



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: 2007138655/03, 17.10.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
17.10.2007

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2009

(45) Опубликовано: 27.08.2009 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: UA 9481 U, 15.09.2005. RU 2211811 C2,  
10.09.2003. RU 2132306 C1, 27.06.1999. CN  
1850682 A, 25.10.2006. DE 3700382 A1,  
21.07.1988.

Адрес для переписки:

660036, г.Красноярск, 36, Академгородок,  
а/я 8627, В.Ф. Павлову

(72) Автор(ы):

Павлов Игорь Вячеславович (RU),  
Шабанов Василий Филиппович (RU),  
Нефедов Борис Николаевич (RU),  
Павлов Вячеслав Фролович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

СПЕЦИАЛЬНОЕ  
КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ  
БЮРО "НАУКА" КРАСНОЯРСКОГО  
НАУЧНОГО ЦЕНТРА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК (СКТБ "Наука" КНЦ  
СО РАН) (RU)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО СТЕКЛОМАТЕРИАЛА С НИЗКИМ  
СОДЕРЖАНИЕМ МАРГАНЦА ИЗ БЕДНЫХ И ВЫСОКОФОСФОРИСТЫХ МАРГАНЦЕВЫХ  
РУД**

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке марганецсодержащих материалов с целью получения пористого стекломатериала. Технический результат изобретения заключается в получении пористого стекломатериала с низким содержанием марганца из марганцевых руд. Плавят шихту следующего состава, мас. %: SiO<sub>2</sub> - 32,5; CaO - 6,86; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10,75; MgO - 2,52; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 21,16; MnO - 22,4; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,9; K<sub>2</sub>O - 1,0; TiO<sub>2</sub> - 0,38; ZnO - 0,57; BaO - 0,62; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,15; CoO - 0,06; NiO - 0,13, при содержании углерода до 0,5 мас. % сверх 100% в слабо восстановительной

среде, при соотношении SiO<sub>2</sub>/CaO=4,74 и температуре 1300°C. Происходит разделение расплава и удаление металлической высокофосфористой части расплава на основе железа. В оставшемся расплаве доводят содержание углерода до 12 мас. % сверх 100% углем для создания сильно восстановительной среды и соотношение SiO<sub>2</sub>/CaO до 0,6 известняком. Повышают температуру до 1600°C, плавят до образования карбида кремния и разделения расплава на металлическую и силикатную части. Удаляют низкофосфористый ферромарганец и охлаждают силикатную часть расплава термоударом для получения стекломатериала.

RU 2 365 546 C2

RU 2 365 546 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C03C 11/00* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007138655/03, 17.10.2007**

(24) Effective date for property rights:  
**17.10.2007**

(43) Application published: **27.04.2009**

(45) Date of publication: **27.08.2009 Bull. 24**

Mail address:

**660036, g.Krasnojarsk, 36, Akademgorodok, a/ja  
8627, V.F. Pavlovu**

(72) Inventor(s):

**Pavlov Igor' Vjacheslavovich (RU),  
Shabanov Vasilij Filippovich (RU),  
Nefedov Boris Nikolaevich (RU),  
Pavlov Vjacheslav Frolovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**SPETSIAL'NOE KONSTRUKTORSKO-  
TEKHNOLoGICHESKOE BJuRO "NAUKA"  
KRASNOJARSKOGO NAUCHNOGO TsENTRA  
SIBIRSKOGO OTDELENIJa ROSSIJSKOJ  
AKADEMII NAUK (SKTB "Nauka" KNTs SO  
RAN) (RU)**

## (54) METHOD OF OBTAINING POROUS GLASS MATERIAL WITH LOW CONTENT OF MANGANESE FROM POOR AND HIGHLY PHOSPHOROUS MANGANESE ORES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to processing of manganese-bearing materials in order to obtain porous glass material. Melted is charge of the following composition, wt %: SiO<sub>2</sub>-32.5; CaO-6.86; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10.75; MgO-2.52; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-21.16; MnO-22.4; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0.9; K<sub>2</sub>O-1.0; TiO<sub>2</sub>-0.38; ZnO-0.57; BaO-0.62; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.15; CoO-0.06; NiO - 0.13 with carbon content to 0.5 wt % over 100% in slightly reducing medium, with ratio SiO<sub>2</sub>/CaO=4.74 and at temperature 1300°C. Separation of melt and removal of metal highly phosphorous iron-based part of melt

take place. In remaining melt carbon content is brought to 12 wt % over 100% with coal in order to create strongly reducing medium and ratio SiO<sub>2</sub>/CaO - to 0.6 with limestone. Temperature is raised to 1600°C, melting is carried out until silicon carbide is formed and melt is separated into metal and silicate parts. Low-phosphorous ferromanganese is removed and silicate part of melt is cooled by thermal impact in order to obtain glass material.

EFFECT: obtaining porous glass material with low content of manganese from manganese-bearing ores.

1 ex

RU 2 3 6 5 5 4 6 C 2

RU 2 3 6 5 5 4 6 C 2

Изобретение относится к комплексной переработке марганецсодержащих материалов, в том числе бедных и высокофосфористых карбонатных марганцевых руд, с исключением стадии обогащения, получением пористого теплоизоляционного стекломатериала (пеносиликата) с низким содержанием марганца и дополнительных

продуктов - малофосфористого ферромарганца и сплава на основе железа. Известно, что большинство российских марганцевых руд относится к бедным и фосфористым. Они требуют сложных методов обогащения, а наличие высокого содержания фосфора существенно ограничивают сферу их потребления. Это связано с жесткими требованиями, предъявляемыми к качеству как марганцевых ферросплавов по этому показателю (характеризующемуся удельным содержанием фосфора (%) на 1% марганца в концентрате), так и пеносиликата (наличие в составе окрашивающих окислов марганца), получаемого из силикатной части расплава, для использования, в частности при получении на его основе оптически прозрачных ситаллов.

Весь опыт разделительной плавки марганецсодержащих руд, как в электрометаллургии, так и в доменном производстве, касается распределения марганца и фосфора между металлом и шлаком (процессов обогащения марганцем и обесфосфоривания) ([1] А.В.Красномовец Сб. Восстановительно-тепловая обработка железорудного и марганцевого сырья // изд. «Наука», М., 1974 - с.61-66; [2] Н.Г.Тагиров Сб. Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем // Тр. Первой научно-технической конференции, 12-14 мая 1999 г. - г. Екатеринбург). Силикатная составляющая не используется и уходит в отвалы.

В известном способе получения пористых стекломатериалов из металлургических шлаков ([3] RU №2114797 C1) шихта, включающая  $MnO$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ , плавилась в восстановительной среде с последующим охлаждением силикатной части расплава в режиме термоудара в водном растворе солей цинка и получением пеносиликата. Марганец распределяется между металлической и силикатной частями расплава. При этом получаемый пеносиликат содержит марганец и имеет окраску, что мешает использованию его для получения оптически прозрачных ситаллов.

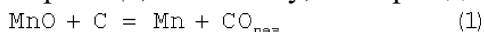
В известном способе получения пористых стекломатериалов из мартеновских шлаков ([4] RU №2132306 C1) шихта, дополнительно содержащая  $MnO$  и  $P_2O_5$ , плавится с разделением расплава в восстановительной среде при величине массового соотношения  $SiO_2/CaO$  в интервале (1-2) и содержании углерода до 3 мас.%. Пеносиликат, получаемый при этом, имеет окраску, поскольку содержит марганец. Это также мешает использованию его для получения оптически прозрачных ситаллов. Данный способ выбран в качестве прототипа по максимальному совпадению существенных признаков.

В основу заявляемого изобретения положена задача получения пористого стекломатериала (пеносиликата) с низким содержанием марганца из бедных и высокофосфористых марганцевых руд, чтобы расширить возможности использования его для получения прозрачных ситаллов, а также дополнительного извлечения низкофосфористого ферромарганца и сплава на основе железа.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения пористого стекломатериала с низким содержанием марганца из бедных и высокофосфористых марганцевых руд, заключающемся в том, что в руде следующего состава, мас. %:

SiO<sub>2</sub> - 32,5; CaO - 6,86; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10,75; MgO - 2,52; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 21,16; MnO - 22,4; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,9; K<sub>2</sub>O - 1,0; TiO<sub>2</sub> - 0,38; ZnO - 0,57; BaO - 0,62; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,15; CoO - 0,06; NiO - 0,13; при соотношении SiO<sub>2</sub>/CaO=4,74, доводится содержание углерода до 0,5 мас.% сверх 100% бурым углем, шихта плавится с разделением расплава при температуре 1300°C сначала в слабо восстановительной среде, достигаемой добавкой углерода до 0,5 мас.% сверх 100% шихты. При этом частично восстановленное железо (попутный металл), содержащее значительное количество фосфора, сливается в изложницы. Затем в оставшемся расплаве с низким содержанием фосфора доводится: - известняком - соотношение содержаний (массовых %) SiO<sub>2</sub>/CaO до 0,6; - углем содержание углерода до 12 мас.% сверх 100%, т.е. создается сильно восстановительная среда, повышается температура до 1600°C и плавится при этих условиях до образования карбида кремния и разделения расплава. Затем силикатная часть расплава, содержащая карбид кремния, охлаждается в режиме термоудара отливом в воду с получением пеносиликата с низким содержанием марганца. Металлическая часть расплава (ферромарганец), с низким содержанием фосфора, сливается в изложницы.

Сущность заявляемого способа заключается в том, что условия первоначального плавления (операция 1): - слабо восстановительная среда (при содержании углерода до 0,5 мас.%); - температура до 1300°C, не способствуют восстановлению окиси марганца, поскольку, по термодинамическим данным, равновесие реакции:

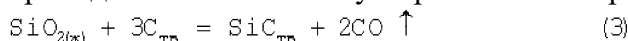


при температуре 1300°C сдвинуто влево (константа равновесия -  $K_{p(\text{Mn})} = 0,26$ , а энергия Гиббса имеет положительную величину  $\Delta G_{1300\text{C}} = 17,45$  кДж). Окись фосфора в этих условиях практически полностью восстанавливается по реакции:

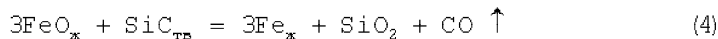


поскольку равновесие этой реакции практически нацело сдвинуто вправо ( $K_{p(\text{P})} = 9,145$ , а энергия Гиббса имеет отрицательную большую величину  $\Delta G_{1300\text{C}} = -450,548$  кДж). Часть окислов железа также восстанавливается до металлического железа при температуре 1300°C, образуя фосфорсодержащий попутный металл на основе железа, сливаемый в изложницы.

Повышение температуры оставшейся части расплава до 1600°C, доведение соотношения содержаний, мас.%, SiO<sub>2</sub>/CaO до 0,6, а количества углерода до 12 мас.% (операция 2), в условиях формирования и удаления металла на основе железа, приводит к интенсивному образованию карбида кремния (SiC) по реакции:

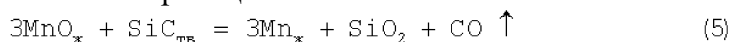


Карбид кремния участвует в дальнейшем в транспортных реакциях довосстановления как остаточного железа:



$$(K_{p(\text{Fe})} = 1,65 \cdot 10^{10}, \Delta G_{1600} = -366,3 \text{ кДж}),$$

так и марганца:



( $K_{p(\text{Mn})} = 1,4 \cdot 10^2, \Delta G_{1600} = -77,0$  кДж). О ведущей транспортной роли кремния в процессе восстановления марганца свидетельствует также резкий рост скорости восстановления марганца при добавке карбида кремния (SiC) в расплав.

Повышение температуры до 1600°C, доведение соотношения содержаний, мас.% SiO<sub>2</sub>/CaO до 0,6, обуславливающее наличие в расплаве SiC, а содержание углерода до 12

мас.%, приводит к интенсификации процессов восстановления с разделением расплава, как в результате сдвига вправо равновесия реакции восстановления марганца по реакции 1 ( $K_{p(Mn)}=0,9$ , энергия Гиббса при этой температуре имеет отрицательную величину  $\Delta G_{1600}=-34,236$  кДж), так и с участием транспортной реакции (5), а также к довосстановлению остаточного железа по реакции 4 с образованием низкофосфористого ферромарганца, сливаемого в изложницы.

Наличие карбида кремния в оставшейся силикатной части расплава состава, мас. %:  $SiO_2$  - 31,51; CaO - 50,41;  $Al_2O_3$  - 11,0; MgO - 3,78;  $Fe_2O_3$  - 0,05; MnO - 0,08;  $P_2O_5$  - 0,12;  $K_2O$  - 0,06;  $TiO_2$  - 0,16;  $Cr_2O_3$  - 1,95; BaO - 0,88; при охлаждении ее в воде в режиме термоудара приводит к взаимодействию паров воды с SiC с образованием газообразных продуктов ( $CO$ ,  $H_2$ ), поризующих силикатную часть расплава с образованием пеносиликата с низким содержанием марганца. Таким образом, совокупность операций 1 и 2 позволяет получить как пористый стекломатериал (пеносиликат) с низким содержанием марганца из бедных и высокофосфористых марганцевых руд, так и низкофосфористый ферромарганец.

Ниже предлагаемый способ получения пористого стекломатериала с низким содержанием марганца из бедных и высокофосфористых марганцевых руд поясняется конкретным примером его осуществления.

Пример. В 500 г руды Мазульского месторождения следующего состава, мас. %:  $SiO_2$  - 32,5; CaO - 6,86;  $Al_2O_3$  - 10,75; MgO - 2,52;  $Fe_2O_3$  - 21,16; MnO - 22,4;  $P_2O_5$  - 0,9;  $K_2O$  - 1,0;  $TiO_2$  - 0,38; ZnO - 0,57; BaO - 0,62;  $Cr_2O_3$  - 0,15; CoO - 0,06; NiO - 0,13, доводят бурым углем содержание углерода до 0,5 мас.% сверх 100%, плавят шихту с разделением расплава в слабо восстановительной среде до температуры 1300°C, выдерживают при этой температуре 1 час и сливают высокофосфористый сплав на основе железа в изложницы. В оставшемся расплаве доводят содержание углерода до 12 мас.%, соотношение содержаний (мас.%)  $SiO_2/CaO$  до 0,6 известняком, повышают температуру до 1600°C и плавят с разделением расплава 2,5 часа. Ферромарганец сливают в изложницы. Силикатную часть расплава охлаждают в режиме термоудара отливом в воду с получением поистого стекломатериала (пеносиликата).

Остаточное содержание в пеносиликате окислов железа и марганца, мас. %:  $Fe_2O_3$  - 0,05; MnO - 0,08.

Состав ферромарганца, мас. %: Mn 84,93; Fe 5,84; Si 5,67; Al 0,69; P 0,12; Ca 0,15; Ti 0,48; Cr 2,12.

Состав высокофосфористого металла на основе железа, мас. %: Fe 93,15; Mn 3,27; P 2,41; Al 0,08; Cr 0,08; Co 0,34; N 10,67.

#### Формула изобретения

Способ получения пористого стекломатериала с низким содержанием марганца из бедных и высокофосфористых марганцевых руд, включающий плавление шихты состава, мас. %:  $SiO_2$  32,5; CaO 6,86;  $Al_2O_3$  10,75; MgO 2,52;  $Fe_2O_3$  21,16; MnO 22,4;  $P_2O_5$  0,9;  $K_2O$  1,0;  $TiO_2$  0,38; ZnO 0,57; BaO 0,62;  $Cr_2O_3$  0,15; CoO 0,06; NiO 0,13, при содержании углерода до 0,5 мас.% сверх 100% в слабо восстановительной среде и при соотношении  $SiO_2/CaO=4,74$  и температуре 1300°C, разделение расплава и удаление металлической высокофосфористой части расплава на основе железа, доведение в оставшемся расплаве содержания углерода до 12 мас.% сверх 100% углем для создания

5 сильно восстановительной среды и соотношения  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  до 0,6 известняком, повышение температуры до  $1600^\circ\text{C}$  и плавление до образования карбида кремния и разделения расплава на металлическую и силикатную части, удаление низкофосфористого ферромарганца и охлаждение силикатной части расплава термоударом для получения пористого стекломатериала.

10

15

20

25

30

35

40

45

50