

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт политехнический
Факультет материаловедения и металлургических технологий
Кафедра пирометаллургических и литейных технологий

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

(должность)
_____/ А.Д. Дрозин /
(подпись) (И.О.Ф.)
« ____ » _____ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой,
д.т.н., профессор

_____/ Б.А. Кулаков /
« ____ » _____ 2017 г.

Получение металлического марганца твердофазным восстановлением
в кусковой руде

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.04.02.2017.186. ПЗ ВКР

Руководитель работы
д.т.н., профессор

(должность)
_____/ В.Е. Рошин /
(подпись) (И.О.Ф.)
« ____ » _____ 2017 г.

Автор работы

студент группы П-241

_____/ М.А. Бурлаев /
(подпись) (И.О.Ф.)
« ____ » _____ 2017 г.

Нормоконтролер

к.т.н., доцент

(должность)
_____/ А.В. Карпинский /
(подпись) (И.О.Ф.)
« ____ » _____ 2017 г.

Челябинск 2017

АННОТАЦИЯ

Бурлаев М.А. Получение
металлического марганца твердофазным
восстановлением в кусковой руде. –
Челябинск: ЮУрГУ, П-241, 41с., 21 ил., 9
табл., библиогр. список – 16 наим.

В дипломной работе рассматривается способ получения металлического марганца месторождения Маматван (ЮАР) твердофазным восстановлением в кусковой руде.

Описаны теории по твердофазному восстановлению различных руд и агломератов, приведены практические данные руд после твердофазного восстановления при различных условиях, рассмотрены возможности использования марганцевой руды месторождения Маматван (ЮАР) в ферросплавной промышленности с использованием предварительного твердофазного восстановления.

					22.04.02.2017.186.00.00ПЗ			
И	Ли	№ докум.	Подпи	Да				
Разраб.	Бурлаев М.А.				Получение металлического марганца твердофазным восстановлением в кусковой руде	Лит.	Лист	Листов
Провер.	Рощин В.Е						4	41
Реценз.						ЮУрГУ кафедра ПМиЛТ		
Н.	Карпинский							
Утверд.	Кулаков Б.А.							

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
2 ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ К МАТЕРИАЛУ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	18
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	31
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	36

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						2
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ВВЕДЕНИЕ

Марганецсодержащие сырьевые материалы относятся к группе полезных ископаемых, имеющих стратегическое значение, которые определяют экономику государства, т.к. 90...95 % от их производства используется в металлургии при выплавке почти всех видов стали, что определяет состояние черной металлургии государства.

Большое количество марок стали и сплавов обуславливает необходимость получения марганца и марганцевых ферросплавов широкого сортамента, а динамика производства металлопродукции постоянно растет.

В настоящее время сырьем для производства марганцевых ферросплавов (углеродистый и среднеуглеродистый ферромарганец различных марок, ферросиликомарганец) в металлургии служат кусковые марганцевые руды и агломерат, получаемый при спекании мелких фракций руд. Для производства низкоуглеродистых марганцевых ферросплавов и металлического марганца используют руды высокого качества или специально выплавляемый низкофосфористый шлак.

В металлургии марганцевые руды и концентраты используют для производства чугуна, ферросплавов и металлического марганца, а марганцевые ферросплавы, в свою очередь, для раскисления и легирования стали. Металлический марганец также используют для раскисления и легирования стали специальных сплавов, в большей части алюминиевых.

Ведущими тенденциями при производстве марганецсодержащей продукции в мире являются закупка высокосортных руд, постоянный рост потребности в металлическом марганце и высокосортных марганцевых сплавах и материалах, широкие исследования по внедрению в производство бедных и труднообогатимых руд, поиск путей увеличения степени извлечения марганца с

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						3
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

сокращением энерго-, трудо-, и ресурсозатрат, а также создание экологически чистых технологических процессов и технологий.

В общих мировых запасах большая доля руд низкого качества, спрос на которые очень низок. Высококачественные марганцевые руды наиболее предпочтительны не только в экономическом, но и в экологическом плане, т.к. при их переработке в атмосферу выделяется значительно меньше загрязнений.

Наибольшим спросом на мировом рынке пользуются руды, отвечающие требованиям: кусковатость, высокое содержание марганца, низкое содержание фосфора, кремнезема и влаги. В последние годы покупатели все тщательнее отбирают марки руд и по экологическим соображениям, при этом цена за качество возрастает [1].

Практика выплавки марганцевых сплавов показывает, что при существующей технологии снижение содержания марганца в сырье на 1 % приводит к повышению удельного расхода электроэнергии на 1...2 %, уменьшению извлечения марганца и производительности печи на 1...1,5 %. При использовании низкофосфористого шлака снижается извлечение марганца и производительность печи из-за высокой кратности шлака, обусловленной повышенным содержанием оксида кремния (около 30 %).

Основными производителями марганцевых ферросплавов за рубежом являются Китай, Украина, ЮАР, Норвегия, Япония, Индия и Бразилия. Япония, не имея собственных запасов марганцевой руды, является одним из ведущих производителей марганцевых ферросплавов.

В условиях нарушения существовавших связей между различными районами бывшего Советского Союза, отсутствия в Российской Федерации собственной освоенной марганцеворудной базы и производства марганцевых ферросплавов необходимого объема, а также чистых соединений марганца, проблема обеспечения марганцем черной металлургии приобрела особую актуальность.

Россия обладает большим количеством месторождений марганца различных типов, по качественным характеристикам уступающим месторождениям

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						4
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Казахстана, Кавказа, Украины. При этом почти 90 % балансовых запасов приходится на карбонатное сырье, которое всегда считалось второстепенным по отношению к оксидным рудам.

Такие месторождения на Урале, как Марсятское, Полуночное и другие, представлены полуокисленными или смешанными рудами, а на глубоких слоях карбонатными породами.

В Западной Сибири известны месторождения: Усинское и Дурновское, которые представлены рудами различного типа в виде марганцовистых известняков и карбонатных пород, содержащих от 36 до 4,85 % марганца.

Железомарганцовистые руды Восточной Сибири представлены Порожинским месторождением, которые имеют в своем составе окисленные, карбонатные и смешанные руды.

В настоящее время для многих месторождений определены рациональные способы их переработки с использованием новейших методов и режимов механического, гидрометаллургического, пирогидрометаллургического способов обогащения.

На основе представлений физики металлов, химии и физики твёрдого тела о несовершенных кристаллах, квантовой механики об особенностях распределения и перемещения электронов в металлах и ионных полупроводниках разработаны новые научные принципы твёрдофазного селективного восстановления металлов в кристаллической решётке оксидов и базирующиеся на этом основы безотходной технологии переработки кусковых комплексных руд, нерудных материалов и техногенных отходов.

Используя оригинальные методики экспериментов, восстанавливая металл в разных материалах, в том числе в кусковых рудах и в кусках нерудных материалов с использованием современных методов анализа материалов на самом совершенном исследовательском оборудовании, удалось разработать методы селективного восстановления металлов непосредственно в кристаллической решётке оксидов.

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Адсорбционно-автокаталитическая теория восстановления, как и её многочисленные варианты, учитывает движение молекул и атомов по законам классической механики, но без учёта движения зарядов, описываемых законами квантовой механики.

Мы исходим из того, что реакции между атомами и молекулами возможны лишь в газовой фазе. В конденсированных фазах, будь то металл, их оксиды или соли, нет ни атомов, ни молекул соединений, а есть катионы металла и оторванные от них «валентные» электроны. В металлической фазе эти электроны обобществлены всеми катионами металла, связанными в кристаллическую решётку металлической связью, в оксидах те же электроны локализованы у атомов кислорода, превращая их в анионы и связывая катионы и анионы в кристаллическую решётку оксида. Следовательно, суть восстановления заключается в превращении ионной связи в кристаллической решётке оксида в металлическую связь с образованием ионной же решетки металла.

В конденсированных фазах восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида восстанавливаемого металла, а с кислородом кристаллической решётки,



то есть с анионом, например по реакции $C + () = \{CO\} + (Va) + (2\bar{e})$. В результате извлечения кислорода из решётки оксида на месте покинувшего место аниона образуется анионная вакансия, а также остаются два ставших «лишними» электрона (рисунок 1). При взаимодействии сильного восстановителя с анионами решётки оксида одного металла вакансии образуются интенсивно и объединяются на поверхности оксида. Изъятие анионов из решётки комплексного оксида, образованного катионами с разным сродством к электрону, приводит к

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						6
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

образованию на поверхности оксида отдельных анионных вакансий. Вследствие развитого теплового движения при температуре восстановления такие вакансии рассеиваются в объёме оксида [2].

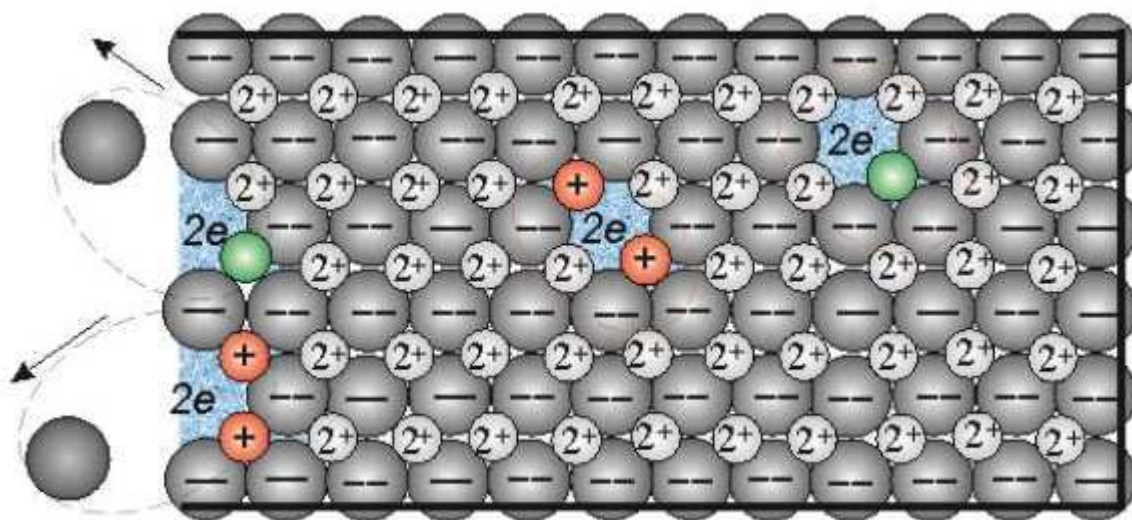


Рисунок 1 – Образование и рассеивание анионных вакансий и свободных электронов.

Рассеивание вакансий осуществляется путём перескоков в вакансию любого из окружающих её анионов, а частота перескоков определяется частотой колебания ионов в кристаллической решётке. Вследствие этого движение вакансий происходит несоизмеримо быстрее диффузии анионов. При перемещении вакансии вместе с ней обязательно будут перемещаться и «лишние» электроны, что следует из соблюдения электро-нейтральности, поскольку перемещение любой ионной (анионной или катионной) вакансии без соответствующего заряда приводило бы к локальному нарушению баланса зарядов. Движение комплекса «анионная вакансия – электроны» тождественно движению комплекса «анионная вакансия – два катиона уменьшенного заряда» или комплекса «анионная вакансия – атом металла», но без движения самих катионов и атомов [3].

В каждой анионной вакансии «лишние» электроны равновероятно могут быть локализованы любым ближайшим катионом. Если катионы обладают одинаковой энергией взаимодействия с электронами, то электроны могут переходить от одного катиона к другому, то есть быть обобществленными всеми ближайшими

катионами, что является признаком металлической связи. Таким образом, уже в одиночной вакансии появляются признаки металлической связи, а ближайшие к вакансии катионы обладают одновременно и ионной и металлической связью (рисунок 2).

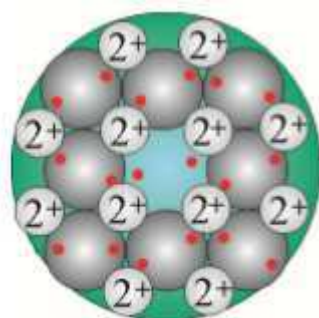


Рисунок 2 – Появление металлической связи в оксидах при восстановлении.

В местах стока вакансий, которыми могут быть дефекты кристаллической решетки, вакансии сливаются и исчезают, а на их месте накапливаются свободные электроны, которые связывают металлической связью большее количество катионов (рисунок 3). При накоплении в местах стока вакансий большого количества катионов с металлической связью образуется кристаллическая решетка металла. Таким образом, превращение оксида в металл происходит в самой оксидной фазе путем изменения координации свободных электронов в анионных вакансиях.

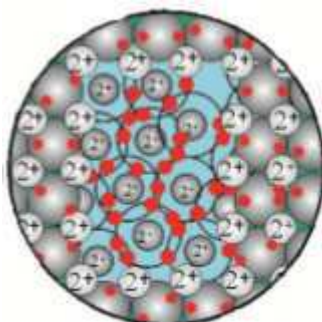


Рисунок 3 – Появление металлической фазы в оксидах при восстановлении.

В восстановительных условиях «лишние» электроны, формирующие металлическую связь, не могут быть локализованы анионами, а металлические зародыши не могут раствориться в оксидной фазе, так как это должно было бы сопровождаться либо увеличением заряда анионов, либо образованием новых анионов, что невозможно без поступления дополнительного количества кислорода. Поэтому образующийся при восстановлении металлический зародыш устойчив при любых размерах. Отсутствие критического размера свидетельствует о незатруднённом образовании и росте зародыша, вследствие чего выделение металлической фазы не требует пересыщения оксида атомами металла и даже образования самих атомов [4].

Из изложенного следует также, что изъятие кислорода всегда происходит на поверхности оксида, а выделение металлического зародыша может происходить как на поверхности, так и в местах стока вакансий в объёме оксида. При интенсивном образовании кислородных вакансий их слияние (следовательно, и выделение металла) происходит на поверхности. Такой вариант реализуется при восстановлении металлов из «чистых» оксидов или из богатых руд. При восстановлении металлов относительно слабым восстановителем, тем более из бедных и комплексных руд, особенно при высокой температуре и развитом тепловом движении, одиночные вакансии успевают уходить с поверхности в объём оксида. В этом случае слияние вакансий и выделение металлической фазы происходят в местах стока вакансий (рисунок 4). Последнее характерно для выделения металлической фазы при восстановлении железа из бедной, например сидеритовой, руды, а также из комплексных руд типа хромитовой, титаномагнетитовой, ильменитовой и других.

При восстановлении многозарядных ($3+...6+$) катионов заряд катионов при извлечении кислорода уменьшается постепенно, что сопровождается постепенным ослаблением связи и «разрыхлением» кристаллической решётки в поверхностных слоях оксида. В условиях развитого теплового движения от

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						9
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

рыхлой поверхности оксида могут отрываться фрагменты кристаллической решётки оксида, соответствующие составу низших оксидов [5].

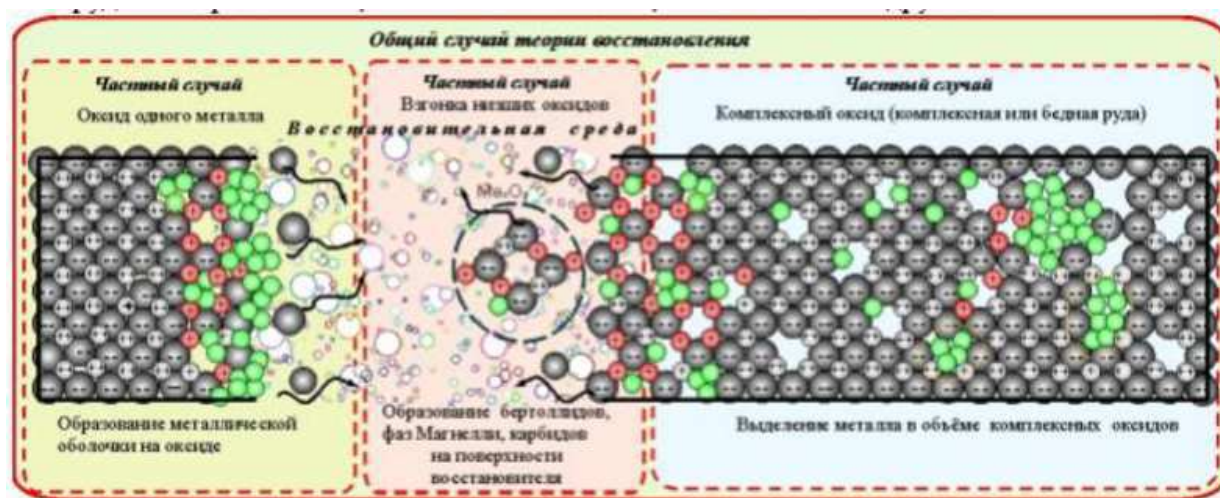


Рисунок 4 – Схема вариантов выделения металлической фазы при восстановлении.

Такие фрагменты могут конденсироваться на поверхности восстановителя, тогда и металлическая фаза может образоваться на поверхности восстановителя, что наблюдается при восстановлении кремния, алюминия, ванадия, титана, хрома, молибдена, вольфрама и др.

Таким образом, разрабатываемая концепция теории охватывает все известные результаты восстановления с образованием металла на поверхности кусков богатых моно-руд, выделение металла внутри комплексных и бедных руд, образование и испарение субоксидов. Её основные положения сводятся к следующему:

1. Восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида, а с ионами его кристаллической решётки. Суть восстановления заключается в перераспределении валентных электронов между катионами металла и ионами кислорода. Роль восстановителя в элементарном акте восстановления заключается в извлечении на поверхности оксида атома кислорода с образованием в решётке оксида анионной вакансии и двух «лишних» электронов [6].

2. Образование металлической фазы происходит без образования атомов. «Лишние» электроны обобществляются ближайшими к вакансии катионами, не образуя устойчивой связи ни с одним из них. Обобществление валентных электронов катионами является критерием образования металлической связи. Следовательно, между катионами сразу возникает металлическая связь, а по мере слияния вакансий и накопления «лишних» электронов происходит перестройка оксидной кристаллической решётки в металлическую [7].

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

4. Вследствие развитого при температуре пирометаллургических процессов теплового движения ионов заряженные вакансии рассеиваются в объёме оксида со скоростью, существенно превышающей скорость диффузии ионов. В зависимости от соотношения скорости образования и скорости рассеивания слияние заряженных анионных вакансий и выделение металла могут происходить как на поверхности, так и в объёме оксида.

5. На начальном этапе образования металлической фазы носителем её свойств являются дефекты кристаллической решётки материнской (оксидной) фазы – заряженные анионные вакансии. Поэтому на начальном этапе вклад межфазной энергии ΔG_F в изменение энергии Гиббса ($\Delta G_\Sigma = \Delta G_V + \Delta G_F + \Delta G_{\text{деф.}}$) равен нулю.

6. Поверхность раздела между материнской оксидной и новой металлической фазой формируется при относительно большом размере зародыша, когда отрицательная величина объёмного слагаемого изменения энергии Гиббса (ΔG_V) существенно превышает положительный вклад (ΔG_F) межфазной энергии [8].

7. Формирование металлической фазы происходит в наноразмерной пустоте сливающихся вакансий. Поэтому рост новой фазы не испытывает сопротивления

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						11
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

со стороны решётки материнской фазы ($\Delta G_{\text{деф.}}$), то есть вклад деформации кристаллической решётки в изменение энергии Гиббса системы также равен нулю, вследствие чего форма выделяющейся металлической фазы определяется исключительно условиями питания зародыша.

8. Перестройкой катионов оксидной решётки в металлическую завершается восстановление любых металлов в любых оксидах и рудах любым восстановителем. Закономерности этого процесса в отличие от существующих частных теорий являются основой общей теории восстановления всех металлов.

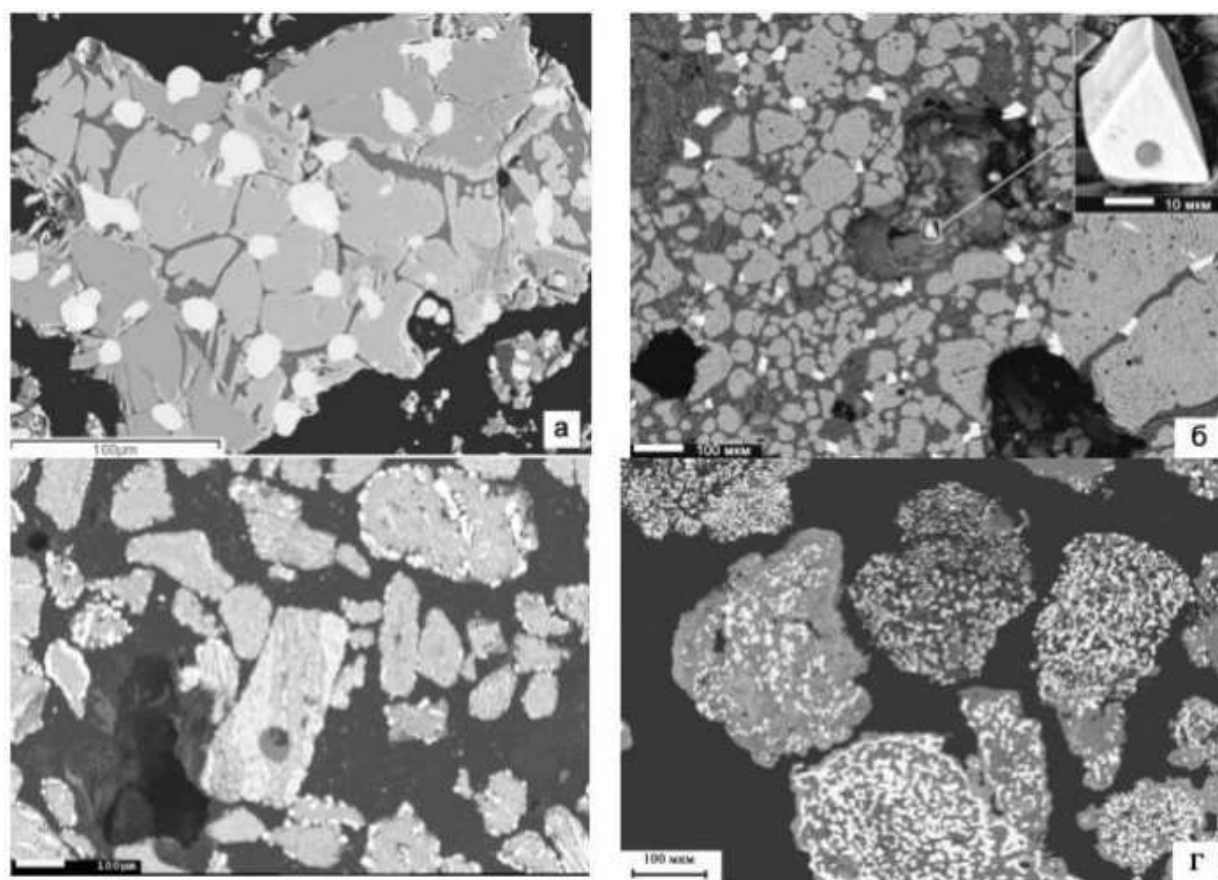


Рисунок 5 – Результаты селективного твердофазного восстановления железа в титаномагнетитовой руде с образованием зерен диоксида титана (а), формированием идиоморфных кристаллов железа (б), выделением железа и диоксида титана в ильменитовой руде (в), выделением железа и оксида магния в сидеритовой руде (г).

По аналогии с рассмотренными актами восстановления окисление металла при наличии на его поверхности оксидного слоя можно представить как внедрение атома кислорода в решётку оксида или, что равносильно, как извлечение катиона из решётки оксида на его поверхность. Поскольку в оксиде кислород находится в виде аниона, то преобразование атома кислорода в анион требует двух дополнительных электронов. Но так как в оксиде свободных электронов нет, то источником дополнительных электронов для кислорода могут быть только катионы, а внедрение кислорода в решётку оксида можно описать реакцией $\{O\} + O^{2-}$

$+ (2e) = () + (2h^+)$. Таким образом, внедрение кислорода в решётку оксида ведёт к уплотнению решётки, образованию лишнего аниона и двух связанных с ним электронных пустот – электронных дырок, причём электронные дырки физически могут быть представлены как катионы с более высоким положительным зарядом (рисунок 6) [9].

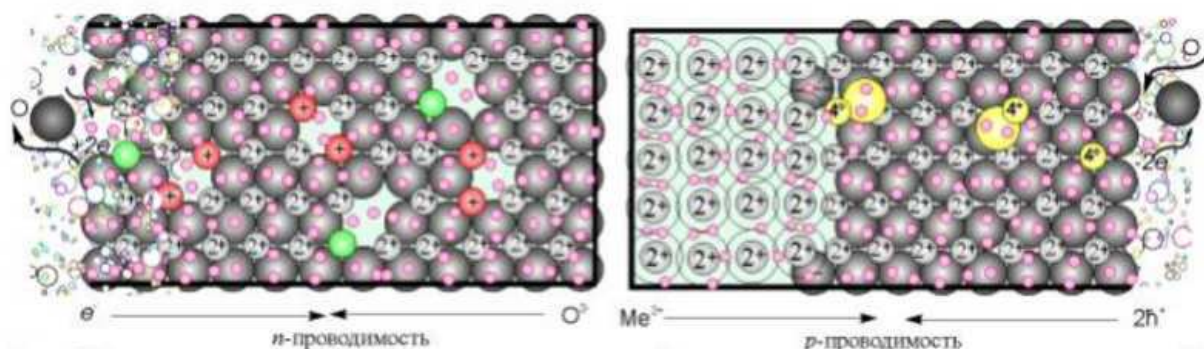


Рисунок 6 – Разрыхление решетки оксида и n-проводимость (анионно-дырочная) при восстановлении (а), уплотнение решетки и p-проводимость (катионно-дырочная) в оксиде при окислении металла (б).

Как и дефектные комплексы «анионная вакансия-два электрона», образующиеся при извлечении кислорода из решётки в восстановительных условиях, дефектные комплексы «лишний анион-две электронных дырки» или,

что то же самое, «лишний анион-два катиона повышенного заряда», или, то же самое, «катионная вакансия-электронная дырка» могут рассеиваться в объёме оксида. Местами стока окислительных комплексов может быть только поверхность металла, на которой электронные дырки могут быть заполнены электронами металлической связи при условии одновременного перехода из металлической фазы в оксидную катиона и заполнения им катионной вакансии в оксиде по реакции $(2h^+) + (Vk) + [2e] + []^{2+} = ()^{2+}$. Необходимость одновременного перехода электронов и катионов из металлической фазы в оксидную также обусловлена требованием локальной и общей электронейтральности фаз [10].

Таким образом, элементарные акты на внешней поверхности оксида – внедрение кислорода в объём оксида или извлечение металла на поверхность оксида приводят к растворению металла на поверхности металл-оксид, а связь между процессами на внешней и внутренней поверхностях оксида осуществляется перемещением сложных комплексов, состоящих из электронных дырок и связанных с дырками катионных вакансий или лишних анионов.

Итак, восстановление металлов в оксидной фазе и окисление через оксидную фазу заключаются в изменении ионной химической связи на металлическую при восстановлении и металлической на ионную при окислении, и реализуются ионными смещениями при движении в кристаллической решётке заряженных анионных (при восстановлении) или катионных (при окислении) вакансий.

Несмотря на явную аналогию процессов электро-и массопереноса при восстановлении и окислении осуществляются они в принципиально разных условиях. В результате извлечения кислорода плотноупакованная анионная подрешётка анионными вакансиями разрыхляется, что в сильной степени усиливает массоперенос в решётке оксида. При определённой концентрации вакансий может возникнуть даже псевдожидкое состояние, при котором решётка в целом сохраняет устойчивость благодаря связующей роли катионов, а вследствие большого количества анионных вакансий условия массопереноса

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						14
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

становятся даже лучше, чем в расплавленном оксиде. Возникает супер-анионная n-проводимость.

При окислении и в результате внедрения атома кислорода в решётку оксида и в результате извлечения атома металла с образованием катионной вакансии условия массопереноса не только не улучшаются, а наоборот, существенно ухудшаются. Ведь катионы в оксидах располагаются в тетра- и октапорах плотной упаковки более крупных анионов, занимая лишь малую часть пор. Так, элементарная ячейка шпинели содержит 32 аниона кислорода, 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические поры. Из 96 пор катионами заполнено всего 24, а 72 поры остаются пустыми. Поэтому появление катионной вакансии (ещё одной свободной поры) лишь уплотняет анионную упаковку вследствие образования более сильных катионов. Следовательно, кристаллическая решётка одного и того же оксида в восстановительных условиях является рыхлой, а в окислительных – плотной. Наиболее плотной является упаковка анионов в решётке высшего оксида.

Кроме того, перемещение и катионов и анионов в решётке оксидов происходит по разным и более сложным траекториям по сравнению с диффузией катионов в решётке металлов, а при анализе условий перемещения частиц и зарядов необходимо учитывать не только размеры частиц, но и их заряд, а также структуру электрического поля. При отсутствии дефектов в решётке диффузия катионов затруднена плотной упаковкой более крупных анионов и наличием у всех частиц электрических зарядов. Даже при наличии большого числа незанятых катионных узлов (тетра- и октапор) катиону для перехода в новую позицию необходимо проскочить через узкое окно между плотно упакованными анионами (рисунок 7а), размеры которого существенно меньше размеров катиона (рисунок 7б). В то же время диффузия более крупных анионов возможна в результате простого обмена местами соседних анионов. Диффузия и анионов и

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						15
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

катионов существенно облегчается и ускоряется при наличии анионных вакансий (рисунок 7в) [11].

Существенно различаются при окислении и восстановлении также условия электропереноса. В восстановительных условиях электроперенос

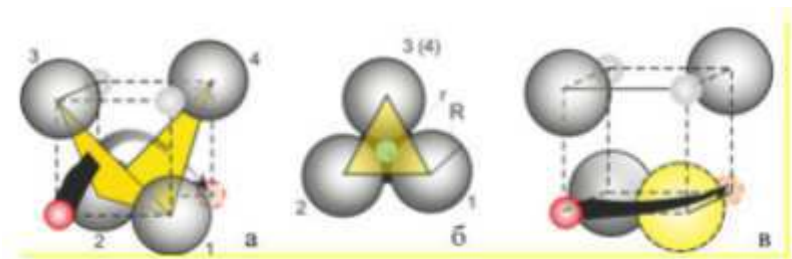


Рисунок 7 – Траектория перемещения катиона в оксиде: а – траектория перемещения катиона в катионную вакансию решетки оксида MeO; б – «узкое» окно в плоскости трех анионов; в – траектория перемещения катиона через анионную вакансию. Цифры – номера анионов.

осуществляется внешними по отношению к ядру атома электронами, которые легко могут перескочить от одного катиона к другому вследствие малой величины связи с ядром (малого потенциала ионизации). В окислительных условиях дырочная проводимость предполагает на каждом этапе перехода электронной дырки от одного катиона к другому отрыв от ядра атома более глубоко расположенных и более сильно связанных с ядром электронов. Скорость сопряжённого массо- и электропереноса в окислительных условиях в значительной степени определяется потенциалом дальнейшей ионизации уже ионизированных кристаллообразующих катионов. После образования высшего оксида появление электронных дырок, то есть дальнейшая ионизация катионов, уже находящихся в высшей степени окисления, представляется маловероятной. Кроме того, высшие оксиды характеризуются и максимально плотной упаковкой анионов. Поэтому в одинаковых температурных условиях восстановление металлов происходит с большей скоростью по сравнению с окислением.

Предложенная концепция теории охватывает все известные нам экспериментальные результаты восстановления разных металлов и не

противоречит основным законам физики и химии. Как частный случай она включает восстановление железа из богатых моноруд согласно принятой в настоящее время адсорбционно-автокаталитической теории. Вместе с тем, из разрабатываемой концепции следует, что оксидная фаза в процессе восстановления необязательно должна последовательно перестраивать кристаллическую решётку, восстановление металла необязательно происходит на поверхности реагирования восстановителя с оксидом, оно возможно в объёме оксида в окружении анионов кислорода, к месту выделения восстановленного металла необязательно должен поступать восстановитель, а от него необязательно должен отводиться продукт окисления восстановителя, в частности CO_2 . Передача восстановительного процесса от поверхности реагирования восстановителя с оксидом к месту выделения металла в объёме оксида осуществляется движением электронов и кислородных вакансий. Окисление металла в отличие от восстановления обусловлено движением в оксидной фазе электронных дырок и требует перемещения (диффузии) на значительное расстояние катионов металла. Поэтому при одинаковых температурных условиях окисление происходит много медленнее восстановления.

Физическая концепция теории восстановления открывает возможности создания принципиально новых технологий извлечения металлов из руд [12].

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						17
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

2 ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ К МАТЕРИАЛУ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной научной работе рассматривается получение металлического марганца путем его восстановления в марганцевой кусковой руде месторождения Маматван (ЮАР), что позволяет изучать механизмы твердофазного восстановления марганца.

Ресурсы марганцевых руд находятся в 56 странах мира и оцениваются в 23,8 млрд. тонн. Наиболее крупными ресурсами обладают ЮАР (13,6 млрд. тонн) и Украина (2,62 млрд. тонн), в сумме их ресурсы составляют около 68 % мировых запасов.

Более половины запасов марганцевых руд в пересчете на марганец находятся в Африке. Марганцевые руды ЮАР, Габона, Индии, Бразилии являются богатыми и не требуют обогащения.

Марганцеворудные минералы представляют сложное минеральное сырье, изучение которого необходимо, как для решения задач обогащения, так и для разработки наиболее рациональных параметров выплавки марганцевых ферросплавов. Марганцевые руды многих месторождений содержат 0,2...0,3 % фосфора и выше.

Марганцевые руды имеют непостоянство минерального и химического состава, особенно по содержанию железа, фосфора, кремнезема. В общей добыче марганцевых руд на долю металлургии приходится более 90 %.

Промышленная ценность марганцевых руд определяется их минеральным и химическим составом. Практически все руды марганца являются комплексными: кроме Mn, Fe, SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , MgO, BaO, P, S они нередко содержат Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Ge, As, В и другие элементы. Промышленный интерес могут представлять и техногенные месторождения марганцевых руд.

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						18
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Основным потребителем ферросплавов и марганцевых ферросплавов является сталеплавильное производство, поэтому его состояние определяет тенденции развития ферросплавной отрасли черной металлургии.

С ростом выплавки стали растет потребность в марганцевых ферросплавах, поэтому постоянно растет производство марганцевой руды.

Требования по качеству марганцевых ферросплавов, выставляемые сталеплавильным производством, постоянно изменяются, а для производства высококачественных марганцевых ферросплавов нужна качественная марганцевая руда. Поэтому для проведения работы по получению металлического марганца твердофазным восстановлением была выбрана марганцевая руда месторождения ЮАР, которая будет использоваться для производства марганцевых ферросплавов.

Цель работы: Исследование особенностей твердофазного восстановления марганца с целью получения металлического марганца в кусковой марганцевой руде месторождения ЮАР.

Методика проведения экспериментов: Опыты проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана).

В рабочее пространство печи Таммана устанавливался тигель с образцом. В тигель помещали образцы исходной марганцевой руды в виде кусков размером ~1х1х1 см.

В первом эксперименте образец исходной марганцевой руды в тигле засыпали графитом с избытком и помещали в печь Таммана (Рисунок 8). Печь герметизировали и нагревали до 1300 °С с выдержкой 60, 120 и 180 минут.

После проведения эксперимента кусочки руды были залиты в шлиф и зашлифованы. Поверхности образцов были исследованы на оптическом микроскопе, а затем на электронном микроскопе для получения качественной и количественной оценки химического состава руды после восстановления.

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						19
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

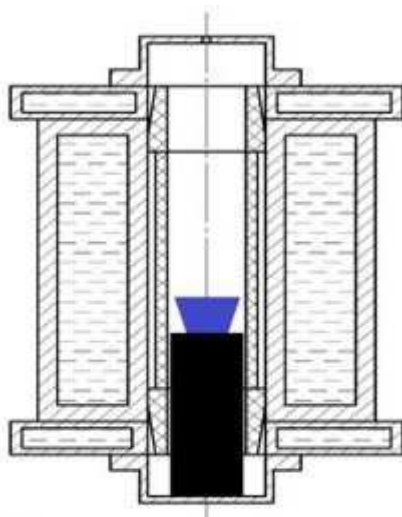


Рисунок 8 – Схема экспериментальной установки (печь Таммана)

Эксперимент №1 – выдержка 1 час при 1300 °С.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 9 и в таблице 1.1.

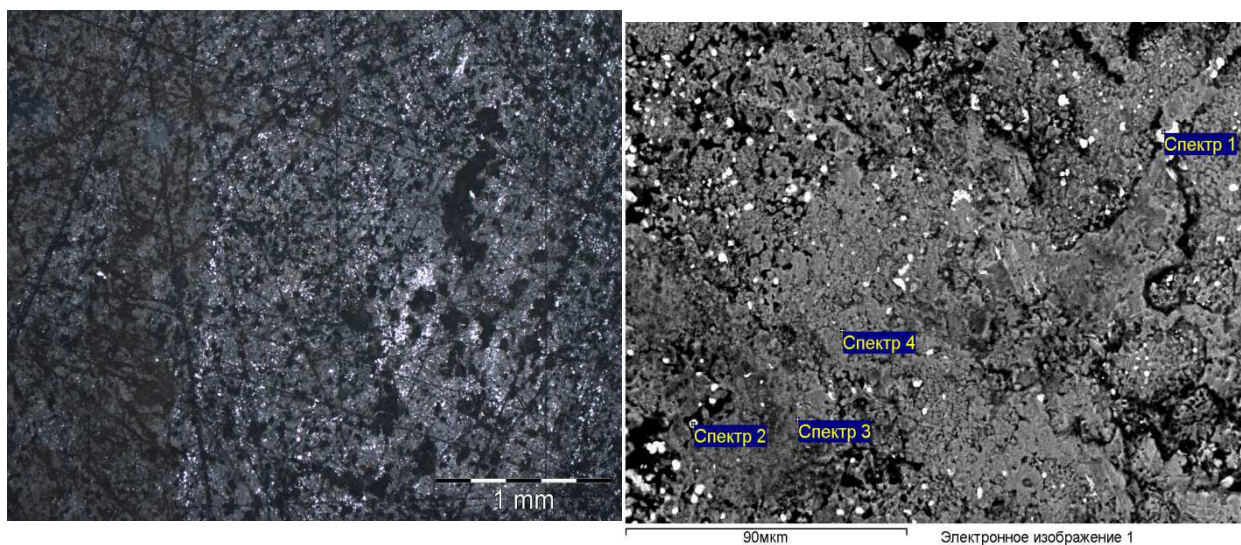


Рисунок 9 – Поверхности куска руды с выдержкой 1 час при 1300 °С с
оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР

Лист

20

Таблица 1.1 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 1 час при 1300 °С

Спектр	В атомных %					
	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
1	25,74	0,22	0,31	12,20	15,91	45,62
2	9,95	0,13	0,30	2,09	1,60	85,93
3	63,85	7,83	0,09	15,26	12,65	0,32
4	61,21	3,84	3,99	15,90	14,76	0,31

Эксперимент №2 - выдержка 2 часа при 1300 °С.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 10 и в таблице 1.2.

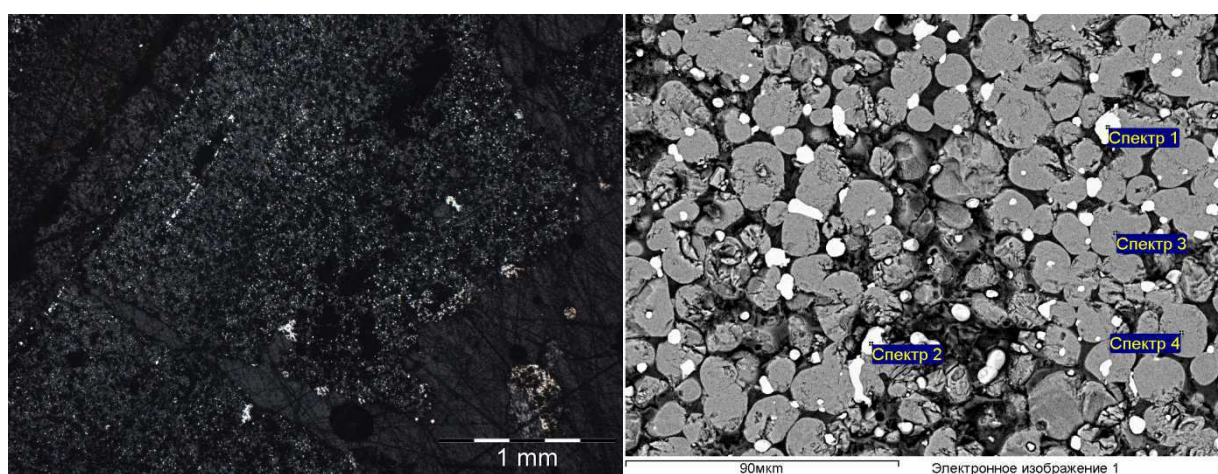


Рисунок 10 – Поверхности куса руды с выдержкой 2 часа при 1300 °С с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.2 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 2 часа при 1300 °С.

Спектр	В атомных %					
	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
1	2,59	-	0,32	0,50	31,84	64,86
2	3,18	0,06	0,29	0,31	31,41	64,75
3	56,01	1,25	0,13	0,71	41,51	0,38
4	54,40	1,01	0,04	0,76	43,44	0,35

Эксперимент №3 – выдержка 3 час при 1300 °С.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 11 и в таблице 1.3.

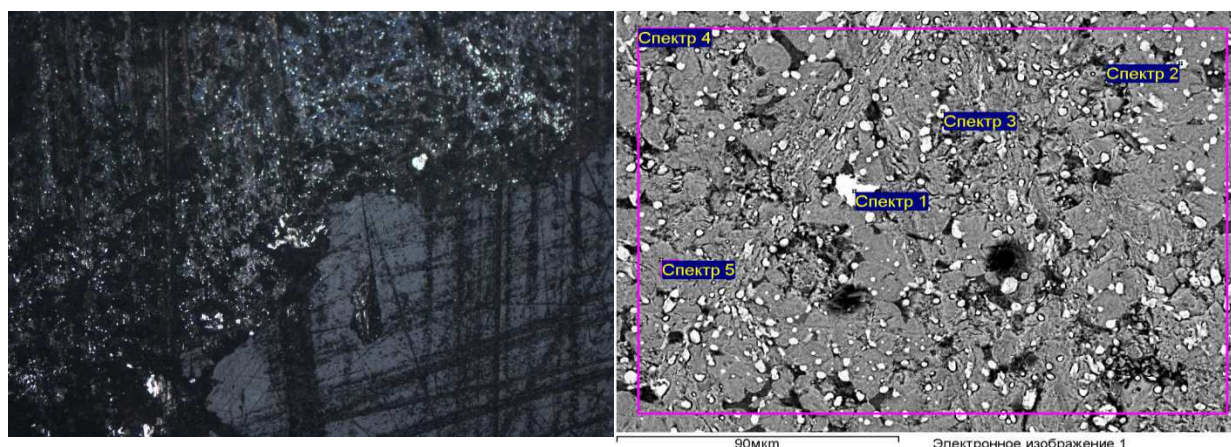


Рисунок 11 – Поверхности куска руды с выдержкой 3 часа при 1300 °С
с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.3 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 3 часа при 1300 °С

Спектр	В атомных %					
	О	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
2	3,10	0,08	0,14	0,43	42,97	53,27
3	2,83	0,20	0,18	0,51	41,55	54,74
4	52,69	0,34	1,46	5,36	36,68	3,48
5	53,27	0,27	0,20	4,18	41,69	0,39

Из результатов экспериментов видно, что марганец восстановился только в фазах, обогащенных железом (в экспериментах №2 и №3). В фазах, где железа нет, восстановление марганца не произошло.

Для улучшения результатов было решено повысить температуру восстановления до 1400 °С и провести аналогичные эксперименты.

Эксперимент №4 – выдержка 30 минут при 1400 °С.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 12, 13 и в таблице 1.4, 1.5.

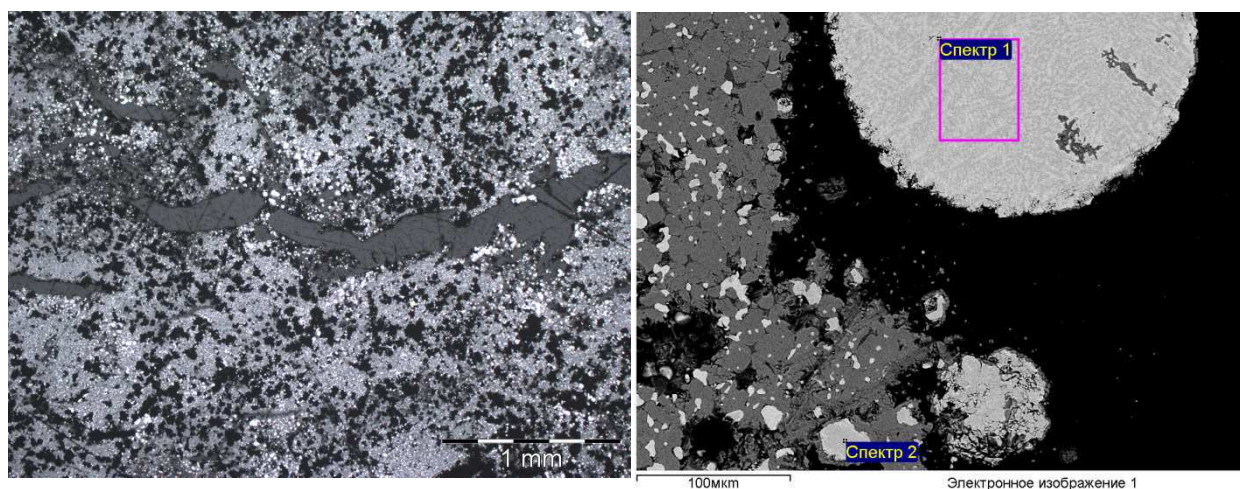


Рисунок 12 – Поверхности куска руды с выдержкой 30 минут при 1400 °С
с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.4 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 3 часа при 1400 °С

В атомных %						
Спектр	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
1	52,01	0,48	1,50	0,93	37,40	7,69
2	4,76	-	0,29	0,01	16,17	78,79
3	54,00	0,21	0,09	0,19	45,04	0,47

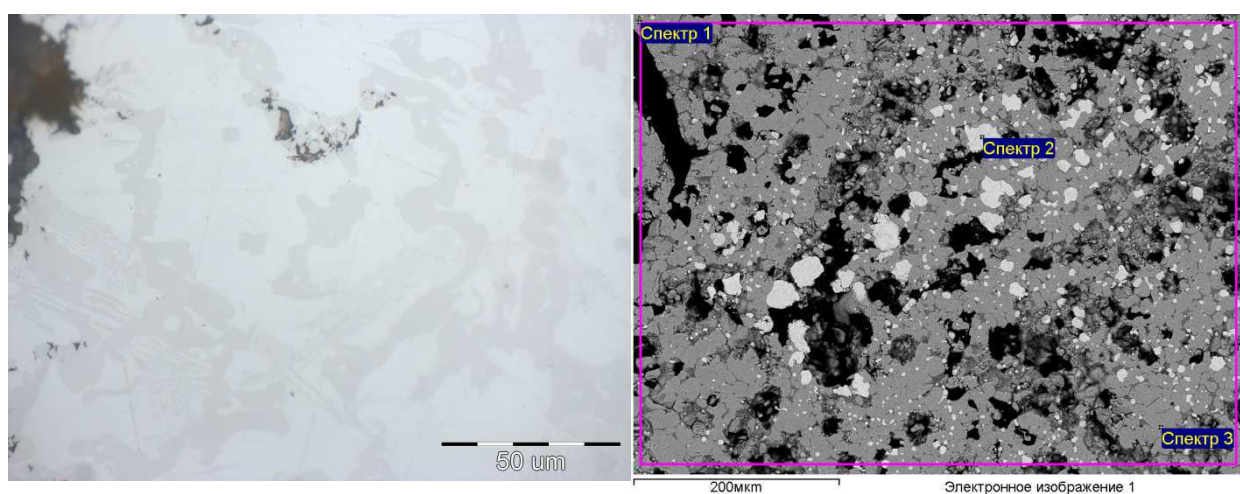


Рисунок 13 – Поверхности куска руды с выдержкой 30 минут при 1400 °С
с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.5 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 30 минут при 1400 °С

Спектр	В атомных %		
	С	Mn	Fe
1	34,1	22,4	43,5
2	66,8	7,3	25,9

Эксперимент №5 - выдержка 1 час при 1400 °С.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 14 и в таблице 1.6.

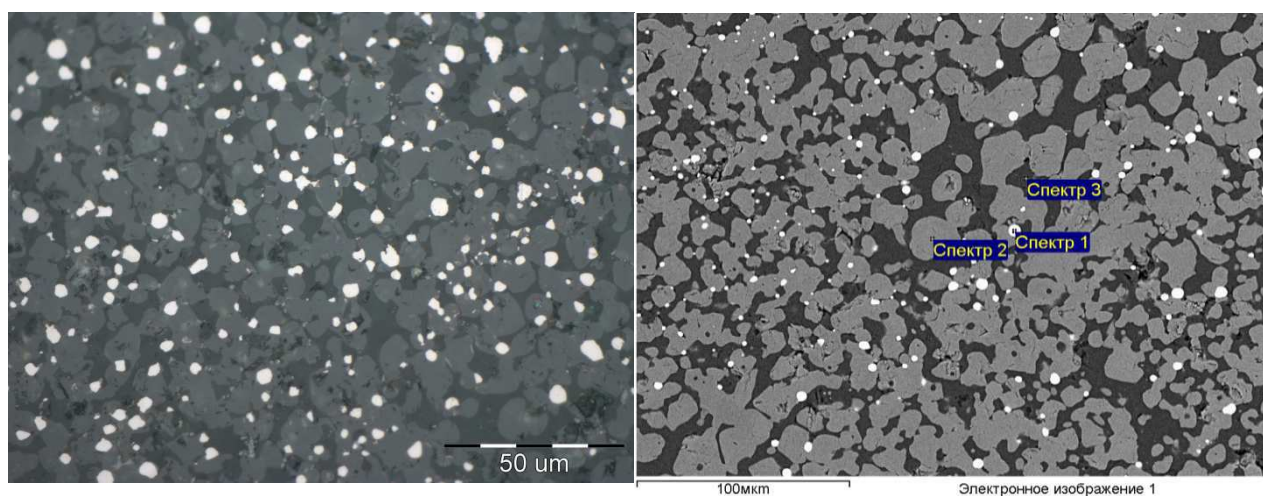


Рисунок 14 – Поверхности куска руды с выдержкой 1 час при 1400 °С с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.6 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 1 час при 1400 °С

Спектр	В атомных %					
	О	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
1	2,93	0,17	0,41	0,78	26,38	69,33
2	54,33	10,10	0,12	2,55	32,74	0,16
3	62,34	0,08	12,29	24,58	0,67	0,03

Эксперимент №6 - выдержка 2 часа при 1400 °С.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 15 и в таблице 1.7.

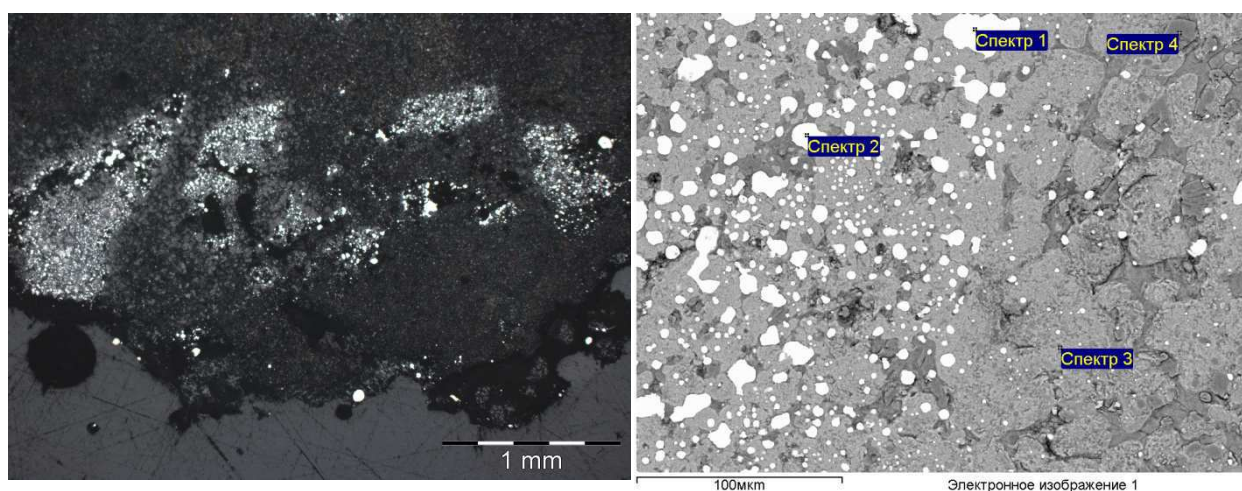


Рисунок 15 – Поверхности куска руды с выдержкой 2 часа при 1400 °С
с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.7 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 2 часа при 1400 °С

В атомных %						
Спектр	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
1	5,09	0,27	0,22	0,39	39,97	54,06
2	6,08	0,26	0,45	0,69	40,00	52,52
3	47,17	7,99	0,18	18,48	25,73	0,44
4	50,04	31,29	0,36	2,16	15,86	0,29

Эксперимент №7 – выдержка 3 часа при 1400 °С.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 16 и в таблице 1.8.

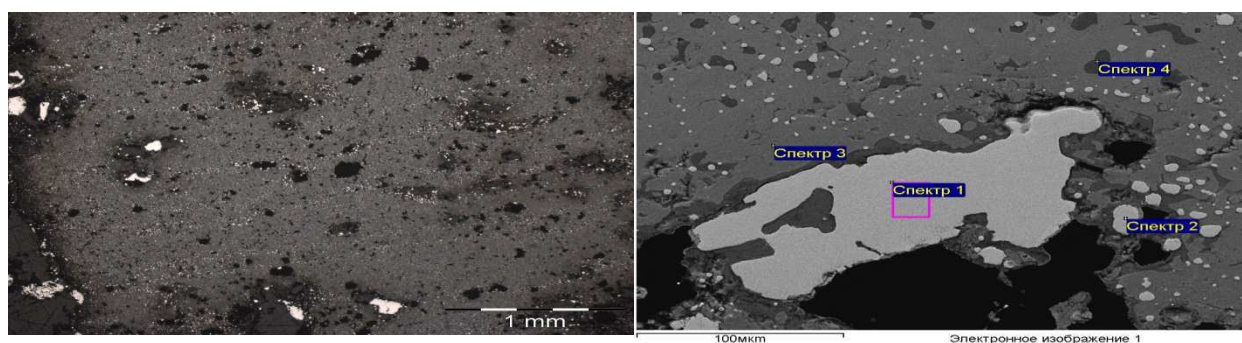


Рисунок 16 – Поверхности куска руды с выдержкой 3 часа при 1400 °С
с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.8 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 2 часа при 1400 °С

Спектр	В атомных %						
	C	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
1	34,7	-	-	0,1	0,1	26,4	38,6
2	53,6	-	-	0,1	0,3	17,3	28,7
3	-	55,1	5,4	0,1	15,6	23,6	0,3
4	-	59,4	-	13,8	26,3	0,5	-

Из результатов экспериментов видно, что марганец восстановился только в фазах, обогащенных железом, как и в экспериментах при 1300 °С, а в фазах, где железа нет, восстановление марганца не произошло. Также в экспериментах №4 и №7 мы видим металл на границе, где происходил непосредственный контакт с восстановителем, в котором ярко выражена эвтектика.

Также, для сравнения было решено провести эксперимент с выдержкой 1 час при температуре 1500 °С с двумя кусками руды. Первый кусок помещали в тигель и засыпали восстановителем – графитом, а второй кусок помещали на молибденовую подложку для избегания контакта с восстановителем (рисунок 17). Подготовленный тигель загружали в печь Таммана и герметизировали ее.

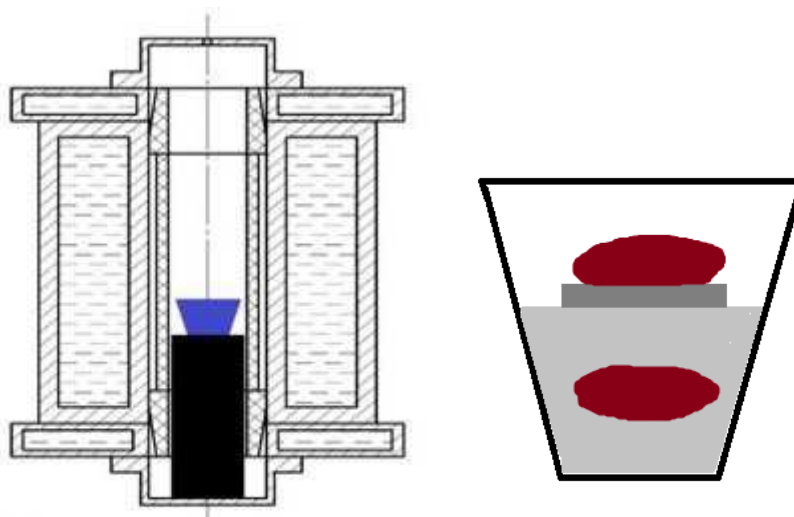


Рисунок 17 – Схема экспериментальной установки (печь Таммана) (а) и схема расположения материалов в тигле (б)

Эксперимент №8 – выдержка 1 час при 1500 °С без восстановителя.

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						26
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Результаты эксперимента представлены на рисунке 18 и в таблице 1.9.

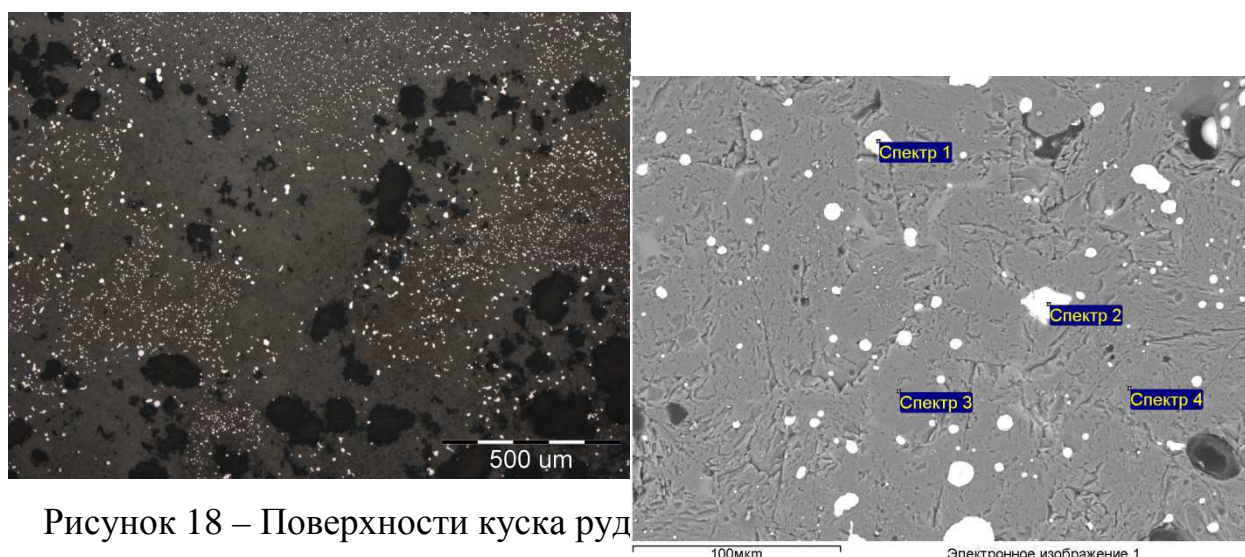


Рисунок 18 – Поверхности куска руды восстановителя с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.9 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 1 час при 1500 °С

В атомных %						
Спектр	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
1	2,69	0,08	0,34	1,12	27,08	68,69
2	56,46	4,84	0,08	14,07	24,25	0,29
3	62,00	0,22	11,40	23,89	2,49	-

Эксперимент №9 – выдержка 1 час при 1500 °С без с восстановителем.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 19 и в таблице 1.10.

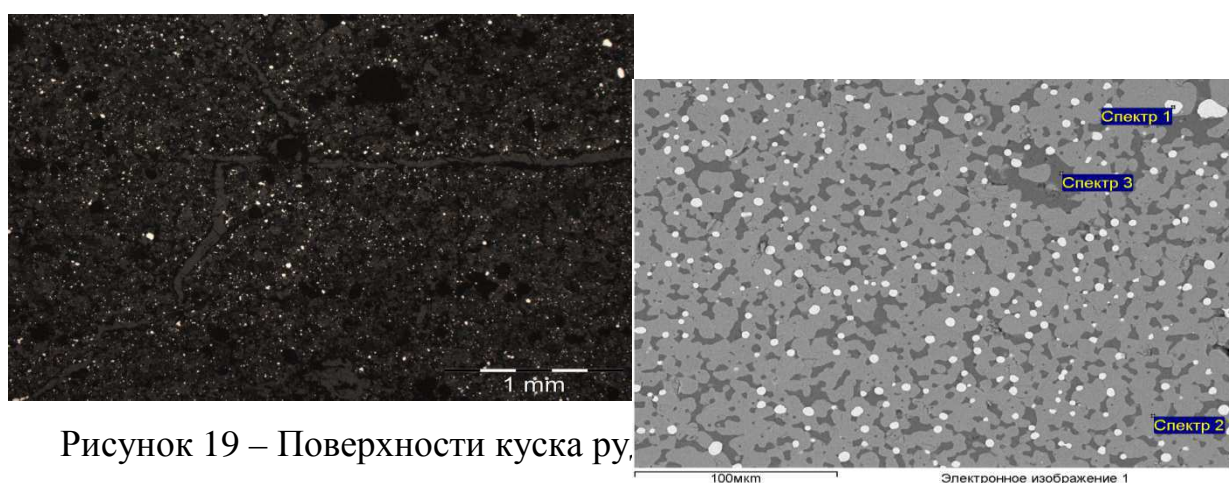


Рисунок 19 – Поверхности куска руды восстановителем с оптического (а) и электронного микроскопа (б)

Таблица 1.9 – Химический состав марганцевой руды с выдержкой 1 час при

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						27
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1500 °C

В атомных %

Спектр	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe
1	4,46	1,02	26,91	-	13,88	53,77
2	4,11	0,69	26,76	0,03	13,77	54,63
3	59,05	25,85	13,43	-	0,85	0,81
4	59,85	25,28	13,61	0,01	1,21	0,04

По результатам данных экспериментов можно сделать вывод, что восстановление проходит лучше при наличии твердого восстановителя. Это подтверждается результатами эксперимента №9, где марганец и железо практически полностью восстановились из оксидной фазы в металлическую.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Марганцевые руды основных мировых месторождений представлены более чем на 60 % карбонатными рудами. В связи с этим еще в 50-е годы прошлого века, когда ферросплавная промышленность использовала только окисные руды, перед учеными встала задача по разработке эффективных технологических схем вовлечения в производство карбонатных марганцевых руд, поскольку запасы окисных руд сокращались.

Марганцевая руда Южно-Африканского месторождения Маматван также является карбонатной, но, местами, отличающейся по химическому составу, особенно по содержанию марганца (рисунок 15). Именно этот факт повлиял на результаты некоторых экспериментов.

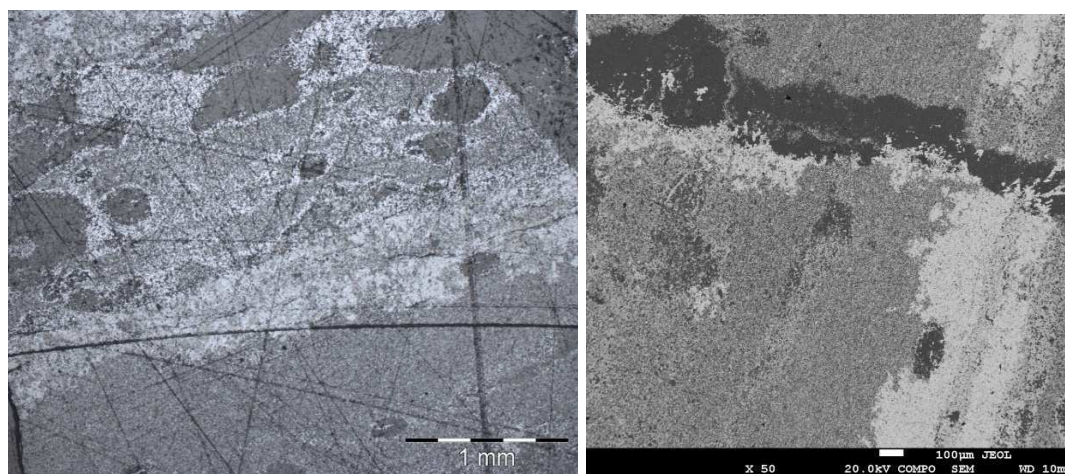


Рисунок 20 – Поверхности исходной марганцевой руды месторождения Маматван (ЮАР)

Исследования твердофазного восстановления углеродом металлов в кусковых марганцевых рудах месторождения Маматван (ЮАР) выполнены в лабораторных условиях в герметизированной печи Таммана с графитовым нагревателем. Образцы марганцевой руды до и после восстановительной выдержки с непосредственным контактом с углеродом при температуре 1300...1500 °С

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						29
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

продолжительностью от 30 мин до 3 часов изучены при помощи оптических и электронных микроскопов. Для целей данной работы существенным является сравнение выделения металлической фазы в образцах руды при различной температуре и выдержке.

Во всех результатах исследований видно, что восстановление в комплексной марганцевой руде процесс восстановления распространяется по объему куска без образования на поверхности сплошной металлической оболочки, как, например, в монометальных рудах. Восстановление металлической фазы в объеме осуществляется путем распространением восстановительного процесса по нерудным прослойкам.

Из экспериментов видно, что первым в металлическую фазу восстанавливается железо, а затем марганец. Стоит отметить, что марганец восстанавливался только в фазе, где есть железо, а в фазах, где железо отсутствует, марганец не восстановился.

На границах кусков восстановленной руды наблюдается большее выделение металлической фазы, но она подвержена науглероживанию металла и загрязнению примесями.

Исследования показывают, что восстановление марганца происходит, но не в отдельной фазе от железа, что ставит под сомнение возможность получения металлического марганца твердофазным восстановлением в марганцевой руде месторождения Маматван (ЮАР). Для более точного утверждения требуется продолжение экспериментов.

Предварительное твердофазное восстановление марганцевой руды месторождения Маматван (ЮАР) при производстве марганцевых ферросплавов имеет место быть.

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						30
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные результаты свидетельствуют о выделении металлической фазы на значительном удалении от поверхности, где взаимодействует восстановитель с комплексными оксидами руды. Такие результаты не совпадают с предложенной в конце XIX века двухстадийной адсорбционно-автокаталитической схемой углеродотермического восстановления.

Согласно этой схеме восстановление железа углеродом происходит в результате взаимодействия газообразного монооксида углерода с оксидом металла ($\text{MeO} + \text{CO} = \text{Me} + \text{CO}_2$), а углерод играет роль в регенерации CO из диоксида. Эта теория не объясняет восстановление некоторых металлов (Ag, Cu, Mn и др.) при низких температурах, где реакция газификации углерода практически не идет, а также ряда активных металлов (Cr, Ti, Zr, Nb и др.), для восстановления которых CO является не сильным восстановителем.

Отсюда следует, что большая пористость руд способствует легкому проникновению газа вглубь кусков руды и увеличивает скорость и степень восстановления. Однако в наших экспериментах распространение процесса восстановления вглубь руды не связано с порами [13].

Адсорбционно-каталитическая и другие схемы восстановления исходят из того, что восстановление заключается в удалении кислорода из руд. Окисление и восстановление элементов заключается в перераспределении электронов между реагирующими веществами, которое возможно осуществлять без участия кислорода. Отсюда можно сделать вывод, что восстановление заключается не в удалении кислорода, а в возвращении катионами окисленных металлов утраченных ими электронов, которые в кристаллической решетке оксидов находятся вблизи ионов кислорода. Поэтому реакцию процесса восстановления можно записать в виде

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						31
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$2+ + 2e = Me$, из которой следует электрохимическая природа процесса, допустимость пространственного разделения реакций восстановления металла и окисления восстановителя, возможность замыкания электрической цепи между окислителем и восстановителем потоком электронов, восстановление металлов в окружении анионов кислорода. Для осуществления этого процесса происхождение электронов значения не имеет.

Таким образом, образование металлической фазы в объеме куска руды или отдельного рудного зерна к месту ее выделения не требуется подвод восстановителя или даже катионов восстановленного на поверхности металла, а также отвод продуктов реакции в виде CO_2 . Единственное, что необходимо – это появление в этом месте свободных («лишних») электронов, которые могут быть локализованы находящимися в этом месте катионами, что приведет к появлению восстановленного металла.

При углеродотермическом восстановлении источником «лишних» электронов является химическая реакция извлечения кислорода на поверхности куска. В результате удаления кислорода в анионной подрешётке оксида на поверхности образуется заряженная двумя электронами кислородная вакансия, что является обязательным для сохранения в решётке равенства положительных и отрицательных зарядов. Поверхность оксида разрыхляется анионными вакансиями, а «лишние» электроны в анионной вакансии под действием заряда катионов смещаются и локализуются у катионов, понижая их заряд, как показано на рисунке 21.

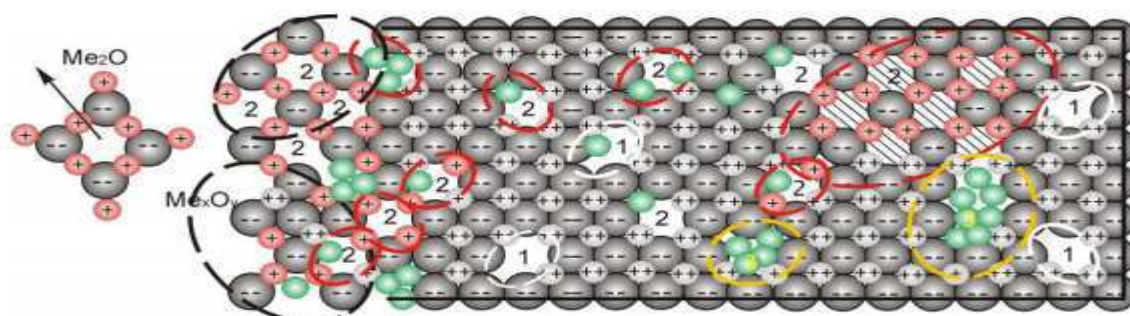


Рисунок 21 – Схема формирования низших оксидов металлической фазы в решетке оксида: 1 – нейтральные термические вакансии, 2 – отрицательно заряженные анионные вакансии

В зависимости от скорости образования и рассеивания вакансий в объеме можно определить дальнейшую «судьбу» вакансий и ставших «лишними» электронов. При большой скорости образования, что происходит в результате взаимодействия сильного восстановителя с монометаллической рудой, вакансии сливаются у поверхности и на их месте образуется сплошной слой металла. Появление такой оболочки металла на поверхности куска руды уменьшает скорость извлечения кислорода из оксида и получается результат трудновосстановимой руды [14].

Если же скорость образования вакансий небольшая, что наблюдается при восстановлении металлов из комплексных оксидов, или большом количестве термических вакансий восстановительные вакансии с «лишними» электронами могут рассеиваться в объеме оксидов. Рассеивание вакансий не требует переноса массы и совершается единичными колебаниями ионов, а диффузия вакансий происходит быстрее диффузии катионов или анионов. Но анионные вакансии не могут перемещаться в решетке оксидов без «лишних» электронов, поскольку отсутствие в вакансиях заряда приводило бы к локальному нарушению баланса положительных и отрицательных зарядов. Поэтому перемещение вакансий одновременно означает и перемещение электронов, движение которых в решетке происходит как перескок от одного катиона к другому по пути движения анионной вакансии. Следствием слияния вакансий в местах их стока является накопление электронов и появление металлической связи между катионами, т.е. появление металлического зародыша, который образуется на значительном удалении от поверхности куска руды. Поскольку выделение металла происходит в объеме оксида, то в процесс быстро вовлекаются внутренние объемы куска, что делает руды «легковосстановимыми».

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						33
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Если вблизи заряженной вакансии все катионы одинаковы, то при ее перемещении электроны легко переходят от одного катиона к другому, сопровождая вакансию от места появления до места стока. Если же на пути перемещения встречаются катионы, обладающие более высоким сродством к электрону, то возникает более прочная связь этого катиона с вакансией и он увлекается перемещающейся вакансией к месту образования металлического зародыша.

Каналами перемещения вакансий являются оксиды невосстановленных металлов. Но наиболее благоприятные условия для продвижения анионных вакансий возникают в решетках оксидов, образованных многозарядными катионами с участием катионов более низкого заряда. В таких оксидах помимо термических и восстановительных анионных вакансий содержится много примесных, обусловленных катионами более низкого заряда. При большей концентрации вакансий анионная подрешетка оксида находится в псевдожидком состоянии, при котором в целом решетка сохраняет жесткость, а перемещение частиц происходит со скоростью, характерной для расплавов. Поэтому в комплексных рудах восстановительный процесс быстро охватывает весь кусок руды. Именно такие руды являются «легковосстановимыми» [15].

Формирование металлической фазы в объеме оксида путем перемещения электронов вместе с анионной вакансией обеспечивает беспрепятственный рост металлического зародыша в объеме сливающихся вакансий, т.е. фактически в пустоте, благодаря чему зародыши приобретают сферическую форму с минимальной свободной поверхностью. Поэтому сферическая или округлая форма металлических выделений в оксидной фазе является результатом не прохождения их через жидкое состояние, а следствием незатрудненного роста твердого металлического зародыша в твердом оксиде [16].

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						34
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ВЫВОДЫ

1. Восстановление – это электрохимический процесс, протекающий по реакции $Me^{2+} + 2e = Me$. Восстановление заключается в возвращении катионам металлов электронов, локализованных в кристаллической решетке оксидов на анионах кислорода.
2. Для восстановления нужно уменьшить общую концентрацию кислорода в решетке оксида.
3. Восстановительный процесс распространяется перемещением анионных вакансий, движение которых сопровождается перемещением «лишних» электронов, необходимых для восстановления катионов.
4. Анионные вакансии вовлекают в движение катионы, обладающие наиболее высоким сродством к электрону.
5. Бедные и комплексные руды являются более «восстановимыми» по сравнению с богатыми и монометальными вследствие наличия в их составе оксидов трудно восстанавливаемых металлов. Это не позволяет образоваться сплошной металлической оболочке на поверхности и способствует распространению восстановительного процесса по остаточным оксидным фазам в объеме кусковой руды.
6. Выделение металлической фазы внутри твердой оксидной исключает контакт металла с восстановителем и позволяет избежать науглероживания и загрязнения металла примесями.

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						35
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд /В.Е. Рошин, Н.В. Мальков, А.В. Рошин, А.В. Речкалова / Электromеталлургия. 1999. № 11. с. 22-30.
2. Рошин В.Е., Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд / Рошин А.В., Мальков Н.В. / Электromеталлургия. 2000. № 6. с. 38-44.
3. Механизм химического взаимодействия и превращения оксида в металл при твердофазном восстановлении хромитов. Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства. Сб. тр. Актюбинск: изд. «Нобель». 2003. с. 416-424.
4. Диссоциация оксидов в твердой фазе при медленном восстановлении. Современные проблемы электromеталлургии стали. Материалы XII Международной конференции / А.В. Рошин, А.В. Речкалова, Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Рошин / Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. с. 85-90.
5. Рошин А.В., / Термовосстановительные диссоциация и сублимация – этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов / Рошин А.В. Рошин В.Е. / Металлы. 2006. №1. с. 3–10. A.V. Roshin, V. E. Roshin. Thermal Reducing Dissociation and Sublimation – the Stages of the Transformation of Oxide Lattices into Metal Lattices. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2006, No. 1. pp. 1–7.
6. Рошин В.Е. / Возможности двухстадийной переработки концентратов титаномагнетитовых руд. Электromеталлургия / В.Е. Рошин, А.А. Асанов, А.В. Рошин / №6, 2010. с. 15-25. Possibilities of Two-Stage Processing of Titaniferous Magnetite Ore Concentrates V. E. Roshchin, A. V. Asanov, and A. V. Roshchin / Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2011, No. 6, pp. 499–508.

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						36
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

7. Рошин В.Е. / Твердофазная металлизация железо- ванадиевых концентратов и жидкофазное разделение продуктов их восстановления / В.Е. Рошин, А.А. Асанов, А.В. Рошин / Металлы, №6, 2010. с. 35-38. V. E. Roshchin, A. V. Asanov, and A. V. Roshchin. Solid_Phase Prereduction of Iron–Vanadium Concentrates and Liquid_Phase Separation of the Products of Their Reduction. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2010, No. 11, pp. 1001–1008.

8. Рошин А.В. / Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд /А.В. Рошин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов / Вестник Южно- Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». Вып. 7. Челябинск: Изд. ЮУрГУ. 2006. №10 (7). с. 49-55

12. Термическое разложение и твердофазная металлизация бакальских сидеритов. Современные проблемы электрометаллургии стали / С.П. Салихов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин, В.А. Лазуков / Материалы XIV международной конференции. Часть 1. Изд-во ЮУрГУ, г. Челябинск, 2010 г.– с. 122-128.

9. Путинцев А.С. / Состав и топография выделения продуктов твердофазного углеродотермического восстановления компонентов из хромовых руд / А.С. Путинцев, А.В. Рошин, В.Е. Рошин / Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XIV международной конференции. / Под ред. В.Е. Рошина. Часть 1. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. 2010 . с. 131- 135.

10. Рошин А.В. / Кристаллохимические превращения в оксидах алюминия при восстановительном нагреве / А.В. Рошин, Ю.Н. Гойхенберг, А. Г. Рябухин / Известия вузов. Черная металлургия. 2006. №8. с. 6–9.

11. Рошин, В.Е. Образование и сублимация промежуточных продуктов восстановления кремния из его диоксида / В.Е. Рошин, А.В. Рошин, А.А. Бердников, Ю.Н. Гойхенберг// Металлы. 2008. №4. с. 14–18. Roshin V.E., Roshin A.V., Berdnikov A.A., Goikhenberg Yu.N. Formation and Sublimation of the Intermediate Products of the Reduction of Silicon from Its Dioxide. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2008, No. 4, pp. 281-285

					22.04.02.2017.186.00.00 ПЗ ВКР	Лист
						37
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

12. Рошин А.В. / Электрическая проводимость и кристаллическая разупорядоченность в оксидах при восстановлении и окислении металлов / А.В. Рошин, В.Е. Рошин / Металлы. 2003. №2. с. 3–9. Electrical Conduction and Lattice Disordering in Oxides upon the Reduction and Oxidation of Metals. Russian Metallurgy (Metally) vol. 2003, №2, p.97-102

13. Рошин А.В. / Электрическая проводимость и перенос массы в кристаллических оксидах / А.В. Рошин, В.Е. Рошин, А.Г. Рябухин / Металлы. 2006. №3. с. 8–16. A.V. Roshin, V. E. Roshin. A. G. Ryabukhin. Electrical Conduction and Mass Transfer in Crystalline Oxides. Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2006, No. 3, pp. 193–198.

14. Рошин А.В. / Физические аспекты твердофазного восстановления металлов/ А.В. Рошин, В.Е. Рошин / Электromеталлургия. 2009. №1. с. 13-22.

15. Рошин В.Е. / Теоретическая база и технологии пирометаллургии / В.Е. Рошин, А.В. Рошин / Сб. Труды научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР». Т.1. Екатеринбург: УрО РАН. 2011. с. 63-70.

16. Рошин А.В. / Диффузия анионов и катионов в кристаллических решетках оксидов при восстановлении и окислении металлов / А.В. Рошин, В.Е. Рошин/ Металлы. 2003. №1. с.3–8. A.V. Roshin, V. E. Roshin. Diffusion of Anions and Cations in Oxide Cristal Lattices during the Reduction and Oxidation of Metals. Russian Metallurgy (Metally) vol. 2003, №1, p.1-5