

Дочернее государственное предприятие «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева» Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан и Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ТОЛЫМБЕКОВА ЛЯЗАТ БАЙГАБЫЛОВНА

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА  
ИЗ ОКОМКОВАННОГО ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО МАРГАНЦЕВОГО СЫРЬЯ

05.16.02 - металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
Бабенко А.А.

Екатеринбург 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                                                            | 4  |
| 1 Минерально-сырьевая база марганца и подготовка марганцевых руд к металлургическому переделу .....                                                                                       | 8  |
| 1.1 Состав и мировые запасы марганцевых руд.....                                                                                                                                          | 8  |
| 1.2 Состав и запасы марганцевых руд Казахстана.....                                                                                                                                       | 11 |
| 1.3 Подготовка марганцевых руд к металлургическому переделу.....                                                                                                                          | 16 |
| 1.4. Особенности металлургической переработки марганцевых руд Казахстана.....                                                                                                             | 27 |
| 1.5 Постановка задач исследования.....                                                                                                                                                    | 29 |
| 2 Исследование термических превращений, физико-механических и физико-химических свойств в марганцевых рудах месторождения «Западный Камыс» и шихтах для выплавки ферросиликомарганца..... | 31 |
| 2.1 Дифференциально-термический анализ фазовых превращений в марганцевых рудах и шихтах для выплавки ферросиликомарганца при непрерывном нагреве.....                                     | 31 |
| 2.2 Определение кинетических параметров фазовых превращений в марганцевых рудах месторождения «Западный Камыс» методом неизотермической кинетики .....                                    | 35 |
| 2.3 Исследование физико-механических и физико-химических свойств марганцевой руды месторождения «Западный Камыс».....                                                                     | 47 |
| 2.3.1 Электросопротивление и термопластические характеристики марганцевой руды.....                                                                                                       | 47 |
| 2.3.2 Оценка плотности и пористости руд.....                                                                                                                                              | 52 |
| Выводы .....                                                                                                                                                                              | 53 |
| 3 Разработка и опытно-промышленные испытания технологии производства безобжиговых окатышей из мелочи марганцевых руд                                                                      |    |

|       |                                                                                                                                                                  |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|       | месторождения «Западный Камыс» .....                                                                                                                             | 55  |
| 3.1   | Разработка технологии производства марганцевых окатышей .....                                                                                                    | 55  |
| 3.2   | Отработка и опытно-промышленные испытания технологии<br>производства марганцевых окатышей с применением<br>керамзитовой глины и коксика.....                     | 60  |
|       | Выводы .....                                                                                                                                                     | 64  |
| 4     | Выплавка ферросиликомарганца с применением марганцевых<br>окатышей.....                                                                                          | 66  |
| 4.1   | Исследование физико-химических характеристик борлинских<br>каменных углей .....                                                                                  | 69  |
| 4.1.1 | Исследование физико-механические характеристики<br>углей.....                                                                                                    | 70  |
| 4.1.2 | Удельное электросопротивление углей .....                                                                                                                        | 72  |
| 4.1.3 | Исследование термической прочности углей .....                                                                                                                   | 79  |
| 4.2   | Исследования по разработке технологических параметров<br>выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевых<br>окатышей и борлинских каменных углей ..... | 83  |
| 4.3   | Промышленные испытания технологии выплавки<br>ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей и<br>борлинских каменных углей.....                      | 90  |
|       | Выводы .....                                                                                                                                                     | 93  |
|       | ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....                                                                                                                                                  | 95  |
|       | НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....                                                                                                                                          | 98  |
|       | ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....                                                                                                                       | 99  |
|       | СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....                                                                                                                           | 102 |
|       | ПРИЛОЖЕНИЕ .....                                                                                                                                                 | 113 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Существует тесная связь между объемом производства ферросплавов и выплавкой стали. Наблюдаемый рост потребления высококачественной легированной стали сопровождается увеличением спроса на ферросплавы, особенно на сплавы марганца. Марганец является наиболее распространенным легирующим элементом. Около 95% его производится в виде ферросплавов и используется при выплавке стали. В условиях дефицита кускового качественного сырья для стабильной работы ферросплавных заводов вопросы обеспеченности их надежной сырьевой базой становятся первостепенными. В решении этого вопроса особую актуальность приобретает вовлечение в производство некондиционной по фракционному составу мелочи марганцевых руд, которая образуется на стадии добычи, транспортировки и обогащения. Особенно это характерно для высококремнистых окисленных руд, таких, например, как марганцевые руды месторождения «Западный Камыс», которые имеют низкую прочность и составляют основную массу добываемых на сегодняшний день руд Казахстана. В этой связи поиск и разработка рациональных способов окускования и металлургической переработки таких руд являются актуальными.

**Цель работы.** Разработка рациональных технологий окомкования мелочи марганцевой высококремнистой руды месторождения «Западный Камыс» и выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей.

**Задачи исследований:**

- исследование физико-химических, физико-механических и электрических свойств исходного сырья;
- разработка технологии окомкования мелочи марганцевых руд класса 0-5 мм с использованием связующего материала и восстановителя без предварительного доизмельчения;
- разработка технологии производства ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей.

**Научная новизна:**

- методами неизотермической кинетики изучены и определены значения энергии активации процессов, протекающих при нагреве мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и смеси ее с восстановителями и связующей добавкой. Показано, что в присутствии связующей добавки и восстановителей в виде кокса и угля, термические процессы протекают с меньшими энергетическими затратами;

- на основе термодинамически-диаграммного анализа фазовых равновесий в оксидных системах  $\text{FeO-MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{MgO-MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  дано теоретическое обоснование целесообразности использования высокозольных углей Борлинского месторождения (Казахстан), которые обеспечивают образование волластонит-анортит-диопсидовых шлаковых расплавов с содержанием анортита не менее 50%, тем самым улучшая шлаковый и электрический режимы плавки ферросиликомарганца;

- установлены закономерности изменения фазового состава марганцевых окатышей при нагреве и его связь с качественными показателями окомкованного сырья.

**Практическая значимость работы:**

- на основании выполненных исследований создана эффективная технология окомкования мелочи марганцевой руды месторождения Западный Камыс (фракции 0-5 мм) с использованием восстановителя и связующего материала, в качестве которого использовали глину Саздинского месторождения (Казахстан);

- разработана технология производства ферросиликомарганца с использованием в шихте марганцевых окатышей при частичной замене (до 30%) коксового орешка высокозольным углем Борлинского месторождения (Казахстан), успешно прошедшая промышленные испытания.

**Методы исследования.** В работе использованы современные методы химического, термогравиметрического и термодинамического анализов. Лабораторные эксперименты и крупно-лабораторные испытания по выплавке

ферросиликомарганца проведены в печи Таммана и рудно-термической печи мощностью 200 кВА. Физико-химические и физико-механические свойства исходного сырья и восстановителей изучены по гостированным методикам.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты физико-химических исследований исходного сырья и шихты для производства окатышей и выплавки ферросиликомарганца;
- технология окомкования мелочи марганцевых руд класса 0-5 мм с использованием восстановителя и связующего материала без предварительного доизмельчения;
- технология производства ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей.

**Достоверность** полученных результатов базируется на проведении исследований на современных сертифицированных приборах и установках по гостированным методикам и на подтверждении теоретических и лабораторных данных промышленными испытаниями.

**Личный вклад автора.** Непосредственное участие в исследовании фазовых равновесий в оксидных системах с использованием термодинамически-диаграммного анализа, кинетических процессов, протекающих при нагреве марганцевой руды и ее смеси с восстановителями и связующей добавкой; в подготовке и проведении лабораторных, крупно-лабораторных и промышленных исследований по разработке технологии окомкования мелочи марганцевых руд и выплавке ферросиликомарганца; анализе и обобщении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «Наука и образование в XXI веке: динамика развития в Евразийском пространстве». (Казахстан, г. Павлодар, 2006г.); III Международной Казахстанской металлургической конференции «Казахстанской Магнитке 50 лет» (Казахстан, г. Темиртау, 2010г.); Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований

и НИОКР» (г. Екатеринбург, 2011г.); Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» (Казахстан, г. Караганда, 2011г.); Всероссийской научно-технической конференции «Машиностроение – традиции и инновации» (г. Юрга, 2011г.); XXIII Всероссийской научно-практической конференции «Энергетики и металлургии - настоящему и будущему России» (Магнитогорск, 2012г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 10 статей в других журналах и сборниках научных трудов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и приложений. Материал изложен на 114 страницах машинописного текста, включая 14 рисунков, 29 таблиц, библиографического списка из 100 источников.

# **1 Минерально-сырьевая база марганца и подготовка марганцевых руд к металлургическому переделу**

## **1.1 Состав и мировые запасы марганцевых руд**

Одним из определяющих факторов роста экономического потенциала страны является наличие мощной минерально-сырьевой базы стратегически важных металлов, горно-металлургического комплекса по добыче, обогащению и переработке добываемого из недр рудного сырья с получением конкурентоспособной металлопродукции.

По объемам потребления марганец занимает четвертое место в мире среди всех металлов, уступая только железу, алюминию и меди.

Общие запасы марганцевых руд в мире составляют 8,9 млрд.т, подтвержденные – 3,5 млрд. т. Основные месторождения сосредоточены в девяти странах – ЮАР и Украине (суммарно 50% мировых), Казахстане, Габоне, Китае, Грузии, Бразилии, Австралии, Индии. Самые высокосортные руды с содержанием марганца – 40–50% находятся в ЮАР, Габоне, Австралии и Бразилии, однако в мировом балансе богатые руды составляют не более трети. Руды в основном оксидные, представлены пиролюзитом, псиломеланом, гаусманитом, легко обогащаются путем дробления с последующей промывкой и отсадкой. В распоряжении остальных стран находится сырье среднего и низкого качества (содержание марганца – 20–30%) [1-3]. Доля подтвержденных мировых запасов марганцевых руд по странам [1], представлена на рисунке 1.1.

ЮАР. Рудное поле Калахари представляет собой крупнейшее в мире скопление руд, с содержанием марганца – 38–50%. В Постмасбургском поле содержание марганца в руде достигает 30–32% . Около четверти добываемой в стране руды перерабатывается на местных ферросплавных заводах, остальное вывозится в виде руды. Ведущие поставщики – компании Anglovaal, Assmang и Samancor, которая является совместным предприятием BHP и Anglo American [3].

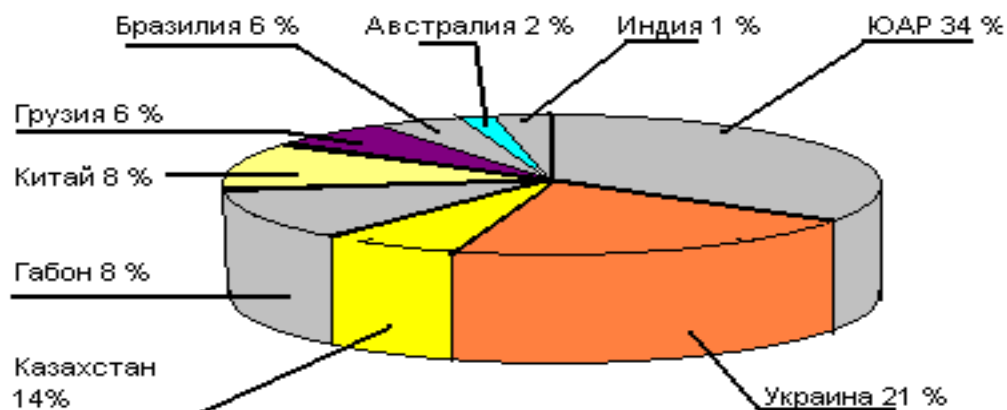


Рисунок 1.1 – Доля подтвержденных мировых запасов марганцевых руд по странам [1]

Украина. Второе место в мире (2,5 млрд. т общих 2,3 млрд. т разведанных запасов) по запасам. Основные залежи марганцевых руд находятся в Южно-Украинском бассейне. Это месторождения Никопольской группы и Больше-Токмакское, содержащие 33 и 67% подтвержденных запасов страны. Запасы представлены рудами с высоким, до 0,4% содержанием фосфора, что предопределяет его содержание в сплаве на уровне 0,5-0,6%. Содержание марганца – 25-30%. Основная часть марганцевых руд (77%) карбонатные. Оксидные руды составляют только 15% [9].

Казахстан. По запасам занимает третье место в мире. Более 90% запасов находится в Центрально-Казахстанском районе в месторождениях Западный Каражал, Ушкатын-III и Большой Ктай (Жезказганская область). Среднее содержание марганца – 20-30%, при этом низкое содержание фосфора (0,02–0,08%) и серы (0,1–0,3%) [1-3].

Габон. Месторождение Моанда близ Франсвиля, разработка ведется открытым способом. Среднее содержание марганца в рудах – 48%, серы – 0,03–0,09%, фосфора – 0,04–0,13%,  $\text{SiO}_2$  – 3–4%. Высокое качество сырья позволяет использовать его без обогащения. Большая часть сырья экспортируется в США [4].

Китай. Мелкие, но многочисленные залежи марганца, хотя 70% из них представлено низкосортными и труднообогатимыми карбонатными рудами. Крупнейшие месторождения расположены в Гуанси-Чжуанском автономном районе, в провинциях Хунань, Гуйчжоу, а также Ляонине, Сычуане и Юньнани. Среднее содержание в рудах – 30–40%. Руды карбонатные с высоким содержанием фосфора. КНР является мировым лидером по валовой добыче марганцевых руд, но из-за низкого их качества занимает лишь пятое место по выпуску товарных руд стандартного (48–50% Mn) качества [9].

Грузия. Основные запасы сосредоточены в Чиатурском и Чхари-Аджаметском месторождениях. Основные типы руд: первичные и окисленные пиролюзит-псиломелановые, манганитовые и бедные карбонатные разновидности. Среднее содержанием марганца 20-30% [9].

Бразилия. Месторождения Урукум штат Мату-Гросу-ду-Сул, Азул и Буритирама штат Пара, Серра-ду-Навиу (территория Амапа), Мигель-Конгу и другие находятся в штате Минас-Жерайс. На мировой рынок ежегодно отгружается 1,5–2 млн. т марганцевой руды преимущественно с содержанием марганца свыше 39%. Ведущий продуцент и экспортер – компания CVRD [3].

Австралия. Месторождение Грут-Айленд. Содержание: марганца – 37–52% (среднее – 41%); железа – 2–11,5%; кремнезема – 3–13%; фосфора – 0,07–0,09%; серы – 0,07–0,08%. Руды легко обогащаются. Отработка ведется открытым способом. Известны также более мелкие месторождения в Западной Австралии (Вуди-Вуди, Майк). Компания BHP Billiton добывает свыше 7 млн. т руды [5].

Индия. Большинство месторождений расположены в штатах Гуджарат, Мадхья-Прадеш, Орисса и Махараштра. Содержание марганца – 31–55%; железа – 2–7,5%; кремнезема – 2–19%; фосфора – 0,07–0,35%. Руды легкообогатимые, добываются открытым способом [6].

Россия. На территории РФ выявлено более 20 месторождений марганцевых руд, из них состоят на учете в Государственном балансе 18 месторождений (на Урале 14, в Сибири 3, На дальнем Востоке 1). Основные месторождения и рудоуправлениями марганца в Западно-Сибирском регионе являются Усинское,

Кайгадатское, Дурновское, Горной Шории (Селезень, Чугунаш), Тогул-Сунгуйского района Центрального Салаира (вблизи Дурновского, мелкие руды, но богатые) [19-20]. Преобладает карбонатный тип руд (около 90%) со средним содержанием марганца 20%. Запасы оксидных (окисных и окисленных) марганцевых руд составляет – около 7%. В прогнозных ресурсах ряда месторождений доля оксидных руд больше. Сырьевая база России существенно уступает ведущим горнодобывающим странам, формирующим мировые цены на товарные руды черных металлов. Основные причины такого положения - низкое содержание металла в рудах, повышенное содержание фосфора и сложные горно-геологические условия разработки (большая вскрыша, обводненность месторождений и т.п.) [9-11].

## **1.2 Состав и запасы марганцевых руд Казахстана**

Казахстан обладает запасами марганцевого сырья, отнесенного к группе полезных ископаемых, имеющих стратегическое значение, составляющих основу экономической безопасности страны и занимает 2 место в СНГ. В Казахстане известно более 100 месторождений и рудопроявлений. Балансом Республики учтены 23 месторождения. Около 60 % запасов содержат марганца 10-20 %, 30 % - с содержанием марганца 20-30 %, 11 % имеют более 30 %. Для всех типов руд характерно низкое содержание фосфора (0,02-0,08%) и серы (0,1-0,3%).

Марганцевые руды Казахстана представлены железомарганцевыми, окисленными и труднообогатимыми первичными рудами. Причем добываются и перерабатываются преимущественно окисленные марганцевые руды, развитые в верхних частях месторождений и не требующие больших затрат на обогащение и разработку. Окисленные руды представлены пиролюзитом, псиломеланом, браунитом, гаусманитом, имеют низкую прочность, в связи с этим на горно-обогатительных предприятиях и заводах на стадии добычи, транспортировки и обогащения образуется большое количество некондиционной по фракционному составу мелочи марганцевых руд. Доля мелкой фракции составляет свыше 50% от

добываемой руды и требует окускования. В настоящее время целесообразно в первую очередь, направить работы недропользователей и научно-исследовательских институтов на разработку эффективных технологий обогащения бедных железомарганцевых руд и окускования мелкофракционных продуктов обогащения окисленных марганцевых руд, скопившихся в районах деятельности крупных горно-обогатительных предприятий [3, 10, 17].

Разведанные и учтенные Госбалансом месторождения марганцевых руд составляют более одного миллиарда тонн и расположены в Карагандинской области, преимущественно в Атасуйском и Жезды-Улытауском рудных районах.

Месторождения марганцевых руд Атасуйской группы: Западный и Восточный Каражал, Дальний Восток, Жомарт, Большой Ктай, Тур, Ушкатын I и Ушкатын III, Камыс, и др. сосредоточены практически полностью в Центральном Казахстане.

Марганцевые руды Атасуйской группы являются комплексными, сочетающими залежи железных и марганцевых руд и представлены окисными, окисленными, окисно-карбонатно-силикатными рудами.

Месторождение Западный Каражал, запасы которого составляют 285 млн.т, является наиболее крупным. Для этих руд характерно сложное внутреннее строение. В восточной части, на глубине до 90-150 м, развита древняя кора окисления, а в центральной, на глубине до 250 м, - зона баритизации с повышенным содержанием сульфатной серы в рудах [23]. Марганцевые руды в основном представлены первичными гаусманито-браунитовыми, яacobситовыми и вторичными псиломелановыми и браунито-псиломелановыми (окисленными). Окисленные, низкопрочные руды распространены в коре выветривания и составляют около 8% запаса месторождения [13].

Месторождение Восточный Каражал сложено двумя рудными залежами (содержание марганца 18-28 %) и представлены гаусманитно-браунитовыми, яacobситовыми и псиломелановыми разновидностями руд. Запасы составляют 13,2 млн.т. Руды основного и параллельного пластов по минералогическому составу и физическому сложению не отличаются друг от друга. Главной составляющей

рудной залежи в первичной зоне являются гаусманитно-браунитовые руды, содержание марганца 27 %, кремнезема 19,8 %, глинозема 5-7 %. Псиломелановые руды подразделяются по химическому составу: параллельный пласт 28,8 % марганца, 11,5 % железа, 16,5 % кремнезема; основной пласт - 37,5 % марганца, 9,05 % железа, 10,4 % кремнезема, фосфора 0,05 % [13].

Месторождение Дальний Восток Атасуйской группы является продолжением месторождения Восточный Каражал [3]. Руды представлены в основном железомарганцевыми типами, первичными браунито-гаусманитовыми, родохрозитовыми и в небольшом количестве, якобитовыми разновидностями. В коре выветривания развиты псиломелановые и пиролюзитовые руды (окисленные с низкой прочностью). Распространенные нерудные материалы - карбонаты и кварц.

Месторождение Жомарт, с запасами около 4 млн. т., представлено в основном первичными, окисленными низкопрочными и в небольшом количестве железомарганцевыми типами руд. Среднее содержание марганца составляет 23-25% и железа 7%. Добываются открытым способом [17].

На месторождении Большой Ктай добываются железомарганцевые и окисленные руды. Запасы составляют около 3 млн. т. Окисленные руды рыхлые, низкопрочные, представлены псиломелановыми, браунитовыми и пиролюзитовыми разновидностями руд с содержанием марганца 19% [8].

Руды месторождения «Тур», запасы которых составляют 15 млн. т. [38] приурочены к коре выветривания карбонатных пород. Руды окисленные, имеющие низкую прочность, с высоким содержанием кремния 20-35%. Мощность рудных тел колеблется от 1 до 11,5 м. Содержание марганца в руде колеблется от 10 до 50 %. На месторождении «Тур» при добыче и переработке марганцевой руды на долю мелкой фракции 0-10 мм приходится около 50 % [17, 38]. Если учесть, что на руднике разработка и добыча марганцевой руды ведется с 1994 года, то образованные мелкие классы 0-10 мм достигают больших количеств. Эта мелочь складывается на отвалах из-за отсутствия рациональной технологии их переработки [16].

Окисленная, низкопрочная руда, с содержанием марганца 20-40 %, добывается в месторождениях Камыс и Ушкатын III.

Ушкатын III имеет запасы для открытой разработки 59,8 млн.т и подземной разработки - 45 млн.т марганцевой руды. Концентрат, получаемый путем промывки, пригоден для производства различных марок ферромарганца. Следует отметить, что запасы окисленных руд месторождения Ушкатын III полностью отработаны и в будущем могут добываться только подземным способом [3, 18, 38].

Руды месторождения Камыс, утвержденные запасы которых составляют около 10 млн.т., представлены месторождениями Восточный и Западный Камыс.

Месторождение Восточный Камыс, обладая запасами близкими к 5 млн. т. в основном представлены двумя типами руд – окисленные высококремнистые и первичные, которые отрабатываются открытым способом. Первичные руды месторождения отличаются повышенной карбонатностью. Окисленные высококремнистые руды рыхлые, имеют низкую прочность, легко разрушаются при металлургической переработке и требуют технологических решений для получения высокосортных ферромарганцевых концентратов [17].

Утвержденные запасы месторождения Западный Камыс, расположенного в Жанааркинском районе, в 12 км к западу от ж.д. станции Кызылжар, составляют около 5,0 млн. т. Выявлено четыре линзо- и пластообразных барит-полиметаллических тела. Длина пластообразных тел - 100-500 м (среднее 300 м), ширина до 250 м (средняя 125 м), мощность I-30 м (средняя 15 м). Глубина залегания 0-250 м. Параметры линзообразных тел: длина 50-250 м (средняя 150 м), ширина 10-150 м (средняя 80 м), мощность I-20 м (средняя 10 м), глубина залегания 0-300 м. Небольшая глубина залегания (200-250 м) и комплексность месторождения позволяет эффективно использовать его для добычи. Руды окисленные, с высоким содержанием кремния (до 30%), имеют низкую прочность и представлены в основном пиролюзитом, псиломеланом, гаусманитом, легко обогащаются путем дробления с последующей промывкой и отсадкой. При добыче и переработке окисленной марганцевой руды на долю мелкой фракции 0-

10 мм приходится около 50 %, которая не может быть использована без предварительного окускования. [2, 3, 17, 19].

Марганцевые руды Джездинско-Улутауской группы характеризуются низким содержанием марганца (15-17 %), высоким содержанием кремнезема (40-49 %), удовлетворительным значением отношения  $P:Mn$  и  $Mn:Fe$  [3].

Джездинские руды со средним содержанием марганца 19% характеризуются низкой концентрацией фосфора и высоким содержанием кремнезема. Руды относятся к категории плотных, крепких и труднообогатимых. Концентраты, с содержанием марганца более 45 %, могут быть получены только при тонком измельчении (до 0,15 мм) и при применении сложных схем обогащения [38]. Также в этих рудах содержатся десятые доли процента свинца, сотые доли меди и титана, тысячные доли кобальта, молибдена, а также таллия. Присутствует барий (в среднем 2,36 %  $BaO$ ). Месторождение марганцевых руд с утвержденными запасами составляют около 7,0 млн.т. находится в резерве [2, 14, 15].

Добычей марганцевых руд в Казахстане занимаются ОАО «Жайремский ГОК» (Ушкатын III, Жомарт и на 11 объектах ведутся разведочные работы), ТНК «Казхром» (Тур, Восточный Камыс), ОАО «Атасуруда» (Западный Каражал), ТОО «Металлтерминасервис» (Шоинтас), ТОО «Абайкен» (Богач), ТОО «Арман-100» (Западный Камыс) [19].

Таким образом, анализ минерально-сырьевой базы Казахстана показал, что марганцевые руды в основном представлены железомарганцевыми, окисленными и труднообогатимыми первичными рудами. Несмотря на кажущееся благополучие с разведанными и утвержденными запасами, в целом наблюдается тенденция снижения количества качественных марганцевых руд, пригодных для получения стандартных марок марганцевых ферросплавов. Железомарганцевые разновидности требуют эффективных методов обогащения, а окисленные высококремнистые руды, обладающими низкой прочностью, не могут быть использованы без предварительного окускования. Причем на сегодняшний день до 60% от добываемых и перерабатываемых марганцевых руд относится к категории окисленных, которые имеют низкую прочность [38]. Образующиеся в

процессе металлургического передела (добыча, дробление, обогащение, транспортировка) марганцевое сырье представлено мелкими фракциями, и в больших количествах накапливаются в отвалах, отстойниках, складах, занимая иногда огромные площади и вызывая при этом целый ряд проблем, как экологического, так и экономического характера. Использование мелких фракции в металлургическом переделе затрудняет плавку и повышает энергетические затраты на производство ферросплавов. Также мелкодисперсные материалы выносятся из ферросплавных печей тягодутьевым режимом и практически вращаются в технологическом цикле, загружая газоочистные и аспирационные сооружения [60-61]. Большое количество руд и уже обогащенных концентратов оказывается практически непригодными для непосредственного использования в производственных процессах, поэтому для вовлечения их в производство необходимо создание эффективной технологии окускования [62].

### **1.3 Подготовка марганцевых руд к металлургическому переделу**

В металлургической практике применяют три способа окускования: брикетирование, агломерация и производство окатышей.

Брикетирование – это процесс переработки мелких руд и концентратов путем прессования в куски геометрически правильной и одинаковой формы. За прессованием в большинстве случаев следует термическая и химическая обработка брикетов, позволяющая улучшить металлургические свойства продукта. Брикетирование находит применение для подготовки сырья к процессам прямого получения железа, к некоторым сталеплавильным и ферросплавным процессам, для утилизации мелких ферросплавов, утилизации отходов цветной и черной металлургии, подготовки некоторых руд и концентратов цветных металлов и др. [20].

До недавнего времени окускование руд методом брикетирования считалось малоперспективным и доля брикетов в мировой металлургической практике не превышала 2% [20], так как производительность брикетного оборудования была

низкой. В эпоху времен СССР брикетирование широко использовалось в химической и угольной промышленности, однако в металлургии и, в частности, ферросплавной отрасли еще не находило должного применения [21].

В настоящее время с появлением высокопроизводительных процессов интерес к отработке технологии брикетирования и использования брикетов в ферросплавном производстве возрос [20-27].

По способу подготовки шихты к прессованию различают брикетирование шихт без добавок и брикетирование с органическими и неорганическими добавками к шихте [20]. Применяют несколько видов связующих материалов: сульфитные щелоки (СЩ), сульфит-спиртовую барду (ССБ), каменноугольную смолу, жидкое стекло, известь, а также различные комбинированные связующие - смесь каменноугольной смолы и гудрона, каменноугольного пека и ССБ (СЩ), извести и кварцевых материалов (трепел, кварц и др.), извести и жидкого стекла и др.

К недостаткам ССБ относится то, что, при хороших адгезионных свойствах, они обладают высокой гигроскопичностью и поэтому не обеспечивают водостойчивость рудных брикетов, а кроме того, содержат значительные количества серы. ССБ используют для подготовки отдельных видов сырья в цветной металлургии и в небольшом количестве – в составе комбинированных связующих. Для упрочнения рудных брикетов с ССБ применяют сушку при температурах 100-140°C или вылеживание на открытом воздухе при благоприятных атмосферных условиях (низкой относительной влажности).

Связующие органического происхождения, увеличивающие пластичность шихты при прессовании и прочность сырых брикетов, не нашли применения при брикетировании руд и концентратов не только из-за сравнительно высокой стоимости и дефицитности (к числу таких связок относятся, например, каменноугольная смола, сульфит-спиртовая барда, сульфитные щелоки, пек и др.), но и из-за потери прочности брикетов при высоких температурах. Установлено, что при нагреве брикетов в печах связка в значительной мере

выгорает или подвергается пиролизу (разложение и изменение состава при нагреве без доступа воздуха), а сами брикеты рассыпаются в порошок.

Наибольшее применение при брикетировании руд получили связующие добавки неорганического происхождения. Прочные брикеты могут быть получены при добавке в шихту жидкого стекла (способ, предусматривающий упрочнение брикетов при вылеживании на воздухе в течение недели), жидкого стекла и хлористого кальция (способ, предусматривающий обжиг при 600°С). Однако и в этом случае содержание марганца в брикетах значительно понижается, а количество шлака в ферросплавной печи увеличивается. Нельзя забывать также о дефицитности и высокой стоимости жидкого стекла и других добавок этого типа, значительно удорожающих брикеты [20].

Первые крупномасштабные опыты по брикетированию марганцевых концентратов и выплавке сплавов марганца с использованием брикетов были выполнены Т.П. Хазановой, Г.Б. Ширером и Н.П. Лякишевым [23]. На Криворожской брикетной фабрике было сбрикетировано 160 т марганцевого джездинского концентрата (30,9 % Mn; 4% Fe; 0,057% P; 26,95% SiO<sub>2</sub>; P/Mn = 0,0018; 0,33% S; 1,9% CaO; 4,05% BaO). Опытные плавки в печи мощностью 2500 кВА Зестафонского завода ферросплавов (ЗЗФ) показали достаточно высокую эффективность использования в шихте полученных брикетов.

В работе авторов [22] Грузинского политехнического института (ГТИ) были изучены процессы брикетирования и особенности получения ферросиликомарганца и ферромарганца с использованием брикетированной шихты (моношихты). Использование в шихте брикетов позволило получить ферросплавы стандартных марок и оказало положительное влияние на технологические показатели плавки.

В Институте Metallургии АН ГрузССР, на базе Чиатурских руд проводились исследования по брикетированию моношихтовых смесей для выплавки различных марок сплавов марганца [22]. В качестве связующих компонентов использовались нефтебитумы, ССБ и другие органические связки. Полученные брикеты при транспортировке к печи выдерживали 8-9 перегрузок

без значительного разрушения. При использовании данных брикетов при выплавке ферросиликомарганца отмечено увеличение производительности печи и снижение расхода электроэнергии.

В работе [24] авторы разработали технологию получения механически прочных ( $P_{\text{разд}} = 80-120$  Н на брикет) и термически стойких рудных и рудоугольных брикетов. Оптимальными параметрами брикетирования являются: влажность шихты 3,5-6,0 %, количество спиртово-сульфидной барды 8-10 % для рудных и 7-8 % рудо-угольных брикетов, температура сушки 130-140°C и минимальное давление прессования 19,6 Мпа. Полученные брикеты показали достаточную механическую прочность, удовлетворяющую требованиям предъявляемым к шихтовым материалам для выплавки в рудно-термической печи марганцевых сплавов.

На ЗЗФ для утилизации пыли авторы работы [27] смешивали ее с предварительно обезвоженными шламами и марганцевым концентратом, брикетировали и получили брикеты, которые были использованы для выплавки силикомарганца на печи мощностью 25 МВА. Использование шламопылерудных брикетов в шихте по сравнению с плавками на марганцевом агломерате увеличивает производительность печи на 2,2%, повышает извлечение марганца в сплав на 3,36% и снижает удельный расход электроэнергии.

На заводе «Сибэлектросталь» в лабораторных условиях была разработана и на полупромышленной установке опробована технология брикетирования марганцевоугольной шихты с использованием в качестве связующего сульфитного щелока [29, 30]. Сырые брикеты, полученные на пятиручьевом прессе, удовлетворительно переносили транспортировку до сушильного агрегата. Партия брикетов, с содержанием углерода 15,9 %, в количестве 120 т была отгружена Аксускому заводу ферросплавов для проведения опытных плавов. Испытания показали их низкую термическую стойкость.

Результаты многочисленных исследований, как в странах СНГ, так и за рубежом, свидетельствуют о том, что брикетирование шихтовых материалов открывает новые возможности для дальнейшего прогресса горнодобывающей и

металлургической промышленности и является их закономерным этапом развития. Однако брикетирование по ряду причин не может конкурировать с агломерацией и окомкованием [31].

Недостатками брикетирования являются относительно низкая производительность процессов, большой износ оборудования, снижение содержания ведущего элемента в шихте из-за связующих добавок, невозможность удаления серы из брикетов при низкотемпературном обжиге, низкая прочность готовых брикетов. Брикетирование целесообразно применять при небольших масштабах производства [20, 31].

Наряду с брикетированием в последние годы широкое распространение получил способ окускования марганцевых руд методом агломерации.

К числу первых разработок по агломерации марганцевых концентратов следует отнести работы ЦНИИЧМ, Уралмеханобра, выполненные еще в 1957 г. На аглофабрике Гороблагодатского рудоправления было произведено 120 т агломерата из мелочи джездинского марганцевого концентрата. Результаты опытных плавов на Запорожском ферросплавном заводе (ЗФЗ) показали достаточно высокую эффективность применения агломерата в производстве марганцевых ферросплавов [32].

В работе [33] рассмотрен вариант производства марганцевого агломерата, пригодного для выплавки низкофосфористых марок стандартного и нестандартного ферросиликомарганца, из смеси природных марганцевых концентратов месторождений Жезды и Ушкатын. Были проведены лабораторные и промышленные испытания, результаты которых показали принципиальную возможность производства марганцевого агломерата в условиях Карагандинского металлургического комбината (КарМК, ныне АО «Арселор Миттал Темиртау»). Отмечена необходимость продолжения исследований по отработке технологии производства и повышению качества агломерата путем оптимизации тепловых и технических режимов спекания.

В лабораторных условиях [34] разработана технология спекания джездинского марганцевого концентрата крупностью менее 3 мм. Установлены

оптимальные расходы топлива, высота слоя и влажность шихты. Отмечено положительное влияние на комкуемость шихты и повышение газопроницаемости слоя добавки около 0,5% бентонита. Изучен вещественный состав агломерата. На фабрике Златоусовского рудоуправления получена опытная партия (200 т) агломерата из джездинского концентрата крупностью 0-3 мм. Агломерат обладает высокой прочностью и хорошей водостойкостью.

Авторы работы [35] получали марганцевый агломерат из шихты, состоящей из марганцевого концентрата (38,2 % Mn), металлоконцентрата (56,1 % Mn), топлива и возврата. Перед спеканием шихту усредняли, окомковывали на грануляторе, затем смешивали с топливом и возвратом. Оптимальное количество металлоконцентрата в аглошихте составляет 10%. Использование опытной партии агломерата при выплавке силикомарганца в электропечи мощностью 1600 кВА обеспечило повышение степени извлечения марганца на 1,3%.

В работах по окускованию марганцевого сырья Казахстана [36], для выплавки ферросиликомарганца с использованием низкофосфористых концентратов, сделан вывод о целесообразности производства агломерата из Жайремского концентрата крупностью 0-10 мм.

В лабораторных и промышленных условиях отработана технология производства агломерата из мелочи марганцевых руд Жездинского месторождения для выплавки ферросиликомарганца [37]. Найдено оптимальное содержание топлива в шихте (5,5-6%), установлен эффект воздействия на процесс спекания присадок извести (до основности 0,5 единиц), что обуславливает рост производительности аглоустановки. Полученный агломерат обладает высокой механической прочностью (77,3%), что подтверждает возможность получения марганцевого агломерата из руд Жездинского месторождения, пригодного для выплавки ферросиликомарганца стандартного состава.

При производстве углеродистого ферромарганца эффективной является технология выплавки его из офлюсованного высокоосновного (1,8-2,5) агломерата (АМО) [39], в отличие от агломерата с основностью 0,1-1,4, который имеет низкую стойкость в атмосфере печных газов. Применение высокоосновного

агломерата способствует повышению его стойкости в атмосфере колошникового газа, стабилизации газового и электрического режимов ведения плавки. Это позволило снизить удельный расход электроэнергии на 10%.

Известен способ производства офлюсованного марганцевого агломерата [44], обеспечивающего повышение механической прочности и влагостойкости агломерата. Тонкоизмельченные рудные материалы предварительно гранулируют с известью при отношении  $\text{CaO/Mn}$  в гранулах, равном 0,75-1,25, и перед смешиванием с остальными компонентами агломерационной шихты упрочняют в автоклаве. При этом структура полученного агломерата обеспечивает наивысшую прочность и влагостойкость за счет оптимальной локализации макрообъемов неофлюсованных участков и участков, сходных с высокоосновной структурой агломерата. Автоклавирование гранул предотвращает их разрушение при смешивании с остальными компонентами шихты и сохраняет высокую производительность агломерационной установки. Использование данного способа позволяет повысить извлечение марганца при выплавке ферросплавов и снизить удельный расход электроэнергии.

Проведены опыты по получению офлюсованного сырым доломитом (6,8%) агломерата с целью обеспечения заданной концентрации  $\text{MgO}$  в шлаках [40]. Температура зажигания шихты составила 1200-1220°C. Полученный агломерат имел высокие показатели прочности. Выход фракции более 5 мм составил 77,8-78,6%. Промышленные плавки ферромарганца подтвердили, что применение в шихте офлюсованного сырым доломитом агломерата имеет ряд преимуществ, таких как повышение производительности и снижение удельного расхода электроэнергии.

В работе [43] приведены результаты опытно-промышленных испытаний выплавки ферросиликомарганца с применением офлюсованного доломитом агломерата из мелочи марганцевых руд месторождения «Тур» в условиях Аксуского завода ферросплавов АО «ТНК «Казхром». В опытных плавках шихта состояла из марганцевой руды фракции 20-80 мм, офлюсованного марганцевого агломерата фракции 10-80 мм, кокса, угля и добавочного количества доломита. На

аглоустановке производили спекание мелочи марганцевой руды при высоте слоя шихты 400 мм. При этом удовлетворительное качество агломерата, было достигнуто при расходе топлива 7 % и доломита 10 %. Количество возврата в шихте составляло 20 – 25 %, а влажность шихты 10-12 %. При работе печи на агломерате улучшаются электрические и технологические режимы плавки, увеличивается производительность печи на 5,2 % и снижается расход электроэнергии на 4,9 %, повышается извлечение марганца с 68,6 до 74,1 % за счет снижения его потерь со шлаком, а также уменьшается вынос марганцевой руды с пылегазовыми выбросами.

В работе [41] показано, что при выплавке ферросиликомарганца в мощных электропечах даже частичное введение магнезиального агломерата в состав шихты экономически оправдано.

Добавка в шихту  $MgO$  или увеличение отношения  $MgO/CaO$ , которая показана в работе [42], является средством повышения пористости. Степень влияния пористости на свойства этих материалов зависит от количества и типа пустой породы исходной руды и минералогического состава агломерата и окатышей. Увеличение пористости в определенных пределах оказывает положительное влияние на прочность агломератов при низкотемпературном восстановлении и приводит к снижению разбухаемости окатышей при одновременном снижении прочности. С увеличением пористости возрастает восстановимость окатышей, тогда как для агломератов пористость не является важнейшим показателем, от которого зависит восстановимость материала.

Для производства марганцевого агломерата в работе [45] в шихту вводят алюминийсодержащие отсеvy стружки и съёмов отражательных и тигельных печей, которые являются термитным материалом. Крупность отсеvов 0-3 мм. Кроме того, в шихте содержатся флюс, топливо и рудное сырьё. Ввод отсеvов стружки и съёмов печей в агломерационную шихту способствует повышению температуры в зоне горения топлива, ликвидирует неблагоприятный тепловой баланс и температурный уровень процесса спекания при вводе в шихту флюса, а

также обеспечивает получение хорошо оплавленного агломерата и полное усвоение флюса, что повышает выход годного и прочность агломерата.

В работе [46] приведены результаты исследований по агломерации марганцеворудного сырья с вторичными материалами, образующимися в процессе производства сплавов марганца. Установлено, что добавки в аглошихту до 10% отсевов шлакопереработки, шламов и пыли приводят к повышению скорости спекания аглошихты и прочности агломерата. При этом содержание марганца в агломерате снижается на 0,7-1,7%. Однако общее использование марганца повышается и решаются вопросы улучшения экологии окружающей среды

Добавление в аглошихту окатышей предложено в работе [47], которая позволяет использовать различные типы руд, однако при этом падает производительность агломерационной машины и ухудшается качество агломерата. В лабораторных условиях исследована возможность устранения этих недостатков. Окатыши легко плавятся и имеют оптимальную температуру спекания 1270-1300° С. В шихту для окомкования не добавляли крупных зерен, а получали мини-окатыши крупностью 2 - 5 мм с добавкой 1 - 2% бентонита в качестве связующего. Окатыши покрываются оболочкой из мелких частиц кокса,  $\text{CaCO}_3$ , руды и др. Добавление таких мини-окатышей в аглошихту в количестве 15, 30 и 40% повысило скорость спекания, выход и «горячую» прочность агломерата по сравнению со случаем использования окатышей, полученных в результате равномерного смешения руды с коксом.

Таким образом, из приведенных выше данных видно, что окускование мелких фракций рудных материалов путем агломерации является высокопроизводительным процессом, рассчитанным на большие объемы производства. Для организации производства агломерата необходимы большие капитальные вложения, при этом срок строительства аглофабрики и, следовательно, срок окупаемости инвестиций достаточно длителен. Агломерационные машины являются сложными и громоздкими агрегатами, требующими значительных капитальных и эксплуатационных затрат. При этом

агломерация не всегда обеспечивает получение качественного спека, в ряде случаев получается агломерат с низкой температурой плавления, что снижает температуру в рудовосстановительной печи и ухудшает протекание карботермического процесса. Также этот процесс приводит к серьезному загрязнению окружающей среды [48].

Окомкование - это процесс окускования увлажненных тонко измельченных материалов, основанный на способности их при перекачивании образовывать гранулы сферической формы без применения непосредственного давления. Является сравнительно новым, быстро развивающимся способом окускования рудных материалов.

Упрочненные окатыши, получаемые из тонкоизмельченных концентратов, обладают хорошей восстановимостью, достаточной прочностью при перегрузках и восстановлении, однородностью по крупности и химическому составу. Кроме того, при обжиге окатышей расход топлива примерно вдвое меньше, чем при агломерации, а также значительно сокращается или даже отсутствует выброс с отходящими газами окисей углерода и азота - основных вредных компонентов в отходах агломерационного производства [49].

В СССР первые крупные работы по технологии получения окатышей из марганцевых концентратов под научным руководством профессора М.А. Кекелидзе были выполнены еще в 70-х годах. В институте Metallургии АН ГрузССР были выполнены исследования по окомкованию оксидных и карбонатных флотоконцентратов, полученных из Чиатурской марганцевой руды с добавкой сульфит-спиртовой барды (ССБ). При расходе 6-8% ССБ получены окатыши с сопротивлением на сжатие 40-60 кг/окатыш, которые удовлетворяют требованиям предъявляемым к шихтовым материалам для выплавки в рудно-термической печи марганцевых сплавов [31].

Промышленный опыт окатыwania марганцеворудного сырья имеют некоторые зарубежные фирмы, производящие марганцевые ферросплавы. На заводе «Касима» (Япония) для выплавки ферромарганца в печи мощностью 40 МВА марганцевые концентраты окатывают на окомкователе

производительностью 110 т/ч, а затем окатыши обжигают на вращающейся печи диаметром 3,5 и длиной 75 м. Эффективность окатыwania подтверждается выплавкой марганцевых ферросплавов в печи мощностью 50 МВА. При плавке ферромарганца снижен удельный расход электроэнергии, повысилась производительность печи. [50].

Окатыши из марганцевых оксидных руд производят также и в Бразилии. Концентрат класса 0-6,4 мм, содержащий 41% марганца, 7,5% железа и 6,4% оксида кремния, подвергается восстановительному магнетизирующему обжигу при 820-850°C, после доизмельчения до крупности (-0,147) мм и магнитной сепарации окомковывается в чашевом грануляторе с добавкой в качестве связующего бентонит. Затем окатыши сушат, обжигают при температуре 1300°C и охлаждают. После отсева мелочи на плавку направляются окатыши класса 6,4-19 мм. Окатыши по физическим свойствам удовлетворяют требованиям ферросплавного производства [51].

Результаты выполненных исследований в работе [53] показывают перспективность использования метода автоклавного упрочнения для получения паровлагостойкого офлюсованного марганцевого сырья. Сырые окатыши имели прочность 3,6 кг/окатыш при влажности 6%. После автоклавирования прочность достигала 40-60 гк/окатыш. Окатыши не разрушались при резком нагреве до 1000°C, они пригодны для выплавки углеродистого ферромарганца.

В работе [55] авторами рассмотрено влияние методов окускования марганцевых концентратов на процесс выплавки силикомарганца. Для окомкования использовали марганцевую пыль крупностью 0,05 мм, коксовую мелочь (0-5мм) и ССБ. Опытную партию пылекоксовых окатышей изготавливали при соотношении в них пыли и коксовой мелочи 1:1. Окатыши сушили при температуре 150°C, при этом они имели высокую прочность. При плавке силикомарганца с использованием в шихте пылекоксовых окатышей в печи мощностью 1600 кВА снижен удельный расход электроэнергии и материалов на 8%, повысилась производительность печи и извлечение марганца на 3-8% по сравнению с работой на базовой шихте, состоящей из марганцевой руды и

агломерата. Это связано с наличием в них углерода, что способствует более полному извлечению марганца.

Таким образом, приведенный краткий анализ известных способов окомкования методом окатывания мелких фракций показал высокую их эффективность, обеспечивающую снижение удельного расхода электроэнергии, повышение производительности печи и извлечение марганца. К недостаткам процесса окомкования можно отнести необходимость доизмельчения материала и обжиг окатышей, что повышает их себестоимость. Реализация безобжиговых способов окомкования в 2-3 раза снижает капитальные затраты на строительство фабрик по сравнению с технологией высокотемпературного обжига и обеспечивает более низкий расход энергии. При этом рентабельным оказывается строительство фабрик небольшой мощности [58,59]. Важно также, что безобжиговое окускование материала почти неизменным сохраняет состав и свойства исходного сырья, вследствие чего в них процессы восстановления начинаются раньше и протекают более интенсивно [57]. При рациональном подборе связующего, которое обеспечит получение безобжиговых окатышей без доизмельчения - окомкование, как по себестоимости, так и по качественным показателям окомкованного материала, может вполне конкурировать с другими методами окускования.

#### **1.4. Особенности металлургической переработки марганцевых руд Казахстана**

Отличительной особенностью казахстанских марганцевых руд является их низкая температура плавления. Это обстоятельство приводит к нарушению одного из основных принципов, высказанных Хитриком С.И. [63] при анализе влияния температуры размягчения и плавления шихты, динамики изменения состава и свойств первичных шлаков по ходу плавки на технико-экономические показатели плавки: скорость восстановления компонентов из первичных шлаков должна быть большей, чем скорость плавления марганцевого сырья.

Практика переработки аналогичных руд по традиционной технологии (на тридимит-кристаболитовых шлаках) происходит с низкими технико-экономическими показателями, в основном, из-за снижения степени восстановления марганца [64, 65].

Для шлаковых процессов, к которым относится и процесс плавки ферросиликомарганца, состав и свойства оксидных расплавов оказывают решающее влияние на физико-химические основы технологии и конечные результаты плавки.

Из всех видов ферросплавов шлаковый режим ферросиликомарганца наиболее сложен. Сложность эта обусловлена самой спецификой процесса, где совмещены в одном агрегате процессы высокотемпературного восстановления кремния и относительно низкотемпературного восстановления марганца, особенно из высших оксидов, имеющих различные термодинамические условия восстановления. Это обстоятельство вынуждает поиск компромиссных вариантов, при котором обеспечивается достаточная степень восстановления и марганца и кремния, с учетом также экономической ситуации и, в первую очередь, соотношения стоимости марганца и электроэнергии. Например, при работе на высоких основностях имеет место повышение степени восстановления марганца и рост кратности шлака, приводящей к увеличению расхода электроэнергии.

Более существенные результаты при переработке низкотемпературных казахстанских руд были достигнуты при переходе на волластонит-анортитовые шлаки с использованием в качестве глиноземсодержащих материалов высокосольных углей [64-66].

Высокое удельное электросопротивление углей положительно отразилось на электрическом режиме плавки, обеспечив устойчивую глубокую посадку электродов, что в конечном итоге положительно отразилось на состоянии колошника, снизив отрицательное влияние легкоплавкости шихты.

Однако, при переходе на волластонит-анортитовые шлаки, увеличение содержания  $Al_2O_3$  приводит, наряду с ростом температуры плавления, к увеличению вязкости шлаков.

В этой связи были испытаны волластонит-анортит-диопсидовые шлаки, регулируя составы и свойства расплавов изменением содержания в шлаке  $MgO$ . Добавка  $MgO$  приводит к образованию диопсида, имеющего более простую структуру кремнекислородных анионов, чем у анортита и, тем самым, способствует снижению вязкости волластонит-анортитовых шлаков.

Руды месторождения «Западный Камыс» относятся к категории легкоплавких. Фазовый состав тяготеет к вершине тефроита ( $Mn_2SiO_4$ ), что обуславливает, наряду с низкой температурой плавления, и повышенное значение электропроводности руды, что для электротермических процессов является дополнительным отрицательным фактором, влияющим на электрический режим плавки.

Поэтому вопросы рациональной металлургической переработки марганцевых руд месторождения «Западный Камыс» являются одной из решаемых проблем, поставленных в данной работе.

Решение поставленной задачи включает: поиск и изучение свойств высокозольных углей в качестве глиноземсодержащих материалов; экспериментальное испытание технологии производства ферросиликомарганца на волластонит-анортит-диопсидовых шлаках с определением оптимального содержания в нем  $MgO$  и  $Al_2O_3$ .

### **1.5 Постановка целей и задач исследований**

Проведенный краткий анализ марганцевой минерально-сырьевой базы показал многообразие марганцевых разновидностей. Во-первых, это - широкий диапазон изменения в них содержания марганца от 10 до 30% и железа от 10 до 30%, что обуславливает необходимость индивидуального технологического подхода к каждой разновидности железомарганцевой руды. Во-вторых, сильные различия в минеральном составе руд. В-третьих, различия в текстурно-структурном строении. На сегодняшний день основные запасы руд представлены железомарганцевыми разновидностями, которые требуют эффективных методов

обогащения и окисленными рудами, обладающими низкой прочностью, вследствие чего образуется накопление мелочи, которая не может быть использована без предварительного окускования. В этой связи поиск и разработка рациональных способов окускования и металлургической переработки таких руд являются актуальными.

При сравнительном анализе трех основных способов окускования отмечается, что несмотря на выявленные преимущества процесса окомкования по сравнению с агломерацией и брикетированием он не исключает наличие отдельных недостатков, обусловленных необходимостью доизмельчения и обжига.

На основании анализа и обобщения сведений по сырьевой базе марганцевой отрасли и вопросов подготовки марганцевых руд к металлургическому переделу в работе поставлены следующие задачи исследований:

- исследование физико-химических, физико-механических и электрических свойств исходного сырья;
- разработка технологии окомкования мелочи марганцевых руд класса 0-5 мм с использованием связующего материала и восстановителей без предварительного доизмельчения;
- разработка технологии производства ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей.

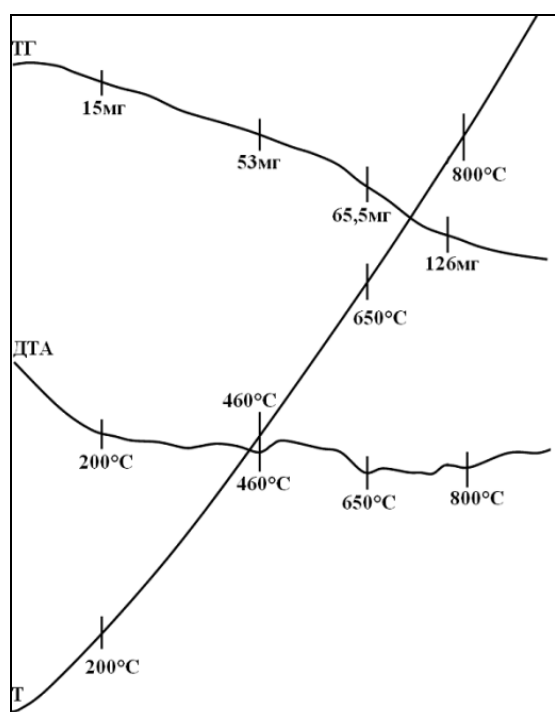
## **2 Исследование термических превращений, физико-механических и физико-химических свойств в марганцевых рудах месторождения «Западный Камыс» и шихтах для выплавки ферросиликомарганца**

### **2.1 Дифференциально-термический анализ фазовых превращений в марганцевых рудах и шихтах для выплавки ферросиликомарганца при непрерывном нагреве**

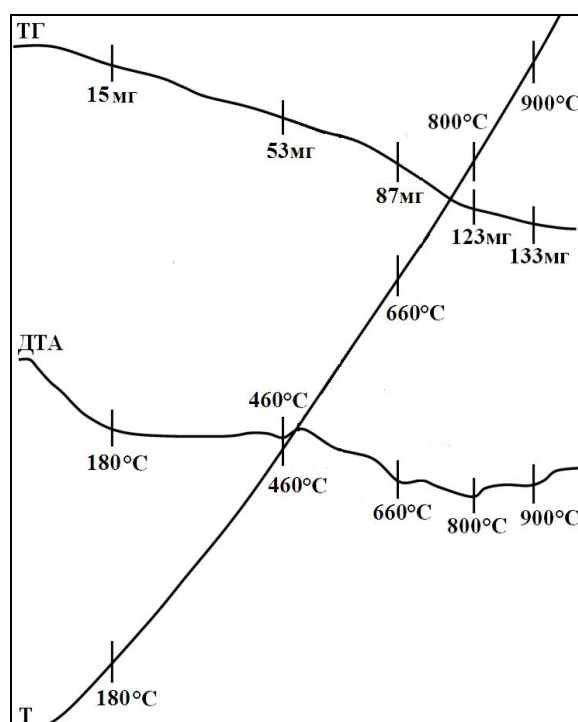
При разработке эффективной технологии переработки рудного сырья важное значение имеет изучение закономерностей протекания физико-химических процессов при нагреве в неизотермических условиях в атмосфере воздуха. Исследованию подвергнута мелочь марганцевой руды, смесь ее с глиной (шихта для окомкования), смесь руды с глиной и коксиком с последующей заменой части коксика на высокосольный уголь (шихта для выплавки ферросиликомарганца). Для экспериментальных исследований нами использован метод дифференциально-термического анализа (ДТА) [68].

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей, который позволяет фиксировать изменение массы и разность температур при непрерывном нагреве с заданной скоростью. Дериватограммы мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» (проба №1) и смеси марганцевой руды и глины (проба №2) показали наличие ряда эндо- и экзотермических эффектов диссоциации и окисления марганцевых и железистых минералов, которые и стали предметом исследования. Запись температурной и дифференциальной кривой велась с применением платина-платинородиевой термопары. Скорость нагрева составляла 20 градусов в минуту. Опыты по изучению диссоциации проводились в атмосфере воздуха. Образцы помещались в корундовый тигель диаметром 10 и высотой 12 мм в порошкообразном виде (0,074 мм).

Дериватограмма мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс», представленная на рисунке 2.1(а), имеет четыре эндотермических эффекта. Согласно дериватограмме, первый эндотермический эффект при температуре 200°C соответствует потере гигроскопической влаги, удаление которой протекает плавно и не имеет ярко выраженных пиков. Суммарная потеря влаги (гидратной и гигроскопической) составила 15-43 мг. Второй эндотермический эффект при температуре 460°C соответствует получению и разложению  $\alpha$ -курнакитового твердого раствора.



а – марганцевая руда-100%



б – марганцевая руда-90% и глина-10%

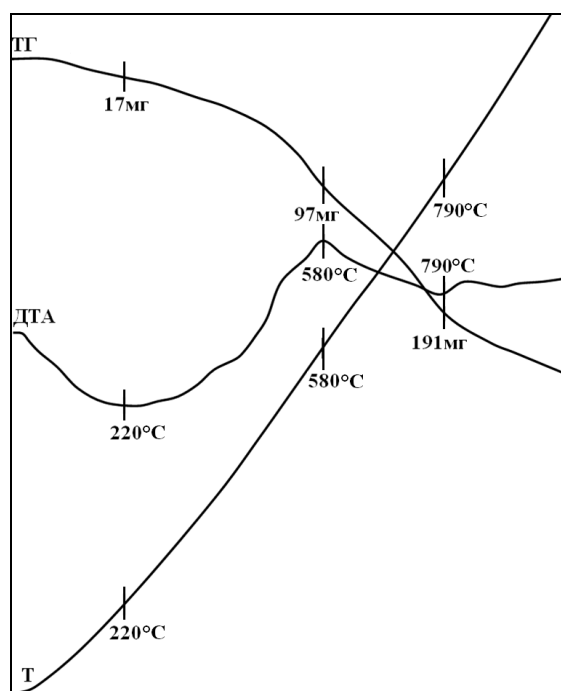
Рисунок 2.1 – Дериватограммы исследуемых материалов

При температуре 650°C проявляется третий эндотермический эффект, характеризующийся разложением пиролюзита с образованием браунита ( $\beta$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) и кислорода, а также завершением разложения карбонатов железа и марганца [69-72].

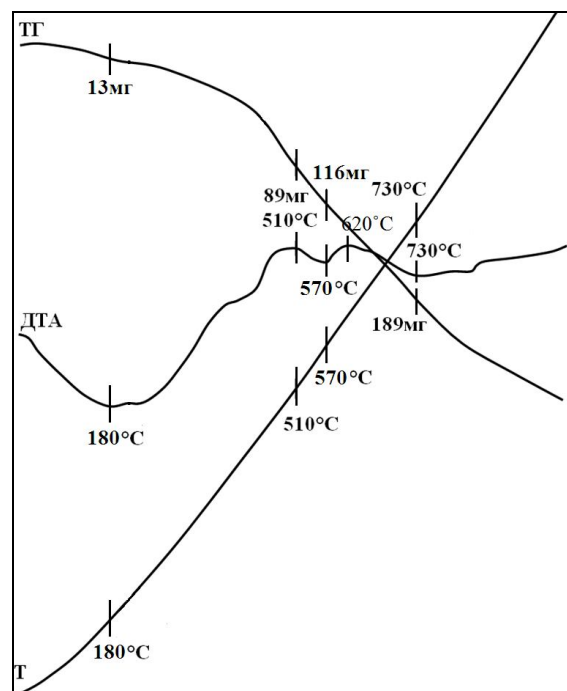
Четвертый экзотермический эффект при температуре 800°C соответствует разложению кальцита с образованием  $\text{CaO}$ .

На дериватограмме смеси мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и глины (рисунок 2.1,б) зафиксировано пять эндотермических эффектов. Эндотермический эффект на кривой ДТА при температуре 180°C соответствует удалению гигроскопической влаги. Второй эндотермический эффект при температуре 480°C соответствует получению и разложению  $\alpha$ -курнакитового твердого раствора. При температуре 660°C имеется проявление пиролюзитового эффекта диссоциации  $\beta$ -пиролюзита ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) с образованием  $\beta$ -курнакита ( $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ), что говорит о содержании большего количества минералов марганца в виде  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Четвертый эндотермический эффект при температуре 800°C сопровождается уменьшением веса на 123 мг и соответствует разложению кальцита и небольшой перекристаллизации псиломелана, то есть наблюдается перманганитовый эффект. А при 900°C фиксируется гаусманитовый эффект, связанный с переходом  $\beta$ -курнакита в  $\beta$ -гаусманит [69-72].

На рисунке 2.2 приведены дериватограммы марганцевых руд в присутствии восстановителей. На дериватограмме смеси марганцевой руды, глины и кокса (рисунок 2.2, а) зафиксированы два эндотермических и один экзотермический эффект. Первый эндотермический эффект соответствует испарению гигроскопической (адсорбированной) влаги с максимумом при температуре 220°C. Сложный окислительно-восстановительный процесс восстановления  $\text{MnO}_2$  (пиролюзита) до  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (гаусманита) протекает с высокой скоростью, соответствующий экзотермическому эффекту, с максимумом при температуре 580°C [73]. Последующий эндотермический эффект при температуре 790°C соответствует завершению процесса восстановления  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  до  $\text{MnO}$ . Образование монооксида марганца в неизотермических условиях по данным [73] завершается до 850°C.



*а* – марганцевая руда-80%,  
глина-10% и кокс-10%



*б* – марганцевая руда-80%, глина-10%,  
кокс-5% и уголь-5%

Рисунок 2.2 – Дериватограммы исследуемых материалов

На дериватограмме смеси марганцевой руды, глины, кокса и угля (рисунок 2.2, б) фиксируется эндотермический эффект испарения гигроскопической влаги с максимумом при температуре 180°C. При температуре 510 и 620°C фиксируются два экзотермических эффекта, свидетельствующих о последовательном косвенном восстановлении высших оксидов марганца до низших летучими компонентами угля, имеющим высокую скорость окисления угля и восстановления  $MnO_2$  (пиролюзита) и  $Mn_2O_3$  (курнакита) до  $Mn_3O_4$  (гаусманита) [73]. Суммарная потеря массы составила 89 мг. Взаимодействие руды с углеродсодержащими восстановителями происходит с эндотермическим эффектом при температуре 730°C, главным образом с жидкой фазой продуктов пиролиза угля, что соответствует реакции восстановления руды.

## 2.2 Определение кинетических параметров фазовых превращений в марганцевых рудах месторождения «Западный Камыс» методом неизотермической кинетики

Одной из сложных задач химической кинетики является расчет энергии активации. Подобные исследования весьма трудоемки и требуют высокой точности эксперимента. В последнее время для этих целей все шире применяют косвенные методы. В частности, для исследования кинетики восстановления используют термогравиметрический метод, осуществляемый в неизотермических условиях [74-77]. Основным преимуществом неизотермического метода (в сравнении с изотермическим) является то, что для расчета кинетических параметров необходимо гораздо меньше экспериментальных данных и кинетические параметры можно рассчитывать непосредственно для всего температурного интервала.

Как известно [75], общим подходом к задаче определения кинетических параметров является решение системы двух уравнений, связывающих константу скорости реакций  $k$  с температурой  $T$  и скорость реакции  $V$  со степенью превращения  $\alpha$ :

$$k = A \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/RT), \quad (2.1)$$

$$V = kf(\alpha), \quad (2.2)$$

где  $E_{\text{акт}}$  - энергия активации процесса;  $A$  - предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры в небольшом температурном интервале;  $R$  - газовая постоянная.

Для случая разложения твердых веществ скорость процесса выражается уравнением  $V = k(1-\alpha)^n$ , где  $n$  - порядок реакции. Энергия активации  $E_{\text{акт}}$  определяется по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg k = f(1/T)$ , полученной логарифмированием уравнения Аррениуса (2.1). Для определения константы скорости реакции  $k$  необходимо провести серию экспериментов при различных

температурах в изотермических условиях при непрерывной регистрации убыли массы.

В настоящее время получили развитие новые методы исследования твердофазных реакций, в том числе и определения кажущейся энергии активации в условиях нагрева взаимодействующих веществ с постоянной скоростью при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Методы термического и термогравиметрического анализов широко применяют при изучении фазовых переходов, реакций диссоциации, восстановления, окисления, дегидратации и т.п., т.е. процессов, связанных с изменением энтальпии и массы вещества. Преимуществом методов неизотермической кинетики является то, что по одному эксперименту можно определить все кинетические константы:  $E_{акт}$ ,  $A$  и  $n$ . Проявленный интерес вызван тем, что определение характеристик реакций и превращений этими методами значительно проще, чем классическим гравиметрическим методом, проводимым в изотермических условиях. Однако, для надежности кинетического анализа, при наличии дополнительной переменной (температуры), требуется повышенная точность измерений и тщательная статистическая обработка данных, так как экспериментальные ошибки могут играть существенную роль.

Авторами [78,79] описаны методики, с помощью которых после обработки данных кривых (ТГ или ДТА), можно определять энергии активации процессов.

Большинство перечисленных выше методов связано с подбором значений  $n$  и требуют трудоемких вычислений. Кроме того, при исследовании процессов, протекающих с участием химически нечистых веществ, например, природных материалов сложного состава, порядок реакции определить невозможно.

Более простой способ расчета энергии активации процессов предложен Кисингером Х.Е. [80], основанный на нахождении температуры максимума ( $T_{max}$ ) и индекса формы ДТА. Однако не всегда удастся установить индекс формы кривой ДТА вследствие отклонения последней от нулевой линии. Кисингер Х.Е. предложил метод определения  $E_{акт}$ , по которому термограммы одного и того же

вещества записываются при разных скоростях нагрева и по ним строится график в координатах  $\ln b/T_m^2 - 1/T$ , где  $T_m$  - температура пика в К. Угол наклона прямой пропорционален  $E_{акт}/R$ . Данный метод требует осуществления записи термограммы при нескольких скоростях нагрева.

В работе [81] Фотиев А.А. предлагает облегчить решение выдачи оценки значений  $E_{акт}$ , используя кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), получаемые с помощью дериватографа. Кривая ДТГ отражает зависимость скорости изменения массы при повышении температуры (рис. 2.3). В связи с этим, для каждой температуры можно определить скорость процесса, которая рассчитывается согласно выражению:

$$V = \frac{h \cdot l \cdot p_0}{\tau_0 \cdot S_0}, \quad (2.3)$$

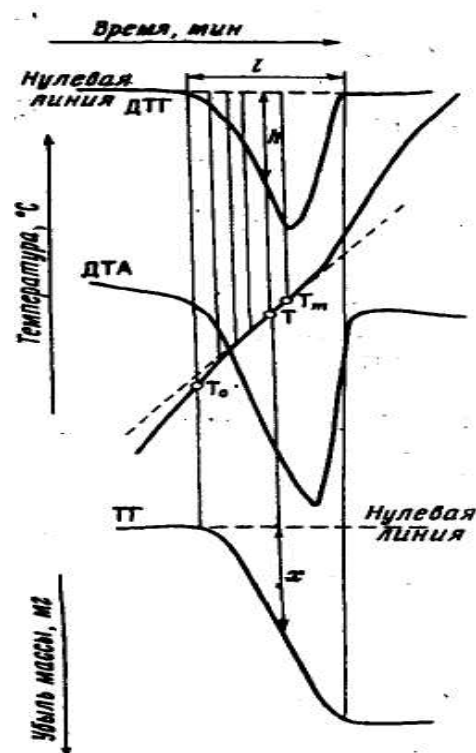


Рисунок 2.3 - Кривые ДТГ, ДТА, ТГ и Т с обозначением характерных величин, необходимых для расчета энергии активации

где  $V$  - скорость убыли массы, г/сек;  $h$  - отклонение кривой ДТГ от «нулевой» горизонтальной линии, мм;  $l$  - длина нулевой линии, мм;  $p_0$  - масса навески образца, мг;  $\tau_0$  - продолжительность опыта, сек;  $S_0$  - площадь, ограниченная кривой ДТГ и нулевой линией, мм<sup>2</sup>.

Таким образом, после установления по дериватограмме значений скоростей процесса и температуры через определенный интервал времени строится график в координатах  $\lg V - 1/T$ . Прямолинейный участок данной зависимости характеризуется уравнением:

$$V = B \exp(-E_{акт} / RT).$$

По тангенсу угла наклона прямолинейного участка определяется  $E_{акт}$ , а отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат, пропорционален значению  $B$ .

В работе [82], для изучения металлургических процессов, протекающих с потерей массы (разложение карбонатов, углетермическое восстановление металлов и т.д.), методами неизотермической кинетики предлагается проводить обработку дериватограмм, определяя степень превращения по убыли массы и изменение энтальпии по площади пика термического эффекта. Однако применение данного метода ограничивается процессами, протекающими с потерей веса, и не распространяется на твердофазные реакции без потери веса.

Известны работы [75, 76], где изучены кинетические закономерности процессов по тепловому эффекту реакции, который оценивается по площади соответствующего пика ДТА. Точное измерение площади обычно затруднено, так как нисходящая ветвь кривой ДТА не всегда выходит на нулевую линию, вследствие чего необходимо применять специальные приемы ограничения [83]. Различные приемы ограничения площади приводят к расхождениям в результатах, достигающих 20% и, как следствие, снижается точность в определении кажущейся энергии активации.

Рассмотренные выше известные способы имеют ряд недостатков, поэтому возникает необходимость поиска способа определения кажущейся энергии активации по одной дериватограмме, включающего в расчеты площадь пика ДТА, индекса формы кривой и порядка реакции. Для определения кажущейся энергии активации процессов диссоциации применялась методика, предложенная Г.О. Пилюном [78]. Основное уравнение неизотермической кинетики твердофазных реакций имеет вид:

$$d\alpha / dT = (A / b)[f'(\alpha)]e^{-E/RT}; \quad f'(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (2.4)$$

где  $\alpha$ - степень превращения;  $n$ - порядок реакции;  $E$  - энергия активации;  $A$  - предэкспоненциальный множитель;  $b$  - скорость нагрева.

Уравнение (2.4) получено из формально-кинетического уравнения твердофазной реакции:

$$d\alpha / d\tau = k(1 - \alpha)^n, \quad (2.5)$$

температурной зависимости константы скорости, так называемого уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.6)$$

и уравнения изменения температуры при постоянной скорости нагрева:

$$T = T_0 + b\tau, \quad dT / d\tau = b. \quad (2.7)$$

Известно, что по мере развития реакции в образце термическая кривая все более и более отклоняется от нулевой линии  $AC$  (рисунок 2.4). Величина этого отклонения  $\Delta t$  ( $ab$ ,  $cd$  и т.д. на рисунке 2.4), как показывает теория термического анализа[84], в первом приближении подчиняется формуле:

$$\Delta t \approx \Delta S \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (2.8)$$

где  $\Delta S$  - площадь, заключенная под кривой ДТА при ее отклонении от нулевой линии и возвращении к ней (площадь  $ABC$  на рисунке 2.4).

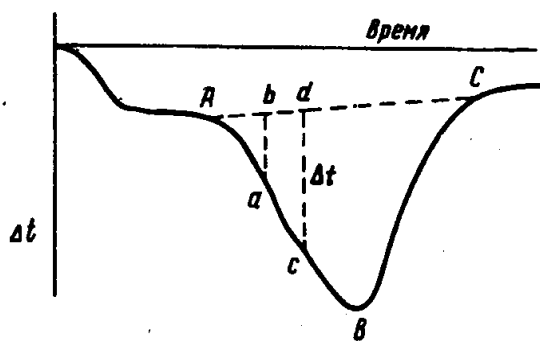


Рисунок 2.4 - Термический эффект и его характеристики

Если прологарифмировать выражение (2.8) с учетом уравнения (2.4), то можно получить выражение:

$$\ln \Delta t = C + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_{акт}}{RT}, \quad (2.9)$$

где  $C = \Delta S \cdot A/b$  - коэффициент, объединяющий все постоянные члены уравнений (2.4) и (2.8).

Для малых значений  $\alpha$  величиной  $n \ln(1 - \alpha)$  можно пренебречь и уравнение (2.9) принимает вид:

$$\ln \Delta t = C - E_{акт} / RT. \quad (2.10)$$

Используя уравнение (2.10), связывающее величину отклонения дифференциальной записи термической кривой от нулевого положения с кажущейся энергией активации, можно по тангенсу угла наклона прямой зависимости отклонения от базисной линии кривой ДТА в координатах  $\lg \Delta t - 1/T$  рассчитать величину  $E_{акт..}$

Таким образом, нами предлагается использовать этот метод для расчета  $E_{акт}$  процессов, протекающих в марганцевой руде и смесях марганцевой руды с глиной и восстановителями при непрерывном нагреве.

Для получения кривых ДТА использовали дериватограф Q-1500. Для изучения фазовых превращений, происходящих при обжиге, в качестве исходных материалов были взяты образцы материалов, представленных в таблице 2.1, в виде порошка. В таблице 2.1 также представлены режимы съемки дериватограмм.

Таблица 2.1 – Режим съемки дериватограмм

| Материал                                         | Скорость нагрева, град/мин | Максимальная температура, °С |
|--------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Мелочь марганцевой руды                          | 20                         | 1000                         |
| Мелочь марганцевой руды + глина                  | 20                         | 1000                         |
| Мелочь марганцевой руды + глина + коксик         | 20                         | 1000                         |
| Мелочь марганцевой руды + глина + коксик + уголь | 20                         | 1000                         |

В таблицах 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 представлены значения  $\Delta t$ ,  $T$ ,  $\lg \Delta t$ ,  $1/T$  для расчета кажущейся энергии активации для марганцевой руды месторождения «Западный Камыс», марганцевой руды и глины, смеси марганцевой руды с коксом и глиной, смеси марганцевой руды с глиной, коксом и углем соответственно.

Таблица 2.2 - Значения  $\Delta t$ ,  $T$ ,  $\lg \Delta t$ ,  $1/T$  для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  для мелочи марганцевой руды месторождения Западный Камыс (рисунок 2.1, а)

| № пика | Температура, °C | № | $\Delta t$ , мм | $t$ , °C | $T$ , К | $\lg \Delta t$ | $1/T$    |
|--------|-----------------|---|-----------------|----------|---------|----------------|----------|
| 1      | 200             | 0 | 0               | 60       | 333     |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 80       | 353     | 0              | 0,003195 |
|        |                 | 2 | 3               | 100      | 373     | 0,477121       | 0,003003 |
|        |                 | 3 | 5               | 120      | 393     | 0,69897        | 0,002833 |
|        |                 | 4 | 6               | 140      | 413     | 0,778151       | 0,002681 |
|        |                 | 5 | 7               | 160      | 433     | 0,845098       | 0,002545 |
|        |                 | 6 | 8               | 180      | 453     | 0,899670       | 0,002421 |
|        |                 | 7 | 9               | 200      | 473     | 0,954243       | 0,002309 |
| 2      | 460             | 0 | 0               | 400      | 673     |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 420      | 693     | 0              | 0,001443 |
|        |                 | 2 | 3               | 440      | 713     | 0,477121       | 0,001403 |
|        |                 | 3 | 4               | 460      | 733     | 0,60206        | 0,001364 |
| 3      | 650             | 0 | 0               | 600      | 873     |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 610      | 883     | 0              | 0,001133 |
|        |                 | 2 | 2               | 620      | 893     | 0,30103        | 0,00112  |
|        |                 | 3 | 3               | 630      | 903     | 0,477121       | 0,001107 |
|        |                 | 4 | 4               | 640      | 913     | 0,60206        | 0,001095 |
|        |                 | 5 | 5               | 650      | 923     | 0,69897        | 0,001083 |
| 4      | 800             | 0 | 0               | 780      | 1053    |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 785      | 1058    | 0              | 0,000945 |
|        |                 | 2 | 2               | 790      | 1063    | 0,30103        | 0,000941 |
|        |                 | 3 | 3               | 795      | 1068    | 0,477121       | 0,000936 |
|        |                 | 4 | 4               | 800      | 1073    | 0,60206        | 0,000932 |

Таблица 2.3 - Значения  $\Delta t$ ,  $T$ ,  $\lg \Delta t$ ,  $1/T$  для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  для смеси мелочи марганцевой руды и глины (рисунок 2.1, б)

| № пика | Температура, °C | № | $\Delta t$ , мм | $t$ , °C | $T$ , К | $\lg \Delta t$ | $1/T$    |
|--------|-----------------|---|-----------------|----------|---------|----------------|----------|
| 1      | 180             | 0 | 0               | 100      | 373     |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 120      | 393     | 0              | 0,002545 |
|        |                 | 2 | 3               | 140      | 413     | 0,477121       | 0,002421 |
|        |                 | 3 | 4               | 160      | 433     | 0,60206        | 0,002309 |
|        |                 | 4 | 6               | 180      | 453     | 0,778151       | 0,002208 |
| 2      | 460             | 0 | 0               | 420      | 693     |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 430      | 703     | 0              | 0,001422 |
|        |                 | 2 | 2               | 440      | 713     | 0,30103        | 0,001403 |
|        |                 | 3 | 3               | 450      | 723     | 0,477121       | 0,001383 |
|        |                 | 4 | 4               | 460      | 733     | 0,60206        | 0,001364 |
| 3      | 660             | 0 | 0               | 620      | 893     |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 630      | 903     | 0              | 0,001107 |
|        |                 | 2 | 3               | 640      | 913     | 0,477121       | 0,001095 |
|        |                 | 3 | 4               | 650      | 923     | 0,60206        | 0,001083 |
|        |                 | 4 | 5               | 660      | 933     | 0,69897        | 0,001072 |
| 4      | 800             | 0 | 0               | 750      | 1023    |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 760      | 1033    | 0              | 0,000968 |
|        |                 | 2 | 2               | 770      | 1043    | 0,30103        | 0,000959 |
|        |                 | 3 | 3               | 780      | 1053    | 0,477121       | 0,00095  |
|        |                 | 4 | 4               | 790      | 1063    | 0,60206        | 0,000941 |
|        |                 | 5 | 5               | 800      | 1073    | 0,69897        | 0,000932 |
| 5      | 900             | 0 | 0               | 830      | 1103    |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 840      | 1113    | 0              | 0,000898 |
|        |                 | 2 | 2               | 850      | 1123    | 0,30103        | 0,00089  |
|        |                 | 3 | 3               | 860      | 1133    | 0,477121       | 0,000883 |
|        |                 | 4 | 3,5             | 870      | 1143    | 0,544068       | 0,000875 |
|        |                 | 5 | 4               | 880      | 1153    | 0,60206        | 0,000867 |
|        |                 | 6 | 5               | 890      | 1163    | 0,69897        | 0,00086  |
|        |                 | 7 | 6               | 900      | 1173    | 0,778151       | 0,000853 |

Таблица 2.4 - Значения  $\Delta t$ ,  $T$ ,  $\lg \Delta t$ ,  $1/T$  для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  для смеси мелочи марганцевой руды с коксом и глиной (рисунок 2.2, а)

| № пика | Температура, °C | № | $\Delta t$ , мм | $t$ , °C | $T$ , К | $\lg \Delta t$ | $1/T$    |
|--------|-----------------|---|-----------------|----------|---------|----------------|----------|
| 1      | 220             | 0 | 0               | 60       | 333     |                |          |
|        |                 | 1 | 2               | 80       | 353     | 0,30103        | 0,002833 |
|        |                 | 2 | 5               | 100      | 373     | 0,69897        | 0,002681 |
|        |                 | 3 | 9               | 120      | 393     | 0,954243       | 0,002545 |
|        |                 | 4 | 10              | 140      | 413     | 1              | 0,002421 |
|        |                 | 5 | 11              | 160      | 433     | 1,041393       | 0,002309 |
|        |                 | 6 | 12              | 180      | 453     | 1,079181       | 0,002208 |
|        |                 | 7 | 13              | 200      | 473     | 1,113943       | 0,002114 |
|        |                 | 8 | 14              | 220      | 493     | 1,146128       | 0,002028 |
| 2      | 580             | 0 | 0               | 500      | 773     |                |          |
|        |                 | 1 | 5               | 520      | 793     | 0,69897        | 0,001261 |
|        |                 | 2 | 6               | 540      | 813     | 0,778151       | 0,00123  |
|        |                 | 3 | 10              | 560      | 833     | 1              | 0,0012   |
|        |                 | 4 | 12              | 580      | 853     | 1,079181       | 0,001172 |
| 3      | 790             | 0 | 0               | 750      | 1023    |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 760      | 1033    | 0              | 0,000968 |
|        |                 | 2 | 2               | 770      | 1043    | 0,30103        | 0,000959 |
|        |                 | 3 | 3               | 780      | 1053    | 0,477121       | 0,00095  |
|        |                 | 4 | 4               | 790      | 1063    | 0,60206        | 0,000941 |

Таблица 2.5 - Значения  $\Delta t$ ,  $T$ ,  $\lg \Delta t$ ,  $1/T$  для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  для смеси мелочи марганцевой руды с коксом, углем и глиной (рисунок 2.2, б)

| № пика | Температура, °C | № | $\Delta t$ , мм | $t$ , °C | $T$ , K | $\lg \Delta t$ | $1/T$    |
|--------|-----------------|---|-----------------|----------|---------|----------------|----------|
| 1      | 180             | 0 | 0               | 100      | 373     |                |          |
|        |                 | 1 | 2               | 120      | 393     | 0,30103        | 0,002545 |
|        |                 | 2 | 3               | 140      | 413     | 0,477121       | 0,002421 |
|        |                 | 3 | 4               | 160      | 433     | 0,60206        | 0,002309 |
|        |                 | 4 | 5               | 180      | 453     | 0,69897        | 0,002208 |
| 2      | 510             | 0 | 0               | 430      | 703     |                |          |
|        |                 | 1 | 3               | 450      | 723     | 0,477121       | 0,001383 |
|        |                 | 2 | 7               | 470      | 743     | 0,845098       | 0,001346 |
|        |                 | 3 | 9               | 490      | 763     | 0,954243       | 0,001311 |
|        |                 | 4 | 10              | 510      | 783     | 1              | 0,001277 |
| 3      | 570             | 0 | 0               | 510      | 783     |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 530      | 803     | 0              | 0,001245 |
|        |                 | 2 | 4               | 550      | 823     | 0,60206        | 0,001215 |
|        |                 | 3 | 5               | 570      | 843     | 0,69897        | 0,001186 |
| 4      | 730             | 0 | 0               | 650      | 923     |                |          |
|        |                 | 1 | 1               | 670      | 943     | 0              | 0,00106  |
|        |                 | 2 | 2               | 690      | 963     | 0,30103        | 0,001038 |
|        |                 | 3 | 4               | 710      | 983     | 0,60206        | 0,001017 |
|        |                 | 4 | 5               | 730      | 1003    | 0,69897        | 0,000997 |

На основании определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от нулевой линии, согласно рисунку 2.5, построены зависимости в координатах  $\lg \Delta t - 1/T$  для каждого термического эффекта и по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  рассчитаны величины  $E_{акт}$  процессов соответствующих пикам на дериватограммах (таблица 2.6).

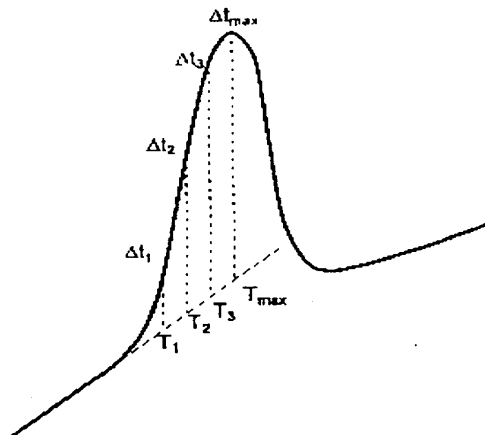


Рисунок 2.5 - Схема определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления

Результаты определения энергии активации  $E_{акт}$  для представленных в таблице 2.1 материалов приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Значения кажущейся энергии активации, определенной по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$

| № | Материал                                | Уравнение                         | Коэфф. коррел. R | $E_{\text{акт}}$ , кДж/моль | Температурный интервал, °C |
|---|-----------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1 | Мелочь марганцевой руды                 | $\ln \Delta t = -119,31/T + 3,5$  | 0,9267           | 2,3                         | 60-260                     |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -768,55/T + 11,1$ | 0,9524           | 14,7                        | 400-500                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -1388,7/T + 15,7$ | 0,9714           | 26,6                        | 600-700                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -4504,4/T + 42,6$ | 0,9809           | 86,2                        | 780-840                    |
| 2 | Смесь мелочи руды и глины               | $\ln \Delta t = -221,21/T + 5,7$  | 0,9630           | 4,2                         | 100-220                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -1023,9/T + 14,6$ | 0,9825           | 19,6                        | 420-480                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -1878,8/T + 29,9$ | 0,9288           | 35,9                        | 620-700                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -1887,9/T + 18,3$ | 0,9757           | 36,1                        | 750-830                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -1524/T + 13,8$   | 0,9553           | 29,1                        | 850-930                    |
| 3 | Смесь мелочи руды, кокса и глины        | $\ln \Delta t = -91,39/T + 3,1$   | 0,9008           | 1,7                         | 60-300                     |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -460,61/T + 6,4$  | 0,9784           | 8,8                         | 500-660                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -2180,3/T + 21,1$ | 0,9818           | 41,7                        | 750-830                    |
| 4 | Смесь мелочи, руды, кокса, глины и угля | $\ln \Delta t = -117,9/T + 3,3$   | 0,9957           | 2,2                         | 100-220                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -479,57/T + 7,1$  | 0,9227           | 9,2                         | 430-520                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -1189,6/T + 14,8$ | 0,9281           | 22,7                        | 510-600                    |
|   |                                         | $\ln \Delta t = -1137,7/T + 12,0$ | 0,9821           | 21,8                        | 650-800                    |

Анализ температурных максимумов и уровня энергии активации процессов, сопровождающихся пиками на кривых ДТА марганцевой руды и композиции в виде смесей, позволяет утверждать, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии связующей добавки и восстановителей в виде кокса и угля протекают с меньшими энергетическими затратами.

Кажущаяся энергия активации процесса при этом достигает  $E_{\text{акт}} = 21,8$  кДж/моль для смеси марганцевой руды, глины, кокса и угля, по сравнению с той же смесью, но без угля, где значения  $E_{\text{акт}} = 41,7$  кДж/моль.

### **2.3 Исследование физико-механических и физико-химических свойств марганцевой руды месторождения «Западный Камыс»**

В связи с дефицитом качественного кускового рудного сырья для обеспечения промышленных предприятий надежной сырьевой базой важное значение придается вовлечению в производство некондиционной по крупности мелочи марганцевой руды, которая образуется на стадии добычи, обогащения, транспортировки. Количество такой мелочи как отмечалось выше, составляет до 50 % от добытой руды.

Использование мелочи в электроплавке без предварительной подготовки сопровождается ухудшением отдельных технологических и технико-экономических показателей процесса. Марганцевые руды Казахстана сильно отличаются друг от друга по фазовому и химическому составу и поэтому их подготовка и окускование требуют индивидуального подхода [8,12].

В этой связи нами проведены исследования по изучению физико-механических и физико-химических свойств исходной марганцевой руды, оказывающих существенное влияние на технологические и технико-экономические показатели их переработки.

#### **2.3.1 Электросопротивление и термопластические характеристики марганцевой руды**

При плавке в рудно-термической печи скорость, степень восстановления ведущих компонентов и технико-экономические показатели процесса производства тесно связаны с технологическими параметрами, которые во многом

определяются электрическими и термопластическими характеристиками шихтовых материалов.

Изучение электросопротивления шихтовых материалов и шихт проводилось по методике, разработанной профессором В.И. Жучковым в ИМЕТ УрО РАН [85], которая позволяет определять электросопротивление материалов и шихт при температурах до 1800°C в насыпном слое с одновременной фиксацией степени их размягчения (усадки). Установка для определения электросопротивления и термопластических характеристик показана на рисунке 2.5.

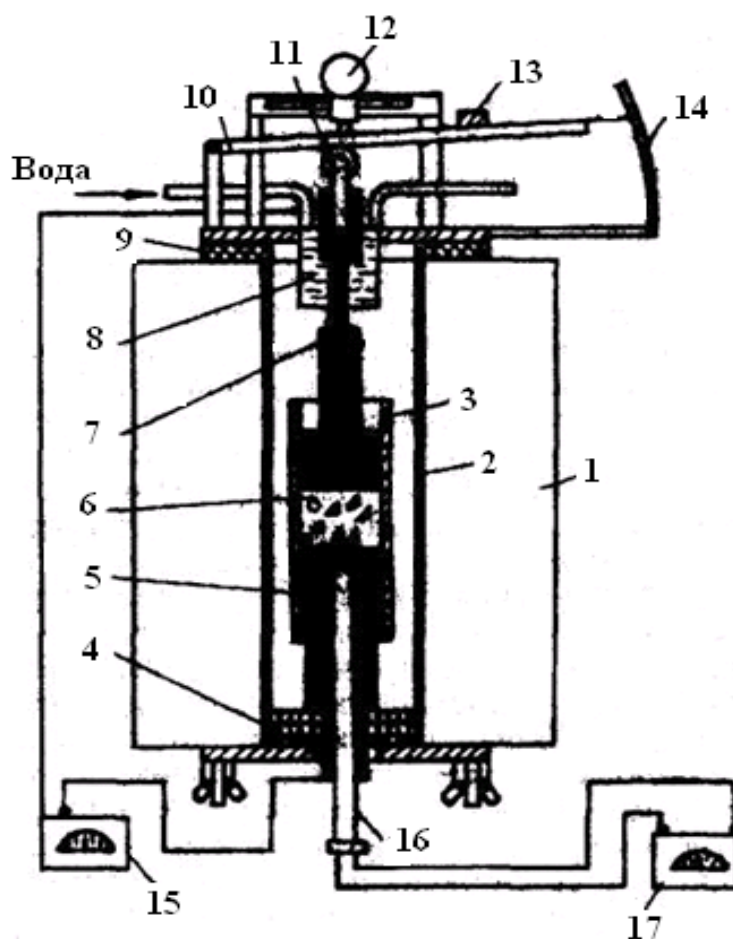


Рисунок 2.5 - Схема установки по определению электросопротивления

1 - печь сопротивления; 2 - графитовая труба; 3 - алундовая трубка;  
 4 - магнезитовая подставка; 5 - нижний графитовый электрод; 6 - шихта;  
 7 - верхний графитовый электрод; 8 - водоохлаждаемый цилиндр;  
 9 - диэлектрическая прокладка; 10 - подвижный рычаг; 11 - втулка;  
 12 - индикатор; 13 - груз; 14 - шкала; 15 - омметр; 16 - термометр;  
 17 - потенциометр

Опыты проводили в корундизовых тиглях с внутренним диаметром 30 мм. Высота слоя материала крупностью 0,5-1,0 мм составляла во всех опытах 20 мм. Измерения проводили при равномерном нагреве со скоростью 5-7 град/мин и при давлении на образец  $0,5 \text{ кг/см}^2$  от комнатной температуры до полного расплавления в инертной атмосфере.

Химический состав марганцевых руд, используемых в эксперименте нами и авторов работы [86], приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Химический состав марганцевых руд различных месторождений

| № | Страна<br>производи<br>тель | Материал                             | Химический состав |                    |                  |      |                                |      |       |      |
|---|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|------|--------------------------------|------|-------|------|
|   |                             |                                      | Mn <sub>общ</sub> | Fe <sub>общ.</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | P     | ппп  |
| 1 | Казахстан                   | Западный-<br>Камыс                   | 30,0              | 5,6                | 28,24            | 2,64 | 3,36                           | 0,6  | 0,03  | 15,0 |
| 2 | Грузия                      | Чиатурский<br>оксидный<br>концентрат | 40,70             | 1,40               | 8,65             | 2,35 | 2,83                           | 0,86 | 0,2   | 11,0 |
| 3 | Казахстан                   | Жайрем<br>ский<br>концентрат         | 46,40             | 3,43               | 10,19            | 1,86 | 0,49                           | 0,24 | 0,096 | 1,5  |
| 4 | Россия                      | Башкирская<br>руда                   | 32,0              | 7,42               | 9,19             | 1,0  | 3,95                           | 0,46 | 0,13  | 4,63 |
| 5 | Австралия                   | Австралий<br>ская руда               | 47,10             | 5,80               | 5,6              | 0,92 | 0,46                           | 0,40 | 0,1   | 5,24 |

Результаты эксперимента (1-1') и данные авторов [86] (2,3,4,5 и 2',3',4',5') об изменении показателей электросопротивления и размягчения в зависимости от температуры представлены на рисунке 2.6.

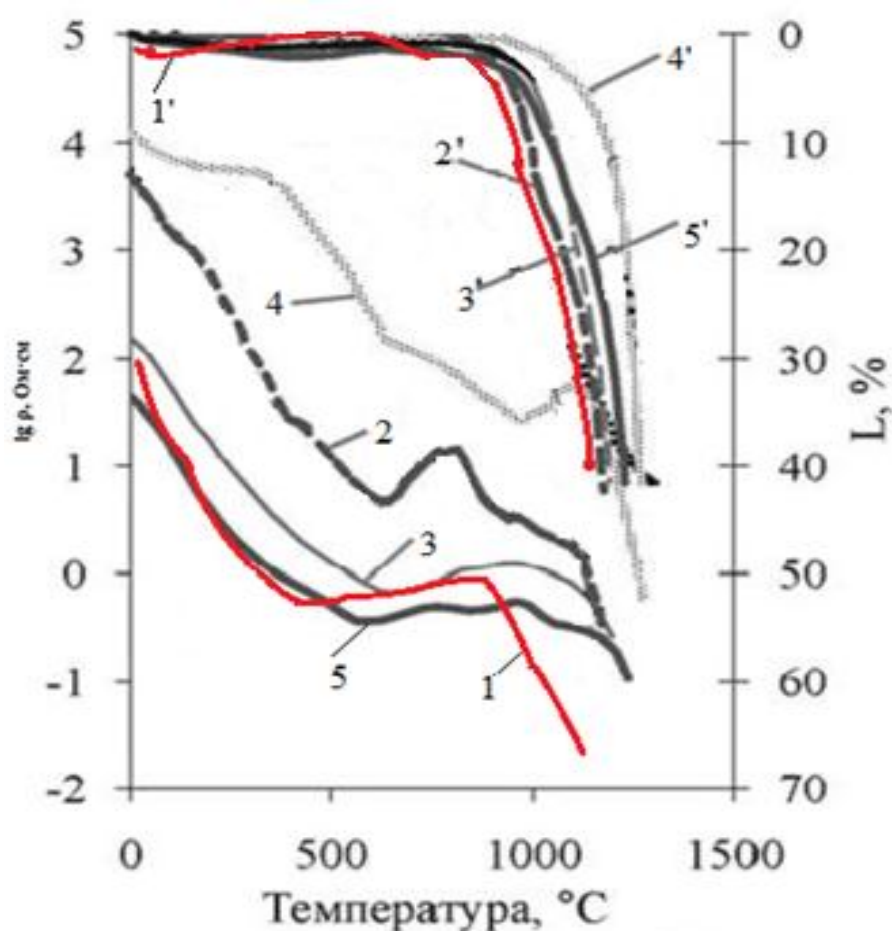


Рисунок 2.6 - Зависимость удельного электросопротивления (1,2,3,4,5) и размягчения (1',2',3',4',5') марганцевых руд от температуры.

1-1'- Западный Камыс (Казахстан); 2-2', - Чиатурский оксидный концентрат (Грузия); 3-3' – Жайремский концентрат (Казахстан); 4-4' - Башкирская руда (Россия); 5-5' - Австралийская руда (Австралия).

Одним из основных факторов, влияющих на электросопротивление исследуемой руды, является температура. По мере нагрева электросопротивление руды уменьшается. Характер изменения электросопротивления, как будет отмечено ниже, согласуется с фазовыми превращениями, происходящими в руде при нагреве. Для марганцевой руды месторождения «Западный Камыс»

характерна заметная проводимость, начиная с комнатной температуры, которая обусловлена повышенным содержанием в окисленной руде пиролюзита [64].

Некоторое увеличение электросопротивления в пределах температур 580-800°C объясняется диссоциацией пиролюзита до  $Mn_2O_3$ .

Практически горизонтальный участок кривой в интервале температур 800-930°C (слабое влияние температуры) является следствием перехода до  $Mn_3O_4$ . Резкое уменьшение электросопротивления руды при высоких температурах (>950°C) связано с процессом размягчения руды. Температура начала размягчения руды составляет ~ 950°C, интервал размягчения ~ 70°C.

На основании проведенных исследований можно заключить, что руда месторождения «Западный Камыс», так же как и Жайремская и Австралийская руда, относится к категории легкоплавких руд с относительно низким электросопротивлением, в сравнении с Чиатурской и Башкирской марганцевыми рудами [86, 87]. Значения электросопротивления и размягчения руд «Западный Камыс», Жайрем и Австралийской руды, относящихся к типу окисленных руд с преобладанием в своем составе электропроводных минералов, близки, ввиду схожести минералогического состава, в отличие от Чиатурской марганцевой руды, которая относится к оксидным типам руд, и Башкирской рудой силикатного типа, у которых в составе имеются минералы с повышенным значением электросопротивления [86, 87].

Исследованиями авторов работы [64] показано, что выплавка ферросиликомарганца из легкоплавких марганцевых руд с низким электросопротивлением по традиционной технологии на кристобалит-тридимитовых шлаках осуществляется с низкими технико-экономическими показателями. Поэтому, в дальнейшем, при разработке технологии окускования мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» поставлена задача повышения электросопротивления шихты путем подбора ее состава перед окомкованием.

### 2.3.2 Оценка плотности и пористости руд

Плотность и пористость шихтовых материалов также оказывает существенное

влияние на протекание плавки в рудно-термической печи. При развитой пористости рудного сырья увеличивается поверхность контакта реагирующих веществ и соответственно повышается скорость и полнота восстановительных процессов. От соотношения плотности сырых материалов зависит их распределение в ванне печи, продолжительность контакта, газопроницаемость колошника.

Пористость материалов особенно сказывается на эффективности протекания процессов гетерогенного восстановления высших оксидов марганца в низшие газообразным восстановителем в верхних горизонтах печи. Пористость материалов после размягчения, как правило, существенно отличается от первоначально определяемой [88,89]. Следовательно, определение плотности и пористости необходимо для управления технологическим процессом выплавки ферросплавов.

Для определения пористости материала измерены кажущаяся и истинная плотности. Кажущуюся плотность определяли методом парафинирования и рассчитывали по формуле Л.К. Тагирова [90]:

$$\gamma_{\text{каж}} = 0,9B / B - 0,1A - 0,9C, \text{ г/см}^3, \quad (2.11)$$

где: B – масса куска руды без парафина на воздухе;

A – масса куска руды в парафине;

C – масса куска руды с парафином в воде;

0,9 и 0,1 – коэффициенты, учитывающие поправки на парафин.

Истинную плотность руды определяли пикнометрическим методом. Для заполнения пикнометра использовали толуол (плотность = 0,82).

Пористость вычисляли по формуле:

$$\Pi = \frac{\gamma_{\text{ист}} - \gamma_{\text{кж}}}{\gamma_{\text{ист}}} \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

Результаты исследований приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Истинная и кажущаяся плотность и пористость руды

| Материал                                              | Плотность, г/см <sup>3</sup> |           | Пористость, % |
|-------------------------------------------------------|------------------------------|-----------|---------------|
|                                                       | истинная                     | кажущаяся |               |
| Марганцевая руда<br>месторождения<br>«Западный Камыс» | 3,35                         | 2,84      | 15,22         |

Марганцевая руда месторождения «Западный Камыс» имеет относительно высокую пористость, которая является положительным металлургическим свойством, поскольку ускоряет процесс восстановления.

Выводы:

1. Методом дифференциально-термического анализа изучены закономерности протекания физико-химических процессов при нагреве в неизотермических условиях в атмосфере воздуха в марганцевой руде и композиции в виде смесей с глиной и восстановителями.
2. На основании дифференциально-термического анализа методами неизотермической кинетики изучены и определены значения энергии активации процессов, протекающих при нагреве марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и смеси ее с восстановителями и связующей добавки. Анализ

температурных максимумов и уровня энергии активации процессов, сопровождающихся пиками на кривых ДТА марганцевой руды и композиции в виде смесей, позволяет утверждать, что диффузионные процессы, протекающие при термической обработке в присутствии связующей добавки и восстановителей в виде кокса и угля протекают с меньшими энергетическими затратами. Кажущаяся энергия активации процесса при этом достигает  $E_{\text{акт}} = 21,8$  кДж/моль для смеси марганцевой руды, глины, кокса и угля, по сравнению с той же смесью, но без угля, где значения  $E_{\text{акт}} = 41,7$  кДж/моль.

3. Проведены исследования по изучению электросопротивления и термопластических характеристик марганцевой руды месторождения «Западный Камыс».

4. Получены зависимости удельного электросопротивления и размягчения марганцевой руды от температуры. Для марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» характерно относительно низкое электросопротивление, которое определяется количеством пиролюзита ( $\text{MnO}_2$ ), минерала с высокой проводимостью. На основании проведенных исследований можно заключить, что руда месторождения «Западный Камыс» относится к категории легкоплавких руд с относительно низким электросопротивлением.

5. Выполнены исследования по оценке плотности и пористости марганцевой руды месторождения «Западный Камыс». Марганцевая руда месторождения «Западный Камыс» имеет относительно высокую пористость, что является положительным металлургическим свойством, поскольку ускоряет процесс восстановления.

### 3 Разработка и опытно-промышленные испытания технологии производства безобжиговых окатышей из мелочи марганцевых руд месторождения «Западный Камыс»

#### 3.1 Разработка технологии производства марганцевых окатышей

В данной главе представлены результаты исследований по разработке эффективной технологии производства безобжиговых окатышей с использованием связующей добавки и восстановителя. Предложенный метод позволит получать окатыши с использованием материала класса 0-5 мм, т.е. исключается самая затратная часть технологии производства окатышей – доизмельчение. Важно также, что безобжиговое окускование материала почти неизменным сохраняет состав и свойства исходного сырья, вследствие чего в них процессы восстановления начинаются раньше и протекают более интенсивно [57].

Необходимая прочность окатышей достигается за счет подбора связующих компонентов (вида и количества). Нами в качестве связующего материала предлагается использовать глину Саздинского месторождения. Химический состав марганцевой руды и глины представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав глины Саздинского месторождения

| Материал                          | Содержание, %      |                    |     |      |                  |                                |      |      |      |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|-----|------|------------------|--------------------------------|------|------|------|
|                                   | Mn <sub>общ.</sub> | Fe <sub>общ.</sub> | MgO | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P    | S    | ппп  |
| Марганцевая руда «Западный Камыс» | 30,0               | 5,6                | 0,6 | 2,64 | 28,24            | 3,36                           | 0,03 | 0,03 | 15,0 |
| Глина                             | -                  | 6,7                | 1,9 | 1,5  | 55,7             | 15,4                           | 0,09 | 0,38 | 13,5 |

По отношению SiO<sub>2</sub> к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> она относится к оттощенным глинам и может одновременно заменить флюсующие добавки для регулирования шлакового режима плавки при переходе с тридимит-волластонитовых к волластонит-анортитовым шлакам. Основным минералом в глине является гидроалюмосиликаты, а также присутствуют полевой шпат и кварц. Данную глину можно отнести к группе легкоплавких глинистых пород, имеющих

относительно низкую температуру спекания. Одной из важнейших технологических характеристик глинистых пород, определяющих их связующие свойства, является пластичность. По этой характеристике глина Саздинского месторождения относится к среднепластичным [97].

Лабораторные опыты по окомкованию марганцевой руды крупностью 0-5 мм проводили на тарельчатом грануляторе диаметром 380 мм, высотой борта 80 мм и углом наклона 40°. Скорость вращения гранулятора постоянная и равнялась 20 об/мин. Время окатывания составляла 20-25 минут. Перед подачей на гранулятор шихта предварительно перемешивалась с увлажнением до 3-4% для предотвращения пылеобразования. Химический и технический составы Заринского кокса представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Химический и технический составы Заринского кокса

| Материал   | Содержание, %  |                |      |                 |            |                  |                                |                                |     |      |                               |
|------------|----------------|----------------|------|-----------------|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|-------------------------------|
|            | A <sup>c</sup> | W <sup>p</sup> | S    | C <sub>тв</sub> | V(п<br>пп) | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Кокс       | 12,1           | 0,46           | 0,18 | 85,3            | 1,92       | -                | -                              | -                              | -   | -    | -                             |
| Зола кокса | -              | -              | -    | -               | -          | 49,5             | 22,8                           | 17,9                           | 5,3 | 3,48 | 0,94                          |

Фракционные составы исходных материалов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Гранулометрический состав исходных материалов

| Материал         | Содержание фракций, % |        |           |           |          |            |         |       |
|------------------|-----------------------|--------|-----------|-----------|----------|------------|---------|-------|
|                  | 5-8                   | 2,5-5  | 1,6-2,5   | 1,0-1,6   | 0,63-1,0 | 0,4-0,63   | 0,2-0,4 | 0-0,2 |
| Марганцевая руда | 0,7                   | 1,7    | 15,8      | 12,1      | 13,6     | 20,3       | 17,25   | 17,3  |
| Отсевы кокса     | -                     | 3,7    | 19,7      | 19,3      | 14,8     | 15,5       | 13,8    | 13,4  |
| Глина            | +0,4                  | +0,315 | 0,2-0,315 | 0,16-0,20 | 0,1-0,16 | 0,063-0,10 | 0-0,063 |       |
|                  | -                     | -      | 29,31     | 56,52     | 8,53     | 2,54       | 1,72    |       |

Количество глины в шихте варьировали от 0 до 10%, а коксик задавали в количестве 5-10% в шихту с 10% глины. Количество влаги изменяли в пределах 7-

12%. В полученных сырых окатышах оценивали содержание влаги, определяли гранулометрический состав, прочность на сжатие и сбрасывание с высоты 300 мм. Сырые окатыши сушили в шкафу при температуре 100°C в течение 3-х часов, затем определяли прочность сухих окатышей на сжатие.

Проведенные лабораторные опыты по окомкованию марганцевой руды крупностью 0-5 мм, показали, что процесс окомкования при добавке 5 и более процентов глины идет интенсивно с образованием гранул крупностью 10-25 мм (как по традиционной технологии производства окатышей из тонкоизмельченных концентратов). Оптимальная влажность при этом составила 10-12%.

Крупность гранул регулируется изменением скорости вращения гранулятора и подачи воды во время грануляции на шихту. Подачу последней порции воды заканчивали за 5 минут до окончания процесса. При избытке влаги окатыши становятся пластичными. Основные результаты представлены в таблице 3.4

Таблица 3.4 – Качество сырых и сухих окатышей

| №<br>ока<br>ты<br>шей | Состав шихты, %  |       |        | Сырые окатыши                  |                               | Сухие окатыши                  |
|-----------------------|------------------|-------|--------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                       | Марганцевая руда | Глина | Коксик | Прочность на сжатие, кг/окатыш | Прочность на сбрасывание, раз | Прочность на сжатие, кг/окатыш |
| 1                     | 100              | -     | -      | 0,45                           | 10                            | 4,5                            |
| 2                     | 95               | 5     | -      | 0,61                           | 14                            | 8,8                            |
| 3                     | 90               | 10    | -      | 0,95                           | 18                            | 16,1                           |
| 4                     | 85               | 10    | 5      | 0,81                           | 16                            | 13,5                           |
| 5                     | 80               | 10    | 10     | 0,75                           | 15                            | 12,3                           |

Заметное улучшение процесса окомкования и прочностных характеристик готовых гранул начинается при добавке 5 и более процентов глины. При содержании в шихте 10 % глины прочность сырых окатышей выросла более чем в 2 раза, а сухих – более чем в 3 раза по сравнению с базовым вариантом и составила соответственно 0,95 и 16,1 кг/окатыш (таблица 3.4), что вполне

приемлемо для использования их при плавке в рудно-термической печи без последующего обжига.

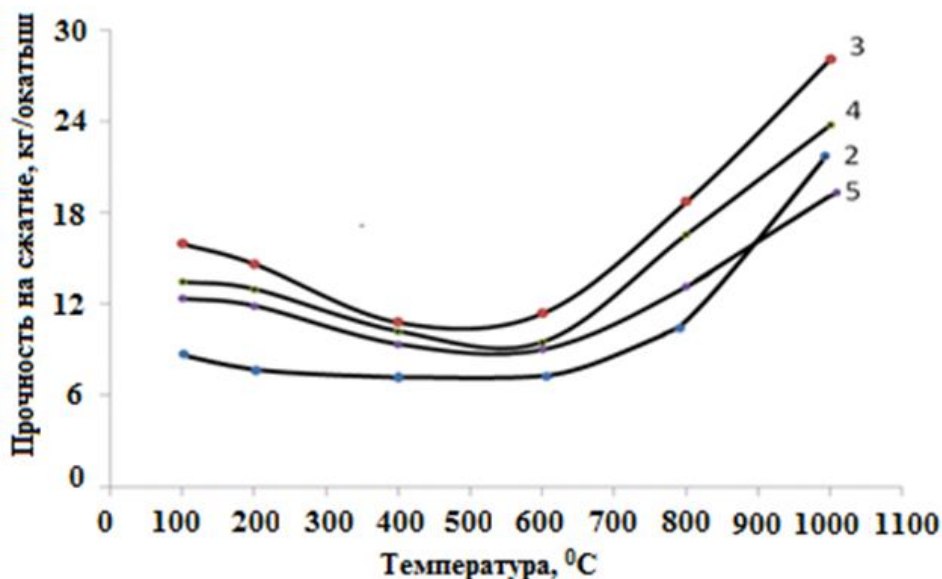
Добавка в шихту до 10 % коксика повлияла незначительно на прочность окатышей (таблица 3.4 опыт 5), что говорит о решающем влиянии на прочность окомкованных крупнозернистых материалов вида и количества связующих. Установлено также, что для всех опытных окатышей с увеличением крупности (в пределах 10-25 мм) показатели прочности возрастают. С добавлением связующих разбег по прочности для гранул различной крупности возрастает.

Для оценки влияния температуры нагрева на прочность окатышей их нагревали в лабораторной муфельной печи в атмосфере воздуха до 1000°C со скоростью 5,5°C в минуту. По ходу нагрева отбирались пробы при температурах 100, 200°, 400°, 600°, 800° и 1000°C. Отобранные пробы, после охлаждения в естественных условиях до комнатной температуры, исследованы на прочность.

В таблице 3.5 и на рисунке 3.1 показано изменение прочностных характеристик окомкованного материала при нагреве до 1000°C.

Таблица 3.5 – Прочность окатышей после нагрева

| № окатышей | Состав шихты, %  |       |        | Прочность на сжатие, кг/окатыш |      |      |      |      |      |
|------------|------------------|-------|--------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
|            | Марганцевая руда | Глина | Коксик | Температура, °C                |      |      |      |      |      |
|            |                  |       |        | 100                            | 200  | 400  | 600  | 800  | 1000 |
| 2          | 95               | 5     | -      | 8,8                            | 7,2  | 7,7  | 7,1  | 10,3 | 18,2 |
| 3          | 90               | 10    | -      | 16,0                           | 14,6 | 12,0 | 12,9 | 18,3 | 28,1 |
| 4          | 85               | 10    | 5      | 13,2                           | 12,9 | 10,8 | 9,5  | 16,6 | 23,8 |
| 5          | 80               | 10    | 10     | 12,2                           | 10,8 | 9,8  | 9,3  | 13,1 | 19,2 |



Цифры у кривых – номера окатышей по таблице 3.5

Рисунок 3.1 - Влияние температуры нагрева на прочность марганцевых окатышей

При нагреве опытных окатышей от 100 до 600<sup>0</sup>C имеет место незначительное снижение прочности, что объясняется повышением пористости структуры окатышей за счет удаления газообразных продуктов, образующихся при фазовых превращениях, которые выявлены дифференциально-термическим анализом в главе 2. Упрочнение окатышей начинается при температуре 600<sup>0</sup>C и выше, что можно связать с развитием процесса плавления низкотемпературных фаз, которые образуют вязкий расплав, служащий цементирующей связкой близлежащих с ним масс шихты. При 1000<sup>0</sup>C прочность обожженных окатышей, по сравнению с прочностью при 100<sup>0</sup>C, выросла в 1,5-2 раза. При этом максимально достигнутая прочность составила 28,1 кг/окатыш для окатышей с 10% глины. При визуальном наблюдении отмечено, что нагрев окатышей до 1000<sup>0</sup>C не приводит к изменению формы окатышей и их разрушению, а при температуре более 1000<sup>0</sup>C все окатыши претерпевают заметное размягчение и оплавление. При повышении расхода глины и коксика степень размягчения и оплавления возрастает.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования показали возможность получения высушенных при  $100^{\circ}\text{C}$  безобжиговых окатышей из мелочи руды фракций 0-5 мм, с использованием восстановителя и глины в качестве связующего материала, которые удовлетворяют, по прочностным характеристикам требованиям к шихтовым материалам для плавки в низкошахтных рудно-термических печах.

### 3.2 Отработка и опытно-промышленные испытания технологии производства марганцевых окатышей с применением глины и коксика

Отработку технологии производства марганцевых окатышей проводили на опытном участке грануляции цеха шихтоподготовки ТОО «Таразский металлургический завод» по варианту шихтовки, включающей марганцевую руду и глину.

На рисунке 3.2 представлена технологическая схема производства марганцевых окатышей

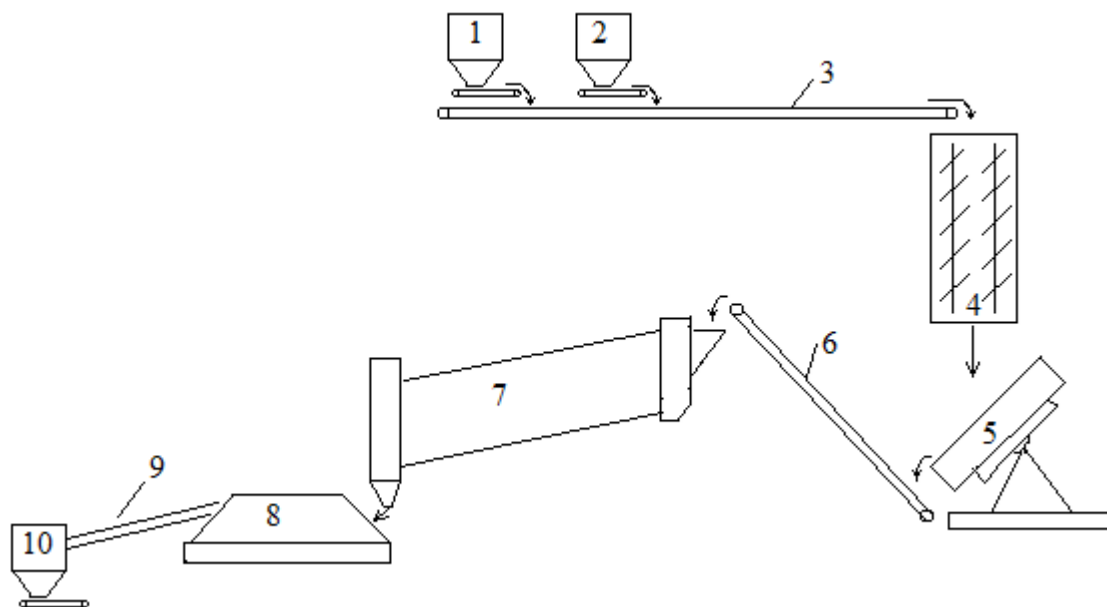


Рисунок 3.2 – Технологическая схема производства марганцевых окатышей

1 – бункер руды; 2 - бункер глины; 3,6 - транспортер; 4 - смеситель лопастной двухвалковый; 5- тарельчатый гранулятор; 7 – сушильный барабан; 8 - аэрожелоб; 9 - элеватор; 10- бункер окатышей.

Марганцевая руда фракции 0-5 мм из открытого склада руды подается в бункер руды 1 (рисунок 3.2). Из приемного бункера с помощью электровибрационного питателя руда подается на ленточный конвейер 3. В дальнейшем руда поступает в смеситель 4. Предварительно просушенная и молотая глина подается в бункер глины 2 и далее транспортером 3 в смеситель. Сдозированная шихта перемешивается в течение 10 минут в двухвалковом лопастном смесителе и подается в тарельчатый гранулятор 5, где окончательно увлажняется и окомковывается. По мере формирования окатышей осуществляется непрерывная разгрузка сырых окатышей на ленточный конвейер 6, осуществляющий загрузку окатышей в сушильный барабан 7. Из барабана окатыши попадают в аэрожелоб 8, где охлаждаются потоком воздуха. Готовые окатыши подаются элеватором 9 в приемный бункер окатышей 10 и далее на склад руды, где они накапливаются в приемных ямах для подачи в последствии в плавильный цех.

Отработку технологии окомкования проводили на грануляционной чаше диаметром 1200 мм, высотой борта 150 мм и скорости вращения 18-25 об/мин., углом наклона 42-50°С.

Процесс окомкования в чашевом окомкователе хорошо наблюдается и управляется. Управление ведется за счет изменения угла наклона, числа оборотов, увлажнением определенных мест движущихся потоков материала. С увеличением времени грануляции (30 минут и более) и влажности в пределах 9-13 % выход крупных фракций увеличивается. При времени окомкования 30-35 минут и влажности 12-13 % имеет место образование гранул крупностью до 40 мм.

При оптимальных параметрах окомкования – влажности 9-10 % и времени окомкования 25 минут, выход фракции 10-15 мм составил 80 % и более.

При нормальном ходе процесс характеризуется образованием окатышей одинакового размера (10-15 мм). Процесс формирования окатышей нарушался в основном по трем причинам:

1. переувлажнение комкуемой шихты более 10-12%;
2. недостаток или избыток связующего (глины);

3. подача марганцевой руды и глины в количестве превышающем производительность гранулятора.

При переувлажнении шихты комкуемая шихта в грануляторе превращалась в грязеобразную массу и процесс окомкования выходил из нормального режима. Для выхода из сложившейся ситуации требовалось немедленное отключение подачи воды в гранулятор и смеситель и вести процесс «в сухую». В результате принятых мероприятий процесс возвращался в нормальный режим, при этом на промежуточной стадии образовывались более крупные переувлажненные окатыши размером более 25 мм, обладающие низкой прочностью.

При недостатке глины в смеси процесс окомкования идет также неудовлетворительно. Вследствие недостатка связующего, шихта обладает недостаточной комкуемостью и образование окатышей идет вяло. Полученные окатыши обладали недостаточной сырой прочностью и разрушались при транспортировке к сушильному барабану, а также и в самой печи. При избытке связующего (более 10%) образование окатышей идет нормально, прочность окатышей вполне удовлетворительна, и они приобретают пластичные свойства. Но при всем положительном влиянии избытка связующего на условия окомкования, следует учитывать, что при этом мы разубоживаем руду выше допустимых пределов.

Оптимальное содержание глины в смеси можно контролировать раздавливая сырые окатыши вышедшие из гранулятора. При этом критерием служит пластичность окатышей: при избытке связующего окатыши обладают чрезмерной пластичностью напоминающей пластилин, в этом случае необходимо снизить навеску глины в шихте; при недостатке связующего окатыши практически не обладают пластичностью и при сжатии легко разрушаются и напоминают на ощупь песчанистую массу.

При подаче марганцевой руды и глины в количестве превышающем производительности гранулятора, происходит сначала уменьшение размеров выдаваемых гранулятором окатышей, а затем и вовсе выдача неокомкованной массы. Для выхода из сложившейся ситуации необходимо приостановить подачу

в гранулятор шихты, снизить расход руды и глины и возобновить подачу шихты, после того как в грануляторе образуется окатыши необходимого размера.

В ходе экспериментальных исследований установлены следующие параметры окомкования:

- угол наклона чаши к горизонту - 42°;
- скорость вращения 18 об/мин;
- влажность 9-10 %.

Наработку промышленной партии окатышей осуществляли по отработанной технологии по двум вариантам шихтовки:

- мелочь марганцевой руды фракции 0-5 мм - 90% и 10 % глины (вариант 1);
- мелочь марганцевой руды фракции 0-5 мм – 85 %, глины – 10 % и отсеvy коксика – 5 % (вариант 2).

Химический и технический составы Заринского кокса представлены в таблице 3.2.

Химический состав марганцевой руды и глины представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Химический состав марганцевой руды и глины

| Материал                                   | Mn <sub>общ.</sub> | Fe <sub>общ.</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | P     | S    | ппп  |
|--------------------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|------|--------------------------------|------|-------|------|------|
| Марганцевая<br>руда<br>«Западный<br>Камыс» | 30,0               | 5,6                | 28,24            | 2,64 | 3,36                           | 0,60 | 0,03  | 0,03 | 15,0 |
| Глина                                      | -                  | 6,69               | 55,71            | 1,51 | 15,41                          | 1,95 | 0,033 | 0,38 | 13,5 |

Наработку промышленной партии окатышей проводили на грануляционной чаше диаметром 1200 мм, высотой борта 150 мм и скорости вращения 18-25 об/мин., углом наклона 42-50°С.

Окомкование опытных шихт проходило удовлетворительно. Выход фракции – 5 мм не превышал 10 %. Прочность окатышей после сушки на сжатие составила 15,5-20,0 кг/окатыш и сброс с высоты 300 мм 21-24 раз, что вполне

удовлетворяет, по прочностным характеристикам требованиям к шихтовым материалам для плавки в низкошахтных рудно-термических печах (15-25 кг/окатыш по требованиям ТУ).

Сушку окатышей проводили во вращающемся сушильном барабане.

Характеристика сушильного барабана:

- длина – 22 м;
- диаметр - 3,2 м;
- угол наклона  $2^{\circ}52'$  ;
- число оборотов 9 об/мин;
- температура газа на выходе  $150^{\circ}\text{C}$ .

Процесс сушки непрерывный, загрузка в сушильный барабан производилась через бункер при помощи вибропитателя посредством ленточного конвейера. Движение материалов и продуктов сгорания осуществляется прямотоком.

При производительности барабана 6-8 тонн/час, остаточная влага в окатышах не превышала 2-х процентов, а прочность их составила 15,5-20,0 кг/ок, что вполне удовлетворяет требованиям к шихтовым материалам для плавки в рудно-термических печах (по требованиям ТУ).

За время проведения опытно-промышленных испытаний было получено 520 тонн товарной продукции со средней прочностью 15,5-20,0 кг/окатыш, в том числе, 300 тонн окатышей по первому варианту шихтовки и 220 тонн по второму варианту, которые были переданы в плавильный цех ТОО «Таразский металлургический завод» (ТМЗ), Казахстан, для оценки их поведения в рудно-термической печи при выплавке ферросиликомарганца.

## Выводы

1. Разработана и прошла опытно-промышленные испытания в условиях Таразского металлургического завода технология производства безобжиговых марганцевых окатышей из высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» фракции 0-5 мм без доизмельчения с использованием

восстановителя и в качестве связующего материала глины Саздинского месторождения.

2. Опытнo-промышленные испытания показали возможность получения высушенных при 100<sup>0</sup>С безобжиговых окатышей из мелочи руды фракций 0-5 мм, с использованием восстановителя и глины в качестве связующего материала, со средней прочностью 15,5-20,0 кг/окатыш, которые удовлетворяют, по прочностным характеристикам требованиям к шихтовым материалам для плавки в низкошахтных рудно-термических печах (15-25 кг/окатыш по требованиям ТУ).

#### 4 Выплавка ферросиликомарганца с применением марганцевых окатышей

Марганцевая руда месторождения «Западный Камыс» относится как уже отмечалось выше, к категории легкоплавких ( $t_{пл} - 1150-1200^{\circ}\text{C}$ ). Вызвано это тем, что нормативный фазовый состав ее располагается в фазовом пятивершиннике  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и тяготеет к тефроитовой вершине ( $\text{Mn}_2\text{S}$ ), который имеет низкую температуру плавления ( $1345^{\circ}\text{C}$ ) и высокую электропроводность. В таблице 4.1 представлены химический и фазовый составы марганцевой руды и смеси 90% руды и 10% глины. Последний рассчитан с использованием математической модели фазовой диаграммы системы  $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Таблица 4.1 – Химические и фазовые составы марганцевой руды и смеси руды с глиной\*

| Материал                                                          | Химический состав, % |       |      |                                |                  | Фазовый состав, %                                     |                       |                      |                      |                      |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------|-------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                                   | FeO                  | MnO   | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> | 2MnO·SiO <sub>2</sub> | FeO·SiO <sub>2</sub> | MnO·SiO <sub>2</sub> | CaO·SiO <sub>2</sub> |
| Марганцевая руда фракции 0-5 мм                                   | 9,08                 | 48,28 | 3,29 | 4,12                           | 35,23            | 11,22                                                 | 64,31                 | 16,66                | 5,66                 | 2,14                 |
| Смесь марганцевой руды фракции 0-5 мм и глины фракции -0-0,315 мм | 8,87                 | 44,00 | 3,16 | 5,56                           | 38,41            | 15,14                                                 | 43,23                 | 16,27                | 25,09                | 0,23                 |

\*Для проведения расчетов химические составы пересчитаны на 100%

Плавка руд, имеющих в составе более 50% низкотемпературных фаз, по традиционной технологии (на тридимит-кристаболитовых шлаках)

сопровождается образованием легкоплавких шлаков. При этом скорость образования шлаков опережает скорость восстановления ведущих элементов, а температура в реакционной зоне печи снижается, что отрицательно сказывается на технико-экономических показателях и на самом процессе плавки [64].

Легкоплавкость шихты, протекание в верхних зонах колошника экзотермических реакций восстановления высших оксидов марганца вкупе с ухудшением посадки электродов создает реальную опасность расплавления, раскрытия колошника и увеличение улета марганца.

В этой связи при разработке оптимальных параметров плавки руд месторождения Западный Камыс нами испытывались волластонит–анортитовые шлаки, использование которых на практике позволило существенно улучшить показатели выплавки марганцевых сплавов из казахстанских марганцевых руд, которые отличаются легкоплавкостью [66]. При этом отмечается, что при переходе составов шлаков в анортитовую область имеет место рост вязкости в области 1400-1550°C.

В последующем на основании данных по влиянию MgO на вязкость, температуру кристаллизации и электропроводность тридимит–волластонит–анортитовых оксидных систем для улучшения свойств анортитовых шлаков было предложено за счет увеличения содержания MgO в шлаке до 5-10% перейти в область волластонит-анортит–диопсидовых шлаков. Причем, для шлаков основностью 0,3-0,4 ед. рекомендуется иметь 5% MgO, а для расплавов основностью 0,5-0,7 - до 10% MgO [65].

При этом имеет место повышение температуры плавления шихт на 40-50°C, что обеспечивает высокую температуру процесса – 1670-1710°C против 1590-1680°C при плавках на волластонитовых шлаках.

Преимущество расплавов с повышенным содержанием глинозема для выплавки ферросиликомарганца аргументируется также следующим положением: процесс восстановления ведется в предельном случае до конечного шлака состава CaO–20,1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–36,7, SiO<sub>2</sub>–43,2, близкого к составу анортита, имеющего температуру плавления 1550°C, а при отсутствии (или малом содержании)

глинозема в шихте конечный шлак будет стремиться к составу однокальциевого силиката  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , наиболее прочного из силикатов кальция, т.е. к большему усвоению кремния (в анортите 43,2% против 53,6%  $\text{SiO}_2$  в  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) [65].

Для оптимизации шлакового режима в опытных плавках вещественный состав шихты меняли в пределах обеспечения основности шлака по  $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2$  от 0,4 до 0,8, содержания оксида алюминия от 10 до 20% и анортитовой фазы не менее 50%.

При расчете шихты приняты следующие коэффициенты перехода компонентов в продукты плавки, % [91] :

| Компоненты | В сплав | В шлак | В улет |
|------------|---------|--------|--------|
| Марганец   | 75      | 17     | 8      |
| Кремний    | 40      | 50     | 10     |

В качестве глиноземсодержащего компонента использовали высокосольные угли Борлинского месторождения Карагандинской области, которые задавали вместо кокса. Химический и технический составы борлинского угля представлены в таблицах 4.2, 4.3.

Таблица 4.2 - Химический состав угля Борлинского месторождения

| Материал         | Содержание, %  |                         |                         |              |              |                |                        |        |
|------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|------------------------|--------|
| Борлинский уголь | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | Прочее |
|                  | 59,60          | 33,70                   | 2,22                    | 0,70         | 0,50         | 0,00           | 0,02                   | 3,22   |

Таблица 4.3 - Технический состав угля Борлинского месторождения

| Материал         | Технический состав, % |       |                 |                    |                 |
|------------------|-----------------------|-------|-----------------|--------------------|-----------------|
| Борлинский уголь | $W^p$                 | $A^c$ | $V(\text{ППП})$ | $S^c_{\text{общ}}$ | $C_{\text{ТВ}}$ |
|                  | 1,06                  | 42,0  | 24,30           | 0,04               | 32,60           |

Существенное значение в процессе производства электротермических сплавов имеет также показатель удельного электросопротивления (УЭС) углеродистого восстановителя, являющегося косвенной характеристикой совершенства кристаллической структуры и реакционной способности углеродистых веществ [92, 93]. При электроплавке удельное электросопротивление шихты имеет большое значение, так как оно определяет общее электросопротивление ванны печи, а также распределение в ней выделяемой мощности. С вводом в шихту каменных углей с повышенным содержанием глинозема, имеющих высокое электросопротивление по сравнению с коксом, происходит расширение зоны активного схода шихты, снижение температуры фильтрующего слоя, повышение общего электросопротивления ванны, как следствие – глубокое устойчивое погружение электродов, общее повышение температуры процесса, предотвращение накопления избыточного восстановителя и связанного с этим нарушения хода печи. Все это в конечном счете способствует высокому извлечению ведущих элементов [94].

В этой связи поставлены специальные опыты по оценке физико-химических свойств борлинских углей, характеризующих их как восстановитель при производстве марганцевых сплавов.

#### **4.1 Исследование физико-химических характеристик борлинских каменных углей**

Угли месторождения Борлы Карагандинского бассейна, относящиеся к высокосольным, труднообогатимым, считающиеся пригодными только как энергетическое топливо с теплотой сгорания 31,99-34,25 Дж/кг, исследовались с точки зрения металлургической оценки качественных характеристик в сопоставлении с традиционными углеродистыми восстановителями.

Для углеродистых восстановителей, используемых в ферросплавном производстве, основными качественными характеристиками являются: технический анализ, гранулометрический состав, прочностные характеристики,

водопоглощение, пористость, удельное электросопротивление и реакционная способность [95]. Особенность технологии процессов рудной электротермии, где восстановитель влияет на газопроницаемость шихты и изменение электросопротивления ванны печи, требует применения углеродистых материалов определенного класса крупности [92, 95]. Следовательно, технико-экономические показатели производства зависят не только от специфических особенностей процесса и свойств самого восстановителя, но и от подбора оптимальной фракции последнего. Специфика выплавки ферросплавов предусматривает использование углеродосодержащего сырья класса 10-100 мм, т.к. присутствие пылевидной и мелкой фракции (0-10 мм) снижает газопроницаемость шихты, что приводит к спеканию колошника. Прочность материала определяет его возможность сопротивляться разрушению от многократных внешних воздействий. Куски угля ломаются и истираются на протяжении всего пути, в ходе доставки его из мест добычи до рудно-термической печи. Механическая стойкость при различной нагрузке характеризуется способностью углеродистого сырья противостоять дроблению и истиранию. Прочностные характеристики твердого топлива, как и исходный гранулометрический состав, влияют на количество мелочи, образующейся в процессе подготовки материалов и транспортировки их до печи. [94].

#### **4.1.1 Исследование физико-механические характеристики борлинских каменных углей**

Гранулометрический состав (ГОСТ 2093-82), показатели механической (ГОСТ 5953-93, ГОСТ 8929-75) и структурной (ГОСТ 9521-74) прочности борлинского угля определялись стандартными методами совместно с ЧП «Уголь» (таблица 4.4). Сравнение результатов испытаний прочности, проведенных по вышеуказанным ГОСТам, с физико-механическими свойствами различных углеродистых восстановителей (таблица 4.5) показало, что значения механической прочности (М) борлинского угля несколько ниже показателей китайского и магнитогорского коксов для класса крупности 40 мм.

Таблица 4.4 – Гранулометрический состав и показатели прочности исходной пробы угля

| Класс крупности,<br>мм | Исходная проба,<br>% | После<br>сбрасывания, % | После испытания<br>в барабане, % |
|------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| + 60                   | 70,47                | 14,21                   | -                                |
| 40-60                  | 10,67                | 47,63                   | 18,49                            |
| 25-40                  | 15,88                | 20,45                   | 42,12                            |
| 10-25                  | 2,98                 | 10,72                   | 19,09                            |
| 0-10                   | -                    | 6,99                    | 20,30                            |
| ИТОГО                  | 100,00               | 100,00                  | 100,00                           |

Таблица 4.5 – Показатели прочности различных видов восстановителей

| Наименование восстановителя | Показатели прочности, % |       |                |
|-----------------------------|-------------------------|-------|----------------|
|                             | М 10                    | М 40  | П <sub>с</sub> |
| Кокс китайский              | 5,5                     | 89,5  | 76,4           |
| Кокс магнитогорский         | 6,2                     | 87,1  | 87,5           |
| Полукокс ленинск-кузнецкий  | 10,4                    | 78,6  | 61,8           |
| Полукокс ангарский          | 11,6                    | 76,7  | 71,5           |
| Уголь борлинский            | 20,30                   | 61,84 | 81,35          |

Из таблицы 4.5 видно, что механическая прочность (М) восстановителей убывает в последовательности: магнитогорский и китайский коксы – ленинск-кузнецкий и ангарский полукоксы – борлинский уголь. Причем, чем выше класс крупности, тем меньше различие между значениями механической прочности. Следовательно, есть основание полагать, что условия поступления углей на завод в конечном счете определяют размер фракции, подаваемой в печной бункер. При этом желательно чтобы фракционный состав угля, поступающего на завод, был бы соразмерным с коксиком - орешком. Механическая прочность борлинского

угля составляет 61,84%, что соответствует требованиям, предъявляемым к углесодержащему сырью, используемому для производства ферросплавов по ГОСТ 8929-75, которая должна составлять 50-60 %. Основной прочностной характеристикой углеродистых восстановителей, применяемых в ферросплавной промышленности, является их структурная прочность ( $P_c$ ), значения которой должны находиться в пределах 45-55% (ГОСТ 9521-74). Наиболее высоким показателем по сравнению с китайским коксом (76,4 %), ангарским (71,5 %) и ленинск-кузнецким (61,8 %) полукоксами обладает магнитогорский кокс. Структурная прочность исследуемого нами угля достаточно высока (81,35 %) и близка по значению к магнитогорскому коксу (87,5 %).

В целом показатели физико-механических свойств борлинского угля находятся в пределах, допустимых ГОСТами и вполне соответствуют требованиям, предъявляемым к восстановителям, используемым при производстве марганцевых ферросплавов.

#### **4.1.2 Удельное электросопротивление борлинских каменных углей**

Как уже отмечалось выше, существенное значение в процессе производства углетермических сплавов имеет показатель удельного электросопротивления (УЭС) углеродистого восстановителя. Нами определены значения УЭС борлинских углей и заринского кокса, характеристики которых представлены в таблицах 4.2 и 4.3.

Для определения удельного электросопротивления углей применялась лабораторная установка [96] (рисунок 4.1).

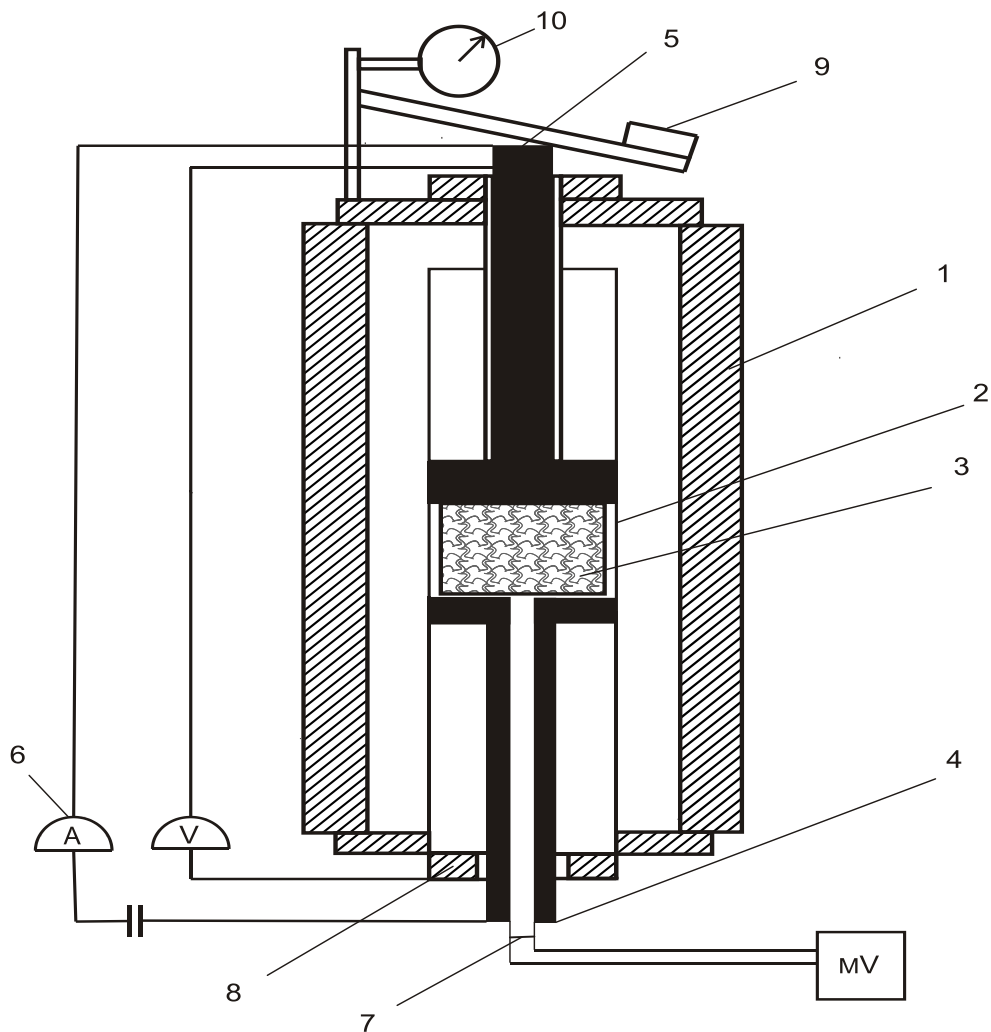


Рисунок 4.1 – Установка для определения УЭС материалов

Экспериментальная установка состоит из нагревательной печи (1), вмещающей в себя цилиндр (2) из электроизоляционного материала, рабочее пространство которого было заполнено исследуемым углем (3) высотой слоя 40 мм и крупностью 3-6 мм. Рабочий объем цилиндра ограничивался снизу неподвижными молибденовыми токоподводящими электродами (4), напряжение к которым подавалось от трансформатора с фиксированием тока амперметром (6). На верхний подвижный электрод, выполненный из молибдена (5), и исследуемый материал оказывалось через груз (9) давление, равное  $0,4 \text{ кг/см}^2$ , и методом амперметра-вольтметра измеряли его сопротивление. Сопротивление переходных контактных соединений исключается путем использования потенциометрического способа измерения падения напряжения на исследуемом

участке, ограниченном потенциометрическими кольцами, с подключенным к ним вольтметром. С целью предотвращения появления микродуг между частицами, подаваемое напряжение должно составлять не более 1,5-2,0 В.

Удельное электрическое сопротивление рассчитывается по формуле 4.1 [96]:

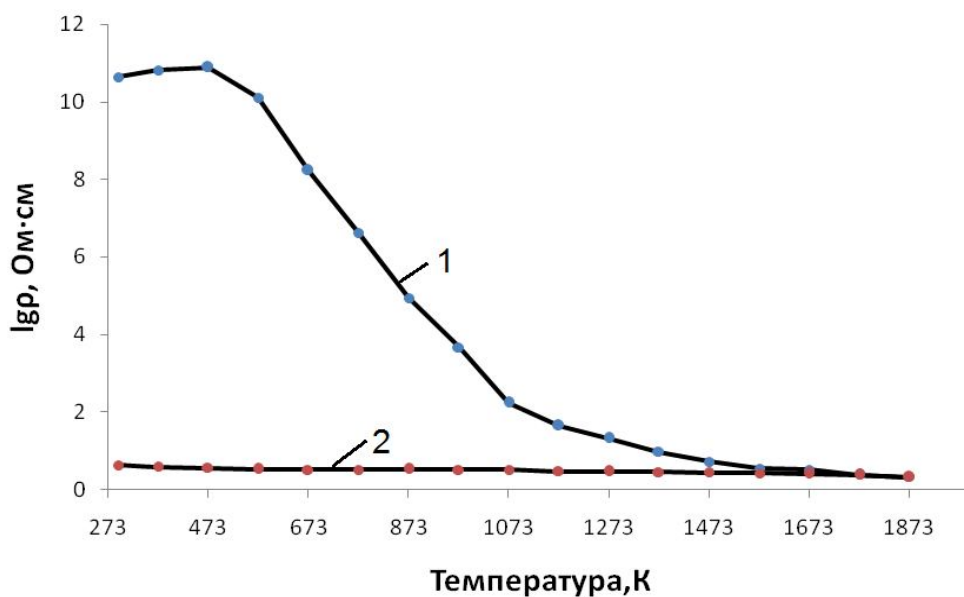
$$\rho = \frac{\Delta U \cdot S}{I \cdot H}, \quad (4.1)$$

где  $\Delta U$  – падение напряжения на исследуемом участке;

$S$  – площадь поперечного сечения цилиндра;

$H$  – расстояние между верхним и нижним электродами.

Температура исследуемого материала замерялась непрерывно термопарой (7) типа ВР, помещенной в отверстие цилиндра через нижний электрод. Функция водоохлаждения корпуса печи осуществлялась посредством холодильника (8). Скорость повышения температуры составляет 17-20 град/мин, что соответствует скорости нагрева шихты в электропечах. Изменение высоты слоя восстановителя фиксировалось индикатором (10). Сравнительные значения УЭС Заринского кокса и борлинского угля приведены на рисунке 4.2. и в таблице 4.6.



1 — Борлинский уголь 2 — Заринский кокс ОАО "Алтай-кокс"

Рисунок 4.2 – Зависимость удельного электросопротивления восстановителей от температуры

Таблица 4.6 – Значения удельного электрического сопротивления Борлинского угля и Заринского кокса

| Температура,<br>К | Удельное<br>электросопротивление<br>Борлинского угля, ом·см | Удельное<br>электросопротивление<br>Заринского кокса,<br>ом·см |
|-------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 293               | $4,37 \cdot 10^{10}$                                        | 4,25                                                           |
| 373               | $6,46 \cdot 10^{10}$                                        | 3,88                                                           |
| 473               | $7,94 \cdot 10^{10}$                                        | 3,59                                                           |
| 573               | $1,29 \cdot 10^{10}$                                        | 3,35                                                           |
| 673               | $1,71 \cdot 10^8$                                           | 3,25                                                           |
| 773               | $4,07 \cdot 10^6$                                           | 3,21                                                           |
| 873               | $8,71 \cdot 10^4$                                           | 3,35                                                           |
| 973               | $4,68 \cdot 10^3$                                           | 3,24                                                           |
| 1073              | $1,70 \cdot 10^2$                                           | 3,27                                                           |
| 1173              | 43,65                                                       | 2,94                                                           |
| 1273              | 20,89                                                       | 2,90                                                           |
| 1373              | 9,33                                                        | 2,85                                                           |
| 1473              | 5,25                                                        | 2,75                                                           |
| 1573              | 3,47                                                        | 2,63                                                           |
| 1673              | 3,23                                                        | 2,51                                                           |
| 1773              | 2,34                                                        | 2,34                                                           |
| 1873              | 2,11                                                        | 2,04                                                           |

Анализ их показывает, что высокосольный борлинский уголь по сравнению с коксом обладает высоким удельным электросопротивлением. С повышением температуры во всех случаях электросопротивление уменьшается. Причем, при низких температурах показатели электросопротивления угля и кокса различаются существенно. С повышением температуры значения электропроводности их выравниваются. При этом значения электросопротивления углей остаются несколько выше.

Сравнительные значения УЭС различных видов углеродистого сырья по данным автора [98] приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Значения удельного электрического сопротивления восстановителей, ом·см

| Температура, К | Наименование восстановителя |                            |                     |                |                      |
|----------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------|----------------|----------------------|
|                | Ангарский полукокс          | Ленинск-кузнецкий полукокс | Магнитогорский кокс | Китайский кокс | Борлинский уголь     |
| 20             | 37,83                       | $9,30 \cdot 10^4$          | 4,06                | 5,53           | $4,37 \cdot 10^{10}$ |
| 100            | 42,18                       | $1,95 \cdot 10^4$          | 3,73                | 5,02           | $6,46 \cdot 10^{10}$ |
| 200            | 37,15                       | $5,87 \cdot 10^3$          | 3,50                | 4,89           | $7,94 \cdot 10^{10}$ |
| 300            | 34,67                       | $2,43 \cdot 10^3$          | 3,30                | 4,82           | $1,29 \cdot 10^{10}$ |
| 400            | 30,20                       | $1,31 \cdot 10^3$          | 3,25                | 4,70           | $1,71 \cdot 10^8$    |
| 500            | 25,12                       | $5,45 \cdot 10^2$          | 3,23                | 4,69           | $4,07 \cdot 10^6$    |
| 600            | 18,20                       | $1,03 \cdot 10^2$          | 3,23                | 4,51           | $8,71 \cdot 10^4$    |
| 700            | 14,79                       | $1,23 \cdot 10$            | 3,20                | 4,41           | $4,68 \cdot 10^3$    |
| 800            | 10,00                       | 4,72                       | 3,12                | 4,37           | $1,70 \cdot 10^2$    |
| 900            | 8,51                        | 3,77                       | 2,86                | 3,91           | 43,65                |
| 1000           | 6,61                        | 3,12                       | 2,57                | 3,89           | 20,89                |
| 1100           | 5,62                        | 2,71                       | 2,48                | 3,86           | 9,33                 |
| 1200           | 4,17                        | 2,42                       | 2,30                | 3,82           | 5,25                 |
| 1300           | 2,82                        | 2,13                       | 2,20                | 3,74           | 3,47                 |
| 1400           | 2,09                        | 1,95                       | 2,00                | 3,65           | 3,23                 |
| 1500           | 1,91                        | 1,78                       | 1,85                | 3,60           | 2,34                 |

На рисунке 4.3 показана зависимость удельного электросопротивления различных углеродистых восстановителей от температуры [98].

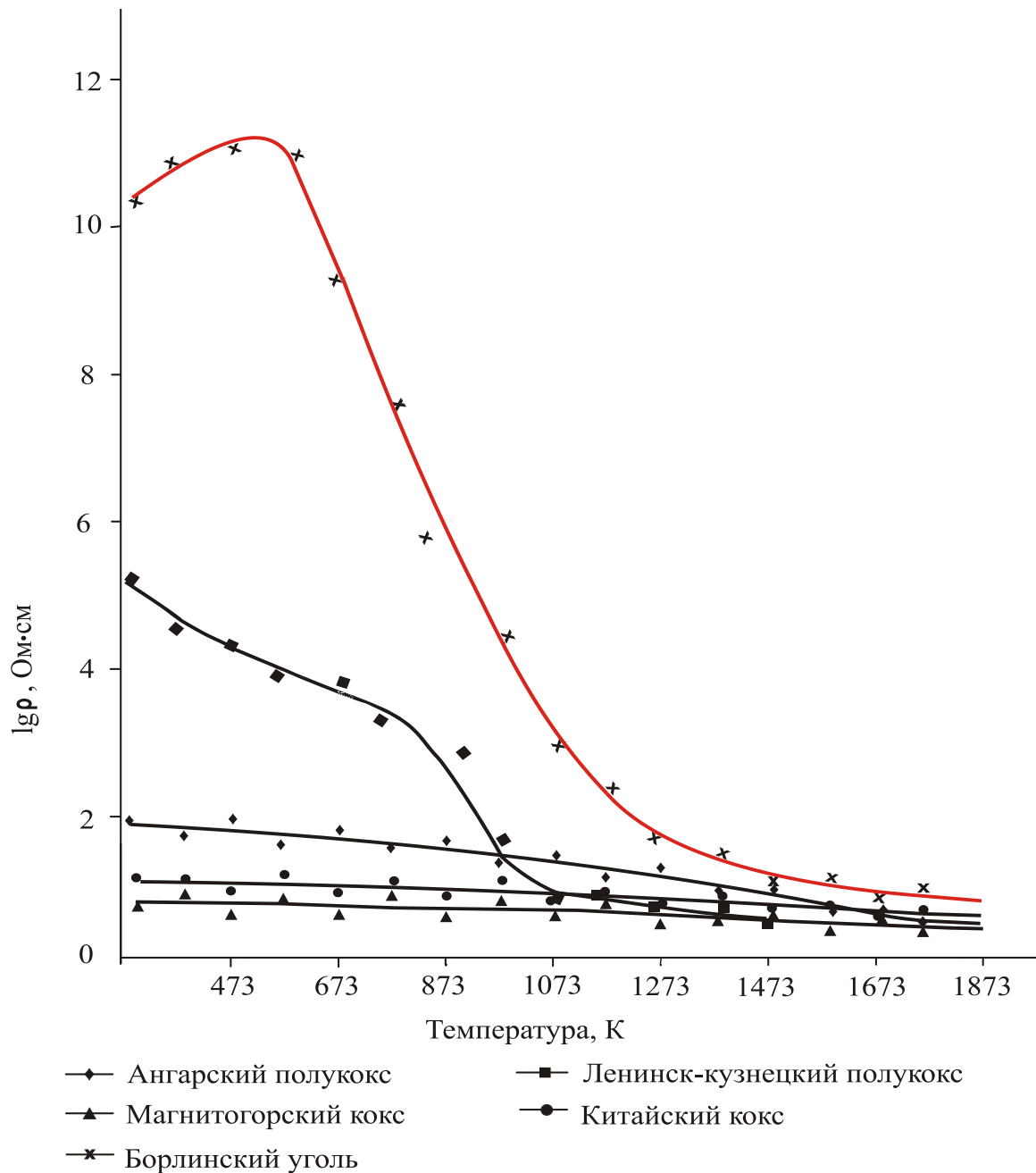


Рисунок 4.3 – Показания удельного электросопротивления восстановителей в зависимости от температуры

Как видно, из приведенных данных, эти показатели резко различаются при сравнительно низких температурах (до 1273-1473 К) и близки при более высоких ( $\geq 1473$  К). Более высоким удельным электросопротивлением обладают

исследуемые нами высокозольные угли и полукокс. Сравнительно низким электросопротивлением обладает обычный металлургический коксик. При высоких температурах ( $\geq 1473$  К) электросопротивление всех углеродистых восстановителей резко падает, но тем не менее исследуемый нами уголь сохраняет высокое значение удельного электросопротивления по сравнению с другими восстановителями. Высокое УЭС обеспечивает технологичность процесса, повышает рост активного сопротивления ванны печи, увеличивая мощность печного агрегата печи и снижая энергетические затраты на нагрев шихты.

Важное значение, наряду с удельным электросопротивлением, имеет такое свойство восстановителя, как его реакционная способность [93]. Реакционную способность определяют по стандартной методике (ГОСТ 10089-89). Сущность этого метода заключается в определении константы скорости реакции взаимодействия углерода кокса с углекислым газом при температуре 1223-1323 К в течение 15 минут по формуле:

$$K = \frac{V \cdot T}{q \cdot T_1} \cdot R \quad (4.2)$$

где  $V$  – скорость подачи  $\text{CO}_2$  при температуре помещения  $T_1$  и атмосферном

давлении,  $\text{см}^3/\text{сек.}$ ;

$T$  – заданная температура, К;

$R$  – степень преобразования газа-реагента;

$q$  – содержание углерода в горючей массе восстановителя.

Косвенной характеристикой реакционной способности углеродистых материалов является их начальная температура воспламенения - чем ниже эта температура, тем активнее восстановитель. По данным исследований наибольшей реакционной способностью обладают графитизируемые материалы с большой удельной поверхностью (древесный уголь, тощий уголь, полукокс) [93].

Показатели реакционной способности сравниваемых видов восстановителей указывают на повышенную химическую активность борлинского угля (таблица 4.8). Значение вышеупомянутой характеристики изучаемого сырья довольно высоко (8,61 мл/г·с) и сравнимо с величинами ленинск-кузнецкого (8,02 мл/г·с) и ангарского (9,80 мл/г·с) полукоксов. Китайский и магнитогорский коксы обладают гораздо меньшей реакционной способностью – 1,70 и 0,65 мл/г·с, соответственно.

Сравнительные данные параметров физико-химических свойств различных восстановителей представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Показатели физико-химических свойств восстановителей

| Наименование<br>восстановителя | Действи-<br>тельная<br>плотност<br>Ь,<br>г/см <sup>3</sup> | Кажу-<br>щаяся<br>плотност<br>Ь,<br>г/см <sup>3</sup> | Пори-<br>стость,<br>% | Удельное<br>электропро-<br>тивление,<br>ом·см при<br>20 <sup>0</sup> С | Реакционная<br>способность,<br>мл/г·с при<br>20 <sup>0</sup> С |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Кокс китайский                 | 1,94                                                       | 0,95                                                  | 51,0                  | 5,53                                                                   | 1,70                                                           |
| Кокс<br>магнитогорский         | 1,88                                                       | 1,05                                                  | 44,2                  | 4,06                                                                   | 0,65                                                           |
| Полукок<br>Ленинск-Кузнецкий   | 1,60                                                       | 0,99                                                  | 38,0                  | $9,30 \cdot 10^4$                                                      | 8,02                                                           |
| Полукок<br>ангарский           | 1,82                                                       | 0,82                                                  | 55,0                  | 24,18                                                                  | 9,8                                                            |
| Уголь борлинский               | 1,68                                                       | 1,51                                                  | 10,12                 | $4,37 \cdot 10^{10}$                                                   | 8,61                                                           |

#### 4.1.3 Исследование термической прочности углей

Одним из важных факторов при подборе качественного углеродистого восстановителя является его структура, изучаемая на основе анализа физико-химических процессов при его термической обработке.

С целью анализа динамики выделения летучих веществ при нагревании углей в результате процесса термического разложения, был выполнен дифференциально-термический анализ на дериватографе Q – 1500. Для

исследования был взят образец угля Борлинского месторождения навеской 540 мг., дериватограмма которого представлена на рисунке 4.4.

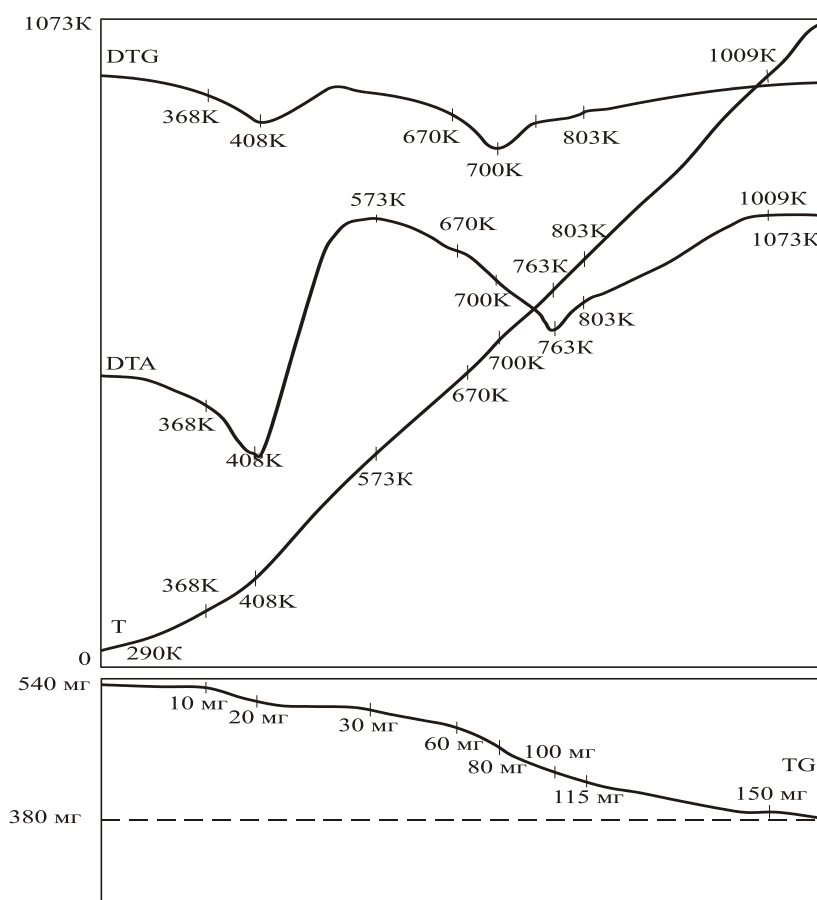


Рисунок 4.4 – Дериватограмма борлинского угля

Скорость нагрева порошка изучаемого образца составляла 283 К/мин. Технический анализ исходного угля, %:  $A^c$  – 36,8;  $V^l$  – 19,7 ( $V^d$  – 31,52);  $W^p$  – 3,4. Начальная температура нагрева 290 К. На дифференциально-термической кривой (ДТА) борлинского угля видны два эндотермических эффекта в интервалах 368 – 408 К, 573 – 763 К и один экзотермический эффект в интервале 803 – 1009 К.

Первый эндотермический эффект указывает на потерю гигроскопической влаги, структура при этом остается неизменной. В интервале температур 573 – 763 К происходит основной процесс термического разложения угля. Данный процесс состоит из двух стадий [99]:

1. В интервале температур 573–670 К образуется жидкая фаза, топливо размягчается, наблюдается потеря массы. Соответственно изменяется структура вещества.

2. В интервале температур 670–763 К наблюдается резкое уменьшение массы, выделение смолы и отверждение размягченной массы. Эта стадия характеризуется тем, что в твердой фазе идут процессы поликонденсации. В интервале температур 803–1009 К продолжается дальнейшая деструкция исследуемого угля и последующая его поликонденсация, приводящая к образованию твердого углеродистого вещества.

С повышением температуры до 803 К выделение летучих веществ увеличивается с последующим уменьшением. Дифференциальная кривая потери массы угля (TG) наглядно показывает динамику выделения летучих веществ.

Температурная зависимость количества выделяющихся летучих веществ графически изображена на рисунке 4.5, показывающем, что уголь месторождения Борлы при нагреве теряет летучие вещества в следующем количестве, % (абс.): до температуры 573 К -5,6; до 803 К -21,3; до 1073 К -29,6.

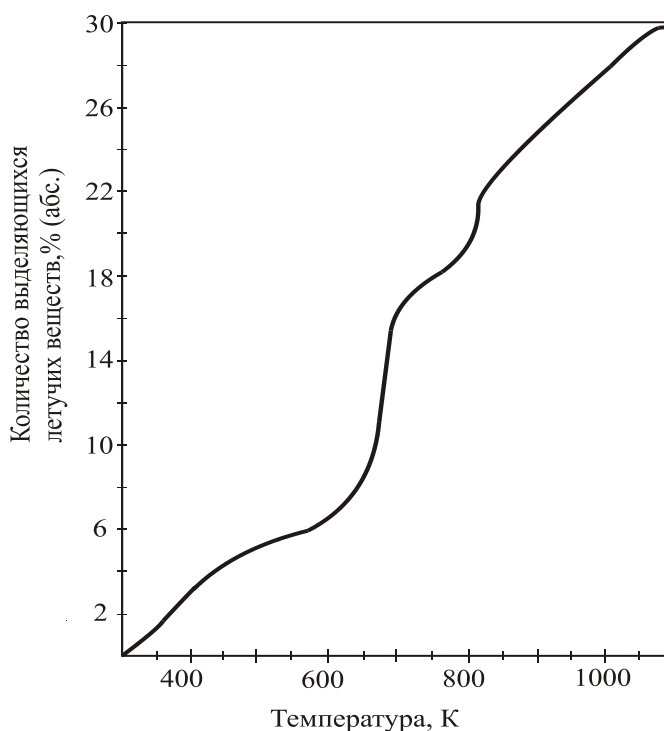


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость количества выделяемых летучих веществ из борлинских углей

С целью визуального наблюдения за процессом термообработки и сопоставления результатов термогравиметрического анализа с практическими данными были проведены лабораторные исследования по термообработке борлинского угля при различных температурах. Эксперименты проводили в лабораторной печи Таммана в интервале температур от 373 до 1073 К с шагом 373 К. Выделение газа можно наблюдать с момента появления белого дыма при температуре 413–423 К. Выделение бурого дыма при 573 К указывает на деструкцию нагреваемого сырья и разложение смолистых веществ. Данные технического анализа и элементного состава исходного и термообработанного при различных температурах угля представлены в таблице 4.9.

Таким образом, по своим механическим и физико-химическим свойствам исследуемое углеродсодержащее сырье пригодно в качестве восстановителя, так как обладает оптимальными: прочностными характеристиками, пористостью, удельным электросопротивлением и реакционной способностью.

Таблица 4.9 - Технический анализ и элементный состав исходного и термообработанного угля борлинского месторождения

| Наименование материалов | Температура, К | Технический анализ, % |                |                |                               |                |                |
|-------------------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|----------------|
|                         |                | W <sup>p</sup>        | A <sup>c</sup> | V <sup>d</sup> | S <sup>c</sup> <sub>общ</sub> | C <sup>d</sup> | H <sup>d</sup> |
| Исходный уголь          | -              | 3,48                  | 36,8           | 31,52          | 0,56                          | 81,61          | 5,60           |
| Термообработанный       | 573            | 2,04                  | 39,4           | 28,32          | 0,52                          | 82,50          | 5,45           |
| -                       | 673            | 1,82                  | 41,5           | 23,04          | 0,50                          | 84,45          | 4,53           |
| -                       | 773            | 1,60                  | 46,9           | 15,68          | 0,49                          | 87,94          | 3,45           |
| -                       | 873            | 1,51                  | 52,2           | 6,88           | 0,48                          | 89,96          | 2,97           |
| -                       | 973            | 1,10                  | 53,7           | 5,92           | 0,47                          | 91,90          | 2,03           |
| -                       | 1073           | 0,90                  | 54,8           | 3,84           | 0,47                          | 92,47          | 1,18           |

Основной процесс термического разложения угля происходит в интервале температур 573-763 К, следовательно, летучие составляющие выделяются в верхних горизонтах печи и создают совместно с отходящими газами восстановительную атмосферу. Восстановители поступают в реакционную зону рабочего пространства печи более «раскрытыми», обладающими высоким электросопротивлением и повышенной реакционной способностью, что положительно отражается на электрическом режиме процесса выплавки ферросиликомарганца.

#### **4.2 Исследования по разработке технологических параметров выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей и борлинских каменных углей**

Опытные плавки по отработке технологических параметров плавки ферросиликомарганца с использованием марганцевой руды и опытных марганцевых окатышей проведены на опытной рудно-термической печи (с токопроводящей подиной) мощностью 200 кВА. Стенки печи футерованы шамотным кирпичом. Ванна печи выполнена в виде эллипса с осями 50-60 см, вытянутого в сторону летки. Расстояние от электрода до леточного блока 17-18 см, до задней стенки печи 27-28 см. Глубина ванны составляет 30-35 см. Подина печи выполнена из набивной подовой массы, подвергающейся коксованию в течение 8 часов под током с периодическим отключением печи. Поверхность пода наклонена под углом 5-7° в направлении леточного отверстия, что обеспечивает более легкий выход сплава из зоны восстановления. Трансформатор печи имеет четыре ступени вторичного напряжения: 18,2 В; 24,4 В; 36,6 В и 48,8 В. В период экспериментов работали на напряжении 24,4 В. Печь имеет графитовый электрод диаметром 150 мм. Для вскрытия и прожига летки была подготовлена система прожига с графитовым электродом диаметром 30 мм, а для закрытия леточного отверстия использовалась огнеупорная глина.

В эксперименте испытывали два вида окатышей:

- марганцевые окатыши с добавкой, в качестве связующего, глины (10 %);
- марганцевые окатыши, содержащие в составе шихты 10% глины и дополнительно до 5% коксика.

В состав всех опытных шихт для формирования волластонит-анортит-диопсидовых шлаков, вводили доломит, количество которого задавали из расчета получения в шлаке 5–10 % MgO. Химический состав шихты опытных плавов представлен в таблице 4.10. Проведены четыре варианта опытных плавов (таблица 4.11).

Таблица 4.10 – Химический состав шихтовых материалов с рудой «Западный Камыс»

| Наименование материала    | Содержание, %     |                   |       |       |                  |                                |      |      |
|---------------------------|-------------------|-------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|------|------|
|                           | Mn <sub>общ</sub> | Fe <sub>общ</sub> | MgO   | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P    | S    |
| Марганцевая руда          | 30,0              | 5,6               | 0,60  | 2,64  | 28,24            | 3,36                           | 0,03 | 0,03 |
| Окатыши (руда+глина)      | 27,27             | 5,7               | 0,72  | 2,54  | 30,73            | 4,46                           | 0,04 | 0,04 |
| Окатыши (руда+глина+кокс) | 25,7              | 5,8               | 0,70  | 2,43  | 31,0             | 4,6                            | 0,04 | 0,04 |
| Доломит                   | -                 | 0,51              | 21,22 | 30,78 | 1,01             | 0,47                           | н.о. | 0,11 |
| Известь                   | -                 | 0,53              | 0,4   | 0,4   | 93,29            | 1,42                           | -    | -    |

Плавка № 1 (базовая) проведена с использованием марганцевой руды. В шихте опытных плавов № 2 и № 3 использованы две разновидности марганцевых окатышей. В плавке № 4 часть коксика (до 30 % по углероду) заменена высокозольным углем.

Результаты испытаний приведены в таблицах 4.11, 4.12, где представлены основные показатели опытных плавов и химические составы продуктов плавки.

Таблица 4.11 - Показатели крупно-лабораторных плавов

| Показатели                                  | Варианты                                         |                                                  |                                                  |                                                  |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
|                                             | I                                                | II                                               | III                                              | IV                                               |
| 1. Продолжительность процесса, ч            | 6                                                | 6                                                | 6                                                | 6                                                |
| 2. Расход материалов, кг:                   | 100                                              | -                                                | -                                                | -                                                |
| Марганцевая руда                            |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| Марганцевые окатыши (руда+глина)            |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| Марганцевые окатыши (руда+кокс+глина)       |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| Доломит                                     | 17                                               | 13                                               | 14                                               | 16                                               |
| Кокс заринский                              | 21                                               | 21                                               | 11                                               | 5                                                |
| Уголь борлинский                            | -                                                | -                                                | -                                                | 17                                               |
| 3. Получено сплава, кг                      | 33,52                                            | 32,93                                            | 33,93                                            | 35,42                                            |
| 4. Средний химический состав сплава, %      | 64,42<br>17,23<br>16,14<br>1,53<br>0,01<br>0,10  | 63,76<br>17,21<br>16,78<br>1,51<br>0,01<br>0,14  | 64,29<br>17,16<br>16,30<br>1,58<br>0,01<br>0,13  | 65,89<br>18,29<br>15,66<br>1,35<br>0,01<br>0,12  |
| Mn                                          |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| Si                                          |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| Fe                                          |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| C                                           |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| S                                           |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| P                                           |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| 5. Средний химический состав шлака, %       | 15,07<br>0,56<br>44,69<br>9,77<br>11,24<br>18,50 | 12,53<br>0,54<br>45,58<br>9,71<br>13,93<br>17,52 | 9,75<br>0,55<br>47,13<br>10,08<br>14,20<br>18,10 | 6,23<br>0,52<br>46,80<br>10,13<br>18,23<br>17,83 |
| MnO                                         |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| FeO                                         |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| SiO <sub>2</sub>                            |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| MgO                                         |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| CaO                                         |                                                  |                                                  |                                                  |                                                  |
| 6. Получено шлака, кг                       | 37,01                                            | 36,51                                            | 36,10                                            | 39,58                                            |
| 7. Основность (CaO+ MgO /SiO <sub>2</sub> ) | 0,63                                             | 0,6                                              | 0,6                                              | 0,6                                              |
| 8. Кратность шлака                          | 1,10                                             | 1,11                                             | 1,06                                             | 1,12                                             |
| 10. Извлечение марганца в среднем, %        | 75                                               | 77                                               | 80                                               | 83                                               |

Таблица 4.12 – Химический состав продуктов плавки

| №<br>пл                                                                    | Химический анализ<br>металла, % |       |       |      |      |      | Химический анализ шлака, % |                  |       |       |                                |      |                               |      | Крат<br>ность | Осно<br>вность |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------|-------|------|------|------|----------------------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|---------------|----------------|
|                                                                            | Mn                              | Si    | Fe    | P    | S    | C    | MnO                        | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S    |               |                |
| 1 - Традиционная шихта (руда)                                              |                                 |       |       |      |      |      |                            |                  |       |       |                                |      |                               |      |               |                |
| 1                                                                          | 63,84                           | 18,30 | 16,10 | 0,11 | 1,01 | 0,80 | 16,21                      | 46,49            | 17,86 | 8,66  | 11,22                          | 0,54 | 0,10                          | 0,02 | 1,10          | 0,57           |
| 2                                                                          | 64,39                           | 17,33 | 16,14 | 0,09 | 1,01 | 1,05 | 15,00                      | 44,49            | 18,50 | 10,02 | 11,24                          | 0,58 | 0,10                          | 0,02 | 1,10          | 0,64           |
| 3                                                                          | 65,52                           | 15,90 | 16,12 | 0,10 | 1,01 | 1,45 | 13,34                      | 43,60            | 19,24 | 11,01 | 11,26                          | 0,56 | 0,10                          | 0,02 | 1,23          | 0,69           |
| 4                                                                          | 63,98                           | 18,11 | 16,11 | 0,10 | 1,01 | 1,00 | 16,08                      | 45,03            | 18,28 | 9,77  | 11,20                          | 0,53 | 0,10                          | 0,02 | 0,97          | 0,62           |
| 5                                                                          | 64,90                           | 16,51 | 16,13 | 0,10 | 1,01 | 1,22 | 14,69                      | 43,81            | 18,72 | 10,14 | 11,28                          | 0,57 | 0,10                          | 0,02 | 1,10          | 0,66           |
| 2 – Шихта с применением марганцевых окатышей (руда + глина)                |                                 |       |       |      |      |      |                            |                  |       |       |                                |      |                               |      |               |                |
| 1                                                                          | 63,42                           | 17,60 | 16,63 | 0,14 | 0,01 | 1,11 | 12,68                      | 45,40            | 17,52 | 9,65  | 13,93                          | 0,54 | 0,02                          | 0,11 | 1,13          | 0,60           |
| 2                                                                          | 64,91                           | 15,29 | 16,64 | 0,14 | 0,01 | 1,32 | 11,31                      | 44,24            | 18,30 | 10,77 | 14,24                          | 0,54 | 0,02                          | 0,11 | 1,12          | 0,65           |
| 3                                                                          | 62,78                           | 18,90 | 16,80 | 0,14 | 0,01 | 0,90 | 13,80                      | 47,22            | 17,13 | 8,98  | 13,62                          | 0,56 | 0,02                          | 0,11 | 0,99          | 0,55           |
| 4                                                                          | 64,60                           | 16,50 | 16,73 | 0,14 | 0,01 | 1,22 | 11,69                      | 45,11            | 17,78 | 9,71  | 14,01                          | 0,55 | 0,02                          | 0,11 | 1,20          | 0,61           |
| 5                                                                          | 63,13                           | 17,80 | 16,71 | 0,14 | 0,01 | 0,96 | 12,93                      | 46,03            | 17,21 | 9,64  | 14,05                          | 0,55 | 0,02                          | 0,11 | 1,11          | 0,58           |
| 3 – Шихта с применением марганцевых окатышей (руда + глина + кокс)         |                                 |       |       |      |      |      |                            |                  |       |       |                                |      |                               |      |               |                |
| 1                                                                          | 63,96                           | 18,23 | 16,33 | 0,13 | 0,01 | 1,03 | 10,69                      | 47,81            | 18,04 | 10,01 | 14,02                          | 0,55 | 0,02                          | 0,12 | 1,02          | 0,59           |
| 2                                                                          | 65,12                           | 16,11 | 16,30 | 0,14 | 0,01 | 1,22 | 8,96                       | 45,30            | 18,82 | 11,03 | 14,41                          | 0,57 | 0,02                          | 0,12 | 1,04          | 0,65           |
| 3                                                                          | 64,47                           | 17,52 | 16,31 | 0,13 | 0,01 | 1,12 | 9,55                       | 47,22            | 18,12 | 10,61 | 14,20                          | 0,55 | 0,02                          | 0,12 | 1,01          | 0,61           |
| 4                                                                          | 64,71                           | 17,03 | 16,31 | 0,13 | 0,01 | 1,19 | 9,32                       | 47,08            | 18,26 | 10,08 | 14,32                          | 0,55 | 0,02                          | 0,12 | 1,11          | 0,60           |
| 5                                                                          | 63,19                           | 18,42 | 16,34 | 0,12 | 0,01 | 0,92 | 10,21                      | 48,23            | 17,23 | 9,12  | 14,13                          | 0,53 | 0,02                          | 0,12 | 1,11          | 0,55           |
| 4 – Шихта с применением марганцевых окатышей (руда + глина + кокс + уголь) |                                 |       |       |      |      |      |                            |                  |       |       |                                |      |                               |      |               |                |
| 1                                                                          | 65,84                           | 18,71 | 15,57 | 0,12 | 0,01 | 1,05 | 6,28                       | 46,61            | 17,83 | 10,18 | 18,17                          | 0,50 | 0,02                          | 0,1  | 1,13          | 0,60           |
| 2                                                                          | 64,96                           | 19,87 | 15,51 | 0,11 | 0,01 | 0,72 | 7,01                       | 48,52            | 17,72 | 9,22  | 18,02                          | 0,49 | 0,02                          | 0,1  | 1,12          | 0,56           |
| 3                                                                          | 65,93                           | 17,82 | 15,69 | 0,12 | 0,01 | 1,08 | 6,02                       | 46,33            | 17,91 | 10,32 | 18,34                          | 0,52 | 0,02                          | 0,1  | 1,10          | 0,61           |
| 4                                                                          | 65,79                           | 18,12 | 15,67 | 0,12 | 0,01 | 1,06 | 6,76                       | 46,71            | 17,81 | 10,13 | 18,21                          | 0,52 | 0,02                          | 0,1  | 1,11          | 0,60           |
| 5                                                                          | 66,93                           | 16,94 | 15,70 | 0,13 | 0,01 | 1,30 | 5,08                       | 45,83            | 18,02 | 11,08 | 18,63                          | 0,55 | 0,02                          | 0,1  | 1,13          | 0,63           |

Выплавку ферросиликомарганца вели непрерывным способом с загрузкой шихты по мере просадки колошника с периодическим выпуском металла и шлака через каждые 2 часа в чугунные изложницы.

Переход на магнезиальные шлаки при суммарной основности  $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 = 0,6$  обеспечил стабильный технологический режим во всех вариантах опытных плавов (таблица 4.11). Процесс плавки протекал ровно, колошник работал с равномерным выделением газа по всей его поверхности, шлакования и образования свищей не наблюдалось. Шихта опускалась равномерно самосходом, посадка электродов была глубокой, летка открывалась легко, расплав выходил активно. На базовой шихте температура колошника составила 600-700°C. При кратности шлака 1,10 достигнута степень извлечения марганца 75 %. Опытные плавки, проведенные с использованием марганцевых окатышей, подтвердили их удовлетворительные качественные показатели по механической прочности и термической стойкости. Разрушения окатышей как на верхних, так и при отборе на нижних горизонтах ванны печи, не наблюдалось. Печь работала со стабильной токовой нагрузкой и с высокими технико-экономическими показателями. При повышении содержания оксида алюминия в шлаке с 11 до 18% содержание оксида марганца в нем снизилось с 15,07 до 6,23%, а степень извлечения марганца выросла до 83% (таблица 4.11). Степень извлечения кремния во всех вариантах плавки находилась на уровне 38-39%. Полученный сплав соответствовал ферросиликомарганцу марки МнС17. Использование марганцевых окатышей и глиноземсодержащих материалов привело к снижению температуры колошника с 600-700°C до 500-600°C, что в конечном итоге положительно отразится на тепловом балансе плавки.

Одной из причин высоких технико-экономических показателей опытных плавов является также более тесный контакт твердого углерода с рудой в окомкованном материале. При этом обеспечивается большее значение коэффициента использования углерода топлива за счет снижения угара, увеличения скорости и степени восстановления ведущих компонентов шихты.

На основании термодинамически–диаграмного анализа определили, что опытные шлаки по составу располагаются в фазовом пятивершиннике  $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-2MgO} \cdot \text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ . Для данного пентатопы, по уравнениям трансформации фазового состава от содержания первичных оксидов с использованием математической модели фазовой диаграммы системы  $\text{MgO-MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , были рассчитаны нормативные фазовые составы опытных шлаков по Балансовому методу [100], разработанному в Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева (Казахстан, г. Караганда):

$$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 = 1,422 \cdot \text{MnO}$$

$$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 = 0,691 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,253 \cdot \text{CaO} - 1,745 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 = -2,13 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3,861 \cdot \text{CaO}$$

$$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 2,732 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{SiO}_2 = 1 \cdot \text{SiO}_2 - 0,293 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,607 \cdot \text{CaO} - 0,745 \cdot \text{MgO} - 0,422 \cdot \text{MnO}$$

Химический и фазовый составы опытных шлаков выплавки ферросиликомарганца, который рассчитан с использованием приведенных выше уравнений, представлены в таблице 4.13.

Оптимальные результаты плавки достигнуты при использовании в шихте высокозольных углей и доломита (вариант 4, таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Средний химический и фазовый составы опытных шлаков выплавки ферросиликомарганца

| Вариант плавки | Химический состав |                  |       |                                |       | Фазовый состав        |                           |                                                       |                       |                  |
|----------------|-------------------|------------------|-------|--------------------------------|-------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|------------------|
|                | MnO               | SiO <sub>2</sub> | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | 2MnO·SiO <sub>2</sub> | CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> | CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> | 2MgO·SiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| 1              | 15,18             | 45,02            | 9,84  | 11,32                          | 18,64 | 21,59                 | 44,96                     | 27,19                                                 | 2,58                  | -                |
| 2              | 12,62             | 45,92            | 9,78  | 14,03                          | 17,65 | 17,95                 | 38,25                     | 38,33                                                 | 4,65                  | 0,81             |
| 3              | 9,82              | 47,48            | 10,16 | 14,31                          | 18,23 | 13,96                 | 39,89                     | 39,09                                                 | 4,78                  | 2,26             |
| 4              | 6,28              | 47,17            | 10,21 | 18,34                          | 18,0  | 8,93                  | 30,42                     | 50,11                                                 | 7,94                  | 2,59             |
| 5              | 19,46             | 57,42            | 2,11  | 12,1                           | 8,9   | 27,68                 | 8,62                      | 33,06                                                 | 0,88                  | 29,75            |

\*Для проведения расчетов химические составы пересчитаны на 100%

Из приведенных данных видно, что ввод в базовую шихту глины и высокозольных углей, содержащих повышенное количество глинозема обеспечивает увеличение содержания оксида алюминия в шлаке с 11 до 18%. Добавка в шихту доломита, наряду с высокоглиноземистыми материалами, переместила состав конечных шлаков в рекомендуемую для высококремнистых марганцевых руд область диопсид-анортитовых шлаков, содержащих анортитовую фазу более 50% (таблица 4.13, шлак № 4), в котором как уже отмечалось, создаются оптимальные термодинамические и кинетические условия восстановления марганца и кремния. Заданное количество глинозема обеспечило образование шлака анортитового состава с содержанием остаточного кремнезема менее 3%, исключив образование геленита, присутствие которого ведет к образованию коротких тугоплавких геленитных шлаков с высокой активностью глинозема. Реализация этого варианта шихтовки, как отмечено выше (таблица 4.11), обеспечила высокие технологические и технико-экономические показатели выплавки ферросиликомарганца.

### 4.3 Опытные-промышленные испытания технологии выплавки ферросиликомарганца с использованием окатышей из мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс»

Опытные-промышленные испытания по выплавке ферросиликомарганца марки МнС17 с использованием окатышей из мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» проведены в условиях ТОО «Таразский металлургический завод».

Основной задачей исследования являлась оценка поведения опытных окатышей в условиях рудно-термической плавки и влияния их на технико-экономические показатели. Поэтому во всех опытах условия плавки были приняты одинаковые и соответствующие принятым на заводе. Это касается вопросов оптимизации шлакового режима плавки. Нами показано, что для перехода в оптимальную область волластонит-анортит-диопсидовых шлаков соотношение борлинских углей и коксика должно составлять не более 50:50 %. А на заводе, в связи с дефицитом и высокой стоимостью кокса, несмотря на некоторое ухудшение показателей, отработана и внедрена технология производства ферросиликомарганца с заменой до 70% кокса высокозольными углями. Для обеспечения стабильного содержания марганца в сплаве не ниже 65% состав шихты регулируется вводом до 40% богатой по марганцу Жайремской марганцевой руды. Химические составы шихтовых материалов представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Химические составы марганцевой руды месторождения «Жайрем», кокса и угля

| Материал                  | Содержание, % |     |                  |     |                                |     |      |     |      |
|---------------------------|---------------|-----|------------------|-----|--------------------------------|-----|------|-----|------|
|                           | Mn            | Fe  | SiO <sub>2</sub> | CaO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | P    | S   | ппп  |
| Марганцевая руда «Жайрем» | 38,5          | 4,2 | 9,2              | 9,9 | 1,1                            | 1,4 | 0,07 | 0,1 | 15,0 |

Испытания проводились на электропечи № 3 мощностью 25 МВА на ступени напряжения 176-180 В и линейной силе тока 70 кА. Рудная часть базовой шихты состояла из 40% Жайремской руды и 60% марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» с содержанием 20% мелкой фракции.

В опытных вариантах в состав рудной части шихты 20% руды месторождения «Западный Камыс» фракции 0-8 мм задавалась в окомкованном виде: в варианте 2 - окатыши с глиной, а в 3 варианте – окатыши с глиной и коксом.

Состав шихты во всех вариантах рассчитывали на получение волластонит-анортит-диопсидовых шлаков с основностью по  $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 = 0,6$  и содержанием  $\text{MgO}$  10%. В качестве флюса используется доломит, а глиноземсодержащего материала – высокосольные борлинские угли.

Результаты опытно-промышленных испытаний приведены в таблице 4.15.

Выплавка сплава во всех трех вариантах характеризовалась стабильностью электрического режима, нормальным сходом шихты, отсутствием локальных газовыделений.

В целом, в ходе промышленного эксперимента марганцевые окатыши показали удовлетворительную прочность. Разрушения их как на верхних, так и при отборе на нижних горизонтах ванны печи, не наблюдалось. Это обстоятельство, в первую очередь, отразилось на снижении пылевыноса из печи. Использование окускованного материала с исключением мелкой фракции 0-8 мм оказало положительное влияние на технологические и технико-экономические показатели плавки (таблица 4.15).

По сравнению с базовым периодом производительность печи увеличилась на 4% и 6%, а извлечение марганца на 2 и 3 % соответственно для 2 и 3 вариантов. На 4-8% снизилась кратность шлаков, и на 4-6 % уменьшился удельный расход электроэнергии. Сплав всех вариантов содержал не менее 65% Mn и 18% Si и соответствовал марке MnC17. Более высокие технико-экономические показатели 3-го варианта плавки подтвердили положительное влияние более тесного

контакта твердого углерода с рудой в окомкованном материале на условия восстановления ведущих компонентов.

Таблица 4.15 – Техничко-экономические показатели опытных и сравнительных плавов ферросиликомарганца

| Показатели                                            | Базовый вариант | 1 вариант | 2 вариант |
|-------------------------------------------------------|-----------------|-----------|-----------|
| 1.Продолжительность, сут                              | 3               | 3         | 2         |
| 2. Удельный расход материалов, кг/т:                  |                 |           |           |
| Марганцевая руда «Жайрем», фракции 8-80 мм            | 1069            | 1071,0    | 1053,0    |
| Марганцевая руда «Западный-Камыс», фракции (8-100 мм) | 1603,0          | 803,4     | 829,0     |
| Окатыши (10% глины)                                   | -               | 803,4     | -         |
| Окатыши (10% глины, 5% кокса)                         | -               | -         | 829,0     |
| Уголь высокозольный борлинский                        | 1131,0          | 1148,0    | 1144,0    |
| Кокс                                                  | 189,0           | 178,0     | 135,6     |
| Кварцит (95,5% SiO <sub>2</sub> )                     | 58,0            | 0         | 0         |
| Доломит (25,6% CaO, 16,6%MgO)                         | 122,0           | 106,0     | 98,0      |
| 3. Получено сплава, т                                 | 211,8           | 220,4     | 150,0     |
| 4. Получено шлака, т                                  | 177,9           | 176,3     | 115,5     |
| 5. Кратность шлака (шл/ме)                            | 0,84            | 0,8       | 0,77      |
| 6. Основность шлака (CaO+MgO/SiO <sub>2</sub> )       | 0,6             | 0,6       | 0,6       |
| 7. Количество MnO в шлаке, %                          | 15,1            | 14,0      | 12,8      |
| 8. Производительность печи, т/сут                     | 70,6            | 73,5      | 75,0      |
| 9. Удельный расход эл.энергии, МВт·ч/т                | 5,10            | 4,9       | 4,80      |
| 10. Извлечение Mn в сплав, %                          | 74              | 75,5      | 76,5      |
| 11. Извлечение Si в сплав, %                          | 44              | 45        | 48        |

## Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования физико-механических свойств различных восстановителей. Результаты испытаний показали, что механическая прочность борлинского угля несколько ниже прочности китайского и магнитогорского коксов, но по абсолютным значениям соответствуют параметрам, предусмотренным ГОСТ 8929-75 для углеродистых восстановителей, используемых для выплавки ферросплавов. Структурная прочность испытуемого материала довольно высока (81,35 %) и вполне отвечает требованиям ГОСТ 9521-74.

2. Опытным путем определены физико-химические характеристики изучаемых углей: плотность, пористость, удельное электрическое сопротивление и реакционная способность. Установленные параметры показали, что исследуемый материал отвечает требованиям, предъявляемым к восстановителям для электротермического производства ферросплавов. При этом по таким важным показателям, как удельное электрическое сопротивление, способствующее более полному использованию мощности печи, и реакционная способность, обеспечивающая увеличение скорости процессов восстановления, существенно превосходит традиционные восстановители.

3. Методом дифференциально-термического анализа исследована динамика выделения летучих веществ при нагревании углей в результате процесса термического разложения. Основной процесс термического разложения угля происходит в интервале температур 573-763 К, следовательно, летучие составляющие выделяются в верхних горизонтах печи и создают совместно с отходящими газами восстановительную атмосферу. Восстановители поступают в реакционную зону рабочего пространства печи более «раскрытыми», обладающими высоким электросопротивлением и повышенной реакционной способностью, что положительно отражается на электрическом режиме процесса выплавки ферросиликомарганца.

4. На основе термодинамически-диаграммного анализа фазовых равновесий в оксидных системах  $\text{FeO-MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{MgO-MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  дано теоретическое обоснование целесообразности использования высокозольных углей Борлинского месторождения, которые обеспечивают образование волластонит-анортит-диопсидовых шлаковых расплавов с содержанием анортита не менее 50%, тем самым улучшая шлаковый и электрический режимы плавки ферросиликомарганца.

5. Результаты крупно-лабораторных и опытно-промышленных испытаний по выплавке ферросиликомарганца показали, что марганцевые окатыши из мелочи руды месторождения «Западный Камыс» удовлетворяют, по прочностным характеристикам требованиям, предъявляемым к шихтовым материалам для плавки в низкошахтных рудно-термических печах (15-25 кг/окатыш по требованиям ТУ). Вывод из шихты мелочи фракций 0-8 мм и подача их в шихту в виде окускованного материала (окатышей) повысили технико-экономические показатели процесса плавки ферросиликомарганца марки МнС17. Акт о проведении опытно-промышленных испытаний по производству марганцевых окатышей и выплавки с их использованием ферросиликомарганца представлен в приложении

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием результатов физико-химических исследований разработана технология окомкования мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» с применением восстановителя и связующего материала, в качестве которого использовали глину Саздинского месторождения.

В результате выполнения работы получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Проведен анализ минерально-сырьевой базы марганцевого сырья и современного состояния проблемы окускования мелких фракций марганцевых руд. Показано, что для высококремнистых окисленных руд, таких, например, как марганцевые руды месторождения «Западный Камыс», которые имеют низкую прочность и составляют основную массу добываемых на сегодняшний день руд Казахстана наиболее эффективным способом окускования образующейся мелочи при подготовке марганцевой руды в условиях ферросплавного завода является окомкование.

2. Методами неизотермической кинетики изучены и определены значения энергии активации процессов, протекающих при нагреве мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и её смеси с восстановителями и связующей добавки. Показано, что в присутствии связующей добавки и восстановителей в виде кокса и угля, термические процессы протекают с меньшими энергетическими затратами. Кажущаяся энергия активации процесса при этом достигает  $E_{\text{акт}} = 21,8$  кДж/моль для смеси марганцевой руды, глины, кокса и угля, по сравнению с той же смесью, но без угля, где значения  $E_{\text{акт}} = 41,7$  кДж/моль.

3. Проведены исследования по изучению термопластических характеристик и электросопротивления марганцевой руды месторождения «Западный Камыс». Для марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» характерна высокая электрическая проводимость, начиная с комнатной температуры, которая обусловлена повышенным содержанием в окисленной руде

пиролюзита. На основании проведенных исследований можно заключить, что руда месторождения «Западный Камыс» относится к категории легкоплавких руд с относительно низким электросопротивлением.

4. Проведены лабораторные исследования по разработке технологии производства безобжиговых марганцевых окатышей, которые показали, что прочность окатышей, высушенных при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  с содержанием в шихте 10 % глины, выросла более чем в 3 раза по сравнению с базовым вариантом и составила 16,1 кг/окатыш, что вполне приемлемо для использования их при плавке в рудно-термической печи без последующего обжига.

5. На основе термодинамически-диаграммного анализа фазовых равновесий в оксидных системах  $\text{FeO-MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{MgO-MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  дано теоретическое обоснование целесообразности использования высокозолных борлинских углей с позиции улучшения шлакового и электрического режимов плавки ферросиликомарганца, которое обеспечивается образованием волластонит-анортит-диопсидовых шлаковых расплавов, с содержанием анортита не менее 50 %.

6. Исследованы физико-химические характеристики восстановителей: плотность, пористость, удельное электрическое сопротивление и реакционная способность. Установленные параметры показали, что борлинские угли отвечают требованиям, предъявляемым к восстановителям для электротермического производства ферросплавов. При этом по таким важным показателям, как удельное электрическое сопротивление и реакционная способность угли существенно превосходят традиционные восстановители.

7. Проведены экспериментальные исследования физико-механических свойств различных восстановителей. Результаты испытаний показали, что механическая прочность борлинского угля несколько ниже прочности китайского и магнитогорского коксов, но по абсолютным значениям соответствуют параметрам, предусмотренным ГОСТ 8929-75 для углеродистых восстановителей, используемых для выплавки ферросплавов. Структурная прочность испытуемого

материала довольно высока (81,35 %) и вполне отвечает требованиям ГОСТ 9521-74.

8. Разработана и прошла опытно-промышленные испытания в условиях Таразского металлургического завода технология производства безобжиговых марганцевых окатышей из высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» фракции 0-5 мм без доизмельчения с использованием восстановителя и в качестве связующего материала глины Саздинского месторождения.

9. Опытно-промышленные испытания технологии выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей показали, что вывод из шихты мелочи фракций 0-8 мм и подача их в шихту в виде окускованного материала (гранул) обеспечили высокие технологические технико-экономические показатели процесса, с получением стандартного ферросиликомарганца марки МнС17.

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 24765-81 – Окатыши железорудные. Метод определения прочности на сжатие
- ГОСТ 15137-77 – Руды железные и марганцевые, агломераты и окатыши. Метод определения прочности во вращающемся барабане
- ГОСТ 17212-84 – Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения восстановимости
- ГОСТ 25471-82 – Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения прочности на сбрасывание
- ГОСТ 12764-73 – Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения влаги
- ГОСТ 27562-87 – Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Определение гранулометрического состава методом ситового анализа
- ГОСТ 28658-90 – Руды железные. Метод определения относительной восстановимости
- ГОСТ 9521-74 – Угли каменные. Метод определения коксующести
- ГОСТ 8929-75 – Кокс каменноугольный. Метод определения прочности
- ГОСТ 10089-89 – Кокс каменноугольный. Метод определения реакционной способности
- ГОСТ 5953-93 – Кокс с размером кусков 20 мм и более. Определение механической прочности
- ГОСТ 2093-82 – Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Активность термодинамическая – параметр, характеризующий стремление вещества выделиться из раствора; подстановка величины этого параметра вместо величины концентрации в уравнения, определяющие условия фазового равновесия для идеальных растворов, делает эти уравнения применимыми к реальным растворам.

Анализ термический – метод определения температур фазовых переходов по отклонениям от монотонного изменения температуры в ходе непрерывного нагрева или охлаждения в результате процессов, сопровождающихся поглощением или выделением тепла.

Анализ термогравиметрический – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры.

Восстановимость – свойство, характеризующее скорость восстановления оксидов металлов до заданной степени.

Кинетика фазового превращения – характеристика процесса нарастания количества новой фазы, протекающего при определенной степени переохлаждения или перегрева; описывается кинетической кривой, зависящей от характера и условий процесса.

Кинетика химическая – учение о химических процессах, законах их протекания во времени, скоростях и механизмах – основа исследований металлургических процессов.

Колоша – порция единовременно загружаемых в шахтную печь рудных материалов, флюсов и твердого топлива с определенным соотношением компонентов.

Колошник – верхняя часть шахты в ферросплавной рудно-термической печи.

Окатыши – продукт окомкования рудных материалов в виде гранул крупностью 2-30 мм.

Окомкование – окускование рудной мелочи или тонкоизмельченных рудных концентратов с получением гранул.

Прочность – способность твердых тел сопротивляться разрушению или пластической деформации под действием внешних нагрузок.

Фаза – однородная по химическому составу, кристаллической структуре и физическим свойствам часть гетерогенной термодинамической системы, отделенная от других её частей поверхностями раздела, на которых происходит изменение свойств.

Шихта – смесь сырьевых материалов, а в некоторых случаях и топлива, подлежащая переработке в металлургических печах.

Электросопротивление – характеристика противодействия проводника движению электронов, измеряемая отношением приложенного к нему напряжения к силе протекающего по нему электрического тока.

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения:

ДГОК – Донской горно-обогатительный комбинат

АЗФ – Актюбинский завод ферросплавов

АкЗФ – Аксуский завод ферросплавов

СЗФ – Серовский завод ферросплавов

ЧЭМК – Челябинский электрометаллургический комбинат

ССГПО – Соколовско-Сарбайское горно-производственное объединение

ХМИ – Химико-металлургический институт

ДТА – Дифференциально-термический анализ

ДТГ – Дифференциальная термогравиметрия

ТГ – Термогравиметрия

ММВ – Максимальная молекулярная влагоемкость

МКВ – Максимальная капиллярная влагоемкость

УЭС – Удельное электросопротивление

В настоящей диссертации применяют следующие обозначения:

|                                                              |               |
|--------------------------------------------------------------|---------------|
| $\text{MnO}_2$                                               | – Пиролюзит   |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3$                                      | – Браунит     |
| $\text{Mn}_3\text{O}_4$                                      | – Гаусманит   |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$             | – Манганит    |
| $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$                     | – Вернадит    |
| $m\text{RO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$    | – Псиломелан  |
| $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$                                    | – Тефроит     |
| $\text{MnO}$                                                 | – Манганозит  |
| $\text{Fe}_2 \cdot \text{SiO}_4$                             | – Фаялит      |
| $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$                      | – Монтичеллит |
| $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$                             | – Форстерит   |
| $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | – Анортит     |
| $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | – Спессартит  |
| $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$            | – Диопсид     |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                      | – Гематит     |

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Толымбеков М.Ж. Состояние марганцевой базы Казахстана и пути ее развития / М. Ж. Толымбеков, Б.А. Святков // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана: сб. научн. тр. ХМИ. – Алматы, 2002. – Т.30. – С. 92.
2. Ужкенов Б.С. Состояние сырьевой базы железных, марганцевых и хромитовых руд Казахстана и перспективы развития черной металлургии на период до 2030 года / А.К. Мазуров, Е.М. Селифонов // Индустрия Казахстана. – 2003. – № 10 (18). – С. 23.
3. Святков Б.А. Становление и развитие марганцевой отрасли Казахстана / М.Ж. Толымбеков, С.О. Байсанов. Алматы: Искандер, 2002. – 416 с.
4. Electrolytic manganese dioxide production in Ireland / M. E. Deane // Trans-action Institute of Mining and Metallurgy. Sec. A. – 2005. – № 7. – P. 169.
5. Исследование месторождений железомарганцевых руд в Рипон Хилзе, марганцевая рудная провинция Пилбара, Западная Австралия / Ин-т «Черметинформация». – 2003. – № 10340. – С. 10.
6. Sahoo R. K. Note on the Occurrence of Phosphorus in Manganese Ores of Central India and Liberation During Size Reduction / S. B. Kanungo, R. A. Natarajan // Indian Metal and Engineering Journal. – 2002. – № 2. – P. 25.
7. Жучков В.И. К вопросу о металлургической оценке марганцеворудного сырья различных месторождений / В.И. Жучков, А.В. // Теория и практика ферросплавного производства: сб. научн. тр. Серовского завода ферросплавов. – Нижний Тагил: «Медиа-Принт». – 2008. – С. 38.
8. Байсанов С.О. Перспективы развития марганцевой отрасли Казахстана / С.О. Байсанов, М.Ж. Толымбеков, С.Т. Габдуллин и др. // Современные проблемы металлургии.: сб.науч.трудов. ДМетИ. – Днепропетровск. – 2001. – Т.2. – С. 55.

9. Жучков В.И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 1. Высокоуглеродистый ферромарганец / В.И. Жучков, Л.А. Смирнов, В.П. Зайко. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 414 с.
10. Байсанов С.О. Состояние марганцевого производства в Казахстане / Толымбеков М.Ж., Святлов Б.А. и др // Состояние марганцеворудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем: сб. науч. тр. – Красноярск. 2001. – С. 32.
11. Сутырин Ю.Е. Карбонатные руды – основа сырьевой базы марганца России / Ю.Е. Сутырин // Metallurg. – 2002. – № 10. – С. 26.
12. Хамзин Б.С., Состояние и перспективы расширения сырьевой базы марганцевых руд Центрального Казахстана / Б.С. Хамзин, В.И. Жуковский // Индустрия Казахстана. – 2003. – № 10 (18). – С. 9.
13. Калинин В.В. Железомарганцевые месторождения Каражал / В.В. Калинин. – М.: Недра. – 1965. – 28 с.
14. Святлов Б.А. Освоение выплавки ферросиликомарганца при использовании марганцевой руды месторождения Тур / Б.А. Святлов // Сталь. – 2002. – № 8. – С.55.
15. Друинский М.И.. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана / М.И Друинский, Жучков В.И. //– Алма-Ата: Наука, 1988. – 208 с.
16. Святлов Б.А. Разработка и освоение технологии ферросиликомарганца в ферросилициевых печах с использованием марганцевого сырья месторождения Тур / Б.А. Святлов // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана: сб. научн. тр. ХМИ. – Алматы. – 2002. – Т.30. – С. 191.
17. Байсанов А.С. Фазовые равновесия и кинетика процесса пирометаллургической переработки железмарганцевых руд: дисс. канд. тех. наук.: 05.16.02 / А.С. Байсанов. – Караганда.: ХМИ, 2007. – 168 с.
18. Габдуллин Т.Г. Углеродистый ферромарганец из концентратов окисленных руд месторождения Ушкатын Ш / Т.Г. Габдуллин, С.О. Байсанов, Т.Д.

Такенов и др. // Сб. науч. тр. «Совершенствование технологии ферросплавов». – М.: Металлургия. – 1981. – С. 70.

19. Толымбеков М.Ж. Прямое легирование стали марганцем. / М.Ж. Толымбеков, Т.Д. Такенов, А.Б. Ахметов – Алматы: НИЦ «Ғылым», 2003. – 304 с.

20. Равич Б.М. Брикетирование в цветной и черной металлургии. / Б.М. Равич. – М.: Металлургия, 1975. – 231 с.

21. Братченко В.П. Окускование ферросплавной шихты/ В.П. Братченко, А.И. Копырин // Тематический отраслевой сб. №8: «Производство ферросплавов». – М.: Металлургия, 1980. – С. 5.

22. Хвичия А.П. Выплавка силикомарганца из рудных брикетов в печи мощностью 16,5 МВА / А.П. Хвичия, С.М. Мазмишвили // Сталь. – 1970. – №2. – С. 138.

23. Хазанова Т.П. Производство марганцевых сплавов из бедных окисных и карбонатных руд/ Т.П. Хазанова, Г.Б. Ширер, Н.П. Лякишев // Развитие ферросплавной промышленности СССР. – Киев. – 1961. С. 122.

24. Г.И. Ломсадзе №529245 – Способ получения угольно-марганцевых брикетов /Ломсадзе Г.И., Капанадзе Э.П. опупл. // 1976. – Бюл. №35. – 22 с.

25. Мазмишвили С.М., Освоение производства брикетов из марганцевого сырья/ С.М. Мазмишвили, В.Г. Котрикадзе // Сб науч. тр. «Научные труды». – Тбилиси: ГПИ. – 1976. – №5 – С. 5.

26. Братченко В. П., Окускование ферросплавной шихты / В.П. Братченко, И. А. Копырин // Тематический отраслевой сб. №8. М.: Металлургия. – 1980. – С. 5с.

27. Мазмишвили С.М. Разработка и промышленное освоение технологий получения пылерудных брикетов и выплавки из них марганцевых ферросплавов / С.М. Мазмишвили, З.А. Симонгулашвили // Известия Вузов. – 1992. – №12. – С. 30.

28. Юрьева Н.А. Подготовка железомарганцевых руд Ушкатын III к плавке / Н.А. Юрьева, Т.И. Приходько // Тематический отраслевой сб. «Снижение потерь при производстве ферросплавов». - М.: Металлургия, 1983. - С. 49.

29. Пупышев Н.В. Полупромышленные испытания по брикетированию Джездинского марганцевого концентрата / Н.В. Пупышев, Н.М. Цалапова: Отчет о НИР // Фонды завода «Сибэлектросталь». - Красноярск, 1977. С 33.
30. Моргалиев Б.Н. Разработка и освоение рациональных способов подготовки марганцевых руд Центрального Казахстана к плавке с производством опытной партии. Раздел: «Получение опытной партии брикетов из Джездинского концентрата»: Отчет о НИР / Б.Н. Моргалиев, Л.Г. Тюрюханов, Н.В. Пупышев и др. // Фонды завода «Сибэлектросталь». - Красноярск, 1979. – С. 78.
31. Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов / Е.Ф. Вегман. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.
32. Корякова О.Ф. Агломерация марганцевых руд и концентратов Никопольского месторождения / О.Ф. Корякова, // Труды НТО ЧМ. Т. XXXII – 1963. – С. 140.
33. Ким В. Разработка и создание технологии производства марганцевого агломерата в Казахстане / В. Ким, А. Акбердин, А. Ли и др. //Сб. науч. тр. ХМИ «Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана». – Алматы: Искандер. – 2002, т. 30, кн.1. – С. 363.
34. Федоренко Н.В. Разработка и освоение технологии агломерации джездинского марганцевого концентрата / Н.В. Федоренко, И.А. Копырин, Р.Ф. Першина // Тематический отраслевой сб. «Снижение потерь при производстве ферросплавов». - М.: Металлургия, 1982, - С. 41.
35. Рогачев И.П. Технология получения и качество марганцевого агломерата с металлодобавками / И.П. Рогачев, А.Н. Овчарук, А.В. Петров и др. // Интенсификация электроферросплавных процессов и повышение качества продукции. Тезисы доклада. – Днепропетровск. – 1985. – С. 16 .
36. Цинадзе П.Ш. Выплавка передельного силикомарганца с использованием низкофосфористых концентратов / П.Ш. Цинадзе, С.Г. Грищенко, И.В. Лискович и др. // Сталь. – 1991, №6. – С. 39с.
37. Ли А.М. Разработка и промышленные испытания технологии производства марганцевого агломерата из рудного сырья Казахстана / А.М. Ли,

Татаркин Н.Л., А.С. Ким, А.А. Акбердин и др. // Тезисы докл. научно-практич. конф. «Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана». – Алматы. – 1997. – С. 126.

38. Жунусов А.К. Разработка технологии агломерации мелочи марганцевого сырья месторождения «Тур» и использование агломерата для выплавки ферросиликомарганца: дисс. канд. тех. наук.: 05.16.02 / А.К. Жунусов. – Караганда.: ХМИ, 2010. –135 с.

39. Зубанов В.Т. Промышленное освоение электроплавки ферромарганца из высокоосновного марганцевого агломерата / В.Т. Зубанов, М.И. Гасик, Б.Ф. Величко и др. // Сталь. – 1986. - №6. С. 31.

40. Гасик М.И. Промышленное опробование технологии получения магниезиального марганцевого агломерата и выплавка силикомарганца с его использованием / М.И. Гасик, И.Г. Кучер, Б.Ф. Величко // Сталь. - 1983, №11. - С. 34.

41. Крышина Л. П. Экономическая оценка использования офлюсованного марганцевого агломерата при выплавке товарного силикомарганца / Л.П. Крышина, И. Н. Казаков, Ю. В. Беликов // Metallurgy and coke chemistry. – Киев. – 1986. - №90. - С. 88.

42. Пористость агломератов и окатышей и ее взаимосвязь с некоторыми их свойствами. Porosity of sinters and pellets and its relationship with some of their properties. Panigrahy S. C, Jallouli M., Ri-gaud M. «Proc. 43rd Ironmak. Conf. Vol. 43: Chicago-Meet., Apr. 1—4; 1984». New York, N. Y., 1984, 233—240<sup>1</sup> (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР.

43. Жунусов А.К. Опытнo-промышленные испытания по производству ферросиликомарганца / С.О. Байсанов, Ж.О. Нурмаганбетов, Е.Э. Абдулабеков // Промышленность Казахстана. – 2009. –№ 6 (57). – С.36.

44. Щедровский В.Я. Способ производства офлюсованного марганцевого агломерата / В.Я. Щедровицкий, А.Г. Яценко, С.Г. Грищенко и др. // ЦНИИ чер. металлургии, Укр. НИИ спец. сталей, сплавов и ферросплавов. № 4400334/27-02; опубл. 23.11.90, Бюл. № 43.

45. А.С. 1310447, СССР, МКИ С 22 В 1/16. Шихта для производства марганцевого агломерата. Яценко А.Г., Чайченко А.А., Сиваченко В.М.; Укр. НИИ спец. сталей, сплавов и ферросплавов, № 3977255/22—02; опубл. в Б.И. - 1987. - № 18.
46. Рогачев И.П. Исследование технологии получения неофлюсованного агломерата с использованием вторичных материалов / И.П. Рогачев, А.Н. Овчарук, А.В. Петров и др. // Межвуз. сб. науч. тр. «Производство ферросплавов». – Новокузнецк. - 1986. – С. 62.
47. Разработка технологии спекания аглошихты с высоким содержанием окатышей. Arino Shunsuke. «Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Jap.». - 1987. – 73, № 4, 71. (яп.)
48. Коротич В.И. Агломерация рудных материалов / В.И. Коротич, Ю.А. Фролов, Г.Н. Бездежский. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2003. – С. 399.
49. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов / В.И. Коротич. – Москва: Издательство Металлургия, 1966. – 151 с.
50. Гасик М.И. Электротермия марганца. / М.И. Гасик. - Киев. «Техника», 1979. - 168 с.
51. Корякова О.Ф. Подготовка марганцевых руд к плавке в мощных закрытых электропечах / О.Ф. Корякова О.Ф. Бюлл. НТИ ЧМ, 1985. –14 (994). – С. 3с.
52. Рогачев И.П. Обезвоживание, окускование и утилизация марганецсодержащих шламов/ И.П. Рогачев //Тематический отраслевой сб. «Снижение потерь при производстве ферросплавов». - М.: Металлургия. –1983. – С. 89.
53. Щедровицкий В.Я. Исследование технологии получения марганцевых офлюсованных автоклавированных окатышей и выплавки с их использованием высокоуглеродистого ферромарганца / В.Я. Щедровицкий, С.Б. Елисеев, И.А. Копырин // Сб. материалов «Теория и практика металлургии марганца». – Москва. – 1990. – С. 114.

54. Сорокин К.Г. Опытнo-промышленная проверка технологии окускования и частичного восстановления марганцевых концентратов / К.Г. Сорокин, А.В. Петров, М.И. Громов // Сб. тр. «Физико-химические основы металлургии марганца», - М.: Наука, 1977. - 207- С. 215.
55. Чайченко А. А. Влияние методов окускования марганцевых концентратов на процесс выплавки силикомарганца в электропечи/ А.А. Чайченко, С. Г. Грищенко, Ткач Г. Д. и др. // Сб. материалов «Теория и практ. металлургии марганца». - М., 1990. – С. 170.
56. Чайченко А.А. Переработка пылей и шламов производства марганцевых ферросплавов / А.А. Чайченко, В.В. Мураховский, С.Г. Грищенко и др. // Металлургия и коксохимия. – Киев. – 1983. - 36 с.
57. Лотош В.Е. Безобжиговое окускование руд и концентратов / В.Е. Лотош, А.И. Окунев. – Москва: Издательство Наука, 1980. – 215 с.
58. Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке / В.И. Коротич. – Москва: Издательство «Металлургия», 1978. – 208 с.
59. Маерчак Ш. Производство окатышей / Ш. Маерчак. – Москва: Издательство «Металлургия», 1982. – 232 с.
60. Гасик М.И. Марганец. / М.И. Гасик. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с.
61. Гасик М.И, Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев // М.: СП «Интермет Инжиниринг», 1999. – С. 764.
62. Ким А.С. Окускование мелочи марганцевых руд / А.С. Ким // Теория и практика ферросплавного производства: сб. науч. тр. Серовский завода ферросплавов. – Нижний Тагил. – 2008. – С.42.
63. Хитрик С.И. Электрометаллургия феррохрома. / Хитрик С.И., Емлин Б.Н., Ем А.П. и др. – М.: Металлургия, 1968. – 148 с.
64. Габдуллин Т.Г. Физико-химические свойства марганцевых шлаков / Т.Г. Габдуллин, Т.Д. Такенов, С.О. Байсанов и др. // Алма-Ата: Искандер, 1984. – 232 с.

65. Святлов Б.А. Относительно трлдимит-крлстобаллнтовых, анортитовых и магнелзальных шлаков в технологиях электротермии силикомарганца / Б.А. Святлов, Т.Д. Такенов, С.О. Байсанов и др. // Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана.: сб. научн. тр. ХМИ. –Алматы. –2002. – Т.30, – С. 115.

66. Святлов Б.А. О прогнольном моделировании магнелзальных шлаков технологии выплавки силикомарганца/ Б.А. Святлов, М.Ж. Толымбеков, Т.Д. Такенов // Сб. научн. трудов ХМИ. – Алматы. – 2002. – Т. 30, кн. 1. – С.89.

67. Иванова В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова. Л.: Недра, 1974. - 399 с.

68. Паулик Ф. Дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей / Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей // Теоретические основы ВОЗ. Будапешт, 1980. – 54 с.

69. Григорьев В.М., Справочник по рудам черных металлов для геологов/ В.М. Григорьев, Л.Ф. Борисенко. – М.: Недра, 1985. - 287 с.

70. Сванидзе Л.К., Термические исследования марганцевых окислов, руд и концентратов / Л.К. Сванидзе, Т.Н. Загю, М.А. Кекелидзе //Описание термограмм. – Тбилиси, – 1974. – 59 с.

71. Сванидзе Л.К., Термические исследования марганцевых окислов, руд и концентратов/ Л.К. Сванидзе, Т.Н. Загю, М.А. Кекелидзе //Описание термограмм. – Тбилиси, – 1974. – 59 с.

72. Байсанов С.О. Закономерности фазовых равновесий в металлургических системах и разработка на их основе эффективных технологий выплавки ферросплавов: дисс. докт. тех. наук.: 05.16.02. / С.О. Байсанов. – Караганда: ХМИ, 2002. – 264 с.

73. Матвеев В.Е. Комплексный термоанализ марганецсодержащих рудоугольных смесей / В.Е. Матвеева // Новосибирск: Наука, 1975. – 64 с.

74. Ясыченко С.Ю. Применение термического анализа для решения технологических вопросов переработки редкометального сырья/ С.Ю. Ясыченко,

В.М. Складнева //Межвуз. сб. науч. тр. «Термический анализ и фазовые равновесия». - Пермь: Перм. ун-т., 1989. – С. 10с.

75. Зацепин А.Ф. Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным/ А.Ф. Зацепин., А.А. Фотиев, И.А. Дмитриев // Журнал неорганической химии. – 1973. – Т.18, №11. – С. 288.

76. Тиунова Т.Г. Определение энергии активации отверждения эпоксиакрилатных лаковых композиций по данным ДТА / Т.Г. Тиунова, Р.М. Якушев, М.С. Фодесеев // Пластические массы. - 1998, № 8. – С. 28.

77. Арсентьев П.П. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов / П.П. Арсентьев, С.Н. Падерин. Учеб. пособие для ВУЗов. М.: Металлургия, 1989. - 288 с.

78. Пилюян Г.О., Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации/ Г.О. Пилюян, О.С. Новикова // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т.12, №3. – С. 602.

79. Пилюян Г.О. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов / Г.О. Пилюян, О.С. Новикова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1966. – Т.2, № 7. – С.1298.

80. Kissinger H.E. Analyt. Chem./ H.E. Kissinger – 1957. – Vol.29. –№11. – Р.1702.

81. Фотиев А.А., Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрии/ А.А. Фотиев, В.В. Мочалов // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т.12, №13. – С. 3174.

82. Арсентьев П.П. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов / П.П. Арсентьев, С.Н. Падерин, Г.В. Серов и др. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.

83. Измалков А.Н. Площадь пика как мера теплового эффекта / А.Н. Измалков // Деп. в ВИНТИ №2982-В27. – М., 1984. – С.35.

84. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа / Г.О. Пилюян – М.: ИЛ, 1961. – 294 с.

85. Жучков В.И. Методика определения электрического сопротивления кусковых материалов и шихт / В.И. Жучков, А.С. Микулинский // Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений. – М.: Наука, 1966. – С. 43.
86. Жданов А.В., Изучение электросопротивления материалов и шихт, применяемых для получения ферромарганца / А.В. Жданов, О.В. Заякин, В.И. Жучков // – Электromеталлургия / 2007. №6. – С. 24.
87. Жданов А.В. Исследование металлургических характеристик марганцеворудного сырья различных месторождений: Автореферат дис. канд. техн. наук: 05.16.02. – Екатеринбург, УГТУ - УПИ, 2008. - 22 с.
88. Готлиб А.Д. Доменный процесс / А.Д. Готлиб. – М.: Металлургия, 1966. – 234 с.
89. Дуррер Р. Металлургия ферросплавов / Р. Дурер, Г. Фолькерт. – М.: Металлургия, 1976. – 506 с.
90. Тагиров К.Х. Металлургическая оценка известняков Юга и Центральной части СССР/ К.Х Тагиров // Металлургические известняки. –М.: ГОНТИ. –1938. – С. 43.
91. Лурье В.И. Технология производства силикомарганца / В.И. Лурье // – Электromеталлургия / 2007. №6. – С. 36.
92. Агроскин А.А. Тепловые и электрические свойства углей / А.А. Агроскин. – М.: Металлургиздат, 1959. – 286 с.
93. Мизин В.Г. Углеродистые восстановители для ферросплавов / В.Г. Мизин, Г.В. Серов. - М.: Металлургия, 1976. - 272 с.
94. Агроскин А.А. Физика угля / А.А. Агроскин. – Москва: Недра, 1965. – 352 с.
95. Агроскин А.А., Физические свойства углей / А.А. Агроскин. – М.: Металлургиздат, 1961. – 311 с.
96. Жило Г.М. Методы измерения удельного электрического сопротивления сырья и материалов химической электротермии / Г.М. Жило, В.И. Александров // Обзорн. информация. – 1986. – С. 16.

97. Абдулабеков Е.Э., Промышленные испытания технологии окомкования мелкой хромитовой руды с применением керамзитовой глины/ Е.Э. Абдудабеков, С.О. Байсанов, В.И. Гриненко и др. // Сб. научн. трудов ХМИ. - Алматы, 2002. - Т.30, Кн.1. - С.172.

98. Мусина И.Б. Разработка технологии выплавки высокоуглеродистого феррохрома с использованием каменного угля Борлинского месторождения: Дисс. канд. техн. наук: 05.16.02. / Мусина Инкара Бахытовна. – Караганда, 2009. - 112 с.

99. Глущенко И.М.. Термический анализ твердых топлив / И.М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1968. – 192 с.

100. Акбердин А.А. Балансовый метод расчета равновесного фазового состава многокомпонентных систем/ А.А. Акбердин // КИМС. – 1995. – № 3. – С. 92.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Утверждаю:  
Технический директор  
ТОО «ТМЗ»  
Абуов А.Х.  
«20» июня 2011 г.

## АКТ

проведения опытно-промышленных испытаний по производству окатышей из марганцевой руды месторождения «Западный-Камыс» и выплавки с их использованием стандартных марок ферросиликомарганца

В период с 6 июня по 13 июня 2011 г в условиях ТОО «Таразский металлургический завод» проведены опытные испытания по выплавке ферросиликомарганца марки СМн17 с использованием окатышей из мелочи марганцевой руды месторождения «Западный-Камыс» в электропечи №3 с мощностью трансформатора 25 МВА. Для выплавки использовались окатыши из мелочи марганцевой руды фракции 0-5 мм с добавкой, по первому варианту - 10% керамзитовой глины, по второму варианту – 10% керамзитовой глины и 5% отсевов кокса. Химический состав марганцевой руды фракции 0-5 мм и глины представлен в таблице 1.

Таблица 1

| Материал                   | Mn   | Fe   | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | P     | S    | ппп  |
|----------------------------|------|------|------------------|------|--------------------------------|------|-------|------|------|
| Марганцевая руда «З-Камыс» | 30,0 | 5,6  | 28,24            | 2,64 | 3,36                           | 0,60 | 0,03  | 0,03 | 13,0 |
| Керамзитовая глина         | -    | 6,69 | 55,71            | 1,51 | 15,41                          | 1,95 | 0,033 | 0,38 | 13,5 |

Окатыши изготавливались на грануляционной чаше диаметром - 1200 мм, высотой борта - 150 мм и скорости вращения – 18 об/мин. Добавка воды составила 9-10% от веса шихтовой смеси. Сушка окатышей производилась во вращающейся трубчатой печи при температуре 350-400°C. Прочность на сжатие окатышей с глиной составила – 18,5 кг/ок., с глиной и отсевами кокса – 15,8 кг/ок.

Испытания проводились в электропечи №3 мощностью 25МВА на ступени напряжения 176-180 В, линейной силе тока 70 кА по двум вариантам состава шихтовых материалов. В составе шихтовых материалов постоянно использовалась марганцевая руда месторождения «Жайрем» в количестве 40% от всей рудной части для корректировки содержания марганца в сплаве не менее 65%. Количество восстановителя – уголь фракции 10-100 мм и кокс-орешек добавлялись в соотношении 70% и 30% по углероду от суммарно необходимого количества углерода. Коэффициент избытка углерода составил 1,1. Химические составы марганцевой руды месторождения «Жайрем», кокса и угля представлены в таблице 2.

Таблица 2

| Материал                  | Mn   | Fe    | SiO <sub>2</sub> | CaO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | P     | S    | ппп  |
|---------------------------|------|-------|------------------|-----|--------------------------------|------|-------|------|------|
| Марганцевая руда «Жайрем» | 38,5 | 4,2   | 9,2              | 9,9 | 1,1                            | 1,4  | 0,07  | 0,1  | 15,0 |
| Уголь                     | -    | 1,55  | 59,6             | 0,7 | 33,7                           | 0,3  | 0,009 | 0,04 | -    |
| Кокс                      | -    | 12,53 | 49,5             | 5,3 | 22,8                           | 3,48 | 0,41  | 0,18 | -    |

Выплавка сплава во всех трех периодах характеризовалась стабильностью электрического режима, нормальным сходом шихты, отсутствием локальных газовыделений. Средняя

мощность печи составила – 15 МВт. Сплав и шлак выпускался в нормальном режиме в приемные ковши в соответствии с принятым технологическим регламентом. Технологические показатели выплавки ферросиликомарганца по трем вариантам представлены в таблице 3. При использовании окатышей, в отличие от базового варианта, производительность печи увеличилась на 4% и 6%, а извлечение марганца на 2% и 3% соответственно для 1 и 2 вариантов. На 4-8% снизилась кратность шлака, на 4-6% уменьшился удельный расход электроэнергии. Сплав всех вариантов содержал не менее 65% Mn и 18% Si.

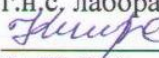
Таблица 3

| Параметр                                                     | Базовый вариант | 1 вариант | 2 вариант |
|--------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|-----------|
| 1. Продолжительность, сут                                    | 3               | 3         | 2         |
| 2. Удельный расход материалов, кг/т:                         |                 |           |           |
| Марганцевая руда «Жайрем», фр. 8 - 80 мм                     | 1069,0          | 1071,0    | 1053,0    |
| Марганцевая руда «З-Камыс», фр. 8-100 мм, фр. (0-8 мм) = 20% | 1603,0          | -         | -         |
| Марганцевая руда «З-Камыс», (фр. 8-100 мм)                   | -               | 803,4     | 829,0     |
| Окатыши (10% глины)                                          | -               | 803,4     | -         |
| Окатыши (10% глины, 5% кокса)                                | -               | -         | 829,0     |
| Уголь высокозольный                                          | 1131,0          | 1148,0    | 1144,0    |
| Кокс                                                         | 189,0           | 178,0     | 135,6     |
| Кварцит (95,5% SiO <sub>2</sub> )                            | 58,0            | 0         | 0         |
| Доломит (25,6% CaO, 16,6% MgO)                               | 122,0           | 106,0     | 98,0      |
| 3. Получено сплава, т                                        | 211,8           | 220,4     | 150,0     |
| 4. Получено шлака, т                                         | 177,9           | 176,3     | 115,5     |
| 5. Кратность шлака (шл/ме)                                   | 0,84            | 0,8       | 0,77      |
| 6. Основность шлака (CaO+MgO/SiO <sub>2</sub> )              | 0,6             | 0,6       | 0,6       |
| 7. Количество MnO в шлаке, %                                 | 15,1            | 14,0      | 12,8      |
| 8. Производительность печи, т/сут                            | 70,6            | 73,5      | 75,0      |
| 9. Удельный расход эл. энергии, МВт·ч/т                      | 5,10            | 4,9       | 4,80      |
| 10. Извлечение Mn в сплав, %                                 | 74              | 75,5      | 76,5      |
| 11. Извлечение Si в сплав, %                                 | 44              | 45        | 48        |

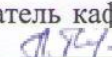
Окатыши низкотемпературной сушки показали удовлетворительную прочность. Их использование при выплавке ферросиликомарганца с исключением добавок марганцевой руды с повышенным (до 20%) количеством мелочи оказали положительное воздействие на технико-экономические показатели работы печи. По результатам опытных испытаний рекомендуется мелкие фракции (0-8 мм) марганцевой руды месторождения «Западный-Камыс» окучивать методом гранулирования.

От ХМИ им.Ж.Абишева:

г.н.с. лаборатории «Бор»

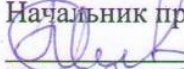
 Ким А.С.

От ИнЕУ:

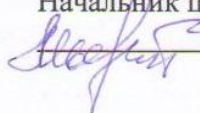
ст. преподаватель кафедры теплоэнергетики и металлургии  Толымбекова Л.Б.

От ТОО «ТМЗ»:

Начальник производственного отдела

 Есенаманов А.Ш.

Начальник цеха №3

 Мырзабаев А.Ж.