n</sub><sup>n-</sup>. Фосфатні складові виражені головним чином, групою апатита - фторapatіт, манганapatіт, SiO<sub>4</sub> - фторapatіт. В шлаках виробництва марганцевих феросплавів виявлено 23 мінералогічні складові, визначені їх дифракційні характеристики та відносний кількісний розподіл фаз. Одержані результати послужили вихідними даними для визначення характеру проявлення природи хімічного зв'язку фосфору, кремнію та марганцю у рудних мінералах і шлаках марганцю.

## 2. Розвиток теорії та експериментальні дослідження хімічного зв'язку фосфору у мономінеральних різноманітностях і концентратах марганцевих руд

Дослідження понадтонких взаємодій фосфору у марганцевих окисних і карбонатних концентратах і мономінеральних різноманітностях марганцевих руд - піролюзиті, манганіті, псиломелані встановлено, що фосфор виявляється чотирма енергетичними станами, що відображається енергіями зв'язку внутрішніх електронних 2р-рівнів фосфору, котрі складуть 132,4; 133,3; 134,5 та 135,8 еВ, що обумовлено поліструктурністю фосфоркисневих мотивів.

Теоретичний аналіз стану досліджень в області природи фосфору в марганцеворудних матеріалах - рудах, шламах, концентратах показує, що в науковій літературі існують дві полярні точки зору. Згідно до першої - фосфор тісно асоціює з нерудними мінералами, котрі розташовуються проміж кристалінними індивідами окисних марганцевих мінералів. Друга точка зору припускає наявність хімічного зв'язку між фосфором і марганцем і показує, що фосфор входить у склад рудної фракції у вигляді комплексу  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , пов'язанного з марганцем.

За основну методу дослідження в роботі прийнято РФЕС, яка дозволяє визначати ступінь окислення досліджуємих елементів, оцінювати їх ефективні заряди та природу хімічного зв'язку у різних сполуках. Метод РФЕС добре корелює з іншими методами вивчення понадтонких взаємодій в сполуках такими, як ЯМР і ЕПР, використаними нами для підтвердження коректності запропонованих висновків та інтерпретації отриманих результатів.

Для розшифровки РФЕ-спектрів використовували рівняння Ейнштейна, яке застосовано для опису фото-електронного процесу:

$$h\nu = E'_{\text{кин}} + E'_k - E^i, \quad (1)$$

зпростив яке, та беручи до уваги, що  $E'_{\text{ЗВ}} = E'_k - E^i$ , можна одержати головне рівняння:

$$E'_{\text{ЗВ}} = h\nu - E'_{\text{кин}} \quad (2)$$

звідкіля знаючи,  $h\nu$  - енергію фотона та вимірявши експериментально кінетичну енергію вилетівших електронів ( $E'_{\text{кин}}$ ), визначили енергію зв'язку внутрішніх електронних рівнів атому досліджуємого елемента ( $E'_{\text{ЗВ}}$ ). Характер хімічного зв'язку описується хімічною будовою молекули /топологією/, просторовою будовою /розміщенням і рухом ядер у просторі/, електронною будовою /розміщенням електронної густини/. Характеристиком зміни стану атому під час переходу його з елемента у сполуку /молекулу/ є хімічний

зсув ( $\Delta E_{ЗВ}$ ) внутрішніх електронних рівнів, величина якого визначається різницею енергій зв'язку у молекулі ( $E_{ЗВ(М)}$ ) та в атомі ( $E_{ЗВ(А)}$ ):

$$\Delta E_{ЗВ} = E_{ЗВ(М)} - E_{ЗВ(А)}. \quad (3)$$

В той же час, хімічний зсув внутрішніх електронів сполуки лінійно залежить від числа валентних електронів  $n$  та формальної ступіні окиснення  $N$ :

$$\Delta E_{ЗВ} = CnN. \quad (4)$$

Об'єктом наших досліджень вибрані зразки представних проб окисного та карбонатного марганцевих концентратів Нікопольського родовища, а також мінеральні різноманітності марганцевих руд - піролюзит, манганіт, псиломелан.

Чотири енергетичні стани фосфору визначаються присутністю хімічного зв'язку між фосфоркисневими мотивами  $[PO_4]^{3-}$  і катіонами-модифікаторами - основними складавчими марганцеворудних матеріалів, які знаходяться у різному валентному стані:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  /рис.1/, формуванням більш складних орто- та діортофосфатних мотивів безпосередньо пов'язаних з катіонами-модифікаторами  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , переносом електронної густини до атому фосфору - елементу - структуроутворювачу, пов'язаному через кінцевий кисень з атомом елемента-модифікатора, який має меншу електронегативність порівняно з фосфором. Додаткові дослідження методом ЯМР дозволили виявити формування поряд із зв'язками P-O-P гідрофосфатних груп  $POH$  у вигляді аніонів  $[HPO_4]^{2-}$  та  $[H_2PO_4]^-$ .

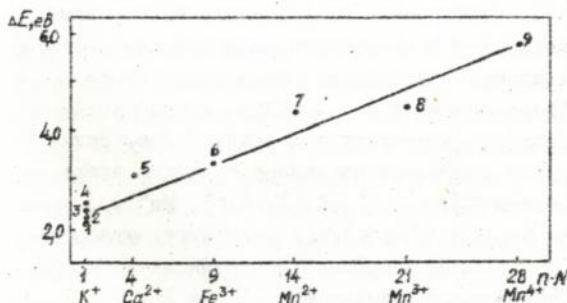


Рис.1 Залежність хімічного зсуву P2p-рівнів від валентного стану модифікатора в сполуках:

1 -  $Ag_3PO_4$ ; 2, 3 -  $K_3PO_4$ ; 4 -  $Na_3PO_4$ ; 5 -  $Ca_3(PO_4)_2$ ; 6 -  $FePO_4$ ; 7 -  $Mn_3(PO_4)_2$ ; 8 -  $MnPO_4$ ; 9 -  $Mn_3(PO_4)_4$   
1, 2, 4, 6 - літературні дані, 3, 5, 7-9 н.р.

В основу просторової координації фосфоркисневого мотиву покладена молекула - клітка  $P_4O_{10}$  з тетраедричною упаковкою чотирьох

атомів кисню навколо одного атому фосфору. Полімеризація оксида  $P_4O_{10}$  катіонами-модифікаторами відбувається за рахунок послідовного зростання зв'язків через кінцеві атоми кисню  $O^K$  і формування фосфоркисневих мотивів у ряду:  $P_4O_{10} \rightarrow [P_3O_9]^{3-} \rightarrow [P_3O_{10}]^{5-} \rightarrow [P_2O_7]^{4-} \rightarrow [PO_4]^{3-}$  з підвищення формального заряду одиночного тетраедру відповідно: - 1; - 1,67; - 2 та -3 і зростанням енергії зв'язку та хімічного зсуву  $2p$ -рівнів фосфору.

Під час полімеризації оксида фосфору катіонами-модифікаторами  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , які мають меншу електронегативність в порівнянні з фосфором, іде перерозподіл електронної густини до атому фосфора, який знаходиться у зв'язку  $P-O^K-M$ , через кінцевий атом кисню  $O^K$ . Електронна густина у атома фосфора підвищується із зростанням формального негативного заряду /  $\chi/X$  / одиночного тетраедру фосфор-кисневого мотиву  $[P_xO_y]^{z-}$ , зростанням загального числа валентних електронів і формального ступеня окислення сусіда катіона-модифікатора та кінцевих атомів кисню за рахунок введення оксидів елементів-модифікаторів.

Виявлений безпосередній зв'язок марганцю та фосфору у концентратах і зростання ступеня полімеризації фосфоркисневих мотивів при зниженні його концентрації, блокування мотива марганцем приводить до накопичення кінцевого кисню та негативного заряду, для нейтралізації якого потрібна присутність додаткових каналів скиду електронів, шляхом введення елемента здібного прийняти ці електрони, в якості якого може виступити вуглець.

### 3. Теоретичне та експериментальне дослідження природи хімічного зв'язку кремнію у марганцевих концентратах і шлаках

Шлаки виплавки марганцевих феросплавів і порода марганцевих руд представлені силікатами орто- і діортогруп, ланцюжковими, стрічковими та шаруватими силікатами. Встановлено, що в сполуках із зв'язками  $Si-O^K-M$  найбільш переважною є четверта координація кремнію  $KЧ(Si) = 4$  з тетраедричною структурною групуванням. Вплив катіона  $M$  на кристалохімічну структуру проявляється через електронегативність ( $\chi$ ). Катіони  $M (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+})$ , у яких  $\Delta\chi_{O-M} = (\chi_O - \chi_M) > \Delta\chi_{O-Si} = (\chi_O - \chi_{Si})$ , сприяють утворенню зв'язків  $Si-O$  з  $KЧ(Si) = 4$ . Зміна координаційного числа до шести у системі  $Si-O^K-M$  здійсниться при заміні  $M$  на  $X$ , де  $X = F, Cl, P, H$  - найбільш електронегативні атоми у зрівнянні з кремнієм /рис.2,3/. Зростання величини  $\chi$  сприяє утворенню найбільш протяж-

них ізольованих ланцюжків у ряду:  $Na_4 [Si_2O_6] \rightarrow Mg_2 [Si_2O_6] \rightarrow Ca_3 [Si_3O_9] \rightarrow Mn_5 [Si_5O_{15}] \rightarrow (Fe, Mn)_7 [Si_7O_{21}] \rightarrow Fe_9 [Si_9O_{27}]$ .

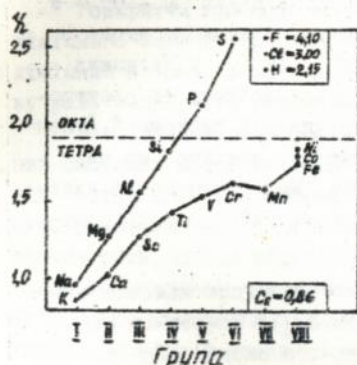


Рис.2 Структурна переважність кремнію до тетра- і октаедричних позицій в кисневих сполуках типу  $Si-O-X$  /X - елементи III і IV періодів Періодичної системи/.

Використовуючи залежність хімічного зсуву елементів у складних сполуках:

$$\Delta E_{зв} = k q_A + \sum (x) q_X / r_{A,X} \quad (5)$$

від ефективного заряду атомів A і X у сполуках ( $q_A$  і  $q_X$  відповідно) та зв'язок ефективних і формальних зарядів нами встановлено взаємозв'язок між хімічним зсувом остовних електронних 2p-рівнів кремнію ( $\Delta E_{зв} Si 2p$ ), отриманим РФЕС, і формальним зарядом ( $\sum \varphi$ ), який припадає на один елементарний тетраедр у різних кремнієкисневих мотивах /рис.4/. Хімічний зсув 2p-рівня кремнію у марганцевих шлаках обумовлено зміною структурного мотиву по мірі полімеризації:  $SiO_2 \rightarrow [Si_4O_{10}]^{4-} \rightarrow [Si_4O_{11}]^{6-} \rightarrow [Si_5O_{15}]^{10-} \rightarrow [Si_2O_7]^{6-} \rightarrow [SiO_4]^{4-}$ , яка супроводжується зростанням числа атомів кисню на 1 атом кремнію:  $2 \rightarrow 2,5 \rightarrow 2,75 \rightarrow 3 \rightarrow 3,5 \rightarrow 4$  та зменшенням числа місткових атомів кисню:  $2 \rightarrow 1,5 \rightarrow 1,25 \rightarrow 1 \rightarrow 0,5 \rightarrow 0$  відповідно приведенному ряду.

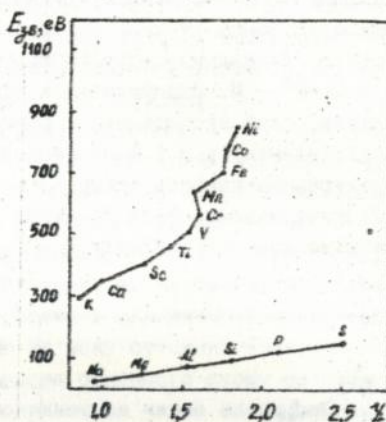


Рис.3 Взаємозв'язок між енергією зв'язку остовних електронних рівнів атомів та електронегативністю для елементів III і IV періодів Періодичної системи.

Іде накопичення заряду на елементарному силікат-іоні та зростання  $\bar{z}_f$  від 0 до 4, проходить заміщення місткового зв'язку кінцевим, що приводить до зміни рівноважної відстані  $d(\text{Si} - \text{O}^k)$  та визиває в свою чергу хімічний зсув основних електронних рівнів Si. З підвищенням числа зовнішніх лігандів, числа зв'язків  $\text{Si} - \text{O}^k - \text{M}$ , зв'язуюча електронна густина перерозподіляється ближче до атому Si, з'єднаному з лігандом - модифікатором ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) у зв'язках  $\text{Si} - \text{O}^M - \text{Si} - \text{O}^k - \text{M}$ . Взаємозв'язок між енергією зв'язку та електро-негативністю, який встановлено у рамках Періодичної системи Д.І. Менделєєва для елементів 3 і 4-го періодів /рис.3/, показує, що чим менша електронегативність атому ( $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ), тим більш електронна густина наближається до атома кремнію та тим більш підвищується ступінь іонності зв'язку  $\text{Si} - \text{O}^k - \text{M}$ .

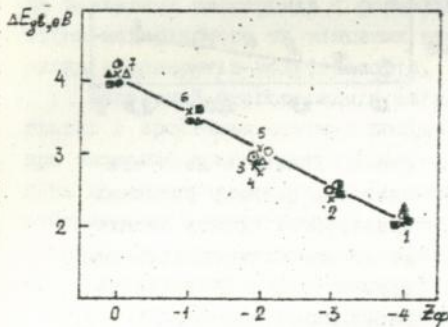


Рис.4 Залежність хімічного зсуву ( $\Delta E_{зв}$ ) Si 2p-рівнів від формального заряду  $\bar{z}_f$  елементарного тетраедру для досліджених зразків та деяких сполук:

- x - літературні данні:  
 1 -  $\text{CaMgSiO}_4$ ; 2 -  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ;  
 3 -  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ; 4 -  $\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$ ;  
 5 -  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ; 6 -  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; 7 -  $\alpha$  - кристобаліт;  
 Н.Р.: о -  $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  
 о -  $\text{MnO}_{0,8} \cdot \text{CaO}_{0,2} \cdot \text{SiO}_2$ ;  
 ▲ - МФШ; ● - шлак металічного

марганцю;  $\Delta$  - шлак силікомарганцю; ■ - карбонатний концентрат;  
 ● - окисний концентрат.

Перерозподіл електронної густини у бік атому кремнію та зменшення рівноважної відстані  $d(\text{Si} - \text{O}^k)$  у силікатних марганцевих шлаках викликає додаткові термодинамічні труднощі в розриві зв'язків  $\text{Si} - \text{O}^k - \text{Mn}$  під час відновлення марганцю та визначає неминучість сумісного їх відновлення з причини одночасного зв'язку кінцевого кисню із структуроутворювачем Si та модифікатором Mn. Формування найбільш просторих силікатних ланцюжків на базі Mn, в порівнянні з Mg та Ca, дозволяє передумовити їх першочергове розуладження під час дій різних факторів /температура, наявність відновлювача/.

#### 4. Розвиток теорії хімічного зв'язку марганцю у природних марганцеворудних матеріалах і шлаках виробництва марганцевих феросплавів

Розкриття природи та встановлення характерних особливостей хімічного зв'язку фосфору та кремнію вказують на безпосередній хімічний зв'язок з марганцем в досліджених матеріалах і на суттєву роль валентного стану марганцю у цих зв'язках.

Дослідження понадтонких взаємодій марганцю в полікомпонентних системах методами РФЕС і ЕПР, з використанням модельних зразків систем  $MnO-SiO_2$ ,  $MnO-Al_2O_3$ ,  $MnO-CaO-SiO_2$ , природні мінерали - піролюзит, манганіт, псиломелан, карбонатні та окисні марганцеві концентрати, шлаки виробництва силікомарганцю, металічного марганцю та малофосфористий шлак, показали, що марганець має загальну природу хімічного зв'язку у простих і складних оксидах і силікатах. Визначний вплив на енергію зв'язку остовних електронних 2р-рівнів Mn оказує електронна будова основного атому та атомів-сусідів - катіонів і аніонів /проявляється через електронегативність атомів/ та кристалохімічна структура сформованих сполук /виявляється через координаційне число кисню/.

Для розшифрування РФЕ-спектрів і для достовірної інтерпретації отриманих результатів нами введено поняття середньої величини електронегативності атомів системи /  $\chi_{cp}$  /, яка дозволила одночасно оцінити зміну хімічного зсуву  $\Delta E_{ЗВ}$  2р-рівнів Mn під впливом загального числа катіонів і аніонів з урахуванням їх різної електронегативності. На рис.5 наведено взаємозв'язок  $\Delta E_{ЗВ}$  Mn2р-рівнів /  $\Delta E_{ЗВ}$  / для досліджених матеріалів і чистих оксидів і середньою електронегативністю /  $\chi_{cp}$  /:

$$\chi_{cp} = \frac{\sum \chi_i \cdot n_i}{\sum n_i}, \quad (6)$$

де  $\chi_i$  - електронегативність  $i$ -того атому, який входить до сполуки,  $n_i$  - число  $i$ -тих атомів в сполуках.

Підвищення валентного стану марганцю у ряду:  $MnO \rightarrow Mn_2O_4 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_2O_2$  характеризується ростом  $E_{ЗВ}$  Mn2р-рівнів відповідно: 640,7 → 641,4 → 641,9 → 642,5 еВ при зростанні електронегативності системи на один атом сполуки: 2,52 → 2,65 → 2,71 → 2,87 та зниженні КЧ(O): 6 → 4,67 → 4 → 3 /рис.6/. Встановлено, що кристалохімічно зміна валентного стану виражена рядом:  $Mn^{2+O} \rightarrow Mn^{2+}$ .  $Mn_2^{3+}O_4 \rightarrow Mn^{2+} \cdot Mn^{4+}O_3 \rightarrow Mn^{4+}O_2$ . В полікатіонних оксидах марганцю з кальцієм типу перовскіта  $CaMnO_3$  /шлак високовуглецевого феромарганцю/ та марокіта  $CaMn_2O_4$  типу спінелу /шлак металічного

марганцю/  $E_{ЗВ}$  Мп2р-рівнів зникається з підвищенням доли менш електронегативних атомів кальцію, наближаючись до значень характерних для марганцю у низьковалентному стані. Катіони високоелектронегативних атомів кремнію в силікатах приводять до підвищення  $E_{ЗВ}$  Мп2р-рівнів. В родоніті Мп  $SiO_3$  вона значно вища, ніж у тефроїті Мп<sub>2</sub>  $SiO_4$  та знаходиться на рівні для марганцю у  $Zd^{3-}$ ,  $Zd^{4-}$  -станах. Введення в систему МпО-  $SiO_2$  електропозитивних атомів Са і Мґ /бустаміт, глаукохроїт/ приводить до зниження  $E_{ЗВ}$  2р-рівнів марганцю.

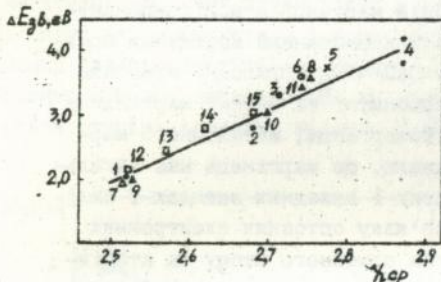


Рис.5 Взаємозв'язок хімічного зсуву ( $\Delta E_{ЗВ}$ ) Мп2р-рівнів та середньої електронегативності ( $\chi_{cp}$ ) складаючих атомів у різних сполуках марганцю:

● - чисті оксиди;  
I - МпО; 2 - Мп<sub>2</sub>О<sub>4</sub>; 3 - Мп<sub>2</sub>О<sub>3</sub>;  
4 - МпО<sub>2</sub>; x - модельні зразки системи МпО-  $SiO_2$ ; 5 - Мп  $SiO_3$ ;  
o - модельні зразки системи МпО-СаО-  $SiO_2$ ; 6 - Мп<sub>0,8</sub>Са<sub>0,2</sub>

$SiO_3$ ; Δ - шлак силікомарганцю; 7 - МпS; 8 - Мп<sub>0,8</sub>Са<sub>0,2</sub>  $SiO_3$ ;  
▲ - МФШ; 9 - МпО; 10 - Мп<sub>2</sub>  $SiO_4$ ; II - Мп<sub>3</sub>АІ<sub>2</sub> [ $SiO_4$ ]<sub>3</sub>; □ - шлак металічного марганцю; 12 - Мп<sub>I-x</sub>О; 13 - СаМп<sub>2</sub>О<sub>4</sub>; 14 - (СаМп)<sub>2</sub>  $SiO_4$ ;  
15 - Мп<sub>2</sub>  $SiO_4$ .

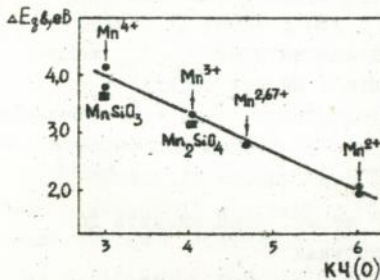


Рис.6 Взаємозв'язок хімічного зсуву ( $\Delta E_{ЗВ}$ ) Мп2р-рівнів та координаційного числа кисню (КЧ(O)):

● - в оксидах марганцю;  
■ - в силікатах.

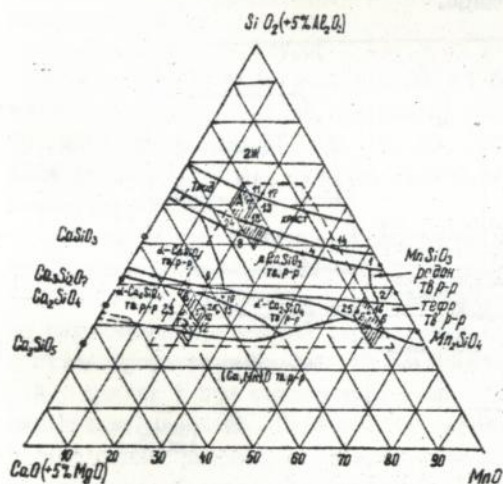
Найвищі оксиди марганцю у стані Мп<sup>4+</sup> не стабільні. Підтверджена наявність груп ОН<sup>-</sup> у зв'язках з марганцем у стані  $Zd^{3-}$  та показано, що в мінеральних різноманітностях і концентратах марганцевих руд марганець у валентному стані  $Zd^{3-}$  стабілізується гідроксильними групами ОН<sup>-</sup> в поєднанні з низьковалентним марганцем в  $Zd^{5-}$ .

стані. Підвищене значення  $E_{3B}^{Mn2p}$ -рівнів в силікатах в зрівнянні з  $MnO$  оказує суттєвий вплив на сумісне відновлення марганцю та кремнію з низькоосновних шлаків силікомарганцю.

### 5. Термодинамічний аналіз та експериментальні дослідження фазових рівноваг і кінетики вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію з силікатних шлаків

Термодинамічним аналізом твердофазних процесів силікатоутворення, дослідженням фазових рівноваг у бінарних  $MnO-SiO_2$ ,  $MnO-Al_2O_3$  і тернарній системі  $MnO-CaO/5\% MgO/ - SiO_2 /5\% Al_2O_3/$  /рис.7/, визначенням активності  $MnO$  і  $SiO_2$  у шлаках,  $Si$  та  $Mn$  у сплаві та вивченням кінетики вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію з силікатних марганцевих шлаків, встановлені основні закономірності зміни фазового складу, температури солідус-ліквідус, термодинамічних характеристик, виявлена імовірна модель будови рідких силікатних розплавів і на їх основі визначені раціональні термодинамічні та термокінетичні умови, які сприяють більш повному відновленню марганцю та кремнію з брикетованих сумісно з вугіллям шлаків силікомарганцю.

Рис.7 Діаграма стану системи  $MnO-CaO /5\% MgO/- SiO_2 /5\% Al_2O_3/$ :  
 А - область шлаків силікомарганцю; Б - малофосфористого марганцевого шлаку; В - високовуглецевого феромарганцю; Г - металічного марганцю. Цифри відповідають складам досліджених модельних зразків.



Для твердих розчинів силікатів олівінової -  $Mn_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$  та піроксенової -  $MnSiO_3 - MgSiO_3$  груп зростає при підвищенні температури ентальпія змішування та межа розчинності  $MnSiO_3$  складає 37,5%. В системах  $MnO-SiO_2$ ,  $CaO-SiO_2$  доля вільного кремнезему виз-

начаться моносилікатами, а доли вільного  $MnO$  і  $CaO$  – ортосилікатами кальцію та марганцю. Уточнена температура фазового переходу  $\alpha$ - $MnSiO_3$  –  $\beta$ - $MnSiO_3$ , яка дорівнює  $1164 \pm 2,5^\circ C$ , який супроводжується зростанням об'єму до 2%. В системі  $MnO$ – $SiO_2$  вище температури ліквідус при вмісті менш 0,6 мольних долей кремнезему зберігається ближній порядок, який відповідає групівкам типу тефроїта. Серед двох полярних точок зору на характер плавлення алюмоспінелі  $MnAl_2O_4$  отримані нами результати та теоретичний аналіз свідчать на користь її конгруентного плавлення.

В псевдобінарній діаграмі 20%  $Mn$ , 80%  $SiO_2$  – 20%  $MnO$ , 80%  $CaO$  /рис.8/ встановлені дві евтектичні точки: I-а – при відношенні  $CaO/SiO_2=0,5$  з температурою плавлення евтектичної суміші  $(CaMn)_3Si_3O_9 + Ca_3Si_3O_9$  яка дорівнює  $1290^\circ C$ ; II-а при відношенні  $CaO/SiO_2=1,12$  з температурою плавлення евтектичної суміші  $Ca_3Si_3O_9 + CaMn_2SiO_4 + Ca_3Si_2O_7$  яка дорівнює  $1245^\circ C$ . В області багатій  $SiO_2$  при зміні відношення  $CaO/SiO_2$  в межах від 0,4 до 0,5 різко знижується температура ліквідус на  $170$ – $180^\circ C$ , що може виявити суттєвий вплив на характер відновлювальних процесів під час виплавки силікомарганцю.

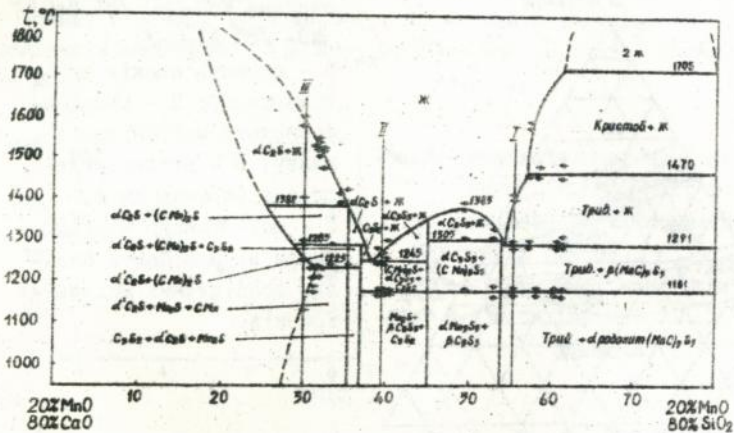


Рис.8 Діаграма стану псевдобінарної системи 20%  $MnO$ , 80%  $SiO_2$  – 20%  $Mn$ , 80%  $CaO$ : I – шлаки силікомарганцю; II – високовуглецевого феромарганцю; III – металічного марганцю

Побудована методом геометричної триангуляції у рамках класичних трьохмірних політермічних перерізів простора діаграма поверхні ліквідус системи  $MnO-CaO-SiO_2$  дозволила отримати розташування точки /лінії/ ліквідус для аби якого наперед заданного співвідношення  $MnO:SiO_2$ ;  $CaO:SiO_2$ . Згідно моделі будови рідких силікатних марганцевих розплавів запропоновано методуку обчислювань розподілу кисню за різними типами зв'язку - місткового  $10^0$  для  $Si-O^M-Si$ , кінцевого  $10^1$  для  $Si-O^M-Si-O^K-M$ , вільного  $10^2$  для зв'язку  $O-M-O^K-Si-O^K-M-O$ : при  $MnO:SiO_2 \leq 2$ :

$$N_{O^0} = \frac{\sum nO - nO^- \cdot nSiO_2}{\sum nO}; \quad (7) \quad N_{O^1} = \frac{2\sum nO - 4nSiO_2}{\sum nO}; \quad (8)$$

$$\text{при } nMnO:nSiO_2 \geq 2 \quad N_{O^2} = \frac{\sum nO - 4nSiO_2}{\sum nO}; \quad (9)$$

Розраховані активності  $MnO$ ,  $SiO_2$  в бінарній  $MnO-SiO_2$  і тернарних  $MnO-CaO-SiO_2$ ,  $MnO-MgO-SiO_2$ ,  $MnO-CaO-Al_2O_3$  системах та активності  $Mn$  і  $Si$  в системі  $Mn-Si-C$  з урахуванням утворення карбосиліцидних і силікокарбідних фаз. На основі отриманих рівнянь для відновлення марганцю та кремнію з насичених силікатних марганцевих шлаків вуглецем:

$$\Delta G_{Mn} = 274612 - 164,05 T - 2,303 RT \cdot \lg a_{MnO}; \quad (I0)$$

$$\Delta G_{Si} = 738090 - 387,4 T + 2,303 RT \lg a_{Si}; \quad (II)$$

визначені максимальні та мінімальні значення температур /при  $P_{CO} = 101$  кПа/ при вмісті 10, 14, 17, 20, 26%  $Si$ , які коливаються від 1324 до 1490°C та від 1440 до 1533°C відповідно з урахуванням карбосиліцидних фаз і без них.

Методом комплексного дослідження кінетики з вивченням проміжних продуктів відновлення марганцю та кремнію при температурах від 1100 і 1700°C запропоновано можливий хімізм процесу та показано, що первинними продуктами відновлення шлаку силікомарганцю вуглецем вугілля брикетів є  $Mn_7C_3$  і  $MnS$ . Останній в кількості до 5% присутній у шлаках і при температурі вище 1400°C руйнується карбідами та силіцидами марганцю. Переважність відновлення марганцю в початковий період сприяє підвищенню температури ліквідус оксидної фази, яка залишається. По мірі зниження концентрації  $MnO$  та його активності при 1400°C проходить відновлення кремнію з утворенням карбосиліцидних, а потім силікокарбідних фаз. Знижується концентрація  $SiO_2$ , зникає структурно незв'язаний кремнезем і температура ліквідус оксидної фази знижується до 1300°C. Шляхом математичної обробки на ПЕОМ отримані залежності вмісту кремнію в кінцевому сплаві від складу початкових шлаків. Для низькоосновних шлаків силікомарганцю  $CaO/SiO_2 = 0,28$  залежність описується рівнянням:

$$[Si] = 34,610 - 10,51 \frac{MnO + CaO + MgO}{SiO_2} + 0,903 \left( \frac{MnO + CaO + MgO}{SiO_2} \right)^2 \quad (I2)$$

і добре з'ясується з реальним процесом.

6. Дослідження, розробка і промислове освоєння технології підготовки відвального шлаку силікомарганцю для плавки методом брикетування

Проведенні експериментальні дослідження показали, що одним з перспективних напрямків корінного поліпшення показників виробництва силікомарганцю є довиучення Mn та Si з відвального шлаку силікомарганцю шляхом їх сумісного брикетування з вугіллям і використання у плавку замість частки марганцевої сировини, кварциту та коксую. Брикетування шлаків силікомарганцю дає можливість додаткового введення у шихту відновлювача з підвищеним електроопром, який вносить до того ж оксид марганцю та кремнезем при низькому питомому вмісту фосфору ( $P/Mn$ )=0,00048-0,00075, проти 0,0047-0,0055 для марганцевих концентратів. Шлак силікомарганцю є намертво випаленим матеріалом, має низьку вологовбирність та не вміщує ні кристалогідратної води ні вищих оксидів марганцю, котрі могли б стати додатковими факторами зниження термостійкості брикетів. При сумісному подрібненні та брикетуванні шлаку та вугілля забезпечується ефективне змішування шихти, позитивний вплив якого на кінетику відновлювальних реакцій встановлений нами. Термічна стійкість шлаковугільних брикетів визначається характером зміння фізико-хімічних властивостей шлаку у ході відновлення та формування міцного коксового каркасу при безокислювальному випаленні вугілля у брикетах.

Вивчено вплив використаних відновників /кокс, вугілля марки "Ж" і "Г", буре вугілля, лігнін/ та їх сумішей, типу зв'язуючого /битум, пек кам'яновугільний, сульфитний шолок, рідке скло/ та відвального шлаку силікомарганцю /дроблений, гранульований/, кількості газового вугілля /10-40%  $C_{TB}$ /, кількості сульфитспиртової барди /4-12%/, тиснення /10-100 МПа/, вологості /1-5%/ на механічні характеристики та термічні властивості брикетів.

Під час нагріву у шарі коксую до температури 1200°C механічна міцність на роздавлювання / $\sigma$ / складала 2,0-3,9 МПа /рис.9/. При цьому після 800°C міцність брикетів стабілізується, та навіть декілька підвищується, що свідчить про формування коксового каркасу.

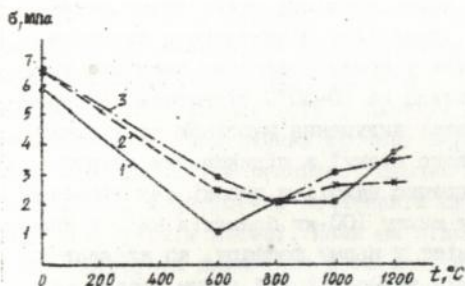


Рис.9 Залежність міцності брикетів на роздавлювання у гарячому стані від температури нагріву: 1 - температура сушіння - 150°C; 2 - 200°C, 3 - 250°C.

Промислове освоєння технології брикетування гранульованого шлаку силікомарганцю з газовим вугіллям і наробка промислової партії брикетів сумарною масою 1200 т дозволили визначити технологічний регламент процесу: тиснення пресування-20,0-25,0 МПа; витрати зв'язуючого /по твердому/ - 5-5,5%; температура сушіння /по зонах/-100-160-140°C; час сушіння /загальний/- 80-100 хвилин; висота шару брикетів у печі - 140-160 мм; кількість звороту /-20 мм/ у шихті - 20% /понад 100%/. При оптимальних параметрах якість брикетів характеризується слідуючими показниками: опір роздавлюванню - 2000 Н/брик, міцність на удар - 65%, міцність на стирання - 23,4%, уявна густина-1635 кг/м<sup>3</sup>, пористість - 15%, вихід підного - 88,5%. В екологічному плані технологічний процес брикетування не має аномалійних відхилень від діючих металургійних технологій.

#### 7. Розробка, промислове освоєння та впровадження комплексної технології виплавки силікомарганцю

Розроблена та освоєна в промисловій феросплавній печі типу РКЗ-23 технологія виплавки силікомарганцю з використанням у шихті замість частки марганцевої сировини, кварциту та коксика брикетів з відвального шлаку силікомарганцю та вугілля. Проведено 2 цикли крупнолабораторних і напівпромислових /піч 1600 кВ·А/ досліджень з вивченням впливу складу шлаку, кількості відновника у брикетах, із замінок 25,50,75,100% кварциту у шихті, з виключенням у складі шихти МФШ, частковою заміною марганцевого агломерату /концентрату/, коксика, різною навантажкою відновника. Серією напівпромислових випробувань /біля 200 плавок/ встановлено, що шихтовка газового вугілля у брикетах із шлаком силікомарганцю з 20% надлишком проти стехіометричного, розрахованого на відновлення 100% MnO та SiO<sub>2</sub> не

пов'язанного з  $\text{CaO}$ , забезпечує добру термічну стійкість у закритій руднотермічній електропечі. Внаслідок підвищеного електричного опору вуглецевого відновника у брикеті зростає загальна кількість вуглецю у шихті, що дозволило на  $30-50^{\circ}\text{C}$  підвищити температуру процесу у цілому та збільшити вилучення марганцю та кремнію. Використання у брикетах "шлакового піску" з підвищеним вмістом /до 15%/ корольків сплаву забезпечує найбільш високі техніко-економічні показники. Внесення у шихту 100 кг брикетів на 1 т сплаву знижає приблизно на 0,01% вміст у ньому фосфору, що адекватно 20-25 кг МФШ. Найбільш стабільний технологічний режим плавки та суттєве поліпшення показників забезпечує введення шлаковугільних брикетів в розрахунок заміни більшак 50% кварциту. При цьому, доля кремнезему, який бере участь ушлакуванні оксидів марганцю рудної частки, знижується на 15-16%. Розроблена технологія не оказує додаткового шкідливого впливу на навколишнє середовище, знижує загальний вихід шлаку на 20%, забезпечує утягнення в металургію переробку шлаки поточного виробництва та відвалів. Відповідно ТВО, виконаному інститутом Діпросталь, в умовах НЗФ знижується обсяг виплавки МФШ, прирост виробництва силікомарганцю складає 2-2,3%, при зниженні собівартості сплаву на 2-2,2%. Скорочується потреба у марганцевому агломераті, знижується втрати марганцю із шлаком на 31,6%. Додатковий прибуток в умовах НЗФ може скласти 5,5 млн крб. на рік /у цінах 1985р/.

Під час виплавки силікомарганцю з використанням заводської технології втрачається із шлаком готовий сплав у вигляді корольків металу, який переходить до дрібних фракцій /-10 мм/ під час його дріблення на шебін, та вміст корольків підвищується до 13-20%. Нами запропонована, досліджена у напівпромислових умовах і впроваджена у виробництво технологія виплавки силікомарганцю з використанням дрібних фракцій шлаку силікомарганцю після попередньої його агломерації сумісно з марганцевим концентратом.

Використання у аглошихту до 12% дрібного шлаку дозволило отримати агломерат, який містить, %:  $\text{Mn}$  - 39,05;  $\text{SiO}_2$  - 28,5;  $\text{CaO}$  - 3,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3,3;  $\text{P}$  - 0,189, використання якого у напівпромислових умовах дозволило знизити втрати марганцю з відвальним шлаком на 2,5%. На підставі проведених досліджень запропоновано склад шихти та впроваджена на НЗФ технологія виплавки силікомарганцю з використанням агломерату із шлаком силікомарганцю, що дозволило отримати реальний економічний ефект в умовах НЗФ за станом на 1990р. у сумі 1 млн 239 тис.крб.

На вирішення ключового питання підвищення ефективності виробництва силікомарганцю з вмістом фосфору менш 0,35% спрямовані дослідження з отримання МФШ поліпшеної якості  $/P \leq 0,012\%$ ,  $Mn \geq 40,0\%$  і застосування його у плавку. Аналіз багаторічної практики та теоретичне дослідження процесу виробництва МФШ свідчать, що ступінь дефосфорації марганцевої сировини визначається, в основному, концентрацією фосфору в початковій сировині та в супутному продукті - фосфористім металі. Нами на підставі глибоких досліджень природи фосфору та виявлення його політипних зв'язків з марганцем запропоновано та впроваджено в виробництво технологію виплавки МФШ з використанням підвищеної наважки відновника (Ств/Мп=0,15-0,18) з отриманням товарного шлаку з більш низьким вмістом фосфору, що дозволило збільшити вихід шлаку марки П-І  $/P \leq 0,012\%$ ,  $Mn \geq 40,0\%$  у 2 рази при збільшенні виходу супутнього металу. Використання такого шлаку під час виплавки силікомарганцю сприяло підвищенню наскрізного вилучення марганцю та зниженню витрат МФШ на 10%. Впровадження цієї комплексної технології в умовах НЗФ забезпечило реальний річний економічний ефект у сумі 1 млрд 114 млн 467 тис.крб. у цінах 1994 року.

#### ВИСНОВКИ

1. Теоретично узагальнені та експериментально досліджені мінералогічні та кристалографічні характеристики промислових шлаків виплавки силікомарганцю, високо- та середньовуглецевого феромарганцю, металічного марганцю, малофосфористого шлаку, та марганець-вмісних мінералів, які входять до складу марганцевих руд. В марганцевих шлаках системи  $Mn-Ca-Mg-Si-Al-O$  виявлено 23 мінералогічні фази та визначені їх дифракційні характеристики. Фаза з <sup>виглибленою</sup> високою здібністю у шлаках силікомарганцю, яка сприймалась багатьма дослідниками за манганозит, ідентифікована нами, як сульфід марганцю  $/MnS/$ . Ведучими фазами шлаків і порожньої породи руд марганцю є силікати, структура яких базується на силікатіоні  $[SiO_4]^{4-}$ , різної оранжировки  $[Si_xO_y]^{z-}$  та зображають собою моно- і полікатіонні сполуки. Марганцеві шлаки характеризуються присутністю структурно-вільного  $SiO_2$  різної модифікації та природи виділення. Марганець у концентратах і шлаках наведено простими оксидами -  $MnO$  і  $MnO_2$  та складними полікатіонними - з одним елементом -  $Mn_3O_4$  і  $Mn_2O_3$  та з кількома -  $CaMnO_3$ ,  $CaMn_2O_4$ . Оксид  $MnO_2$  у марганцеворудних матеріалах стабілізований гідроксильною групою та катіонами марганцю низької валентності. Отримані результати дозволили обґрунтовано вибрати методику прецизійних експериментальних досліджень для роз-

криття природи хімічного зв'язку фосфору, кремнію та марганцю.

2. Доповнені теоретичні положення, які підтверджують точку зору про безпосередній зв'язок марганцю та фосфору. Розвитком теорії хімічного зв'язку фосфору в марганцеворудних матеріалах стало виявлення складних фосфоркисневих і гідрофосфатних мотивів. Встановлено, що хімічний зсув остовних електронних рівнів фосфору  $/\Delta E_{\text{зв}} P_{2p}/$  обумовлено слідувачими факторами: належністю хімічного зв'язку між фосфоркисневим мотивом  $[PO_4]^{3-}$  та катіонами-модифікаторами:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , які знаходяться у різному валентному стані; формуванням більш складних орто- і діортофосфатних мотивів  $[P_3O_9]^{3-}$ ,  $[P_2O_7]^{4-}$ ,  $[P_3O_{10}]^{5-}$ , безпосередньо пов'язаних з катіонами-модифікаторами  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ; формуванням гідрофосфатних груп  $POH$ , у вигляді аніонів  $[HPO_4]^{2-}$  та  $[H_2PO_4]^{-}$ ; переносом електронної густини до атому фосфору, пов'язаному у кластері  $Si-O^M - Si-O^K - M$  через кінцевий кисень з атомом елемента-модифікатора, який має меншу електронегативність по відношенню фосфору. Виявлена полімерність фосфоркисневих мотивів під час трансформації димера-клітки  $P_4O_{10}$  під впливом катіонів-модифікаторів, експериментально підтверджений, теоретично обґрунтований безпосередній зв'язок марганцю та фосфору у марганцеворудних природних мінералах дозволили розробити прогресивний технологічний процес електрометалургійної дефосфорації марганцевого концентрату.

3. Вперше найбільш повно розкрита природа хімічного зв'язку кремнію у силікатах, які складають основу шлаків виплавки марганцевих феросплавів та є компонентами порожньої породи марганцевих руд. Встановлено взаємозв'язок між електронегативністю  $/\chi/$  катіонів-модифікаторів  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Mn$  та енергією зв'язку внутрішніх електронних рівнів атомів у силікатах і показано, що для силікатів марганцю, кальцію та магнію координаційне число кремнію дорівнює чотири; координація кремнію, яка дорівнює шість, характерна для сполук з елементами, які володіють більш високою електронегативністю  $/P, F \text{ та ін.}/$ , ніж кремній. З ростом електронегативності атомів катіонів  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  зменшується ефективний заряд, який приходить на один елементарний тетраедр  $[SiO_4]^{4-}$  в більш складних полімерізованих мотивах  $[Si_xO_y]^{z-}$ . Зростання численного значення атомів катіонів-модифікаторів сприяє утворенню більш протяжних ізольованих ланцюжків у ряду:  $Na_4[Si_2O_6]$ ,  $Mg_2[Si_2O_6]$ ,  $Ca_3[Si_3O_9]$ ,  $Mn_5[Si_5O_{15}]$ ,  $(Mn, Fe)_7[Si_7O_{21}]$ ,  $Fe_9[Si_9O_{27}]$ .

Показано, що хімічний зсув 2р-рівнів кремнію ( $\Delta E_{3B} Si2p$ ) обумовлено зміною структурного мотиву у силікатах в ході полімеризації  $SiO_2$  у ряду:  $SiO_2 \rightarrow [Si_4O_{10}]^{4-} \rightarrow [Si_4O_{11}]^{6-} \rightarrow [Si_5O_{15}]^{10-} \rightarrow [Si_2O_7]^{6-} \rightarrow SiO_4^{4-}$  і перерозподілом електронної густини: ближче до атому кремнію із зниженням ефективного заряду катіона-модифікатора та електронегативності його атому. Виявлене формування більш протяжних і термодинамічно менш стійких силікатних ланцюжків на основі марганцю, у порівнянні з магнієм та кальцієм, припускає їх першечергове розміщення під час впливу різних факторів /температура, наявність відновника/.

4. Встановлено, що марганець має загальну природу хімічного зв'язку у простих та складних оксидах і силікатах. Вперше виявлені загальні закономірності проявлення цієї природи. Теоретично обґрунтовано, що визначне значення на енергію зв'язку основних електронних 2р-рівнів марганцю  $/E_{3B} Mn2p/$  чинить електронна будова основного атома, атомів сусідів-катіонів та аніонів /яке проявляється через їх електронегативність/ та кристалохімічна структура формуєвих сполук /яка виявляється через координаційне число кисню/. Зміна валентного стану марганцю у ряду:  $MnO \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow MnO_2$  характеризується зростанням  $E_{3B} Mn2p$ -рівнів: 640,7 — 641,4 — 641,9 — 642,6 еВ відповідно; електронегативності системи на один атом сполуки: 2,52 — 2,65 — 2,71 — 2,84 та зниженням  $K\chi/O$ : 6 — 4,67 — 4 — 3. Кристалохімічно це виражається рядом:  $Mn^{2+}O \rightarrow Mn^{2+} \dots Mn_2^{3+}O_4 \rightarrow Mn^{2+} \cdot Mn^{4+}O_3 \rightarrow Mn^{4+}O_2$ . Марганець може займати як тетраедричні позиції -  $Mn^{2+}$  у спінелях -  $Mn_3O_4$  та  $MnAl_2O_4$ , так і октаедричні -  $Mn^{3+}$  у  $Mn_3O_4$  та манганітах  $MnMn_2O_4$  /M = Ca, Mg, Fe, Zn, Sr/, а також  $Mn^{4+}$  у  $Mn_2O_3$ . Експериментально встановлено та теоретично підтверджено, що катіони більш електронегативних атомів кремнію та фосфору викликають підвищення  $E_{3B} Mn2p$ -рівнів, а катіони менш електронегативних атомів - кальцію та магнію, знижують її. Це приводить до того, що енергія зв'язку внутрішніх електронних 2р-рівнів марганцю у моносилікатах  $Mn_3Si_5O_{15}$ , основних складаючих шлаків силікомарганцю, перевищує значення, які характерні для манганозиту. Розкриття природи хімічного зв'язку марганцю в оксидах і силікатах дозволило намітити напрямок наукового пошуку для створення прогресивних технологічних процесів сумісного відновлення марганцю та кремнію під час виплавки силікомарганцю.

5. Виконано комплекс фізико-хімічних досліджень фазових перетворень у модельних бінарних  $MnO-SiO_2$ ,  $MnO-Al_2O_3$  та тернарній  $MnO-CaO/5\%MgO/ - SiO_2/5\%Al_2O_3/$  системах. Експериментально встановлено та теоретично обґрунтовано збереження ближнього порядку, який відповідає групуванню близьким до тейфройту  $Mn_2SiO_4$  під час плавлення системи  $MnO-SiO_2$  для  $N_{SiO_2} \leq 0,60$ . Підтверджено експериментально та теоретично аргументовано переважне конгруентне плавлення спінелі  $MnAl_2O_4$  у системі  $MnO-Al_2O_3$ .

Побудовано діаграму стану псевдобінарної системи 20%  $MnO$ , 80%  $SiO_2 - 20\% MnO$ , 80%  $CaO$  та об'ємну діаграму ліквідусної поверхні системи  $MnO-CaO-SiO_2$ ; описано характер фазових перетворень у псевдобінарній системі у рамках склад-температура. Запропонована методика обчислення місткового, кінцевого та вільного кисню у бінарній силікатній системі. Шляхом термодинаміки визначені температурні умови проходження процесу сумісного вуглецевотермічного відновлення марганцю та кремнію з урахуванням природи хімічного зв'язку та формування карбосиліцидних і силікокарбідних фаз.

6. Проведені комплексні термокінетичні дослідження процесу сумісного відновлення марганцю та кремнію вуглецем з низкоосновних марганцевмісних шлаків. Показано, що визначним фактором при інших рівних умовах, який впливає на ступінь та швидкість відновлення марганцю та кремнію, є температурний градієнт фазових перетворень та зміна складу реагуючих фаз в процесі відновлення. Запропоновано імовірний хімізм процесу сумісного відновлення марганцю та кремнію із брикетованих з вугіллям шлаків силікомарганцю. Отримані результати в значній мірі є новими і дозволили вірно обґрунтувати науковий пошук складу шлаку силікомарганцю та спосіб його підготовки перед плавкою методом брикетування з вуглецевим відновником.

7. Розроблена та освоєна в промислових умовах технологія виробництва термічно стійких та механічно міцних брикетів із гранульованого шлаку силікомарганцю і газового вугілля з використанням зв'язки сульфїтного шолоку. Запропоновано технологічну схему ланцюга апаратів, яка забезпечує ефективну гомогенізацію шихти, високі міцнісні характеристики брикетів, екологічну безпеку. Показано, що підвищення надлишка відновника у брикетах до 20% забезпечує термічну стійкість брикетів близько до  $1600^\circ C$ , що визначається характером змінення фізико-хімічних властивостей шлаку силікомарганцю та формуванням коксового каркасу. Розроблено технологічний

регламент процесу брикетування: тиснення пресування 20,0–25,0 МПа; витрати зв'язуючого – 5–5,5%; температура сушіння /по зонах/ – 100–160–140°C; тривалість сушіння – 80–100 хвилин; висота шару брикетів у сушільній печі – 140–160 мм; кількість звороту /–20 мм/ у шихті – 20% /понад 100%/; в екологічному аспекті процес не має аномалійних відхилень від діючих металургійних технологій.

8. Досліджена та освоєна в промислових умовах технологія виплавки силікомарганцю з використанням у шихті брикетованих з вугіллям відвальних шлаків силікомарганцю замість частки марганцевої сировини, кварциту та коксикю. Вилучення марганцю в сплав підвищилось на 5–8%, кремнію на 3–4%, кратність шлаку знизилась на 15–20%, на 10% знизилася витрати марганцевої сировини та на 50% – кварциту, на 0,03–0,05% знизився вміст фосфору у силікомарганці. На підставі результатів, отриманих під час освоєння технології виплавки силікомарганцю з використанням шлаковугільних брикетів, інститутом Діпроталь виконані проектні пропозиції та ТЕР нової технології /Арх № ТМ–54957/, згідно з яким собівартість силікомарганцю знижується на 2–2,2%.

9. Виконані дослідження з використанням під час виплавки силікомарганцю дрібних фракцій шлаку силікомарганцю, збагаченого корольками сплаву, шляхом їх сумісної агломерації із марганцевим концентратом. Встановлено, що додаток у агломерат до 12% дрібних фракцій шлаку забезпечує підвищені технологічні показники процесу агломерації. Результати напівпромислової виплавки силікомарганцю з використанням експериментального агломерату дозволили впровадити технологію в умовах НЗФ, що знизило втрати марганцю з корольками на 2,5%.

10. Розроблена та впроваджена в умовах НЗФ технологія виплавки малофосфористого шлаку поліпшеної якості / $P \leq 0,012\%$ ,  $Mn > 40,0\%$ / з використанням підвищеної наважки відновника, застосування якого під час виплавки силікомарганцю з вмістом фосфору менш ніж 0,35% підвищило наскрізне вилучення марганцю на 0,15%, знизило на 10% витрати МФШ, на 0,7% – електроенергії.

11. Результати проведених досліджень впроваджені в умовах Нікопольського заводу феросплавів з реальним економічним ефектом: 1 млн 239 тис.крб. за станом на 1990р. з технології виплавки силікомарганцю з використанням дрібних фракцій шлаків силікомарганцю із частковою долею автора 200 тис.крб.; 1 млрд. 114 млн 467 тис.крб. за станом на 1994р. з технології із застосуванням

МФШ поліпшеної якості із частковою долею автора 170 млн.крб. На підставі результатів освоєння технології виплавки силікомарганцю з заміною частки марганцевої сировини, кварциту та коксикку шлако-вугільними брикетами, інститутом Діпросталь виконані проектні пропозиції та ТЕО, згідно з яким очікуваний економічний ефект від реалізації розробленої технології в умовах НЗФ може скласти 5,5 млн. крб. /у цінах 1965р/ при зниженні собівартості силікомарганцю на 2-2,2%.

Теоретичні положення, розроблені у дисертації, а також промислові технології виплавки силікомарганцю з використанням шлако-вугільних брикетів і шлакового піску використовуються в учбовому процесі у Державній металургійній академії України під час підготовки студентів за спеціальністю 7.090401 "Металургія чорних металів".

Основний зміст дисертації опубліковано у роботах:

1. Проектирование электрометаллургических цехов. Учебное пособие для вузов. //М.И.Гасик, В.А.Гладких, В.С.Игнатьев, В.М.Шифрин - К.: Вища школа, 1987.- 144с.
2. Выплавка силикомарганца без применения в шихту малофосфористого шлака. Обзорная информация //С.И.Хитрик, М.И.Гасик, В.А.Гладких и др. /М.: Черметинформация, 1971, сер.5, вып.14. - 16с.
3. Использование марганцевых шлаков. Обзорная информация //М.И.Гасик, В.А.Гладких, В.Ф.Лысенко и др. /М.: Черметинформация, 1981, вып.1.- 26с.
4. Взаимодействие алюмосиликатов с твердым углеродом в присутствии окисного и металлического железа //Ю.В.Лагунов, В.К.Руденко, В.А.Гладких и др. /В сб.Металлургия и коксохимия. - К.: Техніка, 1970, вып. 21, С.18-20.
5. Хитрик С.И., Гасик М.И., Гладких В.А. Выплавка марганецхромсилиция с использованием отвальных шлаков производства металлического марганца /Бюл. НТИ. Чер.металлургия, 1972, № 13, С.14-17.
6. Хитрик С.И., Гасик М.И., Гладких В.А. Предварительное раскисление нержавеющей стали X18NiOT комплексным сплавом марганецхромсилиция /Бюлл. НТИ. Черн.металлургия, 1972, № 14. С.28-30.
7. Гасик М.И., Гладких В.А. Матюшенко В.И. Получение высококремнистого силикомарганца из отвальных марганцевых шлаков и шламов обогатительных фабрик и применение его для раскисления и легирования стали //В сб. Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов. - Тбилиси: Мицниереба, 1974, С.112-114.

8. Выплавка силикомарганца из малофосфористого шлака //Ишутин В.И., Ю.В.Чепеленко, А.Н.Овчарук, Б.Ф.Величко, В.А.Гладких /Производство ферросплавов. - М.: Металлургия, 1974, № 3, С.96-99.
9. Гладких В.А., Гасик М.И., Хитрик С.И. Выплавка низкофосфористого силикомарганца из отвального шлака /Производство ферросплавов. - М.: Металлургия, 1974, вып. 3, С.38-40.
10. Физико-механические и термические свойства брикетов из высококремнеземистого марганецсодержащего сырья и угля //В.Ф.Лысенко, М.И.Гасик, В.А.Гладких и др. /В сб.Технический прогресс электрометаллургии марганцевых и кремнистых ферросплавов.-Днепропетровск: ЦЕТИ МЧМ УССР, 1975. С.89-92.
11. Комплексная переработка высококремнистых марганецсодержащих отходов металлургическим способом //М.И.Гасик, В.А.Гладких, В.Ф.Лысенко /В сб. Технический прогресс электрометаллургии марганцевых и кремнистых ферросплавов.- Днепропетровск : ЦЕТИ МЧМ УССР, 1975, С.103-106.
12. Гасик М.И., Гладких В.А., Лысенко В.Ф. Термодинамические и кинетические особенности восстановления марганца и кремния из высококремнеземистого марганецсодержащего сырья //Технический прогресс электрометаллургии марганцевых и кремнистых ферросплавов. - Днепропетровск: ЦЕТИ МЧМ УССР, 1975, С.21-23.
13. Гладких В.А., Гасик М.И., Хитрик С.И. Участие серы углеродистых восстановителей в процессах высокотемпературного превращения марганцево-шлаковых брикетов при выплавке марганцевых ферросплавов /В сб. Металлургия марганца. - М.: ИМет А.А.Байкова, 1975, С.11-14.
14. Выплавка силикомарганца с использованием брикетов отвального шлака //М.И.Гасик, В.А.Гладких, В.Ф.Лысенко /Бюллетень ЦНИИ ЧМ, 1975, № 6, С.42-44.
15. Гладких В.А., Гасик М.И., Лысенко В.Ф. О металлургическом переделе отвальных шлаков и шламов обогащения марганцевых руд при производстве силикомарганца /В сб. Металлургия и коксохимия. - К.: Техніка, 1976, № 49, С.43-48.
16. Гасик М.И., Лысенко В.Ф., Гладких В.А. Предварительное раскисление нержавеющей стали I2X18N10T высококремнистым силикомарганцем /В сб. Физико-химические основы производства стали. - М.: ИМет АН СССР, 1977, С.112-114.
17. Гладких В.А. Термодинамические и кинетические особенности восстановления марганца и кремния из шлаков, насыщенных кремнеземом /В сб. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. - М.: Наука, 1977, С.66-71.

18. Лысенко В.Ф., Гладких В.А. Кинетика углестермического восстановления брикетов из марганцевых шламов обогащения /В сб. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. - М.: Наука, 1977, С.103-107.
19. Лысенко В.Ф., Гладких В.А. Использование шламов обогащения марганцевых руд для выплавки высококремнистого силикомарганца /В сб. Восстановительные процессы в производстве ферросплавов -М.:Наука, 1977, С.226-228.
20. Гладких В.А., Гасик М.И., Лысенко В.Ф., Матюшенко В.И. Разработка замкнутых технологических схем извлечения марганца из отвального шлака силикомарганца /В сб. Metallургия марганца. Тбилиси: Мицниереба, 1977, С.82-84.
21. Разработка состава и технология получения высококремнистого силикомарганца //В.Ф.Лысенко, В.А.Гладких, М.И.Гасик и др. /В сб. Metallургия марганца. - Тбилиси: 1977, С.72-75.
22. Энтальпия образования жидких сплавов иттрия с никелем //Г.И.Баталин, В.А.Стукало, Н.Я.Нещименко, В.А.Гладких и др. /Металлы, 1977, № 6, С.44-46.
23. Лысенко В.Ф., Гладких В.А., Гасик М.И. Технология получения<sup>®</sup> и качество высококремнистого силикомарганца //В сб. Совершенство-вание технологии производства марганцевых сплавов. - Тбилиси: Мицниереба, 1978, С.173-178.
24. Термодинамические свойства жидких сплавов кремния с иттрием и никелем //Г.И.Баталин, В.А.Стукало, Н.Я.Нещименко, В.А.Гладких /В сб. Физико-химические процессы в электротермии ферросплавов. -М.: Наука, 1981, С.172-175.
25. Исследование технологии металлургического передела шлакового песка силикомарганца //В.А.Гладких, В.Ф.Лысенко, И.П.Рогачев и др. /В сб. Metallургия и коксохимия. - К.:Техніка, 1983, вып.8, С.53-60.
26. Гладких В.А., Лысенко В.Ф., Приходько Т.П. Экспериментальные исследования брикетирования гранулированного шлака силикомарганца /Metallургия и коксохимия. - К.:Техніка, 1985, вып.85, С.58-60.
27. Промышленная выплавка силикомарганца с использованием в шихту шлакоугольных брикетов //В.А.Гладких, В.Ф.Лысенко, А.А.Чайченко, Н.Д.Мощенко /В сб. Физико-химические исследования малоотходных процессов в электротермии. - М.: Наука, 1985, С.91-96.

28. Гасик М.И., Гладких В.А. Прогнозирование структуры и оценка направленности фазовых превращений в расплавах системы  $MnO-SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3$  /В сб. *Металлургия марганца*. М.: МП, "Эвтектика", 1991, С.17-19.
  29. Формирование структуры офлюсованного марганцевого агломерата и поведение его в процессе восстановления /А.В.Коваль, П.Ф.Мироненко, В.А.Гладких и др. /Проблемы металлургического производства. - К.: Техніка, 1993, С.43-49.
  30. Гладких В.А., Полецук П.Н., Лысенко В.Ф. Технологические и проектные решения по разработке ресурсосберегающей технологии выплавки силикомарганца /В сб. *Проблемы металлургического производства*. - К.: Техніка, 1993, С.78-85.
  31. Гасик М.И., Гладких В.А. Визначення природи фосфору у марганцеворудних мінералах згідно з хімічним зсувом його внутрішніх електронних 2p-рівнів /Доповіді академії наук України, 1994, № 10, С.75-79.
  32. Лякишев Н.П., Гладких В.А., Гасик М.И. Природа химической связи фосфора в мономинеральных разностях и концентратах марганцевых руд /*Металлы*, 1994, № 6. с.3-12.
  33. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Анелок Л.И., Гладких В.А. Исследование природы фосфора в ниобийсодержащих концентратах /*Металлы*, 1995, № 2, С.3-7.
  34. Гладких В.А., Гасик М.И. Особенности восстановления кремния из брикетированных марганецсодержащих шлаков при выплавке силикомарганца /*Изв.вузов. Черн.металлургия*, 1995, № 8, С.41-44.
  35. Совершенствование технологии производства малофосфористого шлака //А.В.Коваль, П.Ф.Мироненко, Г.Д.Ткач, Е.В.Лалин, В.А.Гладких /*Сталь*, 1995, № 6, С.34-38.
- Авторські свідоцтва СРСР: - № 486072, 514035, 543684,  
700203, 973631, 1316264, Патент Російської Федерації № 2031134.

#### АННОТАЦИЯ

Гладких В.А. Развитие теории химической связи фосфора, кремния и марганца в марганцеворудном сырье и шлаках, разработка, освоение и внедрение комплексной технологии силикомарганца.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 - "Металлургия черных металлов", Государственная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, 1995.

Работа посвящена решению актуальной проблемы-выплавке силикомарганца, производство которого среди государств СНГ осуществляется практически только в Украине. Исследована природа химической

связи и теоретически развиты положения о ее проявлениях для фосфора, кремния и марганца в марганцевом минеральном сырье и шлаках, экспериментально изучены и теоретически обоснованы термодинамика фазовых превращений, термодинамика и кинетика совместного восстановления марганца и кремния из брикетированных с углем шлаков силикомарганца, разработана, исследована и освоена технология брикетирования шлака силикомарганца с углем, освоены и внедрены в промышленность новые технические решения комплексной технологии выплавки силикомарганца.

Хімічний зв'язок, фосфор, кремній, марганець, фазові рівноваги, термодинаміка, кінетика відновлення, брикетування, утилізація відходів, дефосфорація, виплавка силикомарганцю.

#### SUMMARY

Gladkih V.A. The advancement of the theory of chemical bond phosphorus, silica and manganese in manganesebearing raw materials and slags, development and promotion of the complex technology of silicomanganese.

A dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences, speciality 05.16.02 - Metallurgy of Ferrous Metals, State Metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, 1995.

The paper is devoted to solution of actual problem of the silicon-manganese production. Among other countries of CIS this kind of ferroalloys is manufactured mainly in Ukraine. The subject of investigation is the nature of chemical bonds applied to phosphorus, silicon and manganese in manganese-bearing raw materials and slags. By means of the experimentally and the theoretically approaches the thermodynamics of phase transformation the thermodynamics and kinetics of the simultaneous reduction of the manganese and silicon from the briquetting coalbearing slags of silicomanganese are investigated. The obtained results provided a basis for the technology of briquetting with coal the slag of the siliconmanganese. There were developed and started commercial production on the base of the original technical decisions dealt with complex technology of the melting a silicomanganese.

Key words:

Chemical bonds, phosphorus, silicon, manganese, phase equilibrium, thermodynamics, kinetics of the reduction, briquetting, use of byproducts from ferroalloys production, dephosphorise, production of silicomanganese.

*Владимир*

Підписано до друку 18.10.95р.

Формат 60x84/16. Бумага типогр. № 2, Друк офсетний.

Фіз. др. арк. 2, 12. Уч.-вид. арк. 2, 0. Умовн. др. арк. 1, 92

Тираж 100 прим. Замовлення 105.

Державна металургійна академія України.

320635, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 4

---

Д.З. ДМетАУ, 320005, Лоцманське шосе, 3-б.

44609

AB 33.240