

Мяновська Я.В., Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В.

## Перетворення мінеральних складових марганцевих руд при температурних умовах формування агломерату

### Myanovska Ya., Proidak Yu., Kamkina L.

## Conversion of mineral components manganese ore at temperature conditions of formation of agglomerates

**Мета:** визначити вплив температури та тривалості обпалу на реакцію дисоціації-відновлення мінеральних компонентів марганцевих руд. Відновлення марганцевої руди здійснюється через чотири стадії, які визначаються температурами: <math>150^{\circ}\text{C}</math>, <math>150^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}</math>, <math>300^{\circ}\text{C} - 480^{\circ}\text{C}</math>, вище <math>480^{\circ}\text{C}</math>. **Актуальність.** Руди та концентрати зазнають ряд складних перетворень при термічній обробці (агломерація, випал окатишів і брикетів, попереднє нагрівання). Характер таких перетворень багато в чому визначається хімічним, мінералогічним і гранулометричним складами, а також іншими властивостями вихідного рудної сировини. Крім зовнішніх умов (температура, тиск, характер відновлення, швидкість потоку газу), на швидкість реакції впливають і фізико-хімічні властивості самого відновлюваної речовини, його мінералогічний склад, структура, стан поверхні. Кінетичні особливості відновлення чистих окислів марганцю важко застосувати до марганцевих руд і концентратів, що мають досить складну структуру і хімічний склад. Розуміння основних хімічних процесів, що відбуваються при виплавці марганцевих сплавів має значення для пошуку і обґрунтування технологічних рішень підвищення ефективності виплавки сплавів. **Методика.** Кінетичні дослідження при різних температурах і фракційному складі компонентів, що досліджуються. **Результати.** Наявні літературні дані однозначно вказують на залежність кінетичних показників процесів, що відбуваються при нагріванні окислів марганцю в відновлювальних умовах, від їх фізико-хімічної природи. У меншій мірі показники процесу розрізняються для природних мінералів, хоча склад мінералів може коливатися в залежності від місця видобутку. В даній роботі надається більш правильним для вивчення перетворень, що відбуваються з марганцевими рудами при нагріванні, використовувати в якості об'єкта дослідження природні мінерали, що входять до складу цих руд. Експериментальні дані, отримані при дослідженні фізико-хімічних характеристик відновлювальних процесів природних мінералів, можна використовувати при аналізі відновлення руд і вдосконалення процесів виробництва феросплавів. **Наукова новизна.** Кінетичні дослідження процесу взаємодії мінералів з відновлювальним газом проводилися при постійній швидкості нагрівання 14 град в інтервалі температур 25-1000°C. Окисний концентрат і природні мінерали за перші 5-6 хв втрачають вологу. Їх відновлення протікало з високими швидкостями вже при температурах 300-400°C. Значне зростання швидкості відновлення при переході від температури 400°C до температури 600°C. Подальший нагрів на 200°C приводив до невеликого збільшення сумарної швидкості процесу. Сумарна втрата ваги зразків в процесі теплової обробки складалася з втрати ваги за рахунок дисоціації двоокису марганцю, втрати ваги за рахунок дегідратації і дисоціації карбонатів, що входять до складу концентрату, а також втрати кисню за рахунок дисоціації карбонатів, що входять до складу концентрату дисоціації  $\text{MnO}_2$  в атмосфері гелію становить 460К. Дисоціація чистої  $\text{MnO}_2$  термодинамічно можлива в досліджуваному інтервалі температур. Кінцевим продуктом розкладання може бути тільки окис-закис марганцю. **Практична значущість.** Отримані експериментальні дані дозволили зробити висновок про неефективність помелу окисних марганцевих матеріалів дрібніше ніж до фракції -2,0 +1,5 мм перед їх тепловою або відновлювально-тепловою обробкою в процесах підготовки шихти до плавки марганцевих феросплавів. **Ключові слова:** марганцева руда, мінерали, дисоціація, кінетика, фракції руди

**Purpose:** to determine the effect of temperature and duration of firing on the dissociation-reduction reaction of mineral components of manganese ores. Recovery of manganese ore is carried out in four stages, which are determined by temperatures: <math>150^{\circ}\text{C}</math>, <math>150^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}</math>, <math>300^{\circ}\text{C} - 480^{\circ}\text{C}</math>, above <math>480^{\circ}\text{C}</math>. **Topicality.** Ores and concentrates undergo a number of complex transformations during heat treatment (agglomeration, firing of pellets and briquettes, preheating). The nature of such transformations is largely determined by chemical, mineralogical and particle size distribution, as well as other properties of the source ore. In addition to external conditions (temperature, pressure, nature of recovery, gas flow rate), the reaction rate is influenced by the physicochemical properties of the renewable substance, its mineralogical composition, structure, surface condition. The kinetic features of the reduction of pure manganese oxides are difficult to apply to manganese ores and concentrates with a rather complex structure and chemical composition. Understanding the basic chemical processes occurring in the smelting of manganese alloys is important for finding and justifying technological solutions to increase the efficiency of smelting of alloys. **Method.** Kinetic studies at different temperatures and fractional composition of the components under study. **Results.** The available literature data clearly indicate the dependence of the kinetic parameters of the processes occurring when heating manganese oxides in reducing conditions, from their physicochemical nature. To a lesser extent, process performance differs for natural minerals, although the composition of minerals may vary depending on the place of extraction. In this paper, it seems more appropriate to study the transformations that occur with manganese ores when heated, to use as an object of study the natural minerals that are part of these ores. Experimental data obtained in the study of physicochemical characteristics of the reducing processes of natural minerals can be used in the analysis of ore reduction and improvement of ferroalloy production processes. **Scientific novelty.** Kinetic studies of the process of interaction of minerals with reducing gas were performed at a constant heating rate of 14 degrees in the temperature range of 25-1000°C. Oxide concentrate and natural minerals lose moisture in the first 5-6 minutes. Their recovery proceeded at high speeds at temperatures of 300-400°C. A significant increase in speed was observed during the transition from a temperature of 400°C to a temperature of 600°C. Subsequent heating at 200°C led to a small increase in the total process speed. The total weight loss of the samples during heat treatment consisted of weight loss due to dissociation of manganese dioxide, weight loss due to dehydration and dissociation of carbonates that are part of the concentrate, as well as oxygen loss due to reduction. Calculations showed that the temperature of the beginning of the dissociation

of  $MnO_2$  in a helium atmosphere is 460K. Dissociation of pure  $MnO_2$  is thermodynamically possible in the studied temperature range. The final decomposition product can only be manganese oxide. **Practical significance.** The obtained experimental data allowed to draw a conclusion about the inefficiency of grinding of oxidative manganese materials smaller than to the fraction  $-2.0 +1.5$  mm before their heat or reduction-heat treatment in the processes of preparation of the charge for melting manganese ferroalloys.

Key words: manganese ore, minerals, dissociation, kinetics, ore fractions

**Вступ.** Марганець належить до числа елементів, досить широко поширених в земній корі. Серед важких металів він займає друге місце після заліза. Підвищені концентрації марганцю спостерігаються в основних, ультраосновних і частково середніх породах. В умовах жаркого і вологого клімату частина марганцю звільняється з порід субстрату і, мігруючи, накопичується в осадових, залишкових і інфільтраційних родовищах в масштабах, які представляють промисловий інтерес. З усього різноманіття марганцевих і марганцевмісних мінералів (понад 200), які знаходять в природі, особливу цінність для промисловості представляють лише кисневі сполуки марганцю: піролюзіт, брауніт, гаусманіт, манганіт, вернадіт, мінерали групи псиломелану. Слід зазначити, що в світовій практиці більшість марганцевих руд, які використовуються в металургії, йде на виробництво вуглецевого феромаганцю, силікомаганцю і металевого марганцю. Крім того, марганцеві руди використовуються в хімічній промисловості (отримання мінеральних барвників), в електротехніці (виробництво сухих батарей), в сільському господарстві, у виробництві

скла, кераміки, в кольоровій металургії (виробництво бронзи, латуні, мельхіору) і ін.

Україна посідає перше місце серед країн СНД за обсягом видобутку і виробництву товарних марганцевих руд (концентратів). Запаси зосереджені в двох родовищах осадового типу: Нікопольська група в Дніпропетровській області (33%) і Великотокмацьке (Великий Токмак) родовище в Запорізькій області (67%). Нікопольські родовища переважно окисних руд, на яких розробляється 5 ділянок, мають найбільше промислове значення. Руди Нікопольського басейну відносяться до фосфористих, окремі ділянки відносяться до малофосфористих (табл. 1). Великотокмацьке родовище, представлене, в основному, карбонатними рудами є природним продовженням Нікопольського. На Великотокмацькому родовищі спроби видобутку руд робилися, проте до цих пір не підтверджена їх рентабельність.

Серед українських руд близько 80% становлять карбонатні (23,4% Mn), 13% - окисні (28,6% Mn) і 7% - окисно-карбонатні (25,0% Mn).

Таблиця 1 - Розподілення запасів марганцю України по басейнам, млн т [1]

Тип руд	Нікопольський басейн			Великотокмацьке родовище		
	Запаси		% вмісту марганцю	Запаси		% вмісту марганцю
	загальні	в тому числі підтверджені		загальні	в тому числі підтверджені	
Окисні	206,0	203,1	26,2	109,5	109,5	31,0
Окисно-карбонатні	93,1	93,1	22,9	69,3	69,3	27,2
Карбонатні	370,7	352,8	18,1	1547,8	1399,4	23,4
Всього	669,8	648,0	22,1	1726,6	1578,2	25,8

По даним [2] видобуток марганцю на 2018 рік складає 682,7 тис.т (3,4% світового виробництва. Аналіз стану сировинної бази і видобутку марганцевих руд України показує, що все більшої актуальності набуває вирішення проблеми вдосконалення технології збагачення карбонатних руд і отримання з них високоякісних концентратів, оскільки діючих запасів окисних руд вистачить не більше, ніж на 20 років.

**Методика.** Кінетичні дослідження при тепловій обробці дослідних зразків виконані на термогравіметричній установці з автоматичною реєстрацією втрати ваги. Рентгеноструктурні дослідження проведені для визначення характеристики хімічного складу марганцевих концентратів та ідентифікації мінеральних складових.

**Постановка задачі дослідження.** Для розкислення і легування сталі застосовують феросплави, перш за все, марганцевої групи і різного марочного складу [3]. Феросплави вводять в рідку сталеплавильну ванну, в якості добавок, які істотно підви-

щують весь комплекс фізико-механічних властивостей і функціональних характеристик виробленої сталеві металопродукції. Валове виробництво феросплавів широкого асортименту безпосередньо залежить від кількості і якості виплавленої сталі. Зміни в динаміці рівня кількості виплавленої сталі в світі обумовлюють відповідні коливання обсягів вироблених феросплавів.

Україна має в своєму розпорядженні найбільші в світі родовища марганцевих окисних і карбонатних руд із сумарними балансовими запасами на Нікопольському і Великотокмацькому родовищах ~ 2 млрд т. Виплавка марганцевих феросплавів складає більше 1 млн.т на рік [4].

Марганцеві руди Нікопольського марганцеворудного басейну [5, 6] представлені мінералами марганцю: піролюзитом ( $\beta$ - $MnO_2$ ), псиломеланом (мінералогічна «суміш» оксидів і гідрооксидів марганцю), вернадітом ( $MnO_2 \cdot nH_2O$ ), манганітом ( $\gamma$ - $MnO(OH)$ ), браунітом ( $Mn^{2+}, Mn^{64+}$ ) [ $O_8SiO_4$ ] і ін. Оксиди та гідрооксиди мають велику політипічну різно-

манітність. Так,  $MnO_2$  існує у вигляді ряду модифікацій:  $\beta$ - $MnO_2$  (піролюзит),  $\alpha$ ,  $\gamma$ - $MnO_2$  (мінерал рамсделліт). Гідрооксид  $MnO(OH)$  відомий у вигляді трьох модифікацій:  $\gamma$ - $MnO(OH)$  (манганіт),  $\alpha$ - $MnO(OH)$  (гроутіт, який поліморфний з манганітом  $\gamma$ - $MnO(OH)$ ) і  $\beta$ - $MnO(OH)$  гексагональної структури [7].

Серед марганцевих мінералів найчастіше зустрічається мінерал піролюзит. У великих об'ємах відкладається в різні геологічні епохи в прибережних частинах морських і озерних басейнів в умовах доступу кисню. У суміші з псиломеланом і частково з манганітом складає найбільші промислові родовища марганцевих руд. Також зустрічається в гідротермальних родовищах. За хімічним складом відповідає кисневому з'єднанню марганцю  $MnO_2$  (63,21% мас. Mn). У чисто піролюзитових марганцевих рудах зустрічаються псиломелан, колоїдальні рентгеноаморфні гідроксиди Mn, Ca, Ba, Si, а також  $\alpha$ -кварца  $SiO_2$ , (тригонально-трапецеодрічна структура).

Псиломелан - це ціла група сполук, що об'єднуються спільністю принципів будови. До складу псиломелан входить не менше 90% одно- і дво-валентних оксидів марганцю, і приблизно 5% води, хімічно пов'язаної з оксидами. Виглядає формула так:  $mMnO + MnO_2 + nH_2O$ . Марганець в псиломелані нерідко заміщений іншими металами, а саме залізом, алюмінієм, барієм, магнієм, вольфрамом, кобальтом. Псиломелан, котрий переніс нагрівання до  $500^\circ C$ , втрачає воду. У природі утворює зростки сфероїдних агрегатів, що нагадують поверхню щільних виноградних грон. У породах псиломелан проростає кристалами дендритів, зовні подібними зі сніжинками або трав'янистої порослю. Вкрай рідко зустрічаються кристалічні щітки псиломелану. Варіативність хімічного складу з'єднання полягає в мінливості процентного вмісту оксидів, які складають з'єднання. Монооксид марганцю  $MnO$  може входити в псиломелан в концентрації від 8% до 25%. Діоксид марганцю  $MnO_2$  становить від 60% до 80% від маси псевдомінерала. Решта припадає на воду і домішки. Барієвмісний різновид псиломелану є мінералом романешітом. Хімічна формула романешіта -  $(Ba, H_2O) 2Mn_5O_{10}$ . Сучасні мінералоги відносять до псиломеланом і інші щільні руди марганцю, а саме брауніт (марганцовистий силікат), кріптомелан (калієво-марганцевий оксид)  $K(Mn^{4+}, Mn^{2+})O_8O_{16}$  гаусманіт (з'єднання молекулярного і окисленого марганцю), коронадіт (свинцево-марганцевий оксид), літіофоріт (водний оксид літію, алюмінію і марганцю) і голландіт (оксид барію і марганцю). В природі найбільш поширений власне мінерал псиломелан, ромбічної сингонії, званий зазвичай псиломеланом.

Манганіт [8] – мінерал класу оксидів та гідрооксидів, основний оксид мангану ланцюжкової будови. Формула:  $MnO(OH)$ . Домішки:  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ . В гідротермальних жилах утворює друзи, щітки кристалів, в осадових родовищах – щільні, натічні, оолітові, рідше зернисті агрегати. Колір темно-сірий до чорного. Утворюється переважно

при вивітрюванні порід, що містять марганець. Формується також у низькотемпературних гідротермальних умовах. Разом з піролюзитом, псиломеланом, родохрозитом та іншими мінералами утворює марганцеві руди осадово-морських родовищ (Чіатурі в Грузії, Нікопольське в Україні та ін.). Манганіт - за стандартний стан оксигідриду  $MnO(OH)$  прийнята моноклінна модифікація манганіту  $\gamma$ - $MnO(OH)$ , друга модифікація  $\alpha$ - $MnO(OH)$  (гроутіт) має ромбічну, а третя  $\beta$ - $MnO(OH)$  - гексагональну структуру.

Біксбіт - рідкісний мінерал, оксид марганцю і заліза, хімічний склад якого виражається формулою  $(Mn, Fe)_2O_3$ . Характерним є вміст домішок Al, Ti, Si, Mg. Мінерал існує в двох модифікаціях – ромбічній  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  (природний мінерал курнакіт  $\alpha$ - $(Mn, Fe)_2O_3$  і кубічній  $\beta$ - $Mn_2O_3$  Колір біксбіта чорний, іноді з бронзовими переливами. Біксбіт утворює кристали кубічної форми, на яких зазвичай присутній штрихування.

Гідроксиди марганцю. З гідрооксидів марганцю стехіометричними сполуками є тільки  $Mn(OH)_2$  і  $MnO(OH)_4$ . Інші гідроксиди марганцю представляють собою гідратовані оксиди марганцю змінного складу, близькі за хімічними властивостями відповідним оксидам.

Карбонатні мінерали в карбонатних марганцевих рудах представлені родохрозитом і манганокальцитом. Родохрозит  $MnCO_3$  - марганець ізоморфно заміщується елементами Fe, Mg, Ca та ін. Кальцієвий родохрозит поширений в осадових рудах марганцю і, як правило, збагачений фосфором.

Манганокальцит - основний рудний мінерал  $(Mn, Ca)CO_3$ , з якого складається карбонатні руди осадових родовищ карбонатних руд (хімічний склад: 29,94%  $MnO$ , 14,95%  $CaO$ , 10,94%  $SiO_2$ , 8,95%  $Al_2O_3$ , 28,38% *впл*).

Силікатні мінерали марганцю в руді представлені родонітом  $(Ca, Mn)_4 [Si_5O_{15}]$  і бустанітом  $(Mn, Ca)_3 [Si_3O_9]$ , родоніт  $CaMn_4 [Si_5O_{15}]$ .

Детальне визначення хімічного складу марганцевих концентратів наведено в роботі [9]. Об'єктами рентгеноструктурного дослідження були чотири представницьких зразка марганцевих оксидних і по одному зразку карбонатного концентрату та марганцевого агломерату АМ-2 БЗАФ (табл. 2).

Наведені в табл. 2 марганцеві концентрати (зразки № 1, 2 і 3) отримані за схемою гравітаційно-магнітного збагачення сирової марганцевої оксидної руди, концентрат № 4 - методом високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача. Особливістю карбонатного марганцевого концентрату (зразок № 5) є властивий карбонатним марганцевим рудам знижений вміст марганцю і велика величина втрат маси при прожарюванні (*впл*).

Мінеральний склад марганцевих концентратів та агломерату сорту АМ-2 БЗАФ, хімічний склад яких наведений в табл. 2, автори досліджували рентгеноструктурним методом на дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматичному Cu-випромінюванні.

Міжплощинні відстані при відповідних їм значеннях інтенсивності відображення рентгенівських променів від досліджуваних зразків концентратів і агломерату визначали методом порівняння отриманих

даних з відповідними табличними даними, наведеними в довідниках по рентгеноструктурному аналізу речовин.

Таблиця 2 - Хімічний склад марганцевих концентратів та агломерату сорту АМ-2 виробництва Богданівської збагачувально-агломераційної фабрики (БЗАФ)

Умовний номер зразка	Вміст компонента, % мас.							
	Mn	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	впп
1	45,3	13,1	2,2	1,4	2,0	3,1	0,23	12,2
2	35,7	21,1	2,4	2,1	2,4	6,4	0,18	11,5
3	38,0	15,4	4,7	2,4	2,2	2,85	0,21	16,2
4	37,4	24,5	2,2	1,4	1,9	2,55	0,128	10,6
5	29,2	9,5	12,2	1,9	2,1	2,25	0,28	30,0
6	41,6	23,12	5,7	2,3	3,0	4,35	0,22	-

Авторами встановлено, що основні складові мінералів представлені  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і  $\psi$ -MnO<sub>2</sub>. Найбільш представницьким є  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, відповідний марганцевому мінералу піролюзиту. У кілька меншій кількості міститься поліморфна модифікація  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> і в невеликому MnOOH - одна з трьох поліморфних модифікацій мінералу манганіту.

**Аналіз літературних даних.** Руди та концентрати зазнають ряд складних перетворень при термічній обробці (агломерація, випал окатишів і брикетів, попереднє нагрівання). Характер таких перетворень багато в чому визначається хімічним, мінералогічним і гранулометричним складами, а також іншими властивостями вихідного рудної сировини.

Численні спроби аналізу кінетики відновлення марганцевих концентратів базувалися в основному на отриманні тимчасових характеристик втрати ваги шихти або кількості газу, що виділяється по ходу процесу [10 - 19]. Отримані дані доповнювалися потім даними вивчення мікроструктури продуктів відновлення шихт, витриманих при різних умовах.

Як відомо, швидкість процесу відновлення залежить від багатьох факторів. Крім зовнішніх умов (температура, тиск, характер відновлення, швидкість потоку газу), на швидкість реакції впливають і фізико-хімічні властивості самої відновлюваної речовини, її мінералогічний склад, структура, стан поверхні [20]. Кінетичні особливості відновлення чистих окислів марганцю важко застосувати до марганцевих руд і концентратів, що мають досить складну структуру і хімічний склад [19].

У роботах [18, 21] відзначається, що кінетичні показники відновних процесів залежать від структурних особливостей препарату, а в роботі [10] вказана залежність від них температури початку відновлення MnO<sub>2</sub> воднем і окисом вуглецю. Є підстави вважати, що поверхні препарату MnO<sub>2</sub>, отримані різними способами, різко відрізняються одна від одної і характеризуються істотною неоднорідністю. У зв'язку з цим дані різних дослідників

про кінетичні особливості (дисоціації, адсорбції, відновлення) за участю MnO<sub>2</sub> вельми суперечливі [10]. Як стверджується в роботі [22], для будь-якої реакції за участю твердих тіл, навіть для монокристалів, доводиться рахуватися з неоднорідністю. Це - відмінність властивостей атомів і іонів, розташованих на вершинах, ребрах і гранях кристалів, обумовлених дефектами. Такі відмінності можуть виникнути для одних і тих же речовин в залежності від умов їх отримання [15].

В роботі [14, 18] показано, що швидкість дисоціації MnO<sub>2</sub> залежить від характеру застосованого препарату. На таку ж залежність вказують [13, 21]: швидкості дисоціації штучного препарату MnO<sub>2</sub> і піролюзиту Чіатурської руди різні, що пов'язано з різними швидкостями протікання кристалохімічного перетворення.

Нааявні літературні дані неоднозначно вказують на залежність кінетичних показників процесів, що відбуваються при нагріванні окислів марганцю в відновлювальних умовах, від їх фізико-хімічної природи. У меншій мірі показники процесу розрізняються для природних мінералів, хоча склад мінералів може коливатися в залежності від місця видобутку.

**Експериментальні дослідження.** В даній роботі видається більш правильним для вивчення перетворень, що відбуваються з марганцевими рудами при нагріванні, використовувати в якості об'єкта дослідження природні мінерали, що входять до складу цих руд. Експериментальні дані, отримані при дослідженні фізико-хімічних характеристик відновлювальних процесів природних мінералів, можна використовувати при аналізі відновлення руд і вдосконалення процесів виробництва феросплавів.

З цією метою на збагачувальних фабриках Орджонікідзевського ГЗК були відібрані проби природних мінералів марганцю, що входять до складу руд Нікопольського басейну, хімічний і мінералогічний склад яких представлені в табл. 3, 4.

Таблиця 3 - Хімічний склад мінералів марганцевої руди

Хімічний склад мінералів, %	Мінерал			
	піролюзіт	манганіт	псиломелан	манганокальціт
Mn <sub>заг</sub>	54,3	56,2	42,1	28,3
MnO	7,0	33,8	7,5	36,5
MnO <sub>2</sub>	77,4	47,5	57,7	-
Fe <sub>заг</sub>	0,5	0,7	1,9	1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	1,0	2,7	2,0
SiO <sub>2</sub>	5,6	4,4	11,8	7,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,07	2,15	1,3
CaO	1,92	0,96	2,34	12,59
MgO	1,1,	0,4	2,67	2,77
BaO	0,065	0,100	0,459	0,118
K <sub>2</sub> O	0,36	0,36	1,92	0,34
Na <sub>2</sub> O	0,27	0,25	1,08	0,35
TiO <sub>2</sub>	0,070	0,048	0,102	0,086
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,606	0,583	0,505	0,538
CO <sub>2</sub>	0,60	0,46	0,84	43,04
впп	4,49	10,40	8,98	36,00

З таблиць видно, що природні мінерали містять дів інших елементів. В якості газу-відновника використувався водень. поряд з нижчими оксидами марганцю і малою кількістю води невелику кількість домішок різних окси-

Таблиця 4 - Мінералогічний склад марганцевої руди

Склад мінералів	Мінерал			
	піролюзіт	манганіт	псиломелан	манганокальціт
Сумарна рудна фаза				
M*	88,2	91,1	72,7	84,3
Mn	54,3	56,2	42,1	28,2
Карбонати марганцю				
кальцієвий родохрозит	-	-	-	30,6
манганокальціт	-	-	-	12,3
Окисні мінерали, манганіт в тому числі				
M	13,6	81,6	0,8	-
Mn	8,4	51,1	0,5	-
псиломелан, в тому числі				
M	14,8	5,0	63,1	-
Mn	8,8	2,9	37,9	-
піролюзіт, в тому числі				
M	59,8	3,5	6,8	-
Mn	37,1	2,0	3,9	-
M окисних мінералів				
Глини	4,4	2,5	17,0	8,1
Гідроксиди заліза	0,8	1,2	3,1	2,3
Фосфати	1,4	1,34	1,16	1,24
Баріт	0,1	0,15	0,69	0,18
Кварц	13,6	3,5	5,0	3,8

\*M - кількість мінерала, %; Mn - кількість марганцю в мінералі, %.

Штучний препарат MnO<sub>2</sub> був отриманий розкладанням нітрату марганцю. Хімічний аналіз показав його високу чистоту. Штучний препарат вихідного карбонату марганцю був отриманий взаємодією соди і азотнокислого марганцю. Марганцеві концентрати попередньо просушували в атмосфері повітря при температурі 398K протягом 8 годин, після чого відбиралася фракція 0-0,25 мм, яка і склала робочий препарат. У всіх дослідах, наважка вихідного препарату становила 4 г. За 100% перетворення (або відновлення) приймався повний пе-

рехід марганецьвмісного мінералу в закис марганцю.

Кінетичні дослідження процесу взаємодії мінералів з відновлювальним газом проводилися при постійній швидкості нагрівання 14<sup>0</sup> в інтервалі температур 25-1000<sup>0</sup>C. Окисний концентрат і природні мінерали за перші 5-6 хв. втрачають вологу (рис.1). Їх відновлення протікало з високими швидкостями вже при температурах 300-400<sup>0</sup>C. Значне зростання швидкості відзначалось при переході від температури 400<sup>0</sup>C до температури 600<sup>0</sup>C. Подальший нагрів на 200<sup>0</sup>C приводив до невеликого

збільшення сумарної швидкості процесу. Сумарна втрата ваги зразків в процесі теплової обробки складалася з втрати ваги за рахунок дисоціації двоокису марганцю, втрати ваги за рахунок дегідратації і дисоціації карбонатів, що входять до складу концентрату, а також втрати кисню за рахунок відновлення. Температуру початку дисоціації  $MnO_2$  в умовах проведених дослідів можна розра-

хувати, скориставшись залежностями, наведеними в роботі [10]:  $\lg Po_2 (MnO_2) = 0,9684 - 4908 / T$ . Розрахунки показали, що температура початку дисоціації  $MnO_2$  в атмосфері гелію становить 460K. Дисоціація чистої  $MnO_2$  термодинамічно можлива в досліджуваному інтервалі температур. Кінцевим продуктом розкладання може бути тільки окис-закис марганцю.

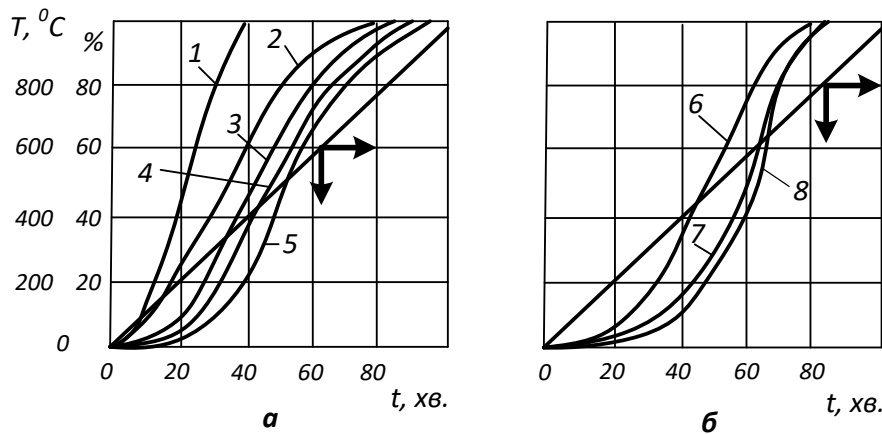


Рис. 1. Кінетичні криві відновлення оксидів (а) і карбонатів (б) марганцю при швидкості нагріву 14 град/хв: 1 - штучний препарат  $MnO_2$ ; 2 - піролюзіт; 3 - манганіт; 4 - окисний концентрат; 5 - псиломелан; 6 - штучний препарат  $MnCO_3$ ; 7 - манганокальцит; 8 - карбонатний концентрат.

Автори роботи [22] систематично досліджували діелектричні властивості і термохімічні характеристики взаємодії сумішей шкаралупи волоського горіха і марганцевої руди. Результати показали, що відновлення марганцевої руди шкаралупою волоського горіха здійснюється також через чотири стадії, які визначаються температурами:  $<150^{\circ}C$ ,  $150^{\circ}C - 300^{\circ}C$ ,  $300^{\circ}C - 480^{\circ}C$ , вище  $480^{\circ}$ . Прискорення процесів автори співвідносять з дією летких, що виділяються при піролізі рослинного матеріалу. Як зазначалося в роботі [23], процеси в відновному середовищі йдуть значно швидше. Це, ймовірно, пов'язано з поліпшенням теплового режиму процесу, викликаного зекзотермічністю реакцій газового відновлення оксидів марганцю.

Як видно з малюнка, збільшення температури понад  $600^{\circ}C$  не призводить до значного зростання швидкості. Швидкості відновлення синтетичного препарату  $MnO_2$  більше швидкостей відновлення природного піролюзіта. Значно зближуються швидкості відновлення природного піролюзіта і окисного концентрату.

У карбонатном концентраті марганець знаходиться, головним чином, в складі манганокальциту і родохрозиту. Незначні кількості його пов'язані в силікатні сполуки, які в процесі нагрівання не розкладаються. При нагріванні концентрату до температури  $300^{\circ}C$  втрата ваги була незначною, подальше підвищення температури істотно впливало на збільшення швидкості процесу. В області низьких температур розкладався в основному родохрозит, причому швидкості втрати ваги штучного мінералу  $MnCO_3$  і родохрозиту були різними. В області температур  $600-1000^{\circ}C$  спостерігалися високі швидкості перетворення концентрату і мінералів.

Тут відбувалися процеси розпаду окисно-марганцевої частини манганокальцита. Слід відзначити, що в даному процесі відновлення реалізуються гетерогенні реакції, особливістю є те, що хімічна взаємодія не може відбуватися в будь-якій точці реакційного простору, акт реакції відбувається в зоні малої товщини на поверхні розділу фаз [24, 25]. При цьому поверхня розділу фаз досить неоднорідна за своєю реакційною здатністю. Відомо, що на поверхні твердих кристалічних речовин площини з різною кристалографічною орієнтацією мають різною активністю. У свою чергу, на площинах кристалів найбільш активними центрами є дефекти поверхні, в тому числі виходи дислокацій і границі блоків. Весь гетерогенний процес носить багатоступінчастий характер. При аналізі кінетики таких реакцій прийнято виділяти зовнішню дифузійну, внутрішню дифузійну і кінетичну стадії [25]. Лімітування процесу однією зі стадій визначається дією низки сил: при зовнішній дифузійній стадії - температурними та концентраційними градієнтами, турбулентними потоками та інш. Внутрішню дифузійну та кінетичну стадії прийнято зв'язувати з поверхневою хімічною реакцією. Якщо вся реакційна поверхня доступна рідкому або газоподібному реагенту, то швидкість реакції буде пропорційна площі реакційної поверхні розділу. Отже, швидкість таких процесів істотно залежить від розміру і форми реакційної поверхні. Виходячи з цих відомостей, значний вплив на швидкість реакцій при теплової обробці марганцевої руди буде відігравати розмір фракцій.

Мікроскопічні дослідження зразків низькосортних марганцевих концентратів в прозорих і полірованих шліфах показали, що карбонатні руди різ-

номанітні за своїми складовими, основну частину руди займають карбонати марганцю; частина карбонатної матриці містить нерудні включення. Рудні фази карбонатних концентратів складають: кальцієвий родохрозит  $[(Mn,Ca)CO_3]$  - 68% у вигляді дрібних круглих зерен, включення кварцу - 11,7%, присутній глауконіт, глини і фосфати - 0,8%, окремими включеннями присутній окисний мінерал псиломелан  $(MnO \cdot MnO_2 \cdot H_2O)$  - 6,5%. Мінерали, що входять до складу карбонатного концентрату, містять 1,33% гідратної вологи.

Встановлено, що мінералогічні характеристики мінералів змінюються відповідно до підвищення температури. При нагріванні карбонатних концентратів до 300-400°C спочатку відбувається руйнування решітки первинних марганцевих мінералів з утворенням тонкодисперсної маси. Збільшення температури до 500-800°C призводить до появи зональності, викликаной більш глибоким розвитком кристалохімічних перетворень: дисоціація  $MnCO_3$  з утворенням  $MnO$ , окислення  $MnO$  до гаусманіта

$MnO_2$ . Істотно змінюється структура і фазовий склад карбонатного концентрату при нагріванні до 1100°C. На поверхні концентрату з'являється видимий металевий блиск. У структурі з'являється марганцево-силікатне скло з голчастими кристалами силікатів марганцю. Оксиди марганцю при цій температурі: гаусманіт і дрібнодисперсний манганозит (25-30%). Зустрічаються вкраплення корольків металевого заліза. Це підтверджує початок відновлення оксидів марганцю і заліза понад 1000°C за рахунок створення в шарі відновлювальної атмосфери (50-60%CO) при горінні вуглецю.

Кінетика процесів дисоціації, дегідратації, декарбонізації і газового відновлення окисної марганцевої сировини, що протікають при тепловій або відновлювально-тепловій обробці в різних схемах підготовки шихти, досліджена для температур 873, 973 і 1073 К. Об'єктом дослідження був окисний концентрат 1 сорту Нікопольського родовища трьох фракцій. Їх хімічний склад наведено в таблиці 5.

Таблиця 5 - Хімічний склад окисного концентрату різних фракцій

Фракція	Вміст компонентів, %									
	Mn <sub>зар</sub>	MnO	MnO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Інші домішки
-2+1 мм	51,4	17,5	59,8	1,43	1,84	-	-	-	-	-
-1+0,5 мм	49,3	16,5	57,8	1,62	2,6	0,71	0,49	2,4	8,8	2,51
-0,25+0,1 мм	47,3	14,8	56,8	1,76	2,7	1,02	0,53	3,7	9,5	2,79

Дослідження виконані на термогравіметричній установці в атмосфері повітря і газової суміші 50%N<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>O. Пароводородна суміш утворювалась окисленням водню киснем в каталітичному реакторі. Швидкість введення газу в реактор установки становила 40 л/год при температурі 1073К і 30 л/год при більш високих температурах. Опір зовнішньо дифузійному переносу газів для зазначених витрат і температур близький до мінімального. Аналіз газової фази проводився методом селективного поглинання двоокису вуглецю і парів води.

Максимально можлива втрата ваги різними фракціями концентрату, вміст в них вологи і двоокису вуглецю визначалися таким чином: при температурі 1273К зразки витримувалися в струмі осушеного аргону до припинення втрати ваги і по приросту поглиначів визначався вміст H<sub>2</sub>O і CO<sub>2</sub>. Потім струм інертного газу змінювався струмом водню: проходило довідновлення оксидів, що легко відновлюються, в тому числі оксидів марганцю до MnO, і за сумарним зміни ваги концентрату визначалася максимально можлива втрата ваги. Ця величина приймалася за 100% і умовно позначалася впп (втрати при прожарюванні). Експериментально знайдені значення впп для концентрату фракцій (-2 + 1), (-1 + 0,5) і (-0,25+0,1) мм відповідно склали 17,8; 18,6 та 18,0% від початкової ваги.

Втрата ваги окисного концентрату при ізотермічній витримці на повітрі складається в основному з втрати ваги за рахунок дисоціації термодинамічно нестійких оксидів марганцю, дегідратації і декар-

бонізації, а також приросту за рахунок окислення MnO - продукту дисоціації  $MnCO_3$ , вміст якого в вихідному концентраті досягає 1,3%.

Термодинамічні розрахунки дозволили встановити, що в дослідженому температурному інтервалі термодинамічно стійкими оксидами є  $Mn_3O_4$  і  $Mn_2O_3$ . Це було підтверджено при порівнянні експериментальних даних і розрахункових величин впп для температур 973 і 1073 К.

Експериментально встановлено, що подрібнення окисного концентрату в межах від 0,1 до 2,0 мм незначно впливає на швидкість його дисоціації, дегідратації і декарбонізації - кінетичні криві для концентрату різних фракцій практично збіглися на ділянках інтенсивного перебігу цих процесів. Це свідчить про незначність опору транспорту газів в міжзеренному просторі (товщина шару концентрату не перевищувала 2,0 мм), а також про те, що розмір зерен не перевищив критичного.

Як видно з рис.2, температура істотно впливає на швидкість і глибину перетворень, що відбуваються в марганцевому концентраті. При температурі 1073К втрата ваги зразків практично закінчується за 4, а при температурі 973К - за 10 хв. Граничне значення впп склало 68 і 61% для температур 1073 і 973К відповідно. При температурі 873К швидкість втрати ваги концентратом різко знижується через 3-4 хв. після початку ізотермічної витримки, і процес триває з дуже низькими швидкостями. В цілому зміна ваги практично пов'язане лише із дегідратацією та декарбонізацією концентрата.

ту. Гранично досягнуті значення впп для кожної фракції концентрату в дослідженому температурному інтервалі близькі і їх відмінність порівняна з точністю експерименту.

Заміна окислювальної атмосфери пароводородною сумішшю різко прискорила процеси перетворень в окисному концентраті і дозволила досягти максимального значення впп. Втрата ваги практи-

чно припиняється через 3, 4 і 10 хв. для температур 1073, 973 і 873К відповідно. У початкові проміжки часу відновлення концентрату вивчених фракцій протікає з майже постійними для кожної температури швидкостями, тобто, як і для окисної атмосфери, подрібнення препарату мало впливає на швидкість процесу.

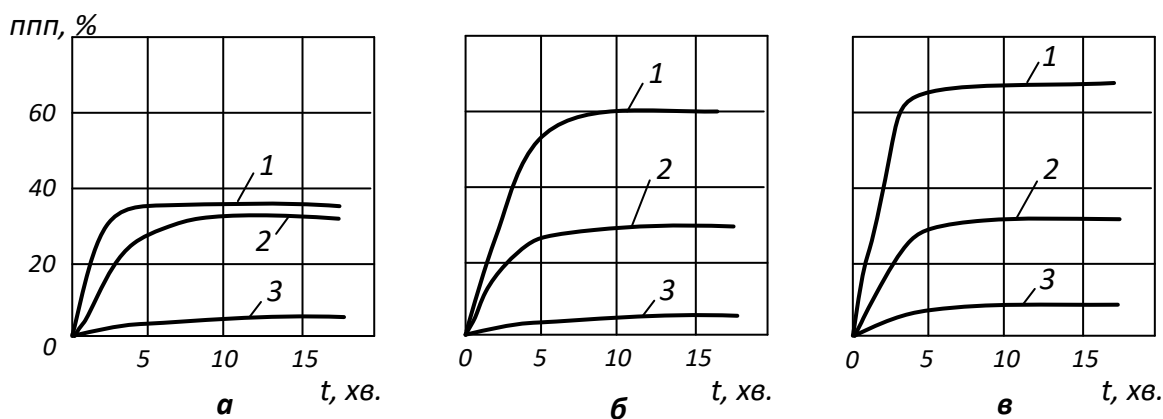


Рис. 2. Кінетика впп (1) і виділення CO<sub>2</sub> (2) і H<sub>2</sub>O (3) з окисного концентрату фракції (-2 + 1) мм при нагріванні в умовах ізотермічної витримки на повітрі для температур 873 (а), 973 (б) і 1073К (в).

Отримані експериментальні дані дозволили зробити висновок про неефективність помелу окисних марганцевих матеріалів дрібніше ніж до фракції (-2,0 +1,5) мм перед їх тепловою або відновлювально-тепловою обробкою в процесах підготовки шихти до плавки марганцевих феросплавів

#### Висновки.

Наведена характеристика мінеральних складових окисних і карбонатних марганцевих руд. Руди та концентрати зазнають ряд складних перетворень при термічній обробці (агломерація, випал окатишів і брикетів, попереднє нагрівання). Характер таких перетворень багато в чому визначається хімічним, мінералогічним і гранулометричним складами, а також іншими властивостями вихідного рудної сировини.

Проведені кінетичні дослідження процесів теплової обробки мінеральних складових марганцевої руди. Показано, що окисний концентрат і природні мінерали за перші 5-6 хв. втрачають вологу. Їх відновлення протікало з високими швидкостями вже при температурах 300-400<sup>0</sup>С. Значне зростання швидкості відзначалось при переході від температури 400<sup>0</sup>С до температури 600<sup>0</sup>С. Подальший нагрів на 200<sup>0</sup>С приводив до невеликого збільшення сумарної швидкості процесу. Сумарна втрата ваги зразків в процесі теплової обробки складалася з втрати ваги за рахунок дисоціації двоокису марганцю, втрати ваги за рахунок дегідратації і дисоціації карбонатів, що входять до складу концентрату, а також втрати кисню за рахунок відновлення.

Температура початку дисоціації MnO<sub>2</sub> в атмосфері гелію становить 460К. Дисоціація чистої MnO<sub>2</sub> термодинамічно можлива в досліджуваному інтервалі температур. Кінцевим продуктом розкладання може бути тільки окис-закис марганцю. Швидкості відновлення синтетичного препарату MnO<sub>2</sub> більше швидкостей відновлення природного піролюзіта. Значно зближуються швидкості відновлення природного піролюзіта і окисного концентрату.

При нагріванні карбонатного концентрату до температури 300<sup>0</sup>С втрата ваги була незначною, подальше підвищення температури істотно впливало на збільшення швидкості процесу. В області низьких температур розкладався в основному родохрозит, причому швидкості втрати ваги штучного мінералу MnCO<sub>3</sub> і родохрозиту були різними. В області температур 600-1000<sup>0</sup>С спостерігалися високі швидкості перетворення концентрату і мінералів. Тут відбувалися процеси розпаду окисно-марганцевої частини манганокальцита.

Експериментально встановлено, що подрібнення окисного концентрату в межах від 0,1 до 2,0 мм незначно впливає на швидкість його дисоціації, дегідратації і декарбонізації - кінетичні криві для концентрату різних фракцій практично збіглися на ділянках інтенсивного перебігу цих процесів. Це свідчить про незначність опору транспорту газів в міжзеренному просторі (товщина шару концентрату не перевищувала 2,0 мм), а також про те, що розмір зерен не перевищив критичного.

#### Список літератури

1. [https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/760/rynok\\_ferromarganca.pdf](https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/760/rynok_ferromarganca.pdf)
2. <https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2020.pdf>



3. Величко А.Г. Теоретические основы процессов и технологии среднеуглеродистого ферромарганца: монография / А.Г. Величко, Ду Юньшен, М.И. Гасик – Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2016. – 259 с.
4. Грищенко С.Г. Эффективность и экологичность – будущее ферросплавной промышленности (по материалам международного конгресса INFACON-14) / С.Г. Грищенко, В.С. Куцин, М.И. Гасик // Сталь. – 2015. – С. 18-24.
5. Нікопольський марганцевий басейн. - М.: Недра. - 1964. - 535 с.
6. Марганцеві руди України. Колективна монографія. Відділення морської геології та осадового рудоутворення ЦНПМ НАН України. - Київ: Наукова думка. - 172 с.
7. <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.html>
8. <https://geodictionary.com.ua/node/3139>
9. С.П. Шуваев, М.И. Гасик, А.В.Жаданос, А.С.Сальников, Ю.Н.Бортников. Рентгеноспектральный микроанализ минеральной структуры и химического состава марганцевого агломерата с применением в аглошихте концентрата высокоинтенсивной магнитной сепарации шламов обогащения марганцевой руды. // Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті. - № 20. – 2017. – С. 102-110. (Index Copernicus, Ulrich)
10. Гельд П.В., Есин О.А. Высокотемпературные процессы восстановления. - М.: Свердловск : Металлургиздат, 1957. - 646 с.
11. N.J.Welham. Activation of the carbothermic reduction of manganese ore. International Journal of Mineral Processing. Volume 67, Issues 1–4, November 2002, pp. 187-198. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00045-5)
12. K.S.A. Halim, M. Bahgat, M.B. Morsi, K. Elbarawy. Pre-reduction of manganese ores for ferromanganese industry. Ironmak Steelmak, 38 (2011), pp. 279-284
13. Journal of Alloys and Compounds. Volume 657, 5 February 2016, Pages 515-518 February 2016, Pages 515-518. Effects of microwave heating on microstructures and structure properties of the manganese ore. Guo Chen, Lei Li, Changyuan Tao, Zuohua Liu, Nanxiong Chen, Jinhui Peng <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.147>
14. Patrice Perreault, Gregory-S. Patience. Pyrolusite–CO reduction kinetics. Chemical Engineering Journal. Volume 295, pp. 227-2361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.039>
15. K.L. Berg, S.E. Olsen. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide. Metallurgical and Materials Transactions B volume 31, pages 477–490 (2000).
16. Honglei Zhang, Guocai Zhu, Hong Yan, Tiancheng Li, Xiujuan Feng. Thermogravimetric Analysis and Kinetics on Reducing Low-Grade Manganese Dioxide Ore by Biomass. Metallurgical and Materials Transactions B volume 44, pages 878–888 (2013).
17. H.E. Barner, C.L. Mantell. Return to issueprevarticlenext. Kinetics of Hydrogen Reduction of Manganese Dioxide. Cite this: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1968, 7, 2, pp. 285–294. <https://doi.org/10.1021/i260026a02317>.
18. Диссоциация и восстановление высших окислов марганца. В.А. Аникеев, А.П. Любан, В.Г. Манчинский и др. - Тр. Ленингр. политехн. ин-та. - 1960. - № 212. - С. 52-59.
19. Кинетика восстановления марганцевых концентратов твердым углеродом. Сообщение 1. В.Д. Шантарин, О.Ф. Шестаковский, С.И. Сучильников и др. // Изв. вузов. Сер. Чер. Металургия. – 1972. - № 10. - С. 65-69.
20. Состояние теории восстановления окислов металлов / Г. И. Чуфаров, М. Г. Журавлева, В. Ф. Балакирев и др. - В кн.: Механизм и кинетика восстановления металлов. - М.: Наука, 1970. - С. 7-15.
21. Роде Е. Я. Кислородные соединения марганца. - М.: Наука, 1952. - 433 с.
22. Bioresource Technology. Volume 286, August 2019, 121381 August 2019, 121381. Microwave dielectric properties and thermochemical characteristics of the mixtures of walnut shell and manganese ore. Kangqiang Li, Jin Chen, Guo Chen, Jinhui Peng, Roger Ruan, C. Srinivasakannane <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121381>
23. Гетерогенные химические реакции. / Тр. Минск, ун-та. - Минск: Наука и техника, 1970. - 214 с. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/105796>
24. С.П. Богданов, Б.А. Лавров, Ю.П. Удалов, А.М. Германский, Д.А. Провоторов. Эффект диспергирования твердого реагента в гетерогенных химических реакциях. // Новые огнеупоры. - № 2. - 2016. - С. 42-49.
25. Жуховицкий А.А. Физико-химические основы металлургических процес сов. / А.А. Жуховицкий, Д.К. Белашенко, Б.С. Бокштейн [и др.]. - М.: Металлургия, 1973. - 392 с.

#### REFERENCE

1. [https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/760/rynok\\_ferromarganca.pdf](https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/760/rynok_ferromarganca.pdf)
2. <https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2020.pdf>
3. Velichko A.G. Teoreticheskie osnovy processov i tehnologij sredneuglerodistogo ferromarganca: monografiya / A.G. Velichko, Du Yunshen, M.I. Gasik – Dnepropetrovsk: Nacionalnaya metallurgicheskaya akademiya Ukrainy, 2016. – 259 s.
4. Grishenko S.G. Effektivnost i ekologichnost – budushee ferrosplavnoj promyshlennosti (po materialam mezhdunarodnogo kongressa INFACON-14) / S.G. Grishenko, V.S. Kucin, M.I. Gasik // Stal. – 2015. – С. 18-24.
5. Nikopolskij margancevij basejn. - М.: Nedra. - 1964. - 535 s.
6. Margancevi rudi Ukraini. Kolektivna monografiya. Viddilennya morskoyi geologiyi ta osadovogo rudoutvorenniya CNPM NAN Ukraini. - Kiyiv: Naukova dumka. - 172 s.
7. <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.html>

8. <https://geodictionary.com.ua/node/3139>
9. S.P.Shuvaev, M.I.Gasik, A.V.Zhadanos, A.S.Salnikov, Yu.N.Bortnikov. Rentgenospektralnyj mikroanaliz mineralnoj struktury i himicheskogo sostava margancevogo aglomerata s primeneniem v agloshhte koncentrata vysokointensivnoj magnitnoj separacii shlamov obogasheniya margancevoj rudy // Suchasni problemi metalurgiji. Naukovi visti. № 20. – 2017. – S. 102-110. (Index Copernicus, Ulrich)
10. Geld P.V., Esin O.A. Vysokotemperaturnye processy vosstanovleniya. - M.: Sverdlovsk : Metallurgiz-dat, 1957.— 646 s.
11. N.J.Welham. Activation of the carbothermic reduction of manganese ore. International Journal of Mineral Processing. Volume 67, Issues 1–4, November 2002, rr. 187-198. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00045-5)
12. K.S.A. Halim, M. Bahgat, M.B. Morsi, K. Elbarawy. Pre-reduction of manganese ores for ferromanganese industry. Ironmak Steelmak, 38 (2011), pp. 279-284
13. Journal of Alloys and Compounds. Volume 657, 5 February 2016, Pages 515-5185 February 2016, Pages 515-518. Effects of microwave heating on microstructures and structure properties of the manganese ore. Guo Chen, Lei Li, Changyuan Tao, Zuohua Liu, Nanxiong Chen, Jinhui Peng <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.147>
14. Patrice Perreault, Gregory-S. Patience. Pyrolusite–CO reduction kinetics. Chemical Engineering Journal. Volume 295, rr. 227-2361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.039>
15. K.L. Berg, S.E. Olsen. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide. Metallurgical and Materials Transactions B volume 31, pages 477–490 (2000)
16. Honglei Zhang, Guocai Zhu, Hong Yan, Tiancheng Li, Xiujian Feng. Thermogravimetric Analysis and Kinetics on Reducing Low-Grade Manganese Dioxide Ore by Biomass. Metallurgical and Materials Transactions B volume 44, pages 878–888 (2013)
17. H.E. Barner, C.L. Mantell. Return to issueprevarticlenext. Kinetics of Hydrogen Reduction of Manganese Dioxide. Cite this: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1968, 7, 2, rr. 285–294. <https://doi.org/10.1021/i260026a02317>.
18. Dissociaciya i vosstanovlenie vysshih okislov marganca. V.A. Anikeev, A.P. Lyuban, V.G. Manchinskij i dr. - Tr. Leningr. politehn. in-ta, 1960, № 212, s. 52-59.
19. Kinetika vosstanovleniya margancevyh koncentratov tverdym uglerodom. Soobshenie 1. V.D. Shantarin, O.F. Shestakovskij, S.I. Suchilnikov i dr.— Izv. vuzov. Ser. Cher. metallurgiya, 1972, № 10, s. 65–69.
20. Sostoyanie teorii vosstanovleniya okislov metallov / G. I. Chufarov, M. G. Zhuravleva, V. F. Balakirev i dr. - V kn.: Mehanizm i kinetika vosstanovleniya metallov. - M.: Nauka, 1970, s. 7-15.
21. Rode E. Ya. Kislородnye soedineniya marganca.— M. : Nauka, 1952.— 433 s.
22. Bioresource Technology. Volume 286, August 2019, 121381 August 2019, 121381. Microwave dielectric properties and thermochemical characteristics of the mixtures of walnut shell and manganese ore. Kangqiang Li, Jin Chen, Guo Chen, Jinhui Peng, Roger Ruan, C. Srinivasakannane <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121381>
23. Geterogennye himicheskie reakcii / Tr. Minsk, un-ta.— Minsk : Nauka i tehnika, 1970. - 214 s. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/105796>
24. S.P. Bogdanov, B.A. Lavrov, Yu.P. Udalov, A.M. Germanskij, D.A. Provotorov. Effekt dispergirovaniya tverdogo reagenta v geterogennyh himicheskikh reakciyah. Novye ognepory. №2, 2016. S. 42-49.
25. Zhuhovickij, A. A. Fiziko-himicheskie osnovy metallurgicheskikh processov / A.A. Zhuhovickij, D.K. Belashenko, B.S. Bokshtejn [i dr.]. — M.: Metallurgiya, 1973. — 392 s.

*Стаття поступила 26.03.2019*