

**Т.П. ЯРОШ**, канд. техн. наук,

**О.В. МАРАСАНОВА**

(Украина, Кривой Рог, Криворожский технический университет)

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УГЛЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ ШЛАМОВ**

Украина располагает уникальными месторождениями марганцевых руд. Однако сложный вещественный состав отечественного марганцевого сырья, а также несовершенство современных технологических схем его переработки приводят к тому, что при обогащении руд образуется большое количество (около 50% от исходной руды) шламовых отходов. В настоящее время в шламохранилищах двух действующих горно-обогатительных комбинатов (Марганецкого и Орджоникидзевского) накоплено уже ~250 млн т марганцевых шламов с массовой долей 12...18% Mn, что в пересчете на чистый марганец составляет ~37,5 млн т [1]. В связи с этим разработка безотходной технологии обогащения марганцевых шламов с привлечением гидрометаллургических способов для повышения эффективности процесса является весьма актуальным научно-практическим заданием.

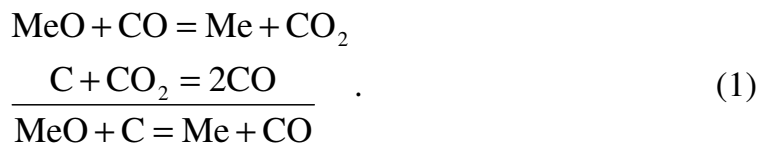
Выбор методов обогащения зависит от вещественного состава исходного сырья, его текстурно-структурных особенностей и от содержания в сырье полезных компонентов. Как показали минералогические исследования, марганцевые шламы относятся к продуктам пиролюзит-псиломеланового состава [2]. Их обогащение по технологической схеме, которая включала обесшламливание и полиградиентную сепарацию, позволило получить марганцевый промпродукт с массовым содержанием марганца 30,4% (выход 36,4%). Наиболее разработанными и недорогими процессами гидрометаллургической переработки марганцевых промпродуктов являются сернокислотное обесфосфоривание и сернокислотное выщелачивание с предварительным восстановительным обжигом [3, 4].

С целью определения теоретической возможности протекания восстановительных процессов были выполнены термодинамические исследования многокомпонентных марганецсодержащих систем. В качестве восстановителей рассматривались как твердые углеродсодержащие материалы, так и различные газовые смеси: водород, монооксид углерода, доменный и коксовый газ и т.д.

Термодинамические исследования многокомпонентных систем Mn-P-Si-Ca-Mg-K-Na-Fe-O-H и Mn-P-Si-Ca-Mg-K-Na-Fe-C-O-H-N показали теоретическую возможность полного восстановления марганцевых шламов пиролюзит-псиломеланового состава до манганозита газообразными и твердыми углеродсодержащими восстановителями: при атмосферном давлении и температуре 700-800 К водородом и коксовым газом, при 800-1000 К окисью углерода и доменным газом и при температуре 850-1000 К твердым углеродом.

Для выяснения механизма и лимитирующих стадий восстановительного обжига марганцевых шламов необходимо определить кинетические характеристики процесса.

Наиболее распространенная точка зрения на процессы восстановления оксидов различных металлов твердыми углеродсодержащими материалами состоит в том, что процесс осуществляется путем одновременного протекания двух реакций:



Причем приведенные в литературе сведения указывают на то, что из двух реакций, составляющих процесс прямого восстановления, наиболее медленной является реакция газификации твердого углерода. Диоксид углерода  $\text{CO}_2$  взаимодействует с углеродом в несколько стадий. До температуры 773 К происходит только адсорбция  $\text{CO}_2$  на поверхности кристаллов графита. При 823-973 К адсорбция  $\text{CO}_2$  сопровождается расщеплением непрочного кетонного комплекса  $(\text{C})_{\text{реш}}(\text{O})_{\text{адс}}(\text{CO})_{\text{адс}}$  с выделением  $\text{CO}$ , и только при 1073-1173 К одна молекула  $\text{CO}_2$  дает две молекулы  $\text{CO}$  [5].

Данная информация относилась к процессам восстановления оксидов различных металлов непосредственно до чистого металла. В случае проведения восстановительных процессов для оксидов металлов, имеющих несколько степеней окисления, восстановление происходит последовательно с превращением высших оксидов в низшие. В реальных условиях такой процесс при невысоких температурах (850-1000 К) осуществляется путем одновременного протекания процессов восстановления высших оксидов как непосредственно твердым углеродом, так и продуктами его газификации. Поэтому восстановительный обжиг исследуемых марганцевых промпродуктов при использовании в качестве восстановителя твердых углеродсодержащих материалов характеризуется одновременным протеканием многочисленных гетерогенных процессов с различными кинетическими характеристиками. Изучение кинетических закономерностей и определение лимитирующей стадии данного процесса позволит найти эффективные способы его интенсификации.

Для исследования кинетики протекания высокотемпературных гетерогенных процессов могут использоваться различные методы: непрерывные и периодические.

Из непрерывных наибольшее распространение получил метод термогравиметрического анализа (ТГ), основанный на измерении изменения массы реакционной смеси как функции времени в изотермических и неизотермических условиях. Этот метод является эффективным лишь при условии, что протекание исследуемого процесса сопровождается заметным изменением массы. Метод термогравиметрического анализа позволяет не только установить механизм

## **Спеціальні та комбіновані методи**

реакции, но и определить достоверные значения энергии активации и порядка реакции. Если при протекании высокотемпературной твердофазной реакции изменение массы не происходит, необходимо использовать другие методы термического анализа, например, дифференциальный термический анализ (ДТА).

Другие непрерывные методы изучения твердофазных реакций, в том числе методы дилатометрии и калориметрии, рентгенографический, метод э.д.с. с твердым электролитом весьма ограниченно используются в кинетических исследованиях.

Среди периодических методов наиболее универсальным является количественный рентгенофазовый анализ, основанный на сопоставлении интегральной интенсивности рентгеновских излучений реакционной смеси и внутреннего эталона. Более ограниченное применение имеет магнитный анализ, основанный на измерении намагниченности насыщения или точек Кюри в реакционной смеси. Метод эффективно применим тогда, когда магнитное состояние продуктов реакции резко отличается от магнитного состояния реагентов.

Так как в основе процесса восстановительного обжига марганецсодержащих продуктов с углеродом лежат суммарные химические реакции  $2\text{Me}_x\text{O}_y + \text{C} = 2\text{Me}_x\text{O}_{y-1} + \text{CO}_2$  и  $\text{Me}_x\text{O}_y + \text{C} = \text{Me}_x\text{O}_{y-1} + \text{CO}$ , которые сопровождаются резким изменением массы вещества, для изучения кинетических характеристик данного процесса может быть использован метод термогравиметрического анализа.

Расчет кинетических характеристик и подбор кинетического уравнения, наиболее полно описывающего процесс углетермического восстановления марганцевых шламов, выполнен с использованием различных механизмов гетерогенных процессов, из которых весьма часто встречающиеся представлены в табл. 1 [6].

Критериями выбора математической модели для описания механизма исследуемого процесса являются: коэффициент корреляции  $R_k$  прямой в координатах кинетического уравнения, коэффициенты в уравнении Аррениуса, а также минимум функции

$$f \{ \alpha(\tau), T(\tau), E, A \} = S, \quad (2)$$

которую можно рассчитать по уравнению

$$S = \left( \sum_{i=1}^n \frac{(\alpha_{\text{э}} - \alpha_{\text{р}})^2}{n} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\alpha_{\text{э}}$  и  $\alpha_{\text{р}}$  – экспериментальные и расчетные значения степени превращения;  $n$  – количество экспериментальных данных.

Математические модели некоторых механизмов реакций,  
применяемых для гетерогенных процессов

№	Функция	Уравнение	Процесс, лимитирующий скорость реакции
1	D <sub>1</sub>	$k\tau = \alpha^2$	Одномерная диффузия
2	D <sub>2</sub>	$k\tau = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$	Двумерная диффузия; цилиндрическая симметрия
3	D <sub>3</sub>	$k\tau = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Трехмерная диффузия; сферическая симметрия; уравнение Джандера
4	D <sub>4</sub>	$k\tau = [(1-\frac{2}{3}\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}]$	Трехмерная диффузия, сферическая симметрия; уравнение Гинстлинга-Браунштейна
5	R <sub>2</sub>	$k\tau = [1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Реакция на границе раздела фаз; цилиндрическая симметрия
6	R <sub>3</sub>	$k\tau = [1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Реакция на границе раздела фаз; сферическая симметрия
7	F <sub>1</sub>	$k\tau = -\ln(1-\alpha)$	Случайное зародышеобразование; одно ядро на каждую частицу
8	A <sub>2</sub>	$k\tau = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Случайное зародышеобразование; уравнение Авраами, n=2
9	A <sub>3</sub>	$k\tau = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Случайное зародышеобразование; уравнение Авраами, n=3
10	A <sub>4</sub>	$k\tau = [-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Случайное зародышеобразование, уравнение Авраами, n=4
11	N <sub>1</sub>	$k\tau = \alpha$	Зародышеобразование по степенному закону, скорость зародышеобразования определяет скорость процесса, n=1
12	N <sub>2</sub>	$k\tau = \alpha^{1/2}$	Зародышеобразование по степенному закону, скорость зародышеобразования определяет скорость процесса, n=2

На основании известных механизмов гетерогенных процессов установить кинетические закономерности процесса углетермического восстановления марганцевых шламов.

Определение кинетических характеристик процессов восстановительного обжига обогащенных высокоградиентной магнитной сепарацией марганцевых шламов в присутствии твердого углеродсодержащего восстановителя проводилось путем выполнения термического анализа марганецсодержащих шихт на приборе "Дериватограф-ОД102" в неизотермических условиях.

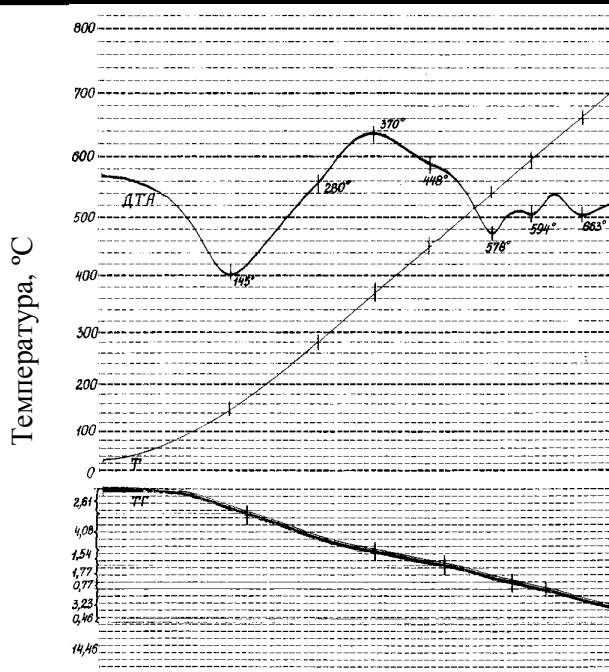


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа исходного марганцевого промпродукта

На дифференциальной кривой нагревания (ДТА) исходного марганцевого промпродукта, представленной на рис. 1, наблюдается несколько термических эффектов. Первый резко выраженный эндотермический эффект в области температур 100-150 °С связан с обезвоживанием материала. Рентгенометрическое исследование пробы, прогретой в течение 3 часов при 500 °С, показало, что новая кристаллическая фаза при этом не образуется. Перегиб кривой в температурном интервале 540-600 °С может быть объяснен началом выделения кислорода при превращении пиролюзита в  $Mn_2O_3$  (эндотермический пиролюзитовый эффект). Последующие эндотермические эффекты связаны преимущественно с разложением трехокси марганца и полиморфными превращениями новообразований. В частности, эндотермический эффект при 940-1025 °С отвечает диссоциации трехокси с образованием гаусманита.

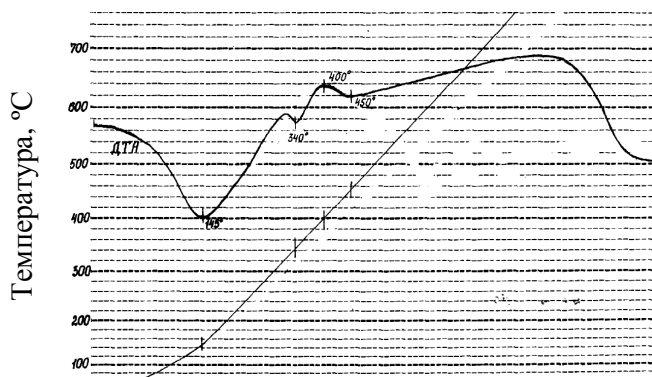


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа смеси марганцевого промпродукта с углем

## Спеціальні та комбіновані методи

Из характера дифференциальных кривых нагревания и кривых изменения массы пробы, представляющей собой смесь марганцевых промпродуктов и углеродсодержащего восстановителя (рис. 2), следует, что потеря массы в температурном интервале 100-180 °С происходит за счет удаления свободной влаги из исследуемого образца. Химическая реакция восстановления  $MnO_2$  получает развитие при 380 °С, чему на дифференциальных кривых нагревания соответствует два эффекта: экзотермический при температуре 400 °С и эндотермический при 450 °С. Проведение процесса восстановительного обжига марганецсодержащих продуктов при температуре свыше 1000 °С является нецелесообразным, поскольку повышение температуры сопровождается протеканием реакции восстановления магнетита до FeO. Последнее подтверждается и рентгенофазовым анализом.

На основании данных, полученных при термическом анализе продуктов, установлено, что математическая модель, связывающая кинетические характеристики процесса восстановления обогащенных марганцевых промпродуктов углем, описывается уравнениями диффузионной области и лимитируется стадией подвода восстановителя к твердой реакционной поверхности (функции  $D_3$  и  $D_4$  по табл. 2).

Таблица 2

Расчетные кинетические параметры процесса восстановления марганецсодержащих продуктов углем

Математическая модель процесса	$R_k$	$S_{min} \cdot 10^{-2}$	$E$ , Дж/моль	$\lg A$
$D_1$	0,946	10,57	10958,7	-2,538
$D_2$	0,962	14,57	9204,1	-2,363
$D_3$	0,985	3,48	21804,5	-2,441
$D_4$	0,974	10,73	18878,8	-1,885
$R_2$	0,961	4,05	39079,5	-0,946
$R_3$	0,968	2,46	41805,3	-0,722
$F_1$	0,967	25,88	74272,7	0,807
$A_2$	0,964	29,49	82688,0	1,505
$A_3$	0,935	45,65	93756,8	1,934
$A_4$	0,857	52,94	86303,9	1,324
$N_1$	0,929	9,96	32064,2	-1,527
$N_2$	0,863	9,76	45570,9	2,176

Из этих двух уравнений лучшие статистические показатели соответствуют уравнению трехмерной диффузии со сферической симметрией Джандера (модель  $D_3$ ), при этом энергия активации процесса восстановления предварительно обогащенных марганцевых шламов углем составляет 21804,5 Дж/моль;  $\lg A = -2,441$ .

### Выводы и направление дальнейших исследований.

1. Исследование кинетики процесса восстановления марганцевых шламов твердым углеродсодержащим восстановителем (углем) осуществлялось методом термического анализа. Результаты расчета свидетельствуют, что лимитирующей скоростью процесса стадией является диффузия восстановителя к твер-

**Збагачення корисних копалин, 2010. – Вип. 43(84)**

## **Спеціальні та комбіновані методи**

дой реакционной поверхности. При этом энергия активации процесса равна 21804,5 Дж/моль;  $\lg A = -2,441$ .

2. Выполненные исследования позволили установить кинетические закономерности углетермического восстановления марганцевых шламов: до температуры 800-900 К процесс описывается уравнениями кинетической области, свыше этой температуры процесс характеризуется трехмерной диффузией со сферической симметрией.

3. Теоретические исследования процессов углетермического восстановления марганецсодержащих продуктов, включавшие термодинамический анализ и кинетические исследования, позволили ориентировочно определить условия проведения процессов. Для разработки технологических схем необходимо теоретические данные проверить в экспериментальных условиях.

### **Список литературы**

1. **Постоловский В.В., Кравченко П.А., Прокопенко В.И.** Добыча и переработка марганцевых руд в Никопольском бассейне // Горный журнал. – 2000. – № 6. – С. 169-171.

2. **Дзюба О.И., Ярош Т.П.** Разработка комбинированной технологии обогащения марганцевых шламов // Вісник Криворізького технічного університету. – 2006. – № 14. – С. 74-78.

3. **Пастушенко З.З., Бережной Н.Н.** Методы получения качественных марганцевых концентратов // Разработка рудных месторождений. – 2000. – Вып. 73. – С. 72-76.

4. **Дзюба О.И., Ярош Т.П.** Переработка оксидной марганцевой руды с предварительным восстановительным обжигом // Разработка рудных месторождений. – 2006. – № 90. – С. 141-145.

5. **Бондаренко Б.И., Шаповалов В.А., Гармаш Н.И.** Теория и технология бескоксовой металлургии. – К.: Наукова думка, 2003. – 534 с.

6. **Уэндландт У.** Термические методы анализа: Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

© Ярош Т.П., Марасанова О.В., 2010

*Надійшла до редколегії 02.09.2010 р.  
Рекомендовано до публікації к.т.н. В.В. Гасвим*